

施用污泥对土壤中重金属含量的影响

王喜艳, 聂振江

(黑龙江农垦林业职业技术学院, 黑龙江庆安 152443)

摘要:随着城市污水处理厂数量的迅速增加,污泥的处置及其环境影响受到越来越多的关注。污泥土地利用因具有处理费用低廉及高效性的特点,已成为重要的污泥处理方式。然而污泥中的重金属元素是限制其大规模农田利用的重要因素。施污土壤中重金属的形态研究可以用来评价土壤中重金属的生物有效性以及它们在土壤中的移动性。用修正 BCR 三步连续提取法进行分步提取研究了施污后的水稻田土壤中 Cu、Pb、Cd、Zn 的形态分布状况。与对照相比,在直接施用污泥的水稻田土壤中 Cu、Pb、Cd、Zn 的含量显著增加。但即使是在施污 60 t/hm² 的土壤中,Cu、Pb、Zn 的含量亦远低于中国土壤环境质量标准。在施污的水稻田土壤中 4 种重金属元素的形态分布规律为:残渣态>可氧化态>可还原态>可交换态和弱酸溶解态。这些重金属元素在水稻田土壤中相对稳定性顺序为 Zn>Cu>Cd=Pb。

关键词:污水污泥;土壤;Cu、Pb、Cd、Zn;形态分布

中图分类号:X833 **文献标识码:**A

The Effect of the Application of Sludge on Content of Heavy Metal in the Soil

Wang Xiyan, Nie Zhenjiang

(Vocational and Technical Institute of Agriculture and Forestry of Heilongjiang, Qingan 152443)

Abstract: With the rapid increase of sewage treatment plants, the disposal and the environmental impact of sewage sludge have been paid more and more attention. Land application of sewage sludge has become an important way for sludge disposal due to its lower cost and higher efficiency. But heavy metals contained in sludge are important confined factor to sludge application on agricultural land on a large scale. The investigation of speciation of metals both in sludge-amended soil and in sludge itself may help to assess the bioavailable metal fractions and the possibility of mobilization of these metals in soil. The modified three-step sequential extraction procedure proposed by the BCR was used to predict Cu, Pb, Cd, Zn fractional distribution in rice soil amended with composted sludge. There is significant increasing on Cu, Pb, Cd, Zn contents in rice soil amended with sludge application as compared with that in the reference soil. The total contents of Cu, Pb, Zn were much lower even in soil applied with sludge at doses of 60 t/hm² than national soil environmental standards. The fractional orders of four heavy metal elements in rice soil amended with sludge was followed: residual>oxidizable>reducible>exchangeable and weak acid soluble. The stable orders of these metals in rice soils was followed: Zn>Cu>Cd=Pb.

Key words: sewage sludge, soil, Cu, Pb, Cd, Zn, fractional distribution

随着中国社会经济的快速发展和城市化进程的加快,城市污水处理厂如雨后春笋般在全国各城市建成并投入运行。这对中国水污染的治理起到了积极的作用,但一个潜在问题随之产生,即污泥的处理与处置问

题。目前,中国每年排放湿污泥 2600 万 m³,折合干污泥 415 万 t/a^[1]。预计到 2010 年中国城市污水处理厂的数量将增加到 2000 座,排放干污泥达到 1000 万 t 以上^[2],城市污水处理量的提高已导致污泥产量的连年剧

基金项目:黑龙江省教育厅高职高专院校科研项目“污泥中重金属化学形态分析研究”(11525068)

第一作者简介:王喜艳,女,1976 年出生,吉林省扶余市人,讲师,研究生,理学硕士,主要从事土壤肥力和重金属污染方面的研究。通信地址:152443 黑龙江省庆安县柳河林职院, Tel: 0455-4456127, E-mail: wxyruby@163.com。

收稿日期:2008-09-10, **修回日期:**2008-09-26。

增。将产量巨大、成分复杂的污泥无害化、资源化,是目前世界环境领域瞩目的研究课题之一^[3-5]。污泥是一种十分有效的生物资源,它含有丰富的有益于植物生长的养分和大量的有机物质,它所含的全氮、磷、钾等和厩肥大致相似。污泥中的有机物质对于土壤结构、土壤的水力学性质、土壤的化学性质,以及土壤的生物学性质均有良好的影响;污泥可以促成团粒形成,使土壤孔隙增大,利于通气、改进蓄水能力,改良土壤的适耕性,还可增加土壤微生物的活性;因此,污泥农业利用的前景十分广阔。但同时,它还含有重金属、病原菌、寄生虫(卵)和有毒有机物,如处理不当,则会产生严重的二次污染^[6]。其中重金属元素可以对人体健康或植物生长构成潜在威胁,因而是限制污泥大规模土地利用的重要因素^[7]。随着研究的深入,人们逐渐认识到污泥中重金属对环境危害的大小不仅与总量有关,更大程度上取决于其有效态含量^[8]。重金属生物有效性很大程度上由其在土壤中的形态分布所决定,相同总量的重金属,由于各形态的含量不同,便会产生不同的生物效应与环境效应^[9,10]。施污土壤中重金属形态分布可以用来评价土

壤中重金属生物有效性以及它们在土壤中的移动性。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验材料为哈尔滨文昌污水处理厂二期污泥。试验于2007年3月至2007年12月在东北农业大学实验农场水稻田进行。种植实验设置1个对照和3个不同的污泥施入量,施污剂量分别为10 t/hm²、30 t/hm²和60 t/hm²。每个处理设3次重复,每个实验小区面积为9 m²。

1.2 施污土壤中重金属元素不同形态分步提取
采用修正BCR三步连续提取法^[11],分别提取土壤中4种重金属Cu、Pb、Cd、Zn的不同存在形态,它们可以分为:可交换态和弱酸溶解态、可还原态、可氧化态以及残渣态。用原子吸收法测定留作分析的提取倾析液中Cu、Pb、Cd、Zn元素各种形态的含量。总量为各种形态含量之和。

2 结果与讨论

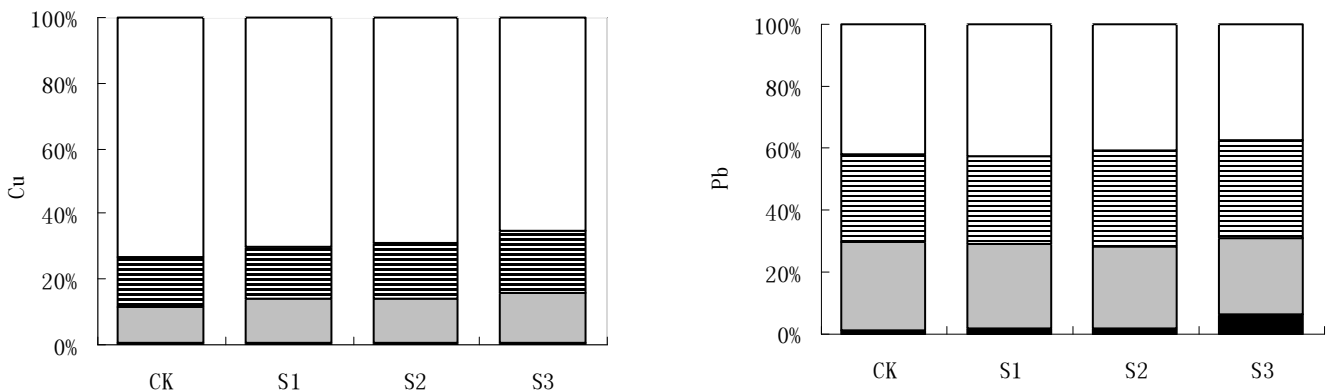
不同施污处理中重金属元素Cu、Pb、Cd、Zn总量及各形态含量见表1。重金属元素形态分布与施污量关系见图1。

表1 施污土壤中重金属元素Cu Pb Cd Zn总量及各形态含量 (mg·kg⁻¹)

处理	Cu					Pb				
	I	II	III	R	T	I	II	III	R	T
对照土样	0.16	2.58	3.62	17.57	23.93	0.10	1.95	2.00	2.91	6.97
施污 10(t·hm ⁻²)	0.16	4.14	4.65	21.20	30.15	0.15	2.18	2.29	3.39	8.00
施污 30(t·hm ⁻²)	0.16	4.66	5.69	23.30	33.81	0.18	2.31	2.67	3.55	8.71
施污 60(t·hm ⁻²)	0.16	5.71	6.75	23.88	36.50	0.73	2.70	3.53	4.17	11.13
相关系数		0.9338	0.9767*	0.8611	0.9170	0.9244	0.9856*	0.9965**	0.9730*	0.9886*

处理	Cd					Zn				
	I	II	III	R	T	I	II	III	R	T
对照土样	0.03	0.06	0.15	0.21	0.45	0.16	4.13	9.30	52.19	65.78
施污 10(t·hm ⁻²)	0.04	0.07	0.19	0.22	0.52	0.16	4.65	9.83	53.78	68.41
施污 30(t·hm ⁻²)	0.05	0.08	0.21	0.23	0.56	2.07	5.18	10.35	54.36	71.96
施污 60(t·hm ⁻²)	0.08	0.11	0.23	0.27	0.70	4.67	7.27	10.90	56.07	78.91
相关系数	0.9804*	0.9754*	0.9357	0.9782*	0.9848*	0.9875*	0.9820*	0.9781*	0.9657*	0.9984**

注:I= 重金属的可交换态和弱酸溶解态、II= 重金属的可还原态、III= 重金属的可氧化态、R= 重金属的残渣态、T= 重金属的总量。相关系数为各形态含量及总量与污泥施用量之间的相关系数,标有*、**分别为差异达0.05和0.01显著水平。



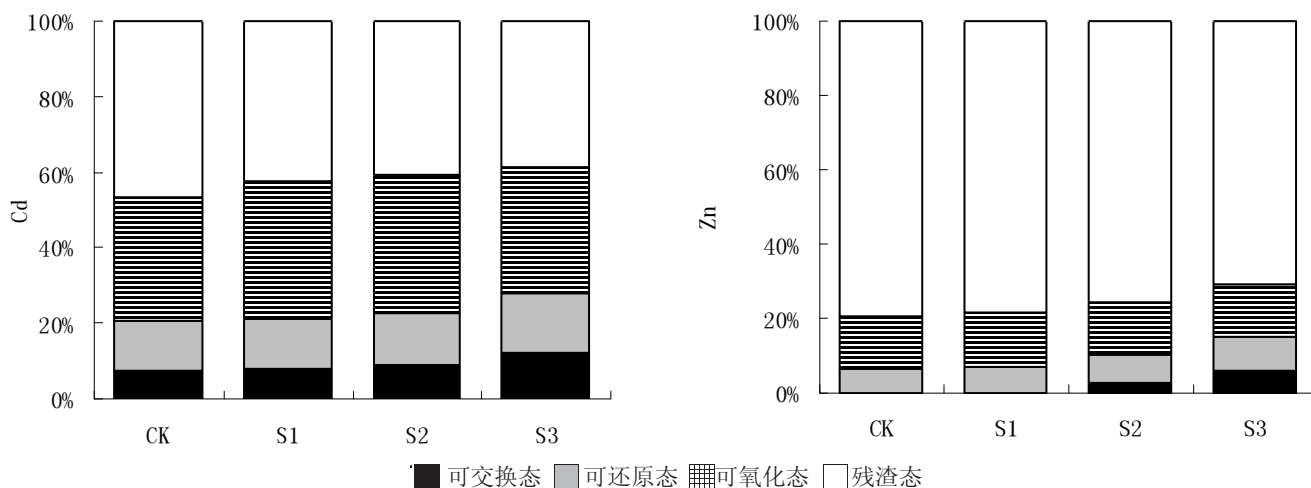


图1 施污土壤中重金属元素形态分布

(CK: 对照土样; S1: 施污 10 t/hm²; S2: 施污 30 t/hm²; S3: 施污 60 t/hm²)

2.1 施污对土壤中重金属元素总量的影响

从表1中可见,随着污泥施入量的增加,土壤中重金属元素Cu、Pb、Cd、Zn的总量也随之增加,Pb、Cd达到显著水平,Zn达到极显著水平,而Cu未达到显著水平。3种施污土壤中重金属元素Cu、Pb、Cd、Zn总量都超过了对照土壤。

对照土壤与施污剂量分别为10 t/hm²、30 t/hm²和60 t/hm²的土壤pH值测得依次为6.90、6.83、6.61和6.50。按照中国土壤环境质量标准二级在6.5 < pH < 7.5时的条件来衡量,该实验的施污农田土壤中Cu的含量远低于该标准值100 mg/kg,Pb的含量远低于该标准值300 mg/kg,Zn的含量亦远低于该标准值250 mg/kg。而重金属元素Cd在对照土壤和施污土壤中总量超过了中国土壤环境质量标准二级在6.5 < pH < 7.5时的标准值0.30 mg/kg。Cd的含量超标(包括对照)可能是自然背景值偏高,也可能是多年农田施用化肥,特别是用磷矿石生产的磷肥所引起。可以看出,施入污泥增加了土壤中重金属的含量,也可能导致某些重金属元素含量超过中国土壤环境质量标准。

2.2 施污对土壤中重金属形态分布的影响

从表1中可以看出,随着污泥施用量的增加,土壤中重金属元素Cu、Pb、Cd、Zn交换态和弱酸溶解态的含量逐渐增加。说明向土壤中投加污泥,势必引起土壤中重金属有效态含量的增加,并且不同种类的重金属增加的幅度也有所不同,这主要由所添加的污泥堆肥中重金属的种类和含量决定。

由图1可见,随着污泥施入量的增加,可交换态和弱酸溶解态重金属所占比例逐渐增加,而残渣态重金属所占比例逐渐下降。说明随着污泥施入量的增加,重金属元素的可迁移性及被植物吸收利用的程度有所增

强。除此之外,重金属元素Cu、Pb、Cd、Zn在不同施污处理中呈现出基本相似的形态分布规律:残渣态 > 可氧化态 > 可还原态 > 可交换态和弱酸溶解态。

2.2.1 土壤中Cu的形态分布比较 可交换态和弱酸溶解态Cu的含量在施用污泥前后一致,基本处于检测限以下。可还原态和可氧化态Cu的含量随着施污量的增加而增加,可氧化态达到显著水平。施用污泥后的土壤中Cu主要以残渣态为主,均超过60%。这说明了Cu在土壤中的稳定性。

2.2.2 土壤中Pb的形态分布比较 在施污量为10 t/hm²和30 t/hm²的土壤中各形态Pb的含量增幅较小,而在施污量为60 t/hm²的土壤中各形态Pb的增幅较大。随施污量的增加各形态Pb的含量均有所增加,可还原态和残渣态达到显著水平,可氧化态达到极显著水平。

2.2.3 土壤中Cd的形态分布比较 施用污泥后土壤中重金属元素Cd的各种形态含量都有所增加,除可氧化态未达到显著水平外,其它几种形态都达到了显著水平。说明施污量对施污土壤中重金属元素Cd的形态分布影响较大。随着施污量的增加,重金属元素Cd的总量超过了土壤环境质量标准值。

2.2.4 土壤中Zn的形态分布比较 随施污量的增加土壤中Zn的各形态含量均有明显增加,4种形态都达到了显著水平。从施用污泥10 t/hm²到60 t/hm²土壤中,可交换态和弱酸溶解态Zn的含量从0.16 mg/kg增加到4.67 mg/kg,在施用污泥60 t/hm²土壤中,可交换态和弱酸溶解态Zn的含量是对照的30倍。

2.3 4种重金属元素的稳定性比较

将3个施污土壤样品中各重金属元素的残渣态分别占其总量平均百分比值进行比较,残渣态Cu、Pb、Cd、Zn的平均百分含量分别为:68.22%、40.21%、

40.57%、75.07%。在施污土壤样品中4种重金属元素残渣态分别占其总量平均百分比由高到低依次为Zn>Cu>Cd=Pb。相比之下,4种金属元素在土壤中的相对稳定性顺序为:Zn>Cu>Cd=Pb。

3 结论

哈尔滨文昌污水处理厂二期污泥按不同剂量直接施用于水稻田后,随着污泥施入量的增加,土壤中Cu、Pb、Cd、Zn重金属总量也随之增加。其中Cu增加不显著,Pb、Cd增加显著,Zn增加极显著,但Cu、Pb、Zn的含量均未超过国家土壤标准的规定。这说明了上述污泥施田利用的潜力很大,重金属对土壤污染的风险很小。重金属元素Cu、Pb、Cd、Zn在不同施污处理的土壤中呈现出基本相似的形态分布规律:残渣态>可氧化态>可还原态>可交换态和弱酸溶解态。在施用污泥的水稻田土壤中重金属相对稳定性顺序为Zn>Cu>Cd=Pb。

参考文献

- [1] 吴吉夫,王淑坤,臧树良.城市污水处理厂污泥的有效利用和相关的环境问题研究[J].辽宁大学学报,2002,29(1):90-92.
- [2] 梁鹏,黄霞,钱易等.污泥减量化技术的研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2003,4(1):44-52.
- [3] PLANQUART.P,et al. Distribution,movement and plant availability of trace metals in soil amended with sewage sludge compost.Application to low metal loadings[J]. Sci.Total Environ., 1999, 241:161-179.
- [4] SUTHERLAND,R.A.,and F.M.G.TACK. Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure [J]. Anal.Chim.Acta, 2002, 454:249-257.
- [5] MOSSOP .K.F.and C.M.DAYISION. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soil and sediments[J]. Anal.Chim.Acta, 2003, 478:111-118.
- [6] 张增强,唐新保.污泥堆肥化处理对重金属形态的影响[J].农业环境保护,1996,15(4):188-190
- [7] 王敦球,解庆林,李金城,等.城市污水污泥农用资源化研究[J].重庆环境科学,1999,21(6):50-53.
- [8] MCBRIDE M.B. Toxic metal accumulation from agricultural use sludge: are USEPA regulations protective[J]. J. Environ. Qual, 1995, 24:5-18.
- [9] 李端,周少奇,陈晓武.城市污泥的重金属生物活性及其控制[J].环境污染治理技术与设备,2003,(7):60-64
- [10] 刘玉荣,党志,尚爱安.污染土壤中重金属生物有效性的植物指示法研究[J].环境污染与防治,2003,5(4):215-242
- [11] SAHUQUILLO A, et al. Use of certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure [J]. Anal.Chim.Acta, 1999, 382:317-327.