

污泥中重金属在棕壤和褐土上的淋洗特性的研究

黄现民¹, 史衍玺¹, 王玉军¹, 谢松平²

(1. 山东农业大学资源与环境学院, 山东 泰安 271018; 2. 泰安市污水处理厂, 271000)

摘要: 通过测定室内土柱淋洗液分析了两种污泥在棕壤和褐土上的淋洗特性, 测定项目主要包括 pH、EC、DOC、重金属元素 (Zn、Cu、Pb、Cd)。结果表明, 施入污泥后土壤淋洗液的 pH 变化不大, 土壤淋洗液的电导明显增大, 随着淋洗次数的增多又逐渐恢复到原来的水平。有机质的含量和存在形式对金属的转移有显著的影响。其以固态存在时会增强对金属离子的吸附, 但当以 DOC 形式存在时又会促进重金属的移动, 增加对地下水的潜在威胁。由于棕壤与褐土在 pH、EC、有机质含量、质地等方面的差别, 污泥中的重金属在棕壤上比在褐土上更易被淋洗。

关键词: 污泥; 重金属; 土壤; 淋洗

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 1000 – 0267(2002)01 – 0019 – 04

Leaching Characters of Heavy Metals in Brunisolic and Cinnamon Soils Receiving Sludge

HUANG Xian-min¹, SHI Yan-xi¹, WANG Yu-jun¹, XIE Song-ping²

(1. College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Taian 271018, P. R. China; 2. Sewage Treatment Plant of Taian 271000, P. R. China)

Abstract: Leaching ability of four heavy metals in brunisolic soil and cinnamon soil, respectively, was assessed by application of sludge onto the soils columns. The leachates were analyzed for pH, electrical conductivity (EC), dissolved organic carbon (DOC) and concentrations of four metals (Zn, Cu, Pb, Cd). The results showed that: when the sludge was applied to the soil, the leachates' pH had little variance, but EC increased significantly, then quickly returned to initial level. The quantity and nature of organic matter had great impact on the leach ability of the metals. The solid – phase organic matter increased the absorption for the metals, while DOC enhanced the metals' mobility, increasing potential pollution to underground water. The metals in sludge exhibited easily to leach in brunisolic soil than in cinnamon soil, probably due to the difference of pH, EC, OM and texture of brunisolic soil and in cinnamon soil.

Keywords: sludge; trace metal; soil; leach ability

污泥中含有大量的重金属极易对环境造成危害, 由于各种污泥本身性质的不同及施用地土壤的差异, 重金属在环境中的去向有很大的不确定性。关于施到土壤中的污泥的重金属释放已有了较充分的研究^[1], Han Fuxiang(1997) 采用连续提取法对由于施用污泥造成污染的土壤中重金属分布作了研究, 结果表明: 污泥施入到土壤中后重金属会发生形态的转化, 各形态所占的比例有所变化^[2]。土壤中的溶解性有机碳 (DOC) 仅占土壤有机碳总量很小的一部分, 但它是地表水和地下水中溶解性有机质的重要来源, 在土壤和水体中充当难溶性污染物的主要助溶剂和载体, 因此 DOC 是影响重金属行为的重要因素^[3]。土地利用的

污泥中重金属的淋洗性和有效性受各种因素的影响, 本文采用在实验室内土柱淋洗的方法来模拟田间施用污泥的重金属的淋洗性, 通过对它的研究为了解施用污泥对环境的影响, 在污泥资源化的同时防止对环境的危害具有重要的意义。

1 材料和方法

1.1 供试土壤

选择山东省分布较广的两种土壤棕壤和褐土, 棕壤采自山东泰安市岱岳区粥店村, 褐土采自山东费县, 土样经过风干、混匀、磨细过 2 mm 筛。土壤质地测定采用美国分级法。有机质的测定采用 $\text{KMnO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 氧化法, 土壤中的 Cu、Zn、Cd、Pb 的测定是用 $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$ 消化后原子吸收法测定。土壤的理化性质见表 1。

收稿日期: 2000 – 12 – 29

作者简介: 黄现民 (1975—), 男, 现在山东农业大学攻读植物营养学
硕士研究生, 研究方向为施肥与环境质量。

表 1 土壤的基本理化性状

Table1 Basic physical and chemical properties of selected soils								
项目	pH	有机质	Cu	Zn	Pb	Cd	粘粒含量	CEC
		/%	/mg · kg ⁻¹				/%	/cmol · kg ⁻¹
棕壤	6.33	0.85	26.65	27.41	12.43	1.88	14.83	15.75
褐土	6.80	1.06	17.96	30.64	25.18	1.95	24.92	21.12

1.2 供试污泥

污泥样品分别采自泰安和淄博污水处理厂的消化风干污泥。泰安污水处理厂的污泥为生活污水，淄博污水处理厂的污泥为工业污泥。污泥样品经过风干、磨细、过 2 mm 筛。

1.3 土柱淋洗试验

选用长 30 cm,直径为 46 cm 的 PVC 管,管的底部用细密的纱布封好,每管中装土 20 cm,上部 5 cm 的土与污泥混合均匀,管的上部盖一滤纸。在开始淋洗之前将柱子放在盛有蒸馏水的盘子中使其吸水达到饱和。污泥的施用量按 112.5 t · hm⁻² 计算。试验共设 12 个柱子(棕壤,褐土,棕壤 + 生活污水,棕壤 + 工业污泥,褐土 + 生活污水,褐土 + 工业污泥,每个处理一次重复),将土柱放于淋洗架上,用蒸馏水淋洗,淋洗速度 0.5 mL · min⁻¹。每次淋洗量 170 mL,约等于 2 个土壤空隙体积,每隔 5 d 淋洗一次。下面以具塞玻璃瓶接收淋洗液,测定淋洗液的 pH、电导(EC)、溶解性有机碳(DOC)、Zn、Cu、Pb、Cd 等离子。pH 和 EC 的测定分别用酸度计和电导率仪测定,DOC 的测定采用水合热重铬酸钾氧化—比色法,Zn、Cu、Pb、Cd 的测定用原子吸收法。

2 结果与讨论

2.1 污泥的特点及差异

在外观上,工业污泥呈白灰色粉末状,而生活污水呈黑色颗粒状。用连续提取法^[4]将金属分为 5 种形态:交换离子态(EXCH)、碳酸盐结合态(CARB)、铁锰氧化物结合态(FeMn - OX)、有机结合态(OM)和残渣态(RES D)。污泥中各形态重金属的含量见表 2,由

表 2 中可以看出在生活污水中 Cu 的含量远高于工业污泥中的含量,在两种污泥中有机结合态的 Cu 所占的比例最大,其次是残渣态,在生活污水中交换离子态和碳酸盐结合态的 Cu 明显高于工业污泥中的含量。两种污泥中 Zn、Cd 的含量相差不大,但生活污水中易交换态 Zn 和 Cd 分别为 36.064 mg · kg⁻¹ 和 1.264 mg · kg⁻¹。高于工业污泥中的含量。Pb 主要以残渣态存在于两种污泥中,生活污水中易交换态含量较高。

2.2 重金属离子的淋洗

Zn 在土壤中是较易移动的一种金属,它的形态及迁移受到土壤的 pH、有机质、质地等状况的影响。由图 1 可知,由于污泥含有高量的 Zn,施入棕壤后淋洗液中的 Zn 浓度明显提高,棕壤对 Zn 的吸附固定能力较小,在前两次淋洗中可溶性 Zn 已基本被淋失掉,淋洗液中 Zn 的浓度由 0.096 7 mg · L⁻¹ 下降到 0.012 8 mg · L⁻¹, 在后面的淋洗中空白和施入污泥的处理已无明显的差别,施工业污泥处理的 Zn 淋出量明显大于施生活污水的处理。而无论在棕壤上还是在褐土上施生活污水的处理其淋洗液中 Zn 的浓度都较低,甚至低于空白的浓度。分析其原因,可能由于施生活污水的处理淋洗液通过土柱的速度较慢,土柱由于淹水而处于还原状态,硫酸还原细菌将硫酸盐变成硫化氢,Zn²⁺ 与 S²⁻ 有很强的亲合力,形成溶度积很小的 ZnS。

从图 2 看出,在棕壤空白中 Cu 的淋出量要大于褐土空白中的淋出量。施入污泥后 Cu 的淋出量都有所增加。在棕壤上施工业污泥的处理第 1 次淋出量最大为 0.038 mg · L⁻¹,以后呈缓慢降低的趋势,而施生

表 2 污泥中各形态重金属的含量

Table 2 The concentrations of different forms trace metals in sludges								
项目	工业污泥 /mg · kg ⁻¹				生活污水 /mg · kg ⁻¹			
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd
EXCH	0.784	17.936	2.224	0.112	10.384	36.064	4.128	1.264
CARB	2.896	147.76	13.344	1.648	16.656	138.592	4.336	1.248
FeMn - OX	5.072	22.24	10.544	2.448	8.784	25.936	12.992	1.088
OM	111.584	35.178	5.632	0.352	271.48	37.466	8.03	0.55
RES D	43.313	44.075	38.938	1.088	50.752	40.513	68.064	0.913
总量	163.649	267.189	70.682	5.648	358.065	278.571	97.55	5.063

图 1 施用不同污泥棕壤和褐土淋洗液中 Zn 的浓度

Figure 1 Zn concentration in leachates of brunisolic soil and cinnamon soil receiving sludges

活污泥的处理则在第 2 次淋洗时达到最大值 $0.050 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在褐土中两个处理都是在第二次淋洗时达到最大值,分别为 0.038 和 $0.046 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因为生活污水含有 Cu 的总量及交换态离子量都比工业污泥高,所以 Cu 在施生活污水的处理淋出量大。污泥中 Cu 主要以有机结合态存在,所以 Cu 的淋洗与 DOC 的淋洗有显著的相关性。

和 Cu 的性质相似,污泥中的 Pb 除了残渣态占主要成分外,有机结合态也占较大的比例。在土壤的

图 3 施用不同污泥棕壤和褐土淋洗液中 Pb 的浓度

Figure 3 Pb concentration in leachates of brunisolic soil and cinnamon soil receiving sludges

通过对淋洗液的测定可知,由于土壤具有较大的缓冲性,施入污泥后,土壤淋洗液的 pH 与空白淋洗液无明显差别,一直稳定在 8.0 左右。由于污泥中含有大量的盐分离子,施入土壤后,淋洗液的电导有明显的增大。由于棕壤的淋溶性较强,在棕壤上经过两次淋洗(约 4 个土壤空隙体积),加污泥处理淋洗液的电导已接近于空白淋洗液,在褐土上这种变化要缓慢的多。

第 1 次淋洗时,空白土柱淋洗液的颜色较浅,淋洗液通过土柱的时间较短,而施入污泥的土柱的淋洗

图 2 施用不同污泥棕壤和褐土淋洗液中 Cu 的浓度

Figure 2 Cu concentrations in leachates from brunisolic soil and cinnamon soil receiving sludge

分级测定中交换离子态 Pb 未检出,而在淋洗液中最高浓度达到 $0.116 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.083 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,说明淋洗液中的 Pb 主要是由 DOC 的淋洗而带入的。污泥施入土壤后,淋洗液中 Pb 的浓度有所增加,由图 3 可以看出,在棕壤上施工业污泥的处理在第 2 次淋洗时 Pb 的浓度最大,而后逐渐降低,而施工业污泥的处理最大 Pb 浓度出现在第 4 次淋洗中,所以在棕壤上工业污泥中的 Pb 比生活污水中 Pb 更易淋失。在褐土上两种污泥淋洗的趋势基本一致。

Cd 在土壤中的背景值很小,在棕壤的淋洗液中有少量的检出,在褐土中则未检出。施入污泥后在棕壤和褐土中都有检出,在棕壤上淋出的速率相对较快,棕壤对 Cd 的持留率小于褐土。

2.3 淋洗液各因素之间的相关性

图 4 施用不同污泥棕壤和褐土淋洗液中 DOC 的浓度

Figure 4 DOC concentrations in leachates from brunisolic soil and cinnamon soil receiving sludge

液颜色呈黄褐色,且淋洗液通过土柱的时间较长,施入生活污水的处理更明显。这说明在污泥中含有高浓度的胶状有机物质,即溶解性有机碳(DOC)。由图 2 可以看出无论在棕壤还是褐土上,施入污泥后 DOC 的淋出量都明显的增加,且施生活污水的处理更显著,这是由于生活污水所含的有机质高于工业污泥。经过两次淋洗在棕壤上施工业污泥和生活污水处理的 DOC 淋出量分别从 $67.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $114.53 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降到 $5.625 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在以后的淋洗中 DOC 的淋出量都较小。而在褐土上,经两次淋洗后 DOC 淋出量分别从 $34.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $93.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降到 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $16.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在后面的淋洗中只有施生活污水的处理有少量的淋出,而在

空白和工业污泥的处理中淋出量接近 0。无论空白还是施污泥的处理,棕壤的 DOC 淋出量大于褐土,DOC 在棕壤上更易淋失。

淋洗液各项性质的变化都会对重金属的淋洗产生一定影响,有的具有明显的相关性,如表 3 所示。

由表 3 中可以看出,Zn 的淋洗与 pH 具有显著的相关性 ($r=0.98$),因为 pH 的变化会影响锌的存在形态,pH 在 7—8 之间时 Zn 的溶解度最小,而在 pH 为 4.5 时最大。电导的变化主要是由于 Na^+ 浓度的变化体现出来,其相关系数为 0.93。DOC 的含量虽然只占有机质总量的很小一部分,但它是重金属移动的重要载体。Cu、Pb 的各形态中,有机结合态占有较大的比例,所以 DOC 的淋洗显著的影响到 Cu 和 Pb 的淋洗,相关系数达 0.89 和 0.90。

3 结论

表 3 淋洗液各因素之间的相关系数
Table 3 Correlation coefficients between various parameters determined in the leachates

项目	pH	EC	DOC	Na	Pb	Cu
pH						
EC	0.10					
DOC	0.10	0.87*				
Na	0.40	0.93**	0.79			
Pb	0.24	0.80	0.90*	0.61		
Cu	0.25	0.82*	0.89*	0.77	0.87*	
Zn	0.98*	0.04	0.091	0.27	0.41	0.089

注: *, ** 分别表示在 $t_{0.05}$ 和 $t_{0.01}$ 水平上达到显著水平。

(1) 土壤中 DOC 的淋洗量很少,但由于污泥中含有大量的有机质,施用污泥后淋洗液中的 DOC 含量又明显的增加,其在土壤中淋失较快,前两次已淋失总量的 60% 以上。

(2) 各种金属在土壤中的淋洗特性不同,Zn 是移动性较强的一种金属,施入污泥后棕壤的淋洗液中 Zn 的浓度明显增大,经过两次淋洗后迅速下降到与空白相近,在褐土上 Zn 的淋洗量一直较小。Cu 和 Pb 的最大淋洗量都出现在第 2 次,污泥中 Cu 和 Pb 的易溶态含量较少,有机态的含量占较大的比例,所以 Cu 和 Pb 的淋洗与 DOC 的淋洗有明显的相关性 ($r=0.89$ 和 $r=0.90$)。Cd 在土壤和污泥中的含量都较少,在淋洗液中基本未检出。

(3) 将污泥农业土地利用的前提是不造成环境的污染,必须考虑到污泥本身的性质和施用的条件。对于施用地 pH 差别较大,盐分含量、DOC 含量、可溶态重金属含量较高的污泥可以在施用前进行预先淋洗和中和,以减小其负面影响。另外在选择施用地时,尽量选择 pH> 6.5、有机质含量较高、土壤质地较粘重的地块,这样可较大程度上减小金属的向下淋洗,减小对地下水的污染威胁。通过本试验结果可以看出褐土比棕壤更适合于污泥的土地利用。

参考文献:

[1] Bilski J J and Alva A K. Transport of heavy metals and cations in a fly ash amended soil[C]. In: Bull Envir Contam Toxicol. Springer – Verlag, New York. 1995, 502 – 509.

[2] Han Fengxiang and Amos Banin. Long – term transformations and re-distribution of potentially toxic heavy metals in arid – zone soils[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1997, 95: 399 – 423.

[3] 陈同斌, 陈志军. 土壤中溶解性有机质及其对污染物吸附和解吸行为的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 1998, 4(3): 201 – 210.

[4] Chengqing Xiao, Lena Q Ma and Terry Sarigumba. Effects of soil on trace metal leachability from papermill ashes and sludge[J]. *J Environ Qual*, 1999, 28: 321 – 333.