

改进 BCR 法在活性污泥样品重金属形态分析中的应用

刘甜田^{1,2}, 何 滨¹, 王亚韩¹, 江桂斌^{*1}, 林 海²

(1. 中国科学院生态环境研究中心 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085;

2. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘 要: 利用改进的 BCR 三步顺序提取法研究了活性污泥中重金属的形态分布。所研究的可提取态包括可交换态, 还原态-铁锰氧化物结合态和氧化态-有机物和硫化物结合态。这三态的含量之和加上残渣态的含量与各重金属的总量进行了比较。利用 ICP-MS 测定了活性污泥提取液以及残渣态中 Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb 的含量。实验表明, 采用改进的 BCR 法可以用来分析活性污泥样品中的金属形态。

关键词: 形态分析; 改进的 BCR 顺序提取; 重金属; 活性污泥

顺序提取法广泛地应用于土壤、底泥和其他环境样品中痕量金属的形态分析。近 20 年来, 发展了许多顺序提取方法来评价金属元素的移动性和生物可利用性^[1]。但是, 由于测定金属的含量很大程度上取决于所使用的提取方法, 因此提取方法的差异, 导致获得的结果没有可比较性。1987 年, 欧共体标准局(现名为欧共体标准测量与检测局)在 Tessier 方法^[2]的基础上提出了 BCR 三步提取法^[3], 并将其应用于包括底泥、土壤、污泥等不同的环境样品中^[4,5]。此方法解决了由于流程各异, 缺乏一致性的步骤和相关标准标准物质而导致各实验室之间的数据缺乏可比性等问题。然而, 在鉴定标准参考物质 BCR CRM601 时, 各个实验室间的数据出现了明显的不同, 尤其在提取过程的第二步。因此, Rauret 等人又在该方案的基础上提出了改进的 BCR 顺序提取方案^[6], 进一步优化了 BCR 提取方案的条件, 并将其应用于底泥和土壤样品的金属形态分析。

在中国, 大部分城市污水处理厂的污水处理过程采用活性污泥法。此处理过程可以产生大量的有机污泥。在这些污泥中富集了大量的重金属, 如果处理不当, 会对环境造成二次污染^[7,8]。因此在对污水处理厂的污泥进行处理前, 有必要了解

污泥中重金属的相关信息。金属的移动性、生物可利用性和生态毒理性根本上取决于它们的化学形态^[9], 因此, 需要使用一定的顺序提取技术来获得相关的有意义的数据^[10]。

本实验用改进的 BCR 法对城市污水处理厂活性污泥中重金属的化学形态进行了研究, 优化了原始的 BCR 提取程序的条件, 并通过标准参考物质对实验的精确度进行控制。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Agilent 7500ce 型电感耦合等离子质谱仪(美国安捷伦公司)。雾化器: Agilent100 $\mu\text{L}/\text{min}$ PFA Micro Flow Nebulizer; 雾化室: 石英双通道, 2 ; 炬管: 石英一体化, 2.5 mm 中心通道; 采样锥(1.0 mm)和截取锥(0.4 mm)均为镍锥; 正向功率: 1300 W; 载气流速 1.05 L/min; 辅助气流速 0.1 L/min; 采样深度 7 mm; 样品提取速率 0.4 mL/min; 在线内标为 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Sc (45), Ge (72), In (115) 和 Bi (209)的 1%的 HNO_3 混合液。

标准溶液: 混合金属元素环境标准储备液 1 mg/mL (Agilent); 经 Millipore Milli-Q 水处理系统处理后的去离子水。

* 基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向(KJCX2-YW-H04); 国家自然科学基金委创新群体(20621703)项目资助

作者简介: 刘甜田(1982-), 女, 硕士研究生

1.2 样品收集

3 个污水处理厂的活性污泥样品分别来自西宁、广州和上海。样品直接从污水处理厂的终端传送带上采集,然后用铝箔包封以避光,运回实验室放入冰箱冷冻至分析用。放入冷冻干燥机(Christ Alpha 1-2 型)中冷冻干燥,一般为 40 h,将干燥好的样品移入研钵中研碎过 200 目筛并充分

混匀后备用。

1.3 污泥样品中不同形态重金属的提取

采用改进的 BCR 三步提取法对污泥样品进行分析。每个样品进行 3 个平行测定(测定数据为 3 次测定的平均值),每个批次实验平行两个空白样品。提取程序将金属分为 3 个形态:可交换态、还原态和氧化态,如表 1。

表 1 改进的 BCR 顺序提取程序

步骤	形态	提取程序
1	FA: 可交换态	0.11 mol/L HAc, 20 mL
2	FB: 还原态	0.5 mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 20 mL 用 HNO_3 调节 pH 至 1.5
3	FC: 氧化态	8.8 mol/L H_2O_2 , 5 mL, 85 °C 水浴 1 mol/L NH_4Ac , 25 mL, HNO_3 调节 pH 至 2
4	FD: 残渣态	2 mL HNO_3 + 1 mL H_2O_2 + 0.5 mL HF, 160 °C

第一步:可交换态(Fraction A),取 0.5 g 风干污泥样品,置于 50 mL 聚乙烯离心管中,加入 20 mL 醋酸溶液(0.11 mol/L),在室温下(20 °C)震荡 16 h,然后 4000 r/min 下离心 20 min,上层清液经过 0.45 μm 危膜过滤,ICP-MS 测定各元素含量。残留物用 10 mL 去离子水冲洗,离心 15 min,洗涤液丢弃。

第二步:还原态(Fraction B),向上一级残留固体中加入 20 mL 0.5 mol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (用 HNO_3 调节 pH 至 1.5),分离过程如上一步所描述。

第三步:氧化态(Fraction C),向上一级残留固体中加入 5 mL 30 % H_2O_2 ,离心管加盖在室温下反应 1 h,间歇震荡,然后在 85 °C 水浴中继续加热 1 h,直到试管中 H_2O_2 体积减少到 1~2 mL。再向其中加入 5 mL H_2O_2 ,去盖在 85 °C 水浴中加热 1 h,直到 H_2O_2 蒸发近干。待冷却后,向其中加入 25 mL 醋酸铵溶液(1 mol/L,用 HNO_3 调节 pH 至 2)。像第一步描述的样品再次被震荡,离心,萃取分离。

第四步:残渣态(Fraction D),为了分析测定残渣态中金属元素的含量,在 BCR 提取方案的基础之上,采用了第 4 步提取方案。使用混合酸(2 mL HNO_3 + 1 mL H_2O_2 + 0.5 mL HF)对前 3 步提取所剩余的样品残渣进行消解,溶出存在于原生矿物当中的金属元素。

1.4 污泥样品中金属总量的消解与测定

称取干燥后的污泥样品 0.1 g 置于 30 mL 聚四氟乙烯罐中,移入 2 mL HNO_3 ,加盖,在 60 °C 电热板上预消解一夜,冷却后加入 1 mL H_2O_2 和 0.5 mL HF,加盖后置于不锈钢高压焖罐中并旋紧盖子,放入烘箱,160 °C 加热 8 h,待冷却后取出罐,将消解液转移定容至 30 g,然后进行仪器分析。

2 结果与讨论

2.1 方法的重现性和精确性

为了评价改进的 BCR 法应用于活性污泥样品方法的重现性和精确性,同时考虑到实验室已有条件,本实验采用标准参考物质污染农田土壤成份分析标准物质 GBW08303 做质量控制。标准物质取样时被平行分成 3 份进行平行测定,测定结果列于表 2。测定数据均为 3 次测定的平均值。

实验中将顺序提取的各个形态含量之和与样品中元素总量进行了对比。顺序提取中的元素回收率按下式计算:

$$\text{回收率} = [(C_{\text{FA}} + C_{\text{FB}} + C_{\text{FC}} + C_{\text{FD}}) / C_{\text{Total}}] \times 100 \%$$

从表 2 可以看出,各个提取形态之和与样品消解所测定的元素总量基本相符,回收率在 81.6 % ~ 110.8 % 之间,说明我们所采用的方法具有较好的准确性和重现性。另外,比较样品消解所测得的元素总量和标准参考物质的参考值,回收率在 78.3 % ~ 103 %,说明本方法的精确度较高。

从以上结果可以看出改进的 BCR 提取方案准确可靠，完全可以应用到对污水处理厂污泥样品中重

金属元素的形态分析。

表 2 改进 BCR 顺序提取法的回收率

元素	c/(mg/kg)			回收率 ^b / %	回收率 ^c / %
	形态之和 ^a	总量	参考值		
Cr	109 ±8	110 ±6	112 ±6	99.1	98.2
Cu	118 ±8	116 ±8	120 ±6	101.7	96.7
Mn	446 ±18	468 ±22	519 ±18	95.3	90.2
Co	10 ±1.8	11 ±2	13.0 ±0.6	90.1	84.6
Ni	31 ±2	38 ±3	40 ±2	81.6	95.0
Pb	72 ±2	68 ±3	73 ±2	105.9	93.2
Zn	298 ±16	269 ±15	260 ±11	110.8	103.5
As	8.0 ±0.8	8.3 ±1.5	10.6 ±0.6	96.4	78.3
Cd	1.03 ±1.10	1.17 ±1.00	1.20 ±0.07	88.0	97.5

a: 形态之和 a = 可交换态 + 还原态 + 氧化态 + 残渣态; b: 回收率 b = 形态之和/总量; c: 回收率 c = 总量/参考值

2.2 污泥样品中金属的形态分布

将改进的 BCR 法应用与 3 个污泥样品中，这 3 个样品分别来自西宁，广州和上海的城市污水处

理厂的活性污泥。污泥样品中重金属元素 Cr，Mn，Co，Ni，Cu，Zn，As，Cd，Pb 的连续提取各形态的含量百分比见图 1。

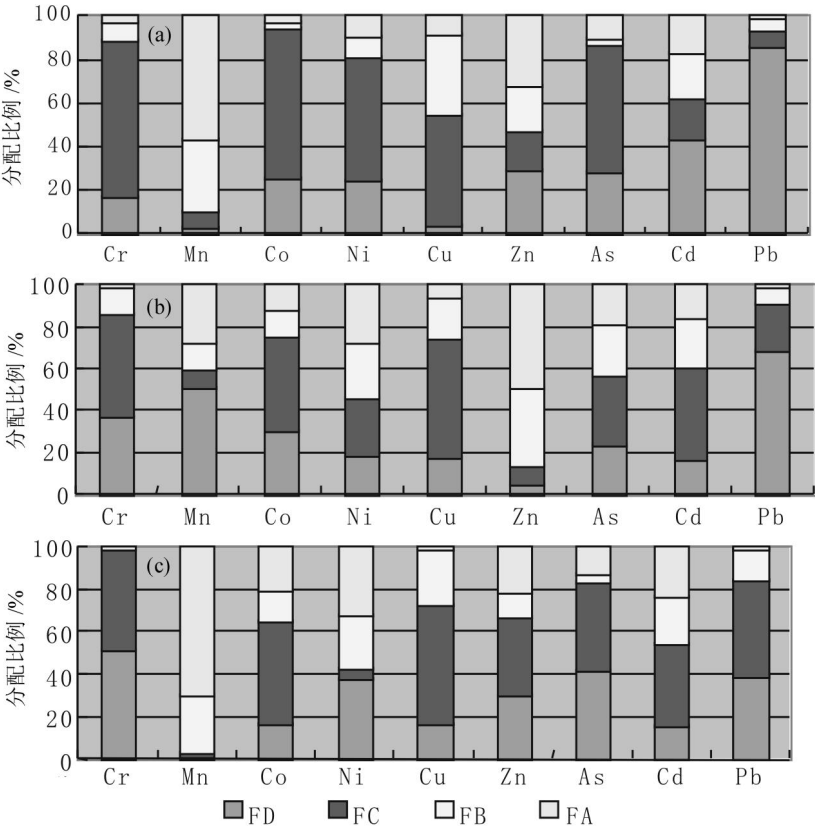


图 1 3 个污泥样品中不同重金属形态分布百分比图
(a) 污染样品 1; (b) 污染样品 2; (c) 污染样品 3

根据三态提取法,可交换态主要是碳酸盐结合的形态,该形态迁移性强,容易被生物直接利用。当环境酸度发生变化时,以此种形态存在的金属元素将很快被释放进入周围环境,被生物体利用。还原态主要是铁锰氧化物结合态,氧化态主要是有机物和硫化物结合态。这两种形态都可以被植物间接利用。残渣态主要是硅酸盐矿物结合态,迁移性很小并且也很难被生物所利用。

从图 1 可以看出不同污水处理厂污泥中重金属的形态分布具有明显差异。在样品 1、2 中,Cr 主要分布在氧化态和残渣态,在样品 3 中 Cr 主要分布在氧化态,其酸溶态和还原态含量较低。在样品 2、3 中,Mn 的可交换态的含量非常高,分别占总量的 70 %和 61 %,而在样品 1 中,Mn 的可交换态仅占总量的 27 %,其主要分布在残渣态,占总量的 52 %。在 3 个样品中,Cd 都主要分布在氧化态;在样品 1 和 2 中,Ni 的可交换态和还原态含量比较高,在样品 3 中 Ni 主要分布在氧化态。Cu 主要分布在氧化态。Zn 的分布没有明显规律,但在样品 1 中,其可提取形态含量占了绝大多数。As, Cd, Pb 都主要分布在氧化态和残渣态。这三类元素都有较强的毒性,容易对环境造成不利影响。

3 小结

本研究考察了的 3 个污水处理厂的污泥样品中的重金属的形态分布,并通过回收率实验证明了改进的 BCR 三步提取程序的可行性;可以在更大范围内进行污水处理厂污泥中重金属形态的调查,为污泥农用提供了科学依据。

参考文献

- [1] Christine Geyzes, Sylvaine Tellier, Michel Astruc. Trends in Analytical Chemistry, 2002. 21
- [2] A Tessier, P G C Campbell, M Bisson. Anal Chem, 1979, 51: 844
- [3] A M Ure, Quevauviller *et al.* Int J Environ Anal Chem, 1993, 51: 135
- [4] C M Davidson, R P Thomas *et al.* Anal Chim Acta, 1994, 291: 277
- [5] C M Davidson, A L Duncan *et al.* Anal Chim Acta, 1998, 363: 45
- [6] G Rauret, J F Lopez-Sanchez *et al.* J Environ Monitor, 1999, 1: 57
- [7] R Leschber, L Spinoso. Sci Technol, 1998, 38: 1
- [8] T W Speir, A P Van Schaik *et al.* Water Air Soil Pollut, 2003, 150: 319
- [9] G Rauret. Talanta, 1998, 46: 449
- [10] U Forstner. Int J Environ Anal Chem, 1993, 51: 5