

我国部分城市污泥化学组成及其农用标准初探¹

乔显亮 骆永明

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要 本文分析了我国 6 个城市的典型污水污泥及其产品的主要化学组成。结果表明,6 个城市污泥中都含有丰富的有机质、氮、磷,相对贫钾;但重金属含量超标,不符合我国目前农用污泥标准。本文对我国目前农用污泥标准进行了初步的探讨。

关键词 城市污泥;化学组成;重金属;农用标准

前文综述^[1]认为,污泥及其产品可作为一种有机肥料或土壤调理剂进行土地利用,将成为我国污泥处理与利用方面很有应用前景的一种途径。但是,污泥化学组成,特别是其有毒、有害污染物,如重金属,可能构成这种土地利用的限制因素,甚至带来环境风险。因而有必要对污泥的基本性质和组成有所了解,这一了解不仅有助于探讨污泥土地利用的适宜性,而且有利于指示这种利用的环境风险,进而服务于农用污泥标准的确定。据此,本文在采集和分析我国部分城市典型污泥化学组成的基础上,结合我国污泥利用的现状与问题,对不同污泥的土地利用适宜性和潜在风险以及农用污泥标准问题进行了讨论。

1 材料与方法

1.1 材料

本研究收集了苏州新区、常州城西、无锡、杭州四堡、北京、香港共 6 种污泥。因我国工业和城镇生活污水混流,所选的污泥主要是混流污水污泥,处理水平一般为厌氧硝化二级处理。其中,苏州、常州、杭州和无锡的污泥为脱水鲜污泥,北京的污泥为中国科学院北京地理与资源科学研究所制作的污泥肥料,香港污泥为香港浸会大学制作的碱性稳定污泥。

1.2 方法

将污泥风干后过筛 2 mm,置于干燥玻璃瓶中存放。用常规分析方法分析污泥样品中 N、P、K 全量和速效养分,有机质、pH、电导率等^[2]。样品经 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消煮后,用 ICP-AES 分析测定 Cu、Zn、Cd、As、Pb、Ni、Cr、Fe、Al、Ca、S、Mg、Na、Ti、Co、Mo、Mn 等重金属元素。

2 结果与讨论

¹ 国家自然科学基金重点项目(49831070),国家重点基础研究发展规划项目(G1999011807)和中国科学院南京土壤研究所土壤与环境联合开放研究实验室项目资助。

2.1 养分

污泥农业利用在国外已有近百年的历史^[3]。含有多种植物必需养分是污泥的农业价值所在,一般来说,在没有其它限制因素的时候养分越高越适合农业利用。从表 1 的养分数据可以看出,虽然 6 个城市的污泥因其来源和处理过程不同,有机质、氮、磷、钾的含量和比例有所差异,但总体上污泥是一种富含有机质(平均为 355 g/kg),高氮(平均为 24.9 g/kg) 磷(平均为 30.7 g/kg)而低钾(平均为 14.0 g/kg)的有机肥,其养分含量高于一般的禽畜粪便,矿化速度也比普通农家肥迅速^[4]。针对钾含量明显低于氮、磷的现实情况,有研究者^[4, 5]建议在污泥肥料生产或施用过程中适当添加一定量的钾肥以优化其肥料比例,提高农业价值。本研究所采集污泥的 pH 都在 6.4~7.7 之间,处于微酸性和微碱性之间。从电导率的数据可以看出,污泥中含有较高的盐分。在农业利用时,如果施用到水分蒸发量较大土壤,可能存在引起盐分的表聚而影响作物生长的潜在风险。本文作者在大棚蔬菜田间实验时遇到盐分积聚及危害事件,施用污泥土壤盐分表聚形成白色盐斑,所生长的青椒不仅没增产,反而出现一定程度的减产^[6]。

表 1 污泥主要养分和化学性质

污泥产地	有机质/g/kg	pH	电导 ($10^4 \mu\text{s/cm}$)	全量(g/kg)			速效态(mg/kg)		
				N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P	K
苏州	379	6.6	0.83	32.6	31.5	13.9	2840	401	798
常州	595	6.4	1.04	48.3	29.8	11.7	3344	430	723
无锡	333	6.4	0.79	21.7	47.9	14.2	2151	305	572
杭州	313	7.2	0.34	15.7	33.5	12.0	1705	218	694
香港	289	7.7	1.36	23.0	27.0	14.7	1855	278	433
北京	223	7.5	0.57	7.8	14.7	17.6	1302	341	984

2.2 重金属含量

污泥来源于各种工业和生活污水,所以不可避免含有一些对环境和生物有害的物质。其中的重金属由于具有难迁移、易富集、危害大等特点一直是限制污泥农业利用的最主要因素^[7]。许多研究结果证明^[8,9,10],污泥施用增加了土壤和作物中的重金属含量,而且与污泥施用量成一定的线性关系。许多国家都对可农业利用污泥的重金属含量做了明确规定,关注的重点主要放在镉、铅、砷、铜、锌等一些对环境、生物和人类健康有严重危害的元素。6 个城市的主要污染重金属含量见表 2。从表 2 看出,不同城市的污泥重金属含量差异很大,这主要与污水来源和处理过程有关。但从其与我国农用污泥的重金属标准比较来看,即使认为这些污泥都施用到 $\text{pH} \geq 6.5$ 的土壤而采用较宽松的标准,这几种污泥(除北京地理所污泥肥料)还是有一种甚至多种重金属超标。这种污泥重金属严重超标的情况可能与我国污水特点有关,我国目前的污水处理厂一般是工业污水与生活污水混流,其中夹杂一些重金属含量特别高的工业污水,这不仅增加了污水处理的难度和费用,而且给副产污泥的资源化利用带来很大限制。从各国农用污泥标准看出,不同国家关注的重点重金属不同^[11]。我国农用污泥标准重金属限制较严格,而且还考虑到土壤酸性对重金属有效性的影响,这是在参照国外研究成果的基础上结合我国国情所制定的,具有一定的科学意义,但是这个标准并不完备,所存在的问题将在下一节中具体讨论。

表 2 污泥中主要污染重金属含量及各国农用污泥标准(mg/kg)

污泥产地		Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni	As	B	
	苏州	10130*	1425*	973	3.47	206	728*	221*	100	
	常州	801*	1478*	63	3.81	800	37	228*	104	
	无锡	404	2128*	153	8.42	371	215*	330*	70	
	杭州	576*	8696*	96	4.78	117	67	59	58	
	香港	374	1356*	351	7.71	120	80	281*	446*	
	北京	143	840	157	2.91	51	16	216*	62	
污 泥 标 准 ^[11]	中国	pH ≥ 6.5 土壤	500	1000	1000	20	1000	200	75	150
		pH ≤ 6.5 土壤	250	500	300	5	600	100	75	150
	美国	(清洁污泥)	1500	2800	1200	39	300	420	41	--
		最高标准	4300	7500	3000	85	840	420	75	--
		欧共体	1500	3000	200	40	--	400	--	--
		加拿大	500	2000	1000	20	1000	100	10	--

*: 表示金属含量超标。

2.3 其它化学元素

从表 3 中可以看出,污泥中含有大量的铁、铝、钙、镁、硫、钠等其它元素,这些元素虽然不是严重的有毒、有害元素,但随污泥进入土壤系统后,长期累积对土壤圈物质循环和土壤生态系统会产生何种影响,目前已有的研究结果很少。要实现污泥安全有效的利用,需要通过研究对其进行生态风险评价。

表 3 污泥中其它元素的含量(mg/kg)

污泥产地	Fe	Al	Ca	S	Mg	Na	Ti	Co	Mo	Mn
苏州	29006	40450	16185	12889	6092	5239	1539	290	54	924
常州	22909	30565	21947	25167	5897	5721	1476	11	36	520
无锡	48650	51128	41971	20016	7599	5557	2480	44	24	982
杭州	33172	41062	36487	11682	8287	5713	1716	12	32	696
香港	66557	69888	35844	16469	10543	8401	2319	24	28	301
北京	22878	39570	57115	6768	13367	10714	2435	11	16	473

3 污泥农业利用的控制标准和有效利用的问题

基于污泥成分的复杂性及其不合理利用可能带来的严重威胁,世界各国都纷纷制定各种法规和条例以使污泥农业利用规范化和科学化。美国每年的污泥产生量最多,污泥处置问题最突出,相应的规定也比较全面和系统。美国城市污泥土地利用重金属控制标准不仅区分了污染物较低的清洁污泥和最高浓度控制标准污泥(见表 2),而且规定了污染物在土壤中的最大累积量和单位土地污染物控制标准,对于病原菌和有机污染物也做了相关规定。欧共体国家也对污泥堆肥中的重金属含量、年用量及土壤中污染物允许最大值提出建议。日本也对污泥堆肥制定了养分和污染物含量^[12]。相比较而言,虽然我国制定了农用污泥重金属的控制标准,但这主要是参照其它国家的研究结果和经验的基礎上进行的,缺少本国长期定位研究结果的支持。在实践应用中,因为制定的标准较严格很难真正执行。而且,我国的控制标准中缺少对施用年限和年施用量的规定,因为重金属具有累积的特点,只限制污染物最高浓度是远远不够的。虽然我国的规定中体现

了土壤酸碱性对重金属有效性的影响,但是只用一个分界点(pH 6.5)来划分显然有其不足之处。例如,按这种划分,pH6.6和pH6.4的土壤所采用的标准应该不同。实际上,如果在其它土壤条件相同的情况下,这两种土壤的重金属有效性相差不大。对于一些金属(如锌),土壤酸碱性确实对其有效性影响较大,但不同重金属对土壤pH的敏感程度不同,而且同时受其它土壤条件如有机质含量、阳离子代换量、土壤质地、土壤矿物组成等因素的影响,因此在确定污泥农用标准时不仅要考虑重金属的化学特性,而且要整体考虑土壤性质对重金属有效性的影响。对于污泥农用,土壤重金属浓度控制应与污泥浓度控制结合起来考虑。当然,标准考虑因素太多在现实应用中会遇到一些问题,笔者认为,可以采用以下方程来确定一种金属在田间土壤中的最大容许浓度:

$$C_{max} = K_m K_s K_u (C_{input} + C_b)$$

C_{max} : 土壤最大容许浓度,需通过生物毒理实验确定;

C_b : 土壤本底浓度;

C_{input} : 最大外源金属承载浓度;

K_m : 重金属性质参数,包括毒性强弱,生物有效性,吸附沉淀、氧化还原等化学特性;

K_s : 土壤性质参数,包括有机质含量、pH、CEC、质地、矿物组成、土壤坡度等;

K_u : 土壤利用方式参数。

从上式可以看出,随污泥可以进入土壤的最大金属浓度为: $C_{input} = C_{max}/K_m K_s K_u - C_b$,而重金属化学特性参数、土壤性质参数和土壤利用方式参数可以在以往研究结果和进一步研究基础上具体确定。这三个参数确定后,污泥连续施用最大总量(Q)可以计算为:

$$Q = W_s * (C_{max}/K_m K_s K_u - C_b) / (C_x * T)$$

W_s : 单位面积土壤重量;

C_x : 为某种金属在污泥中的浓度;

T : 为污泥金属施到土壤后从土壤体系的移出参数,与重金属种类和施用时间有关。

此方程主要用来确定连续施用污泥最大总量(Q)。根据不同金属所确定的污泥最大施用总量可能不同,根据最小因子原理,取最小值作为污泥农用实际控制总量。许多研究者认为污泥年最大施用量(Q_y)应该根据所种植物的需肥量和污泥中养分的浓度来确定,因为一次性施用量过大,污泥中氮释放可能造成水体富营养化和植物硝酸盐污染,而磷因为其移动性弱,即使过量也不如氮易造成环境威胁,可作为次考虑因素。连续施用污泥最大总量(Q)和年最大施用量(Q_y)都确定后,最大污泥施用年限为 $Y = Q/Q_y = W_s * (C_{max}/K_m K_s K_u - C_b) / (C_x * T * Q_y)$ 。

当然,对于有机污染物和病原菌单纯规定一个最高浓度也是不够的,还需考虑在土壤中的残留率或存活率等,目前这方面的参数太少,在此不做进一步讨论。污泥中有机污染物特别是难降解的有机污染物和病原菌的组成及其残留与归宿有待研究。

4 结 论

通过本文研究,可以认为:

采集的6个城市污水污泥中含有丰富的有机质和氮、磷养分,具有较高的肥料价值,都有一种或多种重金属超过我国农用污泥标准。农用污泥中重金属控制标准需考虑重金

属本身的化学特性和施用土壤性质及利用方式,采用土壤最大承载浓度控制比污泥浓度控制可能更具现实意义。

致谢:苏州、常州和其它几个污水处理厂的同志在污泥采集过程中给予大力合作和支持,香港浸会大学黄涣忠博士,南京农业大学资源与环境学院的周立祥教授和占新华博士在污泥收集过程中也给予了热心的帮助,在此对在本研究给予帮助的所有单位和个人一并表示感谢。

参 考 文 献

- 1 乔显亮,骆永明,吴胜春. 污泥的土地利用及其环境影响, 土壤, 2000, 32(2): 79~85
- 2 南京农业大学. 土壤农化分析, 农业出版社, 1992
- 3 英国污泥加工技术新进展, 国外环境科学技术, 1993, (4): 50~53
- 4 周立祥, 胡霭堂, 胡忠明. 厌氧消化污泥化学组成及其环境化学性质. 植物营养与肥料学报, 1997, 3(2): 176~181
- 5 戈乃玢等. 污泥化肥混肥加工工艺和肥效的研究. 土壤通报, 1997, 28(1): 41~43
- 6 乔显亮, 骆永明. 污泥土地利用研究 V. 高铜污泥. 土壤, 2001, 33(4): 222~224
- 7 鲁艳兵. 施用污泥的土壤重金属元素有效性的影响因素. 热带亚热带土壤科学, 1998, 7(1): 68~71
- 8 S. P. McGrath, F. J. Zhao., Dunhamm A. R., Crosland and K. Coleman. Journal of Environmental Quality. 2000, 29: 875~883
- 9 Y. M. Luo and Peter Christie. International Journal of Environmental and Analytical Chemistry. 1998, 72(1): 59~75
- 10 A. C. Chang, Hae-nam Hyun and A. L. Page. Journal of Environmental Quality. 1998, 26: 11~19.
- 11 周立祥. 中国城市污泥土地利用策略及其污泥重金属环境化学行为的机理研究. 中国科学院地理研究所博士后研究报告. 1998, 北京
- 12 王孝钢, 赵士强, 米长虹. 日本下水污泥的资源化利用现状及发展方向. 农业环境与发展, 1998(2): 42~44