

利用化学分析和生物毒性监测方法综合评价 污水污泥环境影响的研究

李娟英, 苏磊, 陈洁芸, 李振华, 何培民 (上海海洋大学农业部淡水水产种质资源重点实验室, 上海 201306)

摘要: 利用化学分析和发光细菌生物毒性联合检测方法评价了上海地区 7 处污水处理厂污水污泥(分别用 S1~S7 表示)中主要污染物水平和毒性大小。结果表明,污水污泥样品 S5 和 S7 的重金属超过 CJ/T 309—2009《城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质》标准和全国平均水平,主要超标重金属为 Cd、Hg 和 Cu;污水污泥中多氯联苯、有机氯农药和二噁英类含量与组成则处于安全水平;样点 S1~S6 的多环芳烃(PAHs)平均含量低于 CJ/T 309—2009 中 A 级标准与欧盟和美国关于污水污泥的土地倾倒地标准,但样点 S7 的 $w(\Sigma\text{PAHs})$ 达到 $34.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超过 CJ/T 309—2009 最高允许限值的 6 倍。污水污泥浸出液化学分析结果表明,PAHs 和重金属含量低于 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》和欧盟 EN 12457.2—2002《废弃物表征 浸出 颗粒废弃物和污泥浸出一致性试验》标准,但所有样点的溶解性总有机碳均超过欧盟 EN 12457.2—2002 标准。发光细菌综合生物毒性结果表明,样点 S3 的综合毒性最高,S1、S6 和 S7 次之,S2、S4 和 S5 较低,以生活污水为主要来源的污水污泥的综合生物毒性较高。该结果可为污水污泥的后续处理和处置提供基础数据。

关键词: 化学分析; 发光细菌毒性检测; 重金属; 污水污泥; 浸出液

中图分类号: X502; X508; X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4831(2013)05-0650-07

Comprehensive Evaluation of Environmental Impact of Sewage Sludge Using Chemical Analysis and Bioassay. LI Juan-ying, SU Lei, CHEN Jie-yun, LI Zhen-hua, HE Pei-min (Key Laboratory of Freshwater Fishery Germplasm Resources, Ministry of Agriculture, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Sewage sludge containing heavy metals and organic pollutants are often toxic and persistent even after being released into the environment. Samples of sewage sludge were collected from seven wastewater treatment plants in Shanghai for chemical analysis in combination with microtox assay of the major pollutants in the samples. Results show that Samples S5 and S7 were high in heavy metal content (Cd, Hg and Cu), and higher than the average of the country and the criteria set in the Standard "CJ/T 309-2009" for Agricultural Use of Sewage Sludge From Wastewater Treatment Plants, however, in terms of contents and compositions of PCBs, OCPs and PCDD/Fs, all the samples were found to be at the safe level; and in terms of mean PAHs concentration, were lower than Class A Criteria of the Standard for sludge to be used in agriculture in China and the standard for sludge in land-filling in US and EU, as well, except for Sample S7. Which reached up to $34.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, being five to six times higher than the standards in China and EU. Chemical analysis of the leachates from the seven sludge samples shows that all the samples were lower in PAHs concentration than the standards for identification of hazardous waste, but higher in DOC content than the European standard. Microtox assay indicates that in integrated toxicity, Sample S3 was the highest followed by S1, S6 and S7, and then by S2, S4 and S5, suggesting that sludge derived from domestic sewage is much higher in integrated toxicity. The findings may be cited as basic data for subsequent treatment and disposal of sewage sludge.

Key words: chemical analysis; microtox assay (luminescent bacteria toxicity test); heavy metal; sewage sludge; leachate

污水污泥是污水处理中不可避免的副产物,且污泥中含有的重金属和持久性有机污染物进入环境后,会通过食物链等作用危害人类健康^[1]。因此,为判断污水污泥污染类型并评估其可利用性,对污水污泥中的重金属等污染物含量关注较多^[2-3]。污染物总量分析提供的信息有限,且不能

如实反映污染物在环境中的迁移转化行为,尤其是在水体中的释放以及具有生物可利用性的水溶态

收稿日期: 2013-02-27

基金项目: 国家海洋局公益项目子课题(201105010-10); 上海海洋生物重点学科项目(J50701)

物质,此外,化学监测分析仅仅局限于仪器能够检测且超出检测限的有限种类的污染物。该研究在总量分析的基础上,进一步分析了浸出液中污染物质含量,且考虑到污水污泥中污染物种类多,性质差异大,因此进一步结合发光细菌综合生物毒性测试方法,对介质中存在的所有污染物做出响应,以反映介质中污染物的复合污染效应,尤其是低于化学分析检测限和未知污染物的生物效应^[4-6],以便更科学和全面地评价污水污泥的化学和生物毒性,为污水污泥的进一步处理处置提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试污水污泥采自上海浦东新区、嘉定区、宝山区、南汇区、金山区和长宁区的7处污水处理厂,分别用S1~S7表示,其中S1接收的污水中大部分是生活污水,S2、S4和S5接收的污水中工业废水占70%以上,其他采样点生活污水和工业废水比例相当。生物毒性实验所用发光细菌502冻干粉购自北京滨松光子有限公司。

1.2 试验方法

根据我国城镇建设行业标准 CJ/T 221—2005《城市污水处理厂污泥检验方法》中相关方法测定

污水污泥湿样中 Cu、Cd、Pb、Zn、As 和 Hg 6 种重金属。多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)和有机氯农药(OCPs)委托上海市环境监测中心进行测定,二噁英类(PCDD/Fs)委托浙江大学检测中心测定。

所采用的污水污泥浸出方法包括水平振荡法(HJ 557—2010《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》)和美国国家环境保护局(US EPA)规定的 TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) 法,具体参数列于表 1。浸出液的化学检测指标包括重金属和 PAHs,其中 Cu、Cd、Pb 和 Zn 含量采用火焰原子吸收分光光度法测定,As 和 Hg 含量采用原子荧光光度法测定,溶解性总有机碳(DOC)含量采用非分散红外吸收法利用 TOC 分析仪测定,溶解性硫化物含量采用对氨基二甲基苯胺光度法测定^[7],PAHs 含量委托上海市环境监测中心测定。

污水污泥生物毒性的检测采用发光细菌法。除测定上述浸出液的生物毒性外,笔者参考国外相关研究^[8-10],同时检测了污水污泥液相实验方法与固相实验方法的生物毒性,具体参数见表 1。实验结果以 15 min 发光细菌 EC₅₀ 值表示。固相实验方法测定结果的单位为 mg·L⁻¹,其余方法测定结果的单位以液体稀释体积分数表示。

表 1 污水污泥浸出方法

Table 1 Leaching procedure for sludge samples

浸出方法	$m(\text{固体}) : V(\text{液体})$	提取剂	振荡方式	振荡时间
水平振荡法	1 : 10	蒸馏水	水平振荡, 60 r·min ⁻¹	连续振荡 16 h, 平衡 8 h
TCLP 法	1 : 20	醋酸缓冲溶液	翻转振荡, 30 r·min ⁻¹	连续振荡 18 h
液相实验方法	1 : 10	35 g·L ⁻¹ NaCl	水平振荡, 200 r·min ⁻¹	连续振荡 24 h
固相实验方法	1 : 10	35 g·L ⁻¹ NaCl	磁力搅拌	在 1 000 r·min ⁻¹ 条件下搅拌 10 min 后在 400 r·min ⁻¹ 条件下搅拌 3 min, 平衡后备用

2 结果与讨论

2.1 污水污泥中污染物总量的检测与分析

污水污泥中的主要污染物重金属和持久性有机污染物,因其生物累积特性,若处置不当会逐渐释放进入环境介质,进而影响环境安全与人体健康而备受关注。检测样点污水污泥中 6 种重金属总量以及全国平均污染水平见表 2^[11],并根据 CJ/T 309—2009《城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质》进行分级。由表 2 可知,除样点 S5 和 S7 外,其他检测样点污水污泥中 6 种重金属含量均符合 CJ/T 309—2009,且污染较轻的 S4 和 S6 已达到 CJ/T 309—2009 A 级标准。在 3 个 B 级样点以及污染较重的

样点 S5 和 S7 污水污泥中主要超标重金属为 Cu、Hg 和 Cd,尤其是 S2、S5 和 S7 这 3 处样点的 Cu 含量甚至高达 2 g·kg⁻¹ 左右,且所有样点 Cu 含量平均值也已达全国平均值的近 5 倍;样点 S3 和 S5 的 Cd 以及样点 S1、S3 和 S5 的 Hg 也都分别超出 CJ/T 309—2009 A 级标准(≤3 和 ≤3 mg·kg⁻¹)。这表明 Cd、Hg 和 Cu 为上海地区污水处理厂污水污泥中主要超标重金属。

目前,我国对城镇污水处理厂污水污泥的研究和治理主要集中在重金属和病原菌方面,污水污泥中的微量有机污染物因其浓度较低而较少受到关注^[12]。但是,包括二噁英在内的微量有机污染物绝大部分具有生物放大和“三致”效应。为了全面分

析污水污泥的污染状况,对污水污泥样品中全部 20 种 OCPs、7 种 PCBs、16 种 PAHs(表 3)和 17 种 PCDD/Fs(表 4)含量进行检测。结果表明,PCBs 和 OCPs 检出量很小,除了由于基体干扰而无法测定的样点 S6 和 S3 外,其他检测样点 PCBs 含量均低于检出限;只有样点 S1、S2 和 S4 分别检出 $w(p,p\text{-滴滴依})$ 为 0.003、0.003 和 0.026 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其余 OCPs 种类(包括六六六和滴滴涕)含量均低于检出限(0.001 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。余杰等^[12]认为由于我国在 20 世纪 60、70 年代就开始禁止使用含 PCBs 产品,近年来我国污水污泥中 PCBs 含量呈逐年下降趋势。毕新慧等^[13]的研究也表明目前检测到的 PCBs 主要为早期残留。总体来说,上海地区污水污泥中 PCBs 和 OCPs 污染较轻。

由表 3 可知,除样点 S7 外,无论单一种类的 PAH 还是多环芳烃类物质总量(ΣPAHs),都低于表 4 中各相关标准的最高允许限值。除样点 S7 外的其他样点 ΣPAHs 平均值为 1.90 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,略低于方海兰等^[14]对上海地区 14 个污水处理厂污水污泥的检测结果(1.16~6.80 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),表明上海地区大部分污水处理厂污水污泥中 PAHs 含量较低。而

表 3 污水污泥中 PAHs 含量

Table 3 PAHs concentrations in the sludge samples

样点	$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$							ΣPAHs
	苯并(a)芘	苯并(g,h,i)芘	苯并(k)荧蒹	菲	芘	芴	荧蒹	
S1	0.530	0.45	0.300	0.61	ND	ND	1.06	2.94
S2	0.140	ND	0.140	0.19	0.42	0.41	0.25	1.57
S3	ND	ND	ND	0.64	1.28	ND	0.35	2.28
S4	0.120	ND	0.089	ND	0.22	0.45	0.35	1.23
S5	0.084	ND	0.068	0.10	0.66	0.33	0.14	1.39
S6	0.057	ND	0.053	0.55	0.49	0.38	0.46	1.99
S7	6.780	2.32	1.030	11.70	ND	4.53	8.25	34.61
检出限	0.000 2	0.001 0	0.000 5	0.005 0	0.000 5	0.000 5	0.000 5	—

ND 表示低于检出限。 ΣPAHs 为芘、芘、芴、荧蒹、菲、苯并(b)荧蒹、苯并(j)荧蒹、苯并(k)荧蒹、苯并(g,h,i)芘和茚并(1,2,3-cd)芘含量之和。所有样品均未检出的 PAHs(括号内为检出限, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)包括苯并(a)蒽(0.000 5)、苯并(b)荧蒹(0.000 5)、芘(0.005 0)、蒽(0.000 5)、二苯并(a,h)蒽(0.001 0)、二氢芘(0.000 5)、萘(0.005 0)、蒎(0.000 5)和茚并(1,2,3-cd)芘(0.001 0)。7 种 PCBs 包括 PCB-1016、PCB-1211、PCB-1232、PCB-1242、PCB-1248、PCB-1254 和 PCB-1260,其中,PCB-1016 检出限为 0.005 0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其余 6 种为 0.002 5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。20 种 OCPs 包括(所有样品检出限均为 0.001 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)p,p-滴滴涕、p,p-滴滴涕、p,p-滴滴涕、a-氯丹、γ-氯丹、艾氏剂、丙体-六六六、狄氏剂、丁体-六六六、环氧七氯、甲体-六六六、甲氧氯、硫丹-I、硫丹-II、硫丹硫酸盐、七氯、乙体-六六六、异狄氏剂、异狄氏剂醛和异狄氏剂酮。

对于 PCDD/Fs(表 5),样点 S1、S4、S6 和 S7 的国际毒性当量(I-TEQ)分别为 4.81、21.79、7.30 和 12.56 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值为 11.62 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$,既远低于相关标准的最高允许限值(表 4),也低于一些学者认为的底泥中安全水平(20 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[15],并且在 17 种二噁英类物质中,主要种类为毒性较低的 OCDD 和 OCDF,毒性最强的 2,3,7,8-TCDD 和 1,2,3,7,8-

对于样点 S7,绝大多数种类 PAHs 均超过相关标准数倍, ΣPAHs 更是达其他样点平均值近 18 倍,与其他 6 个样点差异显著($P < 0.05$),污染较为严重,这很可能与样点 S7 接纳污水中包含炼油、塑料和颜料等工业排放的废水有关。

表 2 污水污泥样品中重金属含量

Table 2 Heavy metal contents in the sludge samples

样点	污泥等级	$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$					
		Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	As
S1	B	151.82	599.94	151.99	2.38	4.30	6.82
S2	B	1 983.63	1 214.63	120.70	2.60	0.27	10.31
S3	B	450.48	783.68	128.53	4.43	4.01	7.63
S4	A	199.56	1 250.80	129.57	1.83	2.30	10.15
S5	—	2 054.36	1 593.39	103.46	5.82	4.04	16.36
S6	A	369.38	999.69	10.63	1.31	0.55	12.97
S7	—	2 394.92	1 487.86	24.10	2.50	2.83	58.46
平均		1 086.31	1 132.86	95.57	2.98	2.61	17.53
全国		219.00	1 058.00	72.30	2.01	2.13	20.20
农用 A 级		≤500	≤1 500	≤300	≤3	≤3	≤30
农用 B 级		≤1 500	≤3 000	≤1 000	≤15	≤15	≤75

—表示不符合 CJ/T 309—2009。农用 A 级和农用 B 级指 CJ/T 309—2009 中的 A 级和 B 级标准。

PeCDD 均未检出。进一步分析监测样点中 17 种二噁英分布(图 1)可知,高氯代二噁英类含量较高,1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 和 OCDD 含量之和占总量的 56.9%~86.9%,其中八氯代的 OCDD/Fs 占总量的 44.9%~79.2%。这与中国香港、瑞典和德国污水污泥中二噁英的分布基

本一致^[16]。

表4 PAHs和二噁英类物质的标准限值

Table 4 Threshold criteria for PAHs and PCDD/Fs in the sludge samples

物质种类	最高允许限值/(mg·kg ⁻¹)	标准编号	标准名称
ΣPAHs	6	ENV.E.3/LM-EC 2000	欧盟污泥工作文件
ΣPAHs	5	CJ/T 309—2009	城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质
苯并(a)芘	15	US EPA 1993	美国污泥处置或利用标准
苯并(a)芘	2	CJ/T 309—2009	城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质
苯并(a)芘	1.5	ENV.E.3/LM-EC 2000	欧盟污泥工作文件
荧蒽	4	ENV.E.3/LM-EC 2000	欧盟污泥工作文件
苯并(k)荧蒽	4	ENV.E.3/LM-EC 2000	欧盟污泥工作文件
苯并(b)荧蒽	4	ENV.E.3/LM-EC 2000	欧盟污泥工作文件
苯并(g,h,i)北	4	ENV.E.3/LM-EC 2000	欧盟污泥工作文件
茚苯(1,2,3-cd)芘	4	ENV.E.3/LM-EC 2000	欧盟污泥工作文件
二噁英类	100 ¹⁾	GB 18918—2002	城镇污水处理厂污染物排放标准

1)单位为 ng·g⁻¹。

表5 污水污泥中二噁英类物质含量

Table 5 PCDD/Fs concentrations in the sludge samples

二噁英种类		不同样点 w/(pg·g ⁻¹)			
中文名称	英文名称缩写	S1	S4	S6	S7
2,3,7,8-四氯二苯并-对-二噁英	2,3,7,8-TCDD	ND(<0.109 3)	ND(<0.111 5)	ND(<0.102 5)	ND(<0.109 3)
1,2,3,7,8-五氯二苯并-对-二噁英	1,2,3,7,8-PeCDD	ND(<0.143 5)	ND(<0.125 1)	ND(<0.128 9)	ND(<0.143 5)
1,2,3,4,7,8-六氯二苯并-对-二噁英	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.27	3.02	0.97	1.21
1,2,3,6,7,8-六氯二苯并-对-二噁英	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.27	8.52	1.60	2.51
1,2,3,7,8,9-六氯二苯并-对-二噁英	1,2,3,7,8,9-HxCDD	2.54	5.88	1.35	2.24
1,2,3,4,6,7,8-七氯二苯并-对-二噁英	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	17.66	110.65	31.24	31.27
八氯代二苯并-对-二噁英	OCDD	84.90	690.98	485.86	360.11
2,3,7,8-四氯二苯并呋喃	2,3,7,8-TCDF	1.99	18.11	7.29	11.09
1,2,3,7,8-五氯二苯并呋喃	1,2,3,7,8-PeCDF	2.84	9.56	4.15	9.07
2,3,4,7,8-五氯二苯并呋喃	2,3,4,7,8-PeCDF	2.71	17.92	5.91	11.46
1,2,3,4,7,8-六氯二苯并呋喃	1,2,3,4,7,8-HxCDF	7.70	24.06	8.57	19.71
1,2,3,6,7,8-六氯二苯并呋喃	1,2,3,6,7,8-HxCDF	4.29	14.16	3.95	6.20
2,3,4,6,7,8-六氯二苯并呋喃	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.39	3.97	1.84	3.31
1,2,3,7,8,9-六氯二苯并呋喃	1,2,3,7,8,9-HxCDF	6.91	19.80	5.22	7.04
1,2,3,4,6,7,8-七氯二苯并呋喃	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	24.86	63.62	19.07	25.47
1,2,3,4,7,8,9-七氯二苯并呋喃	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4.74	9.11	3.48	5.85
八氯二苯并呋喃	OCDF	24.08	76.43	33.27	61.53

ND表示低于检出限。

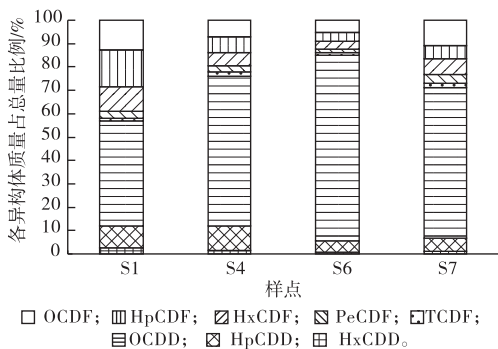


图1 四氯代至八氯代二噁英类异构体含量分布

Fig. 1 Homologue profile of PCDD/Fs in the sludge samples

2.2 污水污泥浸出液的化学分析

尽管污染物总量分析在污水污泥评价中具有重要意义,但是研究污水污泥浸出液对于综合污染评价与分析可能具有更高的价值。这是因为污水污泥重金属总量中有相当一部分是以残渣态等生物有效性较低的状态存在^[17],而有机物的存在形态更直接影响其毒性水平^[18]。相比而言,浸出液中污染物往往具有更高的生物可利用性,因此对污水污泥样品的2种浸出液进行化学分析。由于污水污泥中PCBs、OCPs和PCDD/Fs含量已经很低,因此主要分析浸出液中6种重金属、PAHs、DOC和溶解性硫化物含量(表6~7)。将表6中所有样点浸出液

中重金属含量与表8中相应标准对比可知,样点S1~S7的2种浸出液中重金属含量均未达到危险废物标准。为了能够进一步综合比较不同样点的重金属污染情况,利用因子分析法将6种重金属简化为一个综合指标,以综合得分 Q 值表示污染程度^[19]。通过比较可以发现,2种浸出方法的综合得

分顺序基本一致,且相关显著($P < 0.01$)。由于 Q 值越大,表明不同成分对综合得分贡献越大,即浸出液重金属污染越严重,这说明样点S2和S7的浸出液中重金属污染较重,S3和S6次之,S1、S4和S5相对较轻。

表6 污水污泥浸出液中重金属含量

Table 6 Heavy metal concentrations in the sludge leachates

样点	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$												综合得分 Q 值	
	Cu		Zn		Pb		Cd		Hg		As			
	水平	TCLP	水平	TCLP	水平	TCLP	水平	TCLP	水平	TCLP	水平	TCLP	水平	TCLP
S1	30.00	65.00	28.30	28.30	2.78	22.22	0.54	0.36	5.73	0.77	16.22	6.33	-0.87	-0.68
S2	1 727.50	1 565.00	2 504.24	2 942.84	36.11	83.33	1.79	1.43	0.75	3.02	3.68	4.98	1.16	1.12
S3	170.00	160.00	1 089.42	1 131.86	11.11	44.44	0.54	0.36	4.30	ND	21.70	6.41	-0.32	-0.27
S4	37.50	435.00	70.74	1 980.76	13.89	5.56	ND	ND	0.88	ND	6.69	34.53	-0.54	-0.74
S5	15.00	145.00	113.19	565.93	ND	27.78	0.36	2.15	1.51	2.16	15.61	0.67	-0.68	-0.33
S6	292.50	420.00	820.60	990.38	11.11	61.11	1.08	3.23	4.91	1.42	1.74	6.73	-0.43	0.18
S7	2 337.50	390.00	2 674.02	424.45	27.78	61.11	3.41	7.17	1.66	27.79	30.44	1.07	1.69	0.73

ND表示低于检出限。水平振荡法简称水平,TCLP法简称TCLP。

表7 污水污泥浸出液中PAHs、DOC和溶解性硫化物含量

Table 7 Concentrations of PAHs, DOC and dissolved sulfide in the sludge leachates

样点	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$								$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$				$\rho(\Sigma\text{PAHs})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	
	菲		萘		芘		荧蒹		DOC		溶解性硫化物			
	水平	TCLP	水平	TCLP	水平	TCLP	水平	TCLP	水平	TCLP	水平	TCLP	水平	TCLP
S1	0.05	ND	1.820	0.319	0.011	0.005	0.050	0.033	128.76	991.42	1.63	81.45	1.932	0.357
S2	ND	ND	ND	ND	0.017	0.006	0.027	ND	1 570.42	1 475.36	18.22	42.91	0.044	0.006
S3	0.05	0.08	ND	ND	0.036	0.060	0.023	0.037	1 050.02	1 463.14	25.77	40.41	0.112	0.175
S4	0.18	ND	ND	ND	0.005	0.029	0.028	0.038	151.18	737.64	2.50	9.11	0.209	0.067
S5	0.05	ND	ND	ND	0.029	ND	0.038	ND	90.12	848.80	0.69	11.12	0.118	ND
S6	ND	0.10	ND	ND	0.024	0.036	0.029	0.036	1 005.98	1 550.75	80.24	30.18	0.053	0.169
S7	0.06	0.05	ND	0.356	0.021	0.063	0.045	0.030	654.16	814.05	22.57	10.08	0.128	0.501

ND表示低于检出限。水平振荡法简称水平,TCLP法简称TCLP。所有检测的PAHs及对应的检出限(括号内为检出限, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$):苯并(a)蒽(0.005)、苯并(a)芘(0.002)、苯并(b)荧蒹(0.005)、苯并(g,h,i)芘(0.010)、苯并(k)荧蒹(0.005)、萘烯(0.050)、蒽(0.005)、二苯并(a,h)蒽(0.010)、二氢萘(0.005)、菲(0.050)、萘(0.050)、芘(0.005)、蒾(0.005)、芴(0.005)、茛并(1,2,3-cd)芘(0.010)和荧蒹(0.005)。

表8 污水污泥浸出液中重金属和有机物含量的最高允许限值

Table 8 Upper limits for heavy metals and organic pollutants in sludge leachates

参考标准	$m(\text{固体}) : V(\text{液体})$	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$								
		Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	As	DOC	溶解性硫化物	苯并(a)芘
GB 5085.3—2007 ¹⁾	—	100	100	5	1	0.1	5	—	—	0.000 3
EN 12457.2—2002 ²⁾	1 : 20	5	10	2.5	0.25	0.1	1.25	50	2 500	—
	1 : 10	10	20	5	0.5	0.2	2.5	100	5 000	—

EN 12457.2—2002使用的单位是 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,为了便于统一比较,换算成 $m(\text{固体}) : V(\text{液体})$ 为1 : 10和1 : 20条件下浸出液的实际质量浓度。

1)《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》; 2)《废弃物表征 浸出 颗粒废弃物和污泥浸出一致性试验》。

对于浸出液中的PAHs,所有采样点均只有4种PAHs检出,分别为菲、萘、芘和荧蒹。其中,GB 5085.3—2007中控制的苯并(a)芘没有检出。在所有样点中,S1的 $\rho(\Sigma\text{PAHs})$ 最高,水平振荡法测定达到 $1.932 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,其中高含量的萘($1.820 \mu\text{g} \cdot$

L^{-1})是主要贡献者;对于溶解性硫化物,所有检测样点2种方法测定的平均值分别为 21.66 和 $32.18 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,即使对于最高溶出 ρ 为 $81.45 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的样点S1,也远低于EN 12457.2—2002中的最高允许限值。但对于浸出液中的DOC,2种方法测定的

平均值分别达到 664.38 和 $1\,125.88\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 除水平振荡法中样点 S5 外, 其他均超过 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的最高允许限值, 属于危险废物。污水污泥中大量浸出的 DOC 可能导致较严重的生态风险, 因为进入水体的 DOC 在微生物的作用下进行氧化分解的同时, 会大量消耗水体中的溶解氧, 对水生生物的生长造成威胁^[20]; 其次, DOC 的存在可能会影响重金属和微量有机物的存在形态和迁移转化, 进而影响这些物质的生物毒性。

2.3 污水污泥的发光细菌综合生物毒性检测

与总量分析相比, 浸出液分析能更好地说明污水污泥中污染物的活性, 然而势必有一些未知污染物质以及污染物之间的复杂作用影响样品的综合生物毒性。有学者认为, 即使是通过专门形态分离的样品, 同样也需要直接生物实验的佐证^[21]。因此, 笔者研究了发光细菌对上述 2 种浸出液以及污水污泥固液相的综合生物毒性(图 2)。

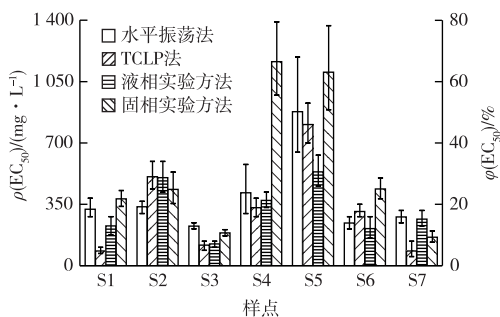


图 2 污水污泥发光细菌的 EC_{50} 值

Fig. 2 EC_{50} of luminescent bacteria in sludge samples determined with 4 different leaching methods

由图 2 可知, 对于 3 种以溶出为主的提取方法, TCLP 法测定的综合生物毒性最高, 毒性较高的样点 S1 和 S7 的 $\varphi(EC_{50})$ 分别达到 4.75% 和 4.76%, 说明使用醋酸作为浸提剂的 TCLP 法较水平振荡法能更好地释放污水污泥中的致毒物质。另外, 液相实验方法获得的 $\varphi(EC_{50})$ 值与 TCLP 法基本相当, 液相实验方法中较长的振荡时间可能是导致更多污染物释放的主要原因。固相实验方法与 3 种以溶出为主的提取方法之间具有一定差异, 可能是由于悬浊液中致毒物质与水溶液中致毒物质的生物可利用性差异所致^[10]。在不同样点中, S3 的 3 种以溶出为主的方法测定的 $\varphi(EC_{50})$ 约为 10%, 其固相实验方法测定的 $\rho(EC_{50})$ 小于 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 生物毒性为所有样点中最高, 而样点 S2、S4 和 S5 的生物毒性则相对较低, 其中, 样点 S5 的 3 种以溶出为主的

方法测定的 $\varphi(EC_{50})$ 约为 40%, 其固相实验方法测定的 $\rho(EC_{50})$ 大于 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其毒性在所有样点中最低。

根据综合得分值越低、样品综合毒性越高的原则, 采用因子分析法用综合得分 Q 值来表示不同样品生物毒性^[22]的结果表明: 样点 S3 的综合毒性最高, 其 Q 值为 -0.99 ; 样点 S2、S4 和 S5 毒性较低, 其 Q 值分别为 0.39 、 0.53 和 1.86 ; 样点 S1、S6 和 S7 的 Q 值分别为 -0.61 、 -0.45 和 -0.73 , 介于两者之间。结合污水厂接纳的污水性质可以发现, 接纳污水以工业污水为主的污水处理厂 (S4 和 S5) 的污水污泥综合生物毒性低于以处理生活污水为主或生活污水所占比例较高的污水厂 (S1、S3 和 S7)。这与国内外一些学者对污水污泥的综合生物毒性研究结果相一致^[23-24], 说明接纳污水的性质和组成直接影响了污水污泥的综合生物毒性。此外, 对比之前关于浸出液中重金属的分析结果可知, 污水污泥综合生物毒性评价结果与之并不完全一致, 其原因可能是发光细菌对污泥的毒性反应受到多种组分以及某些未知污染物质的共同影响与联合作用的结果。

3 结论

(1) 污水污泥重金属总量分析结果表明, 除样点 S5 和 S7 外, 其他样点达到 CJ/T 309—2009 标准, 样点 S4 和 S6 达到 CJ/T 309—2009 中 A 级标准, 可以直接农用, 污水污泥中主要超标重金属为 Cd、Hg 和 Cu。

(2) 微量有机污染物中, PCBs 和 OCPs 基本未检出; PCDD/Fs 中占主要地位的是毒性较低的 OCDD 和 OCDF, I-TEQ 平均值为 $11.62\text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$, 远低于相关标准的最高允许限值; 除样点 S7 的 PAHs 含量远超国内外标准最高允许限值外, S1 ~ S6 中 $w(\Sigma\text{PAHs})$ 平均值为 $1.90\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 低于 CJ/T 309—2009 中 A 级标准。

(3) 污水污泥浸出液中, 重金属、PAHs 和溶解性硫化物均未达到 GB 5085.3—2007 标准; 但根据欧盟 EN 12457.2—2002 标准, 由于浸出液中 DOC 含量较高, 故所有污水污泥样品归属为危险废物。

(4) 发光细菌综合生物毒性及因子分析结果表明, 样点 S3 的综合毒性最高, S1、S6 和 S7 次之, S2、S4 和 S5 较低, 以生活污水为主要来源的污水污泥的综合生物毒性较高, 与各样点浸出液重金属污染顺序有细微差别的原因, 可能是发光细菌对污水污泥的毒性反应受到多种组分以及某些未知污染物质的共同影响与联合作用的结果。

参考文献:

- [1] 张义安,高定,陈同斌,等.城市污泥不同处理处置方式的成本和效益分析:以北京为例[J].生态环境,2006,15(2):234-238.
- [2] 姚金玲,王海燕,于云江,等.城市污水处理厂污泥重金属污染状况及特征[J].环境科学研究,2010,23(6):697-699.
- [3] 申荣艳,骆永明,章钢娅,等.长江三角洲地区城市污泥中多氯联苯和有机氯农药含量与组分研究[J].土壤,2006,38(5):539-546.
- [4] 董玉瑛,雷炳莉,王壮,等.废(污)水的理化指标及其对发光细菌的毒性分析[J].中国给水排水,2008,24(21):96-98.
- [5] FJÄLLBORG B,AHLBERG G,NILSSON E,*et al.* Identification of Metal Toxicity in Sewage Sludge Leachate[J].Environment International,2005,31(1):25-31.
- [6] REN S.Assessing Wastewater Toxicity to Activated Sludge:Recent Research and Developments[J].Environment International,2004,30(8):1151-1164.
- [7] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002:139-141.
- [8] LORS C,PONGE J F,ALDAYA M M,*et al.* Comparison of Solid and Liquid-Phase Bioassays Using Ecoscores to Assess Contaminated Soils[J].Environmental Pollution,2011,159(10):2974-2981.
- [9] CAMPISI T,ABBONDANZI F,CASADO-MARTINEZ C,*et al.* Effect of Sediment Turbidity and Color on Light Measurement for Microtox Basic Solid-Phase Test[J].Chemosphere,2005,60(1):9-15.
- [10] GHIRARDINI A V,GIRARDINI M,MARCHETTO D,*et al.* Microtox Solid Phase Test;Effect of Diluent Used in Toxicity Test[J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2009,72(3):851-861.
- [11] 杨军,郭广慧,陈同斌,等.中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势[J].中国给水排水,2009,25(13):122-124.
- [12] 余杰,陈同斌,高定,等.中国城市污泥土地利用关注的典型有机污染物[J].生态学杂志,2011,30(10):2365-2369.
- [13] 毕新慧,储少岗,徐晓白.多氯联苯在水稻田中的迁移行为[J].环境科学学报,2001,21(4):454-458.
- [14] 方海兰,陈玲,彭喜玲,等.上海主要污水处理厂污泥中多环芳烃的分布特征[J].土壤学报,2008,45(6):1165-1169.
- [15] 柯真山,李雪梅,李建波.城市污水处理厂污泥中多氯二苯并二噁英/呋喃的分布特征[J].环境化学,2011,30(4):874-878.
- [16] STEVENS J, GREEN N J L, JONES K C. Survey of PCDD/Fs and Non-Ortho PCBs in UK Sewage Sludges[J].Chemosphere,2001,44(6):1455-1462.
- [17] 李娟英,陈洁芸,石恺韬,等.污水污泥及其浸出液重金属污染的化学分析与评价[J].安全与环境学报,2013,13(3):115-121.
- [18] 戴树桂.环境化学[M].北京:高等教育出版社,2006:226-227.
- [19] 伦凤霞,晁敏.长江口南支沉积物浸出液对三角褐指藻的毒性效应研究[J].上海环境科学,2011,30(4):147-150.
- [20] 林肇信,刘天齐,刘逸农.环境保护概论[M].北京:高等教育出版社,1999:129.
- [21] 刘清,王子健,汤鸿霄.重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展[J].环境科学,1996,17(1):90-92.
- [22] 晁敏,伦凤霞,王云龙,等.长江口南支沉积物对卤虫的毒性效应研究[J].生态环境学报,2010,19(5):1020-1024.
- [23] 申荣艳,骆永明,孙玉焕,等.长江三角洲地区城市污泥的综合生物毒性研究[J].生态与农村环境学报,2006,22(2):54-58.
- [24] MANTIS I, VOUTSA D, SAMARA C. Assessment of the Environmental Hazard From Municipal and Industrial Wastewater Treatment Sludge by Employing Chemical and Biological Methods [J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2005,62(3):397-407.

作者简介:李娟英(1978—),河北邯郸人,副教授,博士,主要从事海洋化学方面的研究。E-mail: jyli@shou.edu.cn