

DOI: 10.5846/stxb201911142427

李婷, 吴明辉, 王越, 杨化菊, 唐春东, 段昌群. 人类扰动对重金属元素的生物地球化学过程的影响与修复研究进展. 生态学报, 2020, 40(13): 4679-4688.

Li T, Wu M H, Wang Y, Yang H J, Tang C D, Duan C Q. Advances in research on the effects of human disturbance on biogeochemical processes of heavy metals and remediation. Acta Ecologica Sinica, 2020, 40(13): 4679-4688.

人类扰动对重金属元素的生物地球化学过程的影响与修复研究进展

李 婷^{1,2}, 吴明辉³, 王 越^{1,2}, 杨化菊^{1,2}, 唐春东^{1,2}, 段昌群^{1,2,*}

1 云南大学生态学与环境学院, 昆明 650000

2 云南省高原山地生态与退化环境修复重点实验室, 昆明 650000

3 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 重金属元素在自然界中主要分布于岩石和土壤当中, 通过生物地球化学循环进入其他圈层。工业革命以后, 矿物开采、冶炼、农业等传统人类活动和电子产业、交通运输等现代人类活动的不断发展, 增加了岩层中重金属元素进入环境的总量, 还改变了它们在不同环境介质中的迁移速率、方向、形态和生物毒性, 进而增加危害人类健康的风险。只有充分了解人类扰动下重金属元素生物地球化学循环的新过程和新特征, 才能抓住关键环节并且科学地建立高效可行的重金属污染修复方法与技术。总结了人类扰动及其引起的一系列环境变化对几种关键重金属元素生物地球化学循环的影响, 综述分析表明由于人类扰动增加重金属源头释放并加速其在水中迁移速率, 日后的修复工作应该着重于矿山、电子垃圾场等特殊区域的修复和监管并利用多种修复方式联用遏制重金属在水体中的快速迁移, 这为重金属污染修复技术的研究提供导向和依据。

关键词: 重金属污染; 人类活动; 矿山修复; 电子垃圾; 水体

Advances in research on the effects of human disturbance on biogeochemical processes of heavy metals and remediation

LI Ting^{1,2}, WU Minghui³, WANG Yue^{1,2}, YANG Huaju^{1,2}, TANG Chundong^{1,2}, DUAN Changqun^{1,2,*}

1 School of Ecology and Environmental Science, Yunnan University, Kunming 650000, China

2 Yunnan Key Laboratory for Plateau Mountain Ecology and Restoration of Degraded Environments, Kunming 650000, China

3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Heavy metals are mainly distributed in rocks and soils in nature, and transfer to other environments through biogeochemical cycles. The continuous development of the traditional and modern human activities not only increases the total amount of heavy metals entering environment, but also changes the migration rate and direction, form and biological toxicity, thus increasing the risk of human health. In order to establish the efficient and feasible remediation of heavy metal pollution, the new process and characteristics of biogeochemical cycle under human disturbances should be fully understood. Therefore, this paper summarized the impacts of human disturbances and a series of environmental changes on the biogeochemical cycle of several key heavy metal elements, and the conclusion was that human disturbances increased the release of the heavy metals and accelerated their migration rates in the water. So the remediation should focus on the restoration and supervision of special areas, such as metal mines and electronic waste dumps, and a variety of remediation

基金项目: 国家自然科学基金项目(31670522, 31670522); 云南省重大重点科技项目(2019BC001, 2018BC001)

收稿日期: 2019-11-14; **修订日期:** 2020-04-28

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: chqduan@ynu.edu.cn

methods might be used to prevent the rapid migration of heavy metals in the water, which provide the basis for the research of heavy metal pollution remediation methods.

Key Words: heavy metal pollution; human activities; mine restoration; electronic waste; water

重金属一般指密度大于 4.5 g/cm^3 的金属^[1] (例如 Ag、Au、Cu 等), 也包括部分类金属 (例如 As、Se 等)。工业革命以后, 环境中重金属含量逐步增加^[2] 对动物、植物、微生物以及人类产生明显毒害作用, 因此被人们广泛关注。自然中重金属元素主要存在于岩石和土壤之中, 通过火山爆发、地热运动和风化侵蚀作用释放到周围环境。火山岩浆中含不同种类的重金属元素, 这些重金属大部分存在于岩浆岩的残余岩浆中, 其余部分作为矿物或其他矿物的组成元素存在于沉积岩^[2-3]。且不同岩层中重金属含量存在差异, 玄武岩中含有更多的 Co、Ni 等, 相比之下花岗岩中重金属含量则较少^[4]。

重金属通过不同的生物物理化学过程进入大气、土壤、沉积物、水体和生物体中。大气中的重金属主要来自于火山喷发、土壤、湖泊和开阔水域的排放 (图 1)。它以生物挥发、盐雾雾沫以及土壤粉尘^[5,9-10] 的形式进入, 再通过大气沉降和干沉降向水体、土壤和生物中迁移^[4-5,11]; 水体中的重金属主要来源于岩石的风化和沉积物的释放^[4], 水中的重金属一般被生物吸收或是与颗粒、胶体结合进入沉积物^[6], 然后通过生物挥发作用进入大气^[12]; 土壤中的重金属来自风化母体岩石^[4,13], 通过吸附解吸作用向沉积物、含水层迁移^[14-15], 还通过风化、胶体损失和生物挥发等过程进入大气^[3]; 此外, 重金属元素通过呼吸、饮水 (摄取水分) 和食物链等方式进入生物圈, 最终随生物排泄物和遗体进入土壤, 形成腐殖质回归环境^[16]。人类扰动能够直接或间接地影响这些过程^[17], 并且传统和现代人类扰动的影响又有所不同。

重金属来源复杂, 在岩石圈、水圈、大气圈和生物圈中广泛分布且部分具有生物毒性, 因此重金属污染修复研究已经开展得较为深入^[3,17]。但是行之有效的重金属修复方法应该考虑到人类扰动下重金属来源增加过程和迁移转化的改变, 评估重金属元素的来源、去向、迁移、转化以及毒性大小能够明确修复工作重点并提供参考。因此, 本文将人类扰动对几种主要重金属元素生物地球化学循环的影响进行综述, 并总结重金属污染修复中应该抓住的关键环节。

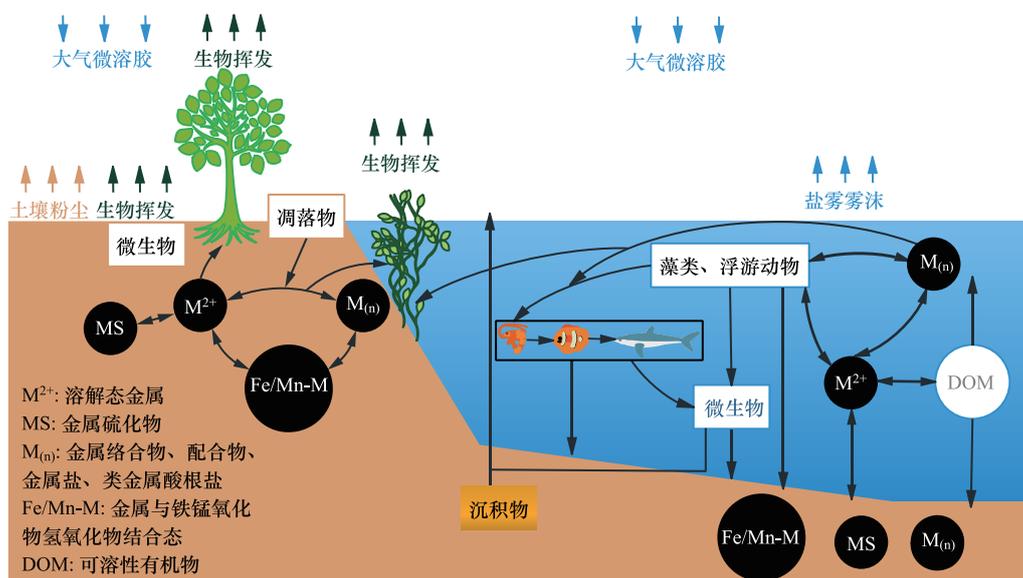


图 1 重金属生物地球化学循环简化示意图^[5-8]

Fig.1 Biogeochemical circulation of heavy metals

1 人类扰动下的重金属的生物地球化学循环

人类的生产生活将大量的重金属元素释放到环境当中(表 1)。比起自然来源,因人类扰动排放的重金属含量大且范围更广。传统的农工业生产手段(如灌溉、施肥、喷洒农药、采矿和矿物加工)、现代农工产业(如微电子产业、能源生产、化工产业)以及人类日常生活(如交通运输和废弃物排放焚烧)^[3,19,22-23],甚至由此引起的全球变化都对重金属的生物地球化学循环造成不同程度影响。

表 1 部分重金属地壳含量与进入环境含量

Table 1 Crustal content and global emissions of some heavy metals

金属元素 Heavy metal	地壳中含量/(Gg/a) Crustal content	进入环境中的量/(Gg/a) Global emissions	数据来源 References
Pb	3.50×10^3	2840	[8]
As	4.01×10^{10}	—	[18]
Hg	—	7000—8000	[19]
Cr	—	2630	[20]
		88.4* (河流)	[21]

* Cr 进入环境中水体部分的含量

1.1 传统人类活动对重金属生物地球化学循环的影响

矿物产业和农业生产是主要影响重金属生物地球化学循环的传统人类活动。由于岩石和矿物层中蕴含大量的重金属,因此金属矿相关产业对重金属的环境输入贡献相当大^[17]。采矿、矿物加工(冶炼、精炼)过程中产生的大量矿渣、废水和废气带有多种重金属元素,因为工艺水平不高、管理不完善,大量重金属随着矿物“三废”释放到环境中。矿相关产业的重金属来源具有以下特点:①在短时间内就能将高浓度重金属排放到大气、水和土壤当中,而且是多种重金属混合的形式排放。有色金属生产、矿山废弃物、粉煤灰、冶炼活动中可产生大量的 As、Pb、Zn、Cd^[22-23]。重金属除了大量存在于自身矿物外,还是其他矿物生产时的附属产物。As 以亚砷酸盐形式存在于金矿和银矿,还能存在于 Cu 和 Pb 精矿^[24],Cu、Zn、Pb 矿中都含有大量 Cd^[25],由此产生多金属复合污染。②排放持续时间长,在关闭采矿场和矿物加工厂之后很长时间依然能够监测到重金属的排放。有研究发现矿山关闭后,尾矿坝受到风化的影响依然产生酸性矿山排水,水媒运输导致矿山下游一定距离的土地受到污染,富含金属的粉尘则随风扩散^[26-27]。③影响范围广。Khaska 等人^[26]对矿山周围环境中的 As 含量进行调查,发现矿山粉尘、废气烟雾和冶炼厂废气分散到周围环境的距离可达 10 km 甚至更远。大量矿山酸性废水渗入土壤、地下水增加重金属以溶解态在不同介质中迁移过程,例如水流过黄铁矿之后 pH 降低,影响重金属的溶解度并增加其流动性^[28-29]。除此之外,非金属矿的开采不仅直接释放重金属还能间接影响重金属的转化,其中硫元素对重金属的迁移影响突出。含硫矿物的开采和冶炼使得硫与重金属形成硫化物,影响金属的转化、存在形态^[30]及其生物可利用率。含硫化合物在重金属甲基化和形态转化过程中起到关键作用,例如半胱氨酸影响 Hg、Cd、Ag 甲基化过程^[31],硫代硫酸钠能影响 Cd 的存在形态^[32]。

传统农业生产,包括种植业、养殖业、畜牧业等,也使得环境中的重金属含量大幅增加。种植业中大量磷肥的施用将 Cd、Pb、Zn 等重金属大量带入土壤^[3,23];污水灌溉,从污泥、粪肥、河沙中提取的土壤改良剂也会向土壤中释放大量 As 和 Hg^[4];鱼养殖的一个例子表明鱼类数量过多、食物过量和使用防污化学物质方法不当可使得鱼受到重金属的污染^[30]。此外,农业生产过程产生大量腐殖质^[33]可增加环境中的可溶性有机物(Dissolved Organic Matter, DOM),能够促进或抑制重金属的吸附过程。重金属易与 DOM 中的酸性位点(羧酸和苯酚)结合形成复合污染物,这种稳定的络合作用可以直接加快重金属在水、土壤和沉积物之间的迁移转化过程^[34-35]。魏宇轩等^[33]发现土壤中 DOM 能够抑制 Pb 和 Cu 的迁移,而对 Zn 和 Cd 迁移起到促进作用。污水灌溉带入大量有机物到土壤中,这些有机物的分解将过量消耗土壤中的氧气造成缺氧环境,从而降低土壤氧化还原电位^[37]导致重金属形态结构发生转变,改变其生物毒性,例如在低氧化还原电位环境中 Se 多呈

亚硒酸盐^[38]。

1.2 现代人类活动对重金属生物地球化学循环的影响

随着探矿技术的发展和需求的增加,尤其是近年来飞速发展的电子产业的需求,现代矿山开采依旧兴盛^[39]。当雨水冲刷矿区堆砌土壤时重金属流失的量是自然土壤的数倍^[40],径流和淋溶液中 Cu、Hg、Pb 含量随着 NaCl 的增加而增加,溶解态的重金属占比增加^[40]。其他现代工业生产包括化工产业、电子制造业等生产中煤的燃烧可以产生大量 Pb、Zn、Cr(VI)^[23, 41],玻璃制造过程中排放大量 Cd^[22],铅酸电池制造过程中排放 Pb^[42],氯碱工业是 Hg 的第三大人为排放源^[19],这些工业废渣中也包含大量 Hg^[43]和 Cr(III)^[44]。这些人类活动还增加环境中 Fe、Mn 的含量,二者氧化物与氢氧化物与重金属的吸附作用密切相关^[45-46],影响 Co、Ni、As、Cu 和 Zn 的迁移转化^[47]。除此之外,还能改变重金属生物毒性,使 Cr(III)转化为更具毒性的 Cr(VI)^[48]。

交通运输也是现代人类活动中重金属主要排放源之一^[49],最直接的排放形式是燃烧化石燃料,轮胎磨损也会释放一部分重金属^[25]。同时也增加环境中 DOM^[50]而影响重金属的迁移过程。此外,家庭用品、废弃电子产品和医疗废物的分类回收无法完全实施,大量重金属由此进入环境。有数据显示,每投入使用 1 kg 的 Pb,就会有 0.5 kg 的 Pb 流失到环境中^[42]。垃圾填埋渗滤液和溢出气体也增加重金属释放^[43, 51],焚烧垃圾产生的烟气中含有大量 Pb、Zn、Hg、Cd 等重金属^[23]。

现代人类生活污水、农村废水和工业废水的大量排放导致水体富营养化严重,高浓度氮、磷影响重金属在沉积物与水体、大气之间迁移和生物富集过程。Mg²⁺等阳离子随 N、P 营养元素进入水体后促进沉积物中重金属元素释放^[52],还因为水体缺氧而加速重金属从沉积物向大气和水体迁移^[7]。随着 N、P 营养物质增加,藻类群落结构由单细胞硅藻向丝状藻类变化,生物对 Cu 的富集作用增加,而 Cr、Pb、Ni 则相反^[53]。

总的来看,金属矿产业和电子产业已经成为当下主要的重金属排放源,贡献远远大于自然排放^[5]。更加广泛、复杂的人类排放改变或产生新的迁移转化过程并增加重金属的潜在毒性,水体参与了重金属在所有圈层之间的迁移过程,是重金属生物地球化学循环的重要载体,也是重金属迁移扩散的关键途径。

1.3 全球变化背景下重金属的生物地球化学循环

1.3.1 酸沉降

大量酸性气体的排放导致酸沉降的频繁发生,融雪和降水过程降低土壤 pH,从而增加重金属溶解度和流动性。酸沉降带入大量 H⁺中和土壤中 OH⁻,导致重金属与其他阴根离子(SO₄²⁻、NO₃⁻等)结合改变土壤中重金属形态,影响其在土壤中的吸附解吸过程^[54],低 pH 值增加向水体释放重金属过程^[55]。酸沉降还增加了种群中耐酸个体数量^[56],它们能积累更多重金属,尤其是耐 Al 和 Pb 个体^[57]。同时,酸性环境中重金属甲基化也会增加^[55],进一步导致生物毒性增加。虽然 pH 对重金属的形态和生物可利用性影响很大,但也有些金属对 pH 变化不敏感,As、Cu、Cd 在 pH 变化梯度下生物可利用性变化不大,而在 pH 值为 3 时,Cr 和 Pb 溶解态含量最高^[58]。

1.3.2 臭氧层空洞与紫外辐射

强紫外辐射改变种群结构,导致不同重金属的生物利用率出现差异,进而影响重金属在生物体内循环过程。紫外辐射对重金属生物地球化学循环的研究多集中于水环境,有研究表明紫外光下藻类吸附重金属能力存在差异,在有浮游植物和紫外线条件下,水中 Cd 的含量下降,Co 和 Pb 被浮游植物更多的吸收^[59]。此外,一些耐辐射种的增加能改变生物吸收富集和转化重金属的能力。在自然光环境中,锰氧化细菌迅速分解 Mn、Ni,使之在水中浓度也随之下降。由于紫外条件增加有机物与 Fe 的结合,进而增加生物对 Fe 的吸收^[59]。紫外辐射还可以改变环境中 DOM 的分布^[56],继而重金属与 DOM 的结合也会受到影响,从而影响整个迁移转化过程。

1.3.3 CO₂排放与全球气温上升

一般来说重金属的溶解度随温度升高而增加,但全球气温升高的幅度不足以直接改变重金属的溶解度,温度上升对重金属生物地球化学循环的间接影响作用更为重要。全球气温上升可以改变水体的溶解氧含量,

影响重金属在水体中的迁移速率、存在形态和生物累积过程^[60]。还有研究表明,大量 CO₂被水体和土壤吸收导致环境中碳酸根离子浓度增加^[61],它们与可氧化态金属结合增加了环境中碳酸盐态重金属。温度升高也增加环境中 DOM 含量,对重金属的迁移过程产生影响(见 1.1)。

2 人类扰动下重金属污染修复

2.1 土壤、水体、污泥和大气重金属修复现状

环境中重金属修复方法的研究多集中于土壤和水体,污泥和大气重金属修复研究较少。土壤中重金属主要来源包括大气沉降、污水灌溉、污泥和固体废弃物、矿山废渣以及肥料农药,能够造成土地丧失生态功能、粮食安全问题、地下水污染等严重的环境资源问题,还能影响其他污染物的分解过程^[62]。土壤重金属修复可以分为原位温和修复、土地限制措施、原位或非原位强制修复^[63]。主要手段包括:分离、固定、毒性降低、物理分离和提取,其中土壤冲洗、土壤稳定化和固化、植物修复是可行性最高的几种方法^[64],常用于土壤重金属污染修复。

水体中的重金属主要源于人类的农业、工业活动、采矿和交通运输^[3]。重金属在水体内的存在形态多样、持久^[65],处理方法也比较繁杂。目前,针对受污染水体的修复技术主要包括化学沉淀法(溶解金属的析出)、吸附法、离子交换、絮凝和膜过滤过程如微滤、超滤和反渗透^[66],沉淀法是国内处理高浓度污水最普遍的修复技术,而对于低重金属浓度的水则使用吸附法和膜过滤。

污泥中重金属修复方法主要为生物淋滤、植物生物浸出和电动修复^[67-68]。大气重金属能够依靠植物吸收修复,但源头控制是实际中较为常用的措施,从 2000 年开始我国大力推广无铅汽油有效减少大气中重金属含量^[69]。相对于土壤和水体来说大气中的重金属离子对生物影响较小,因此修复研究也较少(表 2)。

表 2 主要重金属污染区域污染修复方法

Table 2 Remediation of major heavy metal pollution areas

		物理方法 Physical method	化学方法 Chemical method	生物方法 Biological method	关键过程/机理 Key processes/ mechanisms	参考文献 References
土壤 Soil	矿山	客土填充、平整土地	土壤改良剂、螯合剂	本地植物与超级累植物,人工林	植物萃取、吸收	[70-71]
	尾矿库	铺洒石灰、磷酸盐	EDTA、稳定剂	豆科植物或超级累植物,添加复合菌剂或者接种菌根真菌	植物吸收、固化	[72-74]
	电子垃圾场	黏土矿物	化学吸附剂	生物吸收、富集、转化、矿化	化学吸附	[75]
	农田	翻耕	化学清洗、固化剂、电化学法	植物吸收、富集	植物吸收、富集	[76-77]
水体 Water	矿山排水	—	酸碱中和沉淀、絮凝剂、膜过滤	—	化学沉淀、絮凝	[78]
	垃圾渗滤液	防渗层	沉淀、絮凝、渗透与反渗透	植物吸收	化学沉淀	[79]

EDTA: 乙二胺四乙酸 Ethylene diamine tetraacetic acid

2.2 不同重金属污染修复技术优缺点

根据修复手段可将重金属污染修复分为物理修复、化学修复和生物修复。物理修复包括冲洗、玻璃化、污染区域的垂直和水平层包裹、电泳和透水屏障系统;化学修复包括溶解金属的析出、离子交换、絮凝、膜过滤(如微滤、超滤和反渗透)、稳定化和固化;生物修复主要包括植物修复(植物萃取、植物根滤、植物挥发、植物稳定)、微生物修复和动物修复^[3]。物理化学修复方法应用时间长,具有成效明显、修复快速等优点,但同时也存在一些缺点^[63](表 3)。较于物理化学方法,生物修复更多地考虑到生态系统整体恢复结果,它的应用更有前景。但是由于受立地环境和气候的影响较大、修复的效果具有不可控性^[80-81],如何克服这些缺点将成为

重金属修复技术的研究热点。

表 3 重金属污染修复方法特点

Table 3 Characteristics of heavy metal pollution remediation methods

修复方式 Remediation type	能耗 Energy consumption	操作性 Operability	周期 Time	可控性 Controllability	成本 Cost	是否产生 二次污染 Secondary pollution	修复效果 Remediation effect
物理方法 Physical method	高	难	短	高	高	是	有效去除或者稳定重金属,对原生态系统基质结构造成较大破坏
化学方法 Chemical method	高	易	短	高	高	是	修复效率高,容易引入其他污染物
生物方法 Biological method	低	难	长	低	低	否	更加符合生态恢复的原则,但是修复成效短期不明显

2.3 人类扰动下重金属污染修复发展趋势

重金属污染问题日趋严重,亟需寻找出有效修复方案减轻其对生命体的毒害。重金属的生物毒性和生物利用率取决于重金属的存在形态,因此修复方法的确定必须建立在环境背景值^[4]、迁移过程和存在形态等信息的基础之上^[63]。由于重金属元素并非生物体所需大量元素,也不能像某些无机元素能够被完全分解转化为大气组成成分(例如反硝化作用将 NO_3^- 转化为 N_2),现有的修复过程只是将重金属从敏感环境转移到非敏感环境,或是通过改变其形态从高生物毒性状态转换成低生物毒性状态。重金属污染的最终解决途径必将回归到重金属的源头治理、迁移控制和回收利用。

当下的重金属污染更需要理化方法与植物、微生物联合修复。虽然对于生态恢复而言生物修复是最佳选择^[82],但是重金属释放源头或是富集地区地形破坏严重、基质 pH 值过低、重金属含量高^[74],生物在这样极端环境中无法定殖,因而生物修复难以展开。为了提供适宜定殖环境,充分结合物理、化学、生物技术和手段,对已发生污染区域进行客土覆盖、冲刷、化学稳定或固化重金属是矿区修复的关键环节。除了降低重金属含量之外,还应该考虑 pH 值、肥力、土壤板结程度。生物修复中的植物修复研究相对成熟,而微生物修复在近几年中发展迅猛。除了已经探明的修复机制外(特殊代谢过程、体表比小等),微生物存在很多未知但发挥功能的代谢途径^[83-85]。已有的研究表明植物的内生菌、根际微生物能够促进修复植物吸收和结合重金属^[86-87],通过螯合作用降低重金属对植物的生物毒性^[87],还能促进植物生长发育^[88]。在增强地被覆盖的基础之上,发挥植物-微生物系统对有毒有害元素的固定、稳定化作用,这些都要以挖掘微生物功能基因为基础^[82]。根际环境是当下重金属生物修复的研究热点,化学螯合剂和微生物联用能够增加植物对重金属的转运与吸收^[82]。

正在开采的矿山、大量遗留的尾矿库、垃圾填埋场是人类活动中主要重金属元素输出源头,扼制或阻断这些区域重金属的迁移和生物放大过程是一个重要措施。相较于土壤与沉积物,人为扰动显著增加重金属在水体中含量和迁移速率^[15],所以应重点关注矿山排水、垃圾渗滤液的处理,以及径流和周边的自然水体特征^[89]。在这一方面,高效快速固化、稳定或者去除重金属离子的化学修复,加以水生生物^[90]为辅助修复的方案行之有效。在管理上更应加强对源头区域和场所重金属污染的监控,如矿区、冶炼区、电子垃圾拆解场地、垃圾填埋场、污水厂,尤其是小规模作业场所^[15],重点关注排放的污水是否达到排放标准、周边水体重金属含量是否在安全范围、产量或者接纳量是否超过处理负荷,降低底泥释放重金属过程。

根据人类扰动对重金属元素生物地球化学循环的影响,其修复机理研究还应该关注空气污染、水体污染、土壤污染及其对重金属污染的复合影响机制。此外,虽然全球气候变化对重金属污染影响不明显但其持久作用与协同机理仍然值得探究。

3 小结与展望

人类扰动增加了重金属源并加快了重金属进入环境的过程,大量金属元素以非自然过程进入大气(化石

燃料燃烧、水体溢出)、土壤(大气沉降、凋落物、污水灌溉)、水(污水,采矿,大气沉降),以及部分生态敏感区域(例如,永久冻土^[91]、冰川、极地等),导致环境中的重金属含量远远高于背景值^[4]。人类生产生活改变环境因子(理化条件)和生物因子,从而间接影响重金属元素通过水体向环境和生物体的迁移转化。此外,人类扰动还改变碳、氮、磷、硫循环,间接作用于重金属生物地球化学循环。各种元素在生物体内的丰度相互影响^[92],这些必需元素的含量改变直接影响重金属在生物圈的循环过程。最后,全球变化问题也影响重金属的生物地球化学循环,这种影响虽然不明显,但是其长期且潜移默化的改变值得我们重视。

根据人为扰动对重金属生物地球化学循环的影响,现今和未来一段日子重金属修复重点应多集中于:①采矿、选矿过程和电子废弃物堆砌是使重金属进入环境的主要人类活动^[4,39]。为了减少岩层中重金属向环境释放,矿山修复和电子垃圾的回收利用应被当作重金属污染修复的根本;②水作为重金属迁移转化的重要载体^[93],控制水中重金属含量则可以避免污染的扩大。水体重金属污染修复是减少重金属污染扩散的关键环节,应以高效的化学修复为主,植物修复为辅;③根据立地环境选择复合修复方法,深入开展物理、化学、植物和微生物修复方式联合修复机制研究。

此外,在了解和掌握不同修复方法的施用条件和污染环境中重金属的迁移转化过程,才能抓住关键的修复重点,在根源上有效解决重金属污染问题^[94-95]。

参考文献 (References):

- [1] Barakat M A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011, 4(4): 361-377.
- [2] Foster I D L, Charlesworth S M. Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation. *Hydrological Processes*, 1996, 10(2): 227-261.
- [3] Bradl H B. *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*. London: Academic Press, 2002.
- [4] Siegel F R. *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. Berlin Heidelberg: Springer, 2002.
- [5] Ariya P A, Amyot M, Dastoor A, Deeds D, Feinberg A, Kos G, Poulain A, Ryjkov A, Semeniuk K, Subir M, Toyota K. Mercury physicochemical and biogeochemical transformation in the atmosphere and at atmospheric interfaces: a review and future directions. *Chemical Reviews*, 2015, 115(10): 3760-3802.
- [6] Simmons D B D, Wallschläger D. A critical review of the biogeochemistry and ecotoxicology of selenium in lotic and lentic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(6): 1331-1343.
- [7] Tang Y, Zhang M Y, Sun G X, Pan G. Impact of eutrophication on arsenic cycling in freshwaters. *Water Research*, 2019, 150: 191-199.
- [8] Mao J S, Dong J, Graedel T E. The multilevel cycle of anthropogenic lead: II. Results and discussion. *Resources, Conservation and Recycling*, 2008, 52(8/9): 1050-1057.
- [9] Matschullat J. Arsenic in the geosphere — a review. *Science of the Total Environment*, 2000, 249(1/3): 297-312.
- [10] Zhang S Y, Sun G X, Yin X X, Rensing C, Zhu Y G. Biomethylation and volatilization of arsenic by the marine microalgae *Ostreococcus tauri*. *Chemosphere*, 2013, 93(1): 47-53.
- [11] 胡恭任, 戚红璐, 于瑞莲, 刘海婷. 大气降尘中重金属形态分析及生态风险评价. *有色金属*, 2011, 63(2): 286-291.
- [12] Savage L, Carey M, Williams P N, Meharg A A. Biovolatilization of arsenic as arsines from seawater. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(7): 3968-3974.
- [13] 李莎莎, 卜安. 广东揭西县淘锡湖锡多金属矿床勘查研究进展. *矿床地质*, 2014, 33(S1): 937-938.
- [14] Ma L Q, Rao G N. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26(1): 259-264.
- [15] Antoniadis V, Alloway B J. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environmental Pollution*, 2002, 117(3): 515-521.
- [16] Baumann Z, Fisher N S. Modeling metal bioaccumulation in a deposit-feeding polychaete from labile sediment fractions and from pore water. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(13): 2607-2615.
- [17] Varela J P, Valente A J M, Durães L. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: a review. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246: 101-118.
- [18] Masuda H. Arsenic cycling in the Earth's crust and hydrosphere: interaction between naturally occurring arsenic and human activities. *Progress in Earth and Planetary Science*, 2018, 5: 68.
- [19] Pacyna E G, Pacyna J M, Sundseth K, Munthe J, Kindbom K, Wilson S, Steenhuisen F, Maxson P. Global emission of mercury to the atmosphere

- from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(20): 2487-2499.
- [20] Johnson J, Schewel L, Graedel T E. The contemporary anthropogenic chromium cycle. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(22): 7060-7069.
- [21] McClain C N, Maher K. Chromium fluxes and speciation in ultramafic catchments and global rivers. *Chemical Geology*, 2016, 426: 135-157.
- [22] Punshon T, Jackson B P, Meharg A A, Warczack T, Scheckel K, Guerinot M L. Understanding arsenic dynamics in agronomic systems to predict and prevent uptake by crop plants. *Science of the Total Environment*, 2017, 581-582: 209-220.
- [23] Grigholm B, Mayewski P A, Aizen V, Kreutz K, Wake C P, Aizen E, Kang S, Maasch K A, Handley M J, Sneed S B. Mid-twentieth century increases in anthropogenic Pb, Cd and Cu in central Asia set in hemispheric perspective using Tien Shan ice core. *Atmospheric Environment*, 2016, 131: 17-28.
- [24] Mana S C A, Fatt N T, Ashraf M A. The fate and transport of arsenic species in the aquatic ecosystem: a case study on Bestari Jaya, Peninsular Malaysia. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(29): 22799-22807.
- [25] Moiseenko T I, Gashkina N A. Biogeochemistry of cadmium: anthropogenic dispersion, bioaccumulation, and ecotoxicity. *Geochemistry International*, 2018, 56(8): 798-811.
- [26] Khaska M, La Salle C L G, Verdoux P, Boutin R. Tracking natural and anthropogenic origins of dissolved arsenic during surface and groundwater interaction in a post-closure mining context: isotopic constraints. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015, 177-178: 122-135.
- [27] Adriano D C. Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment Edited by T.C. Hutchinson and K.M. Meema, John Wiley & Sons, Inc., 605 Third Avenue, New York, NY 10158. 360 p. \$94.95. *Journal of Environmental Quality*, 1988, 17(1): 171-172.
- [28] Handley K M, McBeth J M, Charnock J M, Vaughan D J, Wincott P L, Polya D A, Lloyd J R. Effect of iron redox transformations on arsenic solid-phase associations in an arsenic-rich, ferruginous hydrothermal sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 102: 124-142.
- [29] Alloway B J. *Heavy Metals in Soils*. 2nd ed. Netherlands: Springer, 1995.
- [30] Lambertsson L, Nilsson M. Organic material: the primary control on mercury methylation and ambient methyl mercury concentrations in estuarine sediments. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(6): 1822-1829.
- [31] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 2001, 60(1/4): 193-207.
- [32] 王慧. 土壤硫循环对重金属有效性及微生物群落结构的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [33] 魏宇轩, 蔡红光, 张秀芝, 张晋京, 任军, 王立春. 不同种类有机肥施用对黑土团聚体有机碳及腐殖质组成的影响. *水土保持学报*, 2018, 32(3): 258-263.
- [34] Ravichandran M. Interactions between mercury and dissolved organic matter: a review. *Chemosphere*, 2004, 55(3): 319-331.
- [35] 郭微, 戴九兰, 王仁卿. 溶解性有机质影响土壤吸附重金属的研究进展. *土壤通报*, 2012, 43(3): 761-768.
- [36] 高太忠, 张昊, 周建伟. 溶解性有机物对土壤中重金属环境行为的影响. *生态环境学报*, 2011, 20(4): 652-658.
- [37] 王焕校. *污染生态学(第二版)*. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [38] Belzile N, Chen Y W, Xu R R. Early diagenetic behaviour of selenium in freshwater sediments. *Applied Geochemistry*, 2000, 15(10): 1439-1454.
- [39] Ceballos D M, Dong Z. The formal electronic recycling industry: challenges and opportunities in occupational and environmental health research. *Environment International*, 2016, 95: 157-166.
- [40] 陈三雄. 广东大宝山矿区水土流失特征及重金属耐性植物筛选[D]. 南京: 南京林业大学, 2012.
- [41] Costa M. Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans. *Critical Reviews in Toxicology*, 1997, 27(5): 431-442.
- [42] Tian X, Gong Y, Wu Y F, Agyeiwaa A, Zuo T Y. Management of used lead acid battery in China: secondary lead industry progress, policies and problems. *Resources, Conservation and Recycling*, 2014, 93: 75-84.
- [43] Barkay T, Miller S M, Summers A O. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. *FEMS Microbiology Reviews*, 2003, 27(2/3): 355-384.
- [44] Vignati D A L, Ferrari B J D, Roulier J L, Coquery M, Szalinska E, Bobrowski A, Czaplicka A, Kownacki A, Dominik J. Chromium bioavailability in aquatic systems impacted by tannery wastewaters. Part 1: understanding chromium accumulation by indigenous chironomids. *Science of the Total Environment*, 2019, 653: 401-408.
- [45] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(5): 517-568.
- [46] Lu K L, Liu C W, Wang S W, Jang C S, Lin K H, Liao V H C, Liao C M, Chang F J. Primary sink and source of geogenic arsenic in sedimentary aquifers in the southern Choushui River alluvial fan, Taiwan. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(5): 684-695.
- [47] 康亭, 宋柳霆, 郑晓笛, 黄莹, 杨洁, 滕彦国. 阿哈湖和红枫湖沉积物铁锰循环及重金属垂向分布特征. *生态学杂志*, 2018, 37(3):

751-762.

- [48] Pan C. Coupling of Oxidation-Reduction Reactions of Chromium, Iron and Manganese; Implications for the Fate and Mobility of Chromium in Aquatic Environments[D]. St. Louis, Missouri: Washington University, 2017.
- [49] Huang Y, Chen Q Q, Deng M H, Japenga J, Li T Q, Yang X E, He Z L. Heavy metal pollution and health risk assessment of agricultural soils in a typical peri-urban area in southeast China. *Journal of Environmental Management*, 2018, 207: 159-168.
- [50] Leenheer J A. Chemistry of dissolved organic matter in rivers, lakes, and reservoirs//Baker L A, ed. *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*. Washington: American Chemical Society, 1994: 89.
- [51] Lee S W, Lowry G V, Hsu-Kim H. Biogeochemical transformations of mercury in solid waste landfills and pathways for release. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2016, 18(2): 176-189.
- [52] Li X D, Thornton I. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(15): 1693-1706.
- [53] Tang W Z, Cui J G, Shan B Q, Wang C, Zhang W Q. Heavy metal accumulation by periphyton is related to eutrophication in the Hai River Basin, Northern China. *PLoS One*, 2014, 9(1): e86458.
- [54] Wang D Z, Jiang X, Rao W, He J Z. Kinetics of soil cadmium desorption under simulated acid rain. *Ecological Complexity*, 2009, 6(4): 432-437.
- [55] 鲁成秀. 富营养化湖泊沉积物——水界面重金属释放的生物化学过程研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2016.
- [56] Clements W H, Newman M C. *Community Ecotoxicology*. Chichester: Wiley, 2002.
- [57] Scheuhammer A M. Acidification-related changes in the biogeochemistry and ecotoxicology of mercury, cadmium, lead and aluminium; *Overview*. *Environmental Pollution*, 1991, 71(2/4): 87-90.
- [58] 瞿攀, 杨洁, 滕彦国, 王金生. 酸雨条件下化肥中重金属的生物可利用性研究. *北京师范大学学报: 自然科学版*, 2016, 52(5): 597-602.
- [59] Mellett T, Brown M T, Chappell P D, Duckham C, Fitzsimmons J N, Till C P, Sherrell R M, Maldonado M T, Buck K N. The biogeochemical cycling of iron, copper, nickel, cadmium, manganese, cobalt, lead, and scandium in a California Current experimental study. *Limnology and Oceanography*, 2018, 63(S1): S425-S447.
- [60] 王振华, 管崇武, 宋红桥, 叶雪平. 循环水养殖条件下溶解氧、碱度、固体总悬浮颗粒物对水体和罗非鱼肌肉中重金属含量的影响. *中国农学通报*, 2016, 32(32): 34-41.
- [61] Orr J C, Fabry V J, Aumont O, Bopp L, Doney S C, Feely R A, Gnanadesikan A, Gruber N, Ishida A, Joos F, Key R M, Lindsay K, Maier-Reimer E, Matear R, Monfray P, Mouchet A, Najjar R G, Plattner G K, Rodgers K B, Sabine C L, Sarmiento J L, Schlitzer R, Slater R D, Totterdell I J, Weirig M F, Yamanaka Y, Yool A. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 2005, 437(7059): 681-686.
- [62] Maslin P, Maier R M. Rhamnolipid-enhanced mineralization of phenanthrene in organic-metal co-contaminated soils. *Bioremediation Journal*, 2000, 4(4): 295-308.
- [63] Wuana R A, Okieimen F E. Heavy metals in contaminated soils; a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Notices*, 2011, 2011: 402647.
- [64] Evanko C R, Dzombak D A. *Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater*. Mit System Dynamics in Education Project, Pittsburgh PA; Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, 1997.
- [65] 王苏女. 甘蔗渣生物吸附剂的改性制备及其对水体重金属的吸附行为研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [66] 朱丹丹, 周启星. 功能纳米材料在重金属污染水体修复中的应用研究进展. *农业环境科学学报*, 2018, 37(8): 1551-1564.
- [67] Peng G Q, Tian G M, Liu J Z, Bao Q B, Zang L. Removal of heavy metals from sewage sludge with a combination of bioleaching and electrokinetic remediation technology. *Desalination*, 2011, 271(1/3): 100-104.
- [68] 洪亚军, 徐大勇, 范星, 操沛沛. 化学浸提联合植物修复技术处理污泥重金属的效果研究. *安徽工程大学学报*, 2017, 22(4): 14-20.
- [69] Bi X Y, Li Z G, Wang S X, Zhang L, Xu R, Liu J L, Yang H M, Guo M Z. Lead isotopic compositions of selected coals, Pb/Zn ores and fuels in China and the application for source tracing. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(22): 13502-13508.
- [70] Li M S, Yang S X. Heavy metal contamination in soils and phytoaccumulation in a manganese mine wasteland, South China. *Air, Soil and Water Research*, 2008, doi: 10.4137/ASWR.S2041.
- [71] Ma J F, Meng G T, He L P, Li G X. Research progress of artificial forest in the remediation of heavy metal contaminated soils. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2017, 51(1): 012003.
- [72] Wang L, Ji B, Hu Y H, Liu R Q, Sun W. A review on in situ phytoremediation of mine tailings. *Chemosphere*, 2017, 184: 594-600.
- [73] Pan X L, Achal V, Zhao C X, Yang J Y, Kumari D. Microbial remediation of heavy metals and arsenic-contaminated environments in the arid zone of northwest China//Luo Y M, Tu C, eds. *Twenty Years of Research and Development on Soil Pollution and Remediation in China*. Singapore:

- Springer, 2018: 477-486.
- [74] Sun W, Ji B, Khoso S A, Tang H H, Liu R Q, Wang L, Hu Y H. An extensive review on restoration technologies for mining tailings. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(34): 33911-33925.
- [75] Kathi S, Padmavathy A. E-waste: global scenario, constituents, and biological strategies for remediation//Hashmi M Z, Varma A, eds. *Electronic Waste Pollution*. Cham: Springer, 2019: 75-96.
- [76] Gao J B, Zhao J, Dong C X, Wu L H, Hu P J. Remediation of metal-contaminated paddy soils by chemical washing with FeCl₃ and citric acid. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18(3): 1020-1028.
- [77] Hua Y M, Heal K V, Friesl-Hanl W. The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid-contaminated soil: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 325: 17-30.
- [78] Rakotonimaro T V, Neculita C M, Bussi re B, Zagury G J. Comparative column testing of three reactive mixtures for the bio-chemical treatment of iron-rich acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 2017, 111: 79-89.
- [79] 程晓东. 城市废弃垃圾场生态恢复技术研究[D]. 保定: 华北电力大学(河北), 2009.
- [80] Zhang W W, Ma J Z. Waterbirds as bioindicators of wetland heavy metal pollution. *Procedia Environmental Sciences*, 2011, 10: 2769-2774.
- [81] Mutwakil M H, Reader J P, Holdich D M, Smithurst P R, Candido E P M, Jones D, Stringham E G, de Pomerai D I. Use of stress-inducible transgenic nematodes as biomarkers of heavy metal pollution in water samples from an english river system. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1997, 32(2): 146-153.
- [82] RoyChowdhury A, Datta R, Sarkar D. Heavy metal pollution and remediation//T r k B, Dransfield T, eds. *Green Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2018: 359-733.
- [83] Vadkertiov R, Slvikov E. Metal tolerance of yeasts isolated from water, soil and plant environments. *Journal of Basic Microbiology*, 2006, 46(2): 145-152.
- [84] Rehman A, Shakoori F R, Shakoori A R. Heavy metal resistant *Distigma proteus* (Euglenophyta) isolated from industrial effluents and its possible role in bioremediation of contaminated wastewaters. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2007, 23(6): 753-758.
- [85] Rawlings D E. Heavy metal mining using microbes. *Annual Review of Microbiology*, 2002, 56: 65-91.
- [86] Moreira H, Pereira S I A, Marques A P G C, Rangel A O S S, Castro P M L. Selection of metal resistant plant growth promoting rhizobacteria for the growth and metal accumulation of energy maize in a mine soil — effect of the inoculum size. *Geoderma*, 2016, 278: 1-11.
- [87] Zaets I, Kozyrovsk N. Heavy metal resistance in plants: a putative role of endophytic bacteria.//Zaidi A, Wani P A, Khan M S, eds. *Toxicity of Heavy Metals to Legumes and Bioremediation*. Vienna: Springer, 2012: 203-217.
- [88] Etesami H. Bacterial mediated alleviation of heavy metal stress and decreased accumulation of metals in plant tissues: mechanisms and future prospects. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 147: 175-191.
- [89] Sun Z H, Xie X D, Wang P, Hu Y N, Cheng H F. Heavy metal pollution caused by small-scale metal ore mining activities: a case study from a polymetallic mine in South China. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 217-227.
- [90] Kumar V, Parihar R D, Sharma A, Bakshi P, Sidhu G P S, Bali A S, Karaouzas I, Bhardwaj R, Thukral A K, Gyasi-Agyei Y, Rodrigo-Comino J. Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: a meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses. *Chemosphere*, 2019, 236: 124364.
- [91] Schuster P F, Schaefer K M, Aiken G R, Antweiler R C, Dewild J F, Gryziec J D, Gusmeroli A, Hugelius G, Jafarov E, Krabbenhoft D P, Liu L, Herman-Mercer N, Mu C C, Roth D A, Schaefer T, Striegl R G, Wickland K P, Zhang T J. Permafrost Stores a Globally Significant Amount of Mercury. *Geophysical Research Letters*, 2018, 45(3): 1463-1471.
- [92] Prasad M N V. *Trace Elements as Contaminants and Nutrients: Consequences in Ecosystems and Human Health*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- [93] Saha N, Rahman M S, Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, Guo W S. Industrial metal pollution in water and probabilistic assessment of human health risk. *Journal of Environmental Management*, 2017, 185: 70-78.
- [94] Xu M Z, Wei G D, Liu N, Zhou L, Fu C W, Chubik M, Gromov A, Han W. Novel fungus-titanate bio-nanocomposites as high performance adsorbents for the efficient removal of radioactive ions from wastewater. *Nanoscale*, 2014, 6(2): 722-725.
- [95] Yang D J, Zheng Z F, Liu H W, Zhu H Y, Ke X B, Xu Y, Wu D, Sun Y H. Layered titanate nanofibers as efficient adsorbents for removal of toxic radioactive and heavy metal ions from water. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(42): 16275-16280.