

贵州省典型城市污水处理厂污泥养分与重金属含量调查

李 瑞¹, 吴龙华², 杨俊波³, 刘鸿雁^{2,3*}

(1. 贵州大学农学院, 贵阳 550025; 2. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008; 3. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550003)

摘 要: 分别采集贵州省 8 个典型地级城市污水处理厂冬季和夏季的脱水污泥样品, 进行室内分析测试, 研究其养分和重金属特性。结果表明, 贵州省主要地级城市脱水污泥 pH 为 6.5~7.4, 盐分含量为 0.4%~0.9%。城市污泥中有机质、全量 N、P 高于一般农家肥, 但全 K 量较低。污泥中全量重金属 Cu、Pb、Ni、Cr、Hg 和 As 均远低于国家农用标准, 但一个处理厂污泥 Cd、Zn 超标, 另有一处理厂污泥 Cd 超标, 有 3 个处理厂污泥存在 Zn 超标现象。形态分析表明, Cd 在多数污泥中化学形态主要是以生物有效态的形式存在, 而 Zn 主要以稳定的化学形态存在, 说明 Cd 存在环境风险, 而 Zn 相对安全, 表明贵州地区脱水污泥多数可安全农用, 冬季和夏季脱水污泥的养分和重金属浓度没有显著差异。

关键词: 贵州; 城市污泥; 养分; 重金属

中图分类号: X833 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2011)04-0787-10

Major Nutrients and Heavy Metals of Municipal Sewage Sludge in Guizhou Province

LI Rui¹, WU Long-hua², YANG Jun-bo³, LIU Hong-yan^{2,3*}

(1. Agricultural college of Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

Abstract: Sewage sludge samples were collected from eight cities in Guizhou Province in winter and summer and the pH, salinity, content of nutrients and heavy metal concentrations were then determined. Results showed that pH of these municipal sewage sludges ranged from about 6.5~7.4 and the salinity from 0.4%~0.9%. The organic matter, total N and P contents were higher than for common farmyard manure but the K concentration was relatively lower. The total concentrations of Cu, Pb, Ni, Cr, Hg and As were much lower than the states standard for sludges for agricultural purpose; Cd and Zn concentrations together exceeded the standard in only one sample, Cd concentration alone exceeded the standard in another sample, and Zn concentration exceeded the standard in three samples. This Zn exists mainly in a stable chemical form, and the Cd mainly as bioavailable Cd and suggesting a potential environmental Cd risk but the relative safety of the sludge Zn. No significant difference was found between sludge samples collected in winter or summer seasons. Most on the municipal sludges from Guizhou Province were deemed safe for agricultural use with only a few posing any potential risk.

Keywords: Guizhou Province; municipal sewage sludge; nutrients; heavy metals

城市污泥作为污水处理过程中产生的固体废弃物, 是一种由有机残片、细菌菌体、无机颗粒和胶体等组成的极其复杂的非均质体^[1]。我国污水处理厂多采

用二级生化处理工艺, 有机质含量为 40%~50%, 总氮含量 4%~5%, 磷(P₂O₅)含量 1%~5%, 钾(K₂O)含量 0.5%~1%^[2]。据计算, 污水处理量总体积的 0.5%~1% 将会转化成污泥, 如果进行深度处理, 其产生量还会相应增加^[3]。污泥处理不当或是不经过处理就直接投弃会造成相应的二次污染。近年来, 随着污水治理力度的不断加大, 污泥产量也在快速增加, 其农用时重金属的迁移转化问题已受到广泛关注^[4]。

自 2008 年以来, 贵州省已经建成城镇生活污水处理厂 20 座, 设计日处理污水能力为 73 万 t, 其中除

收稿日期: 2010-10-07

基金项目: 中国科学院知识创新工程计划重要方向项目(KSCX2-YW-G053); 贵阳市科学技术计划项目(2009 筑科农合字 3-042)

作者简介: 李 瑞(1985—), 男, 贵州毕节人, 硕士研究生, 研究方向为土壤化学与环境。E-mail: lirui850420@163.com

*** 通信作者:** 刘鸿雁 E-mail: re.hylliu@gzu.edu.cn

E-mail: hongyan.L@163.com

1 座因无污水收集管网未投入使用外,目前有 19 座投入运行,实际日处理污水量为 44.3 万 t,污泥日产量为 2 000~4 000 t,现行主要污泥处理方式为卫生填埋。迄今,贵州省污水污泥的养分和重金属污染物含量状况尚未有系统的报道,本研究选择贵州省 8 个具有一定规模和代表性并且运行良好的污水处理厂进行调查采样,分析贵州省城市污水污泥的养分特性和重金属的污染现状;同时,采集贵州省磷化工厂污泥和造纸污泥,与城市污泥进行比较,以期为该地区污水污泥的资源化利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 污泥样品的采集与前处理

本试验中所用脱水污泥取自贵州省 8 座具有一定规模典型的地级城市污水处理厂,包括贵阳市 3 家,分别命名为 A、B、C,其他地级城市 5 家,分别命名为 D、E、F、G、H,于 2009 年 9 月(夏季)和 12 月(冬季)对污泥进行系统取样,并收集污水处理厂的相关资料。为了更好地说明贵州省城市污泥的情况,本研究还选取贵州省赤水市赤天化纸浆工业污泥和福泉市瓮福磷矿的磷化工污泥作为对照。所有污泥样品均为污水厂脱水污泥传送带上的当日新鲜样,每 5 min 采集 1 次、多次混合,样品总计约 2 kg,每个处理厂重复采集样品 3 次,污泥样品平铺于塑料薄膜、遮荫、自然风干,研钵磨细后分别过 10 目和 100 目尼龙筛,储存在备用,样品来源及污水处理厂相关资料见表 1。

1.2 样品的测定方法

污泥样品养分指标和重金属的具体测定方法参照《土壤农化分析》第三版^[5]和《土壤分析技术规范》第二版^[6]。pH 采用 1:5 土水比、pH 计测定;电导率采用

1:5 土水比、电导仪测定;全 N 用浓硫酸(分析纯)消解,半微量蒸馏法;全 P 和全 K 用硝酸、高氯酸和氢氟酸(分析纯)消解,钼蓝比色法和火焰光度计法;水解 N 采用碱解蒸馏法;速效 P、K 分别用碳酸氢钠和醋酸铵浸提,钼蓝比色法和火焰光度计法进行测定;全量重金属铜、锌、铅、镉、铬、镍采用盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸(优级纯)消解,等离子发射光谱分析仪(ICP-AES6300a)测定^[7];汞和砷用 1:1 王水消解,原子荧光仪(AFS-930)测定^[8]。重金属不同形态的提取采用 Tessier A 连续提取五态分级法,将重金属分为可交换态:称取 100 目干污泥 0.5 g 于离心管中,用 Mg-Cl₂ 进行提取,室温下振荡 1 h 后离心,取上清液,移入 25 mL 比色管定容待测;碳酸盐结合态:将残留泥样用去离子水洗后加入 NaOAc(pH=5)进行提取,余下步骤同上;铁锰氧化结合态:将残留泥样加入 0.04 mol·L⁻¹ 的 NH₂OH·HCl,96 ℃条件下保持 6 h,途中振荡多次,离心,余下步骤同上;硫化物及有机结合态:将残留泥样加入 0.02 mol HNO₃ 和 30% H₂O₂,85 ℃条件下间歇振荡 4 h,离心,余下步骤同上;残渣态:将残留泥样加入 1:1 王水,100 ℃水浴消解 2 h,然后用去离子水洗入 25 mL 比色管定容,所有步骤同时做空白试验。用等离子发射光谱分析仪 ICP-AES6300a 测定试液中 Cu、Zn、Pb、Cd、Ni、Cr 和 As 的各形态含量,Hg 用原子荧光仪(AFS-930)测定。所有数据采用 DPS7.05 进行处理。

2 结果与讨论

2.1 污泥的 pH 和电导率

污泥的 pH 和电导率见表 2。供试污水厂污泥的 pH 在 6.5~7.4 之间,在中性范围内,污泥样品间 pH

表 1 供试污泥污水处理厂相关信息
Table 1 Information for the factories of wastewater treatments in Guizhou Province

污水处理厂名称 Name of the waste water treatment plant	处理工艺 Waste water treat techniques	污水来源 Waste water type	污水处理量 Waste water treat amount/×10 ⁴ t·d ⁻¹	污泥处理方式 Method of sewage sludge treatment
A(贵阳)	CASS	生活污水	4	填埋为主
B(贵阳)	SBR(传统)	生活污水为主,一定量工业污水	8	卫生填埋
C(贵阳)	A/O	生活污水为主,少量工业污水	4	填埋
D(黔北)	SBR	生活污水为主,少量工业污水	3	填埋
E(黔南)	SBR	生活污水为主,少量工业污水	5	填埋
F(黔东)	A ² O	生活污水为主,少量工业污水	5	填埋
G(黔西南)	SBR	生活污水为主,少量工业污水	3	填埋
H(黔西)	BC	生活污水为主,少量工业污水	5	填埋
赤天化(黔北)	三级处理工艺	纸浆工业污水	2	烘干后做复合肥基质
瓮福(黔中)	二级石灰处理	磷化工污水	1	混合后做矿山回填

的差异性可能与投入的絮凝剂的种类和数量有关。造纸厂污泥 pH 为 7.5, 而瓮福磷化工污泥主要成分是石灰, pH 最高(达 7.9)。污泥样品电导率在 $6.2 \sim 14.6 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围, 盐分含量在 0.4%~0.9% 之间, 比土壤的盐分高一个数量级^[9], 盐分过高会影响养分之间的平衡, 离子之间的拮抗作用易使养分大量淋失, 不利于作物对养分的吸收, 甚至可能对植物的根系造成伤害^[10]。根据作物生长与盐分百分数的关系可以看出, 贵州省污泥呈现中度或重度盐渍化, 如长期过量施用会使盐分敏感作物受到影响, 影响种子发芽和产量。

2.2 污泥的养分含量

2.2.1 污泥养分的含量水平

表 3 是夏季和冬季污泥养分含量的算术平均值及冬季与夏季养分差异性显著分析的 t 值。污泥中富含养分, 有机质的含量平均达到 $320 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是普通耕层土壤含量的 10 余倍, 总 N 平均 $23.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总 P 平均 $18.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 甚至高于一般的农家肥(猪厩肥干物质中平均全 N $16.3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、全 P $3.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 牛厩肥中平均含 N $15.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、全 P $3.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[11]。供试城市污泥

全 K 量较低, 平均为 $6.86 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 这个数值相对土壤而言, 远低于一般耕层土壤 $16.6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 含量水平。污泥的有机质变化幅度在 $271 \sim 503 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 全 N 量在 $16.9 \sim 46.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 全 P 在 $7.63 \sim 19.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 全 K 在 $4.60 \sim 8.40 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间。

二级处理工艺的污泥中含有丰富的有机质和氮磷, 相对缺钾。钾的含量远低于一般的农家肥和一级处理工艺(K 含量 0.8%)的污水污泥^[12]。贵州省典型污水处理厂污泥呈现出相同的养分规律。与城市污泥相比, 造纸厂污泥有机质含量中等, 但纤维素和木质素含量相对较高, 蛋白质等有机成分较少, 因此全量 P、K 含量都处于较低的水平。由于成分完全不同, 磷化工污泥呈现极高的全 P 含量($84.83 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$), 极低的有机质、全 N 和全 K。

2.2.2 夏季和冬季污泥样品养分含量比较

图 1 显示冬季和夏季污泥的养分含量变化。污泥养分含量中磷、钾和有机质在不同季节有一定差异, 但 t 检验结果显示有机质、全量和速效养分的季节差异均未达到显著水平(表 3)。由图 1 可见, 有 3 个污

表 2 贵州主要地级市污水污泥的 pH、EC 和盐分

Table 2 The pH, EC and salinity content of sewage sludge in Guizhou Province

项目 Items	A	B	C	D	E	F	G	H	赤天化 Chitianhua	瓮福 Wengfu
pH	6.7	7.4	7.3	6.5	6.6	6.5	6.6	7.1	7.5	7.9
EC/ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	8.8	7.3	8.9	14.6	7.5	6.2	11.9	14.4	14.2	7.0
盐分/%	0.6	0.5	0.6	0.9	0.5	0.4	0.8	0.9	0.9	0.4

表 3 污泥中的养分($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 3 The nutrient content of sewage sludge in Guizhou Province($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)

污水处理厂名称 Name of the waste water treatment plant	有机质 OM	全量养分 Total nutrients			速效养分 Available nutrients		
		N	P	K	N	P	K
A	342	26.3	10.2	8.40	1.93	0.53	3.53
B	275	18.9	10.7	7.70	1.82	0.31	2.04
C	312	13.0	8.08	6.60	0.85	0.11	0.63
D	503	46.7	19.1	7.95	3.79	1.06	8.65
E	397	36.2	11.5	5.70	2.17	0.43	3.50
F	338	23.6	11.4	7.75	1.88	0.41	2.29
G	355	30.7	11.7	4.60	2.49	0.35	2.43
H	271	16.9	7.63	6.15	1.27	0.23	0.75
赤天化 Chitianhua	399	18.0	6.58	4.00	1.68	0.08	3.92
瓮福 Wengfu	7.22	0.59	84.8	0.60	0.17	0.23	0.50
最大值 Maxima	503	46.7	84.8	8.40	3.79	1.06	8.65
最小值 Minimum	7.22	0.59	6.58	0.60	0.17	0.08	0.50
平均 Average	320	23.1	18.2	5.95	1.86	0.37	2.82
t 值 t value	0.040 7	1.201 2	0.052 2	0.694 3	0.491 7	0.211 5	0.169 3

注: $t_{0.01}$ 为 2.977, $t_{0.05}$ 为 2.145; 数值以污泥干重计算。

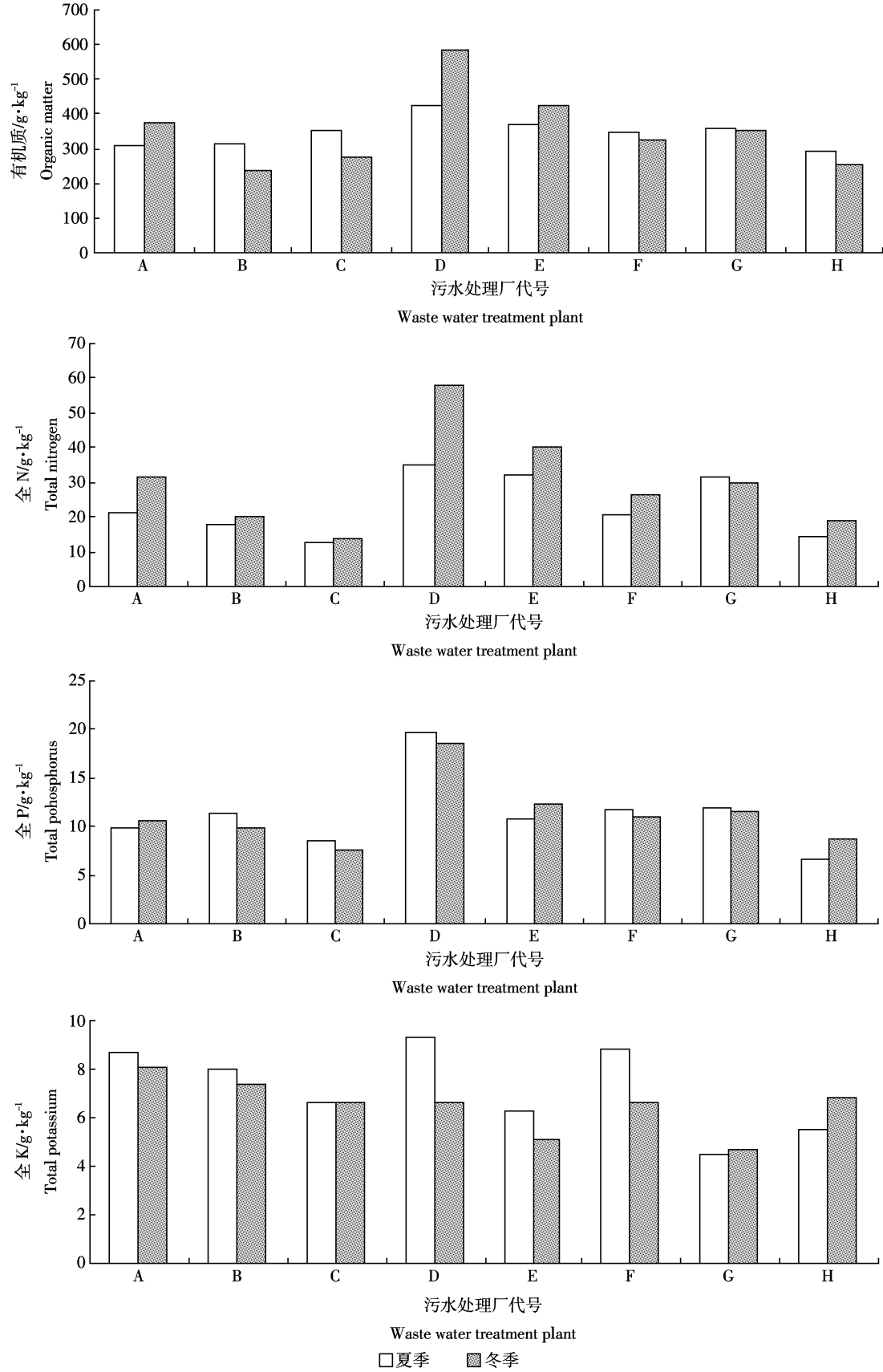


图 1 不同季节污泥中养分含量

Figure 1 The nutrients content of sewage sludge in different seasons

水处理厂的全氮在冬季远高于夏季,其余 5 个厂则夏季与冬季污泥样品的养分含量差异不大。这可能是由于夏季气温较高,水体溶解氧充足,在这些有利于微生物生长的环境条件下沉积物中有机氮化合物被微生物分解为铵态氮,或转变成成为硝态氮,溶出的溶解态无机氮在沉积物表面的水层中扩散;当处于高溶解氧水平下时,无机氮大部分以硝态氮形式溶出,使得污水中氮含量总量减少,因此污泥中的全氮也相应降低^[13-14]。而在冬季,由于季节和气温的原因,水体中微生物对氮的消耗很弱,进而使进入污泥中的氮量相对增加了很多。不同污泥的养分的差异性可能与进水浓度和污水处理厂的工艺有关,总 N、有机质和总 P 含量最高的是污泥 D,采用 SBR 工艺,具有很好的脱氮除磷效果。含量最低的是污泥 C,其采用的是 A/O 工艺,污泥经过厌氧消化过程后,其中部分有机质已经分解,是导致其含量低的主要原因。总 P 含量除污泥 D 外,其他变化不明显。不同处理工艺对 K 的变化不是很明显,总 K 相对较高的工艺有 CASS、SBR 和 A²O,总 K 的差异可能与进水和居民饮食生活习惯有关。

2.2.3 污泥中养分间相关性分析

污泥中养分间的相关系数见表 4,有机质和各种全量、速效养分之间呈现一定的相关性,其中有机质和全氮、速效氮之间的相关性达到极显著水平,与全钾的相关性达到显著水平。与土壤相似,污泥中有机质也是其氮素的主要来源;全氮和速效氮、速效磷、速效钾之间也存在极显著相关性。全磷和各种养分之间呈现负相关关系,全钾和速效养分之间存在一定的相关性,但没有达到显著水平。污泥中各种速效养分之间的相关性也很好,达到极显著水平,而全氮和全钾间相关性不明显。

2.3 污泥中重金属及环境风险分析

2.3.1 污泥中重金属浓度

污泥中除了含有丰富的营养物质以外,同时含有

多种重金属。在污水的处理过程中,50%~80%的重金属通过细菌吸收、细菌和矿物颗粒表面吸附,以及无机盐(磷酸盐、硫酸盐)共沉淀等多种途径浓缩到产生的污泥中^[15]。因此,污泥中重金属含量相对较高。由于重金属本身具有难迁移、难降解、易富集、危害性大等特点,一直成为限制污泥土地资源化利用的一个重要因素^[16]。对污泥中全量 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Ni、Hg 和类金属 As 等进行了测定,结果列于表 5。与贵州土壤耕层背景值相比,城市污泥中 Pb 含量与非污染表土的含量(3~189 mg·kg⁻¹)相差不大,Cd 含量高于土壤 Cd 污染的临界值(1 mg·kg⁻¹),Hg 含量普遍高于非污染土壤的临界值(0.4 mg·kg⁻¹),As 含量在非污染土壤 1~95 mg·kg⁻¹ 的范围之内。Cu 和 Zn 作为植物生长需要的微量元素,也显著高于土壤平均值(Cu:22 mg·kg⁻¹,Zn:100 mg·kg⁻¹)。从重金属元素的变化情况来看,同一种元素在不同区域和季节上变化差异很大,变异系数达到 42.7%~135%,其中元素 Zn 含量变幅在 268~9 163 mg·kg⁻¹ 之间,平均为 1 696 mg·kg⁻¹,变异系数为 135%;元素 Ni 的含量变幅为 32.4~107 mg·kg⁻¹,平均为 56.0 mg·kg⁻¹,变异系数为 42.7%。

显著性分析显示,污水污泥全量重金属季节差异的 *t* 值在 0.002 6 到 1.193 之间,都没有达到 95% 的差异显著性水平。各污水处理厂污泥中重金属浓度季节差异没有规律性变化,但有些污泥差异明显,如 F 厂夏季的 Pb 含量是冬季的 5 倍,这可能是由一些偶然性的因素所导致。

2.3.2 污泥中重金属形态分析

相关研究表明,污泥中的不同金属元素以及同一元素在不同类型污泥中的主要存在形式也可能不同。按照 TessierA 划分的重金属的 5 种形态,其中前 3 种形态:可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态稳定性较差,迁移性较强,容易被植物吸收利用,为生物的有效态部分,对地下水、地表水和食物链都存在

表 4 污泥所含养分之间的相关系数

Table 4 Correlation coefficients among various nutrients of sewage sludge

项目 Items	有机质 OM	全氮 T-N	全磷 T-P	全钾 T-K	速效氮 Avai.-N	速效磷 Avai.-P	速效钾 Avai.-K
有机质 OM	1	0.880 7**	-0.852 7	0.715 4*	0.852 7**	0.479 3	0.749 1*
全氮 T-N		1	-0.515 2	0.600 5	0.987 4**	0.803 5**	0.807 1**
全磷 T-P			1	-0.765	-0.536 7	-0.042 4	-0.252 1
全钾 T-K				1	0.556 4	0.467 1	0.385 8
速效氮 Avai.-N					1	0.863 8**	0.921 6**
速效磷 Avai.-P						1	0.868 1**
速效钾 Avai.-K							1

注:“**”表示在 0.01 水平显著相关,“*”表示在 0.05 水平显著相关。

表 5 不同季节污水污泥中重金属浓度(mg·kg⁻¹)

Table 5 Heavy metals concentrations of municipal sewage sludge in different seasons(mg·kg⁻¹)

污水处理厂 Name of the waste water treatment plant	季节 Season	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr	As	Hg
A	夏 Summer	61.6	268	35.8	1.09	40.8	58.6	5.85	0.46
	冬 Winter	81.2	487	44.7	2.20	41.4	55.1	4.26	0.90
B	夏 Summer	123	9163	46.4	18.8	41.5	343	10.1	0.47
	冬 Winter	105	5158	58.3	28.6	48.6	311	10.2	0.38
C	夏 Summer	79.4	791	67.6	2.65	105	156	15.5	0.68
	冬 Winter	99.6	1865	64.8	5.10	107	230	26.4	0.61
D	夏 Summer	135	1194	63.6	1.96	66.6	64.6	3.64	0.57
	冬 Winter	120	861	48.7	2.50	39.4	45.5	1.37	0.35
E	夏 Summer	197	590	94.5	3.68	51.7	68.6	8.55	1.53
	冬 Winter	392	837	39.1	5.90	51.0	51.1	4.91	0.59
F	夏 Summer	113	1341	103	4.77	34.8	150	7.06	2.08
	冬 Winter	130	1401	23.1	5.20	32.4	125	4.69	1.53
G	夏 Summer	129	660	94.5	2.56	90.0	80.5	10.4	1.24
	冬 Winter	134	867	39.0	3.30	38.1	89.8	7.06	0.82
H	夏 Summer	92.9	711	206	22.0	54.0	99.9	17.3	0.84
	冬 Winter	111	950	189	22.5	54.8	102	11.5	0.53
GB 18918—2002(pH≥6.5)		1 500	3 000	1 000	20	200	1 000	75	15
GB 4284—1984(pH≥6.5)		500	1 000	1 000	20	200	1 000	75	15
超标个数 Numbers over the National Standards		0	6	0	3	0	0	0	0
t 值 t value		0.686 2	0.194 4	1.009 4	0.482	0.625	0.002 6	0.340 5	1.193

注:《GB 18918—2002》城镇污水处理厂污染物排放标准,国家环境保护总局 2002;《GB 4284—1984》农用污泥中污染物控制标准,城乡建设环境保护部 1984; $t_{0.01}$ 为 2.977, $t_{0.05}$ 为 2.145;数值以污泥干重计。

一定的污染潜力。而后两种形态:硫化物有机结合态和残渣态稳定性较强,可作为生物的无效态部分,在自然条件下很难释放,能长期稳定在土壤中,对环境一般不产生污染效应。

本文分析了 8 种污泥中 6 种重金属的形态,并对其回收率检验。经测定,污泥中 As 和 Hg 均以残渣态的形式存在,所以不对其进行讨论,原因可能是因为含量过高的腐植酸和有机质与其结合,形成惰性化合物,降低了其迁移能力。从表 6 中可以看出,重金属在不同污泥中的赋存形态存在一定的差异性,其中,Cu 的有机结合态和残渣态的比例较高,除个别污泥外,均占 90%以上,其次是碳酸结合态和可交换态,基本没有铁锰氧化态。Zn 主要是以碳酸盐结合态、有机结合态和残渣态的形式存在,可交换态和铁锰氧化态的比例较少,不足 10%。Pb 的主要化学形态为残渣态,属于生物无效态,除个别污泥占 90%以上外,其他形态比例较低,不足 10%。Cd 的化学形态在各个污泥中分布迥异,在 B、C 污泥中主要以生物无效态存在,占 85%以上,而在其他污泥中,生物有效态部分均超过 60%,其中以碳酸盐结合态的比例最大,占有有效态

部分的 50%以上。毒性较大的 Cd 容易迁移,对 pH 的变化也十分敏感,在农用中应加以重视。Ni 的主要存在形态为碳酸盐结合态和有机结合态,占 55%~76%之间,其次是可交换态和残渣态,其余比例在 10%以下。Cr 的主要化学形态为有机结合态和残渣态,而其他形态含量均在 3%以下。重金属的各个形态含量及比例列于表 6。

2.3.3 重金属的环境风险评价

如果污泥未得到合理的处置,必然会对环境造成严重的重金属污染^[7]。污泥中重金属在农用过程中会发生迁移、转化和释放,存在潜在的环境风险。也有研究表明,污泥经过堆肥后能有效地使其重金属钝化,降低其环境污染风险^[18-19]。本研究对重金属的赋存形态进行了分析,由表 6 可以得到,除个别污泥外,污泥中 Cu、Pb、Zn 和 Cr 主要是以稳定化学形态存在,属于生物无效态,一般不发生迁移和通过食物链污染。而毒性较大的 Cd 元素,在多数污泥中化学形态主要是以生物有效态的形式存在,对环境和食物链会产生一定的污染效应。Ni 元素碳酸结合态的比例很高,对酸碱度的变化会十分敏感,当 pH 值升高或下降都容

表 6 污泥中重金属的形态分布及比例

Table 6 Heavy metal concentration and proportion in different chemical phases of sewage sludge

污泥 样品	化学形态	Cu		Zn		Pb		Cd		Ni		Cr	
		含量/ mg·kg ⁻¹	比例/ %	含量/ mg·kg ⁻¹	比例/ %	含量/ mg·kg ⁻¹	比例	含量/ mg·kg ⁻¹	比例/ %	含量/ mg·kg ⁻¹	比例/ %	含量/ mg·kg ⁻¹	比例/ %
A	Exch	1.87	2.78	10.6	2.87	nd	—	0.28	19.1	4.89	12.8	0.16	0.29
	Carb	1.39	2.07	106	28.7	0.24	0.63	0.49	33.7	13.3	34.9	0.42	0.78
	Fe—Mn—OX	0.11	0.17	21.8	5.92	nd	—	0.18	12.3	2.83	7.47	0.13	0.24
	Organ	39.8	59.1	56.8	15.4	nd	—	0.24	16.7	8.79	23.0	7.56	13.9
	Resid	24.1	35.8	174	47.1	35.8	94.3	0.27	18.3	8.33	21.8	46.1	84.8
	总量 T	71.4		378		40.3		1.65		41.1		56.9	
	累计含量	67.3		369		38.0		1.46		38.2		54.4	
	R/%	94		97		94		88		93		95	
B	Exch	1.17	1.05	76.5	1.12	nd	—	0.11	0.50	3.00	7.00	nd	—
	Carb	nd	—	1 230	18.0	nd	—	0.09	0.40	22.4	52.1	5.10	1.58
	Fe—Mn—OX	nd	—	486	7.12	nd	—	0.09	0.40	3.60	8.39	0.94	0.29
	Organ	77.8	70.1	3 634	53.2	nd	—	14.2	65.2	9.09	21.2	167	51.6
	Resid	32.0	28.8	1 400	20.5	48.6	92.7	7.28	33.4	4.89	11.4	150	46.5
	总量 T	114		7 161		52.4		23.7		45.1		327	
	累计含量	111		6 832		48.6		21.8		42.9		323	
	R/%	97		95		92		92		95		98	
C	Exch	nd	—	6.99	0.57	nd	—	0.01	0.30	11.6	11.8	nd	—
	Carb	nd	—	278	22.7	1.59	2.59	0.04	1.24	51.4	52.5	3.63	2.06
	Fe—Mn—OX	0.15	0.18	86.6	7.06	nd	—	0.49	14.3	7.18	7.33	0.30	0.17
	Organ	37.1	45.3	362	29.5	nd	—	1.00	29.4	24.38	24.9	66.4	37.7
	Resid	44.6	54.5	494	40.3	59.6	97.4	1.86	54.7	3.40	3.47	106	60.1
	总量 T	89.5		1 328		66.2		3.88		106		193	
	累计含量	81.9		1 226		61.2		3.40		97.9		176	
	R/%	91		92		92		87		92		91	
D	Exch	1.16	1.0	51.2	5.50	0.21	0.40	0.47	24.2	7.48	14.9	nd	—
	Carb	2.09	1.80	227	24.4	9.26	17.6	0.50	25.5	14.3	28.4	0.64	1.19
	Fe—Mn—OX	0.81	0.70	64.1	6.89	0.32	0.60	0.24	12.1	3.72	7.42	0.30	0.57
	Organ	76.1	65.6	311	33.4	0.89	1.70	0.54	27.5	15.9	31.7	11.2	20.9
	Resid	35.8	30.9	277	29.8	41.9	79.6	0.21	10.7	8.84	17.6	41.3	77.3
	总量 T	128		1 028		56.2		2.23		53.0		55.1	
	累计含量	116		931		52.6		1.96		50.2		53.4	
	R/%	90		90		93		87		94		96	
E	Exch	16.8	6.17	31.2	4.72	nd	—	1.67	39.2	7.62	15.2	0.14	0.26
	Carb	28.0	10.3	212	32.1	1.75	2.69	1.30	27.1	19.6	39.2	0.60	1.10
	Fe—Mn—OX	1.12	0.41	38.5	5.83	nd	—	0.31	7.32	3.64	7.26	0.27	0.49
	Organ	171	62.7	85.1	12.9	nd	—	0.29	6.89	14.4	28.8	13.2	24.3
	Resid	55.8	20.5	293	44.4	63.2	97.3	0.83	19.5	4.81	9.60	40.1	73.9
	总量 T	295		714		66.8		4.79		51.4		60.0	
	累计含量	272		660		65.0		4.25		50.1		54.2	
	R/%	92		92		97		88		97		90	
F	Exch	3.23	3.02	36.5	3.02	nd	—	0.57	12.9	2.43	7.90	nd	—
	Carb	1.56	1.46	17.6	1.46	0.92	1.64	0.91	20.8	8.14	26.5	0.80	0.63
	Fe—Mn—OX	0.30	0.28	3.38	0.28	nd	—	0.65	14.8	2.63	8.57	0.29	0.23
	Organ	63.7	59.5	719	59.5	nd	—	0.75	17.1	8.53	27.8	34.8	27.4
	Resid	38.3	35.8	432	35.8	54.9	98.4	1.51	34.5	8.96	29.2	91.1	71.7
	总量 T	122		1 371		63.1		4.99		33.6		138	
	累计含量	107		1 208		55.8		4.39		30.7		127	
	R/%	88		88		88		88		91		91	

续表 6

污泥 样品	化学形态	Cu		Zn		Pb		Cd		Ni		Cr	
		含量/ mg·kg ⁻¹	比例/ %	含量/ mg·kg ⁻¹	比例/ %	含量/ mg·kg ⁻¹	比例	含量/ mg·kg ⁻¹	比例/ %	含量/ mg·kg ⁻¹	比例/ %	含量/ mg·kg ⁻¹	比例/ %
G	Exch	4.03	3.36	25.8	3.64	nd	—	0.57	22.3	8.10	13.0	nd	—
	Carb	2.51	2.09	231	32.6	0.70	1.15	0.87	33.8	25.5	40.9	0.45	0.55
	Fe-Mn-OX	0.46	0.38	33.1	4.66	nd	—	0.24	9.34	5.84	9.38	0.14	0.17
	Organ	67.7	56.4	100	14.1	nd	—	0.27	10.4	16.1	25.9	14.7	17.9
	Resid	45.2	37.7	320	45.0	60.4	98.9	0.62	24.2	6.79	10.9	66.8	81.4
	总量 T	132		764		66.8		2.93		64.1		85.2	
	累计含量	120		710		60.5		2.57		62.3		82.1	
	R/%	91		92		90		87		97		96	
H	Exch	2.12	2.17	46.4	5.73	nd	—	1.33	6.76	5.07	10.1	nd	—
	Carb	2.15	2.20	157	19.4	5.94	3.28	7.03	35.7	23.7	47.1	0.78	0.80
	Fe-Mn-OX	nd	0	31.9	3.94	0.33	0.18	3.19	16.2	4.37	8.70	0.29	0.30
	Organ	56.5	57.8	262	32.4	0.92	0.51	6.44	32.7	10.6	21.1	12.8	13.0
	Resid	34.6	35.4	313	38.6	174	96.0	1.71	8.68	6.53	13.0	85.1	86.7
	总量 T	102		831		198		22.3		54.4		101	
	累计含量	97.7		810		181		19.7		50.2		98.1	
	R/%	95		97		91		88		92		97	

注:“Exch”可交换态,“Carb”碳酸盐结合态,“Fe-Mn-OX”铁锰氧化结合态,“Organ”有机结合态,“Resid”残渣态。“R”回收率%,“nd”未检出,“—”未统计。

易使其重新被释放而进入到环境中。8 种污泥中,从潜在迁移能力来看,Cd 和 Ni 的潜在迁移性最强,故对于这两种元素,在污泥农用过程中需加以重视,最好能建立一套有效预报其污染风险的数学模型,对其带来的次生环境问题能有效地加以防治。从元素总量上看,供试城市污泥中 Cu、Pb、Ni、Cr、As 和 Hg 含量均远低于国家规定的污泥施用的最大允许含量。但是 B 处理厂污泥样品中 Cd、Zn 均超标,H 处理厂污泥中存在 Cd 超标现象。如果按照《GB 4284—1984》标准,在 B、D 和 F 处理厂污泥中也存在 Zn 超标现象。为了了解污泥中重金属的环境风险大小,在本研究中,选取环境风险指数(Environmental risk index)^[20]对污泥中超标重金属(Zn、Cd)进行了环境风险评估,以定量表征其在重金属污染土壤或是沉积物中的环境风险大小,从而判断城市污泥中某种污染物的超标倍数和污染程度。环境风险指数计算公式为:

$$I_{ER}=(CA_i/C_{Ri})-1$$

式中:CA_i 为第 i 种元素的分析含量,mg·kg⁻¹;C_{Ri} 为第 i 种元素的临界限量,mg·kg⁻¹。如果 CA_i 小于 C_{Ri},则定义 I_{ER} 为 0,无环境风险。

按照城市污泥中冬夏两季重金属的含量和城市污泥《农用污泥中污染物控制指标》(GB 4284—1984)农用污泥中污染物控制指标值(Zn≤1 000 mg·kg⁻¹,Cd≤20 mg·kg⁻¹,pH≥6.5),计算出贵州省城市污泥

中超标元素的环境风险指数。结果表明,B 处理厂污泥中全 Zn 的环境风险指数夏季和冬季分别为 8.16 和 4.16,存在极高的环境风险;C 处理厂冬季污泥样品的 Zn 污染风险指数为 0.865,存在低环境风险;D 处理厂夏季污泥样 Zn 的风险指数为 0.194,即低环境风险;F 处理厂污泥中夏季和冬季污泥样 Zn 的风险指数分别为 0.341 和 0.401,也存在低环境风险。Cd 元素在 B 处理厂污泥中冬季环境风险指数为 0.43,存在低环境风险;H 处理厂污泥中夏季和冬季中该元素环境风险指数达到 0.1 和 0.125,也分别存在低环境风险。

供试污泥中以 Zn 超标最为严重,可能与城市管网中使用镀锌管排放污水有关,Zn 含量过高也可能与成土母质中的矿物种类及其风化程度有关,在当地可能存在大量的页岩和黏板岩风化物。由于污水厂负责处理的片区存在许多工矿企业,污水中混有一定量的工业污水,也是导致其污泥中重金属含量过高的原因之一。

2.3.4 污泥中重金属浓度的相关性分析

重金属浓度的相关性分析表明(表 7),污泥中 Zn 和 Cd、Cr 分别达到显著和极显著水平,Cd 与 Cr 之间呈现极显著水平,Ni 与 As 之间相关性也达到极显著水平,Pb 与 Cd 间相关性呈现显著水平。其中 Zn 同时与 Cr、Cd 存在极显著和显著关系,Cd 也同时与 Zn 和

表 7 污泥中重金属的相关系数

Table 7 Correlation coefficient between various heavy metals of sewage sludge

Elements	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr	As	Hg
Cu	1	-0.070 3	-0.159 5	-0.092 8	-0.140 1	-0.266 2	-0.304 6	0.052
Zn		1	-0.194 1	0.558 9*	-0.154 9	0.893**	0.108 7	-0.291 6
Pb			1	0.532 4*	0.168 2	-0.066 2	0.462 6	0.112 8
Cd				1	-0.173 5	0.636 7**	0.324 3	-0.309 1
Ni					1	0.136 7	0.715 6**	-0.168 3
Cr						1	0.47 5	-0.171 3
As							1	-0.112 1
Hg								1

注：“*”表示在 0.05 水平显著相关；“**”表示在 0.01 水平显著相关。

Cr 存在极显著的相关关系,说明这几种重金属元素间可能存在一定的同源性。污泥中 Zn 和 Cd 含量呈现显著正相关关系,相关系数达到 0.558 9。已有相关研究也表明,污泥中 Zn 和 Cd 相关性达到极显著水平^[21]。可能是因为 Zn 和 Cd 属于同一族元素,性质也十分相似所致。Pb 和 Cd 两种元素的正相关关系说明两种有毒元素也存在复合污染。对于这几种组合形式的污染方式,这一研究结果与我国其他一些相关报道一致。存在复合式污染的元素在迁移过程中必然存在着复杂的交互效应影响。

3 结论

(1)贵州省城市污泥 pH 在中性范围(6.5~7.4),盐分含量在 0.4%~0.9%。城市污泥中有机质、全量 N 和 P 明显高于耕层土壤,甚至高于一般的农家肥,但 K 含量相对较低,远低于一般土壤的含量水平。

(2)污泥的养分性质和重金属浓度随季节有一定变化,全 N 呈现冬季高于夏季的趋势,但 *t* 值检验显示所有养分和重金属季节差异没有达到显著水平。

(3)环境风险指数分析结果表明,部分污泥中 Zn、Cd 存在一定的环境风险。但多数污泥的重金属含量均在国家《GB 18918—2002》污泥农用标准和《GB 4284—1984》农用污泥中污染物的控制标准允许的浓度范围之内。

(4)污泥中重金属 Cu、Pb、Zn 和 Cr 主要是以稳定化学形态存在,Hg 和 As 主要以残渣态存在,Cd 在多数污泥中主要以生物有效态存在,而 Ni 主要是碳酸结合态。Cd 和 Ni 的潜在迁移性最强。

(5)污泥中重金属 Zn、Cd 和 Cr 之间,Pb 和 Cd 之间呈显著正相关关系,表明可能存在一定的同源性复合污染。

参考文献:

- [1] 邹绍文,张树清,王玉军,等.中国城市污泥的性质和处理方式及土地利用前景[J].中国农学通报,2005,21(1):198-201.
Zou S-W, Zhang S-Q, Wang Y-J, et al. The nature and treatment methods together with land use prospect of sewage sludge in China[J]. *Agricultural Sciences*, 2005, 21(1):198-201.
- [2] 普大华,吴学伟.城市综合污水处理厂污泥处理技术及应用[J].广州环境科学,2006,21(4):14-16.
Pu D-H, Wu X-W. Municipal sewage treatment plant sludge disposal and its application[J]. *Guangzhou Environmental Science*, 2006, 21(4):14-16.
- [3] 朱南文,高延耀,周增炎.我国城市污水厂污泥处置途径的选择[J].上海环境科学,1998,17(11):40-42.
Zhu N-W, Gao Y-Y, Zhou Z-Y. Methods choice of sewage sludge treatment in China[J]. *Shanghai Environmental Science*, 1998, 17(11):40-42.
- [4] Alonso E, Aparicio I, Santos J L, et al. Sequential extraction of metals from mixed and digested sludge from aerobic WWTPs sited in the south of Spain[J]. *Waste Management*, 2009, 29(1):418-424.
- [5] 鲍士旦.土壤农化分析[M].第二版.北京:中国农业出版社,2005:30-106.
Bao S-D. Analysis of agricultural soil[M]. 3rd Edition. Beijing:China Agricultural Press, 2005:30-106.
- [6] 杜森,高祥照.土壤分析技术规范[M].第二版.北京:中国农业出版社,2006:36-67.
Du S, Gao X-Z. Technical specifications of soil analysis[M]. 2nd Edition. Beijing:China Agricultural Press, 2006:36-67.
- [7] GB/T 17141—1997,土壤质量 铅、镉的测定[S].
GB/T 17141—1997, Soil quality of lead, cadmium[S].
- [8] 刘凤枝.农业环境监测实用手册[M].北京:中国标准出版社,2001.
Liu F-Z. Practical manual of agricultural environmental monitoring[M]. Beijing:China Standard Press, 2001.
- [9] 乔显亮,骆永明.我国部分城市污泥化学组成及其土地利用标准初探[J].土壤,2001,33(4):218-221.
Qiao X-L, Luo Y-M. The chemical composition and land-use standard of sewage sludge in some cities of China[J]. *Soils*, 2001, 33(4):218-

- 221.
- [10] 乔显亮, 骆永明, 吴胜春. 污泥的土地利用及其环境影响[J]. 土壤, 2000, 32(2): 79-85.
- Qiao X-L, Luo Y-M, Wu S-C. Sludge for land use and its environmental effects[J]. *Soils*, 2000, 32(2): 79-85.
- [11] 谭启玲, 胡承孝, 赵 斌. 城市污泥的特性及其农业利用现状[J]. 华中农业大学学报, 2002, 21(6): 587-592.
- Tan Q-L, Hu C-X, Zhao B. Characteristics of sewage sludge and its current situation of agricultural utilization[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2002, 21(6): 587-592.
- [12] 张雪英, 周立祥. 江苏地区城市污水处理厂污泥泥质研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(1): 110-114.
- Zhang X-Y, Zhou L-X. Cities in Jiangsu Province of sewage sludge mud[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(1): 110-114.
- [13] 孙惠民, 何 江, 吕昌伟, 等. 乌梁素海沉积物中有机质和全氮含量分布特征[J]. 应用生态学报, 2006, 17(4): 620-624.
- Sun H-M, He J, Lv C-W, et al. Wuliangsu sea sediment distribution of organic matter and nitrogen content[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, 17(4): 620-624.
- [14] 戈乃钊, 马淑芳, 秦怀英, 等. 脱水污泥的组分和农用评价[J]. 农业环境保护, 1995, 14(5): 202-206.
- Ge N-F, Ma S-F, Qin H-Y, et al. Component of dehydrated sludge and agricultural evaluation[J]. *Agricultural Environmental Protection*, 1995, 14(5): 202-206.
- [15] 周立祥, 沈其荣, 陈同斌, 等. 重金属及养分元素在城市污泥主要组分中的分配及其化学形态[J]. 环境科学学报, 2000, 20(3): 269-274.
- Zhou L-X, Shen Q-R, Chen T-B, et al. Heavy metals and nutrient elements in the main components of sewage sludge and chemical form of the distribution[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2000, 20(3): 269-274.
- [16] 蒋成爱, 黄国锋, 吴启堂. 城市污水污泥处理利用研究进展[J]. 农业环境与发展, 1999, 59(1): 13-17.
- Jiang C-A, Huang G-F, Wu Q-T. Utilization of municipal sewage sludge treatment progress[J]. *Agro-Environment and Development*, 1999, 59(1): 13-17.
- [17] Fytili D, Zabaniotou A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12: 116-140.
- [18] Zheng Guo-Di, Gao Ding, Chen Tong-Bin, et al. Stabilization of nickel and chromium in sewage during aerobic composting[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142(1-2): 216-221.
- [19] Gao Ding, Zheng Guo-Di, Chen Tong-bin, et al. Changes of Cu, Zn, and Cd speciation in sewage sludge during composting[J]. *Journal of Environmental Science*, 2005, 17(6): 957-961.
- [20] Rapant S, Kordik J. An environmental risk assessment map of the Slovak Republic: Application of data from geochemical atlases[J]. *Environ Geology*, 2003, 44(4): 400-407.
- [21] 吴泓涛. 北京市土壤和蔬菜重金属的区域分布与污染评价[D]. 重庆: 西南农业大学, 2001.
- Wu H-T. Heavy metals distribution and pollution assessment between soils and vegetables in Beijing regional[D]. Chongqing: Southwest Agricultural University, 2001.