

污泥中重金属形态分布与可浸出性的相关性研究

朱 萍, 李晓晨, 马海涛, 郭志勇, 王 超

(河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098)

摘要 选取 4 个典型的城市污水厂的污泥为试验样品, 研究了污泥中 Cu、Zn、Ni、Cr、Pb 和 Mo 的化学形态分布以及可浸出性, 并对金属的形态分布与浸出量进行相关性分析. 结果表明: Zn 主要以可交换态和可还原态形式存在于污泥中, Cu 和 Pb 主要以可氧化态形式存在, Ni、Cr、Mo 主要以残渣态赋存. 在相同浸出条件下, 金属的浸出率不仅与金属和污泥的特性有关, 而且金属在污泥中赋存的化学形态对其可浸出性也有重要的影响, 其中金属的浸出量与其在污泥中的可交换态和可还原态含量之间具有明显的正相关性.

关键词 污泥; 重金属; 形态; 浸出

中图分类号 X705

文献标识码 A

文章编号 1000-198X(2007)02-0121-04

污泥是污水生物处理过程中产生的副产物, 是由多种微生物形成的菌胶团与其吸附的有机物和无机物组成的集合体^[1-2]. 污水中所含的难降解的有机物、重金属、病原微生物等有害物质在分离后可能被浓缩于污泥中, 若污泥未能获得良好的处置, 必然会对环境造成严重的二次污染^[3-4]. 由于污泥中含有丰富的有可利用价值的有机质、氮、磷等营养物质, 所以污泥农用成为污泥资源化处置的有效方法之一^[5-6]. 然而, 污泥农用存在着一些潜在的环境风险, 如富集于污泥中的重金属、病原体等对环境的污染. 近几十年来, 城市污泥中重金属的含量以及在环境中的迁移转化趋势已受到环境科学以及土壤科学研究领域的广泛关注^[7-8].

重金属的生物有效性及潜在迁移性不仅与其总量有关, 更大程度上由其在环境介质中的赋存形态所决定. 因此, 研究重金属的形态分布可以提供更为详细的重金属元素潜在迁移性和生物可利用性的信息. 国内外对污泥中重金属的形态分布以及浸出等均进行了大量的研究^[5-6, 8-10], 然而对污泥中重金属形态分布与重金属的可浸出性间的关系却鲜有报道. 本文对污泥中几种重金属的赋存形态及其可浸出性进行了试验研究, 并对重金属的形态分布与可浸出性进行了相关分析, 目的在于探讨污泥中重金属的潜在迁移规律, 预测污泥中重金属的环境污染风险, 为城市污泥农业利用提供有益的参考.

1 材料与方法

1.1 样品采集及预处理

试验材料 本文试验中所用污泥分别取自北京市高碑店污水厂(S1)、济南第二污水厂(S2)、南京江心洲污水厂(S3)和厦门污水厂(S4)的剩余污泥. 上述 4 个城市污水处理厂均采用传统的活性生物污泥处理工艺, 在我国城市污水处理中具有一定的代表性. 采集后的污泥样品经风干、磨碎, 过 100 目尼龙筛后, 装入玻璃瓶置于阴凉干燥处待测.

1.2 试验分析方法

试验仪器 :Anke TDL-40B 型离心机(上海安亭仪器厂);SHZ-B 型水浴恒温振荡器(上海跃进医疗器械厂);电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, Leeman-LABS, Prodigy).

1.2.1 污泥的理化指标

污泥理化指标的测定依据文献[11]中的相应方法. 污泥样品的部分理化性质测定结果见表 1.

1.2.2 污泥样品中重金属的形态提取方法

本文选取欧共体标准测量与检测组织开发的 BCR 3 态连续提取法(The Bureau Community of Reference)研

究污泥样品中重金属元素的形态分布^[12],具体方法如下.

a. 酸溶态/可交换态(F1):取 0.5 g 过 100 目筛的干污泥样品,置于 50 mL 聚乙烯离心管中,加入 20 mL 0.11 mol/L HAc,室温下振荡 16 h 4000 r/min 下离心 20 min,上清液经 0.45 μm 微膜过滤后储存于 15 mL 聚乙烯离心管中冷藏保存待测.

b. 可还原态(F2):于上一级固相残渣中加入 20 mL 0.1 mol/L NH₂OH·HCl,室温下振荡 16 h,其余操作同 F1.

c. 可氧化态(F3):于上一级固相中加入 5 mL 30% H₂O₂,置于 25 ℃ 水浴中 1 h,再向其中加入 5 mL H₂O₂,置于 85 ℃ 水浴中 1 h,水浴蒸发至近干,然后加入 25 mL 1 mol/L NH₄Ac,室温下振荡 16 h,其余操作同 F1.

d. 残渣态(F4):将上一步处理后的残渣风干后,取 0.1 g 置于 25 mL 带有盖子的聚四氟乙烯烧杯中,加入浓硝酸(5 mL)、氢氟酸(5 mL)和浓高氯酸(2 mL),电热板加热消化,至白烟赶尽,冷却,残留物用 2% HNO₃ 溶解,定容至 25 mL,用 ICP-AES 测定上清液中重金属元素的含量.

1.2.3 污泥中重金属的浸出试验方法

污泥样品中重金属的浸出采用 GB 5086.2—1997《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》.

称取固体样品,置于浸出容器中,以固液比(mL/g)10:1 的比例加入浸取液,浸取液为去离子水(pH 值为 6.7±0.2),振荡器转速为(30±2) r/min,在室温下振荡浸取 8 h,静止 16 h 后取下.在预先安装好滤膜(0.45 μm)的过滤装置上过滤,收集全部滤液即为浸出液.摇匀后供分析测试用.

试验所用试剂均为优级纯,试验的每个样品设置 3 个平行样,试验结果以平均值表示.

2 结果与讨论

2.1 污泥中重金属的形态分布

根据欧共体标准测量与检测组织提出的 BCR 3 态提取法对各种形态的定义,以酸溶态/可交换态(F1)赋存的金属,由于与固相(污泥或土壤)的结合力较弱,极易释放为游离态离子而可以直接被生物利用;以可还原态(F2)和可氧化态(F3)存在的金属,则属于由于环境条件的改变(如土壤 pH 值、氧化-还原条件、微生物作用等条件的变化)而可能被释放出部分被植物间接利用,而残渣态(F4)金属由于禁锢于矿物晶格中而很难被生物利用或迁移性很小^[12-13].由此可知,金属 4 种形态的生物有效性和迁移性由强到弱排序为:F1、F2、F3、F4.由图 1 可以

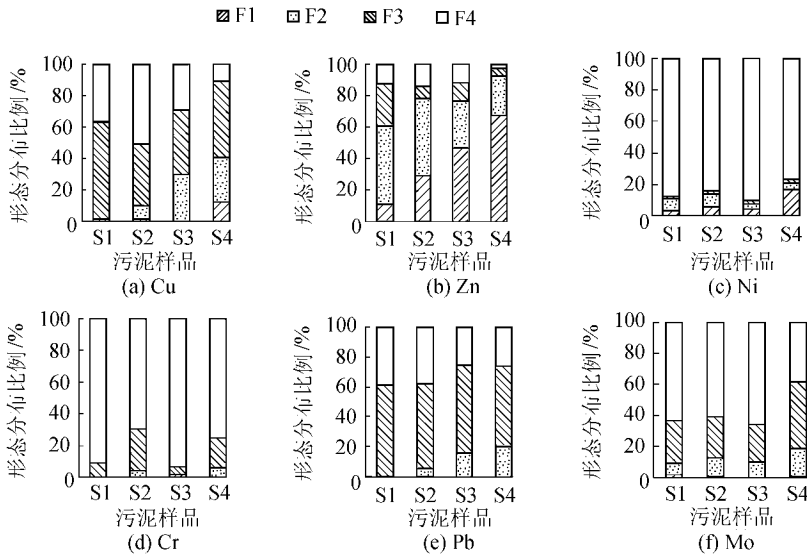


图1 污泥中金属元素的形态分布

Fig.1 Form distribution of heavy metals in sludge samples

表1 不同污水处理厂污泥的理化性质

Table 1 Physiochemical properties of sewage sludge from different wastewater treatment plants

污泥样品	pH 值	u (有机质)/%	u (总氮)/%	u (总磷)/(g·kg ⁻¹)	u (总钾)/(g·kg ⁻¹)
S1	7.4	37.2	2.6	15.1	5.8
S2	7.3	31.8	1.9	17.9	12.2
S3	6.6	33.9	2.0	20.0	7.5
S4	6.5	32.8	1.6	16.9	6.1
平均值±标准偏差	6.8±0.4	36.7±6.6	2.14±0.4	18.76±3.4	7.96±2.6

注 测定 pH 值的固液比(mL/g)为 5:1.

看出,污泥中的 Cr、Mo、Ni、Pb 和 Cu 主要以可氧化态和残渣态存在,化学活性相对比较稳定,而 Zn 则主要以可交换态和可还原态形式赋存于污泥中(F1、F2 的形态分布比例占 Zn 总量的 60% 以上),具有较强的生物可利用性和迁移性,这与已有文献中报道的结果相吻合^[5-8]。

此外,由图 1 也可以看出,同种重金属在不同的污泥样品中形态分布具有明显差异。按照 S1、S2、S3、S4 的样品顺序比较,Cu、Zn、Ni、Pb 和 Mo 的酸溶态/可交换态和可还原态所占总量的百分率明显增加,相应的可氧化态和残渣态的比例减小,即污泥中这些元素的生物可利用性和迁移性呈逐渐增强的趋势。Cr 在 4 个污泥样品中的形态分布差异相对较小,这种差异的产生可能与污泥的理化特性不同有关^[1-5]。结合表 1 污泥的理化性质,可以看出 4 种污泥的部分理化特性参数具有明显的差异,其中污泥的 pH 值大小顺序正好与污泥中重金属的生物有效性和迁移性的强弱顺序相反,即 pH 值越低的污泥,其所含重金属的可交换态和可还原态在总量中所占的比例越高(生物有效性和迁移性越强),这也说明污泥的 pH 值对污泥中重金属的形态分布具有重要的影响。

2.2 污泥中重金属的浸出试验

目前,人们普遍接受的一个观点就是以水溶态存在的金属离子可以直接被植物吸收利用,因此探讨污泥中重金属的可浸出性对于预测其潜在的生物有效性和迁移性具有重要的环境意义。本文以每种金属元素 4 种形态的质量和作为污泥中重金属的总量,以浸出量与总量的比值计算浸出率,即:浸出率=浸出量/总量。污泥浸出量与浸出率结果见表 2。

表 2 污泥样品的浸出量及浸出率

Table 2 Leaching amount and leaching ratio of metals in sludge samples

污泥样品	Cu		Zn		Ni		Cr		Mo		Pb	
	浸出量/ (mg·kg ⁻¹)	浸出率/%	浸出量/ (mg·kg ⁻¹)	浸出率/%	浸出量/ (mg·kg ⁻¹)	浸出率/%	浸出量/ (mg·kg ⁻¹)	浸出率/%	浸出量/ (mg·kg ⁻¹)	浸出率/%	浸出量/ (mg·kg ⁻¹)	浸出率/%
S1	N.D.	0.00	0.43	0.06	2.03	3.17	0.03	0.04	1.28	3.83	N.D.	0
S2	1.27	2.69	0.21	0.04	0.96	1.12	0.04	0.02	0.77	1.41	N.D.	0
S3	N.D.	0.00	2.04	0.32	1.33	0.69	0.03	0.01	0.89	1.58	N.D.	0
S4	0.16	0.09	11.83	0.30	6.77	5.67	0.12	0.06	1.54	3.03	N.D.	0

注:N.D.为低于检测限。

由表 2 可知,同一污泥样品中的不同重金属浸出量和浸出率均有明显差异,这可能是污泥中重金属的浸出与重金属元素本身的性质有关^[10]。4 个污泥样品中 Pb 浸出量均低于检测限。在 S2 和 S4 污泥的浸出液中可以检测到有 Cu 元素的浸出,而 S1 和 S3 中 Cu 的浸出量则低于检测限。结合图 1,在 S2 和 S4 中有明显的可交换态 Cu 的存在,其原因可能在于 Cu 在这 4 种污泥中的形态分布差异造成的。Ni、Mo、Zn 和 Cr 的浸出量分别为 0.96~6.77、0.77~1.54、0.21~11.83 和 0.03~0.12 mg/kg(重金属/污泥)。由此可以看出,同种元素在不同污泥中的浸出量也有明显的差别,这主要是污泥中重金属的含量、形态分布以及污泥自身的特性差异造成的,而 Zn、Ni、Cr 和 Mo 的最大浸出浓度均出现在 S4 中,这与本文形态分布分析中 S4 中重金属的活性明显高于其他几个污泥样品的结论相吻合。此外,污泥中重金属的浸出量不仅与污泥性质、重金属的性质及形态分布等因素有关,也会受到浸提剂的类型、pH 值以及浸出时间等条件的影响^[13-15]。

2.3 结果分析

本文探讨了重金属在污泥中赋存形态与可浸出性之间的关系。由于所研究污泥样品中的 Pb 和 S1 及 S3 中的 Cu 的浸出量均低于检测限,故未做相关分析。Mo 的浸出量与其在污泥中的可交换态和可还原态含量之间未发现明显的相关性。污泥中 Zn 的浸出量与可交换态 Zn 及可还原态 Zn 的含量具有显著的正相关,相关系数分别为 0.966 和 0.968(显著性概率 $p < 0.05$);Cr 的浸出量与污泥中可交换态 Cr 和可还原态 Cr 的含量也呈明显的正相关性,相关系数分别为 0.927 和 0.950($p < 0.05$);污泥中的 Ni 的浸出量与其在污泥中可交换态含量之间相关系数为 0.911($p < 0.05$)。而污泥中重金属的浸出量与污泥中重金属的可氧化态、残渣态以及总量之间没有发现明显的相关性。由此可知,污泥中重金属元素的浸出量主要受该元素在污泥中可交换态和可还原态含量的影响,而与该重金属在污泥中的总量无显著关系,即污泥中重金属的潜在生物有效性和迁移性主要受其在污泥中化学形态分布的影响。

3 结 论

a. 污泥中重金属形态分析结果表明,污泥中 Zn 元素具有较强的生物可利用性和迁移性,主要以可交换

态和可还原态形式存在于污泥中,而 Ni、Cr、Mo、Cu 和 Pb 则相对比较稳定,其中 Ni、Cr、Mo 主要以残渣态形式赋存,Cu 和 Pb 则主要以可氧化态形式存在。污泥理化特性对金属的形态分布具有重要影响。

b. 污泥中 Zn、Cr、Ni 的浸出量与其可交换态的含量具有显著的正相关,污泥中 Zn、Cr 的可还原态与其浸出量间也呈显著性正相关,而污泥中重金属的浸出量与污泥中重金属的可氧化态、残渣态以及总量之间并没有发现明显的相关性。由此表明,污泥中重金属的类型、形态分布以及污泥的理化特性对重金属的潜在迁移性具有重要的影响。

参考文献:

- [1] 周立祥,沈其荣,陈同斌,等. 重金属及养分元素在城市污泥主要组分中的分布及其化学形态[J]. 环境科学学报, 2000, 20(3): 269-274.
- [2] LESTER J N, STERRIT R M, KIRK P W W. Significance and behaviour of heavy metals in wastewater treatment process: II. Sludge treatment and disposal[J]. Sci Total Environ, 1983, 30: 45-83.
- [3] 李亚东,李海波,梁浩. 城市生活污水处理中剩余污泥处理技术探讨[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(4): 95-97.
- [4] WANG M J. Land application of sewage sludge in China[J]. Sci Total Environ, 1997, 197: 149-160.
- [5] FUENTES A, MERCEDES L, JOSE S. Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges[J]. Chemosphere, 2004, 54: 1039-1047.
- [6] WONG J W C, LI K, FANG M. Toxicity evaluation of sewage sludges in Hong Kong[J]. Environ Int, 2001, 27: 373-380.
- [7] MICHALIS K, KATSOYIANNIS A, SAMARA C. Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process[J]. Chemosphere, 2003, 53: 1201-1210.
- [8] ZUFIAURRE R, OLIVAR A, CHAMORRO P. Speciation of metals in sewage sludge for agricultural uses[J]. Analyst, 1998, 123: 255-259.
- [9] ALONSO E, CALLEJON M, JIMENEZ J C. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plant[J]. Chemosphere, 2002, 47: 765-775.
- [10] 韩春梅,王林山,凤宗强,等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态杂志, 2005, 24(12): 1499-1502.
- [11] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [12] URE A M, QUEVAUVILLER P H, MUNTAU H. Speciation of heavy metals in soils and sediments: An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of European Communities[J]. Int J Environ Anal Chem, 1993, 51: 135-51.
- [13] 胡忻,王超,陈茂林,等. 中国部分城市污泥中矿质元素形态与生物可利用性研究[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(6): 455-457.
- [14] MERRINGTON G, OLIVER I, SMERNIK R J. The influence of sewage sludge properties on sludge-borne metal availability[J]. Advances in Environmental Research, 2003, 8: 21-36.
- [15] 段华波,黄启飞,王琪,等. 危险废物浸出毒性的理论基础研究[J]. 环境科学研究, 2005, 18(S1): 27-30.

Correlation between chemical forms and leachability of heavy metals in sludge samples

ZHU Ping, LI Xiao-chen, MA Hai-tao, GUO Zhi-yong, WANG Chao

(College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Sludge samples were collected from four typical municipal wastewater treatment plants. The sequential extraction procedure and leaching tests of heavy metals in sludge samples were performed to investigate the chemical forms of Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, and Mo, and their correlation with the leachability. The results showed that Zn existed in sludge mainly in exchangeable form and reducible form, Cu and Pb mainly in oxidizable form, and Ni, Cr, and Mo mainly in residual form. Under the same condition of leaching tests, the leaching ratios of the metals were influenced significantly not only by the characteristics of the metals and sludge, but also by the chemical forms of the metals in sludge. Furthermore, the leaching amounts of the metals were of significant positive correlation with their exchangeable and reducible fractions.

Key words: sludge; heavy metal; chemical form; leachability