

⑫
68-72, 79

重庆市生活垃圾中 重金属的形态分布研究

X132

THE EXISTING-FORM DISTRIBUTION
OF THE HEAVY METALS IN CHONGQING LIFE GARBAGES

雷清如 覃长华 杨文君

Lei Qingru Qin Changhua Yang Wenjun

(重庆大学化工学院) (重庆环境科学研究所) (乐山市建委)

摘要 用 Tessier 的分组原则和连续提取方法,对重庆市几个渣场的生活垃圾中 Cu、Zn、Pb、Cd、Fe、Mn、Ni 七种重金属的存在形态进行了详细研究。探讨了各元素的形态分布规律和迁移特性。

关键词 生活垃圾; 重有色金属; 形态分布, 重金属, 重庆市
中国图书资料分类法分类号 O655.6

ABSTRACT The Existing-form distribution of the seven heavy metals (Cu, Zn, Pb, Cd, Fe, Mn, Ni) in Chongqing life garbages are studied with the tessier's form group classification and continuous extraction methods, Each element's existing-form regularity and moving characteristic are discussed,

KEY WORDS Life Garbage; Heavy non-ferrous Metals; Existing-Form Distribution

0 引言

垃圾中重金属污染物对环境的危害决定于其向环境迁移的能力和方式。其中,迁移能力不仅与其总含量有关,而且与其在垃圾中的存在形态的关系更为密切。因此,研究垃圾中重金属污染物形态分布,对于正确认识和评价其对环境的影响,进而合理地利用和处理垃圾有重要的指导意义。

国内对垃圾中污染的研究尚处于起步阶段,方满等对垃圾中重金属的活性态进行了提取[1]。有关垃圾中重金属污染物的形态分布研究工作尚未见报道。

我们以 Tessier 的分组、分离方法为基础[2],结合我国土壤的特点,在参考文献[3]后,对重庆市的七公里、北碚、大足、五里店、江津5个渣场的生活垃圾中 Cu、Zn、Pb、Cd、Fe、Mn、Ni 7种元素的存在形态进行了详细研究。

1 试验方法

1.1 样品采集和重金属含量分析

根据渣场垃圾堆的分布特点,用蛇形多点采样法,采集有代表性的样品[4],将样品分

选、干燥后,研制成100目以下备用。采样及制样过程应避免金属污染。

采用王水—高氯酸消解垃圾^[4],用火焰原子吸收分光光度法测定消解液中的重金属。结果见表1。形态分析提取液中的重金属测定方法与前面重金属含量分析相同。

表1 垃圾中重金属含量

| 渣场名称 | Cu | Zn | Pb | Cd | Fe | Mn | Ni |
|------|--------|---------|--------|-------|--------|-------|--------|
| 七公里 | 54.18 | 122.92 | 46.12 | 0.264 | 1717.1 | 276.3 | 33.76 |
| 北碚 | 99.88 | 162.6 | 117.58 | 0.151 | 1524.3 | 401.3 | 26.41 |
| 大足 | 64.74 | 243.06 | 41.38 | 0.284 | 1672.1 | 347.9 | 34.48 |
| 江津 | 72.9 | 278.04 | 18.25 | 0.478 | 942.9 | 485.1 | 38.92 |
| 五里店 | 1075.7 | 1994.12 | 163.35 | 0.604 | 1595.7 | 207.2 | 376.22 |
| 全市均值 | 273.48 | 560.14 | 97.34 | 0.356 | 1490.4 | 343.6 | 101.96 |

以上数据为两次测定均值

1.2 重金属的形态分组和连续提取程序

用分析天平准确称取约2克样品,置于50毫升离心管中,依次进行如下操作:

(1) 可交换态(第I态):向离心管中加入16ml pH=7.0的1mol/L $MgCl_2$,于25℃下连续搅1小时,离心分离,取清液供测定用。

向离心管中加入16ml去离子水,搅拌15分钟,离心分离30分钟后弃去液相,固相供进一步提取之用。

(2) 碳酸盐结合态和专性吸附态(第II态):

向经(1)提取后的样品中加入16ml pH=5.0(用 CH_3COOH 调pH)的1mol/L NaAc溶液,在室温下连续搅拌5小时,其它步骤同(1)。

(3) 铁—锰氧化物结合态(第III态):向经(2)提取后的样品中加入

40ml 0.04mol/L $NH_2OH \cdot HCl$ 25%(V/V) CH_3COOH 溶液,在 $96 \pm 3^\circ C$ 的水浴中加热并间隙搅6小时,冷却后,加上上述盐酸羟胺的醋酸溶液使管内液体为40ml,其它步骤同前。

(4) 有机结合及硫化物态(第IV态):向(3)中的残余物中加6ml 0.02mol/L HNO_3 和10ml 30%(pH=2,用 HNO_3 调pH)的 H_2O_2 ,在 $85 \pm 2^\circ C$ 的水浴中加热并间隙搅拌2小时,再加6ml上述 H_2O_2 溶液,在上述条件下作用3小时,冷却后,加入10ml 3.2mol/L NH_4AC 20%(v/v) HNO_3 溶液,用0.02mol/L HNO_3 稀释到管内液用相体积为40ml,再搅拌0.5小时,余下操作同前。

(5) 残渣态(第V态):将离心管中的固体残渣定量转移到100ml高型烧杯中,用王水—高氯酸法消解,消解液供测定用。

按上述过程作试剂空白。

表 2 各渣场垃圾中金属的形态分布

| 元素名称 | 形态 | 重金属含量 | | | | | | | | | |
|------|-----|--------|------|--------|------|--------|------|---------|------|--------|------|
| | | 七公里站 | | 北碚站 | | 大足站 | | 五里店站 | | 江津站 | |
| | | μg/g | % | μg/g | % | μg/g | % | μg/g | % | μg/g | % |
| Cu | I | 1.01 | 1.96 | 0.49 | 0.41 | 1.24 | 2.0 | 4.88 | 0.47 | 1.88 | 2.7 |
| | II | 1.44 | 2.8 | 0.75 | 0.62 | 2.43 | 3.9 | 2.66 | 0.26 | 2.26 | 3.3 |
| | III | <1 | / | 27.35 | 22.6 | 2.35 | 3.8 | 21.87 | 2.1 | 1.58 | 2.3 |
| | IV | 22.65 | 44.1 | 69.76 | 57.7 | 28.73 | 46.4 | 965.88 | 93.7 | 32.61 | 47.4 |
| | V | 26.24 | 51.1 | 22.47 | 18.6 | 27.10 | 43.8 | 35.01 | 3.4 | 30.50 | 44.3 |
| | Σ | 51.34 | | 120.81 | | 61.85 | | 1030.6 | | 68.84 | |
| Zn | I | 0.63 | 0.54 | 0.27 | 0.16 | 3.46 | 1.5 | 12.95 | 0.7 | 1.29 | 0.49 |
| | II | 24.64 | 21.3 | 22.48 | 13.3 | 38.39 | 16.9 | 1839.34 | 95.5 | 47.04 | 17.8 |
| | III | 36.53 | 31.6 | 67.30 | 39.7 | 77.71 | 34.1 | 25.1 | 1.3 | 110.46 | 42.0 |
| | IV | 19.45 | 16.8 | 31.24 | 18.4 | 55.62 | 24.4 | 15.27 | 0.8 | 46.93 | 17.8 |
| | V | 34.28 | 29.7 | 48.18 | 28.4 | 52.50 | 23.1 | 33.6 | 1.8 | 57.24 | 21.8 |
| | Σ | 115.53 | | 169.47 | | 227.69 | | 1926.32 | | 263.02 | |
| Pb | I | 1.0 | 2.4 | 1.3 | 1.1 | / | / | / | / | / | / |
| | II | 2.8 | 6.9 | 8.4 | 7.0 | 2.2 | 4.6 | 28.3 | 16.9 | 9.1 | 9.0 |
| | III | 6.5 | 15.9 | 65.8 | 54.7 | 13.9 | 29.2 | 124.2 | 74.3 | 47.3 | 46.8 |
| | IV | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / |
| | V | 30.5 | 74.8 | 44.8 | 37.2 | 31.5 | 66.2 | 14.8 | 8.8 | 44.6 | 44.2 |
| | Σ | 40.8 | | 120.3 | | 47.6 | | 167.1 | | 101.0 | |
| Cd | I | 0.016 | 7.6 | 0.027 | 15.4 | 0.014 | 5.4 | 0.025 | 4.4 | 0.044 | 9.8 |
| | II | 0.059 | 28.2 | 0.031 | 17 | 0.029 | 11.3 | 0.256 | 45.0 | 0.111 | 24.8 |
| | III | 0.095 | 45.4 | 0.079 | 45.1 | 0.115 | 44.7 | 0.140 | 24.6 | 0.201 | 45.0 |
| | IV | / | / | / | / | / | / | 0.044 | 7.7 | 0.032 | 7.2 |
| | V | 0.039 | 18.7 | 0.038 | 21.7 | 0.099 | 38.5 | 0.104 | 18.3 | 0.059 | 13.2 |
| | Σ | 0.209 | | 0.175 | | 0.257 | | 0.569 | | 0.447 | |
| Fe | I | 15.4 | 0.9 | 28.7 | 1.9 | 9.0 | 0.6 | 12.0 | 0.8 | 5.9 | 0.6 |
| | II | 140.3 | 8.7 | 169.3 | 11.6 | 207.3 | 13.2 | 192.3 | 13.4 | 30.2 | 3.3 |
| | III | 526.9 | 32.6 | 453.7 | 31.0 | 552.7 | 35.1 | 437.5 | 30.6 | 345.6 | 37.8 |
| | IV | 593.2 | 36.8 | 476.8 | 32.6 | 509.9 | 32.4 | 501.5 | 34.9 | 351.3 | 38.4 |
| | V | 337.3 | 20.9 | 336.5 | 23.0 | 295.1 | 18.8 | 293.0 | 20.4 | 181.2 | 19.8 |
| | Σ | 1615.1 | | 1465 | | 1574 | | 1436.3 | | 914.2 | |

续表2

| | | | | | | | | | | | |
|----|-----|-------|------|-------|------|-------|------|--------|------|-------|------|
| | I | 3.7 | 1.4 | 1.3 | 0.3 | 2.4 | 0.7 | 1.8 | 0.8 | 3.0 | 0.6 |
| | II | 84.8 | 31.1 | 53.8 | 14.2 | 92.1 | 27.8 | 83.8 | 39.5 | 79.4 | 17.1 |
| Mn | III | 85.3 | 31.2 | 168.6 | 44.4 | 102.8 | 31.1 | 54.2 | 25.6 | 219.6 | |
| | IV | 6.4 | 2.4 | 8.1 | 2.1 | 10.5 | 3.2 | 4.4 | 2.1 | 13.6 | 2.9 |
| | V | 92.2 | 33.8 | 148.3 | 39.0 | 122.8 | 37.1 | 67.9 | 32.0 | 148.5 | 32.0 |
| | Σ | 272.4 | | 380.1 | | 330.6 | | 212.1 | | 464.1 | |
| | I | 0.16 | 0.6 | / | / | / | / | 1.89 | 1.5 | 0.13 | 0.4 |
| | II | 0.7 | 0.6 | 0.86 | 3.6 | 2.59 | 8.1 | 141.41 | 36.1 | 4.07 | 11.1 |
| Ni | III | 4.95 | 16.9 | 5.24 | 22.2 | 7.46 | 23.3 | 174.66 | 44.6 | 5.50 | 15.0 |
| | IV | 2.89 | 9.8 | 2.27 | 9.6 | 2.80 | 8.8 | 48.42 | 12.4 | 3.05 | 8.3 |
| | V | 21.1 | 72.2 | 15.23 | 64.5 | 19.12 | 60.0 | 25.64 | 6.5 | 23.87 | 65.2 |
| | Σ | 29.35 | | 23.6 | | 31.97 | | 392.02 | | 36.62 | |

2 结果与讨论

由表(1)和表(2)数据可知,各元素的实测含量与相应垃圾中的同一元素5种形态的总和较为接近。这是数据可靠性的一个旁证。

2.1 垃圾中重金属的形态分布

2.1.1 元素形态分布特征

表(1)、表(2)表明,五里店垃圾中重金属的含量和形态分布与其它垃圾站明显不同,下面的讨论不包括五里店垃圾,(关于五里店垃圾的特性另作讨论)。

由表(2)可知

Cu 在第 I、II、III 态的含量很低,其主要以第 IV、V 态存在。第 III 态 Cu 含量高是由于其与有机物有强的络合作用而易被固定于有机质上。

Zn 的形态分布较分散。第 I 态含量很低,小于 1.5% 相对来说,第 III 态 Zn 较高,含量在 31%~40% 之间。第 IV、V 态存在的 Zn 比较显著,且垃圾间的差异不太大,分别为 16.8%~24.4%, 21.8%~29.7%

Pb 主要以第 III、V 态存在,几乎不存在第 I、IV 态。第 I 态含量小于 10%, pb(I) 的成络能力差,故较少以第 IV 态存在;另一方面 Pb(II) 可结合在氢氧化物结构的后层同时置换出 H,表现出对 FeO(OH) 晶体中羟基很强的亲和性,故第 III 态含量高。

Cd 主要以第 III 态存在,且垃圾间波动较小。第 I、II 态的 Cd 较其它元素明显地高。第 IV 态的 Cd 含量很低。

Fe 主要以第 III、IV 态存在,且第 III 与第 IV 态间以及同一形态的垃圾之间数据相近,以第 I 态存在的量很低,大约有 10% 的 Fe 以第 II 态存在。

Mn 主要以第 III、IV 态存在。Mn 的成络能力较差,故第 IV 态较小。第 I 态的量很可观,但垃圾间差异较大,在 14.2%~31.1% 之间。第 I 态的含量一般小于 1%

Ni 主要以第 V 态存在,其含量为 60%~72.2%,第 III 态也很可观,占 15.0%~23.3%,不同垃圾中第 IV 态 Ni 含量接近,为 8.3%~9.8%,几乎不存在第 I 态 Ni

2.1.2 垃圾中重金属形态分布的共性

由表(2)可以看出:

- ①除 Cd 外,其它元素第 I、II 态的量都较小。
- ②各元素第 V 态含量均较高。
- ③除 Zn 的分布较分散外,其它元素都表现出在某些形态上的选择性存在倾向。

尽管不同垃圾间存在基体差异,同一元素在 5 个形态上的分布,对不同的垃圾一说,有明显的共同趋势。

2.2 五里店垃圾中重金属的特点

由表(1)、表(2)可知,五里店垃圾中重金属的含量和形态有如下特点:

除 Fe、Mn 外,各元素的含量显著地比其余垃圾高。其中 Cu、Zn 达常量水平,Ni 较其它垃圾高 10 倍以上。

高含量的金属以某一、二种主要形态存在:如 93.7% 的 Cu 以第 IV 态存在;95.5% 的 Zn 以第 I 态存在;74.3% 的 Pb 以第 III 态存在;45% 的 Cd 以第 I 态存;36%、44.6% 的 Ni 分别以第 I、II 态存在。

各元素的第 V 态以(μ_g/B)表示的量与其它垃圾的第 V 态可比。这可作为五里店垃圾与其它垃圾的本底相近的一个依据。在此基础上,可以认为元素在五里店垃圾的第 I、II、III、IV 态存在量的独特性是人为活动的结果。

2.3 垃圾中重金属的迁移和对环境的影响

根据 Tessier 提取法所得各形态的环境化学意义[2],联系各元素在垃圾中的形态分布特点,可以对元素的迁移特征及其对环境的影响作出进一步的推断。

第 I、II 态金属活性大,对环境条件敏感、易被植物吸收。所以,Cd 的迁移能力强,容易对环境造成危害。其它元素在通常情况下不活泼。在酸雨作用下,五里店垃圾中 Cd、Zn、Ni 会向环境释放,因为它们的第 III 态含量较高。

铁-锰氧化物在酸和还原剂作用下易被破坏。所以,大量地以第 III 态存在的 Pb、Cd、Fe、Mn 和五里店垃圾的 Ni 在还原条件下的迁移释放能力将增强。

有机物和硫化物在氧化剂或微生物作用下易遭破坏和降解。所以,氧化气氛中及微生物淋溶作用下,主要以第 IV 态存在的 Cu 将发生释放和形态转化。

3 小 结

- 1) 不同元素的形态分布各有其特点,同一元素在不同垃圾中有相似分布规律。
- 2) 五里店垃圾中重金属微量元素的含量比其它垃圾高,其形态分布与其它垃圾有明显差异。

3) 以残渣态存在的重金属的量较大。依据其自身性质主要集中存在于某些形态上。

4) Cd 的迁移能力强,环境危害大,应引起重视。其它元素在一般情况下不活泼。

(下转第 79 页)

组成时,与上述情况一样,存在一个与导线临界厚度相对应的并联导体的临界厚度。绕组的额外附加损耗是总涡流损耗的一部分,所以它的存在必然影响导线或导体的临界厚度。绕组的额外附加损耗是由电流畸变的高次谐波引起的,所以导线或导体的临界厚度与负载电流的畸变率有直接关系。图5是本文所研究的变压器网侧绕组的导线或导体临界厚度随电流畸变率的变化曲线。可以看出,高次谐波的存在,将使导线和导体的临界厚度变小。

5 结 论

本文通过定量分析说明了高次谐波对带有整流性负载的变压器绕组附加损耗的影响不容忽视,提出了绕组的设计应结合具体整流电路来进行的观点。所引入的绕组损耗系数,使得在设计谐段的绕组损耗计算值更加接近实际的损耗值。本文提出的额外附加损耗与绕组及导线结构尺寸之间的关系,对绕组尺寸特别是导线结构尺寸的选择有工程实用意义。

参 考 文 献

- 1 Bendapudi s Ram etal. Effect of harmonics on converter transformer load losses. IEEE, 1988, 3(4), 1055~1066
- 2 С. В. Васютинский 著, 崔立君译. 变压器理论与计算. 北京:机械工业出版社, 1983
- 3 吴竞昌等编著. 电力系统谐波. 北京:水力电力出版社, 1988
- 4 吴志强. 高次谐波对变压器绕组附加损耗的影响. 重庆大学硕士论文. 1991

(上接第72页)

参 考 文 献

- 1 方满等. 武汉市垃圾堆放场重金属污染调查及控制途径. 中国环境科学. 1988, 54-59, 8(4)
- 2 Tessier A Sequential Extration Particulate for the Speciation of Particulate Trace Metals. Anal-chem 1977 51(7), 844-851
- 3 城乡建设环境保护部环保局环境监测分析方法编写组. 环境监测分析方法. 北京:城乡建设环境保护部环保局出版. 1983. 300-302
- 4 Hidebrand E. E. Blum. W. E. Lead Fixation by Iron Oxides Die Naturwissenschaften, 1974. 61(4), 169-170