

煤及木材燃烧飞灰中有毒金属形态分布*

王玉秋¹ 张 林¹ 马永民² 戴树桂¹

(1. 南开大学环境科学系, 天津 300071 E-mail: yqwang@sun.nankai.edu.cn, 2. 天津卫生防病中心, 天津 300011)

摘要 选取3种燃煤产生的飞灰颗粒物和一种燃木产生的飞灰作为研究对象, 为了更好地了解颗粒物上有毒金属被浸取进入液相情况, 分析3种不同浸取剂(二乙三氨五乙酸(DTPA)、乙二胺四乙酸(EDTA)和氨三乙酸(NTA))的提取液中有毒金属Pb、Cr、Co、Ni、Mn、Cu、Zn、Cd、As、Sr等的含量。结果表明, 金属浓度因飞灰种类、浸取剂种类及金属本身类型不同而不同。由于颗粒物上金属的生物可利用性、毒性及可流动性与其存在形态密切相关, 选取连续浸取法来考察飞灰颗粒物上金属形态分布情况。结果表明, 燃木飞灰颗粒物上金属的形态分布与燃煤飞灰有较大的不同。

关键词 燃煤飞灰, 燃木飞灰, 连续浸取法, 金属形态, 有毒金属。

Speciation Distributions of Toxic Metal Associated with Coal and Wood Combustion Fly Ash Particulates

Wang Yuqiu¹ Zhang Lin¹ Ma Yongmin² Dai Shugui¹

(1. Department of Environmental Science, Nankai University, Tianjin 300071, China E-mail: yqwang@sun.nankai.edu.cn

2. Tianjin Municipal Sanitation and Diseases Prevention Centre, 300011 Tianjin, China)

Abstract Three fly ash particulate samples collected from coal-fired heating boilers and one wood combustion fly ash was collected. In order to get a better understanding of toxic metal extraction from fly ash particulates, three different extractants (diethylenetriaminepentacetic acid, DTPA; ethylenediaminetetracetic acid, EDTA; nitrolotriacetate, NTA) were used to analyze various toxic metal contents, such as lead, chromium, cobalt, nickel, manganese, copper, zinc, cadmium, arsenic, and strontium. In general, dominant metal concentrations in various fly ashes were different, depending on the fly ashes, types of extractants and metals. Because metal speciation is closely related to bioavailability, toxicity, and mobility, sequential extraction procedures were carried out to explore the metal speciation in the fly ashes. It is indicated that speciation distribution of toxic metal elements in both kinds of wood and coal combustion fly ashes is different.

Keywords coal fly ash, wood fly ash, sequential extraction procedure, metal speciation, toxic metal.

大气颗粒物与人体损伤关系的研究近年来受到各学科的广泛关注^[1,2], 各种颗粒物上存在的金属离子对损伤效应有重要影响^[3], 对颗粒物上金属存在形态的表征具有一定的环境和生物学意义^[4]。本文以燃煤和木材过程中产生的飞灰为例, 探讨了颗粒物上可能与生物毒性有关的金属Pb、Cr、As、Co、Ni、Mn、Cu、Zn、Cd和Sr的存在形态及化学浸取剂乙二胺四乙酸(ethylenediaminetetracetic acid, EDTA)、二乙三氨五乙酸(diethylenetriaminepentacetic acid, DTPA)、氨三乙酸(nitrolotriacetate, NTA)对上述金属离子溶出作用的影响, 为最

终揭示颗粒物上不同形态金属离子的环境毒理学效应提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

燃煤飞灰采于天津市(1997-12), 包括3种民用取暖锅炉旋风除尘下来的飞灰(简写No. 1~No. 3), 燃木材飞灰采于大兴安岭森林中的

* 北京大学环境与污染控制国家重点联合实验室开放基金资助课题
王玉秋, 男, 33岁, 理学博士
收稿日期: 1998-11-18

民用燃木取暖炉产生的飞灰(筒写 No. 4) , 并均过筛(200 目) 得到小于 74 μm 的飞灰颗粒物, 低温保存备用 .

1. 2 浸取液的制备

选择 EDTA、DTPA 和 NTA 为金属螯合剂, 分别用稀 HCl 或 NaOH 溶液将螯合剂溶液调至 pH7. 4. 称取 100mg 飞灰试样于 20ml 2. 0mmol/L 的提取液中, 37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温震荡 6h, 经 0. 45 μm 滤膜过滤, 取滤液用于 ICP-AES 方法测定各金属离子浓度 .

1. 3 连续溶出形态金属离子溶液的制备

采用基于 Tessier 等人提出的固体颗粒物上各种金属的存在形态表征方法^[5], 如图 1 所示, 分别离心得上清液 .

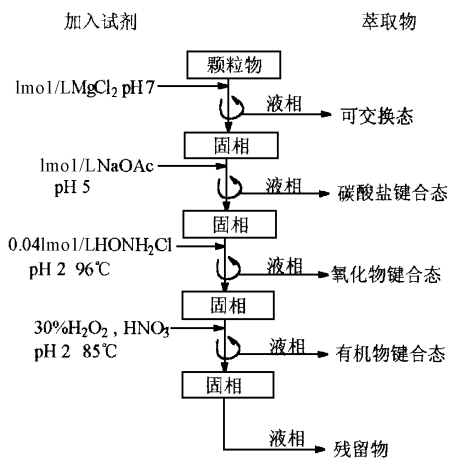


图 1 颗粒物金属形态的连续萃取溶出

1. 4 金属离子浓度的测定

用美国热电子公司生产的 ICP-61 发射光谱仪并经 IBM PC 机进行数据的采集处理, 测定条件为: 功率 1. 1kW, Ar 冷却气流量 15L/min, Ar 载气流量 0. 6L/min, 观测高度 16mm, 狭缝 20 μm .

2 结果与分析

2. 1 浸取剂对飞灰中金属离子溶出浓度影响

由表 1 可见, 浸取剂 EDTA、DTPA 和 NTA 于相同浓度条件下, 对金属离子的浸取程度是不同的; 各种颗粒物对同一螯合剂的溶出行为亦不相同; 颗粒物种类不同, 金属在 3 种浸

表 1 浸取剂 DTPA、EDTA、NTA 对飞灰颗粒物上金属离子溶出浓度的影响($\bar{x} \pm s$) / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

金属	样品	DTPA	EDTA	NTA
Pb	No. 1	3. 25 $\pm$ 0. 39	6. 76 $\pm$ 0. 81	11. 09 $\pm$ 1. 33
	No. 2	39. 30 $\pm$ 4. 72	40. 98 $\pm$ 4. 92	43. 80 $\pm$ 5. 26
	No. 3	17. 89 $\pm$ 2. 15	17. 03 $\pm$ 2. 04	17. 24 $\pm$ 2. 07
	No. 4	64. 94 $\pm$ 7. 79	56. 66 $\pm$ 6. 80	153. 65 $\pm$ 18. 44
As	No. 1	38. 45 $\pm$ 4. 61	28. 38 $\pm$ 3. 41	41. 33 $\pm$ 4. 96
	No. 2	52. 07 $\pm$ 6. 25	47. 01 $\pm$ 5. 64	55. 85 $\pm$ 6. 70
	No. 3	43. 14 $\pm$ 5. 18	35. 51 $\pm$ 4. 26	42. 35 $\pm$ 5. 08
	No. 4	42. 57 $\pm$ 5. 11	33. 43 $\pm$ 4. 01	24. 09 $\pm$ 2. 89
Cu	No. 1	1. 18 $\pm$ 0. 14	2. 95 $\pm$ 0. 35	7. 67 $\pm$ 0. 92
	No. 2	6. 79 $\pm$ 0. 81	11. 21 $\pm$ 1. 35	12. 98 $\pm$ 1. 56
	No. 3	7. 67 $\pm$ 0. 92	10. 62 $\pm$ 1. 27	6. 49 $\pm$ 0. 78
	No. 4	11. 50 $\pm$ 1. 38	10. 33 $\pm$ 1. 24	32. 15 $\pm$ 3. 86
Ni	No. 1	7. 16 $\pm$ 0. 86	6. 30 $\pm$ 0. 76	20. 02 $\pm$ 2. 40
	No. 2	7. 66 $\pm$ 0. 92	13. 22 $\pm$ 1. 59	16. 13 $\pm$ 1. 94
	No. 3	4. 94 $\pm$ 0. 59	9. 52 $\pm$ 1. 14	12. 73 $\pm$ 1. 53
	No. 4	2. 96 $\pm$ 0. 36	6. 92 $\pm$ 0. 83	16. 19 $\pm$ 1. 94
Cd	No. 1	0. 12 $\pm$ 0. 01	未检出	0. 29 $\pm$ 0. 03
	No. 2	0. 36 $\pm$ 0. 04	0. 09 $\pm$ 0. 01	0. 53 $\pm$ 0. 06
	No. 3	0. 17 $\pm$ 0. 02	0. 20 $\pm$ 0. 02	0. 38 $\pm$ 0. 05
	No. 4	3. 76 $\pm$ 0. 45	3. 85 $\pm$ 0. 46	9. 16 $\pm$ 1. 1
Co	No. 1	1. 34 $\pm$ 0. 16	1. 76 $\pm$ 0. 21	1. 02 $\pm$ 0. 12
	No. 2	1. 72 $\pm$ 0. 21	2. 38 $\pm$ 0. 29	2. 56 $\pm$ 0. 31
	No. 3	1. 41 $\pm$ 0. 17	1. 89 $\pm$ 0. 23	1. 74 $\pm$ 0. 21
	No. 4	0. 92 $\pm$ 0. 11	0. 52 $\pm$ 0. 06	3. 46 $\pm$ 0. 42
Zn	No. 1	20. 99 $\pm$ 2. 52	19. 07 $\pm$ 2. 29	39. 41 $\pm$ 4. 73
	No. 2	56. 19 $\pm$ 6. 74	63. 65 $\pm$ 7. 64	66. 12 $\pm$ 7. 93
	No. 3	35. 68 $\pm$ 4. 28	34. 29 $\pm$ 4. 11	36. 21 $\pm$ 4. 35
	No. 4	417. 12 $\pm$ 50. 05	364. 42 $\pm$ 43. 73	1043. 27 $\pm$ 125. 19
Mn	No. 1	0. 35 $\pm$ 0. 04	0. 69 $\pm$ 0. 08	0. 85 $\pm$ 0. 1
	No. 2	0. 29 $\pm$ 0. 03	0. 57 $\pm$ 0. 07	0. 77 $\pm$ 0. 09
	No. 3	0. 34 $\pm$ 0. 04	0. 48 $\pm$ 0. 06	0. 65 $\pm$ 0. 08
	No. 4	3. 62 $\pm$ 0. 43	5. 12 $\pm$ 0. 61	29. 46 $\pm$ 3. 54
Sr	No. 1	24. 54 $\pm$ 2. 94	22. 01 $\pm$ 2. 64	43. 79 $\pm$ 5. 25
	No. 2	70. 39 $\pm$ 8. 45	97. 12 $\pm$ 11. 65	130. 87 $\pm$ 15. 7
	No. 3	38. 40 $\pm$ 4. 61	57. 97 $\pm$ 6. 96	78. 55 $\pm$ 9. 43
	No. 4	367. 88 $\pm$ 44. 15	336. 35 $\pm$ 40. 36	851. 54 $\pm$ 102. 18
Cr	No. 1	未检出	0. 20 $\pm$ 0. 02	4. 80 $\pm$ 0. 58
	No. 2	0. 88 $\pm$ 0. 11	2. 48 $\pm$ 0. 30	3. 33 $\pm$ 0. 4
	No. 3	0. 31 $\pm$ 0. 04	1. 73 $\pm$ 0. 21	1. 99 $\pm$ 0. 24
	No. 4	0. 41 $\pm$ 0. 05	1. 01 $\pm$ 0. 12	5. 63 $\pm$ 0. 68

取剂中被溶出的浓度顺序亦不同。由此说明,与生物毒性相关的各种金属离子溶出浓度与螯合剂的金属络合常数之间于本实验条件下(pH 7.4, 37)不存在相关关系,揭示金属由固体表面进入溶液是一个复杂的物理和化学过程,受多种因素的制约。

2.2 飞灰颗粒物上金属元素的活性形态分布

对颗粒物上金属形态的认识有助于揭示它们与生物可利用性间的关系^[6]。Tessier 等人提出的用于描述固体颗粒物上各种金属存在形态方法已成为经典,他们将不同提取剂下金属离子溶出形态分为离子可交换态、碳酸盐键合态、铁锰氧化物键合态、有机物键合态以及残留物。图2~图11显示了10种金属在燃煤及燃煤飞灰颗粒物中活性形态百分比分布图,由图可见,各种颗粒物飞灰中重金属的形态分布是不同的,需要指出的是,由于残留物中存在的各种金属本身产生的毒理学效应不大,故形态分布图中只比较了可交换态、碳酸盐态、氧化物态及有机态4种较活泼形态的百分分布情况。

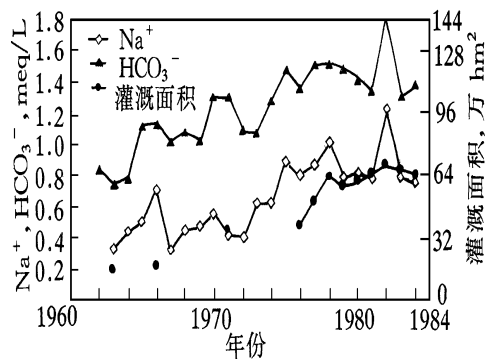


图2 Ni的活性形态分布

飞灰颗粒物上金属的赋存形态与其在煤及木材中的原始存在形式有一定关系^[7],虽然一般认为,Ni、Cu、Cr、Zn、As、Cd、Pb、Mn、Co等金属在燃煤飞灰中以硫化物等无机矿物质形式存在^[8,9],但由于煤的产地不同及形成条件不同,有时会有很大的差异^[10,11],即有些金属可以从无机态为主转变到以有机态为主。有报道

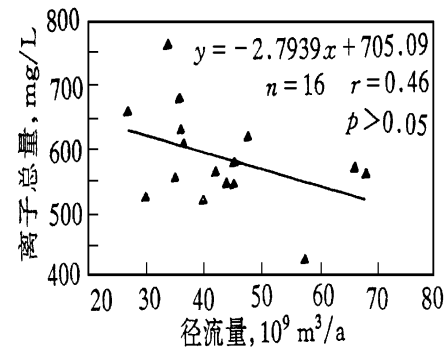


图3 Sr的活性形态分布

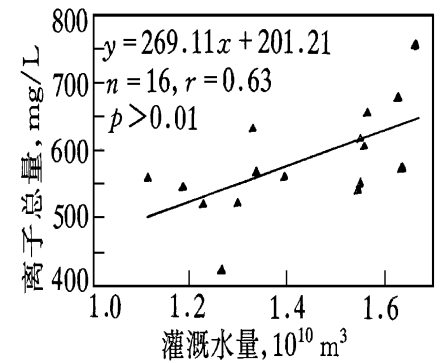


图4 Mn的活性形态分布

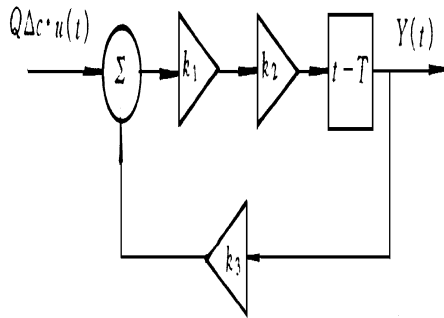


图5 Cd的活性形态分布

指出,木材中的金属主要以有机态及离子键合态形式存在^[12],从而导致了燃烧产生的飞灰中金属行为与燃煤飞灰不同。另外,颗粒物上金属的种类、含量及形态分布还与飞灰的形成条

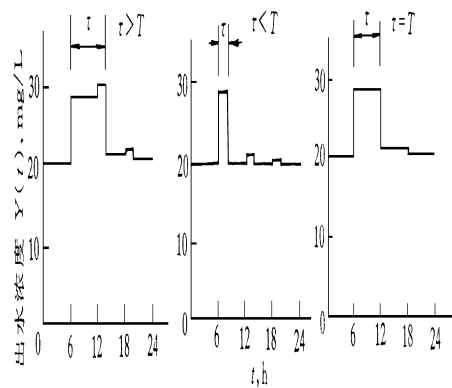


图 6 As 的活性形态分布

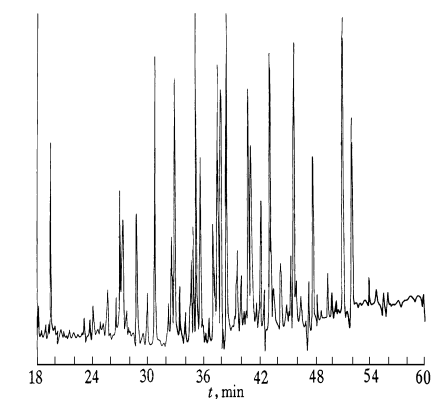


图 7 Pb 的活性形态分布

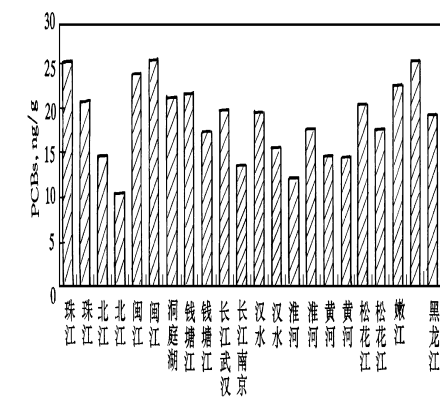


图 8 Co 的活性形态分布

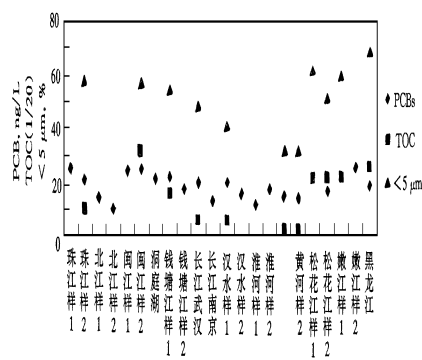


图 9 Cu 的活性形态分布

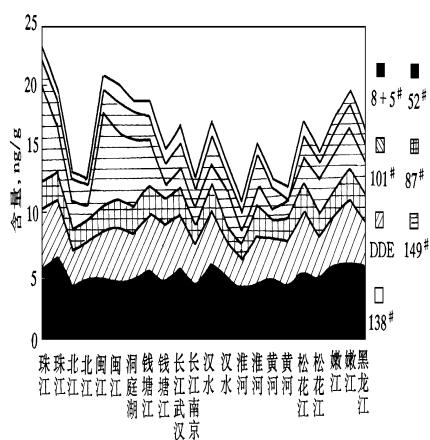


图 10 Zn 的活性形态分布

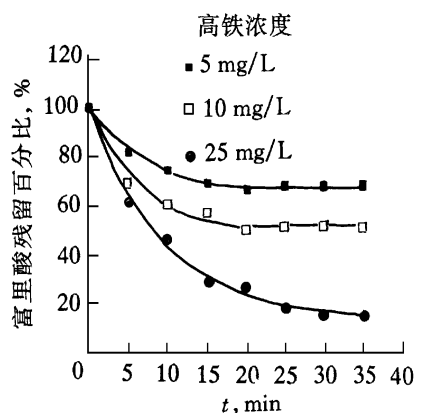


图 11 Cr 的活性形态分布

件,如燃烧温度、 O_2 、 CO_2 、S 及 Cl 等物质的含量有关^[7, 12],成为同一种煤来源,但个体差异有时仍然很大的直接原因。

如表 1 所示, 在外界高效金属螯合剂 EDTA、DTPA 和 NTA 作用下, 燃木飞灰颗粒物所载带的 Mn、Sr、Zn 和 Cd 的浸取浓度远高于燃煤飞灰, 此外, 燃木飞灰中的 Cu 和 Pb 仅在 NTA 中浸取浓度明显高于燃煤飞灰中的相应元素; 而元素 Ni 和 Cr 则不论是被燃木飞灰还是被燃煤飞灰载带, 它们在 NTA 中的浸取浓度均高于在 DTPA 和 EDTA 中的, 反映出颗粒物上各种金属进入环境中的行为不仅受本身形成状态的影响, 同时也受外界条件如浸取剂种类等的制约。

由图 2~图 11 可见, 金属在飞灰中形态分布总的趋势是, Co、Cu、Mn 3 种元素在燃煤及燃木飞灰颗粒物中表现出相近的形态分布特征, 即 Mn 以氧化物键合态为主, Co 以氧化物键合态及有机物结合态为主(但 No. 1 中有机态 Co 未检出), Cu 以有机物结合态为优势存在形态。其它元素在 2 类飞灰中表现出各自的分布特征, 总体上讲, 3 种燃煤飞灰的金属赋存形态是相似的, 但有时也存在着一些个体差异, 如 No. 3 中的 Cr 和 No2 的 Cd 分布特征等。总之, 由于木材及煤中各种金属的赋存形态不同, 表现出较明显的类间差异; 同类颗粒物中金属形态分布由于受多种条件的制约而不同, 形成条件的改变甚至可以改变形态分布的比例。

3 结语

各种金属离子在浸取相中的浓度与螯合剂络合常数之间不具有明显的联系。各种金属溶出行为受飞灰种类、浸取剂种类及金属本身特性等多种因素的影响。由颗粒物上金属形态的 Tessier 方法分析可知, 不同颗粒物上有毒金属的存在形态是不同的, 不同种类飞灰间形态分布区别明显, 同一类飞灰中也有一定的差异。

颗粒物上的各种金属及其不同形态与人体损伤关系有待于进一步研究。

参 考 文 献

- 1 Reichhardt T. Weighing the health risks of airborne particulates. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29** (8): 360A ~ 364A
- 2 Utell M J. Particulate air pollution and health, new evidence on an old problem. *Am. Rev. Respir. Dis.*, 1993, **147**(9): 1334 ~ 1335
- 3 Ghio A J, Kennedy T P, Schapira R M et al. Hypothesis: is lung disease after silicate inhalation caused by oxidant generation? *Lancet*, 1990, **336**(6): 967 ~ 969
- 4 Fergusson J E, Kim N D. Trace elements in street and house dusts: sources and speciation. *Sci. Total. Environ.*, 1991, **100**(1): 125 ~ 150
- 5 Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 1979, **51**(3): 844 ~ 851
- 6 Allen H E, Hansen D J. The importance of trace metal speciation to water quality criteria. *Water Environ. Res.*, 1996, **68**(1): 42 ~ 54
- 7 Nriagu J O, Davidson C I. *Toxic in the Atmosphere*. Canada: John Wiley & Sons Inc., 1986
- 8 陆晓华, Ali A, 刘汉珍等. 燃煤电厂排放颗粒物中重金属形态的研究. *环境化学*, 1996, **15**(4): 337 ~ 342
- 9 陆晓华, Ali A, 刘汉珍等. 煤中痕量元素分布的多变量分析及实验研究. *环境化学*, 1995, **14**(6): 494 ~ 499
- 10 Martinez-Tarazona M R, Spears D A, Tascon M D. Organic affinity of trace elements in Asturian bituminous coals. *Fuel*, 1992, **71**(8): 909 ~ 917
- 11 Pires M, Teixeira E C. Geochemical distribution of trace elements in Leao coal, Brazil. *Fuel*, 1992, **71**(10): 1093 ~ 1096
- 12 Liung A, Nordin A. Theoretical feasibility for ecological biomass ash recirculation: chemical equilibrium behavior of nutrient elements and heavy metals during combustion. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**(12): 2499 ~ 2503