

陕西某铅锌冶炼厂区及周边农田重金属污染土壤的稳定化修复理论与实践

李荣华¹, 沈 锋¹, 李晓龙¹, 张增强^{1,2*}, 王 姣¹

(1.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西 杨凌 712100)

摘 要:对污染土壤进行修复的目的是在保证污染土地再利用的前提下,使受到较为严重污染的土壤中污染物降低或削减到不足以导致较大的生态损害和健康危害。但污染土壤修复措施及修复效果的评价方法的缺乏已成为限制污染土壤工程修复的关键。本文在对潼关县某铅锌冶炼厂区及周边受重金属污染农田的土壤污染现状进行调查的基础上,结合实际工程修复目标,综合考虑土壤类型、土地利用方式、作物种植特点、土壤重金属的淋溶特性和污染生态毒理学评价等因素,提出了重金属污染土壤修复方案的选择依据和不同修复方案修复效果评价方法,最后通过试验研究和工程实践,对污染土壤修复方案的选择和修复效果进行了检验。结果表明,修复方案选择依据及修复效果评价方法在实际污染土壤修复实践中取得了较好的结果。该研究结果可为污染场地治理、农田土壤修复及保障农产品安全提供科学参考。

关键词:土壤污染;重金属;修复;实践;评价

中图分类号:X131.3 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)07-1269-08 doi:10.11654/jaes.2015.07.007

Theoretical Research and Immobilization Practice of Heavy Metal Polluted Soil in a Closed Lead-Zinc Smelter and Surrounding Farmland in Tongguan, Shaanxi

LI Rong-hua¹, SHEN Feng¹, LI Xiao-long¹, ZHANG Zeng-qiang^{1,2*}, WANG Jiao¹

(1.College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2.Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, China)

Abstract: The goal of remediating polluted soil is to ensure safe reuse of the polluted soil by reducing the concentrations of pollutants in soil to the environmental standard limits. However, there is currently lack of evaluation on techniques and their performance of soil remediation, which has limited applications of the soil remediation in China. In this paper, we proposed technique selection standards and efficiency evaluation criteria of soil remediation, based on the related regulations of soil pollution control, the ecological risks of pollutants, and the current situation of soil pollution, and then examined the performance of proposed soil remediation techniques in laboratory and in-situ polluted field in Tongguan. The results showed that both soil remediation techniques and their performance evaluation criteria were practicable. This research could provide some valuable information for restoration of polluted sites, remediation of polluted farmland soils and protection of agricultural product safety.

Keywords: soil pollution; heavy metals; remediation; practice; evaluation

随着工农业生产的发展和人口增加,工业“三废”中重金属的扩散、沉降、累积,以及含重金属农药、磷

肥的大量施用^[1-2],致使土壤重金属污染日趋严重。土壤重金属污染物通常包括生物毒性较强的 Pb、Cr、Cd、Hg、As 以及具有毒性的 Cu、Zn 等,它不仅会对作物产生毒害,使农作物减产、品质降低^[1],还可通过食物链富集,危害人类健康^[2]。目前,中国约有 16.1%的耕地污染超标,其中重金属污染物超标点位约 82.8%,并以 Pb、Cd、Hg 和 As 为主^[3]。为了有效防治土壤重金属污染,2006—2010 年间环境保护部和国土资源部联合进行了全国土地污染调查,随后国务院陆

收稿日期:2015-06-08

基金项目:国家自然科学基金项目(41101288);中央高校基本科研业务专项(2014YB064);西北农林科技大学博士科研启动专项(2013BSJJ120)

作者简介:李荣华(1977—),男,陕西洛南人,博士,副教授,主要从事污染环境修复和固体废弃物资源化利用研究。

E-mail:rh.lee@nwsuaf.edu.cn

* 通信作者:张增强 E-mail:zhangzq58@126.com

续批复发布了《重金属污染综合防治“十二五”规划》、《近期土壤环境保护和综合治理工作安排》(国办发〔2013〕7号)等文件,这表明修复治理重金属污染土壤已正式成为我国国家层面关注的重点。

国家环境保护部2014年11月发布的污染场地修复技术目录(第一批)中推荐了8种土壤重金属污染治理措施,其中原位化学固定/稳定化技术由于修复周期短、成本相对低廉和土体结构影响较小等优点,被建议在实际土壤重金属污染修复实践中应用。目前国外已有污染土壤工程实例报道^[4-5],我国对重金属污染土壤的监测、评价及修复研究较多,但有关污染土壤的工程修复实践仍较为缺乏,对污染土壤修复措施的筛选和评价标准的确立仍不明朗,这也限制了污染土壤工程修复的实施^[6-8]。

为此,笔者以陕西省潼关县某铅锌冶炼厂区及周边农田受重金属污染土壤修复为实例,在污染现状调查的基础上,通过试验对土壤修复方案进行了筛选,并综合考虑了实际工程修复目标、土壤标准法规可调控因素和污染生态毒理学评价等因素,初步提出了重金属污染土壤修复方案的选择依据和不同修复方案修复效果评价方法,最后通过试验研究和工程实践,对污染土壤修复方案的选择和修复效果进行了检验,以期为区域土壤环境治理、农田土壤修复、保证农产品安全提供科学依据。

1 研究区域与材料方法

1.1 研究区域概况

潼关地处秦岭北麓,关中平原东端,居秦、晋、豫

三省交界处,是我国重要的金矿和铅锌矿开采区。20世纪80年代以来,各种大小金矿选冶厂的涌现给当地人们带来经济效益的同时,也使当地的生态环境遭到严重的破坏,土壤重金属积累已经达到了触目惊心的地步,受到学者们的广泛关注^[9-10]。本项目的研究区域位于潼关县西北里村某冶炼厂及周边约10 hm²农田,研究区域地处黄河南岸,紧靠坡塬,厂区占地约2 hm²。土壤以黄绵土为主,土质松散,土层较浅。根据国家《有色金属产业调整和振兴规划》和《渭南市重金属污染综合防治“十二五”规划》,于2012年对该处关停冶炼厂区建筑物进行拆除,进行土地整治和污染评价修复。

1.2 样点布设与样品采集

采样点分布见图1。根据研究区域的土壤地形,采用GPS卫星定位梅花形布设0~20 cm表层土壤采样点18个,0~120 cm土壤剖面16个,每个剖面按20 cm分为6个层次,在各层次典型中心部位自下而上采样,各层取约3 kg混合土样,用四分法缩分后留取约1 kg装入聚乙烯塑料袋中,带回实验室后自然风干磨碎,过100目尼龙土壤筛,混匀备用。

1.3 试验材料

粉煤灰购自陕西某火电厂(pH10.58, Pb 40.8 mg·kg⁻¹, Cd 0.109 mg·kg⁻¹, Hg 0.059 6 mg·kg⁻¹, Cu 27.6 mg·kg⁻¹, Zn 31.8 mg·kg⁻¹, Ni 33.6 mg·kg⁻¹, Cr 50.6 mg·kg⁻¹, As 5.93 mg·kg⁻¹, 粒径小于100目);试剂购自西陇化工股份有限公司,其中Na₂S、CaO、Ca(HPO₄)₂、HOAc和NaOH均为分析纯,HNO₃、HCl、HClO₄和H₂SO₄为优级纯试剂。

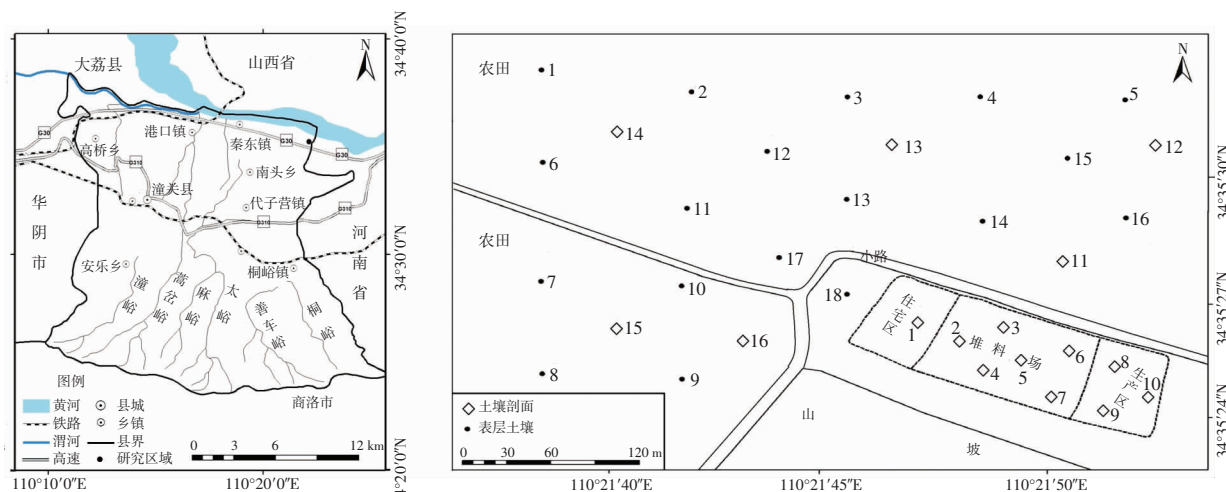


图1 研究区域及采样点布设

Figure 1 Studied area and sampling sites

1.4 污染土壤稳定化方法

本研究结合国内外研究进展和研究区域的土壤重金属污染特点(Hg、Cd 和 Pb 污染为主,个别采样点有轻微 Zn 及 As 污染),考虑稳定剂的运输和当地的工业特点,选择粉煤灰、 Na_2S 、CaO 及 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 为重金属稳定剂,采集了厂区重污染 0~20 cm 表层土壤混合样品 3 个,周边农田轻污染 0~20 cm 表层土壤混合样品 3 个,并按照干质量比施加 0.1%、0.25%、0.5%、1%、2.5%、5%和 10%(分别设置单一和不同组合)的稳定剂,盛于广口玻璃试剂瓶内,期间定期添加去离子水并控制土壤含水率 20%左右,每一处理设置 4 次重复,进行为期一年(2012 年 4 月—2013 年 5 月)的试验,按照《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)进行土壤重金属稳定化效果评价。

1.5 土壤样品的分析测定

1.5.1 重金属总量分析

土壤样品用浓酸 $\text{HNO}_3\text{--HCl--HClO}_4$ 于 Milestone 1 型微波消解仪上消解,Cd、Pb 和 Ni 采用日立 Z-3000 型石墨炉原子吸收分光光度计测定,Cr、Cu 和 Zn 采用日立 Z-3000 型火焰原子吸收分光光度计测定,Hg 和 As 采用 AFS-930 型双道原子荧光光度计测定。为了保证分析结果的准确性,样品测试中采取空白样、平行样和标准物质控制法进行分析质量控制。国家土壤标准样品 GSS-10 的回收率在 96.74%~102.03%之间,GSS-15 的回收率在 99.12%~100.11%之间。用 SPSS 19.0 软件在显著性水平 $\alpha=0.05$ 下进行数据检验,取平均值以 Graphpad Prim 6.0 作图。

1.5.2 重金属淋溶性分析

污染土壤稳定化前后的重金属淋溶性,分别采用《固体废物浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300—2007)、《固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)及《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2009)方法进行,淋出液重金属采用 Thermo Scientifici CAP 6000 series 型等离子体发射光谱仪(ICP)测定。

2 结果与讨论

2.1 研究区域土壤重金属污染状况

研究区域中土壤剖面的主要重金属含量变化见图 2。由图 2 中的土壤剖面重金属含量变化可见,处于铅锌冶炼厂区的第 1~10 剖面土壤在 0~120 cm 范围内,Cd 含量全部超出国家土壤质量三级标准,土壤 Cd 浓度介于 $7.91\sim361.76\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间;第 7~10 剖

面土壤在 0~20 cm 范围内,土壤 Hg 含量全部超出国家土壤质量三级标准,含量在 $6.70\sim35.04\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间;第 3~10 剖面土壤在 0~20 cm 范围内,土壤 Pb 含量全部超出国家土壤质量三级标准,含量在 $130.13\sim7\,621.70\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,且存在 Pb 下渗现象,甚至第 7~9 剖面土壤在 60~80 cm 范围内仍超出国家土壤质量三级标准;而 Zn 仅在堆料场和生产区的 0~20 cm 土壤内超出国家土壤质量三级标准。处于周边农田的第 11~16 土壤剖面,除 Cd 在 0~20 cm 范围内超出土壤三级质量标准值(含量介于 $1.06\sim5.31\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间)外,其余元素含量均未超出土壤三级质量标准限值。第 16 土壤剖面 0~20 cm 土壤 Cd 含量较高,可能是由于该处临近山坡小路附近,在矿物的运输过程中受到抛洒矿物的影响所致。此外,处于铅锌冶炼厂区的 1~10 土壤剖面中,第 9 土壤剖面在 0~20 cm 范围内 As 含量达 $40.73\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,超过土壤三级质量标准值($40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),而其余土壤剖面 As 含量介于 $13.17\sim34.07\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间;剖面土壤 Cu 含量介于 $22.56\sim32.52\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,土壤 Cr 含量介于 $40.07\sim87.10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,土壤 Ni 含量介于 $39.84\sim61.76\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,均未超出土壤三级质量标准值。结果表明,该铅锌冶炼厂区土壤的重金属 Cd、Hg、Zn 和 Pb 污染较为严重,亟需进行修复。

研究区域中农田的 0~20 cm 表层土壤重金属含量状况见表 1。由表 1 可见,研究区域内农田表层土壤所有采样点的 Cd 含量,第 9、10、14、17 和 18 个表层土壤采样点的 Pb 含量,第 14、17 和 18 个表层土壤采样点的 Hg 含量,均全部超出关中土壤背景值和土壤质量一级标准值。说明,该铅锌冶炼厂区周边农田土壤的 Cd 污染较为严重,且部分区域土壤还存在 Hg 和 Pb 污染。

由图 1 中采样点的分布和图 2 土壤剖面重金属分布及表 1 可知,土壤 Cd、Zn、Hg 和 Pb 含量基本呈现出由污染源(废渣堆、堆料场和冶炼区)向周边逐渐递减且在污染源处向下迁移的特点,部分区域土壤还存在 As 超标现象。这一结果也和 Li 等^[13]和 Stefanowicz 等^[14]对不同铅锌冶炼厂的污染现状研究结果相类似。

2.2 污染土壤修复

2.2.1 重金属稳定剂筛选

对于农田污染土壤修复而言,其最终目的是通过各种方法限制重金属在生物体内的富集,尤其是其通过食物链在人体的富集^[15]。为此,在实际修复过程中,

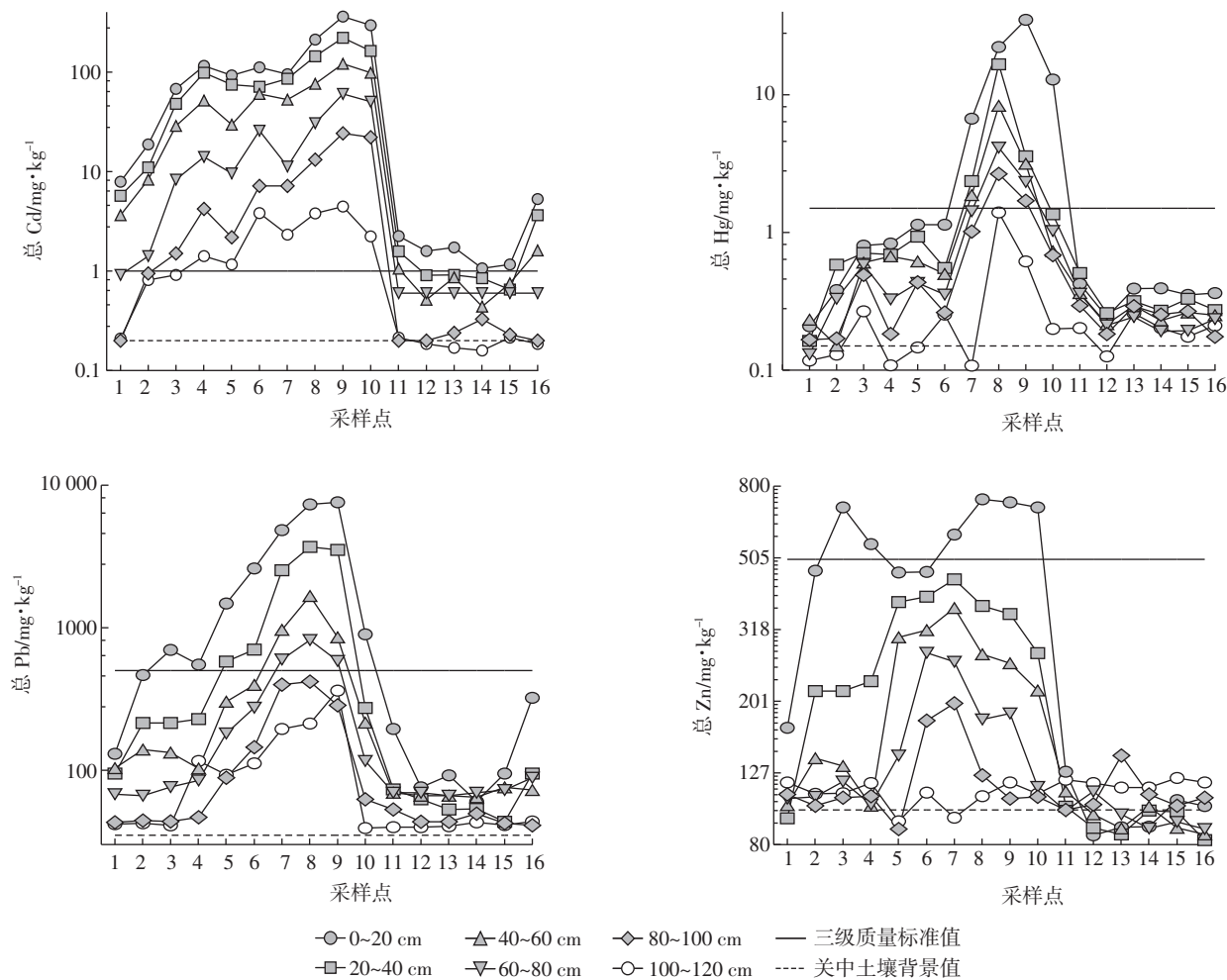


图 2 研究区域中的土壤剖面重金属含量变化

Figure 2 Variation of heavy metal content in soil profile in studied area

表 1 农田表层 0~20 cm 土壤重金属含量

Table 1 Heavy metal content in 0~20 cm layer of farmland soils

重金属	含量范围/mg·kg ⁻¹	中位值/mg·kg ⁻¹	土壤质量一级标准 ^[11] /mg·kg ⁻¹	关中土壤背景值 ^[12] /mg·kg ⁻¹	超出关中土壤背景值采样点
Cd	0.30~5.31	0.26	0.2	0.118	1~18
Pb	20.44~328.82	94.63	35	16.3	9、10、14、17、18
Hg	0.11~0.50	0.28	0.23	0.086	14、17、18
Cu	19.5~31.3	26.1	35	26.6	无
Zn	59.3~71.3	68.6	100	73.2	无
Ni	18.9~38.0	28.4	40	39.7	无
As	7.66~10.1	10.3	15	13.6	无
Cr	43.1~55.9	53.2	90	69.3	无

可通过污染物的挥发、稀释、扩散和植物浓缩等方式使污染物移出土壤,也可以通过特定的化学、物理或者生物过程,使得污染物在土-水-植物-生物循环体系中的迁移性减小,从而降低其在土壤中的迁移转化及其潜在的环境效应和环境风险^[15-16]。对于关停冶炼

厂区污染土壤的修复,其目的是降低土壤重金属的含量,尽可能减小其潜在环境风险。

本研究进行的污染土壤重金属淋出性分析(表 2)表明,研究区域的原厂区污染土壤样品中 Hg、As、Cd 和 Pb 均具有较高的淋出能力,其中 Hg、Cd 和 Pb

表 2 污染土壤稳定化前 Hg、As、Zn、Cd 和 Pb 的淋出量

Table 2 Concentrations of heavy metals in leachate from polluted soils before immobilization

项目	评价方法	As/mg·L ⁻¹	Hg/mg·L ⁻¹	Cd/mg·L ⁻¹	Pb/mg·L ⁻¹	Zn/mg·L ⁻¹
处理前厂区混合样	HJ/T 299—2007	0.83	0.75	5.83	23.00	10.56
	HJ/T 300—2007	0.75	0.75	5.63	22.38	10.18
	HJ 557—2009	3.34×10 ⁻²	1.55×10 ⁻²	0.12	0.68	1.09×10 ⁻²
处理前农田混合样	HJ/T 299—2007	1.06×10 ⁻²	4.98×10 ⁻³	0.051	0.19	0.10
	HJ/T 300—2007	1.08×10 ⁻²	4.63×10 ⁻³	0.044	0.18	0.09
	HJ 557—2009	未检出	未检出	7.03×10 ⁻³	1.07×10 ⁻³	1.07×10 ⁻³
	GB 5085.3—2007	5	0.1	1	5	100
	GB 5084—2005	0.1	0.001	0.01	0.2	2

的平均淋出量超出了 GB 5085.3—2007 的标准限值,而农田污染土壤样品中 Hg、As、Zn、Cd 和 Pb 等重金属淋出量均低于 GB 5085.3—2007 的标准限值。进一步对不同稳定剂处理的污染土壤中 Hg、As、Zn、Cd 和 Pb 等重金属淋出量进行分析发现,对于农田轻污染土壤而言,粉煤灰、Na₂S、CaO 及 Ca(HPO₄)₂ 及其不同组合的重金属稳定剂在试验设置的添加量范围内,对 Hg、As、Cd 和 Pb 均具有良好的稳定化效果;但对厂区重污染土壤而言,虽然 Ca(HPO₄)₂ 添加量超过 5%,CaO 用量超过 1%,均具有良好的重金属稳定效果,但在所有处理中均以添加量为 2% Na₂S—1% CaO 和 2% Na₂S—1%粉煤灰组合效果最佳(大多数含量低于 ICP 检出限,鉴于篇幅,数据略去)。考虑到粉煤灰的成本低廉和运输方便等特点,在工程修复中,对于农田轻污染土壤选择粉煤灰为钝化剂,对于厂区重污染土壤选择 Na₂S—粉煤灰钝化剂组合。

2.2.2 污染土壤修复措施及修复效果

在保证污染土地再利用的前提下,使受到较为严重污染土壤环境中的污染物降低或削减到不足以导致较大的生态和健康危害^[17],这是衡量污染场地经过人为修复后清洁程度的尺度表征。但我国现行的土壤修复效果的评价,一直以《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)中限定的 8 种重金属 Cd、Hg、As、Cu、Pb、Zn、Cr 和 Ni 的最高允许总量为评价依据,并不能确切地反映出土壤中重金属的真正环境危害^[18],而应综合考虑土壤类型、气候环境特征、土地利用方

式及潜在的污染生态毒理学特征等因素^[18-24]。对经过修复的农田土壤,适宜通过栽培植物的产量、毒性效应、重金属累积特性和修复后土壤重金属的淋溶特性等指标进行修复效果的评价^[18,20-22];对于冶炼厂区污染土壤的修复效果评价,应根据土地的利用方式和潜在环境风险来进行^[19-20,25-26]。为此,本研究结合研究区域的污染现状及修复后达到农田利用的目的,根据相关环境标准、法规及治理目标,结合重金属的生物毒性效应系数,提出农田土壤重金属的污染警戒值、限制值和应急值的含量范围(表 3),并进一步提出了农田污染土壤修复措施选择的初步方案(图 3)。

在进行污染土壤修复措施选择时,可按照表 3 和图 3 进行判断。即若土壤重金属污染物为单一污染,则根据重金属的污染警戒值、限制值和应急值的含量范围进行判断。当土壤重金属污染达到警戒值范围时,可采用适当的农艺措施并通过重金属污染物的形态和生物可利用性调控原理阻断,降低其生物可利用性;当土壤重金属污染达到限制值范围时,可以采用植物修复并辅以化学/物理修复措施相配合的修复方法;对于土壤重金属污染浓度达到应急值时,则必须采取原位挖掘、异位化学淋洗或固化的方式进行修复^[20]。对于有两种及以上重金属复合污染的情形,依据表 3 数值,可适当提高警戒值、限制值和应急值标准。例如,当某重金属污染土壤中 Cd 和 Hg 含量分别达到了 3.5 mg·kg⁻¹ 和 2.5 mg·kg⁻¹,则该土壤的重金属污染响应等级可提高到应急值水平。

表 3 农田土壤重金属污染警戒值、限制值和应急值的含量范围(mg·kg⁻¹)

Table 3 Alert, limit, and emergency values of heavy metal pollution in farmland soil(mg·kg⁻¹)

项目	As	Cd	Pb	Hg	Cu	Ni	Cr	Zn
警戒值	15~25	0.1~1.5	35~80	0.1~1.0	50~150	60~100	90~250	150~250
限制值	25~50	1.5~5.0	80~150	1.0~5.0	150~300	100~200	250~500	250~500
应急值	≥50	≥5.0	≥150	≥5.0	≥300	≥200	≥500	≥500

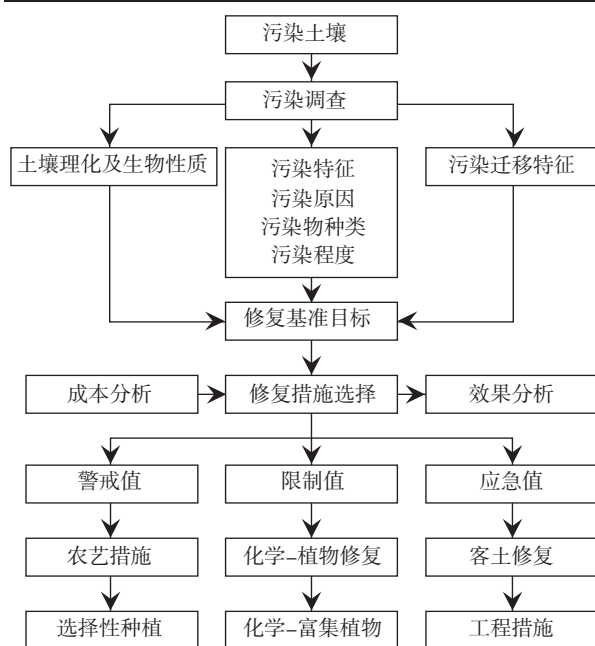


图3 重金属污染土壤修复措施选择

Figure 3 Remediation framework of heavy metal polluted soil

在实际修复中,原厂区土壤重金属污染水平已达到应急值,采取了原位挖掘-异位稳定化-安全填埋的修复方式(实际工程中,发现重金属Cd污染已经达到约6m处的含水层,故将厂区含水层以上土壤全部挖掘处理);周边靠近原冶炼厂区的农田污染土壤,采用了土壤原位化学稳定和植物修复联合的方法进行;远离原冶炼厂区污染相对较轻的农田污染土壤,土壤经稳定化处理后,配合一定的农艺措施,进行因地制宜的联合修复。具体修复实施方案示意图4。

进行实际工程处理中,稳定剂的添加量稍有扩大,对于农田轻污染土壤,每公顷土壤投加约37.5t粉煤灰,经充分混匀后进行灌溉,其中“稳定化-原有

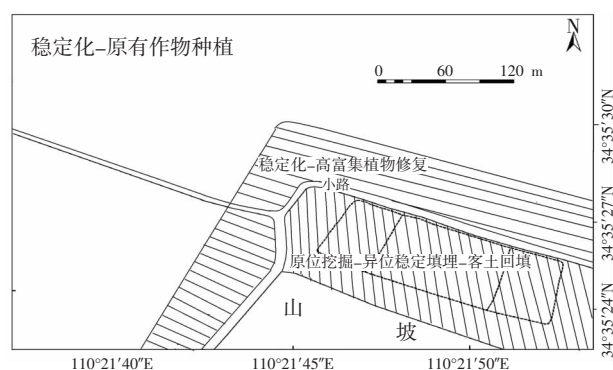


图4 研究区域污染土壤具体修复实施方案示意图

Figure 4 Schematic diagram for remediation practice of metal-heavily polluted soil

作物种植”(小麦-玉米轮作,一年两熟)修复区土壤经过稳定化后,土壤pH由原来的8.19升高到8.21左右,土壤EC由原来的 $730 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 降低到 $471 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,可保持原有农作物种植,并对修复后的土地上种植的作物可食部分进行检测,若可食部分的重金属含量满足《粮食卫生标准》(GB 2715—2005),则允许进入市场流通,否则回收后集中处理。

对于“稳定化-植物修复”区域,每公顷土壤投加约37.5t稳定剂(Na_2S :粉煤灰=2:1),经充分混匀后进行灌溉并稳定1个月,土壤pH由原来的8.19升高到8.31左右,土壤EC由原来的 $730 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 降低到 $416 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。土壤采用《浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2010)进行浸提,用《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005)进行评价,如不符合要求则进一步进行稳定化处理,若土壤达标则进一步种植杨树并间种黑麦草以恢复土壤生产能力。

对于厂区重污染土壤,污染土壤经原位挖掘后,送至处理车间,按前期进行的稳定效果筛选试验结果,每公顷土壤投加约37.5t粉煤灰,将土壤和粉煤灰充分混匀后,施入60%纯度的 Na_2S 124.5t,继续充分混匀后,加水至含水率约20%左右后,运送至填埋场进行压实填埋处理,土壤pH由原来的8.19升高到8.38左右,土壤EC由原来的 $730 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 降低到 $435 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。挖掘后的区域回填新鲜素土后种植黑麦草恢复土壤肥力。客土法修复区域土壤,采用《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)中的三级质量标准进行评价。

按照图4的示意进行工程修复后(2012年10月完工),对稳定化-原有作物种植、稳定化-高富集植物修复及填埋场的土壤,采用《固体废物浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300—2007)、《固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)、《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2009)进行连续监测。两年的监测表明,淋出液重金属含量均低于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)和《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005)限值,修复后的土地上种植的作物可食部分重金属含量满足《粮食卫生标准》(GB 2715—2005)要求。说明本研究所采取的修复措施获得了良好的修复效果。

3 结论

(1)研究区域中土壤重金属污染主要是Cd、Hg和Pb等形成的复合污染,处于铅锌冶炼厂区的所有剖

面土壤在 0~120 cm 范围内,土壤 Cd 含量介于 7.91~361.76 mg·kg⁻¹ 之间;部分剖面土壤在 0~20 cm 范围内, Hg 含量介于 6.70~35.04 mg·kg⁻¹ 之间, Pb 含量介于 130.13~7 621.70 mg·kg⁻¹ 之间, 均超出国家土壤质量三级标准; Zn 含量在堆料场和生产区的 0~20 cm 土壤内超出国家土壤质量三级标准。周边的农田 0~20 cm 表层土壤 Cd 含量介于 0.30~5.31 mg·kg⁻¹ 之间, 均超出土壤一级质量标准值, 且部分区域 0~20 cm 表层土壤存在 Pb 和 Hg 超标现象。

(2)研究区域的冶炼厂区及周边农田土壤重金属污染较为严重,且土壤中 Cd、Hg 和 Pb 等重金属含量呈现出由污染源(废渣堆、堆料场和冶炼区)向周边逐渐递减的趋势,且三种污染物在污染源处有向下迁移的特点,亟需对该区域土壤进行工程修复治理。

(3)结合研究区域的土壤重金属污染现状和土地利用方式,提出了农田土壤重金属污染的警戒值、限制值和应急值范围,并进一步提出了污染农田土壤修复措施选择的依据。即对达到警戒值经原位固化修复的土壤,辅以农艺措施改变,以植物可食部分重金属含量是否满足《粮食卫生标准》(GB 2715—2005)进行评判;对达到限制值的原位固化修复的土壤采用《浸出毒性浸出方法水平振荡法》(HJ 557—2010)进行浸提,用《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005)进行评价;对达到应急值的客土法修复区域,采用《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)中的三级质量标准进行评价。

(4)实际的工程修复表明,研究所筛选的修复措施获得了良好的修复效果,可为我国农田土壤重金属污染治理与修复提供一定的借鉴经验。

参考文献:

- [1] Luo X S, Jing D, Xu B, et al. Incorporating bioaccessibility into human health risk assessments of heavy metals in urban park soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 424: 88–96.
- [2] Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, et al. Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(2): 750–759.
- [3] 中华人民共和国环境保护部, 中华人民共和国国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京: 中华人民共和国环境保护部, 中华人民共和国国土资源部. 2014: 1–2.
- Environmental Protection Department of the People's Republic of China, The Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. The soil pollution condition investigation communique[R]. Beijing: Environmental Protection Department of the People's Republic of China, The Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. 2014: 1–2.
- [4] National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency. Literature review on the use of commercial bioremediation agents for cleanup of oil-contaminated estuarine environments[R]. Cincinnati: National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency. 2004: 4–43.
- [5] Hashim M A, Mukhopadhyay S, Sahu J N, et al. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(10): 2355–2388.
- [6] 周启星. 污染土壤修复基准与标准进展及中国农业环保问题[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(1): 1–8.
- ZHOU Qi-xing. Progresses in remediation criteria and standards for contaminated soils and agro-environmental protection in China: A Review[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(1): 1–8.
- [7] 周启星. 污染土壤修复标准建立的方法体系研究[J]. 应用生态学报, 2004, 15(2): 316–320.
- ZHOU Qi-xing. Methodology of enacting standards for remediation of contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(2): 316–320.
- [8] 周启星, 罗义, 祝凌燕. 环境基准值的科学研究与我国环境标准的修订[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 1–5.
- ZHOU Qi-xing, LUO Yi, ZHU Ling-yan. Scientific research on environmental benchmark values and revision of national environmental standards in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(1): 1–5.
- [9] 徐友宁, 柯海玲, 赵阿宁, 等. 小秦岭某金矿区农田土壤重金属污染评价[J]. 土壤通报, 2007, 38(4): 732–736.
- Xu You-ning, Ke Hai-ling, Zhao A-ning, et al. Assessment of heavy metals contamination of farmland soils in some gold mining area of Xiao Qinling[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(4): 732–736.
- [10] 王爽, 李荣华, 张增强, 等. 陕西潼关农田土壤及作物重金属污染潜在生态风险评价[J]. 中国环境科学, 2014, 34(9): 2313–2320.
- WANG Shuang, LI Rong-hua, ZHANG Zeng-qiang, et al. Assessment of the heavy metal pollution and potential ecological hazardous in agricultural soils and crops of Tongguan, Shaanxi Province[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(9): 2313–2320.
- [11] 中华人民共和国国家环境保护局, 中华人民共和国国家技术监督局. GB 156718—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- National Environmental Protection Agency of the People's Republic of China, National Bureau of Technical Supervision of the People's Republic of China. GB 156718—1995 Environmental Quality Standard for Soil[S]. Beijing: China Standard Press, 1995.
- [12] 薛澄泽, 肖玲, 吴乾丰, 等. 陕西省主要农业土壤中十种元素背景值研究[M]. 1985.
- XUE Cheng-ze, XIAO Ling, WU Qian-feng, et al. Ten kinds of elements background values in Shaanxi Province farmland soil[M]. 1985.
- [13] Li P, Lin C, Cheng H, et al. Contamination and health risks of soil heavy metals around a lead/zinc smelter in southwestern China[J]. *Eco-toxicology and Environmental Safety*, 2015, 113: 391–399.

- [14] Stefanowicz A M, Woch M W, Kapusta P. Inconspicuous waste heaps left by historical Zn Pb mining are hot spots of soil contamination[J]. *Geoderma*, 2014, 235/236:1-8.
- [15] Adriano D C, Wenzel W W, Vangronsveld J, et al. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup[J]. *Geoderma*, 2004, 122: 121-142.
- [16] Fang Y, Sun X, Yang W, et al. Concentrations and health risks of lead, cadmium, arsenic, and mercury in rice and edible mushrooms in China[J]. *Food Chemistry*, 2014, 147: 147-151.
- [17] 郑国璋. 陕北黄土丘陵区农田土壤重金属污染及潜在生态风险评估[J]. 土壤通报, 2013, 44(6): 1491-1495.
ZHENG Guo-zhang. Evaluation of heavy metal contamination and its potential ecological risk to the farmland soils in Loess Hilly Area of North Shaanxi Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44(6): 1491-1495.
- [18] 晁雷, 周启星, 陈苏. 建立污染土壤修复标准的探讨[J]. 应用生态学报, 2006, 17(2): 331-334.
CHAO Lei, ZHOU Qi-xing, CHEN Su. An approach to the establishment of remediation standards for contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, 17(2): 331-334.
- [19] 王晓蓉, 郭红岩, 林仁漳, 等. 污染土壤修复中应关注的几个问题[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(2): 227-280.
WANG Xiao-rong, GUO Hong-yan, LIN Ren-zhang, et al. Issues in need of consideration for remediation of contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(2): 227-280.
- [20] Yao Z T, Li J H, Xie H H, et al. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012(16): 722-729.
- [21] Six L, Smolders S. Future trends in soil cadmium concentration under current cadmium fluxes to European agricultural soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 485/486: 319-328.
- [22] Fulda B, Voegelin A, Kretzschmar R. Redox-controlled changes in cadmium solubility and solid-phase speciation in a paddy soil as affected by reducible sulfate and copper[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(22): 12775-12783.
- [23] 崔芳, 袁博. 污染土壤修复标准及修复效果评定方法的探讨[J]. 中国农学通报, 2010, 26(21): 341-345.
CUI Fang, YUAN Bo. The remediation standards and evaluation methods for remediation effectiveness of contaminated soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(21): 341-345.
- [24] 徐应明. 污染土壤修复、诊断与标准体系建立的探讨[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 413-418.
XU Ying-ming. Issues concerned with remediation technology, diagnosis methods and standards for contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 413-418.
- [25] Hu H, Jin Q, Kavan P. A study of heavy metal pollution in China: Current status, pollution-control policies and countermeasures[J]. *Sustainability*, 2014, 6: 5820-5838.
- [26] Zhai L M, Liao X Y, Chen T B, et al. Regional assessment of cadmium pollution in agricultural lands and the potential health risk related to intensive mining activities: A case study in Chenzhou City, China[J]. *Journal of Environmental Science (China)*, 2008, 20(6): 696-703.