

污灌条件下土壤碱度和石膏应用对重金属元素动态行为的影响

李法虎, 彭 冲

(中国农业大学水利与土木工程学院, 北京 100083)

摘 要:采用室内土柱淋洗试验方法,研究了污水灌溉条件下土壤碱度和石膏应用对土壤中重金属元素动态变化的影响。结果显示,Fe 元素在土壤中累积,但它在碱性土壤中的累积程度大于在非碱性土壤或石膏应用后的碱性土壤中的累积程度。Mn 和 Zn 元素在碱性土壤中累积而在非碱性土壤或石膏应用后的碱性土壤中淋溶。Cu 元素在非碱性土壤中累积而在碱性土壤(不论石膏应用与否)中淋溶。Ni 元素在所有土壤条件下均产生淋溶,但石膏的应用增大了 Ni 元素的淋溶程度。土壤碱度以及石膏在碱性土壤中的应用明显地改变了重金属元素的动态行为。某些重金属元素在土壤中的累积不会影响试验用污水的较长期灌溉使用。

关键词:污水灌溉; 土壤碱度; 钠吸附比; 重金属元素; 石膏

中图分类号:X131 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)04-0751-06

Effects of Soil Sodicity and Gypsum Application on Dynamic Behavior of Heavy Metal Elements in Soils Under Wastewater Irrigation

LI Fa-hu, PENG Chong

(College of Water Resource and Civil Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Response of soil environment to wastewater irrigation affects sustainability of irrigation agriculture. Effects of soil sodicity and gypsum application on dynamical behavior of heavy metal elements under effluent irrigation were studied by means of soil column leaching method in laboratory. Three treatments were designed: nonsodic soil saturated with sodium adsorption ratio (SAR) 0, sodic soil saturated with SAR 30 and sodic soil saturated with SAR 30 + gypsum application. Fe accumulated in all experimental soils, but its increased percentage in sodic soil was greater than that in nonsodic soil or gypsum-applied sodic soil. After leaching of 19~23 pore volumes, Fe contents increased to 0.93 and 0.563 mg·kg⁻¹ from initial content 0.43 mg·kg⁻¹, respectively, in sodic soils with and without application of gypsum. Application of gypsum obviously decreased accumulation of Fe in sodic soil. Manganese and Zn accumulated in sodic soil but eluviated in nonsodic soil and gypsum-applied sodic soil. After leaching of 19~23 pore volumes, Zn content in sodic soil increased to 0.160 mg·kg⁻¹ from initial content of 0.085 mg·kg⁻¹, which was much lower than 100 mg·kg⁻¹ of the First Class Criteria for National Soil Environmental Quality. Gypsum application in sodic soil changed dynamical behavior of Mn and Zn. Copper accumulated in nonsodic soil but eluviated in sodic soils no matter whether gypsum was applied or not, its content in nonsodic increased to 0.322 mg·kg⁻¹ at the end of experiment from initial content of 0.208 mg·kg⁻¹, which also was much lower than 35 mg·kg⁻¹ of the First Class Criteria. Nickel eluviated in all tested soil conditions, but gypsum application in sodic soil increased eluviation of Ni from the soil. Accumulations of some heavy metal elements in soils didn't affect irrigation application of studied wastewater for a long period.

Keywords: wastewater irrigation; soil sodicity; sodium adsorption ratio; heavy metal elements; gypsum

我国是世界上淡水资源严重短缺的国家之一,尤其以北方地区以及西北地区最为严重。北京地区人均水资源占有量只有世界平均水平的 1/32,大约为 420 m³,与世界上淡水资源极为短缺的国家——以色列的人均占有量 380 m³ 相差无几^[1]。淡水资源短缺和低重复利用率已成为制约我国经济发展的主要瓶颈之一。

我国北方缺水地区特别是大中城市郊区利用污水灌溉已有近 50 a 的历史。1998 年我国污水灌溉面积已发展到 3.62×10⁶ hm², 占当年全国总灌溉面积的 7.3%^[2]。随着工业生产的快速增长以及人民生活水平的提高,我国污水排放量和农业生产的淡水资源短缺将会进一步增加和加剧,农田污灌面积将会进一步快速增加。北京作为我国的主要污灌区之一,污灌面积已达 8×10⁴ hm²,主要集中在通州、大兴和朝阳等区^[2]。

污水灌溉不仅可以缓解农业用水的紧张局面,也可充分利用污水中所含的作物营养元素,降低农业生产成本,此外还可以提高水资源的重复利用率,并可作为污水处理的一种有效手段^[3]。我国污灌的研究目前主要集中在作物营养元素特别是 N 的利用以及重金属在土壤及作物果实中的累积等领域^[4-6],对不同土壤条件下化学元素的动态变化过程研究较少。

土壤中化学元素的动态行为与水土环境因素密切相关^[7,8]。不同的土壤碱度以及土壤改良活动(例如石膏的应用)等将导致不同的水土环境特别是土壤溶液 pH 的变化。本研究通过室内土柱淋洗试验,研究了污灌条件下不同碱度土壤中主要作物营养元素和重金属元素随时间和空间的变化趋势,探讨了污灌条件下石膏应用对化学元素动态行为的影响,以期推动污灌理论的发展。

1 试验设计和方法

1.1 土样准备

试验土样取自北京市水科所永乐店试验站农田 0~30 cm 的表层土壤。其质地为粉质壤土,粘粒含量为 10%,主要粘土矿物为伊利石和蒙脱石。试验土壤的阳离子交换量(CEC)为 12 cmol·kg⁻¹。取过 2 mm 筛的土样 30 g 放入 150 mL 的塑料杯内,加入 60 g 蒸馏水混合搅拌均匀,加盖后在室温条件(≈25 ℃)下静置过夜(≈16 h)。利用布氏漏斗和定量滤纸对土壤悬浮液进行吸虑,收集其滤液以供化学分析使用。土水比 1:2 浸提液的电导率(EC)为 0.265 dS·m⁻¹,pH 为 7.21。浸提液的化学组成见表 1,其他重金属元素 Cr、Pb 和 Hg 的浓度均低于 ICP-AES (Optima 3300DV,

Perkin Elmer, USA) 的最小检测浓度,见表 2。

表 1 土样浸提液以及污水中重金属元素的浓度(mg·L⁻¹)
Table 1 Concentrations of heavy metal elements in extract of soil:water 1:2 and wastewater

项目	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cd
浸提液	0.215	0.030 5	0.042 5	0.104	0.005 7	0.005 8
污水	0.048	0.075	0.427	0.084	0.0044	ND*

注:* 低于最小检测浓度。

表 2 ICP-AES 的最小检测浓度 LOD(μg·L⁻¹)
Table 2 Minimum concentration limits of detection (LOD) by ICP-AES(μg·L⁻¹)

元素	Ag	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg
LOD	0.3	0.9	0.01	0.09	0.2	0.2	0.3	4
元素	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Ti	Zn
LOD	0.03	0.3	0.8	2	2	0.01	0.07	0.07

将风干后的土壤 5 kg 装入小桶内,用 CaCl₂ 和 NaCl(试剂级)以及蒸馏水配制的水溶液首先从下而上慢慢地饱和土壤。待土壤饱和后改变水流方向而从上至下淋洗土壤。按照土壤碱度的不同设计值计算 CaCl₂ 和 NaCl 的用量。设计淋洗液的 Na 吸附比(SAR)分别为 0 和 30 (mmol·L⁻¹)⁰⁵。待淋出液中的化学成分趋于稳定后,改变淋洗液的浓度至低一级浓度,继续淋洗直至设计的最小淋洗液浓度完成淋洗为止。在本研究中,淋洗液的浓度分别设为 100、50 和 10 mmol·L⁻¹。将完成淋洗后的土壤经自由排水,然后在 105 ℃烘箱中烘干待用。

1.2 土柱装填

将上面准备的土样过 2 mm 筛后,以给定的土壤容重分层、均匀地装进直径 5.1 cm、高 50 cm 的有机玻璃柱内。在试样底部铺 1.5 cm 厚洗净的石英砂和一层粗滤纸。为了减小淋洗过程中对试样表面的扰动,在土壤试样的顶部也铺设一层粗滤纸。试验土柱高 45 cm,容重为 1.2 g·cm⁻³。在土柱的侧面安装 4 个溶液提取口,各口间距为 10 cm。装置示意图 1。

1.3 淋洗试验

首先从下部用污水慢速饱和土柱,采用北京小月河中国农业大学(东区)河段的排水。小月河污水主要为周边地区居民的生活废水,其平均电导率(EC)为 0.83 dS·m⁻¹、pH 为 7.4、SAR 为 2.1 (mmol·L⁻¹)⁰⁵、化学需氧量 COD 为 95.4 mg·L⁻¹。小月河污水的主要指标符合农田灌溉水质标准 GB5084-92,平均重金属元素的浓度见表 1,其他重金属元素 Cd、Cr、Pb 和 Hg 的含量均低于 ICP-AES 的最小检测浓度,见表 2。

待土柱饱和后,改变供水方向而从上至下淋洗土

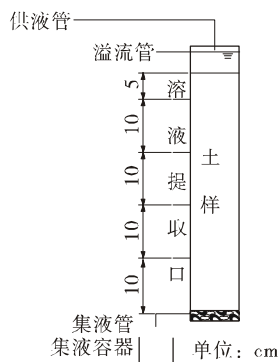


图1 试验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of experimental apparatus

柱。采用定水头连续淋洗方式进行,直至淋出液中的化学元素组成趋于稳定时停止。在淋洗过程中,在给定的时段内测定淋出液的体积,并对各个溶液取样口提取的土壤溶液进行化学元素分析。在本研究中,EC、pH和化学元素浓度分别由电导仪(LF91, Weil-heim)、pH仪(pHB-4型,上海)和ICP-AES测定。

本研究采用3个处理:处理1为SAR=0平衡土样的污水淋洗;处理2为SAR=30平衡土样的污水淋洗;处理3为SAR=30平衡土样+脱硫石膏的污水淋洗。本研究所使用的脱硫石膏为粉末状的火电厂脱硫产物,其主要化学成分为89.8%的 $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.2%的 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 和5.55%的 CaCO_3 。脱硫石膏与土样充分混合,其加入量为土样重的0.5%。本研究所有的试验处理均采用两个重复。

2 结果和讨论

土壤中的重金属一般是指生物毒性较大的Hg、Cd、Cr、Pb、As以及一些当摄入量超过一定阈值时也具有相当毒性的Fe、Mn、Cu、Zn和Ni等。由于Hg、Cd、Cr、Pb和As元素的浓度在所用污水以及本研究所有处理的土壤溶液中均低于ICP-AES的最小检测浓度,因此本文主要讨论Fe、Mn、Cu、Zn和Ni元素在土壤中的变化动态。

2.1 淋出液pH的变化

在淋洗液浓度 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以及SAR=0和SAR=30($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)^{0.5}条件下平衡的土壤分别为非碱性土和碱性土壤^[8],碱土的可交换钠百分比(ESP)大约为30%。3种处理条件下淋出液的pH随淋出液体积的变化见图2。处理1非碱性土壤淋出液的pH在整个淋洗过程中为一稳定值7.81;处理2碱性土淋出液的pH在淋洗初期较高,但在4个孔隙体积(4PV, 1PV=245mm的淋洗水量)水量的淋洗后逐渐趋于

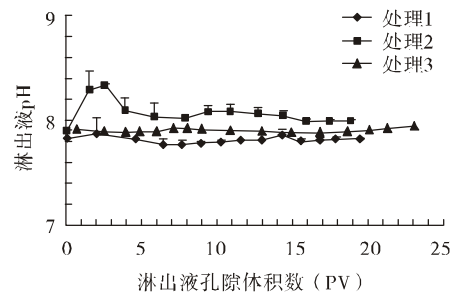


图2 淋出液pH随淋出液体积的变化

Figure 2 Changes of pH in leachate with pore volumes of leachate

稳定,其稳定值为8.05;处理3脱硫石膏的应用降低了碱性土壤淋出液的pH。在整个淋洗过程中,处理3淋出液的pH与非碱性土壤的相似,其稳定pH值为7.9。

2.2 淋出液中Fe和Mn浓度的变化

土壤溶液中Fe和Mn浓度随淋洗体积和土壤深度的变化分别见图3和图4。在处理1的条件下,土壤溶液中的Fe和Mn浓度随淋出液体积的增加而减小;在处理2的土壤溶液中,Fe浓度随淋出液体积的增加而增大,而Mn浓度随淋出液体积的变化不明显;在处理3的土壤溶液中,Fe和Mn浓度随淋出液体积的变化规律不太明显。总的来讲,Fe和Mn浓度随淋出液体积的增加而不同程度的增大,见图3。

除表层土壤外,处理1土壤溶液中的Fe和Mn的浓度随着土壤深度的增加而减小,土壤溶液中的Mn浓度明显地大于淋洗污水中的浓度;在处理2中,Fe和Mn浓度随着土壤深度的增加而快速减小;处理3中的Fe浓度随土壤深度的增加而减小,而Mn浓度则随之增大,见图4。Fe和Mn元素随淋出液体积和土壤深度的变化主要由吸附-解吸附以及溶解-沉淀过程所决定。

2.3 淋出液中Zn、Cu和Ni浓度的变化

土壤溶液中的Zn、Cu和Ni浓度在处理1中随淋出液体积的增加而减小;在处理2中随淋出液体积则没有明显的变化趋势;在处理3中,Zn、Cu和Ni浓度在上部土壤中随淋出液体积的增加而减小,而在下部土壤中它们似有增大之趋势,见图5。

在所有的3个处理中,除在表层土壤外,土壤溶液中的Zn、Cu和Ni浓度随土壤深度的变化不是很大。但它们在处理1和处理3中明显地大于淋洗污水中的浓度,而在处理2中则低于淋洗污水中的浓度,见图6。土壤溶液中这3种元素的浓度大小明显地与溶液的pH有关。随着pH的增大,Zn、Cu和Ni矿物

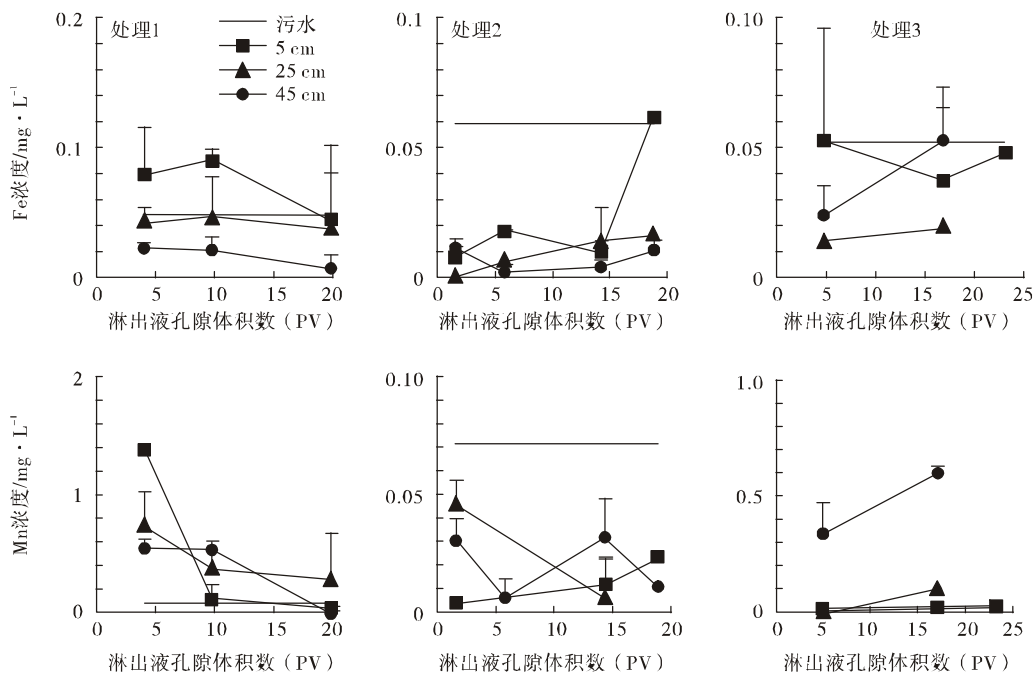


图3 淋洗污水和不同深度土壤溶液中 Fe 和 Mn 浓度随淋出液体积的变化

Figure 3 Changes of concentrations of Fe and Mn in effluent and soil solutions at various depths with pore volumes of leachate

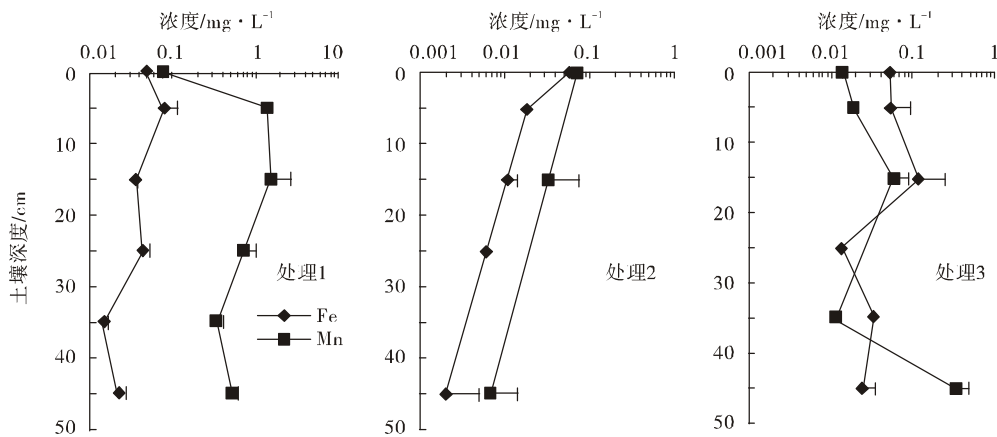


图4 分别经过 4、6 和 5 PV 的淋洗后土壤溶液中 Fe 和 Mn 浓度随土壤深度的变化

Figure 4 Changes of concentrations of Fe and Mn in soil solution with soil depth under treatments 1~3, respectively, after leaching of PV = 4, 6 and 5

的溶解性或活度将有不同程度的减小^[9]。

2.4 土壤中重金属元素平衡计算

土壤化学反应在淋洗条件下是一个动态过程,土壤溶液中重金属元素浓度随淋洗时间及土壤深度不断地变化。由于重金属元素的浓度相当低,在动态测定过程中其变异性较大。为了确定土壤中各重金属元素在污水淋洗过程中的累积或淋溶状况,表3列出了在试验条件下土壤中各重金属元素的平衡计算结果。重金属元素变化量(Δ)是指由淋洗污水输入的某元素数量(Q_{in})减去由淋出液排出的该元素数量(Q_{out})。正值表示该元素在土壤中累积(吸附或沉淀),负值表

示该元素由土壤中淋溶排出(绝对值越大说明淋溶量越大)。化学元素变化量与该元素由淋洗污水输入数量之比(Δ/Q_{in})代表该元素在土壤中的变化程度。

计算结果显示,经过 19~23 PV 淋洗(即污水灌溉量为 4 700~5 600 mm)后,在所有处理条件下 Fe 元素都在土壤中发生了累积,但处理 1 和处理 2 的累积程度显著大于处理 3(表 3),石膏的应用极大地降低了 Fe 在碱性土壤中的累积程度。在试验条件下,处理 2 土壤中的 Fe 含量由初始值 $0.43 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到试验末的 $0.93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;而在处理 3 中,其含量仅增加到 $0.563 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

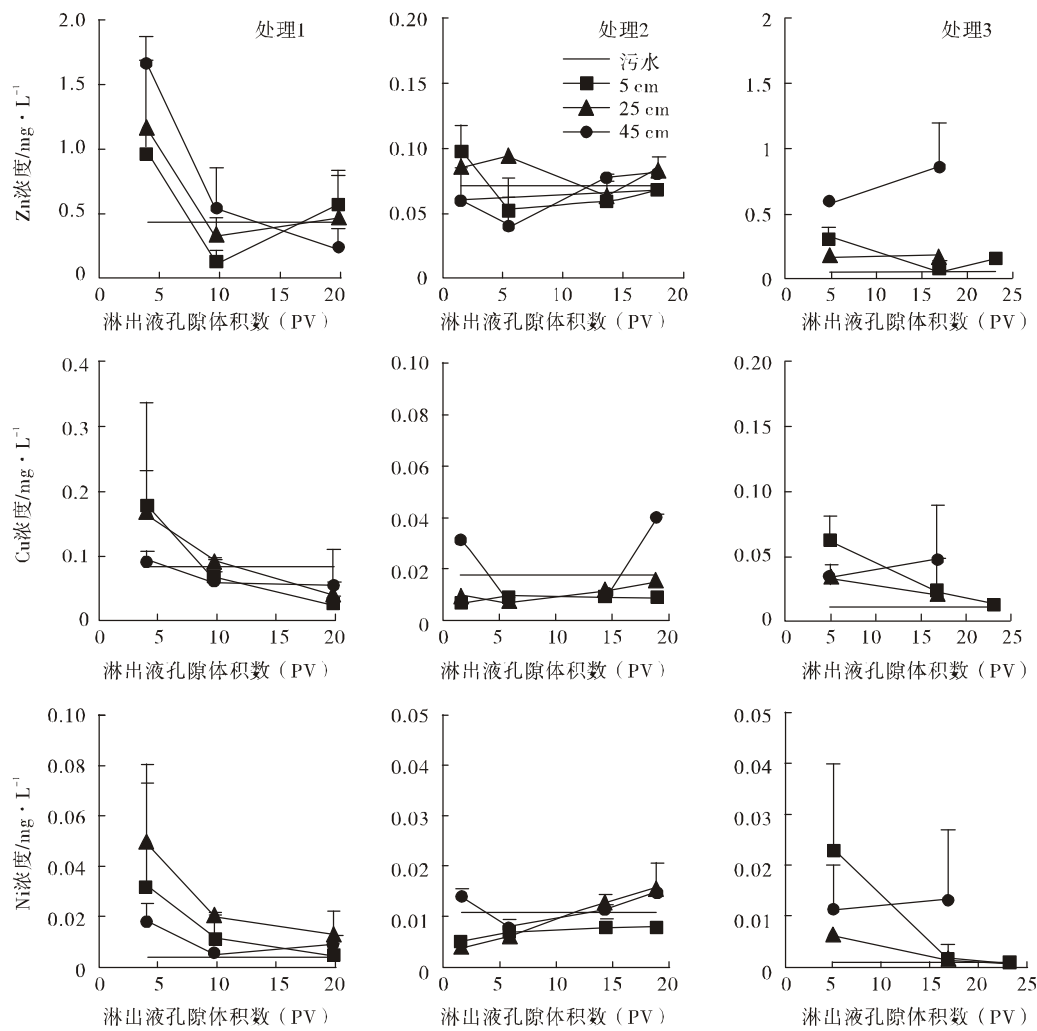


图 5 不同深度土壤溶液和淋洗污水中 Zn、Cu 和 Ni 浓度随淋洗体积的变化

Figure 5 Changes of concentrations of Zn, Cu and Ni in effluent and soil solutions at various depths with pore volumes of leachate

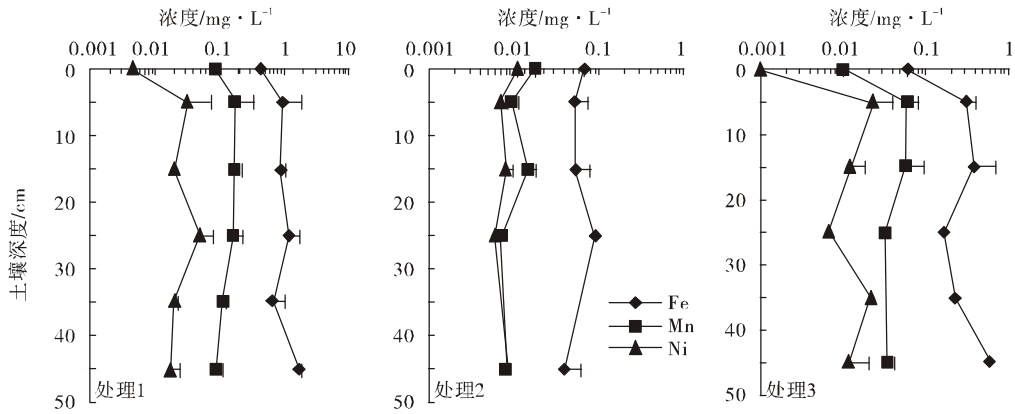


图 6 分别经过 4、6 和 5 PV 的淋洗后土壤溶液中 Zn、Cu 和 Ni 浓度随土壤深度的变化

Figure 6 Changes of concentrations of Zn, Cu and Ni in soil solutions with soil depth under treatments 1~3, respectively, after leaching of PV = 4, 6 and 5

Mn 和 Zn 元素在处理 1 和处理 3 的土壤 中发生解吸附,导致土壤溶液中较高的 Mn 和 Zn 浓度;而它们在处理 2 的土壤中发生累积,其含量分别由初始的 0.061 和 0.085 mg·kg⁻¹ 增加到淋洗末的 0.532 和 0.160 mg·kg⁻¹。石膏的应用明显地改变了碱性土壤中 Mn 和 Zn 元素的变化趋势。在试验结束时,碱性土壤中的 Zn 含量远低于土壤环境质量一级标准值 100 mg·kg⁻¹(GB15618—95)。

元素 Cu 在非碱性土壤中累积而在碱性土壤(不论石膏应用与否)中解吸附。在非碱性土壤中,Cu 含量增大了 54.8%,它由初始值 0.208 mg·kg⁻¹ 增加到淋洗末的 0.322 mg·kg⁻¹,但这一数值远低于土壤环境质量一级标准值 35 mg·kg⁻¹(GB15618-95)。在试验条件下,如果农田的污灌水量为 1 000 mm·a⁻¹,则连续灌溉数百年后土壤中的 Cu 含量仍可达到一级环境标准的要求。元素 Ni 在所有的处理中均发生淋溶现象,但在处理 3 条件下的淋溶程度远大于处理 2。因此,石膏在碱性土壤中的应用不同程度地增大了 Cu 和 Ni 的淋溶性,详见表 3。

表 3 试验土壤中重金属元素平衡计算表(mg)

Table 3 Balance calculation of heavy metal elements in experimental soil(mg)					
计算项	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni
$\Delta_{处理1}$	0.310	-3.405	-5.294	0.126	-0.078
$\Delta_{处理1}/Q_{in}$	0.613	-4.308	-1.176	0.142	-1.688
$\Delta_{处理2}$	0.550	0.518	0.082	-0.367	-0.005
$\Delta_{处理2}/Q_{in}$	0.894	0.698	0.112	-1.954	-0.048
$\Delta_{处理3}$	0.146	-5.784	-8.398	-0.367	-0.136
$\Delta_{处理3}/Q_{in}$	0.230	-33.655	-11.405	-2.996	-11.404

pH 不仅影响一些重金属元素的存在形态(组分),也影响其矿物的溶解-沉淀关系^[7]。土壤溶液 pH 的增加可引起 Fe、Mn 和 Zn 元素以氢氧化物的形式沉淀或活度的降低^[7],同时它也会引起土壤可变负电荷的增加从而导致土壤阳离子交换量的增大^[10]。碱性土壤中较高的溶液 pH 可能是淋出液中 Fe、Mn、Zn 浓度减小的主要原因之一。此外,土壤溶液中的主要阳离子 Ca²⁺或 Mg²⁺与土壤中其他可交换性阳离子例如 Fe、Mn、Zn 和 Cu 等元素的阳离子之间的交换也可能是导致这些元素在处理 3 的土壤中比处理 2 中呈现较少累积或较大淋溶的原因之一^[11]。

3 结论

在污水淋洗条件下,土壤化学元素的动态行为主

要由吸附-解吸平衡、土壤胶体对阳离子的吸附性以及土壤矿物的溶解-沉淀等过程所控制。土壤溶液中化学元素的浓度随淋洗时间和土壤深度的变化而不断变化。

在试验条件下, Fe 元素在所有处理的土壤中都产生累积,但它在碱性土壤中的累积量大于非碱性土壤或石膏应用后的碱性土壤,石膏的应用显著地降低了土壤中 Fe 元素的累积程度。Mn 和 Zn 元素在碱性土壤中发生累积而在非碱性土壤和施用石膏后的碱性土壤中发生淋溶,石膏的应用改变了碱性土壤中 Mn 和 Zn 元素的动态行为。Cu 元素在非碱性土中累积而在碱性土壤(不论石膏应用与否)中淋溶。Ni 元素在所有 3 种土壤条件下均产生淋溶,但石膏的应用增大了碱性土壤中 Ni 元素的淋溶程度。试验结果显示,某些重金属元素在土壤中的累积不会影响试验用污水的较长期灌溉使用,但关于污水灌溉对作物产量和品质的影响尚需做进一步的研究。

参考文献:

[1] 李里特.节水农业是我国农业发展的必由之路——以色列节水农业发展的启示[J].农业工程学报,1999,15:11-15.

[2] 刘润堂,许建中.我国污水灌溉现状、问题及其对策[J].中国水利, 2002, 10:123-125.

[3] Kanarek A, and Michail M. Groundwater recharge with municipal effluent: Dan region reclamation project, Israel[J]. *Water Sci Tech*, 1996, 34 (11):227-233.

[4] Hussain G, Al-Jaloud A A, and Karimulla S. Effect of treated effluent irrigation and nitrogen on yield and nitrogen use efficiency of wheat[J]. *Agricultural Water Management*, 1996, 30:175-184.

[5] Smith C J, Hopmans P, and Cook F J. Accumulation of Cr, Pb, Cu, Ni, Zn ans Cd in soil following irrigation with treated urban effluent in Australia[J]. *Environmental Pollution*, 1996, 94(3):317-323.

[6] 姜翠玲,夏自强,刘 凌,等.污水灌溉土壤及地下水三氮的变化动态分析[J].水科学进展,1997,8(2):183-188.

[7] Lindsay W L. Chemical equilibria in soils[M]. USA: John Wiley & Sons, Inc., 1979.

[8] Spark D L. Evironmental soil chemistry[M]. San Diego: Academic Press, 1995.

[9] Lindsay W L. Chemical equilibria in soils[M]. New York: John Wiley & Sons, A Wiley-Interscience Publication, 1979.

[10] 黄昌永.土壤学[M].北京:中国农业出版社,2000.

[11] Mortvedt J J. Bioavailability of micronutrients. In Sumner M. Handbook of soil science[M]. USA: CRC Press, NY, 2000.

致谢:本研究得到了农业部开放实验室-农业生物环境工程实验室的技术支持。