

镉砷复合污染土壤稳定化修复技术研究与应用

汤小群¹,张恒²,吴颖靖¹,俞新玲¹

(1. 江西省生态环境科学研究与规划院,江西 南昌 330039;

2. 格丰科技材料有限公司,江西 萍乡 337000)

摘要:通过实施江西省某农田土壤中镉、砷污染修复项目,对各修复技术进行比选,并对优选出的稳定化修复技术涉及的钝化药归纳分析。通过小试筛选出合适的药剂种类,中试确定药剂的最佳添加量,再进行工程实施的系统性工艺研究和技术应用。结果表明:该技术在保证修复区增产的前提下实现了污染农田土壤的安全利用,形成了控源-降活-低吸-农产品安全达标生产的修复模式,构建了具有针对性的稳定化-农艺调控的联合修复技术体系,可实现重金属污染农田土壤修复、生态建设、经济效益的有机结合。

关键词: 镉;砷;复合污染;稳定化;修复实践;污染土壤

中图分类号:X53 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2023)01-0064-04

Study and Application of Stabilization Remediation Technology for Cadmium and Arsenic Contaminated Soil

TANG Xiao-qun¹, ZHANG Heng², WU Ying-jing¹, YU Xin-ling¹

(1. Jiangxi Academy of Eco-environmental Sciences and Planning, Nanchang, Jiangxi 330039, China;

2. Gefeng Technology Materials Co. Ltd., Pingxiang, Jiangxi 337000, China)

Abstract: Through the implementation of remediation project of cadmium and arsenic pollution in farmland soil in Jiangxi, the stabilization remediation technologies were compared and selected, and the deactivators involved in the optimized stabilization remediation technology were summarized and analyzed. The appropriate reagents were selected by laboratory-scale test, and the optimal reagent addition amount was determined by pilot test, and then the systematic process research and technical application for engineering implementation were carried out. The results showed that this technology could realize the safe utilization of contaminated farmland soil on the premise of ensuring the production increase in the remediation area, form a remediation model of source control-deactivation-low absorption-safe production of agricultural products, and construct a targeted stabilization-agronomic regulation joint remediation technology system, and achieve the organic combination of heavy metal contaminated farmland soil remediation, ecological construction and economic benefits.

Key words: Cadmium; Arsenic; Combined pollution; Stabilization; Remediation practice; Contaminated soil

《全国土壤污染状况调查公报》(2014年4月17日)指出,全国土壤点位超标率为16.1%,其中耕地土壤点位超标率为19.4%,82.8%的超标点位为Cd、Pb、As等污染。据统计,每年由耕地重金属污染导致约1000多万t粮食受到Cd污染^[1]。为保证粮食安全,对农田土壤Cd进行修复已刻不容缓^[2]。目前,对农田土壤金属污染修复的研究大多处于修复技术、修复药剂等内容的实验规模,

缺少相关的大田修复实践。今以已开展的江西省某金属元素污染农田修复示范项目为例,通过对工程概况、修复工艺选择、药剂筛选、工程实施结果、

收稿日期:2022-01-05;修订日期:2022-11-15

基金项目:江西省重点研发计划基金资助项目(20181BBG78074);江西省重大科技研发专项基金资助项目(20194ABC28010)

作者简介:汤小群(1984—),女,湖北黄梅人,高级工程师,硕士,主要从事土壤环境污染防治等工作。

效果评估等研究,分析总结 Cd、As 复合污染农田土壤规模化安全利用修复技术,以期形成一套易推广、成本低、效果好的农田土壤金属元素复合污染修复技术。

1 工程概况

项目位于江西省芦溪县,土壤类型主要为水稻土。由于芦溪县曾引进过土法冶炼、化工等高污染企业,生产过程中所产生的废渣、废水和废气经过多年的排放、累积,造成下游农田不同程度的污染,导致当地水稻 Cd 和 As 超标。2017年,农业部环境质量监督检验测试中心(天津)等检测机构在许家坊疑似污染农田区域对部分农地地表水、土壤、水稻等采样分析。结果表明,土壤 pH 值为 5.12 ~ 6.56,土壤中 Cd 为 0.26 mg/kg ~ 1.36 mg/kg, As 为 14.30 mg/kg ~ 86.09 mg/kg,判定土壤污染程度为 Cd 轻、中度污染,As 轻度污染。对照《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618—2018)的风险筛选值,土壤 Cd、As 超标率分别为 97.01%、80.60%;区域耕地土壤污染深度在 0 cm ~ 20 cm 范围内,深层土壤 Cd、As 均不超标;糙米 Cd 超标率为 100%,As 超标率为 10.7%。拟修复面积约为 91.01 hm²,工程实施周期为 2019 年 2 月—2020 年 12 月。

1.1 监测点位布设

参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004),在水稻收获期,每 2.25 hm² 采集土壤样品 1 个,网格布点取样,共取 67 个土样,并对 0 cm ~ 20 cm、20 cm ~ 60 cm、60 cm ~ 100 cm 土层分层取样,每层取 15 个土样;水稻每 4 hm² 采集 1 个样品。

1.2 修复目标确定

按照农用地安全利用的原则,以实现农产品(水稻)质量达标为目的,根据土壤污染程度、污染

特点,将其划分为 Cd 轻度污染(81.74 hm²)、Cd 中度污染(9.26 hm²)、As 轻度污染(9.16 hm²) 3 个修复区域,参考《耕地污染治理效果评价准则》(NY/T 3343—2018)开展修复效果评估。根据土壤污染程度,在不降低水稻产量、品质,结合当地种植习惯的前提下,筛选合适的修复技术,实现金属元素污染土壤修复治理与经济效益结合的高效模式。

2 修复工艺选择

2.1 修复技术

金属元素污染农田土壤修复主要可以通过降低土壤金属元素总量、降低土壤金属元素有效态和改变种植制度等途径实现^[3]。对当前几种农田土壤修复技术^[4-9]的适用范围、优点和缺点进行分析(见表 1),各修复技术都存在应用的局限性。

考虑当地经济发展在国内处于中等水平,结合项目修复面积及推广示范作用,拟采用稳定化^[10]联合深耕翻土技术^[11],选育低累积水稻品种^[12]及农艺调控修复技术^[13],通过降低金属元素有效态^[14]、降低耕作层土壤中金属元素总量、降低作物金属元素吸收量^[15]等途径,实现农产品质量安全,达到农田安全利用的目标。项目根据金属元素的污染物类别、污染程度采取分区分类治理:对 Cd 中度污染区 9.26 hm² 采用金属元素稳定化 + 深耕翻土 + 叶面阻隔 + 低累积水稻种植技术;对 Cd 轻度污染区 81.74 hm² 采用金属元素稳定化 + 叶面阻隔 + 低累积水稻种植技术;对 As 轻度污染区 9.16 hm² 采用金属元素稳定化修复技术。根据需求制定合理可行的修复技术路线,见图 1。

2.2 修复药剂筛选

供试钝化剂产品共 4 种,其中 3 种钝化药剂 SAX、PX5、WH7P(主要成分为二氧化硅)为格丰科技材料有限公司生产的森美思系列土壤调理剂,

表 1 重金属污染农田土壤修复技术应用规模和优缺点

Table 1 Application scale, advantages and disadvantages of heavy metal contaminated farmland soil remediation technology

技术名称	适用范围	优点	缺点
客土/换土	重度小面积污染	彻底、稳定去除、修复效果明显、处理迅速	成本高、破坏土壤结构、肥力下降、占用土地、二次污染
固定化	小面积污染	见效快、灵活	高成本、不彻底
稳定化	轻、中度大面积污染	成本低、技术成熟、修复周期短、不影响生产	不彻底、二次污染
土壤淋洗	重度小面积污染	见效快、彻底	成本高、二次污染、破坏土壤结构
电动修复	实验室研究	见效快、灵活	成本高、技术不成熟
植物修复	大面积污染	成本低、环境友好	周期长、见效慢、植物筛选难
微生物修复	重度大面积污染	成本低、环境友好	控制和监测难、微生物遗传稳定性差、修复法效果易受影响
农艺调控	轻、中度大面积污染	成本低、环境友好	见效慢、受当地农户种植习惯影响

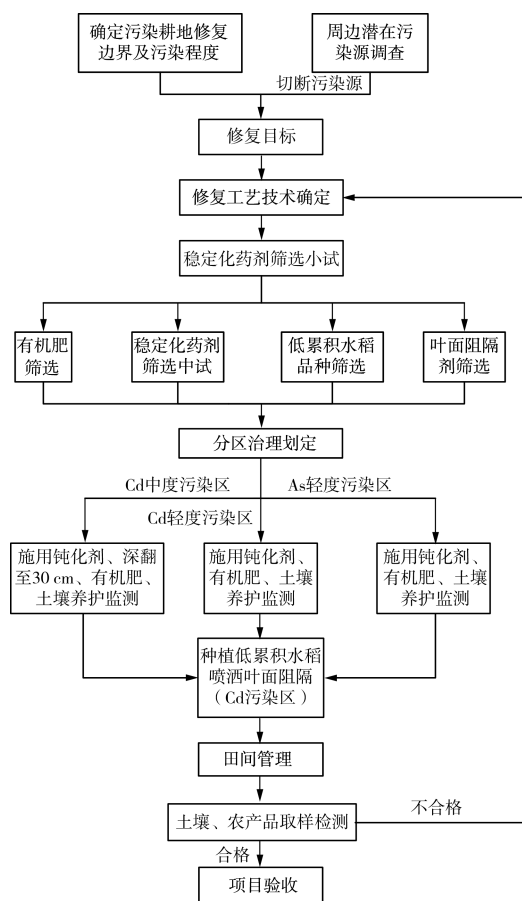


图 1 项目修复技术路线

Fig. 1 Project remediation technical route

TX(含钙、镁、硅、钾和有机质)为江苏天象生物科技有限公司生产的矿物质土壤调理剂。

2.2.1 除 Cd 钝化药剂筛选

土壤的理化性质、污染物种类、污染程度及作物种类等都是筛选钝化药剂的关键因素^[16]。选择常见纳米材料钝化药剂,向污染土壤中加入不同类型钝化药剂,通过检测其对土壤 pH 值、有效态 Cd 及稻米 Cd 含量的影响,筛选出适宜的钝化剂,并确定最佳施用量。

小试:选取 4 种常见纳米材料钝化药剂 SAX、PX5、WH7P、TX 进行盆栽实验,按轻度 0.17%、中度 0.22% 的药土质量分数投加。结果表明,施用钝化剂后,土壤 pH 值升高 5.05%~8.87%,土壤有效态 Cd 降低 31.27%~61.53%,其中 PX5、SAX 钝化效果更好,降 Cd 率分别达到 61.53% 和 53.98%。

中试:在项目区开展小区试验,PX5、SAX 钝化药剂按照 3 000 kg/hm²、6 000 kg/hm²、9 000 kg/hm²

的投加量施用。结果表明,与背景对照组相比,两种钝化剂的糙米降 Cd 率分别达到 83%、64.12%,轻、中度 Cd 污染最佳施用量分别为 6 000 kg/hm²、9 000 kg/hm²。

2.2.2 除 As 钝化药剂筛选

项目区 As 污染面积范围较小且污染程度均为轻度以下,除 As 钝化药剂拟采用《江西省(大气、水、土壤)污染防治先进适用技术指导目录(2018 年修订版)》中的 SAAs(最佳用量为 6 000 kg/hm²)。

2.3 低累积水稻

选择适宜当地大规模种植且对土壤中 Cd 不易吸收的水稻品种,并联合其他修复技术种植达标水稻,从而实现安全利用。由于水稻籽粒对 Cd 的吸收存在基因型差异^[17],并受土壤 Cd 污染程度、当地生产条件及种植习惯等因素的影响^[18],故通过比选当地常规大面积种植品种,并参考湖南省《应急性镉低累积水稻品种指导目录》,拟选用“晶两优华占”杂交稻。

3 工程实施结果分析

3.1 土壤 pH 值

在采取“低镉品种种植+深翻+土壤调理剂+叶面阻隔剂+有机肥”的修复技术后,与修复前相比,第一年(2019 年)土壤 pH 值达到最高(升高 25.05%),第二年(2020 年)略有回落(升高 15.43%),差异均达显著水平($P < 0.05$)。表明该修复技术对土壤 pH 值的影响显著,且具有一定的持久性,在第二年不追加施用钝化剂的情况下,仍然显著提高了土壤 pH 值。

3.2 土壤有效态 Cd 含量

土壤有效态 Cd 含量是影响水稻吸收 Cd 的重要因素,工程实施考察了采取治理修复措施后对土壤有效态 Cd 含量的影响。修复后的两年内,土壤有效态 Cd 含量均有所下降,与修复前相比,平均降幅分别为 17.28% 和 6.96%,无显著差异。从钝化效果看,修复后第一年有效态 Cd 的降低效果较好。

3.3 稻米中 Cd、As 含量

在采取治理修复措施后,两年内糙米中 Cd 含量均能够降低,与修复前相比,平均降幅分别为 78.63% 和 83.72%,差异显著($P < 0.05$)。从糙米除 Cd 效果看,修复后第二年虽未再增施钝化剂,但稻米 Cd 含量进一步下降,表明该治理修复技术的稻米除 Cd 效果具有一定的持久性。

修复后第一年,糙米 As 值为 0.025 mg/kg ~ 0.30 mg/kg,98.84% 的稻谷 As 值低于《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017)中糙米 As 的限值(0.2 mg/kg)。修复后第二年,糙米 As 值为 0.045 mg/kg ~ 0.200 mg/kg,100% 稻谷 As 值低于 0.2 mg/kg,实现了安全生产。

3.4 修复效果评估

由第三方检测单位对修复后及对照区的样品进行取样检测,对耕地投入品钝化药剂和有机肥金属元素含量进行单因子指数分析,对水稻糙米金属元素进行单因子指数分析并计算达标率,对水稻进行测产。结果表明,耕地投入品中主要包括 PX5、SAX3、SAAs 钝化剂和有机肥,钝化剂和有机肥的 Cd、As 等元素均符合标准,无二次污染;对水稻糙米进行取样检测,修复后第一年水稻糙米中金属元素 Cd 超标率由 100% 下降至 8.14%,As 超标率由 10.7% 下降至 1.16%,总超标率为 9.3%,达到既定目标;修复后第二年水稻糙米中 Cd 超标率为 16.13%,As 超标率为 0,总超标率为 16.13%,未达到既定目标;修复后两年内,第一年和第二年水稻糙米分别增产了 5.32% 和 11.3%,达到既定目标。

3.5 经济效益

选择“边生产边修复”模式符合当地农民种植模式,通过机械化规模化降低成本。土壤原位钝化修复材料在实际应用中成本差异较大,而新型纳米材料相对钙镁磷肥、生石灰、沸石粉、赤泥等价格更高。根据工程实际资金投入估算,该模式总投入成本 236 550 元/hm²,产投比约为 0.30,远高于天然钝化材料。考虑到工程实施阶段所使用的新型纳米材料尚处于未全面推广阶段,价格偏高。且受 2019 年洪水影响不得不重新实施工程措施,故总体投入较高。按目前市场价格估算,预计正常情况下,同类工程修复成本可控制在 45 000 元/hm² 以内,产投比可达到 1.58。

4 结语

将稳定化和深耕技术应用于 Cd、As 复合污染土壤分类治理,该组合技术优势为:①稳定化药剂可以有效降低土壤金属元素有效性,联合深耕翻土技术可有效降低耕作层土壤中金属元素总量,选育低累积水稻的植物修复技术及农艺调控技术可最终实现水稻的安全生产;②稳定化技术和农艺调控成本较低,操作简单,具有很好的经济性;③稳定化

修复材料来自自然界的原生物质,具有较好的环境安全性;④对当季作物修复效果较好,后续为稳定修复效果还须进一步追加钝化剂;⑤不影响农田的正常耕作和种植,可实现稻谷连续增产,且施用方式简单,当地农户接受程度高,易于推广;⑥在修复实践中,不同的修复材料成本差异较大,建议从降镉效果、材料成本、环境友好程度等多角度进行比选。

[参考文献]

- [1] 余凤. 江西稻米重金属镉污染和农药残留抽样检测结果分析及防控对策[D]. 南昌:江西农业大学,2017.
- [2] 刘顺翔,吴昊,胡钧铭,等. 农田重金属土壤健康钝化技术研究及应用趋势[J]. 农学学报,2020,10(3):6-11.
- [3] 杨洁,瞿攀,王金生,等. 土壤中重金属的生物有效性分析方法及其影响因素综述[J]. 环境污染与防治,2017,39(2):217-223.
- [4] 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.
- [5] 张情亚,刘永林,李康军,等. 钝化修复技术在农用地重金属污染治理中的工程应用进展[J]. 安徽化工,2020,46(4):9-12.
- [6] 刘建磊,沈礼来,丁佳锋,等. 微生物联合修复土壤重金属机理研究进展[J]. 安徽农学通报,2019,25(22):29-32.
- [7] 姚卫康,蔡宗平,孙水裕,等. 重金属污染土壤的强化电动修复技术研究进展[J]. 环境污染与防治,2019,41(8):979-983.
- [8] 马妍,刘向辉,徐东耀,等. 重金属污染土壤化学淋洗技术的文献计量学分析[J]. 环境工程技术学报,2017,7(1):88-95.
- [9] 王小玲,刘腾云,幸学俊,等. 水稻对土壤重金属元素富集差异及农艺调控措施研究进展[J]. 江西科学,2016,34(3):311-315.
- [10] 王烁. 我国农田土壤重金属污染修复技术、问题及对策的探讨[J]. 环境与发展,2019,31(1):57-58.
- [11] 刘恒博,雍毅,刘政,等. 几种安全利用措施对成都平原镉污染农田风险管控效果比较[J]. 环境工程,2021,39(6):167-172.
- [12] 王萍,罗沐欣键,刘静,等. 不同水平 Cd 胁迫下低累积 Cd 水稻品种筛选[J]. 中国稻米,2021,27(1):75-79.
- [13] 周静,崔红标,梁家妮,等. 重金属污染土壤修复技术的选择和面临的问题——以江铜贵冶九牛岗土壤修复示范工程项目为例[J]. 土壤,2015,47(2):283-288.
- [14] 杨庆波,鲍广灵,张宁,等. 硅肥对农田镉轻度污染水稻修复效果的研究[J]. 环境监测管理与技术,2021,33(1):54-56.
- [15] 陈德. 生物质炭对土壤重金属有效性和作物吸收影响的整合分析及田间试验[D]. 南京:南京农业大学,2016.
- [16] 罗唯叶,朱靖宜,陈涛,等. 生物炭修复与改良矿区重金属污染土壤的研究进展[J]. 环境监测管理与技术,2021,33(4):8-12.
- [17] 杨春刚,廖西元,章秀福,等. 不同基因型水稻籽粒对镉积累的差异[J]. 中国水稻科学,2006(6):660-662.
- [18] 张卫星,毛雪飞,刘仲齐,等. 我国稻米分类控镉思路及生产控制技术研究[J]. 农产品质量与安全,2018(1):8-11.