

污泥-铜尾矿体系下 pH、盐分和重金属 对大麦根伸长的生态毒性效应^①

李 敏^{1,2,3}, 骆永明^{1,2,3*}, 宋 静^{1,2}, 张殿顺^{1,4}

(1 中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心, 南京 210008; 2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 3 中国科学院研究生院, 北京 100049; 4 河北农业大学, 河北保定 071001)

摘 要: 以无锡芦村污水处理厂的污泥为例, 室内分析了污泥对铜陵、德兴铜尾矿的酸碱缓冲能力和田间持水能力的改善, 并通过生态毒理试验初步评估了施用该种污泥复垦铜尾矿的可行性。试验表明, 在污泥施用量为 0、10、30、50、100、130、170、200 g/kg 时, 铜陵尾矿上大麦根伸长随着污泥施用量的增加而受抑制, 根长和盐分呈显著负相关关系。污泥与德兴酸性尾矿混合时, 大麦根伸长呈先增后减的趋势, 在污泥加入量为 0~100 g/kg 时, 根长随 pH 的升高和有效 Cu 的减少而增长, 而在污泥加入量为 100~200 g/kg 时, 根长随盐分增加而受抑制; CaCl₂ 提取的 Cu 随有机质增加而明显减少, CaCl₂ 提取的 Zn 对 pH 变化比较敏感。

关键词: 铜尾矿砂; 重金属; 污泥; 根伸长; 毒性

中图分类号: X131.3

由于矿山开采与冶炼, 我国金属矿山的尾矿已达 40 多亿 t, 并以每年约 200 万 t 的速度在增长^[1]。近年来, 一些学者在矿山废弃地利用方面已经开展了一系列的研究和探讨, 尤其是尾矿基质改良和植被恢复方面^[2-6]。污水污泥、生活垃圾及动物粪便等也被广泛应用于矿业废弃地植被重建时的基质改良。它们富含养分、有机质, 可改善尾矿的物理结构, 提高尾矿的持水保肥能力。污水污泥本身是固体废弃物, 这种以废治废的做法具有很好的综合效益^[7]。对于矿业废弃地等严重扰动而需要复垦的土地, 污水污泥不易造成食物链的污染, 从食品安全角度考虑更具有可行性^[8]。

利用高等植物的生长状况监测土壤污染程度, 是从生态学角度衡量土壤健康状况, 评价土壤质量的重要方法之一^[9]。种子萌芽之后, 根始终暴露在介质土壤中, 根的伸长能敏感反应根际土壤的急性毒性。该方法的应用范围已扩展到对废物倾倒点、土壤污染现场以及土壤生物修复过程的生态毒理评价。影响植物根生长的因素很多, 关于土壤类型、土壤理化性质 (如有机质、pH、CEC 和土壤黏粒组

成) 与污染物的毒性响应关系已受到研究者的关注^[10]。

污泥本身的成分复杂, 包括对植物生长有害的盐分、铵、重金属、小分子量有机酸等^[11]。在重金属尾矿上施用污泥提供养分供植被恢复, 也必须先确定污泥的化学性质和生态毒性。本研究目的是通过快速简便的植物毒性测试来评价和筛选污泥, 为污泥复垦尾矿地的可行性提供评估依据。本文以安徽铜陵、江西德兴铜尾矿及无锡污水污泥为例, 研究了污泥对尾矿砂理化性质的改良效果, 通过大麦根伸长实验观测了尾矿砂-污泥-大麦根长的毒性响应关系, 分析了 pH, EC, 有效态 Cu、Zn 对毒性的影响。

1 材料与方法

1.1 供试材料

尾矿砂分别采自安徽铜陵狮子山杨山冲尾矿坝 (T) 和江西德兴 1 号尾矿库 (D)。污泥采自无锡市芦村污水处理厂 (B)。大麦品种为大中 88-91。供试尾砂及污泥的理化性质见表 1。

^①基金项目: 中-荷战略科学联盟项目 (2004CB720403)、国家自然科学基金重点项目 (40432005)、国家重点基础研究发展规划项目 (2002CB410810/9) 和中国科学院知识创新项目 (CXTD-Z2005-4) 共同资助。

* 通讯作者 (ymluo@issas.ac.cn)

作者简介: 李敏 (1982—), 女, 江苏南京人, 硕士研究生, 主要从事重金属植物修复和风险评估方面的研究。E-mail: minli@issas.ac.cn

表 1 供试尾砂及污泥的基本理化性质

Table 1 The basic physical and chemical properties of the mine tailings and biosolids

	pH	EC (mS/cm)	OM (g/kg)	总 N (g/kg)	总 P (g/kg)	总 K (g/kg)	总 Cu (mg/kg)	总 Zn (mg/kg)	总 Pb (mg/kg)	总 Cd (mg/kg)
铜陵尾矿	7.0	0.57	0.23	0.00	0.97	1.94	1216	443	2.7	1.0
德兴尾矿	4.0	0.20	0.13	0.01	0.77	29.15	578	27	3.9	ND*
无锡污泥	5.9	8.64	332.6	2.45	86.48	5.18	347	1824	98	1.7

*ND表示未检出(低于检测限)。

1.2 试验设计

1.2.1 预备试验 设计 3 组处理, 每处理 3 次重复: ①铜陵尾矿 T、TB50、TB100、TB200 (污泥添加量分别为 0, 50, 100, 200 g/kg); ②德兴尾矿 D、DB50、DB100、DB200; ③德兴尾矿 D、DB50、DB100、DB200 分别加入 0、1.0、2.0、3.0、4.0 g/kg 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。对①、②组处理, 测定田间最大持水量, 观察污泥对尾砂的持水能力的改善效果。由于德兴尾矿砂是酸性尾砂, 故设计第③组处理, 准确测量 pH, 预期找到合适的熟石灰添加量, 使 pH 在 6~7。对①、②组处理, 进行大麦根伸长试验^[12]。实验步骤: 称取 120 g 风干尾砂和污泥的混合物于塑料培养管中, 用去离子水调节土壤含水量至最大持水量的 60%, 封口膜封口, 室温下平衡 24 h。同时将预先萌芽的大麦种子挑出已露出胚根 1~2 mm 的相同饱满的种子, 均匀播种于培养管中, 每管 5 粒。放置种子时, 用医用镊子保持种子胚根末端垂直向下, 将其置于恒温 (25℃) 光照室中培养 96 h, 后将大麦整体取出与土壤分离, 量取根长。

1.2.2 正式试验 根据预备试验结果, 考虑到预备试验的 4 个污泥水平提供的数据不足, 污泥的处理浓度增加至 8 个: 0、10、30、50、100、130、170、200 g/kg。设计 3 组处理: ①铜陵尾矿 T、TB10、TB30、TB50、TB100、TB130、TB170、TB200; ②德兴尾矿 D、DB10、DB30、DB50、DB100、DB130、DB170、DB200; ③德兴尾矿 D、DB10、DB30、DB50、DB100、DB130、DB170、DB200 分别加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理, D~DB50 加 2.0 g/kg, DB100~DB200 加 1.0 g/kg (根据预备试验结果)。在与预备试验相同的温度和水分条件下, 进行根伸长试验。结束时, 测定各处理浓度土壤的根伸长长度平均值及标准偏差。同时测定供试土壤的 pH, EC, CaCl_2 提取的 Cu、Zn、Pb、Cd 含量。

1.3 分析方法

pH 用 1: 2.5 土水比, pH 计测定, EC 用 1: 5 土水比, 电导仪测定。尾砂样和污泥室内风干后过 2 mm 尼龙筛, 玛瑙研钵磨细后过 100 目, 用王水-高氯酸法消煮, Varian220FS 火焰原子吸收分光光度计测 Cu、Zn、Pb、Cd 全量。污泥有机质含量的分析方法为重铬酸钾-硫酸氧化-外加热法。由于铜尾矿中含有大量金属硫化物, 不能用重铬酸钾法直接测定, 而改用高温灼烧法。全 N、全 P、全 K 采用常规方法^[13]。 CaCl_2 提取的 Cu、Zn、Pb、Cd, 在 25℃ 下用 0.01 mol/L CaCl_2 (土: 液 = 1: 2) 对土样震荡浸提 48 h, 经离心、过滤后测定浸提液中各金属含量。

数据处理使用 SPSS10.0 统计分析软件进行 Pearson 相关分析 ($P < 0.05$ 显著相关, $P < 0.01$ 极显著相关)。

2 结果与讨论

2.1 污泥对尾矿砂的改良效果

无熟石灰时, D、DB50、DB100、DB200 的 pH 分别为 4.2、4.9、5.3、5.6, 随着污泥用量的添加, 德兴尾砂的酸性逐渐缓解。德兴尾砂为酸性, 严重影响植物发芽。为了观测 pH 调节后尾砂-污泥对植物的毒性, 预备试验中, 设计了 0、1.0、2.0、3.0、4.0 g/kg 的熟石灰分别添加到 D、DB50、DB100、DB200, 预期找到合适的熟石灰添加浓度。随着熟石灰的增加, 尾砂和污泥混合物的 pH 逐渐升高, pH 变化的范围: $\text{DB200} < \text{DB100} < \text{DB50} < \text{D}$ (图 1), 污泥含量越多, 尾砂的酸碱缓冲能力越强。植物生存的适宜酸碱条件 pH 约 6~7, 2.0 g/kg 熟石灰能将 D~DB50 的 pH 调节为 6~7, 1.0 g/kg 熟石灰能将 DB100~DB200 的 pH 调节为 6~7。

污泥含有丰富的有机质, 不仅可以长期提供植物生长所需的营养, 还可以增加砂性土的持水保肥能力。增施有机物质可增加土壤孔隙度、孔隙间隙、

吸水能力而使得土壤有效水含量增加^[14]。表 2 显示, 200 g/kg 的污泥加入之后, 铜陵和德兴尾矿砂的田间持水量分别提高了 36.8% 和 25.9%。污泥产品改善土壤物理性质, 提高土壤保水能力及土壤团粒结构稳定性, 是一种良好的土壤结构改良剂^[14]。

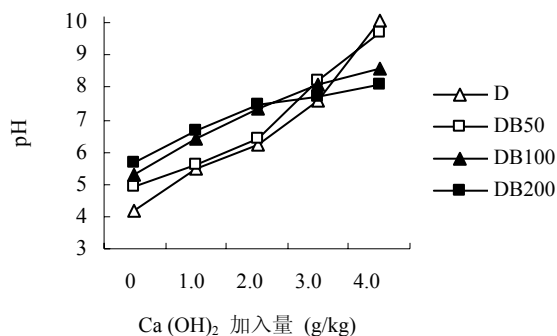


图1 在不同熟石灰加入量下污泥对德兴尾矿砂的 pH 调节作用

Fig. 1 The pH changes in biosolids amended mine tailings from Dexing under different addition rates of $\text{Ca}(\text{OH})_2$

表 2 不同加入量的污泥对尾矿砂的田间持水量影响

Table 2 The effect of biosolids on the water holding capacity of two mine tailings

处理号	含水量 (g/kg)	田间持水量 (g/kg)
T	13.1	281.4
TB50	16.6	285.8
TB100	21.1	321.5
TB200	42.4	385.0
D	8.3	332.4
DB50	14.7	354.8
DB100	18.3	366.1
DB200	29.1	418.4

2.2 根伸长试验结果

铜陵尾矿砂是中性的, 而德兴尾矿砂是酸性的, 虽然前者的重金属 Cu、Zn 总量大于后者 (表 1), 但酸性的德兴尾矿砂具有更多的植物可吸收的有效 Cu、Zn (表 3)。实验发现 (图 2、3), 当污泥添加量为 0 时, 纯铜陵尾矿砂上大麦根伸长不受抑制, 而在纯德兴尾矿砂上大麦发芽后根伸长停滞。可见酸性和有毒金属是德兴尾矿砂限制植物定居的主要因素。

随着污泥用量的增加, 铜陵尾矿砂大麦根伸长逐渐被抑制, 根伸长与污泥施用量之间的相关性可用回归方程 $y = -0.4441x + 88.104$ 表示 (图 2), 相关

系数 $r = 0.9832$ 。而德兴尾矿砂大麦根伸长与污泥施用量之间可用回归方程 $y = -0.0019x^2 + 0.4409x - 2.2153$ 表示 (图 3), 相关系数为 $r = 0.9166$ 。

表 3 不同浓度的污泥处理对尾矿 pH、EC 和有效 Cu、Zn 的影响

Table 3 The effects of biosolids on the pH, EC and phytoavailable Cu, Zn in mine tailings from Tongling and Dexing

处理号	pH	EC (mS/cm)	有效 Cu (mg/kg)	有效 Zn (mg/kg)
T	6.93	0.57	0.00	0.05
TB10	7.02	0.88	0.01	0.10
TB30	7.07	1.26	0.13	0.23
TB50	6.93	1.78	0.21	0.39
TB100	7.00	2.56	0.42	0.93
TB130	6.91	2.70	0.48	1.47
TB170	6.80	3.27	0.73	1.85
TB200	6.76	3.40	0.93	2.64
D	3.69	0.20	42.65	0.77
DB10	3.79	0.62	20.11	5.23
DB30	4.02	0.99	5.97	13.18
DB50	4.30	1.54	1.95	16.18
DB100	4.70	2.72	0.23	10.26
DB130	4.81	2.93	0.21	7.62
DB170	4.95	3.28	0.16	3.10
DB200	5.27	3.63	0.11	0.98

注: 实验检测了 Pb、Cd, 但 Pb、Cd 低于检测限。

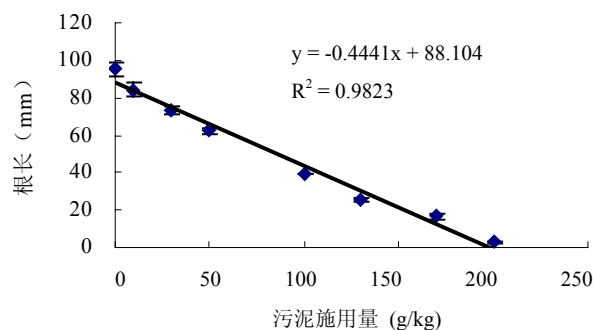


图 2 大麦根伸长对铜陵尾矿-污泥的毒性响应

Fig. 2 The effects of biosolids addition on root length of barley in Tongling tailing

在用 pH、EC、有效 Cu、Zn 与根伸长作相关性分析时, 铜陵尾矿砂的 EC、有效 Cu、Zn 与大麦根长度达到了极显著负相关 (相关系数分别为 -0.993、-0.976、-0.962)。说明对铜陵尾矿砂而言, 污泥带来的盐分、重金属均是抑制大麦伸长的因素。而对于德兴尾矿砂, 根长与 EC 和有效 Cu 的相关性系数分

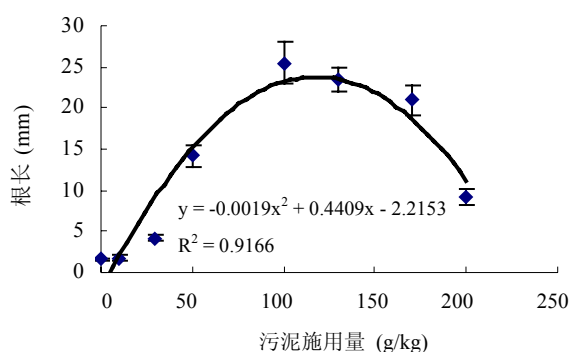


图3 大麦根伸长对德兴尾砂-污泥的毒性响应

Fig. 3 The effects of biosolids addition on root length of barley in Dexing tailings

别为 0.668 和 -0.674 ($P < 0.05$)。因此用单一因素起作用不能解释德兴尾砂的大麦根伸长情况。德兴尾矿的大麦根伸长受抑制是由 pH、盐分、重金属多重因素控制的。

从表 3 可知,随着污泥的增加,德兴尾矿的 pH 从 3.69 增加到 5.27,可见污泥对酸性尾砂有酸碱中和作用。因此在污泥添加量为 10 ~ 100 g/kg 时,德兴尾砂上的大麦根伸长是逐渐增加的。而在污泥用量 > 100 g/kg 以后,虽然 pH 还进一步升高,但含高盐分的污泥的混入使得 EC 急速增加,并在污泥用量 100 g/kg 时超过了 2 mS/cm。通常 EC 低于 2 mS/cm 时,盐效应可以忽略,而 EC 在 2 ~ 4 mS/cm 时,大多数高等植物的生长和产量将受盐分毒害^[15]。因此德兴尾砂的污泥添加量为 100 ~ 200 g/kg 时大麦的根伸长受到抑制的主导因素是较高的盐分。

德兴尾砂中大麦根伸长不仅受盐分因素影响,也与有效 Cu 密切相关。在污泥加入量为 0 ~ 100 g/kg,有效 Cu 随着污泥有机质的加入迅速降低。而在污泥用量超过 100 g/kg 以后,pH 升高,有效 Cu、Zn 均降低,这些均是毒性降低的标志,但盐度不断升高,成为抑制根生长的主要因素。

值得一提的是德兴尾砂在低 pH 条件下, CaCl_2 提取的有效 Zn 含量随着污泥的加入量增加呈增加趋势,但污泥添加量超过 100 g/kg 以后,虽然 Zn 的总量在不断增加,可是由于 pH 的升高, CaCl_2 提取的有效 Zn 含量却成递减趋势。高 pH 会降低溶解态 Zn 的含量,说明 Zn 对土壤酸碱度十分敏感。

低 pH,高盐分,以及高浓度的溶解态 Cu、Zn 都是抑制根伸长的毒性因素。为了简化问题,将德

兴尾砂-污泥经 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节后,使 pH 均在 6 ~ 7 植物适宜生存的酸碱条件下。实验发现,随着污泥的施用量增加,德兴尾砂的大麦根长度也呈现类似铜陵尾砂有规律的抑制效应(图 4),根伸长与污泥施用量之间的相关性可用回归方程 $y = -0.4156x + 83.145$ 表示,相关系数 $r = 0.9441$ 。在 EC、有效 Cu、Zn 对根伸长的相关性分析中,各项均为极显著相关,分别为 -0.992、-0.927、-0.902。经过熟石灰调节 pH 后,溶解态 Cu、Zn 的量很少,基本对植物生长不构成毒害(表 4)。因此,当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节尾砂-污泥混合物 pH 至一个水平后,起抑制作用的因素只有高盐分了。

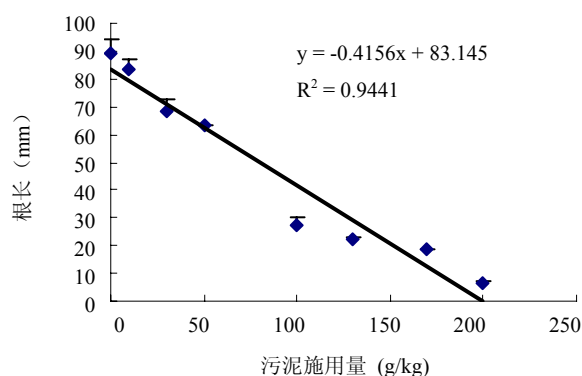


图4 熟石灰调节后大麦根伸长对德兴尾矿-污泥的毒性响应

Fig. 4 The effects of biosolids addition on root length of barley in Dexing tailings after pH adjustment by $\text{Ca}(\text{OH})_2$

表4 不同浓度的污泥加入对德兴尾砂-污泥pH、EC 和有效 Cu、Zn 的影响 (加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节 pH = 6 ~ 7)

Table 4 The effects of biosolids on the pH, EC and phytoavailable Cu, Zn of Dexing mine tailings

	pH	EC (mS/cm)	有效 Cu (mg/kg)	有效 Zn (mg/kg)
D	6.2	0.448	0.00	0.00
DB10	6.34	0.765	0.00	0.00
DB30	6.59	1.143	0.00	0.00
DB50	6.83	1.666	0.00	0.00
DB100	6.97	2.500	0.06	0.04
DB130	7.09	2.870	0.08	0.05
DB170	7.32	3.090	0.12	0.09
DB200	7.54	3.430	0.14	0.12

3 结语

本文仅以无锡污泥, 铜陵、德兴两种铜尾矿砂为例, 说明了污泥施用于铜尾矿砂之前必须开展的调查研究。为了获得较好的植被覆盖, 针对不同类型的铜尾矿砂, 应当筛选相应合适的污泥和恰当的施用量, 找到恢复土地肥力和减少植物毒害的平衡点。无锡污泥对中性铜陵尾矿植被恢复来说, 主要是限制污泥带来的大量盐分胁迫。对酸性德兴尾矿砂的改良不仅有污泥盐分的问题, 还需要通过施石灰进行 pH 调节和金属钝化从而克服植物无法生长的局面。

综上所述, 污泥用于尾矿植被恢复, 能够改良尾矿不良的物理结构, 提高尾矿持水保肥的能力。在酸性尾矿上施用碱性污泥还将起到酸碱调节的附加作用。对于挑选污水污泥这种来源复杂的物质, 是在需要植被恢复的土地上利用之前, 必须全面监测污泥和施用土壤的物理化学性质, 同时有必要结合生物毒性试验鉴别污泥限制植物生长的原因, 如高盐分、重金属毒害等。生物毒性试验不仅能快速可靠地反映植物对污染物的剂量-效应关系, 还能为污泥的施用量提供初步的参考依据。

参考文献:

- [1] 蔡嗣经, 杨鹏. 金属矿山尾矿问题和综合利用与治理. 中国工程科学, 2000, 2 (4): 89-92
- [2] 黄铭洪, 骆永明. 矿区土地修复与生态修复. 土壤学报, 2003, 40 (2): 161-169
- [3] Ye ZH, Wong JWC, Wong MH. Lime and pig manure as ameliorants for revegetating lead/ zinc mine tailings : A greenhouse study. Biores. Tech., 1999, 69: 35-43
- [4] 郝秀珍, 周东美. 金属尾矿砂的改良和植被重建研究进展. 土壤, 2005, 37 (1): 13-19
- [5] 张志权, 蓝崇钰. 铅锌矿尾矿场植被重建的生态学研究. 1. 尾矿对种子萌发的影响. 应用生态学报, 1994, 5 (1): 52-56
- [6] Wong MH. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. Chemosphere, 2003, 50: 775-780
- [7] 蓝崇钰, 束文圣. 矿业废弃地植被恢复中的基质改良. 生态学杂志, 1996, 15 (2): 55-59
- [8] 莫测辉, 蔡全英, 王江海, 吴启堂. 城市污泥在矿山废弃地复垦地应用探讨. 生态学杂志, 2001, 20 (2): 44-47
- [9] Greene JC, Bartels CL, Warren-Hicks WJ. Protocols for short-term toxicity screening of hazardous waste sites. EPA 600/3-88/029 US Environmental Protection Agency, 1998
- [10] Gong P, Wilke BM, Strozzi E, Fleischmann S. Evaluation and refinement of continuous seed germination and early seedling growth test for the use in the ecotoxicological assessment of soils. Chemosphere, 2001, 44: 491-500
- [11] Chaney RL. Potential effects of waste constituents on the food chain// Parr J F. Land Treatment of Hazardous Wastes. New Jersey: NoyesData, 1983: 50-76
- [12] International Organization for Standardization. Soil quality—Determination of the effects of pollutants on soil flora—Part1: Method for the measurement of inhibition of root growth. Geneva, Switzerland, 1993
- [13] 中国科学院南京土壤研究所编. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978
- [14] 李慧君, 殷宪强. 污泥及污泥堆肥对改善土壤物理性质的探讨. 陕西农业科学, 2004 (1): 29-31
- [15] 王遵亲, 祝寿泉, 俞仁培. 中国盐渍土. 北京: 科学出版社, 1993

Ecotoxicological Effects of pH, Salinity and Heavy Metals on the Barley Root Elongation in Mixture of Copper Mine Tailings and Biosolids

LI Min^{1,2,3}, LUO Yong-ming^{1,2,3}, SONG Jing^{1,2}, ZHANG Dian-Shun^{1,4}

(1 Soil and Environmental Bioremediation Research Centre, (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;

2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;

3 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

4 Hebei Agricultural University, Baoding, Hebei 071001, China)

Abstract: Using root elongation experiment of barley, the suitability of sewage sludge (biosolids) collected from Wuxi Wastewater Treatment Plant for revegetation of copper mine tailings was studied. The results showed that when the biosolids applied at 0 ~ 200 g/kg, the application of biosolids increased the acidity buffering and water holding capacity of the tailings. In the mixture of Tongling tailings and biosolids, the main factor that inhibited barley root elongation was salinity which increased as biosolids increased. In the mixture of Dexing tailings and biosolids, the pH and salinity were significantly correlated with biosolids application rates. The CaCl₂-extracted Cu decreased as the organic matter increased. The CaCl₂-extracted Zn was sensitive to pH change. When biosolids was applied at 0 ~ 100 g/kg, the root length increased with increasing of pH values and decreasing of Cu concentration. And when biosolids was at 10 ~ 200 g/kg, the root length was inhibited due to the high salinity.

Key words: Copper mine tailings, Heavy metals, Biosolids, Root elongation, Ecotoxicological effects