

我国部分城市污泥中重金属元素形态的研究

陈茂林^{1,2}, 胡忻², 王超²

(1. 江苏大学土木工程系, 江苏 镇江 212013; 2. 河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210024)

摘要: 采集从北到南五家污水处理厂的消化污泥, 通过室内分析测试, 研究了我国部分城市污泥中重金属元素的含量和形态分布。结果表明, 消化污泥总体呈高有机碳、高氮磷、低钾、高营养的相似性, 但其理化性质如阳离子交换容量(CEC)、pH 等差异较大, 对重金属元素的形态分布与生物可利用性有影响。同种元素在不同的污泥中含量的差异较大, 相差数倍甚至 10 倍以上; 一种污泥中不同元素含量明显不同, Zn 的浓度最高, 其次是 Cu, Cd, B 的浓度最低。连续提取的形态分布研究表明, 污泥 pH 明显影响污泥中重金属元素的形态分布, 酸性污泥(S5 样品)中各重金属元素酸溶/交换态百分比明显高于其他污泥。不考虑 pH 因素影响, Cu、Cd、Cr 和 Pb 主要分布在残渣态和氧化态, 其酸溶/交换态和还原态含量较低; Zn、Ni 和 B 分布受污水处理厂污泥性质影响较大, 各态均有较高分布, 一般高于 10%, 有效态含量高, 生物可利用性和植物毒性较大。

关键词: 污泥; 重金属元素; 形态; 连续提取; 生物可利用性

中图分类号: X833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2004)06-1102-04

Fraction and Bioavailability of Heavy Metal Elements in Sewage Sludges

CHEN Mao-lin^{1,2}, HU Xin², WANG Chao²

(1. Department of civil, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210024, China)

Abstract: With the rapid increase of sewage treatment plants, agricultural use of sewage sludges produced during sewage treatment had been paid more and more attention. Sewage sludges were collected from five wastewater treatment plants from north to south of China and the total contents of mineral elements and their fractions were investigated by a sequential extraction. The sewage sludges similarly contained high organic carbon, high content of N, P and low K concentration, but their physical-chemical properties such as pH and CEC varied greatly. There existed significant differences in metal content among different sludge samples. Generally, content of Zn was highest, and then Cu and Cr, and B, Cd concentration was lowest in all sludge samples. The fractions obtained by the sequential extraction procedure indicated that the pH value of sludge had great effect on the metals fraction, and in acid sludge from Xiamen wastewater treatment plant (pH4.4), the percentage of acid soluble/exchangeable fraction was much higher than others. Cu, Cd, Cr and Pb were principally distributed in the oxidizable fraction and residual fraction. The content of Zn, B and Ni accounted for more than 10% of the fractions, and had good mobility and bioavailability. A statewide survey for the quantitative data of sewage sludge production should be carried out to provide basic assessment for disposal in China.

Keywords: bioavailability; fraction; mineral element; sewage sludge; sequential extraction

近年来随着污水治理力度的不断加大, 城市污水处理厂的数目迅速增加, 污水处理率不断提高。截止 2001 年底, 全国已有城市污水处理厂 452 座, 其中二、三级污水处理厂 307 座, 城市污水处理率达到 36.5%, 比 1995 年提高了约 17 个百分点^[1]。因此在

污水处理过程中污泥产量也快速增加。我国污泥最终处置主要有农田利用和卫生填埋 2 种方式^[2]。由于污泥中含有重金属等污染物, 可能因农用而导致农田耕作层污染, 并通过食物链对人体产生危害, 因而污泥农用及其对环境的影响等研究受到了广泛关注^[3-7]。然而目前对于污水处理厂的消化污泥中重金属元素总量的研究较多, 对污泥中重金属元素的形态与生物可利用性的研究较少。环境科学研究表明, 土壤中重金

收稿日期: 2004-05-10

基金项目: “863” 基金资助(2002AA601012-5)

作者简介: 陈茂林(1975—), 江西九江人, 硕士。

E-mail: cmlwvx@sina.com

属的迁移性和植物毒性主要取决于重金属的形态分布,而不仅仅是其总量。因此研究重金属形态分布可以提供更多的重金属的迁移性和植物毒性信息。

Rauret(1998)详细综述了元素形态研究最常用的各种方法,并详细介绍欧洲标准测试分析委员会(CEC Standard, Measurements and Testing procedure)的三态连续提取法^[8]。近年来该三态连续提取法已被成功地运用于污泥中重金属元素的形态研究^[9-11]。本文研究了我国部分城市污水处理厂消化污泥中重金属元素 Zn、Cu、Cd、Cr、Ni、Pb 和 B 的形态与生物可利用性,为污泥合理处置提供科学依据。

1 试验部分

1.1 仪器与材料

仪器: Anke TDL—40B 型低速大容量离心机(上海安亭仪器厂)。SHZ—B 型水浴恒温振荡器(上海跃进医疗器材厂)。电感耦合等离子体光谱质谱联用仪(ICP—MS, POEMS(II), 美国热电(TJA)公司)。本试验 ICP 仪器测定重金属元素时参数设置: 功率 1 150 W, 冷却气 15 L·min⁻¹, 辅助气 0.50 L·min⁻¹, 雾化气 0.45 L·min⁻¹, 泵速 100 r·min⁻¹。

试验材料: 稳定化处理的湿污泥样品分别取自北京高碑店污水处理厂(S1), 济南水质净化二厂(S2), 泰安污水处理厂(S3), 南京锁金村污水处理厂(S4)和厦门污水处理厂(S5), 风干磨碎过 100 目尼龙筛, 装入玻璃瓶放在阴凉干燥处待用。部分理化性质测定结果见表 1。

1.2 污泥样品中重金属元素 Zn、Cu、Cd、Cr、Ni、Pb 和 B 的总量

表 1 不同污水处理厂污泥的理化性质

Table 1 Physical-chemical properties of sludge sample from selective wastewater plants

样品号	pH	CEC/c mol·kg ⁻¹	有机 C/%	总 N/%	总 P/g·kg ⁻¹	总 K/g·kg ⁻¹
S1	6.8	89.6	46.8	2.6	6.5	5.8
S2	6.7	72.0	25.9	1.9	8.0	12.6
S3	6.4	63.6	39.2	2.0	17.4	7.5
S4	7.4	52.2	42.5	2.6	12.1	8.2
S5	4.4	71.5	25.0	1.6	10.3	12.6
平均值±SD	6.3±1.1	69.78±17.58	35.9±9.9	2.1±0.4	10.9±4.2	9.3±3.1

B 的总含量分析

将 0.200 g 风干的污泥样品分别置于 25 mL 带有盖子的聚四氟乙烯烧杯, 加入优质纯浓硝酸(2 mL)、氢氟酸(2 mL)和浓高氯酸(1 mL)电热板加热消化, 至白烟赶尽, 冷却, 残留物用 1% HNO₃ 溶解, 定容 25 mL。用 ICP—MS 测定上清液重金属元素 Zn、Cu、Cd、Cr、Ni、Pb 和 B 的含量。

1.3 污泥样品中重金属元素 Zn、Cu、Cd、Cr、Ni、Pb 和 B 的形态提取^[9]

第一态: 酸溶态/交换态(F1), 取 0.5 g 干污泥样品, 置于 50 mL 聚乙烯离心管中, 加入 20 mL 0.1 mol·L⁻¹ HAc, 室温下振荡 16 h, 4 000 r·min⁻¹ 下离心 20 min, 上层清液经 0.45 μm 微膜过滤, 滤液中加入 0.2 mL 浓硝酸, ICP—MS 测定各元素含量。

第二态: 还原态(F2), 于上一级固相中加入 20 mL 0.1 mol·L⁻¹ NH₂OH·HCl, 室温下振荡 16 h, 4 000 r·min⁻¹ 下离心 20 min, 上层清液经 0.45 μm 微膜过滤, 滤液中加入 0.2 mL 浓硝酸, ICP—MS 测定各元素含量。

第三态: 氧化态(F3), 向上一级固相中加入 5 mL 30% H₂O₂, 25℃水浴 1 h, 再向其中加入 5 mL H₂O₂ 再

85℃水浴 1 h, 水浴蒸发至近干, 然后加入 25 mL 1 mol·L⁻¹ NH₄Ac, 室温下振荡 16 h, 4 000 r·min⁻¹ 下离心 20 min, 上层清液经 0.45 μm 微膜过滤, 滤液中加入 0.2 mL 浓硝酸, ICP—MS 测定各元素含量。

2 结果与讨论

2.1 污泥样品中重金属元素 Zn、Cu、Cd、Cr、Ni、Pb 和 B 的总量

从表 2 可以看出不同污水处理厂的污泥样品中重金属元素 Zn、Cu、Cd、Cr、Ni、Pb 和 B 的总量存在明显的差异。同一种元素在不同污水处理厂的污泥中含量相差明显, 相差数倍甚至 10 倍以上。如 S5 中元素 Zn 的含量是 S2 的 7.9 倍; S3 元素 Cu 的含量是 S4 的 8.3 倍; S5 中元素 B 的含量是 S4 的 12.5 倍; S3 中元素 Cr 的含量大约是 S1 的 30 倍。各元素的含量变化范围较大, 如 Zn 的浓度范围为 846.54~6 718.87 mg·kg⁻¹; Cu 的浓度范围为 245.70~2 051.26 mg·kg⁻¹; Cd 的浓度范围为 2.82~112.03 mg·kg⁻¹; Cr 的浓度范围为 61.56~1 844.22 mg·kg⁻¹; Pb 的浓度范围为 15.87~93.73 mg·kg⁻¹; Ni 的浓度范围为 22.65~233.82 mg·kg⁻¹; B 的浓度范围为 2.54~

41.81 mg · kg⁻¹。从表 2 还可以看出单个污泥样品中不同元素的含量也有明显的差异。一般而言,Zn 的浓度最高,Cu、Cr 次之,Cd、B 的浓度最低。

5 种污泥中重金属元素的含量与我国污泥农用标准相比(表 2),除 S2 样品外,Zn 的含量基本都超过

最大农用标准值限制,Cu 也基本接近或超过酸性土壤施用限值,而其他元素只有在个别污泥样品中超标,如 S5 样品中 Cd、S3 样品中 Cr 和 S3 样品中 Ni,因此,Zn 和 Cu 是最主要的重金属污染物。

2.2 污泥样品中重金属元素 Zn、Cu、Cd、Cr、Ni、Pb 和

表 2 污泥样品中重金属元素 Zn、Cu、Cd、Cr、Ni、Pb 和 B 的总含量及我国污泥农用标准中重金属限值(mg · kg⁻¹ 干重)

Table 2 Total contents of Zn, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb and B in the sludge samples and the permitted values of heavy metals in state standard of pollutants in sludges for agricultural application (mg · kg⁻¹ dry weight)

样品	重金属元素的总含量						
	Cd	Cr	Pb	B	Ni	Cu	Zn
S1	2.82	61.56	13.58	2.78	22.65	267.69	1 095.34
S2	3.22	141.37	27.90	13.77	45.13	282.45	846.54
S3	3.05	1 844.22	16.26	8.59	233.82	2 051.26	1 594.97
S4	3.82	82.72	15.87	2.54	36.02	245.70	1 261.24
S5	112.03	108.54	93.73	31.81	59.76	581.60	6 718.87
控制标准	土壤 pH <6.5	5	300	600	150	100	500
	土壤 pH ≥6.5	20	1 000	1 000	150	200	1 000

B 的形态分布与生物可利用性关系

污泥样品中重金属元素 Zn、Cu、Cd、Cr、Ni、Pb 和 B 连续提取各形态的含量及其含量百分比见表 3。从表 3 可以看出,不同污水处理厂污泥中重金属元素的形态分布具有较大的差异。Cu 主要分布在氧化态,其酸溶/交换态和还原态的百分比较低;Zn 分布受污水处理厂污泥性质影响较大,其残渣态含量很低,其他三态分布无明显的规律,如在 S1 样品中氧化态占 61.5%,而在 S5 样品中还原态占 53.9%。除 S5 外,Cd 的残渣态含量较高,酸溶/交换态、氧化态含量较低;Cr 和 Pb 主要分布残渣态和氧化态,其酸溶/交换态、还原态含量较低;Ni 分布在氧化态、酸溶/交换态和残渣态,其还原态含量低;除样品 S5 外,B 氧化态和还原态的百分比较高。从表 3 还可以看出污泥的性质对重金属元素的形态分布具有很重要的影响。最明显就是 S5 样品中各元素的酸溶/交换态含量明显比其他污水处理厂高。S5 样品的 pH 值为 4.4,其他污泥的 pH 值范围为 6.4 ~ 7.4 之间,因此 S5 污泥呈现明显的酸性,而其他污泥呈中性。环境科学研究已证实土壤 pH 是影响土壤中金属元素形态的最重要因素之一,酸性土壤中金属元素酸溶/交换态含量高,迁移性强。因此我们研究表明污泥和土壤具有相似的性质。污泥其他的理化性质如污泥高含量的有机碳对污泥中元素形态的影响有待于进一步研究。

根据三态提取法,酸溶/交换态主要是指可交换的吸附的离子和碳酸盐结合的形态,该形态迁移性强,可以直接被生物利用,就是在元素形态研究中通

常所说的有效态。还原态主要是与无定形的铁镁氧化物和水氧化物结合的形态。氧化态主要是与有机碳和硫化物结合的形态。还原态和氧化态可以被植物间接利用,如土壤 pH 改变还原态和氧化态可以部分转化为有效态,从而被植物所利用。由于该方法主要考虑直接或间接生物可利用性那部分形态,三态连续提取后的残渣中元素形态未再继续提取,残渣中元素形态主要与硅酸盐矿物、结晶铁镁氧化物等结合,很难被生物利用或迁移性很小。从表 3 可以看出对于酸性的 S5 样品,污泥中各重金属元素的酸溶/交换态含量百分比较高,因而有效态含量高,生物有效性好,植物毒性也大。除酸性的 S5 样品外,污泥中重金属元素 Pb、Cr 酸溶/交换态特别低,5 个样品中有 3 个样品中 Pb 和两个样品中 Cr 低于检测限,其他的百分比低于 10%,有效态含量低,生物有效性最差,Cu 酸溶/交换态含量百分比均低于 10%,Cd 酸溶/交换态含量百分比变化较大,在 1.1% ~ 10.6% 之间,而 Zn、Ni 和 B 酸溶/交换态百分比高于 10%,有效态含量高,生物有效性好。

3 结论

本研究的 5 家污水处理厂污泥有机碳含量为 25.0% ~ 46.8%,总氮含量为 1.6% ~ 2.6%,总磷含量在 6.5 ~ 17.4 g · kg⁻¹,总钾含量为 5.8 ~ 12.6 g · kg⁻¹。而我国耕地土壤有机碳含量以东北黑土为最高(4% ~ 5%),其他地方土壤有机碳均低于东北黑土,一般为 10 ~ 30 g · kg⁻¹,总磷含量约在 0.44 ~ 0.85

表 3 污泥样品中 Zn、Cu、Cd、Cr、Ni、Pb 和 B 连续提取各形态的含量及其与总含量百分比($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 干重,%)Table 3 Contents and percentage of Zn, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb and B in sludges by the sequential extraction test ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ dry weight, %)

元素	形态	污水处理厂									
		S1		S2		S3		S4		S5	
		含量	百分比	含量	百分比	含量	百分比	含量	百分比	含量	百分比
Cu	F1	7.0	2.6	14.8	5.2	146.6	7.1	5.5	2.2	110.0	18.9
	F2	4.1	1.5	2.8	1.0	112.3	5.5	0.9	0.3	98.7	17.0
	F3	214.9	80.3	223.8	79.2	950.6	46.3	174.4	71.0	224.5	38.6
Zn	F1	109.7	10.0	197.8	23.4	601.6	37.7	247.4	19.6	3621.4	53.9
	F2	156.5	14.3	193.0	22.8	482.4	30.2	341.6	27.1	1042.1	15.5
	F3	673.4	61.5	246.9	29.2	397.3	24.9	589.3	46.7	790.1	11.8
Cd	F1	0.03	1.1	0.34	10.6	0.28	9.1	0.05	1.3	47.78	42.7
	F2	0.11	3.9	0.51	15.7	0.68	22.4	0.44	11.5	40.59	36.2
	F3	1.73	61.1	0.55	16.9	0.34	11.0	1.88	49.2	16.63	14.8
Cr	F1	ND	—	0.14	0.1	18.16	1.0	ND	—	13.78	12.7
	F2	0.37	0.6	1.27	0.9	23.70	1.3	0.41	0.5	6.14	5.7
	F3	43.51	70.7	91.42	64.7	183.72	10.0	32.78	39.6	52.17	48.1
Pb	F1	ND	—	ND	—	0.71	4.4	ND	—	7.80	8.3
	F2	0.11	0.8	0.14	0.5	0.15	0.9	0.96	6.0	2.97	3.2
	F3	3.03	22.3	6.90	24.7	7.08	43.6	14.56	91.7	24.64	26.3
Ni	F1	6.30	27.8	6.69	14.8	13.12	5.6	9.87	27.4	30.94	51.8
	F2	1.73	7.6	4.09	9.1	3.68	1.6	4.11	11.4	9.37	15.7
	F3	12.53	55.3	19.47	43.1	119.96	51.3	14.67	40.7	12.03	20.1
B	F1	0.4	14.4	2.6	19.2	1.5	17.0	0.4	16.1	13.7	43.1
	F2	0.5	19.4	3.3	24.2	1.7	20.3	0.9	33.8	7.8	24.6
	F3	0.9	32.5	4.9	35.3	3.9	45.9	0.7	27.7	5.6	17.5

注:百分比 = (污泥中某元素形态浓度/污泥中该元素总浓度) \times 100; ND 表示低于检测限。

$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,总钾含量一般在 $16.6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右^[12]。与土壤相比,污泥总体呈高有机碳、高氮磷、低钾、高营养,具有很好的农用价值。但污泥中重金属元素的总量与形态分布研究表明同种元素在不同的污泥中含量的差异较大,相差数倍,甚至 10 倍以上;一种污泥中不同元素含量明显不同,Zn 的浓度最高,次之是 Cu、Cd、B 的浓度最低。连续提取的形态分布研究表明污泥 pH 明显影响污泥中重金属元素的形态分布,酸性污泥(S5 样品)中各重金属元素酸溶/交换态百分比明显高于其他污泥。不考虑 pH 因素影响,Cu、Cd、Cr 和 Pb 主要分布残渣态和氧化态,其酸溶/交换态含量较低;Zn、Ni 和 B 分布受污水处理厂污泥性质的影响较大,各态均有较高分布,酸溶/交换态一般高于 10%,有效态含量高,生物可利用性和植物毒性较大。建议在全国范围内进行污水处理厂污泥品质调查,为污泥合理农用提供科学依据。

参考文献:

- [1] 仇保兴(建设部副部长). 加强城市污水和垃圾治理工作促进城市可持续发展[R]. 建设部和国家环保总局联合召开全国城市污水和垃圾治理与环境基础设施建设工作会议. 杭州, 2002, 23-25.
- [2] 建设部, 国家环境保护总局, 科技部. 城市污水处理及污染防治

技术政策(城建[2000]124号). 2000.

- [3] 莫测辉, 吴启堂, 蔡全英, 等. 论城市污泥农用资源化与可持续发展应用[J]. 生态学报, 2000, 11(1): 157-160.
- [4] Wang Min-Jian. Land application of sewage sludge in China[J]. *The Science of the Total Environment*, 1997, 197: 149-160.
- [5] 孙颖, 陈玲, 赵建夫. 污泥的处理处置与农林利用研究进展[J]. 环境保护科学, 2002, 28(114): 28-31.
- [6] 乔显亮, 骆永明. 我国部分城市污泥化学组成及其农用标准初探[J]. 土壤, 2001, 4: 205-209.
- [7] 蔡全英, 吴启堂, 李桂荣, 等. 城市污泥中有机污染物的研究进展[J]. 农业环境保护, 2000, 20(4): 273-276.
- [8] Rauret Gemma. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment[J]. *Talanta*, 1998, 46: 449-455.
- [9] Álvarez E A, Mochon M C, Sánchez J C J, Rodríguez M T. Heavy metal extractable forms in sludge from waste-water treatment plants[J]. *Chemosphere*, 2002, 47: 765-775.
- [10] Qiao X L, Luo Y M, Christie P, Wong M H. Chemical speciation and extractability of Zn, Cu and Cd in two contrasting biosolids-amended clay soils[J]. *Chemosphere*, 2003, 50: 823-829.
- [11] Ščančar Janez, Radmila Milačič, Marjeta Stražar, Olga Burica. Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 250: 9-19.
- [12] 鲍士旦, 江荣风, 杨朝光, 等. 土壤农化分析(第3版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.