文章编号:0253-2468(2000)-03-0269-06 中图分类号:X703

文献标识码:A

重金属及养分元素在城市污泥主要组分中的分 配及其化学形态

周立祥¹,沈其荣¹,陈同斌²,章 申² (1. 南京农业大学资源与环境学院,南京 210095;2. 中国 科学院地理研究所,北京 100101)

摘要:通过沉降/离心法将城市污泥区分为生物絮凝体、颗粒态、胶体及水溶态四种组分,并研究了重金属与养分元素在其中的分配及其各组分中重金属的化学形态.生物絮凝体组分占污泥干物质 68%,其次为颗粒态组分(占 23%),胶体及水溶态 组分所占比例最少.有机 C,总 N,P,K 及 Cu,Pb,Zn,Cd,Hg,As 也主要分配在生物絮凝体组分中.从重金属在各组分中的形 态分布看,重金属的化学活性依次为,污泥水溶性+胶体组分>生物絮凝体组分>颗粒态组分.但按不同组分对污泥中重金 属"活性库'的贡献看,则生物絮凝体组分>水溶性+胶体组分>颗粒态组分.生物絮凝体组分是污泥中有效重金属的主要 提供者.

关键词:污泥;组分;重金属;形态;活性

Distribution and chemical form of heavy metals in the principal components of undigested sludge

ZHOU Lixiang¹, SHEN Qirong¹, CHEN Tongbin², ZHANG Shen² (1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095;2. Institute of Geography, Chinese Academy of Sciences)

Abstract :Undigested sewage sludge can be divided effectively into 4 components (biofloculent ,particulate ,colloid and soluble) by precipation centrifuge method. 66 % -84 % of heavy metals in sludge were found in biofloc , 14 % -27 % in particulate , 0. 15 % -13. 4 % in soluble ,and less than 4 % in colloid. In unfractionated sludge ,Cu was mainly distributed between organic matter bound by higher energy bond and residue ,to a similar extend ;Zn was weakly bound to organic matter ;while Cd existed mainly in exchangeable and weakly bound to organic matter forms. The distribution pattern of chemical forms of metals in biofloc component was similar to that in unfractionated sludge. It was found that in particulate component almost all metals were contributed to the less available forms. It is concluded that the available amount of sludge-born metals in sludge-treated soil depended on ,to a great extent ,the decomposition of the sludge biofloc component.

Keywords :Sewage sludge ;component ; heavy metal ;fractionation ;availability

在活性污泥法处理污水过程中,污水中重金属通过细菌吸收、细菌和矿物颗粒表面吸附、 以及同一些无机盐(如磷酸盐、硫酸盐等)共沉淀等多种途径,使进水中 50%—80%以上的重 金属^[1,2]浓缩在产出的污泥中,并富含大量的有机质和氮磷等养分.由于污泥本身是一种由有 机物质残片、细菌菌体、无机颗粒、胶体等组成的极其复杂的非均质体^[3],因此,污泥中重金属 和某些养分元素在各组分中的分配以及各组分对它们吸持与释放能力,在很大程度上决定了 这些元素的环境化学性质.例如许多研究表明,在污泥土地利用过程中,污泥重金属在土壤中

收稿日期:1999-08-17;修订日期:1999-11-05

基金项目:国家自然科学基金和国际科学基金(IFS,C/2669-1)资助项目 作者简介:周立祥(1965 --->,男,教授(博士)

环境化学行为随污泥的降解会发生较大变化^[4-6]. 根据污泥本身组成特点,深入研究重金属 在污泥主要组分中的分配及其化学形态,对阐明污泥施用区土壤重金属环境化学行为的机理 有较大意义.

1 材料与方法

270

1.1 污泥组分的区分

污泥采自北京市高碑店污水处理厂浓缩污泥. 污泥取回后立即采用 MacNicol 和 Beckett (1989) 方法将污泥区分为颗粒态、生物絮凝体、胶体及水溶态四个组分. 流程如下.

稀释与沉降:将含固率约 95%的浓缩污泥用去离子水稀释至固液比大约为12500,充分 搅拌分散.将悬液置于 25 cm 深的沉降筒中,让其自由沉降 1 min,然后用真空泵吸去上部23 cm 的悬液,加去离子水补充,搅拌均匀,再采用上法重复沉降两次.根据 Stokes 定律最后一次 的沉淀物,即为粒径 > 40 µm 的颗粒态组分.将三次吸出的上部悬液混合,用以分离生物絮凝 体和胶体等组分.

离心:将上述分离出颗粒态组分后的悬液于 4 ,3500 r/min 下离心 30 min (Beckman J2-21M),沉淀即为生物絮凝体组分,上部清液再于 4 12000 r/min 下高速离心 30 min (Beckman L7-65),沉淀即为胶体组分,上部清液即含可溶态组分.根据离心管在离心前后重量差及沉淀 物含水率可求得各沉淀物干物重量.可溶态组分可通过污泥干物总量与颗粒态+生物絮凝体 +胶体组分和的差值求得.

1.2 污泥组分中重金属赋存形态分析

采用修正的 Tessier^[7]方法,依次将重金属分为如下形态:(1)水溶态+交换态(Exch-):1 mol/L MgCl₂(pH7.0)溶液提取2h.(2)松结合有机态(Wbo-):0.1 mol/L Na₄P₂O₇(pH9.5)溶液提取2h.(3)碳酸盐结合态(Carb-):pH5.0 NaAC-HAC 溶液提取6h.(4)氧化锰结合态(OXMn-):0.1 mol/L (pH2) NH₂OH·HCl 提取0.5h.(5)紧结合有机态(Sbo-):先以酸化的H₂O₂(pH=2.0) 10 mL 在85 水浴下蒸干处理3次,再用1 mol/L MgCl₂提取2h.(6)无定形氧化铁结合态(AmorFe-):pH 3.25 草酸-草酸铵,避光振荡提取4h.(7)晶形氧化铁结合态(CryFe-):97 水浴下以0.04 mol/L NH₂OH·HCl(25% HAC 配制)恒温处理3h,提取2次.(8)残渣态(Resi-):残渣用 HF-HClO₄消化法处理.其中污泥水溶性+胶体态组分的重金属形态数据计算而得.

1.3 测定方法

分组前后污泥中重金属 Cu、Zn、Pb 采用 HClO4-HF 消解, ICP-AES(BAIRD, ICP-2070)测 定;Cd 用 HClO4-HF 消解后,用 MIB K 萃取石墨炉 AAS 测定;Hg 用冷原子吸收光谱法测定; As 用荧光发射光谱法测定.其余常规元素分析参照"土壤理化分析"方法^[8]进行.

2 结果与讨论

2.1 污泥主要组分的区分

按本试验所采用的分组方法,污泥颗粒态组分主要由粒径 > 40 µm 的污泥矿物颗粒、动植物和塑料等分解碎片组成;生物絮凝体组分主要由絮凝的污泥细菌构成;胶体组分主要由呈胶体状态的有机物和未絮凝的细菌分解残片组成;可溶性组分则主要包括可溶性的有机物质(大多数分子量 < 1500 Da)和无机的阴阳离子.从供试污泥主要组分的分布(表 1)可以看出,污泥

·

271

大部分由生物絮凝体组成,占污泥总量 69 %,其次为颗粒态组分(占 23 %),两者构成了污泥 92 %的成份,而可溶性和胶体组分所占比例较小(前者约占 8 %,后者不到 1 %),这与 MacNicol 和 Beckett^[3]所获结果大致相近:即生物絮凝体组分+颗粒态组分占污泥总量的 99 %,胶体组 分+可溶态组分占 1 %.略有不同的是,本研究供试污泥可溶态组分含量相对较高(约 7 %),这 可能与所取污泥未经消化有关,因为污泥消化过程中可溶性有机物易分解损失.另一方面,各 地污水处理厂收集的污水来源与性质不同,因而也会导致污泥的组分分配的差异.

	污泥 浓度"	主要组分									
		生物絮凝体,		颗粒态组分,		胶体组分,		水溶性组分,		胶体 + 水溶物,	
		浓度	% ^b	↓ 浓度	%	浓度	%	浓度	%	浓度	%
干物质,%	4.67	y N	68.78	-	23.39	-	0.86	-	6.97	-	7.83
有机质,%	59.38	53.44	61.90	79.81	31.43	-	-	-	-	50.58	6.67
全 N,%	2.01	2.31	79.05	1.36	15.83	-	-	-	-	1.31	5.12
无机 N ,mg/ kg	4510	1369	20.88	913	4.74	-	-	-	-	42854	74.4
全 P,%	0.71	0.72	69.75	0.36	11.86	-	-	-	-	1.67	18.39
有效 P ,mg/ kg	120.7	119.3	67.98	77.9	15.10	-	-	-	-	260.8	16.92
全 K,%	0.70	0.80	78.61	0.38	12.70	-	-	-	-	0.78	8.69
Cu ,mg/ kg	409.1	498.1	83.74	267.2	15.28	122.1	0.26	42.25	0.72	51.2	0.98
Zn ,mg/ kg	944	1081	78.75	648	16.05	998	0.91	579.7	4.28	625.7	5.19
Pb ,mg/ kg	33.4	35.4	72.87	37.9	26.56	16.3	0.42	0.72	0.15	2.43	0.57
Cd ,mg/ kg	5.76	5.52	65.92	4.10	16.65	26.9	4.02	11.1	13.4	12.82	17.43
Hg ,mg/ kg	12.6	15.38	84.24	8.19	15.25	-	-	-	-	0.90	0.56
As ,mg/ kg	49.0	62.07	84.35	28.8	13.76	-	-	-	-	11.77	1.88

表 1 污泥主要组分及其元素在其中的分布(干物质计) Table 1 The main components of sewage sludge and the distribution of some elements (dry weight basis)

a表示元素在分组前的浓缩污泥或污泥组分中的浓度,其单位见第一栏的标示.

b 指某污泥组分中所含某元素量占分组前污泥中某元素总量的百分数.

污泥绝大部分以生物絮凝体组分为主,与污水采用生物处理——活性污泥法有密切关系. 活性污泥法是一种利用人工培养和驯化的、在曝气池内呈悬浮和流动状态的微生物群体来吸 收、吸附、氧化分解污水中有机污染物,然后再通过微生物群体凝聚和沉淀作用将这些污染物 从污水中分离出去,从而使污水得到净化的方法.显然,活性污泥是微生物群体及它们所吸附 的有机无机物质组成的菌体胶团.供试污泥绝大部分由剩余活性污泥和少量的一沉池(初次沉 淀池)污泥(有一定数量的可沉悬浮颗粒物)组成,因此污泥本身的性质和来源特点在很大程度 上决定了污泥组分这种分布状况.

2.2 养分元素在污泥中不同组分中的分配

从有机质和 N、P、K 在四组分中的分配状况看,除无机氮外,它们的分布与污泥干物质分 配情况相一致:即生物絮凝体组分所含这些元素占总量的比例最大(61%—80%),其次为颗粒 态组分(12%—30%),胶体+水溶性组分所占的比重(5%—18%)相对较小.从单个组分中元 素的浓度分析,则大部分成份(除有机 C外),生物絮凝体所含元素浓度都高于颗粒态组分,胶 体+水溶态组分中部分元素浓度通常也较高,如全 N、P、K 及有效 P等,等于甚至超过絮凝体 组分的浓度.但由于该组分本身在污泥中占比例较小,所以尽管这些元素在其中的浓度较高,但 它们占污泥中总量的比例仍然很低.与上述元素的分布明显不同的是:无机 N 74%分布在胶体 +水溶性组分上,生物絮凝体仅占 21%,颗粒态组分只有 4.7%.换算成单个组分干物质所含无 机 N 的浓度,胶体 + 水溶态组分含无机 N 浓度高达 4.28 %,是生物絮凝体组分的 30 倍. 2.3 重(类)金属元素在污泥组分中的分配

污泥重金属(Cu、Zn、Pb、Cd、Hg和As)也主要存在于生物絮凝体组分中(占总量的66%—84%),其次存在于颗粒态组分中(占14%—27%),水溶性组分(占0.15%—13.4%)和胶体组分(0.26%—4.02%)所占比例极小.然而不同金属元素分布略有不同,Cu,Pb,Hg,As可归于一类,它们98%—99%存在于固体组分(生物絮凝体+颗粒态组分)中,胶体及可溶性组分中存在量大多不到1%;而Zn和Cd可归于另一类,它们虽然也大部分存在于生物絮凝体和颗粒态组分中,但在胶体及可溶性组分(特别是在可溶性组分)中也占有相当比例,Zn达4.3%,Cd可达13.4%.已经公认溶液中元素的活性及毒性远比存在于固相中的元素强.因此,土地利用中尤其应注意Zn,Cd的环境污染.

2.4 污泥及污泥各组分中重金属赋存形态



图 1 污泥及其主要组分中重金属(Zn,Cu,Cd)的化 学形态分布

Fig. 1 The fractionation of metals (Zn ,Cu ,and Cd) in sewage sludge and its main components

重金属的生物化学活性、迁移性及毒性在很大 程度上取决于其存在的形态(图 1).

Zn:在分组前的污泥中.Zn 大部分以松结合有 机态存在(占 58.8 %);其次为生物无效的残渣态, 占 18.8%:稳定程度较高的晶形铁结合态再次之. 占 10.0%;而碳酸盐结合态,氧化锰结合态以及无 定形氧化铁结合态所占比例极少,均不足总量的 1%.活性较高的可交换态 Zn 所占比例(5.7%)与 紧结合有机态所占比例(5.9%)相近,位居第4.以 交换态 + 松结合有机态 Zn 作为 Zn 的"活性库"来 衡量,分组前污泥中 Zn 有一半多(64.4%)以潜在 有效形态存在,然而在污泥不同组分中 Zn 的形态 分布是明显不同的.在生物絮凝体组分中.75%的 Zn 以有机结合态存在,残渣态仅占 8.4%. Zn 的"活 性库 "可高达 72 %,随着有机物的降解,Zn 供应潜 力较大. 与此相反. 颗粒态组分中 Zn 绝大部分以生 物无效的残渣态存在,其次为稳定度相对较高的晶 形铁结合态(7.70%)和紧结合有机态(8.61%).活 性较高的前两个形态所占比例较之生物絮凝体组 分低得多(仅为 4.41 %). 可以认为颗粒态组分对 Zn 活性的贡献相对较小. 但可溶性与胶体态污泥组 分中 Zn 基本都集中在活性较高的前两个形态,所

占比例高达 94 %. 从含量上看, 该污泥组分中可交换态 Zn 近 300 mg/ kg,松结合有机态 Zn 为 976 mg/ kg,分别是生物絮凝体组分中 Zn 相应形态的 8.5 和 1.7 倍,较之颗粒态组分则更高.

Cu:在分组前的污泥中,Cu 主要以相对稳定的紧结合有机态和残渣态存在,两种占的比例 达 75 %. 这与 Zn 的分布明显不同,后者主要以活性相对较高的松结合有机态存在. Cu 的这种 形态分布状况与其易于同有机质牢固结合的特性是相吻合的^[8]. 与 Zn 相比,Cu 在污泥中以交 换态和松结合有机态存在的比例较小,二者大约只占 12.5 %,活性库远远低于 Zn. 污泥颗粒组 分和胶体 + 水溶态组分中 Cu 形态分布状况,与 Zn 基本 相似.即在颗粒组分中,Cu 主要以残渣态存在(占 70%),活性较高的交换态和松结合有机态所占比例较 少;而在胶体 + 水溶态组分中,77%的 Cu 分布在前两形 态,而且这两个形态的 Cu 在该组分中含量分别为103和 130 mg/kg,这大大高于其他组分.但在生物絮凝体组分 中,Cu 的形态分布与 Zn 不同,Cu 的主要以紧结合有机 态(占 45%)和残渣态(34%)存在.这与分组前污泥中 Cu 的分布状况非常相似.看来 Cu 的供应主要取决于有机 质的降解.

Cd:无论在分组前的污泥或在污泥组分中可交换态 Cd所占比例均较高(20%—90%),而生物无效的残渣态 所占比例则相应较低.在污泥不同组分中,生物絮凝体组 分Cd主要以有机结合态存在(58%),其次为可交换态 (19.3%),其他形态Cd所占比例较小.颗粒态组分中除 可交换态Cd占比例较高外,紧结合有机态Cd,无定形氧 化铁结合态和残渣态Cd也占有一定比例(16%— 27%).在水溶性+胶体组分中,97%的Cd以交换态和 松结合有机态存在,尤其活性极高的可交换态Cd浓度 图2 约达16 mg/kg,所占全量的比例高达90%,而后四种稳 定程度相对较大的组分所占比例几乎为0.值得一提的^{Fig.2} 是:污泥及污泥组分中,碳酸盐结合态Cd(3%—9%)较 之Cu、Zn要高,当环境pH降低时,这部分Cd也易于释 放.



2 污泥主要组分中重金属(Zn,Cu,Cd)各 形态在整个污泥相应形态中的贡献

Fig. 2 The chemical forms of metals (Zn, Cu, Cd) in the whole sludge consisting of corresponding chemical form of metal in the main components of sludge

若以金属可交换态在全量中所占比例作为重金属生物有效性的"强度"指标,以可交换态+松结合有机态所占比例作为其"容量(或活性库)"指标来衡量,则可发现,可溶性+胶体态污 泥组分中重金属供应的强度和库容量最高,其次为生物絮凝体组分,颗粒态组分重金属活性最 低.然而,由于污泥不同组分在污泥中所占的比例不同,尽管污泥水溶性组分+胶体组分中重 金属活性高的形态无论在含量上还是在分配比例上都比生物絮凝体组分和颗粒态组分高许多 倍,但在分组前污泥中,该组分对污泥重金属活性或活性库的贡献率(指污泥某组分中某形态 的重金属数量占分组前污泥中相应形态重金属量的比例)仍不及生物的絮凝体组分(见图 2). 按贡献率大小排序,则为生物絮凝体组分(53 % -83 %) > 水溶性组分(16.3 % -39.6 %) > 颗 粒态组分(1 % -7 %).即污泥中重金属活性大小主要来源于生物絮凝体组分及水溶性组分,而 污泥重金属中稳定度较高的形态则主要来自于颗粒态和生物絮凝体的贡献.从图 1 显示的重 金属各形态分配状况还可看出,分组前污泥中各种重金属的可交换态+松结合有机态所占比 例普遍高于自然土壤、河流淤泥、江湖海洋沉积物甚至金属矿区污染土壤^[9-14],说明污泥中重 金属的潜在供应力较强.

7

3 结论

(1)供试污泥中生物絮凝体组分是污泥的主体,其次为颗粒态组分,水溶性组分和胶体组 分较少.(2)污泥中重(类)金属(Cu,Zn,Pb,Cd,Hg,As)66%—84%存在于生物絮凝体组分 中,14%—27%存在于颗粒态组分中;0.15%—13.4%存在于水溶性组分中,存在于胶体组分 的重金属不足4%.其中Cu,Pb,Hg,As可划为一类,它们基本上存在于生物絮凝体和颗粒态 组分中,在胶体及可溶性组分中所占比例不到1%;Zn和Cu可归于另一类,它们在水溶性组 分中也占有相当比例(4%—13%),因而活性相对较前一类为大.污泥C,N,P,K的分布与重 金属在四组分中的分布状况基本相似,但无机N主要分布在可溶性和胶体组分中.(3)在生物 絮凝体组分中,Zn主要以松结合有机态形式存在,Cu主要以紧结合有机态和残渣态形式存 在,而Cd则主要以松结合有机态(32.2%),紧结合有机态(25.9%)和可交换态(19.3%)形式 存在.在颗粒态组分中Zn,Cu均主要以生物无效的残渣态存在,Cd则大部分分布于稳定程度 较高的后四级形态中,其次为交换态.Cu,Zn,Cd在水溶性+胶体组分中绝大部分以活性较高 的可交换态和松结合有机态存在.(4)污泥水溶性+胶体组分中重金属的化学活性>生物絮 凝体组分>颗粒态组分.但按不同组分对污泥中重金属"活性库"的贡献看,则生物絮凝体组分 >水溶性+胶体组分>颗粒态组分.生物絮凝体组分是污泥中有效重金属的主要提供者.

参考文献:

- Brown MJ, Lester J W. Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracellular polymer[J]. Wat Res., 1979, 13:817-837
- [2] Lester J N, Sterrnt R M, Kirk P W W. Significance and behaviour of heavy metals in wastewater treatment process. Sludge treatment and disposal[J]. Sci Total Environ, 1983, 30:45-83
- [3] MacNicol R D ,Beckett P H. The distribution of heavy metal between the principal components of digested sewage sludge
 [J]. Wat Res ,1989 ,23 (2) :199 -206
- [4] McBridge M B. Toxic meta accumulation from agricultural use of sludge: Are USEPA regulations protective? [J]J Environ Qual, 1995, 24:5-18
- [5] Emmerich W E et al. Movement of heavy metals in sewage sludge-treated soils[J].J Environ Qual, 1982, 11:174-178
- [6] Chang A C, Hinesly J D, Bates T E, et al. Effect of long-term sludge application on accumulatio of trace elements by crops [A]. In: A L Pag, et al (ed.). Land Application of Sludge: Food Chain Implications [C]. Lewis Publ, Chelsea, MI. 1987, 53-66
- [7] Tessier A , Campbell Q G, Bisson M. Sequential extraction, procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7):844-850
- [8] 中国科学院南京土壤研究所.土壤理化分析[M].上海:上海科学技术出版社.1983
- [9] Lake D L, Kirk P W W, Lester J N. Fractionation ,characterization ,and speciation of heavy metals in sewage sludge treated soils :A review[J].J Environ Qual, 1984, 13:175–183
- [10] 薛纪渝.信江中游河水、悬浮物底泥中 Cu, Pb, Zn 元素的形态分布特征[A].见:环境中重金属研究文集编辑组主编: 环境中重金属研究文集[C].北京:科学出版社.1988
- [11] 蒋廷惠. 江苏省几种主要土壤中 Zn, Cu, Fe, Mn 的形态及其有效性研究[D]. 南京农业大学硕士论文. 1985
- [12] 陈佳宏. 湖北大冶 Cu 矿附近污染土壤重金属形态与活性研究[D]. 南京农业大学硕士论文. 1989
- [13] 郑绍建,胡霭堂.淹水对污染土壤Cd形态转化的影响[J].环境科学学报,1995,15(2):142--147
- [14] Hickey U G, Kittrick J A. Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals[J]. J Environ Qual, 1984, 13:372-376
- [15] Temminghoff E J M, Van der Zee, et al. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31:1109–1115
- [16] Lamy I,Bourgeois S,Bermond A. Soil cadimium mobility as a consequence of sewage sludge disposal [J]. J Environ Qual, 1993,22:731-737
- [17] Fischer K, Bipp H P, Riemschneider P. Utilization of biomass residues for the remediation of metal-polluted soils. Environ Sci Technol ,1998, 32:2154 –2161