

污泥土地施用研究^①

I. 施用污泥土壤中重金属的化学浸提性研究

乔显亮 骆永明 吴胜春

(中科院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要 本文研究了施用污泥的太湖水稻土和江西第四纪红壤性水稻土中重金属的化学提取性。结果表明,随着污泥施用量的增加,土壤中 Cu、Zn、Cd 的醋酸、醋酸铵、EDTA 3 种提取形态的浓度都明显增加,有很好的相关性,各提取态浓度在各施用量之间存在显著差异。污泥施用没有增加 Pb 含量,这可能与污泥本身含 Pb 量低有关。

关键词 污泥; 水稻土; 重金属; 化学提取性; 太湖

污泥是污水净化处理过程中所产生的固体沉淀物质。目前,我国污泥年产生量已达到 30 多万吨(干重计)^[1],且正在迅速增加。如此大量的污泥,如果得不到妥善处理,将对人类及其周围环境造成严重危害。国内外最常采用的污泥处置方法有填埋、焚烧、投海等,但这种方法都存在的问题。当今,被认为最有潜力的处置方法是将污泥进行土地利用^[2]。这种方式不仅可以有效地利用污泥所含有的丰富的有机质、N、P 及一些微量元素,而且与其它几种方法比较,这种方法费用低,处理的数量大。但污泥含多种有害成分,如重金属、病原物、有机污染物等,至今还没有一种特别有效地方法可以将重金属从污泥中除去。重金属随着污泥施用进入土壤后可被植物吸收,并可能通过植物进入食物链,最终危害人类和其它生物的健康。所以,需要通过一些途径来降低植物对土壤中重金属的吸收和减少这种食物链危害。

土壤中重金属的生物有效性及效应主要决定于其有效态含量^[3]。关于重金属的有效性研究,目前最常用的方法是采用一定浓度的化学试剂进行提取,确定所提取的重金属含量与植物吸收量的相关性。就目前的提取方案来看,可以分为两种。一种是采用单一的提取试剂称为单独提取,这种方法与植物吸收的相关性较好,常用来评价重金属的短期或中期所存在的危害;另一种是采用几种不同的试剂组合成一种提取程序,每一种试剂被认为对重金属的一种存在形态有效,不同提取剂对同一个样品先后进行提取,这种方案称为连续提取^[4]。由于不同研究者所采用的提取方案中提取试剂的种类和浓度各不相同,各自的研究结果很难在一致的标准下比较。欧洲测试分析委员会对此作了一些努力,经过欧洲 35 个实验室的检验,对提取方案进行了一定的统一^[5,6]。本试验将污泥施用于两种典型水稻土,在室内可控的条件下培养一段时间后,采用欧洲测试分析委员会统一的单独提取方案来研究施用污泥土壤中重金属的化学提取性及有效性。

① 中国科学院院长特别基金,国家自然科学基金(49831070),江苏省青年科技基金(BQ98050),中国科学院南京土壤研究所土壤圈物质循环开放研究实验室基金和土壤与环境联合开放研究实验室基金项目资助。

1 材料与方法

1.1 试验材料

土壤采自江苏常熟生态试验站河湖沉积物发育的太湖水稻土和江西鹰潭生态试验站的Q₄红壤性水稻土。污泥来自无锡污水处理厂,为厌氧消化二级处理污泥,由南京农业大学提供。污泥 pH 6.7,有机碳 232 g kg⁻¹。所用土壤和污泥基本性状见表 1 和 2。

1.2 培养方法

土壤和污泥均过 2mm 筛,每种土壤按污泥施用量不同设四个处理:0, 20, 40, 60 g kg⁻¹ (干土计)。两种土壤共 8 个处理。每一处理 4 次重复。将土壤与污泥混匀后,加水使其含水量达到田间持水量的 70%,放入长方形 (21cm × 15cm × 6cm) 小塑料箱中培养,用塑料保鲜薄膜封口,防止水分蒸发,放入培养箱保持 25 °C 下培养。每周称重补充水分。

表 1 供试土壤的基本性状

土 壤	有机碳(gkg ⁻¹)	质地	pH	全 N(gkg ⁻¹)	全 P(gkg ⁻¹)	全 K(gkg ⁻¹)	CEC(cmolL ⁻¹ kg ⁻¹)
常熟水稻土	15.8	粘土	7.8	2.25	0.75	17.4	21.6
鹰潭水稻土	6.73	粘土	4.9	0.59	0.57	10.2	11.2

表 2 供试污泥和土壤的重金属含量

试验材料	Cu(mgkg ⁻¹)			Zn(mgkg ⁻¹)			Cd(μ gkg ⁻¹)			Pb(mgkg ⁻¹)		
	NH ₄ OAc	HOAc	EDTA	NH ₄ OAc	HOAc	EDTA	NH ₄ OAc	HOAc	EDTA	NH ₄ OAc	HOAc	EDTA
污 泥	6.60	9.49	126.2	33.2	235.1	795.9	122.8	111.2	6268	0.015	未检出	2.53
太湖水稻土	1.19	0.53	12.6	0.47	2.26	60.9	7.40	10.8	139.0	0.015	0.195	1.57
鹰潭水稻土	1.02	0.47	1.16	0.57	0.08	2.18	4.80	4.95	14.4	0.270	0.581	2.48

1.3 测试项目及方法

土壤培养 50 天后取湿土样分析,并同时测定土壤含水量折算成烘干样。用 pH 计在水比 1:2.5 下测定土壤 pH。提取方法采用① 1molL⁻¹ NH₄OAc (pH 7.0), 1:5 土液比提取交换态, 120 转/分振荡 16 小时,慢速滤纸过滤;② 0.43molL⁻¹ HOAc, 1:5 土液比测定弱酸溶态,其余同①;③ 0.05molL⁻¹ EDTA (pH 7.0), 1:5 土液比测定有机络合态, 120 转/分振荡 1 小时,慢速滤纸过滤。所有样品中的铜、锌、镉、铅含量均用 Hitachi Z-8200 原子吸收分光光度计测定。

2 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。

3 结果与分析

3.1 pH

从图 1 可以看出,虽然污泥 pH 不低,接近中性,但施入土壤后,不管是太湖水稻土还是江西红壤性水

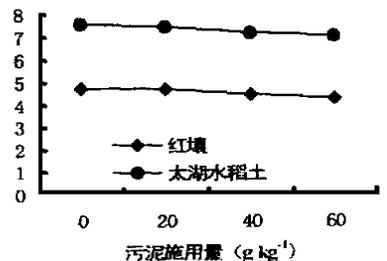


图 1 土壤 pH 与污泥施用量的关系

稻土,都引起土壤 pH 下降,而且污泥施用量越高 pH 下降越明显。这可能有两个原因:一个是污泥中有含硫成分,硫进入土壤后转化为硫酸,从而引起土壤 pH 下降;另一个是有机质分解产生有机酸,引起 pH 的下降。

3.2 重金属的变化

3.2.1 Cu 污泥的加入可以明显地提高两种土壤中可提取态铜的含量(表 3)。铜含量与污泥施用量之间存在较好的相关性,以 y 表示金属含量,以 x 表示污泥加入量,二者的关系可回归为:

常熟水稻土: $y=0.0064^*x+1.558$ (醋酸铵提取, $r=0.9983^{**}$);
 $y=0.0052^*x+0.7115$ (醋酸提取, $r=0.9661^{**}$);
 $y=7.113^*x-108.3$ (EDTA 提取, $r=0.9952^{**}$);
 鹰潭水稻土: $y=0.654^*x+0.693$ (醋酸铵提取, $r=0.9971^{**}$);
 $y=0.0336^*x+0.4042$ (醋酸提取, $r=0.9687^{**}$);
 $y=0.1217^*x+1.127$ (EDTA 提取, $r=0.9982^{**}$);

表 3 两种施污泥土壤中 Cu 的化学提取性

污泥施用量 gkg ⁻¹	常熟水稻土 Cu(mgkg ⁻¹)			鹰潭水稻土 Cu(mgkg ⁻¹)		
	NH ₄ OAc	HOAc	EDTA	NH ₄ OAc	HOAc	EDTA
0	1.55±0.09 ^{IB}	0.69±0.16 ^{IB}	15.6±0.16 ^{ID}	1.15±0.11 ^{ID}	0.47±0.06 ^{IC}	0.97±0.54 ^{IC}
20	1.70±0.09 ^{abAB}	0.83±0.11 ^{aA}	17.7±0.28 ^{cC}	1.38±0.07 ^{cC}	1.15±0.17 ^{IB}	3.72±0.09 ^{ab}
40	1.81±0.09 ^{abAB}	0.96±0.08 ^{aA}	20.6±0.62 ^{bbB}	1.50±0.05 ^{IB}	1.43±0.19 ^{IB}	6.16±0.28 ^{bAB}
60	1.94±0.05 ^{aA}	0.99±0.05 ^{aA}	23.9±0.26 ^{aA}	1.73±0.13 ^{aA}	2.61±0.23 ^{aA}	8.26±0.76 ^{aA}

*用新复极差法(SSR法)统计,表中小写字母为5%差异显著性水平,大写字母为1%差异显著性水平;下各表相同,不复说明。

从3种提取剂对两种土壤提取的铜的变化来看,不同提取剂对铜的提取效率随污泥加入量变化而不同。从表2数据可以看出,醋酸铵提取的交换态铜和醋酸提取的弱酸溶解态铜含量较低,EDTA提取的有机结合态含量较高。两种土壤比较,江西鹰潭红壤的醋酸和醋酸铵提取态铜在各处理间的差异比江苏常熟水稻土显著,EDTA提取的有机结合态则在常熟水稻土各处理间差异更显著。如果把醋酸和醋酸铵提取态看作短期有效态,那么,从表2可以看出污泥施用后鹰潭红壤铜的有效性比常熟水稻土要高,这可能是由于红壤pH低,有机质含量低等原因所致。

3.2.2 Zn 从表4数据可以看出两种土壤的3种不同形态锌随着污泥施用量的增加也呈明显增加趋势。锌含量与污泥施用量的相关性分别为:

常熟水稻土: $y=0.0278^*x+0.546$ (醋酸铵提取, $r=0.9983^{**}$);
 $y=0.3973^*x-0.2258$ (醋酸提取, $r=0.9983^{**}$);
 $y=1.122^*x+1.803$ (EDTA 提取, $r=0.9959^{**}$);
 鹰潭水稻土: $y=0.1033^*x+0.034$ (醋酸铵提取, $r=0.9630^{**}$);
 $y=0.7664^*x-1.794$ (醋酸提取, $r=0.9756^{**}$);
 $y=0.1036^*x-0.166$ (EDTA 提取, $r=0.9995^{**}$);

各个相关系数表明3种提取态的锌与污泥施用量有很好的相关性。从两种不同土壤回

归方程斜率比较,红壤可交换态锌和弱酸溶态锌的都比常熟水稻土高,有机结合态的比较相近。这除了与两种土壤化学性质如 pH 有关外,还可能与锌本身对土壤酸度较敏感有关。

表 4 两种施污泥土壤中 Zn 的化学提取性

污泥施用量 gkg ⁻¹	常熟水稻土 Zn(mgkg ⁻¹)			鹰潭水稻土 Zn(mgkg ⁻¹)		
	NH ₄ OAc	HOAc	EDTA	NH ₄ OAc	HOAc	EDTA
0	0.59±0.14 ^{dC}	0.23±0.31 ^{dC}	1.87±0.13 ^{dD}	0.57±0.06 ^{dD}	未检出	0.00±0.00 ^{dD}
20	1.05±0.07 ^{cC}	6.88±2.73 ^{cC}	22.3±0.91 ^{cC}	1.72±0.05 ^{cC}	14.0±2.73 ^{cC}	19.8±0.82 ^{cC}
40	1.65±0.09 ^{bB}	16.0±1.15 ^{bB}	50.3±1.62 ^{bB}	3.31±0.30 ^{bB}	22.6±1.15 ^{bB}	42.3±2.63 ^{bB}
60	2.24±0.07 ^{aA}	23.7±2.41 ^{aA}	67.3±1.80 ^{aA}	6.93±0.32 ^{aA}	48.2±2.41 ^{aA}	61.5±2.47 ^{aA}

3.2.3 Cd 如表 5 结果所示,污泥施用明显地增加了两种土壤中 3 种提取态镉含量。污泥施用量与土壤浸提态镉含量的相关方程如下:

常熟水稻土: $y=0.3363^*x+0.807$ (醋酸铵提取, $r=0.9959^{**}$);

$y=0.1275^*x+11.40$ (醋酸提取, $r=0.8607$);

$y=1.5470^*x-139.2$ (EDTA 提取, $r=0.9989^{**}$);

鹰潭水稻土: $y=0.6540^*x+6.935$ (醋酸铵提取, $r=0.9970^{**}$);

$y=0.5536^*x+3.377$ (醋酸提取, $r=0.9845^{**}$);

$y=1.475^*x+17.36$ (EDTA 提取, $r=0.9945^{**}$);

表 5 两种施污泥土壤中 Cd 的化学提取性

污泥施用量 gkg ⁻¹	常熟水稻土 Cd(μ gkg ⁻¹)			鹰潭水稻土 Cd(μ gkg ⁻¹)		
	NH ₄ OAc	HOAc	EDTA	NH ₄ OAc	HOAc	EDTA
0	7.40±4.2 ^{dC}	12.5±3.9 ^{bB}	139±13 ^{cB}	5.74±0.97 ^{dD}	4.40±1.06 ^{cC}	14.4±4.3 ^{bB}
20	15.5±0.75 ^{cBC}	13.6±5.4 ^{abAB}	171±19 ^{bcAB}	21.8±1.53 ^{cC}	14.7±1.75 ^{bB}	49.0±6.5 ^{aA}
40	22.2±0.44 ^{bB}	13.9±3.1 ^{abAB}	198±33 ^{abAB}	33.1±0.76 ^{bB}	21.9±4.32 ^{bB}	80.9±6.0 ^{aA}
60	27.6±0.61 ^{aA}	20.9±3.6 ^{aA}	233±18 ^{aA}	45.6±1.01 ^{aA}	38.9±2.91 ^{aA}	102±25.0 ^{aA}

从相关系数可以看出 3 种提取态(除太湖水稻土的醋酸提取态外)的镉都与污泥施用量有很好的相关性。鹰潭红壤的醋酸态和醋酸铵态回归斜率较常熟水稻土大,意味着含量随施用量增加更明显,有效态含量也更高。方差分析结果显示醋酸铵态在各处理之间的差异更显著。

3.2.4 Pb 两种土壤中不同提取态铅与污泥施用量的相关方程及相关系数为:

常熟水稻土: $y=0.0003^*x+0.009$ (醋酸铵提取, $r=0.8770$);

$y=-0.002^*x+0.1861$ (醋酸提取, $r=0.9557^*$);

$y=0.039^*x+15.58$ (EDTA 提取, $r=0.6143$);

鹰潭水稻土: $y=-0.002^*x+0.2136$ (醋酸铵提取, $r=0.7928$);

$y=-0.008^*x+0.5412$ (醋酸提取, $r=0.9931^{**}$);

$y=-0.0019^*x+2.608$ (EDTA 提取, $r=0.1656$);

如表 6 所示,铜、锌、镉 3 种金属在污泥中的含量明显高于供试土壤,只有铅,在污泥与供试土壤之间差异不大。表 6 的结果显示,污泥的加入没有明显改变土壤可浸提态铅的含

量。回归分析表明,施污泥不仅没有增加铅含量,反而在一定程度上降低了醋酸态铅的含量。其原因有待进一步探明。从处理间比较来看,除醋酸态在各施用量间差异较显著外,其它两种提取态无显著差异。醋酸可能是一种指示土壤铅有效性的提取剂。

表 6 两种施污泥土壤中 Pb 的化学提取性

污泥施用量 g kg ⁻¹	常熟水稻土 Pb(mg kg ⁻¹)			鹰潭水稻土 Pb(mg kg ⁻¹)		
	NH ₄ OAc	HOAc	EDTA	NH ₄ OAc	HOAc	EDTA
0	0.013 ± 0.009 ^{aA}	0.196 ± 0.047 ^{bB}	15.9 ± 0.64 ^{bB}	0.254 ± 0.241 ^{aA}	0.557 ± 0.08 ^{cC}	2.88 ± 0.64 ^{aA}
20	0.012 ± 0.005 ^{aA}	0.128 ± 0.021 ^{bA}	15.1 ± 0.89 ^{bB}	0.126 ± 0.007 ^{aA}	0.367 ± 0.11 ^{bBC}	2.16 ± 0.38 ^{aA}
40	0.018 ± 0.017 ^{aA}	0.123 ± 1.018 ^{aBA}	18.9 ± 1.08 ^{aA}	0.083 ± 0.007 ^{aA}	0.178 ± 0.02 ^{abAB}	2.55 ± 0.30 ^{aA}
60	0.031 ± 0.018 ^{aA}	0.073 ± 0.016 ^{aA}	17.3 ± 0.89 ^{aA}	0.114 ± 0.019 ^{aA}	0.068 ± 0.03 ^{aA}	2.62 ± 0.89 ^{aA}

4 结论

通过以上结果分析,可以得到如下几个结论:

1. 在常熟河湖相沉积物发育水稻土和鹰潭第四纪红壤发育水稻土中施用污泥可以明显增加醋酸铵交换态、醋酸溶态和 EDTA 络合态的铜、锌、镉含量;金属增加量与污泥施用量有很好的相关性,3 种形态的金属含量在各施用量之间差异显著,但各形态金属含量的增加率随土壤种类而异。

2. 总体上,红壤性水稻土中醋酸铵提取的交换态和醋酸提取的弱酸溶态金属含量较河湖相水稻土增加明显。在污泥施用量相同时,红壤中有效态金属含量的增加率高。

3. 污泥本身铅含量不高,施污泥不增加浸提态铅含量。污泥的加入在一定程度上反而降低了其醋酸提取态含量,但对醋酸铵交换态和 EDTA 络合态铅无明显影响。

致谢:南京农业大学资源与环境学院周立祥教授为本研究提供了污泥样品,在此深表谢意。

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 林春野等. 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
- 3 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
- 4 丁维新. 土壤和污泥中微量元素形态的分级研究法. 国外农业环境保护, 1989, (4): 22~24
- 5 Quevauviller, et al., Mikrochimica Acta 120, 1995, 289~300
- 6 Ure, A. m., Quevauviller, Ph., Muntau, H. and Griepink, b.. Community Bureau of Reference Information Chemical Analysis Report EUR14763 EN, Commission of the European communities Brusselas, 1993