

污泥土地利用研究¹

II. 连续化学提取法研究施污土壤重金属的有效性和环境风险

乔显亮 骆永明

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要 本文采用连续化学提取法研究了施用污泥土壤中重金属的形态分配及有效性。铜和锌在 2 种土壤上施用污泥前、后的形态分配都有所差异,铜在河湖相水稻土上以可氧化态为主;红壤性水稻土可氧化态和可还原态含量都较高。锌在河湖相水稻土以可还原态为主,在红壤性水稻土以醋酸溶解态为主。两种土壤上,铜和锌的 3 种不同形态含量与污泥施用量之间都有很好的相关性。连续提取对于研究重金属的形态分配比单独提取更有价值。

关键词 污泥;重金属;连续化学提取;形态分配

随着我国污水处理率的提高,污泥的产生量迅速增加^[1]。土地处理污泥的方法因其具有能有效循环污泥的有机质和各种养分,符合农业可持续发展的要求而日益受到人们的青睐^[2,3]。但是污泥中的污染物(特别是各种重金属)是污泥土地利用的重要限制因素。污泥中的重金属作为一种外源污染物,其行为既不同于土壤中原有的重金属,又与以无机盐形式外加的重金属在化学行为和有效性上存在明显差异^[4]。研究施用污泥土壤中的重金属行为对于评价污泥土地利用的农业价值和长期环境影响有着重要的实践和理论意义。前人的研究业已表明,重金属的化学形态与其生物有效性和环境移动性有很好的相关性^[5,6]。化学提取法是研究重金属有效性的一种重要方法。研究各种形态重金属含量与植物吸收量的相关性,可以预测污泥和施用污泥土壤中重金属的生物有效性^[6]。通过研究重金属随污泥施用到土壤中的形态分布,迁移转化可以为污泥态重金属的环境风险评价及污染土壤的修复提供科学依据。据此,本文在单一化学提取研究的基础上,采用了 3 级连续化学浸提法较为深入的探讨施用污泥土壤中重金属在土壤主要组分间的赋存形态及其分配,以期进一步为污泥土地利用提供科学基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本研究的材料与方法与前文^[7]单一提取研究相同。培养土壤采自中国科学院南京土壤研究所江苏常熟生态试验站河湖相沉积物发育的水稻土和江西鹰潭生态试验站的 Q₄ 红壤

¹ 国家自然科学基金重点项目(49831070),国家重点基础研究发展规划项目(G1999011807)和中国科学院南京土壤研究所土壤与环境联合开放研究实验室项目资助。

性水稻土。污泥来自无锡污水处理厂。属厌氧消化二级处理的污泥。所用土壤和污泥基本理化性质和养分组成见及重金属总量见表 1 和表 2。

1.2 培养方法

本研究采用的培养方法也与前文同^[7]。将过 2mm 筛土壤与污泥混合,在 25℃ 和 70% 田间持水量条件下培养 50 天,取新鲜湿土分析重金属形态。

表 1 土壤和污泥养分含量 (mg/kg)

	pH	电导 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	O.M. (g/kg)	全量(%)			速效态 (mg/kg)		
				N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P	K
无锡污泥	6.4	0.79×10^4	333	21.7	47.9	14.2	2151	305	572
太湖水稻土	7.8	0.32×10^3	15.8	2.25	0.75	17.4	116	14.2	120
红壤性水稻土	4.9	0.18×10^3	6.75	0.59	0.57	10.2	162	6.6	80

每种土壤设 4 个处理,污泥施用量单位为, : 0 (对照,用 CK 表示), 20, 40, 60g 污泥每 kg 土 (烘干计), 4 次重复。

表 2 土壤和污泥重金属含量 (mg/kg)

	Cu	Zn
无锡污泥	404	2128
太湖水稻土	25.4	69.5
红壤性水稻土	30.5	151

1.3 连续化学浸提法

采用一种 3 级提取方法① 0.11 mol/L HOAc(HOAc 可溶态); ② pH 2.0 的 0.10 mol/L NH₂OH · HCl (可还原态); ③ 30 % H₂O₂ 氧化土壤有机质后用 pH 5.0 的 1 M NH₄OAc 提取 (可氧化态), 具体方法见文献^[8]。样品均用 Hitachi Z-8200 原子吸收分光光度计测定铜、锌含量。

1.4 数据处理

4 个重复取平均值, 并进行线性回归分析和新复极差法(SSR 法)统计分析。

2 重金属的变化

单独提取在研究重金属有效性方面有着明显的优点, 却无法明确重金属随污泥施到土壤后在各组分间的形态分配, 对重金属的长期生态效应很难作出较为准确的预测。关于污泥重金属的“定时炸弹”和“平台”这两个假说也难以作出恰当的解释, 连续提取在一定程度上弥补了这些不足。对本连续浸提法中所用的 3 种提取剂来说, 醋酸提取的主要是水溶态和交换态, 和部分碳酸盐结合较弱的金属; 盐酸羟铵是一种温和的提取剂, 能够有效的溶解土壤中的锰氧化物, 而对铁氧化物的进攻能力较差, 只能提取较易还原的那部分铁锰氧化物结合态; 双氧水氧化有机质和一些易氧化的硫化物, 使这部分金属释放出来, 释放出来可能被重新吸附, 需要用醋酸铵来交换解吸。

2.1 Cu

在不施污泥的对照处理中, 河湖相水稻土上铜在 3 种提取形态中以氧化态 (即有机结合态) 为主, 醋酸溶解态和可还原态含量较低, 而红壤性水稻土 3 种提取态的比例不如河湖相水稻土相差悬殊。两种土壤上 3 种提取形态的铜随着污泥施用量增加都有不同程度的增加, 其变化的趋势如图 1 和图 2 所示。不同形态的铜含量与污泥施用量之间有很好的相关性 (除太湖水稻土的 HOAc 可溶态以外), 从回归方程的斜率可以看出 3 种形态铜随污泥施用量增加的幅度, 其中也是以氧化态增加最明显。对于太湖水稻土, 可氧

化态铜在 3 种形态中是主要部分,可能是因为其有机质含量较高,而铜较易与有机质结合之故。红壤性水稻土中,除可氧化态外,可还原态铜随污泥施用量增加也明显增加,在 3 种形态中也占相当大的比例,可能是因为红壤的矿物组成以高岭石为主,并含较高的铁锰氧化物,而氧化物的表面基团对铜有配位吸附或络合作用之故。连续提取与单独提取虽然提取过程和所用试剂种类和浓度有所不同,但都能清楚的体现出重金属随污泥施用的化学变化,对于指示施污泥土中重金属的形态分配和有效性都有各自明显的优点。

2 种土壤的提取态含量 (y) 与污泥施用量 (x) 的线性回归分析如下:

江苏河湖相水稻土:

醋酸溶解态	$y=0.00569x+2.449$	$r=0.4992$
可还原态	$y=0.00670x+2.011$	$r=0.9697^{**}$
可氧化态	$y=0.0944x+10.24$	$r=0.9987^{**}$

江西鹰潭红壤性水稻土:

醋酸溶解态	$y=0.0387x+2.392$	$r=0.9583^{*}$
可还原态	$y=0.0940x+1.584$	$r=0.9992^{**}$
可氧化态	$y=0.1167x+4.576$	$r=0.9914^{**}$

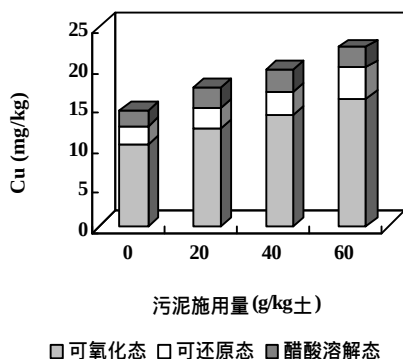


图 1 施污泥河湖相水稻土铜的形态分配

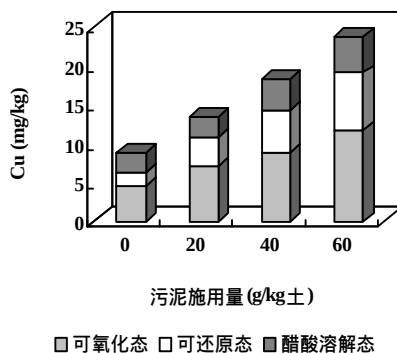


图 2 施污泥红壤性水稻土铜的形态分配

2.2 Zn

在不施污泥河湖相水稻土中, 锌的分配比例为: 可还原态>醋酸溶解态>可氧化态; 而红壤性水稻土其分配比例为: 醋酸溶解态>可还原态>可氧化态。这体现了 2 种土壤组成和性质的差异对锌形态分配的影响。两种土壤中 3 种提取态的锌含量都随污泥施用量的增加而升高, 两者有极显著的相关性 (见回归方程), 从回归斜率可以看出, 3 种形态在 2 种土壤中所增加的程度和比例有所不同, 河湖相水稻土中增加的主要是可还原态和醋酸溶解态; 而红壤性水稻土以醋酸溶解态增加最明显。河湖相水稻土的醋酸溶解态锌比红壤性水稻土中的低, 这可能与土壤酸性有关, 红壤的 pH4.9, 明显低于太湖水稻土的 (7.8), 两者的酸性差异造成了锌在 2 种土壤中的形态分布的不同, 这与单独提取在一定程度上相吻合^[7]。

江苏河湖相水稻土:

醋酸溶解态	$y=0.7873x-1.263$	$r=0.9978^{**}$
-------	-------------------	-----------------

可还原态 $y=0.7923x+13.54$ $r=0.9920^{**}$

可氧化态 $y=0.1007x+12.39$ $r=0.9579^{**}$

江西鹰潭红壤性水稻土：

醋酸溶解态 $y=0.9879x+0.8301$ $r=0.9984^{**}$

可还原态 $y=0.4855x-0.7085$ $r=0.9981^{**}$

可氧化态 $y=0.2029x+0.5152$ $r=0.9918^{**}$

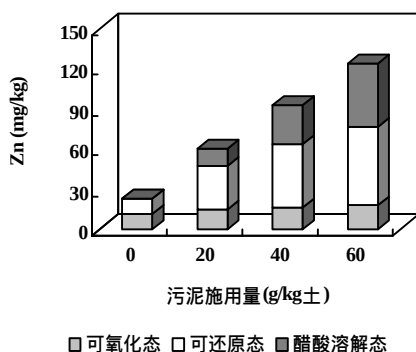


图 3 施污泥河湖相水稻土锌的形态分配

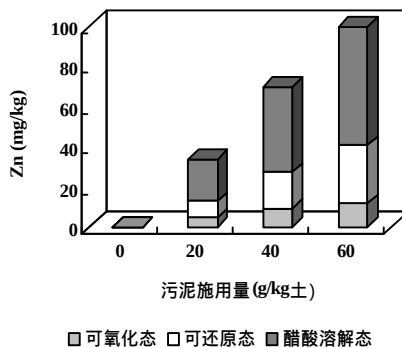


图 4 施污泥红壤性水稻土锌的形态分配

不少研究者从有机质分解与重金属释放角度来研究重金属的长期环境行为^[9,10,11]。本文作者认为,在污泥施到土壤前,因污泥中大约 30~80%的干物质是有机质^[12],相对来说有机质对重金属的活性应该有着重要影响。当污泥施进土壤,污泥有机质不可避免会分解,重金属会从原污泥体系中释放到土壤体系,土壤的组成中有机质只有百分之几,甚至百分之零点几^[13],其它绝大部分是各种矿物和铁锰氧化物,重金属与有机质结合的可能性从理论上说没有施用前大,土壤的各种性质如 pH、CEC、土壤质地和土壤组成等也会对重金属的形态分布和有效性产生重要影响,而且金属本身化学性质也存在差异,如本研究中铜和锌在施污泥和不施污泥土壤其形态分配都不同,铜主要与有机质结合,而锌对土壤酸度较为敏感。研究施用污泥土壤中重金属的形态分配可以清楚污泥中重金属进入土壤后的去向,从而指示其生物有效性和长期环境效应。

3 结论

从本文研究可以看出：

1. 2 种土壤在未施用污泥前和施用污泥后铜和锌的形态分配都有所差异,铜在河湖相水稻土上以可氧化态为主;红壤性水稻土可氧化态和可还原态含量都较高。锌在河湖相水稻土以可还原态为主,在红壤性水稻土以醋酸溶解态为主。
2. 2 种土壤上,铜和锌的 3 种不同形态含量与污泥施用量之间都有很好的相关性。

参 考 文 献

- 1 周立祥等. 城市污泥土地利用研究. 生态学报, 1999, 19(2): 185~193
- 2 S. J. Kim et al. Journal of Environmental Quality, 1988, 17: 568-573

(下转 217 页)

参 考 文 献

- 1 W. R. Berti and L. W. Jacobs. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25: 1025-1032
- 2 张天红, 薛澄泽. 西安市污水污泥林地施用效果的研究. *西北农业大学学报*, 1994, 22(2): 67~71
- 3 徐颖. 污泥用作农肥处置及其环境影响. *农村生态环境*, 1993, (3): 32~39
- 4 鲁艳兵. 施用污泥的土壤重金属元素有效性的影响因素. *热带亚热带土壤科学*, 1998, 7(1): 68~71
- 5 李国学, 黄焕忠, 黄铭洪. 施用污泥堆肥对土壤和青菜重金属积累特性的影响. *中国农业大学学报*, 1998, 3(1): 113~118
- 6 周立祥, 戈乃玢. 苏州市生活污泥成分性质及其对蔬菜和菜地土壤的影响. *南京农业大学学报*, 1994, 17(2): 54~59
- 7 张增强, 薛澄泽. 几种草本植物对污泥堆肥的生长响应. *西北农业大学学报*, 1996, 24(1): 65~69
- 8 林春野, 董克虞, 李萍. 污泥农用对土壤及作物的影响. *农业环境保护*, 1994, 13(1): 23~25, 33
- 9 肖玲, 李岗, 郝卫平. 埧土施污泥对小麦生长的影响研究. *西北农业大学学报*, 1994, 22(1): 89~92
- 10 欧阳喜辉, 崔晶, 佟庆. 长期施用污泥对农业土壤和农作物影响的研究. *农业环境保护*, 1994, 13(6): 271~274
- 11 S. J. Kim, A.C. Chang, A. L. Page and J. E. Warneke E. *Journal of Environment Quality*, 1998, 17(4): 568~573
- 12 乔显亮, 骆永明. 污泥土地利用研究 II. 连续化学提取法研究施污泥土壤重金属的有效性和环境风险. *土壤*, 2001, 33(4): 210~213
- 13 乔显亮, 骆永明. 我国部分城市污泥化学组成及其农用标准初探. *土壤*, 2001, 33(4): 205~209
- 14 钟熹光, 林毅, 张纯茹等. 城市污泥直接施用对农田的生态效应研究初报. *热带亚热带土壤科学*, 1992, 1(2): 91~98
- 15 周立祥, 胡蔼堂, 戈乃玢等. 城市污泥土地利用研究. *生态学报*, 1999, 19(2): 185~193
- 16 陈怀满等. *土壤 - 植物系统中的重金属污染*. 科学出版社, 1996, 300~307

(上接 213 页)

- 3 W. R. Berti and L. W. Jacobs. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25: 1025-1032 (下转 20 页)
- 4 D. A. Cataldo, R. E. Wildung and T. R. Garland. *Journal of Environmental Quality*, 1987, 16(4): 289~295
- 5 陈怀满等. *土壤 - 植物系统中的重金属污染*. 科学出版社, 1996, 10~11
- 6 M. G. Hickey and J. A. Kittrick. *Journal of Environmental Quality*. 1984, 13: 372~376
- 7 乔显亮, 骆永明, 吴胜春. 污泥的土地利用研究 I. 施污泥土壤中重金属的化学浸提性研究. *土壤* 2000, 32(2): 86~90
- 8 Y. M. Luo and Peter Christie. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*. 1998, 72(1): 59~75
- 9 A. C. Chang, Hae-nam Hyun and A. L. Page. *Journal of Environmental Quality*. 1997, 26: 11~19
- 10 Hae-nam Hyun, A. C. Chang, D. R. Parker and A. L. Page. *Journal of Environmental Quality*. 1998, 27: 329~334
- 11 Fangjie Zhao. Forum on biosolids management & utilization. September 8, 2000. Lam Woo international Conference Centre, Hong Kong : 165~174
- 12 乔显亮, 骆永明. 我国部分城市污泥化学组成及其农用标准初探. *土壤*, 2001, 33(4): 205~209
- 13 南京农业大学. *土壤农化分析*. 农业出版社, 1992, 31