

# 污泥中重金属的形态分析及其可浸出性<sup>①</sup>

骆爱兰<sup>②</sup> 余向阳<sup>a</sup>

(盐城工学院化学与生物工程学院 盐城市迎宾大道 9 号 224003)

a(江苏省农业科学院食品质量安全与检测研究所 南京市钟灵街 50 号 210014)

**摘要** 以自来水厂和污水处理厂的污泥为研究对象,采用 Tessier 五步法和火焰原子吸收光谱法研究污泥中重金属(Zn、Cu、Cd、Ni、Mn)含量、形态分布以及可浸出性。结果发现,在自来水厂污泥和污水处理厂污泥中重金属总量大小依次为 Zn> Mn> Ni> Cu> Cd, Zn> Mn> Cu> Ni> Cd, 污泥中 Zn 含量最高,为 448.17mg·kg<sup>-1</sup>;Cd 含量最低,为 27.17mg·kg<sup>-1</sup>,超过国家标准,限制了污泥的农用。Tessier 形态分析结果表明,污泥中 Zn、Cu、Cd 主要以稳定态存在;Mn 主要以有效态存在,潜在的迁移性和植物毒性最值得关注;Cu 浸出率最高,为 14.8%,Zn 浸出率最低,为 0.11%,因此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。

**关键词** 污泥;重金属;形态分析;浸出

中图分类号:O657.31

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2011)06-3153-05

## 1 引言

随着城市污水处理率的不断提高,污泥产量也急剧增加<sup>[1]</sup>。污泥的处置方式主要有填埋、焚烧、倒海和农业利用等。其中,污泥农用被认为是一种积极有效的、适合国情的污泥处置方式,但由于污泥中重金属含量高,进入土壤环境中难以被生物分解,却易于通过食物链生物富集,已成为污泥农用的主要限制性因素之一<sup>[2]</sup>,而且众多研究发现重金属的生物毒性不仅取决于其总量,更多的是受到其存在形态的影响<sup>[3]</sup>。重金属在土壤中不同的存在形态决定了重金属的迁移率和生物利用率,从而表现出不同的生物活性与毒性。本研究以盐城自来水厂和污水处理厂的污泥为研究对象,采用 Tessier 连续提取法对 Zn、Cu、Ni、Cd、Mn 几种元素的化学形态进行研究及其可浸出性进行了试验研究,探讨重金属在污泥中的生物活性特征,为污泥资源化利用中重金属对土壤污染危害的影响评价提供理论依据。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与材料

TAS-986 火焰原子吸收分光光度计(上海申源科学仪器有限公司);HZS-HA 水浴振荡器(哈尔滨市东明医院仪器厂制造);DHG-9123A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);TDL-5-A 台式离心机(上海安亭科学仪器厂制造)。

① 江苏省农业科技自主创新资金[cx(09)632];国家支撑计划子课题(No. 2006BAD08A03)

② 联系人,电话:(0515)83018075;E-mail:lalal2002@ycit.cn

作者简介:骆爱兰(1972—),女,江苏省盐城市人,讲师,硕士,主要从事农药残留分析、生物测定技术及环境安全研究工作。

收稿日期:2011-05-28;接受日期:2011-07-14

标准溶液:按常规方法用高纯试剂分别配制  $1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Zn、Cu、Ni、Cd、Mn 的标准储备液(上海国药集团化学试剂有限公司),均贮存于聚乙烯塑料瓶中,使用时用水逐级稀释至所需浓度;盐酸羟胺、盐酸、高氯酸、氢氟酸等均为分析纯。实验用水为去离子水。

## 2.2 污泥样品采集

污泥样品取自盐城市自来水厂、污水处理厂。污泥经风干、碾碎,过 40 目的尼龙筛,装袋备用。污泥理化指标<sup>[4]</sup>见表 1。

表 1 污泥的理化性质

污泥种类	含水率 (%)	pH	有机质 ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	全氮 ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	有效磷 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
自来水厂污泥	3.19	8.43	160.63	14.56	240.12
污水处理厂污泥	17.93	7.15	76.38	2.00	65.08

## 2.3 指标测定方法

污泥中重金属形态分析: Tessier 连续提取法;污泥中重金属总量分析:采用王水-高氯酸消解法;污泥中重金属的浸出试验:采用 GB 5086.2-1997《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》<sup>[5]</sup>;重金属含量测定:原子吸收分光光度计法检测,校准曲线法定量<sup>[6]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 污泥样品中重金属元素的总量

从表 2 可以看出,同一污泥中的不同重金属含量存在很大差异,在自来水厂污泥和污水处理厂污泥中重金属总量大小分别依次为 Zn> Mn> Ni> Cu> Cd 和 Zn> Mn> Cu> Ni> Cd。其中 Zn 在两种污泥中含量均最高,这与陈同斌等<sup>[7-9]</sup>统计的我国城市污泥中重金属含量变化趋势一致,这可能与城市排水管道大多采用镀锌材料以及 Zn 的理化性质有关。与我国污泥农用标准(GB 4284-84)<sup>[10]</sup>相比,自来水厂污泥和污水处理厂污泥中 Cd 总量超标,分别是标准的 1.6 和 1.4 倍,因此,两种污泥不能直接用于农业,即使填埋,也应进行适当处理,以免渗漏后污染环境。由表 2 还可以看出,同一重金属元素在不同污泥中的含量也存在很大差异,如自来水厂污泥中 Mn 的含量是污水处理厂污泥的 1.4 倍,而污水处理厂污泥中 Cu 的含量为自来水厂污泥的 3.6 倍,这可能与污泥的来源有关。

表 2 污泥中的重金属总量

污泥	Cu	Zn	Cd	Ni	Mn
自来水厂污泥	50.66	313.17	32.34	64.17	279.49
污水处理厂污泥	180.00	448.17	27.17	91.01	195.83
我国污泥 酸性土壤(干物质)	250	500	5	100	
农用标准 中性或碱性土壤(干物质)	500	1000	20	200	

### 3.2 污泥样品中重金属的形态分布

从表 3 可以看出,同种重金属在两种污泥中的各形态分布有的相同,有的相差较大。Cd 的化学形态分布趋势一致: Cd 的化学形态分布趋势为残渣态> 可交换态> 碳酸盐结合态> 铁锰氧化物结合态> 有机结合态。Zn、Cu 的化学形态分布基本相似: 污泥中 Zn 的主要存在形式为稳定态,分别占 93.24% 和 87.25%,不稳定态所占比例相差较小,分别为 6.76% 和 12.75%。污泥中 Cu 的主要存在形式也为稳定态,分别占 61.84% 和 89.26%,而不稳定态的含量相差较大,自来水厂污泥中

Cu 的不稳定态所占比例是污水处理厂污泥的 3.5 倍。但与 Zn 相比,两水厂污泥中 Cu 的不稳定态含量很高,说明 Cu 在污泥中活性高,易于迁移转化,在污泥处理处置时应引起重视。两污水厂污泥中 Mn 的化学形态分布相差较大:自来水厂污泥中 Mn 的主要存在形式为不稳定态,占 84.14%,而污水处理厂污泥中 Mn 的不稳定态占 63.74%;自来水厂污泥中,铁锰氧化物结合态 Mn 的含量最高,占 71.74%,污泥中作为对环境变化敏感、易于迁移转化、能被植物吸收的可交换态 Mn 的含量很低,仅占 1.73%;而污水处理厂污泥中 Mn 的碳酸盐结合态和残渣态的含量相对较高,分别占 15.15% 和 19.75%。Zn、Cd、Cu 主要存在形式为稳定态,Mn 的主要存在形式为有效态,Ni 在自来水厂污泥中的主要存在形式为不稳定态,在污水处理厂污泥中为有效态,这可能与污泥的理化性质有关。

表 3 污泥中重金属的形态分布

重金属	污泥种类	可交换态 $F_1$	碳酸盐结合态 $F_2$	铁锰氧化态 $F_3$	有机态 $F_4$	残渣态 $F_5$	总量(干重)
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
Cu	自来水厂污泥	11.84	8.88	17.43	25.66	36.18	50.66
	污水处理厂污泥	2.41	2.41	5.93	60.93	28.33	180.00
Zn	自来水厂污泥	1.65	1.01	4.10	1.49	91.75	313.17
	污水处理厂污泥	1.04	4.20	7.51	10.34	76.91	448.17
Cd	自来水厂污泥	12.89	6.71	3.09	3.09	74.21	32.34
	污水处理厂污泥	14.10	9.20	4.31	2.47	69.93	27.17
Ni	自来水厂污泥	25.20	16.10	15.58	4.68	38.44	64.17
	污水处理厂污泥	17.58	12.45	12.82	17.22	39.92	91.01
Mn	自来水厂污泥	1.73	10.67	71.74	9.42	6.44	279.49
	污水处理厂污泥	9.62	15.15	38.98	16.51	19.75	195.83

### 3.3 污泥中重金属的浸出试验

由表 4 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<sup>[11]</sup>。自来水厂污泥中 Cu 的浸出率是污水处理厂污泥中 Cu 的浸出率的 53 倍。这可能由于 Cu 在两种污泥中的形态分布差异造成的,在自来水厂污泥中有明显的可交换态 Cu 占总量的 11.84%,而污水处理厂污泥中 Cu 的可交换态约占总量的 2.41%。Ni、Mn、Zn 和 Cd 的浸出量分别为 0.33、1.67、1.33、2.83、1.1、0.5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和 2.67、3.67  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,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。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<sup>[12,13]</sup>。

表 4 污泥样品的浸出量和浸出率

污泥样品	Cu		Zn		Cd		Ni		Mn	
	浸出量 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	浸出率 (%)	浸出量 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	浸出率 (%)	浸出量 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	浸出率 (%)	浸出量 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	浸出率 (%)	浸出量 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	浸出率 (%)
自来水厂污泥	7.51	14.8	1.12	0.35	2.67	8.26	0.33	0.51	0.67	0.24
污水处理厂污泥	0.52	0.28	0.51	0.11	3.67	13.51	1.67	1.84	8.34	4.26

### 3.4 重金属的生物活性和迁移性

由表 5 可知,自来水厂污泥中 Ni、Mn、Cd、Cu 的生物活性系数比污水处理厂污泥大,但 Zn 的生物活性系数比污水处理厂污泥小。这可能是由于污泥的理化性质对重金属在污泥中的生物有效性产生影响所致。自来水厂污泥中 Ni 生物活性为最高,活性系数达到 0.413,最低的为 Zn,活性系数仅为 0.026,活性系数的大小顺序是: Ni > Cu > Cd > Mn > Zn。污水处理厂污泥中 Ni 的生物活性

系数最高,达到 0.300,最低的为 Cu,系数为 0.048,活性大小的顺序是: Ni> Mn> Cd> Zn> Cu。

自来水厂污泥中 Ni 迁移活动能力较强,迁移系数为 0.252, Zn 最弱,其迁移能力的顺序为: Ni> Cd> Cu> Mn= Zn。污水处理厂污泥中重金属的迁移能力顺序为: Ni> Cd> Mn> Cu> Zn。自来水厂污泥中 Ni、Cu、Zn 的迁移性大于污水处理厂污泥中的 Ni、Cu、Zn 的迁移性,而 Mn、Cd 的迁移性小于污水处理厂污泥中的 Mn、Cd 的迁移性,这表明重金属的迁移能力大小与污泥的污染程度相关。

表 5 污泥中重金属的生物活性及其迁移性

重金属	生物活性系数		迁移性系数	
	自来水厂污泥	污水处理厂污泥	自来水厂污泥	污水处理厂污泥
Cu	0.207	0.048	0.118	0.024
Zn	0.026	0.052	0.017	0.010
Cd	0.196	0.233	0.129	0.141
Ni	0.413	0.300	0.252	0.176
Mn	0.124	0.248	0.017	0.096

## 4 结论

同一污泥中的不同重金属含量存在很大差异,在自来水厂污泥和污水处理厂污泥中 5 种重金属总量大小依次为 Zn> Mn> Ni> Cu> Cd, Zn> Mn> Cu> Ni> Cd, 自来水厂和污水处理厂污泥中重金属 Cd 的含量超过我国污泥农用标准,不能直接用于农业,即使填埋,也应进行适当处理,以免渗漏后污染环境。两种污泥中重金属 Zn、Cd、Cu 的稳定性较好,生物有效性较差,适合采用填埋法处理; Ni、Mn 的稳定性较差,生物有效性强,对环境危害大,若农用必须对其进行预先处理。Cu 浸出率最高,为 14.8%, Zn 浸出率最低,为 0.11%,因此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。以生物有效性和迁移性来综合评价重金属的生物活性,在自来水厂污泥中, Ni、Cu 的生物活性和迁移性最大,其次是 Cd, Zn 最小;而在污水处理厂污泥中, Cd 的生物活性和迁移性最大,其次是 Hg, Pb 最小(见表 5)。总之,本实验结果将对盐城污泥填埋和农用的风险性评估提供可靠的科学数据。

## 参考文献

- [1] 李捷,熊必永,张杰.城市污水处理厂污泥的处置与农业的可持续发展[J].给排水,2003,29(9):23—26.
- [2] 赵维钧,马鸿昌.固体废物管理与法规—各国废物管理体制与实践[M].北京:化学工业出版社,2004:6—9,15—17,111—114.
- [3] Flyhammar P. Use of Sequential Extraction on Anaerobically Degraded Municipal Solid Waste[J]. *The Science of the Total Environment*, 1998, 212: 203—215.
- [4] 史瑞和.土壤农化分析[M].北京:农业出版社,1986.180—184.
- [5] 中国国家标准化管理委员会.固体废物浸出毒性浸出方法[S].GB 5086.2-1997.北京:中国标准出版社,1997.
- [6] 夏之宁.光分析化学[M].重庆:重庆大学出版社,2004.44—73.
- [7] 陈同斌,黄启飞,高定等.中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势[J].环境科学学报,2003,23(5):561—569.
- [8] 郑翔翔,崔春红,周立祥等.江苏省城市污水处理厂污泥重金属含量与形态研究[J].农业环境科学学报,2007,26(5):1982—1987.
- [9] 陈茂林,胡忻,王超.我国部分城市污泥中重金属元素形态的研究[J].农业环境科学学报,2004,23(6):1102—1105.
- [10] 中华人民共和国城乡建设环境保护部.农用污泥污染物控制标准[S].GB 4284-84.北京:中国标准出版社,1984.
- [11] 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.
- [12] Merrington O I, Smernik R J. The Influence of Sewage Sludge Properties on Sludge-Borne Metal Availability[J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, 8: 21—36.
- [13] 段海波,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(5):27—30. <http://www.c>

# Morphological Analysis and Leachability of Heavy Metals in Sludge

LUO Ai-Lan YU Xiang-Yang<sup>a</sup>

(School of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng, Jiangsu 224003, P. R. China)

<sup>a</sup>(Institute of Food Quality Safety and Inspection, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, P. R. China)

**Abstract** Total amounts and morphological analysis of heavy metals including Cu, Zn, Cd, Ni, Mn in the sludge from waterworks and wastewater treatment plant were determined by five steps sequential extraction Tessier method and atomic absorption spectrometer method, and the leachability was also studied. Results showed that the total amounts of heavy metals in sludge from waterworks in the order from high to low were Zn > Mn > Ni > Cu > Cd, and the total amount of heavy metals in sludge from wastewater treatment plant were Zn > Mn > Cu > Ni > Cd. The Zn total amount of 448.17 mg · kg<sup>-1</sup> was higher than those. The Cd total amount of 27.17 mg · kg<sup>-1</sup> was lower than those. However, content of Cd was beyond the state control national standard of sludge for agricultural application, and that limited their agricultural application. Results of the Tessier morphological analysis indicated Zn, Cu, Cd were distributed mainly in the stable state, and Ni, Mn mainly in available state, and its mobility and phytotoxicity were worth of attention. The Cu leachability rate of 14.8% was highest, and the Zn leachability rate of 0.11% was lowest. leachability rate was influenced significantly not only by the characteristics of the metals and sludge, but also by the chemical form of heavy metals in sludge.

**Key words** Sludge; Heavy Metal; Morphological Analysis; Leachability

## 投稿须知

作者来稿一经交付,即被认为作者这份稿件没有投寄其他期刊;并且一旦录用则视为作者同意将该论文以书面形式、光盘形式和以网络形式发表的权利转让给了本刊编辑部,任何文摘刊物都可免费刊登摘要。若不同意上述意见,请另投他刊。

光谱实验室编辑部

## 版面费和赠书(刊)招认的通知

1. 本刊到帐的版面费,现有多笔不知道是谁的,因为没有收到作者的《版面费已经汇出的通知》。不知道是谁交的版面费,就无法使这些作者的稿件进入编辑出版程序,从而影响论文出版。因此,请没有发出《版面费已经汇出的通知》的作者,尽快发出《版面费已经汇出的通知》,以便本刊确认。

本刊在收到作者的《版面费已经汇出的通知》和版面费后,会立即回复《版面费已经收到的通知》。因此,没有收到本刊发出的《版面费已经收到的通知》的作者,请再次发出《版面费已经汇出的通知》,一直到收到本刊发出的《版面费已经收到的通知》为止。

发出《版面费已经汇出的通知》的重要性,本刊在《录取通知》的附件《版面费已经汇出的通知》中就已声明。因为有的银行只通知汇款人的汇款日期和汇款金额,不告知汇款人的姓名,所以没有收到作者发出的《版面费已经汇出的通知》,本刊就不知道来款是谁的。特此再次说明。

2. 本刊收到多份赠书(刊)邮寄所需的邮票,但作者未告知收件人的姓名,或详细地址,或赠书(刊)的种类,无法邮寄。因此,凡没有收到赠书(刊)的作者请速与编辑部联系(邮箱: gpsys@periodicals.net.cn)。

光谱实验室编辑部