

## 污泥中水溶性 Cu, Zn 的形态及水溶性 有机物与 $\text{Cu}^{2+}$ 的复合特性

李香真

(中国农业大学土壤和水科学系, 北京 100094)

**摘要:** 用离子交换树脂法研究了污泥中水溶性重金属离子 Cu, Zn 的存在形态和电荷特点。结果表明:水溶性 Cu 中约 94% 是以带负电荷的螯合物存在; Zn 则多以带两性电荷的螯合物存在, 带正电荷的离子约占 10%;  $\text{Cu}^{2+}$  与有机物的络合能力强于 Zn。凝胶渗透色谱实验表明, 选择系数 ( $K_{av}$ ) 在 0.5~1.15 之间的小分子量有机物组分与  $\text{Cu}^{2+}$  的螯合能力较强。对污泥水溶性有机物不同组分的紫外光谱特性进行了分析。

**关键词:** 污泥; Cu; Zn; 形态; 水溶性有机物; 螯合能力

**中图分类号:** X705

污泥施用到农田可以提高作物产量, 改善土壤的理化性状。但污泥中含有大量重金属元素, 农田施用污泥增加了作物对重金属元素的吸收; 另外重金属元素有可能向地下水迁移, 造成严重的环境问题<sup>[1]</sup>。

污泥中重金属的移动性与其存在形态密切相关。土壤颗粒可以强烈吸附游离态金属离子, 使其难于移动。游离离子与有机物形成螯合物后, 降低了正电势, 减弱了与土壤颗粒的表面反应, 增强了其移动性。污泥中含有大量水溶性有机物, 这些物质与重金属离子的螯合有助于金属离子的迁移。不同金属离子的螯合能力不同, 同种离子与水溶性有机物中不同分子量组分的螯合能力也不同。因此污泥的特性、重金属离子种类都将影响重金属在土壤中的迁移。

本试验首先用离子交换树脂法研究了污泥水溶性 Cu, Zn 的存在形态和电性特征, 然后用凝胶渗透色谱法研究了水溶性有机物组分与  $\text{Cu}^{2+}$  的螯合特点, 并对不同组分的紫外光谱特征进行了分析。

### 1 材料和方法

**1.1 材料** 活性污泥样品取自以色列海法城市废水处理厂, 样品经风干, 过 2 mm 筛, 贮存备用。污泥样品的某些特性见表 1。

**1.2 污泥水浸提液的制备** 2 g 污泥样品, 加 25 mL 重蒸馏水, 室温振荡 18 h, 过滤出溶液, 供以后实验用。

**1.3 污泥中重金属总量的测定** 2 g 污泥样品加  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  25 mL,  $80^\circ\text{C}$  振荡 18 h, 离心, 过滤出大部分溶液, 再加入与滤出液相同重量的酸连续浸提三次。

以上滤液中的重金属离子用原子吸收法测定, 有机碳用 Dorhman DC-190 碳自动分析仪测定(下同)。

**1.4 离子交换树脂实验** 用离子交换树脂法可以测定水溶性 Cu, Zn 的存在形态和电荷特

点。阳离子交换树脂商品供应的为氢离子型(Dowex acidic resin),应首先将其转变成钠饱和型,以便在交换反应中 pH 值变化最小。转化过程如下:先用

1 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液淋洗氢离子型树脂,直至淋出液 pH 值稳定(约 6.5)。再用 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液淋洗数遍,浸泡一段时间,然后用蒸馏水洗净 Cl<sup>-</sup>。阴离子交换树脂为 Cl<sup>-</sup>型。将离子树脂装入一根长 10 cm,直径 1.5 cm 的柱子,制成阳离子交换柱,阴离子交换柱、以及阴阳离子树脂各半的混合型交换柱。将污泥水浸提液滤过柱子,收集滤液,测定 Cu, Zn 含量。

**1.5 凝胶渗透色谱(Gel filtration chromatography)实验** 凝胶渗透色谱是根据物质分子量的差异将物质分开的。大分子量物质不能渗透到凝胶孔隙中,因此运动较快。小分子量物质可以扩散到凝胶孔隙中,因此流出较慢。凝胶吸附物质能力较强,所以应预先用所研究金属离子将凝胶饱和。水溶性有机物流经凝胶柱时,固定相和流动相中含有的金属离子将与有机物的不同组分反应,一起流出色谱柱。因此凝胶渗透色谱可以用来研究重金属离子与有机物不同组分的配位能力<sup>[2]</sup>。

实验所用凝胶为 Sephadex G-25-80,该凝胶排斥分子量大于 5 000 D 的分子。首先将凝胶用含 200 μg·g<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup> 的溶液饱和 24 h,然后将凝胶装入一根长 30 cm,直径 1.5 cm 的玻璃柱,用含 5 μg·g<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup> 的 CuCl<sub>2</sub> 水溶液做流动相淋洗直至流出液 Cu<sup>2+</sup> 浓度稳定为止。凝胶柱总体积(V<sub>i</sub>)52 cm<sup>3</sup>,空体积(孔隙体积)(V<sub>0</sub>)为 26 cm<sup>3</sup>(根据 blue dextrans 测定)。选择系数  $K_{av} = (V_e - V_0) / (V_i - V_0)$ ,其中 V<sub>e</sub> 为流出体积。某组分 K<sub>av</sub> 越大,分子量越小。

首先将 2.6 mL 含 1 000 μg·g<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup> 的 CuCl<sub>2</sub> 溶液加入到 40 mL 水浸提液中,搅拌,使 Cu<sup>2+</sup> 与水溶性有机物充分反应 1 h。然后取 5 mL 溶液注入色谱柱,用含 5 μg·g<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup> 的 CuCl<sub>2</sub> 溶液做流动相,控制流速为 18 m·h<sup>-1</sup>。每 4 mL 流出液做为一组分收集,测定其中 Cu<sup>2+</sup> 和有机碳含量。

## 2 结果分析

**2.1 水溶性 Cu, Zn 的存在形态和电荷分布** 金属离子与阴离子结合成螯合物后,螯合物的正电性降低,负电性增加。从阳离子色谱柱过滤出来的 Cu 为带负电荷或中性的螯合物。从表 2 可以看出,几乎 94% 的 Cu 是以带负电荷的螯合物形式存在的。带正电荷的部分主要是游离离子或简单的一价阴离子螯合物,如 Cu(OH)<sup>+</sup> 和 CuCl<sup>+</sup> 等,这种成分对于 Cu 几乎小到可以忽略的程度。Zn 的情况则不同,带负电荷的螯合物只占 11.3%,76.6% 是中性电荷螯合物,带正电荷的成份达到 10.1%,说明污泥中 Zn 的复合能力弱于 Cu。污泥水浸提液中有有机碳含量很高,而且与金属离子结合能力强,因此大量有机阴离子对螯合体的形成和电荷特点可能起着决定作用。

从表 2 还可以看出,钙主要以带正电荷的离子态存在,配位能力非常弱。

表 1 污泥样品的某些特性

Table 1 Some characteristics of sewage sludge studied

| 项目<br>Item        | pH   | 有机碳 mg·g <sup>-1</sup><br>Organic C | Cu<br>μg·g <sup>-1</sup> | Zn<br>μg·g <sup>-1</sup> |
|-------------------|------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 水浸提 Water-soluble | 7.61 | 6.46                                | 6.67                     | 7.48                     |
| 总量 Total          |      | 147                                 | 444                      | 2 096                    |

表 2 污泥水浸提液经过离子交换柱后 Cu, Zn 的变化和电荷分布  
Table 2 Changes of water-soluble Cu, Zn after filtrating ion exchange resin columns and their charge distribution

| 原液<br>Original solution  | 过阴离子柱<br>Through anionic resin column | 过阳离子柱<br>Through cationic resin column | 混合柱<br>Mixing resin | 电荷分布 (%)<br>Charge distribution (%) |                      |                      | 中性<br>Neutral ions |
|--------------------------|---------------------------------------|--|---------------------|-------------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
|                          |                                       |  |                     | 负电荷<br>Negative ions                | 正电荷<br>Positive ions | 两性电荷<br>Zwitter ions |                    |
| pH                       | 7.61                                  | 7.46                                   | 8.03                | 8.50                                |                      |                      |                    |
| TOC * mg·g <sup>-1</sup> | 6.46                                  | 1.36                                   | 4.51                | 0.78                                | 57.8                 | 8.9                  | 21.2               |
| Cu μg·g <sup>-1</sup>    | 6.67                                  | 0.183                                  | 6.36                | 0.104                               | 93.8                 | 1.2                  | 3.4                |
| Zn μg·g <sup>-1</sup>    | 7.48                                  | 0.904                                  | 0.992               | 0.104                               | 11.3                 | 10.1                 | 76.6               |
| Ca μg·g <sup>-1</sup>    | 2 950                                 | 2 940                                  | 8.125               | 9.583                               | 0                    | 99.3                 | 0.3                |

\* TOC: 总有机碳

重金属离子形成螯合物后, 对其在土壤中的迁移影响很大。土壤胶体本身带有大量负电荷, 对带正电荷的离子吸附强烈。形成螯合物后, 降低了正电性, 减弱了被土壤的固定, 因此增强了其移动性。与污泥中水溶性有机物螯合能力强的元素, 如 Cu, 其移动的可能性强于螯合能力弱的元素, 如 Zn。

2.2 水溶性有机物不同组分与 Cu<sup>2+</sup> 的螯合能力 Cu<sup>2+</sup> 与有机物有很强的复合能力。Holtzclaw 等(1978)指出厌氧消化的污泥中几乎所有的 Cu 都与有机物螯合<sup>[3,4]</sup>。水溶性有机物与 Cu 螯合, 对 Cu 在土壤中的迁移特别重要。但水溶性有机物不同分子量组分与 Cu<sup>2+</sup> 螯合能力也不一样。凝胶渗滤色谱可以将水溶性有机物按分子量大小分开, 某一组分中 Cu<sup>2+</sup> 浓度和有机碳的比可以说明该组分与 Cu 的螯合能力大小<sup>[2]</sup>。

从图 1 可以明显看出, 色谱柱流出的有机物组分可以明显地分成两组。第一组在接近空体积(K<sub>av</sub>=0)左右时流出, 有机碳含量最高峰即出现在这一组; 第二组流出体积变化范围很宽, K<sub>av</sub>从 0.5 到 1.15, 代表小分子量组分。流出液中 Cu 浓度在 K<sub>av</sub>0.69 时达到峰值, 为 86.03 μg·mL<sup>-1</sup>, Cu/C 比为 2.64。K<sub>av</sub>0.076 的组分, 代表大分子量有机物, 含碳量最高, 为 105.6 μg·mL<sup>-1</sup>, 但流出液中 Cu 浓度只有 17.28 μg·mL<sup>-1</sup>, Cu/C 比为 0.164。流出液中 75.4% 的 Cu 与 K<sub>av</sub>0.5~1.0 的组分一起流出, 只有 16.7% 的 Cu 与 K<sub>av</sub>0.0~0.5 的组分有关, 虽然这一组分流出的有机碳占总流出碳的 40.5% (表 3)。

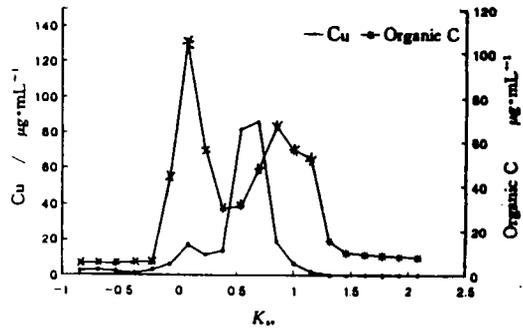


图 1 凝胶渗滤色谱分离实验中 Cu 和有机碳的流出曲线  
Fig. 1 Elute patterns of Cu and organic carbon in gel filtration experiment

从以上分析可以看出, 小分子量有机物的螯合能力较强。小分子量物质在土壤中的移动性强于大分子量有机物, 这些物质与重金属元素的螯合将极大地增强重金属的移动性和植物对重金属的吸收。

### 2.3 水溶性有机物不同组分的紫外光谱

图2是水溶性有机物通过凝胶色谱柱分离后不同组分的紫外光谱扫描图(从最上一条曲线到最下一条曲线,其 $K_{av}$ 值分别是1.15,0.85,0.076和-0.076,有机物分子量依次增加)。

小分子量组分( $K_{av}$ 1.15和0.85)的吸收峰较多,有一个吸收平台,约变化在208~234 nm之间。 $K_{av}$ 1.15的组分在212和228 nm有两个较明显的峰。小分子量组分功能团的种类较多,主要是带有-CHO, -COOH, -OH或苯环的小分子量组分,螯合能力很强。随着分子量增大,228 nm左右的吸收峰消失,210 nm左右的吸收峰向左移动, $K_{av}$ 0.076和-0.076两个组分分别在208,202 nm处有吸收峰。分子量的增加,减小了活性功能团的数量,降低了螯合能力。

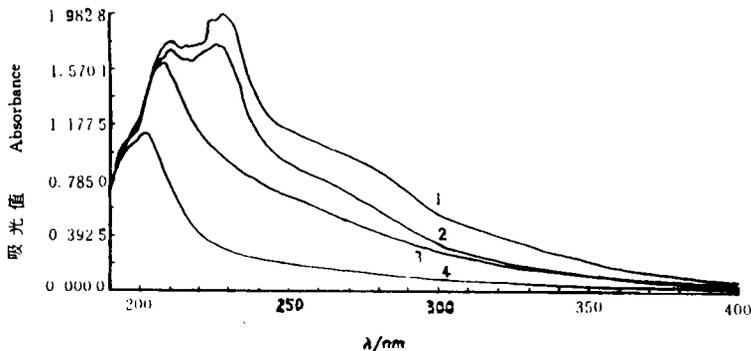


图2 凝胶渗透色谱分离污水水溶性有机物不同组分的紫外光谱扫描图

Fig. 2 UV spectrum characteristics of water-soluble organic matter fractions in gel filtration experiment

### 3 讨论

重金属离子的移动性主要受其水溶性成分的存在形态和土壤性质影响。与有机物螯合能力强的元素,如 $\text{Cu}^{2+}$ ,其螯合物主要带负电荷,土壤对其固定较弱,因此迁移能力较强。而 $\text{Zn}^{2+}$ 螯合能力较弱,游离离子比例较大,其移动性主受土壤的吸附能力和pH影响较大。重金属元素与水溶性有机物形成螯合物的能力可以用来评价其移动的可能性。

水溶性有机物组分中不同分子量分子与重金属的螯合能力不同。如果小分子量组分与某种元素螯合能力强,其移动性将会增加。用凝胶渗透色谱法研究不同组分的螯合特性只能给我们一个粗略的认识。由于没有标准分子量物质可供比较,所以不能断定每一组分的绝对分子量。流动相含有的无机阴离子也会与金属离子发生反应。对离子柱内的反应条件变化,如局部pH变化,也难于控制。但无论如何,凝胶渗透色谱给我们提供了一种研究重金属与

有机物不同组分反应的方法。

### 参 考 文 献

- 1 Siriratpiriya O. The potential adverse effects of heavy metals and conditions for sewage sludge utilization in an agricultural area of Thailand. In: Astruc M, Lester J N eds. *Heavy Metals in the Hydrological Cycle*. New York, 1988, 299~302
- 2 Kuiters A T, Mulder W. Gel permeation chromatography and Cu-binding of water-soluble organic substances from litter and humus layers of forest soils. *Geoderma*, 1992, 52:1~15
- 3 Dudley L M, McNeal B L, Baham J E, Coray C S, Cheng H H, Characterization of soluble organic compounds and complexation of copper, nickel, and zinc in extracts of sludge-amended soils. *J Environ Qual*, 1987, 16:341~348
- 4 Dudley L M, McNeal B L, Baham J E. Time-dependent changes in soluble organics, copper, nickel, and zinc from sludge amended soils. *J Environ Qual*, 1986, 15:188~192

## Species of Water-Soluble Cu, Zn from Sewage Sludge and Cu-Binding Capacity with Water-Soluble Organic Matter

Li Xiangzhen

(Dept. of Soil and Water Science, CAU, Beijing 100094)

**Abstract:** Ion exchange resin methods were used to study species and charge characteristics of water-soluble Cu, Zn from sewage sludge. The results indicated that 94% of water-soluble Cu from sewage sludge was in complexation forms and negative charged. Zwitter ions were dominated species for Zn. 10.1% of water-soluble Zn were positive charged. Complexion capacity of Cu with water-soluble organic matter was higher than that of Zn. The results of gel filtration chromatography experiment showed that the water-soluble organic matter fractions which  $K_{av}$  ranged from 0.5 to 1.15, representing small molecular weight fractions, had higher capacity than that of high molecular weight fractions, had higher capacity than that of high molecular weight fractions. UV spectrum characteristics of different fractions were also analyzed.

**Key words:** sewage sludge; Cu; Zn; forms; water-soluble organic matter; binding capacity