

巢湖流域市政污泥重金属形态分布及生态毒性研究

杨长明¹, 荆亚超¹, 王育来², 张敏¹, 韩登程¹

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 安徽工业大学能源与环境学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 采用 Tessier 逐步提取法研究了巢湖流域 13 座典型城镇污水厂剩余污泥中重金属形态分布特征,并结合小麦发芽试验对污泥样品的生态毒性进行了分析。结果表明,污泥样品中 Pb、Cu、Cr、As、Cd、Ni、Zn 的质量分数分别为 16.27 ~ 55.56、50.29 ~ 310.60、56.14 ~ 1 205.32、3.72 ~ 33.65、0.81 ~ 2.19、10.61 ~ 201.38、227.99 ~ 3 089.20 mg/kg,不同污水处理厂污泥中重金属含量差别较大。形态分级结果表明,污泥样品中 Pb 主要以残渣态形式存在,其生物有效性较小;Cu、Cr、As 主要以有机结合态和残渣态形式存在,其生物有效性和释放潜力都较弱;而 Cd、Ni 主要以铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态形式存在,具有一定的迁移能力和潜在的生态危害;Zn 具有相对较大释放潜力和生物有效性。综合毒性试验表明,大部分污泥样品的浸提液对小麦发芽具有一定程度的抑制作用,且发芽指数与可交换态重金属含量呈极显著负相关($P < 0.01$)。以上结果表明,尽管巢湖流域大部分污水处理厂污泥能够满足园林绿化用泥质标准,但是在施用前需对污泥重金属进行稳定化处理,以降低土地利用的生态风险。

关键词: 巢湖流域; 市政污泥; 重金属; Tessier 逐步提取法; 生态毒性

中图分类号: X705 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)03-0082-06

Speciation Distribution and Ecological Toxicity of Heavy Metals in Sewage Sludge from Chaohu Lake Basin

YANG Chang-ming¹, JING Ya-chao¹, WANG Yu-lai², ZHANG Min¹, HAN Deng-cheng¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: The speciation distribution of heavy metals in excess sludge samples collected from thirteen typical municipal wastewater treatment plants in Chaohu Lake basin was studied by using Tessier sequential extraction, and the ecological toxicity of the samples was analyzed combined with wheat seed germination experiment. The results showed that the content of the same kind of heavy metal in sludge samples from different wastewater treatment plants varied obviously. The mass fractions of Pb, Cu, Cr, As, Cd, Ni and Zn ranged from 16.27 to 55.56 mg/kg, 50.29 to 310.60 mg/kg, 56.14 to 1 205.32 mg/kg, 3.72 to 33.65 mg/kg, 0.81 to 2.19 mg/kg, 10.61 to 201.38 mg/kg and 227.99 to 3 089.20 mg/kg, respectively. Pb existed mainly in residual fraction, and its bioavailability was very low. Cu, Cr and As were dominantly associated with residual and organic fraction, and their bioavailability and release potential were relatively weak. Cd and Ni were principally distributed in the Fe-Mn oxides, organic and re-

sidual fraction and showed a certain migration ability and potential ecological risk. Zn had relatively high bioavailability and release potential. Ecological toxicity analysis showed that the extracts from most of the sludge samples had significant inhibition effects on wheat seed germination, and germination index was significantly ($P < 0.01$) negatively correlated to exchangeable heavy metal fraction. The above results indicated that although most of sewage sludge samples from Chaohu Lake basin could meet the quality standards for green land use, heavy metals should be stabilized before applied for land use to reduce the ecological risk.

Key words: Chaohu Lake basin; municipal sewage sludge; heavy metal; Tessier sequential extraction; ecological toxicity

城市污泥的主要处置方式包括填埋、焚烧、堆肥、厌氧消化及土地利用^[1]。而污泥中的重金属是选择污泥处置方法的重要依据^[2]。但是目前对城市污泥的研究多集中于重金属总量分析^[3,4],无法真实反映对重金属污染污泥土地利用的实际生态风险。近年来,随着巢湖水污染治理力度加大,城镇污水收集和处理率不断提高,污泥产生量急剧增加,然而对污泥的处理处置问题却日益突出。因此,笔者对巢湖流域的典型城镇污水厂污泥中重金属形态分布特征及生态毒性进行了系统分析,以期对巢湖流域城市污水厂污泥安全处置方式的选择提供参考。

1 材料与方法

1.1 污泥样品的采集及前处理

采集巢湖周边典型城镇13座污水处理厂的污泥。每座污水厂连续采样3次,进而形成一个污泥混合样。采集的污泥装入聚乙烯自封袋,放入冷藏箱迅速带回实验室,对样品进行冰冻干燥后磨细,过100目筛,贮存于干燥容器中备用。

1.2 样品分析

1.2.1 重金属总量测定步骤

准确称取过100目筛的干污泥0.5g,放入50mL聚四氟乙烯杯中,加入HCl、HF、HNO₃各5mL以及3mL的HClO₄进行消解,直至固体消失,将酸蒸至近干,冷却后用4%的稀硝酸溶解,定容至25mL,过0.45μm滤膜,再用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定重金属含量。

同时用蒸馏水做空白对照,每个样品平行测定3次。

1.2.2 重金属形态分级方法

采用Tessier法分析污泥中的重金属形态。将污泥中的重金属分为5种形态,即可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、铁锰氧化物结合态(F3)、有机

结合态(F4)和残渣态(F5)。F1、F2和F3容易释放出来,具有较高的生物有效性,易在生物体内富集,因此潜在生态风险较大。F4和F5两种形态在环境中比较稳定,其生物有效性和生态风险较低,一般条件下不易迁移转化^[5,6]。各形态重金属提取步骤如下:

F1:精确称取1g干污泥加入50mL离心管中,再加入8mL浓度为1.0mol/L的MgCl₂(pH值=7.0),室温下振荡1h(220r/min),离心(8000r/min)20min后取上清液,用去离子水清洗残留物,离心,取上清液,合并至原上清液中。

F2:向F1提取后的残渣中加入8mL浓度为1.0mol/L的NaAc(pH值=5.0),室温下振荡5h(220r/min),离心,取上清液。

F3:向F2提取后的残渣中加入20mL浓度为0.04mol/L的HONH₃Cl和25%的HAc溶液,在(96±3)℃条件下水浴浸提5h,离心,取上清液。

F4:向F3提取后的残渣中加入3mL浓度为0.02mol/L的HNO₃和5mL浓度为30%的H₂O₂,再用HNO₃将pH值调至2,在(85±3)℃水浴条件下保温2h,之后加入3mL的H₂O₂,并用HNO₃调节pH值至2,并在(85±3)℃条件下水浴3h,间歇振荡,取出放冷后加入5mL浓度为3.2mol/L的NH₄Ac,稀释至20mL,最后在(20±2)℃条件下振荡30min,离心(3000r/min)20min后取上清液。处理结束后,余下残渣中的重金属形态即为残渣态。

以上每个步骤提取后的上清液中重金属质量分数均采用ICP-AES进行测定。最后剩余的残渣中重金属质量分数测定方法与重金属总量测定方法相同。

1.2.3 污泥综合毒性分析

采用小麦发芽试验分析污泥的综合毒性。取2

g 过 100 目筛的干污泥放入离心管中,加入 20 mL 去离子水,常温下振荡 24 h,离心后取上清液备用。挑选 10 粒籽粒饱满的小麦种子,均匀放在直径为 10 cm 的培养皿中,培养皿内底铺两层定性滤纸。将 5 mL 处理好的污泥上清液转移到培养皿中,同时作空白对照。在 25 ℃ 的生物培养箱中培养 72 h,统计污泥上清液培养种子的根长、芽长和发芽率。如果胚芽长度达到种子一半或胚根与种子等长则认为发芽。

采用公式(1)计算种子的发芽指数(GI):

$$GI = \frac{\text{污泥处理发芽率} \times \text{污泥处理根长}}{\text{对照发芽率} \times \text{对照根长}} \times 100\% \quad (1)$$

1.3 数据处理与统计分析

试验数据通过 ANOVA 变异分析程序进行统计分析,采用邓肯新复检验法对不同污水处理厂污泥的不同形态重金属分布及综合毒性差异进行统计估计,其中 $P < 0.05$ 的概率水平视为显著。并利用 Pearson 相关性分析评价污泥综合毒性指标与不同重金属形态之间的相关性。

2 结果与讨论

2.1 污泥中重金属总量分布

13 座污水厂污泥重金属含量见表 1。

表 1 不同污水处理厂污泥中重金属含量

Tab.1 Content of heavy metals in sewage sludge samples from different municipal wastewater treatment plants $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

项目	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
JKQ	3.72	0.81	252.42	179.46	53.74	16.27	372.44
CTP	8.02	1.63	222.73	139.44	58.55	46.23	472.56
FD	7.58	1.24	117.62	228.89	37.98	36.90	869.85
SWLH	10.63	2.19	226.51	170.65	40.89	30.94	227.99
ZZJ	25.98	1.38	135.23	97.03	17.30	25.48	3 089.20
XCF	11.76	1.28	1 205.32	304.88	201.38	29.22	2 864.21
LJX	15.47	1.30	333.06	264.98	44.11	31.24	420.28
TXH	27.92	1.88	56.98	50.29	14.05	33.24	292.15
SH	33.65	1.51	141.65	310.60	22.49	55.56	788.95
WXY	13.74	0.92	56.14	123.75	10.61	19.13	610.84
WT	15.77	1.24	75.04	144.26	30.35	30.54	506.08
CHGL	5.79	1.63	128.53	72.54	24.05	36.00	449.02
CHCB	6.80	1.73	135.81	115.86	30.29	36.07	619.64

由表 1 可知,巢湖流域污水处理厂污泥样品中 Cu、Zn、Cd、Ni、Cr、Pb、As 的总量存在显著差异,7 种重金属元素平均含量的大小顺序为 $Zn > Cu > Cr >$

$Ni > Pb > As > Cd$ 。同种重金属元素在不同污水处理厂污泥中含量差别较大。

对比各污水处理厂重金属含量数据发现,13 座污水处理厂中,XCF 污水厂的污泥中 Cr、Ni 含量明显高于其他污水处理厂;WXY 污水厂污泥中 Cr、Ni 含量最低。对于 As 来说,ZZJ 污水厂、TXH 污水厂和 SH 污水厂污泥中 As 含量明显高于其他污水处理厂。Cu、Pb、Cd 在各污水处理厂的污泥中含量相差较小。XCF 污水厂与 ZZJ 污水厂的污泥中 Zn 含量明显高于其他污水厂。

市政污泥土地利用是未来污泥资源化利用的主要途径,为此我国制定了《城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质》(CJ/T 309—2009)及《城镇污水处理厂污泥处置 园林绿化用泥质》(GB/T 23486—2009),且农用标准严于园林标准。由表 1 可以看出,XCF 污水厂污泥中 Cr、Ni 含量均高于农用及园林用重金属控制限值,其余污水厂污泥中 Cr、Ni 含量低于标准限值。所有污泥样品中 As、Pb、Cd 和 Cu 含量均低于农用和园林用重金属控制限值。ZZJ 污水厂和 XCF 污水厂污泥中 Zn 含量较高,但是考虑到巢湖流域大部分土壤 pH 值 > 6.5 ,其含量并未超过园林绿化用泥质标准($< 4\ 000\ \text{mg}/\text{kg}$)。另外有研究表明,我国土壤普遍缺 Zn,Zn 含量略有“超标”不应成为未来我国污泥土地利用的限制性因素^[7]。因此,巢湖流域大部分城镇污水厂的污泥有很大的农用或园林利用潜力,但是对于污泥重金属超标较为严重的污水厂要严格监管。

2.2 污泥中重金属的形态分布

图 1 为巢湖流域污水处理厂污泥样品中 Cu、Zn、Cd、Ni、Cr、Pb、As 各提取形态的平均含量百分比。

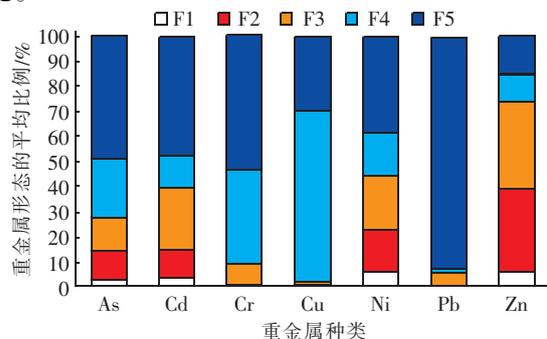


图 1 污泥中重金属各形态的平均含量百分比

Fig.1 Average proportion of heavy metals in various fractions

由图 1 可知,污泥中 Pb 主要以残渣态存在,平均含量百分比为 92.3%。Cu 绝大部分以有机结合态和残渣态存在,其平均含量百分比分别为 68.8% 和 29.1%,可交换态仅占总量的 2.1%。Cr 绝大部分也是以有机结合态和残渣态存在,平均含量百分比分别为 37.6% 和 54.0%,但其残渣态平均比例相对于 Cu 更大一些。As 主要以有机结合态和残渣态存在,其平均含量百分比分别为 23.4% 和 48.5%,而其他 3 种形态的含量所占比例不到 30%。Cd 大部分以铁锰氧化物结合态和残渣态存在,平均含量百分比分别为 25.1% 和 47.4%。与 Cd 类似,Ni 也是主要以铁锰氧化物结合态和残渣态存在,但与 Cd 不同的是,Ni 的可交换态和碳酸盐结合态所占比例明显较高。与其他几种重金属相比,污泥中 Zn 的可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态所占比例较高,三者平均含量之和高达 73.7%,而有机结合态和残渣态之和仅为 26.3%。

从生物有效性来看,Pb 几乎全部以残渣态的形式存在,其生物有效性极低;Cr 和 Cu 的有机结合态与残渣态之和所占比例较大,生物有效性和迁移能力较低。虽然 As、Cd、Ni 的有机结合态和残渣态之和占的比例也较大,但这 3 种元素的可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态比例明显高于 Pb、Cr 和 Cu,在厌氧环境或 pH 值较低环境下,这 3 种形态的重金属很容易释放出来,从而具有较高的生物有效性和生态风险,应加强防控^[8]。Zn 的有机结合态和残渣态所占比例均较低,而可交换态和碳酸盐结合态的比例较其他重金属明显要高,表明巢湖流域污水处理厂污泥中 Zn 具有很强的生物有效性,迁移能力较强。考虑到该地区土壤普遍缺 Zn,适当施用污泥可能对土壤起到补锌增产的作用,但是要注意其对生态环境的长期影响,同时规定 Zn 的最大容量^[7]。

2.3 巢湖流域典型城镇污水厂污泥综合毒性分析

小麦种子萌发和幼苗时期的生长状况是评价污染物生态风险的重要标准^[9],并且为污泥在土地利用上的合理施用提供科学依据。试验分析了污泥浸提液对小麦种子的发芽及其幼苗生长的影响,结果见图 2。

由图 2 可知,除了 CTP 污水厂污泥对小麦种子的发芽率无显著影响外,其他污水厂污泥或多或少对种子的发芽率都有一定影响,其中 WXY 污水厂、

WT 污水厂、LJX 污水厂的污泥对小麦种子的发芽率具有明显的抑制作用。相对发芽率与相对根长决定着种子的发芽指数,CTP 污水厂和 SH 污水厂的污泥浸提液培养的种子的发芽指数大于 100%,对植物的发芽表现出一定的促进作用,其余污水厂污泥浸提液培养小麦种子的发芽指数均小于 100%,对植物的发芽表现出抑制作用,说明这些污泥对种子具有毒害作用。其中,WXY 污水厂、WT 污水厂、XCF 污水厂和 LJX 污水厂污泥浸提液对种子表现出强烈的毒害作用。

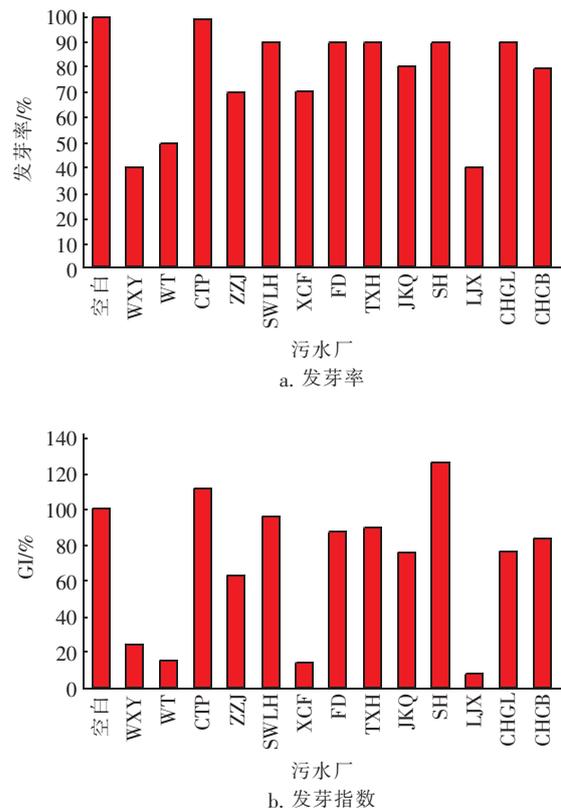


图 2 污泥浸提液对小麦种子发芽率及发芽指数的影响

Fig. 2 Effect of sludge extract on germination rate and germination index of wheat

由表 1 中数据可以看出,WXY 污水厂和 WT 污水厂污泥中的重金属总量较其他污水厂的低,但是其浸提液培养的小麦种子发芽率和发芽指数均较低。为此,试验针对小麦发芽率和发芽指数与重金属总量及不同形态含量之间的相关性进行了分析,结果见表 2。

由表 2 可知,经过污泥浸提液培养后的小麦发芽率和发芽指数与重金属总量及有机结合态含量之间虽然呈现负相关关系,但是统计学上并不显著(P

>0.05);小麦发芽率和发芽指数与残渣态重金属虽呈现正相关关系,但是也没有达到显著水平($P > 0.05$),进一步说明污泥重金属总量低并不代表其生态毒性就低。

表2 发芽率和发芽指数与重金属总量及不同形态含量之间的相关系数($n=13$)

Tab.2 Correlation coefficients of wheat germination rate and germination index to concentrations of total and different chemical species of heavy metals ($n=13$)

项 目	重金属总量	重金属形态				
		F1	F2	F3	F4	F5
发芽率	-0.245	-0.676*	-0.612*	-0.579*	-0.346	0.256
发芽指数	-0.346	-0.876**	-0.701*	-0.612*	-0.289	0.217

注: *代表 $P < 0.05$; **代表 $P < 0.01$ 。

但相对重金属总量而言,小麦发芽率和发芽指数与可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态等形态重金属含量呈现显著的负相关关系($P < 0.05$),特别是小麦发芽指数与可交换态重金属之间呈现极显著负相关关系($P < 0.01$)。由此进一步表明,污泥中可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态的生物有效性较高,生态毒性较强,今后污泥土地利用时,必须进行重金属钝化和稳定化,以降低其土地利用的生态风险^[10~15]。

3 结论

① 巢湖流域典型城镇污水厂剩余污泥中As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb和Zn平均含量分别为14.4、1.4、237.5、169.4、45.1、32.8、891.0 mg/kg,不同污水处理厂污泥的重金属含量存在差异。所调查的大部分污水处理厂污泥样品中重金属含量均低于污泥农用和园林绿化用泥质标准限值。但是,对于少数污水厂重金属含量超标的污泥要严加管控,杜绝其进入土地。

② 巢湖流域污水厂污泥中Pb主要以残渣态形式存在,Cu和Cr绝大部分以有机结合态和残渣态的形式存在,这3种重金属较为稳定,生物有效性较低;As、Cd和Ni的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态高于Pb、Cu和Cr的,且生物有效性较高,具有潜在的生态风险,应加强防控;污泥中Zn的生物有效性和释放风险最大,但考虑到我国土壤普遍缺Zn,因此Zn略有“超标”不会对土壤造成严重影响。

③ 大部分污泥浸提液对小麦发芽率具有一定程度的抑制,其中WXY、WT和LJX污水处理厂污泥浸提液对小麦发芽抑制作用最为明显,表现出较高的生物毒性。相关分析结果表明,小麦发芽率和发芽指数与污泥重金属总量的相关性不显著,而与可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态等具有较高生物活性的重金属形态存在显著负相关。重金属形态分级对于评价污泥土地利用风险具有重要意义。

参考文献:

- [1] 唐小辉,赵力. 污泥处置国内外进展[J]. 环境科学与管理,2005,30(3):68-70.
- [2] Simpson N, Sarkar D, Datta R, et al. Effects of sewage sludge disposal on metal content in the sediment and water of Mitchell Lake, San Antonio, Texas, USA[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2006, 77(1):104-111.
- [3] 姚金玲,王海燕,于云江,等. 城市污水处理厂污泥重金属污染状况及特征[J]. 环境科学研究,2010,23(6):690-702.
- [4] 郭广慧,陈同斌,杨军,等. 中国城市污泥重金属区域分布特征及变化趋势[J]. 环境科学学报,2014,34(10):2455-2461.
- [5] Alvarez-Valero A M, Sáez R, Pérez-López R, et al. Evaluation of heavy metal bio-availability from Almagrera pyrite-rich tailings dam (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) based on a sequential extraction procedure[J]. J Geochem Explor, 2009, 102(2):87-94.
- [6] Xiao Z H, Yuan X Z, Li H, et al. Chemical speciation, mobility and phyto-accessibility of heavy metals in fly ash and slag from combustion of pelletized municipal sewage sludge[J]. Sci Total Environ, 2015, 536:774-783.
- [7] 陈同斌,郑国砥,高定,等. 关于《农用污泥中污染物控制标准》中锌限量值的讨论[J]. 环境科学学报, 2007,27(7):1057-1065.
- [8] Yuan X Z, Huang H J, Zeng G G, et al. Total concentrations and chemical speciation of heavy metals in liquefaction residues of sewage sludge[J]. Bioresour Technol, 2011, 102(5):4104-4110.
- [9] 崔俊芳,胡春胜,张玉铭,等. 重金属铅对不同品种小麦种子发芽和幼苗生长的影响[J]. 安徽农业科学, 2010,38(2):622-623.
- [10] Xu J Q, Yu R L, Dong X Y, et al. Effects of municipal

(下转第92页)