

# 施用制革污泥土壤中铬的积累、化学形态及其植物有效性

马宏瑞,李桂菊,章川波,丁绍兰,俞从正(西北轻工业学院皮革工程系,陕西咸阳 712081)

**摘要:**通过对施用制革污泥土壤中铬的含量和形态、作物中铬积累量的测定,结合小麦幼苗培养试验,对 Cr 的化学形态与植物有效性的关系进行了研究。结果表明,施用污染后 2 mol/L HCl 浸提态 Cr 的大幅度增长可能是造成作物 Cr 含量增加的主要原因,当土壤中 Cr 含量为 220 mg/kg 时,小麦植株达到最大吸收量 23.5 mg/kg。高浓度 Cr 投入 2 种不同土壤时,小麦与水稻茎叶中 Cr 含量基本一致,而籽粒中含量则随作物种类有较大变化。

**关键词:**铬;植物有效性;形态;制革污泥

中图分类号:X133.3 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)03-04-0070

## Accumulation, Chemical Fractions and Phytoavailability of Cr in Tannery Sludge amended Soils

Ma Hongrui, Li Guiju, Zhang Chuanbo, Ding Shaolan, Yu Congzheng( Northwest Institute of Light Industry, Xianyang Shanxi 712081)

**Abstract:** The phytoavailability of various fractions in the tannery sludge amended soils was investigated employing a sequential extraction procedure as well as seedling culture experiment. The results showed that 2 mol/L HCl extractable Cr could be the major fraction of soil Cr available to the plants. When the Cr content in soil was about 220 mg/kg, the Cr concentration of in plant reached maximum of 23.5 mg/kg, which was hardly approachable in field condition.

**Key words:** Cr; phytoavailability; chemical fractions; tannery sludge

污泥直接施用或堆肥化农用在国内外已有较长的历史,污泥中含有约 5% 的氮且很易释放,同时 70% 以上的有机物含量使其对于土壤理化性质具有明显改善作用<sup>[1,2]</sup>。但制革污泥作为有害固体废弃物在国外即使填埋也受到严格的限制<sup>[3]</sup>,长期以来,我国几乎所有的制革厂因 Cr 未能得到单独处理,使我国制革污泥中 Cr 含量(干重)高达 10g/kg ~ 40g/kg,且有 5% 的制革厂的污泥被部分用于农田<sup>[4]</sup>,如此高的 Cr 含量加入农田后将对土壤、农作物及地下水产生影响,涉及这方面的报道尚不多见。本文选取有代表性的施用制革污泥的农田,对 Cr 在土壤及农作物中的积累进行了分析,并结合生物培养试验对 Cr 在土壤的形态与作物有效性关系进行了探讨。

### 1 材料和方法

#### 1.1 制革污泥基本性质

对不同制革厂污泥组成及主要性质测定结果列于表 1。污泥及土壤中 Cr 含量测定方法参见文献<sup>[5]</sup>。

#### 1.2 制革污泥农用地 Cr 污染状况调查

陕西省长安县樊川乡岳村土壤为红油土,自 1977 年起便使用西安 3513 厂制革污泥作堆肥(污泥中 Cr 含量为 28.5 mg/kg),经历年施用,受污染面积近 60hm<sup>2</sup>。根据污泥的不同使用情况,将岳村的土壤划分成 6 类(见表 1),每种类型依面积的不同,用均匀布点随机采样,分别对土壤中 Cr 含量及其存在形态和小麦中 Cr 含量及其分布进行了研究,采样时间为 1997-06。江苏省徐州市殷庄邻近徐州淮海制革厂,其耕种

基金项目:联合国工发组织资助项目(Project No. US/CPR/97/022)

作者简介:马宏瑞(1963~),男,副教授,硕士,山西省太原市人,主要从事轻工行业废水处理及生物固体资源化利用研究。

收稿日期:2000-10-18

土壤为黄褐土,由于部分农田曾用作污泥堆放场,且部分土地用污泥堆肥作基肥,使受污染面积近 10hm<sup>2</sup>.堆肥中 Cr 含量(干重)为 10.4g/kg,施用量约 70t/hm<sup>2</sup>.通过多点采样对该地施污土壤和水稻中 Cr 含量进行了测定,采样时间为 1999-10.上述测定中每 1 样品重复 4 次.

表 1 制革污泥主要性状<sup>1)</sup>

| 性状                                                     | 含量                  |
|--------------------------------------------------------|---------------------|
| 水分/ %                                                  | 75.4                |
| 总固体量/ %                                                | 25.6                |
| 挥发性固体/ %                                               | 69.7                |
| 灰分/ %                                                  | 30.3                |
| Cl(干重)/g·kg <sup>-1</sup>                              | 189.0               |
| N(干重)/g·kg <sup>-1</sup>                               | 48.8                |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (干重)/g·kg <sup>-1</sup>  | 33.6                |
| Cr(干重)/g·kg <sup>-1</sup>                              | 28.5                |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N(鲜重)/g·kg <sup>-1</sup> | 1.4                 |
| pH                                                     | 8.05                |
| 电导率/μ·s·cm <sup>-1</sup>                               | 1.5×10 <sup>3</sup> |

1) 污泥样品采自徐州淮海制革厂

1.3 Cr 的生物有效性的研究

采用实验室内小麦幼苗培养试验法,用溶液态 Cr 确定植物的吸收量与土壤 Cr 含量的关系.

供试土壤为红油土,其基本性质为:有机质 18.0g/kg、CEC182.0mmol/kg、pH8.02、≤0.01mm 物理性粘粒 20.4%.试验供试小麦品种为小偃 6 号.在实验室常温条件下将麦种直播于装土 0.5kg 的培养盆中,待出苗后定株 5 株,将盆底浸于用 Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 配制的溶液中,使土壤刚好接触液面,定期更换溶液,使小麦幼苗分别在 0、20、40、80、100、140、180、200、250、300、400、500mg/kg 的稳定 Cr 浓度下生长 30d,每 1 处理重复 4 次.培养结束后测定幼苗中的 Cr 含量、土壤 Cr 含量及各种化学形态含量.土壤 Cr 化学形态采用陈英旭等人<sup>[6]</sup>的顺序提取法,其浸提顺序为:土壤 $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ 水溶态 $\xrightarrow{1\text{ mol/L NH}_4\text{Ac (pH7.0)}}$ 交换态 $\xrightarrow{2\text{ mol/L HCl}}$ 酸溶态 $\xrightarrow{5\% \text{H}_2\text{O}_2-2\text{ mol/L HCl}}$ 有机结合态 $\rightarrow$ 残渣态.

1.4 分析方法

土壤样品经风干过 100 目筛,用 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HF 混合酸消解<sup>[7]</sup>;植株样品经风干后,依根、茎、叶、籽粒分别粉碎制得样品,灼烧灰化. Cr 含量用日立 180-80 型原子吸收分光光度计测定.

2 结果和讨论

2.1 岳村土壤 Cr 污染状况

(1)土壤中 Cr 含量及其分布 依施用污泥历史,将岳村农田土壤分为 6 类,不同土层中 Cr 含量测定结果见表 2.

表 2 岳村土壤 Cr 含量/mg·kg<sup>-1</sup>

| Table 2 The Cr content in the soils from Yuecun |                        | 不同深度/cm |         |         |
|-------------------------------------------------|------------------------|---------|---------|---------|
| 土壤<br>编号                                        | 土壤状况                   | 0 ~ 20  | 20 ~ 40 | 40 ~ 60 |
| 1                                               | 坡地,未施污泥                | 62.5    | 67.1    | 69.7    |
| 2                                               | 高地,未施污泥                | 81.5    | 80.8    | 91.0    |
| 3                                               | 高地,1990~1995 年<br>连续施用 | 189.5   | 92.2    | 80.2    |
| 4                                               | 高地,1996~1997 年<br>连续施用 | 157.4   | 111.4   | 91.9    |
| 5                                               | 坡地,1977~1987 年<br>断续使用 | 100.0   | 102.6   | 126.2   |
| 6                                               | 水地,1977~1987 年<br>施用   | 128.6   | 126.4   | 138.0   |

尽管施用污泥年限差异较大,但施泥表层土壤含 Cr 量均明显高于对照土壤,近期施用含 Cr 污泥 3~5 年内,Cr 量的差异主要表现在表层,向 40cm 以下的深层迁移并不明显;施用时间 10~20 年后,Cr 向 40cm 以下土层的迁移则十分明显.依土壤环境质量标准 GB15618-1995 中 Cr 含量指标<sup>[8]</sup>,未施泥土壤达一级标准,所有施泥土壤只能达到二级标准.

(2)土壤中 Cr 形态与小麦吸收量 由表 3 测定结果可知,总 Cr 量与分步测定量总和 ΣCr 较吻合,相对误差在 0.9%~3.2%之间.在各形态测定中未测出六价 Cr.

施泥土壤中各种形态 Cr 所占比例与对照土壤相比,主要表现在酸溶态的差异上,对照土壤沉淀态 Cr 不足总量的 8%,而施泥土壤达 19%左右,有机结合态比例明显低于对照,这与污泥中 Cr 主要以酸溶态存在有关.同时近年施

泥的土壤 3、4 土样,速效态 Cr 浓度略高于 1、2、5、6 土样,为酸溶态是造成供试小麦中 Cr 量超标的重要结合态 Cr 含量(表 4),可以认为 Cr 形态.

表 3 岳村土壤 Cr 形态及其含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 3 The distribution of Cr among chemical fractions of the soils in Yuecun

| 土壤编号 | Cr <sub>总</sub> | 速效态 <sup>1)</sup> | 酸溶态              | 有机结合态           | 残渣态              | ΣCr             | Cr <sub>总</sub> - ΣCr |
|------|-----------------|-------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------------|
| 1    | 62.5            | 1.58<br>(2.5%)    | 4.31<br>(6.8%)   | 24.4<br>(38.7%) | 32.7<br>(51.9%)  | 63.0<br>(100%)  | -0.6<br>(0.9%)        |
| 2    | 81.5            | 1.69<br>(2.1%)    | 5.75<br>(7.3%)   | 27.5<br>(34.8%) | 44.2<br>(55.9%)  | 79.1<br>(100%)  | +2.4<br>(2.9%)        |
| 3    | 189.5           | 2.85<br>(1.5%)    | 35.67<br>(19.2%) | 41.2<br>(22.2%) | 106.4<br>(57.2%) | 186.1<br>(100%) | +3.4<br>(1.8%)        |
| 4    | 157.4           | 3.24<br>(2.0%)    | 29.17<br>(18.3%) | 36.3<br>(22.7%) | 91.0<br>(57.0%)  | 159.7<br>(100%) | -2.3<br>(1.5%)        |
| 5    | 100.0           | 1.61<br>(1.7%)    | 18.81<br>(19.3%) | 20.5<br>(21.1%) | 56.2<br>(57.9%)  | 97.1<br>(100%)  | +2.8<br>(2.8%)        |
| 6    | 128.6           | 2.73<br>(2.1%)    | 25.97<br>(19.6%) | 29.4<br>(22.2%) | 74.6<br>(56.2%)  | 132.7<br>(100%) | -4.1<br>(3.2%)        |
| 污泥   | 28500           | 401<br>(1.4%)     | 23712<br>(82.0%) | 3602<br>(12.4%) | 1203<br>(4.2%)   | 28918<br>(100%) | -418<br>(1.4%)        |

1) 速效态为水溶态和交换态之和

表 4 小麦不同部位 Cr 含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 4 The Cr concentrations in root, stem and seed of wheat grown from Yuecun

| 土壤编号 | 籽粒   | 茎叶    | 根系    |
|------|------|-------|-------|
| 1    | 0.10 | 0.13  | 0.20  |
| 2    | 0.28 | 2.73  | 5.58  |
| 3    | 1.22 | 17.08 | 22.04 |
| 4    | 1.15 | 12.22 | 13.91 |
| 5    | 0.35 | 2.43  | 4.48  |
| 6    | 0.53 | 5.91  | 8.01  |

从小麦籽粒中 Cr 含量测定结果显示出植株中 Cr 含量与土壤总 Cr 量成正相关,其中各处理籽粒中 Cr 含量分别约为其茎叶 Cr 含量的 1/10.3、4 土样中较高的总 Cr 量及有效 Cr 含量,使小麦籽粒中 Cr 含量超标达 2 倍多,5、6 籽粒中 Cr 量也略高于对照.施含 Cr 污泥时间越短,土壤中 Cr 的有效性越大,被植物吸收的量也越多.岳村土壤所用污泥中 Cr 含量达 28.5  $\text{mg}/\text{kg}$ ,说明高 Cr 污泥直接农用有明显不良的环境和食物风险.

2.2 徐州殷庄稻田土壤及水稻中 Cr 分布

表 5 显示,Cr 在水稻中的积累量次序与小麦一致,依次为:根系>茎叶>籽粒;在水稻生长的不同时期,随着水稻生长,根系、茎叶部 Cr 含量呈上升趋势,土壤中的 Cr 含量略有减少;在此施泥量下,水稻根部 Cr 含量是空白的 7 倍

左右,茎叶部 Cr 含量是对照的 14~20 倍,籽粒 Cr 含量是对照的 3 倍左右,相应土壤中 Cr 含量是空白的 5 倍左右.由此可见,在水稻吸收 Cr 过程中主要在茎叶部积累,而籽粒中 Cr 含量为 0.18  $\text{mg}/\text{kg}$ ,已经达标.

表 5 Cr 在水稻各部位的分布/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 5 The Cr concentrations in root, stem and seed of rice grown from Xuzhou

| 采样时间<br>/年-月-日 | 样点  | 籽粒   | 茎叶    | 根系    | 土壤     |
|----------------|-----|------|-------|-------|--------|
| 1999-06-21     | 对照田 |      | 0.98  | 2.85  | 70.95  |
|                | 施泥田 |      | 13.45 | 21.30 | 394.62 |
| 1999-08-17     | 对照田 |      | 0.92  | 3.08  | 71.92  |
|                | 施泥田 |      | 14.31 | 23.12 | 386.79 |
| 1999-10-10     | 对照田 | 0.06 | 0.87  | 3.59  | 65.82  |
|                | 施泥田 | 0.18 | 17.48 | 24.49 | 346.96 |

比较小麦测定结果可以发现,Cr 在根系、茎叶中的积累差异不大,但在籽粒中则差异明显,小麦籽粒比水稻更易积累 Cr,且茎叶中 Cr 含量相当时,稻田土壤中 Cr 含量是麦田土壤的 2 倍,虽然严格地说,这 2 种土壤不能直接比较,但从这也可间接地指出旱地与水田土壤环境标准的差异.

2.3 小麦幼苗中 Cr 与土壤 Cr 浓度的关系

由表 6 可以看出,Cr 溶液浓度在 0~200  $\text{mg}/\text{kg}$  内,土壤及幼苗中 Cr 含量随浸液浓度

递增,大于 200 mg/kg 时土壤吸附稳定在 215 ~ 217 mg/kg 之间,幼苗达到最大吸收量,其值为 23.5 mg/kg.因该试验中土壤吸附 Cr 稳定性可能较田间土壤低,为此在提取交换态 Cr 后,用 DTPA 对较强吸附态的 Cr 进一步进行浸提,得到可给态 Cr 含量<sup>[9]</sup>.由表 7 显示,在 Cr 液浓度在 200 mg/kg 时,可供植物吸收的总 Cr 为 18.4 mg/kg,进一步升高浓度,可供吸收的总 Cr 稳定在 23.9 mg/kg,与表 6 数据非常吻合,同时也说明,土壤吸附的 Cr 大多以难解吸态存在,所以在试验浓度范围内,小麦生长未受影响(表 6).

比较岳村小麦及徐州水稻中铬含量测定结果可以发现,施泥量较大时茎叶中铬含量在 11 ~ 18 mg/kg 均未超出 23.9 mg/kg,表明该培养试验结果可说明所测样点作物的吸 Cr 特征,污泥施入土壤后,尽管土壤中铬绝对量可以很高(如稻田土壤中达到近 400 mg/kg),但其有效范围应在 220 mg/kg 左右.

表 6 土壤和幼苗中 Cr 含量与浸液浓度的关系/ mg•kg<sup>-1</sup>

| Table 6 The influence of soluble Cr concentrations on the contents in soil and wheat |       |       |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|------------|
| 浸液浓度                                                                                 | 土壤中含量 | 幼苗中含量 | 单株产量(干重)/g |
| 0                                                                                    | 73.4  | 0.2   | 0.08       |
| 20                                                                                   | 88.9  | 2.9   | 0.09       |
| 40                                                                                   | 92.9  | 6.3   | 0.06       |
| 80                                                                                   | 153.2 | 7.9   | 0.07       |
| 100                                                                                  | 196.1 | 12.7  | 0.08       |
| 140                                                                                  | 209.3 | 16.3  | 0.07       |
| 180                                                                                  | 211.3 | 16.3  | 0.08       |
| 200                                                                                  | 213.6 | 17.6  | 0.08       |
| 250                                                                                  | 215.2 | 23.5  | 0.07       |
| 300                                                                                  | 215.3 | 21.3  | 0.08       |
| 400                                                                                  | 217.1 | 23.1  | 0.08       |
| 500                                                                                  | 215.9 | 22.5  | 0.08       |

从 2 个大田调查结果来看,旱地土壤中施 Cr 浓度达一级土壤标准时,小麦籽粒中 Cr 可达标.水田在二级标准时,水稻果实中 Cr 可达标.据此可以初步认为,碱性土壤旱作时施用污泥堆肥应控制 Cr 含量加入土壤后在 100 mg/kg 以内,此时,作物茎叶中 Cr 含量可控制在 <10 mg/kg(小麦幼苗试验显示相应结果);水田土壤应控制 Cr 含量加入土壤后为 350 mg/kg 以内.

表 7 被土壤吸附后 Cr 的有效形态/ mg•kg<sup>-1</sup>

| Table 7 The influence of soluble Cr concentration on phytoavailable Cr in tested soil |           |      |      |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------|------|------|
| 浸液浓度                                                                                  | 易被植物吸收的形态 |      |      |      |
|                                                                                       | 水溶态       | 交换态  | 可给态  | Σ    |
| 40                                                                                    | 1.5       | 6.9  | 6.2  | 14.6 |
| 100                                                                                   | 1.2       | 7.4  | 4.2  | 14.8 |
| 200                                                                                   | 1.7       | 12.2 | 4.5  | 18.4 |
| 300                                                                                   | 1.3       | 11.5 | 10.8 | 23.6 |
| 500                                                                                   | 2.1       | 10.6 | 11.2 | 23.9 |

3 小结

田间调查研究表明,制革污泥施用于土壤后,2 mol/L 盐酸溶解态可能是造成农作物 Cr 积累的主要来源,施泥时间越近,其生物有效性也越高.施污泥后 3 ~ 5a 内 Cr 主要积累于土壤表层,10 ~ 20a 后 40cm 以下土层中有较多积累.室内幼苗法试验结果显示,以溶液态加入的 Cr 在土壤中迅速固定,于 220 mg/kg 时小麦中 Cr 吸收达最大值 23.5 mg/kg,大田作物根系、茎叶中 Cr 含量一般也在此范围内变化,而籽粒中含量是否超标随作物种类有较大差异.对于碱性土壤,要使籽粒中 Cr 含量达标,建议旱作小麦时土壤 Cr 含量应控制在 100 mg/kg 以内;种植水稻时,土壤 Cr 含量控制在 350 mg/kg 以内.在目前制革污泥未能大幅度降低 Cr 含量,使其达到农用标准之前,应慎重使用.

参考文献:

1 Sommers L E. Chemical composition of sewage sludge and analysis of their potential use as fertilizers. J. Environ. Qual., 1977, 6 (2): 225 ~ 230.

2 Hird C, Bamforth I. Selection of sites suitable for application of biosolid products. In: D J Osborne et al. Bioslids Research in NSW. Richmond: NSW Agriculture, Organic Waste Recycling Unit, 1996, 9 ~ 17.

3 Skrypsk Mantele S, Bridle T R. Environmentally sound disposal of tannery sludge. Wat. Res., 1995, 29(4): 1033 ~ 1039.

4 丁绍兰等. 制革污泥处理及综合利用的途径. 中国皮革, 1998, 27(8): 18 ~ 20.

5 丁绍兰等. 制革污泥及施含铬污泥土壤中铬含量测定方法的研究. 中国皮革, 2000, 29(3): 22 ~ 24.

6 陈英旭等. 土壤中铬的形态及其转化. 环境科学, 1994, 15 (3): 53 ~ 56.

7 A L 佩奇, R H 米勒. 土壤分析法. 北京: 中国农业出版社, 1991, 234 ~ 240.

8 中国标准出版社第一编辑室. GB15618-1995. 环境质量与污染物排放国家标准汇编. 北京: 中国标准出版社, 1998, 67 ~ 68.

9 Calvet R et al. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1990, 39(1): 31 ~ 45.