

# Analysis on Chemical Fractions of Heavy Metals in Sewage Sludge in Jiaozuo

LI Yanli<sup>1</sup>, LI Yanfen<sup>2</sup>, YUAN Donglin<sup>2</sup>

*1 Institute of Resources & Environment Henan Polytechnic University JiaoZuo 454000*

*2 Institute of chemical Engineering and Environment engineering jiaozuo university JiaoZuo 454000*

*Emai: liyanli@hpu.edu.cn*

**Abstracts:** The total contents and chemical fractions of heavy metals(Cu、Cr、Pb、Ni、Cd、Zn) in sewage sludge in Jiaozuo were analyzed in the present study with Tessier's procedure. The results showed that the total contents of Cu、Cr、Pb、Ni、Cd and Zn were all less than the Chinese sewage sludge criteria for agricultural use(soil pH ≥ 6.5). As for Cr、Pb、Ni、Cd and Zn, residual fraction was the predominant fraction, while for Cu, organic fraction was the predominant fraction. The proportions of unbioavailable forms of Cr、Pb、Ni、Cd and Zn were more than 50%, which was favorable for using sludge in agriculture.

**Keywords:** sewage sludge; heavy metals; chemical fractions; bioavailability

## 焦作污水处理厂污泥重金属形态分析

李艳利<sup>1</sup>, 李艳粉<sup>2</sup>, 原东林<sup>2</sup>

1 河南理工大学资源环境学院 焦作 河南 454000

2 焦作大学化工与环境工程学院 焦作 河南 454000

**摘要:** 采用 Tessier 连续提取法对焦作污水处理厂污泥中重金属 Cu、Cr、Pb、Ni、Cd 和 Zn 的形态及总量进行分析, 结果表明, 焦作市污水处理厂污泥中 Cu、Cr、Pb、Ni、Cd 和 Zn 的含量均在污泥农用控制标准值范围内, 重金属元素的形态主要以残渣态和有机结合态为主, 在环境中较稳定, 生物活性低, 其中 Cr、Pb、Ni、Cd 和 Zn 的生物不可利用态含量均超过 50%, 对于污泥农用都是非常有利的。

**关键词:** 污泥; 重金属; 化学形态; 生物有效性

### 1 引言

近年来, 国家对城市污水处理厂建设的投入呈较大幅度的增长, 城市污水处理率不断提高, 有效地控制了水污染问题。但污水处理的同时每天所产生的大量污泥却又成了新的问题。污泥的成分非常复杂, 不仅含有大量的有机质, 丰富的氮、磷、钾等营养元素, 还含有许多有害成分如重金属、寄生虫、有机污染物等, 若任意排放或堆放, 不仅对环境造成严重的二次污染,

还造成了资源的浪费<sup>[1,2]</sup>。污泥农用已被证明是处理容量大, 最经济可行的资源化方法。但是污泥中重金属因其不可降解及毒性大的特点成为限制污泥资源化利用的最主要障碍。问题引起人们普遍的担忧。重金属会对植物的生长产生制约作用, 并容易通过植物的富集作用进而通过食物链危害人体健康。众多的研究表明, 重金属毒性的大小不仅与重金属的总量有关, 在更大程度上是由其化学形态决定的<sup>[3]</sup>。重金属的不同形态表现出不同的生物毒性和环境行为。

**Table 1 The concentrations and distribution of different forms of Cd、Cr、Cu、Ni、Pb and Zn in sludge**

**表 1 污泥中 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 各形态含量(mg/kg)及百分比**

	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr
可交换态	0.781	29.104	0.000	0.69182	18.3177	1.4115
碳酸盐结合态	0.609	13.483	70.196	0.08783	2.1936	2.9263
Fe-Mn 氧化物结合态	8.711	9.552	85.338	0.2184	1.0456	19.8005
有机物结合态	5.056	187.557	134.167	0.10306	1.9066	4.1585
残渣态	71.318	105.141	351.940	1.82659	79.0412	77.5521
总量	86.476	344.837	641.642	2.928	102.505	105.849

重金属生物有效性是指环境中重金属元素在生物体的吸收、积累或毒性程度。研究表明，环境介质中重金属生物有效性并不取决于其总量，而是取决于其有效态含量。在城市污泥中，重金属与不同载体相结合，以多种形态存在，不同形态的重金属具有不同的生物有效性。在土壤及沉积物中重金属的形态分布研究中，Tessier 连续提取法已得到广泛应用，本文采用此方法研究了焦作污水处理厂污泥中 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 的各种形态进行分析，为污泥处理方法的选择优化赫尔风险评价提供依据。

## 2 材料与方法

### 2.1 实验材料与仪器

材料:焦作污水处理厂 2010 年春季消化压滤后的出场泥饼。

仪器: TGL-20M 型台式离心机、HH-S 型恒温水浴锅、电感耦合等离子质谱仪、恒温振荡器。

### 2.2 样品的处理

污泥样品的制备: 将从污水处理厂取回的污泥

样品在 105℃ 恒温烘干,用四分法多次筛选后取 30g 泥样,用瓷碾钵细碾后过 100 目尼龙筛。多次过筛,直至泥样全都通过筛孔。

### 2.3 实验方法

污泥中重金属形态的提取方法:

本文采用 Tessier A 连续提取法测定污泥重金属 (Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn) 的各种形态。

样品中重金属的测定方法: ICP-MS 仪器。

## 3 结果与讨论

### 3.1 重金属各形态的含量

分别对样品中 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn6 种重金属元素的各形态含量进行分析, 实验结果见表 2

由上表可知,Zn 的总量最高,其次是 Cu、Cr、Pb、Ni、Cd。根据农用污泥中重金属控制标准 (GB4284—4) (见表 2), 焦作市污水处理厂污泥中 Cu、Cr、Pb、Ni、Cd 和 Zn 的含量均在污泥农用控制标准值范围内, 从总体上看, 焦作市的污泥可以用于农业。

**Table 2 The controlling standards of heavy metals in sludge for agricultural use (GB4284-4)**  
**表 2 农用污泥中重金属控制标准值(mg/kg)**

序号	控制项目	最高允许含量 (mg/kg 干污泥)	
		在酸性土壤上	在中性和碱性土壤上
		(pH<6.5)	(pH>=6.5)
1	总镉	5	20
3	总铅	300	1000
4	总铬	600	1000
5	总砷	75	75
6	总镍	100	200
7	总锌	500	1000
8	总铜	250	500

重金属的不同化学形态有着不同的环境效应：可交换态对环境变化敏感，易于迁移转化，能被植物吸收。碳酸盐结合态重金属对 pH 值敏感，pH 值升高会使游离态重金属形成碳酸盐共沉淀，pH 值下降时易重新释放出来而进入环境中。Fe-Mn 氧化物结合态和有机质及硫化物结合态重金属较为稳定，但在土壤环境条件发生变化时亦可被释放出来，为

生物所吸收，Fe-Mn 氧化物结合态在还原条件下具有较高的生物有效性，而有机质及硫化物结合态则在氧化条件下具有较高的生物有效性。残渣态金属一般性质稳定，在自然界正常条件下不易释放，能长期稳定在土壤中，不易为植物吸收<sup>[4]</sup>。

所以，重金属的化学形态可被分为三种类型：具生物可利用态，生物潜在利用态和不可利用态<sup>[5]</sup>。根据重金属的生物活性，生物可利用态包括可交换态和碳酸盐结合态，Fe-Mn 氧化物结合态和有机质及硫化物结合态可看做是具有生物潜在利用的形态，而残渣态称为不可利用态。对重金属化学形态分布情况的分析，有利于了解污泥农用中重金属对植物生长的影响。

### 3.2 结果分析

利用 Tessier 连续提取法对焦作市污水处理厂的污泥中的重金属进行了提取分析，其各形态所占的比例如图 1 所示。

由图 1 可知，Ni 的残渣态含量最高，占 82.47%，其次是 Fe-Mn 氧化物结合态，占 10.07%，再其次是有机物结合态，占 5.85%，可交换态和碳酸盐结合态的含量较少，分别为 0.90%、0.70%，其化学形态分布为残渣态>Fe-Mn 氧化物结合态>有机结合态>可交换态>碳酸盐结合态。

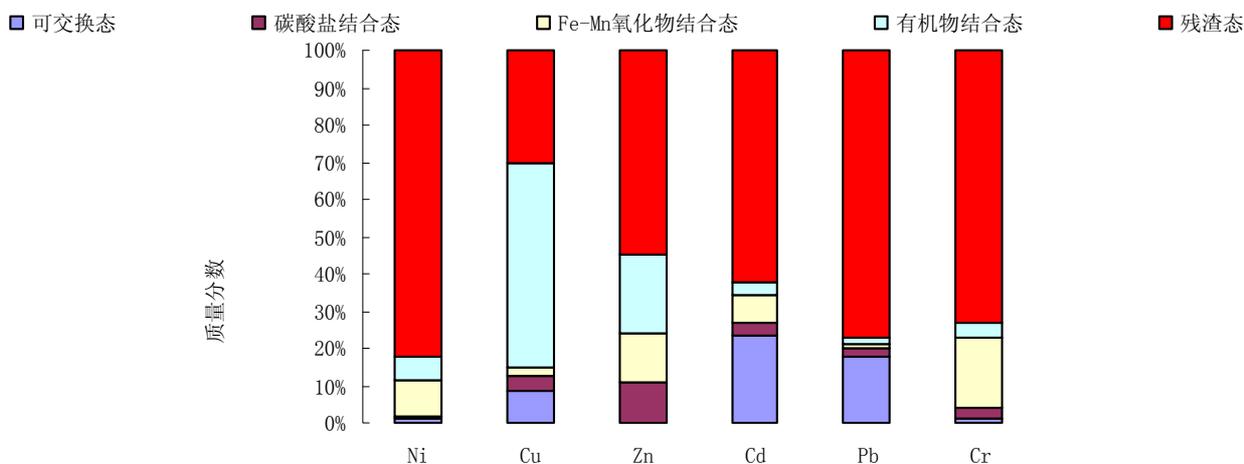


figure 1 The distridution of different forms of heavy metals in sludge  
 图1 污泥重金属化学形态分布

Cu 的有机结合态含量最高，占 54.39%，其次是 残渣态，占 30.49%，可交换态、碳酸盐结合态和铁

锰氧化物结合态的含量较少, 分别为 8.44%、3.91%、2.77%, 其化学形态分布表现为: 有机结合态>残渣态>可交换态>碳酸盐结合态>Fe-Mn 氧化物结合态。

Zn 的主要存在形式为残渣态, 占 54.85%; 其次是有机结合态, 占 20.91%; 碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态含量较少, 分别为 10.94%、13.30%; 可交换态含量低于检测限。其各化学形态分布趋势为: 残渣态>有机结合态>Fe-Mn 氧化物结合态>碳酸盐结合态>可交换态。

Cd 的主要存在形态为残渣态, 占 62.39%, 其次为可交换态, 占 23.63%, 而碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态分别为: 3.00%、7.46%、3.52%, 均不足 10%。Cd 的五种形态分布表现为: 残渣态>可交换态>Fe-Mn 氧化物结合态>有机结合态>碳酸盐结合态。

Pb 的主要存在形态为残渣态, 占 77.11%, 其次为可交换态, 占 17.87%, 而碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态分别为: 2.14%、1.02%、1.86%, 均不足 10%。其形态分布趋势为: 残渣态>可交换态>Fe-Mn 氧化物结合态>有机结合态>碳酸盐结合态。

Cr 的主要存在形态为残渣态, 占 73.28%, 其次为铁锰氧化物结合态, 占 18.71%, 可交换态、碳酸盐结合态、有机物结合态分别为 1.33%、2.77%、3.93%。Cr 的各形态分布表现为: 残渣态>Fe-Mn 氧化物结合态>有机结合态>碳酸盐结合态>可交换态。

综上所述, Cd 和 Pb 两种重金属的毒性较强, 而其可交换态含量较高, 容易被植物吸收进而通过食物链影响人类健康。在污泥农用时要引起特别的

重视。而 Zn 的总量虽高, 但可被植物直接吸收的可交换态未检出, 碳酸盐结合态含量较低, 这可能与本次实验采取的污泥中的有机质含量较高有关, 抑制了其活性, 具体的作用机理有待更深一步研究。焦作污水处理厂的重金属形态主要以非交换形态为主, 和其他作者对污水处理厂重金属的形态分析的研究结果一致。

## 4 结论

4.1 焦作市污水处理厂污泥中 Cu、Cr、Pb、Ni、Cd 和 Zn 的含量均在污泥农用控制标准值范围内, 从总体上看, 焦作市的污泥可以用于农业

4.2 焦作市污水处理厂污泥中重金属元素的形态主要以残渣态和有机结合态为主, 在环境中较稳定, 生物活性低, 其中 Cr、Pb、Ni、Cd 和 Zn 的生物不可利用态含量均超过 50%, 对于污泥农用都是非常有利的。

## References (参考文献)

- [1] Harrison E Z, Eaton M M. The role of municipalities in regulating the land application of sewage and sludge[J]. *NatRes* 2001, 41(1): 77-123.
- [2] SONY AL. Potential utilization of sewage sludge and papermill waste for biosorption of metal from polluted waterways [J]. *Bioresource Technology*, 2001, 79: 35-39.
- [3] LIU Qing, WANG Zi-jian, TANG Hong-xiao. Progress in research on connection between heavy metals states and biology toxicity & bioavailability[J]. *Environment Science*, 1996, 17(1): 89-92. 刘清, 王子健, 汤鸿霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展[J]. *环境科学*, 1996, 17(1): 89-92.
- [4] B. Prez-Cid, L Lavilla, C. Bendicho. Comparison between conventional and ultrasound accelerated Tessier sequential extraction schemes for metal fractionation in sewage sludge[J]. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999, 363: 667-672.
- [5] LI Shu-geng, ZHANG Ke-fang, ZHOU Shao-qi, CHEN Qiu-li, ZHANG Li-qiu. Study on chemical fractions and bioavailability of heavy metals in sewage sludge[J]. *Journal of SHAANXI university of science & technology*. 2008,3(26):125-131.