

城市污泥中有机污染物的研究进展

莫测辉¹, 蔡全英¹, 吴启堂¹, 李桂荣¹, 王伯光², 田 凯²

(1. 华南农业大学资源环境学院, 广东 广州 510642; 2. 广州市环境保护科学研究所, 广东 广州 510620)

摘要: 综述了城市污泥中有机污染物的研究进展。文章指出, 城市污泥含有丰富的 N、P、K 和有机质, 但它通常也含有氯酚 (CPs)、氯苯 (CBs)、硝基苯 (NBs)、多氯联苯 (PCBs)、多氯代二苯并二恶英/呋喃 (PCDD/Fs)、邻苯二甲酸酯 (PEs)、多环芳烃 (PAHs) 和有机农药等种类复杂的有机污染物而影响其农业利用。不同城市污泥中有机污染物的种类及其含量不同, 与污水的来源、污泥类型及其处理方式等因素有关。堆肥处理可以在一定程度上降低城市污泥中有机污染物的含量, 从而达到农业利用的目的。

关键词: 城市污泥; 有机污染物; 农用资源化

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267 (2001) 04 – 0273 – 04

Research Advances on Organic Pollutants in Municipal Sludge

MO Ce-hui¹, CAI Quan-ying¹, WU Qi-tang¹, LI Gui-rong¹, WANG Bo-guang², TIAN Kai²

(1. College of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642 China;

2. Guangzhou Institute of Environmental Science, Guangzhou 510620 China)

Abstract: Municipal sludge is often regarded as a potential manure resource, because it contains abundant N, P, K and organic matter. However, use of such sludge on agriculture is usually limited by its consisting of various organic pollutants including chlorophenols (CPs), chlorobenzenes (CBs), nitrobenzene, polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo – p – dioxins/furans (PCDD/Fs), phthalate esters (PEs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organic pesticides, etc. Organic compounds and their contents in different sludges are varied, depending on wastewater sources, wastewater – treated methods, sludge types. Composting of municipal sludge can degrade organic pollutants to a great extent and, thus, it can be safely recycled in agricultural land.

Keywords: municipal sludge; organic pollutants; agricultural use

城市污泥 (简称污泥) 是城市污水处理厂净化污水而产生的沉积物, 是亟待解决的城市固体废物。城市污泥的处置方式主要有填埋、焚烧、倒海和农业利用等。前 3 种方法由于场地的限制、费用昂贵、造成二次污染等因素而难以为继或被禁止。城市污泥含有丰富的氮、磷、钾和有机质, 农用资源化前景广阔, 有利于城市和农业的可持续发展^[1]。英、美、法等许多国家城市污泥的农用率在 70% 左右, 有的高达 80% 以上。目前我国城市污泥的农用率还很低 (不足 10%) ,

主要是因为其中污染物的含量普遍较高, 也与研究程度较低而导致认识上的偏见有关。长期以来, 国内外对于农用城市污泥中的重金属进行了较多的研究, 并制定了有关的控制标准。而对于城市污泥中有机污染物的研究甚为薄弱。许多有机污染物具有生物放大效应, 并有“三致”(致癌、致畸、致基因突变) 作用而日益引起了人们的普遍关注。美国国家环保局 (U. S. EPA) 列出的 129 种“优控污染物”中就有 114 种是有机污染物。一些国家对农用城市污泥中有机污染物的特征及其在农业环境中的行为、生态效应和调控措施等方面进行了一定的研究^[2-9]。我国对于农用城市污泥中有机污染物的研究至今鲜见报道^[1]。

1 城市污泥中主要有机污染物的种类及其含量

1. 1 多环芳烃 (PAHs)

收稿日期: 2000 – 10 – 19; 修订日期: 2001 – 05 – 15

基金项目: 国家自然科学基金 (39870435)、广东省自然科学基金 (970011)、广东省环保局科技研究开发项目 (粤环 1997 – 16)、中科院广州地球化学所有机地球化学国家重点实验室基金 (OGL – 9607)、广州市环保局科技项目和广州市科委重点攻关项目资助

作者简介: 莫测辉 (1965—), 男, 博士后, 华南农业大学资源环境学院副教授, 主要从事环境化学、农业生态环境的科研与教学工作。

多环芳烃 (PAHs) 是由 2 个或 2 个以上苯环以不同方式聚合而成的一组化合物, 其中许多化合物具有致癌性。城市污泥中常检测到的 PAHs 化合物主要有萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、屈、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、茚并(1, 2, 3 - cd)芘、二苯并(a, h)蒽和苯并(g, h, i)芘等, 通常以 2—4 个苯环的化合物为主, 而 5—6 个苯环的化合物含量较低。国外城市污泥中 PAHs 的总含量(Σ PAHs)一般在 1—10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间^[2], 但有些高达几十甚至

100 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上^[4,9-11]。我国大陆城市污泥的 Σ PAHs 多数大于 10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 香港城市污泥的 Σ PAHs 在 10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右(表 1)。与国外相比, 我国城市污泥的 Σ PAHs 总体上偏高, 而且在部分城市污泥中仅单个化合物如苯并(a)蒽、蒽、荧蒽和屈的含量就大于 10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 强致癌性的化合物苯并(a)芘在北京污泥和珠海污泥中的含量超过了我国农用污泥的控制标准(3.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。城市污泥中的 Σ PAHs 随着时间的推移而呈下降的趋势^[13,9]。

表 1 我国城市污泥中有机污染物的含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 干重)
Table 1 Content of organic pollutants in selected municipal sludges in China ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in DW)

污泥名称	醚类	氯苯类	硝基苯类	胺类	卤代烃类	邻苯二甲酸酯类	多环芳烃类	苯并(a)芘
广州污泥	3.040	0.510	1.126	ND	0.103	18.007	33.071	0.650
佛山污泥	2.655	0.457	1.648	ND	0.637	12.852	18.360	1.020
珠海污泥	1.291	0.051	0.389	ND	0.111	35.340	78.410	6.578
深圳污泥	ND	0.010	0.085	0.002	0.007	13.927	1.388	0.050
无锡污泥	1.660	0.770	4.489	0.227	0.222	23.448	15.698	0.024
北京污泥	ND	1.187	7.687	0.158	0.359	114.234	33.636	5.047
兰州污泥	7.743	6.917	17.220	0.780	3.238	23.211	143.804	0.049
西安污泥	0.239	0.142	0.526	0.029	0.110	11.725	2.271	0.063
香港大埔污泥	2.789	1.105	1.991	0.106	0.129	29.750	5.155	0.007
香港沙田污泥	0.901	0.351	0.817	0.015	0.504	26.171	11.848	0.033
香港元朗污泥	1.875	0.671	0.721	0.093	0.311	22.758	9.676	0.476

注:ND——未检出,检出限 0.007 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.2 邻苯二甲酸酯(PEs)

邻苯二甲酸酯类(PEs)主要包括 U. S. EPA 优控污染物中的 6 种化合物: 邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸正二丁酯、邻苯二甲酸正二辛酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯和邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯。国外城市污泥中邻苯二甲酸酯的总含量(Σ PEs)一般在 1—100 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间^[2,4], 美国和加拿大城市污泥的平均 Σ PEs 分别为 312.90 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[4] 和 102.00 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[9]。与国外相比, 我国城市污泥中的 Σ PEs 相对较低, 仅兰州污泥的 Σ PEs 大于 100 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (表 1)。而且, 我国城市污泥中的各种 PEs 化合物中以邻苯二甲酸正二辛酯为主, 而国外城市污泥是以邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯为主。

1.3 多氯代二苯并二恶英/呋喃(PCDD/Fs)

PCDD/Fs 是具有“三致”作用的全球性有机污染物。PCDDs 和 PCDFs 分别有 75 种和 135 种同系物, 其中 2, 3, 7, 8-四氯二苯并二恶英(T₄CDD)是目前已知的毒性最强的化合物之一。城市污泥中 PCDD/Fs 同系物的总含量(Σ PCDD/Fs)一般较低, 通常在 1—100 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间^[2-5, 12]。如德国城市污泥中 Σ PCDDs 和 Σ PCDFs 的平均含量分别为 44 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 3.6 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[5]。PCDDs 通常以六氯代-、七氯代

-和八氯代二苯并二恶英为主^[8]。3, 7, 8-T₄CDD 的含量一般在 1.0 $\times 10^{-3}$ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右, 甚至低于检测限^[8]。

1.4 多氯联苯(PCBs)

PCBs 是由一个或多个氯原子取代联苯环上氢的原子而形成的一组化合物, 它有 209 种同系物。城市污泥中 PCBs 的浓度一般在 0.1—20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间(表 2)^[2]。城市污泥中 PCBs 化合物的含量通常随着取代氯原子数的增多而增大^[13,14]。近年来城市污泥中 PCBs 的含量也有逐年下降的趋势^[5]。

表 2 部分国家城市污泥中 PCBs 的总含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[2]
Table 2 Contents of PCBs in municipal sludge from some countries ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[2]

国家名称	美国	英国	加拿大	德国	荷兰	瑞士
Σ PCBs 范围	0.15 - 3.6	0.02 - 0.46	0.13 - 1.63	0.6 - 6.6	0.15 - 15.2	0.5 - 8.0
Σ PCBs 平均值	1.19	0.16	0.55	4.1	0.95	2.13

1.5 氯苯(CBs)

国外城市污泥中 CBs 的含量一般在 0.1—50 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间^[2]。其中含量较高的主要是一氯代苯(MCB)、二氯代苯(DCB)和六氯代苯(HxCB)^[7]。CBs 的含量也呈逐年下降的趋势。如美国 80 年代和 90 年代的城市污泥中 Σ CBs 的含量分别为 2.0—850 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[4] 和 0.033—19.3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[7]。我国城市污泥

CBs 的含量在 $0.01\text{—}6.917\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间(表 1), 主要是六氯苯和 1, 2, 4 - 三氯苯。

1.6 氯酚(CPs)

污泥中 CPs 的含量一般为 $0\text{—}50.0\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[12], 有的高达 $1\,000\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[14], 甚至 $8\,500\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上^[4, 14], 如英国和美国的城市污泥中 Σ CPs 的含量分别在 $9.8\text{—}60.5\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间(平均为 $34.6\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[15] 和 $1.143\text{—}10\,284\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间^[4]。CPs 在污泥中的含量通常也随着氯原子数的增加而增加^[13, 15], 其中五氯酚(PCP)是毒性很强的化合物。

1.7 其它有机污染物

除了上述之外, 城市污泥中还含有其它多种有机污染物, 其中短链卤代脂肪族化合物的含量为 $0\text{—}5.0\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 线型烷基苯磺酸盐(LAS)的含量很高, 在 $50\text{—}15\,000\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间; 烷基酚的含量为 $100\text{—}3\,000\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[12]。污泥中有机氯农药种类也很多, 如 2, 4 - D 的含量低于 $7.4\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 狄氏剂含量低于 $64\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, DDT 含量低于 $140\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[31]; 芳香胺和烷基胺的含量也很低, 在 $0\text{—}1.0\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间^[2]。亚硝胺类的含量在 $0\text{—}50\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间^[2, 31]。我国城市污泥中的硝基苯类、胺类、卤代烃类、醚类等化合物的含量较低(见表 1)。

2 影响城市污泥中有机污染物含量的因素

2.1 污水来源

污水中的有机污染物在污水处理过程中高度富集于沉积物中, 富集系数高达几个数量级^[16, 17]。因此, 污泥中有机污染物的种类和含量与污水的来源密切相关, 化工(如纺织、印染、造纸、铸造等)、木材加工、电器、有机氯农药等工业污水是污泥中有机污染物的主要来源^[17]。生活污水中某些有机污染物如 LAS 的浓度也很高。通常, 以处理工业污水为主而产生的污泥中有机污染物的含量较高, 反之则较低, 就 PAHs 而言, 前者比后者高 $2.5\text{—}3.0$ 倍^[10], 有的甚至达 $2000\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[18]。

2.2 有机污染物的理化性质

污泥中有机污染物种类和含量还与其理化性质有关。PAHs、PCDD/Fs 和 PCBs 等是低水溶性的化合物, 在辛醇 - 水之间的分配系数 K_{ow} 值很大, 且难被生物降解, 易被污泥吸附。单环芳烃、CPs、CBs 等水溶性大, 属挥发性或半挥发性化合物, 易被生物降解, 主要是通过生物降解和挥发作用去除^[19]。

2.3 污泥类型和处理方式

城市污泥中 PAHs 的含量也与污水的处理方式和污泥的类型有关。在污水处理过程中, 厌氧条件比好氧条件降解有机污染物的效率高。将氧化和还原结合起来, 可以更有效地去除难降解的有机污染物^[14]。例如, 在污水的一级处理过程中, 主要是通过吸附作用去除 PAHs(特别是具有高 K_{ow} 值的大分子量 PAHs, 富集系数 > 20); 在二级处理时, 通过生物降解和挥发作用, 可以去除大量的 ($> 40\%$) 低分子量的 PAHs, 而大分子量的 PAHs 较难去除; 在氯化阶段可以使 PAHs 稳定化^[15]。初沉池污泥、二沉池污泥与消化污泥的 PAHs 种类和含量也不一样^[15]。PAHs 富集到初沉池污泥的量在 12% (萘) — 81% (苯并(a)芘、苯并(k)荧蒽)^[3, 15], 而二沉池污泥仅富集了 7% 的 PAHs^[16]。初沉池或二沉池的污泥经消化处理(厌氧或好氧, 高温或低温)后, 消化污泥中 PAHs 的含量也有不同程度的降低^[20 - 22]。

3 问题与讨论

城市污泥中的有机污染物是影响其农业利用的重要因素之一, 并且污泥中有机污染物的种类和含量的影响因素复杂多样, 不同的污水处理厂或同一污水处理厂在不同时期产生的污泥中有机污染物的种类和含量都不同。本研究只是对我国部分城市污泥中有机污染物的种类、含量和分布特征进行了初步分析, 今后应该在广度和深度上进一步加强这方面的研究, 为城市污泥的农用资源化提供科学依据。另一方面, 农用资源化毕竟是城市污泥最有前景的处置方式, 如何有效地降低污泥中有机污染物的含量, 使之安全利用于农业生产也是今后值得研究的课题。研究结果表明, 利用污泥中固有的微生物群落, 将污泥与稻草、玉米秸秆和木屑等混合进行适当的堆肥处理, 可以有效地降低污泥中有机污染物的含量, 不同的堆肥方式和堆肥条件降解的效果有明显差异。此外, 不少研究结果表明, 象重金属一样, 农用城市污泥中的有机污染物可在土壤中累积和引起农作物的污染, 但目前却还没有象重金属一样制订出较完善的限量控制标准。我国只是对苯并(a)芘有控制标准, 国外对 PCBs、PCDD/Fs 等提出了一些限量建议。

参考文献:

- [1] 莫渊辉, 吴启堂, 蔡全英, 等. 论城市污泥农用资源化与可持续发展[J]. 应用生态学报, 2000, 11(1): 157 - 160.
- [2] Smith S R. Agricultural recycling of sewage sludge and the environment. Wallingford: CAB International. 1996: 207 - 236.

- [3] Webber M D, Lesage S. Organic contaminants in Canadian municipal sludges[J]. *Waste Manage Res*, 1989, (7): 63 – 82.
- [4] Jacobs L W, O' Connor G A, Overcash M A, et al. Effects of trace organics in sewage sludges on soil – plant systems and assessing their risk to humans, In: Page AL, Logan TJ and Ryan JA (eds). *Land Application of sludge Food Chain Implications*[M]. Chelsea: Lewis Publishers Inc. 1987: 101 – 143.
- [5] Hagenmaier H, She J, Dawidowsky N, et al. Analysis of sewage sludge for polyhakenated dibenzo – p – dioxins, dibenzofurans, and diphenylethers[J]. *Chemosphere*, 1992, **25**(7 – 10): 1 457 – 1 462.
- [6] Alcock R E, Jones K C. Polychlorinated biphenyls(PCBs) in digested UK sewage sludge[J]. *Chemosphere*, 1993, **26**(12): 2 199 – 2 207.
- [7] Wang M J, Jones K C. The chlorobenzene content of contemporary U K sewage sludge[J]. *Chemosphere*, 1994, **28**(6): 1 201 – 1 210.
- [8] Sewart A, Harrad S J, McLachlan M S, et al. PCDD/Fs and non – o – PCBs in digested UK sewage sludges[J]. *Chemosphere*, 1995, 30: 51 – 67.
- [9] Webber M D, Rogers H R, Watts C D, et al. Monitoring and prioritisation of organic contaminants in sewage sludges using specific chemical analysis and predictive, non – nanlytical methods[J]. *Sci Total Environ*, 1996, 175: 27 – 44.
- [10] Bodzek D, Janoszka B. Comparison polycyclic aromatic compounds and heavy metals contents in sewage sludges from industrialized and non-industrialized region[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1999, **111**(1 – 4): 359 – 369.
- [11] Manoli E D and Samara C. Occurrence and mass balance of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Thessaloniki sewage sludge treatment plant[J]. *J Environ Qual*, 1999, 28: 176 – 187.
- [12] Rappe C. Sources of exposure, Environmental concentrations and exposure assessment of PCDDs and PCDFs[J]. *Chemosphere*, 1993, **127**(1 – 3): 211 – 225.
- [13] McIntyre A E, Lester J N. Occurrence and distribution of persistent organochline compounds in UK sewage sludges[J]. *Water Air Soil Pollu*, 1984, **23**(4): 379 – 415.
- [14] Agence de l' Eau Rhin Meuse. Recherche de quelques micro – polluants dans des boues de stations d' epura – tion urbaines du bassin Rhin – Meuse. Resultats non publies, communiquees gracieusement par l' Agence de l' Eau Rhin – Meuse pour la redaction de ce document. (France). 1992.
- [15] Simon R, et al. Chlorophenols in digested U K sewage sludge[J]. *Water Res*, 1993, **27**(10): 1 527 – 1 534.
- [16] Petrasek A C, Kugelman I J, Austern M, et al. Fate of toxic organic compounds in wastewater treatment plants[J]. *J Water Pollu Fed*, 1983, **55**(10): 1 286 – 1 296.
- [17] 汪大Ω, 徐新华, 宋 爽. 工业废水中专项污染物处理手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 322 – 357.
- [18] Wild S R, Berrow M L, Jones K C. The persistence of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge amended agricultural soils[J]. *Environ Pollut*. 1991, 72: 141 – 157.
- [19] Rogers H R. Sources behavior and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludge[J]. *Sci Total Environ*, 1996, 185: 3 – 26.
- [20] Shelton D R, Boy S A, Tiedje J M. Anaerobic biodegradation of phthalic acid esters in sludge[J]. *Environ Sci Technol*, 1984, 18: 93 – 97.
- [21] Parker W J, Monteith H D, Melcer H. Estimation of anaerobic biodegradation rates for toxic organic compounds in Municipal sludge digestion[J]. *Water Res*, 1994, **28**(8): 1 779 – 1 789.
- [22] 赵剑强, 张希衡. 34 种有机毒物对厌氧消化影响试验研究[J]. 中国环境科学, 1992, **12**(4): 250 – 254.

《农业环境与发展》2000 年增刊

——无公害农产品生产、开发与管理专辑出版发行

农产品的环境安全问题越来越受到人们的关注, 为了总结我国无公害农产品的生产、开发与管理经验, 促进全国无公害农产品事业的发展, 中国农业生态环境保护协会于 2000 年 11 月编辑出版了《农业环境与发展》增刊——无公害农产品生产、开发与管理专辑。该书收录了全国各地无公害农产品的开发与管理经验、生产技术与评价; 部分省、市、自治区已颁布的无公害农产品(蔬菜)管理办法; 无公害农产品及生产资料企业名录。本书的出版将为我国无公害农产品的生产技术人员、管理工作提供有益的参考。全书 20 万字, 每册 12 元。欢迎业内外人士积极订阅。

汇款地址: 天津市南开区复康路 31 号 《农业环境与发展》编辑部 邮编: 300191

联系人: 潘淑君 胡 梅 电话: 022 – 23674336 传真: 022 – 23367139 E – mail: caed@ public. tpt. tj. cn

《长江流域资源与环境》2002 年征订启事

《长江流域资源与环境》由中国科学院资源环境科学与技术局和中国科学院武汉文献情报中心联合主办, 中国科学院科学出版基金资助, 科学出版社出版。它是全国唯一一份专门研究长江流域各种资源的开发利用保护与生态环境的综合性学术刊物, 是中国科技论文统计源期刊, 面向国内外, 围绕长江流域资源与生态环境重大问题, 报道流域资源与生态环境科学研究成果、资源综合利用与生态环境保护工作经验, 介绍国内外江河流域开发整治和环境保护的最新成就。本刊主要栏目有: 资源环境与社会可持续发展; 自然资源; 农业发展; 生态环境; 自然灾害; 学术讨论·决策建议; 动态信息。本刊对从事资源与环境研究, 以及广大农业、林业、气象、能源、水利、土地管理、旅游、经济、人口、生物、地理等学科部门的科技人员、决策与管理人才、高等院校师生都很有参考价值。本刊由邮局统一发行。邮发代号: 38 – 311, CN42 – 1320/x。如有漏订者, 可直接汇款到编辑部补订。

本刊为双月刊, 每期 96 页, 全年定价 60 元(含邮费)。编辑部地址: 武汉市武昌小洪山西区 25 号, 邮政编码: 430071, 电话: (027)87869181。银行汇款请寄: 中国科学院武汉文献情报中心 85493892261014638 建行何办科代 854938。