

同。其中以 124 斤定额为最高,当定额增高至 161 斤时也有抑制的影响。土壤中酚细菌的耐酚量可达 0.05%。其次,土壤中酚细菌及其多酚氧化酶系对酚类有一定的适应作用。因此,长期适量灌溉废水时,土壤中不致有大量的酚积累。

3. 利用含酚废水灌溉水稻田,它对水稻的增产作用是多方面的。可能与生物去酚以及以废水供给水稻以氮素营养有关,同时也可能与废水中含酚化合物在生物氧化过程中所形成的中间产物刺激微生物生长,提高土壤肥力相关。

参 考 文 献

[1] 中国科学院林业土壤研究所微生物室,土壤微生物

分析方法手册. 65—72 页,科学出版社,1960.

[2] 米舒斯金 E. H., 土壤微生物和土壤肥力, 115—122 页,科学出版社,1959.

[3] Okuda, A., M. Yamaguchi and M. Kobayashi, *Soil and Plant Food*, 6(1), 35—39 (1960).

[4] Watanabe, I., K. K. Lee, "Non-symbiotic nitrogen fixation in rice and rice fields" in *Biological Nitrogen Fixation in Farming Systems of the Tropics*, A. Ayanba, P. I. Dart Eds. pp. 289—305, John Wiley and Sons, New York, 1975.

[5] Stanier, R. Y. and L. N. Ornston, *Adv. Microbial Physiology*, 9, 89—151 (1973).

[6] Dagley, S., "The microbial metabolism of phenolics", in *Soil Biochemistry*, A. D. McLaren and G. H. Peterson Eds. pp. 287—317, Marcel Dekker, New York, 1967.

污泥中重金属对土壤的污染及控制途径*

杨居荣 王素芬 金玉华

(北京师范大学地理系)

本文以北京高碑店污水处理厂污泥为试验材料,通过掩埋污泥的小区试验,混合金属溶液淋溶土壤柱试验以及污泥中重金属的形态分析,研究污泥中重金属的存在形态、发酵处理后重金属的形态变化及重金属在土壤中的动态分布等,为控制污泥中重金属对土壤的污染提供依据,并探索检验污泥重金属污染程度的方法,以便提出处理利用污泥的意见。

一、试 验 方 法

(一) 掩埋污泥试验

试验小区设于本校林圃,面积为 30×30 厘米,将干燥污泥埋于土层 15 厘米下,掩埋 60 天后,分别测定污泥及下层土壤中重金属含量。

(二) 污泥中重金属形态分析

为研究污泥中有效态重金属含量,进行了水、0.5 NHCl、0.05 MEDTA 浸提金属测定。将过 0.8 毫米筛的风干污泥,在 25℃±1 条件下,以水土比为 10:1 的比例,振荡浸提 1.5 小时,经 4000 转/分的速度离心分离,测定离心液中重金属浓度。

(三) 土壤柱淋溶试验

为进一步研究污泥中金属进入土壤后的动态分布,进行了金属溶液淋溶土壤柱试验。试验土壤为草甸褐土(取自北京高碑店公社,简称褐土 B)。为模拟土壤自然层次,选取师大校园内草甸褐土(简称褐土 A),0—2 米土层,分五层装入土柱。土柱长 50 厘米,直径

* 本项工作得到王华东副教授的指导,在此深表谢意。

4.5 厘米。试验用褐土为石灰性, pH 为 8.25。为与南方酸性土壤相比较, 特制作江西红壤土柱(pH4.8)。淋溶金属溶液为 Hg、Cd、As、Cu、Pb、Zn 混合液, 浓度为: Hg0.1 毫克/升, Cd4 毫克/升, Cu150 毫克/升, Pb30 毫克/升, Zn200 毫克/升, As0.5 毫克/升。用氯化铵缓冲液调节 pH 约 6, 以 5 毫升/分的速度注入土壤柱, 收集流出液, 分别测定流出液及柱内土壤重金属含量。

二、结果与讨论

(一) 污泥的理化性质及重金属含量

高碑店污水厂污泥呈微碱性, 含有丰富的 N、P、K 等植物营养元素。重金属种类多, 含量高、变幅大(见表 1、图 1)。其中 Cd 已超过美国标准, Hg、Cu、Pb、As 超过日本污泥标准。

(二) 污泥中重金属的可溶性及发酵处

表 1 试验污泥的理化性质及重金属含量

项 目	有机质 (%)	全氮 (%)	有效磷 (mg/kg)	有效钾 (mg/kg)	阳离子代换量 (me/100 g)	元素(mg/kg)					
						Cu	Pb	Zn	Cd	Hg	As
含 量	16—20	3.31	258—326	170—350	10.8	372.0	114.5	703.5	12.3	3.86	8.25

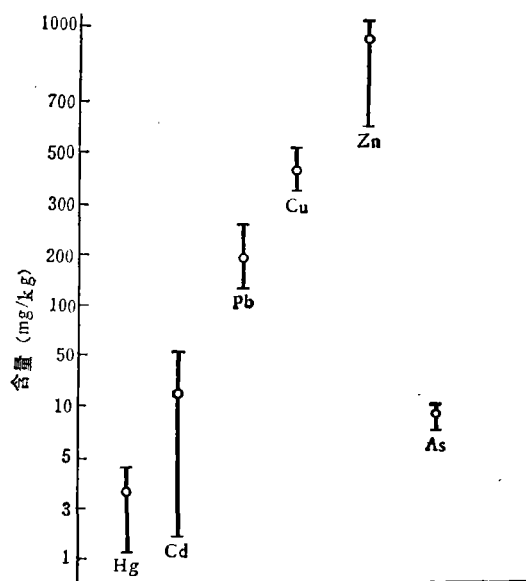


图 1 高碑店污水厂污泥重金属含量范围

理后重金属形态变化

1. 污泥中重金属的可溶性

污泥中各金属元素的可溶性比例不同(见表 2)。其中水溶性金属以 Cd、Cu、Pb 所占比例为高。酸溶性金属以 Cd 居首位, 顺序为 $Cd > Cu > Zn > As > Pb > Hg$ 。本试验用污泥中 Cd 多以可溶态和交换态存在, 易被植物吸收利用, 故 Cd 对土壤、农作物的污染需引起重视。研究表明, 土壤中 Zn 达 200 毫克/公斤时, 小麦减产; 400 毫克/公斤时危害水稻生长。污泥中可溶性 Zn 的含量已达到危害小麦生长浓度, 长期施用会引起土壤 Zn 污染。据报道, Cu 的含量在 200ppm 时, 小麦枯死; 250ppm 时, 水稻枯死。上述可溶性 Cu 含量已接近危害浓度。综上结果, 按可溶性金属含量排列危害顺序, 对本试验污泥中重金属

表 2 污泥中可溶性金属含量表(毫克/公斤)

元 素	总量 A	水浸提量 B	0.5 NHCl 浸提量 C	0.05MEDTA 浸提量 D	B/A (%)	C/A (%)	D/A (%)
Hg	3.86	0.011	0.035	0.017	0.78	0.91	0.44
Cd	11.3	0.25	6.97	5.02	2.21	61.68	44.42
Cu	372.0	8.65	18.6	168.0	2.33	51.06	45.16
Pb	114.5	3.0	15.0	25.9	2.63	13.1	22.62
Zn	703.5	1.62	295.67	252.08	0.23	42.02	41.94
As	8.25	0.05	0.15	0.07	0.62	18.1	0.84

首先需重视 Cd 污染,其次为 Zn、Cu。

2. 污泥发酵处理后可溶性金属的变化

污泥富含有机物质,发酵处理后,有机物分解,变为易被植物吸收利用的形式,同时又可杀死有害菌虫,有一定净化效果。为了解随着有机物的分解、可溶性金属有哪些变化,我们进行了发酵前后污泥中可溶性金属含量的测定(结果示于表 3)。

表 3 污泥发酵前后可溶性金属含量变化

金属元素	发 酵 前			发 酵 后		
	B/A (%)	C/A (%)	D/A (%)	B/A (%)	C/A (%)	D/A (%)
Hg	0.09	0.91	0.44	1.30	3.89	2.07
Cd	2.03	44.63	28.5	2.0	52.8	28.9
Cu	1.72	3.49	44.09	1.11	4.51	52.36
Pb	1.57	10.48	18.59	1.71	11.81	21.67
Zn	0.22	42.01	35.82	0.23	43.2	36.34

注: B/A——水溶性金属占总量百分比

C/A——酸性金属占总量百分比

D/A——EDTA浸提金属占总量百分比

结果表明,污泥经发酵处理后,可溶性金属所占比例有一定变化。其中可溶性 Hg、Cd 明显增加,可溶性 Cu、Pb 略有增加,Zn 无明显变化。

(三) 污泥中重金属对土壤的污染

1. 污泥中重金属在土壤中的淋失

污泥还原于土壤,引起土壤重金属累积已有大量报道。在这些资料中,所测土壤多包括污泥残渣,未将掩埋污泥及污染土壤进行区分。本文为研究掩埋污泥后土壤重金属累积动态,进行了掩埋污泥小区试验(方法如前),分别测定了污泥残渣和下层土壤的金属含量。结果表明,污泥埋入土壤后,随着有机物的分解,雨水及灌溉水的淋滤,可溶性金属含量明显减少,其中以 Hg、Cd 的淋失率最高,其次为 Cu、Pb, Zn 最低。与此相应,土壤中可溶性金属含量增加。污泥还原于土壤后,随雨水及灌溉水的淋溶作用,土壤可溶性金属增加,主要集中在 0—10 公分土层内。其

增加趋势与上述污泥中可溶性金属的淋失趋势基本相符。

2. 重金属在土壤中的动态分布

为探讨重金属进入土壤后的动态分布,根据结果(二)污泥中可溶性金属的含量范围,进行了混合金属溶液淋溶土壤柱试验,观察了淋洗液中重金属含量变化以及在土壤柱中的分布状况。

结果表明,淋洗液中大部分金属被土壤吸附。混合金属溶液通过土壤柱后,浓度下降。在本试验浓度范围内,淋溶液中 Hg、Cd、As、Pb 95% 以上被土壤吸附,流出液中 Hg 的浓度仅为原浓度的 0.8—1.8%, Cd 为原浓度的 0—0.15%, As 为 0.6—3.1%, Pb 为 0.3—0.5%。红壤与褐土相比,褐土对 Cu、Pb、Zn、Cd 阳离子的吸附强度高于红壤,尤其是对 Cu、Zn 的吸附差异更为明显。从流出液中 Cu、Zn 的变化可见,通过褐土柱后,液出液中 Cu、Zn 的浓度随淋洗液量的增加而增加。流出液在 2000 毫升时, Cu 的浓度可达 102.5 毫克/升,为初始浓度的 68.79%, Zn 为 156.7 毫克/升,为初始浓度的 81.7%。由于红壤及褐土处于不同气候带,性质差异较大。褐土的碳酸钙含量较高,偏碱性, pH 为 8.25,红壤呈酸性, pH 为 4.8。两类土壤的粘土矿物组成、有机质水平、粘粒含量及阳离子代换量均不相同,因此,对金属的吸附能力也不同。根据不同土类吸附金属能力的静态吸附试验结果,红壤及褐土对 Cu、Zn、Cd 等阳离子的吸附能力有明显差异。当溶液含 Cu 的初始浓度为 101.5 毫克/升时,褐土对 Cu 的吸附量为 1012.4 微克/克,而红壤仅为 107.5 微克/克。当溶液含 Zn 初始浓度为 98.8 毫克/升时,褐土吸附 Zn 量为 189.0 微克/克,而红壤为 115.0 微克/克。两类土壤对金属离子吸附强度的差异,随着溶液中金属浓度的升高逐渐明显。

根据上述土壤淋溶试验结果推断,当污泥施入土壤后,由于灌溉及雨水的淋溶作用

所溶出的 Hg、Cd、Cu、Pb、As 等金属离子几乎全部存留于褐土中。Cu、Zn 在红壤中的迁移能力较强,随淋溶液浓度的增高而存留量降低,说明污泥施入不同土壤类型之中,其重金属的迁移动态及危害性具有一定差别。

3. 重金属在土壤中的纵向分布

将上述吸附了金属溶液的土柱分为五层(每 10 公分为一层),测定各层的金属含量,所得结果(略)进一步证明,金属溶液通过土柱后,绝大部分被土壤吸附。除红壤对 Zn 的吸附比例为 44.2% 和对 Cu 的吸附比例为 75.2% 以外,两类土壤对其它元素的吸附比例均在 80% 以上。其中 Hg、As 接近 100%,Cd 在 90% 以上。这与上述淋溶液的测定结果一致。

金属元素在土壤中的迁移受多种条件制约,除金属离子种类、浓度、存在形态外,还因土壤质地、有机质水平、可代换阳离子数量、pH 条件等而不同。从本试验结果看出,总的趋势是以存留于土壤表层(0—10 公分)为最多,随着土壤层次的加深,存留量逐渐降低。各种元素的迁移能力也有差异。Hg、As、Pb 的迁移性较差,Cu、Cd、Zn 相对较强。排列顺序可为 $Cu > Cd > Zn > Pb > Hg$ 。两种类型土壤相比,在红壤中的迁移能力较褐土强。较明显的是 Cu、Zn 在红壤中具有较强的迁移能力。本试验所模拟的 0—2 米土层中,金属元素的移动性未发现与同类土壤有明显异常。

4. 存留于土壤中金属的可溶性

在测定土壤各层次金属总量的同时,对酸溶态金属进行了测定(表略)。结果可见,吸附于土壤中的金属,酸溶性 Cd、Cu 所占比例最大,其次为 Pb、Zn 等,这个结果再次提示人们对 Cd 污染应予以重视。

三、对污泥中重金属的控制

控制污泥施肥的重金属污染可通过两条途径。一是控制污泥本身质量,将有害金属元素控制在允许范围之内;二是控制施用量,

使进入土壤中金属数量在不危害农作物的范围之内。为此,除了解污泥金属总量外,还需对其有效态含量进行分析。将水溶态、酸溶态、EDTA 浸提态进行加合,作为有效态总量,以此提出污泥中金属控制标准,可以认为对植物具有一定安全性,但结果(二)是三种浸提剂分别浸提后再加合。由于各浸提剂的重叠浸提使数值偏高,为消除这种重叠,本试验将同一污泥按照水,0.5N HCl,0.05M EDTA 的顺序浸提测定各金属含量,结果见表 4。

表 4 污泥中可溶性金属总量(毫克/公斤)

项 目 \ 元 素	Hg	Cd	Cu	Pb	Zn
水	0.010	0.25	4.0	0.5	16.7
0.5N HCl	0.028	6.0	11.0	12.0	230.7
0.05M EDTA	0.019	3.6	163.0	24.0	248.0
有效态 A*	0.057	9.85	178.0	36.5	495.4
有效态 B**	0.063	9.25	183.0	35.7	552.3
A/总量(%)	1.48	80.1	47.8	31.9	70.4

* 同一样品按水、HCl、EDTA 顺序浸提总量

** 样品分别用水、HCl、EDTA 浸提后的加合量

污泥中可溶性金属总量按表 4 计算。计算污泥的控制施用量和施用年限,若不考虑金属元素的输出,控制土壤有效态金属累积量在允许浓度范围之内,可按以下公式:

$$C_i = Q \cdot \frac{P}{W} n$$

式中 C_i 为土壤允许浓度(毫克/公斤); P 为污泥有效态浓度(毫克/公斤); W 为每亩耕层土重(公斤); Q 为每亩施用量(公斤); n 为施用年限。

表 5 污泥的控制浓度及控制施用量

元素	$P = \frac{C_i W}{Q n}$ (有效态,毫克/公斤)	施用 20 年,每年允许施用量 (公斤/亩)	每亩施用量为 5000 公斤时允许施用年限(年)
Hg	1.05	92105.3	368.4
Cd	1.5	761.4	3.1
Cu	187.5	5357.1	21.4
Pb	120.0	16438.4	65.8
Zn	375.0	3784.8	15.2

现以每亩施用量为 1 万斤或施用年限为 20 年,计算污泥金属元素控制浓度及施用量,结果如表 5.

结果可见,按目前污泥中重金属水平,以 Cd 的污染危害最为突出.在实际应用中,由于金属元素进入土壤后,土壤条件的改变,有时会使土壤平衡受到破坏,有效态含量激增,故仍需考虑其总量指标.

参 考 文 献

[1] 高桥敬雄,公害研究,8(3),39—51 (1979).

- [2] Kirkham, M. B., *Compost Science*, 15(2), 6—10 (1974).
[3] 山本満壽夫,用水と廃水, 21 (6), 635—641 (1979).
[4] Kirkham, M. B., *Environmental Science & Technology*, 9(8), 765—768 (1975).
[5] Spotswood, A. et al., *Wat. Pollut. Control*, 72, Part I, 71—77 (1973).
[6] Van Loon, J. C., *Environ. Pollut.*, 7(2), 141—147 (1974).
[7] 杨国治等,土壤学报,16(1),38—43 (1979).
[8] 鎌田賢一,日本土壤肥科学雑誌,52(6),385—391 (1981).

丘陵地区磷肥厂含氟气体 在大气中扩散问题的探讨

全国中小型磷肥厂大气污染协作组*

为了解丘陵地形条件下含氟气体对大气污染的动态及其扩散稀释的状况,为今后修订有害气体的排放标准、防护距离及治理措施提供科学依据以及验证帕斯廓尔(Pasquill)-吉福德(Gifford)的大气稳定度分类标准和高斯(Gauss)模式在丘陵地区的适用状况,我们于 1978 年分别在湖南和福建的三个磷肥厂(以下简称甲、乙、丙)进行了现场监测和研究.

一、概 况

甲厂座落在湘南丘陵谷地中,其西南方为西北-东南走向的鲤鱼江(江面约 250 米宽).乙厂位于福州市北郊,厂西北方约 1600 米远处有 100—200 米高的山包,东北与东南方较开阔.丙厂位于闽江河谷中,背贴山(约 100 米左右高),面临闽江(江面约 800 米宽).

这三个厂在整个生产流程中分解和产生

氟化氢与四氟化硅等含氟气体和粉尘.这些气体虽经净化,但仍有一些从烟囱、高炉、热风炉、成品车间、烧结场等处排向天空、污染大气、危害动植物和人体健康.

二、有关扩散的数值计算

1. 大气稳定度的确定

对于开阔平坦地区来说,目前广泛使用的是 P-G 稳定度分类标准.但对于山区丘陵是否适用,我们曾做了试验.与其它分类标准比较,发现基本上也可采用,只是在山区地形条件下更偏向于不稳定.由于 P-G 分类标准简单,有关的气象资料一般都能获得,故本文采用 P-G 分类标准.其中 A 为极不稳定, B 为不稳定, C 为弱不稳定, D 为中性, E 为弱稳定, F 为中等强度的稳定(详见表 1、表 2).

* 中央气象局气象科学研究所杨东贞执笔.