

· 固废处置与管理 ·

典型场地铬(VI)迁移路径分析及耐铬植物初步筛选

Analysis on Chromium (VI) Transportation Way in the Typical Disposal Site and Primary Screening of Chromium Tolerance Plants

赵光辉, 常文越, 陈晓东, 刘智, 王磊
(沈阳环境科学研究院 沈阳 110016)

摘要 通过对典型铬渣堆存场地铬(VI)迁移路径分析,说明对含铬(VI)废物/土壤的处置/修复,阻止铬(VI)进一步扩散迁移已成为保护地下水资源的当务之急。在实验中初步筛选出高羊茅、芦苇、马特、蓖麻4种耐铬植物,其生长发育受铬(VI)影响较小,且与微生物协同作用还可有效还原土壤中铬(VI),为控制铬(VI)污染场地土壤、地下水污染与大气扬尘污染开辟了一条新途径。

关键词 铬渣 污染 迁移 耐铬植物

Abstract The Chromium (VI) transportation way in the typical chromic slag disposal site is studied. The results show that it is urgent to treat the polluted soils and prevent the further Chromium (VI) transportation to groundwater. Four chromium tolerant plants ,such as Lolium Multiflorum, Bulrush, Martiella ,Castor-Oil Plant are screened because they are influenced less and can work with microbe to reduce Cr(VI) ,which provides the new way to control Chromium (VI) contaminated soil,groundwater and air.

Key words Chromium Slag Pollution Transportation Cr Tolerant Plants

铬渣是铬盐有钙焙烧浸滤工序排出的含铬(VI)的固体废物,属于重金属危险废物。铬渣中的铬(VI)不稳定,易溶于酸或水后进入环境,造成污染^[1]。在自然状态下,铬(VI)是不能被降解和消除的,美、英等国均有实例说明铬(VI)为强致癌物,它具有穿透生物膜的性质,铬在美国EPA优先污染物名单排名第6位,是117种对人体危害极大的优先污染物之一^[2]。

我国自1958年建成第一条铬盐生产线至今,先后有70余家企业生产过铬盐,大部分先后关闭、破产、转产,现有铬盐生产企业25家,铬盐生产量及消费量均居世界第一,到2005年,铬盐生产企业已产生铬渣600多万t,其中仅有约200万t得到处置,无主铬渣山堆存场地总计30处,分布在19个省市自治区^[3]。只有个别企业在

解毒前的铬渣堆存场地设置了防风、防雨和防渗漏设施,大部分铬渣均露天堆放在未经过任何处理的地面上,铬渣中的铬(VI)不断经雨水或地下水冲刷、溶解汇入附近水域,或因风化随风飞扬,对周围环境造成危害^[1]。我国的铬渣污染防治工作已刻不容缓。

本文分析了典型铬污染场地铬(VI)迁移路径及其危害,拟通过耐铬植物覆盖技术阻止铬(VI)的迁移,削减其对地下水的污染,为铬污染场地的治理提供技术支持。

1 典型铬渣堆存场地铬(VI)迁移路径分析

1.1 场地的历史背景与气象地质条件

某铬盐生产企业始建于上世纪50年代,于90年代停产,由于工艺落后,几十年生产过程中

收稿日期: 2011-01-25

作者简介: 赵光辉(1978-),女,工程师。研究方向:污染土壤生物修复及毒理学评定。

产生的铬渣堆存于厂区,形成了约30万t的铬渣山,长期以来铬渣山几经覆盖、几经破损。铬渣中含有0.9%~1.1%的水溶性铬(VI),随雨水淋溶溢流下渗,对厂区及周围农田造成严重污染。

该铬渣堆存场地属北温带季风型半湿润大陆性气候,年平均气温8.1℃,日照率59%,无霜期150 d,全年主导风向为南风,年平均风速3.3 m/s,且近年平均风速与累年值比较呈上升趋势,年降水量680.4 mm,多集中在7、8两月,占全年降水47.5%。场地地势较平坦,东部略高于西部,为冲击性平原地貌,天然土层为2.5~15 m的砂质土和粘土、3.0~4.0 m的砾石层,土壤渗透性较好。

表1 2005年5月某铬渣堆存场地渣山周围厂区及农田铬(VI)的监测及评价结果 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

序号	采样地点	表层土(0~20cm)	深层土(20~40cm)	标准值	评价结果
1	渣山东 30 m	134.28	180.57	≥ 5	属危险废物
2	渣山东 350 m	151.64	47.49	≥ 5	属危险废物
3	渣山东 1180 m	0.49	0.30		
4	渣山东 1200 m	0.15	1.63		
5	渣山西 100 m	0.03	0.47		
6	渣山西 300 m	0.22	0.39		
7	渣山西 500 m	0.15	0.42		
8	渣山南 150 m	5.24	1.90	≥ 5	表层土属危险废物
9	渣山南 250 m	0.11	0.26		
10	渣山南 500 m	0.06	0.43		
11	渣山北 70m	0.40	0.52		
12	渣山北 300m	0.20	0.26		
13	渣山北 500m	0.18	0.30		

注: 1~4、8号样品采自厂区内,其它样品均采自厂外农田

1.2.2 地下水铬(VI)的监测及评价 采取厂区内不同深度的井水及厂区外的井水,考察铬(VI)对地

1.2 污染土壤、地下水铬(VI)的监测及评价

1.2.1 污染土壤铬(VI)的监测及评价 以铬渣山为中心,沿东、南、西、北四个方向按同心圆原则分别布点,在各点位区域内按梅花型布点分别采集表层土和深层土。土样风干过筛,浸出方法为《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(GB 5086.2-1997),测定方法采用《固体废物铬(VI)的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB/T 15555.4-1995)。评价标准采用《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别—GB 5085.3-2007》。监测及评价结果见表1。

下水的污染程度,测定方法同1.2.1。评价标准采用(GB/T 14848-93)。监测及评价结果见表2。

表2 某铬渣堆存场地厂区内及附近地下水铬(VI)的监测及评价结果 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

序号	采样地点	采样时间	铬(VI)浓度	标准值	评价结果
1	厂区内 40m 深生产用井	2001	0.080	≤ 0.1	IV类
2	厂区内 75m 深生产用井	2001	ND	—	未污染
3	厂区内 75m 深生产用井	2005	0.005	≤ 0.005	I类
4	厂区内 1km 民用井	2005	0.003	≤ 0.005	I类

1.3 铬(VI)迁移路径分析

从表1可以看出铬(VI)以渣山为中心向四周扩散迁移,土壤浸出液中铬(VI)的浓度随着与渣山距离的增加而降低,在距渣山500 m的农田土壤中,浸出液中铬(VI)的浓度北部>西部>南部,渣

山东部因位于原铬渣生产车间,有堆放、填埋、运输铬渣的历史,所以土壤中铬(VI)的分布无明显规律。

化学污染物进入土壤介质后,在土壤中的第一个过程就是扩散迁移^[4],重金属铬在土壤中

不仅能够发生水平迁移,而且能够作垂直运移,从而导致铬渣堆存场地土壤的污染^[5]。引起铬渣中铬离子水平迁移的动力,主要是风力和水力共同作用的结果^[5],该铬渣堆存场地全年主导风向为南风,地势东部略高于西部,所以从监测结果可以看出,北部和西部土壤浸出液中铬(VI)的浓度高于南部。在北方地区,由于降水较少,铬渣中的铬离子发生水平迁移主要是风的作用^[5],因此场地北部土壤浸出液中铬(VI)的浓度高于南部。

从表1还可以看出铬(VI)有向下迁移的趋势,深层土壤浸出液中铬(VI)的浓度高于表层土壤,这是由于铬(VI)属水溶性物质,会随着地下水发生垂直运移,又因化工厂已停产多年,没有新的铬渣产生,而旧的铬渣已经封存,随风飘落的铬渣相对变的很少,所以大部分地区深层土壤浸出液中铬(VI)含量较表层高。

从表2可以看出,2001年厂区内40 m深生产用井水中铬(VI)浓度为0.080 mg/L,超过《地下水质量标准》(GB/T 14848-93)的III类标准,污染比较严重,但75m深生产用的井水中未检出铬(VI)。2005年再次检测75 m深的生产用井水,检出铬(VI)浓度为0.005 mg/L,而且厂区外1 km处的民用井水也检出铬(VI),可见铬(VI)对地下水的污染程度和范围进一步变深变广。

常文越等^[6]通过研究发现铬(VI)通常以铬酸根或重铬酸根阴离子形式存在,不易被土壤颗粒所吸附,具有较强的向地下移动的趋势,尤其是在渗透性好、有机质含量低的土壤中,铬(VI)污染将持续存在,而不能自行修复。国内外的大量研究表明,在深层土壤中总铬含量虽远小于表层土,但其浸出液中的铬(VI)含量前者均超过后者数倍,地表水与地下水、农田表层土壤与深层土壤中总铬与铬(VI)含量同样存在这一特点,说明环境中铬(VI)有明显的向地下移动的趋势,这也正是其长期潜在的危害所在^[7]。

据统计,全国半数以上地区20%的地下水污染,都是由电镀污泥、铬渣等危险废物造成的^[8]。所以,含铬(VI)废物/土壤的处置/修复及阻止其进一

步扩散迁移已成为保持地下水资源的当务之急。

2 耐铬植物的初步筛选研究

2.1 耐铬植物筛选对象的确定

2.1.1 实验植物筛选的原则 ①在现场条件下生长旺盛,或可采用与环境相协调的、经济有效的方法改变现场条件以适于该植物的生长;②在现场污染浓度下生长良好,耐受性好;③对于病虫害具有较强的抗性或耐性;④管理维护要求低;⑤最好是当地品种而不是引入的外来品种;⑥最好有一定的经济价值或者观赏、美化环境的价值。

2.1.2 实验植物筛选的方法 ①从尽可能与特定污染土壤条件相一致的环境条件下筛选耐铬植物,这是筛选耐铬植物的首要条件。如果满足不了这一要求,也应该尽可能的人为模拟,以便筛选出的耐铬植物更有实际应用价值。②从污染现场筛选。能够长期生长在污染土壤上的植物一般是不断适应污染环境的结果,它们在长期适应污染土壤的胁迫条件下,逐渐产生某些耐性机制,并经过数代或更多代繁殖生长可能会以某种遗传机制固定下来,因而形成丰富的植物修复资源,这也是从污染现场发现大量耐铬植物的原因之一。

2.1.3 实验植物的确定 按照上述原则与方法,首先对铬渣堆存场地进行植物调查,经调查发现,在污染较重的铬盐生产车间附近,没有任何植物生长;在厂区周边土壤中,以及铬渣堆附近水泡子周围长有一些植物,主要是芦苇,长势比较正常,因此,可以初步认定芦苇对铬(VI)可能有一定的耐受作用。除芦苇外,课题组还选择了高羊茅、蓖麻、草木樨、天门冬、马特等草本植物,这些都是北方常见的植物品种,生命力顽强,耐污效果好,而且还有一定的环境效益和经济效益。

2.2 耐铬植物筛选实验方法

2.2.1 实验材料 供试植物:芦苇、高羊茅、蓖麻、草木樨、天门冬、马特6种植物。

供试土壤:铬(VI)原始浓度为12.65 mg/L,用还原菌剂(由土著菌与载体混合制成)处理1个

月后,浸出液中铬(VI)浓度降至0.96 mg/L,作为实验土壤待用(浸出与测定方法同1.2.1)。另外,取清洁土作为植物生长情况对照;取实验土壤,不种植植物,作为植物与微生物对铬(VI)协同作用的对照。

花盆:普通塑料花盆(1 kg装)。

2.2.2 实验方法 ①植物种植:取供试土壤装在花盆中,每盆1 kg,花盆内套双层塑料袋,防止土壤中的铬(VI)随水渗出流失。每种植物按照常规方法栽种在花盆中,做两个平行;同时将植物种植在清洁土中作为对照。②日常维护:每天浇适量水,保持室内温度在20℃左右。③观测记录:观测内容包括种子发芽情况、株高、茎、叶发育等。④监测分析:3个月后,测试土壤浸出液中铬(VI)浓度,浸出与测定方法同1.2.2。

2.3 结果与分析

实验结果表明,高羊茅、芦苇、马特、蓖麻在污染土壤中长势较好,受铬(VI)毒性作用影响较小,且与微生物协同作用对铬(VI)有较高的还原作用,土壤中铬(VI)浓度都降低了一半以上,其中种植马特的土壤铬(VI)的浓度从0.96 mg/L降到了0.27 mg/L,因此,可以初步认定上面这4种植物对铬具有一定的耐受作用。草木樨、天门冬在实验中有显著的中毒现象,发芽率低,植株矮小,叶片呈现异常的黄色,表明这两种植物对铬(VI)的耐受性较差。实验植物种植一个生长季收割后土壤浸出液中铬(VI)的浓度见图1。

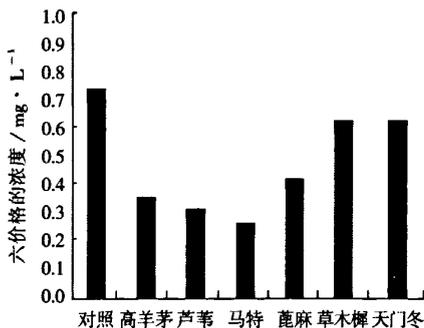


图1 植物收割后铬(VI)的浓度

通过耐铬植物对污染场地的覆盖,污染土壤被固定于地表,将有效阻止铬(VI)在风力的作用下发生水平迁移,又因植物根系的固定作用,还将削减铬(VI)的垂直运移。有研究表明,植物修复方法对于铬污染土壤的修复比较合适,是一种成本低、效率高的方法^[9],而且植物修复既可以改良土壤,不破坏场地结构,也可以长时间对重金属的无害化起作用^[9],成本低,稳定性好,易操作,无二次污染,在铬污染场地治理方面应用前景广阔。

3 结论

(1) 铬(VI)活动性好,不易被土壤颗粒所吸附,在风力和水力的共同作用下发生扩散迁移,并随着地下水发生垂直运移,对地下水安全造成极大威胁。因此采取有效措施处置/修复含铬(VI)废物/土壤,阻止其进一步扩散迁移已成为保护地下水资源的当务之急。

(2) 通过耐铬植物对铬污染场地的绿化与覆盖,将有效削减铬(VI)的迁移,控制其向深层土壤移动,是控制铬(VI)污染场地土壤、地下水污染与大气扬尘污染的有效方法。

参考文献

- [1]刘玉强,李丽,王琪,等.典型铬污染场地的污染状况与综合整治对策[J].环境科学研究,2009,22(2):248-253.
- [2]许友泽.铬渣堆场污染土壤微生物修复工艺研究[D].长沙:中南大学,2009.
- [3]国家发展和改革委员会.国家环保总局.铬渣污染综合整治方案[EB/OL].
<http://www.ndrc.gov.cn/ghz/ghwb/1152x9h/p020070928508916658393.pdf>
- [4]孙铁珩,李培军,周启星,等.土壤污染形成机理与修复技术[M].北京:科学出版社,2005.
- [5]宋伟英,周启星.铬渣堆放场地土壤的污染过程、影响因素及植物修复[J].生态学杂志,2010,9(3):598-604.
- [6]常文越,陈晓东,冯晓斌,等.含铬(VI)废物堆放场所土壤/地下水的污染特点及土著微生物的初步生物解毒实验研究[J].环境保护科学,2002,28(6):31-33.
- [7]罗建峰.青海海北化工厂铬渣堆积场土壤中的环境化学行为研究[D].西安:西北农林科技大学,2006.
- [8]石玉敏,都兴红,隋智通.碳高温还原原解毒铬渣中CaCrO₄的反应热力学研究[J].环境污染与防治,2007,29(6):451-454.
- [9]Zayed A, Terry N. 2003. Chromium in the environment: Factors affecting biological remediation[J]. Plant and Soil, 249:139-156.