

杨凌城市污泥重金属环境风险评价及合理施用量研究

康军¹, 孙西宁² (1. 长安大学杂志社, 陕西西安 710064; 2. 西北农林科技大学资源与环境学院, 陕西杨凌 712100)

摘要 为科学确定污泥施用量和评价污泥中重金属的环境风险, 根据重金属不同形态的环境效应引入毒性响应系数确定了污泥的合理施用量, 并采用单项污染指数、内梅罗综合指数和地积累指数对污泥中重金属的污染程度进行了评价。初步确定杨凌城市污泥合理施用量为 $4.04 \text{ t}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$, Cd 是限制该地区污泥施用的最主要因素, 该方法突出了重金属形态的重要性, 弥补了以往对重金属只进行总量控制的不足。

关键词 污泥; 重金属; 环境风险评价; 合理施用量; 毒性响应系数

中图分类号 S181.3; X705 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)28-09903-03

Environmental Risk Assessment of Heavy Metals and Rational Application Rate of Sewage Sludge in Yangling

KANG Jun¹, SUN Xi-ning² (1. Magazine Company, Chang'an University, Xi'an, Shaanxi 710064; 2. College of Resources and Environment, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100)

Abstract In order to determine the sewage sludge application rate scientifically, the toxic response factor of different forms of heavy metals was applied. Single pollution index, Nemerow pollution index and Geo-accumulation pollution index was used to assess the environmental risk of heavy metals in sewage sludge. Rational application rate of sewage sludge in Yangling was $4.04 \text{ t}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$, and Cd was the most important element to restrict application of sewage sludge in this area. This method stressed the importance of the forms of heavy metals and made up for the shortage of only controlling the total amount of heavy metals in the past.

Key words Sewage sludge; Heavy metal; Environmental risk assessment; Rational application rate; Toxic response factor

城市污泥中含有丰富的有机质、N、P、K 和植物生长必需的微量元素, 可以用于土壤改良和制作有机肥料。土地利用被认为是城市污泥资源化利用的有效途径, 但污水处理过程中大量病原微生物、有机污染物和重金属被浓缩到污泥中, 成为限制污泥土地利用的重要因素^[1-2]。重金属无法被生物降解, 可以长期在土壤中存在, 并具有累积效应, 是限制污泥农用的最主要持久性污染物, 一直备受关注。随着研究的深入, 学者们发现重金属的潜在环境风险不仅与其总量有关, 更重要的是重金属的生态环境效应和生物有效性与其化学形态密切相关^[3-4]。为此, 发展起来以 Tessier 顺序浸提法和 BCR 法等为代表的重金属形态分级方法, 用于进行定量研究和获得重金属生物有效性或其毒性方面更准确的信息。由于受土壤类型、作物种类、地形地貌和气候因素等影响, 如何合理确定城市污泥施用量和评价重金属潜在的环境风险已经成为环境科学领域的研究热点^[5-6]。

目前确定污泥施用量主要参考《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284-84)^[7]、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)^[8]、《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995)^[9] 和美国 EPA 的污泥农用标准, 这些标准一般对重金属采取总量控制, 而忽略了重金属形态的重要性。重金属的不同形态表现出不同的生物毒性和环境行为, 笔者认为应将重金属按照不同形态引入毒性响应系数后再与相关标准比较确定城市污泥合理施用量^[10], 为此, 笔者将在试验研究的基础上评价杨凌城市污泥重金属环境风险及确定其合理施用量, 以期为该地区城市污泥的土地利用提供理论依据。

1 污泥来源与重金属分析方法

1.1 污泥来源

西北农林科技大学环境生物技术研究室对

陕西省杨凌区城市污泥进行了长期监测, 结果显示该污泥富含植物养分, 且重金属含量很低, 是优质的有机肥源, 可以经过进一步稳定化处理后在农田和林地施用^[11-18], 为该地区污泥土地利用奠定了坚实基础, 为此该研究选取杨凌城市污水处理厂二沉池的脱水污泥作为研究对象。

1.2 污泥中重金属分析方法 Sposito 顺序浸提法已被广泛应用于水体沉积物和土壤中重金属形态分析^[19], 该研究中选用该方法分级提取污泥的重金属, 具体操作步骤及对应重金属形态如表 1 所示。每个样品设 5 个平行样品和 2 个空白, 取平均值作为最终结果, 用原子吸收分光光度计(日立 Z-5000)测定浸提液中的 Zn、Cu、Ni、Pb、Cd, 用分光光度法测定 Cr 和 As, 用冷原子荧光法测定 Hg。

表 1 Sposito 浸提法分析流程

步骤	提取试剂	提取时间	重金属形态
1	0.5 mol/L KNO ₃	16 h	交换态
2	H ₂ O	2 h, 3 次	吸附态
3	0.5 mol/L NaOH	16 h	有机结合态
4	0.05 mol/L EDTA	6 h	碳酸盐结合态
5	4 mol/L HNO ₃	16 h, 85 °C 水浴	硫化物残渣态
6	浓 HNO ₃ + 浓 HClO ₄ (体积比 4:1)	-	残渣态

2 污泥重金属环境风险评价

2.1 污泥中重金属含量及形态分布 污泥中 As 和 Hg 未检出, 其余重金属的含量如表 2 所示。由表 2 可知, 污泥中 Zn、Cu、Ni、Pb、Cd 和 Cr 的总含量均低于美国 USEPA503 重金属控制标准, 与《农用污泥中污染物控制标准》^[7] (土壤 pH 大于等于 6.5) 相比, Zn、Cu、Ni、Pb、Cd 和 Cr 含量仅为我国污泥农用标准的 10.52%、8.87%、12.80%、6.03%、48.15% 和 11.44%。若仅从重金属总量角度考虑, 杨凌区城市污泥重金属含量远低于国家标准, 并且我国污泥农用标准较其他国家严格, 污泥农用是比较安全的。

表2 污泥中重金属的形态分布 mg/kg

重金属形态	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Cr
交换态	12.88	3.01	4.76	0.27	0.54	4.47
吸附态	5.81	4.10	0.81	1.14	0.09	7.64
有机结合态	56.21	66.02	8.45	27.80	6.03	27.38
碳酸盐结合态	99.56	4.99	2.24	4.08	0.54	18.66
硫化物残渣态	130.88	53.44	4.86	25.15	2.04	47.71
残渣态	10.12	1.52	4.47	1.82	0.39	8.53
重金属总含量	315.46	133.08	25.59	60.26	9.63	114.39
污泥农用标准	3 000	1 500	200	1 000	20	1 000

2.2 单项指数评价 单项指数评价是将污泥中的重金属含量与相关标准值进行比较分析其超标程度,进而评价污泥重金属环境风险的大小,是目前最常用的重金属风险评价方法,单项污染指数具体计算式为:

$$P_i = \frac{Q_i}{S_i} \quad (1)$$

式中, P_i 为污泥中重金属*i*的污染指数; Q_i 为重金属*i*的实际含量; S_i 为重金属*i*的环境质量标准值。

考虑到污泥施用首先应避开食物链而主要用于园林绿化等,因此选取《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995)三级标准作为评价标准。单项污染指数与污染程度分级如表3所示。

表3 单项污染指数与污染程度分级

P_i	污染程度	P_i	污染程度
≤ 1	未被污染	(2,3]	中度污染
(1,2]	轻度污染	>3	重污染

杨凌区城市污泥重金属单项污染指数评价结果如表4所示。按重金属单项污染指数的大小划分污染等级,作为污泥重金属污染程度评价的客观依据,即可按各重金属元素污染指数 P_i 的大小顺序排列,区分各污染物的影响和环境风险。由表4可知,Zn、Cu、Ni、Pb、Cr的单项污染指数均未超过1,但Cd的单项污染指数高达9.63,属于重度污染水平,单项污染指数由小到大排序依次为Pb、Ni、Cu、Cr、Zn、Cd。由此可见,相对于土壤三级质量标准,杨凌城市污泥存在严重污染,限制污泥施用的是Cd,其次是Zn,影响最小的是Pb。

表4 杨凌区城市污泥重金属单项污染指数评价结果

重金属种类	P_i	污染程度
Zn	0.63	未被污染
Cu	0.33	未被污染
Ni	0.13	未被污染
Pb	0.12	未被污染
Cd	9.63	重污染
Cr	0.38	未被污染

2.3 内梅罗综合指数法评价 单项污染指数只能体现污泥中单一重金属元素的污染状况,而污泥组成极其复杂,重金属种类较多,通过综合污染指数才能更加客观地评判和反映其重金属的污染情况,突出高风险重金属元素对环境质量的影响。重金属综合污染指数评价是兼顾重金属元素污染指

数平均值和最大值的内梅罗综合污染指数法,具体算式为:

$$P = \sqrt{\frac{P_{ave}^2 + P_{max}^2}{2}} \quad (2)$$

式中, P 为污泥中重金属的综合污染指数; P_{ave} 为污泥中重金属各单项污染指数(P_i)的平均值; P_{max} 为污泥中重金属各单项污染指数(P_i)的最大值。

内梅罗综合污染指数与污染程度分级如表5所示。研究表明,Zn、Cu、Ni、Pb、Cd和Cr的综合污染指数 P 为6.94,达到重污染水平,表明杨凌城市污泥存在严重污染,但由于土壤环境容量很大,合理施用不会造成土壤污染。

表5 内梅罗综合污染指数与污染程度分级

P	污染程度	P	污染程度
≤ 0.7	安全	(2.0,3.0]	中度污染
(0.7,1.0]	警戒级	>3	重污染
(1.0,2.0]	轻污染		

2.4 地积累指数法评价 德国科学家Muller^[20]提出用地积累指数(I_{geo})定量评价水环境沉积物中重金属污染的程度,已有学者将其成功用于城市污水厂污泥中的重金属生态风险评价^[21]。地积累指数计算公式为:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{D_i}{1.5B_i} \right] \quad (4)$$

式中, D_i 为污泥中重金属*i*的实际含量; B_i 为土壤中重金属元素背景值。

地积累指数污染程度分级和杨凌城市污泥重金属地积累指数评价结果如表6、表7所示。由表7可知,杨凌区污泥相对于清洁土壤存在一定程度污染,重金属地积累指数由小到大依次为Ni、Cr、Pb、Zn、Cu、Cd。评价显示Cd存在严重污染,评价结果与单项和综合污染指数评价的结论一致。由于地积累指数法是以天然土壤背景值作为评价参照标准,即使采用该方法评价显示杨凌城市污泥存在一定程度污染,但只要合理施用也不会造成土壤重金属污染。

表6 地积累污染指数分级

地积累指数	级数	污染程度
<0	0	无污染
0~1	1	轻度污染
1~2	2	偏中度污染
2~3	3	中度污染
3~4	4	偏重污染
4~5	5	重污染
5~6	6	严重污染

表7 杨凌区城市污泥重金属地积累指数评价结果

重金属种类	I_{geo}	污染程度
Zn	1.68	偏中度污染
Cu	1.92	偏中度污染
Ni	-0.84	无污染
Pb	1.30	偏中度污染
Cd	5.77	严重污染
Cr	0.22	轻度污染

3 污泥合理施用量的确定

重金属的生态效应不仅与其总量有关,更取决于其形态分布,因而仅从重金属总量控制污泥施用量存在严重不足。重金属可分为可交换态和吸附态、碳酸盐结合态、硫化物及有机结合态、残渣态,不同形态的重金属环境行为差异很大,因此按照不同形态重金属的环境风险大小引入毒性响应系数确定污泥施用量更为合理。笔者依据已有的研究结论并结合国内外相关的研究成果^[10],采用专家判断法按照不同形态重金属的生物效应初步确定残渣态毒性响应系数为 1,硫化物毒性响应系数为 2,有机结合态毒性响应系数为 3,碳酸盐结合态毒性响应系数为 4,可交换态和吸附态毒性响应系数为 5,研究中引用此结论计算污泥合理施用量。

考虑到重金属可能会随着污泥施用时间的延长在土壤中逐渐累积,首先应该避开食物链,为此必须在施用污泥前确定土壤环境容量。杨凌地处陕西省关中地区,土壤为弱碱性,污泥优先在园林绿地等非耕地施用,可参考土壤环境质量三级标准,污泥施用量计算式为:

$$m = \frac{M(C_s - C_0)}{Ng \sum C_i W_i} \quad (1)$$

式中, C_i 为污泥中重金属第 i 种形态的含量; W_i 为重金属第 i 种形态对应的毒性响应系数; N 为污泥施用年限; C_s 为土壤环境质量三级标准; C_0 为土壤背景值; M 为每公顷土壤表层 0~20 cm 土壤总质量(约为 2.30×10^6 kg); g 为重金属在土壤中的残留率,取 90%。

考虑连续施用污泥后任何一种重金属都不能超过土壤环境质量标准,应该选择最小的施用量作为参考值,因此污泥合理施用量为 $4.04 \text{ t}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ (以干重计)(表 8)。限制杨凌城市污泥施用量的因素是 Cd,可以考虑将污泥和化肥混合施用,减少单位面积污泥施用量,延长施用年限,降低环境风险。

表 8 污泥施用量及相关标准

重金属种类	土壤三级质量标准//mg/kg	土壤背景值 mg/kg	污泥施用量 $\text{t}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$
Zn	500	65.8	59.52
Cu	400	23.5	132.91
Ni	200	30.5	283.67
Pb	500	16.3	388.99
Cd	1.0	0.118	4.04
Cr	300	65.7	93.18

注:污泥施用量均以单一重金属含量为参考,假定连续施用时间为 20 年。

4 结论

(1) 根据重金属不同形态的生态效应将毒性响应系数引入到确定污泥施用量中可以更为科学地指导污泥的土地利用,降低土壤重金属累积可能带来的环境风险,初步确定杨凌城市污泥的合理施用量为 $4.04 \text{ t}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$,该方法弥补了只对重金属进行总量控制的不足,可为污泥施用量确定提供参考。

(2) 采用单项污染指数、内梅罗综合指数和地积累指数评价的结果显示 Cd 是限制杨凌城市污泥施用量的最主要因素,可将这 3 种评价方法结合起来评估污泥中重金属的污染程度,分析限制污泥施用的重金属种类。

(3) 重金属的环境危害性除了与总量和形态有关外,还与植物种类、土壤类型、地形条件、气候因素等有关,需要进一步开展植物种植试验,为污泥土地利用提供充分可靠的试验数据,确定更科学合理的毒性响应系数,为我国污泥的资源化利用奠定基础。

参考文献

- [1] 周立祥,胡霞堂,戈乃珍,等.城市污泥土地利用研究[J].生态学报,1999,19(2):185-193.
- [2] 程五良,方萍,陈玲,等.城市污水厂污泥土地利用可靠性探讨[J].同济大学学报:自然科学版,2004,32(7):939-942.
- [3] SMITH S R. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge[J]. Environment International, 2009, 35:142-156.
- [4] TORRI S I, LAVADO R S. Dynamics of Cd, Cu and Pb added to soil through different kinds of sewage sludge[J]. Waste Management, 2008, 28: 821-832.
- [5] HORN A L, DURING R, GATH S. Comparison of decision support systems for an optimized application of compost and sewage sludge on agricultural land based on heavy metal accumulation in soil[J]. The Science of the Total Environment, 2003, 311: 35-48.
- [6] 陈同斌,郑国砥,高定,等.关于《农用污泥中污染物控制标准》中锌限量值的讨论[J].环境科学学报,2007,27(7):1057-1065.
- [7] 农牧渔业部环保监测站. GB 4284-84, 农用污泥中污染物控制标准[S].北京:中国标准出版社,1984.
- [8] 国家环境保护局南京环境科学. GB 18918-2002, 城镇污水处理厂污染物排放标准[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [9] 国家环境保护局南京环境科学研究所. GB 15618-1995, 土壤环境质量标准[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [10] 康军,张增强,孙西宁,等.污泥堆肥合理施用量确定方法[J].农业机械学报,2010,41(6):98-102.
- [11] 孙西宁,张增强,张永涛,等.陕西杨凌污水处理厂污泥成分月际变化及其土地利用探讨[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2007,35(9):215-220.
- [12] 孙西宁,李艳霞,张增强,等.城市污泥好氧堆肥过程中重金属的形态变化[J].环境科学学报,2009,29(9):1836-1841.
- [13] 贾程,张增强,张永涛.污泥堆肥过程中氮素形态的变化[J].环境科学学报,2008,28(11):2269-2276.
- [14] 孙西宁,张增强,张永涛,等.污泥堆肥过程中重金属的形态变化研究-Sposito 浸提法[J].农业环境科学学报,2007,26(6):2339-2344.
- [15] 康军,张增强,贾程,等.污泥好氧堆肥过程中有机质含量的变化[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2009,37(6):118-124.
- [16] 康军,张增强,张维,等.玉米秸秆添加比例对污泥好氧堆肥质量的影响[J].武汉理工大学学报,2010,32(2):172-176.
- [17] KANG J, ZHANG Z Q, WANG J J. Influence of humic substances on bio-availability of Cu and Zn during sewage sludge composting[J]. Biore-source Technology, 2011, 102(17):8022-8026.
- [18] 康军,张增强,邵淼.玉米秸秆添加比例对污泥堆肥中 Cu 和 Zn 形态的影响[J].环境工程学报,2011,5(2):436-442.
- [19] SOUMIA A, MOHAMED H, GEORGES M, et al. Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge[J]. Chemosphere, 2005, 59:801-810.
- [20] MULLER G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. Geojournal, 1979, 2:108-118.
- [21] 任福民,周玉松,牛牧晨,等.污泥中的重金属特性分析和生态风险评价[J].北京交通大学学报,2007,31(1):102-105.