

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第5期

Vol.36 No.5

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

深圳大气颗粒物中卤代多环芳烃污染研究 孙建林,常文静,陈正侠,曾辉(1513)

北京市典型餐饮企业 VOCs 排放特征研究 崔彤,程婧晨,何万清,任培芳,聂磊,徐东耀,潘涛(1523)

2006~2010年珠三角地区 SO₂ 特征分析 李菲,谭浩波,邓雪娇,邓涛,徐婉筠,冉靓,赵春生(1530)

环境空气 PM_{2.5} 连续监测系统手工采样比对测试 王强,钟琪,迟颖,张杨,杨凯(1538)

燃煤电厂可凝结颗粒物的测试与排放 裴冰(1544)

南海水域不同深度非光合微生物的固碳潜能及其对不同电子供体的响应 方峰,王磊,席雪飞,胡佳俊,付小花,陆兵,徐殿胜(1550)

基于 GOCI 影像和水体光学分类的内陆湖泊叶绿素 a 浓度遥感估算 冯驰,金琦,王艳楠,赵丽娜,吕恒,李云梅(1557)

贵州清水江流域丰水期水化学特征及离子来源分析 吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,罗进,蒋浩(1565)

东莞石马河流域水化学特征时空差异及来源辨析 高磊,陈建耀,王江,柯志庭,朱爱萍,许凯(1573)

河南鸡冠洞洞穴水对极端气候的响应及其控制因素研究 刘肖,杨琰,彭涛,赵景耀,任小凤,张银环,聂旭东,李建仓,凌新有,张志钦(1582)

石漠化治理对岩溶地下水水化学和溶解无机碳稳定同位素的影响 肖时珍,熊康宁,蓝家程,张晖,杨龙(1590)

旱季不同土地利用类型下岩溶碳汇效应差异 赵瑞一,梁作兵,王尊波,于正良,江泽利(1598)

有机氯农药在岩溶区上覆土壤中的垂直迁移特征及对地下水的影响 孙玉川,王永启,梁作兵,袁道先(1605)

山东南四湖沉积物中汞的污染现状及迁移研究 曹霏霏,杨丽原,庞绪贵,王炳华,王云倩(1615)

摇蚊幼虫扰动下沉沉积物微环境和微界面对物理扰动强度的响应 史晓丹,李勇,李大鹏,王忍,邓猛,黄勇(1622)

南方红壤区氮湿沉降特征及其对流域氮输出的影响 郝卓,高扬,张进忠,徐亚娟,于贵瑞(1630)

不同紫色母岩对景观水体氮磷及有机物去除的影响 黄雪娇,刘晓晨,李振轮,石纹豪,杨珊(1639)

荔枝落叶对铜绿微囊藻生长和光合作用的影响 汪小雄,姜成春,李锦卫,汪晓军(1648)

黄连根茎浸提物对绿藻的毒理作用 陈亚楠,袁玲(1655)

饮用水中消毒副产物 1,1-二氯丙酮的形成机制 丁春生,孟壮,徐洋洋,缪佳(1662)

水中利谷隆氯化降解动力学和消毒副产物生成特性 凌晓,胡晨燕,程明,谷建(1668)

化学消毒的中和剂对水中内毒素活性检测的影响 张灿,刘文君,史文,安代志,白森,徐稳(1674)

牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性 马锋锋,赵保卫,刁静茹,钟金魁,李安邦(1678)

丁二酸改性茶油树木屑吸附附的研究 张晓峰,陈迪云,彭燕,刘永胜,熊雪莹(1686)

SPG 膜表面润湿性对膜污染和化学耐受性的影响 张静,肖太民,张晶,曹丽亚,杜亚威,刘春,张磊(1694)

TiO₂ 诱导下左旋氧氟沙星的可见光降解及其机制 郭宏生,刘亚楠,乔琪,魏红,董呈幸,薛洁,李克斌(1700)

新型高分子絮凝剂对废水中 Cr(VI) 的捕集性能 王刚,杜凤龄,常青,徐敏(1707)

基于 OUR-HPR 测量在线估计活性污泥合成 PHA 量 曾善文,王泽宇,高敬,刘东,张代钧,卢培利(1713)

分离高浓度污泥产酸发酵液的自生动态膜形成机制 黄帅,刘宏波,殷波,马惠君,符波,刘和,白洁(1720)

通风强度对市政污泥生物干化中试效果的影响 张喻,韩融,陆文静,王洪涛,明中远,王强,夏伟(1727)

生物可降解螯合剂谷氨酸 N,N-二乙酸四钠对污泥中重金属萃取效率的研究 吴青,崔延瑞,汤晓晓,杨慧娟,孙剑辉(1733)

百乐克(BIOLAK)活性污泥宏基因组的生物多样性及功能分析 田美,刘汉湖,申欣,赵方庆,陈帅,姚永佳(1739)

异养硝化-好氧反硝化菌 YL 的脱氮特性 梁贤,任勇翔,杨垒,赵思琪,夏志红(1749)

菌株 *Arthrobacter* sp. CN2 降解对硝基苯酚的特性与动力学 任磊,史延华,贾阳,姚雪松,Ruth Nahurira,弥春霞,闫艳春(1757)

短短芽胞杆菌及其芽胞对苾的降解 刘芷辰,叶锦韶,彭辉,刘则华,邓庭进,尹华,廖丽萍(1763)

垃圾填埋场抗生素抗性基因初探 李蕾,徐晶,赵由才,宋立岩(1769)

不同构型人工湿地基质中土著菌的耐药性及整合子丰度调查 麦晓蓓,陶然,杨扬,张敏,林剑华,满滢(1776)

硝酸盐和甲烷对覆土中苯系物厌氧氧化的影响 柳蓉,龙焰,王立立,何婷,叶锦韶(1785)

山西高原落叶松人工林土壤呼吸的空间异质性 严俊霞,李洪建,李君剑,武江星(1793)

施氮对黄土旱塬区春玉米土壤呼吸和温度敏感性的影响 姜继韶,郭胜利,王蕊,刘庆芳,王志齐,张彦军,李娜娜,李如剑,吴得峰,孙棋棋(1802)

宣威街道尘中重金属的分布特征及其健康风险评估 张文超,吕森林,刘丁或,刘品威,米持真一,王效举,王青耀(1810)

宝鸡市街道尘埃磁学特征空间分布及环境意义 张俊辉,王瑾,张健,房妮,夏敦胜(1818)

长期施肥下浙江稻田不同颗粒组分有机碳的稳定特征 毛霞丽,陆扣萍,孙涛,张小凯,何丽芝,王海龙(1827)

矿区植被恢复方式对土壤微生物和酶活性的影响 李君剑,刘峰,周小梅(1836)

三江平原典型湿地类型土壤微生物特征与土壤养分的研究 肖焯,黄志刚,武海涛,吕宪国(1842)

钠盐类型对表面活性剂清洗煤油污染土壤的强化效应 黄昭露,陈泉源,周娟,谢墨函(1849)

石油污染土壤的生物修复技术及微生物生态效应 杨茜,吴蔓莉,聂麦茜,王婷婷,张明辉(1856)

可生物降解螯合剂 GLDA 诱导东南景天修复重金属污染土壤的研究 卫泽斌,陈晓红,吴启堂,谭蒙(1864)

绿洲土 Pb-Zn 复合胁迫下重金属形态特征和生物有效性 金诚,赵转军,南忠仁,王胜利,武文飞,王厚成(1870)

硫酸对水稻根系铁锰胶膜形成及吸收的影响 王丹,李鑫,王代长,饶伟,杜光辉,杨军,化党领(1877)

臭氧对几种楠木气体交换参数的影响 李苗苗(1888)

某货车侧翻水污染事件的环境损害评估方法探索 蔡锋,赵士波,陈刚才,鲜思淑,杨清玲,周贤杰,余海(1902)

《环境科学》征订启事(1543) 《环境科学》征稿简则(1756) 信息(1667,1726,1809,1848)

生物可降解螯合剂谷氨酸 *N,N*-二乙酸四钠对污泥中重金属萃取效率的研究

吴青, 崔延瑞, 汤晓晓, 杨慧娟, 孙剑辉*

(河南师范大学环境学院, 黄淮水环境与污染防治教育部重点实验室, 河南省环境污染控制重点实验室, 新乡 453007)

摘要: 谷氨酸 *N,N*-二乙酸四钠 (GLDA) 具有较强金属螯合能力, 是新一代生物可降解绿色螯合剂. 通过分批提取实验对 GLDA 去除工业污泥中 Cd、Ni、Cu、Zn 的萃取过程进行研究, 考察了萃取时间、萃取体系 pH 值、螯合剂用量等因素对重金属萃取效果的影响, 并采用修正的 BCR 连续提取法分析萃取前后污泥中重金属的形态. 结果表明, GLDA 对污泥中 Cd 具有良好的去除效果; 体系在 pH=4, 螯合剂与重金属总量摩尔比为 3:1 的条件下, 多种重金属取得最佳萃取效果; Zn 主要以残渣态存在, 导致该金属萃取率低; 螯合能力不仅与萃取时间、萃取体系 pH 值、螯合剂用量、螯合常数等因素有关, 而且还与金属的形态分布有关.

关键词: 污泥; 生物可降解螯合剂; GLDA; 重金属污染; 污泥资源化

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)05-1733-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.05.031

Extraction of Heavy Metals from Sludge Using Biodegradable Chelating Agent *N,N*-bis(carboxymethyl) Glutamic Acid Tetrasodium

WU Qing, CUI Yan-rui, TANG Xiao-xiao, YANG Hui-juan, SUN Jian-hui*

(Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environmental and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: *N,N*-bis(carboxymethyl) glutamic acid tetrasodium (GLDA), a novel biodegradable and green chelating agent, has excellent metal chelating ability. Batch experiment was conducted to study the extraction process of Cd, Ni, Cu and Zn in industrial sludge using GLDA. The effects of contact time, pH of the system, content of chelating agent were investigated, and the forms of heavy metals in sludge pre- and post-extraction using the modified BCR sequential extraction procedure were studied. The results showed that GLDA was effective for cadmium extraction in sludge. Several heavy metals could be effectively extracted under the condition of pH 4 and molar ratio of chelating agent to total heavy metal 3:1. Residual fraction took the largest fraction in Zn, which caused the low extraction efficiency of this metal. Chelating properties were related not only to contact time, pH, chelating agent's concentration, and stability constant but also to species distribution of metals.

Key words: sludge; biodegradable chelating agent; GLDA; heavy metal pollution; sludge resources

目前我国污泥产生量与日俱增, 处理能力严重不足、处理手段落后, 大量的湿污泥随意外运、简单填埋或堆放, 污泥污染的矛盾日渐突出. 污泥中含有丰富的氮、磷等营养元素, 污泥资源化利用是解决污泥污染问题的根本出路, 但是污泥中的重金属具有难迁移、易富集、不可生物降解、危害大等特点^[1]. 若处理不当会对生态环境带来严重危害, 严重威胁着人类的生存、健康和发展. 2011年4月我国出台了首个“十二五”专项规划——《重金属污染综合防治“十二五”规划》, 重点防控 Cd、Pb、Hg、As 和 Cr 等 5 种重金属的污染. 因此, 有效去除污泥中重金属成为污泥资源化利用前亟待解决的问题.

去除重金属的技术有化学法^[2]、生物淋滤法^[3]、电化学修复法^[4]、超临界流体萃取技术^[5]等. 化学萃取是较为适宜的永久去除污泥中重金属

的技术之一, 由于螯合萃取剂与重金属离子之间具有良好的配位作用而受到广泛关注, 但萃取过程中部分萃取剂将滞留在污泥中, 因此必须考虑萃取剂的生物降解性^[6]. 螯合剂 EDTA 常用于重金属污染介质的淋洗、浸提修复和迁移性预测研究, 但其生物降解速度很慢, 而且对多种重金属均有活化作用, 会显著增加重金属及碱性元素 Ca 和 Mg 的渗滤风险, 会导致二次污染问题^[6, 7]. 近年来, 受到广泛关注的生物可降解螯合剂 EDDS 能够与过渡金属、放射性核素等形成稳定的螯合物^[8], 具有极强的螯合

收稿日期: 2014-11-05; 修订日期: 2014-12-17

基金项目: 河南省科技创新人才计划项目(134200510014); 河南省重点科技攻关项目(142102310275); 河南师范大学研究生科研创新项目(YL201426)

作者简介: 吴青(1975~), 女, 博士研究生, 主要研究污泥中重金属去除, E-mail: wuqingkuai@163.com

* 通讯联系人, E-mail: sunjh@htu.cn; sunjhj@163.com

能力,但是 EDDS 人工合成的成本高,并且有研究表明,EDDS 对污泥中 Cu、Zn、Cd 和 Pb 具有不同的活化作用,尤其是活化 Cd、Pb 的能力远低于 EDTA^[6, 7, 9, 10]. 新一代螯合剂谷氨酸 *N,N*-二乙酸四钠 (Tetrasodium of *N,N*-bis (carboxymethyl) glutamic acid, GLDA) 由可再生原料制成,易生物降解,并且在释放温室气体方面也比其他传统螯合剂 (如 EDTA、NTA 等) 低. GLDA 在螯合能力上与 EDTA 的效率相当^[11~13]. 在实际应用方面,已在诸如自动洗碗机清洁剂、杀菌剂增效、蔗糖炼制厂除垢中取得一些进展与成果^[14]. GLDA 用于修复土壤中重金属已有报道^[15~17],本研究利用螯合剂 GLDA 对某电池厂污泥中重金属的萃取过程进行探究,以期对污泥中重金属的绿色治理技术提供新的思路和科学依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试污泥取自某电池厂,含水率为 98.2%,pH 值为 11.5,总有机碳 (TOC) 含量为 5.24%,污泥样品经过预处理 (自然风干、研磨和过筛) 后保存备用.

实验所用螯合剂 GLDA- Na_4 购自 Akzo Nobel 公司,固体含量约为 47%,密度 $1.400 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,分子结构如图 1 所示.

1.2 实验方法

萃取实验在锥形瓶中进行,固液比 1:50,用 HNO_3 或 NaOH 调节体系 pH 值,螯合剂与重金属总量摩尔比 1:1 ~ 10:1,置于台式恒温振荡器中,室温, $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡,然后以 $3500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 20 min,离心液通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,转入容量瓶,加入几滴硝酸待测.

污泥重金属全量采用 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 石

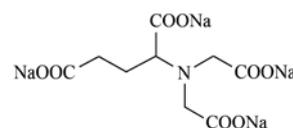


图 1 GLDA- Na_4 分子结构

Fig. 1 Molecular structure of GLDA- Na_4

墨消解仪辅助消解后测定. GLDA 萃取前后污泥中重金属形态分布采用修正 BCR 连续提取法进行. 污泥消解液和形态提取液全部过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,转入容量瓶并加入几滴硝酸待测.

1.3 分析测定

消解液、形态提取液和萃取液的重金属浓度均采用 ICP-MS (PerkinElmer, 美国) 测定,总有机碳采用 Vario TOC 分析仪 (Elementar, 德国) 测定,pH 值采用精密 pH 计测定.

萃取率 (%E) 采用下面公式进行计算:

$$\%E = \frac{V \times c_L}{W \times c_S} \times 100 \quad (1)$$

式中, V 为萃取液的体积 (mL), c_L 为萃取液中重金属的浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), W 为污泥试样的质量 (g), c_S 为污泥样品中重金属的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

所有实验样品均重复 3 次,数据取 3 次的平均值.

2 结果与讨论

2.1 污泥样品重金属含量

污泥中重金属的全量消解结果表明 (见表 1), 污泥中 Cd 和 Ni 的含量非常高,大大超过了我国污泥农用时污染物控制标准限值和土壤环境质量标准限值. 如果不加处理,污泥进入到环境中势必带来极其严重的影响.

表 1 污泥样品重金属含量和排放标准/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 1 Heavy metal content of sludge sample and discharge standards/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

重金属种类	Cd	Ni	Zn	Cu
含量	172 300	22 225	1 700	237
土壤环境质量标准 ¹⁾	1	200	500	400
酸性土壤 (pH < 6.5) 污泥农用标准 ²⁾	5	100	2 000	800
碱性土壤 (pH ≥ 6.5) 污泥农用标准 ²⁾	20	200	3 000	1 500
A 级污泥 ³⁾	3	100	1 500	500
B 级污泥 ³⁾	15	200	3 000	1 500

1) 为中华人民共和国国家标准 GB 15618-1995: 土壤环境质量标准; 2) 为中华人民共和国国家标准 GB 18918-2002: 城镇污水处理厂污染物排放标准; 3) 为中华人民共和国城镇建设行业标准 CJ/T 309-2009: 城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质

2.2 萃取时间的影响

为考察萃取时间对污泥中重金属萃取效果的影

响,在螯合剂与重金属摩尔比为 1:1 的条件下,振荡时间设计了 2、4、6、8、10、12、24、36、48 h,结果

如图 2 所示. 不同重金属受萃取时间影响不同, Cd 和 Cu 的萃取率随萃取时间延长而增大, 24 h 后增长不明显, 可以认为 24 h 时螯合反应趋于平衡; Ni 的萃取率随着时间的增加缓慢增加; 而 Zn 的萃取率在短时间内达到最大值, 而后随时间的延长而降低, 8 h 后基本稳定. 可见, 金属的提取有其各自的动力学特征. 根据重金属提取动力学实验的结果, 结合 Tandy 等^[18]的研究报道(利用螯合剂提取污染土壤中重金属达到最大萃取率的最佳提取时间为 24 h), 考虑污泥中重金属含量的实际情况, 选定 24 h 作为最佳萃取时间.

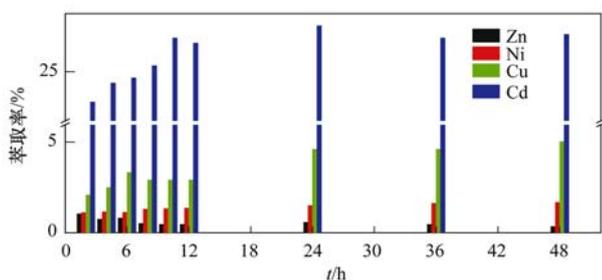


图 2 时间对重金属萃取的影响

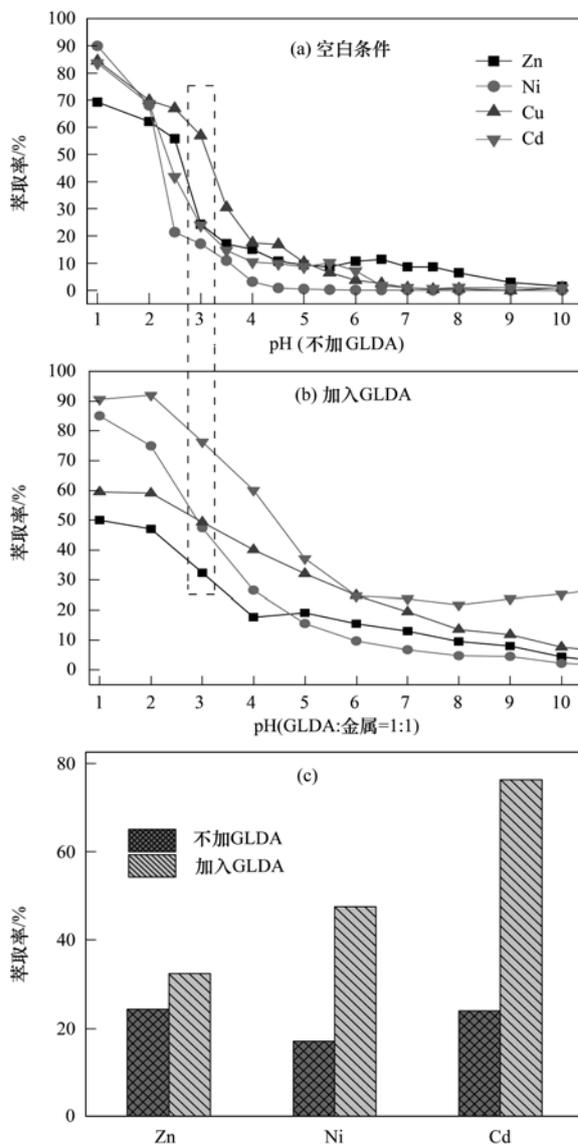
Fig. 2 Effect of contact time on the extraction of heavy metals

2.3 pH 对萃取的影响

在不同 pH 值条件下 GLDA 萃取重金属的效果如图 3 所示. 从图 3(a) 可以看出, 不加 GLDA 体系对重金属的萃取能力随 pH 降低而迅速升高, 这符合无机酸对重金属溶出效率的影响, 溶液 pH 值越低, 酸化作用越大, 重金属的去除效率就越高. 低 pH 值有利于重金属的淋洗, 而 pH 值高, 重金属容易沉淀^[10]. 当 $\text{pH} < 2.5$ 时, 萃取体系对重金属 Ni、Zn、Cu、Cd 的萃取率大于 50%; 当 $\text{pH} > 4.5$, Ni、Zn、Cu、Cd 的萃取率大多低于 10%, 随着体系 pH 值的增大, 体系对污泥中重金属的萃取已经起不到明显效果. 在酸性范围内, pH 值低时, 重金属去除效果主要取决于质子作用, 当 pH 值上升时, 溶液中质子数减少, 酸化作用明显减弱, 而且碱度较高时, 重金属离子的沉淀反应也会影响到萃取效率.

加入螯合剂 GLDA 后, 重金属的萃取效果明显增强[图 3(b)]. 在 $\text{pH} = 3$ 时, 空白条件下 Zn、Ni 和 Cd 的萃取率分别为 24.3%、17.1% 和 23.9%, 加入螯合剂 GLDA 后萃取率分别达到 32.4%、47.5% 和 76.3%, 说明 GLDA 对污泥中的重金属有较好的萃取效果. 与不加螯合剂相比, 总体的萃取效果仍然是随着 pH 的增加而降低, 但是当 pH 值介于 3~10 时, 加入 GLDA 比空白体系的萃取效率有

显著增加. 这说明 GLDA 的萃取能力依然受到 pH 的限制, 随着 pH 的增大, GLDA 对重金属的萃取效率大幅度降低. 从螯合剂 GLDA 与金属的螯合常数 $\lg K_{\text{CuL}} (13.1) > \lg K_{\text{NiL}} (10.9) > \lg K_{\text{ZnL}} (10.0) > \lg K_{\text{CdL}} (9.1)$ ^[19] 可以看出, GLDA 有较强螯合 Cu、Ni、Zn 和 Cd 的能力. 而 GLDA 实际螯合污泥中重金属的顺序 $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$, 与上述螯合常数大小顺序不一致, 这是由于螯合常数是在理想状态下形成配合物能力的反映. 然而, 在多介质污泥中, 体系 pH 值、污泥中重金属的含量以及形态等因素都会导致实际萃取与理论效率不符^[13].



(c) 为 (a) 和 (b) 中的虚框位置说明

图 3 pH 值对污泥中重金属萃取效果的影响

Fig. 3 Effect of pH on the extraction of heavy metals

2.4 GLDA 用量对萃取的影响

萃取剂用量在不同 pH 值萃取体系中对污泥中

重金属的萃取效果影响不同^[20, 21]. GLDA 用量和不同 pH 对其萃取的影响结果如图 4 所示. 由图 4(a) 可以看出, 在不调节 pH 值 (pH 12 ~ 13) 的条件下, 污泥中重金属的萃取效率随着 GLDA 用量的增加而增加. 其中 Cu、Zn、Ni 的萃取率较低, 但是对 Cd 的萃取效果较好, 当 GLDA 与重金属摩尔比为 9:1 时萃取率达到最大值 69.1%.

络合反应主要形成稳定的 1:1 金属配体配合物^[22], 因此, GLDA 与金属的反应式可以表示为:



即当螯合剂 GLDA 与金属摩尔比达到 1:1 时, GLDA 与金属形成稳定的螯合物. 这与实际结果摩尔比为 9:1 时达到最佳萃取效果似乎出现了矛盾, 分析认为这一结果的产生与重金属的存在形态以及共存物有关. 污泥中包含多种重金属, 如 Ca、Fe 和 Mg 等, 这些非目标重金属在螯合剂螯合重金属的反应中与目标重金属进行竞争, 使得螯合剂用量大大增加. Nowack 等^[23] 利用螯合剂对土壤中重金属进行植物提取的研究也表明, 螯合目标金属的同时大量过量的螯合剂被溶解 Ca、Fe 等共存金属消耗.

调节体系 pH 值为 11、7 和 4 时, GLDA 用量对污泥中重金属的萃取效果见图 4(b) ~ 4(d), 对比图 4(a) 可知, 调节体系 pH 值后各重金属的萃取率都有明显的增加, 并且体系 pH 值越低萃取率提高越明显. 整个实验中, GLDA 对 Cd 都有较好的萃取效果. 当体系 pH = 11 时, Cd 的萃取率随 GLDA 用量的增加而增加, 在摩尔比达到 8:1 时达到最大萃取率 73%, 而 Cu、Zn 和 Ni 萃取率有较小增加. 体系 pH = 7 时, Cd 和 Cu 的萃取率随 GLDA 用量的增加而增加, 当 GLDA 与重金属摩尔比为 7:1 时, Cd 和 Cu 的最大萃取率分别为 83% 和 65%. 体系 pH = 4 时, Cd、Ni 和 Cu 的萃取率在 GLDA 与重金属摩尔比为 1:1 到 3:1 之间大幅增加, Zn 亦有小幅增加. 当 GLDA 与重金属摩尔比为 3:1 时, Cd、Ni、Cu 和 Zn 的最大萃取率分别为 89%、82%、84% 和 32%. 结果显示, 增加 GLDA 用量、降低体系 pH 值有利于重金属的萃取. 这是由于螯合剂用量的增加促进了金属离子与配合体形成螯合物, 并且酸度和时间的增加为打破金属键提供能量^[24].

结合污泥样品中重金属元素 Cd 和 Ni 的含量大大超过污泥农用标准这一事实, pH = 4 时对 Cd 和 Ni 萃取效果最好. 因此推断体系的最佳萃取条件为 pH = 4 且 GLDA 与重金属总量的摩尔比为 3:1.

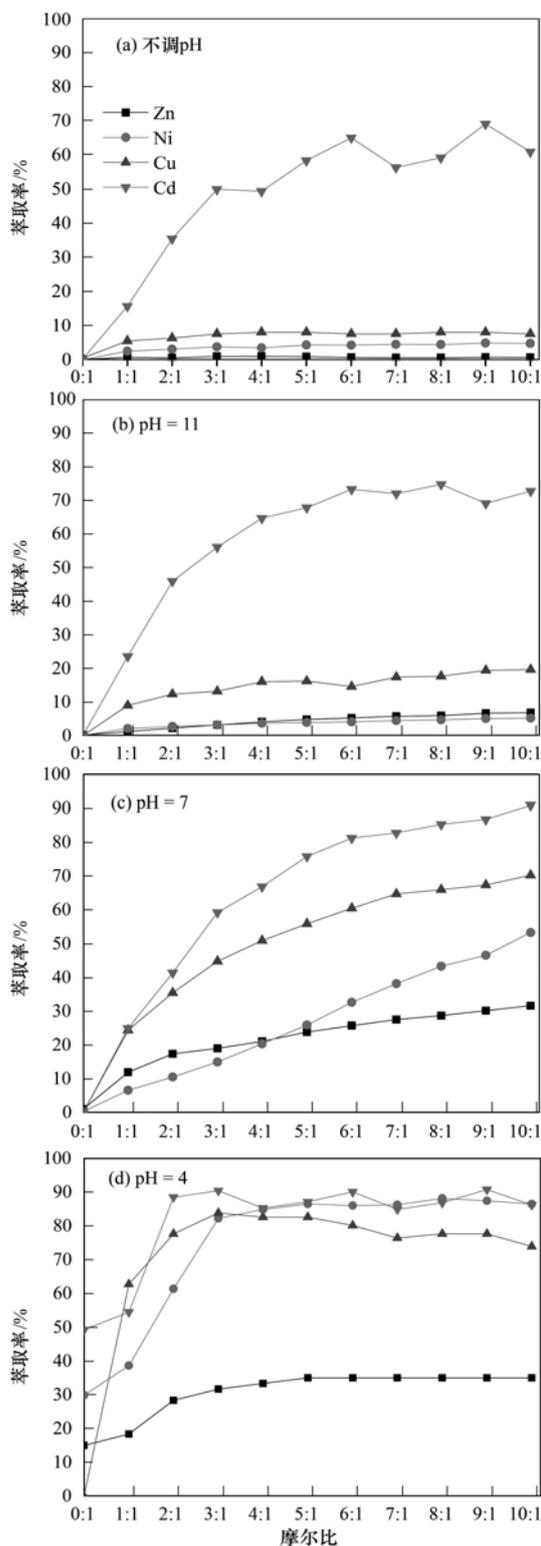


图 4 GLDA 用量对污泥中重金属萃取效果的影响

Fig. 4 Effect of GLDA concentration on the extraction of heavy metals from the sludge

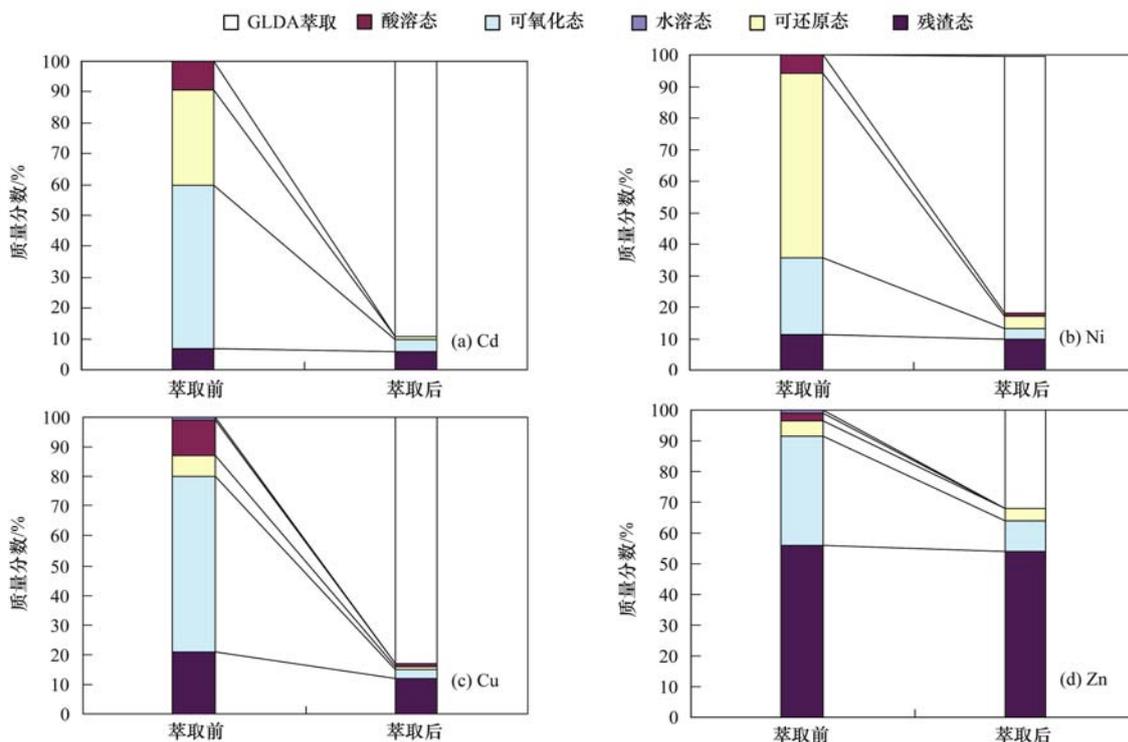
2.5 萃取前后形态分析

采用修正的 BCR 连续提取法分析 GLDA 萃取污泥前后重金属的形态分布; 萃取实验在 pH = 4,

螯合剂与重金属含量摩尔比为 3:1 的最佳萃取条件下进行. 形态分析结果(图 5)显示, 重金属 Cu、Zn 主要以可氧化态和残渣态形式存在, 尤其 Zn 的残渣态高达 55% 左右; Ni 在污泥中除了水溶态含量极少外, 其他几种形态分布比较均匀; Cd 主要以可氧化态和可还原态的形式存在.

GLDA 萃取重金属后的结果显示, 残留污泥中重金属的形态分布发生了变化, 主要以残渣态形式存在, 其它各形态的含量明显降低. 因此, GLDA 萃

取的主要是水溶态、酸溶态、可还原态以及可氧化态 4 种形态的金属. 进一步分析表明, 对 Cd 和 Ni 来说, 萃取前这 4 种形态的总量分别为 93% 和 89%, 而萃取后 Cd 和 Ni 的萃取率分别达到 89% 和 82%, 可见萃取率和形态分布的变化有很好的相关性. 研究表明, 水溶态、酸溶态以及还原态相对不稳定, 容易被萃取^[25], 氧化态可被部分萃取, 残渣态以稳定形式存在. Zn 的萃取率在整个实验中都比较低, 与 Zn 主要以残渣态存在密不可分.



萃取条件: pH = 4, GLDA: M = 3:1

图 5 GLDA 萃取前后重金属形态的变化

Fig. 5 Species distribution of heavy metals before and after extraction with GLDA

3 结论

(1) 螯合剂 GLDA 对污泥中重金属有良好的去除效果, 且对超标重金属 Cd 和 Ni 的去除效果较好, 对 Zn 的去除率较低与其存在形态有关. 可还原态、酸溶态、水溶态和可氧化态容易或可以被部分提取, 残渣态很难被络合出来.

(2) 室温, pH = 4 且 GLDA 与污泥中重金属总量的摩尔比为 3:1 的条件下, 对污泥中的 Cu、Ni 和 Cd 达到最佳去除效果, 去除率分别达到 84%、82% 和 89%.

(3) 重金属的去除与萃取时间, 萃取体系 pH 值, 螯合剂用量, 以及污泥中重金属的形态等因素密

切相关.

(4) 可以预见, 在污泥中重金属去除方面, 生物可降解螯合剂 GLDA 具有替代不可降解螯合剂的应用前景.

参考文献:

- [1] 张丽华, 朱志良, 张华, 等. 聚环氧琥珀酸对污泥中锌的萃取[J]. 应用化学, 2008, 25(7): 773-776.
- [2] Lo K S L, Chen Y H. Extracting heavy metals from municipal and industrial sludges [J]. Science of the Total Environment, 1990, 90: 99-116.
- [3] Chen Y X, Hua Y M, Zhang S H, et al. Transformation of heavy metal forms during sewage sludge bioleaching [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 123(1-3): 196-202.
- [4] 杨显万, 张英杰, 邓纶浩, 等. 矿浆电解过程的浸出机理[J]. 中国工程科学, 2000, 2(6): 49-51.

- [5] 文震, 党志, 余德顺, 等. 超临界 CO₂ 流体萃取重金属的研究进展[J]. 化学进展, 2001, **13**(4): 310-314.
- [6] 唐浩, 王敏, 刘钊钊, 等. APCAs 在重金属污染土壤修复中的应用综述[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2013, **31**(2): 44-52.
- [7] 可欣, 李培军, 张昀, 等. 利用乙二胺四乙酸淋洗修复重金属污染的土壤及其动力学[J]. 应用生态学报, 2007, **18**(3): 601-606.
- [8] Meers E, Tack F M G, Verloo M G. Degradability of ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in metal contaminated soils: Implications for its use soil remediation [J]. Chemosphere, 2008, **70**(3): 358-363.
- [9] 罗璐瑕, 胡忻. 生物可降解螯合剂[S,S]-乙二胺二琥珀酸和乳酸乙酯提取土壤中重金属的研究[J]. 环境污染与防治, 2007, **29**(9): 661-663, 667.
- [10] 罗璐瑕, 胡忻. 利用生物可降解螯合剂[S,S]-乙二胺二琥珀酸浸提沉积物中重金属的影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(3): 932-936.
- [11] AkzoNobel. Dissolvine[®] GL technical brochure [R]. Amsterdam: Akzonobel, 2010.
- [12] Begum Z A, Rahman I M M, Tate Y, *et al.* Formation and stability of binary complexes of divalent ecotoxic ions (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) with biodegradable aminopolycarboxylate chelants (DL-2-(2-carboxymethyl) nitrilotriacetic acid, GLDA, and 3-hydroxy-2, 2'-iminodisuccinic acid, HIDS) in aqueous solutions [J]. Journal of Solution Chemistry, 2012, **41**(10): 1713-1728.
- [13] Kołodźńska D. The effect of the novel complexing agent in removal of heavy metal ions from waters and waste waters [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **165**(3): 835-845.
- [14] 陈叶享. 更绿色和持续性螯合剂 GLDA 及其应用之道[J]. 中国洗涤用品工业, 2011, (3): 65-67.
- [15] 卫泽斌, 吴启堂, 龙新宪, 等. 可生物降解螯合剂 GLDA 和磷素活化剂促进东南景天提取土壤重金属的潜力[J]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(7): 1402-1404.
- [16] Begum Z A, Rahman I M M, Tate Y, *et al.* Remediation of toxic metal contaminated soil by washing with biodegradable aminopolycarboxylate chelants [J]. Chemosphere, 2012, **87**(10): 1161-1170.
- [17] Begum Z A, Rahman I M M, Sawai H, *et al.* Effect of extraction variables on the biodegradable chelant-assisted removal of toxic metals from artificially contaminated European reference soils [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2013, **224**: 1381.
- [18] Tandy S, Bossart K, Mueller R, *et al.* Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(3): 937-944.
- [19] Kołodźńska D. Chelating agents of a new generation as an alternative to conventional chelators for heavy metal ions removal from different waste waters [A]. In: Ning R Y (Ed.). Expanding issues in desalination[M]. InTech Publishers, 2011: 339-371.
- [20] 张丽华, 朱志良, 张华, 等. 聚环氧琥珀酸对污泥中铅的萃取研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(1): 158-163.
- [21] Vandevivere P, Hammes F, Verstraete W, *et al.* Metal decontamination of soil, sediment, and sewage sludge by means of transition metal chelant [S, S]-EDDS [J]. Journal of Environmental Engineering, 2001, **127**(9): 802-811.
- [22] Kołodźńska D. Cu (II), Zn (II), Co (II) and Pb (II) removal in the presence of the complexing agent of a new generation [J]. Desalination, 2011, **267**(2-3): 175-183.
- [23] Nowack B, Schulin R, Robinson B H. Critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(17): 5225-5232.
- [24] Naoum C, Fatta D, Haralambous K J, *et al.* Removal of heavy metals from sewage sludge by acid treatment [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2001, **36**(5): 873-881.
- [25] Guven D E, Akinci G. Heavy metals partitioning in the sediments of Izmir Inner Bay [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, **20**(4): 413-418.

CONTENTS

Pollution of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matters of Shenzhen	SUN Jian-lin, CHANG Wen-jing, CHEN Zheng-xia, <i>et al.</i> (1513)
Emission Characteristics of VOCs from Typical Restaurants in Beijing	CUI Tong, CHENG Jing-chen, HE Wan-qing, <i>et al.</i> (1523)
Characteristics Analysis of Sulfur Dioxide in Pearl River Delta from 2006 to 2010	LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> (1530)
Comparison Test Between PM _{2.5} Continuous Monitoring System and Manual Sampling Analysis for PM _{2.5} in Ambient Air	WANG Qiang, ZHONG Qi, CHI Ying, <i>et al.</i> (1538)
Determination and Emission of Condensable Particulate Matter from Coal-fired Power Plants	PEI Bing (1544)
Potential Carbon Fixation Capability of Non-photosynthetic Microbial Community at Different Depth of the South China Sea and Its Response to Different Electron Donors	FANG Feng, WANG Lei, XI Xue-fei, <i>et al.</i> (1550)
Remote Sensing Estimation of Chlorophyll-a Concentration in Inland Lakes Based on GOCI Image and Optical Classification of Water Body	FENG Chi, JIN Qi, WANG Yan-nan, <i>et al.</i> (1557)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Qingshuijiang River Basin at Wet Season in Guizhou Province	LÜ Jie-mei, AN Yan-ling, WU Qi-xin, <i>et al.</i> (1565)
Temporal-spatial Variation and Source Identification of Hydro-chemical Characteristics in Shima River Catchment, Dongguan City	GAO Lei, CHEN Jian-yao, WANG Jiang, <i>et al.</i> (1573)
Response and Control Factors of Groundwater to Extreme Weather, Jiguan Cave, Henan Province, China	LIU Xiao, YANG Yan, PENG Tao, <i>et al.</i> (1582)
Impact of Rocky Desertification Treatment on Underground Water Chemistry and Dissolved Inorganic Carbon Isotope in Karst Areas	XIAO Shi-zhen, XIONG Kang-ning, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (1590)
Difference of Karst Carbon Sink Under Different Land Use and Land Cover Areas in Dry Season	ZHAO Rui-yi, LIANG Zuo-bing, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (1598)
Vertical Migration Characteristics of Organochlorine Pesticides in Overlying Soil in Karst Terranes and Its Impact on Groundwater	SUN Yu-chuan, WANG Yong-qi, LIANG Zuo-bing, <i>et al.</i> (1605)
Pollution Status and Migration of Mercury in the Sediments of Nansi Lake in Shandong Province	CAO Fei-fei, YANG Li-yuan, PANG Xu-gui, <i>et al.</i> (1615)
Response of Sediment Micro Environment and Micro Interface to Physical Disturbance Intensity Under the Disturbance of <i>Chironomus plumosus</i>	SHI Xiao-dan, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1622)
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition and Associated Impact on N Transport in the Watershed of Red Soil Area in Southern China	HAO Zhuo, GAO Yang, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1630)
Effect of Different Purple Parent Rock on Removal Rates of Nitrogen, Phosphorus and Organics in Landscape Water	HUANG Xue-jiao, LIU Xiao-chen, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1639)
Effects of <i>Litchi chinensis</i> Defoliation on Growth and Photosynthesis of <i>Microcystis aeruginosa</i>	WANG Xiao-xiong, JIANG Chen-chun, LI Jin-wei, <i>et al.</i> (1648)
Toxicity of <i>Coptis chinensis</i> Rhizome Extracts to Green Algae	CHEN Ya-nan, YUAN Ling (1655)
Formation Mechanism of the Disinfection By-product 1,1-Dichloroacetone in Drinking Water	DING Chun-sheng, MENG Zhuang, XU Yang-yang, <i>et al.</i> (1662)
Degradation Kinetics and Formation of Disinfection By-products During Linuron Chlorination in Drinking Water	LING Xiao, HU Chen-yan, CHENG Ming, <i>et al.</i> (1668)
Interference for Various Quench Agents of Chemical Disinfectants on Detection of Endotoxin Activities in Water	ZHANG Can, LIU Wen-jun, SHI Yun, <i>et al.</i> (1674)
Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Dairy Manure Biochar	MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei, DIAO Jing-ru, <i>et al.</i> (1678)
Absorption of Uranium with Tea Oil Tree Sawdust Modified by Succinic Acid	ZHANG Xiao-feng, CHEN Di-yun, PENG Yan, <i>et al.</i> (1686)
Effect of Membrane Wettability on Membrane Fouling and Chemical Durability of SPG Membranes	ZHANG Jing, XIAO Tai-min, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (1694)
TiO ₂ -Induced Photodegradation of Levofloxacin by Visible Light and Its Mechanism	GUO Hong-sheng, LIU Ya-nan, QIAO Qi, <i>et al.</i> (1700)
Performance of Novel Macromolecule Flocculant in the Treatment of Wastewater Containing Cr(VI) Ions	WANG Gang, DU Feng-ling, CHANG Qing, <i>et al.</i> (1707)
On-line Estimation for the Amount of Stored PHA in Activated Sludge Based on OUR-HPR Measurements	ZENG Shan-wen, WANG Ze-yu, GAO Jing, <i>et al.</i> (1713)
Formation Mechanism of Self-forming Dynamic Membrane During Separation of High-concentration Sewage Sludge Fermented for Acid Production	HUANG Shuai, LIU Hong-bo, YIN Bo, <i>et al.</i> (1720)
Influence of Air Flux on Municipal Sludge Biodrying in a Pilot Scale Test	ZHANG Yu, HAN Rong, LU Wen-jing, <i>et al.</i> (1727)
Extraction of Heavy Metals from Sludge Using Biodegradable Chelating Agent <i>N,N</i> -bis(carboxymethyl) Glutamic Acid Tetrasodium	WU Qing, CUI Yan-rui, TANG Xiao-xiao, <i>et al.</i> (1733)
Biodiversity and Function Analyses of BIOLAK Activated Sludge Metagenome	TIAN Mei, LIU Han-lu, SHEN Xin, <i>et al.</i> (1739)
Characteristics of Nitrogen Removal by a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterium YL	LIANG Xian, REN Yong-xiang, YANG Lei, <i>et al.</i> (1749)
Biodegradation Characteristics and Kinetics of <i>p</i> -nitrophenol by Strain <i>Arthrobacter</i> sp. CN2	REN Lei, SHI Yan-hua, JIA Yang, <i>et al.</i> (1757)
Biodegradation of Pyrene by Intact Cells and Spores of <i>Brevibacillus brevis</i>	LIU Zhi-chen, YE Jin-shao, PENG Hui, <i>et al.</i> (1763)
Investigation of Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in Landfill	LI Lei, XU Jing, ZHAO You-cai, <i>et al.</i> (1769)
Investigation of Antibiotic Resistance of Indigenous Bacteria and Abundance of Class I Integron in Matrix of Constructed Wetlands of Different Configurations	MAI Xiao-bei, TAO Ran, YANG Yang, <i>et al.</i> (1776)
Effects of Nitrate and CH ₄ on Anaerobic Oxidation of BETX in Landfill Cover Soils	LIU Rong, LONG Yan, WANG Li-li, <i>et al.</i> (1785)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Planted Larch Forest in Shanxi Plateau	YAN Jun-xia, LI Hong-jian, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (1793)
Effects of Nitrogen Fertilization on Soil Respiration and Temperature Sensitivity in Spring Maize Field in Semi-Arid Regions on Loess Plateau	JIANG Ji-shao, GUO Sheng-li, WANG Rui, <i>et al.</i> (1802)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in the Street Dusts in Xuanwei and Their Health Risk Assessment	ZHANG Wen-chao, LÜ Sen-lin, LIU Ding-yu, <i>et al.</i> (1810)
Spatial Distribution of Magnetic Properties of Street Dust in Baoji City and Its Implications of Environment	ZHANG Jun-hui, WANG Jin, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (1818)
Effect of Long-term Fertilizer Application on the Stability of Organic Carbon in Particle Size Fractions of a Paddy Soil in Zhejiang Province, China	MAO Xia-li, LU Kou-ping, SUN Tao, <i>et al.</i> (1827)
Effects of Different Reclaimed Scenarios on Soil Microbe and Enzyme Activities in Mining Areas	LI Jun-jian, LIU Feng, ZHOU Xiao-mei (1836)
Soil Microorganism Characteristics and Soil Nutrients of Different Wetlands in Sanjinag Plain, Northeast China	XIAO Ye, HUANG Zhi-gang, WU Hai-tao, <i>et al.</i> (1842)
Strengthening Effects of Sodium Salts on Washing Kerosene Contaminated Soil with Surfactants	HUANG Zhao-lu, CHEN Quan-yuan, ZHOU Juan, <i>et al.</i> (1849)
Effects and Biological Response on Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil	YANG Qian, WU Man-li, NIE Mai-qian, <i>et al.</i> (1856)
Enhanced Phytoextraction of Heavy Metals from Contaminated Soils Using <i>Sedum alfredii</i> Hance with Biodegradable Chelate GLDA	WEI Ze-bin, CHEN Xiao-hong, WU Qi-tang, <i>et al.</i> (1864)
Speciation Characteristics and Bioavailability of Heavy Metals in Oasis Soil Under Pb, Zn Combined Stress	JIN Cheng, ZHAO Zhuan-jun, NAN Zhong-ren, <i>et al.</i> (1870)
Influence of Sulfur on the Formation of Fe-Mn Plaque on Root and Uptake of Cd by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.)	WANG Dan, LI Xin, WANG Dai-chang, <i>et al.</i> (1877)
Effects of Ozone on Photosynthesis of Several Plants	LI Miao-miao (1888)
A Method Research on Environmental Damage Assessment of a Truck Rollover Pollution Incident	CAI Feng, ZHAO Shi-bo, CHEN Gang-cai, <i>et al.</i> (1902)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年5月15日 第36卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 5 May 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行