

DOI:10.13718/j.cnki.xsxb.2017.11.020

重庆市菜地土壤镉污染的
原位表层淋洗-深层固化修复研究^①

易廷辉¹, 李燕燕², 代 勇², 杨志敏²

1. 重庆市农业生态与资源保护站, 重庆 401121; 2. 西南大学 资源环境学院, 重庆 400716

摘要: 采用田间原位试验, 研究了表层淋洗-深层固化技术对重庆市菜地土壤与蔬菜镉污染的修复效果. 结果表明, 酒石酸淋洗-硫化钠固化组合对蔬菜降 Cd 率为 48.50%, 对表层土壤中 Cd 的削减率为 31.69%, 对深层土壤中 Cd 的固化率为 20.16%. 而 EDTA 淋洗降低了蔬菜产量, 不宜推荐. 本技术在不影响正常生产活动的同时, 降低了蔬菜中的重金属质量分数, 既能保证蔬菜的安全性, 又能够尽量减少菜农经济损失, 是一种适合于轻中度土壤重金属污染的修复技术.

关键词: 菜地土壤; 镉; 淋洗; 固化

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5471(2017)11-0124-06

农用地土壤重金属原位固定化作为一种修复技术, 因其成本低廉、易于实施, 对于重金属污染土壤, 特别是对于污染程度较低, 面积较广的污染土壤来讲是一种有效、可行且耗资低的方法^[1-4,6-10,13-16,18]. 但简单的原位固化修复方法只是将重金属固化在了表层土壤中, 表层土壤中的重金属容易与大气接触, 加上降雨等自然活动, 容易与其它物质发生一系列的变化, 生物有效性升高易被蔬菜吸收. 因此, 本研究在调查基础上^[5,11-12,17], 根据目前重庆市蔬菜基地污染程度较低的特点, 采用表层淋洗-深层固化的联合修复技术对菜地土壤进行原位修复. 表层淋洗-深层固化的联合修复能在不影响正常生产活动前提下, 既能保障菜农收入, 又能降低蔬菜重金属质量分数, 不失为适合于轻中度土壤污染的有效修复技术.

1 材料与方法

1.1 供试材料

在重庆市九龙坡区某蔬菜基地, 选择地势较平整、四周开沟排水的地块. 供试土壤为紫色土, pH 值为 6.40, Cd 质量分数为 0.40 mg/kg, 超过国家标准.

供试蔬菜为小白菜(*Brassica pekinensis* (Lour.) Rupr.), 种子购自武汉旺旺种苗公司.

修复剂为化学纯的 EDTA、酒石酸、硫化钠、石灰、腐植酸(表 1).

表 1 蔬菜基地重金属修复剂

	EDTA	酒石酸	硫化钠	石灰	腐植酸
分子式	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	C ₄ H ₆ O ₆	Na ₂ S	CaO	—
分子量	292.25	150.09	78.04	56.08	—
作用	淋洗剂	淋洗剂	固化剂	固化剂	固化剂

① 收稿日期: 2017-01-16

基金项目: 重庆市科技攻关重点项目(CSTC2011AC101); 重庆市农业委员会 2013 年行业技术支撑项目(2013001227).

作者简介: 易廷辉(1970-), 男, 高级农艺师, 本科, 主要从事农业环境监测、资源保护和生态建设研究.

通信作者: 杨志敏, 副教授, 硕士研究生导师.

1.2 试验方法

采用随机区组设计, 试验小区长 3 m、宽 2 m, 四周开沟 0.3 m. 水、酒石酸、EDTA 等 3 种淋洗剂统一用量为 25 t/hm², 硫化钠、石灰、腐植酸固化剂用量分别为 166.67,833.30,333.33 kg/hm²(表 2), 重复 3 次. 每个小区均匀布置 24 个、深 40 cm 的孔, 将固化剂溶解后注入其中. 固化剂陈化 7 d 后, 表层均匀布施淋洗剂溶液, 翻耕混匀. 其余农事活动均按常规进行, 全生育期 60 d.

表 2 试验处理设计

处理	淋洗剂	固化剂	固化剂用量(kg/hm ²)
CK	无	无	0
T1	水	硫化钠	166.67
T2	水	石灰	833.30
T3	水	腐植酸	333.33
T4	EDTA	硫化钠	166.67
T5	EDTA	石灰	833.30
T6	EDTA	腐植酸	333.33
T7	酒石酸	硫化钠	166.67
T8	酒石酸	石灰	833.30
T9	酒石酸	腐植酸	333.33

1.4 样品采集与测试

蔬菜生长 60 d 后, 分小区收获计产后, 采集相关样品测定其 Cd 质量分数. 同时, 种植前后分层采集 (0~20),(20~40),(40~60) cm 土壤样品, 测定土壤中 Cd 质量分数. 所有样品 Cd 采用王水-HClO₄ 消煮, AAS 测定.

2 结果与分析

2.1 淋洗-固化修复对蔬菜产量的影响

试验结果发现(图 1), 蔬菜产量以 T8,T9 最高, 均达到 32.1 t/hm²; 最低为 T6, 仅为 9.2 t/hm². T1, T3 处理与 CK 差异并无统计学意义, T2,T7,T8,T9 处理均明显高于 CK, 而 T4,T5,T6 产量明显低于 CK. 进一步分析发现, 水淋洗组、EDTA 淋洗组、酒石酸淋洗组内变异系数均较小, 但平均产量差异较大, 分别为 30.17,10.67,31.60 t/hm², 说明 EDTA 淋洗将导致蔬菜大幅减产, 可能是因为 EDTA 能与很多土壤正常组分如 Al,Cu,Fe,Mg 等阳离子发生螯合作用, 造成营养元素失效.

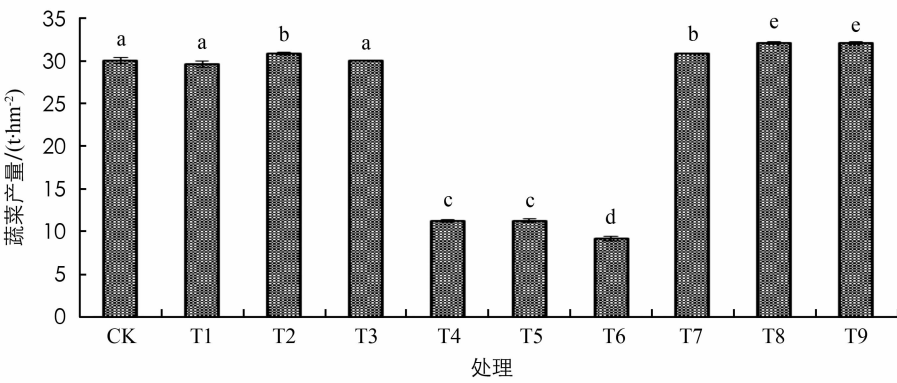


图 1 淋洗-固化对蔬菜产量的影响

2.2 淋洗-固化对蔬菜 Cd 质量分数的影响

2.2.1 蔬菜 Cd 质量分数分析

试验发现(图 2), 所有处理的蔬菜 Cd 质量分数都低于国家食品限量标准. 蔬菜 Cd 质量分数最高的为 T1, 为 0.14 mg/kg; 最低为 T3, 为 0.06 mg/kg. CK 质量分数为 0.12 mg/kg, 除了 T1,T8 外都低于 CK, 说明表层淋洗-深层固化修复能够降低蔬菜 Cd 质量分数. 进一步分析发现, 水淋洗组中, 硫化钠固定的 T1 蔬菜 Cd 质量分数高于 CK, 而腐殖酸固定的 T3 质量分数最低, 可能是腐植酸更易降低土壤中 Cd 的植

物有效性.

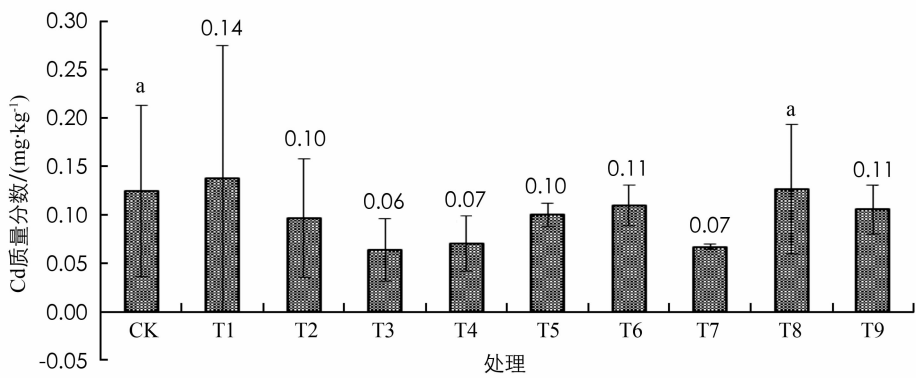


图 2 淋洗-固化对蔬菜 Cd 质量分数的影响

2.2.3 蔬菜降 Cd 率分析

蔬菜降 Cd 率也是衡量淋洗-固化效果的有效指标,其计算公式为:
蔬菜降 Cd 率=(CK 中 Cd 质量分数-处理中 Cd 质量分数)/CK 中 Cd 质量分数×100 %
试验发现(图 3),蔬菜降 Cd 率从大到小依次排序为:T3>T7>T4>T2>T5>T9>T6>T8>T1, T3, T7 降 Cd 率分别为 48.5 %和 46.2 %.结合前面的产量分析,可以认为酒石酸淋洗-硫化钠固化较为合适.

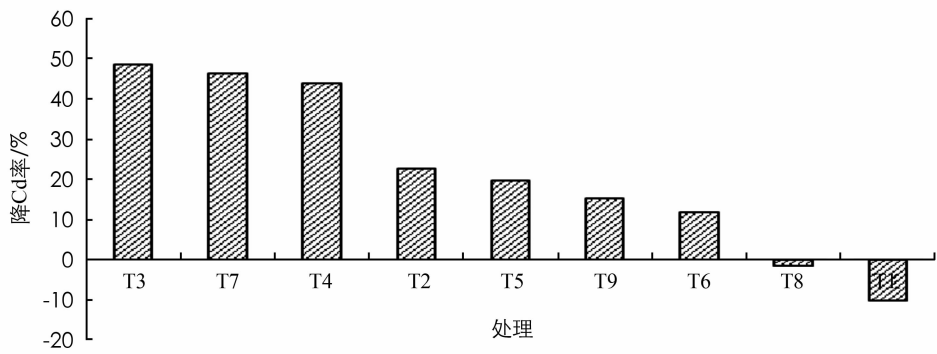


图 3 淋洗-固化对蔬菜降 Cd 率的影响

2.3 淋洗-固化对土壤 Cd 质量分数的影响

从图 4 中可以看出,0~20 cm 表土层中的 Cd 质量分数低于(20~40),(40~60) cm 土层,处理 T4, T5, T6 的 20~40 cm 土层中 Cd 质量分数高于 40~60 cm 深度,其余处理则反之.整体看,淋洗-固化处理能够有效降低 0~20 cm 土层 Cd 的质量分数.

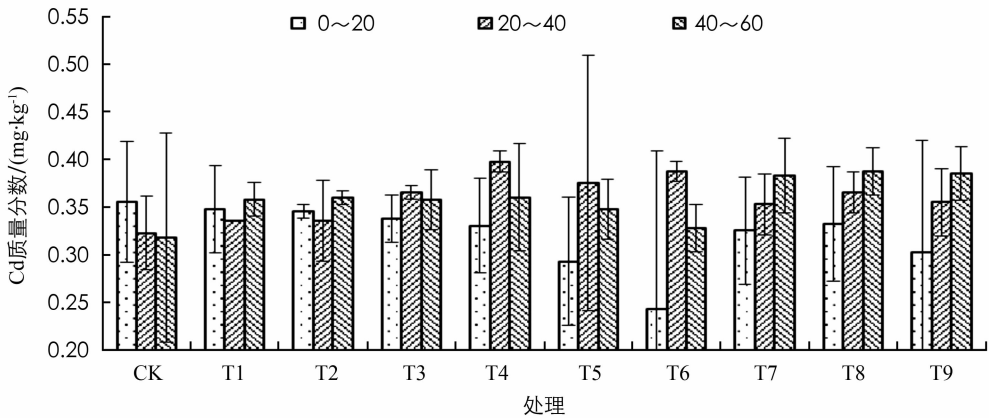


图 4 淋洗-固化对土壤 Cd 质量分数的影响

表层土中 Cd 的变化比例变化很大(图 5), 依次为 $T6 > T5 > T9 > T7 > T4 > T8 > T3 > T2 > T1$, 平均为 14.79%。处理 C6 变化比例最高, 达到 31.69%。20~40 cm 土层中变化比例都为负值, 反映的是土壤中 Cd 质量分数累积, 即累积率。20~40 cm 的平均累积率为 10.08%, 累积率较高的处理为 T4, T5, T6, T8, 依次为 23.26%, 16.28%, 20.16%, 13.18%。

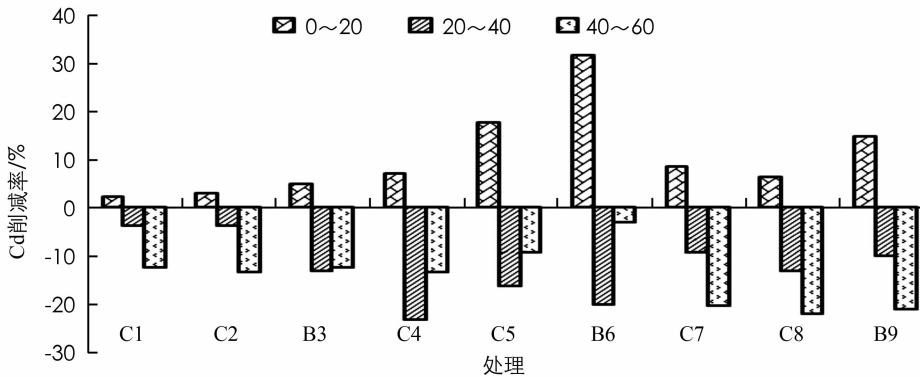


图 5 淋洗-固化对土壤 Cd 变化率的影响

2.4 淋洗-固化对深层土壤 Cd 固化率的影响

固化率是反映土壤 Cd 被固化稳定的指标, 以有效 Cd 减少的比例来表示。 (0~20), (20~40) cm 土层中的有效 Cd 均低于 40~60 cm 土层(图 6)。与 CK 相比(图 7), 除了 T1, T2, T3 的 0~20 cm 土层中变化比例为负值外, 其余都为正值, 说明经过淋洗-固化修复处理, 导致土壤中的有效 Cd 质量分数升高。 0~20 cm 土层中的 Cd 变化比例较低, 说明表层土中的有效 Cd 增加趋势不明显, 而 20~40 cm 土层的有效 Cd 增加趋势明显。 各土层有效 Cd 上升, 可能是因为固化剂通过深孔注入方式, 导致其大部分处于 (20~40), (0~20) cm 土层中也存有少部分。 土壤淋洗后, 部分 Cd 被活化并向下迁移, 在迁移过程中被固化剂固化, 这也是为什么表层土壤有效 Cd 累积较少, 20~40 cm 土层累积较多的缘故。

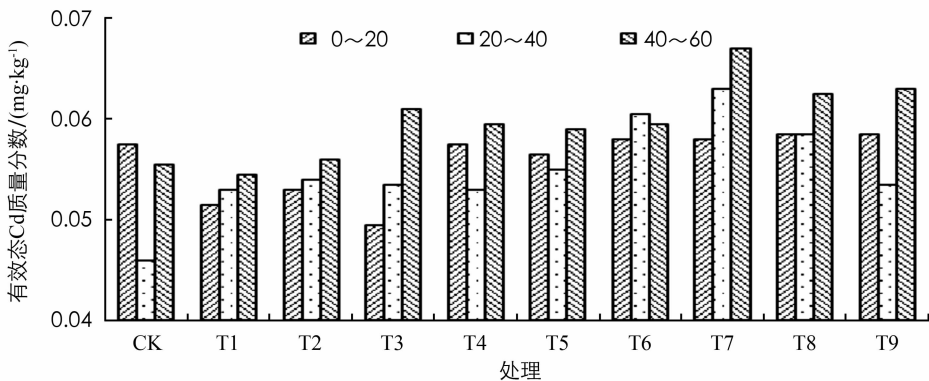


图 6 淋洗-固化对土壤有效 Cd 的影响

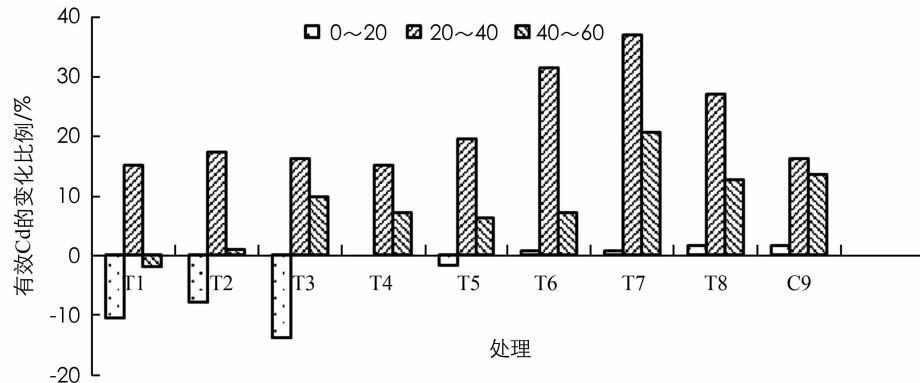


图 7 淋洗-固化对土壤 Cd 固化率的影响

2.5 淋洗—固化修复处理的优选

采用因子序列生成法,筛选修复效果排序(表 3). 选择因子主要为蔬菜产量、蔬菜降 Cd、表层土 Cd 削减率、深层土 Cd 固化率. 其中,蔬菜降 Cd 率、表层土 Cd 削减率等为正向指标,效果越好,赋值越小;深层土 Cd 固化率为负向指标,固化率越高,赋值越大. 最终得出每个处理的因子赋值总值,总值最小的即较优处理. 可以看出,T7 处理的因子赋值总值最小,其处理效果优于其它处理. 即酒石酸淋洗—硫化钠固化为推荐修复处理方式.

表 3 淋洗-固化修复组合条件的优选

	蔬菜产量	蔬菜 Cd 削减率	土壤表层 Cd 削减率	土壤深层 Cd 固化率	分值
T1	6	9	9	8	8.0
T2	3	4	8	8	5.8
T3	5	1	7	4	4.3
T4	7	3	5	1	4.0
T5	7	5	2	3	4.3
T6	9	7	1	2	4.8
T7	3	2	4	7	4.0
T8	1	8	6	4	4.8
T9	1	6	3	6	4.0

3 结 论

表层淋洗—深层固化可以有效地减少表层土壤 Cd 质量分数,进而削减蔬菜中 Cd 质量分数. 从土壤中 Cd 全量和有效量来看,EDTA 淋洗—腐植酸固化组合处理效果较优,其对蔬菜 Cd 削减率为 46.20%. 但考虑到蔬菜产量和蔬菜 Cd 质量分数,采用因子序列生成法进行综合评价,则以酒石酸淋洗—硫化钠固化组合最好,对蔬菜降 Cd 率为 48.5%,对表层土壤中 Cd 的削减率为 31.69%,对深层土壤中 Cd 的固化率为 20.16%.

参考文献:

[1] HONG P K A, LI C, BANERJI S K, et al. Feasibility of Metal Recovery from Soil Using DTPA and its Biostability [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 94(3): 253—272.

[2] SUN B, ZHAO F J, LOMBI E, et al. Leaching of Heavy Metal from Contaminated Soil Using EDTA [J]. Environmental Pollution, 2001, 113(2): 111—120.

[3] WASAY S A, BARRINGTON S, TOKUNAGA S. Organic Acids for the in Situ Remediation of Soil Polluted by Heavy Metals: Soil Flushing in Columns [J]. Water Air and Soil Pollution, 2001, 127(1—4): 301—314.

[4] 陈 宏,陈玉成,杨学春. 石灰对土壤中 Hg、Cd、Pb 的植物可利用性的调控研究 [J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(5): 549—552.

[5] 陈玉成,赵中金,孙彭寿,等. 重庆市土壤—蔬菜系统中重金属的分布特征及其化学调控研究 [J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(1): 44—47.

[6] 丁竹红,胡 忻,尹大强. 螯合剂在重金属污染土壤修复中应用研究进展 [J]. 生态环境学报, 2009, 18(2): 777—782.

[7] 董长勋,李玉姣,刘 腾,等. 淋洗法修复重金属污染土壤的研究进展 [C]//农业部环境保护科研监测所、中国农业生态环境保护协会. 第五届全国农业环境科学学术研讨会论文集, 2013.

[8] 杜志敏,周 静,郝建设,等. 4 种改良剂对土壤—黑麦草系统中镉行为的影响 [J]. 生态环境学报, 2010, 19(11): 2728—2732.

[9] 郭丽莉,李绪谦,吕 峰,等. 固定剂对土壤中 Cr 形态变化及生物可利用性的影响 [J]. 安全与环境学报, 2012, 12(2): 111—115.

[10] 可 欣,李培军,巩宗强,等. 重金属污染土壤修复技术中有关淋洗剂的研究进展 [J]. 生态学杂志, 2004, 23(5): 145—149.

[11] 李其林,赵中金,黄 昀. 重庆市近郊蔬菜基地土壤和蔬菜中重金属的质量现状 [J]. 重庆环境科学, 2000, 22(6):

33—36, 53.

[12] 李其林, 刘光德, 赵中金, 等. 重庆市菜地土壤重金属污染现状与防治对策 [J]. 农业环境与发展, 2004(1): 30—32.

[13] 易龙生, 王文燕, 陶 冶, 等. 有机酸对污染土壤重金属的淋洗效果研究 [J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(4): 701—707.

[14] 邵 乐, 郭晓方, 史学峰, 等. 石灰及其后效对玉米吸收重金属影响的田间实例研究 [J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(10): 1986—1991.

[15] 韦树燕, 黄宇妃, 宋 波. 重金属污染土壤化学固化剂应用研究进展 [J]. 资源节约与环保, 2013(6): 143—144.

[16] 余 志, 黄代宽. 重金属污染土壤修复治理技术概述 [J]. 环保科技, 2013(4): 46—48.

[17] 张大元. 重庆市蔬菜基地土壤环境质量状况及对策措施 [J]. 四川环境, 2010, 29(3): 57—61.

[18] 周井刚, 蔡信德, 王永强, 等. 利用 EDTA 溶液淋洗修复重金属污染土壤 [J]. 广州环境科学, 2009, 24(2): 32—36.

In-Situ Remediation of Cadmium-Contaminated Soil of Vegetable Base by Leaching-immobilization in Chongqing

YI Ting-hui¹, LI Yan-yan², DAI Yong², YANG Zhi-min²

1. Chongqing Station of Agricultural Ecology and Resources Protect, Chongqing 401121, China;
2. School of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China

Abstract: A field experiment has been conducted in-situ investigation of the restoration effect of surface leaching-deep immobilization technology of Chongqing vegetable soil and vegetables of cadmium and lead. The results show that the tartaric acid leaching-sodium sulfide cured by the combination of Cd in vegetable reduction rate was 48.50%, of Cd in the surface soil reduction rate were 31.69%, rate of Cd in the deep soil immobilization 20.16%, respectively. EDTA reduced the leaching yield of vegetables, not recommended. This technology can not only affect the normal production activities, but also reduce the heavy metal content in vegetables, which can not only ensure the safety of vegetables, but also can reduce the economic losses of farmers. It is an effective remediation technology of heavy metal pollution in soil.

Key words: vegetable-base soil; Cadmium; leaching; immobilization

责任编辑 包 颖 崔玉洁