

吴志能, 谢苗苗, 王莹莹. 我国复合污染土壤修复研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(12): 2250-2259.

WU Zhi-neng, XIE Miao-miao, WANG Ying-ying. Remediation of soils with combined pollution in China: A review[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(12): 2250-2259.

我国复合污染土壤修复研究进展

吴志能, 谢苗苗, 王莹莹*

(天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要: 重金属、有机污染物造成的土壤复合污染是我国亟待解决的环境问题之一。当前, 我国对复合污染土壤修复的研究主要集中于单一的生物、物理、化学等修复方法, 而对于不同修复方法联合修复复合污染土壤的研究较少。从土壤重金属复合污染修复、有机污染物复合污染修复、重金属-有机污染物复合污染修复三方面全面综述了我国复合污染土壤修复的研究进展, 并在此基础上提出了复合污染土壤修复研究的发展方向。

关键词: 土壤; 复合污染; 重金属; 有机污染物; 修复

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2016)12-2250-10 doi:10.11654/jaes.2016-0863

Remediation of soils with combined pollution in China: A review

WU Zhi-neng, XIE Miao-miao, WANG Ying-ying*

(Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria (Ministry of Education), Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract: The rapid growth of the world's population has led to three global crises: depletion of resources, environmental pollution and ecological destruction. Soil pollution is one of the major types of environmental pollution. It mainly includes the pollution of heavy metals, organic pollutants and radioactive pollutants. Combined pollution is a common form of soil pollution. In recent years, combined soil pollution has caused extensive concern of human health. It is one of the most important environmental problems to be solved in China. It is found that the remediation of combined soil pollution in China had mainly focused on a single biological, physical or chemical remediation method. Very limited information is available on the combined remediation technologies. The current review summarized the remediation research on the combined soil pollution in China, including heavy metals combined pollution, organic pollutants combined pollution, and heavy metals and organic pollutants combined pollution. Furthermore, future research directions of combined soil pollution remediation are also proposed.

Keywords: soil; combined pollution; heavy metals; organic pollutants; remediation

土壤污染主要包括重金属污染、非重金属无机物污染、有机污染物污染、放射性污染等, 而这些污染主要以复合污染的形式存在。复合污染(Combined pollution)是土壤污染存在的普遍形式, 复合污染土壤主要包括重金属复合污染、有机污染物复合污染、重金

属-有机污染物复合污染。近年来, 复合污染土壤引起了人类的广泛关注, 科学家们在土壤污染防治与修复方面进行了重要的探索。20世纪80年代以前, 国际上复合污染土壤治理方式为物理、化学修复, 修复技术主要采用挖掘填埋、客土法、固化/稳定化、化学萃取等; 20世纪80年代至21世纪初, 治理方式主要为物理、化学和生物修复, 主要技术为淋洗、化学萃取、化学氧化还原、玻璃固化等; 21世纪以来, 土壤治理方式为物理、化学和生物修复, 并开始广泛关注高效低费的修复方法, 研究重点为植物修复及自然转移和

收稿日期: 2016-06-29

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2015CB459000); 国家自然科学基金面上项目(31270545)

作者简介: 吴志能(1988—), 女, 河南潢川人, 博士研究生, 主要从事污染生态修复研究。E-mail: wuzhineng524@163.com

* 通信作者: 王莹莹 E-mail: wangyy@nankai.edu.cn

衰减。然而,我国土壤修复技术研究起步较晚,目前主要以植物修复为主,已建立了许多示范基地、示范区和试验区,取得了一定的技术成果。但是,与发达国家相比,我国复合污染土壤的修复还存在以下几方面差距:(1)技术种类单一,缺乏体系,尤其是原位、快速、适用于场地土壤的物化技术;(2)技术装备严重缺乏,缺产业化;(3)缺乏技术规范、标准和法规;(4)工程化修复案例极少,缺市场化;(5)缺乏自身实践积累的经验,公司少;(6)关键是投入少,缺乏实用技术^[1]。从现有复合污染土壤修复的文献来看,我国对于土壤污染的各种物理、化学、植物、微生物等单一修复方法的研究较多。由于土壤环境的复杂性和土壤污染的复合性特征,如何联合各种修复技术和手段,在复合污染土壤修复方面取得突破性进展,成为当前的研究热点之一。本文综述了我国复合污染土壤与修复研究现状,拟为复合污染修复提供一定的借鉴和思路。

1 复合污染土壤修复研究现状

本文以 CNKI 系列全文数据库和 ISI Web of Knowledge 为检索工具,以“复合污染”和“修复”为检索主题的关键词,选定发表于 2001—2015 年的论文,统计得出 15 年复合污染土壤修复研究的论文数量变化(图 1)。从检索结果来看,2001—2015 年 15 年间,关于复合污染土壤修复研究的论文数量整体呈增加趋势。从笔者下载的文献来看,关于复合污染土壤修复的研究主要集中在重金属复合污染、有机污染物复合污染、重金属-有机污染物复合污染 3 个方面。其中,土壤重金属-有机污染物复合污染修复的研究相对较多,占复合污染土壤修复研究论文总数的 58%;其次是重金属复合污染修复研究,占总数的 36%;而有机污染物复合污染的研究相对较少,仅占总数的

6%(图 2)。从现有研究可以看出,土壤重金属-有机污染物复合污染修复的研究是当前的研究热点,且当前的研究主要集中于复合污染土壤的植物修复、微生物修复、物理修复、化学修复等单一的修复手段,而对于复合污染土壤联合修复手段的研究较少。

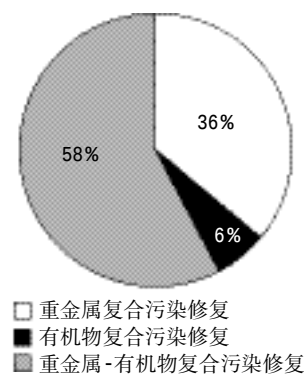


图 2 不同类型复合污染土壤修复研究成果数量分布图 (2001—2015)

Figure 2 Quantity distribution of different types of soil combined pollution remediation research achievements (2001—2015)

2 重金属复合污染土壤与修复

2.1 生物修复

生物修复包括植物修复和微生物修复。其中,植物修复技术是一种经济有效的重金属污染土壤修复技术,具有修复效果好、成本投入低、易于操作和管理等优点。植物修复主要是通过植物挥发、植物固定、植物吸收对重金属污染进行修复。超积累植物商陆对镉-锌复合污染具有一定的修复效果,土壤中低浓度镉的增加会促进其对锌的吸收^[2]。另外一种超积累植物东南景天对农田复合污染土壤中的锌和镉也具有很好的去除效果^[3]。此外,肾蕨对砷、汞、铅、镉均有较

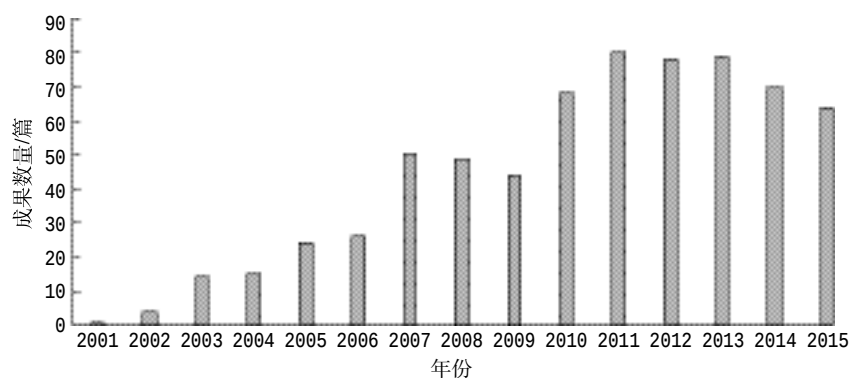


图 1 复合污染土壤修复研究成果数量年份分布图 (2001—2015)

Figure 1 Annual distribution of soil combined pollution remediation research achievements (2001—2015)

好的富集作用^[4]。

2.2 物理修复

土壤物理修复方法主要包括:客土、翻土、换土、去表土法;淋洗法;热处理法;热解吸技术等。客土、翻土、换土、去表土法主要是用清洁土壤将受污染土壤全部或部分换掉,或在重金属污染土壤上覆盖一层清洁土,降低土壤中的重金属含量。淋洗法是用清洁水或能提高重金属可溶性试剂的溶液淋洗重金属污染土壤,使吸附在土壤颗粒表面的重金属直接溶解出来或形成络合物而溶解出来,并通过一些方法回收重金属使其循环利用的方法。热处理技术适于易挥发重金属污染土壤的治理,如 Hg 污染土壤治理中热处理是一种行之有效的方法^[5]。另外,热解吸技术是采用某种

方式对重金属污染土壤进行加热,当达到一定温度时土壤中的某些重金属将挥发,收集后集中处理,从而达到去除重金属污染的目的。

2.3 化学修复

化学修复就是利用一些改良剂与污染土壤中的重金属发生化学反应,通过改变土壤的 pH 值、Eh 等理化性质,经氧化还原、沉淀、吸附、络合、螯合、抑制和拮抗等作用钝化土壤中的重金属,降低土壤中重金属的活性,达到治理和修复重金属污染的目的。化学方法主要包括溶剂萃取法、化学淋洗、氧化法、还原法、钝化技术、施加改良剂以及电动力学修复等。相关研究见表 1。

2.4 联合修复

黎大荣^[6]研究发现,蚕沙和赤泥的复合处理不但

表 1 重金属复合污染土壤的化学修复研究进展统计

Table 1 Studies on the remediation of heavy metal combined pollution soil

化学材料	污染物	土壤类型	修复效果	文献
海泡石	镉-铅	农田土壤	污染土壤中的 Cd 和 Pb 由活性较高的可提取态向活性低的碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态以及残渣态转变,土壤可溶态 Cd 和 Pb 含量降幅分别达到了 1.4%~72.9%和 11.8%~51.4%	[6]
磷基材料	铅-铜-锌	校园苗圃土壤	含 P 材料重过磷酸钙磷肥和磷灰石矿尾料均可有效地钝化土壤中的 Pb; 含 P 材料对 Cu 和 Zn 的稳定效果依赖于评价方法,其活性与表面吸附或络合有关	[7]
含磷物质	铜-锌-铅-镉	校园苗圃土壤	磷肥和磷矿粉对 Pb 的修复效果较为理想,其次是 Cd,对于 Cu 和 Zn 的修复效果一般	[8]
复合钝化剂	铅-镉-砷	铅锌尾矿库周边	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ 对 Cd、Pb 修复效果较好,对有效态 Cd 和 Pb 钝化率分别为 39%和 62%,Fe ₂ (SO ₄) ₃ 对 As 钝化效果最好,有效态 As 钝化率为 75%。Ca(H ₂ PO ₄) ₂ 和 Fe ₂ (SO ₄) ₃ 复配能同时修复 Cd、Pb、As 复合污染土壤,分步加入 Ca(H ₂ PO ₄) ₂ 和 Fe ₂ (SO ₄) ₃ 的条件下,有效态 Cd、Pb、As 的钝化率分别为 47%、64%和 51%	[9]
生物炭	铜-铅-镉	林地	400 °C生物炭(BC400)和 700 °C生物炭(BC700)均可以使土壤重金属形态钝化,施加量越大,效果越明显	[10]
生物质炭	镉-铜-铅-锌	水稻土	5%细粒径(0.25 mm)稻草炭的施用能显著提高土壤的 pH 值和有效磷含量,降低土壤中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的 DTPA 有效态含量。Cd、Cu 和 Zn 有效态含量随着细粒径(0.25 mm)稻草炭施用量的增加而显著降低;Cd、Cu、Pb 和 Zn 有效态含量均随着粗粒径(1 mm)竹炭施用量的增加而显著降低	[11]
水稻秸秆生物炭	镉-铅	—	与未加生物炭处理相比,添加生物炭后高浓度 Cd 污染土壤中弱酸提取态 Cd 含量极显著降低,可氧化态 Cd 含量增加,而残渣态 Cd 含量变化不显著,表明添加生物炭可以促进弱酸提取态 Cd 向可氧化态 Cd 转化。Pb、Cd 复合污染土壤中 Pb-Cd 交互作用极显著,添加生物炭减弱了交互作用对弱酸提取态 Pb 的影响	[12]
改良剂	铜-镉	铜冶炼厂周边	石灰、磷灰石和木炭能显著提高污染土壤溶液 pH 值,降低土壤溶液 Cu、Cd 含量。铁粉和猪粪处理在第一年内,显著提高污染土壤溶液 pH 值,降低了土壤溶液 Cu、Cd 含量,第二年污染土壤溶液 pH 值和 Cu、Cd 含量与对照相比,均没有显著差异	[13]
改良剂	铜-镉	水稻田	以黑麦草的生物量和 Cu、Cd 富集量作为评价指标,6 种改良剂修复 Cu、Cd 复合污染土壤效果依次为:石灰>磷灰石>木炭>猪粪>凹凸棒石>蒙脱石	[14]
阴极控制液	铜-镉	校园内土壤	低分子有机酸柠檬酸对 Cu ²⁺ 和 Cd ²⁺ 的解吸效果最好,能增强重金属的可迁移性	[15]
皂苷	铜-铅	试验农场	当皂苷质量浓度为 50 g·L ⁻¹ ,pH 值为 5.0、淋洗时间为 240 min、无背景电解质离子共存时,重金属离子通过与皂苷胶团络合,对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗去除效果达到最大	[16]
淋洗剂	镉-铅-锌	玉米和蔬菜田	四种淋洗剂 HCl、FeCl ₃ 、柠檬酸和 EDTA 都能够有效降低土壤中的 Cd 的风险,其中 EDTA 和 HCl 对 Zn 的效果较好,而 EDTA 和 FeCl ₃ 对 Pb 的效果较好。总体来看,EDTA 溶液对 Cd-Pb-Zn 复合污染土壤的淋洗效果最好。	[17]
FS@IDA	镉-铅	—	FS@IDA 是一种磁力固体螯合剂粉,对 Cd、Pb 的去除率分别达到 84.9%和 72.2%。	[18]
皂土	镉-铅	农田土壤	皂土的投加促进了水稻对土壤中 Cd 和 Pb 的吸收,土壤中交换态 Cd 减少了 11.1%~42.5%,Pb 减少了 20.3%~49.3%	[19]
聚合铝盐	铅-镉-铜-锌	城郊土壤	使用聚合氯化铝和聚合硫酸铝修复土壤中的 Pb、Cd、Cu 和 Zn,聚合氯化铝对四种重金属的修复率分别为 88.3%、85.1%、85.4%和 73.7%,聚合硫酸铝对四种重金属的修复率分别为 89.7%、88.7%、83.5%和 72.6%	[20]

注:“—”表示论文中未提及。

能改善农田污染土壤的 pH 值和有机质,还能降低土壤中 TCLP 提取态 Pb 和 Cd 的含量。另外,在酸性铅-镉复合污染土壤中,同时添加碱性材料和有机材料能有效钝化重金属。有机整合剂 EDTA 和生物表面活性剂鼠李糖脂联合对土壤中的 Pb、Cd 具有很好的淋洗效果^[22]。当 EDTA 和鼠李糖脂的配比为 1.5:1 时,Pb、Cd 的淋溶率达到最大,轻度、中度和重度污染土壤中 Pb 的淋溶率分别为 82.97%、87.61%和 91.45%,Cd 分别为 85.45%、89.25%和 93.88%。EDTA 辅助小藜修复 Pb-Cd 复合污染土壤的效果优于修复 Pb 污染土壤的效果^[23]。此外,施加EDDS 和EDTA 能够显著增强苎麻植株各部位铅、镉的含量,有效提升苎麻对农田土壤中重金属的修复效果^[24]。在土壤淋洗过程中,添加 FeCl₃ 能够促进表层土壤中重金属的去除^[25]。FeCl₃+MC 复合处理下的土壤淋洗对 Cd、Zn、Pb 和 Cu 的去除率分别为 28%、53%、41%和 21%。电力修复和植物修复相结合能够有效地去除污染土壤中的 Pb、As 和 Cs,提高它们的生物可利用性^[26]。研究发现,利用筛分和沥滤结合的方法能够去除土壤中的重金属和砷,在不同的土壤颗粒等级下,Pb 和 Cd 的去除率为 75%~87%,Zn 和 Cu 为 61%~77%,Cr 和 As 低于 45%^[27]。土著植物金黄狗尾草、香根草、海州香薷、巨菌草分别与 0.21%石灰联合能够促进对 Cu、Cd 复合污染土壤的修复效果,4 种植物与石灰联合修复潜力为巨菌草>海州香薷>香根草>金黄狗尾草^[28]。此外,含磷材料和牛粪生物炭是理想的土壤 Pb、Zn、Cd 污染修复材料^[29],含磷材料、牛粪生物炭和水稻秸秆生物炭均可促进 Pb、Cd 从不稳定态向稳定状态转化。Wang 等^[30]研究发现,相对于单一淋洗剂去除效果,复合淋洗剂对铅和锌的去除率分别被提高了 31.4%~51.9%和 27.6%~38.5%。骨炭-硫化钠组合制剂能够有效修复镉-锌复合污染土壤,研究发现骨炭-硫化钠使土壤中 TCLP 浸提态 Cd 和 Zn 分别降低了 15.88%~58.82%和 7.91%~73.60%^[31]。磷基及铁基钝化剂对 Pb、Cd、As 复合污染土壤具有较好的修复效果,铁基与磷基钝化剂复配能够同时固定土壤中的 Pb、Cd、As^[32]。当 Fe³⁺与 PO₄³⁻物质的量的比为 7.2:1 时,7 d 后土壤有效态 Pb、Cd、As 去除率分别为 99%、41%、69%。在土壤中同时加入羟磷灰石、沸石、石灰岩和腐植酸能够促进小白菜的生长和对 Pb、Cd、Zn 的富集^[33]。在 Pb 和 Cd 污染的土壤中加入沸石和腐植酸能够减少重金属在玉米叶片中的积累,提高叶绿素含量,进而减少重金属对玉米的损伤^[34]。

3 有机污染物复合污染土壤与修复

从已有的文献来看,在 3 种复合污染土壤中,土壤有机污染物复合污染修复的研究最少。当土壤含水量为田间持水量的 60%时,加入淀粉、葡萄糖和琥珀酸钠均能够促进土壤中 PCBs 的土著微生物降解。当淀粉投加量为 C 1.0 g·kg⁻¹ 土时,土壤中 PCBs 的降解效果较好,而葡萄糖和琥珀酸钠加入量为 C 0.2 g·kg⁻¹ 土时,PCBs 的降解效果明显。土壤 C/N 为 10:1 的处理效果优于 C/N 为 25:1 和 40:1。植物协同作用对 PCBs 复合污染土壤具有很好的修复效果,紫花苜蓿-海州香薷混作、紫花苜蓿-海州香薷-伴矿景天混作种植 120 d 后,土壤中 PCBs 含量比紫花苜蓿单作时分别降低 43.0%和 47.8%^[35]。因此,混作可有效提高植株的生物量,增强植物对土壤中 PCBs 的吸收富集能力。紫花苜蓿和多年生黑麦草对土壤中 PAHs 的去除率分别为 48.4%和 46.8%,对 3 环 PAHs 去除较为彻底,但对 4 环及 4 环以上的 PAHs 去除效果较差^[36]。此外,李政等^[37]通过富集筛选获得一组 PAHs 降解混合菌群和 3 株降解单菌,混合菌群对土壤中总 PAHs 的降解率(54.17%)显著高于单一菌株(28.40%、31.95%、24.64%),降解菌对高相对分子质量 PAHs 的降解表现出了极大优势。因此,利用混合菌群来修复土壤 PAHs 复合污染是一种十分有效的修复方法。熊雪丽等^[38]利用 16 种洗脱剂对两种复合有机氯农药[六六六(HCHs)和滴滴涕(DDTs)、氯丹和灭蚁灵]污染土壤进行超声洗脱修复,发现乙酸乙酯、丙酮和乙醇等高效低毒的有机试剂是有机氯农药污染土壤修复的首选。土壤增效洗脱与光催化联合处理是一种修复氯丹和灭蚁灵污染场地土壤的有效技术,500 W 汞灯照射 Triton X-100 洗脱液,反应 3 h 后氯丹完全降解,灭蚁灵在反应 1 h 后几乎完全降解^[39]。

4 重金属-有机污染物复合污染土壤与修复

4.1 生物修复

生物修复包括植物修复和微生物修复两种。大量研究表明,对于农田和场地土壤重金属-有机污染物复合污染修复,植物修复是一种高效的修复方法,因此植物修复的研究较多,主要研究内容集中于高效富集和超积累植物的选择,以及不同植物的修复效果。刘利伟^[40]研究了 29 种玉米对重金属 Zn、Pb、Cd 和十溴联苯醚复合污染的修复,研究结果表明,中紫糯 818 对复合污染物的综合吸收量最高,尤其对重金属

Cd、Zn 吸收量最高;若用吸收量来评价玉米的修复效果,则华宝八号对复合污染物综合修复的吸收量最佳,甜玉四号对复合污染物的吸收量最低。红薯对 Cd 的富集大于 Pb,而且红薯根际能够强化土壤 PYR 污染的去除,具有修复水稻土复合污染土壤的潜力^[43]。对于镉-苳的修复,李跃鹏^[42]的研究表明氧化节杆菌、耳葡萄球菌和嗜麦芽窄食单胞菌3种菌株可以促进紫花苜蓿对水稻土中镉、苳的吸收及向地上部分的运输作用^[43]。此外,可生物降解的螯合剂 EDDS 能够促进玉米对电子垃圾污染土壤中 Cu、PCBs 和 PBDEs 复合污染的修复^[44]。东南景天是一种锌、镉、铅超积累植物,能将 Cd、Pb、Zn 等重金属吸收到地上部分的植株中,从而减轻土壤重金属污染。王凯^[45]研究发现东南景天能从 Cd-PHE/PYR 复合污染土壤中有效地提取 Cd,但 PHE 和 PYR 对东南景天吸收土壤中高浓度 Cd 具有抑制作用。在 Cd 复合污染土壤中添加 PHE 或者 PYR,能够促进东南景天对 Cd 的吸收,但东南景天并不适合用于 PAHs 的修复^[46]。能源植物蓖麻对土壤 DDTs 具有较大的生物累积因子,是修复重金属-持久性有机污染物(Cd-DDTs)复合污染土壤的新型植物材料^[47]。此外,紫茉莉对高浓度镉和八氯代二苯并呋喃(OCDF)复合污染土壤中的镉具有有效的修复能力^[48]。红三叶草对土壤中菲和苳的去除率分别可达 87.8%~95.4%和 65%~82.5%,同时能够有效富集土壤中的 Cu^[49]。龙葵对污染物具有较强的耐受性、富集能力和去除效果,是最理想的修复植物。刘京^[50]对 BDE209-Cd 复合污染修复的研究表明,不同植物对 BDE209 修复效果依次为龙葵>狼尾草、空心菜,对 Cd 的去除效果龙葵好于狼尾草和空心菜。利用表面活性剂和外源菌能够强化龙葵对 Cd 和 BDE209 复合污染土壤的修复^[51]。此外,杂交狼尾草、高丹草、苏丹草对污灌区农田复合污染土壤中 PAHs 和 As 具有较好的去除效果^[52]。万寿菊(*Tagetes patula*)能够吸收、富集和挥发重金属和苯并(a)苳(B[a]P),低剂量的 B[a]P($\leq 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)能够促进万寿菊的生长^[53]。此外,可食用菌大杯蕈的子实体对 2,4,5-trichlorophenol (TCP)和重金属(Cu、Cd、Cu+Cd)复合污染具有较好的修复效果^[54]。

关于土壤重金属-有机污染物复合污染的微生物修复的研究甚少。在纯培养条件下,恶臭假单胞菌属(*Pseudomonas putida*)3 d 对 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁草胺的降解率可达 90%以上,在 Cd 浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下该菌能够正常生长,对丁草胺的降解率达到 50%以上^[55]。此外,

王婷^[56]用广东省汕头市贵屿镇电子废弃物拆解地的环境样品中筛选出的两株蜡状芽孢杆菌构成了复合菌,研究发现该复合菌对低浓度 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 具有高效、快速、稳定的吸附能力,对低浓度 Cu^{2+} 也有一定的去除效果,同时,该复合菌对 BDE209 有良好的脱溴性能,低浓度重金属的存在会减缓复合菌对 BDE209 的降解速率。

4.2 化学修复

生物表面活性剂鼠李糖脂对环境无毒害,能够通过降低表面张力,增溶污染物,完全生物降解污染物且不产生二次污染。pH 值为 10 的鼠李糖脂溶液对 Pb 和 Cu 达到最大去除率分别为 79.5% 和 35.5%,PAHs 也达到最大去除率 60.3%;而 Zn 在 pH 值为 8 时达到最大去除率 20.5%^[57]。纳米羟基磷灰石、石灰、木炭是修复重金属和氟污染严重的水稻土土壤最为经济、环保和有效的改良剂^[58]。不同改良剂对污灌区 Cd、As 和多环芳烃复合污染土壤的修复研究表明,硫磺、酵素菌菌剂、石灰、钠质膨润土、腐植酸、硅藻土 6 种改良剂对污灌农田土壤中 Cd、As 含量普遍影响不大,但在 CXEM 菌剂作用下,土壤 ΣPAHs 含量降低了 17.8%^[59]。ZEA 类 Fenton 氧化体系对 PCB 和重金属(Cu 和 Pb)复合污染土壤具有较好的修复效果^[60]。同时,该课题组建立了一种以零价铁(ZVI)、乙二胺二琥珀酸(EDDS)和空气(Air)组成的环境友好的新型类 Fenton 体系,实现了有机氯和重金属复合污染土壤修复^[61]。此外,增强的电动修复技术,对苳和 Cu 的最大去除率分别达到了 52% 和 94%^[62]。Hung 等^[63]研究发现一种持续小规模的热系统(CPTS)能够有效去除土壤中 PCP、PCDD/Fs 和汞复合污染。生物质炭(Biochar)因多孔性和巨大比表面积而具有良好的吸附能力,能够有效降低土壤和水体中的重金属和有机污染物的活性^[64]。皂角苷(Saponin),是一种从皂树皮中提取的天然非离子生物表面活性剂,是一种兼嗜性(亲水、亲油)化合物,能与重金属形成络合物的配体而使皂角苷能较好地应用于重金属污染土壤修复。皂角苷能高效洗脱复合污染农田土壤中 PAHs,并有效去除土壤中的重金属离子^[65]。皂角苷增溶洗脱复合污染土壤中菲和苳的效率均可达到 90% 左右;在 Cd-菲复合污染土壤中,皂角苷对 Cd 的洗脱效率高达 87.7%,而对重金属-PAHs 复合污染土壤中 Cd 的洗脱效率为 55.8%,同时对 Cu、Zn 和 Pb 的去除率分别为 58.1%、47.8% 和 22.1%。此外,皂角苷对黑麦草修复 Pb-苳复合污染土壤具有促进作用。

4.3 联合修复

从现有的研究来看,单一的生物、物理、化学等修复手段对复合污染的修复效果并不明显,而复合修复技术的使用一定程度上克服了单一修复手段的缺点,很大程度上提高了复合污染土壤的修复效率、降低了修复成本,对于重金属-有机污染物复合污染联合修复的研究见表 2。

5 研究展望

根据复合污染土壤修复的现有研究进展,笔者提出以下几点研究展望:

(1)发展功能修复材料应用于污染土壤修复。催化剂催化技术、纳米材料与技术已经被广泛应用于土壤修复领域,而土壤修复的环境功能材料的研制及其

表 2 重金属-有机污染物复合污染土壤联合修复研究进展统计
Table 2 Studies on the remediation of heavy metal-organic pollutants combined pollution soil

修复手段 1	修复手段 2	土壤类型	重金属-有机污染物	修复效果	参考文献
外源氨基酸	龙葵	菜地土壤	Cd-PAHs	甘氨酸、谷氨酸和半胱氨酸复合处理能够促进土壤环境中 Cd 和多环芳烃的去除,0.3 mmol·kg ⁻¹ 甘氨酸+0.3 mmol·kg ⁻¹ 谷氨酸+0.3 mmol·kg ⁻¹ 半胱氨酸效果最佳,与对照相比,龙葵地上部 Cd 含量增加了 1.26 倍,土壤中多环芳烃总量的去除率提高了 4.46 倍	[66]
化学添加剂	东南景天	水稻土	重金属-十溴联苯醚	复合污染下,EDTA 对东南景天吸收效果最好。2 mmol·kg ⁻¹ 的 TW80 对东南景天吸收土壤中的 Pb 效果最好;45 d 添加 1 mmol·kg ⁻¹ 的 EDTA 对东南景天吸收土壤中 Zn 效果最好;2 mmol·kg ⁻¹ 的 SDBS 对东南景天吸收土壤中 Cd 效果最好。除 EDTA 外,各化学添加剂均能有效提高土壤 BDE209 的去除效率,45 d 添加 1 mmol·kg ⁻¹ SLS 的处理去除效率最高,去除效率 SLS>SDBS>TW80>TX100>对照>EDTA	[67]
植物	微生物	菜地土壤	Cd-DDT	在 Cd-DDs 复合污染土壤条件下,降解菌 DDT-1 增加了东南景天的根系生物量,东南景天与 DDT-1 联合修复去除了土壤 32.1%~40.3% 的 Cd 和 33.9%~37.6% 的 DDs	[68]
东南景天	DDT 降解菌	农田土壤	Cd-DDT	复合污染土壤添加 DDT-1 降解菌能够促进东南景天的根系生物量,提高 DDs 的去除。东南景天和微生物的复合处理对复合污染土壤中 Cd 和 DDs 分别降低了 32.1%~40.3% 和 33.9%~37.6%。在 18 个月的大田实验中,Cd 和 DDs 分别降低了 31.1% 和 53.6%	[69]
电动学	生物刺激	石油冶炼厂土壤	Pb-TPH	添加 EDTA、Tween 80 和定期更换电解液是复合污染降解的最优条件。在最优条件下,土壤 Pb 和 TPH 30 d 的去除率可以达到 81.7% 和 88.3%。处理后,土壤中 Pb 和 TPH 的浓度符合中国土壤环境质量标准	[70]
食用菌(紫孢平菇)	苏云金芽孢杆菌	农田土壤	Cd-菲	苏云金芽孢杆菌的接种能够促进紫孢平菇的生长(26.68%~43.58%)和 Cd 的富集(14.29%~97.67%),细菌和食用菌的复合处理中,添加 200 mg·kg ⁻¹ 和 500 mg·kg ⁻¹ 的菲,去除率分别可以达到 100% 和 95.7%	[71]
化学强化	植物	水稻土	重金属-十溴联苯醚	种植龙葵和黑麦草土壤中 BDE209 去除率高于未种植植物土壤,黑麦草对土壤 BDE209 去除率高于龙葵。5 种化学添加剂处理下,龙葵、黑麦草对 BDE209 去除率分别在 26.74%~35.41%、37.25%~45.84% 之间,β-环糊精效果最好,分别比各自对照提高 49.7%、32.8%	[72]
苏云金芽孢杆菌	黑麦草	水稻土	BDE209-Cu	黑麦草对 Cu 和 BDE209 的积累,地下部的作用大于地上部。外加菌苏云金芽孢杆菌能够强化黑麦草对 BDE209 污染土壤的修复能力,45 d 对 1 mg·kg ⁻¹ BDE209 污染土壤的去除率可达 48.02%,根际土 BDE209 的去除效果优于非根际土	[73]
微生物	植物	油区土壤	石油-重金属	添加石油降解微生物修复石油污染,60 d Cd 污染土壤添加微生物后的石油降解率从 17.86% 提高到 44.27%,Ni 污染土壤石油降解率从 16.08% 提高到 44.03%。	[74]
植物	微生物	农田土壤	PAHs-Cd-Zn	黑麦草和东南景天间作与 Microbacterium sp. KL5 和 Candida tropicalis C10 的添加对 PAH 具有矿化作用,最大去除率为 96.4%,其中植物对钙的修复率达到了 36.1%,对锌的修复率为 12.7%	[75]
杂交狗尾草	短芽孢杆菌	水稻土	十溴联苯醚-Zn	B.brevis 能强化杂交狼尾草对土壤中 BDE209/Zn 复合污染的修复,接种 B.brevis 后,杂交狼尾草地下部分对土壤中 Zn 的吸收和富集能力显著增强,但植物体内 Zn 的转运能力受到一定抑制。杂交狼尾草-土著微生物联合修复土壤中 BDE209 的贡献率最大,可达 35.82%	[76]
茶皂素	黑麦草	苾-Cd 污染表层土	苾-Cd	添加 40 mg·kg ⁻¹ 的茶皂素可以增加黑麦草的生物量,促进其对 Pyrene 和 Cd 的降解与富集,提高植物中过氧化氢酶和过氧化物酶的活性,增强植物的抗逆性和自我保护机制。	[77]
Tween80	柠檬酸	农田土壤	Cu-Pb-Cd-PCBs	污染土壤重金属 Cu 浓度为 5000 mg·kg ⁻¹ 、Pb 1967 mg·kg ⁻¹ 、Cd 51.0 mg·kg ⁻¹ 及 PCBs 12 mg·kg ⁻¹ 时,Tween80 和柠檬酸复合淋洗剂中各组分浓度为 20 g·L ⁻¹ ,对各污染物洗脱率分别能达到 95.90%、61.71%、63.05% 和 60.10%	[78]
鼠李糖脂	柠檬酸	园土	林丹-Pb-Cd	柠檬酸对林丹有增溶作用,鼠李糖脂对 Cd 有增溶作用。1% 的鼠李糖脂和 0.1 mol·L ⁻¹ 的柠檬酸联合对林丹、Cd 和 Pb 的最大解吸率分别为 85.4%、76.4% 和 28.1%	[79]

应用技术还处于起步阶段, 这些物质在土壤中的分配、反应、行为、归趋及生态毒理等尚缺乏了解。因此, 对于功能修复材料的土壤修复技术的应用条件、长期效果、生态影响和环境风险等都有待进一步研究。

(2)开展多种修复方法耦合的修复技术研究。当前, 单一修复技术是去除复合污染土壤的主要手段, 如何协调复杂环境因素, 开展不同单一修复方法耦合的联合修复技术仍是今后复合污染土壤修复研究的主要方向和热点问题。

(3)开展复合污染土壤的原位修复研究。现有的研究主要以实验室内进行的异位修复为主, 而对于复合污染土壤原位修复的研究少见报道。因此, 在实际环境中复杂土壤条件下, 复合污染土壤修复技术的大规模原位的实际应用, 及修复效果有待进一步探究。

(4)复合污染土壤修复的过程控制。由于土壤环境的复杂性和复合污染土壤的特殊性, 土壤修复过程的监控显得尤为重要, 如何在土壤修复过程中, 反映修复过程中有效的重要因子, 表征这种变化, 利用现有的技术手段建立相应的监控程序和指标, 都将是未来这一领域的研究方向。

(5)复合污染土壤修复机理研究缺乏。当前的研究仅仅停留在不同修复方法的修复效率探索和不同修复技术在复杂的土壤环境中的作用效果, 而关于不同修复技术在修复过程中的修复机理的研究十分缺乏。

(6)复合污染土壤修复的安全研究。物理、化学等修复技术在复合污染土壤修复过程中的修复风险是现实存在的, 充分考虑不同修复手段的环境效应, 进行风险评估, 并将修复过程中可能的风险问题控制在一定的范围之内是未来复合污染土壤修复必须考虑的问题。

(7)开展复合污染土壤的环境容量研究。只有明确土壤污染现状和修复目标, 明确土壤中存在多少浓度的重金属和有机污染物、以什么形式存在的重金属和有机污染物是安全的, 才能更加有效地开展复合污染土壤修复。因此, 加强对土壤某种重金属或有机污染物污染的环境容量与修复阈值的研究十分必要。

(8)建立完善的污染土壤修复技术规范、评价标准和管理政策。针对不同的复合污染土壤类型, 建立完善的适合不同类型污染土壤修复的技术体系, 开发具有自主知识产权的成套设备和技术规范, 建立系统的土壤修复管理体系、评价标准和技术规范。

参考文献:

[1] 杨 勇, 何艳明, 栾景丽, 等. 国际污染场地土壤修复技术综合分析[J].

环境科学与技术, 2012, 35(10):92-98.

YANG Yong, HE Yan-ming, LUAN Jing-li, et al. Comprehensive analysis on soil remediation technologies of international contaminated sites [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(10):92-98.

[2] 吴双桃. 镉污染土壤超富集植物选择和镉-锌复合污染实验研究[D]. 长沙:中南林学院, 2003.

WU Shuang-tao. The choose of hyperaccumulation plants for cadmium pollution soil remediation and cadmium and zinc combined pollution experimental research[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2003.

[3] Tang L, Tang Y T, Zhang G H, et al. Spatial heterogeneity effects of Zn/Cd-contaminated soil on the removal efficiency by the hyperaccumulator *Sedum alfredii*[J]. J Soils Sediments, 2014, 14(5):948-954.

[4] 潘志明. 神汞铅镉复合污染土壤的肾蕨植物修复技术研究[D]. 成都:成都理工大学, 2006.

PAN Zhi-ming. Studies on phytoremediation of *Nephrolepis auriculata* (L.) for arsenic, mercury, lead and cadmium in the multiple contaminated soils[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2006.

[5] Hung P C, Chang S H, Ouyang C C, et al. Simultaneous removal of PCDD/Fs, pentachlorophenol and mercury from contaminated soil [J]. Chemosphere, 2016, 144:50-58.

[6] Sun Y B, Zhao D, Xu Y M, et al. Effects of sepiolite on stabilization remediation of heavy metal-contaminated soil and its ecological evaluation[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2016, 10(1):86-92.

[7] 施 尧. 磷基材料钝化修复重金属 Pb、Cu、Zn 复合污染土壤[D]. 上海:上海交通大学, 2011.

SHI Yao. Phosphorus-induced immobilization of Pb, Cu, and Zn in a multi-metal contaminated soil[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2011.

[8] 魏晓欣. 含磷物质钝化修复重金属复合污染土壤[D]. 西安:西安科技大学, 2011.

WEI Xiao-xin. Phosphate-induced immobilization of heavy metals in multi-metal contaminated soils[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2011.

[9] 吴宝麟. 铅镉砷复合污染土壤钝化修复研究[D]. 长沙:中南大学, 2014.

WU Bao-lin. The immobilization remediation of cadmium (Cd), lead (Pb) and arsenic (As) in contaminated soils[D]. Changsha: Central South University, 2014.

[10] 唐行灿, 陈金林, 张 民. 生物炭对铜、铅、镉复合污染土壤的修复效果[J]. 广东农业科学, 2014(12):67-71.

TANG Xing-can, CHEN Jin-lin, ZHANG Min. Remediation effects of biochar on soil co-contaminated by copper, lead and cadmium [J]. Guangdong Agriculture Science, 2014(12):67-71.

[11] 刘晶晶, 杨 兴, 陆扣萍, 等. 生物质炭对土壤重金属形态转化及其有效性的影响[J]. 环境科学学报, 2015, 35(11):3679-3687.

LIU Jing-jing, YANG Xing, LU Kou-ping, et al. Effect of bamboo and rice straw biochars on the transformation and bioavailability of heavy metals in soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(11):3679-3687.

[12] 高瑞丽, 朱 俊, 汤 帆, 等. 水稻秸秆生物炭对镉、铅复合污染土壤中重金属形态转化的短期影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(1):

- 251-256.
GAO Rui-li, ZHU Jun, TANG Fan, et al. Fractions transformation of Cd, Pb in contaminated soil after short-term application of rice straw biochar[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(1):251-256.
- [13] 崔红标. 不同改良剂修复重金属 Cu/Cd 污染土壤的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2011.
CUI Hong-biao. Study on the remediation of heavy metal Cu and Cd contaminated soil by different ameliorants[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2011.
- [14] 杜志敏. 改良剂对铜镉复合污染土壤的原位修复研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2011.
DU Zhi-min. Field in-situ remediation of Cu-Cd pollution soil by amendments[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2011.
- [15] 方振东. 电动力学修复重金属铜镉复合污染土壤的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014.
FANG Zhen-dong. Research on repair heavy metals complexes of Cu^{2+} and Cd^{2+} contaminated soil by electrokinetic remediation[D]. Anhui: Hefei University of Technology, 2014.
- [16] 邓红侠, 杨亚莉, 李 珍, 等. 不同条件下皂苷对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗修复[J]. *环境科学*, 2015, 36(4):1445-1452.
DENG Hong-xia, YANG Ya-li, LI Zhen, et al. Leaching remediation of copper and lead contaminated soil by saponin under different conditions[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(4):1445-1452.
- [17] Chen C, Chen Y H, Xie T, et al. Removal, redistribution, and potential risks of soil Cd, Pb, and Zn after washing with various extractants[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2015, 22(21):16881-16888.
- [18] Fan L R, Song J Q, Bai W B, et al. Chelating capture and magnetic removal of non-magnetic heavy metal substances from soil[J]. *Sci Rep*, 2016, 6, 21027.
- [19] Sun Y B, Li Y, Xu Y M, et al. In situ stabilization remediation of cadmium (Cd) and lead (Pb) co-contaminated paddy soil using bentonite [J]. *Applied Clay Science*, 2015, 105(106):200-206.
- [20] Yuan Y N, Chai L Y, Yang Z H, et al. Application of polymeric aluminum salts in remediation of soil contaminated by Pb, Cd, Cu, and Zn [J]. *J Cent South Univ*, 2013, 20:1638-1644.
- [21] 黎大荣. 铅镉复合污染土壤的化学钝化修复研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014.
LI Da-rong. The research on immobilization remediation of lead and cadmium contaminated soil[D]. Nanning: Guangxi University, 2014.
- [22] 施秋伶. 有机螯合剂和生物表面活性剂联合淋洗污染土壤中的 Pb、Cd [D]. 重庆: 西南大学, 2015.
SHI Qiu-ling. Leaching characteristics of Pb and Cd in the contaminated soils by organic chelating agents and biosurfactant[D]. Chongqing: Southwest University, 2015.
- [23] 王学锋, 姚远鹰. EDTA 辅助小蓼修复 Pb 及 Pb-Cd 复合污染土壤的研究[C]. 第三届全国农业环境科学学术研讨会论文集, 2009: 379-383.
WANG Xue-feng, YAO Yuan-ying. EDTA assisted phytoremediation of *Chenopodium serotinum* L. for Pb and Pb-Cd contaminated soil[C]. The Third National Agricultural Environmental Science Academic Conference Proceedings, 2009:379-383.
- [24] 刘 金, 殷宪强, 孙慧敏, 等. EDDS 和 EDTA 强化苎麻修复镉铅污染土壤[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(7):1293-1300.
LIU Jin, YIN Xian-qiang, SUN Hui-min, et al. EDTA and EDDS enhanced remediation of Cd and Pb contaminated soil by Ramie (*Boehmeria nivea*) [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(7):1293-1300.
- [25] Guo X F, Wei Z B, Wu Q T, et al. Effect of soil washing with only chelators or combining with ferric chloride on soil heavy metal removal and phytoavailability: Field experiments[J]. *Chemosphere*, 2016, 147: 412-419.
- [26] Mao X Y, Han F X, Shao X H, et al. Electro-kinetic remediation coupled with phytoremediation to remove lead, arsenic and cesium from contaminated paddy soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 125:16-24.
- [27] Liao X Y, Li Y, Yan X L. Removal of heavy metals and arsenic from a co-contaminated soil by sieving combined with washing process [J]. *Journal of Environmental Science*, 2016, 41:202-210.
- [28] 徐 磊, 周 静, 梁家妮, 等. 巨菌草对 Cu、Cd 污染土壤的修复潜力[J]. *生态学报*, 2014, 34(18):5342-5348.
XU Lei, ZHOU Jing, LIANG Jia-ni, et al. The remediation potential of *Pennisetum sp.* on Cu, Cd contaminated soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, 34(18):5342-5348.
- [29] 梁 媛, 李飞跃, 杨 帆, 等. 含磷材料及生物炭对复合重金属污染土壤修复效果与修复机理[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(12): 2377-2383.
LIANG Yuan, LI Fei-yue, YANG Fan, et al. Immobilization and its mechanisms of heavy metal contaminated soils by phosphate-containing amendment and biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(12):2377-2383.
- [30] Wang J M, Jiang J G, Li D, et al. Removal of Pb and Zn from contaminated soil by different washing methods: The influence of reagents and ultrasound[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2015, 22(24):20084-20091.
- [31] 陈才丽, 张 进, 成应向, 等. 骨炭和硫化钠联用修复镉-锌污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(8):4069-4073.
CHEN Cai-li, ZHANG Jin, CHENG Ying-xiang, et al. Remediation of Cd, Zn contaminated soil by bone char and sulfide composites[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(8):4069-4073.
- [32] 吴宝麟, 杨志辉, 柴立元, 等. 磷基及铁基钝化剂对 Pb、Cd、As 复合污染土壤的修复效果及其工艺条件优化[J]. *安全与环境学报*, 2015, 15(5):314-318.
WU Bao-lin, YANG Zhi-hui, CHAI Li-yuan, et al. Effects of the biochar application and water management on the rice growth and Cd accumulation[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2015, 15(5):314-318.
- [33] Li Z W, Liao W M, Zhong Z R. Co-remediation of the lead, cadmium, and zinc contaminated soil using exogenous hydroxyapatite, zeolite, limestone and humic acids[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2015, 24(4A):1425-1433.
- [34] Shi Y, Huang Z B, Liu X J, et al. Environmental materials for remediation of soils contaminated with lead and cadmium using maize (*Zea mays* L.) growth as a bioindicator[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(7):6168-6178.
- [35] 孙向辉, 滕 应, 骆永明, 等. 多氯联苯复合污染农田土壤的植物协同修复效应[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(9):1281-1286.
SUN Xiang-hui, TENG Ying, LUO Yong-ming, et al. Combined phytoremediation effect of several plants in PCBs contaminated farmland soils[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(9):1281-1286.

- [36] 沈源源, 滕应, 骆永明, 等. 几种豆科、禾本科植物对多环芳烃复合污染土壤的修复[J]. 土壤, 2011, 43(2): 253-257.
SHEN Yuan-yuan, TENG Ying, LUO Yong-ming, et al. The remediation of several beans and gramineae on soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbon[J]. Soils, 2011, 43(2): 253-257.
- [37] 李政, 赵朝成, 张云波, 等. 16种EPA-PAHs复合污染土壤的菌群修复[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2002, 36(1): 175-180.
LI Zheng, ZHAO Zhao-cheng, ZHANG Yun-bo, et al. Bioremediation of 16 EPA-PAHs combined contaminated soil with microbial consortium[J]. Journal of China University of Petroleum, 2002, 36(1): 175-180.
- [38] 熊雪丽, 占新华, 周立祥. 不同洗脱剂对有机氯农药污染场地土壤修复效果比较[J]. 环境工程学报, 2012, 6(1): 348-351.
XIONG Xue-li, ZHAN Xin-hua, ZHOU Li-xiang. Effectiveness comparison of different solvents in organochlorine pesticide contaminated soil flushing[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(1): 348-351.
- [39] 徐君君, 郑冠宇, 徐峙晖, 等. 土壤洗脱与光降解技术联合修复氯丹和灭蚁灵污染场地土壤的研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(9): 1715-1721.
XU Jun-jun, ZHENG Guan-yu, XU Zhi-hui, et al. Remediation of chlordane and Mirex-contaminated soil by combined soil washing and photodegradation technique[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(9): 1715-1721.
- [40] 刘利伟. 不同品种玉米对土壤重金属-十溴联苯醚复合污染的修复研究[D]. 广州: 暨南大学, 2011.
LIU Li-wei. Research on the remediation of combined contamination of heavy metals and BDE-209 by different maize cultivars[D]. Guangzhou: Jinan University, 2011.
- [41] 谢素. 红薯对芘、Cd、Pb复合污染土壤修复潜力的研究[D]. 广州: 暨南大学, 2012.
XIE Su. The study of repairing potential of sweet potato to pyrene, Cd, Pb compound polluted soil[D]. Guangzhou: Jinan University, 2012.
- [42] 李跃鹏. 紫花苜蓿对土壤中镉-芘复合污染的修复及机理[D]. 广州: 暨南大学, 2012.
LI Yue-peng. Research on the characteristics and mechanisms of Medicago sativa L. in the phytoremediation of Cd and pyrene co-contaminated soil[D]. Guangzhou: Jinan University, 2012.
- [43] 王效国. 大豆、龙葵单作和间作对镉、芘污染土壤的修复[D]. 陕西: 西北农林科技大学, 2015.
WANG Xiao-guo. Remediation of cadmium and pyrene contaminated soil by monoculture and inter cropping of glycine max and Solanum nigrum[D]. Shaanxi: Northwest A&F University, 2015.
- [44] Wang S R, Wang Y, Lei W R, et al. Simultaneous enhanced removal of Cu, PCBs, and PBDEs by corn from e-waste-contaminated soil using the biodegradable chelant EDDS[J]. Environ Sci Pollut Res, 2015, 22(22): 18203-18210.
- [45] 王凯. 镉-多环芳烃复合污染土壤植物修复的强化作用及机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
WANG Kai. Enhancement and remediation of phytoremediation for Cd and PAHs co-contaminated soils[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [46] Wang K, Zhu Z Q, Huang H G, et al. Interactive effects of Cd and PAHs on contaminants from co-contaminated soil planted with hyperaccumulator plant Sedum alfredii[J]. J Soils Sediments, 2012, 12(4): 556-564.
- [47] 黄化刚. 锡-锌/滴滴涕复合污染土壤植物修复的农艺强化过程及机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
HUANG Hua-gang. Processes and mechanisms of agronomic factors for enhancing phytoremediation of Cd-Zn/DDTs co-contaminated soils[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [48] 张杏丽, 邹威, 周启星. 镉-八氯代二苯并呋喃复合污染土壤中紫茉莉对镉的修复能力[J]. 环境科学, 2015, 36(8): 3045-3053.
ZHANG Xing-li, ZOU Wei, ZHOU Qi-xing. Competence of Cd phytoremediation in Cd-OCDF co-contaminated soil using Mirabilis jalapa L.[J]. Environmental Science, 2015, 36(8): 3045-3053.
- [49] 李小燕. 多环芳烃污染及其与重金属铜复合污染土壤的生物修复研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2010.
LI Xiao-yan. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbon and its combination with Cu[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2010.
- [50] 刘京. 龙葵对土壤中十溴联苯醚-镉复合污染的修复研究[D]. 广州: 暨南大学, 2013.
LIU Jing. Research of remediation of BDE209-CD co-contaminated soil by Solanum nigrum[D]. Guangzhou: Jinan University, 2013.
- [51] 吕俊, 尹华, 叶锦韶, 等. 杂交狼尾草对土壤镉/十溴联苯醚复合污染的生理响应及修复[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(12): 2369-2376.
LÜ Jun, YIN Hua, YE Jin-shao, et al. Physiological responses and phytoremediation effects of Pennisetum americanum on Zn/BDE-209 co-contaminated soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(12): 2369-2376.
- [52] 贾婵, 呼世斌, 张春慧, 等. 苏丹草对镉-芘复合污染土壤的修复作用[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(6): 1139-1145.
JIA Chan, HU Shi-bin, ZHANG Chun-hui, et al. Phytoremediation of cadmium and pyrene co-polluted soil by Sudan grass (Sorghum vulgare L.)[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(6): 1139-1145.
- [53] Sun Y B, Zhou Q X, Xu Y M, et al. Phytoremediation for co-contaminated soils of benzo[a]pyrene (B[a]P) and heavy metals using ornamental plant Tagetes patula[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2): 2075-2082.
- [54] Liu H Y, Guo S S, Jiao K, et al. Bioremediation of soils co-contaminated with heavy metals and 2, 4, 5-trichlorophenol by fruiting body of Clitocybe maxima[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 294: 121-127.
- [55] 王金花. 丁草胺-镉复合污染对土壤微生物的分子生态毒理效应与生物修复研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
WANG Jin-hua. Studies on molecular ecotoxicological effects of combined pollution between butachlor and cadmium on soil microbe and bioremediation[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2007.
- [56] 王婷. 蜡状芽孢杆菌修复重金属及多溴联苯醚复合污染的研究[D]. 广州: 暨南大学, 2007.
WANG Ting. Research on the remediation of combined contamination of heavy metals and polybrominated diphenyl ethers by Bacillus cereus[D]. Guangzhou: Jinan University, 2007.
- [57] 彭立君. 鼠李糖脂修复重金属和多环芳烃(PAHs)复合污染研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2008.
PENG Li-jun. Rhamnolipid for remediation of heavy metals and PAHs

- combined contaminated soil[D]. Changsha: Hunan University, 2008.
- [58] 梁家妮. 土壤重金属 Cu、Cd 和 F 复合污染评价及修复技术探讨[D]. 合肥:安徽农业大学, 2009.
- LIANG Jia-ni. Assessment and remediation technology on the compound pollution soil of Cu, Cd and F[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2009.
- [59] 刘利军, 赵颖, 党晋华, 等. 不同改良剂对污灌区镉砷和多环芳烃复合污染土壤的修复研究[J]. 中国农学通报, 2013, 29(26): 132-136.
- LIU Li-jun, ZHAO Ying, DANG Jin-hua, et al. Remediation of different soil amendments on soil combined pollution with cadmium, arsenic and PAHs in a sewage irrigation area[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2013, 29(26): 132-136.
- [60] 曹梦华. 基于零价铁的复合污染土壤化学修复研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2013.
- CAO Meng-hua. Chemical remediation of co-contaminated soils based on zero-valent iron[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2013.
- [61] 孙倩. 氯酚和重金属污染土壤的类 Fenton 修复研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2013.
- SUN Qian. Research on remediation of chlorophenols heavy metals contaminated soils by Fenton-like system[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2013.
- [62] Cang L, Fan G P, Zhou D M, et al. Enhanced electrokinetic remediation of copper-pyrene co-contaminated soil with different oxidants and pH control[J]. Chemosphere, 2013, 90(8): 2326-2331.
- [63] Hung P C, Chang S H, Ouyang C C, et al. Simultaneous removal of PCDD/Fs, pentachlorophenol and mercury from contaminated soil[J]. Chemosphere, 2016, 144: 50-58.
- [64] 潘丽萍. 生物质炭对镉-阿特拉津复合污染土壤的修复研究[D]. 南宁:广西大学, 2014.
- PAN Li-ping. Study on remediation of cadmium and atrazine combined pollution soil by biochars[D]. Nanning: Guangxi University, 2014.
- [65] 宋赛赛. 皂角苷对重金属-PAHs 复合污染土壤的强化修复作用及机理[D]. 杭州:浙江大学, 2014.
- SONG Sai-sai. The role and mechanism for saponin to remediate co-contaminated soils with heavy metals and PAHs[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [66] 杨传杰, 魏树和, 周启星, 等. 外源氨基酸对龙葵修复 Cd-PAHs 污染土壤的强化作用[J]. 生态学杂志, 2009, 28(9): 1829-1834.
- YANG Chuan-jie, WEI Shu-he, ZHOU Qi-xing, et al. Promotion effects of exogenous amino acids on phytoremediation of Cd-PAHs contaminated soils by using hyperaccumulator plant *Solanum nigrum*[J]. Chinese Journal of Ecology, 2009, 28(9): 1829-1834.
- [67] 邹星. 化学强化东南景天修复土壤重金属-十溴联苯醚复合污染的研究[D]. 广州:暨南大学, 2011.
- ZOU Xing. The research of chemical strengthening *Sedum alfredii* H's remediation on the composite pollution of heavy metals-BDE-209[D]. Guangzhou: Jinan University, 2011.
- [68] 朱治强. Cd-DDT 复合污染土壤的植物与微生物联合修复及机理[D]. 杭州:浙江大学, 2012.
- ZHU Zhi-qiang. Plant-microbe remediation of Cd-DDT co-contaminated soil and its mechanisms[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [69] Zhu Z Q, Yang X E, Wang K, et al. Bioremediation of Cd-DDT co-contaminated soil using the Cd-hyperaccumulator *Sedum alfredii* and DDT-degrading microbes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 235/236: 144-151.
- [70] Dong Z Y, Huang W H, Xing D F, et al. Remediation of soil co-contaminated with petroleum and heavy metals by the integration of electrokinetics and biostimulation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 260: 399-408.
- [71] Jiang J, Liu H Y, Li Q, et al. Combined remediation of Cd-phenanthrene co-contaminated soil by *Pleurotus cornucopiae* and *Bacillus thuringiensis* FQ1 and the antioxidant responses in *Pleurotus cornucopiae*[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 120: 386-393.
- [72] 王文财. 化学强化植物修复土壤重金属-十溴联苯醚复合污染的研究[D]. 广州:暨南大学, 2012.
- WANG Wen-cai. The research of chemical strengthening plant's remediation on the combined pollution of heavy metals-deca-brominated diphenyl ether in soils[D]. Guangzhou: Jinan University, 2012.
- [73] 李丽华. 苏云金芽孢杆菌与黑麦草对 BDE209-Cu 复合污染土壤的修复[D]. 广州:暨南大学, 2012.
- LI Li-hua. Bioremediation of BDE209-Cu co-contaminated soil by *Bacillus thuringiensis* and ryegrass[D]. Guangzhou: Jinan University, 2012.
- [74] 高宪雯. 微生物-植物在石油-重金属复合污染土壤修复中的作用研究[D]. 山东:山东师范大学, 2013.
- GAO Xian-wen. Micro-phyto combined remediation on petroleum-heavy metals contaminated soil[D]. Shandong: Shandong Normal University, 2013.
- [75] Chen F, Tan M, Ma J, et al. Efficient remediation of PAH-metal co-contaminated soil using microbial-plant combination: A greenhouse study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 302: 250-261.
- [76] 吕俊. 杂交狼尾草和短根芽孢杆菌对土壤中十溴联苯醚-锌复合污染的修复[D]. 广州:暨南大学, 2014.
- LÜ Jun. Bioremediation of BDE209-Zn co-contaminated soil by *Penicillium americanum* and *Brevibacillus brevis*[D]. Guangzhou: Jinan University, 2014.
- [77] 王倩. 茶皂素强化黑麦草修复芘-镉污染土壤及污染物形态转化机制[D]. 上海:上海大学, 2015.
- WANG Qian. Tea saponin enhanced *Lolium multiflorum* in the remediation of pyrene-cadmium contaminated soils and morphological transformation mechanism of pollutants[D]. Shanghai: Shanghai University, 2015.
- [78] 孙贝丽. 电子垃圾拆解场地土壤中重金属-多氯联苯的同步洗脱研究[D]. 广州:华南理工大学, 2015.
- SUN Bei-li. Study on simultaneous desorption of heavy metals and PCBs by composite eluents from e-waste dismantling sites soil[D]. Guangzhou: South China University Technology, 2015.
- [79] Wan J Z, Meng D, Long T, et al. Simultaneous removal of lindane, lead and cadmium from soils by rhamnolipids combined with citric acid[J]. Plos One, 2015, 10(6): e0129978.