

雨水 pH 值对沉积物中重金属动态解吸的影响

范功端¹,郑小梅¹,张 晋²,华 佩²

(1. 福州大学 土木工程学院, 福建 福州 350108; 2. 德累斯顿技术大学 城市水资源管理研究所, 德国 德累斯顿 01062)

摘要:为探明沉积物中重金属的解吸规律,对德国德累斯顿公园不同采样点的路面沉积物和管道沉积物进行取样分析。首先测定了各样品的颗粒级配、有机质含量、重金属含量,然后通过解吸实验研究雨水 pH 值对沉积物中重金属动态解吸的影响。结果表明:粒径 $<630\ \mu\text{m}$ 的沉积物重金属含量最高,管道沉积物中的有机质含量比路面沉积物高,重金属在水中的溶解率很低,2种沉积物中的重金属在不同 pH 值下的解吸率都很低。

关键词:重金属动态解吸;沉积物;雨水 pH 值

中图分类号: X 502

文献标志码: B

文章编号: 1009-7767(2018)02-0161-05

Rainwater pH Value Influence on Dynamic Desorption of Heavy Metals Sediment

Fan Gongduan, Zheng Xiaomei, Zhang Jin, Hua Pei

道路沉积物(Road Deposited Sediment, RDS)被认为是重金属污染物的重要载体,降雨将 RDS 输送到接纳水体和污水处理厂,导致非生物降解性重金属大量累积,影响水生生态系统,成为主要的面源污染源^[1]。一些研究表明,雨水可以使沉积物中的重金属解吸出来^[2-5]。对溶解态重金属应给予特别的重视,因为它们具有流动性,很容易被动物和植物吸收,对环境造成更大的影响。人们为减少重金属污染做了许多努力,如研发新型环保材料制造汽车,但车辆数目只增不减且新材料引发了新的污染问题,所以重金属污染现状没有得到很大的改善^[6]。重金属具有持久性、毒性、高致病性和富集作用^[7],因此,了解沉积物和重金属之间的关系及重金属在雨水中的解吸规律十分必要。研究重金属的解吸行为也是环境评估的重要内容之一,笔者旨在研究沉积物粒径、有机质含量与重金属含量之间的关系以及不同 pH 值的雨水对沉积物中重金属动态解吸的影响,以期为解决重金属污染问题提供一定的理论指导。

1 材料与方法

1.1 采样

采样区位于德国德累斯顿公园,污水管道系统长 1.6 km,为合流制排水系统,具体采样点见图 1。

1.1.1 管道沉积物采样

污水处理厂坐落在北边,来自南边的污水需要通



图 1 路面和管道沉积物的取样点

过涵洞到达污水处理厂,2016 年 1 月 8 日分别在涵洞、排水管道、污水处理厂 3 处取样作为管道沉积物样品(即图 1 中的 5、6、7 位置),分别编码为 Culvert、WWCB、WWTP,并储存在玻璃容器中。

1.1.2 路面沉积物采样

2016 年 1 月 8 日分别在低交通负荷道路(即图 1 中的 1 位置)和高交通负荷道路(即图 1 中的 2 位置)取得路面冰雪样品,分别编码为 Snow LT、Snow HT。样品是沿 200m 路段选了几个取样点用 PE 铲手动清扫

取得的,样品储存在 2 L 的玻璃瓶中。

2016 年 1 月 27 日在低交通负荷道路(即图 1 中的 3 位置)上取得 RDS 样品,编码为 SV LT;2016 年 1 月 28 日在高交通负荷道路(即图 1 中的 4 位置)上取得 RDS 样品,编码为 SV HT。RDS 样品是通过清扫机清扫取得的,样品储存在盒子中备用。

1.2 沉积物样品的表征

1.2.1 颗粒级配

分别将各样品置于 60 °C 烘箱中直到其完全干燥,然后依次通过孔径为 6 mm、4 mm、2 mm、1 mm、630 μm、400 μm、200 μm、100 μm 和 63 μm 的网孔筛分机,运行时间为 15 min,振动间隔 3 s,振幅 1.2 mm。之后对每个粒级的颗粒进行称重,计算得出各样品颗粒级配。

1.2.2 有机质含量

灼热损失的质量等于颗粒有机质的质量。实验主要是确定粒径 <630 μm 的颗粒有机质含量。分别称取约 1 g 样品(<630 μm 的颗粒)放到坩埚中,置于 105 °C 的烘箱中干燥 2 h,在干燥器中冷却至室温后称重;再置于 550 °C 的烘箱中干燥 4 h,在干燥器中冷却至室温后称重。残渣及有机质含量分别按下式计算:

$$DR(\%) = \frac{DW - TW}{BW} \times 100; \quad (1)$$

$$GL(\%) = \frac{DW - AW}{DW - TW} \times 100. \quad (2)$$

式中:DR 为残渣含量;GL 为灼热损失量(即有机质含量);BW 为初始样品的质量;DW 为干燥后样品和坩埚的总质量;TW 为坩埚的质量;AW 为灰分的质量(即灰化后样品和坩埚的总质量)。

1.2.3 重金属含量

首先用 HNO₃ 对样品进行消解,然后用石墨原子吸收分光光度法测量 Cd、Pb、Cu、Zn 的质量浓度。已有的研究表明,路面沉积物中粒径较小的颗粒重金属含

量较高^[8]。因此该次实验对粒径 <630 μm 的样品进行重金属含量分析。

分别称取约 0.8 g 样品(<630 μm 的颗粒)置于试管中,然后加入 5 mL 60% 的 HNO₃、1 mL 30% 的 H₂O₂ 和 5 mL 超纯水,再置于 160 °C 的微波内照射,使有机物降解。70 min 后取出试管并用 90 mm 的滤纸把液体转入 50 mL 的容量瓶中;定容到 50 mL 并摇晃使之充分混合;最后取 20 mL 混合液于试管中用于测定 Cd、Pb、Cu、Zn 的质量浓度。按公式(3)计算样品的初始重金属含量(以 μg/g 计)。

$$HM = \frac{[HM] \times 0.05 \times 1\,000}{m}. \quad (3)$$

式中:[HM]为重金属质量浓度;m 为沉积物样品质量。

1.3 解吸实验

将路面沉积物和管道沉积物与不同 pH 值的雨水混合,模拟沉积物中重金属的解吸行为,因为实验次数的限制,只选取编码为 SV HT 和 WWTP 的 2 个沉积物样品进行解吸实验。根据 Davis 等^[9]的配方配制雨水,先对 SV HT 样品进行解吸实验,WWTP 样品的解吸实验基于 SV HT 样品的解吸实验结果进行。取编码为 SV HT 的样品中粒径 <630 μm 的颗粒进行实验,固液比采用 20 g/L。

分别称取 6 g 沉积物样品放入 400 mL 的玻璃烧杯中,随后加入 300 mL 配制的雨水,在室温下搅拌至少 30 min,转速设置为 1 250 r/min。溶液 pH 值用 0.1 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的 NaOH 调整。搅拌 5、10、17、24、30 min 后分别取样 20 mL,用 0.45 μm 的滤纸真空过滤,再测定滤液中的重金属质量浓度和每份滤液的 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 沉积物样品的表征

2.1.1 颗粒级配

颗粒级配分析结果见表 1。

表 1 颗粒级配分析结果

粒径/μm	质量分数/%						累积质量分数/%					
	Snow LT	Snow HT	SV LT	SV HT	WWCB	WWTP	Snow LT	Snow HT	SV LT	SV HT	WWCB	WWTP
<63	16.9	17.1	1.1	5.7	0.2	0.2	16.9	17.1	1.1	5.7	0.2	0.2
63~100	7.5	14.3	0.4	3.3	0.1	0.3	24.4	31.4	1.5	9.0	0.3	0.5
100~200	11.2	14.3	1.1	7.2	0.6	2.6	35.6	45.7	2.6	16.2	0.9	3.1
200~400	16.9	24.0	3.3	16.1	14.5	14.9	52.5	69.7	5.9	32.3	15.4	18.0
400~630	15.0	10.3	4.8	13.0	30.7	9.3	67.5	80.0	10.7	45.3	46.1	27.3
630~1 000	11.9	9.1	8.0	10.1	25.2	9.7	79.4	89.1	18.7	55.4	71.3	37.0
1 000~2 000	8.1	6.3	18.3	11.1	14.7	23.6	87.5	95.4	37.0	66.5	86.0	60.6
≥2 000	12.5	4.6	63.0	33.5	14.0	39.4	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

一些研究报告指出,高交通负荷路面含有大量细颗粒^[10-11]。Zhang 等^[11]用手动清扫方式从德累斯顿公园采样进行筛分实验,结果显示 70% 的颗粒粒径 < 200 μm。但表 1 显示,除了冰雪样品 Snow HT 和 Snow LT,其他样品中粒径 < 200 μm 的颗粒明显较少。这说明采样方式会影响沉积物颗粒级配,清扫机无法有效地收集粒径 < 250 μm 的颗粒,手动清扫更容易获得细颗粒且颗粒级配更接近实际情况,这与 Herngren 和 Bryan 等^[10,12]的研究结果一致。冰雪能较好地保留细颗粒,在冬季冰雪可以储存重金属^[13-14]。低交通负荷路面沉积物中细颗粒含量往往低于高交通负荷路面。

可以用水力输送理论解释管道沉积物中细颗粒含量低的原因,即废水流速缓慢,细颗粒长时间停留在悬浮液中,不容易沉淀,这也可以用来解释重金属在雨水径流和城市排水系统中的高流动性。小部分细颗粒附着在较大的颗粒上,留在了管道系统中,而大部分细颗粒随雨水或污水进入污水处理厂或接纳水体。管道沉积物中细颗粒比例很低,说明管道沉积物中的重金属的流动性比路面沉积物中的高。

2.1.2 有机质含量

灼热损失分析结果见表 2。

表 2 灼热损失分析结果

样品编码	灼热损失/(% (粒径 < 630 μm))
Snow LT	13.3
Snow HT	14.6
SV LT	7.2
SV HT	3.1
Culvert	1.5
WWCB	1.8
WWTP	9.9

从表 2 可以看出,冰雪样品 Snow LT 和 Snow HT 有机质含量较其他样品稍高,这可能是由于春节期间的鞭炮残留物引起的。污水处理厂的沉积物样品 WWTP 有机质含量较剩余样品稍高,这可能是由于在废水的生物处理过程中产生了大量有机质。其他样品有机质含量差别不大。总的来说,路面沉积物和管道沉积物中的有机质含量都较低。

2.1.3 重金属含量

沉积物中(粒径 < 630 μm)重金属初始含量测定结果见表 3。

不同样品中 Cd 含量变化很大,变化规律与交通负荷大小无关,这可能是因为 Cd 具有很高的流动性。路

表 3 沉积物中重金属初始含量 μg/g

样品编码	Cd	Cu	Pb	Zn
Snow LT	0.32	211.92	50.95	467.87
Snow HT	0.14	373.87	73.96	1 143.71
SV LT	0.96		29.20	194.07
SV HT	0.18	103.92	23.10	362.01
Culvert	0.77	34.33	15.59	349.99
WW CB	0.20	44.68	17.65	388.56
WWTP	0.36	79.76	17.65	407.73
土壤标准值	0.30	100.00	300.00	250.00

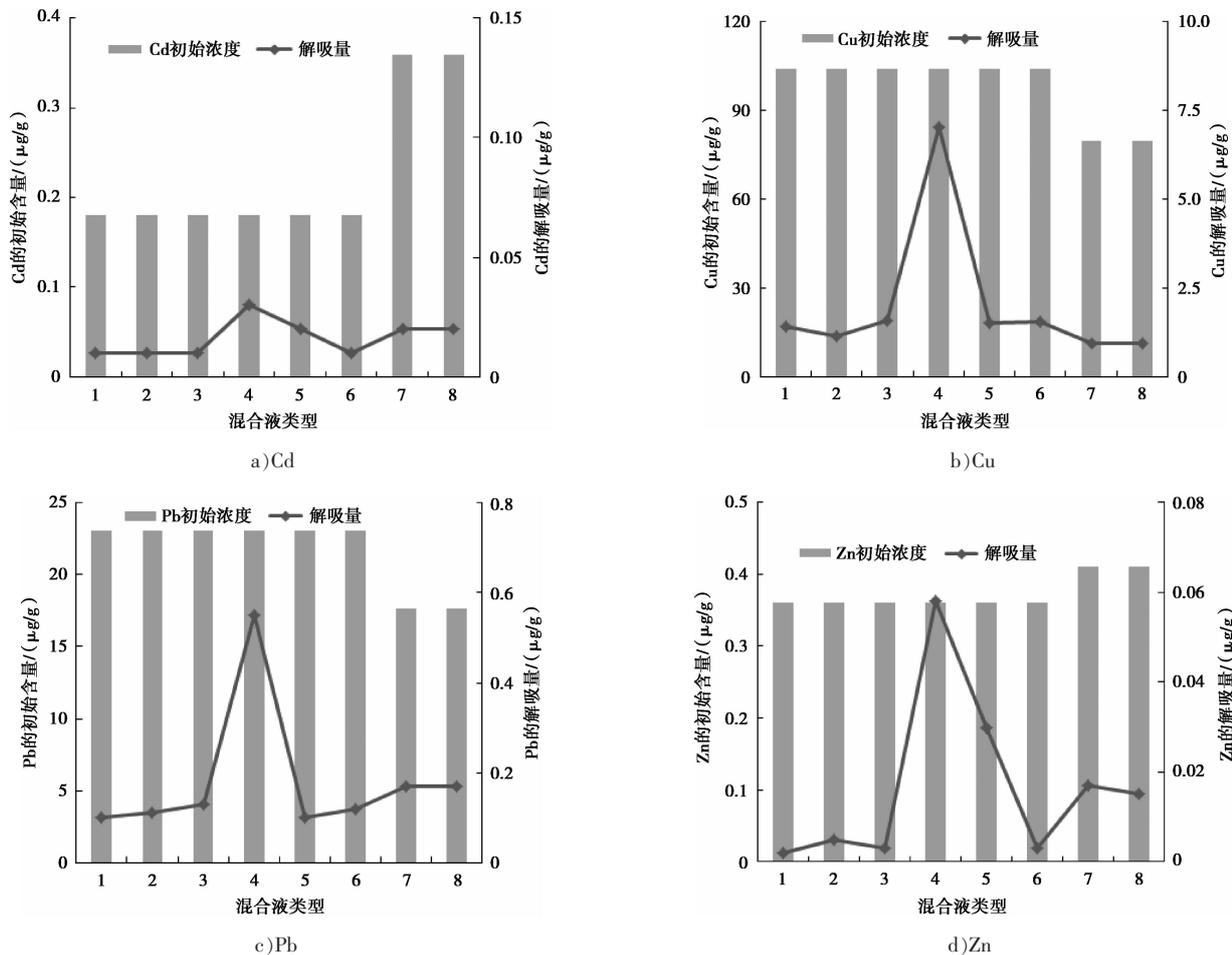
注:土壤标准值选自 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》二级标准值。

面沉积物样品中 Cu 含量都高于土壤标准值。除低交通负荷道路沉积物样品外,其他所有沉积物样品中 Zn 含量都远高于土壤标准值。所有样品中 Pb 含量都低于土壤标准值,但有研究表明排放的 Pb 流动性很高且会分散到大气中^[15]。一旦降雨形成径流进入接纳水体或土壤中将会对其造成严重的污染。

2.2 解吸行为

德累斯顿公园雨水的 pH 值约为 5.5,废水的 pH 值不稳定,受降水等参数的影响。雨水 pH 值对沉积物中重金属动态解吸的影响见图 2(30 min 时的数据)。

由图 2a)可知,SV HT 样品混合液中 pH=5.5、pH=4.4 和 pH=6.0 组 Cd 的解吸量与对照组一致,都是 0.01 μg/g(超出仪器检测限),解吸率仅为 5.6%;而 pH=4.3 和 pH=4.8 组 Cd 的解吸量有所增加,解吸率分别为 11.1% 和 16.7%。这主要是因为道路沉积物呈碱性,能中和 5 < pH < 6 的溶液,使其 pH 值在 5~6 min 内升高到 6 以上;而 pH=4.3 和 pH=4.8 组初始 pH < 5 且溶液中存在足够多的 H⁺,使溶液的 pH 值始终保持在 5 以下,导致重金属与沉积物的结合位点发生了变化,pH=4.8 组虽然初始 pH 值较高但却比 pH=4.3 组拥有更高的重金属解吸量,这归因于 Cd 与缓冲液中的有机物反应形成了复合物,促进了 Cd 的解吸。由图 2b)可知,pH=4.8 组对 Cu 的解吸有明显的促进作用,这是因为 Cu 与有机物形成了复合物,而不添加缓冲液的组无论 pH 值高低,对 Cu 的解吸几乎没有影响。低 pH 值下 Cd、Cu 和 Pb 的解吸量都很小,但低 pH 值下 Zn 容易解吸出来,pH=4.3 和 pH=4.8 组 Zn 的解吸率分别达到了 10.4% 和 22.9%。管道沉积物中 Zn 的解吸量为道路沉积物的 3.4 倍。综上所述,溶液中 H⁺数量越多,越容易使重金属解吸,因为大多数重金属在酸性条件下具有高流动性。



注:1~6为SV HT样品混合液,7、8为WWTP样品混合液;1.纯水 pH=6.9(对照组),2.雨水 pH=6.0,3.雨水 pH=5.5,4.雨水 pH=4.8,5.雨水 pH=4.3,6.雨水 pH=4.4,7.雨水 pH=6.9,8.雨水 pH=5.5。

图2 雨水 pH 值对沉积物中重金属动态解吸的影响

3 结论

1)重金属主要富集在细颗粒中,而冰雪能较好地保留细颗粒。相对来说,高交通负荷道路沉积物中粒径 $<630\mu\text{m}$ 的细颗粒占有较大比例,而管道沉积物中的细颗粒较少。

2)沉积物中有机质含量越高,则重金属含量也越高。粒径 $<630\mu\text{m}$ 的颗粒中Cd、Cu、Zn的含量普遍高于土壤标准值,一旦降雨形成径流将产生严重的污染。高交通负荷道路沉积物中重金属含量明显高于低交通负荷道路,因此高交通负荷道路是重金属污染防治的重点区域。

3)溶液中 H^+ 数量足够多时才能促进沉积物中重金属的解吸,能与重金属形成复合物质的缓冲液大大促进了重金属的解吸量。沉积物中Cd和Zn的解吸量最易受到pH值的影响,当 $\text{pH}<5$ 时重金属的解吸量最高,其中Zn在低pH值时的流动性最大。MET

参考文献:

- [1] BÖHM E, HILLENBRAND T, MARSCHIEDERWEIDEMANN F, et al. Bilanzierung des eintrags prioritärer schwermetalle in Gewässer[M]. Berlin: Institut für Siedlungswasserwirtschaft, 2001: 29.
- [2] BARBOSA A E, HVITVEDJACOBSEN T. Highway runoff and potential for removal of heavy metals in an infiltration pond in Portugal[J]. Science of the total environment, 1999, 235(1/2/3): 151-159.
- [3] REVITT D M, ELLIS J B. Rain water leachates of heavy metals in road surface sediments[J]. Water research, 1980, 14(10): 1403-1407.
- [4] KOJIMA K, FURUMAI H. Elution behavior and chemical forms of heavy metals from road dust in surface runoff and combined sewer flow[C]. In: 12th International Conference on Urban Drainage, 2011, 11-16.

(下转第 200 页)

表 2 各种材质检查井盖经济性和使用性能对比

检查井盖材质	预期使用寿命	市场价格/(元/套)	使用性能
钢筋增强树脂	室外使用<5年 (不适宜在规定的 D400 等级场合使用)	200 左右	易老化和破损,周期使用成本极高
钢筋增强钢纤维混凝土	20 年 (不适宜在规定的 D400 等级场合使用)	300~400	钢箍和钢筋易锈蚀、混凝土易破损,周期使用成本较高
球墨铸铁	50 年 (在规定的 D400 等级场合使用)	500~700	优良,周期使用成本较高
钢筋增强超高性能混凝土(UHPC)	超过 100 年 (在规定的 D400 等级场合使用)	预计不超过 700	优良,耐久性最好的结构工程材料,周期使用成本较低

具备较高的市场竞争能力。

3 结语

试验研究和分析对比表明,UHPC 检查井盖的力学性能可以满足国家标准对 D400 等级的要求;在使用性能、使用寿命、防盗特性等方面,UHPC 检查井盖具备明显优势;在生产制造成本方面,预计 UHPC 产品与球墨铸铁产品相当,但 UHPC 产品具有更低的寿命周期成本。因此 UHPC 检查井盖的综合技术和经济指标最佳,将会成为城市道路建设中一种新型、安全、实用的产品。MET

参考文献:

[1] 程庆国. 钢纤维混凝土理论及应用[M]. 北京:中国铁道出版

(上接第 164 页)

[5] ZHENG S,ZHENG X,CHEN C. Leaching behavior of heavy metals and transformation of their speciation in polluted soil receiving simulated acid rain[J]. Plos one,2012,7(11):49664.
[6] LOGANATHAN P,VIGNESWARAN S,KANDASAMY J. Road-deposited sediment pollutants:A critical review of their characteristics,source apportionment,and management[J]. Critical reviews in environmental science and technology,2013,43(13):1315-1348.
[7] BORCHARDT D,SPERLING F. Urban stormwater discharges: Ecological effects on receiving waters and consequences for technical measures[J]. Water science & technology,1997,36(8/9):173-178.
[8] ZHAO H,LI X,WANG X,et al. Grain size distribution of road-deposited sediment and its contribution to heavy metal pollution in urban runoff in Beijing,China [J]. Journal of hazardous materials,2010,183(1/2/3):203-210.
[9] DAVIS A P,SHOKOUHIAN M,NI S. Loading estimates of lead, copper,cadmium,and zinc in urban runoff from specific sources [J]. Chemosphere,2001,44(5):997.
[10] HERNGREN L,GOONETILLEKE A,AYOKO G A. Understanding heavy metal and suspended solids relationships in ur-

ban stormwater using simulated rainfall[J]. Journal of environmental management,2005,76(2):149-158.

[2] 无锡诺龙铸造有限公司,黑龙江东府集团有限公司,北京市市政工程设计研究总院,等. 检查井盖:GB/T 23858-2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
[3] 苏州市兴邦化学建材有限公司,苏州市广卫特种水泥制品有限公司,北京市市政工程研究院,等. 钢纤维混凝土检查井盖:GB 26537-2011[S]. 北京:中国标准出版社,2011.
[4] 北京市市政工程研究院,北京市和平铸造厂,北京市黄衫木铸造厂,等. 铸铁检查井盖:CJ/T 3012-1993[S]. 北京:中国标准出版社,1993.

收稿日期:2017-09-04

作者简介:鲁亚,男,助理工程师,硕士,主要从事有关超高性能混凝土(UHPC)配制技术研究、产品研发等工作。

[11] ZHANG J,HUA P,KREBS P. The influences of dissolved organic matter and surfactant on the desorption of Cu and Zn from road-deposited sediment[J]. Chemosphere,2016,150(4):1551-1555.
[12] ELLIS J B,REVITT D M. Incidence of heavy metals in street surface sediments:Solubility and grain size studies[J]. Water, air & soil pollution,1982,17(1):87-100.
[13] VIKLANDER M. Snow quality in the city of Lulea,Sweden-time-variation of lead,zinc,copper and phosphorus[J]. Science of the total environment,1998,216(1/2):103-112.
[14] KUOPPAMÄKI K,SETÄLÄ H,RANTALAINEN A L,et al. Urban snow indicates pollution originating from road traffic[J]. Environmental pollution,2014,195:56-63.
[15] HEWITT C N,RASHED M B. An integrated budget for selected pollutants for a major rural highway[J]. Science of the total environment,1990,93(93):375-384.

收稿日期:2017-09-02

基金项目:国家自然科学基金(51308123);中国博士后基金(2014M561856)

作者简介:范功端,男,副教授,博士,主要从事水处理理论与技术研究工作。