

# 垃圾堆肥中重金属离子研究<sup>\*</sup>

## A STUDY OF HEAVY METALS IN COMPOSTING

蒋晓惠

Jiang Xiaohui

(四川师范学院化学系, 南充 637002)

(Dept of Chemistry, Sichuan Teachers College, Nanchong 637002)

Baffi Claudio Sandro Silva

(圣心天主教大学土壤化学研究中心, 29100 Piacenza 意大利)

((Institute of Soil Chemistry, Catholic University, 29100 Piacenza Italy)

**摘 要** 通过跟踪 1 个快速垃圾堆肥处理过程, 分析了该过程中总重金属离子浓度变化, 并用连续萃取法分析了可被植物吸收和利用的金属离子浓度在垃圾堆肥处理中的变化情况. 结果证明, 通过垃圾堆肥过程, 不可能降低重金属离子的含量, 但可使被植物吸收和利用的金属离子浓度大大降低.

**关键词** 垃圾堆肥, 重金属离子, 垃圾处理.

**分类号** O614

**ABSTRACT** The trend in total concentration of heavy metals in a fast composting has been analyzed. A change in the concentration of the assimilable metals has also been observed through continuous extract. The result is obviously that composting cannot reduce the content of total heavy metals but do decrease the portion of the assimilable heavy metals.

**KEY WORDS** composting, heavy metalion, compost

垃圾堆肥是指居民生活垃圾中的有机物通过分解发酵而得到的 1 种性能稳定的产品. 它的主要成分是类似腐殖质的物质, 它不是肥料, 但是 1 种土壤改良剂.

过去人们处理垃圾的方法主要有两种: 一是焚烧, 二是埋葬. 焚烧过程中产生大量的有毒气体和二氧化碳, 污染环境, 危害人类身体健康; 而埋葬垃圾需要大量的土地, 耗费大而且有时可能爆炸(由于垃圾成分复杂所至), 并且潜在着再污染的可能性. 相反, 垃圾处理(将垃圾中的有机物转变为土壤改良剂)过程可以使垃圾中的有机物在一定的条件下转化为土壤改良剂, 从而减少垃圾对地下水资源和环境的污染, 有利于能源回收和再利用. 所以很多发达国家愈来愈重视垃圾堆肥的生产和利用.<sup>[1, 2]</sup>

### 1 药品与仪器

#### 1.1 药 品

HNO<sub>3</sub>(浓), HClO<sub>4</sub>(65%), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%), H<sub>2</sub>O(超纯水), KNO<sub>3</sub>, EDTA(乙二胺四乙酸), DTPA(二乙撑三胺五乙酸).

\* 收文日期: 1998-05-18.

## 1.2 仪 器

pH 计, CRISON, MODE 2001, 微波炉, MDS - 2000, CEM INNOVATORS IN MICROWAVE TECHNOLOGY; ICP(电感耦合等离子光谱仪), JOBIN YVON, JY204.

## 2 实验方法

### 2.1 金属离子浓度分析<sup>[3]</sup>

原料(垃圾和木屑的混合物)在 40 °C 温度下烘干、粉碎过筛( $\phi \leq 1$  mm), 称 0.1 g 放入特制塑料瓶内, 加入 8 ml 浓 HNO<sub>3</sub>, 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) 和 2 mL HClO<sub>4</sub>, 然后静置. 将容器放入微波炉消化. 消化过程完成后, 冷却至室温, 将溶液全部转入 50 mL 的容量瓶内并稀释至刻度. 然后过滤. 用 ICP 测定其中所含 Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的总浓度.

### 2.2 EDTA/DTPA 萃取重金属离子

将 5 g 样品( $\phi \leq 1$  mm)放入 250 mL 塑料瓶内, 加入 50 mL 萃取溶液, 机械搅拌 2 h, 离心沉降(9 000 r/s, 20 min)并过滤, 用 ICP 测定萃取液中 Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的浓度.

2.2.1 0.5 % EDTA 溶液的配制 在烧杯中加入 38.5 g 乙酸铵和 5 g EDTA, 加约 600 mL 的蒸馏水, 搅拌溶解, 在 pH 计控制下, 用乙酸调节溶液 pH 值为  $4.65 \pm 1$ , 转移到 1 000 mL 的容量瓶内并稀释至刻度.

2.2.2 0.005 M DTPA 溶液的配制 在烧杯中加入 1.97 g DTPA, 1.47 g CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 14.92 g TEA(三乙醇胺), 加入约 600 mL 蒸馏水, 搅拌溶解, 在 pH 计控制下, 用 36% HCl 调节溶液 pH 值为 7.3, 转移到 1 000 mL 的容量瓶内并稀释至刻度.

### 2.3 连续化学萃取法萃取重金属离子<sup>[4]</sup>

将 5 g 样品( $\phi \leq 1$  mm)放入 250 mL 塑料瓶内. 首先加入 50 mL 超纯水, 在 20 °C 连续搅拌 24 h, 离心沉降(9 000 r/s, 20 min)并过滤, 如此得到水萃取液; 然后在沉淀中加入 50 mL KNO<sub>3</sub> 1 mol 溶液. 在 20 °C 连续搅拌 16 h, 离心沉降(9 000 r/s, 20 min)并过滤, 如此得到 KNO<sub>3</sub> 萃取液; 然后在沉淀中加入 25 mL 1 % 的 EDTA 溶液, 在 20 °C 连续搅拌 24 h, 离心沉降(9 000 r/s, 20 min)并过滤, 如此得到 EDTA 萃取液. 用 ICP 分别测定三种萃取液中 Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的浓度.

## 3 实验结果和讨论

土壤中的重金属离子, 通常只考虑钙、铅、锌、铜、镍、铬和汞等. 这些重金属离子在土壤中以不同的化学形式存在, 主要有以下 5 种形式<sup>[3]</sup>: (1)简单的或在溶液中络合的离子. (2)可以交换的离子. (3)与有机物键合的离子. (4)氧化物、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐或其他“二级矿物”. (5)“一级矿物”晶格中的离子. 重金属离子究竟以哪种方式存在, 与其自身的特性和所存在的环境有关; 而在垃圾处理过程中还与垃圾的性质有关, 并且, 不是所有形式均被植物吸收和利用, 一般只有前 3 种, 即水溶性的、可以交换的和与有机物键合的离子. 因此, 只研究总浓度是不够的, 还应该对被植物吸收部分进行研究, 才能充分了解其危害性.

表 1 中列出了原材料的重金属离子的含量. 从表 1 中看出这两种原料(垃圾木屑)的重金属离子含量差别相当大, 因此样品的不均一性给分析工作带来相当大的困难, 而且造成分析结果波动. 表 2 中列出了垃圾处理过程中金属离子的总浓度和 DTPA, EDTA 分别萃取金属离子

表 1 原材料的重金属离子的含量 (mg/kg)

原料	Zn			Cu			Ni			Cd			Pd		
	T	EDTA	DTPA	T	EDTA	DTPA	T	EDTA	DTPA	T	EDTA	DTPA	T	EDTA	DTPA
垃圾	317	183	465	188.6	46.1	54.4	22.5	9.51	10.4	0.42	0.19	0.47	23.2	14.1	45.17
木屑	115	68.9	114	32.30	4.53	12.9	7.37	0.84	2.45	0.43	0.21	0.27	7.28	2.59	10.37

T: 总含量, EDTA: EDTA 萃取液中的含量, DTP: EDTA 萃取液中的含量.

的浓度. 从表 2 中可以观察到. 随着垃圾处理过程的进行, 重金属离子的含量增加, 这是垃圾处理过程中失水、二氧化碳和挥发性有机分子, 体系湿度降低所致; 随着垃圾处理过程的进行, EDTA 和 DTPA 萃取的重金属离子的量也是增加的, 这是由于总浓度增加的结果. 从该表中还看出, EDTA 萃取的重金属离子量总大于相应的 DTPA 萃取的量, 这与 A. Barbera 分析土壤所得到的结果是一致的. 因为 EDTA 在酸性条件下萃取金属离子, 在该实验条件下某些氧化物和无机盐溶解度增加, R. C. Stovre 等人的实验结果证明, EDTA 可以萃取 90% 以上的  $ZnCO_3$ ,  $PbCO_3$ ,  $CuCO_3$  和 68% 的  $CdCO_3$ , 而且对相应的硫酸盐也有一定的萃取能力. 所以 EDTA 萃取的金属离子多于 DTPA. 但是 DTPA 在中性条件下萃取, 该条件下土壤环境一致, 很多研究者认为 DTPA 只萃取吸附的和络合的金属离子, 因此 DTPA 所反映浓度更接近土壤中植物所吸收和利用的浓度, 可靠性更高.

表 2 垃圾处理过程中金属离子浓度 (mg/kg)

天数	Zn			Cu			Ni			Bi			Cd		
	TOT	EDTA	DTPA	TOT	EDTA	DTPA	TOT	EDTA	DTPA	TOT	EDTA	DTPA	TOT	EDTA	DTPA
0	125.4	79.69	14.24	47.42	6.48	2.22	8.78	2.52	1.14	8.27	7.86	2.77	0.54	0.18	0.04
1	157.3	138.83	57.30	59.30	13.84	7.37	13.95	3.67	1.53	11.59	13.28	4.69	0.58	0.25	0.09
3	156.2	140.97	83.86	36.39	22.58	11.94	10.96	3.49	1.59	10.55	13.07	4.92	0.49	0.36	0.22
4	172.1	148.13	91.94	39.63	23.58	14.36	12.07	3.77	2.08	11.38	12.67	4.88	0.51	0.29	0.22
7	165.5	155.81	85.15	38.74	323.9	11.57	11.13	3.77	1.75	11.42	13.39	4.80	0.57	0.33	0.21
10	163.8	137.86	82.04	39.52	22.14	11.65	11.59	3.20	1.56	12.12	11.56	4.83	0.64	0.30	0.24
14	149.0	149.15	73.55	36.29	21.43	8.59	11.19	3.08	1.26	11.65	13.54	4.42	0.62	0.35	0.22
17	176.3	133.72	81.38	39.82	17.79	9.56	13.55	2.94	1.59	13.39	11.59	3.94	0.80	0.33	0.27
22	169.4	146.56	86.85	41.31	19.39	10.19	13.70	3.33	1.77	13.08	12.71	4.22	1.00	0.39	0.28
63	646.3	628.52	262.40	65.61	31.89	13.28	23.03	7.95	2.33	77.15	60.51	18.02	0.97	0.52	0.35
80	438.6	339.90	166.90	99.64	44.57	21.85	36.15	5.72	2.85	65.10	34.79	12.00	1.26	0.68	0.47

表 3 列出了垃圾和最终产品中的重金属离子的含量. 从该表中不难看出, 虽然总金属离子浓度增加, 但除了 Ca 外, 其它金属离子的 DTPA 和 EDTA 萃取的量降低, 这意味着通过垃圾处理过程, 垃圾堆肥中可被植物吸收和利用的重金属离子下降. 如果我们以  $M_{(DTPA)}/M_{(T)}$  (DTPA 萃取量在总浓度中所占百分比) 作图(图 1), 可以看出这一变化在垃圾处理过程中是十分明显

的. 因为在处理过程中, 类似腐殖质物质的含量不断增加, 分子量也不断增大, 与金属离子络合的能力增强, 络合物的稳定常数增大, 所以 DTPA 和 EDTA 萃取的量逐渐减低.

表 4 列出了连续萃取实验的结果. 从表中可以观察到: 第 1, 在垃圾处理过程中, 水萃取的金属离子的量下降, 这说明在处理过程中金属离子存在形式发生了转变. 第 2,  $\text{KNO}_3$  和 EDTA 萃取的量增加, 是因为在处理过程中总金属离子浓度增加的缘故. 第 3, EDTA 萃取的量远远大于  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{KNO}_3$  萃取的量, 而  $\text{Cd}^{2+}$  例外. 因为  $\text{Cd}^{2+}$  生成络合物的能力较差. 第 4, 萃取总量与总金属离子浓度的百分比随处理过程进行而减低. 这是由于类似腐殖质物质增加的结果.

表 3 垃圾和最终产品中重金属离子浓度对比

(mg/kg) (DTPA 萃取)					
金属	Zn	Cu	Ni	Pd	Cd
垃圾	183.20	46.05	9.51	14.12	0.19
最终产品	166.85	21.59	2.95	12.00	0.47

表 4 垃圾处理过程连续萃取实验的结果

金属	天数	$\text{H}_2\text{O}(\mu\text{g/kg})$	$\text{KNO}_3(\mu\text{g/kg})$	$\text{EDTA}(\text{mg/kg})$	$\text{TE}^*(\text{mg/kg})$	$\text{Total}(\text{mg/kg})$	$\text{TE/Total}(\%)$
Zn	3	1062	1042	66.83	68.93	156.25	44.12
	8	958.85	536.69	76.82	78.31	163.82	47.80
	21	653.78	733.37	78.37	79.76	169.44	47.07
	80	1013.90	919.53	198.36	200.29	438.64	45.66
Pb	3	82.05	1222.75	4.93	6.23	10.55	59.05
	8	nd *	1060.65	5.17	6.23	12.12	51.40
	21	nd *	1936.91	6.85	8.79	13.08	67.20
	80	38.51	2000.10	16.85	18.88	65.10	29.01
Cd	3	4.36	206.10	0.166	0.376	0.49	76.73
	8	4.18	281.82	0.079	0.365	0.64	56.98
	21	2.62	275.35	0.147	0.425	1.00	42.46
	80	3.58	246.50	0.396	0.646	1.26	51.27
Ni	3	181.21	321.50	1.44	1.94	10.96	17.70
	8	221.64	574.63	1.215	2.01	11.59	17.34
	21	91.26	770.49	1.124	1.98	13.70	14.45
	80	118.26	1249.64	2.55	3.92	36.15	10.84
Cu	3	341.89	400.58	10.69	11.43	36.39	31.41
	8	334.99	588.76	8.22	9.15	39.52	23.15
	21	254.65	919.46	9.85	11.02	41.30	26.68
	80	673.13	877.04	24.83	26.38	99.64	26.48

nd \*: 不可检测. TE \*:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KNO}_3$  和 EDTA 萃取的重金属离子浓度之和.

表 5 列出了不同粒度的垃圾堆肥中重金属离子的浓度. 与 Petruzzelli 等人<sup>[6]</sup> 所得结果一致, 在不同粒度的垃圾堆肥中重金属离子的浓度是不一致的, 粒度愈细, 重金属离子的含量愈高. EDTA 和 DTPA 萃取的结果与此一致, 但萃取百分比在不同粒度的垃圾堆肥中无明显变化, 这也和 Petruzzelli 等人的结论一致. 因此不少研究者认为通过筛分除去最细组分, 是降低垃圾堆肥中重金属离子的一条途径.

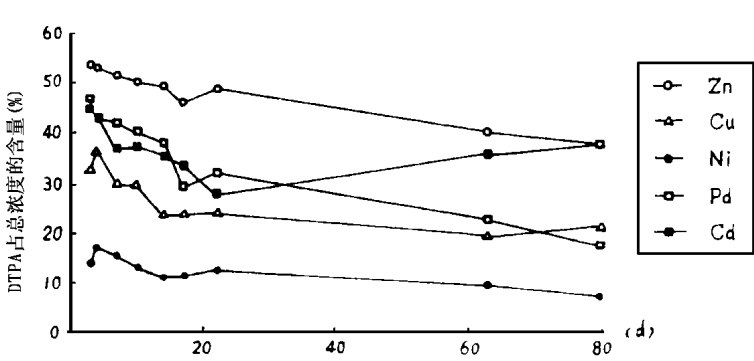


图 1 垃圾处理过程中 M(DTPA)/M(T) 的变化

表 5 不同粒度的垃圾堆肥中重金属离子的浓度 (mg/kg)

金属	垃圾堆肥	F <sub>2</sub> (2mm>φ>1mm)	F <sub>1</sub> (1mm>φ>0.5mm)	F <sub>0</sub> (φ<0.5mm)
Zn	438.64	522.28	529.53	544.61
Pb	65.10	71.11	77.31	82.30
Cu	1.26	1.33	1.51	1.54
Ni	365	41.38	42.82	46.91
Cd	99.64	121.10	118.50	125.80

4 结 论

综上所述, 通过垃圾处理过程不能降低重金属离子的含量, 相反由于过程中湿度降低, 二氧化碳和一些有机小分子放出, 重金属离子的浓度相对增加. 但是 EDTA, DTPA 以及连续萃取实验的结果说明在垃圾处理过程中可被植物吸收和利用的重金属离子浓度降低, 通过食物链进入人体从而危害人类健康的可能性减少. 此外, 由于粒度愈细的组分所含的重金属离子量愈低, 可通过筛分法使垃圾堆肥中重金属离子含量进一步下降, 从而达到保护环境, 造福人类的目的.

参 考 文 献

1 He X T, Traina S J, Logan T J. Chemical properties of municipal solid waste compost. J Environ Qual, 1992, 21: 318 ~ 329.

2 Silva S. The use of municipal solid waste in agriculture and animal breeding and its environmental impact. The management of municipal solid waste in Europe. Cuzio AQ etc. Elsevier Publ, 87 ~ 98.

3 Divap R A, Ip L A. Metodi di analisi dei composto. Italia 1992.

4 Canarutto S, Petruzzelli G, Lubrano L. How composting affects heavy metal content. Biocycle, 1991, (6): 48 ~ 50.

5 Petruzzilli G. La problematica dei metalli pesanti nel compost. Acqua-Aria, 1992, (10): 989 ~ 994.

6 Petruzzilli G, Szymura I, Lubrano L et al. Chemical speciation of heavy metals in different size fractions of compost from solid urban wastes. Environmental Technology Letter, 1989, (10): 521 ~ 526.