

不同修复措施对砷污染土壤处理效果及土壤理化性质的影响

卜庆国¹, 李朝晖¹, 张姣², 熊燕娜³ (1.中节能环保装备股份有限公司, 北京 100082; 2.路域生态工程有限公司, 北京 100082; 3.环境保护部固体废物与化学品管理技术中心, 北京 100029)

摘要 通过稳定化处理、淋洗处理与生物修复处理砷污染土壤, 探讨不同修复措施对土壤总砷水浸浓度、总砷酸浸浓度、容重、pH、质地、渗透系数与电导率的影响。结果表明: 3种修复措施均对土壤总砷水浸与酸浸浓度产生显著影响, 经稳定化处理、淋洗处理与生物修复处理的污染土壤总砷水浸均值由 1.10 mg/L 分别降低至 0.05、0.48 与 0.92 mg/L; 经稳定化处理、淋洗处理与生物修复处理的污染土壤总砷酸浸均值由 4.35 mg/L 分别降低至 0.38、0.45 与 3.99 mg/L。稳定化处理显著提高了土壤容重、pH、电导率, 显著降低土壤渗透率系数, 并使土壤质地由壤土变为砂土; 淋洗处理显著提高土壤渗透系数, 显著降低土壤 pH; 生物修复处理显著提高土壤渗透系数。

关键词 砷污染; 土壤; 浸出浓度; 土壤理化性质

中图分类号 X53 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2019)06-0085-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2019.06.026



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Effects of Different Remediation Measures on Treatment Effect and Soil Physical and Chemical Properties of Arsenic Contaminated Soil

BU Qing-guo¹, LI Zhao-hui¹, ZHANG Jiao² et al (1.CECEP Environmental Protection Equipment Co., Ltd., Beijing 100082; 2.Louis Engineering Co., Ltd, Beijing 100082)

Abstract After stabilization treatment, leaching treatment and bioremediation treatment of arsenic-contaminated soil, effects of different treatment measures on the soil total arsenic water immersion concentration, total arsenic acid leaching concentration, bulk density, pH value and texture, permeability coefficient and conductivity were explored. The results showed that all the three restoration measures had significant effects on the total arsenic water immersion and acid leaching concentration. The average arsenic water immersion in the contaminated soil after stabilization, leaching and bioremediation was 1.10 mg/L. Reduced to 0.05, 0.48 and 0.92 mg/L. The average value of total arsenic acid leaching of contaminated soil after stabilization, leaching and bioremediation was 4.35 mg/L, reduced to 0.38, 0.45 and 3.99 mg/L respectively. Stabilization treatment significantly increased soil bulk density, pH, conductivity, significantly reduced soil permeability coefficient, and changed soil texture from loam to sand; leaching treatment significantly improved soil permeability coefficient, significantly reduced soil pH; bioremediation significantly increased soil permeability coefficient.

Key words Arsenic pollution; Soil; Leaching concentration; Soil physical and chemical properties

砷污染在我国不仅范围广, 污染程度深, 而且危害严重^[1], 砷污染治理已经成为当前环境治理的当务之急^[2], 其治理技术已成为环境科学领域关注的焦点问题之一^[3]。土壤砷污染对人体健康和生态安全都存在着极大威胁^[4-5]。稳定化技术、淋洗技术与生物修复技术是目前国内外土壤砷污染处理常用技术^[6]。淋洗技术通过淋洗剂的透析作用, 以实现土壤中污染物清理^[7-8], 该技术对于砷污染控制机理在于通过淋洗液作用将土壤中难溶性砷转变为可溶、易溶性形态砷, 通过淋洗液将污染物从土壤中析出, 通过土壤中污染物减量达到污染治理。稳定化技术通过物理或化学的方法将可溶于水、易溶于水的污染物转化成难溶于水的污染物, 阻止其在环境中继续迁移、扩散, 阻断污染物的扩散途径来实现污染防控目的^[9], 该技术对于砷污染控制机理在于通过氧化还原过程、絮凝与沉淀过程将可溶性形态砷变为难溶性形态砷, 虽未实现土壤中污染物减量, 但其有效通过物理化学反应过程实现污染物迁移扩散途径控制。生物修复通过利用自然生长或遗传培育的植物、微生物修复重金属污染土壤^[10], 该技术对于砷污染控制机理在于通过微生物与植物作用、微生物分泌物与根系分泌物的综合作用, 将土壤中砷逐步富集到植物体内达到污染消除效果。

目前, 对于砷土壤污染修复的研究主要偏重于技术效果

及环境达标状况, 关于不同修复措施对于土壤理化性质研究较少。土壤是我国重要的自然资源之一, 通过探索不同修复技术对土壤理化性质的影响, 以期污染土壤修复技术优化与修复后污染土壤的资源化利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料 供试土壤来源于江西赣州某遗留冶炼厂。供试土壤处理后砷浸出结果见表 1。供试土壤理化性质状况见表 2。供试土壤质地状况见表 3。

表 1 供试土壤砷浸出结果

Table 1 Arsenic leaching results of tested soil

土层 Soil layer cm	总砷 Total arsenic mg/kg	总砷水浸值 Total arsenic water immersion concentration // mg/L	总砷酸浸值 Total arsenic acid leaching concentration // mg/L
0~30	3 920.12	1.32	4.65
30~60	4 212.24	1.45	4.82
60~90	3 524.26	1.26	4.32
90~120	2 472.38	0.82	4.21
120~150	2 210.48	0.64	3.76
平均值 Average	3 267.90	1.10	4.35

1.2 试验设计 试验设置 4 个处理, CK: 原始污染土壤; 处理 A: 原始污染土壤经稳定化处理, 至土壤总砷水浸处理值至 0.5mg/L 及以下; 处理 B: 原始污染土壤经反复淋洗处理, 至土壤总砷水浸处理值至 0.5mg/L 及以下; 处理 C: 蜈蚣草+微生物菌肥, 连续种植 5 年, 种植密度 10 株/m², 微生物菌剂用量 2 kg/m²。每处理按照随机原则设 3 个重复。

作者简介 卜庆国(1985—), 男, 山东诸城人, 硕士研究生, 工程师, 从事土壤与地下水污染修复工程与技术研究。

收稿日期 2019-01-23

表 2 供试土壤理化性质状况

Table 2 Physical and chemical properties of the tested soil				
土层 Soil layer cm	容重 Volume weight g/cm ³	pH	渗透系数 Coefficient of permeability cm/d	电导率 Electrical conductivity μS/cm
0~30	1.64	5.62	142.92	18.56
30~60	1.61	5.54	162.64	17.7
60~90	1.60	6.43	119.02	12.31
90~120	1.72	6.82	124.32	22.73
120~150	1.74	6.79	124.96	31.03
平均值 Average	1.66	6.24	134.77	20.47

表 3 供试土壤质地状况

Table 3 Texture status of the tested soil				
土层 Soil layer cm	砂粒 Sand grains %	粉粒 Particle %	黏粒 Cosmid %	质地(美国制) Texture(America regimes)
0~30	37.9	37.2	24.9	壤土
30~60	38.4	50.4	11.2	壤土
60~90	37.8	33.9	28.3	壤土
90~120	34.4	42.8	22.8	壤土
120~150	37.7	46.1	16.2	壤土
平均值 Average	37.24	42.08	20.68	壤土

1.3 分析测定方法 土壤总砷水浸浓度测定采用《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ-557—2009);土壤总砷酸浸浓度测定采用《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJT 299—2007);土壤容重测定采用环刀法;土壤 pH 测定采用 pH 计(土水比,2.5:1);土壤质地测定采用吸管法,质地分类采用美国制分类法;土壤渗透系数测定采用定水头法;电导率测定采用电导率仪(土水比,5:1)。

1.4 数据分析方法 所有数据采用 Excel 软件处理,多重比较统计分析由 SAS8.0 数据统计软件完成。分析时,平均值比较采用最小显著差法(least significant different, LSD),处理之间的显著性水平 $P<0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 不同处理对土壤总砷水浸浓度的影响 采用《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ-557—2009)处理,不同处理土壤总砷水浸结果见表 4。处理 A、处理 B 与处理 C 均显著性降低土壤总砷水浸浓度。处理 A 使土壤总砷水浸浓度均值由 1.10 mg/L 降低至 0.05 mg/L,降低了 95.45%;处理 B 使土壤总砷水浸浓度均值由 1.10 mg/L 降低至 0.48 mg/L,降低了 56.36%;处理 C 使土壤总砷水浸浓度均值由 1.10 mg/L 降低至 0.92 mg/L,降低了 16.36%。

2.2 不同处理对土壤总砷酸浸浓度的影响 采用《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJT 299—2007)处理,不同处理土壤总砷酸浸结果见表 5。处理 A、处理 B 与处理 C 均显著降低土壤总砷酸浸浓度。处理 A 使土壤总砷酸浸浓度均值由 4.35 mg/L 降低至 0.38 mg/L,降低了 91.26%;处理 B 使土壤总砷酸浸浓度均值由 4.35 mg/L 降低至 0.45 mg/L,降低了 89.66%;处理 C 使土壤总砷酸浸浓度均值由 4.35 mg/L 降低至 3.99 mg/L,降低了 8.28%。

2.3 不同处理对土壤容重的影响 不同处理对土壤容重的影响结果见表 6。处理 A 土壤容重均值由 1.66 g/cm³ 提高到

表 4 不同处理土壤总砷水浸浓度

Table 4 Total arsenic water immersion concentration in different treated soils				
mg/L				
土层 Soil layer//cm	CK	A	B	C
0~30	1.32 a	0.05 d	0.42 c	1.12 b
30~60	1.45 a	0.06 d	0.46 c	1.12 b
60~90	1.26 a	0.04 d	0.51 c	1.02 b
90~120	0.82 a	0.03 d	0.36 c	0.74 b
120~150	0.64 a	0.06 d	0.63 c	0.60 b
平均值 Average	1.10 a	0.05 d	0.48 c	0.92 b

注:同列不同小写字母表示差异显著
Note:Different lowercase letters at the same column stand for significant differences

表 5 不同处理土壤总砷酸浸浓度

Table 5 Total arsenic acid leaching concentration of different treated soils				
mg/L				
土层 Soil layer//cm	CK	A	B	C
0~30	4.65 a	0.36 c	0.44	4.22 b
30~60	4.82 a	0.38 c	0.42 c	4.26 b
60~90	4.32 a	0.42 c	0.48 c	4.11 b
90~120	4.21 a	0.44 c	0.32 c	3.92 b
120~150	3.76 a	0.32 c	0.61 c	3.42 b
平均值 Average	4.35 a	0.38 c	0.45 c	3.99 b

注:同列不同小写字母表示差异显著
Note:Different lowercase letters at the same column stand for significant differences

1.82 g/cm³;处理 B 土壤容重未发生显著变化;处理 C 整体容重未发生显著变化,但其表层 0~60 cm 土壤容重显著降低。

表 6 不同处理土壤容重

Table 6 Soil bulk density of different treatments				
g/cm ³				
土层 Soil layer//cm	CK	A	B	C
0~30	1.64 b	1.82 a	1.62 b	1.41c
30~60	1.61 b	1.81 a	1.61 b	1.51c
60~90	1.60 b	1.82 a	1.63 b	1.62 b
90~120	1.72 b	1.81 a	1.70 b	1.74 b
120~150	1.74 b	1.82 a	1.70 b	1.72 b
平均值 Average	1.66 b	1.82 a	1.65 b	1.60 b

注:同列不同小写字母表示差异显著
Note:Different lowercase letters at the same column stand for significant differences

2.4 不同处理对土壤 pH 的影响 不同处理对土壤 pH 的影响结果见表 7。处理 A 显著性提高土壤 pH,土壤 pH 均值由 6.24 上升到 8.29;处理 B 处理显著降低土壤 pH,土壤 pH 均值由 6.24 降低到 5.12;处理 C 并未对土壤 pH 造成显著影响。

2.5 不同处理对土壤质地的影响 不同处理土壤质地见表 8。土壤质地方面,处理 A 使供试土壤质地由壤土变为砂土,处理 B 与处理 C 均未改变土壤质地;粒径分布方面,处理 A 使土壤砂粒占比由 37.24%升高至 68.24%,升高了 31.00 百分点;土壤粉粒占比由 42.08%降低至 22.82%,降低了 19.26 百分点;土壤黏粒占比由 20.68%降低至 8.94%,降低了 11.74 百分点。处理 B 与处理 C 使土壤黏粒占比由 20.68%分别升高至 21.85%、22.52%,分别升高了 1.17 百分点、1.84 百分点。

表 7 不同处理土壤 pH
Table 7 Soil pH of different treatments

土层 Soil layer//cm	CK	A	B	C
0~30	5.62 b	8.42 a	4.64 c	5.78 b
30~60	5.54 b	8.45 a	4.63 c	5.81 b
60~90	6.43 b	8.44 a	5.12 c	6.66 b
90~120	6.82 b	8.02 a	5.62 c	6.72 b
120~150	6.79 b	8.14 a	5.57 c	6.71 b
平均值 Average	6.24 b	8.29 a	5.12 c	6.34 b

注:同列不同小写字母表示差异显著
Note:Different lowercase letters at the same column stand for significant differences

表 8 不同处理土壤质地
Table 8 Soil texture of different treatments

处理 Treatment	砂粒 Sand grains %	粉粒 Particle %	黏粒 Cosmid %	质地(美国制) Texture(America Regimes)
CK	37.24 b	42.08 a	20.68 b	壤土
A	68.24 a	22.82 b	8.94 c	砂土
B	34.53 b	43.62 a	21.85 ab	壤土
C	36.12 b	41.36 a	22.52 c	壤土

注:同列不同小写字母表示差异显著
Note:Different lowercase letters at the same column stand for significant differences

2.6 不同处理对土壤渗透系数的影响 不同处理土壤渗透系数情况见表 9。土壤渗透系数是土壤透水性能的重要数量指标。处理 A 显著性降低了土壤渗透系数,处理 B 与处理 C 显著提高土壤渗透系数。处理 A 使土壤渗透系数均值由 134.77 cm/d 降低至 43.62 cm/d,降低了 67.63%;处理 B 与处理 C 使土壤渗透系数均值由 134.77 cm/d 分别升高至 178.17、183.39 cm/d,分别升高了 32.20%、36.08%。

表 9 不同处理土壤渗透系数

土层 Soil layer//cm	CK	A	B	C
0~30	142.92 b	42.12 d	171.23 c	208.46 a
30~60	162.64 c	45.23 d	192.48 b	212.32 a
60~90	119.02 b	42.32 c	182.36 a	188.48 a
90~120	124.32 b	44.67 c	188.48 a	165.32 a
120~150	124.96 c	43.78 d	156.32 a	142.38 b
平均值 Average	134.77 b	43.62 c	178.17 a	183.39 a

注:同列不同小写字母表示差异显著
Note:Different lowercase letters at the same column stand for significant differences

2.7 不同处理对土壤电导率的影响 不同处理土壤电导率情况见表 10。土壤电导率是土壤盐分状况的重要指标。处理 A 与处理 B 显著提高土壤电导率,处理 C 并未对土壤电导率产生显著性影响。处理 A 与处理 B 使土壤电导率均值由 20.47 μS/cm 分别提高至 2 203.99、4 603.02 μS/cm,分别提高了 106.67%、223.87%。处理 C 对于 0~90 cm 的表层土壤电导率提升有显著作用,其中 0~30、30~60 与 60~90 cm 土壤电导率分别提高 42.13%、56.61%与 65.07%。

3 讨论

从研究结果看,稳定化处理、淋洗处理与生物修复处理均可实现污染土壤总砷水浸与酸浸值的显著性降低,对于污染土壤中砷的扩散防控具备良好效果。稳定化处理、淋洗处

理与生物修复处理使土壤的总砷水浸浓度均值由 1.10 mg/L 分别降低至 0.05、0.48 与 0.92 mg/L;使土壤总砷酸浸浓度均值由 4.35 mg/L 分别降低至 0.38、0.45 与 3.99 mg/L。3 种修复方式均显著性降低了土壤总砷水浸与酸浸值。

表 10 不同处理土壤电导率
Table 10 Soil conductivity of different treatments μS /cm

土层 Soil layer//cm	CK	A	B	C
0~30	18.56 d	2110.22 b	4624.82 a	26.38 c
30~60	17.70 d	2249.82 b	4423.75 a	27.72 c
60~90	12.31 d	2239.78 b	4820.06 a	20.32 c
90~120	22.73 c	2310.23 b	4524.22 a	23.36 c
120~150	31.03 c	2109.92 b	4622.28 a	19.45 d
平均值 Average	20.47 c	2203.99 b	4603.02 a	23.44 c

注:同列不同小写字母表示差异显著
Note:Different lowercase letters at the same column stand for significant differences

不同修复技术机理对土壤理化性质的影响不同。稳定处理可以使砷污染扩散达到良好的控制效果,其对土壤容重、质地、pH、电导率、渗透率系数的显著性影响可能与稳定化剂种类、类型与添加使用工艺有重要关系;淋洗处理对土壤的渗透系数与 pH 的影响可能与淋洗剂种类、理化性质有重要关系;生物修复措施显著提高土壤渗透系数,其可能与微生物活动、根系活动、微生物分泌物与根系分泌物有重要关系。

4 结论

(1)稳定化处理、淋洗处理与生物修复措施均可实现土壤总砷水浸浓度与土壤总砷酸浸浓度显著降低。

(2)稳定化处理与淋洗处理均可在较短的周期内使得土壤总砷水浸浓度控制在 0.48 mg/L 以下,其处理后浸出液可以达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)污水排放标准要求,生物修复措施较难在短时间内达到此要求,因此在处理效率上稳定化与淋洗措施较生物修复措施具备优势。

(3)稳定化处理显著提高了土壤容重、pH、电导率,显著降低了土壤渗透率系数,使得土壤质地由壤土变为砂土;淋洗处理显著提高土壤渗透系数,显著降低土壤 pH;生物修复处理显著提高土壤渗透系数。

参考文献

[1] 涂书新,韦朝阳.我国生物修复技术的线状与展望[J].地理科学进展,2004,23(6):20-32.
[2] 廖晓勇,陈同斌,谢华,等.磷肥对砷污染土壤的植物修复效率的影响:田间实例研究[J].环境科学学报,2004,24(3):455-462.
[3] 张从,夏立江.污染土壤生物修复技术[M].北京:中国环境科学出版社,2000:301-302.
[4] 潘鲁生.土壤中砷的迁移转化以及对农作物的影响[J].安徽农业科学,2014,42(24):8150-8151.
[5] 黄宝荣,刘云国,张慧智,等.化学萃取技术在重金属污染土壤修复中应用的研究[J].环境工程,2003,21(4):48-50.
[6] 高松,谢丽.中国土壤砷污染现状及修复治理技术研究进展[J].安徽农业科学,2009,37(14):6587-6589,6615.
[7] 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.
[8] 雷鸣,田中干也,廖柏寒,等.EDTA 及其回收溶液治理重金属污染土壤的研究[J].环境工程学报,2007,1(5):88-93.
[9] 王永强,蔡信德,肖立中.多金属污染农田土壤固化/稳定化修复研究进展[J].广西农业学报,2009,40(7):881-888.
[10] 黄铭洪,骆永明.矿区土地修复与生态恢复[J].土壤学报,2003,40(2):161-169.