

泉州城市污泥中重金属赋存形态和生物有效性分析*

于瑞莲 胡恭任** 张丽玲

(华侨大学环境科学与工程系, 厦门, 361021)

本文以泉州市几种有代表性的污泥为研究对象,通过分析各污泥中重金属总量和形态分布以及污泥中重金属有效态与总量的相关性,探讨重金属生物有效性与总量的关系,为后续的研究提供基础依据;将污泥重金属总量及形态情况与《农用污泥中污染物控制标准》(GB4284—84)进行比较,提出污泥农用可行性的合理建议。

1 材料与方法

1.1 污泥样品的采集与预处理

污泥采样点 P1:泉州市洛阳大桥排污口(生活污水); P3:宝洲污水处理厂排水口(生活污水); P4:大华蓄电池厂污水处理站排水口(工业废水及生活污水); P7:晋江兴业制革厂污水处理站排放口(制革废水); P8:石狮污水处理厂污泥处理车间(生活污水及部分工业废水)。采集的污泥置于冰箱中-20℃冷冻24 h以上,解冻后铺于干净的实验台上,自然风干,碾碎,过63 μm尼龙筛,筛下样置于可封口塑料袋中密封,于冰箱中保存,备用。

1.2 污泥中的重金属总量及形态提取及分析方法

污泥中重金属的总量和形态分别采用HCl-HNO₃-HF-H₂O₂微波消解和改进的BCR法连续提取,用美国PE公司的ELAN6000型ICP-MS测定。分析过程用土壤标准样ESS-3进行质量控制,分析结果与标准给定值的误差在允许范围内,相对标准偏差小于5%。

2 结果与讨论

2.1 污泥中重金属的赋存形态及生物有效性

重金属元素的环境行为、迁移转化能力、生物可给性、在生物体中的积累能力及毒性与该元素的存在形态密切相关。根据各结合态生物利用性的大小,可把重金属各化学形态分为有效态、潜在有效态和不可利用态。其中,有效态包括可交换态和碳酸盐结合态,易发生淋滤和被植物吸收;潜在有效态包括铁锰氧化物结合态和有机结合态,它们是有效态的直接提供者;不可利用态一般是指残渣态即硅酸盐结合态,这部分被认为几乎无生物有效性。

污泥中重金属的形态分析结果见表1。Cd、Mn、Ni的弱酸溶态比例最高,具有较强的直接生物有效性;Pb在可还原态比例最高,另外,除Li、Sc、Ti外的其它元素在本态也有相当的比例,在环境条件(如pH值和氧化还原电位)变化时可能会被释放出来而被生物利用,其潜在生物有效性不可忽视;Cr、Cu在可氧化态比例最高,Pb、Co、Ni、Sb在该态也有相当的比例,当有机质分解时也会逐渐释放,其潜在生物有效性也不可忽视;Sn、As、Bi、Li、Sc、Fe、V、Ti、Sb的残渣态比例最高,说明这些元素大部分被束缚在矿物晶格中,其潜在生物毒性相对较弱。

污泥中重金属有效态含量与总量之间的相关系数为Cr: 0.999、Fe: 0.964、Mn: 0.948、Co: 0.969、Ni: 0.918、Cu: 0.997、Zn: 0.978、As: 0.077、Cd: 0.930、Sn: 0.994、Sb: 0.835、Pb: 0.802。Fe、Cr、Ni、Co、Cu、Zn、Sn、Cd、Mn的有效态含量和其总量的相关性较好,说明这些金属的有效态占其总量的比例较高,易被释放到环境形成“二次污染”,对环境的潜在危害性较大。

2.2 污泥农用的可行性分析

评价重金属对环境的影响或制定环境质量标准时,不能单纯以总量为标准,而且要考虑重金属的形态,尤其是生物可利用部分,可作为评价重金属污染程度的一个重要的指标。

通过本研究污泥中重金属的总量和形态分析结果发现,P1污泥中Zn含量很高,超过《农用污泥中污染物控制标准》(GB4284—84)限值,且其生物活性很强,不适合农用;P3污泥重金属形态分布情况与P1类似,但Zn含量低于在碱性土壤下的最高容许含量,对于此类污泥,在施用时应考虑被施用土壤的pH值;P4污泥中Pb、Cu均超过以上农用标准限值,不利于污泥农用;P7污泥Cr含量超出农用标准,但Cr在此污泥中的生物有效态含量并不多,农用不会对周围环境造成大的影响;P8污泥中Cr、Cd、Cu、Ni、Zn超标较严重,不适合农用。

2011年8月14日收稿。

* 国家自然科学基金项目(21077036);泉州市科技计划重点项目(2011Z7)资助。

** 通讯联系人, E-mail: grhu@hqu.edu.cn

表1 污泥中重金属形态含量与总量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

金属	形态	P1	P3	P4	P7	P8	金属	形态	P1	P3	P4	P7	P8
Li	F1	0.295	0.581	0.156	0.801	0.375	Cu	F1	3.205	13.14	9.645	2.740	292.7
	F2	0.577	0.642	0.205	0.823	0.499		F2	25.78	65.49	55.24	0.896	1203
	F3	0.978	0.275	0.395	1.252	0.187		F3	1.615	83.94	310.8	24.25	479.9
	F4	22.16	21.45	5.501	6.786	15.29		F4	15.41	38.71	54.05	21.61	231.3
	BCR 之和	24.00	22.53	6.256	9.661	16.35		BCR 之和	46.00	201.3	429.8	49.49	2207
	总量	24.38	22.60	7.900	10.50	14.77		总量	40.08	146.5	352.8	47.68	3083
	回收率/%	98.46	84.08	79.19	92.01	110.7		回收率/%	114.8	72.77	121.8	103.8	71.60
Sc	F1	0.313	0.357	0.309	0.507	0.294	Zn	F1	434.7	338.7	482.5	3.945	1455
	F2	0.425	0.452	0.426	0.808	0.346		F2	3410	313.9	80.23	74.48	1227
	F3	1.160	0.275	0.801	3.153	0.710		F3	411.2	185.4	91.88	90.32	174.4
	F4	18.32	21.45	9.930	12.32	10.33		F4	1143	107.8	37.59	39.81	100.4
	BCR 之和	20.22	22.53	11.47	16.79	12.01		BCR 之和	5399	945.8	692.2	208.5	2957
	总量	26.38	25.77	12.13	21.35	15.76		总量	5534	803.0	599.6	165.8	2544
	回收率/%	76.64	114.3	94.55	78.64	76.21		回收率/%	97.55	84.90	115.4	125.8	116.2
Ti	F1	5.515	14.63	295.2	367.6	25.89	As	F1	0.594	1.217	1.081	0.212	2.439
	F2	5.259	11.46	160.0	94.72	13.61		F2	1.887	0.435	1.085	0.686	1.888
	F3	51.73	8.274	8.474	23.24	15.66		F3	1.432	1.050	0.289	0.770	1.564
	F4	2451	1826	583.5	1811	1163		F4	24.19	6.313	4.070	13.59	14.79
	BCR 之和	2514	1860	1047	2297	1218		BCR 之和	28.10	9.014	6.524	15.26	20.68
	总量	2514	1586	1059	1802	1673		总量	36.46	10.28	7.760	19.34	28.12
	回收率/%	105.3	85.27	98.92	127.5	72.77		回收率/%	77.08	114.0	84.07	78.89	73.53
V	F1	0.296	0.383	1.644	0.744	1.370	Cd	F1	0.494	0.378	0.366	0.396	0.470
	F2	1.685	1.080	1.940	2.670	4.285		F2	0.117	1.063	0.009	0.062	1.820
	F3	4.599	1.115	0.701	1.806	3.489		F3	0.499	0.061	0.055	0.283	0.294
	F4	30.40	26.75	1.860	15.99	23.49		F4	0.171	0.894	0.256	0.467	4.490
	BCR 之和	36.98	29.33	6.144	21.21	32.63		BCR 之和	1.272	2.396	0.685	1.207	7.074
	总量	44.70	33.60	7.678	25.58	39.92		总量	1.527	2.150	0.936	1.008	9.398
	回收率/%	82.72	114.6	80.02	82.92	81.75		回收率/%	83.29	89.75	73.18	119.7	75.27
Cr	F1	1.168	6.183	1.453	81.50	10.55	Sn	F1	0.262	0.221	0.405	0.167	0.753
	F2	5.188	19.39	5.383	118.7	273.1		F2	0.203	0.993	0.712	0.787	62.62
	F3	16.52	41.89	16.49	9936	200.0		F3	0.146	0.537	2.909	1.419	6.462
	F4	21.31	30.43	9.815	1049	44.29		F4	16.55	65.20	25.62	2.630	273.5
	BCR 之和	44.18	97.89	33.14	11186	528.0		BCR 之和	17.16	66.95	29.65	5.003	343.3
	总量	47.58	71.25	38.67	10605	724.1		总量	20				