

制革污泥污染土壤矿化过程中 Cr(Ⅲ)和氮的释放

马宏瑞^{1,2}, 王晓蓉¹, 牛晓君¹, 李桂菊²

(1. 污染控制与资源化研究国家重点实验室 南京大学环境学院, 江苏 南京 210093;

2. 陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 咸阳 712081)

摘要: 采用田间调查采样、室内分析测定的方法, 研究了制革污泥污染土壤矿化过程中 Cr(Ⅲ)和 N 的释放。结果表明, 制革污泥污染土壤中高浓度 Cr(Ⅲ)可导致作物各部位 Cr 的大量积累, 小麦、玉米子粒中 Cr 含量远远超过安全食用标准; Cr(Ⅲ)向土壤底层的迁移可达 160 cm, 并与有机物迁移具有显著相关性。14 周好气培养实验显示, 矿化结束后, 污泥中 14% ~ 26% 以上有机态 Cr(Ⅲ)转化为无机态, 具有很高的迁移性和生物有效性; 由污泥带入土壤中的氮与土壤原有 N 的矿化速率和可矿化 N 量具有明显差异, Cr(Ⅲ)的转化与 N 的矿化具有显著相关性。

关键词: 制革污泥; 矿化过程; Cr(Ⅲ); N

中图分类号: X131.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2004)01-0136-04

Releases of Cr(Ⅲ) and Nitrogen from Contaminated Soil with Tannery Sludge During Organic Matter Mineralization

MA Hong-rui^{1,2}, WANG Xiao-rong¹, NIU Xiao-jun¹, LI Gui-ju²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xianyang 712081, China)

Abstract: A contaminated soil by tannery sludge was investigated to assess Cr transfer and accumulation in wheat and maize. It has been found that Cr(Ⅲ) transferred down to the depth of 160cm of the soil, and its contents were significantly correlated with organic matter contents along the soil profile. Cr concentrations in crop seeds exceeded the hygienic standard of China for food. Amended and unamended soils were incubated aerobically for 14 weeks at (30 ± 1) °C and soluble Cr(Ⅲ) and nitrogen were monitored. The results showed that 14% ~ 26% of Cr(Ⅲ) in the sludge was transformed from organic form into inorganic form. Furthermore, the N mineralization rates and potential derived from the sludge had significantly difference from the soil N. The release rates of Cr(Ⅲ) and N showed a significant correlation

Keywords: tannery sludge; incubation experiment; chromium; nitrogen

制革污泥因携有高浓度的 Cr(Ⅲ) 而限制着污泥的资源化利用, 同时, 高浓度的含 Cr 污泥被堆置、填埋于农业区周围, Cr(Ⅲ) 在土壤中的累积、淋溶及进入食物链的危险性尚未引起足够的重视, 而 Cr(Ⅲ) 在较宽的浓度范围内对作物生长并不表现出毒性这一特点更加剧了这种风险^[1]。

目前常用于估测重金属迁移性和生物有效性的方法为化学提取法^[2-4], 该方法采用单一或系列提取剂对评价环境中重金属形态和迁移性具有重要的参考价值。当重金属大量以有机物形态存在时, 采用化学提取法估测有机质持续矿化缓释时重金属的迁移特征有一定不足。Cr 作为鞣剂在鞣制完成后, 大量的 Cr 与废液中有机物结合, 形成可溶性有机 Cr 配体^[5,6], 并在随后的废水处理过程中沉积于污泥中。采用矿化培养法通过多次淋洗并追踪有机质矿化过程中对重金属的释放, 对于评价污泥进入土壤后重金属的迁移性无疑更具有优势。

本文以徐州殷庄制革污泥污染农田为对象, 在调

收稿日期: 2003-02-24

基金项目: 联合国工发组织资助项目 (Project No. US/CPR/97/022);
污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题

作者简介: 马宏瑞 (1963—), 男, 副教授, 山西太原人, 主要从事轻工工业
废弃物处理和生物可利用性研究。

E-mail: mhrui2002@eyou.com

查高浓度 Cr(Ⅲ)在作物和土壤中 Cr 的累积及分布的基础上,利用矿化培养法估测了铬的迁移性,为高 Cr 污染土壤的生态修复方法提供理论基础。

1 材料和方法

1.1 供试点土壤和作物采样

表 1 采样点土壤与对照土壤主要理化性质

Table 1 Selected physic – chemical characteristics of the tested soil

土壤	<0.01 mm 颗粒 /mg · kg ⁻¹	CaCO ₃ /mg · kg ⁻¹	pH	有机 C /g · kg ⁻¹	全氮 /g · kg ⁻¹	总 Cr /mg · kg ⁻¹
对照	141.1	80.7	8.25	19.6	0.66	79.8
污染地	81.2	29.4	7.69	80.3	3.21	11.5 × 10 ³

2002 年 5 月和 9 月,分别对该污染地和对照土壤及对应土壤上生长的小麦、玉米成熟植株样本进行 10 个点以上的随机采样,并选取代表性地段采集了 0 ~ 160 cm 剖面土层土壤。土壤样品经风干、过 100 目筛,用于测定总 Cr、有机碳等。植物新鲜样品采回后用去离子水清洗干净,将植株分为根、茎、叶和籽粒;对玉米样品,依茎距根部 0 ~ 50 cm, 50 ~ 100 cm 和 100 cm 以上将茎分为低、中、高 3 部分,以确定 Cr 在玉米茎中的分布差异。植物样品用 H₂SO₄ – HNO₃ – HClO₄ 混合酸消化,土壤样本用 HNO₃ – H₂SO₄ – HF 混合酸消化,Cr 采用原子吸收分光光度法测定。

1.2 污泥施用土壤后 Cr(Ⅲ)和氮的释放

1.2.1 供试污泥性质及处理方法

供试污泥采自徐州淮海制革厂,将原始污泥和麦秸以 1:1 比例混合,好氧堆置 20 d,风干后过 20 目筛,详细处理方法参见文献[7]。处理前后污泥基本性质列于表 2。

1.2.2 矿化培养实验

采用 Standford 和 Smith^[8] 的矿化培养法,以未污

采样点位于江苏省徐州市殷庄,该地邻近淮海制革厂,排污口附近约 10 hm² 土地于 1985 年—1993 年间曾经堆置 10 a 期间产生的制革污泥,1994 年部分污泥被清理,而大量的污泥被就地摊平,随之在该地上种植农作物。经过近 20 a 耕作,土壤性质已发生较大变化。该地块与对照地土壤的基本理化性质列于表1。

染地土壤为供试土壤,将处理后的污泥以 0, 0.1, 0.2, 1.0 g 分别与同样过筛的 20 g 风干土壤及 20 g 分析纯石英砂均匀混合,装入玻璃纤维垫底的玻璃离心管中,用 50 mL 0.5 mol · L⁻¹CaCl₂ 淋洗离心管中的样品 4 ~ 5 次,测定各处理培养前无机 N、Cr,然后加入 20 mL 无 N 培养液 (0.005 mol · L⁻¹ MgCl₂ + 0.005 mol · L⁻¹KH₂PO₄),多余液体用 1 600 r · min⁻¹ 离心除去,在 30 ℃ ± 1 ℃, 100% 湿度下于保证气体充分交换的培养箱内培养,在 1 ~ 14 周培养期间采用上法每周测定淋洗液中 N 和 Cr 的含量。以上试验每处理重复 3 次,测定结果与空白对照,估算污泥中 Cr 的释放量和有机氮的矿化量。淋洗液中 Cr 的测定方法同上,N 测定采用微量定氮仪。

2 结果和讨论

2.1 污染土壤中的 Cr(Ⅲ)和有机 C

当地土壤 Cr 的背景值为 60 ~ 90 mg · kg⁻¹[19],而污染土壤中 Cr 在 160 cm 剖面中的含量是惊人的(图 1)。根据本地块污泥堆置历史和实地调查,依 Cr(Ⅲ)在土层中的分布,将剖面分为 4 个层次:0 ~ 80 cm 层,Cr 含量范围为 11.45 ~ 6.60 g · kg⁻¹,Cr(Ⅲ)源于残余污泥,有机碳含量高达 55.4 ~ 80.3 g · kg⁻¹; 80 ~ 110 cm 层,Cr 含量锐减至 0.45 g · kg⁻¹,Cr 主要来源于上层污泥中可溶态 Cr 的向下迁移,有机 C 含量也随之降低,110 ~ 150 cm 为过渡层,只有少量 Cr 积累; 150 cm 以下土层,有机质和 Cr 含量均恢复到自然土壤水平。经回归分析,总铬量与有机 C 含量呈显著相关:

Cr(Ⅲ) (g · kg⁻¹) = 0.172 3C(g · kg⁻¹) – 0.5162 (r² = 0.966 5)

这一情况表明,在污泥堆置过程中,Cr 向下迁移

表 2 原始污泥和稳定化后污泥的基本性质

Table 2 The characteristics of tannery sludge before and after composting

项目	原始污泥	稳定化污泥
水分 / %	75.4	18.8
总固体量 / %	25.6	81.2
挥发性固体 / %	17.5	—
有机物 / % 干重	76.0	69.2
N / g · kg ⁻¹ 干重	48.8	18.1
P ₂ O ₅ / g · kg ⁻¹ 干重	33.6	13.1
C / N	10: 1	40: 1
Cr / g · kg ⁻¹ 干重	8.5	5.07
pH(1: 5 土液比)	8.05	7.80

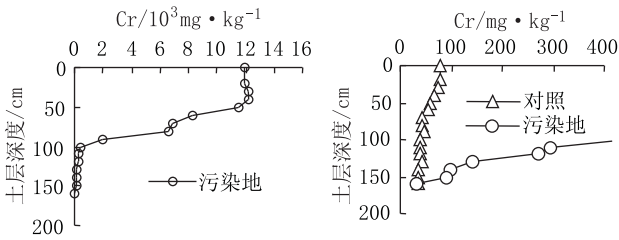


图 1 污染土壤与对照土壤剖面中 Cr 含量分布

Figure 1 Cr concentrations along the profiles of the control and polluted soils

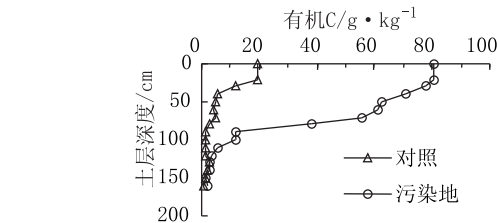


图 2 污染与对照土壤剖面中有机 C 含量分布

Figure 2 Organic matter contents along the profiles of the control and polluted soils

同时伴随着有机物的迁移。造成这一现象的原因可能是因为制革污泥的 C/N 比较低, 有机物极易矿化降解, Cr 与可溶性有机物形成配体共同迁移所致。

2.2 作物中 Cr 的累积

从作物收获期小麦、玉米不同部位 Cr 含量测定结果(表 3)可以看出, Cr 在作物中累积的顺序依次为根系> 叶> 茎> 子粒, 小麦各部分 Cr 含量均明显大于玉米相应部位含量, 除与作物吸收 Cr 特性有关外, 生物量和植株大小对 Cr 再分布的影响也是一个重要原因。另外, 2 种作物子粒中 Cr 含量均明显超过粮食食品食用标准。

表 3 铬污染农田与对照土壤及生长作物中铬含量分布平均值 (mg · kg⁻¹)

项目		对照地	污染地
土壤	0 ~ 20 cm	79.01	11 450
小麦	根系	5.58	1 006.15
	茎部	2.73	90.62
	叶片	3.10	162.41
	子粒	0.11	8.42
玉米	根系	19.44	356.87
	茎部(底)	18.00	70.69
	茎部(中)	7.99	36.41
	茎部(高)	4.85	16.51
	叶片	9.22	67.25
	子粒	0.23	5.44

2.3 污泥中 Cr(Ⅲ)和氮的释放

在 14 周的矿化培养过程中(图 3), 对照土壤 6 周后不再有明显的 Cr(Ⅲ) 释放, 总释放量为 4.2 mg · kg⁻¹, 仅占土壤总 Cr 量的 5%, 而 0.5, 1.0, 5.0% 等 3 个施污泥处理中, 来自污泥的 Cr(Ⅲ) 累计释放分别占污泥携入 Cr 量的 26.4%, 25.1% 和 14.8%, 后一处理在 14 周末仍有 Cr(Ⅲ) 以 2 mg · kg⁻¹ 的速率释出, 预计其总释放量会高于 14.8%。

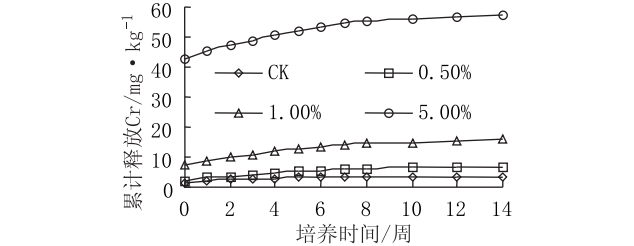


图 3 矿化培养期间土壤中 Cr(Ⅲ) 和 N 的释放曲线

Figure 3 Cr (Ⅲ) and N release curves during mineralization incubation

由 14 周培养期间 N 矿化曲线, 将各培养期矿化 N 累计值代入 Standford 经验模型 $1/N_t = 1/No + b/t$ (其中 N_t 、 No 分别表示 t 时间和最大可矿化 N 量), 并结合有机 N 好氧降解的一级反应动力学方程 $\ln (No - N_t) = \ln No - kt$ (k 为速率常数), 采用沈振国和史瑞和的方法^[10] 求得不同处理的方程参数(表 4)。

表 4 不同处理土壤可矿化氮 No 及其相应参数

Figure 4 The correlations between Cr (Ⅲ) and N release during incubation

污泥施用量/%	No/mg · kg ⁻¹	b	k/周 ⁻¹	R ²
0	44.64	0.591 2	0.034 8	0.995 0
0.5	49.21	0.522 5	0.030 6	0.996 9
1.0	60.60	0.493 6	0.030 5	0.996 6
5.0	138.89	0.266 0	0.030 1	0.989 2

No 和 k 值分别反映着土壤中有机 N 的供应容量和强度, No 值可估算作物生长期不同 N 源可供 N 量。从 k 值可以看出, 污泥和土壤中有机 N 矿化速率有明显差异, 而污泥有机 N 降解速率基本一致, No 值显示随污泥施用量的增加, 可矿化 N 量迅速增大, 表现出与土壤 N 行为的明显差异, 说明污泥中 N 的有效性较好。从方程拟合情况来看, 本培养试验测定土壤和污泥释放的 N 是来源于有机态的。

对 Cr(Ⅲ) 和 N 单周释放量所作的相关性分析表明(图 4), 3 个处理均表现出 N 与 Cr 释放量之间的线性关系。因土壤中 N 大多以有机态存在, 由此可以推

断,Cr(Ⅲ)也来源于有机态。此结果进一步说明了制革污泥中 Cr(Ⅲ) 主要是以有机形态存在的, 由于较高的有效性, 在进入土壤后会很快以无机态形式释放而发生迁移, 进而影响到生物的吸收和累积。

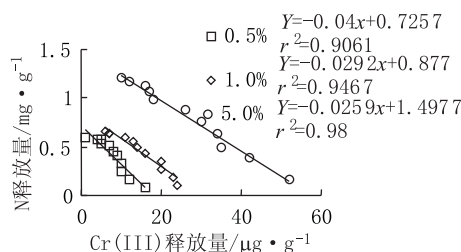


图 4 污泥中每周 Cr(Ⅲ) 和 N 释放量之间相互关系

Figure 4 The correlations between Cr(Ⅲ) and N release during incubation

从上述结果可知在施用制革污泥作为肥料来源时, 因 Cr(Ⅲ) 的有效性较高, 在考虑施用量的, 不可忽略 Cr(Ⅲ) 的植物累积和向地下水的迁移。

3 结论

制革污泥污染土壤后, Cr(Ⅲ) 可以向土壤深层迁移, 并导致作物各部位 Cr 的大量积累, 小麦、玉米子粒中 Cr 含量远远超过安全食用标准。土壤中 Cr 的迁移与有机质的迁移密切相关。矿化实验结果说明, 污泥中的 Cr 主要以有机状态存在, 且具有很高的迁移性和生物有效性, 有机物矿化过程中, Cr(Ⅲ) 有 14% ~ 26% 以上从有机态转化为无机态, 污泥中氮矿化速

率与土壤中的有显著差异, 氮的有效性较高, 矿化过程中 Cr(Ⅲ) 的释放与 N 的矿化密切相关。

参考文献:

- [1] 马宏瑞, 等. 施用制革污泥土壤中铬的积累、化学形态及其植物有效性[J]. 环境科学, 2001, 22(3): 70 - 73.
- [2] Rauret G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment[J]. *Talanta*, 1998, 46: 449 - 455.
- [3] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analyt Chem*, 1979, 51: 844 - 850.
- [4] Sposito G, Lund L J and Chang A C. Trace metal chemistry in arid - zone field soil amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni Cu Zn Cd and Pb in solid phase[J]. *J Soil Sci Soc America*, 1982, 46: 260 - 264.
- [5] Walsh A R, O' Holloran, J. Chromium speciation in tannery effluent - I. an assessment of techniques and roles of organic complexes[J]. *Water Res*, 1996, 30: 2390 - 2400.
- [6] Walsh A R and O' Holloran J. Chromium speciation in tannery effluent - II. speciation in effluent and in a receiving estuary[J]. *Water Res*, 1996, 30: 2401 - 2412.
- [7] 马宏瑞, 等. 制革污泥机械强制通风堆肥工艺的研究[J]. 中国皮革, 2001, 30(7): 7 - 10.
- [8] Stanford G, Smith S J. Estimation of nitrogen mineralization potential in two soils[J]. *Soil Sci Soc Am Proc*, 1972, 36: 465 - 472.
- [9] 廖自基. 环境中微量重金属的污染危害与迁移转化[M]. 北京: 科学技术出版社, 1990. 215 - 236.
- [10] 沈振国, 史瑞和. 水田土壤氮矿化势的研究[J]. 土壤通报, 1990, 21(6): 250 - 252.