

湖南重度镉污染稻田钝化管控技术研究

李少雄, 罗波* (湖南金旅环保股份有限公司, 湖南长沙 414000)

摘要 [目的]研究钝化管控技术对重度镉污染稻田的修复效果和水稻生长效应。[方法]选取湖南省镉污染稻田作为案例地,并对其进行污染特征分析、风险评价,采用钝化技术对其进行管控,最后对该管控技术进行分析与评价。[结果]采用钝化管控技术能使土壤pH显著提高,水稻稻米中镉含量显著降低,稻米中镉降低29.45%~37.5%;能促进水稻生长并具有增产效果,增产2.51%~6.31%。[结论]结合水稻生长和稻米镉含量的降低率以及钝化剂成本看,钝化剂的最佳添加量为3 000 kg/hm²。

关键词 镉污染稻田;钝化剂;污染特征;风险评价

中图分类号 X53 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2019)08-0086-04

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2019.08.022



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

A Case Study on Passivator Technology of Cadmium Contaminated Rice Field in Hunan Province

LI Shao-xiong, LUO Bo (Hunan Jinlv Environmental Protection Co., Ltd., Changsha, Hunan 414000)

Abstract [Objective] To study the effect of remediation on passivator and rice growth in a case of cadmium contaminated rice field in Hunan Province. [Method] Through the analysis of pollution characteristics of the case, passivation technology was used to control the risk assessment, finally, the results of the control technology were analyzed and evaluated. [Result] The passivation control technology could significantly increase the soil pH, significantly reduce the cadmium content in rice, and reduce the cadmium content in rice by 29.45%~37.5%. It could promote the growth of rice and increase the yield, which was 2.51%~6.31%. [Conclusion] Considering the growth rate of rice, the reduction rate of cadmium content in rice and the cost of passivating agent, the optimal addition amount of passivating agent in this case study was 3 000 kg/hm².

Key words Cadmium contaminated rice fields; Passivator; Pollution characteristics; Risk assessment

由于长期、无序的有色金属开采、冶炼,导致湖南稻田土壤污染严重,成为我国耕地土壤优先管控和治理的示范区。然而2013—2015年遭遇严重的“镉大米”污染事件,致使湖南省上万吨大米重金属镉含量超标。

目前,镉污染稻田的管控技术有单项管控技术,如水分调控、喷施叶面阻控剂、撒石灰、撒土壤调理剂、种植镉低累积品种等;组合技术包括这几种单项措施的相互组合,其中在湖南应用较广泛的技术为vip+n(v为种植镉低累积品种,i为淹水灌溉,p为调pH,n为喷施叶面阻控剂、撒施土壤调理剂等)管控技术。不管是哪种管控技术,降低稻米中镉的途径包括减少镉从土壤向植株的输送;阻断镉从植株根部向稻米的转运。该研究主要采用钝化管控技术来减少土壤中镉的有效态从而减少镉从土壤向植株的输送。该技术的关键在于选择合适的钝化剂,常用的钝化剂种类包括含磷材料、碱性材料、黏土矿物、铁锰氧化物以及有机物质等^[1]。这些材料能够通过离子交换、沉淀、吸附等机理改变重金属在土壤中的存在形态,降低重金属在土壤中的移动性及生物有效性^[2-5]。

采用钝化技术修复重金属污染稻田土壤的研究较多^[6-8],但选取一块案例地对其进行污染特征分析、风险评价、技术管控及成效评价的系统研究较少。笔者选取常宁市重度镉污染区域稻田作为案例研究地,对其进行污染特征调查、风险评价,采用钝化技术对其进行管控,最后对管控技术进行分析与评价,旨在为镉污染稻田钝化技术的系统性评估

提供实践基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料 供试水稻品种:选取适合湖南种植的水稻品种——玉针香。供试土壤:湖南省常宁市0~20 cm的耕层土壤。其理化性质:pH 7.12,速效磷47.2 mg/kg,速效钾129.3 mg/kg,碱解氮130.6 mg/kg,有机质41.3 g/kg,总镉18.03 mg/kg,速效镉1.15 mg/kg。

供试钝化剂主要成分为氧化钙、海泡石、氧化镁、氧化硅,重金属含量:Pb<0.001%,As<0.000 5%,Cr为0.002 1%,Cd为0.000 2%,Hg<0.000 5%,均低于《水溶肥汞、砷、镉、铅、铬的限量要求》(NY1110)中标准限值要求。钝化剂理化性质:pH 10.1, CaO 30.24%, SiO₂ 7.18%, MgO 19.85%,水分5.18%,粒度(≤5.00 mm)≥92%。

1.2 试验设计 在犁田完后分成3个区:空白区(CK)、钝化剂施加量3 000 kg/hm²处理区(T₁)、钝化剂施加量6 000 kg/hm²处理区(T₂)。每个区面积为50 m²,随机区组排列,各小区用泥埂隔开,单排单灌,避免水肥相互串混,整个生育期其他田间管理与农户种植保持一致。

1.3 样品采集与分析 (1)样品采集。按照随机布点法进行布点采样,在犁田前采集土壤样品,测定其理化性质;水稻成熟期,严格按照5点法一对一采集土壤和植物样品。土壤检测指标为pH;稻米检测指标为全镉。

(2)样品分析。土壤样品:土壤pH、有机质、碱解氮、速效钾、速效磷等理化性质均采用土壤农化分析与环境监测中的方法进行分析^[9];土壤中速效态镉采用盐酸(0.1 mol/L)法^[10]提取后采用火焰原子吸收分光光度仪测定;土壤总镉采用HF-HClO₄-HNO₃消解后,用火焰原子吸收分光光度仪测定。

作者简介 李少雄(1987—),男,湖南岳阳人,工程师,从事土壤、废水污染治理研究。*通信作者,工程师,从事土壤、废水污染治理研究。

收稿日期 2018-11-23

钝化剂:pH 按 HG/T 4219—2011《磷石膏土壤调理剂》标准规定的方法执行;汞、砷、镉、铅、铬、铁、钾、钠按照 NY/T 1978—2010 肥料汞、砷、镉、铅、铬含量的测定方法执行;氧化硅按照 NY/T 2272—2012 中硅含量的测定执行;氧化镁、氧化钙按照 NY/T 2272—2012 中(原子吸收分光光度法)氧化镁、氧化钙含量的测定执行;粒度按 GB/T 20412—2006 钙镁磷肥标准执行。

水稻:叶绿素、株高和叶面积在抽穗期进行测定,其中株高、叶面积用卷尺进行测定,叶绿素用叶绿素测定仪进行测定。百粒重、有效穗、结实率、生物量和产量在水稻成熟期测定,其中百粒重、有效穗、结实率采用人工观测法进行测定,生物量及产量采用自然风干法进行风干后用称量法测定。

稻米:水稻稻米镉是在 105 ℃烘箱中烘干后采用人工去壳法对其分离,采用《食品中镉的测定》GB 5009.15—2014 预处理后采用石墨炉-原子吸收分光光度仪测定。

1.4 数据分析 试验数据采用 Excel 2007 及 SPSS 16.0 进行统计和分析。

2 结果与分析

2.1 污染特征分析 案例地位于湖南省常宁市某农户稻田,该地域属亚热带季风性湿润气候,四季分明,雨量充沛,土壤类型为中碱性红黄壤,主要粮食作物为水稻,主要污染源为上游废渣堆放导致地表水径流引起的污染。

针对该案例地土壤进行了污染特征调查,共采集表层土壤样品 5 个,该案例地主要污染因子为镉,其总量为 18.3~26.3 mg/kg,有效态含量为 0.81~1.44 mg/kg。污染状况见 1~2。案例地水稻稻米重金属含量:Cu 1.03 mg/kg,Cr 1.4 mg/kg,

Ni 0.75 mg/kg,Cd 1.41 mg/kg。

表 1 案例地重金属总量

Table 1 The total of heavy metal of polluted paddy soil in Changning case

编号 No.	Cu	Ni	Cr	Cd
1	127.0	75.2	75.3	20.5
2	125.3	48.5	86.6	18.3
3	112.0	33.8	89.6	26.3
4	139.7	66.8	112.0	20.5

表 2 案例地重金属有效态含量

Table 2 The bioavailable heavy metal content of polluted paddy soil in Changning case

编号 No.	Cu	Ni	Cr	Cd
1	0.97	1.47	0.10	0.81
2	1.32	1.62	0.13	1.32
3	2.52	2.16	0.13	1.42
4	1.73	1.99	0.16	1.44

2.2 风险评价 土壤重金属评价临界值以我国《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995) 二级标准为参照,采用单项污染指数法对土壤重金属污染状况进行评价。计算公式: $P_i = C_i/S_i$ 。式中, P_i 为单项污染指数; C_i 为土壤污染物实测浓度; S_i 为污染物的评价标准值或参考值。 $P_i \leq 1$,表示无污染; $1 < P_i \leq 2$,表示轻微污染; $2 < P_i \leq 3$,表示轻度污染; $3 < P_i \leq 5$,表示重度污染; $P_i > 5$,表示重度污染。该案例地土壤镉 P_i 平均值为 71,因此为重度镉污染土壤。

采用双因子污染指数评价方法对案例区污染状况进行风险评价,土壤安全水平划分依据见表 3, $P_{i\max}$ 为 87.6,农产品污染指数 E_i 为 7.05,土壤安全水平处于极高风险。

表 3 农业部双指标法

Table 3 Double index method of Agriculture Ministry

等级 Level	划分依据 Basis of classification		土壤安全水平 Soil safety level	划分依据说明 Description of division basis
	土壤指数 ($P_{i\max}$) Soil index	农产品指数(E_i) Agricultural product index		
1	$P_{i\max} \leq 1$	$E_i \leq 1$	无风险	土壤重金属含量未超过参比值,农产品达标,表明生产环境对农产品安全未构成危害
2	$P_{i\max} \leq 1$	$1 < E_i \leq 2$	低风险	土壤重金属含量未超过参比值,但农产品重金属含量为限量标准的 1~2 倍,表明生产环境对农产品安全已造成一定的危害
	$1 < P_{i\max} \leq 2$	$E_i \leq 1$		土壤重金属含量为参比值的 1~2 倍,但农产品达标,提示产地环境具有一定的潜在安全风险
3	$1 < P_{i\max} \leq 2$	$1 < E_i \leq 2$	中度风险	土壤重金属含量为参比值的 1~2 倍,且农产品重金属含量为限量标准的 1~2 倍,表明生产环境对农产品安全已构成较大威胁
	$2 < P_{i\max} \leq 3$	$E_i \leq 2$		土壤重金属含量为参比值的 2~3 倍,但农产品未超标或超标在 2 倍以内,提示生产环境对农产品安全的潜在风险很大
4	$P_{i\max} > 3$	任意	高风险	土壤重金属含量为参比值的 3 倍以上,无论当季农产品质量如何,都表明产地具有极高的风险
	任意	$E_i > 2$		无论土壤重金属含量如何,农产品中重金属含量为限量标准的 2 倍以上,表明农产品安全已受到极大的安全威胁

2.3 成效评价 案例地通过农业部双指标法评价为高风险案例地,选取黏土类、钙基类及碱性物质作为钝化剂进行管控,钝化剂用量设置 3 个梯度,分别为(0、3 000 和 6 000 kg/hm²),试验分区见图 1。

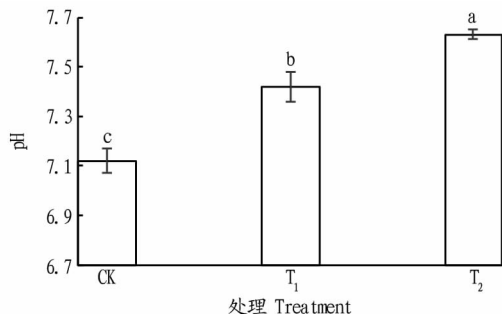
2.3.1 钝化技术对土壤 pH 的影响。通过采集镉污染稻田土

壤对其 pH 进行测定,结果见图 2,案例地重度镉污染稻田土壤呈中碱性,采用钝化技术管控后,土壤 pH 显著提高,随着钝化剂添加量的增加,pH 呈增大趋势。

2.3.2 钝化技术对稻米镉含量的影响。通过采集镉污染稻田土壤中水稻,并对其稻米中总镉含量进行测定,结果显示

CK: 50 m ²	T ₁ : 50 m ²	CK: 50 m ²
T ₁ : 50 m ²	T ₂ : 50 m ²	T ₁ : 50 m ²
T ₂ : 50 m ²	CK: 50 m ²	T ₂ : 50 m ²

图1 案例地分区示意
Fig.1 Case zoning diagram

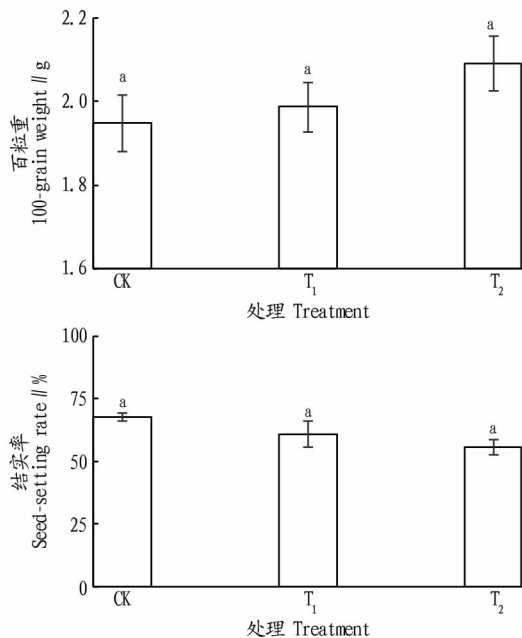


注:不同小写字母表示不同处理间差异显著($P<0.05$)
Note: Different lowercases stand for significant differences between different treatments at 0.05 level

图2 钝化剂对土壤pH的影响

Fig.2 Effects of passivator on paddy field pH

(图3),较空白相比,重度镉污染土壤中稻米总镉在施加钝化剂后显著降低,T₁处理下的稻米总镉降低了29.45%,T₂处理下稻米总镉降低了37.50%,但由于案例地属于高风险案



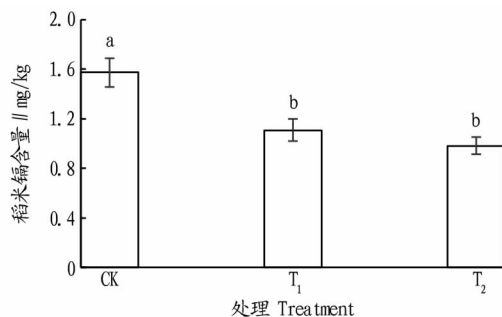
注:不同小写字母表示不同处理间差异显著($P<0.05$)
Note: Different lowercases stand for significant differences between different treatments at 0.05 level

图4 钝化剂对水稻生理指标的影响

Fig.4 Effects of passivator on physiological indexes of rice

钝化剂对水稻株高、叶绿素和生长指标的影响见表5。由表5可知,与空白相比,施加钝化剂后水稻株高、叶绿素及

例地,稻米中总镉在施加钝化剂处理后均未达到《食品安全国家标准食品污染物限值标准》,即镉 ≤ 0.2 mg/kg。



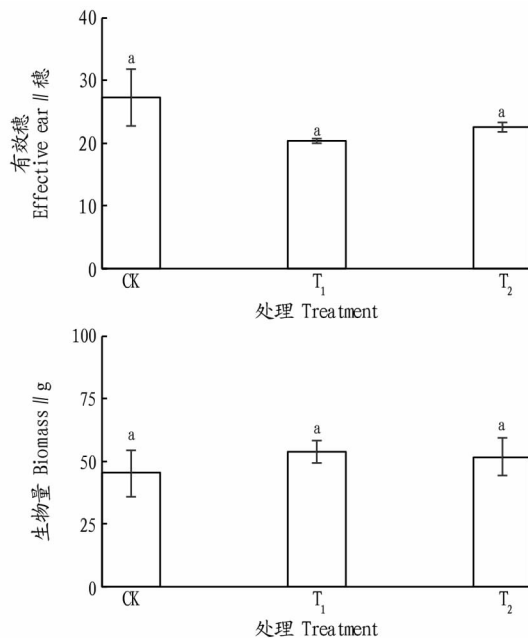
注:不同小写字母表示不同处理间差异显著($P<0.05$)
Note: Different lowercases stand for significant differences between different treatments at 0.05 level

图3 钝化剂对稻米镉含量的影响

Fig.3 Effects of passivator on cadmium content in rice

2.3.3 钝化技术对水稻生长的影响。为了研究和考察重度镉污染稻田采用钝化管控技术后对水稻生长效应的影响,测定了水稻的百粒重、有效穗、结实率、生物量、产量、叶绿素、株高和叶面积。施加钝化剂对水稻百粒重、有效穗、结实率和生物量的影响见图4。由图4可知,较空白相比,施加钝化剂后百粒重和生物量呈增加趋势,而有效穗和结实率略呈下降趋势,但均无显著差异。

施加钝化剂后对水稻产量的影响见表4。由表4可知,与空白相比,施加钝化剂后水稻产量有所增加,T₁处理水稻增产6.31%,T₂处理水稻增产2.51%。



叶面积均有所提高,提高幅度分别为5.65%~8.91%、1.16%~6.72%、12.63%~13.36%。

表 4 钝化剂对水稻产量的影响

Table 4 The effect of passivator on rice yield

处理 Treatment	产量 Yield//kg/hm ²	增产率 Rate of growth//%
CK	5 071.50±23.37 a	—
T ₁	5 390.85±10.19 a	6.31
T ₂	5 198.55±24.60 a	2.51

注:同列不同小写字母表示不同处理间差异显著($P<0.05$)

Note: Different lowercases in the same column stand for significant differences between different treatments at 0.05 level

表 5 钝化剂对水稻生长指标的影响

Table 5 The effect of passivator on growth index of rice

处理 Treat-ment	株高 Plant height cm	叶绿素 (SPAD) Chlorophyll	叶面积 Leaf area cm ²
CK	85.55±1.91 a	22.47±1.54 a	24.47±1.24 a
T ₁	90.38±1.59 a	23.98±0.48 a	27.56±0.71 a
T ₂	93.17±5.48 a	22.73±2.08 a	27.74±1.94 a

注:同列不同小写字母表示不同处理间差异显著($P<0.05$)

Note: Different lowercases in the same column stand for significant differences between different treatments at 0.05 level

3 结论与讨论

通过污染特征分析与风险评价,该案例地为高风险案例地,采用钝化管控模式后,水稻稻米中镉含量显著降低,其中钝化剂施加量为 3 000 kg/hm² 的稻米中镉降低 29.45%,施加量 6 000 kg/hm² 的稻米中镉降低 37.50%,由此可见,施加量 6 000 kg/hm² 的稻米中镉降幅大于施加量 3 000 kg/hm² 的稻米中镉降幅,这与其他研究者的结果基本一致^[11-12]。这是由于施加钝化剂后一方面提高了稻田土壤中的 pH,促进对重金属阳离子的吸附,从而降低土壤重金属的迁移性和有效性;另一方面,钝化剂是由海泡石、氧化钙和赤泥复配而成,王林等^[13]研究表明,施用海泡石可提高土壤 pH、物理化学吸附以及生成矿物沉淀等作用,促进污染土壤中镉活性高的交换态向活性低的残渣态转化,从而达到钝化修复镉污染土壤的目的。同时通过观察和测算水稻百粒重、有效穗、结实率、生物量、产量、叶绿素、株高和叶面积可知,采用钝化管控模

式能增加水稻产量、叶绿素、株高、叶面积、百粒重和生物量,对水稻生长无负面影响。这是由于钝化剂中含有一定成分的硅、钙能促进植物的正常生长,有增优质、增强作物抗胁迫的能力^[14]。

该研究采用钝化管控模式后,稻米镉含量显著降低,有增产效果,对水稻生长无负面影响,但未达到《食品安全国家标准食品污染物限值标准》,即镉 ≤ 0.2 mg/kg,结合水稻生长和稻米镉含量的降低率以及成本看,该研究钝化剂的最佳添加量为 3 000 kg/hm²,下一步拟采用组合修复管控模式进一步研究。

参考文献

- [1] 黄益宗,郝晓伟,雷鸣,等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409-417.
- [2] IKSONG HAM, 胡林飞, 吴建军, 等. 泥炭对土壤镉有效性及镉形态变化的影响[J]. 土壤通报, 2009, 40(6): 1436-1441.
- [3] MUSTAFA G, SINGH B, KOOKANA R S, et al. Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations; Effects of pH and index cations[J]. Chemosphere, 2004, 57(10): 1325-1333.
- [4] 贾乐, 朱俊艳, 苏德纯. 秸秆还田对镉污染农田土壤中镉生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(10): 1992-1998.
- [5] 王凯荣. 农田生态系统镉污染研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2004.
- [6] 邓鹏瀛博, 谷海红, 仇荣亮. 钢渣施用对多金属复合污染土壤的改良效果及水稻吸收重金属的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(3): 455-460.
- [7] 高卫国, 黄益宗, 孙晋伟, 等. 赤泥和堆肥对土壤镉形态转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 879-883.
- [8] 郝晓伟, 黄益宗, 崔岩山, 等. 赤泥和骨炭对污染土壤 As 化学形态及其生物给性的影响[J]. 环境化学, 2010, 29(3): 383-387.
- [9] 杨剑虹, 王成林, 代亨林. 土壤酸化分析与环境监测[M]. 北京: 中国大地出版社, 2008.
- [10] 熊婕, 朱奇宏, 黄道友, 等. 南方稻田土壤有效态镉提取方法研究[J]. 农业现代化研究, 2018, 39(1): 170-177.
- [11] RAO Z X, HUANG D Y, ZHU Q H, et al. Effects of amendments on the availability of Cd in contaminated paddy soil: A three-year field experiment [J]. Journal of food, agriculture & environment, 2013, 11(3/4): 2009-2014.
- [12] 范美容, 罗琳, 廖育林, 等. 赤泥对重金属污染稻田土壤 Pb、Zn 和 Cd 的修复效应研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(6): 3298-3300, 3330.
- [13] 王林, 徐应明, 孙国红, 等. 海泡石和磷酸盐对铅镉污染稻田土壤的钝化修复效应与机理研究[J]. 生态环境学报, 2012, 21(2): 314-320.
- [14] GRAY C W, DUNHAM S J, DENNIS P G, et al. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red mud [J]. Environmental pollution, 2006, 142(3): 530-539.
- [15] 俞苏霞, 蒋世熙, 吴南翔, 等. 污染区人群尿液和乳汁中多氯联苯负荷水平的研究[J]. 中华预防医学杂志, 2004, 38(6): 431.
- [16] 俞苏霞, 柴剑荣, 蒋世熙, 等. 人乳中多氯联苯的测定[J]. 中国公共卫生, 2004, 20(8): 934-935.
- [17] 徐承敏, 俞苏霞, 蒋世熙, 等. 某固废拆解基地母乳中多氯联苯含量及其婴儿的暴露风险[J]. 卫生研究, 2006, 35(5): 604-607.
- [18] 俞苏霞, 蒋世熙, 鞠莉, 等. 某固体废物拆解基地环境中类二噁英多氯联苯污染水平分析[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(5): 304-307.
- [19] 韩关根, 丁钢强, 李朝林, 等. 废旧变压器拆解地区妇女儿童多氯联苯毒性案例配对研究[J]. 卫生研究, 2006, 35(6): 791-793.
- [20] 韩关根, 徐盈, 凌波, 等. 环境多氯联苯污染状况研究[J]. 卫生研究, 2006, 35(2): 168-170.
- [21] 黄春雷, 宋明义, 徐琼, 等. 浙东固废拆解区污水灌溉对土壤多氯联苯含量的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(12): 2312-2318.
- [22] 孟亚黎, 赵明宪, 王子忱, 等. 东北草甸黑土对多氯联苯的吸附淋溶迁移特性的探讨[J]. 吉林大学自然科学学报, 1994(1): 85-88.
- [23] 赵高峰. 电子垃圾中多氯联苯的环境转移和潜在的健康风险[D]. 武汉: 中国科学院研究生院(水生生物研究所), 2006.

(上接第 79 页)

以上对策是在对污染区缜密调查并总结多氯联苯的污染规律和前人经验基础上得来,但尚缺乏野外实地试验证实,建议有关部门选择典型区域开展验证工作,以期为固废拆解业土壤污染整治提供理论和实践依据。

参考文献

- [1] 储少岗, 徐晓白, 童逸平. 多氯联苯在典型污染地区环境中的分布及其环境行为[J]. 环境科学学报, 1995, 15(4): 422-432.
- [2] 毕新慧, 徐晓白. 多氯联苯的环境行为[J]. 化学进展, 2000, 12(2): 152-160.
- [3] 储少岗, 杨春, 徐晓白, 等. 典型污染地区底泥和土壤中残留多氯联苯(PCBs)的情况调查[J]. 中国环境科学, 1995, 15(3): 199-203.
- [4] 孟庆豆, 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯的环境吸附行为研究进展[J]. 科学通报, 2000, 45(15): 1572-1583.
- [5] 毕新慧, 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯在水稻田中的迁移行为[J]. 环境科学学报, 2001, 21(4): 454-458.