

分类号_____

密级_____

UDC _____

编号_____

中国科学院地球化学研究所

博士后研究工作报告

铜仁市汞污染土壤安全利用与修复
治理关键技术验证及示范工程建设

黄国培

工作完成日期：2016年9月—2019年11月

报告提交日期：2019年12月25日

中国科学院地球化学研究所

2019年12月

铜仁市汞污染土壤安全利用与修复
治理关键技术验证及示范工程建设

Verification of Key Technologies for Soil Safe Utilization and
Remediation of Mercury Contaminated Soil and Demonstration
project Construction in Tongren City, Guizhou Province

博 士 后 姓 名 黄国培

流动站（一级学科）名称 环境科学与工程

专 业（二级学科）名称 环境工程

合 作 导 师 张 华

研究工作起始时间： 2016 年 9 月 1 日

研究工作期满时间： 2019 年 8 月 31 日

中国科学院地球化学研究所

2019 年 12 月

声 明

本人声明所呈交的博士后出站报告是我个人和合作导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国科学院地球化研究所或其他教育机构和科研单位的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确说明并表示了谢意。

签名： 黄国培 日期： 2019 年 12 月 25 日

关于博士后出站报告使用授权说明

本人完全了解中国科学院地球化学研究所有关保留、使用博士后出站报告的规定，即中国科学院地球化学研究所有权保留送交博士后出站报告的复印件，允许博士后研究报告被查阅和借阅；中国科学院地球化学研究所可以公布博士后研究报告的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究报告。

公开 保密 (____年) (保密的论文在解密后应遵守此规定)

博士后签名： 黄国培

合作导师签名： 李峰

日期： 2019 年 12 月 25 日

致 谢

时光飞逝，三年的博士后研究工作已告一段落，这既是一个结束点，更是一个新的起点。三年前，我博士毕业后有幸来到中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室跟随导师张华研究员从事博士后研究工作，回顾过去的点点滴滴，思绪万千。

首先感谢导师张华研究员一直以来对我的谆谆教诲，您不仅是我研究工作上的导师，更是我的人生导师。导师广阔的人生视野、前瞻的学术思维、严谨的科研态度、高度的责任感和亲切的人文关怀使我受益匪浅。导师言传身教，亲授科研与服务地方需求的经历与经验，让我慢慢体会到做科研的另一番景地。

其次是感谢冯老师和冯老师课题组这一个大家庭，课题组的各位老师和师弟师妹的无私帮助与亲切关怀，助我顺利开展相关工作。冯老师、林哲仁老师、李平老师、闫海鱼老师、姚珩老师、商立海老师、付学吾老师、孟博老师、李仲根老师、郝立凯老师、赵之玲老师和张辉，你们在工作和生活均给予我不少关怀和建议，感谢你们为我付出。感谢夏吉成、柳婷、朱宗强、申远、孙睿婕，正是有你们一起来承担各子项研究工作，整个研究项目才能系统地完成。感谢朝夕相处的张老师课题组的所有成员，柳婷、朱宗强、申远、孙睿婕、张超、冯彩艳、毛康、常传宇、雷达、滕东晔、吴青青、曹昊睿、张宽宽、张山山、郭永坤、杨畦、高芳芳、Ali Waqar，我们一起探讨各类学术和非学术问题，一起欢笑，一起面对各种难题。

此外，还要感谢地化所和环境地球化学国家重点实验室各位老师。感谢所领导、人事处、科技处、财务处、对外合作处、所办公室、图书馆与资料室、后勤处等部门，谢谢各位老师们的支持与帮助。感谢贵州省材料产业技术研究院徐国敏书记、贵州省农业科学研究院钟理副研究员和贵州师范大学孙荣国副教授的合作与支持。

感谢我的父母和家人，父母辛劳一生，无私奉献，你们的养育和教导之恩是我人生的基石。感谢妻子解育涵的相伴与鼓励支持，感谢您对我和儿子黄嘉伟的悉心照顾，人生路上因为有你们而更加多姿多彩。

感谢以上所有提到的人和一些虽未提到但给予我关心、支持和帮助的领导、老师、同学和朋友。

黄国培 于贵阳

2019年12月

摘 要

铜仁市是我国汞矿开采、冶炼和汞化工重地，上千年的汞矿开采、冶炼历史及建国后几十年的大规模、高强度开发造成了铜仁市汞污染的严重生态、环境问题。基于环境污染问题和汞矿资源枯竭问题的考虑，2001 年中央和铜仁市政府对铜仁市的汞矿开采企业实行政策性关闭。自此以后，铜仁市的汞矿开采、冶炼、汞化工产品生产和废汞回收企业规模逐渐下降，产业逐渐遭到淘汰。为了解决历史遗留的污染问题，从“十一五”（2006-2010 年）开始，中央和贵州省省政府就开始下拨资金用于铜仁市的汞污染治理。鉴于铜仁市汞污染问题的严重性和代表性，“十三五规划中”（2016-2020 年）铜仁市被列为“全国土壤污染综合防治先行区”。

为了响应国家和地方的重大需求，支撑铜仁市土壤污染综合防治先行区的建设，以中国科学院地球化学研究所对铜仁市汞矿区（尤其是万山汞矿区）二十多年的汞的研究成果及国内外关于汞的研究认识为基础，在充分摸清铜仁市汞污染底数与影响程度的前提下，抓住铜仁市汞污染的关键问题与主控因素，调研国内外土壤污染治理的技术水平与案例，从风险管控优先的角度出发，提出铜仁市汞污染土壤修复治理的策略与技术路线图：“农艺调控 + 辅助技术”，并对其所涉及到的关键技术进行验证与优化，最后在此基础上扩大应用与验证，进行铜仁市汞污染农田土壤安全利用与修复治理示范项目工程建设，进一步总结凝练土壤汞污染安全利用与修复治理的“铜仁模式”。

研究表明：（1）“农艺调控 + 辅助技术”这一顶层技术路线可有效指导铜仁市实现汞污染农田的安全利用与风险管控；（2）水田改旱地，发展设施农业，在大棚中种植低汞积累的西红柿、黄瓜、丝瓜等低汞积累农作物品种；种植木耳、平菇等低大气汞吸收能力的食用菌；种植西柚、葡萄等低汞积累的水果等这些农艺种植结构调整措施可有效控制万山汞矿区甲基汞的风险问题，同时也能实现最终农产品中总汞含量达标的要求；（3）虽然油菜是汞的相对富集植物，但人们食用的最终产品——菜籽油中总汞的分配系数小，其总汞浓度能够达到安全食用的标准，不同的油菜品种表现出不同的汞富集能力，相差可达 3 倍之大；（4）不同的水稻品种表现出不同的总汞和甲基汞富集能力差异，在土壤总汞含量较高的试验田中，总汞富集能力相差可达 3 倍之大，甲基汞富集能力差异可达 6 倍之大，在土壤总汞含量较低的试验田中，不同水稻品种间总汞和甲基汞的富集能力差异相对缩小；（5）本研究中选择目前研究较多、较常见的汞钝化剂进行野外验

证, 结果表明这些钝化剂对于中高度汞污染土壤具有较好的钝化效果, 钝化效率最高可达 50% 左右, 但对于中低度汞污染土壤 (土壤总汞浓度 $< 15 \text{ mg kg}^{-1}$) 的钝化效率普遍较低, 采取施用钝化剂的方法实现稻米总汞达标生产仍有一定的难度。

本研究的以上成果能有力地支撑铜仁市汞污染农田土壤的安全利用与修复治理工作, 在很大程度上与较大范围内实现风险管控, 形成了汞污染土壤安全利用与修复治理的“铜仁经验与模式”。

关键词: 汞污染, 风险管控, 土壤安全利用与修复治理, 农艺调控, 钝化

Abstract

Tongren City, has been an important city of mercury (Hg) mining, smelting and mercury chemical industry in China. It has thousands of years of historical mercury mining and smelting, which lead to serious Hg pollution especially large-scale and high-intensity Hg mining activities for decades after the founding of the People's Republic of China. Considering the environment pollution and Hg resource exhaustion, Chinese government has decided to shut down all the Hg mining and smelting enterprises in Tongren City in 2001. In order to solve the historical pollution issues, the Chinese central government and Guizhou provincial government have allocated many funds for the Hg pollution risk management in Tongren City since the 11th Five Year Plan (2006-2010). What's important, Tongren City has been listed as the "national comprehensive soil pollution prevention and risk control pilot area" in the 13th five year plan (2016-2020) due to the seriousness and representativeness of Hg pollution.

The project has been set up to serve the national and local major needs, aim to the construction of comprehensive soil pollution prevention and risk control pilot area of Tongren City. Based on the scientific knowledge of mercury researches internationally, especially the researches of mercury in Tongren (typically in Wanshan mercury mining area) have been going on more than 20 years by the Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. It was fully analyzed the pollution situation, evaluated the risk, seized the key problems and main control factors of mercury pollution in Tongren City, then analyzed and compared the technology and cases of polluted soil remediation, finally the strategy and technical roadmap of safe utilization and remediation of Hg Contaminated Farmland Soil in Tongren City has been proposed: "agronomic management and auxiliary technology" from the perspective of risk management and control priority. Verification and optimization of the key technologies was carried out to check the feasibility of the strategy and technical roadmap of "agricultural management and auxiliary technology". Finally a demonstration project of safe utilization and remediation of Mercury contaminated farmland soil in Tongren city was proposed and under construction, aim to set up a "Tongren model" for safe utilization and remediation of Hg contaminated soil.

The main results of this project were: (1) The strategy and technical roadmap of "agronomic management and auxiliary technology" can effectively guide Tongren City to realize the safe utilization and risk control of Hg contaminated farmland; (2) The agricultural planting structure adjustment measures: changing paddy field into dry land,

and then developing facility agriculture, like planting low Hg accumulating vegetables such as tomatoes, cucumber and sponge cucumber in greenhouse; planting low atmospheric Hg absorbing edible mushrooms, such as agaric and pleurotus ostreatus; planting grapefruit, grape and other fruits with low Hg accumulation, can effectively control the risk of methylmercury in Wanshan Hg mining area, and achieve the requirement that the total Hg concentration in the final agricultural products meet the food safe standard; (3) Although rape was a relatively enriched plant of Hg, the distribution coefficient of the total Hg in the final product that people eat - rapeseed oil was small and the concentration of total Hg in rape oil can reach the standard of food safe standard. Different rape varieties showed different Hg accumulation ability, up to three times difference; (4) Different rice showed different accumulation ability of total Hg and methyl mercury, three times and six times differences can be reached for Hg and methyl mercury in high soil total Hg concentration fields, but smaller difference in low total Hg concentration fields. (5) Better deactivation effect can be found in medium to high Hg pollution farmland soils (deactivation efficiency can reach to 50%) but not very ideal deactivation effect in low to medium Hg pollution farmland soils (total Hg concentration in soil $< 15 \text{ mg kg}^{-1}$) by using the common deactivator of soil Hg which has been checked on our project. It is still difficult to achieve the goal that make total Hg concentration in rice meet the food safe standard by imposing common deactivator to the soil.

This project effectively supported the safe utilization and remediation of Hg-contaminated farmland soil, achieving risk management and control in a large extent, forming a "Tongren experience and mode" of safe use and remediation of mercury contaminated soil.

Keywords: Hg pollution; risk management and control; soil safe utilization and remediation; agronomic management; deactivation

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 研究背景.....	1
1.1 铜仁市重金属污染严峻的地质和历史渊源.....	1
1.2 土壤污染防治的中央和地方相关政策.....	2
1.3 铜仁市国家土壤污染综合防治先行区建设主要任务.....	4
1.3.1 全面开展土壤环境污染详细调查.....	4
1.3.2 大力开展土壤污染源头和面源防控.....	4
1.3.3 实施农用地及建设用地土壤风险管控.....	5
1.3.4 有序推进污染土壤治理修复.....	7
1.3.5 提高土壤环境监管和科技支撑能力.....	8
1.4 研究目的.....	10
1.5 主要研究内容与研究方法.....	10
第二章 铜仁市汞污染状况调查与评估.....	11
2.1. 铜仁市全市土壤汞污染状况.....	11
2.2 铜仁市万山区土壤汞污染状况.....	17
2.3 铜仁市万山区敖寨河下溪河流域汞污染状况.....	26
2.4 碧江区司前大坝汞污染状况.....	29
2.5 铜仁市汞污染核心风险-水稻甲基汞暴露	32
第三章 铜仁市土壤汞污染修复治理策略.....	34
3.1 农田土壤重金属污染的传统治理技术.....	34
3.1.1 低温热解法.....	34
3.1.2 固化/稳定化技术	34
3.1.3 电动修复.....	34
3.1.4 原位钝化.....	35
3.1.5 微生物修复.....	35
3.2. 铜仁土壤汞形态特征及其对修复技术选择的影响.....	38
3.3 风险管控为主治理策略.....	40
3.3.1 污染源头治理.....	40

3.3.2 农艺调控策略.....	44
3.3.3 农艺调控 + 辅助技术	45
3.3.4 低汞富硒农产品.....	46
3.4. 顶层设计技术路线.....	48
第四章 汞污染土壤安全利用与修复治理关键技术验证.....	49
4.1. 不同农作物可食部位汞积累能力的评估.....	49
4.2. 低汞积累水稻品种筛选.....	56
4.3 低汞积累油菜品种的筛选.....	57
4.4 土壤汞钝化技术室内研发与优化.....	58
4.5 钝化技术野外验证与优化.....	59
4.6 钝化材料对地-气汞交换通量的影响	67
第五章 铜仁市汞污染土壤安全利用与修复治理示范工程建设及初步成效.....	69
5.1 铜仁市汞污染土壤安全利用与修复治理示范工程概况.....	69
5.2 示范项目的代表性.....	69
5.2.1 碧江区司前大坝油菜花旅游文化节发展成果.....	69
5.2.2 万山区农业替代种植与现代农业发展成果.....	70
5.3 示范项目的位置和农田地块分布.....	74
5.4 示范项目建设的技术方案.....	84
5.4.1 司前大坝汞污染土壤安全利用与修复治理技术路线.....	85
5.4.2 敖寨河、下溪河流域汞污染土壤安全利用与修复治理技术路线..	88
5.5 示范项目建设的组织实施.....	90
5.5.1 农田使用方式与农民协作方式.....	90
5.5.2 土壤详查采样方案.....	91
5.5.3 农作物采样方案.....	96
5.5.4 土壤和植物样品分析指标与测试方法.....	99
5.5.5 大气气态汞监测.....	104
5.5.6 地-气汞交换通量监测	106
5.5.7 灌溉水体总汞监测.....	109
5.5.8 土壤综合调理剂施工.....	110
5.5.9 叶面阻隔剂施工.....	110
5.5.10 农作物种植.....	110

5.5.11 可食部位低汞积累-高经济收益作物清单	112
5.5.12 作物秸秆安全处置与资源化利用.....	120
5.5.13 新技术落地验证.....	121
5.5.14 植物生态修复技术与示范.....	123
5.5.15 低温热解析技术应用示范.....	123
5.5.17 公众宣传与教育.....	124
5.6 示范工程组织实施与进度安排.....	124
5.7 预期成果.....	128
5.8 示范工程初步成效.....	129
5.8.1 司前大坝低汞积累油菜品种菜籽油总汞含量达标.....	129
5.8.2 敖寨河、下溪河流域水改旱设施农业低汞积累农作物农产品总汞含量达标.....	130
第六章 主要结论与展望.....	140
6.1 主要结论.....	140
6.2 不足及展望.....	140
参考文献.....	141
博士后期间主要工作.....	145

图目录

图 2.1 铜仁市全市表层土壤汞污染指数分布图.....	12
图 2.2 铜仁市全市表层土壤汞含量超出风险筛选值的点位分布图.....	13
图 2.3 铜仁市主要汞矿及渣堆位置分布图.....	14
图 2.4 铜仁市第二次农用地详查汞污染状况结果图.....	15
图 2.5 万山区和碧江区表层土壤汞含量超出风险筛选值的点位分布放大图.....	16
图 2.6 松桃县表层土壤汞含量超出风险筛选值的点位分布放大图.....	17
图 2.7 铜仁市万山汞矿区表层土壤总汞含量分布图.....	19
图 2.8 铜仁市万山汞矿区稻米精米总汞含量分布图.....	20
图 2.9 铜仁市万山汞矿区稻米精米甲基汞含量分布图.....	21
图 2.10 铜仁市万山汞矿区稻米精米中总汞和甲基汞含量关系图.....	22
图 2.11 铜仁市万山区敖寨河下溪河流域农田土壤总汞含量分布图.....	27
图 2.12 铜仁市万山区敖寨河下溪河流域农田土壤总汞含量分布图.....	28
图 2.13 铜仁市万山区敖寨河下溪河流域精米中总汞含量分布图.....	28
图 2.14 铜仁市万山区敖寨河下溪河流域精米中甲基汞含量分布图.....	29
图 2.15 司前大坝土壤汞污染情况分布图.....	30
图 2.16 司前大坝精米汞含量分布图.....	31
图 2.17 司前大坝油菜籽汞含量分布图.....	32
图 3.1 万山汞矿区土壤汞形态分布特征.....	39
图 3.2 万山区已闭库的大型尾矿库.....	41
图 3.3 万山汞矿区主要河流水体总汞浓度分布情况.....	43
图 3.4 铜仁市打击非法土法炼汞活动现场所图.....	44
图 3.5 含硒盐对土壤释汞通量的影响.....	47
图 3.6 含硒盐对土壤释汞通量的影响.....	47
图 3.7 汞污染农田土壤安全利用与修复治理：农艺调控+辅助技术顶层设计技术路线图.....	48
图 4.1 不同农作物可食部位总汞富集能力差异图.....	49
图 4.2 低汞累积水稻品种筛选野外实验照片.....	56
图 4.3 不同水稻品种总汞、甲基汞、镉、硒含量和产量差异.....	57
图 4.4 低汞积累油菜品种筛选野外实验图。.....	58
图 4.5 不同油菜品种油菜籽中总汞含量差异图。.....	58
图 4.6 盆栽实验收获后的玉米幼苗。.....	59
图 4.7 钝化技术野外验证试验田分布。.....	60

图 4.8 钝化技术野外验证实验工作照.....	62
图 4.9 土壤添加不同钝化剂后四季菜心总汞含量.....	63
图 4.10 钝化剂对白菜总汞含量的影响.....	63
图 4.11 钝化剂对萝卜总汞含量的影响.....	64
图 4.12 不同钝化剂对稻米总汞含量的影响.....	65
图 4.13 不同钝化剂对稻米甲基汞含量的影响.....	66
图 4.14 钝化剂 1 对土壤释汞通量的影响.....	67
图 4.15 钝化剂 2 对土壤释汞通量的影响.....	68
图 4.16 钝化剂 3 对土壤释汞通量的影响.....	68
图 5.1 万山区高楼坪乡九丰农业博览园蔬菜大棚.....	70
图 5.2 万山区敖寨乡青蕴农业蔬菜大棚.....	71
图 5.3 万山区下溪乡堃丰农业蔬菜大棚.....	71
图 5.4 万山区黄道乡丹阳村蔬菜大棚.....	72
图 5.5 万山区敖寨乡中华山村集体经济食用菌生产基地.....	72
图 5.6 万山区敖寨乡浙贵菌业食用菌生产基地.....	73
图 5.7 万山区下溪乡瓦田村高山刺葡萄生产基地.....	73
图 5.8 示范项目的位置和农田地块分布图.....	74
图 5.9 司前大坝示范工程建设农田位置和地块分布图.....	75
图 5.10 示范项目建设地点：敖寨乡中华山村金家场 金中农业蔬菜大棚.....	76
图 5.11 示范项目建设地点：敖寨乡两河口村黄泥塘组 青蕴农业蔬菜大棚.....	77
图 5.12 示范项目建设地点：下溪乡抱溪村 坤鑫农业蔬菜大棚.....	78
图 5.13 示范项目建设地点：下溪乡桂花村蔬菜大棚.....	79
图 5.14 示范项目建设地点：下溪乡兴隆村 鑫丰农业蔬菜大棚.....	80
图 5.15 示范项目建设地点：下溪乡官田村 堃丰农业蔬菜大棚.....	81
图 5.16 示范项目建设地点：敖寨乡中华山村金家场 侗茹菌业食用菌种植基地.....	82
图 5.17 示范项目建设地点：敖寨乡中华山村金家场农田.....	83
图 5.18 农用地土壤风险管控思想与污染风险筛选值、管控值使用的图解.....	85
图 5.19 司前大坝土壤总汞风险管控值指数.....	86
图 5.20 铜仁市碧江区司前大坝示范工程建设技术路线图.....	86
图 5.21 敖寨、下溪河流域示范工程建设技术路线图.....	89
图 5.22 混合样品采集布点方法.....	92
图 5.23 不锈钢取土钻.....	92
图 5.24 常规检测土壤样品制样过程图.....	95
图 5.25 植物样品采集用的聚乙烯网袋.....	97

图 5. 26 Milestone DMA80 汞分析仪	100
图 5. 27 Lumex RA-915 汞分析仪.....	100
图 5. 28 F732 型冷原子吸收测汞仪.....	101
图 5. 29 Brooks Rand Model III 冷原子吸收测汞仪（手动总汞分析系统）	101
图 5. 30 Brooks Rand Model III 冷原子吸收测汞仪（手动甲基汞分析系统）	102
图 5. 31 Tekran 2537X 全自动大气汞在线分析仪及其汞分析原理图	105
图 5. 32 Tekran2505 汞源发生器.....	105
图 5. 33 地-气汞交换通量动力学通量箱.....	107
图 5. 34 微型气象工作站.....	108
图 5. 35 司前大坝新技术落地验证区位置.....	122
图 5. 36 金中农业蔬菜大棚新技术落地验证区位置.....	122
图 5. 37 敖寨乡中华山村植物生态修复技术研究示范区位置.....	123
图 5. 38 项目组织实施流程图.....	125
图 5. 39 第一标段司前大坝项目施工进度安排.....	126
图 5. 40 第二标段敖寨河下溪河流域项目蔬菜大棚施工进度安排	127
图 6. 1 司前大坝示范工程实施地冬季种植的低汞积累油菜品种的农产品中总汞含量统计图	129
图 6. 2 敖寨河、下溪河流域水改旱设施农业低汞积累农作物农产品总汞含量统计图.....	131

表目录

表 2.1 铜仁市主要涉汞企业名单.....	23
表 3.1 土壤污染修复工程技术方法比选表.....	36
表 3.2 国内外汞矿区土壤汞含量对比表.....	38
表 3.3 万山汞矿区土壤中不同形态汞的分布特征.....	39
表 3.4 敖寨和司前大坝地表水总汞含量.....	42
表 4.1 潜在低汞积累农作物种类验证野外采样结果统计表.....	50
表 4.2 潜在低汞积累农作物品种在敖寨和司前大坝试验田验证种植的结果.....	55
表 4.3 盆栽土壤的理化性质。.....	59
表 5.1 土壤样品标签样式.....	93
表 5.2 植物样品标签样式.....	97
表 5.3 偏正面蔬菜清单.....	112
表 6.1 敖寨河下溪河流域水改旱设施农业黄瓜和丝瓜样品中总汞的含量.....	132
表 6.2 敖寨河下溪河流域水改旱设施农业西红柿样品中总汞的含量.....	137

第一章 研究背景

1.1 铜仁市重金属污染严峻的地质和历史渊源

贵州省铜仁市处于我国西南地区大面积低温成矿域。我国西南地区大面积低温成矿域是全球十分罕见的低温成矿地带，蕴藏着丰富的矿藏，是我国有色金属、汞、锰等金属矿产的开采基地(胡瑞忠等, 2016; 黄智龙等, 2011)。历史上金属矿床开采及冶炼过程中，由于当时技术条件、经济等因素的限制，矿床开采、金属冶炼等工艺过程未采取环保措施或由于环保措施落后等原因造成重金属的环境污染(李映福等, 2014; 夏吉成, 2016; 杨路勤, 2016)。除了人为活动造成的重金属污染外，铜仁市还是镉、铅、砷等重(类)金属的高地质背景矿化异常区。双重作用造成铜仁市重金属环境污染问题十分突出，土壤重金属背景值多高于全国土壤背景值，矿区及周边土壤受到成矿元素及伴生元素的严重污染(谢学锦等, 2012)。重金属污染已严重影响了区域农产品质量安全，并在部分地区造成砷、汞和镉中毒等人体健康危害，成为西南地区乃至我国特有的重大环境问题。

铜仁市地处湘黔汞矿带，境内分布有万山、铜仁、松桃等大型汞矿区，以万山汞矿规模最大，其汞资源储量分别位列亚洲之首和世界第三，被誉为中国“汞都”。得天独厚的资源条件使得铜仁市一度成为了国内最大、享誉全球的汞工业基地。万山汞矿在 1950~1998 年间，共提供了约 1.94 万吨金属汞；铜仁（现碧江区云场坪一带）汞矿在 1953~1996 年间，共提供约 3680 吨金属汞，松桃（普觉镇一带）汞矿在 1958~1982 年间共提供 1426 吨金属汞。1959 年至 1964 年间，万山汞矿开采盛极一时，每年产量超过了 1000 吨。以万山汞矿为主的铜仁汞矿在偿还前苏联国债过程中发挥了重要作用，被誉为“爱国汞”。随着汞资源的逐渐枯竭，汞矿生产规模日趋缩小，至 2002 年铜仁汞矿开采冶炼已全部停产、闭坑。2009 年 3 月万山特区被国务院列为全国资源枯竭型城市，成为了贵州省唯一享受国宾政策扶持的资源枯竭型城市。

铜仁市汞矿资源的开采利用为国家经济建设做出了重要贡献，但汞矿开采冶炼时期的“三废”排放也给矿区及下游生态环境污染造成严重影响。仅万山汞矿 1950 年-1995 年，11 个生产单位共排放含汞烟尘废气 202 亿 m^3 ，含汞废水 5 192 万 t，炼汞炉渣 947 万 t，采矿废石 263 万 t(罗娅玲, 2018)。开采冶炼期工业“三废”以及历史遗留尾矿废渣向环境释放的双重叠加，成为区域内土壤汞超标严重的主要原因。初步统计，铜仁市汞矿面积达 23 000 多亩，尾矿及冶炼渣共计 4 500 万 m^3 ，2019 年第二次农用地详查结果报告显示，铜仁市第二次详查农用地面积 83.1729 万亩中有 9.5343 万亩农用地土壤汞污染程度处于安全利用类和严格管控类级别中，分别有 6.5073 万亩和 3.0360 万亩，依 GB15618-2018 评估)。

汞污染土壤中，以汞矿开采、冶炼最为集中的万山区土壤受污染最严重（耕地土壤总汞最高浓度可达 793 mg kg^{-1} ，土壤汞超标率达 96% 以上）、耕地污染面积最广（污染面积占调查统计总面积的 63.9%），其次为碧江区（污染面积占调查统计总面积的 18.2%）。此外，松桃县、玉屏县和印江县等其他 8 个县部分地块受汞污染严重。由于矿区及其邻近区域的农田土壤汞超标，农作物经济产出部分和可食部分汞含量明显增加，主要粮食作物大米中总汞超标倍数可达 30 倍。土壤汞污染问题直接对当地居民的健康构成威胁，具有较高的生态环境风险。

据贵州省疾病预防控制中心和万山区疾控中心的调查，目前万山区至少已有 200 余人出现了不同程度的汞中毒症状，不包括已经去世及未出现明显症状的潜伏期患者。万山汞矿污染区的居民尿汞平均含量超标 3.5 倍，头发含汞平均超标 2.6 倍，汞中毒患病发病率达 4.3~5.8%，矿区核心区人均寿命仅为 58.4 岁，汞职业暴露人群平均寿命为 52.5 岁，远远低于全省的人均寿命水平 65.3 岁。

1.2 土壤污染防治的中央和地方相关政策

党中央、国务院高度重视土壤污染防治工作，党和国家领导人多次做出重要批示，要求积极开展土壤污染防治，改善城乡人居环境，全面加强农村环境保护。2013 年 1 月 23 日，国务院办公厅《关于印发近期土壤环境保护和综合治理工作安排的通知》（国办发[2013]7 号）（以下简称《通知》），对近期土壤环境保护和综合治理工作进行全面部署，指明了工作的目标和主要任务。《通知》在主要任务中明确提出：“以大中城市周边、重污染工矿企业、集中污染治理设施周边、重金属污染防控重点区域、集中式饮用水水源地周边、废弃物堆存场地等为重点，开展土壤污染治理修复试点示范。在长江三角洲、珠江三角洲、西南、中南、辽中南等地区，选择被污染地块集中分布的典型区域，实施土壤污染综合治理”。2013 年 4 月 10 日，环保部关于贯彻落实《国务院办公厅关于印发近期土壤环境保护和综合治理工作安排的通知》的通知（环发[2013]46 号）在“开展土壤污染治理修复试点示范”中提出：“国家将在浙江台州、湖北大冶、湖南石门、广东韶关、广西环江和贵州铜仁等地实施典型区域土壤污染综合治理项目”。2014 年 7 月 2 日，依照环境保护部自然生态司《关于召开土壤污染综合防治示范区建设方案编制工作会议的通知》（环生函[2014]33 号）内容，环保部部署了“土壤污染综合防治示范区建设方案”的编制工作，依据会议精神，“土壤污染综合防治示范区建设方案”较之前的“典型区域土壤污染综合治理项目实施方案”，内涵更丰富，要求更高，时间更紧迫，会议明确要求地方政府在方案编制、实施过程中要发挥组织领导作用，建立工作协调机制，定期召开会议，研究解决示范区建设过程中存在的问题。

国家《土壤污染防治行动计划》(国发〔2016〕31号)明确提出铜仁市是“十三五”期间我国土壤污染综合防治六个先行区之一,要求重点在土壤污染源头预防、风险管控、治理与修复、监管能力建设等方面进行探索,力争到2020年先行区土壤环境质量得到明显改善。

2016年12月26日,贵州人民政府印发《贵州省土壤污染防治工作方案》(黔府发〔2016〕31号),提出了“十三五”贵州省土壤污染防治目标和各项任务。提出大力实施“净土”工程,坚持预防为主、保护优先、风险管控,突出重点区域、重点行业和重点污染物,实施分类别、分用途、分阶段综合治理,严控新增污染,逐步减少存量,促进土壤资源永续利用,加快推进生态文明试验区建设,让多彩贵州山青、天蓝、水清、地洁。方案要求“2016年底前,启动铜仁市国家级土壤污染综合防治先行区建设,重点在土壤污染源头预防、风险管控、治理与修复、监管能力建设、综合防控机制等方面进行探索,力争到2020年铜仁市土壤环境安全得到有效保障。铜仁市人民政府要编制国家级先行区建设方案,报环境保护部、财政部备案”。

铜仁万山区、碧江区(原铜仁市)和松桃县均属《重金属污染综合防治“十二五”规划》确定的重金属污染防控重点区域,《重金属污染综合防治“十二五”规划》的主要任务中明确提出:“实施历史遗留污染问题治理试点工程,在重点区域逐步开展重金属历史遗留污染问题治理试点,实施综合性治理措施,分阶段、分区域、按类别解决因责任主体灭失、环保设施落后、管理能力不足造成的重金属历史遗留污染问题”。《贵州省重金属污染防治“十二五”规划》重点任务明确提出:“加大对工矿区历史遗留污染的综合治理力度,重点做好淘汰企业工矿企业搬迁和关停之后的遗留污染问题的治理”,“着重解决重点工矿区、重点河段、重点土壤污染区域等对人民生活有重大影响的重金属污染问题”。《铜仁市“十二五”环境保护规划》主要任务中提出:加大重金属污染综合防治力度,加强工业“三废”排放中重金属污染和汞、镉、铅、锌、钒、砷、铬等矿产资源开发及冶炼过程中的重金属污染治理,从源头上控制新污染。逐步安全处置历史遗留的堆存废渣,开展环境敏感地区受重金属污染的水土修复工程项目,遏制和减轻重金属污染和生态破坏程度。综上,铜仁市土壤污染形势相当严峻,对当地群众的人居环境、身体健康构成了严重威胁,对铜仁市经济社会发展和与全国同步全面建成小康社会造成了严重障碍。因此,土壤汞污染治理已刻不容缓。同时,贵州铜仁实施典型区域土壤污染综合防治项目符合国家、环保部、贵州省、铜仁市相关政策要求。铜仁土壤汞污染治理工作是全国环境保护工作、生态文明建设、可持续发展、民生保障工作的重中之重。

1.3 铜仁市国家土壤污染综合防治先行区建设主要任务

贵州省铜仁市作为我国汞矿主产地，尤其是万山汞矿，为亚洲第一大汞矿，被称为“千年丹都”，享誉中外。长期的汞矿开采、冶炼及涉汞化工生产，导致铜仁市汞矿和涉汞企业周边和下游农田土壤汞污染非常严重，成为我国农田汞污染的代表性区域，从而被国家《土壤污染防治行动计划》确定为土壤污染综合防治六大先行区之一。根据《铜仁市土壤污染综合防治先行区建设方案（2016-2020年）》的要求，铜仁市先行区建设应该同步推进以下五个方面的主要建设任务(铜仁市生态环境局, 2017)。

1.3.1 全面开展土壤环境污染详细调查

根据国家要求全面开展农用地和建设用污染详细调查。2018 年底前完成农用地土壤环境质量详查（含农产品协同调查），2020 年前完成重点行业企业用地土壤污染状况调查，完成详查报告，掌握土壤污染的分布、面积、风险状况等，建立污染土壤环境管理信息系统，建立农用地土壤环境质量类别划分与农用地分类清单；建立铜仁市污染地块清单与优先管控名录；建立污染地块和农用地土壤环境数据库。开展铜仁市土壤背景值专项调查、饮用水源地周边土壤环境状况专项调查，历史遗留尾矿库环境风险评估。

建立土壤环境质量监测体系。根据国家土壤环境质量监测方案要求，2017 年底前完成土壤环境质量监测基础点位、风险点位和背景点位三种类型点位的国家点位和省级点位的设置，2020 年前形成国控、省控和市控三级点位系统，建设覆盖全市、布局合理、重点突出的土壤环境质量监测网络，纳入国家和贵州省土壤环境质量监测网络。

推进多部门数据共享机制。整合环保、国土、农业、食品安全等部门土壤环境及农产品质量相关信息数据，力争 2018 年底前探索建立全市统一的土壤环境状况基础数据库。到 2020 年，基本实现土壤环境相关信息互通和资源共享。

1.3.2 大力开展土壤污染源头和面源防控

大力推进重点监管企业稳定达标排放。编制铜仁市汞、锰等重金属清洁生产推行和污染控制实施方案，执行污染物特别排放限值要求。全面实施清洁生产改造和稳定达标排放综合整治行动，实施典型企业汞污染综合整治和稳定达标示范工程。新建项目环境影响评价中要开展土壤环境影响分析并提出污染防治工程措

施。推行环境污染第三方治理。提高污染治理设施的运行管理水平。

有序开展尾矿库环境风险评估和综合整治。2017年起启动重点监管尾矿库的环境风险调查与评估项目，全面掌握铜仁市尾矿库环境风险状况，列出高风险尾矿库清单，编制尾矿库风险评估报告和风险评估图册，提出风险防控措施，合理确定尾矿库风险防控整治顺序。2020年前集中开展5-8座高风险尾矿库环境风险整治工程。建立污染风险管控机制和突发污染事件应急机制。

加快推进含重金属废渣资源化和安全处置。大力推进含汞、锰等重金属固相电还原、超导磁分离等废渣资源化技术示范，验证和评估系统处置功效，突破处理关键技术，建立锰渣、汞渣治理技术应用市场的产业化推广模式。推进公共渣场规划与建设，完成含汞、含锰废渣的规范处置与堆放场所的生态修复。

重点推进农业面源污染控制。加快开展农药包装废弃物回收处理；实施化肥农药“零增长”行动，普及测土配方施肥；强化灌溉水水质管理；严格控制污泥农用。深入推进畜禽养殖污染控制。严格规范兽药、饲料添加剂的生产，防止兽药、饲料添加剂中的有害成分通过畜禽养殖废弃物还田污染土壤环境；督促从事畜禽养殖的单位和个人对畜禽粪便、废水和其他废弃物进行无害化处理或综合利用；完善种养结合模式，鼓励支持畜禽粪便处理利用设施建设。

严控生活垃圾和含重金属废物的污染。加快推进铜仁市垃圾分类试点工作，完善垃圾分类设施建设；推广电力、水泥、冶金等产业协同处置生活废弃物技术；大力实施农村生活垃圾和污水治理工程；推进建筑垃圾资源化利用；强化废氧化汞电池、镍镉电池、铅酸蓄电池和含汞荧光灯管、温度计等含重金属废物的安全处置。减少过度包装，鼓励使用环境标志产品。

1.3.3 实施农用地及建设用地土壤风险管控

1.3.3.1 实施农用地土壤风险管控

分步分区划定全市农用地土壤环境质量类别。按照国家发布的技术方法，将未污染和轻微污染的划为优先保护类、轻度和中度污染的划为安全利用类、重度污染的划为严格管控类。2017年起优先在万山、碧江、江口、石阡等县开展土壤环境质量详细调查试点，2018年底前完成调查试点区域内耕地的土壤质量类别划定；2019年6月前全面完成全市范围内土壤环境质量类别划定。逐步建立耕

地土壤环境质量档案和分类清单。

制定并实施优先保护区域各项环境管理要求。2018 年底发布全市土壤优先保护区域名录。每 3 年定期更新一次，实施优先保护。将永久基本农田、高标准基本农田、产粮大县（粮食主产区）、现代高效农业示范园区及周边相关区域、蔬菜产业重点区域（县）、市级县级和乡镇级饮用水源保护区及周边相关区域、3 个万亩大坝（普觉-寨英大坝、石梁-木黄新业大坝、边江大坝）和 6 个 5000 亩大坝（德江县青龙镇、德江县-煎茶镇-复兴乡、松桃县-大场坪镇、太平营乡、松桃县-乌罗镇、松桃县-孟溪镇）、千亩以上成片耕地、特色优势农产品产业带（果茶产业重点区域、生态茶发展重点区域、生态油茶产业带）、中药材生产基地、无公害蔬菜生产基地、经济林、以及土壤环境详细调查确定的其他保护类农用地等全部纳入保护区域范围内。

划定优先保护农田安全防护区域，具体范围由区县人民政府划定并公告。防护区域内禁止新建土壤重点监管行业相关的生产设施，已建和在建的项目，由县级及以上人民政府责令企业拆除生产设施，或引导企业搬迁进入符合条件的工业园区。土壤环境优先保护区域集中的区县应在 2018 年 6 月前完成土壤环境保护方案的编制，开展土壤环境保护优先区域污染源排查，并对施用肥料、农药和使用农膜等情况展开调查，提出整改要求。将符合条件的优先保护类耕地划为永久基本农田或纳入永久基本农田整备区，实行严格保护。建立土壤保护优先区域土壤环境管理制度，设立保护标识、公告、宣传、说明等设施，统一命名、统一标识、统一网格化监管，设立监测点位，定期开展监测预警。定期开展优先保护类农用地土壤环境保护成效评估和考核。

开展污染耕地风险管控和修复治理技术与管理综合示范。在“1 个核心示范区 + 5 个辅助示范区”的示范地点上，包括碧江区瓦屋乡司前大坝和万山区敖寨乡金家场村、茶店镇垢溪村、万山镇大水溪村、万山镇核桃树村四坑、高楼坪乡老院子村等不同汞污染土壤浓度的农田共计 3900 亩，进行汞污染土壤修复技术“小试”和“中试”工程研究与示范，综合利用农艺调控、种植结构调整、化学钝化、植物修复等综合措施，示范性开展多种技术路线的风险管控与治理修复。通过示范工程，探索总结出一套“风险可接受、技术可操作、经济可承受”的，体现农田土壤污染特点的本土化风险管控与修复技术组合拳及管理模式。

着力加强污染耕地土壤风险评估和安全利用。研究建立耕地土壤环境质量

预警制度，建立风险预警监测体系，建立铜仁土壤环境质量预警线。定期开展土壤环境质量的分析研判工作，对接近预警线的区域，要分析当地影响土壤环境质量的主要因素。探索建立污染耕地风险评估技术方法，建立农用地土壤环境风险评估制度。统一编制农用地安全利用工作方案，因地制宜采取农艺调控（增施有机肥、钝化剂、阻隔剂、改良剂及种植绿肥等）、替代种植、轮耕休耕等有效措施，降低农产品超标风险。确保到 2020 年，完成国家下达的轻、中度污染耕地安全利用目标任务。建立农产品质量安全检测制度。

实施高污染耕地的严格管控。对严格管控类耕地采取严格用途管制，实施种植结构调整和退耕还林还草计划。到 2020 年，完成国家和贵州省下达的重度污染耕地种植结构调整或退耕还林还草面积任务。

1.4.3.2 实施建设用地土壤风险管控

推进重点监管在产企业土壤污染风险管控。开展土壤环境风险排查，完成全市范围在产企业土壤环境风险排查和分析报告。建立在产企业土壤环境监测制度并实施风险管控，2018 年起建立重点监管企业土壤及地下水定期监测制度。到 2020 年，力争重点监管企业的环境风险得到有效控制，重点监管企业土壤污染风险管控率达到 90% 以上。启动 2-3 个重点监管在产企业全过程风险管控示范，落实风险管控技术要求。

全面实施遗留污染场地风险管控。2017 年 9 月前，制定铜仁市重点监管行业关闭搬迁企业地块环境排查工作方案，2017 年底前，掌握潜在污染地块及其环境风险情况，形成全市范围的潜在污染场地清单并进行动态更新。建立污染场地环境调查和风险评估制度，2017 年底前制定铜仁市污染场地环境管理办法，建立污染场地调查-风险评估-风险管控-治理修复-修复评估等全过程管理制度。落实建设用地监管责任，实现联动监管。建立城乡规划、国土资源、环境保护等部门间的信息沟通机制，实行联动监管。到 2020 年，完成贵州省政府下达的遗留工业污染地块风险管控率指标，暂不开发的遗留工业污染地块风险管控率达到 100%。

1.3.4 有序推进污染土壤治理修复

编制铜仁市土壤污染治理修复规划。以解决影响农产品质量的重点受污染耕地（主要以中度和重度污染耕地为主）、拟开发建设居住、商业、学校、医疗和

养老机构等项目的工业污染地块等类型为重点，2017年12月前完成《铜仁市土壤污染治理与修复规划》编制，报贵州省环境保护部门备案。

加快典型地块和流域风险管控和治理修复示范。实施1-2个遗留类的典型汞污染地块风险管控示范，探索建立以汞为主要污染物的风险管理技术体系。大力实施流域性综合整治，开展万山区敖寨河、下溪河流域，碧江区瓮慢河、岩屋河、马岩河流域及受污染农田的综合整治；开展龙江水库、黄道河及高楼坪河等污染严重河道的重金属与土壤环境综合整治。

强化治理修复工程全过程监管。严格有色金属冶炼、化工、焦化、电镀、电子废物拆解等行业企业废弃生产设施的拆除行为。按照“谁污染，谁治理，谁损害，谁担责”原则，明确治理修复的责任主体。制定污染土壤治理修复工程全过程管理办法，明确全过程管理要求和不同环节的责任与技术要求。加强修复过程中产生的废水、废气和固体废物的污染治理，严防发生新的污染。污染土壤需要转运出场的，有关单位要提前将运输时间、方式、线路和转运土壤数量、去向、最终处置措施等情况向当地和接收地相关部门报告。工程完工后，责任单位应委托第三方机构对治理修复效果进行评估。需要进行长期管控的，应当加强修复工程完工后的运营维护和监测监管。

1.3.5 提高土壤环境监管和科技支撑能力

1.4.5.1 建设铜仁市土壤环境管理体系和技术体系

发布铜仁污染地块土壤环境管理实施细则和农用地土壤环境管理实施细则。制定铜仁市土壤重点监管企业土壤环境管理办法。建设用地流转与开发强制调查评估制度、多部门联合监管机制、污染地块责任判定制度、污染修复环境监管制度、土壤污染信息公开等制度。编制污染地块风险管控和治理修复全过程环境监管指南，编制土壤污染治理与修复终身责任制的实施办法，制定铜仁土壤污染防治先行区建设信息公开管理办法。

编制农用地和污染地块两种类型的风险管控技术指南，开展铜仁市土壤环境健康风险评估筛选指导值的研究，建立铜仁建设用地土壤环境健康风险评估筛选指导值体系。编制铜仁治理修复工程项目修复成效评估和验证管理办法及其配套的技术文件。2018年启动采矿废弃地、尾矿库、废渣堆等用地环境风险管控技术指南的编制，完善铜仁土壤污染风险评估方法体系。2019年完成汞污染耕地治理修复和污染场地治理修复相应的工程技术指南，建立汞污染治理修复工程技术体系。2018年年初完成铜仁市土壤污染综合防治工程项目管理办法，建设铜仁

土壤污染防治项目库。

1.4.5.2 加强土壤环境监测和应急能力

2017年10月前，完成铜仁市“十三五”土壤环境质量监测能力（含应急与预警）建设方案。2018年年底，市级达到预期目标，具备常规监测能力。到2020年，全市环境监察机构全部内设相应的土壤环境监察机构或配备土壤环境监察专职人员，具备相应的土壤环境监管能力。定期开展技术培训，多渠道、多层次加强耕地土壤环境质量监测能力和应急、预警能力

1.4.5.3 提升土壤环境信息化管理能力

2017年6月前完成全市土壤环境管理信息系统建设方案，2018年开始投入试运行，深入开发环境管理决策服务功能和信息公开功能。通过政府购买服务、委托第三方运行维护等方式，提升土壤环境管理信息系统运行维护的专业化水平。开发铜仁市基于GIS的污染地块信息与管理信息系统。

1.4.5.4 鼓励环境污染第三方治理

健全第三方治理市场，吸引和扩大社会资本投入，推行排污者付费、第三方治理的治污机制，加大财税支持力度，健全多元化投入机制，鼓励地方政府引入环境服务公司开展综合环境服务；吸纳第三方采样分析检测队伍，加大土壤污染防治专项资金和地方财政保障力度。

1.4.5.5 加强汞污染防治科技支撑

铜仁市人民政府应充分吸纳和引进国内从事汞污染防治工程技术、基础研究和防治管理研究的相关科研单位，共同落实科技服务战略合作协议（包括2015年11月，中国科学院地球化学研究所、铜仁学院和铜仁市环保局联合成立的汞污染防治研究中心合作协议，2016年8月铜仁市人民政府与中科院北京综合研究中心、环境保护部环境保护对外合作中心、环境保护部环境规划院、中科院地球化学研究所签订的汞污染防治战略合作协议），建立产、学、研、管相结合的土壤污染治理修复技术与管理研究联合体。大力加强铜仁本地汞污染防治科研力量的建设和提升，鼓励并支持地方科研力量全程参与到先行区建设进程中。继续推动建立铜仁院士工作站，建设国家环境保护汞污染防治工程技术中心铜仁技术研发和成果转化基地，推进汞污染防治多边合作机制的建立，研究汞资源回收利用和污染防治技术，选择典型企业开展示范。到2020年形成铜仁市产学研结合的汞污染防治和土壤修复技术成果的研发-试验-工程-产业化发展模式。设立铜仁

土壤污染风险防控与治理修复科技支撑专题。

1.4.5.6 积极开展汞污染防治国际合作

积极完成履约示范项目，2017 年启动国家汞流向报告试点工作，编制铜仁汞流向分析技术报告。选择符合条件的废弃添汞产品回收处置企业或汞有色金属冶炼企业为试点，开展含汞废物回收处置技术综合评价，完成再生汞生产特征污染物排放标准的制定研究工作。

1.4 研究目的

以中国科学院地球化学研究所对铜仁市汞矿区（尤其是万山汞矿区）二十多年的汞的研究成果及国内外关于汞的研究认识为基础，结合铜仁市汞污染土壤综合防治先行区建设的切身需求，侧重科研成果转化应用，支撑铜仁市土壤污染综合防治先行区建设，服务国家和地方的重大需求。

1.5 主要研究内容与研究方法

1. 在贵州省生态环境厅和铜仁市人民政府、铜仁市生态环境局的授权委托下，获取铜仁全市 2012~2013 年农田土壤调查数据（4528 个点位），铜仁市 2008 年、2011~2016 年例行调查土壤数据（260 个站位），然后整合课题组自有的污染调查数据、贵州省环境科学研究设计院万山汞矿区土壤汞污染加密调查数据等，充分整合铜仁市汞污染相关的数据与资料，全面地评估铜仁市汞的污染状况和风险水平，包括土壤、水体、大气、农作物和汞暴露的人体健康风险等（由于涉及到部分较敏感信息，本研究报告仅侧重体现了土壤和农作物的汞污染状况及风险水平），充分摸清污染底数与影响程度。
2. 在充分摸清铜仁市汞污染底数与影响程度的前提下，抓住铜仁市汞污染的关键问题与主控因素，调研国内外土壤污染治理的技术水平与案例，提出铜仁市汞污染土壤修复治理的策略与技术路线图。
3. 对提出的铜仁市汞污染土壤修复治理的策略与技术路线图所涉及到的关键技术进行验证与优化。
4. 在以上 3 方面工作的基础上，扩大成果应用与验证，进行铜仁市汞污染农田土壤安全利用与修复治理示范项目工程建设，进一步总结凝练土壤汞污染安全利用与修复治理的“铜仁模式”。

第二章 铜仁市汞污染状况调查与评估

2.1. 铜仁市全市土壤汞污染状况

2012年至2013年铜仁市农业农村局对铜仁市全境进行了土壤详查工作，总计采样点位数为4528个，相邻点位距离平均值为760m，样品分析了汞、镉、砷、铅、铬5种重金属元素的含量。作者获得了铜仁市全境汞、镉、砷、铅、铬5种重金属元素的单因子污染指数评价结果（污染指数的计算参考值为我国《土壤环境质量标准》GB15618-1995）。本研究报告挑选其中的土壤汞污染数据进行分析。

图2.1和图2.2展示铜仁市全市表层土壤总汞的污染指数分布情况，从中可以看出，铜仁市土壤汞污染集中分布在汞矿开采、冶炼区域：万山区、碧江区、松桃县和玉屏县，其他各县（江口县、印江县、石阡县、思南县、德江县和沿河县）均存在部分点位相对较轻的汞污染。铜仁市汞污染严重的区域与历史遗留的汞矿渣堆位置（图2.3）及影响区域具有很高的空间一致性。

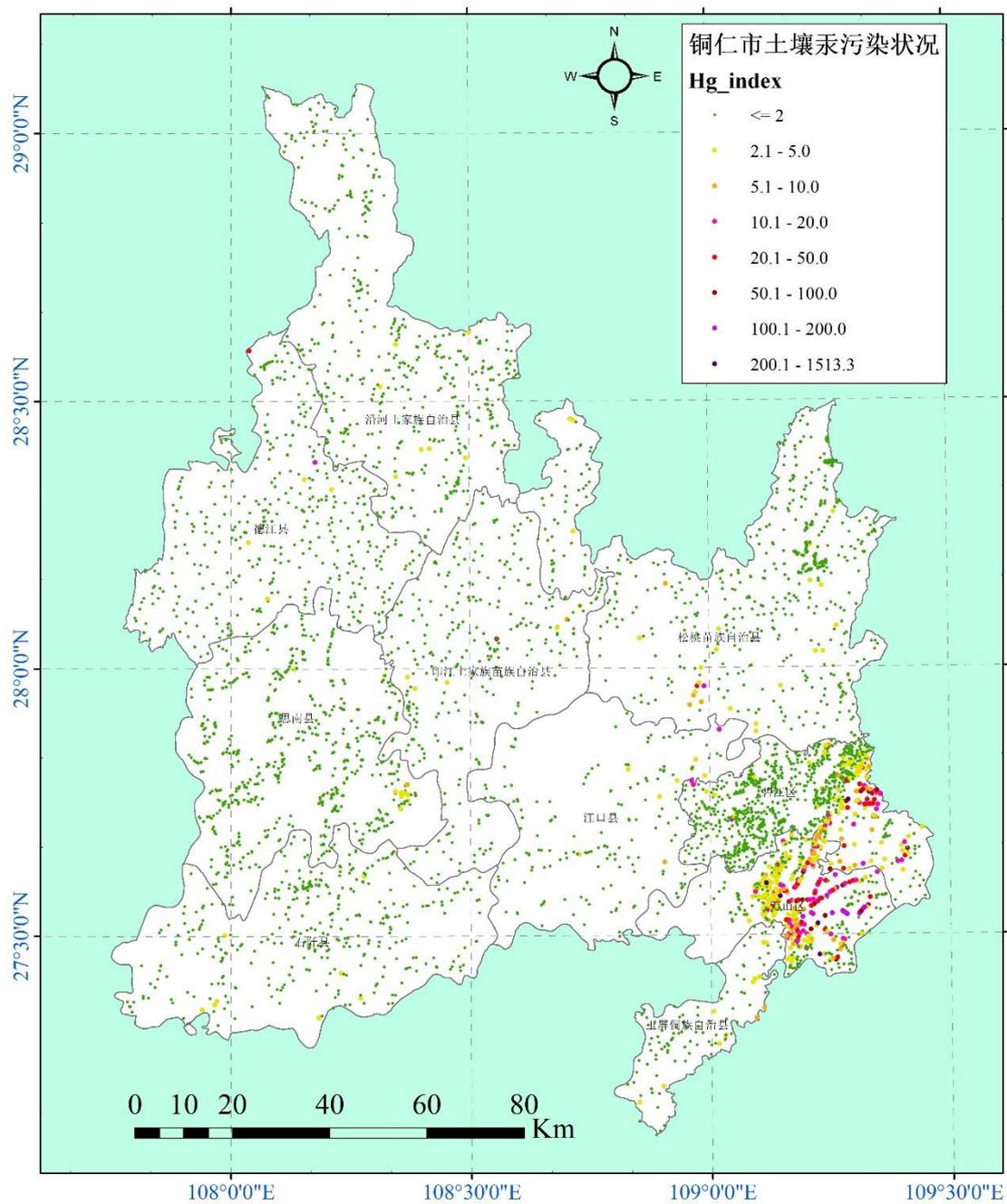


图 2.1 铜仁市全市表层土壤汞污染指数分布图

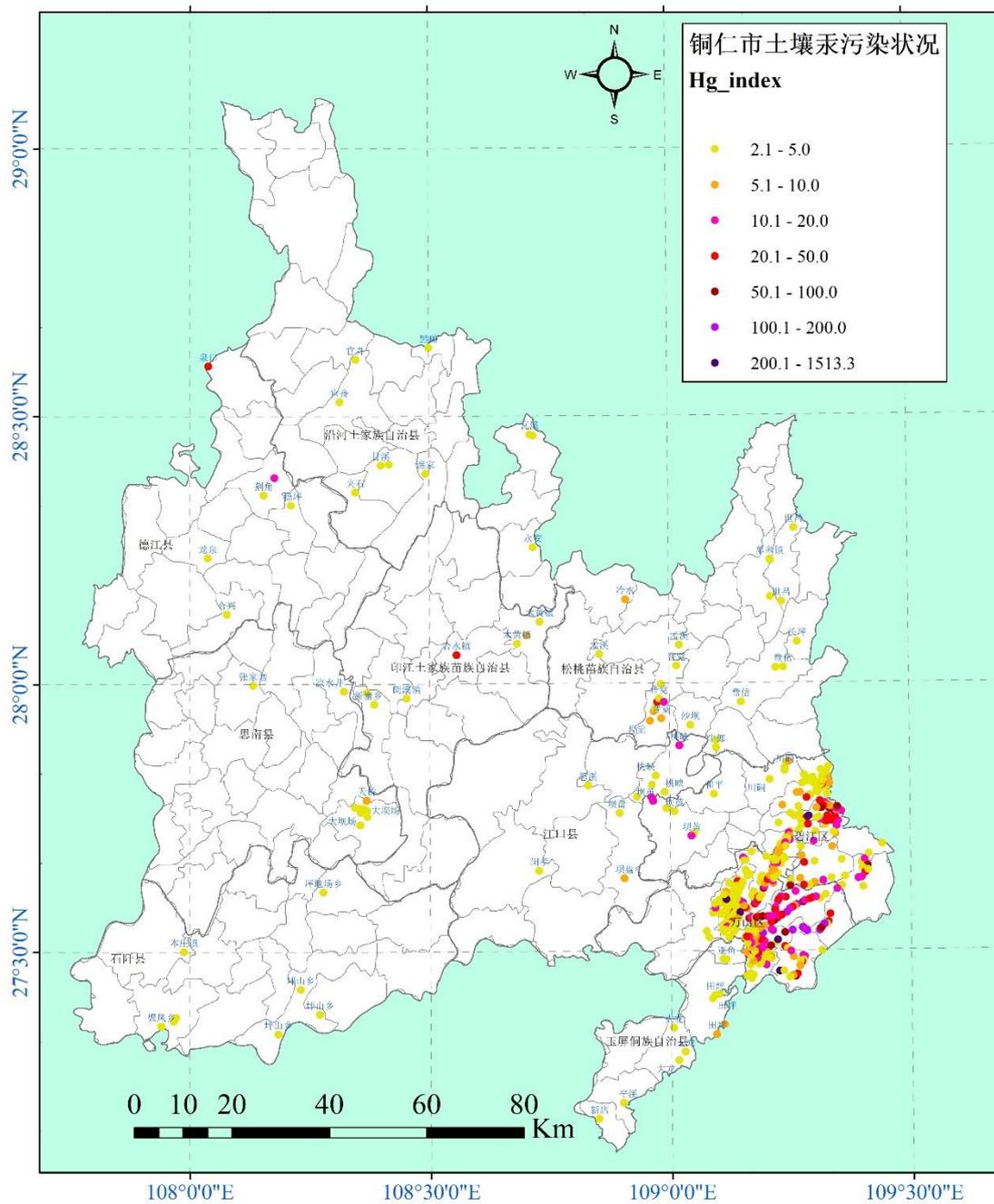


图 2.2 铜仁市全市表层土壤汞含量超出风险筛选值的点位分布图

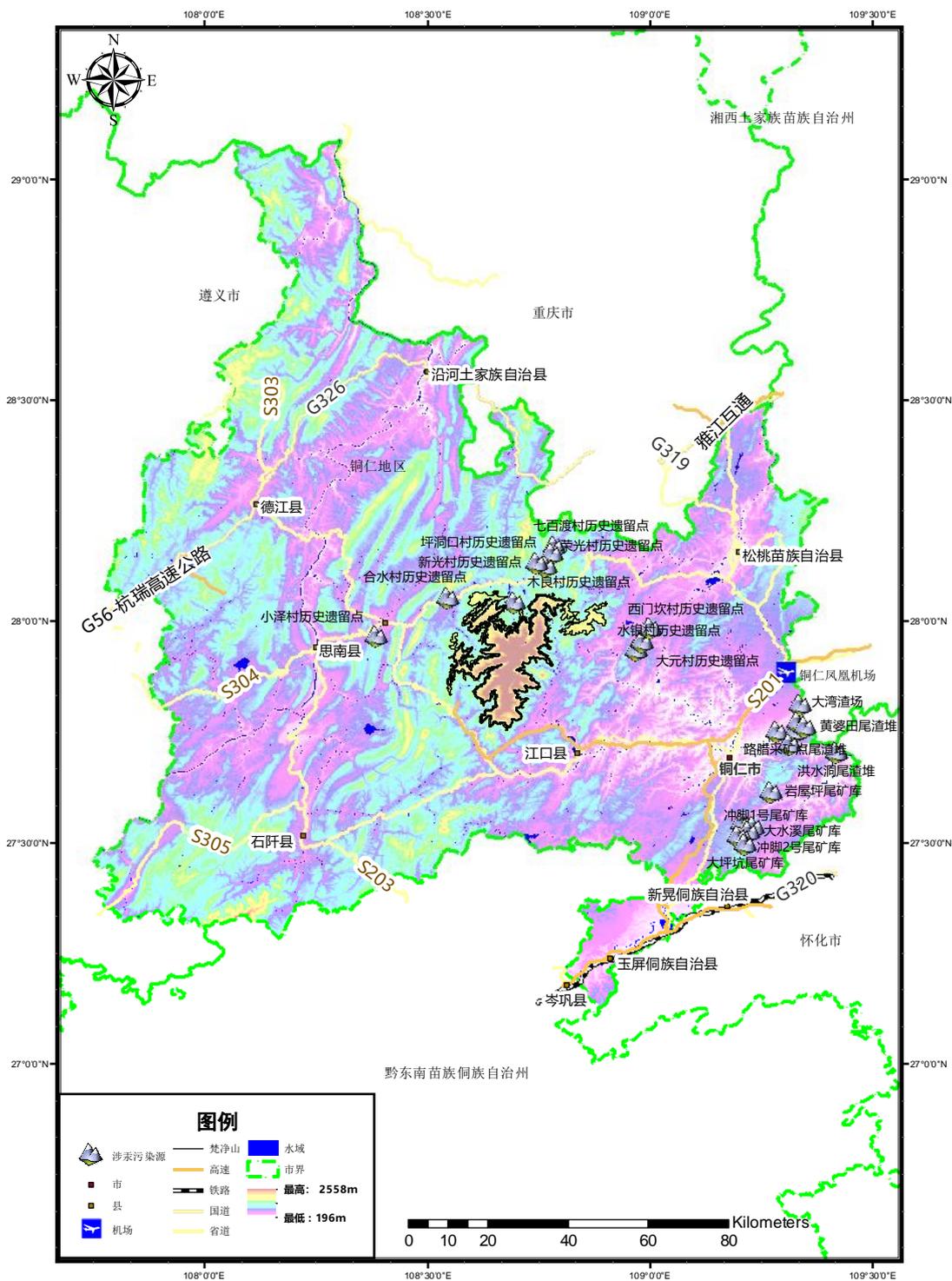


图 2.3 铜仁市主要汞矿及渣堆位置分布图

铜仁市总计有 502 个点位 (11.1%) 土壤总 Hg 的含量超出风险筛选值 (Hg 污染指数大于 2), 其中万山区总计有 276 个点位土壤总 Hg 的含量超出风险筛选值, 占万山区调查点位数 (457 个) 的 60.4%; 碧江区总计有 134 个点位土壤总 Hg 的含量超出风险筛选值, 占碧江区调查点位数 (650 个) 的 20.6%; 松桃县总计有 27 个点位土壤总 Hg 的含量超出风险筛选值, 占松桃县调查点位数 (515 个) 的 5.3%; 玉屏县总计有 12 个点位土壤总 Hg 的含量超出风险筛选值, 占玉屏县

调查点位数（92 个）的 13.1%。

2019 年第二次农用地详调结果报告（贵州省生态环境厅、贵州省自然资源厅、贵州省农业农村厅）显示：铜仁市全市农用地面积 760.067 万亩，铜仁市第二次详查农用地面积有 83.1729 万亩，其中有 9.5343 万亩农用地土壤受到了汞的污染，污染程度处于安全利用类和严格管控类级别分别有 6.5073 万亩和 3.0360 万亩（依 GB15618-2018 评估）。铜仁市详查范围内农用地土壤汞污染类别图和统计面积如图 2.4 所示。

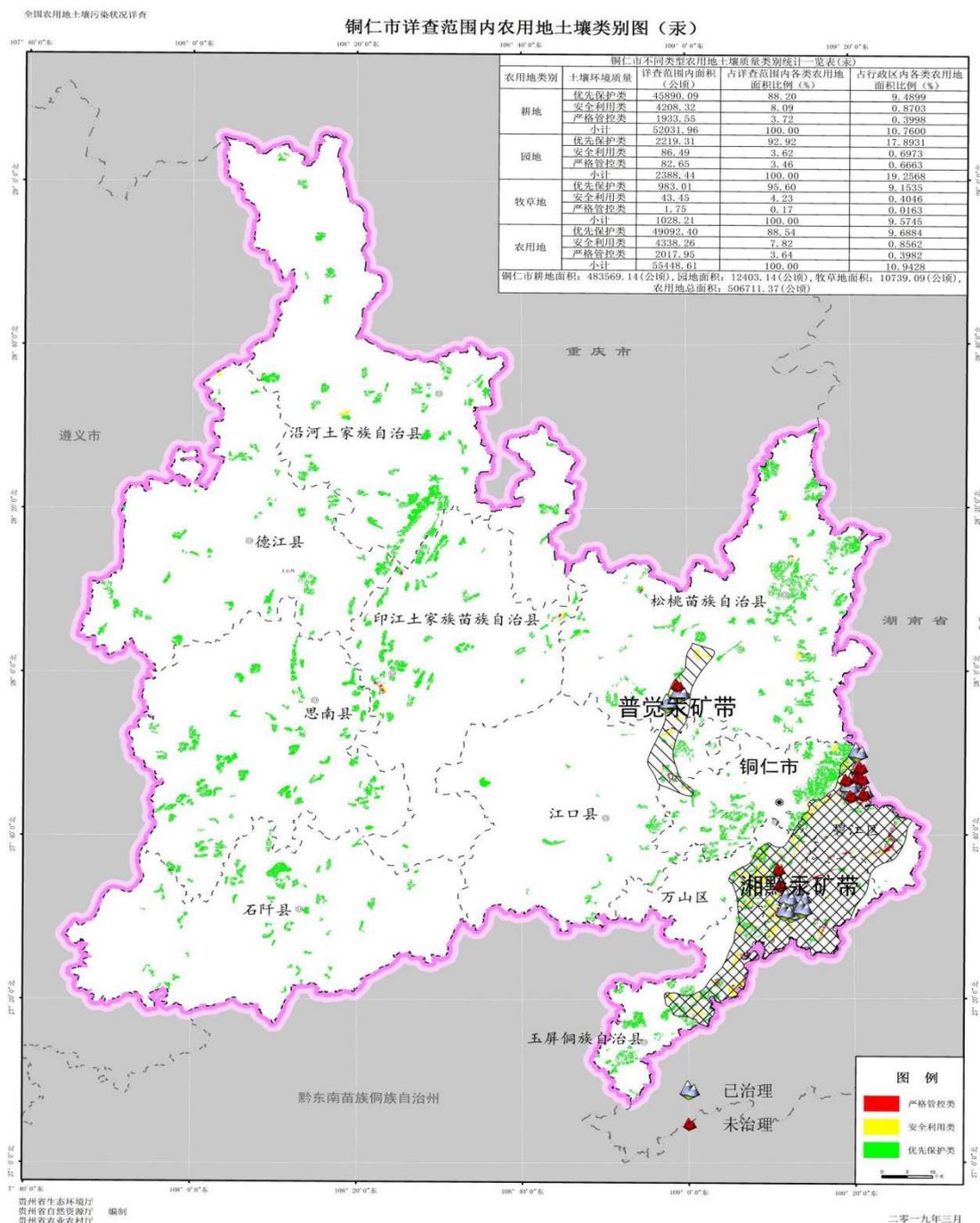


图 2.4 铜仁市第二次农用地详查汞污染状况结果图

图 2.5 放大显示了铜仁市万山区和碧江区土壤汞污染指分布图,从中可以看到,万山区汞污染严重区域主要分布于万山镇、高楼坪乡、敖寨乡、下溪乡、黄道乡、茶店镇和谢桥街道办事处,位于西侧的鱼塘乡和大坪乡则其本没有受到汞的污染。碧江区汞污染严重的区域主要分布于云场坪镇、滑石乡、铜仁市区、六龙山、瓦屋乡和漾头镇。从万山区和碧江区总体上来看,存在一条北北东方向的分隔带。

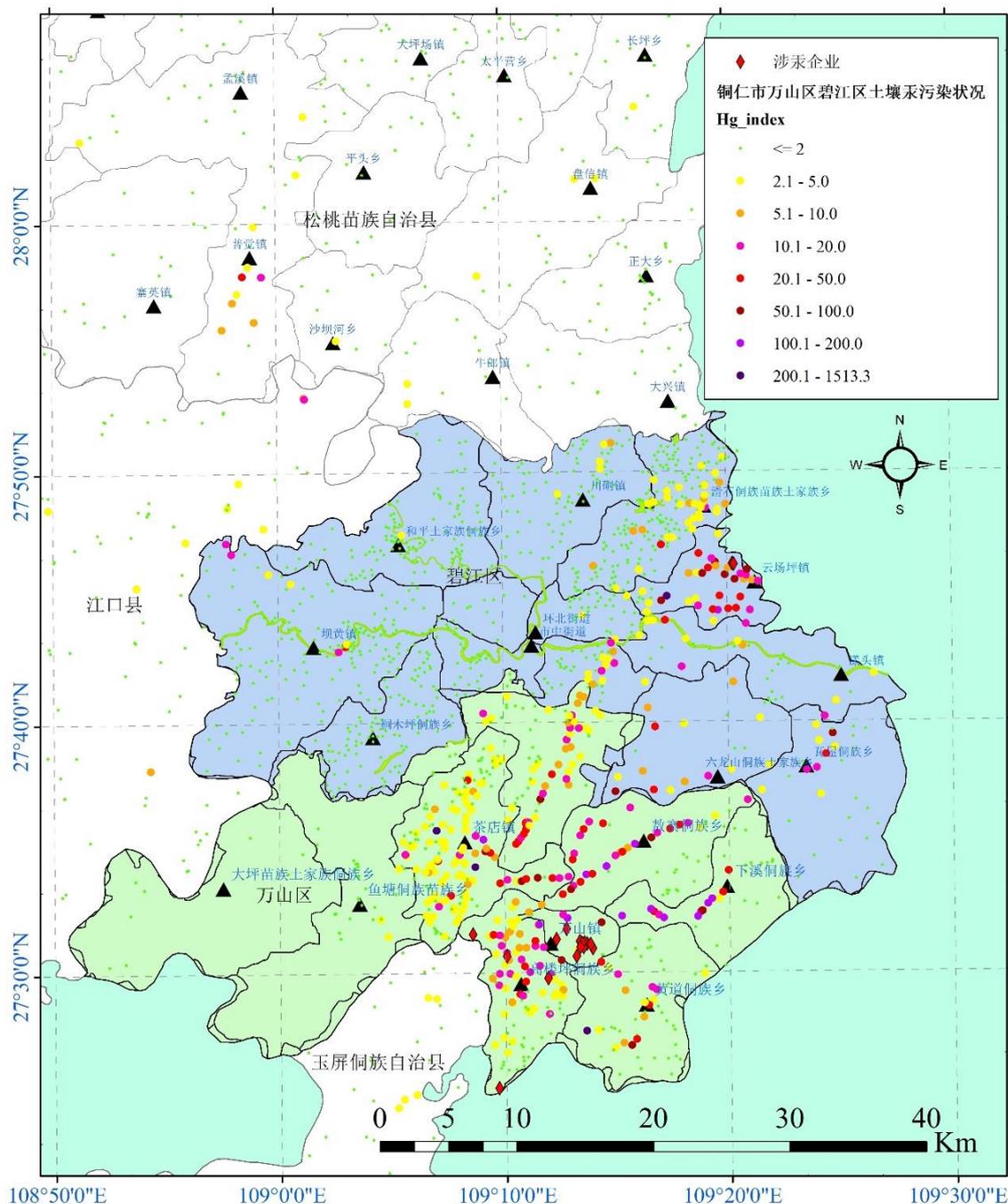


图 2.5 万山区和碧江区表层土壤汞含量超出风险筛选值的点位分布放大图

图 2.6 放大显示了铜仁市松桃县土壤汞污染指数分布情况，从中可以看到，松桃县汞污染主要分布在普觉镇，其他乡镇亦存在一些小范围的相对轻微的污染，如牛郎镇、盘信镇、长坪乡、蓼泉镇、沙坝河乡等。

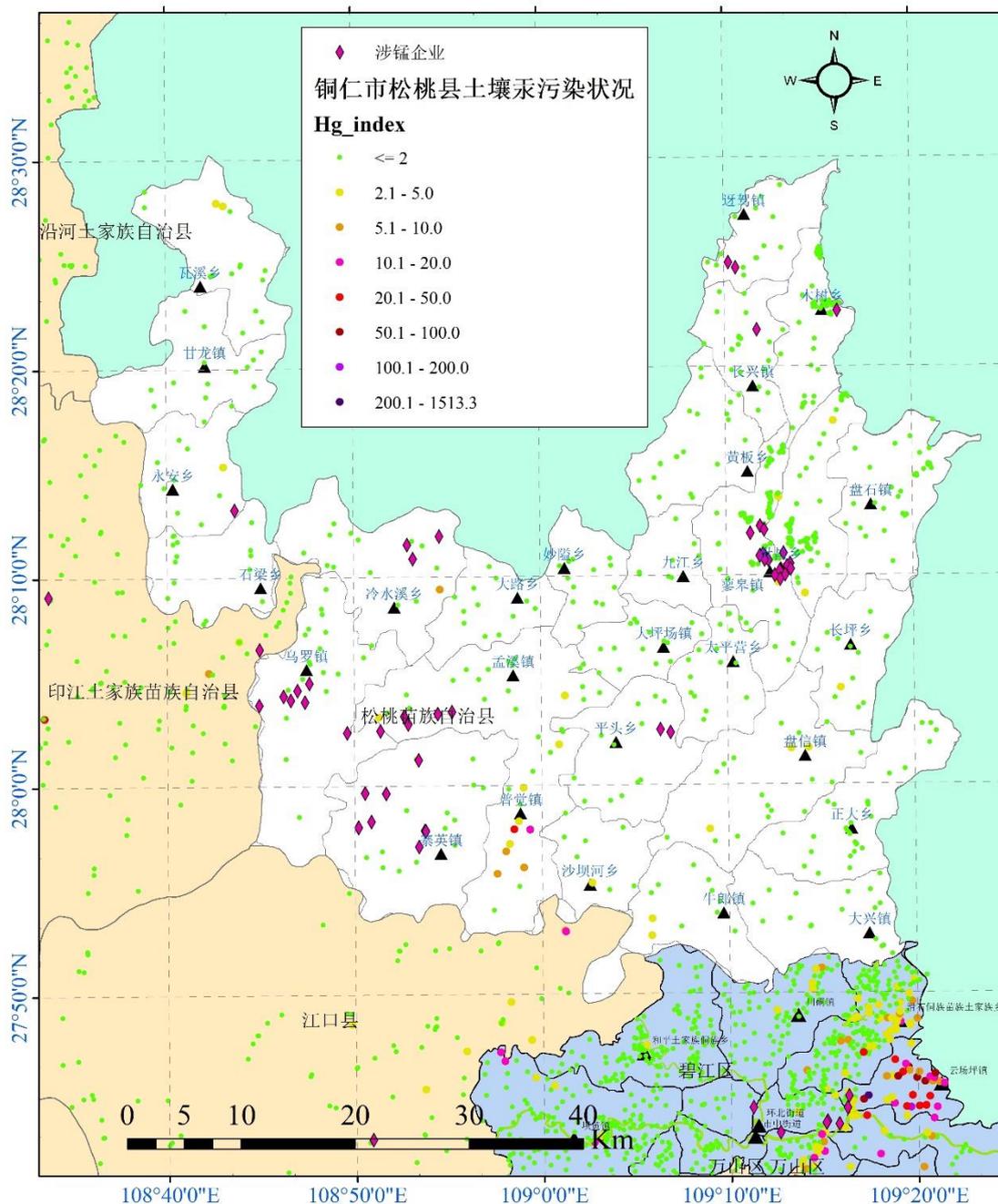


图 2.6 松桃县表层土壤汞含量超出风险筛选值的点位分布放大图

2.2 铜仁市万山区土壤汞污染状况

综合铜仁市万山区多次土壤汞污染状况调查的数据（包含贵州省环境科学研究设计院、课题组自有调查数据），绘出铜仁市万山区汞矿区表层土壤总汞含量

分布图（图 2.7）。调查数据主要包括 2013 年万山土壤汞污染详查数据 920 个，2015 年调查数据 163 个和 2017 年万山区稻田土壤汞调查数据 138 个。

从图 2.7 中可以看出，万山汞矿区土壤汞浓度呈现明显的从汞矿区中心向四周递减的分布特征。土壤汞严重污染区的范围大体为一个东西宽 20 km，南北长 21 km 的不规范环形区域，同时，汞污染存在沿河流扩散并递减的趋势。

食用稻米是铜仁汞矿区居民汞暴露的主要途径，尤其是甲基汞的暴露(Li et al., 2011 ; Li et al., 2012a ; 李平等, 2019)。通过同步采样获得万山汞矿区稻米精米总汞和甲基汞的含量分布图（图 2.8 和图 2.9）(朱宗强, 2018)。从图 2.8 和图 2.9 可以看出，在土壤总汞含量高的区域，其稻米总汞和甲基汞的含量也相应地较高，如敖寨河、下溪河、坵溪河、黄道河流域。但值得注意的一个情况是，高楼坪乡，其土壤总汞含量相比较而言并不是非常高，但其稻米中的总汞和甲基汞均出现异常的高值。这种情况的出现主要归因于高楼坪乡当前仍然存在活跃的汞排放源，尤其是大气汞排放源。研究已充分证实活动排放源排放的新汞，其活性（生物可利用性和汞甲基化速率）远远高于稻田土壤中原已存在的旧汞的活性(Meng et al., 2011 ; 孟博, 2011)。这一现象进一步表明铜仁汞矿区汞污染治理过程中，排放源的有效控制是极其重要的。当前铜仁市汞的重要排放源是涉汞工厂和企业。表 2.1 列出了铜仁市主要涉汞企业的名录。

万山汞矿区稻米中甲基汞的含量与总汞的含量具有很好的正相关性（图 2.10）。总体上，稻米精米中甲基汞的含量占到总汞含量的 67%。

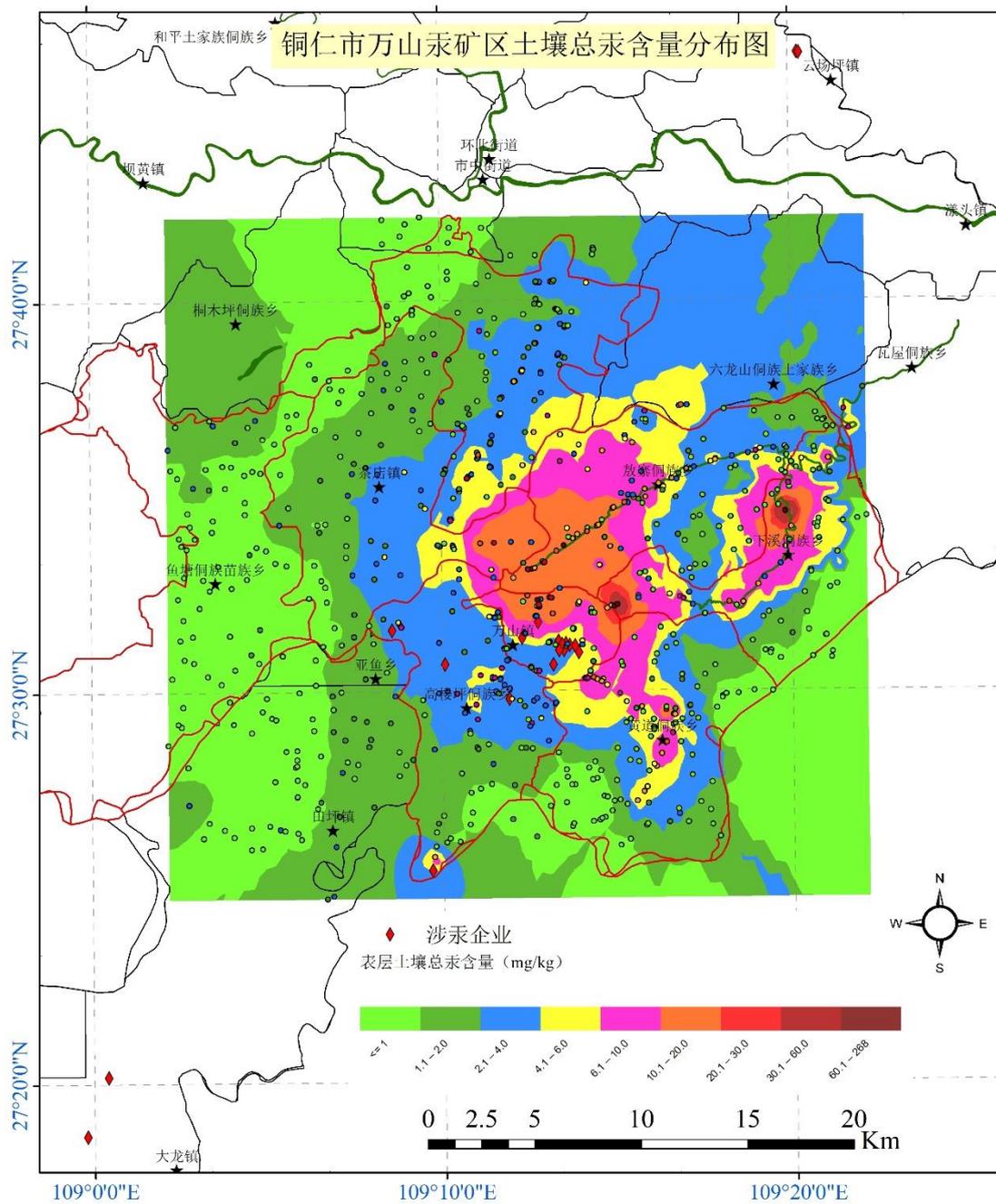


图 2.7 铜仁市万山汞矿区表层土壤总汞含量分布图

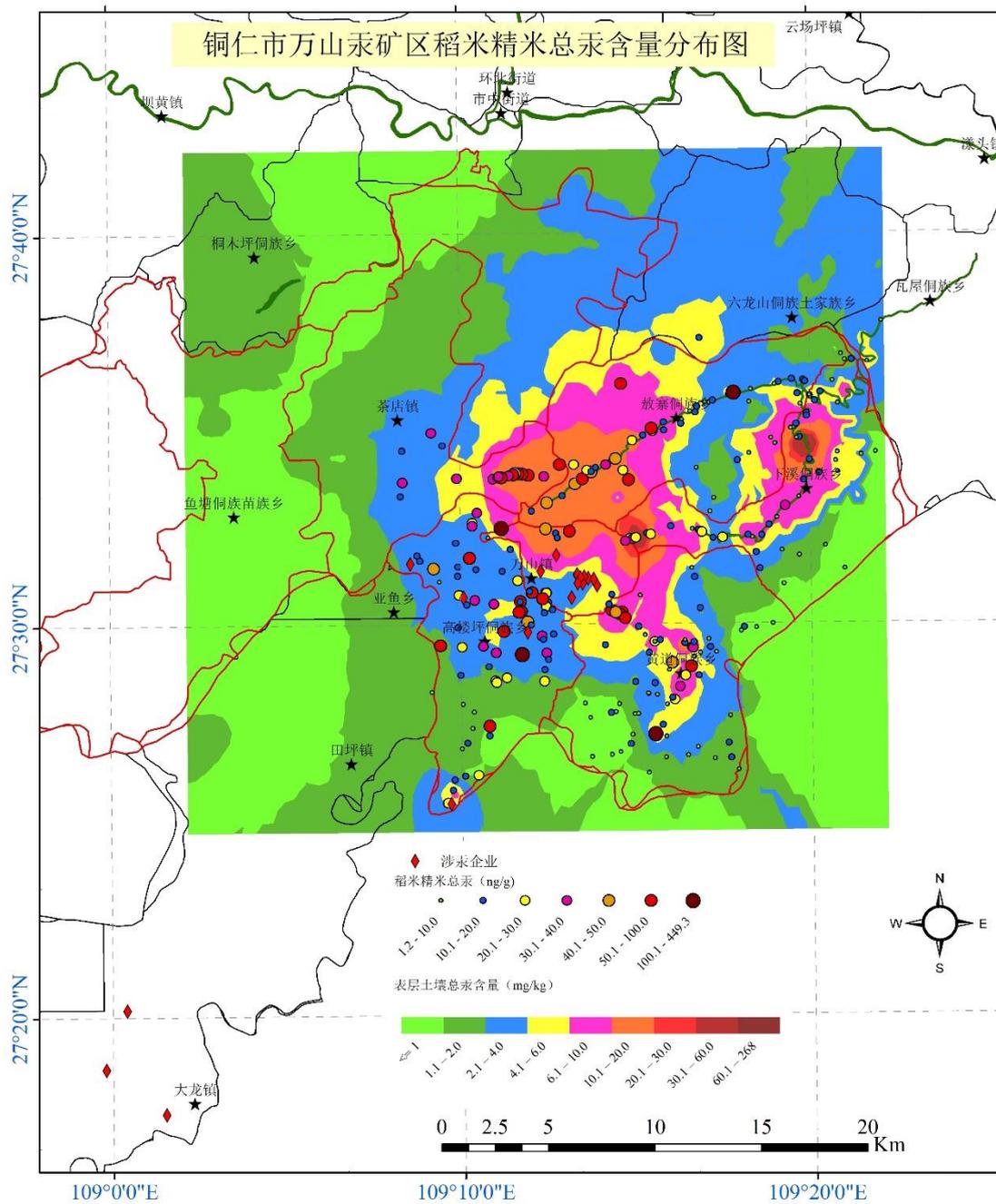


图 2.8 铜仁市万山汞矿区稻米精米总汞含量分布图

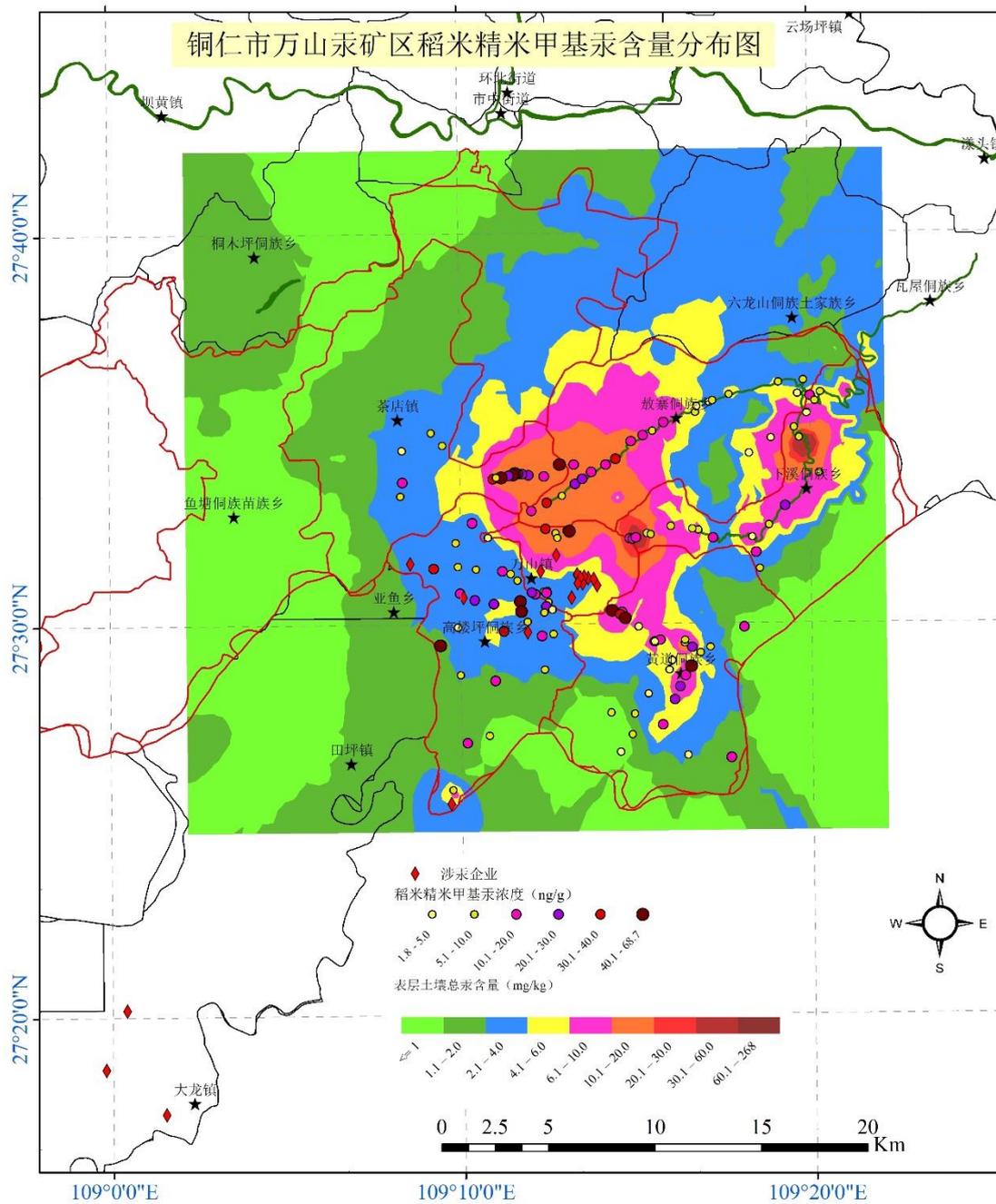


图 2.9 铜仁市万山汞矿区稻米精米甲基汞含量分布图

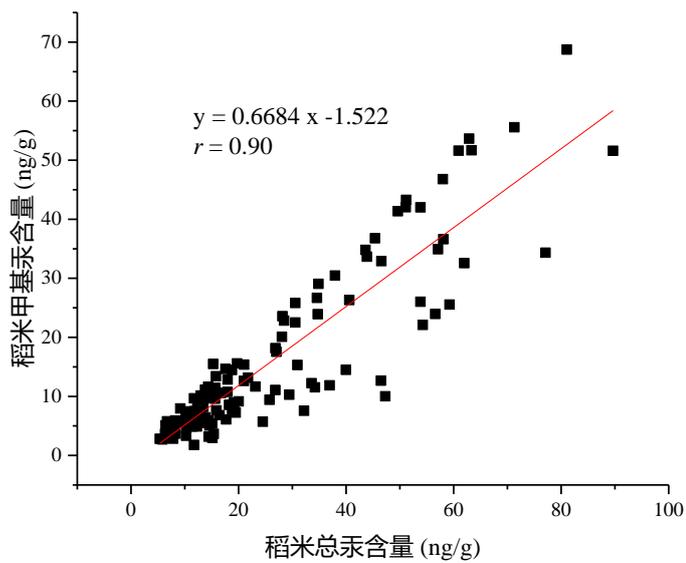


图 2.10 铜仁市万山汞矿区稻米精米中总汞和甲基汞含量关系图

表 2.1 铜仁市主要涉汞企业名单

序号	企业名称	所在区县	经度	纬度	所属行业	备注
1	贵州省铜仁市鸿发含汞产品处置有限公司	万山区	109.22728121	27.51966834	化学原料及化学制品制造业 (废汞触媒回收生产)	属于国家重点监控企业
2	贵州万山区红菱汞业公司	万山区	109.22180951	27.52180874	化学原料及化学制品制造业 (含汞试剂和氯化汞触媒生产)	属于国家重点监控企业
3	贵州省铜仁市万山区金鑫汞业有限公司	万山区	109.21227694	27.52957065	有色金属冶炼业	属于国家重点监控企业
4	贵州省万山矿产有限责任公司	万山区	109.16798294	27.51169232	化学原料及化学制品制造业 (含汞试剂和氯化汞触媒生产)	属于国家重点监控企业
5	万山区银河化工有限责任公司	万山区	109.14288282	27.52628803	化学原料及化学制品制造业 (含汞试剂和氯化汞触媒生产)	
6	贵州蓝天固废处置有限公司 (原银星汞业)	万山区	109.22230840	27.52117038	化学原料及化学制品制造业 (废汞触媒回收生产)	属于国家重点监控企业
7	贵州省铜仁市万山区鸿发化工有限公司 (原万山区助剂化工厂)	万山区	109.23158884	27.51653089	化学原料及化学制品制造业 (含汞试剂, 氯化汞触媒生产)	属于国家重点监控企业
8	贵州万山区红晶汞业有限公司	万山区	109.22562361	27.52021551	化学原料及化学制品制造业 (含汞试剂和氯化汞触媒生产)	属于国家重点监控企业
9	铜仁桃园汞业有限责任公司	万山区	109.22496378	27.51739383	有色金属冶炼业	属于国家重点监控企业
10	贵州天业环保科技有限公司	万山区	109.21944381	27.51140209	化学原料及化学制品制造业 (废汞触媒回收生产)	

第二章 铜仁市汞污染状况调查与评估

序号	企业名称	所在区县	经度	纬度	所属行业	备注
11	铜鑫汞业有限公司	万山区	109.22363877	27.51993656	化学原料及化学制品制造业 (废汞触媒回收生产)	
12	万山盛和矿业有限公司	万山区	109.22995269	27.51925528	化学原料及化学制品制造业 (废汞触媒和汞矿渣回收生产)	
13	昊海化工有限公司	万山区	109.22235668	27.51747966	化学原料及化学制品制造业 (含汞试剂和氯化汞触媒生产)	
14	正丰矿业有限公司	万山区	109.20469701	27.52286017	化学原料及化学制品制造业 (废汞触媒回收生产)	
15	万山区新星汞矿开采公司	万山区	109.19846356	27.49684811	火法冶炼	
16	粤贵兴盛汞矿厂	万山区	109.16148663	27.42383838		
17	贵州汞矿	万山区	109.21432614	27.51538754		
18	贵州省铜仁银湖化工有限公司 含汞废物处置厂	碧江区	109.33774531	27.77206957	化学原料及化学制品制造业 (废汞触媒回收处理)	
19	贵州省铜仁银湖化工有限公司	碧江区	109.33867872	27.77173162	化学原料及化学制品制造业 (含汞试剂生产)	
20	贵州大龙银星汞业有限责任公司	大龙经济开发区	108.99664879	27.31158257	化学原料及化学制品制造业 (含汞试剂和氯化汞触媒生产)	属于国家重点监控企业
21	贵州重力科技环保有限公司	大龙经济开发区	109.00656223	27.33593166	化学原料及化学制品制造业 (废汞触媒回收处理)	属于国家重点监控企业
22	贵州玉屏银晶化工厂	玉屏县	109.02505875	27.29203463	化学原料及化学制品制造业 (含汞试剂和氯化汞触媒生产)	

铜仁市汞污染土壤安全利用与修复治理关键技术验证及示范工程建设

序号	企业名称	所在区县	经度	纬度	所属行业	备注
23	贵州省铜仁汞化学试剂厂	碧江区			化学原料及化学制品制造业 (废汞触媒回收生产)	
24	贵州省铜仁市金鑫矿业有限公司	碧江区			有色金属冶炼业	属于国家重点监控企业
25	铜仁银河汞业开发有限公司	碧江区			有色金属采选业	

2.3 铜仁市万山区敖寨河下溪河流域汞污染状况

万山区敖寨河流域和下溪河流域是万山汞矿区污染较为严重的两条流域，铜仁市先行区汞污染农田修复治理第一批示范项目落地于此两条流域。为了更好地服务于示范项目的实施，对万山区敖寨河和下溪河流域农田土壤和水稻进行了加密调查。2013 年对两条河流两岸农田进行了采样调查，总共点位数为 120 个（来自贵州省环境科学设计研究院数据）；2017 年对两条河流两岸水稻田进行了土壤和稻米的协同采样，采样点位数为 41 个。

图 2.11 展示了 2013 年敖寨河和下溪河流域农田表层土壤的总汞含量分布情况，从中可以看到，土壤总汞的含量范围为 0.3-156.5 mg/kg，平均值为 22.9 ± 26.9 mg/kg，河流上游的浓度高于下游的浓度。

图 2.12 至图 2.14 展示了 2017 年敖寨河和下溪河流域两岸农田表层土壤总汞和精米中总汞、甲基汞的含量分布情况。所采集样品中，土壤总汞含量的范围为 0.2-123 mg/kg，平均值为 24.5 ± 30.1 mg/kg，与 2013 年的调查结果相近；稻米总汞含量的范围为 6.7 - 54.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，平均值为 20.1 ± 12.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，总计有 12 个点位稻米总汞的含量超出了国家食品安全标准中稻米中总汞的标准限值（20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）；稻米甲基汞含量的范围为 3.0-36.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，平均值为 11.1 ± 7.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，甲基汞占总汞的比例为 $(56.0 \pm 15.1)\%$ 。

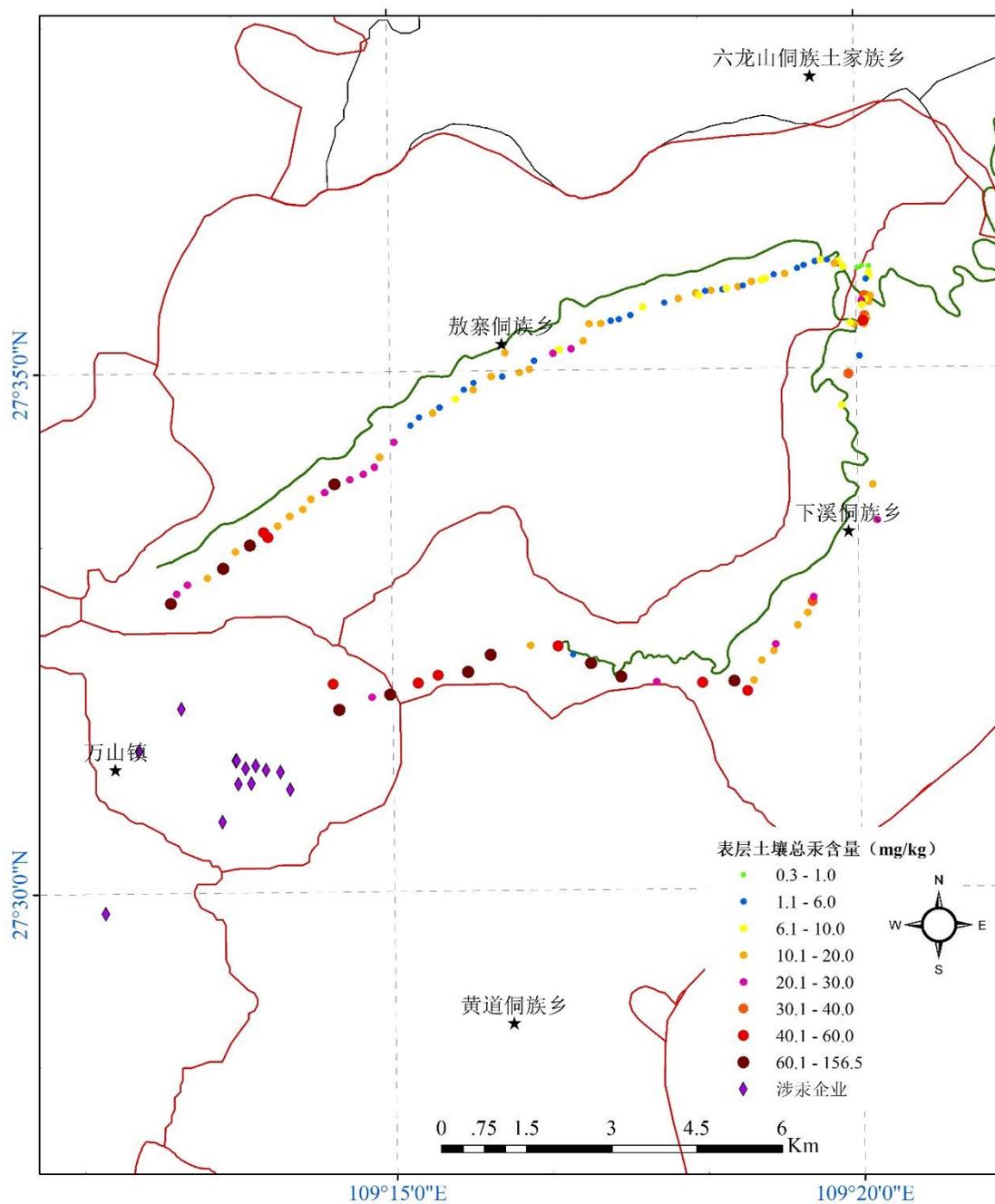


图 2.11 铜仁市万山区教寨河下溪河流域农田土壤总汞含量分布图 (2013 年)

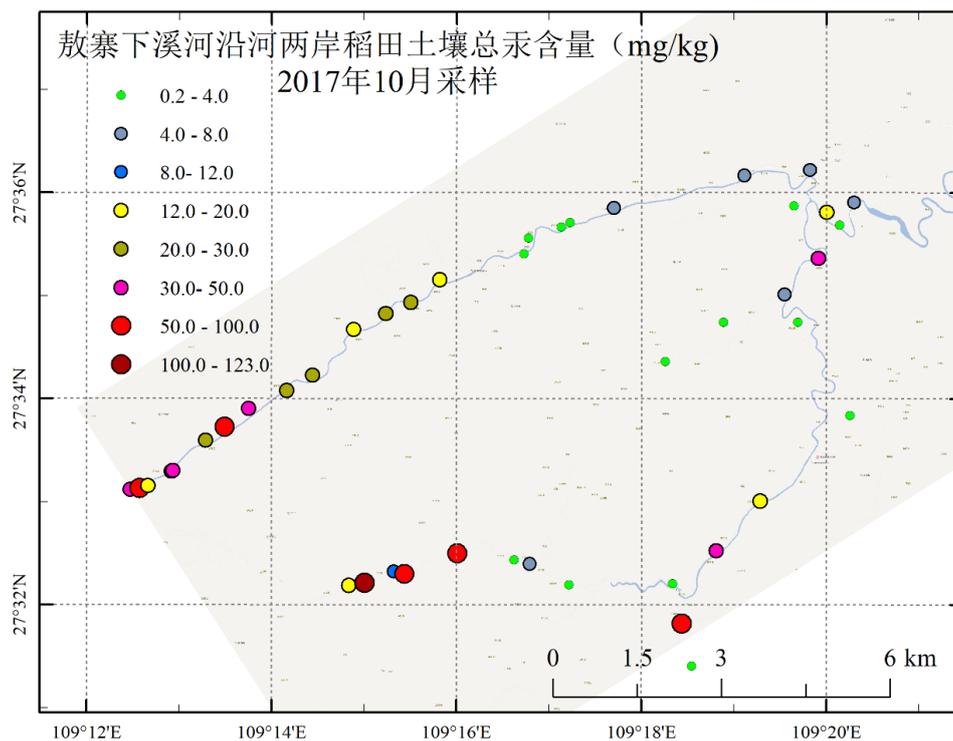


图 2.12 铜仁市万山区敖寨河下溪河流域农田土壤总汞含量分布图 (2017 年)

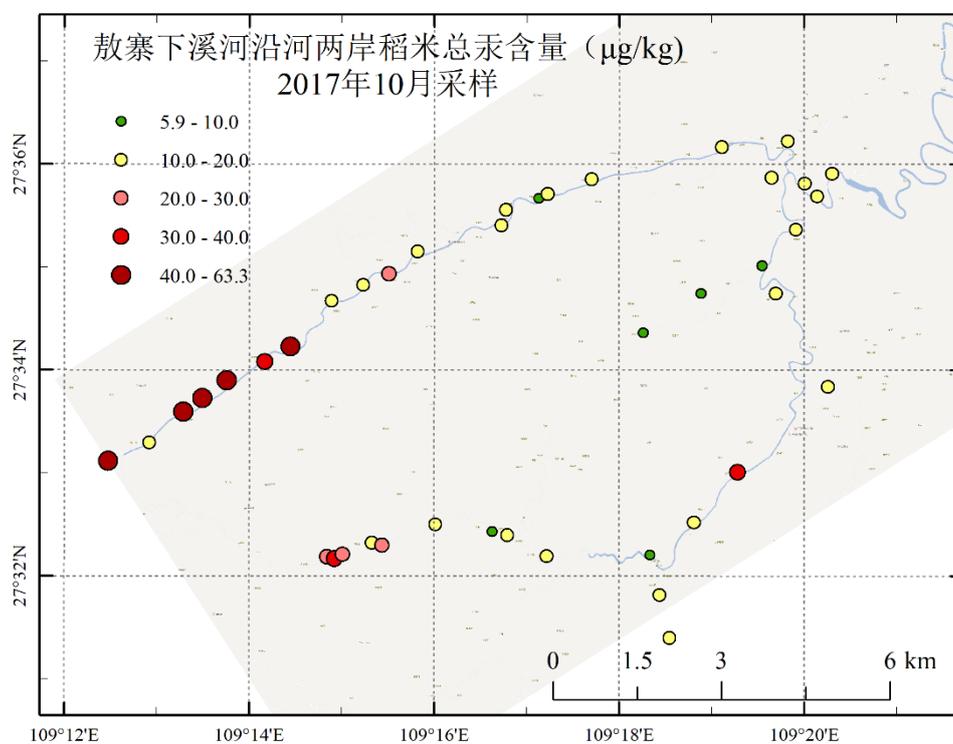


图 2.13 铜仁市万山区敖寨河下溪河流域精米中总汞含量分布图 (2017 年)

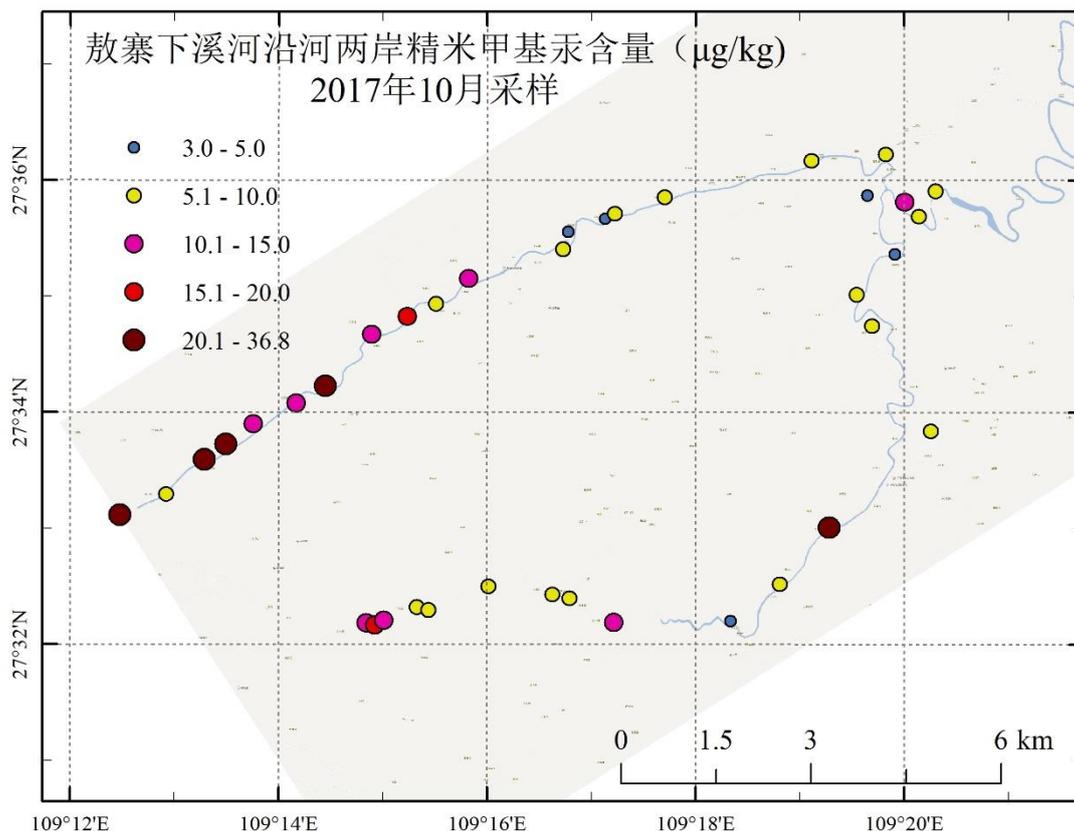


图 2.14 铜仁市万山区教寨河下溪河流域精米中甲基汞含量分布图 (2017 年)

2.4 碧江区司前大坝汞污染状况

2017 对碧江区司前大坝三千余亩农田进行土壤-作物汞污染状况协同详查。2017 年 5 月按均匀布点的原则采集 250 个土壤样品和油菜籽样品，2017 年 9 月采集 210 个水稻样品，分析其中的总汞含量。结果表明土壤中总汞的含量为 $0.2 - 60.1 \text{ mg kg}^{-1}$ ，平均值为 $14.9 \pm 10.7 \text{ mg kg}^{-1}$ ，点位超标率高达 98%，其中重度超标（超标大于 5 倍）的点位有 226 个，占比 90.4%（图 2.15）。稻米精米中总汞的含量为 $1.4 - 49 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ，平均值为 $11.5 \pm 9.0 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ，超标（食品安全国家标准，GB2762-2017， $>20 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ）点位数为 22 个，占 10.5%（图 2.16）。油菜籽中总汞的含量为 $0.3 - 80.6 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ，平均值为 $10.6 \pm 9.8 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ，由于现行的食品安全国家标准中未对油菜籽中总汞的含量进行限值，为了便于和稻米进行对比，选取 $20 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ 为参照值，可以发现油菜籽中总汞含量超过 $20 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ 的点位有 25 个，占 10.6%。从平均值和大于 $20 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ 的点位比例来看，司前大坝稻米和油菜籽中总汞的含量水平相当。

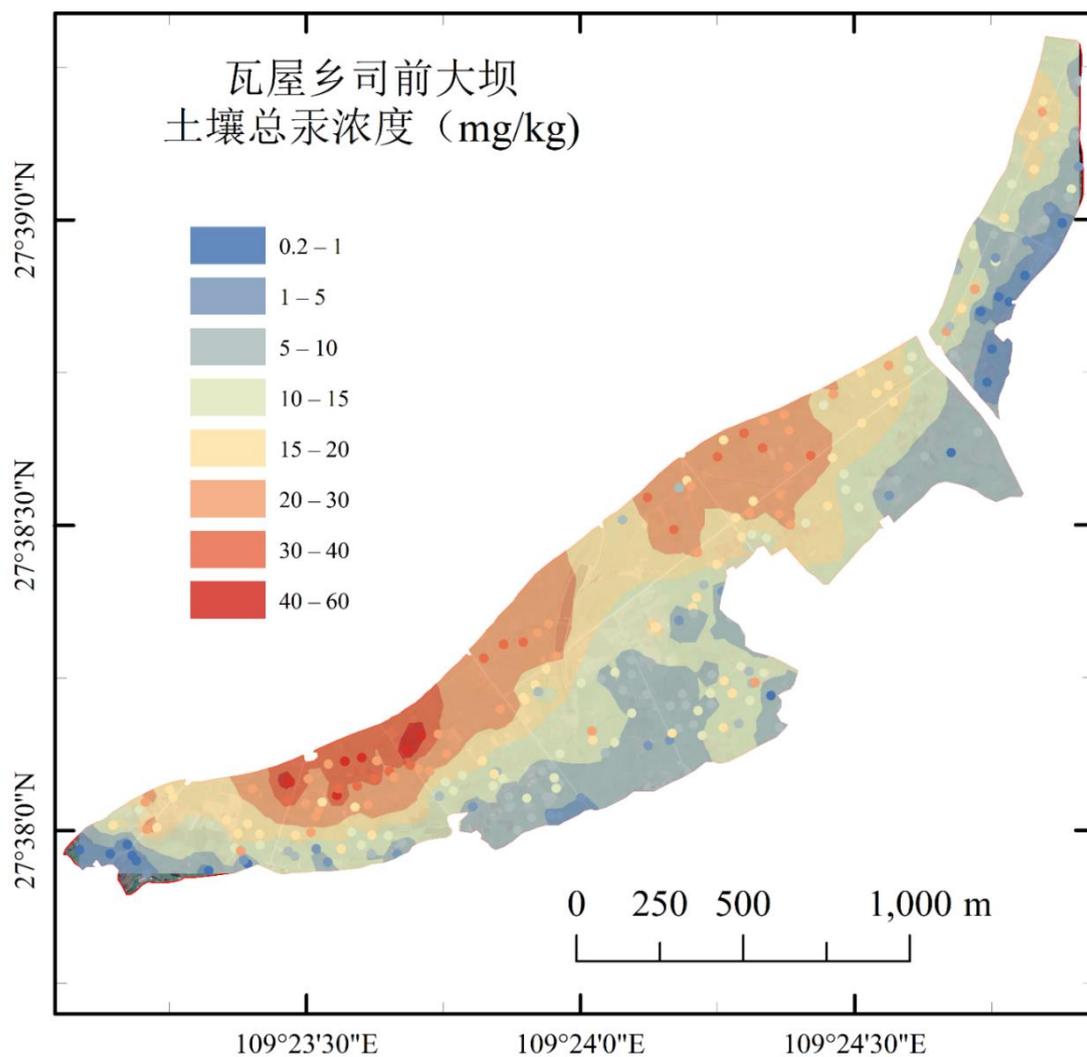


图 2.15 司前大坝土壤汞污染情况分布图 (2017 年 5 月采样)

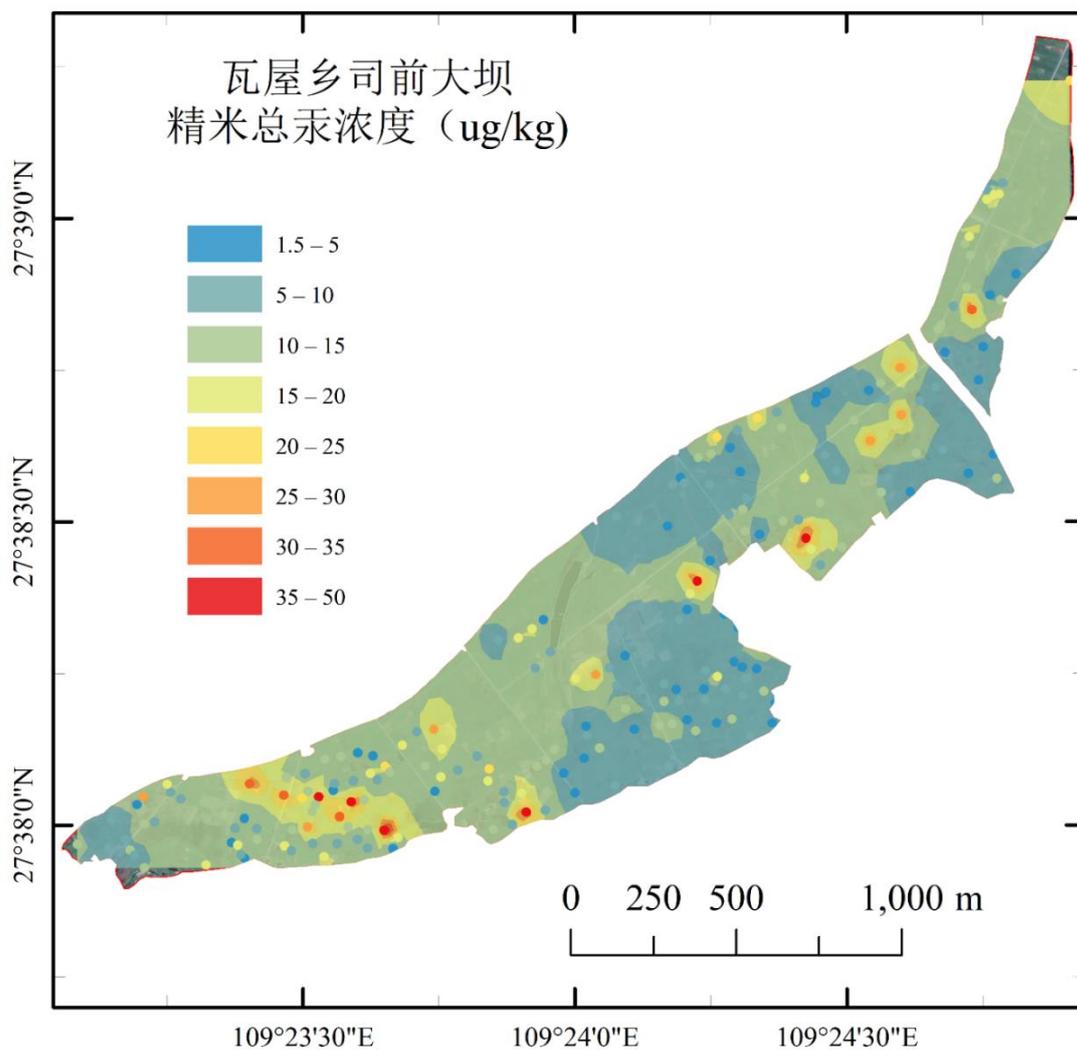


图 2.16 司前大坝精米汞含量分布图 (2017 年 10 月采样)

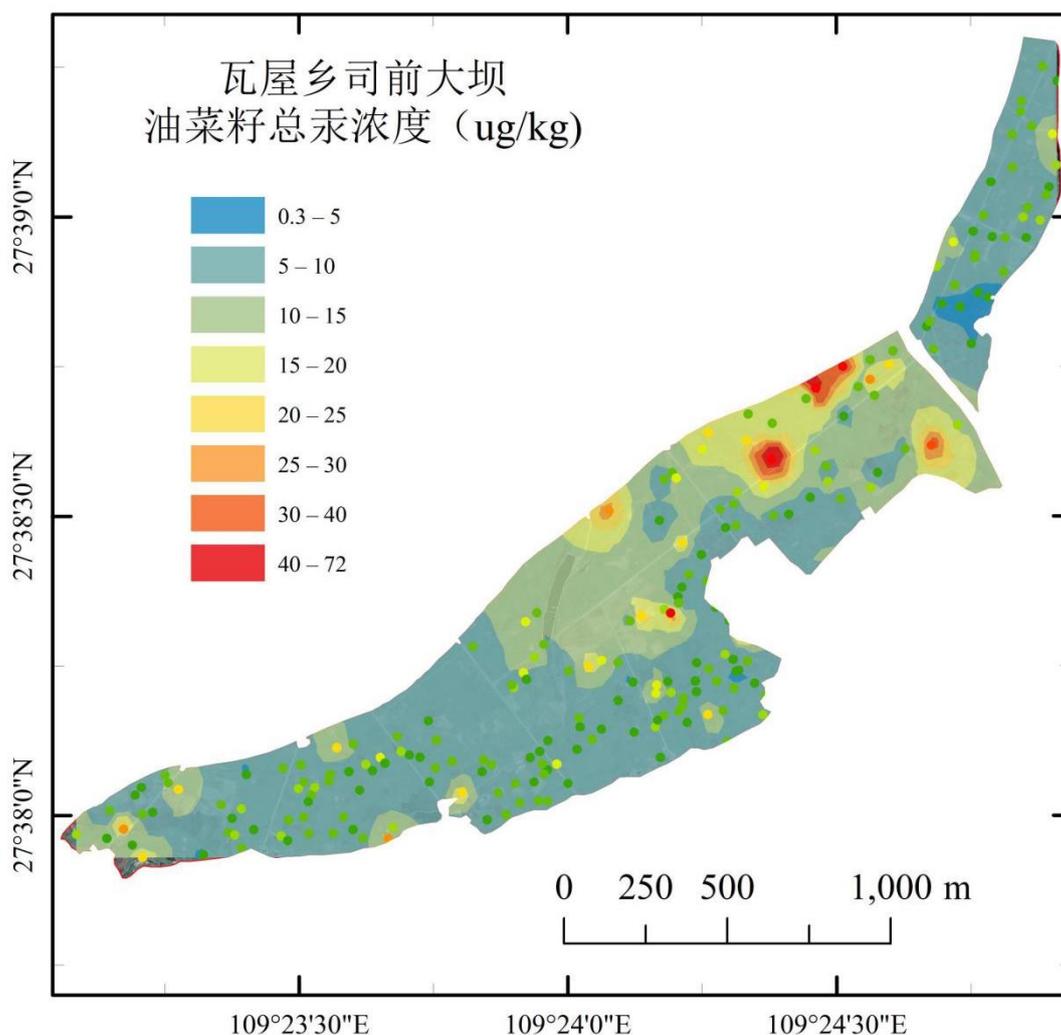


图 2.17 司前大坝油菜籽汞含量分布图 (2017 年 5 月采样)

2.5 铜仁市汞污染核心风险-水稻甲基汞暴露

汞的各种赋存形态中,甲基汞是毒性最强的汞化合物,具有生物富集和食物链放大作用,对人类的影响会持续几代人(孟博,2011)。无机汞在微生物和化学作用下会发生甲基化作用,转变为甲基汞。水稻是甲基汞富集植物,其果实(稻米)的甲基汞生物富集系数比无机汞高出 1000 倍以上(Zhang et al., 2010a);水稻内的甲基汞主要通过根部从土壤中吸收,而无机汞除了通过根部从土壤吸收以外,还可通过叶片从空气中吸收(朱宗强等,2018)。

铜仁市汞污染造成的人体健康风险暴露途径主要是食用稻米,这一点与国外如日本、西班牙等高汞地区由于食用鱼类的生物链传递和富集作用,造成甲基汞对人体健康损坏影响的途径大不相同(Zhang et al., 2010a; Zhang et al., 2010b; 李平等,2019)。大米是当地居民的主食,摄入量,而甲基汞具有很强的神经毒性和生物积累性,长期食用对当地居民造成较严重的甲基汞暴露(Li et al., 2013)。

基于野外的调查结果，对贵州省万山、清镇、威宁、雷公山四个地区的总汞及甲基汞的平均日暴露量进行了估算，万山区汞暴露量的估算结果显示，万山区居民总汞日暴露量估算值平均为 1.9 (0.25 - 6.4) $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ ；居民甲基汞日暴露量估算值平均为 0.096 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ (Li et al., 2011)。对万山汞矿区大水溪、下场溪和报溪 3 个村庄居民头发的研究表明，不同参与者每日通过食用大米的甲基汞摄入量和对应的头发甲基汞含量之间存在显著的相关关系，居民头发甲基汞的来源确证是食用大米(Li et al., 2015)。食用大米是汞矿区居民甲基汞暴露的主要途径(Li et al., 2017)。

尽管土壤含有很高的汞污染总量浓度，但主要以无机的、且生物不可利用的形态存在(包正铎等, 2011; 李家飞, 2018)。铜仁市特有的与汞伴生的硒元素与汞产生拮抗作用，极大地降低了汞对生物的毒性和对人体的健康风险(Zhang et al., 2014; Zhang et al., 2012; 涂瑞等, 2018)。铜仁市民众多吃稻米少吃鱼，稻米中甲基汞的绝对含量远远低于鱼体中的甲基汞，因此也使得当地居民汞暴露风险总体处于可控制的水平中。

第三章 铜仁市土壤汞污染修复治理策略

3.1 农田土壤重金属污染的传统治理技术

污染土壤治理修复是一项系统工程,在技术方案比选中应充分考虑技术可行性、治理周期、土地规划用途和处理经济性等多种限制因素。目前,国内外土壤修复技术应用最广泛的是热解法、固化/稳定化、生物修复、淋洗、电动修复、农艺调控等。

3.1.1 低温热解法

低温热解法,是一种利用物理加热法使得污染物从土壤中被分离出来的修复方法,常用来修复土壤中具有挥发性质的污染物。由于汞在常温下沸点为 356.73°C ,熔点为 38.87°C ,汽化热 13.905 kcal/mol ,挥发性较大,挥发速度随温度升高急剧增加。理论上,土壤中的汞能够通过加热升温蒸发出来。热解温度、处理时间、土壤含水量是影响热解效果的重要因素。处理时间与土壤含水率相同时,处理温度越高,土壤汞的去除率也越大;土壤含汞量越高,处理效果越明显;处理温度与土壤水分保持不变,处理时间越长,土壤汞的去除率越大;土壤含水率与汞的去除效率成反比(赖莉, 2008; 廖银锋, 2016; 邱蓉等, 2014)。

3.1.2 固化/稳定化技术

固化/稳定化处理技术是通过添加固化/稳定剂固定土壤中重金属元素,达到降低重金属浸出毒性、迁移性和生物有效性的一种重要方法。目前,常用的固化/稳定剂主要包括以下几种类型:(1)水泥、石灰、粉煤灰等无机材料固化(查甫生等, 2019; 李洪伟等, 2019);(2)沥青、聚乙烯等热塑性有机材料和脲甲醛、聚酯等热固性有机材料固化;(3)玻璃化技术;(4)硫酸亚铁、磷酸盐、氢氧化钠、高分子有机物等药剂稳定化;(4)生物炭、腐殖酸、天然黏土矿物等材料稳定化(Gomez-Eyles et al., 2013; Guo et al., 2016)。

3.1.3 电动修复

污染土壤的电动修复是一门综合土壤化学、环境化学、电化学和分析化学等交叉的研究领域,它主要是通过通过在污染土壤两侧施加直流电压形成电场梯度,土壤中的污染物质在电场作用下通过电迁移、电渗流或电泳的方式被带到电极两端从而清洁污染土壤(姚卫康等, 2019)。土壤电动修复装置主要包括:提供直流电压

的 DC 电源，阴、阳极电解池和阴、阳电极，处理导出污染液体的处理装置等。电解池通常设有气体出口，用来分别导出阴、阳两极产生的氢气和氧气。实验装置中的电极可选择铂电极，钛合金电极，也可采用较便宜易得的石墨电极等。

3.1.4 原位钝化

原位钝化修复是通过向土壤中施加一些活性钝化修复材料，通过溶解沉淀、离子交换吸附、氧化还原、有机络合等反应来改变重金属在土壤中的赋存状态，降低土壤中重金属的有效浓度、迁移性和生物有效性。这种方法成本较低、操作简单、见效快且适合大面积推广，在重金属污染土壤修复中有着不可替代的作用 (Liu et al., 2019 ; 陈盾等, 2019; 狄晓颖, 2017; 邵帅等, 2019)。

3.1.5 微生物修复

微生物修复技术是指利用土壤中的土著微生物，或人为引进的外源微生物对重金属通过吸收、吸附、沉淀、转化等作用，改变重金属的物理化学特性，影响其在土壤中的迁移和转化性质，从而降低土壤中重金属的含量和毒性，甚至将其降解或转化成无害物质，最终达到改善土壤生态结构，恢复土壤生态功能的目的 (韩惠珊, 2019; 贺旭红, 2018; 马文亭等, 2012 ; 田晔等, 2013)。该修复技术成本低、不破坏土壤结构，但国内外对根菌的土壤重金属修复多处于研究阶段，受菌种及其生长曲线限制，大规模应用仍是难点。

在诸多修复方法中，不同技术方法有其特殊的针对性和优缺点 (表 3.1)。如化学法、物理法和高温焚烧法等，成本很高且会导致农田失去部分或全部功效，不能用于农业生产，中国是发展中国家，人均耕地面积较少，万山汞矿区分属于生态脆弱的西南喀斯特地区，土地资源稀缺，故而进行大面积的污染土壤的淹埋也不现实。而且，土壤中的汞绝大部分为相对稳定的形态 (Se-Hg 拮抗、碳酸盐岩地区偏碱性等因素，形成 HgS、HgSe 等)，选择化学淋洗、热解析、活化提取等技术会打破土壤汞原有的平衡，将本来稳定的汞进一步活化，导致汞污染问题复杂化。因此，在我国汞矿区开展汞污染土壤修复工作既要考虑污染修复效果也要兼顾农业生产，如何有效的建立以当地客观实际为基础，因地制宜的修复方案始终是困扰民生建设的一大难题。

汞矿区污染修复是一项历史性，复杂性，特殊性且亟需解决的工程。我国在汞污染土壤修复研究方面起步较晚，因此，建立针对性的修复模式，新型原位钝化材料的研发，将成熟的实验室修复模式进行野外大规模转化跟进以解决实际问题成为迫在眉睫的民生建设。

表 3.1 土壤污染修复工程技术方法比选表

主要方法	技术原理	优点	缺点	适用性
客土、换土、去表土、土壤深耕	客土是在污染土壤的上层覆盖未受污染的土壤，以降低上层土壤中污染物的浓度或减少污染土壤与植物根系的接触，达到降低风险的目的。换土就是用干净的土壤置换受污染的土壤，但必须妥善处置换出的土壤。去表土是直接将表层的污染土壤移除原地，也必须妥善处置移除的土壤。土壤深耕技术是指将污染的表土翻至下层，将下层未污染的土壤翻至上层，以达到降低污染风险的目的。	工程措施处理效果好，见效快，不受土壤条件限制	对于污染面积较大的土壤修复，工程量大、投资费用高，破坏土体结构，引起土壤肥力下降，并且还要对换出的污土进行处理和处置。客土、深耕翻土只是稀释了浓度，存在二次污染风险	适用于污染严重、污染面积小且需要紧急处理的地区
固化/稳定化技术	固化/稳定化技术主要是通过向土壤中加入固化剂和化学稳定剂，使土壤中的重金属呈化学惰性并将其包覆起来，使污染物在污染介质中固定，并处于长期稳定状态，减少其向水体和植物及其它环境的迁移。该技术应用范围较广，技术较成熟，修复周期短。	简单易行，处理成本相对适中，其所针对的土壤污染物质主要为无机物（包括放射性物质）。	一般不适于处理有机物和农药污染，没有根本解决污染问题，随着环境变化，污染物就可能重新释放出来。	适用于各种类型土壤的治理，但要加强固化/稳定化效果的评估和防止二次污染。
微生物修复法	利用自然界中存在的或者人工培育的功能微生物的生长代谢过程，对环境中的污染物进行降解、转化、去除的方法，重点利用根菌中富含的微生物进行修复。国内外对根菌的土壤重金属修复多处于研究阶段，受菌种及其生长曲线限制，大规模应用仍是难点。	成本低、不破坏土壤结构	修复效率低，易受外界环境条件影响，尚处于研究初级阶段，引进外来生物有一定风险，微生物络合后的污染物容易被植物和动物吸收而进入食物链	适用范围小，适合处理低浓度汞、有机污染物的土壤修复，不适用于大规模土壤治理修复
植物修复	利用超累积植物从土壤中吸收重金属，然后收割植物进行处理达到去除目的；另一种利用植物的根或者分泌物固定重金属，降低重金属的迁移。	适用范围广，投资少，成本低，对环境扰动小，可大面积修复；植被恢复有效预防污染物的再迁移并可美化环境，提高工程的社会效益。	具有一定的局限性，适宜选取的植物物种资源较少，超累积植物生物量小，生长缓慢，不利于大规模机械化收割，限制了修复效率；植物易被昆虫、齿类动物、草食动物等摄取，不能排除随食物链富集，危害人类健康的可能性；植物修复多适用于表土的修复，对于深层土壤污染修复效果一般；修复工程耗时较长。	适用于大面积低浓度重金属污染土壤的修复，可与微生物修复技术联用，具有广阔的应用前景。

主要方法	技术原理	优点	缺点	适用性
电动修复技术	在污染土壤中通入电流，在电解、电迁移、扩散、电渗、电泳的作用下，污染物在电场中运动，向一个电极富集，并通过工程化的收集系统收集处理。该技术是一种原位修复技术，是一种经济可行的修复技术，尤其适合于低渗透的粘土和淤泥土，可以控制污染物的流动方向。	施行起来容易，能耗和成本低，处理彻底，修复速度快，不搅动土层，不影响土壤肥力、后处理方便、二次污染少。	场地修复效果均匀性差、受限于污染物溶解度及土壤污染物自脱附能力、酸性和电解质衰减造成电极腐蚀等，土壤 pH 值和污染物溶解度对其影响很大，电极容易极化而导致电阻增大，增加能耗，减小修复速率	该技术适用于低渗透的黏土和淤泥土，适合污染严重、小面积的污染土壤修复
热解析法	将污染土壤加热到一定温度，使土壤中的汞挥发出来与土壤分离，然后采用冷凝、活性炭吸附等工艺对含汞的废气进行汞的回收利用。 优点是，缺点是。文章提议热脱附应当在较低温度下、运行时间更长的情况下进行，适用于水溶态和交换态汞的热脱附，加入氯盐可促进汞形态转化，形成氯化汞或氯化汞络合离子，更易热脱附。	去除率高、处理时间短、安全、可回收汞，处理彻底，技术成熟稳定。	高温会破坏土壤结构，易挥发的污染物质从土壤中挥发后仍需处理，且能耗高、只对高浓度污染土壤的处理效率高。	适用于含汞量高、汞多以水溶态和交换态形式存在的土壤的修复，低温热解析技术适用于高浓度汞污染农田土的修复
淋洗络合法	利用淋洗液把土壤固相中的重金属转移到土壤液相中去，再把富含重金属的废水进一步回收处理的土壤修复技术。该技术的关键是寻找一种既能提取各种形态的重金属，又不破坏土壤结构的淋洗液。目前，用于淋洗土壤的淋洗液较多，包括有机或无机酸、碱、盐和螯合剂。该技术需要消耗大量的水，淋洗剂容易造成土壤的二次污染，并且抽出的污染物需要二次处理。	汞去除效率高、处理彻底、可处理大部分污染物、操作灵活、周期短、效率高、投资较少、商业化程度高	对于非水溶性污染物和透水性差的土壤效果不明显，淋洗废水量多，淋洗的化学药剂对环境的影响严重，可能造成土壤中营养元素的流失。	该技术适于高污染砂质土壤和主要以有效态形式存在的汞污染土壤修复，不适用于粘土和沿河岸分布地区土壤修复
农艺调控措施	可以通过施用无毒的改良剂、吸附剂、有机质等调节土壤 pH 值、土壤氧化还原电位 (Eh)、有机质、阳离子交换量 (CEC)、土壤水分等因素，改变土壤重金属活性，降低其生物有效性，减少其从土壤向作物转移的可能，或耕种非食用的经济作物（种植结构调整）等而使现有污染土壤得到有效利用的技术措施。	成本低、取材方便、无副作用。	治理效果不明显，修复时间长，存在很大的潜在风险。	适用于低浓度污染面积较大的农业土壤治理，也可作为其他修复技术处理后的辅助措施

3.2. 铜仁土壤汞形态特征及其对修复技术选择的影响

铜仁市汞矿区土壤中总汞含量通常远高于国家土壤环境质量风险管控标准（GB 15618-2018）所规定风险筛选值。如表 3.2 所示，与国内外其它汞矿区土壤汞含量相比，万山汞矿区土壤中的汞含量处于较高水平。土壤各形态汞占总汞的比例由大到小依次为：残渣态>有机结合态>>氧化态>特殊吸附态≈溶解态与可交换态（表 3.3，图 3.1）。通常土壤中不同形态汞的生物有效性由小到大依次为残渣态、有机结合态、氧化态、特殊吸附态、溶解态与可交换态。万山汞矿区土壤中的汞主要以惰性相对较高的残渣态存在。尽管溶解态与可交换态和特殊吸附态汞含量普遍较低，平均值为 0.024 mg kg^{-1} ，但是部分采样位点土壤中溶解态与可交换态和特殊吸附态含量高达 1.24 mg kg^{-1} ，说明矿区土壤汞的形态分布在空间分布上是高度不均一的，其环境风险也不一样。因此，在开展汞污染土壤风险管控时，要充分考虑汞的空间分布引起的环境风险。

汞矿区土壤汞经历几十甚至上百年，已经被自然固化/老化成非常稳定的形态（比如 HgS 、 HgSe 等形式），因此，选择化学淋洗、热解或提取技术可能反而会打破土壤汞原有的化学平衡，将本来已经固化稳定的汞进一步活化，导致汞污染问题复杂化。

表 3.2 国内外汞矿区土壤汞含量对比表

汞矿名称	地理位置	土壤汞含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	参考文献
务川汞矿区	中国，贵州	1.3 ~ 360	(Qiu et al., 2006; Li et al., 2012)
万山汞矿区	中国，贵州	0.2 ~ 790	(仇广乐, 2005; 张华, 2010)
滥木厂汞矿区	中国，贵州	5.0 ~ 610	(仇广乐, 2005)
Nevada Hg mine	Nevada, USA	62 ~ 393	(Boszke et al., 2008)
Mieres Hg mine	Asturias, Spain	1.7 ~ 472	(Loredo et al., 1999)
Idrija Hg mine	Idrija, Slovenia	8.4 ~ 415	(David et al., 2004)

表 3.3 万山汞矿区土壤中不同形态汞的分布特征 (mg kg⁻¹)

形态汞 (n = 728)	最小值	最大值	平均值
溶解态与可交换态	0.0002	0.20	0.02
特殊吸附态	0.0002	1.24	0.10
氧化态	0.0002	9.18	1.08
有机结合态	0.047	630	108
残渣态	2.32	2.91×10 ³	217
各形态汞之和	3.06	2.92×10 ³	322
王水消解总汞	2.77	2.89×10 ³	287

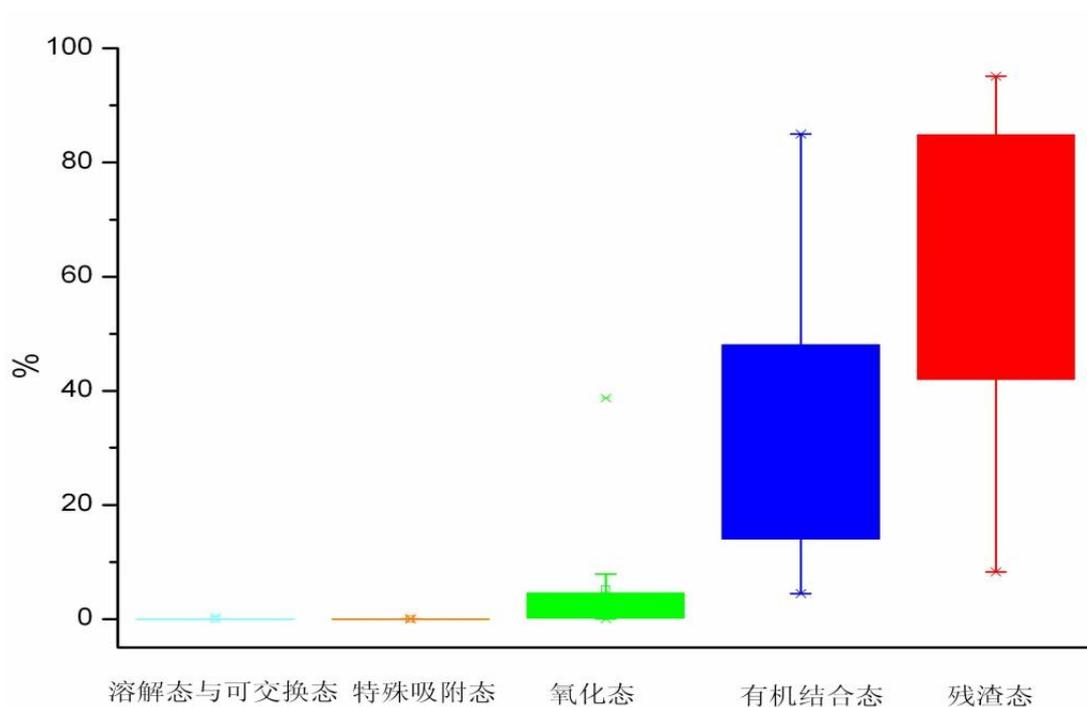


图 3.1 万山汞矿区土壤汞形态分布特征

3.3 风险管控为主治理策略

土壤修复的技术原理从根本上可分为两类，第一类是降低土壤中有害物质的浓度；第二类是改变污染物在土壤中的存在形态或同土壤的结合方式，降低其在环境中的可迁移性与生物可利用性。对于汞污染土壤而言，降低土壤中汞的浓度，往往需要人为活化土壤中的汞后再采取各种提取方法以达到去除土壤中汞的目标。尽管去除土壤中的汞是汞污染土壤修复治本的方法，但目前已有的各种技术方法（如活化-植物提取技术、活化-蒸腾提取技术等）均存在成本高、环境次生风险高或不确定的问题，且国内外均没有大规模的、成熟的应用案例。此外，铜仁市土壤中汞的形态分析表明，大部分调查区域土壤中的汞以活性较弱的形态为主要存在形式。基于这两个方面的考虑，铜仁市土壤汞污染修复措施当前不宜采用活化提取去除修复技术。从而降低土壤中汞的可迁移性和生物可利用性成为汞污染土壤修复的优选方案，即土壤汞钝化技术。

基于农产品安全的土壤安全利用策略是综合利用各种技术方法，使最终的农产品质量达到国家农产品质量安全标准为目标，不强求实现土壤污染物浓度的降低。土壤安全利用策略是当前资金和技术有限的条件下，最大限度保障居民免受污染物通过食物途径受到伤害的权宜之策。由于铜仁市汞污染土壤面积大，汞污染程度跨度大，国内外土壤汞消除技术复杂且还不成熟等现实情况，因此铜仁市先行区土壤污染综合防治应以“风险管控”为主线，坚持先行先试，以“受污染土壤安全利用、实现农产品安全生产”为核心目标，以“保障人民群众健康安全”为最高宗旨，全面贯彻落实《土壤污染防治行动计划》任务内容，认真履行《土壤污染防治专项资金管理办法》的有关要求，立足铜仁实际情况，突出万山区、碧江区土壤汞污染修复治理的工作重点，实施分级别、分用途、分阶段修复治理，逐步减少污染耕地存量，严控污染耕地增量，形成政府主导、企业出力、公众参与、社会监督的土壤修复治理工程技术管理体系，促进土壤资源永续安全利用和农产品安全生产，制度化开展耕地土壤和农产品质量同步监测，强化土壤-农产品同步监测体系评价，遵循“一地一策”思路，以“农艺调控技术”为主结合“辅助技术”，建立和完善“农用地地块编码清单库”及（与单个编码地块一一对应）“安全生产作物清单”（低汞积累-高经济价值）和“禁止种植作物清单（超标作物）”，在耕地重度污染区域，严禁种植超标食用农产品，及时采取农作物种植结构调整措施。

3.3.1 污染源头治理

矿山开采带来巨大经济效益的同时也给当地甚至全球生态系统带来不可估量的汞污染。汞矿开采过程中，由于受冶炼工艺及回收率等的影响，炉渣中的汞

含量可达 $5.7 - 4450 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。废弃矿渣堆在雨水淋滤作用下将载有高含量汞的污水不断汇入矿区地表径流，造成污染物不断向矿区周围环境及下游地区迁移，成为下游湿地、湖泊和水库等生态系统中新的汞污染源和甲基汞污染源，废弃渣堆治理是闭坑后矿区污染修复的首要任务。

万山区已闭库的大型尾矿库有 6 座，分别为大水溪尾矿库、大坪坑尾矿库、四坑尾矿库（由冲脚 1 号尾矿库和冲脚 2 号尾矿库组成）、冷风洞尾矿库、岩屋坪尾矿库、梅子溪尾矿库，其位置分布及现状如图 3.2 所示。

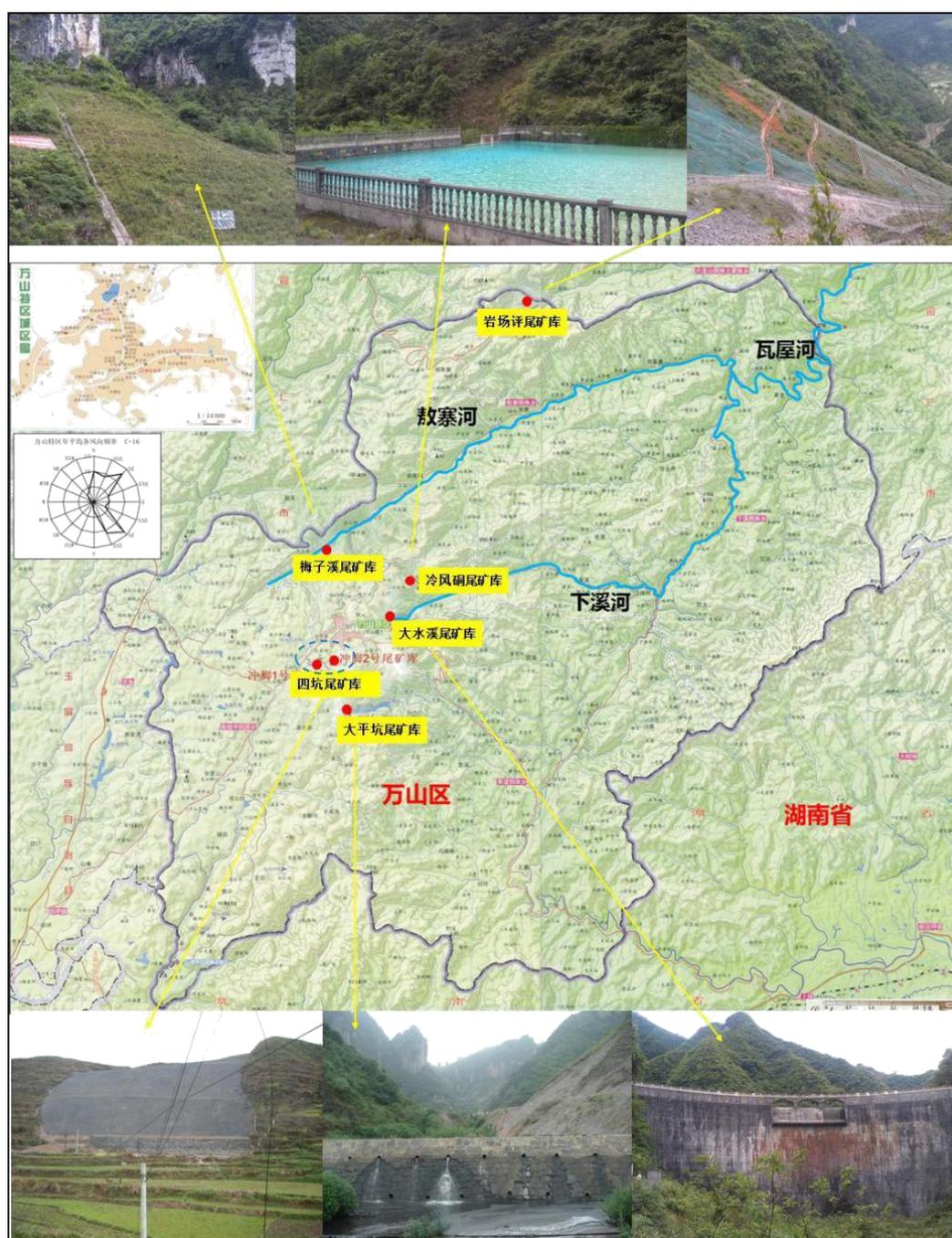


图 3.2 万山区已闭库的大型尾矿库

十三五期间，为了更好地治理环境污染问题，铜仁市加大了汞矿渣场的治理力度，最新开展或完工的汞渣堆治理工程有：（1）万山区 7.4 洪灾水毁汞渣堆污染源治理工程；（2）万山区敖寨河汞污染治理工程；（3）万山区固废填埋场建设工程（检查）；（3）万山区黄道乡锁溪锰渣污染综合整治工程；（4）万山区四坑历史遗留废渣治理工程；（5）万山区下溪河汞污染治理工程；（6）万山区周边历史遗留汞渣污染综合治理一期工程；（7）万山区周边历史遗留汞渣污染综合治理二期工程；（8）碧江区云场坪洪水洞历史遗留含汞废渣污染治理工程；（9）碧江区云场坪后山 1#矿渣区历史遗留含汞废渣污染治理工程；（10）碧江区云场坪后山 2#矿渣区历史遗留含汞废渣污染治理工程；（11）碧江区云场坪镇泷溪历史遗留含汞废渣污染综合治理工程；（12）碧江区云场坪镇路腊历史遗留含汞废渣污染综合治理工程；（13）碧江区云场坪镇落水坳汞废渣污染综合防治工程；（14）碧江区云场坪镇螃蟹溪历史遗留废渣汞污染综合防治工程。

通过对铜仁市历史遗留汞矿渣堆的有效整治，铜仁市汞矿渣堆下游河水中总汞的浓度对比未整治以前已大大降低，大部分水体中总汞含量已经低于《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）IV类水质标准和《农田灌溉水质标准》（GB5084-2005）的限值 0.001mg/L（即 1000 pg/ml）（表 3.4 和图 3.3）

表 3.4 敖寨和司前大坝地表水总汞含量（单位：pg/mL，采样时间 2017 年 5 月）

司前河水 1	151.4	敖寨河水 1	78.3
司前河水 2	170.3	敖寨河水 2	76.7
司前河水 3	169.1	敖寨山泉水 1	3.0
司前自来水 1	123.8	敖寨山泉水 2	2.7
司前自来水 2	125.3		

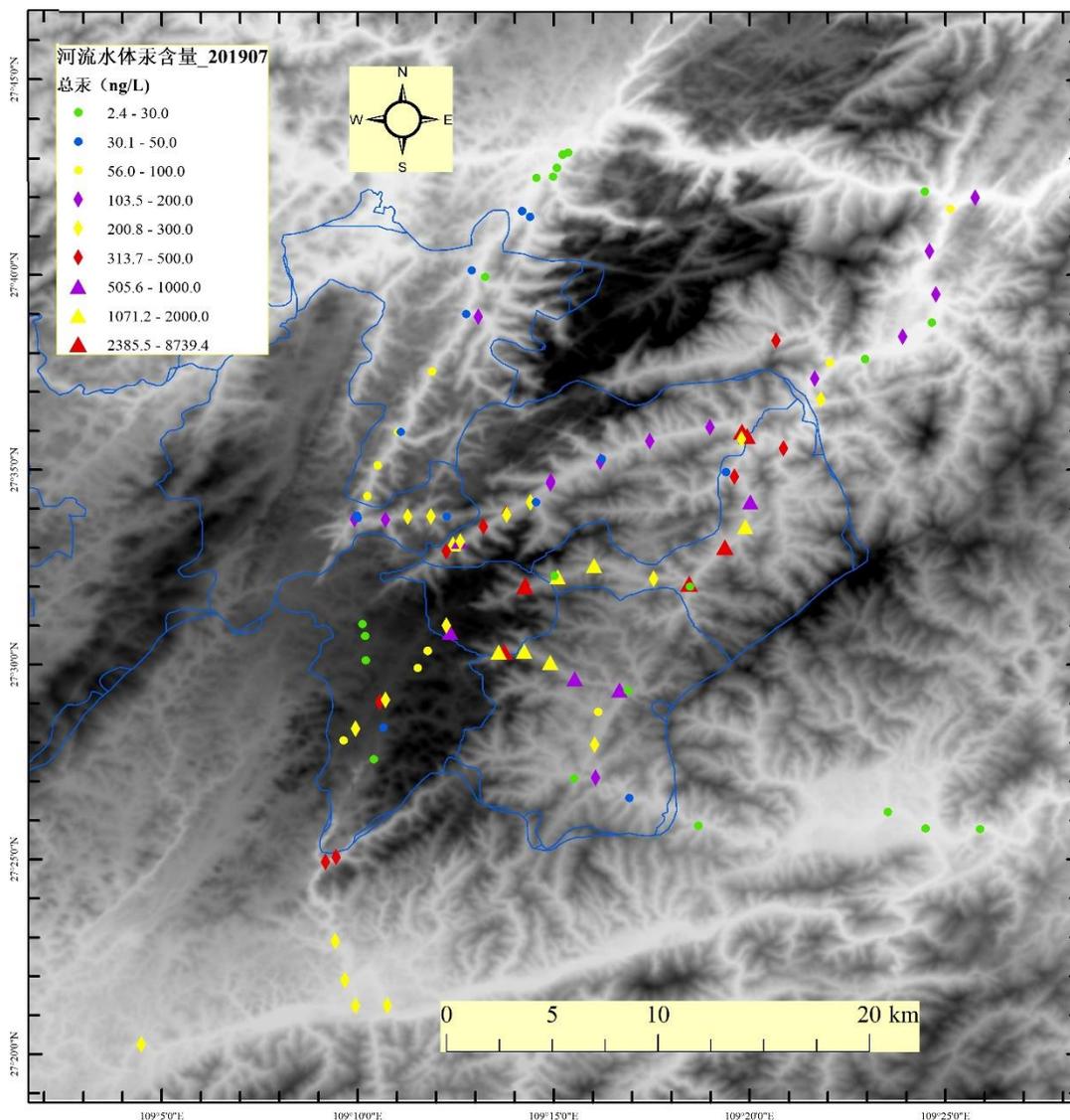


图 3.3 万山汞矿区主要河流水体总汞浓度分布情况（2019 年 7 月采样）

另外，目前矿区企业或个人的非法土法炼汞是另外一个重要污染源。土法炼汞是国家环保部严厉打击和取缔的一种环境违法行为，其工艺极其落后，生产过程中大量的汞排放至周围大气中，炼汞工人遭受严重的汞暴露。其残渣、废弃物没有经过任何处理直接外排，随意乱倒，对当地的生态环境造成了严重污染，严重影响周边居民的健康。

针对矿区污染源头治理这一重点项目，贵州省铜仁市环境保护局根据“国发[2016]31号”、“财建[2016]404号”等文件精神，结合《铜仁市土壤污染综合防治示范总体建设方案》，制定了《贵州省铜仁市国家土壤污染防治先行区建设实施方案》，明确了以万山、碧江、松桃等地土壤汞污染防治为重点，分别从“源头控制、风险防范、修复治理、能力建设”四个方面，建成一批土壤环境保护和修复治理“看得见、可复制、成效显著”的示范工程，基本解决历史遗留尾矿渣

堆问题；土法炼汞等非法情况通过环保部门的严厉打击和一系列政策的出台也已基本得到控制（图 3.4）。在此基础上，目前正是对历史长期不合理开采造成严重环境影响开展针对性有效的治理最佳时期。但在治理的同时仍需要对企业或个人非法土法炼汞进行长期监管，严厉打击。



图 3.4 铜仁市打击非法土法炼汞活动现场所图

3.3.2 农艺调控策略

在陆地生态系统中，作物与作物之间汞的积累有差异特性；同种作物不同品

种之间也有汞的积累差异；筛选出汞污染区域内生长的低积累汞的农作物品种；提出基于不同农产品低积累汞能力差异的汞矿区安全农产品生产的农艺调控方案；提高汞矿区农产品的安全性。鉴于汞矿区农田资源的稀缺性和当地居民的收入来源结构，农艺调控方案的实施应尽可能地保证农用地原有使用性质和农民既有收益。

大规模汞污染土壤修复及控制使用的技术核心是成本控制，其次是环境友好与农民参与，最后是整体效果的持久性。在前期系统调查的基础上，针对汞矿区现有农产品的种植结构，推广种植低积累汞的农产品种类，并综合考虑农产品经济价值。通过此调整，相比原来的种植结构，农民不仅投入少，而且可以获得高经济收益的，且能达到或者接近国家食品卫生限量标准的农作物。

在万山汞污染区进行前期系统调查结果表明，玉米等作物表现出了对汞的不同程度的低积累特征。因此，建议在铜仁汞污染地区，采取通过种植所筛选出的低积累汞的农产品。对应不同汞污染土壤的污染等级，种植合适的作物。我国登记的水稻品种库接近上万种，其中适宜铜仁市种植的水稻品种也有几百种，在这些品种中筛选出汞低累积水稻品种并寻找水稻品种基因类型与汞积累能力的关系与规律具有重要的科学与应用价值。在受汞污染的农田中种植低累积品种水稻实现水稻果实中汞含量达标，是经济、易实施的方法。在 2017 年水稻生长季节（2017 年 5 月至 2017 年 10 月），从市场上购买了 70 个适宜铜仁市种植的水稻品种，在万山区敖寨乡和碧江区司前大坝试验田开展水稻品种汞富集能力比较实验，从中筛选出精米中汞富集能力较低的 6 个水稻品种；在 2017-2018 年油菜生长季节（2017 年 10 月至 2018 年 5 月），从市场上购买了 30 个适宜铜仁市种植的油菜品种中，从中筛选出油菜籽汞富集能力较高和较低的油菜品种。

3.3.3 农艺调控 + 辅助技术

水稻作为甲基汞积累能力强的作物，在中、高污染环境，限制水稻作物的种植就是控制人体甲基汞暴露风险的重要手段。贵州省铜仁市汞污染农田的风险有无机汞和甲基汞的风险，其中甲基汞的风险显著高于无机汞的风险，尤其在水稻田环境中。研究表明人体胃肠道对无机汞的吸收率为 7%，且人体代谢过程中还可以排出无机汞，但甲基汞更易被人体吸收，人体对甲基汞的吸收率高达 95%，且人体代谢不能排出甲基汞(吴泽, 2017)。因此铜仁市汞污染地区稻米甲基汞的风险应进行优先管控。相对于水稻，其他旱作作物中甲基汞的含量非常低。另外，对于无机汞而言，也有许多旱作作物对无机汞的吸收能力弱于水稻。因此，把稻田改成旱地是一条显著降低甲基汞和无机汞风险的道路。但若只是简单地把稻田改成旱地，由于许多旱作作物的经济价值低于水稻，将造成农民收益降低，从而

简单地把水田改成旱地这一方案的可行性和可操作性很弱。

在实际工作中,结合贵州省这些年正在实施的精准扶贫政策和铜仁市汞污染土壤安全利用的环保任务,探索出一条既能有效降低甲基汞风险又能使农民脱贫致富的新路子:把水田改成旱地,企业投资并经营,辅于汞污染治理技术和管理,发展多元化现代农业是铜仁市汞污染土壤安全生产、农民增收、企业盈利的成功模式。水田改旱地是控制人体暴露甲基汞的调控手段,旱地改大棚是发展高效农业的一种方案。

农艺调控是通过农业种植结构的调整基于更改本地区种植的农作物为汞低积累作物的同时,再辅以控制环境释放量的技术来作为风险管控双保险,来达到出产农产品安全达标流入市场。为生产生活风险双管控双保障的目的。

大棚农作物运用农艺调控(种植可食部分汞含量偏低的作物)+辅助技术(钝化为主)实现农产品中总汞含量达标生产。铜仁市汞污染土壤综合防治国家先行区建设的科技支撑单位,在企业和乡镇政府发展大棚农业过程中保驾护航,对大棚种植的农产品进行汞含量积累分类,并种植低汞积累的蔬菜和水果。对于难于种植达标农产品的大棚,提供土壤汞钝化材料及相关的修复技术。

3.3.4 低汞富硒农产品

越来越多的研究发现,硒对环境中汞的行为和归宿(包括迁移、转化、生物有效性、富集性、毒性及环境修复等)具有重要影响(Li et al., 2016; Li et al., 2012b; Wang et al., 2014; Zhang et al., 2014; Zhao et al., 2014)。这一发现为解决汞污染问题提供了一条潜在的途径。研究者在万山汞矿区域开展了非富硒植物水稻的野外实地研究,研究结果进一步证实,随着根围土壤环境硒浓度的增加,水稻根部以上不同部位(茎、叶和果实等)对无机汞和甲基汞的转运因子(根部以上部位浓度与根部或根部土壤的浓度比率)均显著降低,表明根部土壤硒的增加会显著抑制水稻根部以上部位对根围无机汞和甲基汞的吸收、转运和富集。2017-2018年在万山汞矿区进行硒盐的施加对土壤-大气界面汞交换通量影响的野外研究,结果如图3.5、

图3.6,表明在野外农田系统中添加硒钠的土壤汞交换通量在5月和9月测量结果均明显低于空白对照土壤(申远, 2018)。

硒是人体和动物必需的微量元素,参与人体多种酶的组成和代谢过程,具有延缓衰老、防癌抗癌、增强机体免疫力等生理功能,对砷、汞、铬、铅、银等有毒重金属元素具有天然的拮抗作用(Kieliszek and Blazejak, 2016; Sumino et al., 1977)。曾也有大樱桃施用硒肥的试验研究,经随机抽样检测其硒含量平均为 $31.7\mu\text{g kg}^{-1}$,达到富硒标准,而且在外观上、口感上和效益上取得了明显提升的

的效果。

以上种种实验证明，硒肥的农田施用或叶面喷施这一举措不仅可以有效抑制土壤中汞的有效形态同时也为打造富硒农产品奠定基础，实现污染源防控与人体健康有益产品开发的双重效果。

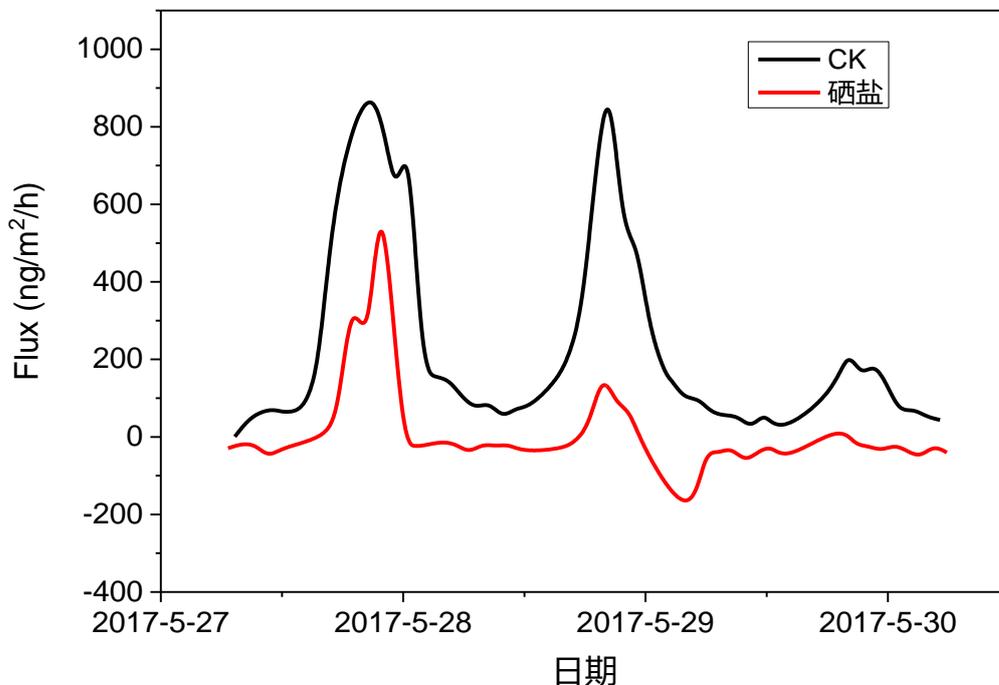


图 3.5 含硒盐对土壤释汞通量的影响 (5月降低 97.3%)

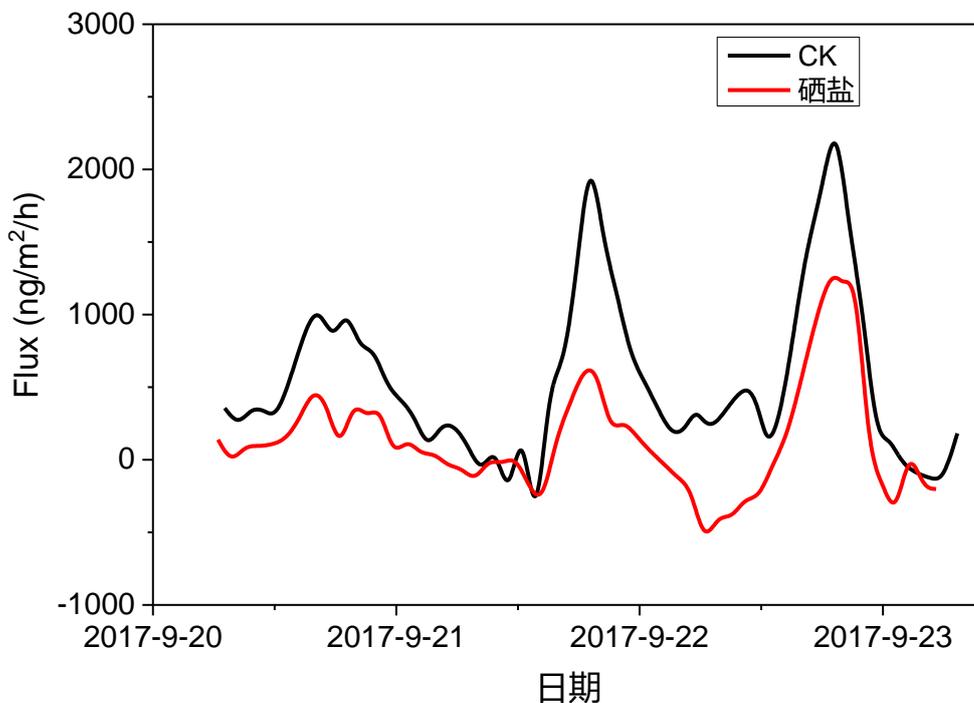


图 3.6 含硒盐对土壤释汞通量的影响 (9月降低 79.4%)

3.4. 顶层设计技术路线

通过汞多轮专家论证，并得到国家环境保护部、省环保厅的指示，2017年明确了铜仁市汞污染农田土壤安全利用与修复治理的顶层设计技术方案：农艺调控+辅助技术。技术路线方案，如图3.7所示：

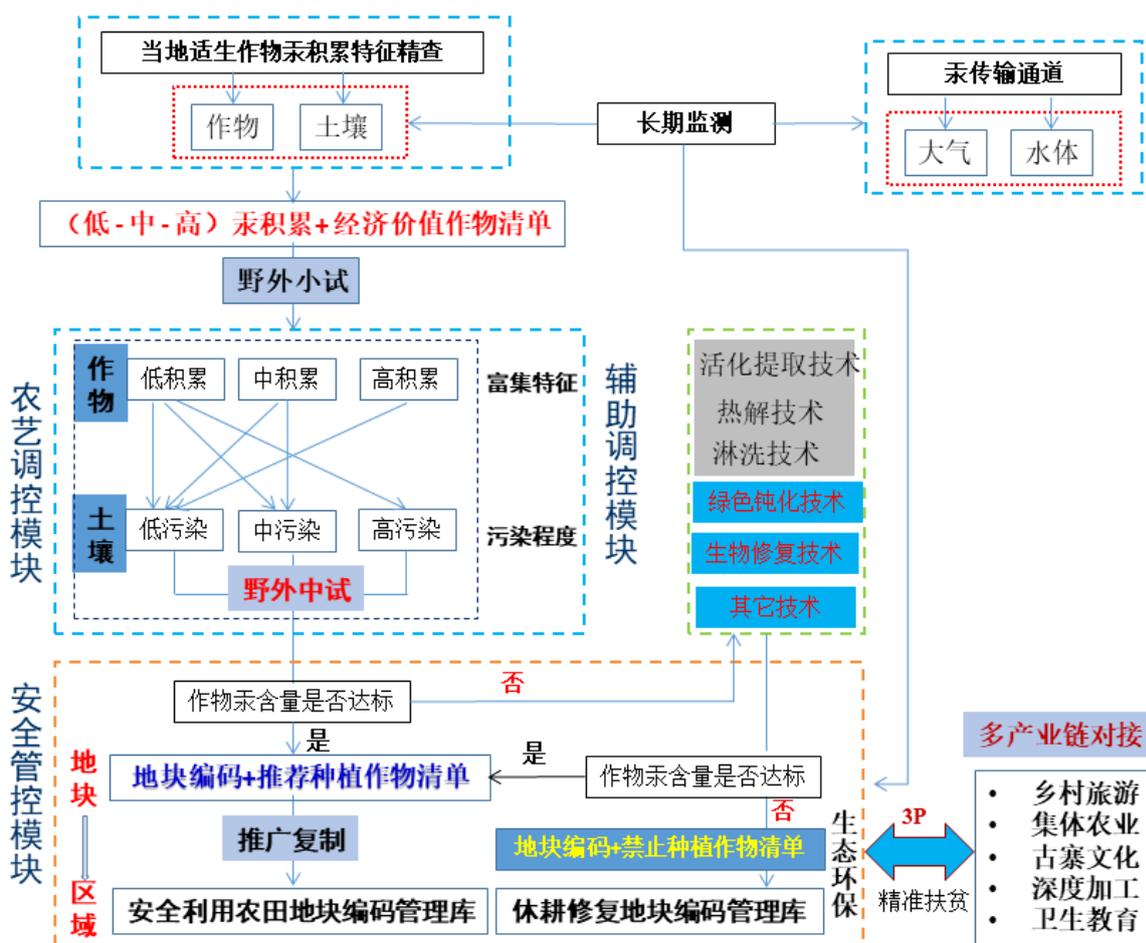


图 3.7 汞污染农田土壤安全利用与修复治理：农艺调控+辅助技术顶层设计技术路线图

第四章 汞污染土壤安全利用与修复治理关键技术验证

4.1. 不同农作物可食部位汞积累能力的评估

不同蔬菜、水果等作物可食部位对汞的富集存在显著差异,为了有效验证结果,需要系统地增加采样面积和样品量。基于这点,对整个万山区不同汞污染梯度各类种植的农作物进行土壤-作物采样,对比分析,得出不同作物可食部位汞的富集能力差异,为农艺调控技术提供坚实支撑。

2015 在万山汞矿区、碧江区云场坪汞矿区和务川汞矿区系统采集土壤 - 农作物可食部位样品 (728 个土壤样品, 1350 个农作物样品), 并同时监测大气汞浓度和地表水体汞浓度。通过对比分析土壤和农作物可食部位样品中的总汞含量, 可发现不同农作物可食用部位对汞的富集能力相差可达 4 个数量级 (图 4.1) (夏吉成, 2016), 这些结果告诉我们, 采用农艺调控——替代种植的方法确实能够在一定程度上降低农作物可食用部位总汞的暴露风险。

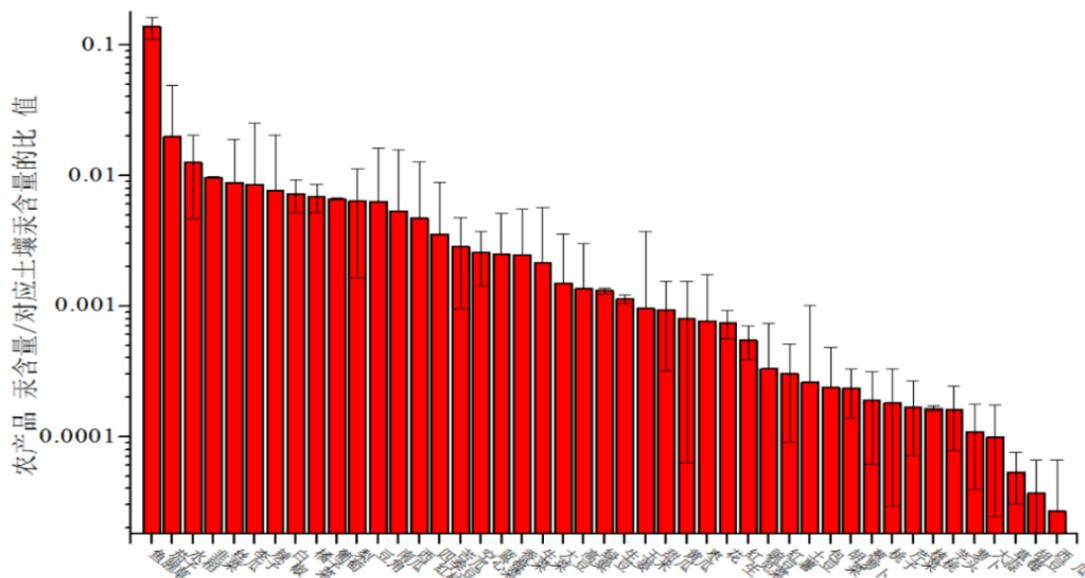


图 4.1 不同农作物可食部位总汞富集能力差异图

为了进一步验证低汞积累作物, 针对初步筛选出来的低汞积累农作物, 2017 年在万山汞矿区扩大采样, 在不同土壤汞浓度区域采集相关农作物样品, 分析土壤和农作物可食部位总汞浓度 (187 个土壤样品和 187 个作物样品), 确认可食部位低汞积累的作物清单 (表 4.1)。同时在敖寨乡和司前大坝分别租地 3 亩, 共 6 亩地, 种植可食部位低汞积累作物的不同品种, 进一步验证可食部位低汞积累的作物清单及不同品种间的差异 (表 4.2)。

表 4.1 潜在低汞积累农作物种类验证野外采样结果统计表

序号	样品类别	编号	采样区域	总汞含量 (ng g ⁻¹)	是否超标
1	白菜	SK-1	二坑	2.96	是否超标
2	大蒜	3K-2	三坑	6.32	否
3	大蒜	EK-10	二坑	16.95	否
4	大蒜	GX-13	垢溪	1.38	是
5	大蒜	GX-4	垢溪	3.92	否
6	大蒜	GX-9	垢溪	1.37	否
7	大蒜	SK-5	四坑	25.00	否
8	刀疤豆	3K-12	三坑	3.18	是
9	冬瓜	GLP-11	高楼坪	0.13	否
10	冬瓜	GLP-48	高楼坪	0.87	否
11	冬瓜	GLP-49	高楼坪	0.83	否
12	冬瓜	SK-16	四坑	0.80	否
13	番茄	3K-14	三坑	3.10	否
14	番茄	3K-3	三坑	3.40	否
15	番茄	3K-5	三坑	1.88	否
16	番茄	3K-8	三坑	2.02	否
17	番茄	AZ-16	敖寨	27.47	否
18	番茄	AZ-4	敖寨	8.48	是
19	番茄	EK-1	二坑	2.91	否
20	番茄	EK-12	二坑	1.31	否
21	番茄	EK-13	二坑	1.49	否
22	番茄	EK-15	二坑	1.66	否
23	番茄	EK-22	二坑	1.45	否
24	番茄	EK-7	二坑	2.24	否
25	番茄	EK-9	二坑	2.29	否
26	番茄	GLP-13	高楼坪	3.14	否
27	番茄	GLP-2	高楼坪	11.53	否
28	番茄	GLP-40	高楼坪	2.61	是
29	番茄	GLP-47	高楼坪	10.29	否
30	番茄	GLP-6	高楼坪	20.49	是
31	番茄	GLP-9	高楼坪	3.88	是
32	番茄	GX-8	高楼坪	3.59	否
33	番茄	LK-4	六坑	8.87	否
34	番茄	SK-10	四坑	54.46	否
35	番茄	SK-12	四坑	0.58	是
36	番茄	SK-14	四坑	5.51	否
37	番茄	SK-4	四坑	32.30	否

序号	样品类别	编号	采样区域	总汞含量 (ng g ⁻¹)	是否超标
38	番茄	SK-9	四坑	14.10	是
39	番茄	XX-2	下溪	2.03	是
40	广芋	3K-4	三坑	3.08	否
41	广芋	EK-11	二坑	6.51	否
42	广芋	EK-2-1	二坑	41.25	否
43	广芋	EK-2-2	二坑	1.43	是
44	广芋	GLP-1	高楼坪	10.77	否
45	广芋	GX-11	垢溪	159.23	是
46	广芋	SK-15	四坑	7.69	是
47	广芋茎	3K-4	三坑	14.91	否
48	广芋茎	EK-3	二坑	11.10	是
49	广芋茎	EK-6	二坑	13.02	是
50	红萝卜	3K-1	三坑	0.92	是
51	红萝卜	3K-11	三坑	0.99	否
52	红萝卜	3K-13	三坑	0.92	否
53	红萝卜	3K-9	三坑	21.09	否
54	红萝卜	EK-4	二坑	0.29	是
55	红萝卜	GLP-41	高楼坪	1.64	否
56	红萝卜	GLP-7	高楼坪	1.73	否
57	红萝卜	GX-1	垢溪	1.68	否
58	红萝卜	GX-10	垢溪	2.37	否
59	红萝卜	LK-1	六坑	2.11	否
60	红薯	EK-24	二坑	1.48	否
61	红薯	GLP-10	高楼坪	1.52	否
62	红薯	GLP-16	高楼坪	8.22	否
63	红薯	GLP-4	高楼坪	1.96	否
64	红薯	GX-12	垢溪	3.48	否
65	红薯	GX-3	垢溪	2.29	否
66	红薯	GX-5	垢溪	1.68	否
67	红薯	GX-6	垢溪	1.70	否
68	红薯	LK-2	六坑	20.99	否
69	红薯	SK-13	四坑	2.85	否
70	红薯	SK-6	四坑	2.86	否
71	红薯	SK-7-2	四坑	5.54	否
72	红薯	WK-1	五坑	0.63	否
73	红薯	WK-14	五坑	5.68	否
74	红薯	WK-16	五坑	7.22	否
75	红薯	WK-17	五坑	2.36	否

第四章 铜仁市土壤汞污染安全与修复治理关键技术验证

序号	样品类别	编号	采样区域	总汞含量 (ng g ⁻¹)	是否超标
76	红薯	WK-18	五坑	0.64	否
77	红薯	WK-2	五坑	2.69	否
78	红薯	WK-3	五坑	1.11	否
79	红薯	WK-4	五坑	0.60	否
80	红薯	WK-5	五坑	3.17	否
81	红薯	WK-8	五坑	1.50	否
82	红薯	XX-5	下溪	6.48	否
83	红薯	XX-6	下溪	2.89	否
84	红薯叶	SK-7-1	四坑	14.44	否
85	萝卜	SK-11-2	四坑	3.32	是
86	萝卜	SK-2	四坑	2.01	否
87	萝卜叶	SK-11-1	四坑	1.18	否
88	葡萄	AZ-10	敖寨	141.69	否
89	葡萄	AZ-11	敖寨	39.15	是
90	葡萄	AZ-12	敖寨	58.98	是
91	葡萄	AZ-13	敖寨	107.56	是
92	葡萄	AZ-14	敖寨	3.36	是
93	葡萄	AZ-15	敖寨	109.94	否
94	葡萄	AZ-6	敖寨	113.00	是
95	葡萄	AZ-7	敖寨	6.49	是
96	葡萄	AZ-8	敖寨	149.85	否
97	葡萄	AZ-9	敖寨	162.30	是
98	葡萄	EK-16	二坑	7.31	是
99	葡萄	EK-17	二坑	2.27	否
100	葡萄	EK-18	二坑	13.29	否
101	葡萄	EK-19	二坑	2.97	是
102	葡萄	EK-20	二坑	6.68	否
103	葡萄	EK-21	二坑	6.03	否
104	葡萄	GLP-17	高楼坪	6.37	否
105	葡萄	GLP-18	高楼坪	13.43	否
106	葡萄	GLP-19	高楼坪	4.00	是
107	葡萄	GLP-20	高楼坪	0.89	否
108	葡萄	GLP-21	高楼坪	5.20	否
109	葡萄	GLP-22	高楼坪	9.09	否
110	葡萄	GLP-23	高楼坪	7.52	否
111	葡萄	GLP-24	高楼坪	0.92	否
112	葡萄	GLP-39	高楼坪	2.42	否
113	葡萄	XX-10	下溪	7.62	否

序号	样品类别	编号	采样区域	总汞含量 (ng g ⁻¹)	是否超标
114	葡萄	XX-11	下溪	3.37	否
115	葡萄	XX-12	下溪	1.86	否
116	葡萄	XX-13	下溪	1.60	否
117	葡萄	XX-14	下溪	3.88	否
118	葡萄	XX-15-1	下溪	4.64	否
119	葡萄	XX-15-2	下溪	3.54	否
120	葡萄	XX-16	下溪	2.16	否
121	葡萄	XX-7	下溪	2.43	否
122	葡萄	XX-8-1	下溪	3.28	否
123	葡萄	XX-8-2	下溪	3.30	否
124	葡萄	XX-9-1	下溪	2.99	否
125	葡萄	XX-9-2	下溪	2.33	否
126	茄子	3K-6	三坑	1.35	否
127	茄子	3K-7	三坑	2.07	否
128	茄子	AZ-3	敖寨	13.51	否
129	茄子	AZ-5	敖寨	10.50	是
130	茄子	EK-14	二坑	2.76	是
131	茄子	EK-23	二坑	1.62	否
132	茄子	EK-8	二坑	1.29	否
133	茄子	GLP-12	高楼坪	0.58	否
134	茄子	GLP-15	高楼坪	1.67	否
135	茄子	GLP-8	高楼坪	3.39	否
136	茄子	GX-2	垢溪	1.75	否
137	茄子	GX-7	垢溪	1.58	否
138	茄子	LK-3	六坑	20.11	否
139	茄子	WK-12	五坑	10.80	是
140	茄子	WK-13	五坑	5.62	是
141	茄子	XX-1	下溪	5.68	否
142	芹菜	SK-3	四坑	6.01	否
143	芹菜	WK-10	五坑	298.64	否
144	芹菜	WK-11	五坑	221.14	是
145	芹菜	WK-9	五坑	181.18	是
146	丝瓜	3K-10	三坑	1.94	是
147	丝瓜	EK-5	二坑	1.68	否
148	丝瓜	GLP-14	高楼坪	15.24	否
149	丝瓜	GLP-3	高楼坪	15.87	是
150	丝瓜	GLP-5	高楼坪	5.14	是
151	丝瓜	SK-8	四坑	2.28	否

第四章 铜仁市土壤汞污染安全与修复治理关键技术验证

序号	样品类别	编号	采样区域	总汞含量 (ng g ⁻¹)	是否超标
152	丝瓜	WK-15	五坑	67.01	否
153	四季豆	AZ-1	敖寨	83.46	是
154	四季豆	AZ-17	敖寨	82.67	是
155	四季豆	AZ-2	敖寨	71.82	是
156	四季豆	GLP-35	高楼坪	16.94	是
157	四季豆	GLP-36	高楼坪	11.04	是
158	四季豆	GLP-37	高楼坪	17.78	否
159	四季豆	GLP-38	高楼坪	17.40	是
160	四季豆	GLP-43	高楼坪	48.73	是
161	四季豆	GLP-44	高楼坪	46.17	是
162	四季豆	GLP-45	高楼坪	46.47	是
163	四季豆	GLP-46	高楼坪	53.51	是
164	四季豆	XX-3	下溪	128.40	是
165	四季豆	XX-4	下溪	164.34	是
166	西瓜	AZ-18	敖寨	19.81	是
167	西瓜	AZ-19	敖寨	26.90	是
168	西瓜	AZ-20	敖寨	29.89	是
169	西瓜	AZ-21	敖寨	24.30	是
170	西瓜	AZ-22	敖寨	27.87	是
171	西瓜	AZ-23	敖寨	15.13	是
172	西瓜	AZ-24	敖寨	24.62	是
173	西瓜	AZ-25-1	敖寨	40.49	是
174	西瓜	AZ-25-2	敖寨	36.60	是
175	西瓜	AZ-26	敖寨	34.00	是
176	西瓜	AZ-27	敖寨	16.70	是
177	西瓜	GLP-25	高楼坪	1.63	是
178	西瓜	GLP-26	高楼坪	1.00	否
179	西瓜	GLP-27	高楼坪	1.71	否
180	西瓜	GLP-28	高楼坪	2.32	否
181	西瓜	GLP-29	高楼坪	1.67	否
182	西瓜	GLP-30	高楼坪	1.66	否
183	西瓜	GLP-31	高楼坪	4.56	否
184	西瓜	GLP-32	高楼坪	1.02	否
185	西瓜	GLP-33-1	高楼坪	1.69	否
186	西瓜	GLP-33-2	高楼坪	1.71	否
187	西瓜	GLP-34	高楼坪	2.75	否

表 4.2 潜在低汞积累农作物品种在敖寨和司前大坝试验田验证种植的结果

序号	农作物品种	可食部位总汞浓度 (ng g ⁻¹)	
		敖寨试验地	司前大坝试验地
1	密本南瓜	5.84	1.26
2	圆绿 2 号南瓜	8.52	1.95
3	圆绿三号南瓜	3.71	2.03
4	黄狼 F1 南瓜	5.34	6.91
5	川塔 2 号丝瓜	5.67	2.84
6	香型争霸挂果王丝瓜	6.88	3.25
7	双丰丝瓜	7.35	2.33
8	三比三号丝瓜	10.29	2.03
9	连香雪糯 F1 玉米	2.66	3.13
10	花香糯 2 号玉米	2.72	4.54
11	亮莹豇豆	2.26	2.39
12	宁豇三号	2.24	2.87
13	摇钱杆豇豆	7.26	3.29
14	欢天喜地豇豆	10.42	3.20
15	奥美佳四季豆	8.86	3.22
16	双丰三号四季豆	7.20	3.53
17	特选泰国架豆四季豆	6.73	3.08
18	绿箭特嫩架豆四季豆	2.67	2.12
19	春夏秋冠黄瓜	4.87	2.94
20	爽翠 F1 黄瓜	4.67	3.39
21	亮神 L308 黄瓜	4.09	2.46
22	燕白黄瓜	4.03	2.76
23	本地花生	5.41	5.09
24	杂交花生	3.58	2.42
25	三月长茄	1.81	3.03
26	华夏黑霸王茄子	4.61	4.81
27	优选三月茄	3.42	7.04
28	优胜早茄	5.27	6.34
29	龙美五号辣椒	6.99	1.91
30	砺椒 1 号 F2 辣椒	4.67	2.30
31	火辣辣	4.37	2.99
32	致富法宝辣椒	4.24	2.42
33	红双喜	5.41	3.51
34	上海 908 番茄	3.38	1.33
35	红帅 909	2.29	1.19
36	鸿盛早红番茄	2.45	1.86

4.2. 低汞积累水稻品种筛选

在汞污染程度相对较轻的地区，如下游的碧江区，保持传统的水稻种植仍是现实需求。水稻不同基因品种间对汞的富集能力也存在差异，为了获得这些信息，需要进行低汞积累水稻品种筛选工作。

根据当前市售水稻种子资源和铜仁市适种情况，2017 年购买了适宜铜仁市种植的水稻品种 70，在万山区敖寨乡和碧江区司前大坝试验田进行水稻品种汞富集能力野外筛选工作（试验田面积为 4 亩）（图 4.2），获得低汞积累能力的水稻品种信息（图 4.3）（朱宗强, 2018）。



图 4.2 低汞积累水稻品种筛选野外实验照片

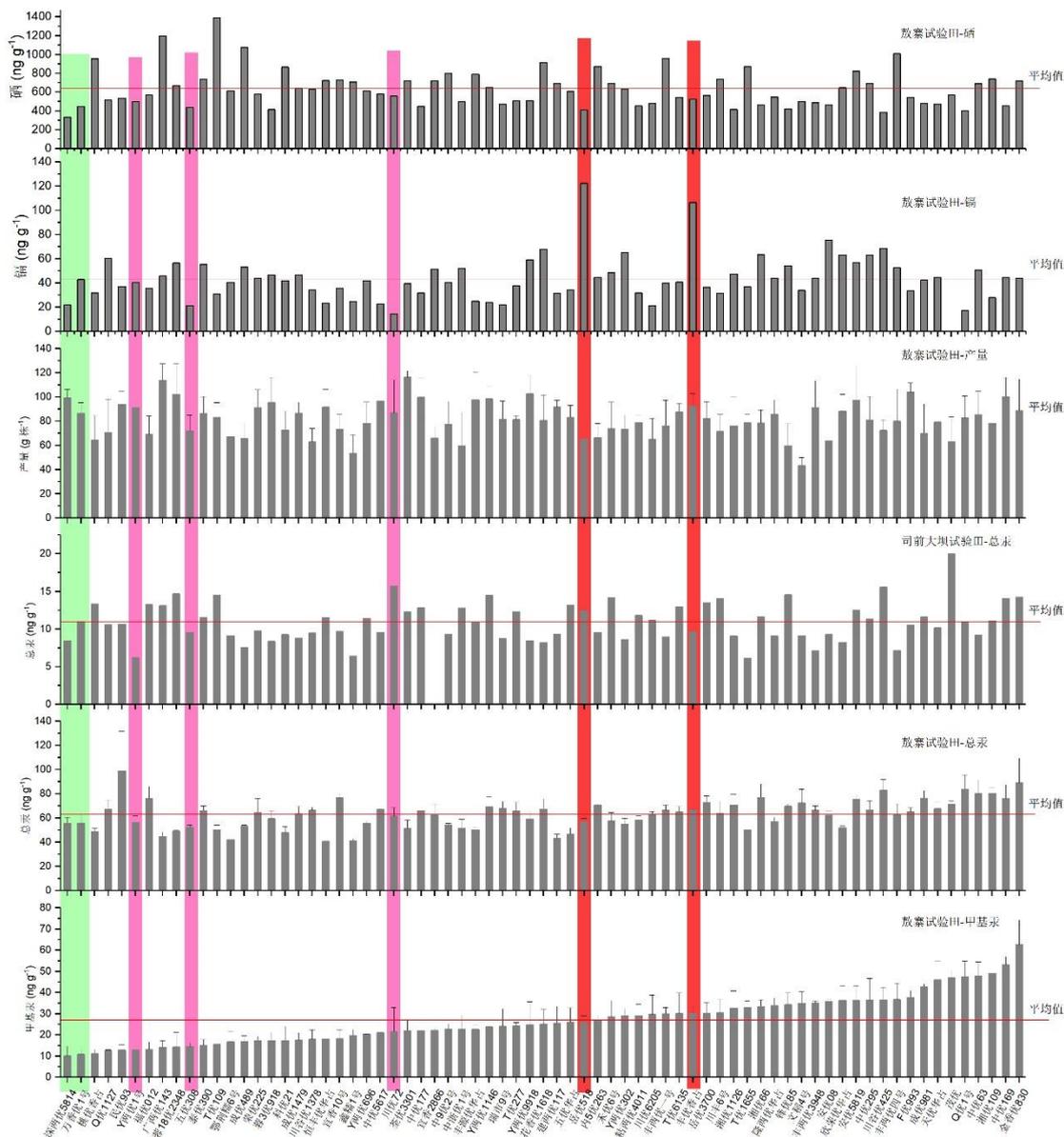


图 4.3 不同水稻品种总汞、甲基汞、镉、硒含量和产量差异

4.3 低汞积累油菜品种的筛选

油菜是铜仁市冬季大面积种植的作物，采用低汞积累水稻品种筛选相同的思路，购买 30 种不同油菜品种种子，于 2017 年 11 月至 2018 年 5 月在万山区敖寨乡和碧江区司前大坝进行油菜品种野外筛选工作（图 4.4），获得油菜籽低汞积累和高汞积累能力的油菜品种信息（图 4.5）。



图 4.4 低汞积累油菜品种筛选野外实验图。

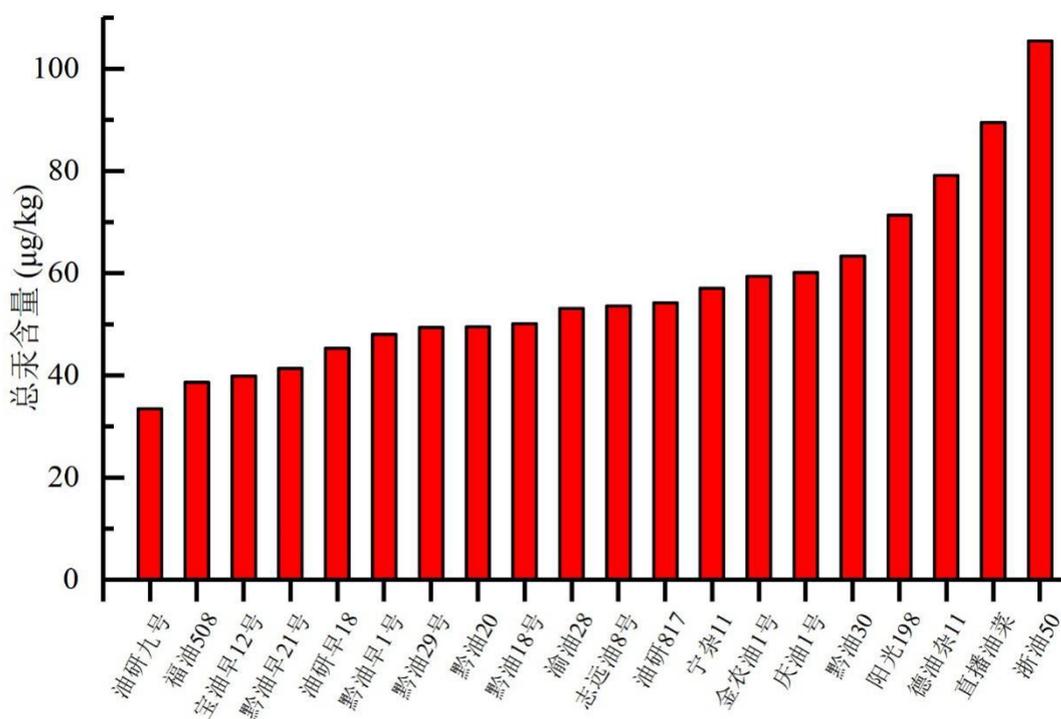


图 4.5 不同油菜品种油菜籽中总汞含量差异图。

4.4 土壤汞钝化技术室内研发与优化

钝化技术是铜仁市汞污染农田土壤安全利用与修复治理中的重要组成部分，需要对目前已有的众多钝化材料进行汞钝化评估，获得效果好、有效期长、经济性的钝化材料类型及组配。对于品目繁多的材料及组合，室内盆栽实验是经济、快捷的方式，于 2016 年至 2017 年开展钝化材料钝化效果评估的室内盆栽实验。

盆栽所用土壤为万山区敖寨乡金家场村稻田表层土壤，其理化性质见表 4.3。称取 0.4 kg 土壤于塑料杯中，并按一定比例添加土壤汞钝化材料，混匀后加入适量自来水保持湿度，平衡两周后种植玉米，每个实验进行 3 个平行，玉米幼苗收获后，收集根部样品并准确记录生物量（干重），分析总汞含量。间隔 1 个月后

再种植第二期玉米，以此类推，共种植了三期玉米，以评估改良剂的长期稳定效果。后期研究不同含炭材料对 Hg 污染土壤的钝化效果，共种植一期实验。收获后的玉米幼苗如图 4.6 所示(朱宗强, 2018)。

表 4.3 盆栽土壤的理化性质。

pH	THg (mg kg ⁻¹)	N [%]	C [%]	黏粒	粉粒	砂粒
6.96	41.0	0.34	2.96	11%	61%	28%



图 4.6 盆栽实验收获后的玉米幼苗。

实验结果表明，钝化剂的加入均能使玉米正常的发芽生长，所有钝化剂的添加对根系生物量有显著影响。综合三期种植结果来看，对照组玉米根系生物量干重平均值为 274 mg/株，改良剂添加组变化范围为 230 - 365 mg/株。钝化材料的添加可以降低玉米根系总汞的含量。对照组三期根系总汞浓度的平均值为 780 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ，钝化剂添加组总汞含量的变化范围为 400 - 664 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ，较对照组均有所降低，降低比例为 15 - 49%。1% MTC + 1% C、2% PRT + Ca、1.5% C + P、1% PRT + GC 均随着改良剂添加时间的延长，稳定化的效果逐渐凸显出来，而 1% GZT + 1% ZC、2% C + P、1% PRT + 1% C 三期的钝化效果没有太大的差异(朱宗强, 2018)。

4.5 钝化技术野外验证与优化

室内盆栽实验与实际的野外的情况往往会有很大的差异，原因是室内盆栽实验条件相对简单，干扰因素相对可控，而野外环境更复杂，存在诸多不确定因素，但它的优势是反映最真实的情况。基于这些原因，实验室盆栽获得的结果需要在真实野外环境中进行验证，并根据野外实验结果进行进一步的优化。

基于室内实验结果和万山区、碧江区汞污染的梯度差异，在万山区敖寨金家场、坭溪、大水溪、四坑、高楼坪、碧江区司前大坝进行旱地钝化材料、水田钝化材料的野外验证实验（图 4.7 和图 4.8）。结果表明，施加的钝化材料均能不同程度地钝化土壤汞活性，降低所种植农作物中的总汞含量（图 4.9 至图 4.12），也能够降低稻米中甲基汞的含量（图 4.13）。

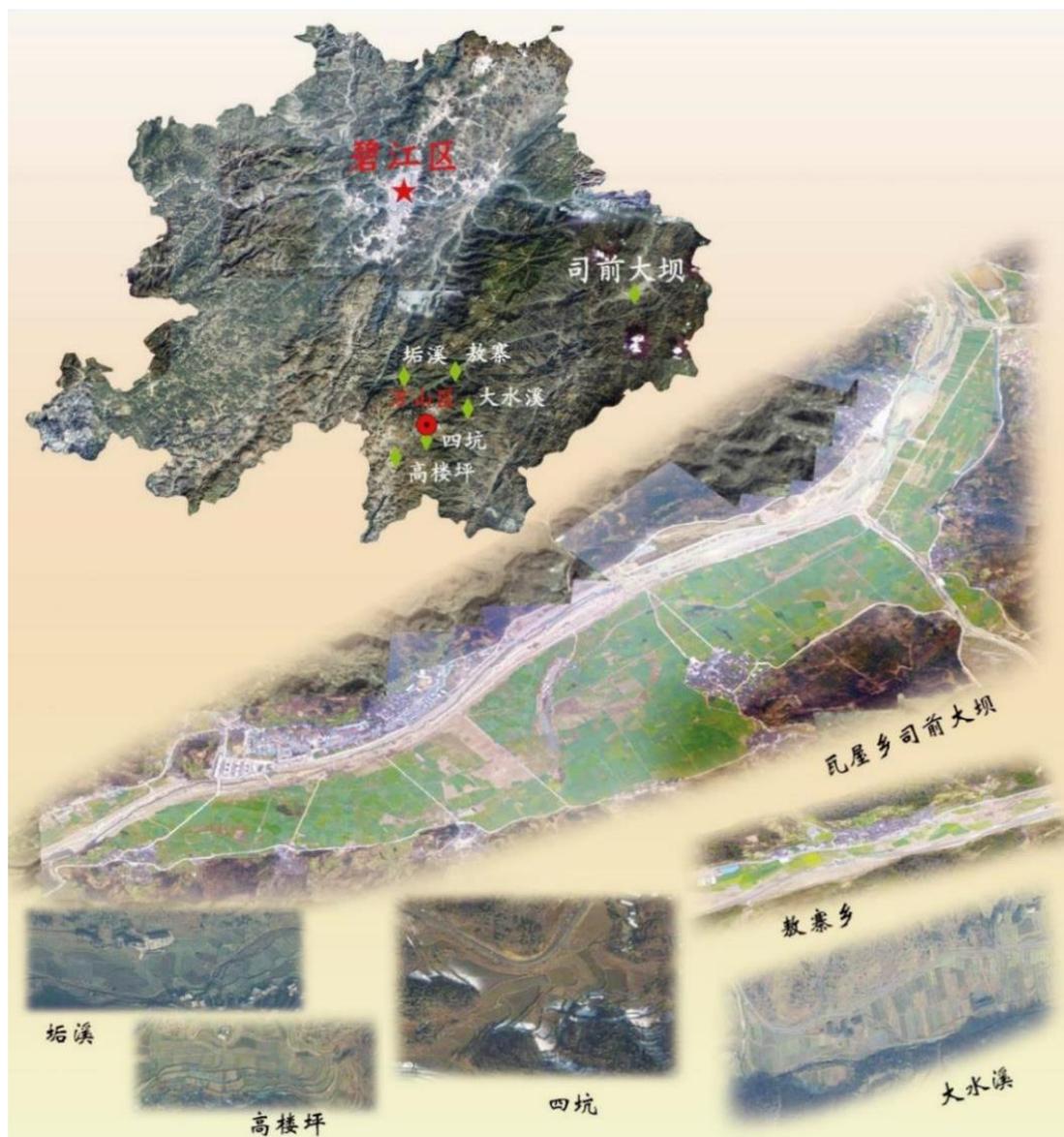


图 4.7 钝化技术野外验证试验田分布。





图 4.8 钝化技术野外验证实验工作照

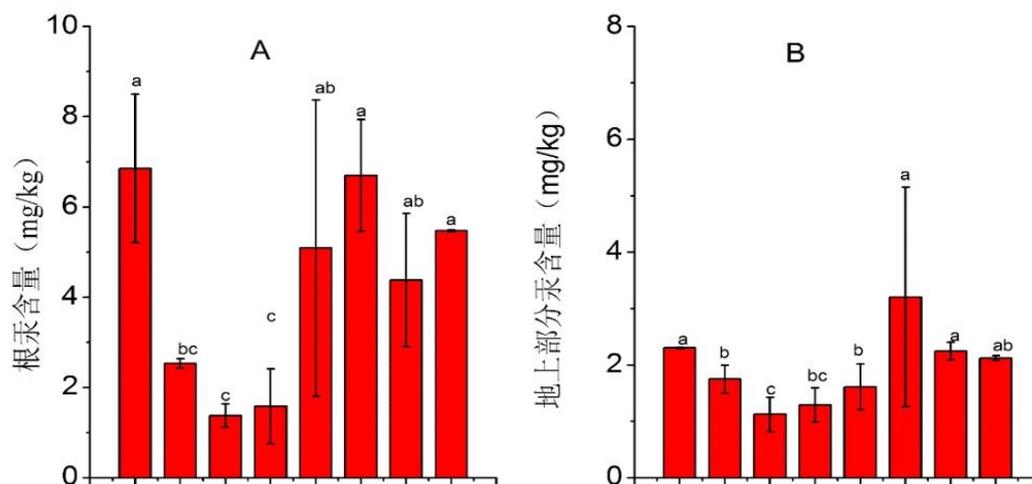


图 4.9 土壤添加不同钝化剂后四季菜心总汞含量

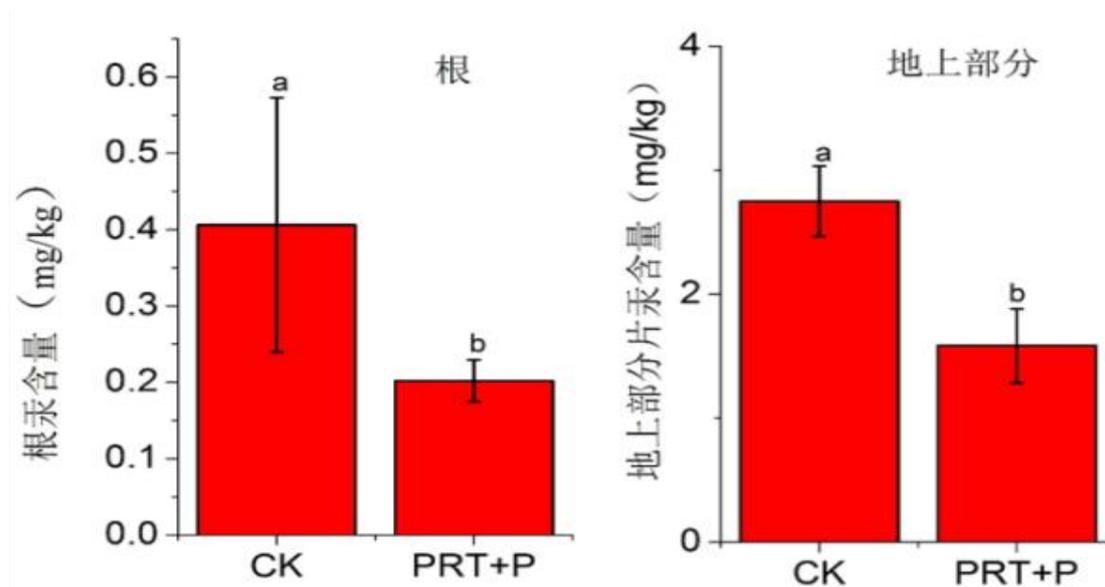


图 4.10 钝化剂对白菜总汞含量的影响

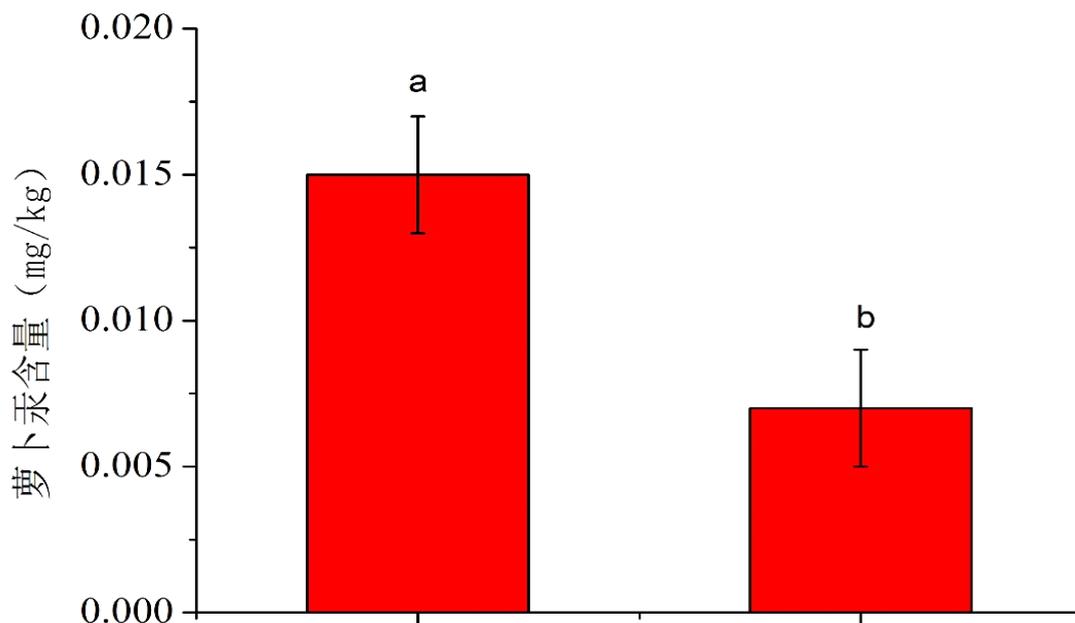
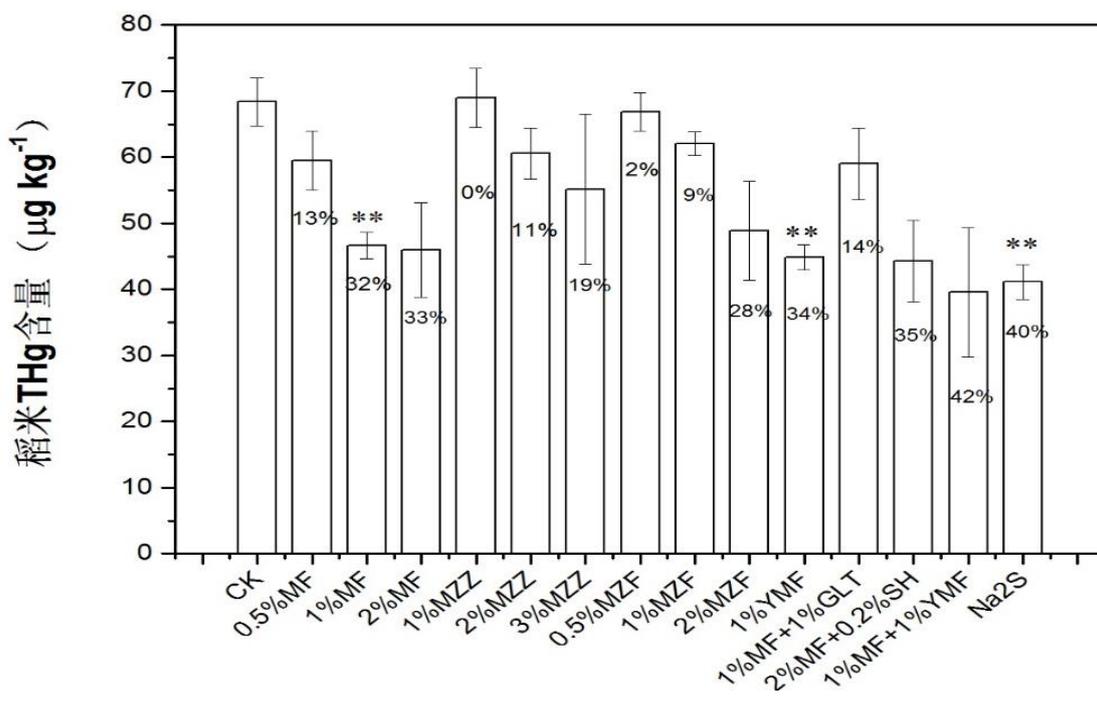
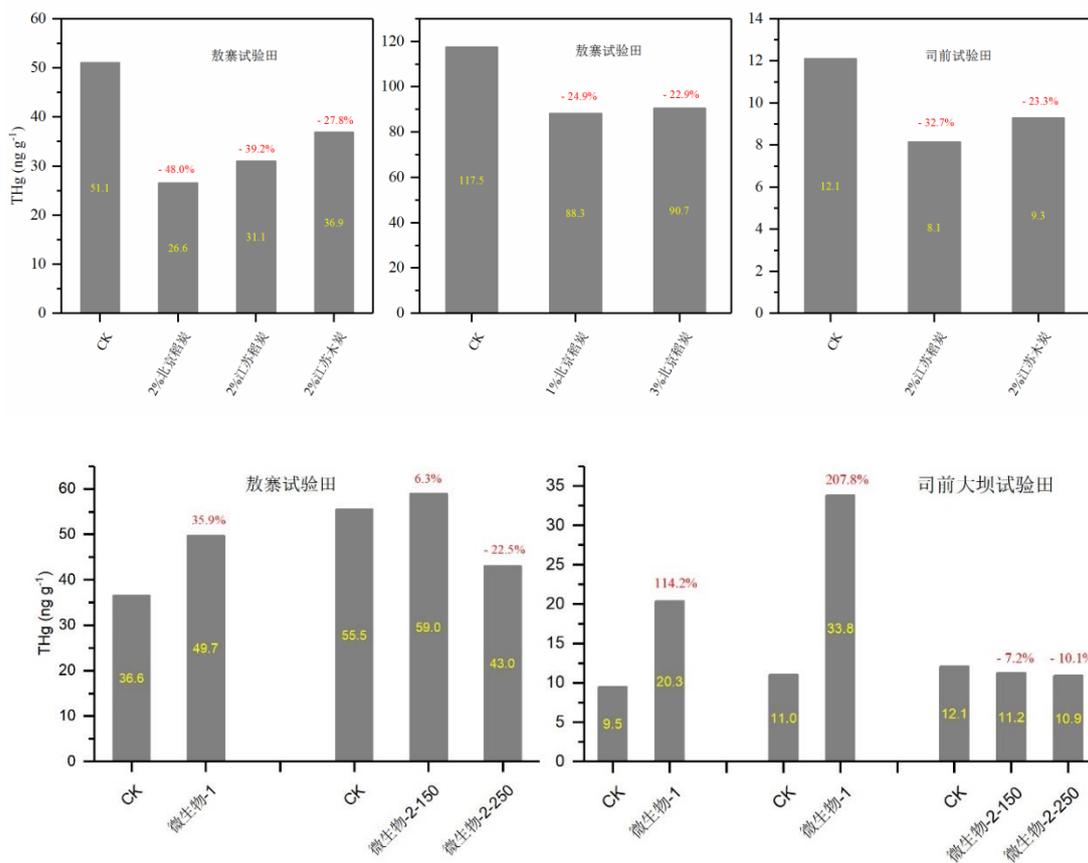


图 4.11 钝化剂对萝卜总汞含量的影响





炼汞炉渣废弃房子

1: 1%稻炭	2: 1%稻炭	3: 1%木炭	4: 0.5%稻炭	5: 1%稻炭	:6: 2%稻炭	:7: 3%稻炭	21: 0.5%北京稻炭
82.5	101.6	116	94.3	132.2	192.1	176.6	325.1
:14: 1%木炭	:13: 1%北京稻炭	:12: 1%北京稻炭	:11: 0.5 木炭	:10: 1%木炭	:9: 2%木炭	8: 3%木炭	
59.7	77.5	83.3	84.9	126.8	138.9	138.9	
3%北京稻炭			15: 1% 北京稻炭+微生物-2	:16: 2%稻炭+微生物-2	:17: 2%木炭+微生物-2	:22: 2% 北京稻炭	
90.7			89.6	67.4	88.8	178.9	
1%北京稻炭			:20: 1% 北京稻炭+微生物-2	:19: 2%稻炭+微生物-1	18: 2%木炭+微生物-1		
88.3			85.2	68.9	63.2		
空白对照 117.5							

图 4.12 不同钝化剂对稻米总汞含量的影响

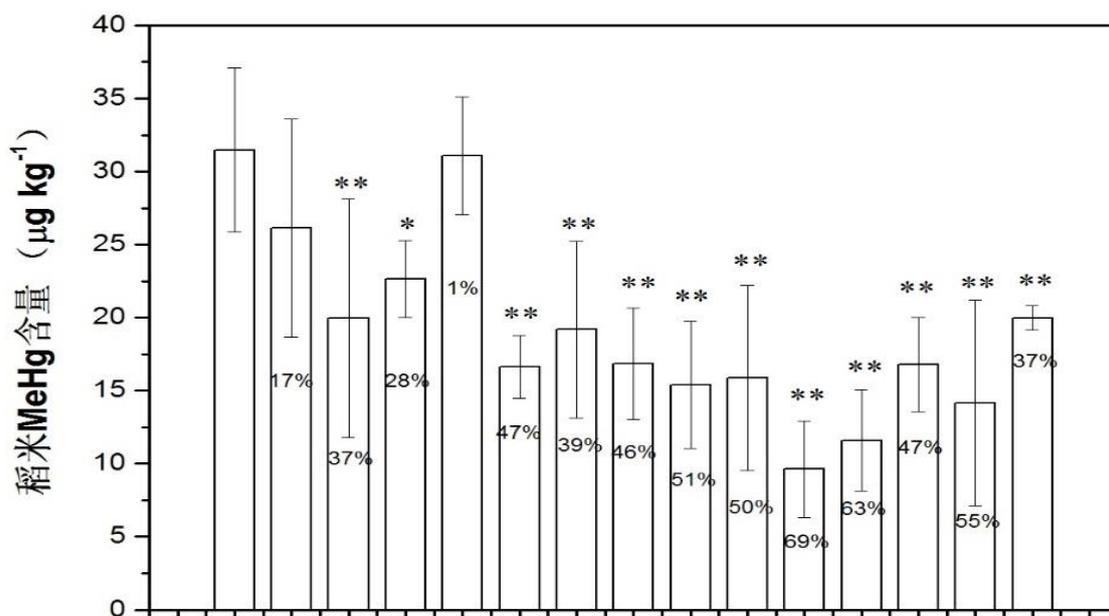


图 4.13 不同钝化剂对稻米甲基汞含量的影响

4.6 钝化材料对地-气汞交换通量的影响

由于汞具有挥发性，汞污染土壤与大气之间无时无刻都在进行汞的交换。地-气界面的气态汞交换过程为双向交换，地表汞的释放和大气汞的沉降过程是动力学双向同时进行的。大气汞沉降是土壤汞的一个重要来源，且新沉降的汞往往比土壤中原有的汞具有更高的活性(Zhao et al., 2016a ; Zhao et al., 2016b)，如万山的垢溪与万山其他区域相比，水稻土壤中总汞浓度低于其他地区但水稻中总汞和甲基汞的浓度明显高于其他地区，这与垢溪存在土法炼汞活动，大气汞沉降量较大密切相关。因此，准确定量汞污染地区地-气汞交换通量对于制定汞污染土壤的修复措施极其重要。此外，施加钝化材料后，土壤的汞释放通量的降低率也是评估钝化材料效果的一个重要指标。

土壤中各形态的汞会转化为具有强挥发性的零价汞释放到大气中，地表作物会通过叶片吸收汞，因此汞污染土壤的释汞能力对修复治理的效果具有重要的影响。此外，若大气中汞含量较高时则会发生汞沉降，新沉降的汞也会影响土壤修复治理效果。地 - 气汞交换是一个双向过程。于 2017 年夏季和秋季在万山区敖寨乡一早地上（土壤总汞浓度为 $65 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1}$ ）添加不同的钝化材料，对比测试添加和未添加钝化剂土壤的地 - 气汞交换通量，评估不同钝化剂对降低土壤释汞通量的效果。结果表明试验地的具有很高的释汞通量，环境因子中温度和太阳辐射是二个影响土壤释汞通量的关键因子。添加钝化剂后土壤的释汞通量显著降低，降低幅度达到 20% - 97.3%（图 4. 14 至图 4. 16）(申远, 2018)。值得注意的是，钝化剂 1 的添加在很多情况下出现大气汞的净沉降。研究表明新沉降的汞具有很高的活性，很容易被作物根系吸收或发生汞甲基化作用。因此在进行土壤汞钝化修复治理过程中首先需要控制大气汞的浓度，否则容易出现钝化材料“无效”的假像。

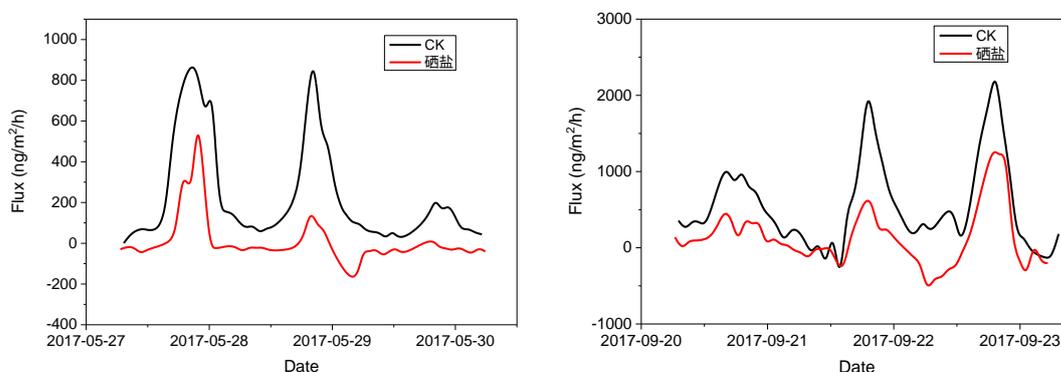


图 4.14 钝化剂 1 对土壤释汞通量的影响（5 月和 9 月分别降低 97.3%和 79.4%）

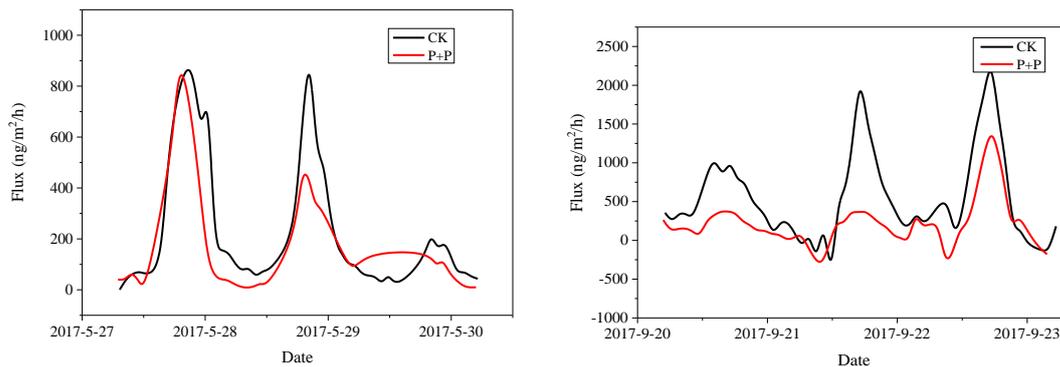


图 4.15 钝化剂 2 对土壤释汞通量的影响

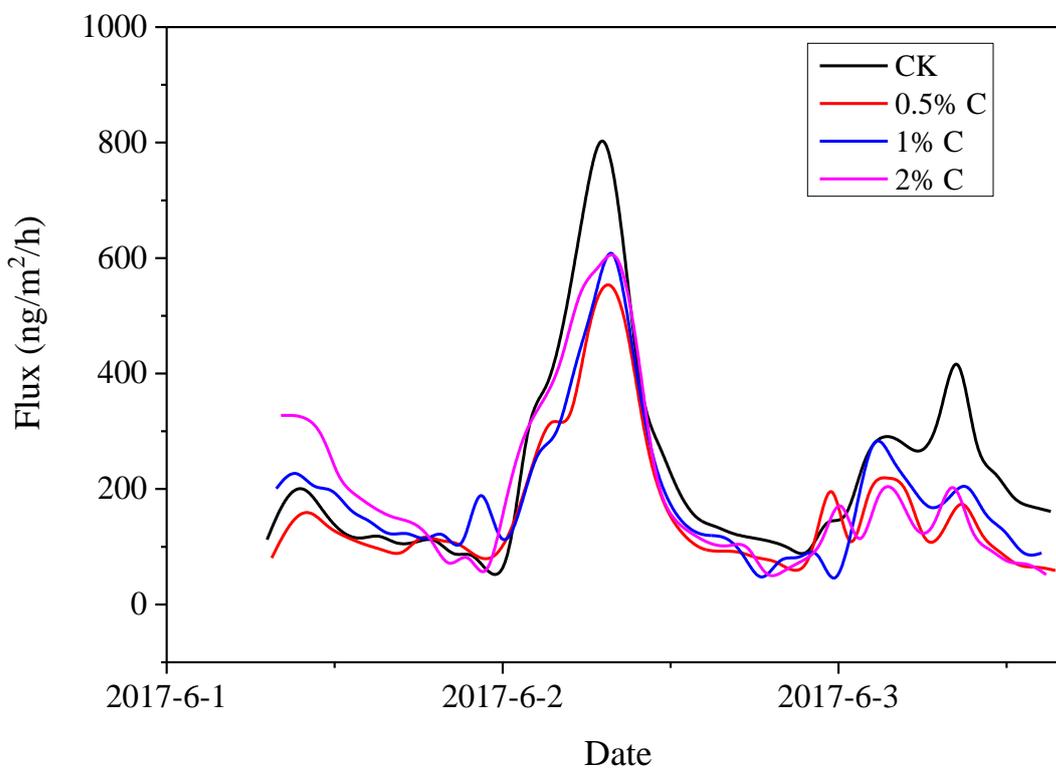


图 4.16 钝化剂 3 对土壤释汞通量的影响

第五章 铜仁市汞污染土壤安全利用与修复治理示范工程建设及初步成效

5.1 铜仁市汞污染土壤安全利用与修复治理示范工程概况

为推进铜仁市国家土壤污染综合防治先行区建设,经铜仁市生态环境局申请,贵州省生态环境厅审查和推荐,国家生态环境部 2016 年批准立项了铜仁市第一批汞污染农田土壤安全利用与修复治理示范项目,名称为“碧江区司前大坝汞污染土壤(中、低污染水平)修复与治理示范工程(一期)及土壤资源可持续利用示范工程”和“万山区敖寨河、下溪河流域汞污染土壤(中、高污染水平)修复与治理示范工程(一期)”。

根据铜仁市农田土壤汞的污染水平及代表性,在铜仁市选择碧江区瓦屋乡司前大坝、万山区敖寨河流域敖寨乡和下溪河流域下溪乡的农田为示范项目的工程实施区域,开展符合铜仁市土壤汞污染特征的技术验证和示范,打造能充分体现铜仁模式的土壤汞污染安全利用与修复治理示范基地样板工程,为今后开展大面积汞污染农田土壤修复治理探索可行的治理模式,为铜仁市国家土壤污染综合防治先行区建设提供技术支撑和工程经验。

5.2 示范项目的代表性

项目分为两个标段,第一标段代表中低度农田土壤汞污染水平,第二标段代表中重度农田土壤汞污染水平,两个标段能较好地代表铜仁市农田土壤汞污染水平,因此项目的修复治理技术和建设实施经验能直接服务于后期的铜仁市大规模汞污染农田安全利用与修复治理。从农业耕作制度和土壤安全利用角度来看,项目第一标段所采用的技术方案适用于传统的“水-旱轮作”制度的代表,第二标段所采用的技术方案适用于“种植结构调整”的代表。

5.2.1 碧江区司前大坝油菜花旅游文化节发展成果

司前大坝是铜仁市第一大坝,具有天然的地理优势,铜仁市碧江区政府已经把司前大坝打造成油菜花旅游文化基地,从 2016 年至 2018 年已经举行了三届油菜花旅游文化节,在传统农业基础上增加旅游收益。铜仁市碧江区政府正着力把司前大坝油菜花、侗族民族文化、传统村落、山地旅游等资源整合打造成乡村旅游品牌,发展旅游经济。

5.2.2 万山区农业替代种植与现代农业发展成果

万山区政府于 2015 年引入农业龙头企业，企业带来现代农业种植技术和资金，在万山区高楼坪乡落地建设，发展“农旅一体”现代农业。农业公司在过去几年中蓬勃发展，同时通过技术输出等措施带动万山区全区现代农业的发展。万山区政府通过近几年的实践，探索出了一条把农业供给侧结构性改革和产业扶贫深度结合的新路，把万山区由“千年丹都”变身为“武陵菜都”，实现资源枯竭型城市的产业转型，实现万山区人民增加就业增加收入的扶贫攻坚目标。据新闻报道，万山区 2017 年已建成蔬菜大棚 1.2 万余亩，2018 年内预计新增 1.46 万亩以上，规划将累计种植蔬菜 14 万亩。图 5.1 至图 5.4 为万山区四条主要流域（高楼坪河流域、敖寨河流域、下溪河流域和黄道河流域）已经建成并投入生产的蔬菜大棚代表。

万山区现代农业产业发展进程中，除了形成规模化大棚蔬菜产业外，还形成了规模化的食用菌种植产业和水果种植产业（如葡萄、香柚、桔子、黄桃、水蜜桃等）。2013 年开始，万山区开始发展食用菌种植产业，至 2015 年已建成高楼坪乡、敖寨乡、黄道乡食用菌生产基地，打造了以平菇、黑木耳等品种为主的食用菌产业带。图 5.5 和图 5.6 是万山区敖寨乡食用菌种植基地代表，图 5.7 是万山区下溪乡水果种植基地代表。



图 5.1 万山区高楼坪乡九丰农业博览园蔬菜大棚



图 5.2 万山区教寨乡青蕴农业蔬菜大棚



图 5.3 万山区下溪乡堃丰农业蔬菜大棚



图 5.4 万山区黄道乡丹阳村蔬菜大棚



图 5.5 万山区教寨乡中华山村集体经济食用菌生产基地



图 5.6 万山区教寨乡浙贵菌业食用菌生产基地



图 5.7 万山区下溪乡瓦田村高山刺葡萄生产基地



图 5.9 司前大坝示范工程建设农田位置和地块分布图

第二标段农田位置和地块分布

位置：铜仁市万山区敖寨乡敖寨河流域沿岸农田和下溪乡下溪河流域沿岸农田。

田块分布：第二标段示范工程建设包括了万山区三种农田利用类型，分别为（1）蔬菜大棚；（2）食用菌种植基地；（3）未经改造的原有水田。其中蔬菜大棚有：（1）敖寨乡中华山村的金中农业蔬菜大棚，80 亩（未包含金中农业的全部蔬菜大棚）（图 5.10）；敖寨乡两河口村的青蕴农业蔬菜大棚，32 亩（图 5.11）；（3）下溪乡抱溪村的坤鑫农业蔬菜大棚，12 亩（图 5.12）；（4）下溪乡桂花村的蔬菜大棚（暂未命名），45 亩（图 5.13）；（5）下溪乡兴隆村的鑫丰农业蔬菜大棚，23 亩（图 5.14）；（6）下溪乡官田村的堃丰农业蔬菜大棚，20 亩（未包含堃丰农业的全部蔬菜大棚）（图 5.15）。食用菌种植基地为敖寨乡中华山村侗菇菌业食用菌种植基地（图 5.16）。未经改造的原有水田位于敖寨乡中华山村金家场，48 亩（图 5.17）。总计敖寨乡敖寨河流域沿岸农田 200 亩，下溪乡下溪河流域沿岸农田 100 亩，各地块位置和田块分布情况见卫星影像、无人机航拍图和实地照片见图 5.10 至图 5.17。

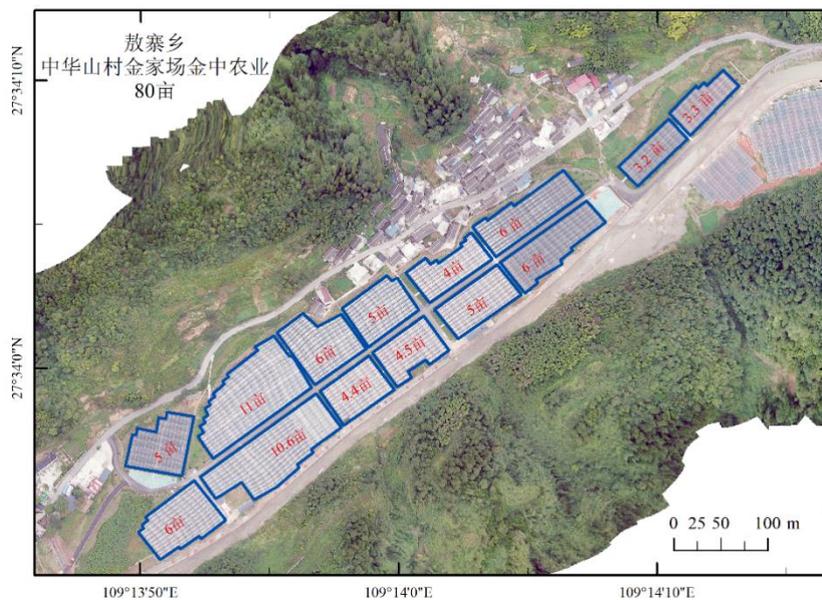


图 5.10 示范项目建设地点：教寨乡中华山村金家场 金中农业蔬菜大棚

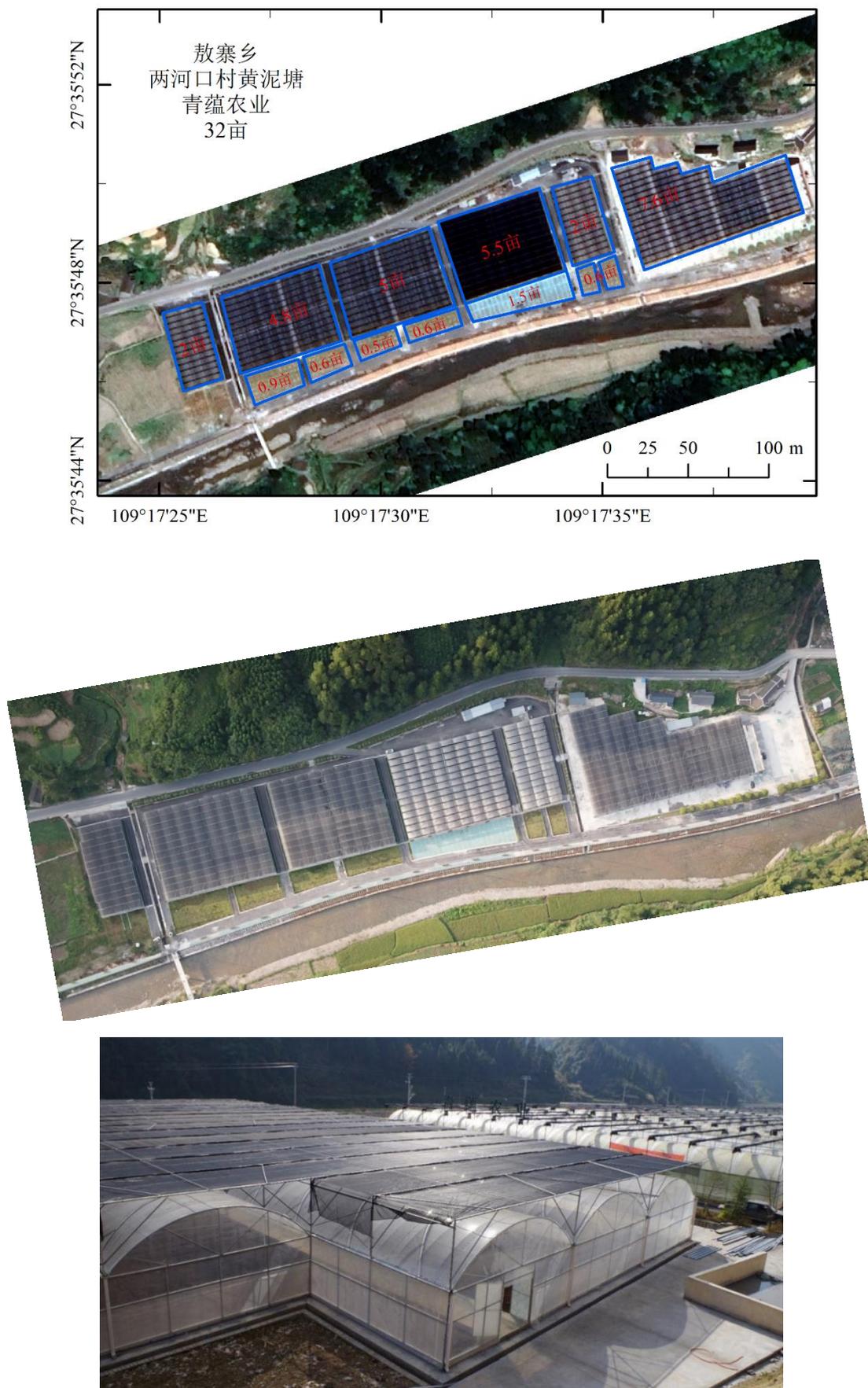


图 5.11 示范项目建设地点：敖寨乡两河口村黄泥塘组 青蕴农业蔬菜大棚

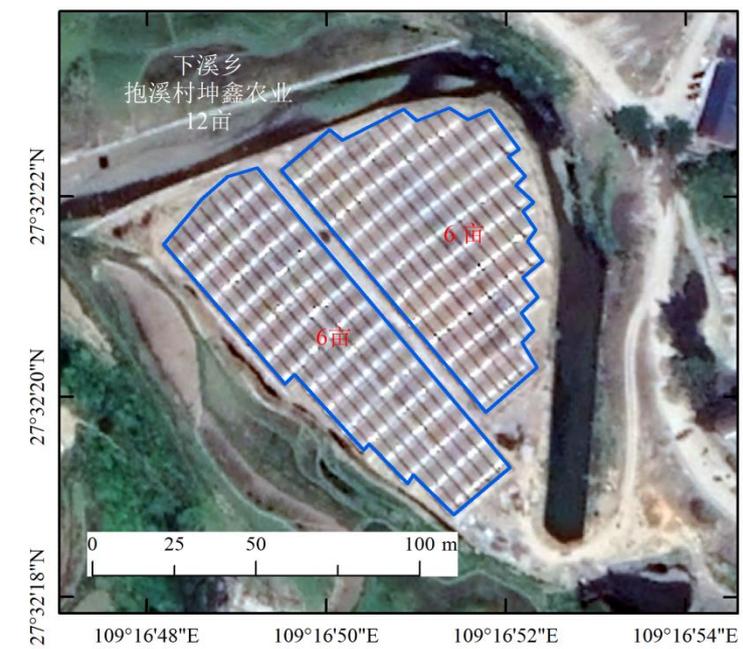


图 5.12 示范项目建设地点：下溪乡抱溪村 坤鑫农业蔬菜大棚

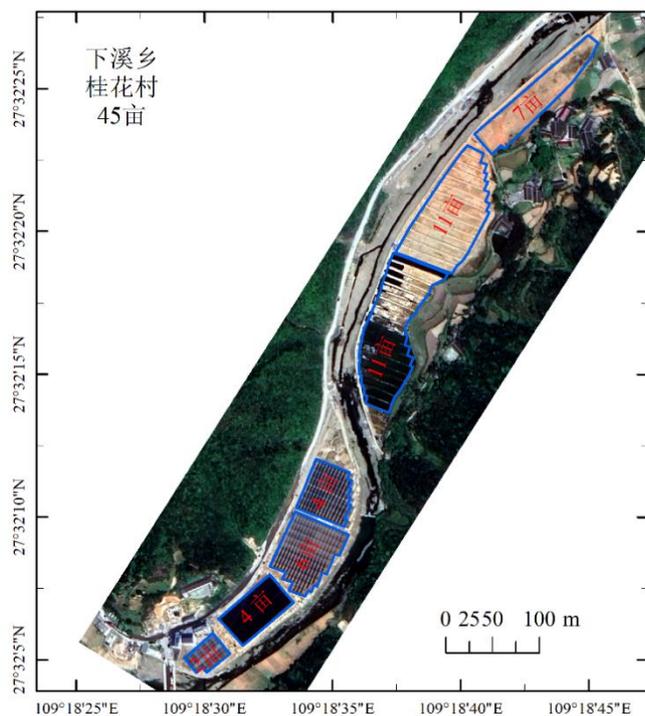


图 5.13 示范项目建设地点：下溪乡桂花村蔬菜大棚

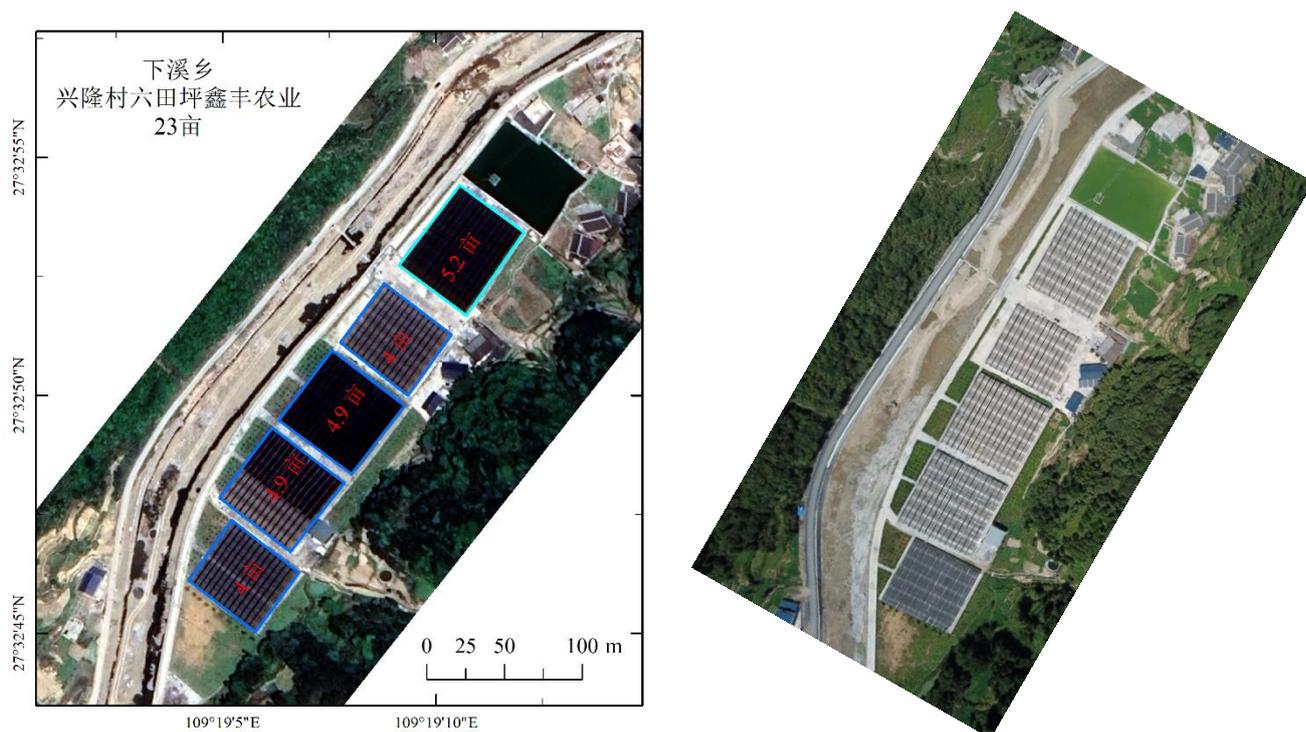


图 5.14 示范项目建设地点：下溪乡兴隆村 鑫丰农业蔬菜大棚



图 5.15 示范项目建设地点：下溪乡官田村 堃丰农业蔬菜大棚

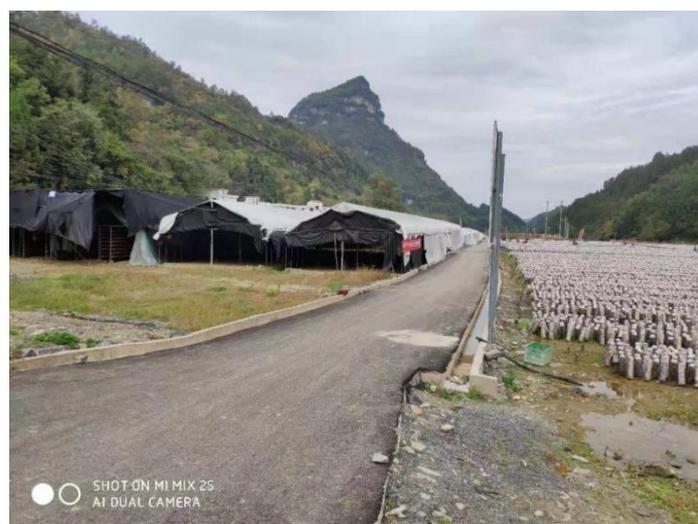
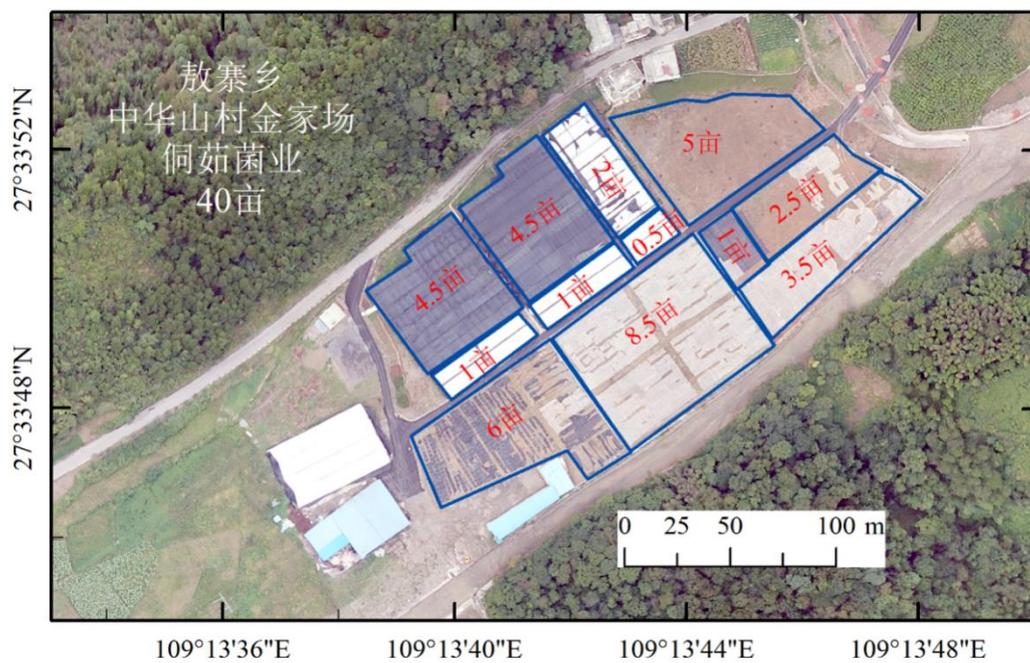


图 5.16 示范项目建设地点：教寨乡中华山村金家场 侗菇菌业食用菌种植基地



图 5.17 示范项目建设地点：放寨乡中华山村金家场农田

5.4 示范项目建设的技术方案

本示范项目汞污染农田的安全利用与修复治理以“风险管控”为主线，以“受污染土壤安全利用、实现农产品安全生产”为核心目标，以“保障人民群众健康安全”为最高宗旨，符合《土十条》土壤污染防治坚持预防为主，保护优先，风险管控的明确要求。2018年6月22日国家生态环境部和国家市场监督管理总局发布了《土壤环境质量标准 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018)，从国家政策和法规层面明确了“风险管控”的思想。

《农用地土壤污染风险管控标准》针对土壤污染与农产品质量安全之间关系复杂的特点，根据划定农用地土壤环境质量类别，将农用地划分为优先保护类、安全利用类和严格管控类，实施农用地分类管理的管理思路，创造性提出了两条线（即筛选值和管制值）的标准修订思路。

风险筛选值的基本内涵是：农用地土壤中污染物含量等于或者低于该值的，对农产品质量安全、农作物生长或土壤生态环境的风险低，一般情况下可以忽略。对此类农用地，应切实加大保护力度。

风险管制值的基本内涵是：农用地土壤中污染物含量超过该值的，食用农产品不符合质量安全标准等农用地土壤污染风险高，且难以通过安全利用措施降低食用农产品不符合质量安全标准等农用地土壤污染风险。对此类农用地用地，原则上应当采取修复治理、禁止种植食用农产品、退耕还林等严格管控措施。

农用地土壤污染物含量介于筛选值和管制值之间的，可能存在食用农产品不符合质量安全标准等风险。对此类农用地原则上应当采取农艺调控、替代种植等安全利用措施，降低农产品超标风险。

图 5.18 是《农用地土壤污染风险管控标准》“风险管控”思想和“土壤污染风险筛选值、管制值”使用的图解。

本示范项目建设是《土十条》“风险管控”思想的具体实践与验证，是《农用地土壤污染风险管控标准》中土壤污染风险筛选值和管制值的实际应用与检验。

《农用地土壤污染风险管控标准》中划定了镉、汞、砷、铅、铬 5 个重金属元素的风险筛选值和风险管控值。本示范项目建设区域中高硒、高锰地质背景含量预期会对《农用地土壤污染风险管控标准》中汞和镉的污染风险筛选值和管制值作出补充或修正的研究证据。

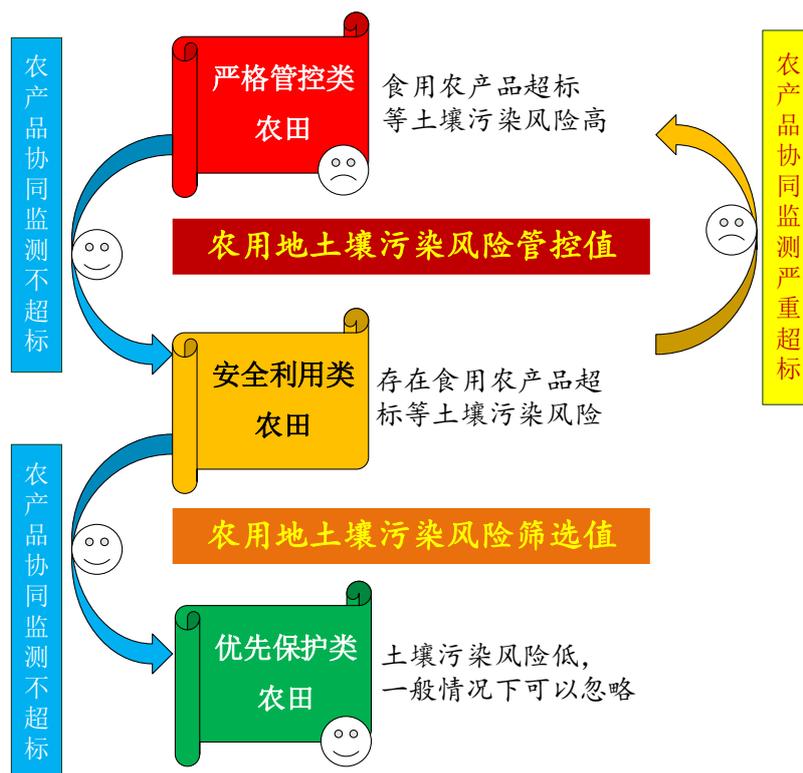


图 5.18 农用地土壤风险管控思想与污染风险筛选值、管控值使用的图解

5.4.1 司前大坝汞污染土壤安全利用与修复治理技术路线

司前大坝位于万山区敖寨河和下溪河汇合后瓦屋河的下游，是万山汞矿区影响的周边区域，代表铜仁市中、低度汞污染农田。本项目司前大坝汞污染农田土壤安全利用与修复治理建设工程代表着铜仁市面积最广汞矿区影响外围的中、低度汞污染农田土壤的安全利用与修复治理。

2017 年的调查结果表明司前大坝土壤总汞浓度 96% 的点位数（250 个点位）超过风险筛选值（GB15618-2018），88% 的点位数超过风险管控制（图 5.19），但农作物协同调查结果表明精米中总汞的超标率并不是很高，点位超标率为 10.5%（图 2.16），这些结果表明铜仁市土壤汞污染较复杂，GB15618-2018 划定的土壤总汞污染风险筛选值和风险管控制还不一定完全适用于铜仁市土壤汞的污染情况。

根据铜仁市碧江区司前大坝土壤 - 作物总汞含量情况、农作物种植模式和旅游产业规划与发展状况，本项目第一标段碧江区司前大坝汞污染农田土壤安全利用与修复治理示范项目建设的技术方案如图 5.20 所示。种植制度，保留传统的水稻 - 油菜水 - 旱轮作种植制度。利用司前大坝天然的地理地势优势，在油菜种植的基础上打造油菜花旅游文化节，获得旅游收益；油菜花旅游文化节后，

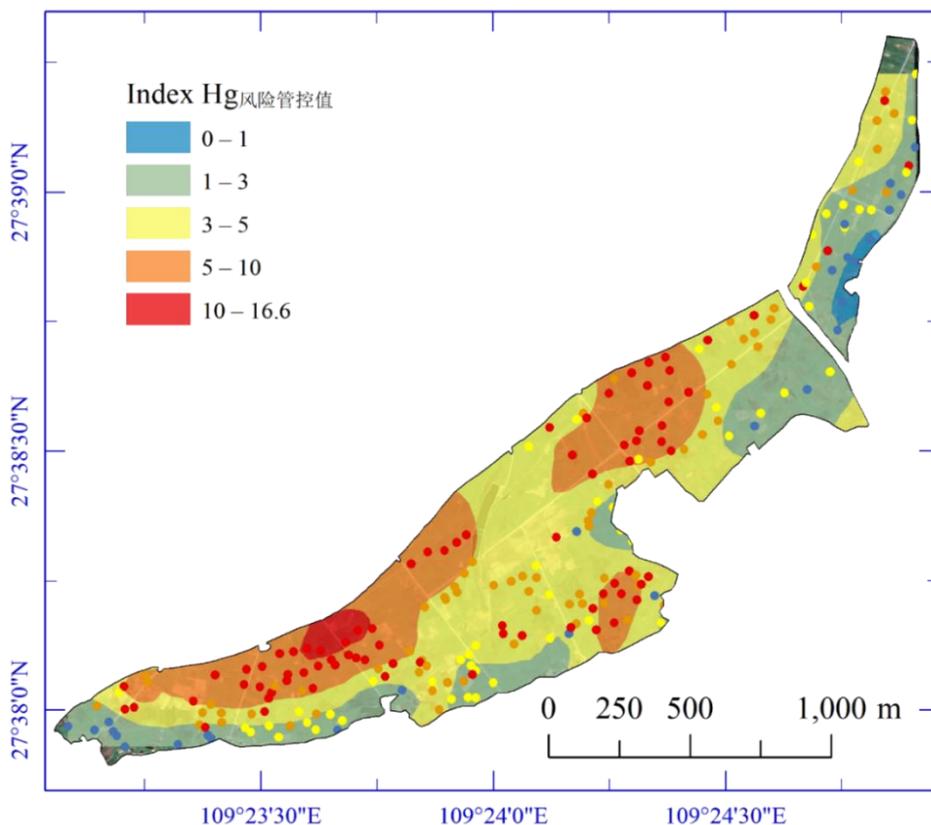


图 5.19 司前大坝土壤总汞风险管控值指数 (Index Hg 风险管控值 = 总汞浓度/汞风险管控值)

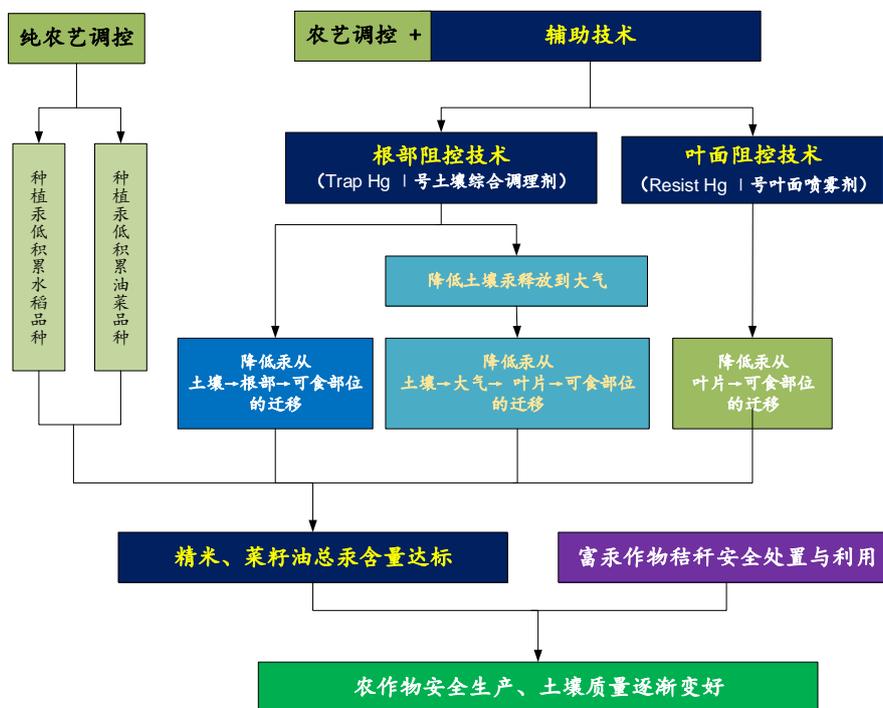


图 5.20 铜仁市碧江区司前大坝示范工程建设技术路线图

收获油菜籽，油菜籽用于榨油（菜籽油不富集汞，汞含量能够达到食品标准），获得第二次收益。油菜收获后进行主粮，水稻种植，此时需要重点对水稻进行风险管控措施，实现稻米的达标生产。

司前大坝汞污染农田土壤安全利用与修复治理示范项目建设技术方案中的“农艺调控 + 辅助技术”，农艺调控模块采用种植油菜籽相对低富集汞的油菜品种（图 4.5）和稻米相对低富集总汞和甲基汞的水稻品种（图 4.3）。辅助技术模块中，同步采用根部阻控技术和叶面阻控技术。根部阻控技术，施用针对汞钝化的土壤综合调理剂 Trap Hg I号，它由改性生物质炭、泥炭、黏土矿物、硅、硒、磷、铁等成分根据田块尺度的土壤理化参数和汞、镉等污染物含量定量化配比，能有效降低土壤中汞的有效性和甲基汞的净生成量，减少汞（含甲基汞）通过作物根部吸收进入到作物植株和果实内；同时也能有效降低土壤中的各形态汞转化成零价的元素汞（零价汞会从土壤中挥发到大气中），减少汞通过土壤→大气→叶片吸收进入作物植株和果实内。叶面阻控技术，在水稻生长的关键时期喷施叶面阻控剂 Resist Hg I号叶面喷雾剂（硅、硒、低分子蛋白复合剂）。通过同步实施根部阻控技术和叶面阻控技术实现稻米低汞低镉富硒，达到稻米安全生产并提高品质的双重效果。

从整个作物植株角度来看，作物从土壤和大气中吸收的汞 80% ~ 90% 累积在作物秸秆中（茎、叶、稻壳、米糠、油菜荚等）。从土壤修复的长期目标来看，把污染物从土壤中移除出来是终极目标。另外，富汞作物秸秆若不进行有效处理，重新返回到农田中，则作物秸秆中的汞大部分以活性汞的形式进入到土壤中，加剧了土壤汞的污染程度。因此对富汞作物秸秆进行安全处置与利用是铜仁市汞污染农田土壤修复关键的一个环节。

本项目对富汞作物秸秆安全处置与利用的方式为：把富汞作物秸秆制成生物炭，在生物炭的制作过程中，加热可以把秸秆中的汞去除从而生产出无汞/低汞生物炭。生物炭制作过程中产生的烟气通过吸附等方法把烟气中的汞进行清除，从而使秸秆的汞不会再次进入环境中。制成的生物炭可作为土壤综合调理剂的原材料，实现农作物废物利用。

概括起来，在农业生产过程中，综合利用“农艺调控技术”和“根部、叶面阻控技术”实现农作物食用部位汞含量达标并提高农产品品质，作物收获后对富汞作物废料进行回收利用，通过作物提取的手段逐渐减少土壤中的汞含量，从而实现作物安全生产和土壤质量逐渐变好的目标，且在农田修复过程中实现边修复

边生产、提质增效的多重效果。

5.4.2 敖寨河、下溪河流域汞污染土壤安全利用与修复治理技术路线

敖寨河和下溪河上游为万山汞矿的矿坑和矿渣库,属于万山汞矿直接影响区域,也是万山区四条流域中汞污染最为严重的两条流域。本项目敖寨河、下溪河流域汞污染农田土壤安全利用与修复治理建设示范工程代表着铜仁市汞矿区影响核心区中的中、重度汞染农田土壤的安全利用与修复治理。

万山区政府于 2013 年开始大力发展现代农业,主要为食用菌和大棚蔬菜,尤其是 2017 年,蔬菜大棚进入快速建设阶段,至 2018 年万山区已经打响了“武陵菜都”的品牌。万山区政府把水田改成大棚,不种植水稻,改种食用菌和蔬菜,进行了农业产业结构调整,有效管控了万山汞矿区稻米甲基汞暴露的核心风险,与铜仁市国家土壤污染综合防治先行区建设汞污染农田土壤安全利用与修复治理的顶层设计技术路线相符合,是万山区资源枯竭型城市实现产业转型、精准脱贫和汞污染控制与治理所取得的显著成绩。从环保专业角度来看,万山区由于土壤受到了汞的污染,其种植的大棚蔬菜和食用菌很可能存在汞含量超标的风险,而前期的调查数据也显示部分大棚蔬菜的汞含量超标。

为了更有力地支撑万山区的社会和经济发展,防止已经发展起来的农业产业遭受毁灭性打击,确保万山区种植的食用菌和蔬菜汞含量达标是迫在眉睫的环保任务,也是政府对人民负责的重大政治任务。基于以上考量,本项目敖寨河、下溪河流域汞污染农田土壤的安全利用与修复治理建设工程着重面向食用菌种植产业和大棚蔬菜种植产业,为这两个主要产业的健康发展提供汞污染控制与治理技术,从环保方面起到保驾护航的作用。

遵循“风险管控”的理念,在铜仁市国家土壤污染综合防治先行区建设农田汞污染土壤安全利用与修复治理顶层技术路线的框架下,根据万山区敖寨河、下溪河流域农业产业的规划与实际现状,本项目第二标段敖寨河、下溪河流域汞污染农田土壤安全利用与修复治理示范工程建设采用的技术方案如图 5.21 错误!未找到引用源。所示。种植制度,把水田改成旱地,种植食用菌和大棚蔬菜,获得比传统的水稻-油菜种植和玉米-油菜种植更高的经济收益。

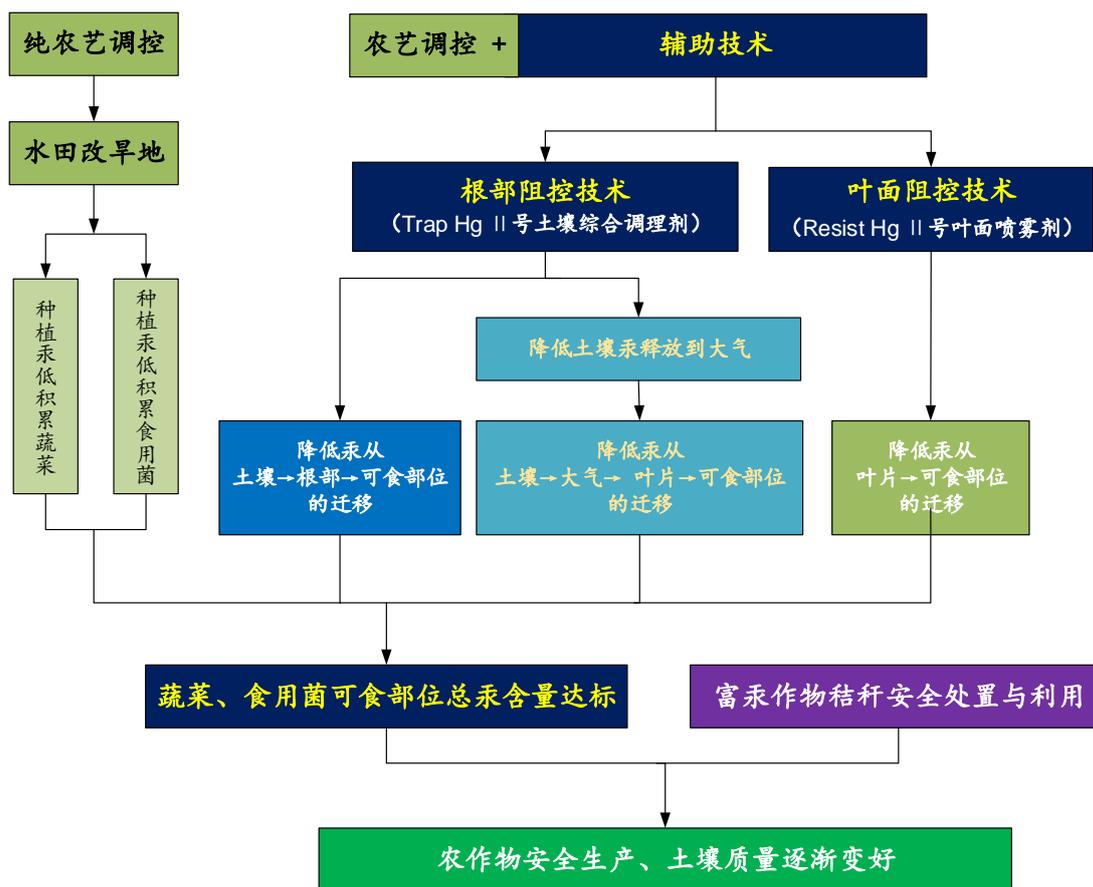


图 5.21 教寨、下溪河流域示范工程建设技术路线图

教寨河、下溪河流域汞污染农田土壤安全利用与修复治理示范项目建设技术方案中的“农艺调控 + 辅助技术”，农艺调控模块采用水田改旱地，种植低汞富集的食用菌和可食部位低汞富集的蔬菜品种。辅助技术模块中，同步采用根部阻控技术和叶面阻控技术。根部阻控技术，施用针对旱地土壤汞钝化的土壤综合调理剂 Trap Hg II号，它改性生物质炭、泥炭、黏土矿物、硅、硒、磷、铁等成分根据田块尺度的土壤理化参数和汞、镉等污染物含量定量化配比，能有效降低土壤中汞的有效性，减少汞通过作物根部吸收进入到作物植株内；同时也能有效降低土壤中的各形态汞转化成零价的元素汞（零价汞会从土壤中挥发到大气中），减少汞通过土壤→大气→叶片（菌体）吸收进入作物植株（食用菌）内。叶面阻控技术，在蔬菜生长的关键时期喷施叶面阻控剂 Resist Hg II号叶面喷雾剂（硅、硒、低分子蛋白复合剂）。通过同步实施根部阻控技术和叶面阻控技术实现食用菌和蔬菜低汞低镉富硒，达到食用菌和蔬菜安全生产并提高品质的双重效果。

与司前大坝汞污染农田土壤安全利用与修复治理示范项目建设的技术方案一样，对大棚蔬菜种植产生的作物秸秆进行安全处置与利用，其处置与利用方式

与司前大坝示范项目一致。

敖寨河、下溪河流域汞污染农田土壤安全利用与修复治理示范项目建设的技术方案，在已有农业产业结构调整的基础上，进一步种植可食部位低汞富集的蔬菜和食用菌，同时采取“根部、叶面阻控技术”实现蔬菜和食用菌汞含量达标并提高农产品品质，作物收获后对富汞作物废料进行回收利用，通过作物提取的手段逐渐减少土壤中的汞含量，实现作物安全生产和土壤质量逐渐变好的目标，且在农田修复过程中实现边修复边生产、提质增效的多重效果。

5.5 示范项目建设的组织实施

5.5.1 农田使用方式与农民协作方式

项目第一标段：

区域位置：铜仁市碧江区瓦屋乡司前大坝瓦屋河右岸堤坝至龙弄组村道—龙弄组至陈家寨村道-陈家寨至瓦屋河右岸堤坝村道-瓦屋河右岸堤坝所连成的近梯形四边形区域内连片农田，总计 222 亩（图 5.9）。

农田使用方式：农民仍以主人的身份继续耕种土地，进行油菜 - 水稻轮作，负责油菜、水稻生长期间的田间管理工作，作物产出归农民所有。

农民协作：农民种植施工方指定的水稻和油菜种子；在施工方完成相关土壤修复材料施工后再进行油菜和水稻的移栽工作；在施工方完成油菜和水稻的采样工作后再进行油菜和水稻的收割工作；允许施工方在油菜和水稻生长期间开展相关采样与监测工作，并提供用电接入协助。

农民协作补偿：农民按照施工方要求进行油菜和水稻种植，并进行相应的田间管理，达到正常收成，视为农民合格地配合了施工方的工作，给予协作奖励。

项目第二标段：

区域位置：敖寨侗族乡侗菇菌业 40 亩种植基地、金中农业 80 亩大棚蔬菜种植基地、青蕴农业 32 亩大棚蔬菜种植基地和中华山村金家场 48 亩常规农田，总计 200 亩（图 5.16、图 5.10、图 5.11 和图 5.17）；下溪侗族乡抱溪村坤鑫农业 12 亩大棚蔬菜种植基地、桂花村 45 亩大棚蔬菜种植基地、兴隆村六田坪鑫丰农业 23 亩大棚蔬菜种植基地和官田村堃丰农业 10 亩大棚蔬菜种植基地（图 5.12、图 5.13、图 5.14 和图 5.15），总计 100 亩。

农田使用方式：大棚蔬菜种植基地和食用菌种植基地仍然以原经营者作为主

人进行生产种植并进行相应的田间管理，农作物产出归原经营者所有；敖寨侗族乡中华山村金家场 48 亩常规农田由施工方租赁过来进行植物修复技术治理，修复植物的种植、管理、收割与后续处理等工作由施工方负责。

大棚蔬菜经营者和食用菌种植经营者协作：施工方科技支撑单位人员和技术人员与大棚蔬菜经营者和食用菌种植经营者进行沟通、交流，大棚蔬菜经营者和食用菌种植经营者按照施工方科技支撑单位人员和技术人员的指示进行相应蔬菜瓜果和食用菌的种植生产；在施工方完成相关土壤修复材料施工后再进行蔬菜瓜果和食用菌的移栽工作；在施工方完成农作物的采样工作后再进行农作物的收获工作；允许施工方在农作物生长期间开展相关采样与监测工作，并提供相应的用电接入协助。

大棚蔬菜经营者和食用菌种植经营者协作补偿：大棚蔬菜经营者和食用菌种植经营者按照施工方要求进行大棚蔬菜瓜果的种植和食用菌的种植，并进行相应的田间管理，达到正常收成，视为大棚蔬菜经营者和食用菌种植经营者合格地配合了施工方的工作，给予协作奖励。

5.5.2 土壤详查采样方案

5.5.2.1 土壤详查布点方法和采样精度

地块尺度的土壤详查是示范工程建设的第一步，参照土壤环境监测技术规范（HJ/T 166-2004）和本项目施工建设的需求（调查点位必须覆盖到每个田块），确定农田土壤的采样精度为平均 3 个样/亩（相当于 $10\text{ m} \times 10$ 的网格布点精度），并确保每块田块均有采样点位覆盖，采样层位为耕作层 0-20 cm，采样布点方法为系统布点法，样品为混合样，混合样的采样方式为：在 $1\text{ m} \times 1\text{ m}$ 的正方形取样方格内，正方形的 4 个角和中心用圆形取土钻分别钻取 0-20 cm 的柱状土样，5 个柱状土样等量混合成一个样，代表 1 个点位的土壤样品（图 5.22）。取土工具：钻头直径为 38 mm，钻头长度为 25 cm 的不锈钢取土钻（图 5.23）。土壤样品数量为 3 样/亩 \times 522 亩 = 1566 个样品。

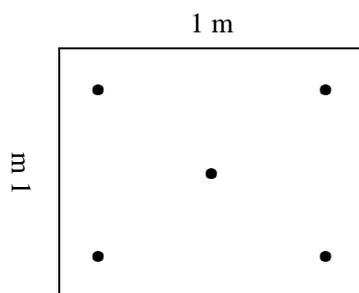


图 5.22 混合样品采集布点方法



图 5.23 不锈钢取土钻（钻头直径 38 mm，钻头长度 25 cm）

土壤采样前利用卫星影像图和无人机航拍测绘图，并进行实地勘察，得到项目实施地块的地形图和影像图，根据自然田块分布和采样精度要求，提前在地图上进行系统网格布点并对各个点位进行系统编号，同时标出经纬度坐标。现场采样时到预先布设的点位（经纬度）进行采样。

5.5.2.2 土壤详查采样与样品记录

现场土壤采样时根据预先布设的点位图到达预定位置开展采样，并根据实地情况进行采样位置调整。采集的土壤样品装于聚乙烯密封袋中，同时做好标签和记录，标签建议使用标签打印机打印，打印的标签可防水、防掉色，以利于长期保存。土壤样品的标签样式参照表 5.1。

表 5.1 土壤样品标签样式

样品编号:
采样区域:
经纬度:
采样层次:
采样日期:
采样人员:

5.5.2.3 土壤样品流转

5.5.2.3.1 装运前核对

在采样现场样品必须逐件与样品登记表、样品标签和采样记录进行核对，核对无误后分类装箱。

5.5.2.3.2 运输中防损

运输过程中严防样品的损失、混淆和沾污。

5.5.2.3.3 样品交接

由专人将土壤样品送到实验室，送样者和接样者双方同时清点核实样品，并在样品交接单上签字确认，样品交接单由双方各存一份备查。

5.5.2.4 土壤样品制备

5.5.2.4.1 制样工作室要求

分设风干室和磨样室。风干室朝南（严禁阳光直射土样），通风良好，整洁，无尘，无易挥发性化学物质。

5.5.2.4.2 制样工具及容器

土壤样品风干：聚乙烯塑料盒；

土壤样品粗粉碎：木锤、木滚、木棒、有机玻璃棒、有机玻璃板、硬质木板、无色聚乙烯薄膜；

土壤样品研磨：玛瑙研钵或玻璃研钵或小型电动粉碎机；

土壤样品过筛：尼龙筛，规格为 2 ~ 100 目；

装样用具塞无色聚乙烯塑料瓶或聚乙烯密封袋，规格视量而定。

5.5.2.4.3 土壤样品制样程序

制样者与样品管理员同时核实清点，交接样品，在样品交接单上双方签字确认。常规检测土壤样品制样过程参考图 5.24。

5.5.2.4.3.1 风干

在风干室将土样放置于风干盘中，摊成 2~3 cm 的薄层，适时地压碎、翻动，拣出碎石、砂砾、植物残体。

5.5.2.4.3.2 样品粗磨

在磨样室将风干的样品倒在有机玻璃板上，用木锤敲打，用木滚、木棒、有机玻璃棒再次压碎，拣出杂质，混匀，并用四分法取压碎样，过孔径 2 mm（20 目）尼龙筛。过筛后的样品全部置无色聚乙烯薄膜上，并充分搅拌混匀，再采用四分法取其两份，一份交样品库存放，另一份作样品的细磨用。粗磨样可直接用于土壤 pH、阳离子交换量、元素有效态含量等项目的分析。

5.5.2.4.3.3 细磨样品

用于细磨的样品研磨到全部过孔径 0.15 mm（100 目）筛，用于土壤元素全量（总汞、总镉、总硒、总锰等）、土壤有机质等分析。土壤样品制样过程见图 5.24。

5.5.2.4.3.4 样品分装

研磨混匀后的样品，分别装于样品袋或样品瓶，填写土壤标签一式两份，瓶内或袋内一份，瓶外或袋外贴一份。

5.5.2.4.3.5 注意事项

制样过程中采样时的土壤标签与土壤始终放在一起，严禁混错，样品名称和编码始终不变；制样工具每处理一份样后擦抹（洗）干净，严防交叉污染；

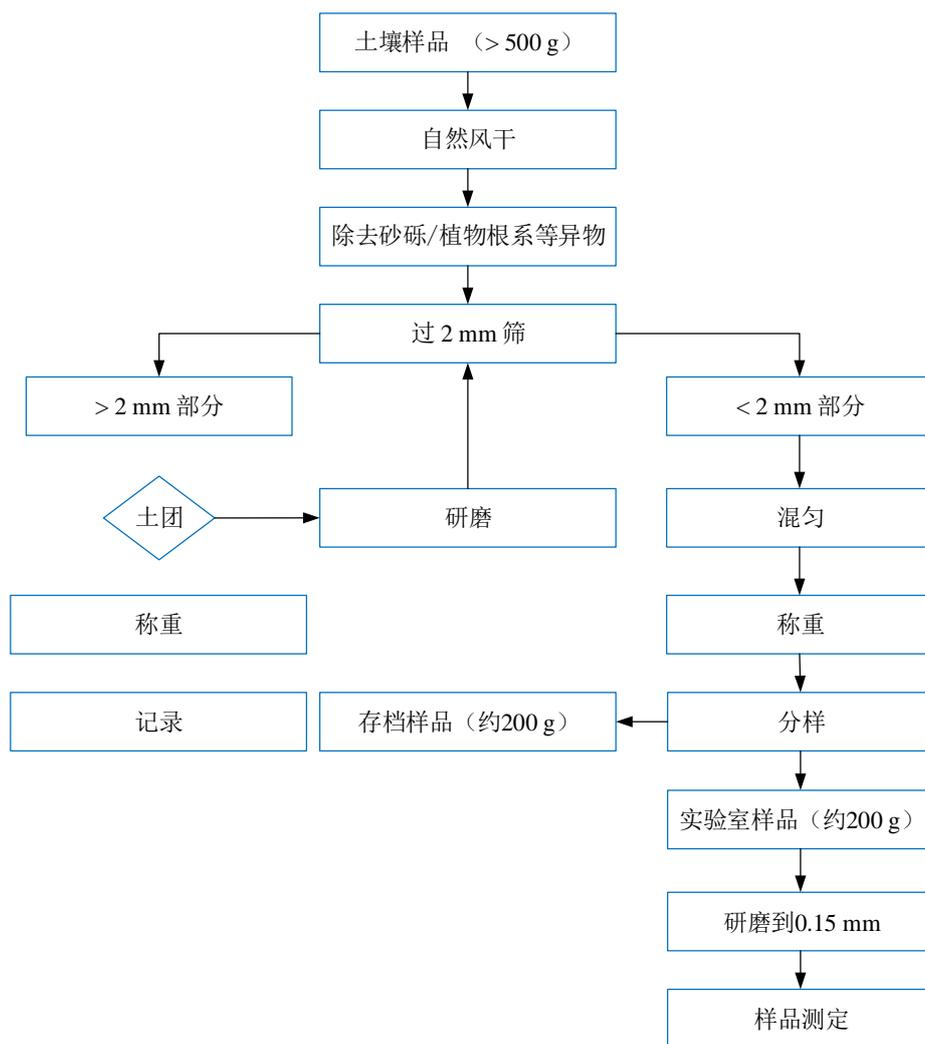


图 5.24 常规检测土壤样品制样过程图（参考 HJ/T 166 – 2004）

5.5.2.5 土壤样品保存

按样品名称、编号和粒径分类保存。

5.5.2.5.1 新鲜样品的保存

对于需要分析甲基汞和微生物的样品，需要采取低温保存的运输方法，并尽快送到实验室分析测试，其中需要分析微生物的样品，采样现场时即需要液氮冷冻保存和运输。需要分析甲基汞和微生物的样品，不能采用自然风干的方法而需要采用冷冻干燥的方法进行样品干燥。

5.5.2.5.2 预留样品

预留样品在样品库造册保存。

5.5.2.5.3 分析取用后的剩余样品

分析取用后的剩余样品，待测定全部完成数据报出后，也移交样品库保存。

5.5.2.5.4 保存时间

分析取用后的剩余样品一般保留到本项目验收结束后半年,预留样品一般保留到本项目验收结束后 2 年。特殊、珍稀、仲裁、有争议样品一般要永久保存。

5.5.2.5.5 样品库要求

保持干燥、通风、无阳光直射、无污染；要定期清理样品，防止霉变、鼠害及标签脱落。样品入库、领用和清理均需记录。

5.5.3 农作物采样方案

5.5.3.1 农作物采样布点方法和采样精度

农作物的采样分为两类，第一类属于农产品（农作物可食部位）详查，第二类属于实验研究所需的农作物数据。第一类农产品详查，农作物可食部位的采样站位和精度与土壤详查的采样站位和精度一致，即在采集土壤的站位点采集农作物可食部位样品，包括稻谷、油菜籽和蔬菜。样品为混合样，即在 $1\text{ m} \times 1\text{ m}$ 的矩形方格内，稻谷样品随机采集 20 支稻穗，油菜籽样品随机采集约 500 g 油菜籽荚，蔬菜样品根据蔬菜类型和可食部位的大小随机采集单个样品（如黄瓜、西红柿、茄子、萝卜、南瓜、冬瓜、西瓜等体型较大的样品）或混合样品（如韭菜、芹菜、蒜苗、食用菌等体型较小的样品）。第二类农作物样品，则根据实验目的进行确定采样精度、采样站位和样品部位，如评估水稻秸秆、油菜秸秆安全处置对土壤汞的移除效益，则需要采集全株的水稻、油菜样品，并分部位（根、茎、叶、稻壳、油菜荚等）分析汞及其他重金属的含量，其采样精度则要大大小于详查的布点精度。

农作物样品量统计：第一标段水稻稻米样品量， $3\text{ 样/亩/季} \times 222\text{ 亩} \times 1\text{ 季} + 0.5\text{ 样/亩/季} \times 222\text{ 亩} \times 1\text{ 季} = 777\text{ 个样品}$ （第 1 季采样精度为 3 样/亩，第 2 季采样精度为 0.5 样/亩）；第一标段油菜油菜籽样品， $3\text{ 样/亩/季} \times 222\text{ 亩} \times 1\text{ 季} + 0.5\text{ 样/亩/季} \times 222\text{ 亩} \times 2\text{ 季} = 888\text{ 个样品}$ （第 1 季采样精度为 3 样/亩，第 2 和第 3 季采样精度为 0.5 样/年）；水稻秸秆样品量， $30\text{ 个样品/季} \times 2\text{ 季} = 60\text{ 个样品}$ ；油菜秸秆样品量， $30\text{ 个样品/季} \times 3\text{ 季} = 90\text{ 个样品}$ ；第二标段蔬菜和食用菌样品量， $3\text{ 样/亩/季} \times 252\text{ 亩} \times 3\text{ 季/年} \times 1\text{ 年} + 0.5\text{ 样/亩/季} \times 252\text{ 亩} \times 3\text{ 季/年} \times 1\text{ 年} = 2646\text{ 个样品}$ （第 1 年每季蔬菜和食用菌样品的采样精度为 3 样/亩/季，第 2 年第季蔬菜和食用菌的采

样精度为 0.5 样/亩)；第二标段蔬菜秸秆样品量，100 个样品/季×7 季=700 个样品；总计农作物样品量 $777 + 888 + 60 + 90 + 2646 + 700 = 5161$ 个样品。

5.5.3.2 农作物采样与样品记录

现场农作物采样时根据预先布设的点位图到达预定位置开展采样，并根据实地情况需要进行采样位置调整。采集的植物样品装于 40 目高密度聚乙烯网袋中（图 5.25），同时做好标签和记录，标签建议使用标签打印机打印，打印的标签可防水、防掉色，以利于长期保存。植物样品的标签样式参照表 5.2。



图 5.25 植物样品采集用的聚乙烯网袋

表 5.2 植物样品标签样式

样品编号：
采样区域：
经纬度：
植物名称：
采样日期：
采样人员：

5.5.3.3 植物样品流转

5.5.3.3.1 装运前核对

在采样现场样品必须逐件与样品登记表、样品标签和采样记录进行核对，核对无误后分类装箱。

5.5.3.3.2 运输中防损

运输过程中严防样品的损失、混淆和沾污。

5.5.3.3.3 样品交接

由专人将植物样品送到实验室，送样者和接样者双方同时清点核实样品，并在样品交接单上签字确认，样品交接单由双方各存一份备查。

5.5.3.4 植物样品制备

5.5.3.4.1 制样工作室要求

分设晾干室、冷冻干燥室和磨样室。晾干室朝南（严禁阳光直射植物样品），通风良好，整洁，无尘，无易挥发性化学物质。

5.5.3.4.2 制样工具及容器

植物样品清洗：聚乙烯塑料盆；

植物样品晾干：聚乙烯网袋，晾架；

植物样品冷冻干燥：-20℃冰箱或冷库，真空冷冻干燥机；

植物样品分割：剪刀、文工刀、砻谷机、碾米机、榨油机；

植物样品粉碎：小型电动粉碎机；

植物样品过筛：尼龙筛，规格为2~100目；

装样用具塞无色聚乙烯塑料瓶或聚乙烯密封袋，规格视量而定。

5.5.3.4.3 植物样品制样程序

制样者与样品管理员同时核实清点，交接样品，在样品交接单上双方签字确认。

5.5.3.4.3.1 样品分离与清洗

采集的植物样品需要根据情况把测试部位和非测试部位分离出来，如稻谷需从稻穗上脱粒下来，油菜籽需从油菜荚中剥离出来。新鲜植物样品要尽早清洗，以清除泥土和灰尘。清洗步骤和方法：先用自来水清洗三遍，然后用实验室去离

子水清洗三遍，装于聚乙烯网袋中，挂于架子上沥干水分。

5.5.3.4.3.2 冷冻干燥

沥干水分的已清洗的植物样品装于真空袋中，放入-20℃冰箱或冷库中冷冻24 h 以上，然后取出，用冷冻干燥机进行冷冻干燥，冷冻干燥时间约 72 h。

5.5.3.4.3.3 样品粉碎

冷冻干燥后的植物样品用小型粉碎机进行粉碎，然后过 100 目筛(0.15 mm)。稻谷样品需经过砻谷机进行脱壳，获得糙米，糙米用碾米机碾米，获得精米，精米再用粉碎机粉碎。油菜籽除直接粉碎外，需要分取一部分用于榨油。

5.5.3.4.3.4 样品分装

粉碎混匀后的样品，分别装于样品袋或样品瓶，填写植物样品标签一式两份，瓶内或袋内一份，瓶外或袋外贴一份。

5.5.3.4.3.5 注意事项

制样过程中采样时的植物样品标签与植物样品始终放在一起，严禁混错，样品名称和编码保持一致；制样工具每处理一份样后擦抹（洗）干净，严防交叉污染；

5.5.4 土壤和植物样品分析指标与测试方法

土壤样品的分析指标为重金属：汞、硒、镉、砷、铅、铬、铜、镍、锌、锰**全量；理化指标：**pH、有机碳、粒度。

植物样品的分析指标为重金属：汞、硒、镉、砷、铅、铬、铜、镍、锌、锰**全量；精米样品抽取一定样品增测甲基汞。**

土壤和植物样品的重金属分析，除汞和硒外，其他元素的测试，样品经酸消解后用 ICP-MS（电感耦合等离子体质谱仪）测试。土壤样品用硝酸-盐酸-氢氟酸混合酸进行消解，植物样品用硝酸、双氧水消解，消解方法可采用微波或高压密闭罐进行消解，详细操作过程参考相关标准和文献，如土壤和沉积物金属元素总量的消解微波消解法（HJ 832-2017）、农业行业标准——农田土壤环境质量监测技术规范（NY/T 395 -2012）等。

土壤和植物样品的总汞分析，根据样品总汞的含量水平选用不同的方法和仪器。中低含量的样品可采用燃烧法直接测试，可使用的仪器有 DMA-80（意大利

milestone 公司生) (图 5. 26)、Lumex RA-915 汞分析仪 (加拿大 Lumex 公司) (图 5. 27); 高含量的样品消解后, 消解液经 BrCl 氧化、 SnCl_2 还原后用 F732 型冷原子荧光测汞仪测试 (上海华光仪器仪表厂) (图 5. 28); 极低含量的样品消解后, 消解液经 BrCl 氧化、 SnCl_2 还原、汞蒸气吹扫金汞齐预富集后用 Brooks Rand Model III 冷原子吸收测汞仪测试 (美国 Brooks Rand Instruments 公司) (图 5. 29)。



图 5. 26 Milestone DMA80 汞分析仪



图 5. 27 Lumex RA-915 汞分析仪



图 5.28 F732 型冷原子吸收测汞仪



图 5.29 Brooks Rand Model III 冷原子吸收测汞仪（手动总汞分析系统）

土壤和稻米样品甲基汞的分析采用气相色谱 - 冷原子荧光光谱法。土壤样品的甲基汞分析采用硝酸和硫酸铜溶液浸提， CH_2Cl_2 萃取后得到甲基汞组分，甲基汞在水相中进行乙基化反应，乙基化后的甲基汞通过气相色谱 - 冷原子荧光汞分析仪测定（GC - CVAFS）（图 5.30）。

稻米甲基汞含量采用碱消解 - 气相色谱分离 - 冷原子荧光法（GC-CVAFS）测定。准确称取精米样品 0.2 g（精确到 0.0001g）于 50 ml 离心管中，加入 5 ml 25% KOH 水溶液，于 75-80°C 水浴消解 3 h，冷却至室温后，以浓盐酸调节消解液 pH 呈酸性，加入 10 ml 萃取剂 CH_2Cl_2 ，离心分离 25 min，转移萃取液并准确定量，反萃取上述萃取液中的甲基汞至水相，用超纯水定容至 50 ml。取适量消解液于气泡瓶中，加入乙基化试剂进行富集，最后用气相色谱-冷原子荧光法分离测定（图 5.30）。



图 5.30 Brooks Rand Model III 冷原子吸收测汞仪（手动甲基汞分析系统）

土壤和植物样品总硒的测定

土壤和植物样品总硒的测定采用氢化物发生 - 原子荧光法光度法测定 (HG-AFS)。方法的基本原理为：土壤和植物样品经过酸消解后，试液进入原子荧光光度计，在硼氢化钾溶液还原作用下，生成硒化氢气体，在氩氢火焰中形成基态原子，在硒元素灯发射光的激发下产生原子荧光，原子荧光强度与试液中硒元素含量成正比。具体的实验操作步骤可参照国家环境保护标准 HJ 680-2013，土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑、的测定 微波水解/原子荧光法。

土壤 pH 值测定

土壤 pH 值采用上海雷磁 PHS-3C 型便携式 pH 计测定。准确称取过 2 mm 筛的土壤样品 10 g 于 50 ml 离心管中，加入 25 ml 超纯水（土液比为 1: 2.5），在振荡器上振荡 10 min，静置 30 min 后，将校正好的 pH 计玻璃电极插入上清液中，待读数稳定后，记录待测液的 pH 值，每个样品重复测定 3 次，重复试验结果允许绝对相差：中性、酸性土壤 ≤ 0.1 pH 单位，碱性土壤 ≤ 0.2 pH 单位。

土壤粒径分析

称取 0.2 g 的自然风干土壤样品于 100 ml 烧杯中，再加入少许浓度为 30% 的 H_2O_2 ，去除土壤中的有机质。待土壤无气泡产生后，加入 80 ml 纯水，放置在电加热板上至沸腾，静置 24 小时以上，用 Malvern 2000 型激光粒度分析仪对样品

粒径进行测定。根据土壤颗粒大小将其分为黏粒 (<2 μm)、粉粒 (2-20 μm) 和砂粒 (> 20 μm)。

土壤总有机碳 C 测定

土壤总有机碳用元素分析仪测定。准确称取过 100 目的 50 mg 土壤样品于锡舟中，利用 Elementar vario macro (德国) 进行测定，得到土壤总碳含量 (有机碳和无机碳的总量)。然后用酸反应法测得无机碳含量，总碳含量减去无机碳含量得到有机碳的含量。无机碳含量的测定步骤为：称取 2 g 土壤样品于称量皿中，加入 3 mL 6 mol/L 的盐酸，并使盐酸充分润湿土壤样品，反应 4 h 后置于 60°C 电热板上烤干样品，样品冷却后准确称量反应后样品的重量，根据加盐酸反应前后的重量差和化学反应计量公式 (公式 1) 计得出样品中无机碳的含量。



质量保证与质量控制

每批样品每个项目分析时均须做 10% 平行样品；当 5 个样品以下时，平行样不少于 1 个。由分析者自行编入的明码平行样，或由质控员在采样现场或实验室编入的密码平行样。平行双样测定结果的误差在允许误差范围之内者为合格。允许误差范围见 NY/T 395、HJ/T 166 和 NY/T 398。对未列出允许误差的方法，当样品的均匀性和稳定性较好时，参考 NY/T 395、HJ/T 166 和 NY/T 398 的规定。当平行双样测定合格率低于 95% 时，除对当批样品重新测定外再增加样品数 10%~20% 的平行样，直至平行双样测定合格率大于 95%。

例行分析中，每批要带测质控平行双样，在测定的精密度合格的前提下，质控样测定值必须落在质控样保证值 (在 95% 的置信水平) 范围之内，否则本批结果无效，需重新分析测定。

当选测的项目无标准物质或质控样品时，可用加标回收实验来检查测定准确度。加标率：在一批试样中，随机抽取 10%~20% 试样进行加标回收测定。样品数不足 10 个时，适当增加加标比率。每批同类型试样中，加标试样不应小于 1 个。加标量：加标量视被测组分含量而定，含量高的加入被测组分含量的 0.5~1.0 倍，含量低的加 2~3 倍，但加标后被测组分的总量不得超出方法的测定上限。加标浓度宜高，体积应小，不应超过原试样体积的 1%，否则需进行体积校

正。合格要求：加标回收率应在加标回收率允许范围之内。加标回收率允许范围见表 NY/T 395、HJ/T 166 和 NY/T 398。当加标回收合格率小于 70% 时，对不合格者重新进行回收率的测定，并另增加 10%~20% 的试样作加标回收率测定，直至总合格率大于或等于 70% 以上。

5.5.5 大气气态汞监测

(1) 监测仪器：大气气态汞 (TGM) 监测采用目前全球广泛使用的加拿大 Tekran 公司生产的大气气态总汞分析仪 (型号 Tekran Model 2537X, 图 5.31) 来采集和分析大气 TGM。Tekran 2537X 大气气态总汞分析仪利用纯黄金的金捕汞管对气态汞进行汞齐, 然后将大气中的气态总汞吸附到金捕汞管上, 最后用热解法释放经高纯氩气作为载气携带至检测器进行分析。该套大气汞分析仪安装有 2 根金捕汞管, 当一根采集样品时, 另一根则进行分析, 从而保证仪器连续的观测大气汞。Tekran 2537X 大气气态总汞分析仪具备较高的稳定性和精确性, 检出限低于 0.1 ng m^{-3} , 其采样时间可在 5 分钟~30 分钟选择。

采样管采用 Tekran 公司生产的恒温聚四氟乙烯采样管, 采样管温度恒定在摄氏 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 以避免水汽在采样管凝结。采样管进气口高度安装在离地面 3 米的地方, 采样流速设定在 1.5 L/min 。在采样过程中, 采用 $0.45 \mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯滤膜过滤大气中的颗粒物, 避免其对金捕汞管造成损坏。



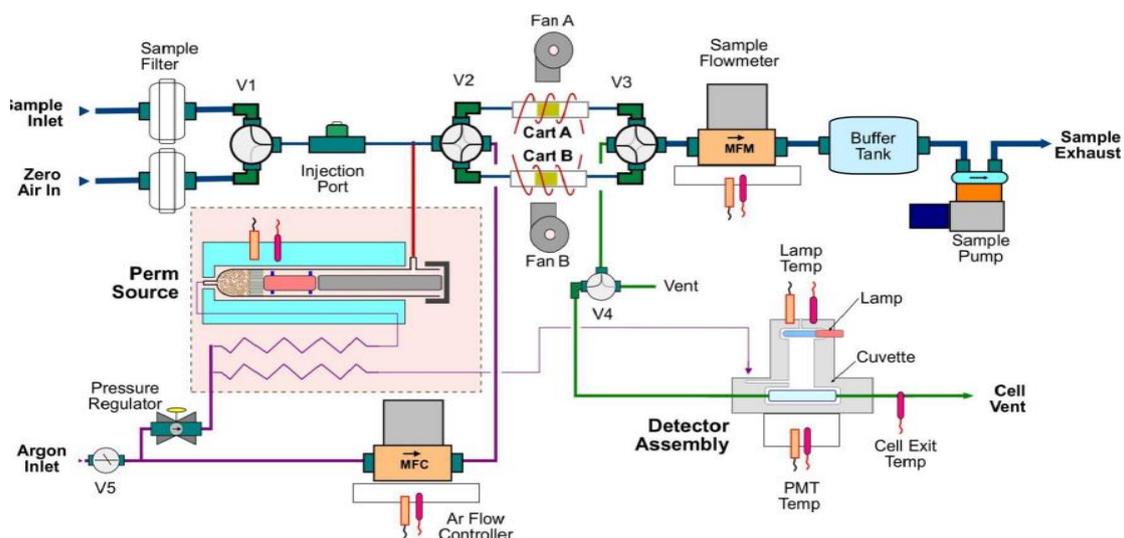


图 5.31 Tekran 2537X 全自动大气汞在线分析仪及其汞分析原理图

(2) 监测仪器的数据质控：采用 Tekran 2537X 内部自动校正和外部手动法校正结合的方法确保数据质量。内部校正通过安装在 Tekran 2537X 内部的汞源发生器释放定量的气态单质汞进行校正，校正周期为 25 个小时。校正过程中两个金捕汞管的平行性保证在 95% 以上，若低于此值，需要对金管进行活化校正后才能重新安装使用。外部校正采用 Tekran 2505 标定仪进行标定（图 5.32），校正周期为一个季度，一般要保证 Tekran 2505 外部汞源和 Tekran 2537X 内部汞源发生器的释放速率的重现性达到 95% 以上。



图 5.32 Tekran2505 汞源发生器

5.5.6 地-气汞交换通量监测

地-气界面汞交换通量的测定采用国际上应用较广泛的动力学通量箱法(图 5.33)。通量箱选取聚碳酸酯作为制作材料,具有加工可操作性强、机械强度高、具有较好的光透性等特点。选择矩形通道通量箱,在进气口处设置多孔装置,气流进入后自行稳定;在出气口处通过设计缓冲区保证气流在到达出气口前不会干扰测量区域的气流流场。通量箱高度为 0.03 m;宽度为 0.3 m;通量箱的总长度为 0.7 m,可分为三个区域:进气区(0.3 m)使气流平缓的进入测量区,测量区(0.3 m)和出气区(0.1 m)。

通量箱测定区与土壤表面接触处厚度为 3 cm,使通量箱更稳定的固定在土壤表面。通量箱的操作流速通常在 5~15 L/min 范围内。通量箱底部与土壤表面紧密贴合,防止漏气所产生的测量误差,并用 1/4 英寸特氟龙管将通量箱与大气汞分析仪(Tekran 2537X)连接。Tekran 2537X 每 5 分钟采集 1 个大气/通量样品,由 A、B 两根金管轮流富集采样,每两个大气样品取一个平均值,后经冷蒸汽原子荧光光谱法(CVAFS)分析。同时使用配套的 8 通道 Tekran 1115,控制 Tekran 2537X 对大气样品和通量箱出口样品交替采样。该系统每 20 分钟得出 1 组通量数据,可以做到 4 组通量设备交替采样,互不影响。同时,用抽气泵对通量箱抽气,使通量箱中空气流量保持在 15 L min^{-1} ,避免因空气流速的变化而对通量的测定产生影响。此外,为了保障管路清洁,不影响检测结果,使气体流经 $0.45\mu\text{m}$ 聚四氟乙烯膜过滤气体,并流经填入碱石灰的干燥管干燥气体。每次采样开始前,均需检测采样管路及通量箱空白。



图 5.33 地-气汞交换通量动力学通量箱

根据质量守恒原理，测定通量根据下式计算：

$$F = \frac{(C_o - C_i) Q}{A} \dots\dots\dots \text{公式 (2)}$$

其中 F 为土-气界面汞交换通量 ($\text{ng}/\text{m}^2/\text{h}$)； Q 为通量箱内采样流速 (m^3/h)； A 是通量箱覆盖土壤表面的有效面积 (m^2)； C_o 表示出气口气体汞浓度 (ng/m^3)； C_i 表示进气气体汞浓度 (ng/m^3)。取 2 个流出通量箱气态的汞含量的平均值和其前后 4 个进入通量气体的汞含量的平均值，利用公式计算土壤/大气界面汞交换通量，正值为释放，负值为沉降。

气象参数测定

地-气界面汞交换通量与气象参数间有极大的相关性，因此在测定地-气界面汞交换通量的同时，使用微型气象工作站（图 5.34）对气象数据进行在线监测，确定气象数据与汞交换通量之间的相关关系。该微型气象站可测定的气象数据包括大气温度、土壤温度、大气湿度、土壤含水率、光照强度、光合有效辐射强度、风向、风速以及降雨量等参数。为了与汞通量数据保持一致，微型气象站也保持每 5 分钟一个气象参数。



图 5.34 微型气象工作站

5.5.7 灌溉水体总汞监测

对示范项目工程区所用的农业灌溉水进行 1 次/月频率的采样监测，监测项目为水体的总汞和溶解态汞。第一标段灌溉水样的采样期间为水稻生长期，即 4 月至 10 月，共 7 个月，每次采集 5 个水样，总计样品量为 5 样/次 \times 1 月/次 \times 7 月/年 \times 2 年=70 个样品；第二标段由于 1 年 12 个月均有种植蔬菜，故灌溉水样的采样期为 12 月/年，总计样品量为 5 样/区域 \times 7 个区域 \times 1 月/次 \times 12 月/年 \times 2 年=840 个样品（7 个区域指 7 个大棚区域）。总计 70 + 840 = 910 个水样。

水体样品采集过程中使用的器皿，需为硼硅玻璃瓶或聚四氟乙烯瓶，采样前所有器皿均需要进行超净处理。聚四氟乙烯器皿，用洗涤剂清洗干净后，在 65–75°C 浓硝酸中加热浸泡 48 小时；硼硅玻璃器皿，在马弗炉中于 500°C 灼烧 1 小时；然后把聚四氟乙烯和硼硅玻璃器皿用超纯水冲洗干净，装满 0.4% (v/v) 稀盐酸，盖紧瓶盖，用双层保鲜袋密封备用。对已经超净处理的采样瓶，按 10% 的比例随机抽取测定空白，确定空白合格后方可带至野外使用。

用于测定溶解态汞的水样用孔径为 0.45 μm 醋酸纤维滤膜现场过滤，过滤后装入 200 mL 超净硼硅玻璃瓶或聚四氟乙烯瓶保存；用于测试总汞的水样不用过滤，直接采取。取样、过滤及保存前，所有使用器皿（包括：聚四氟乙烯取样瓶、过滤器及硼硅玻璃瓶等），必须在操作前先润洗 3 遍。采样操作过程中均使用一次性聚乙烯手套，并参照 USEPA Method 1631 方法 (Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry)，最大限度减少操作过程中带入的人为汞污染。用于测试溶解态汞和总汞的水样需要在 24 h 内加入 0.4% (v/v) 亚沸蒸馏超纯 HCl，密封后用双层保鲜袋包装，带回实验室置于冰箱中 (0–4°C) 避光保存。水体样品溶解态汞和总汞的分析测定工作，需在 28 天内完成，以避免汞的损失和形态转化。

水样中溶解态汞和总汞的浓度分析严格按照美国环保署 (US EPA) 颁布的 Method 1631 (US EPA 2002) 进行检测。具体步骤如为：测定前在 50 mL 水样中加入浓度为 9.0 mol L⁻¹ 的氯化溴 500 μL ，氧化 24 h，使水样中所有汞形态转化为 Hg²⁺，上机分析前 0.5 h 加入 200 μL 浓度为 3.6 mol L⁻¹ 的盐酸羟胺除去水样中游离的卤素，再加入 500 μL 浓度为 2.0 mol L⁻¹ 的 SnCl₂，将所有的 Hg²⁺ 还原为 Hg⁰，再由流量为 350 - 400 mL min⁻¹ 的高纯零汞氮气将 Hg⁰ 吹扫捕集于金管上，用冷原子荧光光谱法进行测定。将汞预富集在金管上后，对富集汞的金管进行加热，其上的汞将以气态 Hg⁰ 的形式进入测汞仪 (brook rand 测汞仪)，汞蒸汽在冷原子

荧光仪检测器上转化为荧光信号，积分仪根据荧光信号强弱计算出峰面积，然后根据仪器工作标准曲线计算出汞含量。

5.5.8 土壤综合调理剂施工

土壤综合调理剂 Trap Hg I号和 Trap Hg II号各组分的配比和施用量需要根据土壤详查中各地块总汞、总硒、总镉、pH 值等参数进行测土配方。根据测土数据，确定每块地块的土壤综合调理剂各组分分配比和施用量，对地块进行编号标识，对应的土壤综合调理剂在工厂完成生产、复配、装袋和标识工作，然后运输至相应地块（土壤综合调理剂的用量约为 2-3 吨/亩）。土壤综合调理剂运送到田块以后，人工播撒，并用木耢、锄头等农具把土壤综合调理剂均匀地铺洒在田地间，然后用农用旋耕机进行犁田（旋耕机旋耕三遍），使土壤综合调理剂与耕作层土壤充分混合，至此完成土壤综合调理剂的施工程序。

土壤综合调理剂施工完三天后即可进行农作物的种植。农作物的种植方法和步骤与常规种植方法和步骤一样，不需要做出实质性调整。

5.5.9 叶面阻隔剂施工

叶面阻隔剂的施工：把叶面阻隔喷雾剂 Resist Hg I号和 Resist Hg II号叶面喷雾剂按照 1:500 的比例兑水稀释，用农药喷雾机对作物叶面进行喷洒。喷洒时间依据作物不同而有所不同，总体规律为作物茁壮期后、开花期前进行第一次喷洒，然后根据不同作物进行后续的第二次、第三次喷洒。其中水稻第一次喷洒时间为 8 月初，第一次喷洒一周后进行第二次喷洒，总共进行两次喷洒，Resist Hg I号施用量为 2 瓶/亩/次/季；萝卜、白菜、土豆、蒜苗等一次性收获的蔬菜，在收获前 1 个月喷洒一次；西红柿、茄子、黄瓜、豇豆等多次收获的蔬菜，在开花初期进行第 1 次喷洒，每隔 2 周喷洒一次直至收获期结束，Resist Hg II号的施用量为 1 瓶/亩/次/季。

5.5.10 农作物种植

本示范项目的实施方案充分考虑到后期的大面积推广要求，需要充分调动原有农田生产经营者的主动性和参与性，因此本方案设计的农作物种植主体仍为原有的农民和农业经营者（企业或集体），农作物的种植方法除非在十分必要条件才做出调整，一般情况下保持原有的种植方法。

第一标段示范工程建设区域——司前大坝的农作物种植相对简单，为水稻种植和油菜种植，其种植季节也相对固定，水稻的种植季节一般为3月份至9-10月份，油菜的种植季节为10月份至第二年的5月份。

3月份开始进行水稻育秧，秧苗期注意防冻、防虫害；5月份油菜收割后紧接着进入水稻插秧期，插秧移栽一般为期2周，插秧，当前的条件仍为人工插秧。插秧前施入底肥，底肥在旋耕机犁地前播洒，随后用旋耕机犁地，使底肥与泥土混匀。司前大坝地区农民一般选用贵州赤天化集团有限公司生产的赤牌复合肥，施用量为50 kg/亩。插完秧后进入田间管理期。插秧后2周进行追肥，追肥用尿素（赤牌尿素），施用量为15 kg/亩，同时在施用尿素时，拌入粉末体除草剂，使除草剂与尿素一起施用。在水稻开花前（6-8月份），需要时时查看水稻长势和患病情况，一般需要依情喷洒3-5次农药，主要防止稻飞虱、卷叶螟、稻瘟病等。在水稻生长期需要适时灌溉，保证田间水量以防水稻被干死。水稻灌浆完成后（谷粒已饱满）开始放水晒田，直至收割（9-10月）。

9-10月份水稻收割完后，进入油菜种植季节。水稻收割完后立即进行油菜育苗工作。油菜育苗选取透水性较好、偏砂质的土壤，用旋耕机犁地后施入底肥。底肥选用赤牌复合肥，施用量为25 kg/亩，底肥与土壤混合均匀后，在犁平的土壤上面均匀播洒油菜种子即可。随后油菜种子在地里萌芽、生根、长苗，至10-11月，油菜苗长到2片叶子以上可进行移栽。油菜移栽时需要考虑天气，移栽期间的天气不宜有较长时间的连续高温晴朗天气，防止新移栽的油菜苗被晒死，需选用有多云、阴天、小雨相间的天气。若实在没有适宜的天气，天气过于干燥，则在移栽后需要人工浇水以保证移栽苗成活。油菜移栽时，用旋耕机犁平整土地后，采用穴施的方法施入底肥，随后穴栽油菜苗。施用的底肥可选用赤牌复合肥，施用量约为50 g/穴，50 kg/亩，同时添加硼肥。油菜移栽成活后，田间管理比较简单，整个生长期注意喷洒农药以防虫害。

第二标段示范工程建设区域——敖寨乡和下溪乡的农作物种植比较多样化，包括食用菌种植和大棚蔬菜种植，属于密集型种植方式。温室大棚是一种人工环境，改变了自然小气候，可实现一年多季种植甚至反季节种植。重要一点是，大棚蔬菜和食用菌种植是面向市场需求的农业经济活动，其种植的品种和面积市场导向性强，每年均有可能根据市场行情做出调整。第二标段示范工程建设的实施对象为大棚蔬菜和食用菌种植的实体经营者，有集体经济体和个体经济体，其中集体经济体包括敖寨乡的金中农业、侗茹菌业和下溪乡的鑫坤农业、鑫丰农业、

堃丰农业和桂花村集体农业；个体经济体为敖寨乡的青蕴农业。第二标段示范工程的农作物种植由这些原有农业经营方主导并完成，项目建设实施中标方进行协调并在农作物换季期间进行土壤修复技术的施工。

5.5.11 可食部位低汞积累-高经济收益作物清单

本示范项目工程很重要且关键的一项工作是“农艺调控技术的应用”，而农艺调控的核心工作是进行替代种植，替代种植可食部位低汞积累 – 高经济收益的蔬菜和食用菌。项目的科技支撑单位中国科学院地球化学研究所在前期工作中已经获得了重要的可食部位低汞积累作物清单，但仍有一些工作需要进一步细化和深化，包括各种作物的市场经济收益数据、大棚种植与正常露天种植的差异性等。因此本项目还需要专门针对温室大棚种植环境，测评不同蔬菜及相同蔬菜不同品种可食部位对汞的富集、积累能力，获得温室大棚种植中各品种蔬菜可食部位对汞富集能力的清单，同时收集各种蔬菜的生产成本、产量、市场价格等市场收益指标信息清单，结合蔬菜的汞富集能力清单和市场收益清单，平衡两者，得出可食部位低汞积累-高经济收益作物清单。

根据前期的研究认识，适合铜仁市种植的低汞积累的潜在正面蔬菜清单如表 5.3 所列。

表 5.3 偏正面蔬菜清单

序号	蔬菜种类	图片
1	<p>中文学名：丝瓜 别称：胜瓜、菜瓜</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 合瓣花亚纲 Sympetalae 葫芦目 Cucurbitales 葫芦科 Cucurbitaceae 南瓜族 Trib. Cucurbitae 葫芦亚族 Subtrib. Cucumerinae 丝瓜属 Luffa</p>	

序号	蔬菜种类	图片
2	<p>中文学名：广东丝瓜（蔬菜通称） 别称：棱角丝瓜（中国高等植物图鉴）、粤丝瓜（中华本草）</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 合瓣花亚纲 Sympetalae 葫芦目 Cucurbitales 葫芦科 Cucurbitaceae 南瓜族 Trib. Cucurbitae 葫芦亚族 Subtrib. Cucumerinae 丝瓜属 Luffa</p>	
3	<p>中文学名：黄瓜 别称：胡瓜、刺瓜、王瓜、勤瓜、青瓜、唐瓜、吊瓜</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 合瓣花亚纲 Sympetalae 葫芦目 Cucurbitales 葫芦科 Cucurbitaceae 南瓜族 Trib. Cucurbitae 葫芦亚族 Subtrib. Cucumerinae 黄瓜属 Cucumis</p>	
4	<p>中文学名：甜瓜 别称：甘瓜，香瓜</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 合瓣花亚纲 Sympetalae 葫芦目 Cucurbitales 葫芦科 Cucurbitaceae 南瓜族 Trib. Cucurbitae 葫芦亚族 Subtrib. Cucumerinae 黄瓜属 Cucumis</p>	

序号	蔬菜种类	图片
5	<p>中文学名：南瓜 别称：倭瓜，番瓜，饭瓜，番南瓜，北瓜</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 合瓣花亚纲 Sympetalae 葫芦目 Cucurbitales 葫芦科 Cucurbitaceae 南瓜族 Trib. Cucurbitaeae 南瓜亚族 Subtrib. Cucurbitinae 南瓜属 Cucurbita</p>	
6	<p>中文学名：西葫芦 别称：茭瓜、白瓜、角瓜</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 合瓣花亚纲 Sympetalae 葫芦目 Cucurbitales 葫芦科 Cucurbitaceae 南瓜族 Trib. Cucurbitaeae 南瓜亚族 Subtrib. Cucurbitinae 南瓜属 Cucurbita</p>	
7	<p>中文学名：佛手瓜 别称：洋丝瓜</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 合瓣花亚纲 Sympetalae 葫芦目 Cucurbitales 葫芦科 Cucurbitaceae 佛手瓜族 Trib. Sicyoideae 佛手瓜属 Sechium</p>	

序号	蔬菜种类	图片
8	<p>中文学名：冬瓜</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 合瓣花亚纲 Sympetalae 葫芦目 Cucurbitales 葫芦科 Cucurbitaceae 南瓜族 Trib. Cucurbitaeae 葫芦亚族 Subtrib. Cucumerinae 冬瓜属 Benincasa</p>	
9	<p>中文学名：苦瓜</p> <p>别称：凉瓜（广州），癞葡萄（江苏）</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 合瓣花亚纲 Sympetalae 葫芦目 Cucurbitales 葫芦科 Cucurbitaceae 南瓜族 Trib. Cucurbitaeae 葫芦亚族 Subtrib. Cucumerinae 苦瓜属 Momordica</p>	
10	<p>中文学名：西瓜</p> <p>别称：夏瓜、寒瓜、青门绿玉房</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 合瓣花亚纲 Sympetalae 葫芦目 Cucurbitales 葫芦科 Cucurbitaceae 南瓜族 Trib. Cucurbitaeae 葫芦亚族 Subtrib. Cucumerinae 西瓜属 Citrullus</p>	

序号	蔬菜种类	图片
11	<p>中文学名：番茄 别称：番柿，六月柿，西红柿，洋柿子，毛秀才</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 合瓣花亚纲 Sympetalae 管状花目 Tubiflorae 茄科 Solanaceae 茄族 Solaneae 茄亚族 Solaninae 番茄属 Lycopersicon</p>	
12	<p>中文学名：茄 别称：矮瓜（广东广州）；吊菜子（梅县）；茄子（通称）；落苏（江苏南部），紫茄，茄子，白茄。</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 合瓣花亚纲 Sympetalae 管状花目 Tubiflorae 茄科 Solanaceae 茄族 Solaneae 茄亚族 Solaninae 茄属 Solanum 茄亚属 Subg. Leptostemonum 茄组 Sect. Andromonoscum 野茄系 Ser. Incaniformia</p>	
13	<p>中文学名：豇豆 别称：角豆、姜豆、带豆、挂豆角。</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 原始花被亚纲 Archichlamydeae 蔷薇目 Rosales 蔷薇亚目 Rosineae 豆科 Leguminosae 蝶形花亚科 Papilionoideae 菜豆族 Trib. Phaseoleae 菜豆亚族 Subtrib. Phaseolinae 豇豆属 Vigna</p>	

序号	蔬菜种类	图片
14	<p>中文学名：赤豆 别称：小豆（通称）红豆（广州），红小豆（东北）。</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 原始花被亚纲 Archichlamydeae 蔷薇目 Rosales 蔷薇亚目 Rosineae 豆科 Leguminosae 蝶形花亚科 Papilionoideae 菜豆族 Trib. Phaseoleae 菜豆亚族 Subtrib. Phaseolinae 豇豆属 Vigna</p>	
15	<p>中文学名：绿豆 别称：青小豆、菉豆、植豆。</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 原始花被亚纲 Archichlamydeae 蔷薇目 Rosales 蔷薇亚目 Rosineae 豆科 Leguminosae 蝶形花亚科 Papilionoideae 菜豆族 Trib. Phaseoleae 菜豆亚族 Subtrib. Phaseolinae 豇豆属 Vigna</p>	

序号	蔬菜种类	图片
	<p>中文学名：菜豆 别称：云藕豆，四季豆</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 原始花被亚纲 Archichlamydeae <u>蔷薇目 Rosales</u> <u>蔷薇亚目 Rosineae</u> <u>豆科 Leguminosae</u> <u>蝶形花亚科 Papilionoideae</u> <u>菜豆族 Trib. Phaseoleae</u> <u>菜豆亚族 Subtrib. Phaseolinae</u> <u>菜豆属 Phaseolus</u></p>	
16	<p>中文学名：扁豆</p> <p>别称：藕豆（通用名），火镰扁豆，膨皮豆，藤豆，沿篱豆，鹊豆</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 原始花被亚纲 Archichlamydeae <u>蔷薇目 Rosales</u> <u>蔷薇亚目 Rosineae</u> <u>豆科 Leguminosae</u> <u>蝶形花亚科 Papilionoideae</u> <u>菜豆族 Trib. Phaseoleae</u> <u>菜豆亚族 Subtrib. Phaseolinae</u> <u>扁豆属 Lablab</u></p>	

序号	蔬菜种类	图片
17	<p>中文学名：豌豆 别称：回鹘豆，麦豆，雪豆，荷兰豆</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 原始花被亚纲 Archichlamydeae <u>蔷薇目 Rosales</u> <u>蔷薇亚目 Rosineae</u> <u>豆科 Leguminosae</u> <u>蝶形花亚科 Papilionoideae</u> <u>野豌豆族 Trib. Viciae</u> <u>豌豆属 Pisum</u></p>	
18	<p>中文学名：萝卜 别称：莱菔</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 原始花被亚纲 Archichlamydeae 罂粟目 Rhoadales 白花菜亚目 Capparineae <u>十字花科 Cruciferae</u> <u>芸苔族 Trib. Brassiceae</u> <u>萝卜属 Raphanus</u></p>	
19	<p>中文学名：胡萝卜 别称：黄萝卜、番萝卜、丁香萝卜、小人参</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 原始花被亚纲 Archichlamydeae 伞形目 Umbelliflorae 伞形科 Umbelliferae 芹亚科 Apioideae 胡萝卜族 DAUCEAE 胡萝卜属 Daucus 野胡萝卜 Daucus carota</p>	

序号	蔬菜种类	图片
20	<p>中文学名：番薯 别称：甘薯、朱薯、金薯、番薯、番茹、红山药、朱薯、唐薯、玉枕薯、山芋、地瓜、山药、甜薯、红薯、红苕、白薯、阿鹅</p> <p>中国植物志系统位置 被子植物门 Angiospermae 双子叶植物纲 Dicotyledoneae 合瓣花亚纲 Sympetalae 管状花目 Tubiflorae 旋花科 Convolvulaceae 旋花亚科 Convolvuloideae 番薯族 Trib. Ipomoeae 番薯属 Ipomoea 番薯组 Sect. Batatas</p>	

5.5.12 作物秸秆安全处置与资源化利用

本示范项目工程建设需要实现两个层次的目的，一是从风险管控的需要出发，实现农作物安全生产；二是从土壤污染修复与质量改善的需要出发，逐步减少土壤中污染物的含量。农作物是天然的土壤污染物生物提取剂，在保证农业物安全生产，获得农业收益的同时，充分利用作物秸秆来提取土壤中汞是本示范项目建设工程另一个重要技术手段。

本项目综合考虑当前国内外作物秸秆的处置方式及汞污染的特性，决定采用把富汞作物秸秆制成生物炭，并在生物炭制作加热过程中把秸秆中的汞去除的技术方案，实现生物炭生产和汞清除的双重效果。生物炭制作过程中产生的烟气通过吸附等方法把烟气中的汞进行清除，从而使秸秆中的汞不再次进入环境中。制成的生物炭可作为土壤综合调理剂的原材料，实现农作物废物利用。

本项目专门设计富汞作物秸秆生物炭制备配备含汞烟气净化设备一套，进行定制加工生产。该设备具有自动化能力（如自动加料、出料、控制温度、控制风机速度、控制烟气除汞设备等），智能实时监测生产工艺参数（如温度、烟气量等），为车载式可移动生产装备。车载可移动式生产装备，可实现秸秆的就地安全处理，产品生物炭就地使用，节约原料和产品的双重运输成本。

5.5.13 新技术落地验证

我国汞污染农田土壤的安全利用与修复治理技术与模式还未到成熟、完善阶段，全国有不少研究机构和企业也正在进行技术研发与技术验证。为了更好地比较、吸纳全国的科研成果和技术手段，达到交流协作、优势互补的目的，本示范项目设立新技术落地验证模块，邀请国内拥有汞污染农田土壤修复治理技术的单位进场，让各种技术同台比选，为铜仁市汞污染农田土壤安全利用与修复治理贡献更多的解决方案。

各种新技术的落地，首先由技术拥有单位或支撑单位提交技术解决与实施方案至铜仁市环境保护局，方案包括但不限于技术类型与原理、所用材料、已有盆栽或其他地区的田间试验数据和结果、成本、周期、实施复杂度等，然后由铜仁市环境保护局和中标实施单位汇总并组织专家小组进行评审、筛选，并与拟参与单位进行沟通协商，确定最终入场技术与实施单位。

新技术落地的备选技术将以钝化技术为主，钝化材料包括对汞有钝化能力的微生物制剂、改性天然矿物材料、改性或特制炭基材料、合成纳米材料、针对性的合成材料、特制有机肥等；同时也考虑其他类型的技术，如生物提取。

新技术落地验证含有更多的科研性质，由参与方提供技术与相应材料，项目实施中标方提供协助，共同组织效果评估工作。新技术落地验证的实验田面积控制在 0.5 – 2 亩每家单位，实验经费由新技术验证参与方与铜仁市环境保护局共同承担（项目预留有铜仁市环境保护局的管理经费），研究成果由新技术验证参与方和铜仁市环境保护局共同拥有。具体的经费预算和分担比例及成果分配采用一事一议的原则，由新技术验证参与方与铜仁市环境保护局和项目实施中标方协商谈判，并由铜仁市环境保护局监督执行。

新技术落地验证区同样考虑本项目的两个代表性，分别代表汞污染程度的差异和农业种植方式的差异，分别在第一标段实施区域碧江区司前大坝预设一片新技术落地验证区（15 亩），在第二标段实施区域万山区敖寨乡金中农业蔬菜大棚预设一个新技术落地验证温室大棚（11 亩）。具体位置如图 5.35 和图 5.36 所示。

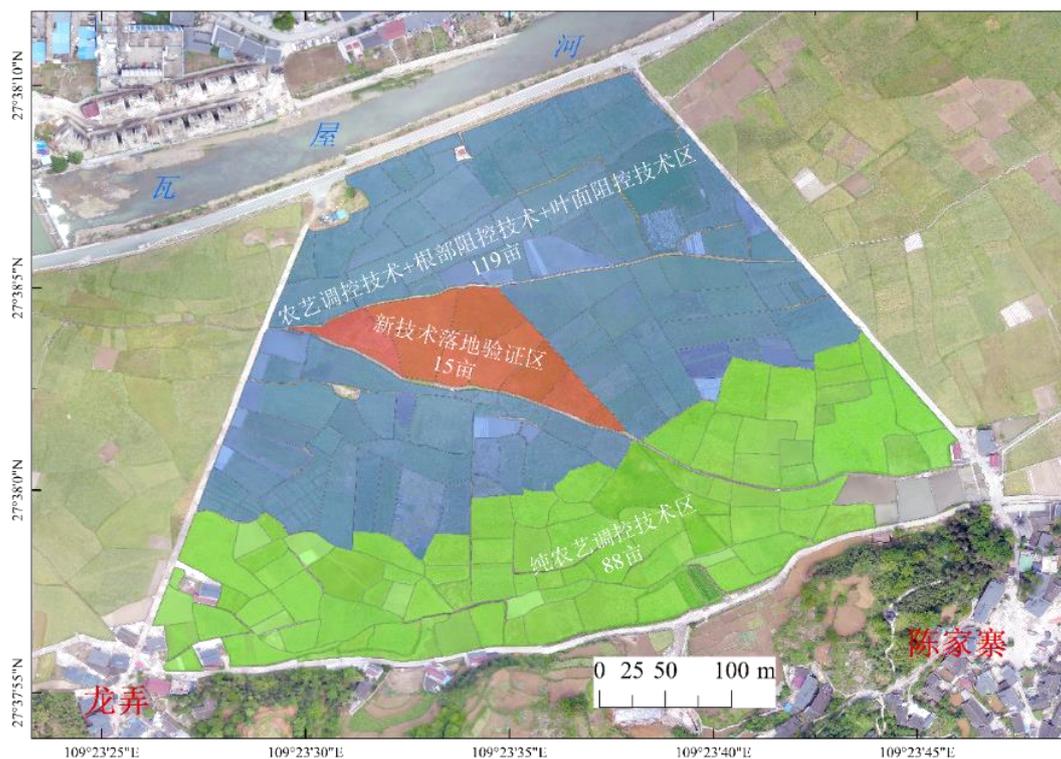


图 5.35 司前大坝新技术落地验证区位置

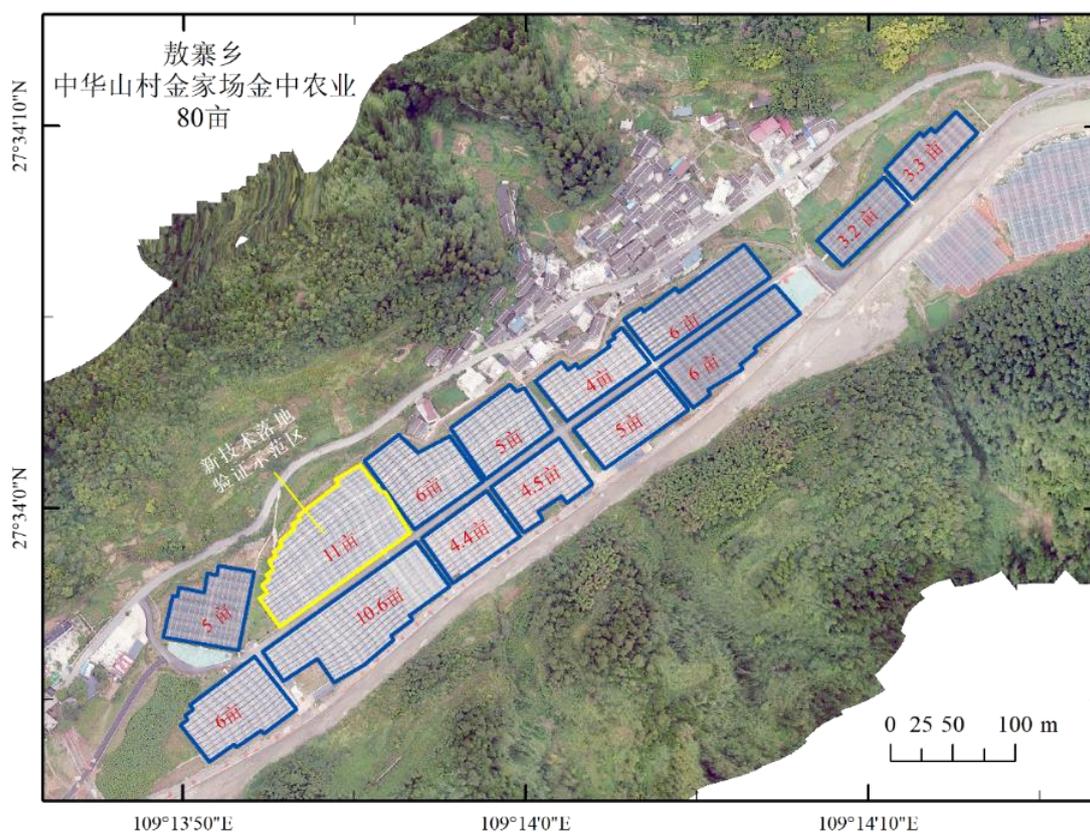


图 5.36 金中农业蔬菜大棚新技术落地验证区位置

5.5.14 植物生态修复技术研究示范

本项目示范工程建设的建设单位之一——中国科学院南京土壤研究所在铜仁市碧江区司前大坝和万山区敖寨乡进行了为期近三年的植物生态修复技术研究与示范工作，取得一定的成果，为了继续开展并优化、验证植物生态修复技术，本项目示范工程建设实施方案保留植物生态修复技术研究与示范模块，在万山区敖寨乡中华山村中科院南京土壤研究所原有示范基地的基出上增加 48 亩农田用于植物生态修复技术研究与示范，位置如图 5.37 所示。

植物生态修复选用的提取植物有三叶草、五色桃、下山红桔、巨菌草、芦竹、苕麻等；同时采用络合活化提取剂以增加提取植物对土壤汞的提取能力，络合活化提取剂包括硫代硫酸钠、EM 菌生物有机肥、商用有机肥等。

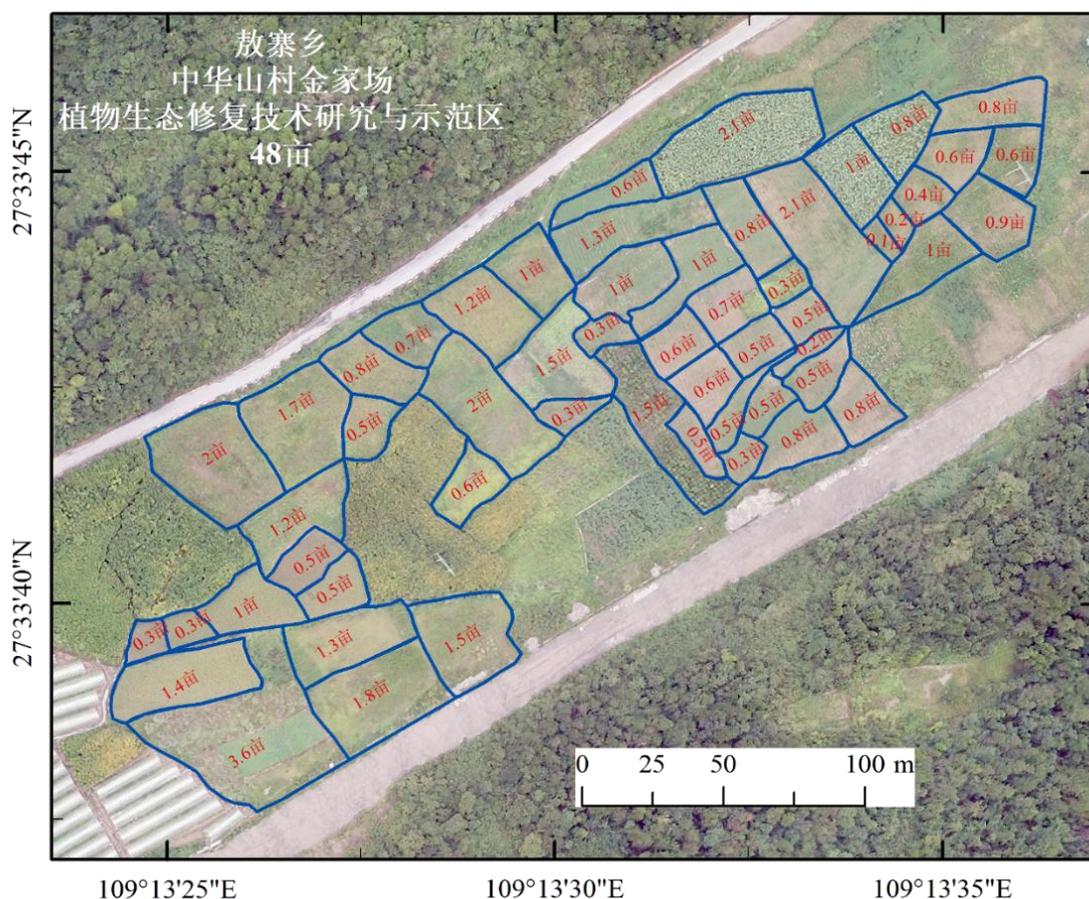


图 5.37 敖寨乡中华山村植物生态修复技术研究与示范区位置

5.5.15 低温热解析技术应用示范

低温热解法指污染土壤在 300~600 °C 温度下进行干馏，使污染物质从土壤中分离出来的方法。利用汞遇热易挥发的原理，通过间接加热的方式将汞从土壤中

直接分离出来,并对分离出的汞进行回收,从而达到修复治理汞污染土壤的目的。与高温热解法相比,低温热解法节约能源,而且处理后土壤理化性质和自然肥力破坏较小,使得土壤在处理后可回填并恢复农业生产成为可能,运行费用也略低。低温热解法去除土壤中汞,更适用于高浓度污染的场地修复,而对于农田修复,其适用情况比较有限,此外,低温热解析技术总体上来说,其处理成本还算比较高。鉴于铜仁市农田土壤汞污染的特征且高污染农田土壤面积相对较小,同时大部分高浓度汞污染的农田当前已处于撂荒状态,因此对于本项目是否采用低温热解析技术来处理汞污染农田,本科技支撑单位持保留意见,建议谨慎采用。

5.5.17 公众宣传与教育

汞是一种全球性污染物,低剂量暴露对环境和人体具有长期的、隐性毒害作用,需要通过多种宣传媒体(如动画视频、文章、人物专访、工程宣传等)加强对公众的宣传与教育,科学认识汞污染对人体,尤其是敏感人群孕妇和儿童的危害。宣传国家保护环境与治理环境的政策方针与行动效果,让公众更加自主地参与到环保工作中来,保护好青山绿水。在宣传中应注意客观与全面,避免过大宣传汞的危害,引起“谈汞色变”的恐慌局面,尤其对于铜仁市当地居民,需要加强宣传减少汞暴露途径的科学方式。

5.6 示范工程组织实施与进度安排

项目组织实施的主要环节有确定施工区域及地块、实施技术方案和组织施工方案通过评审、地块尺度农田土壤详查、风险评估与分级、制定修复技术方案、组织施工、过程监测评估反馈、中期验收、根据中期验收结果进行相应调整、最终验收、成果总结与推广应用等。项目组织实施流程图见图 5.38。



图 5.38 项目组织实施流程图

在整个项目实施周期中，司前大坝项目地可进行 3 季的油菜种植和 2 季的水稻种植，修复技术措施在轮季种植间隙中进行，其施工进度安排如图 5.39 所示。

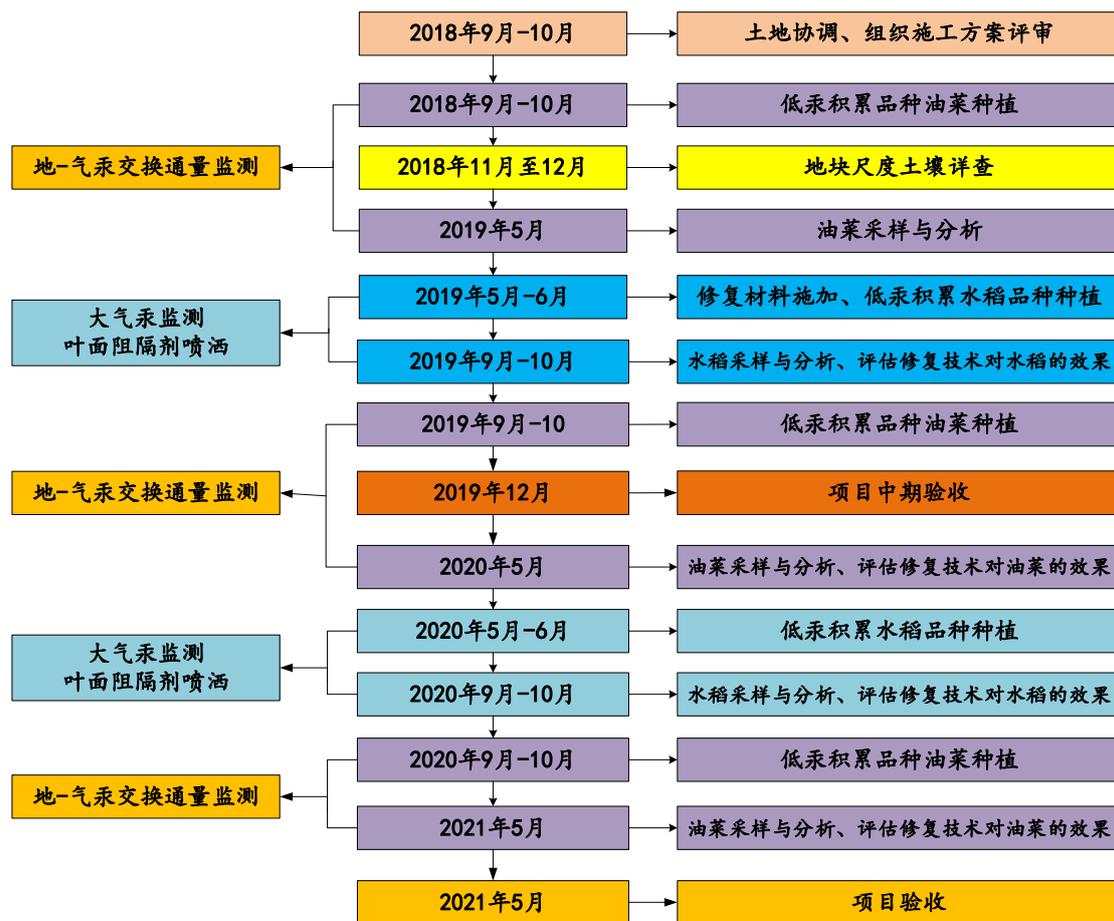


图 5.39 第一标段司前大坝项目施工进度安排

敖寨河流域和下溪河流域蔬菜大棚在整个项目的实施期间可以进行 7 季的蔬菜种植，修复技术措施在轮季种植间隙进行，其施工进度安排如图 5.40 所示。

食用菌种植需采用的技术措施是主要大气汞阻隔措施，选择在食用菌换菌棒期间进行实施。植物生态修复研究与示范模块中所采用的修复植物为多年生植物，一次种植后可多年生长，期间进行多次收割，时间的灵活性较强。

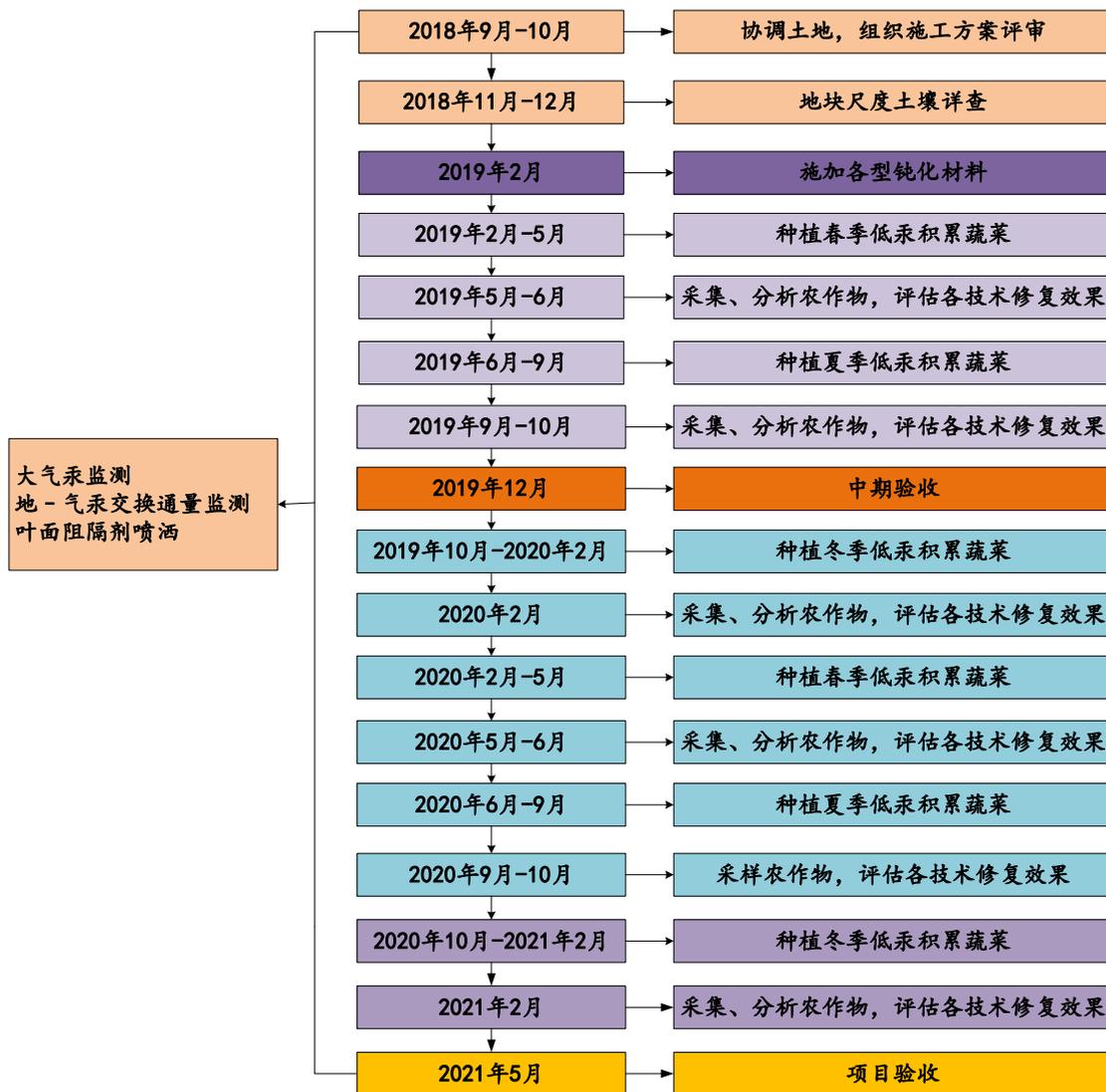


图 5.40 第二标段教寨河下溪河流域项目蔬菜大棚施工进度安排

5.7 预期成果

汞污染农田的安全利用与修复治理目前还处于半成熟期，有许多认识正在实践中进行验证与校正，有不少问题仍待解答。通过本项目示范工程的建设实施，预期会产生以下主要科技技术成果。

- (1) 获得低汞积累-高经济收益的蔬菜品种清单；
- (2) 获得土壤汞钝化综合调理剂的最佳工艺参数及关键影响因子、适用条件参数和长期效应；
- (3) 进一步认识大气汞和土壤汞对农作物中汞含量的贡献比例；
- (4) 获得阻隔土壤中汞二次释放的关键影响因素与措施方案；
- (5) 探索出一种适合铜仁市、具有全国推广潜力的汞污染农田土壤安全利用与修复治理和农业提质增效模式。

5.8 示范工程初步成效

铜仁市第一批汞污染农田土壤安全利用与修复治理示范项目“碧江区司前大坝汞污染土壤（中、低污染水平）修复与治理示范工程（一期）及土壤资源可持续利用示范工程”和“万山区敖寨河、下溪河流域汞污染土壤（中、高污染水平）修复与治理示范工程（一期）”于2018年9月正式落地开始实施。实施单位按照中国科学院地球化学研究所编制的技术方案进行主导实施（即本研究报告第3章、第4章和第5章的主要内容），通过1年多的实施，取得了一些重要成果，且技术方案中的关键技术模式与环节得到了验证，并于2019年10月通过铜仁市生态环境局组织的专家中期评审会。

5.8.1 司前大坝低汞积累油菜品种菜籽油总汞含量达标

按照技术方案的设计，示范工程实施地司前大坝冬季种植前期实验筛选出来的低汞积累能力的油菜品种，2019年5月司前大坝示范工程实施地第一季的油菜籽总汞含量和油菜籽油总汞含量（图6.1）表明司前大坝冬季种植低汞积累的油菜品种可以实现农产品的安全利用。

司前大坝油菜籽中总汞的含量范围为1.7~11.8 ng g⁻¹，平均值为3.7 ± 1.9 ng g⁻¹（n = 146）；油菜籽油中总汞的含量范围为0.13~1.88 ng g⁻¹，平均值为0.64 ± 0.32 ng g⁻¹（n = 88）。

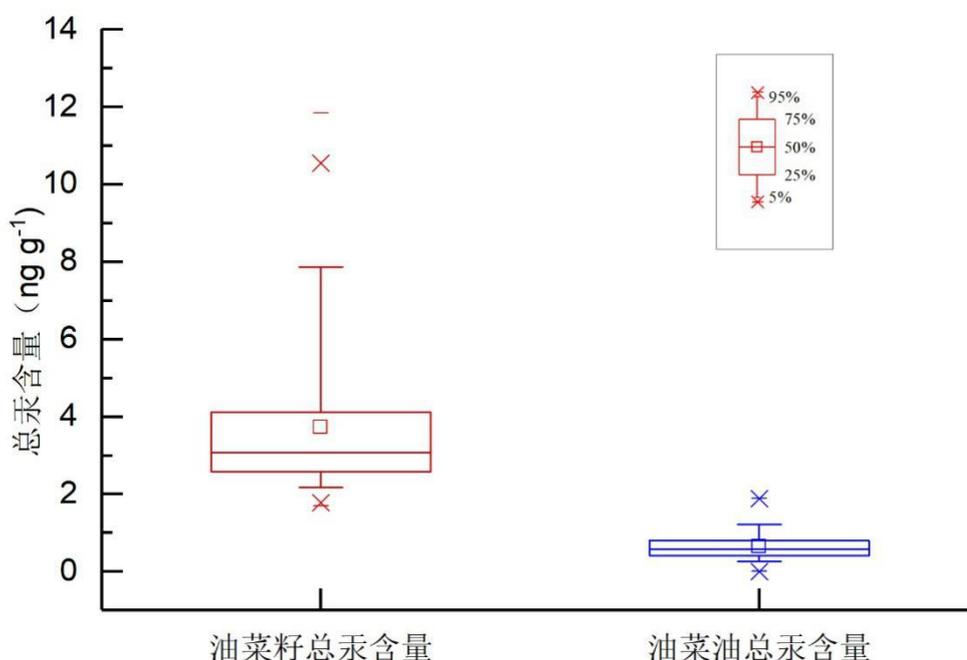


图 6.1 司前大坝示范工程实施地冬季种植的低汞积累油菜品种的农产品中总汞含量统计图

5.8.2 敖寨河、下溪河流域水改旱设施农业低汞积累农作物农产品总汞含量达标

按照技术方案的设计,示范工程实施地敖寨河和下溪河流域沿河两岸农田在乡村产业扶贫资金的资助下,开展水改旱—发展设施农业的种植结构调整。结合当地气候条件、劳动力水平与市场行情等,敖寨河、下溪河流域沿河两岸农田水改旱后,设施农业生产中优先种植汞低积累农作物,如黄瓜、丝瓜、西红柿、萝卜等。此外,除了大棚蔬菜种植外,还有食用菌种植产业。根据前期的研究成果,技术方案中推荐种植汞积累能力较低的木耳、灰树花、平菇等食用菌,不建议种植汞积累能力较强的香菇等食用菌。

2019 年对敖寨河和下溪河流域沿河两岸农田设施农业大棚中种植的汞低累农作物黄瓜、丝瓜、西红柿等作物的可食部位进行采样监测,结果表明绝大部分设施农业大棚中种植的这些低汞积累蔬菜的可食部位样品中总汞的含量均能达到国家规定的限值(10 ng g^{-1} , 鲜重)(GB 2762-2017)(图 6.2、表 6.1 和表 6.2)。

采样监测的结果表明:黄瓜皮中总汞的含量范围为 $0.02 \sim 7.19 \text{ ng g}^{-1}$ (鲜重),平均值为 $1.39 \pm 1.15 \text{ ng g}^{-1}$ (鲜重);黄瓜肉中总汞的含量范围为 $0.16 \sim 3.12 \text{ ng g}^{-1}$ (鲜重),平均值为 $0.45 \pm 0.55 \text{ ng g}^{-1}$ (鲜重);丝瓜皮中总汞的含量范围为 $0.52 \sim 11.22 \text{ ng g}^{-1}$ (鲜重),平均值为 $1.75 \pm 1.88 \text{ ng g}^{-1}$ (鲜重);丝瓜肉中总汞的含量范围为 $0.12 \sim 4.46 \text{ ng g}^{-1}$ (鲜重),平均值为 $0.59 \pm 0.80 \text{ ng g}^{-1}$ (鲜重);西红柿中总汞的含量范围为 $0.12 \sim 0.89 \text{ ng g}^{-1}$ (鲜重),平均值为 $0.22 \pm 0.14 \text{ ng g}^{-1}$ (鲜重);黄瓜和丝瓜均表现出皮显著高于肉的特征。

对敖寨侗菇菌业的木耳采样分析结果表明,春木耳中总汞的含量会高于冬木耳中总汞的含量,两者的平均值分别为 $71.8 \pm 12.6 \text{ ng g}^{-1}$ (鲜重)和 $29.7 \pm 5.8 \text{ ng g}^{-1}$ (鲜重);平菇中总汞含量为 $39.6 \pm 9.5 \text{ ng g}^{-1}$ (鲜重)。这些汞低积累能力的食用菌在敖寨乡侗菇菌业中种植出来的产品中总汞的含量均未超过 GB 2762-2017 中规定的食用菌中总汞的含量限定值(100 ng g^{-1} , 鲜重)。

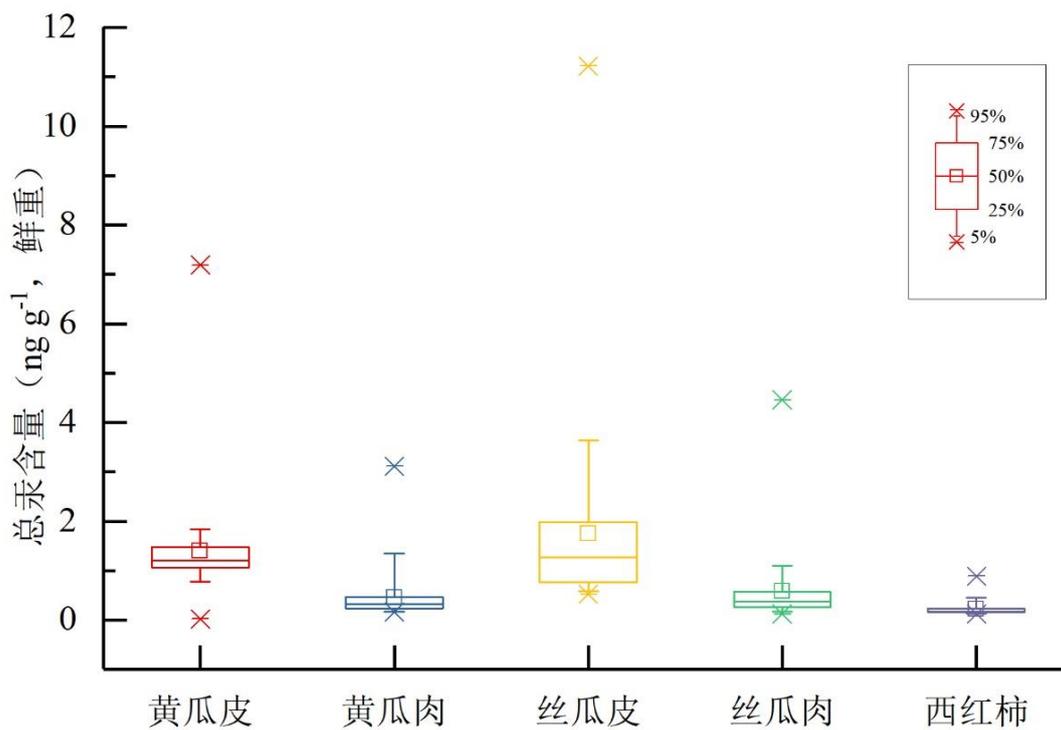


图 6.2 教寨河、下溪河流域水改旱设施农业低汞积累农作物农产品总汞含量统计图

表 6.1 教寨河下溪河流域水改旱设施农业黄瓜和丝瓜样品中总汞的含量

样品名	样品属性	采样日期	样品总重 g (湿重)	肉占比重 %	皮占比重 %	肉含水率 %	皮含水率 %	肉总汞含量 ng/g (湿重)	皮总汞含量 ng/g (湿重)	样品总汞含量 ng/g (湿重)
AZ-CF003	黄瓜	2019.6.20	176.68	75.7	24.3	94.1	92.3	3.12	7.19	4.11
XX-GHC-1-01	黄瓜	2019.6.22	238.18	86.9	13.1	97.3	95.3	0.21	1.52	0.39
XX-GHC-1-02	黄瓜	2019.6.22	200.7	82.9	17.1	96.8	95.6	0.17	0.82	0.28
XX-GHC-1-03	黄瓜	2019.6.22	161.61	84.2	15.8	96.4	95.9	0.32	1.08	0.44
XX-GHC-1-04	黄瓜	2019.6.22	194.07	78.0	22.0	96.4	95.5	0.59	1.70	0.83
XX-GHC-1-05	黄瓜	2019.6.22	224.15	83.1	16.9	96.8	96.1	0.35	1.51	0.54
XX-GHC-1-06	黄瓜	2019.6.22	154.94	85.7	14.3	96.3	95.0	0.43	1.84	0.63
XX-GHC-2-01	黄瓜	2019.6.22	210.26	84.8	15.2	96.6	95.7	1.35	1.43	1.36
XX-GHC-2-02	黄瓜	2019.6.22	180.39	87.7	12.3	96.1	94.6	0.31	0.80	0.37
XX-GHC-2-03	黄瓜	2019.6.22	233.29	83.2	16.8	96.4	95.5	0.40	1.21	0.53
XX-GHC-2-04	黄瓜	2019.6.22	240.65	86.4	13.6	96.5	94.5	0.21	1.14	0.33
XX-GHC-2-05	黄瓜	2019.6.22	210.89	88.4	11.6	96.8	95.7	0.24	1.08	0.34
XX-GHC-2-06	黄瓜	2019.6.22	170.74	81.0	19.0	96.3	95.3	0.00	1.48	0.28
XX-KF-5-01	黄瓜	2019.6.21	186.02	83.1	16.9	95.7	94.4	0.19	1.07	0.34
XX-KF-5-02	黄瓜	2019.6.21	209.09	94.5	5.5	97.9	94.2	0.49	1.31	0.53
XX-KF-5-03	黄瓜	2019.6.21	198.76	83.3	16.7	97.5	96.4	0.25	1.06	0.38

样品名	样品属性	采样日期	样品总重 g (湿重)	肉占比重 %	皮占比重 %	肉含水率 %	皮含水率 %	肉总汞含量 ng/g (湿重)	皮总汞含量 ng/g (湿重)	样品总汞含量 ng/g (湿重)
XX-KF-5-04	黄瓜	2019.6.21	191.42	83.5	16.5	95.9	94.4	0.56	1.29	0.68
XX-KF-5-05	黄瓜	2019.6.21	206.88	82.6	17.4	95.3	94.2	0.54	1.29	0.67
XX-KF-6-01	黄瓜	2019.6.21	188.12	84.0	16.0	95.2	94.2	0.34	/	/
XX-KF-6-02	黄瓜	2019.6.21	211.18	83.4	16.6	95.3	94.2	0.33	1.08	0.46
XX-KF-6-03	黄瓜	2019.6.21	156.84	81.8	18.2	96.1	94.3	0.47	1.19	0.60
XX-KF-6-04	黄瓜	2019.6.21	154.47	81.2	18.8	97.1	95.1	/	0.78	/
XX-KF-7-01	黄瓜	2019.6.21	265.34	86.8	13.2	96.2	94.2	0.23	0.83	0.31
XX-KF-7-02	黄瓜	2019.6.21	261.73	84.5	15.5	95.9	100.0	0.32	0.00	0.27
XX-KF-7-03	黄瓜	2019.6.21	269.38	86.2	13.8	95.4	93.9	0.18	1.04	0.30
XX-KF-7-04	黄瓜	2019.6.21	235.35	83.9	16.1	95.8	92.5	0.16	1.56	0.38
XX-KF-7-05	黄瓜	2019.6.21	233.11	83.9	16.1	95.2	93.8	0.23	1.26	0.40
XX-KF-7-06	黄瓜	2019.6.21	331.78	87.3	12.7	96.0	92.6	0.34	1.75	0.52
XX-KF-8-01	黄瓜	2019.6.21	381.73	87.3	12.7	96.7	94.5	0.23	1.42	0.38
XX-KF-8-02	黄瓜	2019.6.21	319.97	85.6	14.4	96.7	95.3	0.17	0.94	0.28
XX-KF-8-03	黄瓜	2019.6.21	246.78	85.4	14.6	94.2	94.9	0.51	1.08	0.59
XX-KF-8-04	黄瓜	2019.6.21	232.43	85.9	14.1	95.3	99.9	0.36	0.02	0.31
AZ-CF001	丝瓜	2019.6.22	196.85	82.2	17.8	94.7	92.0	3.53	7.60	4.25
AZ-CF-002	丝瓜	2019.6.20	147.65	72.6	27.4	94.7	89.3	4.46	11.22	6.31

样品名	样品属性	采样日期	样品总重 g (湿重)	肉占比重 %	皮占比重 %	肉含水率 %	皮含水率 %	肉总汞含量 ng/g (湿重)	皮总汞含量 ng/g (湿重)	样品总汞含量 ng/g (湿重)
AZ-QY04-1-2①	丝瓜	2019.6.20	27.97	68.0	32.0	95.6	94.2	0.23	1.06	0.50
AZ-QY04-1-2②	丝瓜	2019.6.20	51.8	70.1	29.9	93.8	94.2	0.17	1.48	0.56
AZ-QY04-1-2-③	丝瓜	2019.6.20	35.58	61.0	39.0	93.8	89.8	0.33	1.77	0.89
AZ-QY05	丝瓜	2019.6.20	161.78	62.1	37.9	95.4	92.9	0.34	2.46	1.15
AZ-QY06	丝瓜	2019.6.20	119	61.8	38.2	94.2	92.1	0.26	1.18	0.61
AZ-QY07	丝瓜	2019.6.20	228.86	66.6	33.4	95.6	92.9	0.16	0.74	0.35
AZ-QY08-①	丝瓜	2019.6.20	43.95	60.5	39.5	89.4	92.4	0.33	0.73	0.49
AZ-QY08-②	丝瓜	2019.6.20	38.9	59.2	40.8	95.1	91.8	0.12	0.52	0.28
AZ-QY08-③	丝瓜	2019.6.20	53.97	64.7	35.3	91.9	90.9	0.26	1.24	0.61
AZ-QY09-①	丝瓜	2019.6.20	32.96	65.4	34.6	94.9	98.9	0.25	/	/
AZ-QY09-②	丝瓜	2019.6.20	60.55	66.6	33.4	94.6	91.8	0.25	0.84	0.44
AZ-QY10	丝瓜	2019.6.20	121.59	63.3	36.7	97.8	93.1	/	0.56	/
XX-GHC-3-1-①	丝瓜	2019.6.21	132.29	73.3	26.7	100.0	92.2	0.00	0.75	0.20
XX-GHC-3-1-②	丝瓜	2019.6.21	178.63	81.0	19.0	93.6	92.7	0.37	1.40	0.57
XX-GHC-4-1	丝瓜	2019.6.22	221.91	84.2	15.8	95.7	93.9	0.42	1.99	0.67
XX-GHC-4-2	丝瓜	2019.6.22	449.57	87.5	12.5	96.9	94.4	0.61	3.64	0.99
XX-GHC-4-3	丝瓜	2019.6.22	230.03	82.9	17.1	95.0	93.5	0.71	1.38	0.83
XX-GHC-4-4	丝瓜	2019.6.22	306.77	81.4	18.6	94.8	92.9	0.45	2.18	0.77

样品名	样品属性	采样日期	样品总重 g (湿重)	肉占比重 %	皮占比重 %	肉含水率 %	皮含水率 %	肉总汞含量 ng/g (湿重)	皮总汞含量 ng/g (湿重)	样品总汞含量 ng/g (湿重)
XX-GHC-4-5	丝瓜	2019.6.22	230.75	84.1	15.9	95.7	92.2	0.77	2.34	1.02
XX-KF-1-01	丝瓜	2019.6.21	227.77	78.2	21.8	95.0	94.2	0.36	1.52	0.61
XX-KF-1-02	丝瓜	2019.6.21	195.27	79.9	20.1	94.8	93.9	0.34	0.76	0.43
XX-KF-1-03	丝瓜	2019.6.21	67.45	75.1	24.9	94.6	93.1	0.22	2.12	0.70
XX-KF-1-04	丝瓜	2019.6.21	106.05	65.4	34.6	93.9	92.4	1.10	1.48	1.23
XX-KF-1-05	丝瓜	2019.6.21	170.53	78.3	21.7	93.7	93.9	0.25	1.00	0.42
XX-KF-2-01	丝瓜	2019.6.21	173.36	74.6	25.4	94.2	93.6	0.42	1.23	0.62
XX-KF-3-01	丝瓜	2019.6.21	182.57	78.7	21.3	95.6	94.3	0.56	1.41	0.74
XX-KF-3-02	丝瓜	2019.6.21	230.22	75.3	24.7	95.0	93.9	0.21	0.62	0.31
XX-KF-3-03	丝瓜	2019.6.21	223.61	81.8	18.2	93.7	93.7	0.48	0.73	0.53
XX-KF-3-04	丝瓜	2019.6.21	238.09	82.2	17.8	94.8	94.0	0.48	0.76	0.53
XX-KF-3-05	丝瓜	2019.6.21	151	79.8	20.2	95.4	93.2	0.36	1.11	0.51
XX-KF-3-2	丝瓜	2019.6.21	208.98	74.8	25.2	95.4	95.7	/	/	/
XX-XF-3-01	丝瓜	2019.6.21	210.11	82.8	17.2	95.8	93.4	0.33	2.17	0.64
XX-XF-3-03	丝瓜	2019.6.21	233.17	79.5	20.5	94.1	93.5	0.57	1.98	0.86
XX-XF-3-04	丝瓜	2019.6.21	201.85	80.6	19.4	95.1	93.5	0.37	1.58	0.60
XX-XF-3-05-①	丝瓜	2019.6.21	65.18	72.1	27.9	93.8	92.6	0.90	2.66	1.40
XX-XF-3-05-②	丝瓜	2019.6.21	96.75	75.5	24.5	93.9	92.4	0.41	/	/

第五章 铜仁市汞污染土壤安全利用与修复治理示范工程建设及初步成效

样品名	样品属性	采样日期	样品总重 g (湿重)	肉占比重 %	皮占比重 %	肉含水率 %	皮含水率 %	肉总汞含量 ng/g (湿重)	皮总汞含量 ng/g (湿重)	样品总汞含量 ng/g (湿重)
XX-XF-4-01	丝瓜	2019.6.21	94.86	73.1	26.9	94.5	93.9	0.38	0.74	0.48
XX-XF-4-02	丝瓜	2019.6.21	262.62	82.7	17.3	95.0	94.1	0.40	0.58	0.43
XX-XF-4-03	丝瓜	2019.6.21	198.42	83.5	16.5	95.3	93.3	0.85	1.30	0.92
XX-XF-4-04	丝瓜	2019.6.21	229.93	80.3	19.7	95.5	94.2	0.00	1.27	0.25
XX-XF-4-05	丝瓜	2019.6.21	349.45	81.3	18.7	94.7	93.5	0.19	1.25	0.39
XX-XF-5-01	丝瓜	2019.6.21	141.44	73.4	26.6	94.0	93.5	0.60	1.07	0.73
XX-XF-5-02	丝瓜	2019.6.21	175.21	74.6	25.4	95.2	93.7	0.63	1.89	0.95
XX-XF-5-04	丝瓜	2019.6.21	156.46	70.4	29.6	94.4	93.0	0.50	/	/
XX-XF-5-05	丝瓜	2019.6.21	173.99	76.7	23.3	94.6	93.7	0.35	0.79	0.33
平均值 (黄瓜)			221.2±51.2	84.4±3.2	15.6±3.2	96.1±0.8	95.0±1.6	0.83±2.37	1.35±1.14	0.60±0.69
样品数 (黄瓜)			32	32	32	32	32	31	31	30
平均值 (丝瓜)			166.7±88.0	74.7±7.8	25.3±7.8	94.8±1.4	93.2±1.7	0.56±0.78	1.75±1.85	0.86±1.04
样品数 (丝瓜)			47	47	47	47	47	45	44	43
平均值			188.8±79.1	78.6±7.8	21.4±7.8	95.3±1.4	94.0±1.7	0.67±1.63	1.58±1.61	0.75±0.92
样品数			79	79	79	79	79	76	75	73

表 6.2 敖寨河下溪河流域水改旱设施农业西红柿样品中总汞的含量

样品名	样品属性	采样日期	样品总重 /g (湿重)	含水率 %	总汞含量 ng/g (干重)	总汞含量 ng/g (湿重)
AZ-QY001	西红柿	2019.6.20	87.79	92.9	2.98	0.21
AZ-QY003	西红柿	2019.6.20	99.81	93.1	2.51	0.17
AZ-QY003-①	西红柿	2019.6.20	51.16	93.2	3.64	0.25
AZ-QY003-②	西红柿	2019.6.20	55.15	93.0	3.32	0.23
XX-XF-1-01-①	西红柿	2019.6.21	163.07	94.4	2.73	0.15
XX-XF-1-01-②	西红柿	2019.6.21	91.56	92.8	3.69	0.26
XX-XF-1-02-①	西红柿	2019.6.21	127.41	93.8	3.16	0.20
XX-XF-1-02-②	西红柿	2019.6.21	183.55	93.8	2.52	0.16
XX-XF-1-02-③	西红柿	2019.6.21	146.27	93.6	13.92	0.89
XX-XF-1-03-①	西红柿	2019.6.21	110.16	94.0	2.04	0.12
XX-XF-1-03-②	西红柿	2019.6.21	106.39	94.3	4.07	0.23
XX-XF-1-03-③	西红柿	2019.6.21	88.46	93.9	2.82	0.17
XX-XF-1-04-①	西红柿	2019.6.21	118.73	93.7	2.35	0.15
XX-XF-1-04-②	西红柿	2019.6.21	122.9	93.2	6.04	0.41
XX-XF-1-04-③	西红柿	2019.6.21	141.54	93.8	3.06	0.19
XX-XF-1-05-①	西红柿	2019.6.21	162.4	93.4	6.23	0.41

第五章 铜仁市汞污染土壤安全利用与修复治理示范工程建设及初步成效

样品名	样品属性	采样日期	样品总重 /g (湿重)	含水率 %	总汞含量 ng/g (干重)	总汞含量 ng/g (湿重)
XX-XF-1-05-②	西红柿	2019.6.21	83.97	93.5	2.91	0.19
XX-XF-1-05-③	西红柿	2019.6.21	120.4	93.8	2.53	0.16
XX-XF-1-06-①	西红柿	2019.6.21	141.97	94.2	2.41	0.14
XX-XF-1-06-②	西红柿	2019.6.21	155.76	94.1	3.02	0.18
XX-XF-1-06-③	西红柿	2019.6.21	119.77	94.4	2.48	0.14
XX-XF-2-01-①	西红柿	2019.6.21	99.73	94.5	3.01	0.17
XX-XF-2-01-②	西红柿	2019.6.21	128.56	94.0	2.24	0.14
XX-XF-2-01-③	西红柿	2019.6.21	120.51	93.0	2.13	0.15
XX-XF-2-02-①	西红柿	2019.6.21	114.69	93.1	6.47	0.45
XX-XF-2-02-②	西红柿	2019.6.21	89.08	93.9	2.18	0.13
XX-XF-2-02-③	西红柿	2019.6.21	90.2	94.0	2.64	0.16
XX-XF-2-03-①	西红柿	2019.6.21	142.15	94.3	3.51	0.20
XX-XF-2-03-②	西红柿	2019.6.21	173.35	94.5	/	/
XX-XF-2-03-③	西红柿	2019.6.21	148.59	94.0	2.11	0.13
XX-XF-2-04-①	西红柿	2019.6.21	98.63	94.0	2.41	0.15
XX-XF-2-04-②	西红柿	2019.6.21	137.72	94.3	4.04	0.23
XX-XF-2-04-③	西红柿	2019.6.21	129.09	93.7	3.74	0.24
XX-XF-2-05-①	西红柿	2019.6.21	128.24	93.9	3.42	0.21

样品名	样品属性	采样日期	样品总重 /g (湿重)	含水率 %	总汞含量 ng/g (干重)	总汞含量 ng/g (湿重)
XX-XF-2-05-②	西红柿	2019.6.21	140.39	94.7	2.51	0.13
XX-XF-2-06-①	西红柿	2019.6.21	103.29	93.2	2.01	0.14
XX-XF-2-06-②	西红柿	2019.6.21	134.99	93.9	3.33	0.20
XX-XF-2-06-③	西红柿	2019.6.21	103.78	94.3	2.79	0.16
平均值			120.0±29.50	93.8±0.50	3.43±2.05	0.22±0.14
样品数			38	38	37	37

第六章 主要结论与展望

6.1 主要结论

1. 2019年第二次农用地详调结果报告显示：铜仁市全市农用地面积760.067万亩，铜仁市第二次详查农用地面积有83.1729万亩，其中有9.5343万亩农用地土壤受到了汞的污染，污染程度处于安全利用类和严格管控类级别分别有6.5073万亩和3.0360万亩（依GB15618-2018评估）。
2. 铜仁市汞污染核心风险是水稻甲基汞暴露风险，对于中高度汞污染水平的农田，采用水田改旱地的措施是控制甲基汞暴露风险最简单有效的方法。
3. 以风险管控为主是全国农田土壤安全利用与修复治理的优选策略，铜仁市汞污染治理亦遵循此项优选策略，在污染源得到有效控制的前提下，采用“农艺调控 + 辅助技术”的顶层设计技术路线。
4. 受汞污染的水田改旱地后发展设施农业，大棚蔬菜种植西红柿、黄瓜、丝瓜等低汞积累、高产量、高经济价值的农作物，食用菌产业种植木耳、平菇等大气汞吸收能力较弱的食用菌品种，这两项农业种植结构调整方案在万山区大部分受到汞污染的区域均能实现产品中汞的达标生产，可以作为万山区推广的方案。
5. 油菜是汞的相对富集植物，但相对低汞积累品种中油菜籽油中汞的含量很低（ $< 2 \text{ ng g}^{-1}$ ），适用于中低度汞污染（土壤总汞浓度 $< 15 \text{ mg kg}^{-1}$ ）农田中种植。不同的油菜品种表现出不同的汞富集能力差异，相差可达3倍之大。
6. 不同的水稻品种表现出不同的总汞和甲基汞富集能力差异，总汞富集能力相差可达3倍之大，而甲基汞富集能力差异可达6倍之大。
7. 本研究中选择目前研究较多、较常见的汞钝化剂进行野外验证，结果表明这些钝化剂对于中高度汞污染土壤具有较好的钝化效果，钝化效率最高可达50%左右，但对于中低度汞污染土壤（土壤总汞浓度 $< 15 \text{ mg kg}^{-1}$ ）的钝化效率普遍较低，采取施用钝化剂的方法实现稻米总汞达标生产仍有一定的难度。

6.2 不足及展望

1. 继续加大高效、长效汞钝化材料的研发，探究其在土壤中对汞的钝化机理，包括对土壤微生物的影响。
2. 开展低积累作物品种的机理研究，继续扩大作物品种筛选范围和深度。
3. 铜仁市万山区和碧江区汞矿影响区的主要污染物是汞，而松桃县则存在土壤汞、镉复合污染且作物中汞、镉均有超标的情况，需要继续研究汞、镉复合污染协同解决方案。

参考文献

- [1]GOMEZ-EYLES J L, YUPANQUI C, BECKINGHAM B, et al. 2013. Evaluation of Biochars and Activated Carbons for In Situ Remediation Of Sediments Impacted With Organics, Mercury, And Methylmercury. *Environmental Science & Technology* [J], 47: 13721-13729.
- [2]GUO M, HE Z, UCHIMIYA S M 2016. Introduction to Biochar as an Agricultural and Environmental Amendment [M] //M. GUO, Z. HE, S. M. UCHIMIYA, Agricultural and Environmental Applications of Biochar: Advances and Barriers. Soil Science Society of America, Inc.; Madison, WI: 1-14.
- [3]KIELISZEK M, BLAZEJAK S 2016. Current Knowledge on the Importance of Selenium in Food for Living Organisms: A Review. *Molecules* [J], 21: 16.
- [4]LI B, SHI J B, WANG X, et al. 2013. Variations and constancy of mercury and methylmercury accumulation in rice grown at contaminated paddy field sites in three Provinces of China. *Environmental Pollution* [J], 181: 91-97.
- [5]LI P, DU B, MAURICE L, et al. 2017. Mercury Isotope Signatures of Methylmercury in Rice Samples from the Wanshan Mercury Mining Area, China: Environmental Implications. *Environmental Science & Technology* [J], 51: 12321-12328.
- [6]LI P, FENG X, CHAN H-M, et al. 2015. Human Body Burden and Dietary Methylmercury Intake: The Relationship in a Rice-Consuming Population. *Environmental Science & Technology* [J], 49: 9682-9689.
- [7]LI P, FENG X, SHANG L, et al. 2011. Human co-exposure to mercury vapor and methylmercury in artisanal mercury mining areas, Guizhou, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [J], 74: 473-479.
- [8]LI P, FENG X, YUAN X, et al. 2012a. Rice consumption contributes to low level methylmercury exposure in southern China. *Environment International* [J], 49: 18-23.
- [9]LI P, LI Y, FENG X 2016. Mercury and selenium interactions in human blood in the Wanshan mercury mining area, China. *Science of the Total Environment* [J], 573: 376-381.
- [10]LI Y F, DONG Z Q, CHEN C Y, et al. 2012b. Organic Selenium Supplementation Increases Mercury Excretion and Decreases Oxidative Damage in Long-Term Mercury-Exposed Residents from Wanshan, China. *Environmental Science & Technology* [J], 46: 11313-11318.
- [11]LIU T, WANG J, FENG X, et al. 2019. Spectral insight into thiosulfate-induced mercury speciation transformation in a historically polluted soil. *Science of the Total Environment* [J], 657: 938-944.
- [12]MENG B, FENG X, QIU G, et al. 2011. The Process of Methylmercury Accumulation in Rice

- (*Oryza sativa* L.). *Environmental Science & Technology* [J], 45: 2711-2717.
- [13]SUMINO K, YAMAMOTO R, KITAMURA S 1977. A role of selenium against methylmercury toxicity. *Nature* [J], 268: 73-74.
- [14]WANG X, TAM N F, FU S, et al. 2014. Selenium addition alters mercury uptake, bioavailability in the rhizosphere and root anatomy of rice (*Oryza sativa*). *Ann Bot* [J], 114: 271-278.
- [15]ZHANG H, FENG X, JIANG C, et al. 2014. Understanding the paradox of selenium contamination in mercury mining areas: High soil content and low accumulation in rice. *Environmental Pollution* [J], 188: 27-36.
- [16]ZHANG H, FENG X, LARSEN T, et al. 2010a. In Inland China, Rice, Rather than Fish, Is the Major Pathway for Methylmercury Exposure. *Environmental Health Perspectives* [J], 118: 1183-1188.
- [17]ZHANG H, FENG X, LARSEN T, et al. 2010b. Bioaccumulation of Methylmercury versus Inorganic Mercury in Rice (*Oryza sativa* L.) Grain. *Environmental Science & Technology* [J], 44: 4499-4504.
- [18]ZHANG H, FENG X, ZHU J, et al. 2012. Selenium in soil inhibits mercury uptake and translocation in rice (*Oryza sativa* L.). *Environ Sci Technol* [J], 46: 10040-10046.
- [19]ZHAO J, LI Y, LI Y, et al. 2014. Selenium modulates mercury uptake and distribution in rice (*Oryza sativa* L.), in correlation with mercury species and exposure level. *Metallomics* [J], 6: 1951-1957.
- [20]ZHAO L, ANDERSON C W N, QIU G, et al. 2016a. Mercury methylation in paddy soil: source and distribution of mercury species at a Hg mining area, Guizhou Province, China. *Biogeosciences* [J], 13: 2429-2440.
- [21]ZHAO L, QIU G, ANDERSON C W N, et al. 2016b. Mercury methylation in rice paddies and its possible controlling factors in the Hg mining area, Guizhou province, Southwest China. *Environmental Pollution* [J], 215: 1-9.
- [22]包正铎, 王建旭, 冯新斌等. 2011. 贵州万山汞矿区污染土壤中汞的形态分布特征. *生态学杂志* [J]: 907-913.
- [23]查甫生, 刘晶晶, 许龙等. 2019. 水泥-粉煤灰固化/稳定重金属污染土的电阻率特性试验研究. *岩土力学* [J]: 1-10.
- [24]陈盾, 王小兵, 汪晓丽等. 2019. 镉污染红壤的钝化剂筛选及钝化效果. *生态与农村环境学报* [J]: 1-6.
- [25]狄晓颖. 2017. 施用钝化剂对汞污染土壤及小白菜中养分和汞含量的影响 [M]. 山西农业大学.

- [26]韩惠珊 2019. 植物—微生物联合修复重金属污染土壤研究. 资源节约与环保 [J]: 12.
- [27]贺旭红 2018. 生物修复和微生物矿化在重金属污染土壤处理中的研究进展. 科技创新与应用 [J]: 66-68+71.
- [28]胡瑞忠, 付山岭, 肖加飞. 2016. 华南大规模低温成矿的主要科学问题. 岩石学报 [J], 32: 3239-3251.
- [29]黄智龙, 胡瑞忠, 苏文超等. 2011. 西南大面积低温成矿域:研究意义、历史及新进展. 矿物学报 [J], 31: 309-314.
- [30]赖莉 2008. 低温热解法修复贵州清镇地区汞重污染土壤 [M]. 贵州师范大学.
- [31]李洪伟, 邓一荣, 肖荣波等. 2019. 固化稳定化技术修复汞污染土壤的中试试验研究. 环境污染与防治 [J], 41: 1156-1159.
- [32]李家飞 2018. 不同污染区土壤中汞的赋存形态及分布规律 [M]. 贵州大学.
- [33]李平, 陈敏, 王波 2019. 中国居民甲基汞暴露的来源和健康风险. 矿物岩石地球化学通报 [J], 38: 725-728+661.
- [34]李映福, 周必素, 韦莉果 2014. 贵州万山汞矿遗址调查报告. 江汉考古 [J]: 22-40.
- [35]廖银锋 2016. 低温热解去除土壤汞污染的条件优化研究. 贵州师范大学学报(自然科学版) [J], 34: 43-45.
- [36]罗娅玲 2018. 贵州省铜仁市汞污染现状提出治理构想. 工程技术研究 [J]: 246-247.
- [37]马文亭, 滕应, 凌婉婷等. 2012. 里氏木霉 FS10-C 对伴矿景天吸取修复镉污染土壤的强化作用. 土壤 [J], 44: 991-995.
- [38]孟博 2011. 西南地区敏感生态系统汞的生物地球化学过程及健康风险评价 [M]. 中国科学院地球化学研究所; 贵阳.
- [39]邱蓉, 张军方, 董泽琴等. 2014. 汞污染农田土壤低温热解处理性能研究. 环境科学与技术 [J], 37: 48-52.
- [40]邵帅, 刘盛萍, 曾秋勇等. 2019. 生物质复合钝化剂配方对重金属污染土壤钝化效果研究. 环境生态学 [J], 1: 75-80.
- [41]申远 2018. 土壤汞污染修复措施对土-气界面汞交换通量的影响研究—以万山汞矿为例 [M], 生态与环境学院. 内蒙古大学.
- [42]田晔, 滕应 2013. 木霉属真菌在重金属污染土壤生物修复中的应用潜力分析. 科学技术与工程 [J], 13: 10877-10882.
- [43]铜仁市生态环境局 2017. 铜仁市土壤污染综合防治先行区建设方案 (2016-2020 年) [M].
- [44]涂瑞, 陈敏, 丁丽等. 2018. 万山汞矿区居民体内汞硒的含量、分布及相互关系. 生态学杂志 [J], 37: 1550-1555.
- [45]吴泽 2017. 我国稻米中汞、硒的生物可利用性及健康风险评估 [M], 地球化学研究的

- 所. 中国科学院大学; 贵阳.
- [46]夏吉成 2016. 贵州汞矿区安全农产品生的艺调控方案 [M], 中国科学院地球化学研究所. 中国科学院大学; 贵阳.
- [47]谢学锦, 任天祥, 孙焕振 2012. 中国地球化学图集 [M]. 地质出版社; 北京.
- [48]杨路勤 2016. 万山汞矿工业遗产研究 [M]. 贵州民族大学.
- [49]姚卫康, 蔡宗平, 孙水裕等. 2019. 重金属污染土壤的强化电动修复技术研究进展. 环境污染与防治 [J], 41: 979-983.
- [50]朱宗强 2018. 喀斯特地区汞污染土壤生物有效态分析方法及修复技术研究 [M], 地球化学研究所. 中国科学院大学; 贵阳.
- [51]朱宗强, 王训, 王衡等. 2018. 单一汞同位素示踪大气与农田作物汞的交换过程. 环境化学 [J], 37: 419-427.

博士后期间主要工作

1. 中国科学院重点部署项目，贵州万山汞矿区土壤汞污染修复关键技术研究及示范，KFZD-SW-304，2016.01-2016.12，200 万，结题，主要完成人。
2. 中国科学院科技服务网络计划（STS 计划）项目，贵州铜仁国家土壤污染综合防治先行区建设科技支撑关键技术集成及示范，KFJ-STZ-ZDTP-006，2017.01-2018.06，500 万，结题，主要完成人。
3. 铜仁市生态环境局政府服务采购项目，铜仁市土壤重金属污染现状、人体暴露风险评估及污染土壤修复技术路线项目，采购编号：SXHZGZ-2018-CG009-3，449.6 万元，结题，主要完成人。
4. 清镇市生态文明建设局政府服务采购项目，清镇市汞污染历史遗留问题综合治理工程示范项目暨清镇市青龙生态环保公园建设风险评估、技术方案咨询、验收标准制定及后评估采购项目，采购编号：2018-ZFCG-0173，159.6 万元，在研，负责项目中的“验收标准制定”。
5. 编制《“碧江区司前大坝汞污染土壤（中、低污染水平）修复与治理示范工程（一期）及土壤资源可持续利用示范工程”与“万山区敖寨河、下溪河流域汞污染土壤（中、高污染水平）修复与治理示范工程（一期）”技术方案》
6. 贵州省科技计划项目，应用农艺调控+辅助技术实现汞污染农田土壤安全利用与修复治理示范基地建设，黔科合成果[2019]4428 号，2019.01-2021.12，50 万元，在研，主持。
7. 贵州省科技计划项目，矿山生态修复植物资源开发与应用研究，黔科合支撑[2019]2856 号，2019.01-2021.12，60 万元，在研，参与。
8. 贵州省科技计划项目，汞污染土壤原位钝化修复治理关键技术研究，黔科合支撑[2019]2836 号，2019.01-2021.12，60 万元，在研，参与。
9. 贵州省科技计划项目，汞污染土壤安全利用与提质增效技术集成，黔科合平台人才[2019]5107 号，2019.07 - 2020.07，100 万元，在研，参与。
10. 贵州省科技计划项目，贵州省重金属污染农田土壤安全利用与修复治理科技创新人才团队，黔科合平台人才[2019]5618 号，2019.01-2021.12，50 万元，在研，参与
11. 贵州省科技计划项目，贵州鱼洞河流域煤矿酸性废水污染综合治理技术路线方案，黔科合支撑[2019]2963 号，2020.01-2021.12，100 万元，在研，参与。
12. 贵州省生态环境厅环境科技项目，贵州省典型重金属污染土壤植物修复技术集成研究及示范，采购编号：GZHLCG19-033，2019.12-2021.12，90 万元，在研，参与。