

镉锌复合污染土壤修复技术研究

李运录^{1*}, 刘应平^{2*}, 龙和鹏^{3#}, 杨帮银³, 戚杰³

¹中国石油化工股份有限公司西南油气分公司采气一厂, 四川 德阳

²四川省地质调查院, 稀有稀土战略资源评价与利用四川省重点实验室, 四川 成都

³四川省地矿局四〇四地质队, 四川 西昌

收稿日期: 2022年7月2日; 录用日期: 2022年8月1日; 发布日期: 2022年8月9日

摘要

重金属元素进入土壤造成土壤污染, 具有隐蔽性和难治理性, 且影响了粮食安全生产, 也是对整个生态系统安全的严重威胁。为此就需要开展土地资源风险管控, 采用多种措施实现中轻度污染农田安全利用, 保障农产品安全。本文针对XX区主要成弱碱性的Cd、Zn污染土壤, 采用添加土壤调理剂降低重金属元素的生物活性、继而降低重金属元素在种植物中的积累, 实现土地安全利用。结果表明, 在试验大盆中添加调理剂6周左右, 土壤中Cd的生物有效态含量趋于稳定; 在大田试验中调理剂可使土壤中Cd的生物有效态含量降低10%~28%, 稻米中Cd含量降低0.03 μg/g, 符合食品卫生标准。合理添加土壤调理剂可以实现研究区污染土地安全利用。

关键词

镉, 锌, 土壤, 复合污染, 调理剂

Study on Remediation Technology of Cd-Zn Combined Contaminated Soil

Yunlu Li^{1*}, Yingping Liu^{2*}, Hepeng Long^{3#}, Bangyin Yang³, Jie Qi³

¹No. 1 Gas Production Plant of Southwest Oil and Gas Branch, SINOPEC, Deyang Sichuan

²Evaluation and Utilization of Strategic Rare Metals and Rare Earth Resource Key Laboratory, Sichuan Province Sichuan Geological Survey, Chengdu Sichuan

³Sichuan Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources 404 Geological Team, Xichang Sichuan

Received: Jul. 2nd, 2022; accepted: Aug. 1st, 2022; published: Aug. 9th, 2022

*共一作者。

#通讯作者。

文章引用: 李运录, 刘应平, 龙和鹏, 杨帮银, 戚杰. 镉锌复合污染土壤修复技术研究[J]. 环境保护前沿, 2022, 12(4): 711-720. DOI: 10.12677/aep.2022.124089

Abstract

Heavy metal elements entering the soil cause soil pollution, which is hidden and difficult to control, and affect the food security production, is also a serious threat to the security of the entire ecosystem. Therefore, it is necessary to carry out risk management and control of land resources, adopt various measures to realize the safe utilization of moderately and lightly polluted farmland, and ensure the safety of agricultural products. Aiming at the weakly alkaline Cd and Zn polluted soil in XX District, this paper adopts adding soil conditioner to reduce the biological activity of heavy metals, and then reduce the accumulation of heavy metals in species of plants, so as to realize the safe use of land. The results showed that the bioavailable content of Cd in soil tended to be stable after adding conditioner in the test basin for about 6 weeks; in the field experiment, the conditioner can reduce the bioavailable content of Cd in soil by 10%~28%, and the content of Cd in Rice by 0.03 $\mu\text{G/g}$, meeting the food hygiene standard. Reasonable addition of soil conditioner can realize the safe use of polluted land in the study area.

Keywords

Cadmium, Zinc, Soil, Combined Pollution, Conditioner

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

常见的重金属元素有镉(Cd)、汞(Hg)、银(Ag)、铜(Cu)、金(Au)、铁(Fe)、铅(Pb)等。土壤是人类生存和活动的重要载体,但伴随着人类活动的加剧(尤其是工业的发展),土壤中的重金属污染越来越严重[1][2]。土壤环境中的重金属元素通过生态链的转移和食物链的传递富集到人体内,给人类健康带来极大危害[3][4][5]。

本次研究区位于安宁河流域,成土母质为现在河床沉积物和黄红冲积物,土壤类型主要为砂土、沙壤土夹黄土。前期工作在其上游发现铜、铅、锌、铝、镍、钴、锡、铂、金等有色金属矿和煤矿数处,还有铌、钽、锆、镓、稀土和铀矿等;土地质量地球化学调查时发现面积数十平方公里以镉锌为主复合异常(污染)带,土壤中 Cd 含量在 0.6~1.98 $\mu\text{g/g}$, Zn 含量 123~248 $\mu\text{g/g}$ 。研制调理剂主要由易于获取、环境友好、施用后不会对土壤输入毒副作用的钙剂膨润土、生物质炭(以秸秆为主要原料)等[6][7][8][9][10]添加少许微量元素肥料组成。

2. 材料与方法

2.1. 试验材料

供实验研究的土壤为研究区现场采集的农田土壤,为水稻土,其主要特性和重金属元素含量详见表 1。土壤样品采集后,经现场混匀,剔除石砾等杂质,自然风干,搓揉解团成自然粒度,过五目(孔径 4 mm)筛分后备用。

研究添加的材料:钙剂膨润土、七水硫酸锌、活性炭(100 目、200 目)、生石灰、纳米铁粉。

Table 1. Test soil characteristics
表 1. 供试土壤特征

样品号	pH	CaO	TFe ₂ O ₃	有机碳	Cd	Pb	Se	Ti	Zn	有效镉	有效铅	有效硒	有效锌
	无量纲		%						mg/kg				
T01	7.81	4.35	4.13	2.12	1.58	33.11	0.110	3603	165.1	0.951	12.6	0.008	18.2
T02	7.70	4.42	4.24	2.09	1.98	35.32	0.110	3690	186.3	0.759	10.0	0.007	16.2

2.2. 试验方法

2.2.1. 实验室柱试

采用内径为 20 cm 的 pvc 管切割而成, 柱高 25 cm, 用封堵头封堵底部, 做成盆状。在柱底部填充 4~5 cm 的石英砂, 石英砂上部放置一张滤纸, 然后充填试验土壤并压实, 尽量使土柱的容重接近田间容重(1.25 g/cm³), 单柱填充土壤约 7.2~7.5 kg, 土壤顶部再覆盖约 1 cm 厚的石英砂。柱试土壤采用 T0-1 号土壤, 充填土壤是分别加入相应的调理剂并混匀, 调理剂添加情况详见表 2。柱 3、柱 6 为预设空白对比。

Table 2. Conditioner additions
表 2. 调理剂添加情况

土壤 T01	钙剂膨润土	七水硫酸锌	活性炭(100 目)	活性炭(200 目)	纳米铁粉
柱 1	-	-	-	-	-
柱 2	-	-	-	-	-
柱 3			空白对比		
柱 4	-	-		-	-
柱 5	-	-		-	-
柱 6			空白对比		

试验开始后, 使用 pH 为 7 的中性水进行喷洒淋滤, 喷淋量为 300~1000 ml/次, 喷洒强度约为 10~30 mm/次(降雨量), 3~5 天喷洒一次, 模拟自然状况。分别在 15 天、30 天、45 天、60 天分别取样分析测试。

2.2.2. 盆试验证

盆试在成都中医药大学药植园内进行。在塑料盆(内径 32 cm, 高 30 cm)内先装入 5 cm 厚的纯石英砂, 然后称取 48 kg 供试土壤(每个配方重复 3 次, 并有 1 个空白作为对照), 分别按配比加入钙剂膨润土、七水硫酸锌、活性炭(100/200 目)、纳米铁粉(详见表 3)与土壤混匀, 装置到塑料盆中。盆 3、盆 6 为预设空白对比。装入处理完成后, 将盆置于场内自然平衡 60 天, 首次向盆内加入 pH 为 7 的中性水至饱和(盆地有少量水渗出), 然后隔 3~5 日喷水至饱和, 每 10 天采取土壤样品, 风干过筛, 以备分析测试。

2.2.3. 田间试验

在研究区选择一块长 35 米, 宽 30 米的稻田, 分成 10 × 8 米的小块, 地块间用塑料布 + 土壤隔开, 防止显著串水等情况。共分为 12 个小区, 分别加入 4 种调理剂(表 4), 1 个空白对照。调理剂是在柱试和盆试观测的基础上, 按物料质量配比, 充分混合制粒而成。

Table 3. The addition of pot test conditioners**表 3.** 盆试调理剂添加情况

土壤 T01	钙剂膨润土	七水硫酸锌	活性炭(100 目)	活性炭(200 目)	纳米铁粉
盆 1	-	-	-		-
盆 2	-	-	-		
盆 3			空白对比		
盆 4	-	-		-	-
盆 5	-	-		-	
盆 6			空白对比		

Table 4. Conditioner additions in field trials**表 4.** 田间试验调理剂添加情况

	T1	T2	T3	T4
田块 1	-	-	-	-
田块 2	-	-	-	-
田块 3			空白对比	

2.3. 分析方法

2.3.1. 土壤 pH 值测定

称取 10.0 g 土壤样品置于 50 ml 的高型烧杯中, 加入 25 ml 水, 用磁力搅拌器剧烈搅拌 2 min, 静置 30 min, 使用 pH 计测定。

2.3.2. 土壤中重金属总量测量

土壤样品用 4:1 (V/V) 王水-HClO₄ 消化后, 用电感耦合等离子光谱发生仪测定 Zn、Cd 含量。

2.3.3. 土壤中 Zn、Cd 的有效态测定

采用中性盐单级提取法, 其中 Zn 采用 0.01 mol/L 的 CaCl₂ 提取, Cd 采用 0.1 mol/L 的 CaCl₂ 提取, 土液比为 1:10, 180 r/min 震荡 12 h, 4600 r/min 离心 5 min, 上清液过滤待测。

3. 结果与讨论

3.1. 实验室柱试

3.1.1. 土壤 pH 变化

柱试喷淋观测 60 天后土壤 pH 变化如图 1 所示, 柱 1、柱 2 在 30 天观测时土壤 pH 值出现小幅波动, 其余较为平稳, 且受观测时间变化的影响不大。

总的来说, 观测柱中土壤 pH 值在 7.7~7.8 之间, 对比柱(柱 3、柱 6)土壤 pH 值稳定在 7.8 附近。表明土壤调理剂的加入未对土壤 pH 值造成影响。

3.1.2. 土壤中重金属元素 Zn、Cd 有效态含量变化

对比柱(柱 3、柱 6)土壤中有效态 Zn 含量随观测时间有小幅增加(图 2), 增幅为 0.3~0.4 μg/g; 与对比柱(柱 3、柱 6)相比, 添加调理剂后土壤中有效态 Zn 含量显著增加, 其中柱 1 和柱 2 的效果类似, 土壤中有效态 Zn 的含量随观测时间增加明显降低, 到第 60 天降幅约为 0.7 μg/g; 柱 4 和柱 5 土壤中有效态 Zn 含量在最初时观测值约为 19 μg/g, 在第 30 天观测值约为 18 μg/g, 之后进入稳定期。

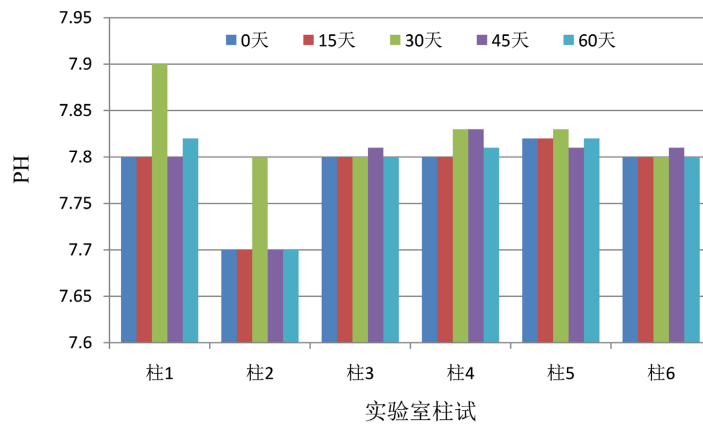


Figure 1. Changes in soil pH over time

图 1. 土壤 pH 值随时间的变化情况

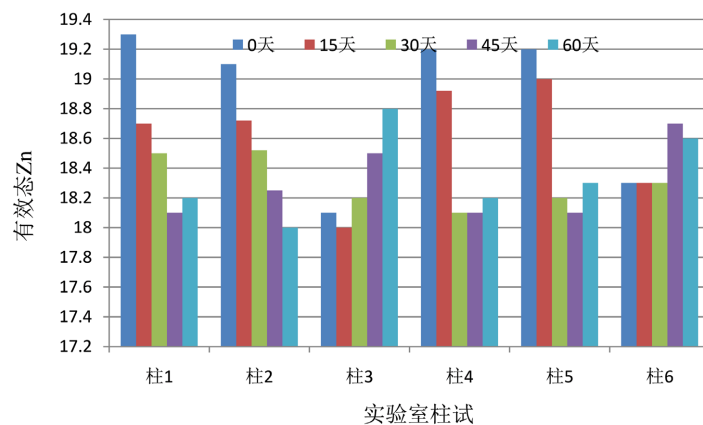


Figure 2. The variation of available Zn in soil with time

图 2. 土壤中有效态 Zn 随时间的变化情况

图 3 为试验观测柱土壤中有有效态 Cd 的含量随观测时间的变化情况。

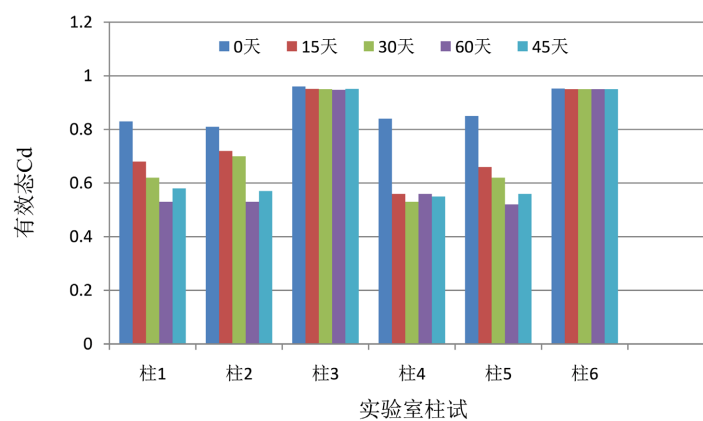


Figure 3. The variation of available Cd in soil with time

图 3. 土壤中有效态 Cd 随时间的变化情况

对比柱(柱 3 和柱 6)显示土壤中有有效态 Cd 较稳定, 不会随观测时间而显示出显著的波动; 柱 1 和柱 2 土壤中有有效态 Cd 含量随观测时间的变化趋势相似, 随着观测时间的延长, 土壤中有有效态 Cd 的含量持续降

低, 到了第 60 天观测值约为初始值的 65%, 即 Cd 的活性降低了 30% 以上; 柱 4 和柱 5 的情况类似, 加入调理剂后土壤中 Cd 的活性显著降低, 在第 15 天观测值较初始值降低了约 $0.22 \mu\text{g/g}$, 之后进入缓慢降低区域或平稳区域。总的来说, 加入调理剂后土壤中重金属元素 Cd 的活性显著降低, 降低率均大于 30%。

3.2. 大棚盆试

3.2.1. 土壤 pH 变化

盆试观测时间为 60 天, 每 10 天采取 1 次样品分析测试。盆试土壤 pH 变化如图 4 所示, 观测盆与对比盆土壤 pH 值趋势基本一致, 表明添加土壤调理剂不会对土壤 pH 值产生影响。

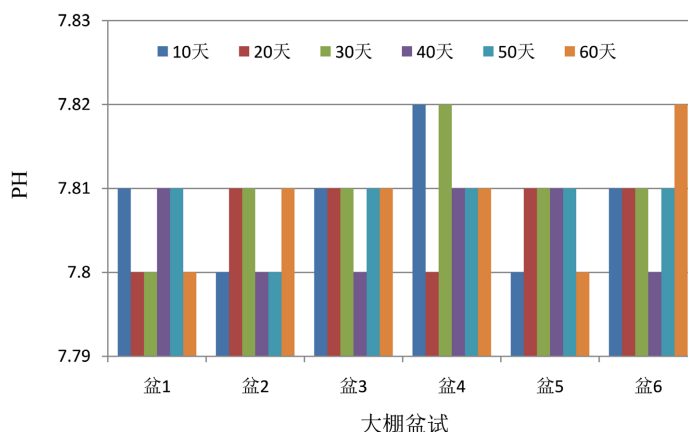


Figure 4. Soil pH changes over time

图 4. 土壤 pH 值随时间变化情况

3.2.2. 土壤中重金属元素 Zn、Cd 有效态含量变化

盆试土壤中有有效态 Zn 含量随观测时间的变化情况详见图 5。

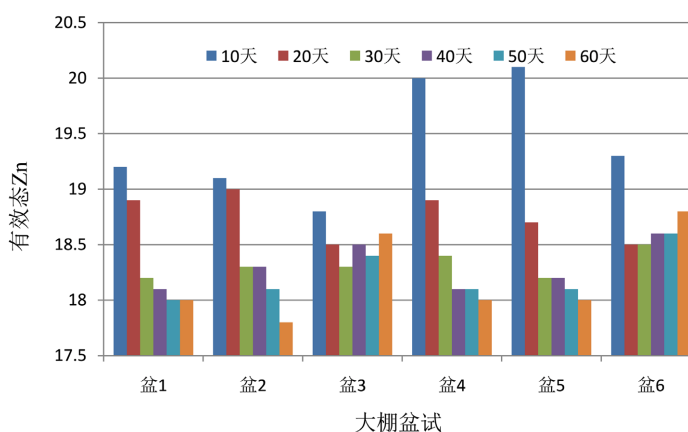


Figure 5. The variation of available Zn in soil with time

图 5. 土壤中有有效态 Zn 随时间的变化情况

对比盆(盆 3、盆 6)土壤中有有效态 Zn 的含量随观测时间的波动变化较小, 基本是在检测波动范围内。盆 1 和盆 2 土壤有效态 Zn 在第 30 日采取的样品中含量基本达到稳定, 之后(即 40 日、50 日、60 日)有缓慢持续下降, 降幅在 $0.1\sim 0.2 \mu\text{g/g}$; 盆 4 和盆 5 土壤中有有效态 Zn 在前 30 个观测日中有较大幅度下降, 每个观测间隔的降幅 $0.5\sim 1 \mu\text{g/g}$, 之后进入平稳期, 观测间隔降幅在 $0.1\sim 0.2 \mu\text{g/g}$ 。

盆试土壤中有效态 Cd 含量随观测时间的变化情况详见图 6。背景盆(盆 3 和盆 6)显示土壤中有效态 Cd 的含量较稳定, 基本不会随观测时间的改变而改变; 盆 1 和盆 2 土壤中有效态 Cd 含量随观测时间的变化趋势相似, 加入调理剂后第 10 日样品中有效态 Cd 含量显著降低, 降幅约为 $0.2 \mu\text{g/g}$, 之后进入持续稳定降低期, 观测间隔期内土壤中有效态 Cd 的降低幅度约为 $0.05 \mu\text{g/g}$ 左右; 盆 4 和盆 5 的情况类似, 在加入调理剂后 10 日左右土壤中有效态 Cd 约降低了 $0.35 \mu\text{g/g}$, 降幅达 35%, 之后基本为持续降低期, 但降幅显著降低了, 观测间隔期降低约 $0.02 \mu\text{g/g}$ 。

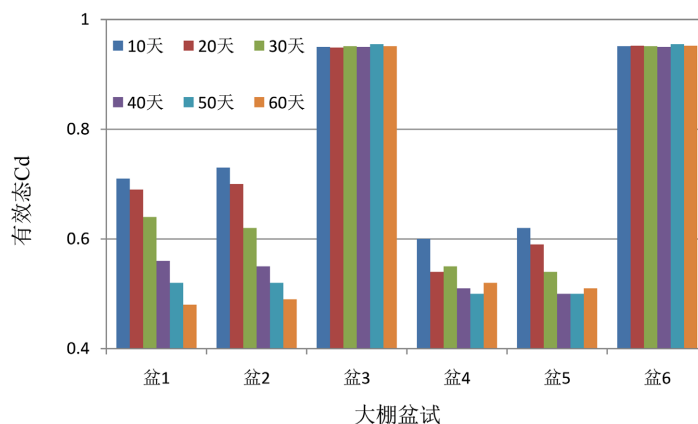


Figure 6. The variation of available Cd in soil with time
图 6. 土壤中有效态 Cd 随时间的变化情况

总之, 柱试和盆试观测 60 天, 添加土壤调理剂后, 土壤酸碱度(pH 值)不会发生显著变化, 土壤中有效态 Zn、有效态 Cd 含量随观测时间延长而降低, 一般在加入调理剂后 30 日左右达到平衡或缓慢持续降低, 有效态 Cd 的降幅大于 35%, 尤其是细粒生物质炭(4 号和 5 号调理剂)对有效态 Cd 的降低和稳定效果更佳。

3.3. 田间验证

3.3.1. 土壤 pH 变化

图 7 为试验田土壤 pH 值实测结果, 其中 T0-1、T0-2 为未施用土壤调理剂的背景田块中多点采集的组合土壤样品, 其余样品为分别施用 4 中调理剂种植一季水稻收割后采集的土壤样品。

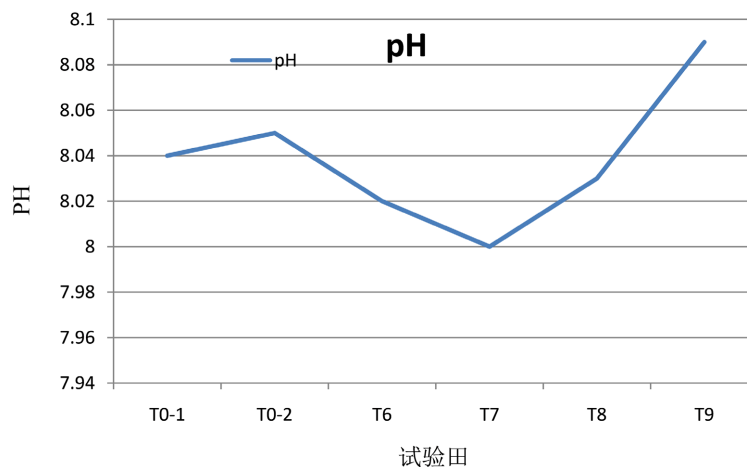


Figure 7. Measured pH in soil
图 7. 土壤中实测 pH 值情况

土壤 pH 值在 8~8.09 之间, 显示土壤调理剂未对土壤酸碱性产生影响。

3.3.2. 土壤中重金属元素 Zn、Cd 有效态含量变化

加入调理剂后的田块土壤中有有效态 Cd 的含量显著低于对比(T0-1 和 T0-2) (图 8), 降幅在 20%左右, 绝对降低量在 0.16~0.19 $\mu\text{g/g}$ 。

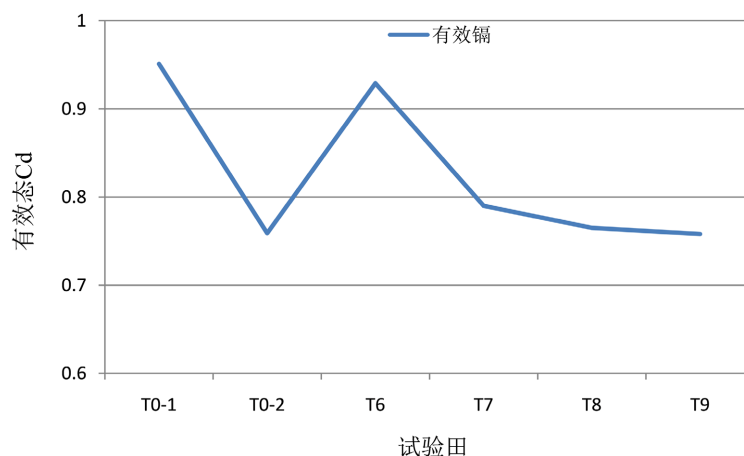


Figure 8. The measured available Cd in soil

图 8. 土壤中实测有效态 Cd 情况

图 9 位试验田土壤中有有效态 Zn 的含量变化情况, 加入调理剂的田块土壤中有有效态 Zn 含量显著低于对比田块, 普遍低 2~5 $\mu\text{g/g}$, 显示调理剂的施用能够显著抑制重金属元素 Zn 的活性。

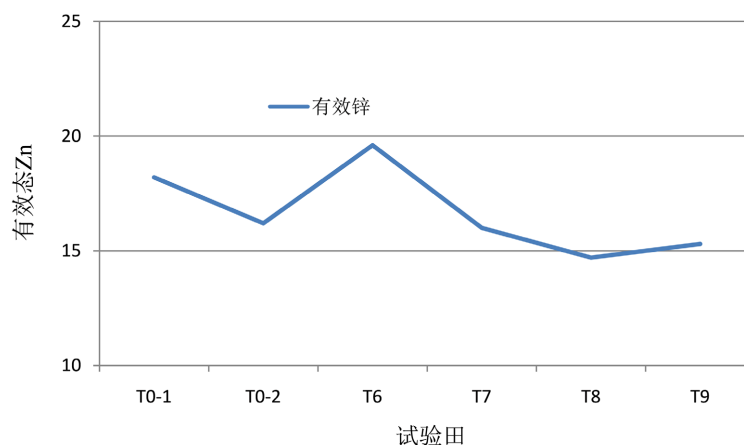


Figure 9. The measured available Zn in soil

图 9. 土壤中实测有效态 Zn 情况

3.3.3. 稻米中 Zn、Cd 含量

试验田生产的稻米中 Cd 含量见图 10 (Cd 限量值 0.2 mg/kg , Zn 无限量标准(GB2762-2017)), 可见试验田所生产的稻米中重金属元素镉(Cd)在 0.03 $\mu\text{g/g}$ 以下, 远低于食品安全国家标准食品中污染物限量值(GB2762-2017)的相关要求, 施用调理剂的田块所生产的稻米中镉含量更低, 在 0.01 $\mu\text{g/g}$ 左右。

试验田生产的稻米中 Zn 含量见图 11, 绝对含量在 16~19 $\mu\text{g/g}$ 之间, 且含量波动规律性不强, 即与调理剂使用与否无显著相关性。

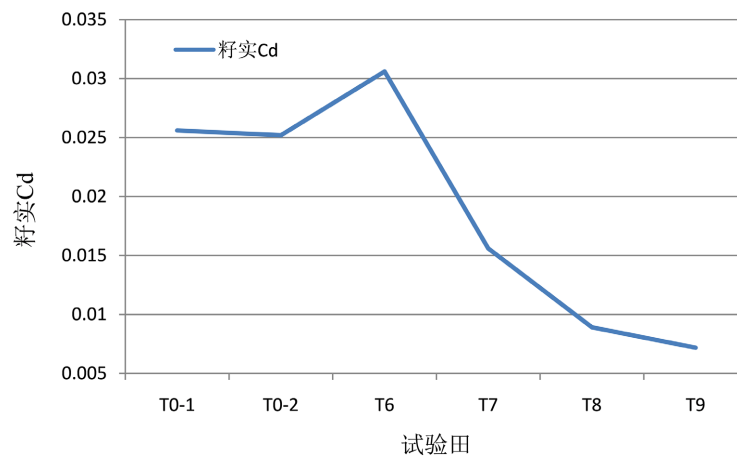


Figure 10. The measured Cd content in rice seeds

图 10. 稻谷籽实中实测 Cd 的含量

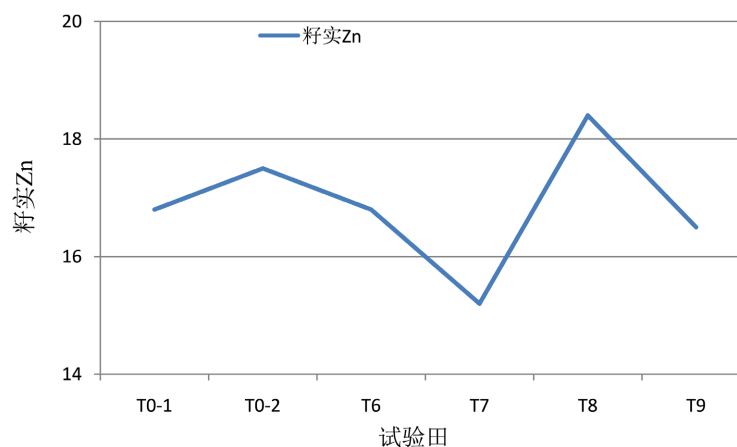


Figure 11. Measured Zn content in rice seeds

图 11. 稻谷籽实中实测 Zn 的含量

4. 结论

1) 本次研究所研制的 4 种土壤调理剂对土壤酸碱度不产生影响, 对土壤中重金属元素 Cd、Zn 的生物活性(即有效态)均有一定的影响, 能有效降低有效态的含量, 即达到原位固化效果。

2) 研究对比的四个调理剂均能在 30 天左右使土壤中重金属元素 Cd、Zn 的生物有效态含量达到平衡, 有效态降幅在 30% 以上, 且持续有效; 4、5 号调理剂固化重金属 Cd 的效果更佳。

3) 大田试验表明 4 重调理剂对降低土壤中 Cd、Zn 的生物有效态含量有显著效果(降幅在 20% 左右), 且能显著抑制重金属元素镉在稻米籽实中的积累, Zn 在稻米籽实中的积累无显著影响。

4) 研究区土壤中 Cd 含量达 $1.59 \mu\text{g/g}$, 有效态 Cd 含量达 $0.95 \mu\text{g/g}$, 远大于土壤环境质量标准 (GB15618-2018) 中农田土壤限量标准值 ($0.8 \mu\text{g/g}$, $\text{pH} > 7.5$), 应该进行严格管控或修复治理后才能使用。但本次研究试验田中生产的稻米中 Cd 含量低于 $0.03 \mu\text{g/g}$, 远低于国家食品标准中的限量值 ($0.2 \mu\text{g/g}$), 在施用调理剂后生产的稻米中 Cd 含量在 $0.01 \mu\text{g/g}$ 。

基金项目

安宁河流域土壤重金属污染源辨识及修复方法研究(20ZDYF0120)。

参考文献

- [1] 刘应平, 喻成燕. 成都平原土壤中 Cd 的空间分布与第四纪单元响应分析[J]. 中国地质, 2012, 39(3): 804-810.
- [2] 刘应平, 阚泽忠, 金立新, 李忠惠. 土壤—大宗农产品中 Cd 的分配及其环境意义[J]. 现代地质, 2009, 23(2): 372-377.
- [3] 刘应平, 何政伟, 阚泽忠, 金立新, 李忠惠. 土地质量地球化学分等定级方法技术探讨[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2010, 37(3): 308-314.
- [4] 崔冬霞, 刘应平, 曾宜君, 许伟. 蔬菜中 Cd 的积累与土壤环境的相关性分析[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2012, 34(6): 133-137.
- [5] 葛芳芳, 王学锋, 付卫静, 等. 我国农耕土壤 Cd 污染与植物修复现状[J]. 环境保护科学, 2017, 43(5): 105-110.
- [6] 杨延彬, 李兴杰, 叶俊文, 奥岩松. 不同物料对 Cu、Zn、Hg、Cd 污染土壤修复效应[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2017, 35(6): 86-91.
- [7] 高园园, 周启星. 纳米零价铁在污染土壤修复中的应用与展望[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 418-425.
- [8] 王豪吉, 江滔, 苏淑敏, 等. 水稻秸秆用于修复 Cr(VI)污染土壤的研究[J]. 环境影响评价, 2017, 39(3): 79-83.
- [9] 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.
- [10] 田雪, 李军娟, 高育慧, 周文君. 不同组分与配比钝化剂对 Pb、Cd 污染土壤修复时效性研究[J]. 现代园艺, 2019(11): 35-36.