

工矿绿洲城郊排污渠沉积物的缓冲能力及 重金属释放动力学

臧飞, 王胜利, 南忠仁, 王德鹏, 任业萌, 王宇, 陈亚州

(兰州大学资源环境学院, 兰州 730000)

摘要: 研究了干旱区工矿型绿洲(以白银市为例)城郊排污渠沉积物对酸碱的缓冲能力, 以及在酸性条件下重金属 Cu, Zn 的释放动力学。结果表明: 东、西大沟沉积物对碱的缓冲能力小于对酸的缓冲能力, 其中, 样点 S3, S5 对酸的缓冲能力较强, S2, S6 对碱的缓冲能力较强。Cu, Zn 的释放动力学分为快速释放阶段和释放平衡阶段, 且释放量随着时间的延长而降低, Cu 在释放 8 h 左右达到平衡, Zn 在释放 12 h 左右达到平衡。

关键词: 土壤环境学; 沉积物修复; 重金属; 缓冲能力; 动力学

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1674-2850(2015)24-2593-06

Buffer ability and kinetics of heavy metal release in suburban outfall sediments of industrial oasis region

ZANG Fei, WANG Shengli, NAN Zhongren, WANG Depeng, REN Yemeng,
WANG Yu, CHEN Yazhou

(College of Earth Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The buffer ability in sediments with acid and base, and the releasing kinetics of Cu and Zn in sediments at the acidic condition in suburban outfall of industrial oasis region (taking Baiyin city as a case) were studied. The results showed that the base buffer ability was less than the acid buffer ability, the acid buffer ability of S3 and S5 was stronger than other samples, the base buffer ability of S2 and S6 was stronger than other samples. The kinetics of Cu and Zn release was biphasic: the quickly releasing phase, and the releasing balance phase, and the amount of release decreased with the extension of time, the releasing balance time of Cu was about 8 h, and the releasing balance time of Zn was about 12 h.

Key words: soil environmentology; sediment remediation; heavy metals; buffer ability; kinetics

0 引言

随着经济社会和城市化的发展, 干旱区工矿型绿洲受到了严重的重金属污染^[1~2]。污染源长期向河流水体排放含有大量重金属元素的工业废水, 使河流沉积物中富集了大量的重金属元素。而环境条件的变化会改变与沉积物结合重金属的可迁移性, 导致重金属重新释放进入生态环境造成二次污染^[3~4]。因此, 研究沉积物对酸碱的缓冲能力及其影响因素, 以及沉积物重金属的释放动力学十分必要。

到目前为止, 大多数关于缓冲能力和重金属释放动力学的研究均仅限于土壤^[5~6]。对于沉积物的缓冲能力及动力学, 许多研究也只是针对江河、湖泊等水体沉积物进行^[7~9], 而对干旱区绿洲排污渠沉积物的

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(20120211110018); 中央高校基本科研业务费专项资金(lzujbky-2012-141); 国家自然科学基金(51178209, 91025015)

作者简介: 臧飞(1988—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 土壤污染与控制修复

通信联系人: 王胜利, 副教授, 主要研究方向: 土壤污染与控制修复. E-mail: wangshengl@lzu.edu.cn

缓冲能力及重金属释放动力学的研究还未见报道。白银市位于甘肃省中部，是我国重要的以铜资源为主的资源型城市。近年来，白银市生产、生活污水均分别由东、西大沟排入黄河，造成了东、西大沟和黄河白银段重金属的污染^[10]。另外，由于西北干旱区严重缺水，城郊农业生产中均有不同程度利用含重金属污水进行农业灌溉的历史^[11]，这可能导致土壤和农作物的污染，对人体健康和生态环境构成严重的威胁。这里以干旱区工矿型绿洲（白银市）城郊排污渠为研究对象，分析了东、西大沟沉积物对酸碱的缓冲能力以及重金属 Cu, Zn 的释放动力学，以期为工矿型绿洲城郊排污渠沉积物重金属的污染防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与制备

沿白银市城郊东、西大沟河流流向分别设置上、中、下游3个采样点，共采集6个表层沉积物样品（0~5 cm）。为使样品具有代表性，采样时尽量选择水流较平缓的地方，并在同一样点周围采样3次，使样品可以反应该断面污染的实际情况，最后将同一断面采集的样品混合在一起组成一个样。其中，S1, S2, S3 分别代表东大沟上、中、下游采样点沉积物；S4, S5, S6 分别代表西大沟上、中、下游采样点沉积物。将采回的沉积物样品于阴凉处晾干，剔除石块等异物，经研磨过2 mm 尼龙筛备用。

1.2 分析测定方法

沉积物的理化性质采用土壤农业化学常规分析方法^[12]测定，其结果如表1所示。其中，pH 值采用电位法；电导值采用电导率法；有机质含量采用重铬酸钾容量法。用原子吸收光谱仪（Thermo Fishier, SOLAAR M6）测定重金属 Cu, Zn 的含量。实验过程中采用20%的平行样、空白样、GSS-1 标准样进行质量控制，误差控制在5%以内。实验所用器皿均用10%的 HNO₃ 浸泡24 h 以上，实验用水均为去离子水，供试试剂均为优级纯。采用 Microsoft Excel 2007 进行数据统计分析。

表1 沉积物的主要理化性质

Tab. 1 Physical and chemical properties of sediments

采样点		pH 值	EC/(μ S/cm)	OM/(g/kg)
东大沟	S1	7.40 \pm 0.07	162 \pm 1.10	13.09 \pm 0.65
	S2	7.94 \pm 0.09	353 \pm 4.23	29.01 \pm 0.45
	S3	8.13 \pm 0.04	187 \pm 1.35	15.93 \pm 0.79
西大沟	S4	8.79 \pm 0.02	167 \pm 1.35	16.50 \pm 0.82
	S5	9.16 \pm 0.05	349 \pm 2.45	11.38 \pm 0.56
	S6	9.26 \pm 0.07	204 \pm 3.20	10.24 \pm 0.51

注：EC 为电导率，OM 为有机质，表中数据为平均值 \pm 标准差（ $n=3$ ）

1.3 沉积物酸碱缓冲能力实验

采用潘根兴^[13]的改进方法。分别取11只50 mL 的玻璃烧杯，依次编号，每个烧杯中称取沉积物样品4.000 0 g，在1~5号烧杯中分别依次加入0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 mL 0.1 mol/L 的 HCl，在7~11号烧杯中分别依次加入0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 mL 0.1 mol/L 的 NaOH，6号烧杯中不加酸碱。加入去离子水使各烧杯中液体体积均达20 mL，摇匀，放置72 h，每日间歇摇动3~4次，最后一次摇动后，静置2 h，测定pH 值。

1.4 沉积物重金属释放动力学实验

分别选择东、西大沟沉积物样品 S2 和 S6 进行动力学实验。称取1.000 0 g 沉积物样品若干份置于50 mL 离心管中，加入事先配制好的 pH=2 的 HNO₃ 溶液20 mL，在室温（ $T=25^{\circ}\text{C}$ ）下振荡，按不同的时间间隔取样，离心10 min（4 000 r/min），过滤，测定上清液中 Cu, Zn 的含量。

2 结果与讨论

2.1 沉积物的主要理化性质

由表 1 可知, 东大沟样点 S1, S2, S3 的 pH 值分别为 7.40, 7.94, 8.13, 西大沟样点 S4, S5, S6 的 pH 值分别为 8.79, 9.16, 9.26, 均表现出从上游到下游依次增大的现象, 而且属碱性, 具有一定的抗酸能力。东大沟样点 S2 的电导率最大, 为 353 $\mu\text{S}/\text{cm}$, S3, S1 次之, 西大沟样点 S5 的电导率最大, 为 349 $\mu\text{S}/\text{cm}$, S6, S4 次之。东大沟有机质含量以样点 S2 最高, 达 29.01 g/kg, S1 最低, S3 介于二者之间, 西大沟有机质含量以样点 S4 最高, 达 16.50 g/kg, S5, S6 次之。

2.2 沉积物对酸碱的缓冲能力

东大沟沉积物的酸碱滴定曲线分别如图 1、图 2 所示, 可以看出东大沟沉积物 S1, S2, S3 对酸碱的反应能力不同, 但曲线形状相似, 说明其缓冲机理类似^[14]。由图 1 可以看出, 东大沟沉积物对酸的缓冲能力为 S3>S2>S1, 下游样点 S3 对酸的缓冲能力较强, 与其本身 pH 值较高有关, 上游样点 S1 对酸的缓冲能力较弱, 与其 pH 值较低相关, 这与文湘华等^[15]的研究结果一致。由图 2 可知, 东大沟沉积物对碱的缓冲能力为 S2>S1>S3, 中游样点 S2 对碱的缓冲能力较强, 可能与其有机质含量高有关, 有研究认为, 缓冲能力的大小与有机质含量呈正相关^[16]。

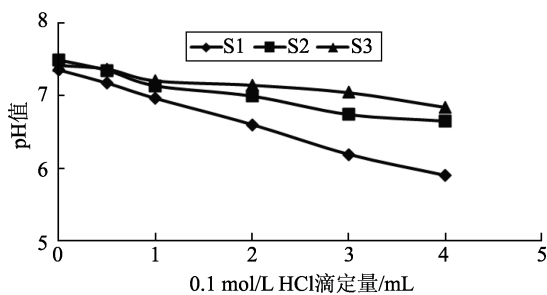


图 1 东大沟沉积物的酸滴定曲线

Fig. 1 Titration curves of Dongdagou stream with acid

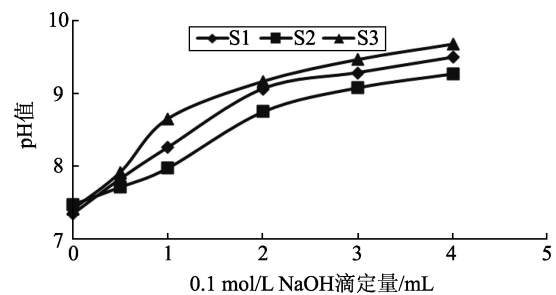


图 2 东大沟沉积物的碱滴定曲线

Fig. 2 Titration curves of Dongdagou stream with base

为了定量说明沉积物对酸碱缓冲能力的大小, 引入缓冲容量的概念, 即曲线上 pH 值变化一个单位所对应的横坐标上的酸或碱的加入量 ($\beta = \frac{\Delta H(\text{OH})}{\Delta \text{pH}}$)。β 值越大, 表明酸碱缓冲能力越强^[17]。东大沟

沉积物对酸的缓冲容量为 S3 (175.44 mmol/kg) > S2 (120.48 mmol/kg) > S1 (68.97 mmol/kg), 对碱的缓冲容量为 S2 (55.87 mmol/kg) > S1 (46.73 mmol/kg) > S3 (44.25 mmol/kg)。这与图 1、图 2 的结果一致, 说明沉积物对酸碱的缓冲能力与其本身的 pH 值和有机质含量相关。

西大沟沉积物的酸碱滴定曲线分别如图 3、图 4 所示。由图 3 可知, 西大沟沉积物对酸的缓冲能力为 S5>S4>S6, 其中 S4, S5 对酸的缓冲能力相当, S6 对酸的缓冲能力较弱, 这与其有机质含量较低相关。由图 4 可知, 西大沟沉积物对碱的缓冲能力为 S6>S4>S5, S6 对碱的缓冲能力较大, 归结于其较高的 pH 值。西大沟沉积物对酸的缓冲容量为 S5 (126.58 mmol/kg) > S4 (125.00 mmol/kg) > S6 (80.00 mmol/kg), 对碱的缓冲容量为 S6 (80.65 mmol/kg) > S4 (62.50 mmol/kg) > S5 (59.88 mmol/kg), 可以看出其对碱性物质的缓冲能力小于对酸性物质的缓冲能力, 这是由于沉积物本身 pH 值偏高的缘故。

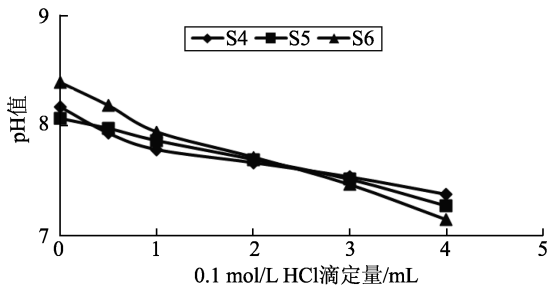


图3 西大沟沉积物的酸滴定曲线
Fig. 3 Titration curves of Xidagou stream with acid

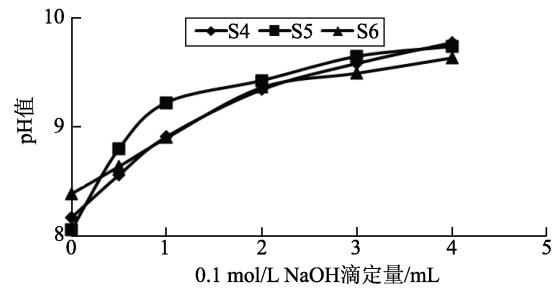


图4 西大沟沉积物的碱滴定曲线
Fig. 4 Titration curves of Xidagou stream with base

2.3 沉积物重金属释放动力学

在 pH=2 的条件下, 东大沟沉积物中 Cu, Zn 释放动力学曲线如图 5、图 6 所示, 可知, 重金属的释放过程可分为 2 个阶段: 第 1 阶段反应速率快, 一般认为是重金属从沉积物表面解吸的过程; 第 2 阶段反应缓慢, 可能是由于重金属从沉积物内部微孔向溶液缓慢扩散造成的^[18-19], 东大沟沉积物 Cu, Zn 的释放量均随时间的延长而降低, 在短时间内, 释放量达到最大值, 然后逐渐降低, 最后达到释放平衡, 这与王继刚等^[20]研究渤海湾北部海域沉积物中 Cu, Zn 的释放量随时间先增大后趋于平衡的结果不一致, 可能是因为较低的 pH 值使溶液中存在更多的 H⁺, 一方面酸性条件会使碳酸盐和有机质溶解, 使得与其结合的重金属析出, 另一方面会以竞争吸附的形式同重金属争夺吸附位, 从而使重金属释放量在短时间内迅速增大^[21-24]. Zn 的释放量大于 Cu, 这与沉积物中 Zn 本身含量高于 Cu 有关, Cu 在 8 h 左右达到释放平衡, 而 Zn 在 12 h 左右基本达到释放平衡。

在 pH=2 的条件下, 西大沟沉积物中 Cu, Zn 释放动力学曲线如图 7、图 8 所示, 可知, 西大沟

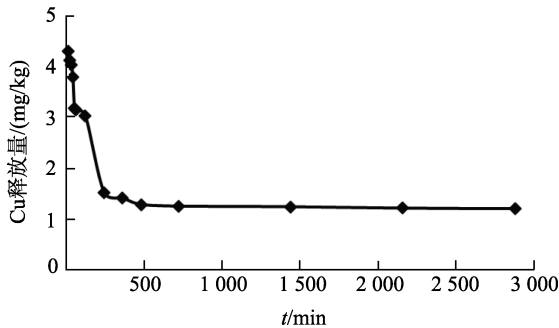


图5 东大沟沉积物 Cu 释放动力学
Fig. 5 Kinetic process of Cu release in sediment of Dongdagou stream

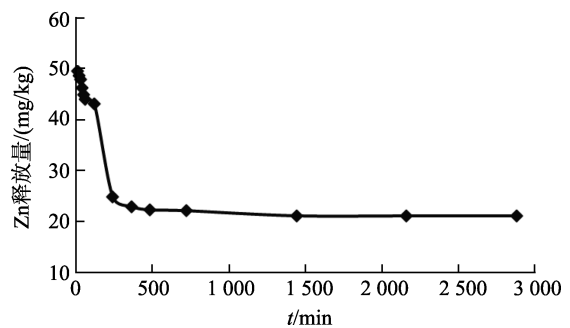


图6 东大沟沉积物 Zn 释放动力学
Fig. 6 Kinetic process of Zn release in sediment of Dongdagou stream

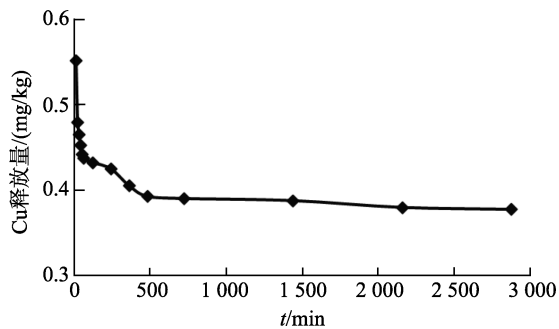


图7 西大沟沉积物 Cu 释放动力学
Fig. 7 Kinetic process of Cu release in sediment of Xidagou stream

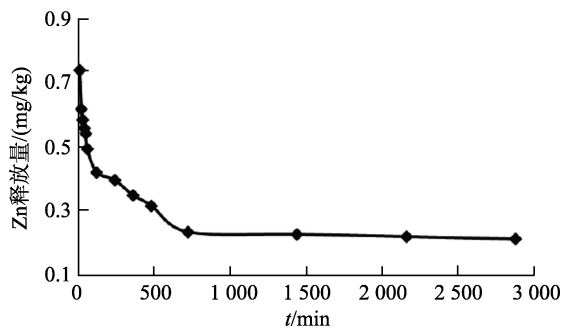


图8 西大沟沉积物 Zn 释放动力学
Fig. 8 Kinetic process of Zn release in sediment of Xidagou stream

沉积物 Cu, Zn 的释放与东大沟相似,也是先后经历快速释放和缓慢释放 2 个阶段。西大沟沉积物 Zn 的释放量大于 Cu, Cu 在 8 h 达到释放平衡, Zn 在 12 h 达到释放平衡。

3 结论

东、西大沟沉积物对酸碱的反应能力各不同,缓冲能力与其本身的 pH 值和有机质含量有关。缓冲容量结果表明,东、西大沟沉积物对碱性物质的缓冲能力均小于对酸性物质的缓冲能力,其中,样点 S3, S5 对酸的缓冲能力较强, S2, S6 对碱的缓冲能力较强。沉积物重金属 Cu, Zn 的释放动力学可分为 2 个阶段,快速释放阶段和释放平衡阶段。在 pH=2 的条件下,东、西大沟沉积物 Cu, Zn 的释放量均随时间的延长而降低,最终达到释放平衡,并且东、西大沟沉积物中 Cu 在 8 h 左右达到释放平衡, Zn 在 12 h 左右达到释放平衡。

[参考文献] (References)

- [1] 廖晓勇, 陈同斌, 武斌, 等. 典型矿业城市的土壤重金属分布特征与复合污染评价——以“镍都”金昌市为例[J]. 地理研究, 2006, 25 (5): 843-852.
LIAO X Y, CHEN T B, WU B, et al. Mining urban soil pollution: concentrations and patterns of heavy metals in the soils of Jinchang, China[J]. Geographical Research, 2006, 25(5): 843-852. (in Chinese)
- [2] 南忠仁, 李吉均, 张建民, 等. 白银市区土壤作物系统重金属污染分析与防治对策研究[J]. 环境污染与防治, 2002, 24 (3): 170-173.
NAN Z R, LI J J, ZHANG J M, et al. Research on the soil-crop system pollution of trace metals and its strategies in the Baiyin city[J]. Environmental Pollution & Control, 2002, 24(3): 170-173. (in Chinese)
- [3] 黄岁梁. 泥沙解吸重金属污染物动力学模式研究[J]. 地理学报, 1995, 50 (6): 497-505.
HUANG S L. A study on heavy-metal pollutant desorption by sediment with different grain sizes[J]. Acta Geographica Sinica, 1995, 50(6): 497-505. (in Chinese)
- [4] 温琰茂, 韦照韬. 广州城市污泥化学成分和农业利用的环境容量[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 1996, 35(2): 124-128.
WEN Y M, WEI Z T. Primary study on the composition and environmental capacity of agricultural application of municipal sewage sludge in Guangzhou[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 1996, 35(2): 124-128. (in Chinese)
- [5] 陈照喜. 土壤对不同酸度酸沉降的缓冲作用研究[J]. 环境科学与技术, 1995 (4): 14-16.
CHEN Z X. Study on the buffering effect of soil to different acid deposition[J]. Environmental Science and Technology, 1995(4): 14-16. (in Chinese)
- [6] 陈翠玲, 蒋爱凤, 任秀娟, 等. 潮土区不同质地类型土壤对酸缓冲性能的研究[J]. 河南农业科学, 2005 (10): 64-66.
CHEN C L, JIANG A F, REN X J, et al. Studies on acidic buffering capability in different soil texture types in moisture soil area[J]. Journal of Henan Agricultural Sciences, 2005(10): 64-66. (in Chinese)
- [7] 梁文俊, 李坚, 赵春禄, 等. 汾河太原段沉积物中重金属 Ni 和 Zn 的释放规律[J]. 北京工业大学学报, 2005, 31 (2): 174-178.
LIANG W J, LI J, ZHAO C L, et al. Release law of Ni, Zn in the sediments of Taiyuan Fenhe river[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2005, 31(2): 174-178. (in Chinese)
- [8] 吕兴娜, 刘春. 柴河水库沉积物中重金属释放的静态实验[J]. 辽宁城乡环境科技, 2001, 21 (2): 40-41.
LÜ X N, LIU C. Static experiment of heavy metal release in sediment of Chai river reservoir[J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2001, 21(2): 40-41. (in Chinese)
- [9] CALMANO W, HONG J, FÖRSTNER U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential[J]. Water Science and Technology, 1993, 28: 223-225.
- [10] 南忠仁, 李吉均. 干旱区耕作土壤中重金属镉铅镍剖面分布及行为研究——以白银市区灰钙土为例[J]. 干旱区研究, 2000, 17 (4): 37-45.

- NAN Z R, LI J J. Study on the distribution and behavior of selected metals (Cd, Ni, Pb) in cultivated soil profile in arid zone (take Baiyin region as an example)[J]. *Arid Zone Research*, 2000, 17(4): 37-45. (in Chinese)
- [11] 刘姣, 曹靖, 南忠仁, 等. 白银市郊区重金属复合污染对土壤酶活性的影响[J]. *兰州大学学报: 自然科学版*, 2010, 46(5): 39-43.
- LIU J, CAO J, NAN Z R, et al. Impact of heavy metal combined pollution on soil enzyme activity in Baiyin region, Gansu province[J]. *Journal of Lanzhou University: Natural Sciences*, 2010, 46(5): 39-43. (in Chinese)
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- LU R K. *Methods of soil agricultural chemical analysis*[M]. Beijing: China Agriculture Sciencetech Press, 2000. (in Chinese)
- [13] 潘根兴. 改进的酸碱滴定曲线法应用于研究土壤对酸雨的反应[J]. *南京农业大学学报*, 1991, 14(4): 128-132.
- PAN G X. Improved acid-base titration curve method applied to the study of soil response to acid rain[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 1991, 14(4): 128-132. (in Chinese)
- [14] 成杰民, 潘根兴, 郑金伟, 等. 太湖地区几种水稻土对重金属的缓冲能力的初探[J]. *农业环境保护*, 2000, 19(1): 21-24.
- CHENG J M, PAN G X, ZHENG J W, et al. Several paddy soils buffering capacity to heavy metals in Tai lake area[J]. *Agro-Environmental Protection*, 2000, 19(1): 21-24. (in Chinese)
- [15] 文湘华, ALLEN H E. 乐安江沉积物酸碱特性及其对重金属释放特性的影响[J]. *环境化学*, 1996, 15(6): 510-515.
- WEN X H, ALLEN H E. The acid and base properties of Lean river sediment and their influence on the release of heavy metals contained in sediment samples[J]. *Environmental Chemistry*, 1996, 15(6): 510-515. (in Chinese)
- [16] 陈翠玲, 张麦生, 杨雪芹, 等. 潮土和石灰性褐土缓冲性能研究[J]. *河南农业科学*, 2004(6): 56-57.
- CHEN C L, ZHANG M S, YANG X Q, et al. Studies on buffering action of chao soil and lime drab soil[J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2004(6): 56-57. (in Chinese)
- [17] van BREEMEN N, WIELEMAKER W G. Buffer intensities and equilibrium pH of minerals and soils: I. The contribution of minerals and aqueous carbonate to pH buffering[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1974, 38(1): 55-60.
- [18] 魏俊峰, 吴大清, 彭金莲, 等. 污染沉积物中重金属的释放及其动力学[J]. *生态环境*, 2003, 12(2): 127-130.
- WEI J F, WU D Q, PENG J L, et al. Release and kinetics of heavy metals from the contaminated sediments[J]. *Ecology and Environment*, 2003, 12(2): 127-130. (in Chinese)
- [19] YU Y, ZHOU Q. Effect of methamidophos on sorption-desorption behavior of copper in soils[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, 71(5): 979-987.
- [20] 王继纲, 马启敏, 刘茜, 等. 渤海湾北部海域沉积物重金属 Cu, Zn 释放及动力学研究[J]. *海洋湖沼通报*, 2007(1): 69-73.
- WANG J G, MA Q M, LIU Q, et al. Release and kinetics of Cu, Zn from alongshore seabed sediments[J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2007(1): 69-73. (in Chinese)
- [21] 廖文原, 陈松. 海水 pH 对疏浚物中重金属释放的影响[J]. *台湾海峡*, 1994, 13(4): 388-393.
- LIAO W Y, CHEN S. Influence of seawater pH on release of heave metal in dredged materials of Yuandang hake[J]. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 1994, 13(4): 388-393. (in Chinese)
- [22] 李仁英, 周志高, 杨浩. 上覆水 pH 对滇池沉积物重金属释放的影响[C]//第四届全国农业环境科学学术研讨会论文集. 2011: 430-436.
- LI R Y, ZHOU Z G, YANG H. The effect of pH in overlying water on the release of heavy metals in sediment of Dianchi lake[C]//*Proceedings of the Fourth National Conference on Agricultural Environmental Science*. 2011: 430-436. (in Chinese)
- [23] MERRINGTON G, OLIVER I, SMERNIK R J, et al. The influence of sewage sludge properties on sludge-borne metal availability[J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, 8(1): 21-36.
- [24] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH 对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. *环境科学学报*, 1999, 19(1): 81-86.
- LIAO M, HUANG C Y, XIE Z M. Effect of pH on transport and transformation of cadmium in soil-water system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1999, 19(1): 81-86. (in Chinese)