

污泥中磷的形态与生物可利用磷的分布及相互关系

王超^{1,2}, 冯士龙^{2*}, 王沛芳¹, 李晓晨², 邹丽敏²

(1. 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 南京 210098; 2. 河海大学环境科学与工程学院浅水湖泊资源与综合整治教育部重点实验室, 南京 210098)

摘要:应用 SMT 法(The Standards, Measurements and Testing Programme)对南京市江心洲污水处理厂不同处理阶段污泥中磷的形态进行了分析, 揭示了污泥中生物有效磷的可利用性和迁移性. 结果表明, 污泥中的磷主要以无机磷(IP)的形态存在, 占总磷(TP)的 61% 以上; 有机磷(OP)含量较低, 仅为 15% ~ 35%; 而在无机磷中, 非磷灰石无机磷(NAIP)是主要的赋存形态, 占 IP 的 60% 以上. 这表明污泥中的磷具有较高的潜在生物可利用性. TP 与 NAIP + OP 呈极显著的正相关关系($R^2 = 0.9607$, $p < 0.01$), 表明在不具备磷形态分析的情况下, 可以通过 TP 的测定来预测污泥中磷的潜在生物有效性. 污泥的理化性质和磷形态含量的相关分析表明, 有机质和 pH 是污泥理化性质中的重要指标, 对污泥中磷的潜在环境行为具有重要影响.

关键词:污泥; 土地利用; 磷形态; 生物可利用磷

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1593-05

Distribution of Phosphorus Fractions and Bio-available Phosphorus Forms and Their Relationships in Sewage Sludge

WANG Chao^{1,2}, FENG Shi-long², WANG Pei-fang¹, LI Xiao-chen², ZOU Li-min²

(1. State key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Key Laboratory of Integrated and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: To investigate the potential bioavailability and mobility of phosphorus (P) in sewage sludge, the Standards, Measurements and Testing (SMT) programme was employed to characterize the distribution of P in sewage sludge from different treatment stage of Jiangxinzhou WWTP. The results showed that the inorganic phosphorus (IP), accounting for 61%, was the predominant fraction of total phosphorus (TP), while the organic phosphorus (OP) in TP was only 15% to 35%. And the IP mainly distributed in the non-apatite inorganic phosphorus (NAIP) fraction, accounting for more than 60%. It suggested the high potential bioavailability and mobility of P in sewage sludge. The significant positive correlations between the contents of TP and the NAIP + OP indicated that the determination of TP could be used to estimate the potential bioavailability of P in sewage sludge. The correlations between the P fractions and the physical-chemical characteristics suggested that the LOI and pH would influence significantly on the potential mobility of P in sewage sludge.

Key words: sewage sludge; land application; phosphorus fractions; bio-available phosphorus

污水处理过程中会产生污水处理量 1% ~ 2% 的污泥^[1]. 污泥不仅含有大量的植物营养物质(如有机质、N、P、K 等), 而且还含有大量的病原微生物、重金属等污染物质. 目前, 国内外对污泥的处置方式主要有: 土地利用、填埋处理、焚烧处理、水体消纳等^[2~4]. 由于土地利用方式可以充分利用污泥中含有的大量有机物、氮、磷等植物营养物质, 而日益成为污泥处置的首选措施^[3,5,6].

污泥的施用量通常是植物所需的氮或金属元素确定的, 而这可能会造成土壤中磷的含量超出植物所需要的量^[7,8]. 已有研究发现, 污泥的长期施用会导致磷在土壤中的过量富集, 增加磷向地表水流失的风险^[9]. 目前的研究多集中在施加污泥的土壤中磷的形态上^[7,8,10], 而对原污泥中不同形态磷和生物可利用磷的研究较少. 鉴于此, 本研究分析了南

京江心洲污水处理厂整个流程污泥中磷的赋存形态, 探讨其在不同处理阶段的分布情况及其生物有效磷的可利用性和迁移性问题, 以期为污泥的合理处置和有效施用提供科学参考和理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

污泥为南京江心洲污水处理厂 2006 年 1、2 月份每个处理单元的污泥, 即初沉污泥(PS), 缺氧污泥(AS), 好氧污泥(OS), 二沉污泥(SS), 脱水前污泥(BS), 脱水污泥(DS). 污泥样品经风干、磨碎, 过 100

收稿日期: 2007-07-24; 修订日期: 2007-09-05

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB412303); 教育部科技重点项目(106088)

作者简介: 王超(1958 ~), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为水资源保护与污染控制工程, E-mail: rltang@hhu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: fengshilong1981@sohu.com

目尼龙筛,装入玻璃瓶置于阴凉干燥处备用。

主要实验仪器有: Anke TDL-40B 型低速大容量离心机(上海安亭仪器厂), SHZ-B 型水浴恒温振荡器(上海跃进医疗器械厂), UV1900PC 紫外可见分光光度计(上海亚研电子科技有限公司)。

1.2 分析项目与测定方法

1.2.1 污泥的理化指标

污泥的 pH、电导(EC)、阳离子交换容量(CEC)、烧失率(LOI)和含水率(WC)等理化指标的测定均依据《土壤农化分析》中的相应方法^[11],其测定结果见表 1。

1.2.2 污泥中磷的形态分析

表 1 污泥的理化指标

样品	1 月					2 月				
	pH	EC/S•cm ⁻¹	CEC/mmol•g ⁻¹	LOI/%	WC/%	pH	EC/S•cm ⁻¹	CEC/mmol•g ⁻¹	LOI/%	WC/%
PS	6.50	1040	74.68	48.58	95.38	6.68	1054	139.83	36.14	95.40
AS	6.26	1504	72.17	57.90	98.88	6.11	1234	115.41	45.27	99.06
OS	6.08	1427	73.69	59.47	99.27	6.11	1171	89.72	42.94	98.92
SS	6.46	2029	69.97	56.94	98.51	6.17	1212	97.88	41.87	96.80
BS	6.82	1126	86.20	36.29	91.26	6.71	2017	99.13	35.40	97.60
DS	6.32	2015	70.15	37.58	77.69	6.40	2000	112.75	39.55	79.97

采用欧洲标准测试测量组织提出的 SMT 协议(The Standards, Measurements and Testing Programme),来研究污泥中磷的形态.如图 1 所示,SMT 法^[12,13]将所提取的磷分为 5 种:非磷灰石无机磷(NAIP:与 Fe、Mn、Al 氧化物及其氢氧化物结合的磷,不稳定态磷也包括在其中)、磷灰石无机磷(AP:钙磷,包括与 Ca 结合的各种磷)、无机磷(IP)、有机磷(OP)以及总

磷(TP).在连续提取过程中,提取样经离心(4 000 r/min, 10 min)取上清液后的残渣需要清洗 2 遍,即加 20 mL 的去离子水,振荡 15 min 后,离心,弃去上清液.每个提取步骤中上清液中磷含量均以活性磷酸盐(SRP)形态用抗坏血酸法测定而得.该方法是针对沉积物提取来的,但对污泥样品同样有很好的实用性^[14].

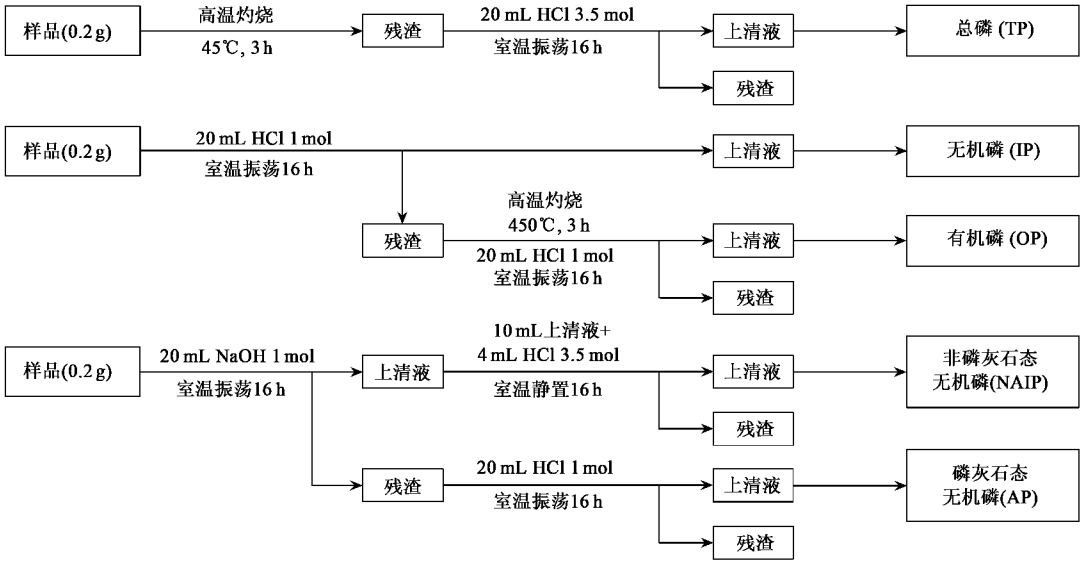


图 1 磷形态分级提取的 SMT 流程
Fig.1 SMT extractio protocol of phosphorus fractions

2 结果与讨论

2.1 污泥中总磷和各组分磷含量分布

污泥中总磷和各组分磷含量的测定结果见表

2, 各组分磷占总磷的百分含量见图 2. 根据 SMT 提取法, TP = OP + IP, IP = NAIP + AP. 一般认为, TP 的回收率在 97.2% ~ 103.2%, IP 的回收率在 95.5% ~ 104.7% 是合理的^[15]. 由图 2, 本研究中 TP 和 IP 表现

表 2 污泥中总磷及不同形态磷的含量¹⁾/mg·g⁻¹
Table 2 Concentrations of total phosphorous and phosphorous fractions in sewage sludge/mg·g⁻¹

月份	样品	NAIP	AP	IP	OP	TP
1 月	PS	4.04 ± 0.04	1.74 ± 0.02	5.84 ± 0.06	2.02 ± 0.05	7.93 ± 0.17
	AS	9.02 ± 0.04	2.51 ± 0.04	12.05 ± 0.13	5.56 ± 0.04	16.84 ± 0.29
	OS	9.45 ± 0.13	2.21 ± 0.05	11.51 ± 0.11	5.06 ± 0.09	17.51 ± 0.24
	SS	10.13 ± 0.22	2.52 ± 0.06	13.32 ± 0.22	4.22 ± 0.05	17.23 ± 0.22
	BS	6.54 ± 0.15	2.75 ± 0.15	10.04 ± 0.14	1.74 ± 0.01	11.57 ± 0.06
	DS	3.40 ± 0.10	2.85 ± 0.05	6.66 ± 0.08	3.06 ± 0.05	9.28 ± 0.07
2 月	PS	3.58 ± 0.13	1.41 ± 0.05	4.97 ± 0.06	2.22 ± 0.04	7.05 ± 0.15
	AS	5.57 ± 0.05	2.34 ± 0.10	8.26 ± 0.06	4.92 ± 0.02	14.37 ± 0.04
	OS	6.69 ± 0.07	2.33 ± 0.14	9.06 ± 0.24	4.85 ± 0.15	14.59 ± 0.05
	SS	5.28 ± 0.06	2.42 ± 0.06	8.39 ± 0.17	4.56 ± 0.06	13.72 ± 0.06
	BS	5.73 ± 0.12	2.09 ± 0.05	8.25 ± 0.09	2.93 ± 0.07	11.19 ± 0.00
	DS	4.79 ± 0.10	2.09 ± 0.17	7.29 ± 0.16	3.34 ± 0.02	10.68 ± 0.01

1)表中数值为 3 个重复实验的平均值 ± 标准差

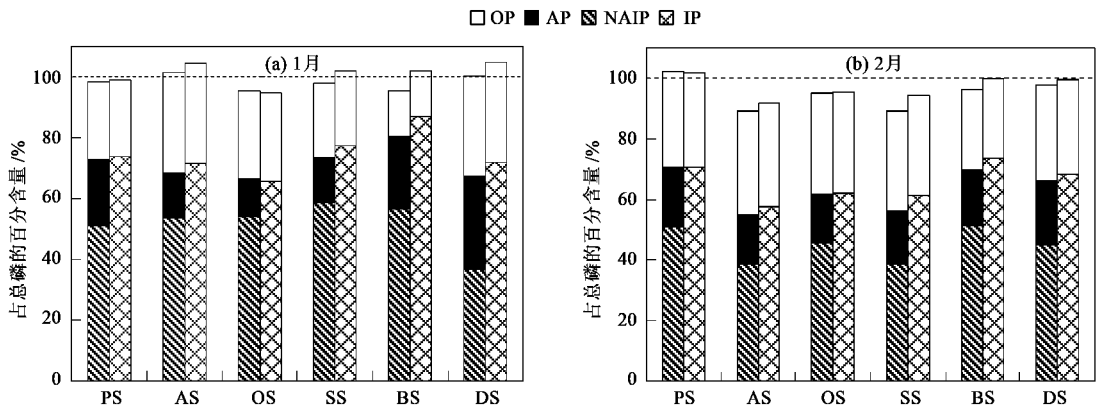


图 2 各种形态磷在污泥中的分布
Fig.2 Relative contribution of phosphorous fractions to TP in sewage sludge

了很好的回收率,均属此范畴之内.

由表 2,污泥中 TP 的含量变化不是很大,2 个月的变化范围分别是 7.93 ~ 17.51 mg·g⁻¹ 和 7.05 ~ 14.59 mg·g⁻¹.其中厌氧污泥、好氧污泥和二沉污泥中总磷含量较高,大致为其它污泥的 2 倍左右.

由表 2 和图 2 还可知,IP 含量 2 个月的变化范围分别是 5.84 ~ 13.32 mg·g⁻¹ 和 4.97 ~ 9.06 mg·g⁻¹,IP 均占 TP 的 61% 以上,是主要的存在形态.OP 含量 2 个月的变化范围分别是 2.02 ~ 5.56 mg·g⁻¹ 和 2.22 ~ 4.92 mg·g⁻¹.尽管污泥中有机质的含量很高,但污泥中 OP 的含量并不高,占 TP 的 15% ~ 35%,这表明 IP 与 OP 的分布比例与有机质的高低没有直接的关系.这一结论在关于磷的形态分布与样品成分的关系研究中,已得到证实^[14].

由表 2 和图 2 可知,NAIP 含量 2 个月的变化范围分别是 3.40 ~ 10.13 mg·g⁻¹ 和 3.58 ~ 6.69 mg·g⁻¹,NAIP 绝大多数都占 IP 的 60% 以上,是主要

的无机磷形态.污泥中 AP 的变化不是很明显,2 个月的变化范围分别是 1.74 ~ 2.85 mg·g⁻¹ 和 1.41 ~ 2.42 mg·g⁻¹.可见,AP 是比较稳定的形态,与其它形态磷的相关性也表明了这一点(表 3).

从整个污水处理过程来看,TP、IP、NAIP 的含量均表现出先升再降的趋势,而 OP 的含量却表现出先升再降再升的趋势,污泥脱水后,OP 再升的原因还有待进一步研究.

2.2 污泥的理化性质与磷形态的关系

污泥的理化性质与磷形态间的相关分析见表 3.结果显示,LOI 与多数磷形态(AP 除外)均呈显著的正相关,说明有机质是污泥理化性质中的重要指标,对污泥中磷的释放和吸附具有很大的影响.有机质在矿化过程中形成的有机胶体可以形成胶膜,覆盖在粘粒矿物、氧化铁、铝以及碳酸钙等矿物表面,减少这些无机物和磷酸盐离子的接触,从而减少了这些无机物对磷的固定^[16].此外,有机质中的有机

表 3 污泥的理化性质与磷形态的相关系数矩阵¹⁾

Table 3 Correlation coefficients between physical-chemical characteristics and phosphorous fractions in sewage sludge										
	NAIP	AP	IP	OP	TP	pH	EC	CEC	LOI	WC
NAIP	1									
AP	0.329	1								
IP	0.971 **	0.531	1							
OP	0.612 *	0.302	0.595 *	1						
TP	0.909 **	0.461	0.913 **	0.851 **	1					
pH	-0.263	-0.234	-0.242	-0.852 **	-0.582 *	1				
EC	0.181	0.383	0.247	0.075	0.144	0.059	1			
CEC	-0.463	-0.562	-0.543	-0.226	-0.439	0.214	-0.259	1		
LOI	0.802 **	0.101	0.723 **	0.650 *	0.747 **	-0.496	0.021	-0.574	1	
WC	0.540	-0.317	0.428	0.430	0.519	-0.179	-0.456	-0.010	0.483	1

1) ** 表示显著相关性在 0.01 水平(双尾检验); * 表示显著相关性在 0.05 水平(双尾检验); 样本数 $n = 12$; 表中给出的相关系数是利用 SPSS12.0 软件进行的 Pearson 相关分析

阴离子和磷酸盐阴离子产生吸附竞争,并且有机阴离子能通过专属吸附进入矿物颗粒,这一机制也促进了磷的释放^[17].但是,由于腐殖质和铁、铝形成的有机无机复合体,提供重要的无机磷吸附点位,从而又增强了对磷的吸附^[18].在有关沉积物的研究中,认为有机质与有机磷关系更为密切^[19-21],但本研究发现 LOI 与 NAIP、IP 的显著相关性在 0.01 水平,而与 OP 的显著相关性却在 0.05 水平.

pH 与各形态磷均呈负相关关系,与 OP 的相关性最好($r = -0.852, p < 0.01$).白军红等^[22]的研究也发现 pH 值与各形态磷均存在着负相关关系.pH 值等环境因素对微生物的矿化作用有显著影响,所以对有机磷在污泥中的分布有着重要影响.另外,有机磷化合物(肌醇六磷酸、磷脂、核酸、磷蛋白和磷酸糖类等)是沉积物中有机质的重要组成部分^[23].其中,肌醇六磷酸是沉积物中有机磷的重要形态,含量相当可观^[24].污泥中有机质含量较高,大量偏酸性有机磷化合物的存在可能是 pH 与 OP 呈极显著负相关的原因.

2.3 总磷、各形态磷与潜在生物有效磷之间的关系

生物有效性磷是指能够以溶解态磷酸盐释放,并被植物生长所吸收利用的那部分磷^[25].通过对不同形态磷含量的分析可以确定潜在生物有效磷的上限^[26,27].根据 Ruban 等^[13]观点,NAIP 和 OP 的含量之和可粗略认为是潜在的可释放磷,即生物有效磷.NAIP 被认为易于释放,可以被生物所利用.OP 在微生物作用下矿化分解所释放出来的磷酸盐,可能会与污泥中的活性 Fe^{3+} 结合,进而转化为铁结合态磷,部分可被生物利用.

分析 2 个月的数据发现,污泥中潜在的生物有

效磷的上限为 $5.80 \sim 14.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,占总磷的 $69.6\% \sim 86.6\%$,含量较高.TP 与 NAIP + OP 呈极显著的正相关关系(图 3),也就是说总磷含量高的污泥,其生物有效磷含量也高.王琦等^[28]在对太湖沉积物中总磷与生物有效磷关系的分析中,也得出这一结论.且由线性方程: $NAIP + OP = 1.082TP + 1.9603$ ($R^2 = 0.9607, p < 0.01$)可知,在没有条件测定磷形态的情况下,就可通过该方程粗略地估算污泥中潜在的生物可利用磷的含量.

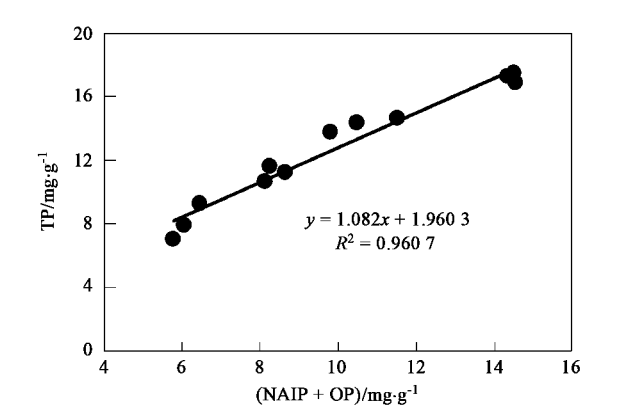


图 3 总磷(TP)与生物有效磷(NAIP + OP)的相关关系
Fig.3 Correlation of TP and bio-available phosphorus in sludge

3 结论

(1)IP 是主要的存在形态,均占 TP 的 61% 以上;而 NAIP 是主要的无机磷形态,绝大多数都在 IP 的 60% 以上.尽管污泥中有机质的含量很高,但污泥中 OP 的所占比例并不高,占 TP 的 15% ~ 35%,这表明 IP 与 OP 的分布比例与有机质的高低没有直接的关系.

(2)污泥中潜在的生物有效磷占总磷的 69.6% ~ 86.6%, 含量较高.TP 与 NAIP + OP 呈极显著的正相关关系($R^2 = 0.9607, p < 0.01$), 表明总磷含量高的污泥, 其生物有效磷含量也高. 同时, 在不具备磷形态分析的情况下, 可以通过 TP 的测定来预测污泥中磷的潜在生物有效性.

(3)有机质和 pH 是污泥理化性质中的重要指标, 对污泥中磷的潜在环境行为具有较大影响. LOI 与 NAIP, IP 呈极显著的正相关($p < 0.01$); 与 OP 呈显著的正相关($p < 0.05$). pH 与 OP 呈显著的负相关($r = -0.852, p < 0.01$).

参考文献:

[1] Lester J N, Sterrit R M, Kirk P W W. Significance and behavior of heavy metals in wastewater treatment process. II. Sludge treatment and disposal[J]. Science of the Total Environment, 1983, **30**: 45-83.

[2] 赵丽君, 张大群, 陈宝柱. 污泥处理与处置技术的进展[J]. 中国给水排水, 2001, **17**(6): 23-25.

[3] 王新, 周启星, 陈涛, 等. 污泥土地利用对草坪草及土壤的影响[J]. 环境科学, 2003, **24**(2): 50-53.

[4] Davis R D. The impact of EU and UK environmental pressures on future of sludge treatment and disposal[J]. Water Environ Manage, 1996, **10**(2): 65-69.

[5] 乔显亮, 骆永明, 吴胜春. 污泥的土地利用及其环境影响[J]. 土壤, 2000, (2): 79-85.

[6] 蒋成爱, 黄国锋, 吴启堂. 城市污水污泥处理利用研究进展[J]. 农业环境与发展, 1999, **16**(1): 13-17.

[7] Elliott H A, O'Conner G A, Brinton S. Phosphorus leaching from biosolids-amended sandy soils[J]. Journal of Environmental Quality, 2002, **31**: 681-689.

[8] Kidd P S, Domínguez-Rodríguez M J, Díez J, et al. Bioavailability and plant accumulation of heavy metals and phosphorus in agricultural soils amended by long-term application of sewage sludge[J]. Chemosphere, 2007, **66**(8): 1458-1467.

[9] O'Conner G A, Sarkar D, Brinton S R, et al. Phytoavailability of biosolids phosphorus[J]. Journal of Environmental Quality, 2004, **33**: 703-712.

[10] Verma S, Subehia S K, Sharma S P. Phosphorus fractions in an acid soil continuously fertilized with mineral and organic fertilizers[J]. Biology and Fertility of Soils, 2005, **41**: 295-300.

[11] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.

[12] Ruban V, López-sánchez J F, Pardo P, et al. Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment[J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999, **1**: 51-56.

[13] Ruban V, López-sánchez J F, Pardo P, et al. Harmonized protocol

and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments-a synthesis of recent works[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2001, **370**: 224-228.

[14] González M J J, Pérez C B, Fernández G E. Analytical phosphorus fractionation in sewage sludge and sediment samples[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, **38**: 873-878.

[15] Pardo P, Rauret G, López-sánchez J F. Shortened screening method for phosphorus fractionation in sediments: A complementary approach to the standards, measurements and testing harmonized protocol[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, **508**: 201-206.

[16] Oberson A, Fardeau J C, Besson J M, et al. Soil phosphorus dynamics in cropping systems managed according to conventional and biological agricultural methods[J]. Biology and Fertility of Soils, 1993, **16**(1): 111-117.

[17] Kastelan-Macan M, Petrovic M. The role of fulvic acids in phosphorus sorption and release from mineral particles[J]. Water Science and Technology, 1996, **34**(7-8): 259-265.

[18] Jones R I, Shaw P J, Haan H D E. Effects of dissolved humic substances on the speciation of iron and phosphate at different pH and ionic strength[J]. Environmental Science and Technology, 1993, **27**: 1052-1059.

[19] Fang T H. Partitioning and behavior of different forms of phosphorus in the Tanshui estuary and one of its tributaries, Northern Taiwan[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2000, **50**: 689-701.

[20] 侯立军, 陆健健, 刘敏, 等. 长江口沙洲表层沉积物磷的赋存形态及生物有效性[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(3): 488-494.

[21] 黄清辉. 浅水湖泊内源磷释放及其生物有效性[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2005.

[22] 白军红, 余国营, 张玉霞. 向海湿地土壤中无机磷酸盐的存在形态研究[J]. 水土保持通报, 2001, **15**(1): 98-101.

[23] Ingall E D, Schroeder P A, Berner R A. The nature of organic phosphorus in marine sediments: new insights from ^{31}P -NMR[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, **54**: 2617-2620.

[24] De Groot C J, Golterman H L. On the presence of organic phosphate in some Camargue sediments: evidence for the importance of phytate[J]. Hydrobiologia, 1993, **252**: 117-126.

[25] Sonzogni W C, Chapra S C, Armstrong D E, et al. Bioavailability of phosphorus inputs to lakes[J]. Journal of Environmental Quality, 1982, **11**(4): 555-563.

[26] Andrieux F, Amiont A. A two-year survey of phosphorus speciation in the sediments of the Bay of Seine (France)[J]. Continental Shelf Research, 1997, **17**(10): 1229-1245.

[27] 戴纪翠, 宋金明, 李学刚, 等. 胶州湾不同形态磷的沉积记录及生物可利用性研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(5): 929-936.

[28] 王琦, 姜霞, 金相灿, 等. 太湖不同营养水平湖区沉积物磷形态与生物可利用磷的分布及相互关系[J]. 湖泊科学, 2006, **18**(2): 120-126.