

消化污泥农用中重金属影响的研究

张延青 谢经良 阚薇莉

提要 对城市污水处理厂消化污泥中的重金属形态分布及农业利用后对土壤、果实的影响进行了分析、试验。结果表明,消化污泥中8种重金属的化学形态以稳定态为主,植物可吸收量极少。

关键词 消化污泥 农用 重金属 化学形态 污染指数

根据当前全国排放污水量计算,每年可排放污泥(含水75%)5 000万t左右^[1],其处理方法主要以垃圾场堆放为主,污泥的清运需要消耗大量的人力、物力,又易造成二次污染,因此,寻求污泥的资源化回收利用具有巨大的现实意义。在国内,大部分污水处理厂都在为污泥的回收利用进行积极的探索、尝试。由于污泥中有机质、营养元素含量丰富,是一种难得的有机肥资源,所以污泥的农业利用是最经济实惠的研究方向,但污泥农业利用中最令人担心的是污泥中的重金属污染问题。本文根据污泥中重金属存在形态及农用后对土壤、植物的影响情况,进行了大量的研究和测试,旨在为在青岛地区乃至全国合理利用这部分资源提供依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

消化污泥取自青岛市海泊河污水处理厂污泥处理车间泥饼。

1.2 试验方法

(1)污泥中重金属形态分析试验。目前,关于污泥中重金属形态的理论依据,被人们广泛接受的是 Tessier 于 1979 年提出的化学试剂分步提取法^[2],他将固体颗粒物中重金属的化学形态分为 5 种:①可交换态,②碳酸盐结合态,③铁锰氧化物结合态,④硫化物及有机结合态,⑤残渣态。前 3 种形态为

不稳定态,后两种为稳定态。分离提取所用试剂及条件如下。可交换态:1 mol/L MgCl₂, pH=7, 22±3 °C;碳酸盐结合态:1 mol/L NaAc, pH=5, 室温;铁锰氧化物结合态:0.04 mol/L NH₂OH·HCl, 96 °C;硫化物及有机结合态:0.02 mol/L HNO₃+30% H₂O₂, pH=2.0, 85 °C;残渣态:浓 HNO₃, 电热板加热至近干;重金属总量:浓 HNO₃, 电热板加热至近干。

提取液中重金属的测定方法见表 1。

表 1 提取液中重金属的测定方法

重金属	镉、镍、铅、锌、铜 (Cd, Ni, Pb, Zn, Cu)	总铬 (Cr)	砷、汞 (As, Hg)
检测方法	CJ26.15-91	GB7466-87	原子荧光法

(2)污泥不同施用量对作物及土壤中重金属元素含量的影响研究于 1997~1999 年,在池栽条件下进行,试验对象为小麦、玉米,分为不施污泥和每亩(667 m²)施污泥 500 kg、1 000 kg、2 000 kg 四个处理。收获后测定土壤和作物可食部分的 8 种重金属元素含量。土壤和植物样品的采集与处理方法,按《土壤农业化学常规分析方法》^[3]进行;土壤样品的化学分析方法,参照国家环保局《水和废水监测分析方法》(第三版)^[4]进行;粮食和蔬菜样品的化学分析方法,参照国家颁布的食品卫生监测标准方法

0.03 元/m³, 折旧与大修理基金为 0.08 元/m³。

○作者通讯处:518031 深圳市深南中路 1019 号万德大厦深圳水务集团利源设计咨询公司

电话:(0755)82137888-2460

E-mail:huangnianbng@waterchina.com

修回日期:2003-2-4

(6)生物活性炭滤池 EBC T 采用 12 min,炭床厚度采用 2 m,砂床厚度采用 0.3 m。气冲强度采用 12~14 L/(s·m²),水冲强度采用 6~8 L/(s·m²)。

(7)臭氧生物活性炭深度处理单位水量投资为 278 元/m³,单位制水总成本为 0.18 元/m³,其中臭氧系统运行电耗为 0.03 元/m³,氧气消耗费用为

(GB5009, 11-17-85)^[3] 进行。

2 试验结果与分析

2.1 消化污泥中的重金属形态分析

在试验数据表中有“回收率”一栏,这是根据物料平衡原理归纳了实际操作与分析过程中的各种误差而造成的总物料衡算中的偏差,以判断试验结果的正确程度。计算结果表明,绝大多数回收率均在90%~105%之间,由此可见,试验数据基本上可用。另外,样品的检测都设置了平行样。试验分析结果见表2。

表2 重金属在消化污泥中的形态分布

项目	铜	锌	镍	铬	镉	铅	汞	砷
总浓度 x	241	2800	141	48.6	3.1	144	0.639	4.19
	217	2670	139	48.4	3.0	150	0.697	6.17
可交换态	x_1^0	—	90	32	6.8	—	—	—
	$p_1/\%$	0	3.2	22.9	14.0	0	0	0
		0	2.9	23.9	13.8	0	0	0
碳酸盐结合态	x_2^0	3	350	16	5.2	—	—	—
	$p_2/\%$	1.3	12.3	13.0	10.8	0	0	0
		1.0	12.0	11.4	10.4	0	0	0
铁锰氧化物结合态	x_3^0	—	1400	43	3.4	—	—	—
	$p_3/\%$	0	49.3	31.1	7.0	0	0	0
		0.5	49.5	32.1	7.2	0	0	0
硫化物及有机结合态	x_4^0	190	710	28	0.8	—	—	—
	$p_4/\%$	79.2	25.0	19.6	1.7	0	0	0
		78.6	25.5	20.0	1.2	0	0	0
残渣态	x_5^0	47	290	17	32.1	3.1	138	0.586
	$p_5/\%$	19.6	10.2	13.6	67.0	100	100	100
		20.0	10.1	12.3	67.4	100	100	100
回收量 $\sum_{i=1}^5 x_i^2$	240	2840	140	48.3	3.1	138	0.586	4.07
	210	2760	138	48.2	3.1	149	0.688	5.80
回收率 $\eta/\%$	99.4	99.6	99.3	99.4	100.0	95.8	91.7	97.0
	96.9	99.3	99.3	99.6	103.3	99.3	98.7	94.1

注:①表中数据为平行测定结果平均值, x_i^0 为单项浓度测定结果,单位为

mg/kg 干污泥;②“—”表示未检出;③百分率: $p_i = x_i^0 / \sum_{i=1}^5 x_i^0 \times 100\%$;④回收

率: $\eta = (\sum_{i=1}^5 x_i^0 / x) \times 100\%$ 。

由表2可知,在污泥所含的8种重金属元素中,

锌不但含量高,而且主要以不稳定态(离子)的形式存在,不稳定态约占总含量的74%,但锌属微量元素肥料,合理控制施用量将起到有益的作用;铜主要以稳定的硫化物及有机结合态存在(约70%),不稳定态的含量约10%;镍在5种化学形态含量分布较为均匀;铬主要以残渣态存在,占60%以上,不稳定态的含量约占1/3,其硫化物及有机态的含量极少;汞、镉、铅、砷这几种毒性较强的元素几乎全部以稳定态形式存在。

2.2 污泥不同施用量对作物籽粒和土壤环境的污染评价

本文中的数据为1999年作物收获后的测定数据。重金属元素对作物和土壤环境的污染评价,通常采取污染指数法,算式如下。

(1)单因子污染指数法: $P_i = C_i / S_i$

式中 P_i —— 污染元素 i 的污染指数;

C_i —— 污染元素 i 的实测值;

S_i —— 污染元素 i 的评价标准值。

(2)多因子评价法:

$$P = \sqrt{(\text{平均 } C_i / S_i)^2 / 2 + (\text{最大 } C_i / S_i)^2 / 2}$$

式中 P —— 综合污染指数;

C_i —— 污染元素 i 的实测值;

S_i —— 污染元素 i 的评价标准值。

表3 污染分级标准

级别	污染分级	分级标准
I	$P \leq 1$	未污染
II	$1 < P \leq 2$	轻度污染
III	$2 < P \leq 3$	中度污染
IV	$P > 3$	重度污染

表4 小麦污泥不同施量土壤重金属元素污染指数

污泥施量 /kg/667m ²	单项污染指数(P_i)								综合污染 指数(P)
	Zn	Ni	Cr	Cu	Pb	As	Cd	Hg	
0	0.306	0.560	0.272	0.435	0.204	0.199	0.139	0.103	0.499
500	0.481	0.687	0.283	0.493	0.324	0.240	0.342	0.094	0.551
1000	0.534	0.777	0.305	0.490	0.378	0.244	0.372	0.119	0.619
2000	0.873	0.993	0.344	0.495	0.552	0.263	0.402	0.122	0.788

由表3~表7可知,不同污泥使用量的玉米和小麦收获后,土壤重金属元素的污染指数,不同元素之间相差较大,这与元素的含量和国家规定的标准

表5 玉米污泥不同施量土壤重金属元素污染指数

污泥施量 /kg/667 m ²	单项污染指数(P_i)								综合污染 指数(P)
	Zn	Ni	Cr	Cu	Pb	As	Cd	Hg	
0	0.275	0.158	0.256	0.543	0.466	0.197	0.315	0.099	0.435
500	0.424	0.286	0.261	0.650	0.468	0.201	0.330	0.112	0.519
1 000	0.544	0.351	0.287	0.777	0.480	0.197	0.357	0.105	0.614
2 000	0.954	0.506	0.326	0.833	0.529	0.201	0.394	0.107	0.756

表6 污泥不同施量小麦籽粒重金属元素污染指数

污泥施量 /kg/667 m ²	单项污染指数(P_i)								综合污染 指数(P)
	Zn	Ni	Cr	Cu	Pb	As	Cd	Hg	
0	0.504	0.190	0.541	0.681	0.260	0.105	0.478	0.058	0.543
500	0.583	0.341	0.590	0.625	0.280	0.105	0.385	0.096	0.576
1 000	0.903	0.457	0.689	0.715	0.320	0.145	0.398	0.098	0.748
2 000	0.955	0.319	0.655	0.760	0.300	0.130	0.358	0.090	0.760

表7 污泥不同施量玉米籽粒重金属元素污染指数

污泥施量 /kg/667 m ²	单项污染指数(P_i)								综合污染 指数(P)
	Zn	Ni	Cr	Cu	Pb	As	Cd	Hg	
0	0.303	0.407	0.123	0.623	0.745	0.120	0.368	0.080	0.581
500	0.487	0.434	0.098	0.637	0.850	0.040	0.357	0.080	0.656
1 000	0.610	0.416	0.098	0.505	0.478	0.080	0.368	0.080	0.426
2 000	0.433	0.449	0.113	0.307	0.635	0.080	0.334	0.080	0.498

值有关;8种元素的污染指数与污泥使用量均达到极显著正相关,但连续施用3年后,无论是综合污染指数还是单元素污染指数都小于1,对土壤环境未形成污染。

据报道,作物所吸收的重金属元素,绝大部分残留于根部,其次是茎叶,转移到可食部分中去的极少,如小麦和玉米籽粒中Cd和Hg的含量仅占植株吸收总量的1.5%~3.5%^[6]。因而,使用重金属元素不超标的污泥作农肥,安全系数很大,本试验结果进一步证明了这个问题,在亩施污泥2 000 kg之内,小麦、玉米籽实中的重金属元素含量,均未超出国家规定标准,其单项污染指数和综合污染指数都小于1,而且8种重金属元素在2种作物籽中的污染指数,除锌、镍外,与污泥不同施用量之间都无明显的相关性,更足以证明在本试验条件下,亩施污泥2 000 kg之内,不会给作物籽实造成污染。

另外,从作物果实中Zn, Ni的含量变化可看出,其与污泥中重金属的化学状态具有一定的相关

性,这与本文分析测定的污泥中重金属化学形态结果基本相符。

3 结论

(1)活性污泥中的重金属主要以可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物及有机结合态和残渣态5种形态存在。其中,前3种为不稳定态,后两种为稳定态。污泥中锌和镍主要以不稳定态的形式(锌的不稳定态含量约74%,镍约70%)存在,铜主要以硫化物及有机结合态存在(约70%),铬主要以残渣态存在,约占64%,汞、镉、砷、铅等毒性大的金属元素几乎全部以残渣态存在。重金属的这种分布特征对污泥农用比较有利。

(2)从作物果实中锌、镍含量的变化可看出,污泥中这种形态的划分,具有一定的合理性。

(3)本试验条件下,不同污泥施用量,不同作物籽实和相应的试验土壤,重金属元素含量均未超标,其污染指数均小于1,未形成污染,表明污泥作农肥施用,安全系数较大。

(4)试验中,虽然重金属元素污染指数均小于1,未形成污染,但污泥连年施用后可能会在土壤中不同程度富集,污泥利用在量上仍要持慎重态度。

(5)重金属在土壤中的富集、形态转化和迁移情况有待进一步分析、研究。

参考文献

- 1 蒋成爱, 黄国铎, 吴启堂. 城市污水污泥处理利用研究进展. 农业环境与发展, 1999, 16(1): 13~17
- 2 许欧泳. 天然水重金属形态的分析. 北京: 科学出版社, 1982
- 3 中国土壤学会农业化学专业委员会编. 土壤农业化学常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1983
- 4 国家环保局编. 水和废水监测分析方法. 第三版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- 5 中华人民共和国国家标准(GB). 食品卫生检验方法. 理化部分. 1985
- 6 林春野, 董克虞. 污泥农用对土壤及作物的影响. 农业环境保护, 1994, 13(1): 23~25, 33

◎作者通讯处: 266033 青岛建筑工程学院环工系

电话: (0532)5072507

E-mail: Denis@public.qd.sd.cn

阚薇莉 300074 中国市政工程华北设计研究院

收稿日期: 2002-9-10