

污泥中几种重金属元素在砂土中的运移

李香真^①

(土壤和水科学系)

摘要 通过土柱实验,研究了污泥中几种重金属元素 Cu,Zn,Ni,Pb 的运移特点和形态。实验表明,表层 4 cm 土壤混入 6% 的污泥后,显著增加了 Cu,Ni,Zn 的淋出量,而 Pb 没有显著增加。淋出液中 Cu,Ni 几乎都是配位态重金属,Zn 则有较高比例的非配位态离子。土壤对 Cu^{2+} 的吸附能力大于 Zn^{2+} , Cu^{2+} 与有机物的配位能力强于 Zn^{2+} 。水溶性有机物与重金属的配位反应对 Cu,Ni 运移影响较大。Zn 的运动则主要受土壤的吸附作用和配位反应的影响。

关键词 污泥; 重金属; 运移; 形态; 砂土

中图分类号 X53

Mobility of Heavy Metals in a Sandy Soil Amended with Sewage Sludge

Li Xiangzhen

(Dept. of Soil and Water Sciences)

Abstract A soil column experiment and an incubation experiment were conducted to study the mobility and forms of Cu,Ni,Zn,Pb in sludge-soil system. The results indicated that Cu,Ni,Zn in elution increased significantly when 1.5g sewage sludge was mixed with the top 4cm soil (6% sewage sludge in the top 4cm soil). Pb didn't increase. Nearly all the Cu and Ni in the elution were in complexion forms. Zn had higher proportion of non-complexion forms. The soil absorption capacity to Cu is higher than that to Zn, and Cu-binding capacity with organic matter is higher than that of Zn. The complexion capacities of Cu and Ni with water-soluble organic matter are important factors to influence their mobility. For Zn, the soil absorption capacity affects Zn mobility much.

Key words sewage sludge; heavy metals; mobility; forms; sandy soil

污泥中含有大量有机物和植物营养元素,可以做为肥源和土壤改良剂,以提高作物产量^[1,2]。因此很多地区都在研究污泥农田施用的可行性。但是,污泥中含有大量重金属,施到土壤中的污泥构成了一个重金属库,增加了作物对重金属的吸收。另一方面重金属有可能向地下水淋溶。所以,在一个地区施用污泥时应对其环境效应进行评价。

收稿日期: 1996-01-17

①李香真,北京圆明园西路 2 号中国农业大学(西校区),100094

污泥中的重金属在土壤中的移动与很多因素有关,如重金属种类、含量、污泥施入土壤的方式、土壤湿度、pH、质地等。污泥中含有大量有机物,有机物与重金属元素的反应能够增加重金属元素的溶解度和移动性^[3,4]。对于通透性强、吸附性弱的砂质土壤,物质易于淋溶。施入污泥后,在灌水或大雨时,可能会使污泥中的重金属等污染物向地下水运移。

本文的目的就是研究污泥混入砂质土壤表层后,Cu,Ni,Zn,Pb的运移特点及形态,并比较污泥中Cu,Zn的运移与游离态离子的异同,进而讨论重金属元素的存在形态、与有机物的配位特性、土壤性质对重金属在土壤中运移的影响。

1 材料与方法

1.1 土壤和污泥样品

土壤样品取自以色列 Ramat Negev 农业试验站污泥农用试验地。土壤为砂质土,含90%的砂粒,2%的粘粒。该试验地已连续3年施用污泥,每年分两次共施30 t·hm⁻²污泥。污泥样品取自以色列海法市城市污水处理厂。样品经风干,过2 mm筛贮存。土壤和污泥样品的一些基本特性列于表1。

表1 土壤和污泥样品的一些基本特性

项 目	土 壤		污 泥	
pH(H ₂ O)	8.3		7.6	
有机碳含量/mg·g ⁻¹	1.11		142	
水浸有机碳/mg·g ⁻¹			6.46	
重金属含量/μg·g ⁻¹	酸浸提	水浸提	酸浸提	水浸提
Cu	2.67	0.25	500	8.58
Zn	11.8	0.32	2 096	7.25
Ni	3.24	0.42	68.9	2.74
Pb	4.50	nd	170	0.004 2

1.2 土壤和污泥样品水浸提液和酸浸提液的制备

水浸提液的制备:2 g 土壤或污泥样品,加25 mL 重蒸馏水,室温振荡18 h,离心,过滤。

酸浸提液的制备:2 g 土壤或污泥样品加入4 mol·L⁻¹ HNO₃ 25 mL, 80℃振荡18 h,离心,过滤出大部分浸提液,再加入相当的酸,连续浸提3次。对于污泥样品,酸浸提重金属量可以认为是全量。

滤液中的重金属用原子吸收测定;有机碳用Dorhman DC-190 碳自动分析仪测定;土壤有机碳用铬酸钾外源热法测定。

1.3 土柱培养实验

1.5 g 污泥与25 g 砂土混合均匀装入一根长20 cm,直径2.4 cm 的玻璃管中。保持水分为最大持水量(约相当于重量含水量30%),25℃条件下培养。分别在1,2,4,8 d 时用15 mL 蒸馏水淋洗,控制流速为18 ml·h⁻¹,淋出液被分成两部分,一部分加0.3 g 钠饱和型

阳离子交换树脂,一部分不加,振荡3 h后测定溶液中元素含量。交换树脂可以吸附游离态金属离子等带正电荷的成分,剩余的重金属为中性或带负电荷的配位态组分。每个处理重复3次,结果取平均值。

1.4 土柱淋溶实验

将81 g砂土首先装入与上述实验相同的土柱内(土壤约13 cm高),实验共设4个土柱处理。(1)加污泥处理:加污泥处理是将1.5 g污泥与25 g土壤混合,装入已经装好81 g砂土的土柱中,污泥土壤混合物约4 cm高(土柱内共填高17 cm)。(2)对照:只加25 g砂土到已装好81 g砂土的管中。实验开始前,土柱预先用蒸馏水从下到上饱和24 h。为了比较污泥中Cu, Zn的运移与游离态 Cu^{2+} , Zn^{2+} 运移的异同,设置了两个加盐处理。(3)加 $12\ \mu\text{g}$ 盐处理:淋溶实验开始前1 h,加1 mL含 $12\ \mu\text{g}$ Cu^{2+} 和 $12\ \mu\text{g}$ Zn^{2+} 的混合液(CuCl_2 , ZnCl_2 配制)到与对照相同的、预先饱和24 h的土柱表层。 $12\ \mu\text{g}$ Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 与加入的污泥中含有的水溶性Cu, Zn含量相近。(4)加12 mg盐处理:配制含12 mg Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的混合液,做法与上一处理相同。每个处理重复3次,结果取平均值。

淋溶开始后,控制土柱内流出液速度为 $18\ \text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$,每10 mL淋出液做为一组分收集,共收集10个组分。淋出液中重金属含量用ICP-AES测定,其它项目测定方法同上。

2 结果与分析

2.1 淋溶液中重金属Cu, Ni, Zn的形态特点

图1是培养淋溶实验的结果。可以看出,流出液中Cu, Ni, Zn的浓度在培养时间内都是连续降低的。对于Cu, Ni, 淋出液中加入树脂和不加的浓度差异不显著, Zn则差异显著(t检验达到10%显著水准),说明Cu, Ni与阴离子配位体的复合能力较强,而Zn则与Cu, Ni不同,带正电性的成分较多,说明污泥中 Zn^{2+} 的复合能力较差。8天的培养实验,共淋出Cu 5.475

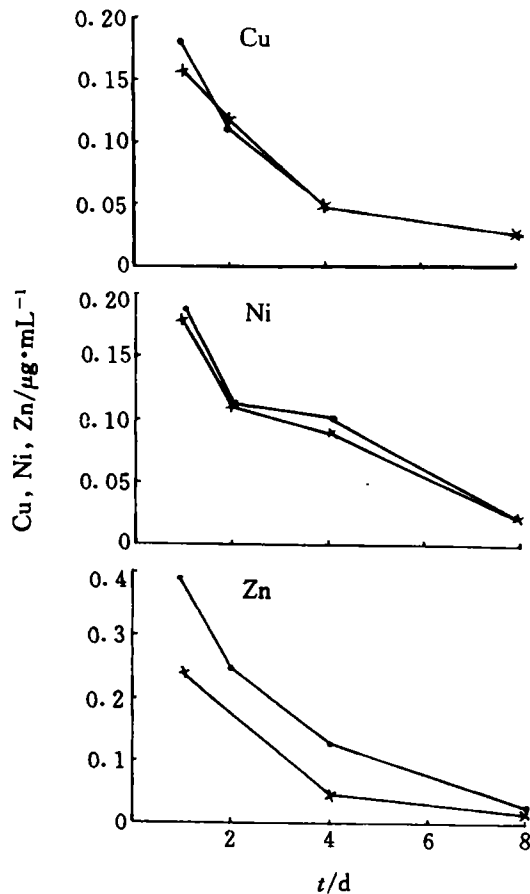


图1 污泥土壤混合体系培养实验中, 淋出液中Cu, Ni, Zn的浓度
×: 加树脂 -: 不加树脂

μg , Zn 11.82 μg , Ni 6.375 μg , 分别占污泥中重金属总量的 0.73%, 0.38%, 6.17%。污泥释放 Ni 的能力较强, 可能是因为 Ni 与易分解的小分子有机物结合的比列较高。

2.2 污泥中 Cu, Ni, Pb, Zn 在土柱内的淋溶特点

几种处理中, Cu, Ni, Pb, Zn 从土柱内淋溶出的情况列于表 2 (Ni, Pb 的数据未列出)。混入污泥后显著增加了 Cu, Ni, Zn 的淋出量。淋出的 Cu, Ni, Zn 分别占污泥中总含量的 0.361%, 0.10% 和 0.099%。铅与对照相比, 并没有显著提高, 可能是由于污泥中的铅溶解度和含量极低的缘故。

表 2 土柱实验中不同处理淋出液中 Cu, Zn 的浓度

组分	对照	加污泥	加 12 μg 盐	加 12 mg 盐	组分	对照	加污泥	加 12 μg 盐	加 12 mg 盐
Cu					Zn				
1	nd	nd	nd	nd	1	0.008	0.021	0.010	0.007
2	nd	0.004	0.001	nd	2	0.006	0.036	0.013	0.006
3	0.002	0.070	0.004	0.012	3	0.008	0.068	0.008	0.011
4	nd	0.078	0.004	0.006	4	0.021	0.044	0.021	0.008
5	nd	0.042	0.003	0.003	5	0.018	0.028	0.025	0.034
6	0.001	0.024	0.002	0.012	6	0.028	0.028	0.017	0.034
7	nd	0.018	nd	0.028	7	0.018	0.022	0.017	0.034
8	nd	0.014	nd	0.015	8	0.012	0.026	0.012	0.047
9	nd	0.014	nd	0.017	9	0.015	0.018	0.014	0.041
10	nd	0.010	nd	0.012	10	0.018	0.020	0.013	0.050
全量	0.030	2.74	0.14	1.05	全量	1.52	3.11	1.50	3.06

几个处理中, 加污泥处理中 Cu 的淋出量最大。淋出体积 40 mL 时, Cu 浓度达到最高, 此时淋溶体积相当于土柱内土壤孔隙的体积。对于 Zn, 对照中的淋出量就相对较高, 加污泥处理后, Zn 流出量增加得不如 Cu 多。在培养淋溶实验中, 土壤污泥混合体系淋溶出的 Zn 比 Cu 高很多, 但上层淋出液经过土柱后淋溶出的 Zn 并不比 Cu 高很多。加 12 μg 盐处理中, Cu 和 Zn 的流出量与对照相比, 并没有显著的提高。加 12 mg 盐的处理中 Cu 的淋出量仍远低于加污泥处理, 而 Zn 的淋出量则显著提高, 接近了加污泥处理, 这说明了土壤对 Cu^{2+} 的吸附固定能力强于 Zn^{2+} 。这一点还可以从淋溶后 Cu^{2+} , Zn^{2+} 在土柱剖面中分布的数据得到支持(表 3)。大部分 Cu^{2+} 只运动了很短的距离, 而 Zn^{2+} 则运动了较大的距离, 所以仅就离子态的运动来说, Zn^{2+} 的运动能力强于 Cu^{2+} 。但污泥中, 可溶性 Zn 以非配位态存在的比列较高, 污泥中释放的这部分 Zn 可以被土壤颗粒重新固定。

加污泥处理中, 淋出液中 Cu, Ni, Zn 的变化趋势与可溶性有机物的变化趋势相似, 尤其是 Cu, Ni(见图 2), 因此, 可以推断, Cu, Ni, Zn 与有机物形成配位体对重金属运动的影响很大。土壤的 pH 值和重金属与有机物的配位反应是控制重金属运移的两个最重要因素, 这两种因素对不同种类的元素作用程度不同。从直线相关分析的结果看, Cu, Ni 与有机碳的相关性高于 Zn, 与 pH 值的相关性则低于 Zn, 这说明 Cu, Ni 与有机物的复合能力强于 Zn, 有机重金属复合反应可能是控制 Cu, Ni 运移的主导因子。

从表 3 还可以看到,土柱淋溶后,加污泥处理中 4~17 cm 层次的 Cu 含量低于对照,Zn 含量则有所提高,此时土壤 pH 变化不大。这一现象说明污泥中水溶性有机物可以和土壤中原有的 Cu^{2+} 复合,促进其移动。土壤 pH 值较高,有利于有机碳的溶解,一定程度上促进了复合反应。Zn 与有机碳的配位能力弱,高 pH 值则增加了被土壤的固定。

表 3 淋洗后重金属在土柱土壤不同层次的分布* $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

	层次**	CK	加污泥	加 12 μg 盐	加 12 mg 盐
Cu	1	2.87	31.1	3.05	525
	2	2.82	2.73	2.82	50.6
	3	3.04	2.70	2.85	2.86
	4	3.17	2.74	2.77	2.84
	5		2.67		
Zn	1	9.06	147	11.0	299
	2	9.20	10.5	11.1	253
	3	9.50	10.3	11.6	36.8
	4	10.2	10.3	10.4	10.1
	5		11.0		

* 用 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 80℃ 浸提 18 h

** 对污泥处理,1 到 5 层分别代表 0~4,4~6,9~13,13~17 cm;其他处理中,1 到 4 层分别代表 0~4,4~7,7~12,12~17 cm

表 4 加污泥处理中淋出液中重金属浓度与可溶性有机碳和 pH 的相关系数($n=12$)

元 素	r^* (pH)	r (可溶性有机碳)
Cu	-0.521 9	0.954 8
Ni	-0.654 3	0.977 1
Zn	-0.719 8	0.823 8
Pb	0.718 7	-0.545 1

* $r > 0.684$ 为 1% 差异显著

4 小结

污泥中的重金属元素在土壤中的运移有两方面的生态效应:一方面是通过淋溶将重金属淋出作物根层,减少作物的吸收;另一方面重金属可能会到达地下水,造成环境污染。虽然一些研究表明,施用污泥后,没有显著增加重金属的淋溶^[3]。我们的实验显示了重金属运移的一些证据。重金属元素运移的程度与很多因素有关,特别是与重金属和有机物的配位能力关系密切。很多研究表明,Cu 可以强烈地与有机物中的电子供体官能团形成配位体^[5]。有机物与 Ni 的配位能力比 Cu 弱^[3]。重金属离子与有机物形成配位体后,降低了正电性,减弱了被土壤的固定,因此有利于重金属元素的运动。所以,虽然土壤对 Cu^{2+} 的固定能力强于 Zn^{2+} ,但 Cu^{2+} 与可溶性有机物的配位能力很强,所以污泥中其潜在运移能力仍强于 Zn。Zn

与有机物形成复合体的能力较弱,游离离子等带正电荷的成分较多,被土壤的固定较多,因

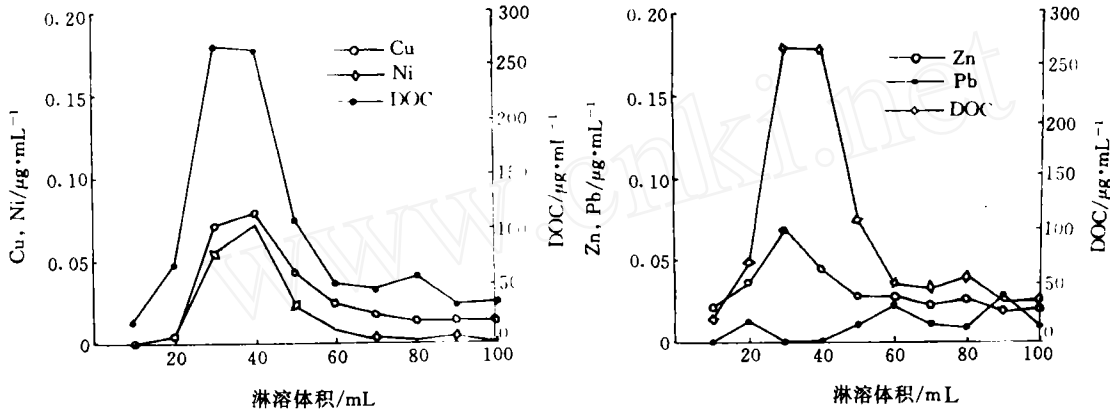


图2 土柱实验中,不同淋溶体积时 Cu,Zn,Ni,Pb,可溶性有机碳(DOC)的浓度

此,pH值和土壤的吸附能力将成为控制其运动的主要因素。污泥是否适于施用到土壤中与当地土壤和气候条件以及污泥的特性有关。在较干旱的地区,地下水位极深,淋溶弱,对于一些作物,如工业原料作物,可以施用一定量的污泥。砂质土壤,其吸附性弱,通透性强,施用污泥应谨慎考虑。需要做长期的田间试验以监测污泥施用后对作物和环境的影响。

参 考 文 献

- 1 Siriratpiriya O. The potential adverse effects of heavy metals and conditions for sewage sludge utilization in an agricultural area of Thailand. *Heavy Metals in the Hydrological Cycle*, Autruc M., J. J. N eds. 1988,299~302
- 2 Pier L G, Giovanni G, Daniela B. Mobility of heavy metals in urban waste amended soils. *J Environ Qual*, 1992,21:330~335
- 3 Dudley L M, McNeal B L, Baham J E. Time-dependent changes in soluble organics, copper, nickel, and zinc from sludge amended soils. *J Environ Qual*, 1986,15:188~192
- 4 Dudley L M, McNeal B L, Baham J E, Coray C S, Cheng H H. Characterization of soluble organic compounds and complexation of copper, nickel, and zinc in extracts of sludge-amended soils. *J Environ Qual*, 1987 16:341~348
- 5 Huheey J E. *Inorganic Chemistry*. Harper and Row Publisher New York,1978