

港湾疏浚倾废物重金属溶出研究

I. 厦门筲筴港污染疏浚物的溶出试验*

廖文卓 陈 松

(国家海洋局第三海洋研究所, 厦门)

随着港湾开发、航道疏浚、疏浚物的倾废量急剧增加, 据不完全统计, 仅1979年世界疏浚物挖掘总量达 6×10^8 t, 占全球倾废总量的大部分。因此疏浚物的倾废已成为全球性关注的环境问题, 海上倾废目前仍是最经济最有效的倾弃方式。由于工业、城市排污的影响, 港湾航道疏浚物往往不同程度地被毒物沾污, 大量疏浚物排入海洋之后, 所含毒物的行为和环境影响必须进行科学的评价和预测, 以便防止对海洋环境的破坏。因此疏浚物中有毒物质在海水中的溶出过程研究正在引起普遍重视。70年代以来, Kudo^[1]、James^[2]、Reece^[3]、Delaune^[4]及李锦霞^[5]等都在针对特定河流港湾的环境问题陆续进行过这方面的研究工作, 我国这方面工作正处在初步的探索性阶段。

厦门既是经济特区又是开放城市, 港工建设和航道疏浚任务繁重, 倾废量大, 面临着海洋倾废场的选址工作, 本项目将配合这一工作, 为倾废场选址, 倾废区的环境评价和理论预测提供基础资料和理论依据, 争取做到理论与应用的密切结合。

一、实 验

(一) 样品及处理

疏浚物样品取自筲筴港的污泥, 经湿筛选取小于 $60\mu\text{m}$ 的部分作实验之用, 污泥的一些组份含量列于表1。所用海水取自初步选定为倾废区对象的外海水, 并经 $0.45\mu\text{m}$ 膜滤作为溶出实验的介质。

(二) 试剂和实验设备

全部采用保证级试剂和石英重蒸蒸馏水。实验用的定时搅拌装置由定时控制器, 搅拌器和调压器组成。

(三) 分析方法

溶液中重金属含量用384B-4型极谱仪进行差示脉冲溶出测定^[6,7]。溶解有机碳用

本文于1988年8月30日收到, 修改稿于1989年8月20日收到。

* 本文系福建省自然科学基金资助项目。

有机元素分析仪测定, 沉积物中的有机质用丘林法测定。

(四) 实验方法

在三个 7 L 的玻璃缸中, 分别加入 6 L 的上述海水, 静置一天后, 分别取样分析介质重金属和有机碳的本底值, 然后分别向 A 和 B 缸加入一定量疏浚物, 使成一定悬浮物浓度的溶液。A 缸在每小时搅拌 20 分钟的条件下进行试验, B 缸只在加入疏浚物时搅匀后即停止搅拌进行静置试验。缸作为空白观察试验, 以考察空气和器壁对溶出试验的影响。在试验过程中, 每隔一定时间取悬浮液样品, 经 0.45 μ m 膜滤后测定水体中痕量金属和溶解有机碳的含量变化, 观测其溶出情况。

二、结果与讨论

(一) 筲筴港污泥中重金属的含量和形态

表 1 比较了筲筴港污泥和东渡沉积物中的一些组份含量, 由数据表明:

1. 筲筴港污泥中 Cd 的含量比起东渡港沉积物或长江口^[8]、九龙江口^[9]、东山湾^[10]及未污染的罗得岛湾^[11]等河口港湾沉积物中 Cd 的含量高出一个数量级, Cu、Zn 的含量高数倍, Pb 含量也略高, 表明由于工业废水和生活污水的不断排放, 高含量的重金属等污染物被活性污泥所富集, 使得污泥中 Cd、Cu 和 Zn 等产生较高级别的积累。同时长期来由于大量有机物质的积累、氧化降解, 又使得污泥处于缺氧的还原环境、污泥变黑发臭, 严重的站位污泥还散发出硫化氢的气味。可是在筲筴港外的港湾沉积物中, 除 Zn 外的这些元素含量未见明显偏高。应该说我们所采集的样品尚属轻度污染站位, 高污染站位重金属等污染物含量还要高得多。实际上它已成为对厦门市及其周围海域环境产生明显影响的“二次污染源”。

表 1 筲筴港污泥与东渡港沉积物组分含量比较

沉积物	元素	总量 S (μ g/g)	酸可溶部分占 总量的百分数 (%)	有机质 %	水分 %	沉积类型
筲 筴 港 泥	Cd	2.24	35.0	2.47	46.6	粘土质 粉砂
	Pb	58.76	59.0			
	Cu	63.65	61.4			
	Zn	1275.4				
东 渡 积 港 物	Cd	0.241	25.7	1.88	50.0	粘土质 粉砂
	Pd	51.03	60.5			
	Cu	30.85	48.0			
	Zn	762.5				

2. 如表 2 所示, 污泥中 Pb 和 Cu 的大部分 (约 60%) 存在于酸可溶相中, Pb 的 A/S 比值与多数河口港湾类似, 而 Cu 的情况则出乎意料, 其 A/S 比值比一般河口港湾高 1—2

倍，它很好地反映出Cu的来源和存在形态的特殊性，它是污水中较高含量的Cu被活性淤泥吸附而积累的结果。酸可溶部分是人类社会活动影响程度的直接反映。主要来源于水生成分。可能是结合于碳酸盐，水生氢氧化物以及有机或无机胶体和粘土颗粒上的吸附态。Presley^[12]指出释酸可溶部分是除去金属的碳酸盐和水合氧化物以及被吸附的部分，而对沉积物中生物和陆源部分不起破坏作用。虽然污泥中Cd的含量较高，而A/S比值不如Pb、Cu高，与其他一些河口港湾的情况有异。这可能与它所处的环境条件有关，强还原的环境和较高有机物质存在的条件可能使它较多地存在于较强有机结合态和硫化物态，但它仍有相当部分（约35%）处于较活动状态，可能是存在于有机和无机的弱结合态及可交换态。处于较活动状态的有害毒物可能因环境条件的改变（如氧化还原环境条件的变化，水质盐度变化等）而导致它们所存在状态的变化，因此产生释放使其成为新的污染源。海洋倾废无疑要改变疏浚物所处的环境条件，对其环境的影响是个不可忽视的问题。探讨疏浚物在倾弃过程及倾弃之后所表现的行为，评价其环境效应正是本研究项目的出发点。

表 2 不同河口港湾沉积物中元素的 A/S (%) 值

地区 元素	筲笕港	长江口	九龙江口	海龙滩涂	东山湾	泉州湾
Cu	61.4	18.7	30.7	29.1	41.3	18.8
Pb	59.0	68.8	55.3	58.7	63.6	50.0

(二) 污泥中重金属的释放行为

1. 由图 1—3 可知污泥在室内试验条件下都有一定的释放行为，其中以Cd和Cu较为明显。释放速度较快，约一星期后趋于稳定，它们的极限释放浓度分别为Cd 0.8mg/m³，Cu 2.3mg/m³。而Pb开初出现较为明显释放，之后又产生富集，这可能与Pb的存在迁移形式有关，我们以前和近期的模拟研究^[13-15]都表明在海水介质中大部分的Pb（约90%以上）能很快地被悬浮颗粒（无机颗粒，腐殖质，天然沉积物等）所吸附，且吸附程度和速

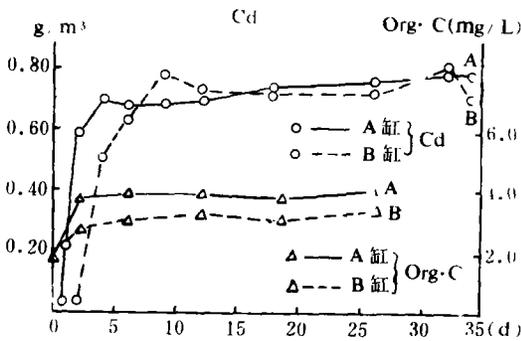


图 1 污泥中Cd、Org·C在海水释放随时间变化

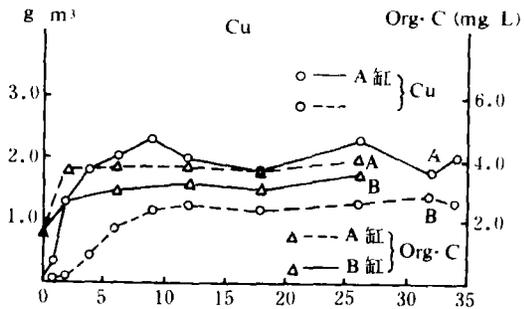


图 2 污泥中Cu、Org·C在海水释放随时间变化

率大于Cu和Cd, 因而释放现象刚好相反。

同时也可说明, 继实验开始由于环境条件变化较大, Pb有明显溶出及其随后的快速富集现象。

2. 达到释放极限时, 水体中元素的总增加量各占沉积物中相应元素总含量的百分数分别为A缸: Cd 59%, Pb 0.57%, Cu 5.5%。B缸: Cd 47%, Pb 0.62%, Cu 2.5%, 其释放程度Cd > Cu > Pb (两缸情况一致)。

3. 沉积物中元素的释放程度与沉积物粒度及沉积物倾倒之后的搅动状态等因素有关, 数据表明搅动的A缸大于静置的B缸 (指元素Cu和Cd)。我们还以现场采集的污泥 (自然粒度) 做了类似的溶出试验, 以Cd为例, 水体中Cd元素的增加量占沉积物中总含量的百分数为A缸43%。B缸33%, 比较可知自然粒度污泥中重金属的溶出程度要比实验粒度 (<63 μm)小, 其搅拌状态同样大于静置状态。这意味着在风浪较大或再悬浮较明显倾废区, 重金属的溶出程度也将更为明显, 这也符合固液界面的动力学过程的规律, 而Pb却是搅拌状态小于静置状态, 我们认为对于被吸附能力很强的Pb, 其吸附作用在溶出与吸附这对竞争中占据优势, 搅拌增加了元素与颗粒的接触而有利于吸附过程。

4. 重金属溶出与溶解有机碳的关系

图1—3中污泥有机质的溶出动力学曲线表明Cd和Cu的溶出与有机碳之间有类似的溶出趋势, 表现了较好的正相关关系。其相关系数分别为A缸 $r_{cd} = 0.77$, $r_{cu} = 0.86$, B缸 $r_{cd} = 0.78$, $r_{cu} = 0.87$, 相关式为 $X_{cd}(A) = 2.91(\text{Org} \cdot C) + 1.33$; $X_{cu}(A) = 3.31(\text{Org} \cdot C) + 0.278$; $X_{cd}(B) = 2.61(\text{Org} \cdot C) + 0.944$; $X_{cu}(B) = 2.60(\text{Org} \cdot C) + 0.61$ 。

两缸水体中溶解有机碳由未投放污泥前的1.77mg/L分别增加到3.84mg/L (A缸)和3.16 (B缸), 说明在试验条件下污泥中金属元素的溶出可能与有机碳的溶出有一定关系, 随着污泥中某些有机质成分的溶解或降解, 与之结合的或被吸附的那部分金属元素也随之释放出来。搅拌促进了有机成分的溶解和固-液界面的交换过程。

(三) 污泥中重金属的释放动力学

在研究长江口重金属的固液界面过程时, 我们曾提出一种交换吸附理论作为固液界面重金属吸附的理论基础, 并导出一种吸附-解吸过程的动力学模式^[13]

$$\frac{t}{X(t)} = \frac{1}{K_1 \cdot C_0 \cdot X_m} + \frac{t}{X(eq)} \quad (1)$$

$X(t)$, $X(eq)$ 和 X_m 分别为任意时间 t , 吸附平衡时和饱和的吸附量, C_0 为起始浓度,

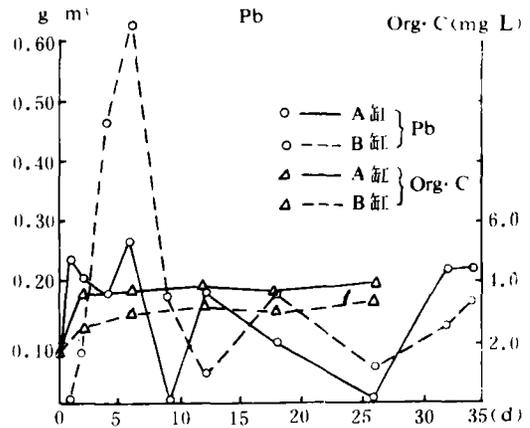


图3 污泥中Pb、Org·C在海水中释放随时间变化

K_1 为吸附速率常数. 我们曾把这动力学模式用于处理氢氧化铁-Pb、Cu、Cd^[13]; 钛胶-海水中的铀^[16], Fe(OH)₃-海水中的钒^[16] 和腐殖质-Pb、Cu、Cd^[17] 等多种吸附体系, 并取得很好的效果, 事实证明, 它是个具有较广泛意义的动力学模式, 目前疏浚物溶出过程的研究还不多, 溶出动力学模式的研究报道更为鲜见, 或只限于某些经典模式, 虽然式(1)以前多用于处理吸附的动力学过程, 然而吸附-解吸是一对可逆过程, 疏浚物对重金属的吸附与释放过程主要也是依靠它所含的Fe-Mn氧化物和有机质等活性组分进行的, 因此有理由认为式(1)所示的动力学模式应同样可推广应用于疏浚物中重金属的释放过程. 这里我们采用下述一种类似模式作近似处理:

$$\frac{t}{X_d(t)} = \frac{t}{X_d(eq)} + B \quad (2)$$

式中, $X_d(t)$, $X_d(eq)$ 分别为时间 t 和平衡时的释放容量, B 为常数. 图4, 5是溶出试验给出的Cd, Cu动力学曲线, $\frac{t}{X_d(t)} - t$ 呈很好的直线关系, 从而很好地证明了此动力学模式的适用性, 表3比较了释放平衡时实测得的和由图中直线斜率计算得的极限溶出量 X_d , 由表中数值看出两值如此相近, 与其它吸附系统^[13, 15, 17] 所得结果甚为类同, 因此, 实验事实充分证明, 本动力学模式既适用于悬浮沉积物对重金属的吸附过程, 也适

表3 实测和计算的极限溶出量 X_d (mg/kg) 比较

元 素 数 据 类 项	Cd		Cu	
	A 缸	B 缸	A 缸	B 缸
实测	1.59	1.39	4.15	2.35
计算	1.66	1.36	4.06	2.60

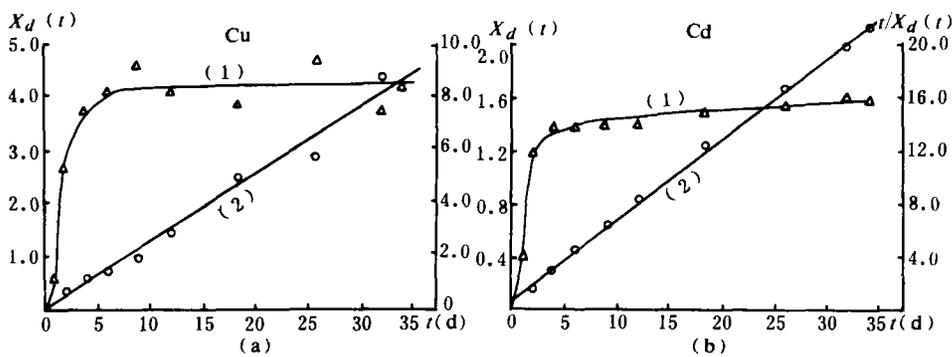


图4 A缸污泥中Cd、Cu解吸的动力学曲线

(a) $X_d(t) - t$ 关系曲线 (b) $\frac{t}{X_d(t)} - t$ 关系曲线

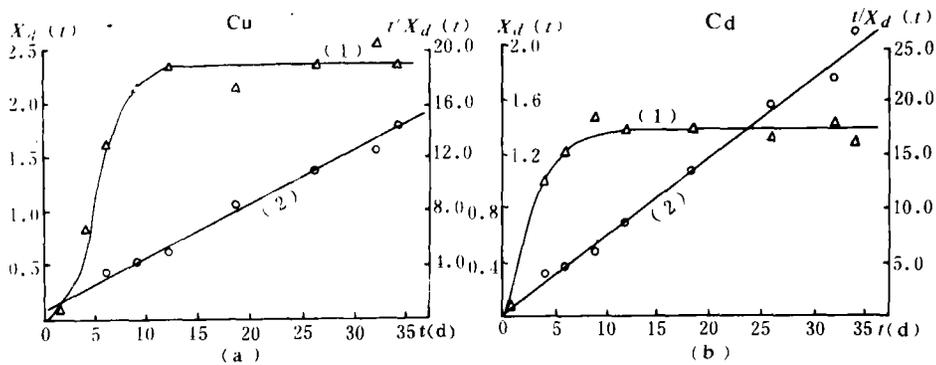


图5 B缸污泥中Cd、Cu解吸动力学曲线

(a) $X_d(t) - t$ 关系曲线 (b) $\frac{t}{X_d(t)} - t$ 关系曲线

用于疏浚物中重金属的释放过程，换言之，可用于悬浮沉积物—海水之间重金属的交换行为。上述数据可知金属的溶出顺序为 $Cd > Cu > Pb$ ，而以前研究的吸附顺序为 $Cd < Cu < Pb$ ，吸附与释放的顺序刚好成为对照，关于这方面的研究还将进一步的探讨和论证。

三、结 论

1. 厦门筲筴港污泥中积累了相当大量的重金属和有机质等有害物质，且又相当部分处于较活动状态，疏浚倾废导致所处环境条件的改变可能使有害物质释放，因此不可忽视产生新的污染的环境问题。

2. 污泥中的Cd、Cu和有机质在海水中都有明显的溶出行为，其速率也较快，在实验条件下，污泥中金属的溶出为Cu 2.5—5.5%，Cd为47—59%。因此对于受污染（尤其Cd污染）的疏浚物，海洋倾废所产生的环境效应值得进一步研究。

3. 我们所提出的固液界面交换吸附的动力学模式同样可推广应用于疏浚物中重金属的溶出过程。与吸附过程一样，同样可获得定量研究和理论预测的效果。

参 考 文 献

- [1] Kudo, A. and J. S. Hart, 水底沉积物对无机汞的吸附, *J. Environmental Quality*, **3** (1974), 3.
- [2] James, C. S. et al., Migration of trace metal in interfaces of Seawater and polluted surficial sediments, *Environ. Sci. Technol.*, **11** (1977), 2.
- [3] Reece 等, 美国爱达荷克达伦河沉积物中重金属污染, 地理环境污染与保护译文集, 科学出版社, 1980, 151.
- [4] DeLaune, R. D. and C. J. Smith, Release of Nutrients and metal following Oxidation of freshwater and saline sediment, *J. Environ. Qual.*, **14** (1985), 2.
- [5] 李锦霞等, 重金属从港湾沉积物释放到海水中的实验室研究, 海洋学报, **8** (1986), 3: 315.
- [6] 潘皆再等, 沉积物中Cd, Pb, Cu的差示脉冲溶出测定, 海洋通报, **1** (1982), 5.
- [7] 廖文卓等, 海洋沉积物间隙水中Cd, Pb, Cu的差示脉冲溶出测定, 海洋学报, **5** (1986), 8: 649.

- [8] 陈松等, 长江口重金属元素的固液界面过程 I 沉积相中Pb、Cu和Cd的行为和沉积机理, *海洋学报*, **2** (1984), 6:180.
- [9] 廖文卓等, 九龙江口厦门港沉积物中Cd、Cu、Pb的分布和行为, *台湾海峡*, **1** (1983), 2:47.
- [10] 廖文卓等, 东山湾表层沉积物Cd、Pb、Cu含量分布, *台湾海峡*, **1** (1987), 6:20
- [11] Manuwadj, H. *et al.*, A History of Metal Pollution in the Upper Gulf of Thailand, *Mar. Poll.*, **14** (1983), 12:645—669.
- [12] Presley, B. J., Trace element distribution in Interstitial Water and Sediment, *Geochimica Acta*, **36** (1972), 1073.
- [13] 庄国顺等, 长江口重金属元素的固液界面过程 III 水合氧化铁吸附Pb、Cu、Cd的动力学, *海洋学报*, **4** (1984), 6:453.
- [14] 陈松等, 长江口重金属元素的固液界面过程 II 水合氧化铁吸附Pb、Cu、Cd的热力学模式, *海洋学报*, **6** (1984), 3:324.
- [15] 廖文卓等, 厦门筲筴湖疏浚物对海水中Pb、Cu、Cd吸附的动力学, *台湾海峡*, **8** (1989), 4:389.
- [16] 艾宏韬等, 离子交换平衡及其动力学兼论海水提铀机理, *物理化学学报*, 1989, 5:81.
- [17] 廖文卓等, 长江口腐殖质对重金属的吸附作用, *环境科学*, **7** (1986), 2:31.