



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202004108

中图分类号 X705

文献标识码 A

张含, 李伟, 王佳伟, 等. 城市污泥重金属在高级厌氧消化工艺系统中的迁移转化及风险评价[J]. 环境工程学报, 2021, 15(1): 289-297.

ZHANG Han, LI Wei, WANG Jiawei, et al. Migration and transformation of heavy metals in sewage sludge during advanced anaerobic digestion process and risk assessment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(1): 289-297.

城市污泥重金属在高级厌氧消化工艺系统中的迁移转化及风险评价

张含, 李伟*, 王佳伟, 韩军, 王玉琦

北京排水集团科技研发中心, 北京市污水资源化工程技术研究中心, 北京 100124

第一作者: 张含(1992—), 女, 硕士, 助理工程师。研究方向: 固废资源化利用。E-mail: zhanghanhan2020@163.com

*通信作者: 李伟(1986—), 男, 博士, 高级工程师。研究方向: 固废资源化利用。E-mail: tianxingliwei@163.com

摘要 采用改进的 BCR 连续提取法, 研究了 4 座再生水厂高级厌氧消化系统中热水解和厌氧消化对污泥所含重金属 (As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn) 赋存形态的影响, 并利用风险评价指数法 (RAC) 和潜在生态风险指数法 (PERI) 评估了消化产物进行土地利用时的重金属迁移风险和潜在生态风险。结果显示, 4 座再生水厂热水解污泥中的 Cr、Cu、Pb、Ni、Cd、Zn 的不稳定态向稳定态转化了 0.9%~24.9%; 消化污泥中 Cr、Cu、Pb、Ni、Cd、Zn 重金属的残渣态增加了 1.0%~19.2%。RAC 评价结果表明, 消化污泥中重金属 Cu、Hg、Pb、Cr、Cd、Zn 的迁移风险指数均小于 5%, 处于无迁移风险或低迁移风险水平。以北京市土壤背景值和北京市大兴区土壤实测值作为参比值进行 PERI 评价, 结果表明, 消化产物中生物可利用态与潜在可利用态重金属均处于较低风险水平。高级厌氧消化有利于污泥中其它形态重金属逐渐向残渣态转化, 从而降低其迁移性与生态风险。

关键词 城市污泥; 重金属迁移; 高级厌氧消化; 赋存形态; 风险评价

随着社会经济和城市化的发展, 我国生活污水的排放量日益增多, 作为污水处理副产物的污泥, 其年产量也随之增多。根据住建部统计, 截至 2018 年底, 全国设市城市、县累计建成污水处理厂 3919 座, 污水处理能力达到 $2.0 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 。其中, 城市污水处理率达到 95.5%, 产生的污泥 (含水率 80%) 超过约 $6.5 \times 10^7 \text{ t}$ 。城市污泥不仅含有大量有机物, 还含有丰富的氮、磷、钾、氨基酸及多种微量元素, 具有巨大的利用潜力。但是, 污水中汇集了大部分生产生活释放的重金属, 且在处理过程中不能被降解。大约 50%~80% 以上的重金属会由细菌吸收、表面吸附或共沉淀作用转移到污泥^[1], 污泥胞外聚合物的羧酸盐、磷酸盐、胺盐、硫醇类等物质为重金属吸附结合提供了大量的结合位点^[2]。有研究^[3-5]表明, 污泥重金属的危害不仅与其含量有关, 还与其存在形态密切相关。随着环境的改变 (如 pH、温度等), 重金属的形态会发生变化。当有害形态浓度超过一定值后, 即会产生毒害作用。

2014—2017 年, 随着北京城区污泥处理系统的升级, 高级厌氧消化工艺系统被应用到污泥处理过程中。该工艺在传统厌氧消化系统的基础上, 增加了热水解处理单元。热水解预处理使得原

收稿日期: 2020-04-22; 录用日期: 2020-10-23

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07403002)

污泥中的絮体解体, 微生物细胞破碎, 细胞内的水分释放出来, 大分子的有机物质溶解, 粘性降低, 脱水性变好^[6]。相较于传统污泥厌氧消化处理工艺, 高级厌氧消化工艺的消化罐的处理能力增加了2~3倍, 沼气量提高了30%~100%, 消化污泥经脱水后体量减少60%以上, 还能够有效去除臭气和病原菌。目前, 高级厌氧消化产物林地和园林绿化利用的试点正在北京开展, 为了支撑重金属环境风险的评估并保障土地利用的有效开展, 本研究选取北京市4座再生水厂的污泥为研究对象, 通过解析污泥所含重金属在高级厌氧消化系统的含量及分布形态, 掌握高级厌氧消化过程重金属的迁移转化特征, 并评估消化污泥中重金属的生态风险, 以期对污泥处理与产物土地利用的方案制定提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

北京市A、B、C、D再生水厂的污泥处理工艺都是采用高级厌氧消化工艺系统, 该系统的技术路线为“热水解预处理+中温厌氧消化”, 主要包括Cambii热水解技术和Purac厌氧消化技术。4座再生水厂主要处理中心城区的污水, A再生水厂采用多级AO工艺, 处理能力为 $2 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$; B再生水厂采用AAO工艺, 处理能力为 $1 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$; C再生水厂采用AAO工艺, 处理能力为 $6 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$; D再生水厂采用MBR工艺, 处理能力为 $6 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 。首先, 原污泥经过料仓进入热水解单元, 在反应罐内会提供温度为160℃、压力600 kPa的高温高压的环境, 使污泥的有机成分能够快速、充分地释放。然后, 热水解污泥进入消化池发酵生产沼气, 消化温度控制在 $(40 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$ 。本研究对4座再生水厂污泥处理过程中的原泥、热水解污泥、消化污泥进行取样, 取回后储存于4℃冰箱。

1.2 重金属分析方法

采用改进后的BCR法对不同存在形态的重金属进行提取^[7]。可溶态, 取50 mL污泥样品, 离心, 测定。酸溶态(可交换态和碳酸盐结合态), 称取0.50 g上1级固相样品, 加入20 mL醋酸溶液($0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 在室温下振荡16 h, 转速 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 离心20 min, 上层清液过滤, 测定。可还原态(即铁锰氧化物结合态), 于上1级固相中加入20 mL盐酸羟胺($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 振荡16 h, 转速 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 离心20 min, 上层清液过滤, 测定。可氧化态(即有机物与硫化物结合态), 于上1级固相中缓慢加入5 mL 30%的过氧化氢, 在室温下反应1 h, 间歇振荡, 然后在85℃水浴中继续加热1 h近干; 再加入5 mL 30%的过氧化氢, 在85℃水浴中加热1 h近干; 待冷却后, 向其中加入25 mL的醋酸铵溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 振荡16 h, 转速 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 离心20 min, 上层清液过滤, 测定。残渣态, 将上1级固相烘干后进行消解, 定容后测定。重金属采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICPS-7500, 日本岛津)进行测定。

1.3 风险评价

1) 重金属迁移风险评价方法。风险评价指数(risk assessment code, RAC)方法常用来评价沉积物中重金属迁移引起的生态危害风险^[8-9]。风险评价指数(RAC)分为5个等级^[10], 分别为: 无风险($\text{RAC} < 1\%$, NR)、低风险($1\% < \text{RAC} < 10\%$, LR)、中等风险($11\% < \text{RAC} < 30\%$, MR)、高风险($31\% < \text{RAC} < 50\%$, HR)、非常高风险($\text{RAC} > 50\%$)。

2) 重金属潜在生态风险评价方法。潜在生态风险指数(potential ecological risk index, PERI)法由瑞典科学家Hakanson提出。目前, 该方法已被广泛应用于沉积物重金属污染质量评价^[11-13]。计算方法见式(1)~式(3)。

$$C_f^i = \frac{C_s^i}{C_n^i} \quad (1)$$

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i \quad (2)$$

$$F_{RI} = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \cdot C_f^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \cdot \frac{C_s^i}{C_n^i} \quad (3)$$

式中： C_f^i 为重金属*i*相对于沉积物背景值的污染系数； C_s^i 为表层沉积物重金属*i*的实测值； C_n^i 为沉积物中重金属*i*的背景参考值； T_r^i 为重金属*i*的毒性响应系数； E_r^i 为第*i*种重金属生态风险系数； F_{RI} 为多元素综合潜在生态风险指数。

本研究参照了 Hakanson 提出的重金属毒性响应系数^[11]，如表 1 所示。背景参考值 C_n^i 采用北京市土壤背景值^[14-15]与北京市大兴区试点土壤实测值作为参比，不同生态风险水平的划分见表 2，以此评价 A、B、C、D 再生水厂消化污泥重金属的潜在生态风险。

2 结果与讨论

2.1 不同污泥中重金属分布

城市污泥重金属含量受多种因素的影响，如污水来源、污水组成、污水处理工艺及污泥处理技术、城市地理位置、城市性质和工业布局等^[16]。A、B、C、D 再生水厂原污泥、消化污泥中 8 种重金属 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 总量如表 3 所示。A、B、C、D 再生水厂的原污泥中重金属总量存在很大差异，这可能是由于 4 个水厂分属于北京市不同的流域，接收的污水水源及组成不同，从而导致了污泥的组成成分存在差异，使得污泥中富集的重金属的浓度存在差异。DAI 等^[17]发表了曾在 2004 年 2 月-2005 年 5 月先后 5 次对北京市高碑店、北小河、方庄、酒仙桥、清河、吴家村厂污泥监测的重金属含量数据，同样显示 6 个水厂污泥中不同重金属总量差异较大。另外，由表 3 可知，A、B、C、D 再生水厂的原污泥与消化污泥中重金属总量也存在差异，消化污泥的 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 重金属总量高于原污泥的重金属总量。表 4 为 B 再生水厂 2019 年监测原污泥和消化污泥的总固体含量(TS)、挥发性固体含量(VS)、有机物含量(VS/TS)的全年平均值。由表 4 可得，经过高级厌氧消化工艺过程后，原污泥中的有机物平均减少约 13%，这一结果表明，原污泥中的大量有机物被降解，污泥固体总量减少^[5, 18]。由于重金属在高级厌氧消化过程绝大部分滞留于固相中，因此，消化污泥中的重金属因“浓缩”而总量升高^[19]。

将原污泥与消化污泥重金属总量与《城镇污水处理厂污泥泥质》(GB 24188-2009)^[20]、《城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质》(CJ/T 309-2009)^[21]A、B 级农用、《城镇污水处理厂污泥处置 林地用泥质》(CJ/T 362-2011)^[22]、《城镇污水处理厂污泥处置 园林绿化用泥质》(GB/T 23486-2009)^[23]、《城镇污水处理厂污泥处置 土地改良用泥质》(GB/T 24600-2009)^[24]进行了对比，结果如表 3 所示。A、B、C、D 再生水厂原污泥的 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 重金属总量均未超过 GB 24188-2009^[20]限值标准，达到了城镇污水处理厂污泥泥质要求。A、B、C、D 再生水厂消化污泥的 Hg 重金属总量超过 CJ/T 309-2009^[21]A 级农用标准，但未超过 CJ/T 309-2009^[21]B 级农用标准。消

表 1 不同重金属元素的毒性响应系数和背景参考值

Table 1 Reference C_n^i and toxic coefficient T_r^i of different heavy metals

重金属元素	背景值 ¹⁾	背景值 ²⁾	T_r^i
As	7.09	6.5	10
Cd	0.12	0.1	30
Cr	29.8	50.6	2
Cu	18.7	15.4	5
Hg	0.03	0.1	40
Ni	26.8	50.2	5
Pb	24.6	11.7	5
Zn	57.5	51.7	1

注：1)为北京市土壤背景值；2)为北京市大兴区试点土壤实测值。

表 2 不同生态风险水平的划分

Table 2 Classification standard of E_r^i and RI

E_r^i	潜在生态风险指数RI	潜在生态风险程度
$E_r^i < 40$	RI < 150	低生态风险
$40 \leq E_r^i < 80$	$150 \leq \text{RI} < 300$	中等生态风险
$80 \leq E_r^i < 160$	$300 \leq \text{RI} < 600$	较高生态风险
$160 \leq E_r^i < 320$	RI ≥ 600	高生态风险
$E_r^i \geq 320$	—	极高生态风险

表3 原污泥、消化污泥中重金属总量
Table 3 Concentrations of heavy metals in raw sludge and digested sludge $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

数据来源	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
GB 24188-2009 ^[20]	75	20	1 000	1 500	25	200	1 000	4 000
CJ/T 309-2009 A级农用 ^[21]	30	3	500	500	3	100	300	1 500
CJ/T 309-2009 B级农用 ^[21]	75	15	1 000	1 500	15	200	1 000	3 000
CJ/T 362-2011 ^[22]	75	20	1 000	1 500	15	200	1 000	3 000
GB/T 23486-2009 ^[23]	75	20	1 000	1 500	15	200	1 000	4 000
GB/T 24600-2009 ^[24]	75	20	1 000	1 500	15	200	1 000	4 000
2004—2005年调查数据 ^[17]	16.7~26.0	5.9~13.0	45.8~78.4	131.2~394.5	17.0~24.0	49.3~95.5	57.5~109.3	783.4~3 096.3
A再生水厂原污泥	18.2	0.9	66.8	229.6	2	34.9	28.5	602.2
A再生水厂消化污泥	16.1	1.1	87.5	367.4	4.3	42.8	38	889.1
B再生水厂原污泥	14.9	0.8	49.6	165.2	5.2	24.1	32.9	706.3
B再生水厂消化污泥	17.2	1	70.4	225.8	5.9	34.4	42.9	952
C再生水厂原污泥	11.9	0.6	42.1	143.2	4.9	22.8	20.4	522
C再生水厂消化污泥	11.4	0.8	51.1	147.7	5.5	26.6	26	695.6
D再生水厂原污泥	17.7	0.8	61.3	149.7	4.1	31.5	35	697.7
D再生水厂消化污泥	17.2	1.1	82.3	235.2	3.1	36.9	38.6	1 004.5

注：表中数据均为干基浓度。

化污泥中8种重金属总量未超过CJ/T 362-2011^[22]、GB/T 23486-2009^[23]和GB/T 24600-2009^[24]标准。由此可见，A、B、C、D再生水厂的消化污泥脱水后，其重金属含量低于相关标准限值，可施用于林地、园林绿化地及需要改良的盐碱地、沙化地等。

本次采集的污泥样品的重金属总量较DAI等^[17]2004—2005年监测的污泥重金属总量有

了明显的下降，其中毒性较高的重金属As、Cd、Hg、Pb含量均出现大幅下降。这一结果表明，北京市通过实行“源头截污，雨污分流”“清退重污染工业企业”等一系列措施使得污水污泥中的重金属含量得到了有效的控制。

2.2 热水解预处理及厌氧消化过程中重金属的迁移与转化

重金属的污染风险不仅取决于金属总量，更重要的是重金属在污泥中的分布形态^[4]。可溶态、酸溶态不稳定，易迁移转化；而pH和氧化还原条件变化对可还原态有重要影响^[25]，有机物的降解会影响可氧化态的溶出^[26]；残渣态能稳定在沉积物中，不易释放。

污水处理过程中得到的污泥经离心机进行预脱水，得到含水率为82%~84%的原污泥。由图1可知，A、B、C、D再生水厂原污泥中8种重金属的分布形态存在较大差异，Zn、Cd的可还原态和可氧化态所占比例最高，Cr、Cu、Ni、As的可氧化态和残渣态所占比例最高，而Pb、Hg的残渣态所占比例最高。其中，Hg、Pb、As这3种毒性较强的重金属几乎全部以稳定态形式存在，对环境的影响较小。

原污泥经过高温热水解处理，脂肪、糖类、蛋白质等大分子物质被水解成小分子有机物，部分重金属失去结合位点，被释放出来^[27-28]。在高温水解条件下释放出的小分子有机物会为重金属提

表4 B再生水厂原污泥、消化污泥TS、VS、VS/TS全年均值

Table 4 Annual average values of TS, VS, VS/TS in raw sludge and digested sludge of B sewage treatment plants %

污泥类型	TS	VS	VS/TS
原污泥	16.5	10.1	61.2
消化污泥	5.6	2.7	48.3

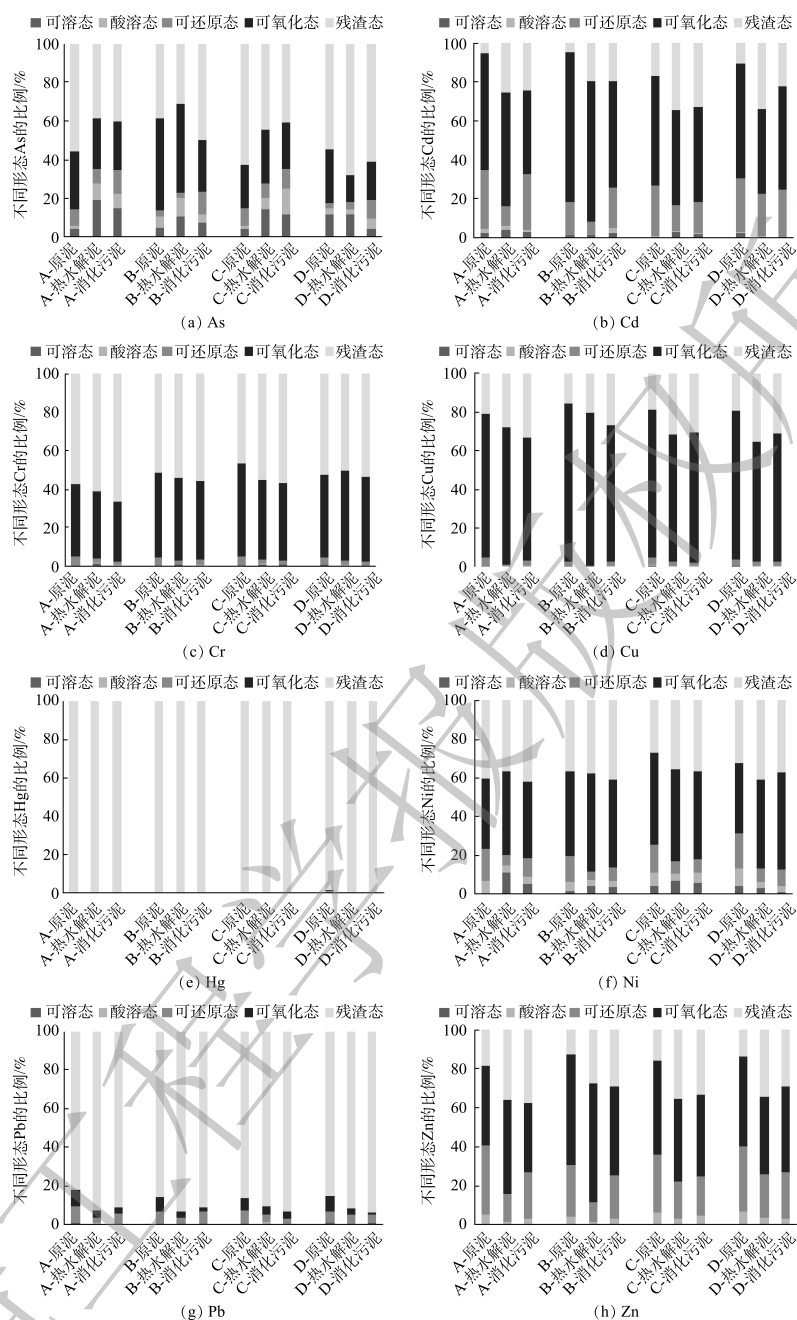


图 1 A、B、C 和 D 再生水厂污泥重金属的形态分布

Fig. 1 Distribution characteristics of heavy metals forms in sludge of A, B, C and D sewage treatment plants

供更多吸附位点，重金属在污泥中会进行重新分配结合，进而改变了重金属的分布形态。由图 1 可得，相较于原污泥，A 再生水厂热水解污泥的 Cr、Cu、Pb、Ni、Cd、Zn 的不稳定态向稳定态分别迁移与转化了 0.9%、3.8%、6.2%、3.2%、18.7%、24.9%；B 厂热水解污泥分别迁移与转化了 1.3%、2.4%、3.2%、7.9%、10.5%、19.3%；C 厂热水解污泥分别迁移与转化了 1.2%、2.2%、1.8%、8.6%、9.5%、14.3%；D 厂热水解污泥分别迁移与转化了 1.5%、1.3%、1.8%、18.1%、7.6%、14.5%。这表明，热水解预处理有利于 Cr、Cu、Pb、Ni、Cd、Zn 重金属从不稳定态向稳定态迁移转化。

在厌氧消化过程中，热水解污泥中的有机物被多种微生物生化降解，此过程包括一系列的生化反应，有机物降解率一般大于 45%。厌氧消化过程中重金属的形态分布与有机物的含量变化呈

现一定的相关性^[19]。这主要是因为，在厌氧消化过程中，污泥中很多重金属是以有机物-金属化合物的形式存在^[3]。污泥中有机物被降解，改变了部分重金属的结合方式。相较于热水解污泥，A、B厂消化污泥的一些重金属的可氧化态所占百分比都有不同程度的下降。A厂消化污泥的Pb、Cr、Ni、Cu、Zn、Cd的可氧化态所占百分比分别下降了0.7%、4.3%、3.9%、8.0%、12.8%、15.7%；B厂消化污泥分别下降了1.0%、1.8%、5.7%、8.5%、15.4%、18.3%。

总之，原污泥经过热水解预处理和中温厌氧消化后，A、B、C、D厂消化污泥的6种重金属的残渣态都有不同程度的增加。A厂消化污泥的Ni、Cr、Pb、Cu、Cd、Zn的残渣态所占的百分比分别增加了1.0%、9.0%、9.1%、12.5%、19.0%、19.2%；B厂消化污泥分别增加了4.7%、4.3%、5.0%、11.4%、14.9%、16.5%；C厂消化污泥分别增加了9.7%、9.7%、6.8%、11.7%、16.0%、17.7%；D厂消化污泥分别增加了5.1%、1.3%、8.3%、12.1%、11.6%、15.8%。目前，污泥中重金属的控制途径主要分为2类：一类是将污泥中的重金属分离出来，直接去除重金属；另一类是改变重金属的存在形态，使其向更加稳定的形态转化固定，降低其可移动性和生物可利用性^[26]。以上结果表明，高级厌氧消化过程应属于第二类重金属控制途径。污泥经过高级厌氧消化工艺处理后，Ni、Pb、Cr、Cu、Zn、Cd的其它形态向残渣态迁移转化，降低了重金属在污泥中的活性、迁移能力及生物可利用性等，有利于重金属在污泥中的稳定化^[5]。A、B、C、D再生水厂的原污泥在热水解处理和厌氧消化后，Hg的分布形态均变化不大，99%的元素Hg以残渣态存在，其迁移性和生物可利用性较弱。相较于原污泥，A、B、C、D厂消化污泥的As的稳定态向不稳定态分别迁移转化了20.0%、9.6%、20.1%、1.2%。由此可见，重金属As在遇到高温高压的剧烈反应或一系列生化反应时，稳定性比较差，易迁移转化释放到环境中。

2.3 重金属风险评价结果分析

1) 重金属迁移风险评价结果分析。污泥中重金属的迁移风险程度取决于易迁移部分的分布形态，即可溶态、酸溶态^[9]。由表5可知，在A、B、C、D再生水厂消化污泥中，重金属Cu、Hg、Pb、Cr的风险指数均小于1%，处于无迁移风险水平；重金属Cd、Zn的风险指数均小于5%，处于低迁移风险水平，对环境的影响较小。A、B、D厂消化污泥中Ni的风险指数为4.3%~8.8%，处于低迁移风险水平；而C厂消化污泥中Ni的风险指数略高于其他3厂，处于较低程度的中等迁移风险水平。在A、B、C、D厂消化污泥所测的8种重金属中，As的风险指数明显高于其它重金属，其中最高为25.1%，处于中等迁移风险水平。但是，消化污泥中重金属As的总量比CJ/T 309-2009^[21]A级农用标准限值低50%左右，并远低于CJ/T 362-2011^[22]、GB/T 23486-2009^[23]、GB/T 24600-2009^[24]、CJ/T 309-2009^[21]B级农用标准的限值要求，可见重金属As并不会影响污泥的土地利用。

2) 重金属潜在生态风险结果分析。重金属生态危害风险由其迁移能力和生物可利用性决定。可溶态、酸溶态、可还原态、可氧化态可直接或间接被生物利用^[29]，为生物可利用态与潜在可利用态。故本研究对消化污泥中生物利用态与潜在可利用态重金属进行了潜在风险评价。

表5 消化污泥重金属风险评价指数(RAC)

Table 5 Risk assessment code (RAC) of heavy metals in digested sludge

水厂 代码	As		Cd		Cr		Cu		Hg		Ni		Pb		Zn	
	RAC	风险等级	RAC	风险等级	RAC	风险等级	RAC	风险等级	RAC	风险等级	RAC	风险等级	RAC	风险等级	RAC	风险等级
A	22.3	MR	4.0	LR	0.5	NR	0.4	NR	0.1	NR	8.8	LR	0.3	NR	3.5	LR
B	12.0	MR	4.6	LR	0.6	NR	0.3	NR	0.3	NR	6.8	LR	0.0	NR	3.3	LR
C	25.1	MR	1.7	LR	0.9	NR	0.6	NR	0.2	NR	11.1	MR	0.0	NR	4.8	LR
D	9.7	LR	0.2	NR	0.2	NR	0.4	NR	0.1	NR	4.3	LR	0.5	NR	3.2	LR

污泥产品林地利用试点在北京市大兴区, 其土壤重金属背景实测值如表 1 所示。根据 CJ/T 362-2011^[22] 标准进行施用, 并利用 Hakanson 的潜在生态风险指数法计算出 A、B、C、D 再生水厂消化污泥施用后, 土壤中的生物可利用态与潜在可利用态重金属生态风险系数 (E_r^i) 和潜在生态风险指数 (RI), 结果如表 6 所示。消化污泥施用土壤后, 若以北京市土壤背景值为参比值, 土壤中生物可利用态与潜在可利用态重金属的生态风险系数 E_r^i 均小于 40, 生态风险指数 RI 均小于 150, 处于低生态风险等级, 呈现出无潜在的生态风险。若以北京市大兴试点土壤背景实测值为参比值, 土壤中生物可利用态与潜在可利用态重金属的 RI 值亦均小于 150, 处于低生态风险等级。由此可知, 污泥在实际施用过程中, 其生物可利用态与潜在可利用态重金属造成的生态风险较低。

表 6 消化污泥中各重金属生态风险系数 (E_r^i) 和潜在生态风险指数 (RI)

Table 6 Ecological risk factor and potential ecological risk index of heavy metals in digested sludge

水厂代码	E_r^i								RI
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	
A*	10.1	32.9	2.0	6.0	39.5	5.0	4.9	1.1	101.5
B*	10.0	32.9	2.0	5.7	39.7	5.0	4.9	1.2	101.5
C*	10.0	31.8	2.0	5.4	39.6	5.0	4.9	1.1	99.8
D*	10.0	33.3	2.0	5.7	39.5	5.0	4.9	1.2	101.5
A**	10.1	33.6	2.0	6.3	39.4	5.0	4.9	1.2	102.3
B**	10.1	33.6	2.0	5.8	39.4	4.9	4.9	1.2	102.0
C**	10.0	32.3	2.0	5.5	39.4	4.9	4.9	1.1	100.2
D**	10.0	34.0	2.0	5.8	39.4	5.0	4.9	1.2	102.2

注: *为以北京市土壤背景值为参比值, **为以北京市大兴区试点土壤实测值为参比值。

3 结论

1) 北京市 A、B、C、D 再生水厂的污泥中重金属总量较 2004-2005 年有明显的降低, 其中毒性较高的 As、Cd、Hg、Pb 含量出现大幅下降。

2) 污泥经过高级厌氧消化处理后, 其所含 Ni、Pb、Cr、Cu、Zn、Cd 的残渣态占比增加, 重金属向更加稳定的形态转化, 降低了污泥处置和利用过程中的毒性与环境风险; Hg 在高级厌氧消化过程中形态变化不明显, 99% 以上的 Hg 均以残渣态存在。

3) 北京市 A、B、C、D 再生水厂的消化污泥中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 的总量未超过 CJ/T 362-2011、GB/T 23486-2009、GB/T 24600-2009 和 CJ/T 309-2009 B 级农用标准的限值。其中, 重金属 Cu、Hg、Pb、Cr、Cd、Zn、Ni 均表现为较低的迁移风险。施用土壤后, 以北京市土壤背景值和北京市大兴区土壤背景实测值为参比进行潜在环境风险评价, 其生物可利用态与潜在可利用态重金属均处于较低的生态风险等级, 呈现出无潜在生态风险。消化污泥脱水后, 通过制作成有机营养土产品, 施用于林地、园林绿化地等, 可实现污泥处理产物的资源化利用。

参考文献

- [1] CHEN S Y. Occurrence characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in sewage sludge[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, 295: 052041.
- [2] 黄翔峰, 叶广宇, 穆天帅, 等. 污泥厌氧消化过程中重金属稳定性研究进展[J]. *环境化学*, 2017, 36(9): 2005-2014.
- [3] ZHU N M, QIANG L, GUO X J, et al. Sequential extraction of anaerobic digestate sludge for the determination of partitioning

- of heavy metals[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 102: 18-24.
- [4] LIU T T, LIU Z G, ZHENG Q F, et al. Effect of hydrothermal carbonization on migration and environmental risk of heavy metals in sewage sludge during pyrolysis[J]. *Bioresour Technol*, 2018, 247: 282-290.
- [5] ZHANG Q, ZHANG L, SANG W J, et al. Chemical speciation of heavy metals in excess sludge treatment by thermal hydrolysis and anaerobic digestion process[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 57(27): 12770-12776.
- [6] BARBER W P F. Thermal hydrolysis for sewage treatment: A critical review[J]. *Water Research*, 2016, 104: 53-71.
- [7] 于晓庆, 董滨, 何群彪, 等. 污水污泥和消化污泥热解过程中重金属迁移转化行为对比分析[J]. *净水技术*, 2017, 36(12): 27-32.
- [8] HUANG H J, YUAN X Z. The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge[J]. *Bioresour Technol*, 2016, 200: 991-998.
- [9] ZHANG M, YANG C M, JING Y C, et al. Effect of energy grass on methane production and heavy metal fractionation during anaerobic digestion of sewage sludge[J]. *Waste Management*, 2016, 58: 316-323.
- [10] LENG L J, YUAN X Z, HUANG H J, et al. The migration and transformation behavior of heavy metals during the liquefaction process of sewage sludge[J]. *Bioresour Technol*, 2014, 167: 144-150.
- [11] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [12] 刘亚纳, 郭旭明, 周鸣, 等. 洛阳城市污水处理厂污泥中重金属形态及潜在生态风险评价[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(2): 1217-1222.
- [13] 杨伟光, 陈卫平, 杨阳, 等. 新疆某矿冶区周边土壤重金属生物有效性及生态风险评价[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(8): 1930-1939.
- [14] 陈同斌, 郑袁明, 陈煌, 等. 北京市土壤重金属含量背景值的系统研究[J]. *环境科学*, 2004, 25(1): 117-122.
- [15] 李廷芳, 刘宝元. 北京地区土壤背景值图的编制[J]. *地理学报*, 1989, 44(1): 11-21.
- [16] 郭广慧, 陈同斌, 杨军, 等. 中国城市污泥重金属区域分布特征及变化趋势[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(10): 2455-2461.
- [17] DAI J Y, XU M Q, CHEN J P, et al. PCDD/F, PAH and heavy metals in the sewage sludge from six wastewater treatment plants in Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(2): 353-361.
- [18] 章蕾, 李孟, 曹磊, 等. 城市污泥热水解-厌氧消化-Fenton处理工艺中重金属稳定性研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2014, 36(1): 99-101.
- [19] DONG B, LIU X G, DAI L L, et al. Changes of heavy metal speciation during high-solid anaerobic digestion of sewage sludge[J]. *Bioresour Technol*, 2013, 131: 152-158.
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准管理委员会. 城镇污水处理厂污泥泥质: GB 24188-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [21] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 城镇污水处理厂污泥处置农用泥质: CJ/T 309-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [22] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 城镇污水处理厂污泥处置林地用泥质: CJ/T 362-2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [23] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准管理委员会. 城镇污水处理厂污泥处置园林绿化用泥质:

GB/T 23486-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

[24] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准管理委员会. 城镇污水处理厂污泥处置土地改良用泥质:

GB/T 24600-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

[25] 陈泾涛, 唐治, 耿宇聪, 等. 厌氧消化对污泥中重金属及病原微生物的影响研究[J]. 中国沼气, 2015, 33(3): 10-16.

[26] 高燕. 厌氧消化系统中污泥重金属形态转化及去除方法研究进展[J]. 北方环境, 2013, 25(8): 57-60.

[27] 孙雪萍, 王安亭, 李新豪, 等. 热水解法处理污泥过程中重金属的迁移规律[J]. 中国给水排水, 2010, 26(17): 66-68.

[28] WU H M, LI M, ZHANG L, et al. Research on the stability of heavy metals (Cu, Zn) in excess sludge with the pretreatment of thermal hydrolysis[J]. *Water Science and Technology*, 2016, 73(4): 890-898.

[29] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. 生态环境, 2007, 16(5): 1551-1556.

(本文编辑: 金曙光, 郑晓梅)

Migration and transformation of heavy metals in sewage sludge during advanced anaerobic digestion process and risk assessment

ZHANG Han, LI Wei*, WANG Jiawei, HAN Jun, WANG Yuqi

Beijing Engineering Technology Research Center for Municipal Sewage Reclamation, R&D Center, Beijing Drainage Group Co. Ltd., Beijing 100124, China

*Corresponding author, E-mail: tianxingliwei@163.com

Abstract The study was carried out to investigate the effects of thermal hydrolysis and anaerobic digestion on the form distribution of heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) in the sludge of four reclaimed wastewater treatment plants with the modified BCR continuous extraction method. Meanwhile, the migration risk and potential ecological risk of heavy metals in the digested products for land use were evaluated by the risk assessment code (RAC) and potential ecological risk index (PERI) methods. The results showed that 0.9%~24.9% of the unstable states of Cr, Cu, Pb, Ni, Cd and Zn in the thermal-hydrolyzed sludge of four reclaimed wastewater treatment plants were transformed to the stable states. Meanwhile, the proportion of residual state of Cr, Cu, Pb, Ni, Cd and Zn in digested sludge was increased by 1.0%~19.2%. The RAC results showed that the risk indexes of heavy metals Cu, Hg, Pb, Cr, Cd and Zn in digested sludge were all less than 5%, which was at the level of no migration risk or low migration risk. Furthermore, with the background value of Beijing soil and the measured value of Daxing District soil in Beijing as reference values, the PERI results showed that the bioavailable and potentially available heavy metals in digested products were at a lower risk level. These results indicated that advanced anaerobic digestion process was conducive to the gradual transformation of other forms of heavy metals to the residual state, reducing their mobility and ecological risk.

Keywords sewage sludge; heavy metal migration; advanced anaerobic digestion; form distribution; risk assessment