

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2019.03.017

黔江区污水处理厂污泥中重金属生态风险评价与健康风险评估^①

李清芳, 姚 靖, 黄晓容, 张永江,
刘先良, 宋卫华, 王祥炳

重庆市黔江区生态环境监测站, 重庆 黔江 409000

摘要: 采用 ICP, AAS, AFS 法测定了重庆市黔江排水有限公司污水处理厂终端污泥中 9 种重金属 (Zn, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, As, Cd, Hg) 的质量分数, 并采用内梅罗综合污染指数法、Hakanson 潜在生态危害法、Muller 地累积指数法对污泥中 9 种重金属生态风险进行评价, 同时, 基于 US EPA 健康风险评估模型对 5 种重金属 (Zn, Cu, Mn, Pb, Hg) 进行非致癌健康风险评估, 对另外 4 种重金属 (Cr, Ni, As, Cd) 进行致癌健康风险评估。生态风险评价表明, Ni, Cr, Pb 无污染, 生态危害程度很低, 但 Muller 地累积指数法分析显示 Cu, Zn, Hg, As 存在一定生态危害风险, 同时, Hakanson 潜在生态危害风险评价和 Muller 地累积指数法评价均表明, Cd 生态危害程度较高; 健康风险评估表明该厂污泥中重金属基本不存在非致癌健康风险和致癌健康风险, 但 Cu, Mn 的非致癌总风险相对较高, 且各重金属经手口摄入途径产生最高非致癌健康风险, 儿童所承受的非致癌健康风险高于成人约 5.9 倍, 但儿童所承受的总致癌健康风险略低于成人。

关键词: 污泥; 重金属; 内梅罗综合污染指数; 潜在生态危害; 地累积指数; 非致癌健康风险; 致癌健康风险

中图分类号: X703; X824

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2019)03-0120-10

随着我国污水处理能力及处理率的快速增长, 城市污水处理也面临着快速增长的污泥处理压力。由于污泥中含有大量的有机质和养分元素, 污泥农用也就成为了一种重要的处置方法^[1-3]。但城市污水厂污泥来源于各种工业和生活污水, 含有对环境和生物有害的重金属, 重金属具有易富集、难迁移、危害大等特点, 污泥在农用过程中, 污泥中的重金属进入土壤后不能被生物降解, 会长期存在于环境中并不断积累, 就会产生一定潜在生态风险和健康风险^[4-6], 污泥中重金属也一直是限制污泥有效农用的主要因素, 污泥也成为了土壤重金属污染的主要来源^[7]。因此, 在污泥可有效利用前, 获取污泥中重金属的环境效应并评估其潜在的生态风险和健康风险具有十分重要的意义。

目前, 有关污泥中重金属的研究主要集中在金属污染水平、富存形态及生态风险等方面^[8-10]。关于污泥重金属健康风险的研究较少。国内外健康风险评估方法主要应用于大气污染物^[11-12]、土壤^[13]及水体污染评估^[14]等方面。城市污泥中重金属的质量分数因城市的工业布局、地理位置、城市性质等不同而存在很大差异^[15-16]。重庆市黔江区地处渝东南武陵山区, 重庆市黔江排水有限公司位于重庆市黔江区城东街道河滨南路, 污水管网总长 32.3 km, 日平均处理污水量为 1.93 万 m³, 为国家重点监控污染企业, 该厂收集几乎整个老城片区以及部分新城片区生活污水, 并收集工业园区工业废水, 服务面积 16 万 km², 服务人口 15

① 收稿日期: 2017-11-08

基金项目: 黔江区科技计划项目(黔科计 2016063); 重庆市基础与前沿研究计划项目(cstc2015jcyjA20004)。

作者简介: 李清芳(1987-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事环境监测和污染控制研究。

通信作者: 姚 靖, 硕士, 工程师。

万人,可以代表黔江区城区目前污泥重金属的整体污染水平.因此,本文采集该污水处理厂污泥脱水车间终端污泥,进行重金属质量分数的测定,并对其进行污染特征评价与健康风险评估,力求为黔江区乃至全国各地污水处理和污泥资源化利用中重金属污染控制提供基础数据和理论依据,具有一定的创新意义和十分重要的现实意义.

1 材料与方法

1.1 样品采集及分析

采集重庆市黔江排水有限公司污水处理厂污泥脱水车间终端污泥作为样品,为确保各采集方法采集的样品均具有代表性,根据多点采样的原则,在该厂污泥脱水车间连续稳定运行的各脱水机出泥口、各污泥堆放场地均采集污泥样品并予以混合,混合样品的质量至少为 500 g,用锡箔纸包裹采集的混合样品,放入洁净密实袋,并迅速带回实验室,放入冰箱冷冻保存,以待检测.为均匀反映污泥重金属质量分数情况,2017 年 4 月,连续取样 30 天并标记样品编号为 1—30.

取全量冻干污泥样品,经玛瑙研钵碾磨后,用四分法过 100 目筛,称取约 0.3 g 过筛样品,采用全自动石墨消解仪进行消解,其中,用于测定重金属元素铬(Cr)、铜(Cu)、锌(Zn)、锰(Mn)、镍(Ni)、铅(Pb)、镉(Cd)等元素的样品用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 法进行消解,用于测定汞(Hg)的样品采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-K}_2\text{CrO}_7$ 法消解,用于测定砷(As)的污泥样品采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ 消解.所有污泥样品经消解后,均定容到 50.00 mL 待测.

采用电感耦合等离子原子发射光谱仪(ICP,型号:Optima 8000;仪器编号:078S1507023C)测定污泥样品中铬(Cr)、铜(Cu)、镍(Ni)、锌(Zn)、锰(Mn)等重金属元素;铅(Pb)、镉(Cd)采用原子吸收分光光度计(AAS,型号:280Z;仪器编号:MY15300002)测定;砷(As)、汞(Hg)采用原子荧光光度计(AFS,型号:AFS-830;仪器编号:830-1006439)测定.

1.2 评价方法

1.2.1 重金属污染特征评价

污泥样品中各重金属质量分数计算如下^[8]:

$$C_i = n \cdot \frac{v \cdot c}{m} \tag{1}$$

式中:重金属*i*的质量分数单位为 mg/kg;C 为仪器测得重金属*i*的质量浓度,单位为 mg/L;*n* 为检测过程中样品稀释倍数;*m* 为污泥样品的质量,单位为 kg;*v* 为测定时的样品溶液定容体积,单位为 L.

1) 内梅罗综合污染指数法

首先,采用单因子指数法,计算某种重金属*i*的单因子指数 P_i ,再由 P_i 计算内梅罗综合污染指数 P_t ,见公式(2)和(3)^[17]:

$$P_i = C_i / S_i \tag{2}$$

$$P_t = [(P_{i\max}^2 + P_{iave}^2) / 2]^{1/2} \tag{3}$$

式中: C_i 和 S_i 分别为重金属*i*的实测值和评价标准; $P_{i\max}$, P_{iave} 分别为各检测重金属元素中最大单因子指数和平均单因子指数,内梅罗质量分级标准如表 1 所示.

表 1 内梅罗质量分级标准

等级划分	污染指数	综合污染指数	污染等级
1	$P_i \leq 0.7$	$P_t \leq 0.7$	安全
2	$0.7 < P_i \leq 1$	$0.7 < P_t \leq 1$	警戒级
3	$1 < P_i \leq 2$	$1 < P_t \leq 2$	轻度污染
4	$2 < P_i \leq 3$	$2 < P_t \leq 3$	中度污染
5	$P_i > 3$	$P_t > 3$	重度污染

2) Hakanson 潜在生态危害指数法

1980 年,瑞典科学家 Hakanson 结合重金属元素的生态效应、环境效应以及相应毒理学研究理论,对

重金属污染造成的生态危害, 创建了一套评估方法, 该评估方法相对于纯粹采用重金属元素污染程度来评价重金属生态危害的方法而言, 能更好地反映重金属元素的潜在危害^[18]. 重金属 i 的潜在生态危害指数 E_i 计算见公式(4), 复合生态危害指数(RI)为金属 i 潜在生态危害指数之和, 见公式(5):

$$E_i = \frac{T_i \cdot C_i}{C_o}$$

(4)

$$RI = \sum E_i$$

(5)

式中: T_i , C_i 和 C_o 分别为重金属 i 的毒性响应系数(无量纲)、测定质量分数(mg/kg)和参比值(mg/kg). 重金属潜在生态危害程度的评价标准如表 2 所示^[8].

表 2 潜在生态危害评价标准

E_i	RI	潜在生态风险程度
≤ 40	≤ 150	低
41~80	151~300	中等
81~160	301~600	重
161~320	601~1 200	严重
> 320	$> 1\ 200$	极严重

3) Muller 地累积指数法($lgeo$)

Muller 地累积指数法是一种从环境地球化学的角度评价污泥中重金属污染程度的方法, 与同类其他评价方法相比较, Muller 地累积指数法考虑到了人为污染因素、环境地球化学背景值以及可能由工业引起背景值变动等因素, 其计算公式如下:

$$lgeo = \log_2 [C_i / k B_i]$$

(6)

式中: C_i 为重金属元素 i 的实测质量分数; B_i 为重金属元素 i 工业前地球化学背景值, k 值为 $1.5^{[8]}$. 重金属地累积指数与污染程度分级如表 3 所示.

表 3 地累积指数与污染程度分级

地累积指数 $lgeo$	级别	污染程度
$lgeo < 0$	0	无
$0 \leq lgeo < 1$	1	轻
$1 \leq lgeo < 2$	2	中
$2 \leq lgeo < 3$	3	中—强
$3 \leq lgeo < 4$	4	强
$4 \leq lgeo < 5$	5	强—极强
$lgeo \geq 5$	6	极强

4) 参数选择

Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, As, Cd 评价标准 S_i 取值参照中华人民共和国国家标准《城镇污水处理厂污泥泥质》(GB 24188-2009), Mn 评价标准 S_i 参照重庆市土壤背景值^[19]取值; Hakanson 潜在生态危害指数法中重金属的毒性响应系数 T_i 与参比值 C_o 参照全球工业前背景值^[18], 由于 Hakanson 未提供 Ni, Mn 的毒性响应系数, 其取值分别参照何绪文等^[20]、文竹等^[8]的研究结果; 地累积指数法环境地球化学背景值取值参照国内成杭新等^[21]的研究成果, 取重庆市土壤地球化学背景值(表 4).

表 4 污染特征评价参数

项目	单位	Zn	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	As	Cd	Hg
评价标准 S_i	mg/kg	4 000	1 000	1 500	657	200	1 000	75	20	25
毒性相应系数 T_i		1	2	5	1	5	5	10	30	40
参比值 C_o	mg/kg	175	90	50	80	40	70	15	1	0.25
地球化学背景值 B_i	mg/kg	80	80	26	615	32	26	5	0.11	0.06

1.2.2 健康风险评估

1) 非致癌健康风险

采用非致癌健康风险指数法评估污泥中 5 种非致癌重金属(Zn,Cu,Mn,Pb,Hg)的非致癌健康风险。污泥中重金属影响人体健康的途径可能有 3 种:呼吸吸入(inh)、手口摄入(int)和皮肤接触(exp),相应日均暴露剂量计算参考 EPA 提出的暴露量计算模型^[20, 22],分别为:

$$ADD_{inh} = \frac{C \cdot InhR \cdot EF \cdot ED}{PEF \cdot BW \cdot AT} \quad (7)$$

$$ADD_{int} = \frac{C \cdot IntR \cdot EF \cdot ED \cdot 10^{-6}}{BW \cdot AT} \quad (8)$$

$$ADD_{exp} = \frac{C \cdot SA \cdot SL \cdot ABS \cdot EF \cdot ED \cdot 10^{-6}}{BW \cdot AT} \quad (9)$$

式中: ADD_{inh} , ADD_{int} , ADD_{exp} 分别为受体经呼吸吸入、手口摄入和皮肤接触 3 种途径的长期日均暴露量, $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$; C 为重金属测试质量分数, mg/kg ; $InhR$ 为受体呼吸速率, m^3/d ; $IntR$ 为经手口摄入途径的重金属摄入速率, mg/d ; EF 为年暴露量, d/a ; ED 为暴露年限, a ; BW 为受体平均体重, kg ; AT 为受体平均暴露时间, d ; PEF 为颗粒物排放因子, m^3/kg ; SA 为暴露皮肤面积, cm^2 ; SL 为皮肤黏着度, $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$; ABS 为皮肤吸收因子, 无量纲。

非致癌风险商 HQ_{ij} 以及非致癌健康总风险指数 HI 计算见公式(10)和(11):

$$HQ_{ij} = \frac{D_{ij}}{RfD_{ij}} \quad (10)$$

$$HI = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n HQ_{ij} \quad (11)$$

式中: D_{ij} 为重金属 i 在暴露途径 j 下的非致癌暴露剂量; RfD_{ij} 为对应参考剂量; HQ 和 HI 越小, 表示风险越小, 当小于 1 时, 认为风险较小或者可以忽略。 HQ 和 HI 大于 1 时, 认为存在风险。

2) 致癌健康风险

对于致癌重金属(Cr,Ni,As,Cd)的致癌效应, 一般需要研究受体整个生命周期。基于受体生命周期的呼吸暴露途径的整个生命周期日平均暴露剂量 $LADD$ 模型为^[20, 22]:

$$LADD = \frac{C \cdot EF}{PEF \cdot AT} \cdot \left(\frac{IR_{child} \cdot ED_{child}}{BW_{child}} + \frac{IR_{adult} \cdot ED_{adult}}{BW_{adult}} \right) \quad (12)$$

式中: $LADD$ 的单位为 $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$; AT 为平均暴露时间, 通常取 $AT = \text{期望寿命} 71.4 \times 365 \text{ d}$ ^[23]; IR 为受体呼吸速率, m^3/d , 对于手口摄入途径, $IR = IntR$, 对于呼吸摄入途径, $IR = InhR$, 对于皮肤接触途径, $IR = SA \cdot SL \cdot ABS$ 。

用风险度($Risk_{ij}$)表示致癌效应, 其计算见式(13), 相应总风险度($Risk_T$)计算见式(14):

$$Risk_{ij} = LADD \cdot SF_{ij} \quad (13)$$

$$Risk_T = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n Risk_{ij} \quad (14)$$

式中: SF_{ij} 为致癌斜率因子, 即人体暴露于一定量重金属环境下产生致癌效应的最大概率($\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$)。当 $Risk_T$ 小于 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 时, 一般认为基本不存在致癌风险^[23]。

3) 参数选择与取值

部分学者认为, US EPA 采用重金属质量分数数据的 95% 置信上限(即 95% UCL)来计算风险会过高估计风险水平^[22-28], 因此用重金属平均质量分数来估算风险。而对于其他暴露参数, 国内外大多数研究均参考 US EPA 土壤健康风险评价方法, 但该模型参数基本上针对欧美国家而定, 对于中国来说, 由于人种及生活习惯等多方面的差异, EPA 提供的暴露参数并不一定适用, 因此有必要根据我国具体国情进行修正^[22]。所幸, 目前国内已有一些学者和相关机构开展了针对中国人群的暴露参数调查^[29-33],

并取得了一定成果。

因此, 本文暴露参数的选择将主要参照国内学者的相关调查成果确定, 参考剂量、致癌斜率因子及其他暴露参数则参照国外相关文献资料^[26,34-35]。暴露量计算模型参数的取值情况如表 5 所示, 非致癌重金属暴露剂量参考剂量如表 6 所示, 致癌重金属致癌斜率因子如表 7 所示。

表 5 重金属暴露风险参数

参数	物理含义	物理量纲	取 值	
			儿 童	成 人
<i>InhR</i>	呼吸频率	m ³ /d	7.63	12.8
<i>IntR</i>	经手口摄入频率	mg/d	250	150
<i>ED</i>	暴露年限	a	6	24
<i>EF</i>	暴露频率	d/a	320	350
<i>AT</i>	非致癌平均暴露时间	d	2 190	8 760
	致癌平均暴露时间	d	26 061	
<i>BW</i>	平均体重	kg	15	58.6
<i>PEF</i>	颗粒物排放因子	m ³ /kg	1.36×10 ⁹	1.36×10 ⁹
<i>SA</i>	暴露皮肤表面积	cm ²	11 50	2 145
<i>SL</i>	皮肤黏着度	mg/(cm ² ·d)	0.2	0.07
<i>ABS</i>	皮肤吸收因子	无量纲	As=0.03; 其他元素取 0.001	

表 6 参考剂量

重金属	$Rf_{ij}/(\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1})$		
	呼吸吸入	手口摄入	皮肤接触
Pb	3.52×10^{-3}	3.50×10^{-3}	5.25×10^{-4}
Zn	0.30	3.00×10^{-1}	6.00×10^{-2}
Cu	4.02×10^{-2}	4.00×10^{-2}	1.20×10^{-2}
Mn	1.43×10^{-5}	4.60×10^{-3}	1.84×10^{-3}
Hg	9.00×10^{-5}	3.00×10^{-4}	2.00×10^{-5}

表 7 致癌斜率因子

重金属	$SF_{ij}/(\text{kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1})$		
	呼吸吸入	手口摄入	皮肤接触
Cr	4.2×10	—	—
As	1.51×10	1.5	3.66
Cd	6.3	—	—
Ni	0.84	—	—

2 结果与讨论

2.1 重金属污染特征评价

根据公式(1)换算出重庆市黔江排水有限公司污泥中重金属的质量分数(表 8)。由表可知, 黔江区污水处理厂污泥中 9 种金属元素平均质量分数的大小顺序为: Zn>Mn>Cu>Cr>Ni>As>Pb>Cd>Hg。其中 Zn 为 99.38~244.33 mg/kg, Mn 为 57.17~97.78 mg/kg, Cu 为 53.46~66.56 mg/kg, Cr 为 25.19~48.29 mg/kg, Ni 为 11.69~25.31 mg/kg, As 为 10.52~23.00 mg/kg, Pb 为 1.31~5.41 mg/kg, Cd 为 0.95~1.64 mg/kg, Hg 为 0.21~0.25 mg/kg。Zn,Mn 和 Cu 占重金属总量比例最高, Hg 占重金属总量比例最小。Cu 和 Hg 变异系数最小, 说明数据离散程度较小, 污泥中质量分数较为平稳, 受进水水质、水

量等外界因素影响较小,通过提高污泥处理技术能较为有效地控制这类金属的质量分数,而其他几种金属,尤其是 Zn,Pb,Ni 等,变异系数较大,说明其受进水水质、水量等外部因素影响较大,控制污泥中这类金属质量分数,应加大水体处理力度.

采用内梅罗综合指数评价法对重庆市黔江排水有限公司污泥中重金属进行评价,结果如表 9 所示,各种重金属污染指数大小顺序为: $As>Mn>Cd>Ni>Cu>Zn>Cr>Hg>Pb$, As 的污染指数最高,为 2.19×10^{-1} , Pb 污染指数最低,为 3.45×10^{-3} ,按照表 1 中评价标准,9 种重金属均处于低污染水平,污染程度为“安全”;由表 9 可知,9 种重金属内梅罗综合污染指数为 1.63×10^{-1} ,污染程度为“安全”,表明该污水处理厂污泥中重金属总体上对环境产生低污染风险.

表 8 污泥重金属质量分数 mg/kg

	Zn	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	As	Cd	Hg
1	234.57	41.93	61.08	91.71	21.95	3.14	17.20	1.95	0.22
2	244.33	43.20	66.04	94.26	23.02	3.00	23.00	1.82	0.23
3	241.88	43.44	63.83	97.78	22.38	2.32	11.42	1.45	0.23
4	243.26	48.29	65.93	96.47	25.31	2.50	11.37	1.96	0.23
5	240.46	47.47	66.56	96.30	24.63	1.31	11.82	1.49	0.22
6	224.65	46.86	63.88	88.18	24.18	2.67	10.92	1.64	0.22
7	136.41	35.26	56.67	69.13	16.47	3.95	17.40	1.82	0.23
8	145.64	34.51	63.08	80.18	16.18	4.62	18.20	1.64	0.24
9	153.86	32.91	62.15	81.47	16.04	2.67	14.89	1.80	0.24
10	130.94	31.83	56.73	65.63	14.51	2.14	20.17	1.66	0.23
11	106.52	25.19	54.17	61.23	11.69	5.10	10.52	1.58	0.25
12	111.09	27.73	60.11	67.42	12.62	4.15	17.94	1.66	0.24
13	102.92	30.20	56.80	60.46	13.62	3.61	14.45	1.68	0.24
14	106.94	28.73	58.45	59.88	13.62	4.48	13.70	1.92	0.25
15	105.60	31.47	58.15	65.24	14.17	3.46	17.60	2.46	0.25
16	110.33	47.70	59.02	63.18	13.93	1.48	20.17	2.35	0.23
17	118.63	30.66	63.65	77.22	13.83	3.83	14.31	1.42	0.24
18	108.27	30.06	58.62	66.02	13.62	2.99	17.21	2.32	0.25
19	106.18	30.05	58.45	64.09	13.38	4.13	18.02	1.86	0.25
20	112.96	32.23	60.18	67.25	14.63	2.80	19.98	2.02	0.24
21	114.22	26.71	56.70	68.27	12.13	5.41	16.83	1.45	0.21
22	111.46	29.16	59.48	67.76	13.33	3.67	12.24	1.82	0.22
23	107.80	29.16	59.63	65.37	13.11	4.75	17.77	1.59	0.22
24	112.52	29.73	63.07	64.70	13.47	4.11	19.84	1.69	0.22
25	99.38	26.89	53.46	57.17	12.46	4.26	17.94	2.12	0.22
26	111.94	29.60	59.52	66.78	13.89	4.13	18.27	1.78	0.25
27	115.17	30.24	61.14	71.65	13.71	3.64	20.27	2.33	0.22
28	108.89	31.14	58.61	62.57	14.82	4.50	19.60	1.91	0.21
29	109.41	32.19	59.04	65.78	14.84	3.00	19.35	1.67	0.23
30	107.83	32.36	59.11	67.55	14.70	1.82	11.11	1.59	0.22
均值	139.47	33.90	60.11	72.36	15.87	3.45	16.45	1.82	0.23
标准偏差	51.70	6.97	3.31	12.34	4.10	1.05	3.47	0.28	0.01
变异系数	0.371	0.206	0.055	0.171	0.258	0.305	0.211	0.154	0.057

污泥中重金属潜在危害指数(Ei)基本表现为: $Cd > Hg > As > Cu > Ni > Mn > Zn > Cr > Pb$ (表 9), 分别为 54.46, 36.97, 10.97, 6.01, 1.98, 0.90, 0.80, 0.75, 0.25, 根据表 2 中潜在生态危害评价标准, Cd 处于中等危害范围, 其余重金属均处于低生态危害风险范围, 文竹等^[8]的研究表明, 贵州省污水处理厂污泥中重金属毒害性最强的也是 Cd ; 复合生态危害指数(RI)为 113.09, 潜在生态危害风险程度低. 说明该污水处理厂污泥中重金属总体上对环境产生低潜在生态危害风险, 这与内梅罗综合指数评价结果一致.

表 9 污染特征评价

重金属	$C_i /$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	内梅罗综合污染指数法					Hakanson 潜在生态危害法					地累积指数法			
		$S_i /$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	P_i	污染 程度	P_t	污染 程度	$C_o /$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	T_i	E_i	潜在生态 风险程度	RI	潜在生态 风险程度	$B_i /$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	I_{geo}	污染 程度
Zn	139.47	4 000	3.49×10^{-2}	安全	1.63×10^{-1}	安全	175	1	0.80	低	113.09	中等	80	0.14	轻
Cr	33.90	1 000	3.39×10^{-2}	安全			90	2	0.75	低			80	-1.85	无
Cu	60.11	1 500	4.01×10^{-2}	安全			50	5	6.01	低			26	0.62	轻
Mn	72.36	657	1.10×10^{-1}	安全			80	1	0.90	低			615	-3.69	无
Ni	15.87	200	7.94×10^{-2}	安全			40	5	1.98	低			32	-1.64	无
Pb	3.45	1 000	3.45×10^{-3}	安全			70	5	0.25	重			26	-3.57	无
As	16.45	75	2.19×10^{-1}	安全			15	10	10.97	低			5	1.10	中
Cd	1.82	20	9.08×10^{-2}	安全			1	30	54.46	低			0.11	3.44	强
Hg	0.23	25	9.24×10^{-3}	安全			0.25	40	36.97	低			0.06	1.36	中

由表 9 中地累积指数(I_{geo})评价结果可以看出, 污泥中各重金属地累积指数由大到小基本表现为: $Cd > Hg > As > Cu > Zn > Ni > Cr > Pb > Mn$, 分别为 3.44, 1.36, 1.10, 0.62, 0.14, -1.64, -1.85, -3.57, -3.69, 按照表 3 中地累积指数污染程度分级评价可知, Ni, Cr, Pb, Mn 地累积指数级别为 0 级, 无污染; Cu, Zn 地累积指数为 1 级, 轻污染; Hg, As 地累积指数为 2 级, 中污染; Cd 地累积指数为 4 级, 强污染, 这与文竹等^[8]的研究结论一致. 说明该厂污泥中重金属, 尤其是 Cd, As 等致癌重金属的控制应引起足够重视.

2.2 健康风险评估

基于健康风险评价模型及相关参数指标, 对该厂污泥中 5 种重金属(Mn, Cu, Hg, Pb, Zn)非致癌健康风险进行评价(表 10), 儿童、成人经多途径承受的单一重金属非致癌总风险由大到小均依次为: $Mn > Cu > Pb > Hg > Zn$, 但儿童承受的 5 种重金属非致癌总风险分别高于成人 5.96, 5.96, 5.86, 5.95, 5.98 倍; 儿童经呼吸吸入、手口摄入、皮肤接触 3 种途径承受的非致癌总风险分别为 $1.67 \times 10^{-3}, 4.82 \times 10^{-1}, 6.40 \times 10^{-13}$, 成人经 3 种途径承受的非致癌总风险分别为 $7.82 \times 10^{-4}, 8.09 \times 10^{-2}, 1.17 \times 10^{-13}$, 儿童经 3 种途径承受的非致癌总风险分别高于成人的 2.14 倍、5.96 倍、5.47 倍; 儿童、成人所承受的非致癌健康总风险(HI)分别为 $4.84 \times 10^{-1}, 8.17 \times 10^{-2}$, 儿童承受的非致癌健康总风险为成人所承受风险的 5.92 倍, 何绪文等^[20]的研究表明, 儿童承受的非致癌健康总风险约为成人所承受风险的 2.80 倍, 这与该文结论一致. 执行当非致癌风险指数小于 1.0 时可以忽略的原则, 可以认为该污水处理厂污泥中重金属非致癌风险很低, 基本不存在健康风险.

表 10 非致癌健康风险评估

重金属	$ADD_{ij-child}$			$ADD_{ij-adult}$			$HQ_{ij-child}$			$\sum HQ_{ij-adult}$	$HQ_{ij-adult}$			$\sum_{j=1}^3 HQ_{ij-adult}$	HI_{child}	HI_{adult}
	<i>inh</i>	<i>int</i>	<i>exp</i>	<i>inh</i>	<i>int</i>	<i>exp</i>	<i>inh</i>	<i>int</i>	<i>exp</i>		<i>inh</i>	<i>int</i>	<i>exp</i>			
Zn	4.57×10^{-8}	2.04×10^{-3}	1.38×10^{-15}	2.15×10^{-8}	3.42×10^{-4}	2.52×10^{-16}	1.52×10^{-7}	6.79×10^{-3}	2.30×10^{-14}	6.79×10^{-3}	7.16×10^{-8}	1.14×10^{-3}	4.20×10^{-15}	1.14×10^{-3}	4.84×10^{-1}	8.17×10^{-2}
Cu	1.97×10^{-8}	8.78×10^{-4}	5.94×10^{-16}	9.26×10^{-9}	1.48×10^{-4}	1.09×10^{-16}	4.90×10^{-6}	2.20×10^{-1}	4.95×10^{-14}	2.20×10^{-1}	2.30×10^{-6}	3.69×10^{-2}	9.05×10^{-15}	3.69×10^{-2}		
Mn	2.37×10^{-8}	1.06×10^{-3}	7.15×10^{-16}	1.11×10^{-8}	1.78×10^{-4}	1.31×10^{-16}	1.66×10^{-3}	2.30×10^{-1}	3.89×10^{-13}	2.31×10^{-1}	7.79×10^{-4}	3.86×10^{-2}	7.10×10^{-14}	3.94×10^{-2}		
Pb	1.13×10^{-9}	5.05×10^{-5}	3.41×10^{-17}	5.32×10^{-10}	4.48×10^{-6}	6.24×10^{-18}	3.22×10^{-7}	1.44×10^{-2}	6.50×10^{-14}	1.44×10^{-2}	1.51×10^{-7}	2.42×10^{-3}	1.19×10^{-14}	2.42×10^{-3}		
Hg	7.58×10^{-11}	3.38×10^{-6}	2.28×10^{-18}	3.56×10^{-11}	5.67×10^{-7}	4.17×10^{-19}	8.42×10^{-7}	1.13×10^{-2}	1.14×10^{-13}	1.13×10^{-2}	3.95×10^{-7}	1.89×10^{-3}	2.09×10^{-14}	1.89×10^{-3}		
$\sum_{i=1}^4 HQ_{ij}$	-	-	-	-	-	-	1.67×10^{-3}	4.82×10^{-1}	6.40×10^{-13}	-	7.82×10^{-4}	8.09×10^{-2}	1.17×10^{-13}	-		

由表 10 中数据可以看出, Cu, Mn 的非致癌总风险最高, 且 5 种重金属经手口摄入途径产生最高非致癌健康风险, 且危害人群主要是儿童, 说明儿童对污泥中重金属较为敏感, 应督促儿童勤洗手、洗脸, 养成饭前饭后勤漱口的良好生活习惯。

根据相应的生命周期日平均暴露剂量 LADD 模型, 计算出 4 种致癌重金属(Cr, Ni, As, Cd)的日平均暴露剂量, 再基于健康风险评价模型及相关参数指标, 对该厂污泥中这 4 种重金属致癌健康风险进行评价(表 11)。儿童、成人经多途径承受的单一重金属致癌总风险由大到小均依次为: $Cr > As > Ni > Cd$, 且儿童承受的 4 种重金属致癌总风险略低于成人所承受的风险; 儿童经呼吸吸入、手口摄入、皮肤接触 3 种途径承受的致癌总风险分别为 1.27×10^{-7} , 3.60×10^{-8} , 2.50×10^{-9} , 成人经 3 种途径承受的致癌总风险分别为 1.39×10^{-7} , 3.93×10^{-8} , 2.74×10^{-9} , 儿童、成人均经呼吸吸入途径承受最高致癌健康风险。儿童、成人所承受的总致癌健康风险分别为 1.66×10^{-7} , 1.81×10^{-7} , 均小于 US EPA 提供的可接受区间($1.00 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-4}$), 可以认为该污水处理厂污泥中重金属对儿童、成人均基本不存在致癌健康风险。

表 11 致癌健康风险评估

重金属	$LADD_{ij-child}$			$LADD_{ij-adult}$			$Risk_{ij-child}$			$\sum_{j=1}^3 Risk_{ij-child}$	$Risk_{ij-adult}$			$\sum_{j=1}^3 Risk_{ij-adult}$	$Risk_{T-child}$	$Risk_{T-adult}$
	inh	int	exp	inh	int	exp	inh	int	exp		inh	int	exp			
Cr	2.54×10^{-9}	4.94×10^{-8}	4.70×10^{-11}	2.78×10^{-9}	5.40×10^{-8}	5.14×10^{-11}	1.07×10^{-7}	-	-	1.07×10^{-7}	1.17×10^{-7}	-	-	1.17×10^{-7}	1.66×10^{-7}	1.81×10^{-7}
Ni	1.19×10^{-9}	2.31×10^{-8}	2.20×10^{-11}	1.30×10^{-9}	2.53×10^{-8}	2.41×10^{-11}	9.99×10^{-10}	-	-	9.99×10^{-10}	1.09×10^{-9}	-	-	1.09×10^{-9}	-	-
As	1.23×10^{-9}	2.40×10^{-8}	6.84×10^{-10}	1.35×10^{-9}	2.62×10^{-8}	7.48×10^{-10}	1.86×10^{-8}	3.60×10^{-8}	2.50×10^{-9}	5.71×10^{-8}	2.03×10^{-8}	3.93×10^{-8}	2.74×10^{-9}	6.24×10^{-8}	-	-
Cd	1.36×10^{-10}	2.65×10^{-9}	2.52×10^{-12}	1.49×10^{-10}	2.89×10^{-9}	2.75×10^{-12}	8.56×10^{-10}	-	-	8.56×10^{-10}	9.37×10^{-10}	-	-	9.37×10^{-10}	-	-
$\sum_{i=1}^4 Risk_{ij}$	-	-	-	-	-	-	1.27×10^{-7}	3.60×10^{-8}	2.50×10^{-9}	-	1.39×10^{-7}	3.93×10^{-8}	2.74×10^{-9}	-	-	-

3 结 论

- 1) 内梅罗综合污染指数为 1.63×10^{-1} , 表明黔江区污水处理厂污泥中 9 种重金属对环境产生低污染风险, 污染程度为“安全”;
- 2) 潜在危害指数分析表明污泥中重金属 Cd 处于中等危害范围, 其余 8 种重金属均处于低生态危害风险范围; 复合生态危害指数(RI)为 113.09, 表明污泥中 9 种重金属潜在生态危害风险程度低;
- 3) 地累积指数(lgeo)分析表明污泥中 Ni, Cr, Pb, Mn 无污染; Cu, Zn 轻污染; Hg, As 中污染; Cd 强污染;
- 4) 5 种重金属(Mn, Cu, Hg, Pb, Zn)非致癌健康风险评估表明 Cu, Mn 的非致癌总风险最高, 但 5 种重金属非致癌风险指数均小于 1.0, 该污水处理厂污泥中重金属基本不存在非致癌健康风险;
- 5) 4 种致癌重金属(Cr, Ni, As, Cd)致癌健康风险评估表明, 儿童、成人所承受的总致癌健康风险均小于 US EPA 提供的可接受区间, 表明该污水处理厂污泥中重金属基本不存在致癌健康风险。

参考文献:

[1] 张 灿, 陈 虹, 余忆玄, 等. 我国沿海地区城镇污水处理厂污泥重金属污染状况及其处置分析 [J]. 环境科学, 2013, 34(4): 1345-1350.

[2] 姚金铃, 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): 696-702.

[3] CAI Q Y, MO C H, WU Q T, et al. Concentration and Speciation of Heavy Metals in Six Different Sewage Sludge-Composts [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(3): 1063-1072.

[4] 刘朋超, 麻泽浩, 魏鹏刚, 等. 长江流域重金属污染特征及综合防治研究进展 [J]. 三峡生态环境监测, 2018, 3(3): 33-37.

[5] OLAWOYIN R, OYEWOLE S A, GRAYSON R L. Potential Risk Effect from Elevated Levels of Soil Heavy Metals on Human Health in the Niger Delta. [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 85: 120-130.

[6] REYNDERS H, BERVOETS L, GELDERS M, et al. Accumulation and Effects of Metals in Caged Carp and Resident

- Roach Along a Metal Pollution Gradient. [J]. Science of the Total Environment, 2008, 391(1): 82-95.
- [7] 谢辉,陈卓,杨阳,等. 贵阳市南明河城区底泥中的重金属与有机质研究 [J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2007, 25(4): 44-47.
- [8] 文竹,李江,王兴,等. 贵州省污水处理厂污泥中重金属形态分布及其潜在生态风险评价 [J]. 中国农村水利水电, 2006(12): 67-73, 78.
- [9] 刘敬勇,孙水裕,许燕滨,等. 广州城市污泥中重金属的存在特征及其农用生态风险评价 [J]. 环境科学学报, 2009, 29(12): 2545-2556.
- [10] 涂剑成,赵庆良,杨倩倩. 东北地区城市污水处理厂污泥中重金属的形态分布及其潜在生态风险评价 [J]. 环境科学学报, 2012, 32(3): 689-695.
- [11] 胡子梅,王军,陶征楷,等. 上海市 PM_{2.5} 重金属污染水平与健康风险评价 [J]. 环境科学学报, 2013, 33(12): 3399-3406.
- [12] 张永江,邓茂,黄晓容,等. 典型生态旅游城市黔江区大气污染物分析及健康风险评估 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2017, 42(4): 81-87.
- [13] 郭念,江韬,魏世强,等. 典型工业退役场地土壤重金属污染及风险评价 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2014, 39(5): 118-125.
- [14] 李莹莹,张永江,邓茂,等. 武陵山区域典型生态保护城市饮用水源地水质人体健康风险评价 [J]. 环境科学研究, 2017, 30(2): 282-290.
- [15] 王济,王世杰. 土壤中重金属环境污染元素的来源及作物效应 [J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2005, 23(2): 113-120.
- [16] ALVAREZ E A, MOCHÓN M C, SÁNCHEZ J C J, et al. Heavy Metal Extractable Forms in Sludge from Wastewater Treatment Plants [J]. Chemosphere, 2002, 47(7): 765-775.
- [17] ZHANG W, FENG H, CHANG J, et al. Heavy Metal Contamination in Surface Sediments of Yangtze River Intertidal Zone: An Assessment from Different Indexes [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(5): 1533-1543.
- [18] HAKANSON L. An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control. A Sedimentological Approach [J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [19] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1995: 82-91.
- [20] 何绪文,房增强,王宇翔,等. 北京某污水处理厂污泥重金属污染特征、潜在生态风险及健康风险评价 [J]. 环境科学学报, 2016, 36(3): 1092-1098.
- [21] 成杭新,李括,李敏,等. 中国城市土壤化学元素的背景值与基准值 [J]. 地学前缘, 2014, 21(3): 265-306.
- [22] 李如忠,潘成荣,陈婧,等. 铜陵市区表土与灰尘重金属污染健康风险评估 [J]. 中国环境科学, 2012, 32(12): 2261-2270.
- [23] 张文超,吕森林,刘丁彧,等. 宣威街道中重金属的分布特征及其健康风险评估 [J]. 环境科学, 2015, 5(36): 1810-1817.
- [24] MONDAL D, ROLYA D A. Rice is a Major Exposure Route for Arsenic in Chakdaha Block, Nadia District, West Bengal, India: A Probabilistic Risk Assessment [J]. Applied Geochemistry, 2008, 23(11): 2987-2998.
- [25] FERREIRA-BAPTISTA L, MIGUEL E D. Geochemistry and Risk Assessment of Street Dust in Luanda, Angola: A Tropical Urban Environment [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(25): 4501-4512.
- [26] DE MIGUEL E, IRIBARREN I, CHACÓN E, et al. Risk-Based Evaluation of the Exposure of Children to Trace Elements in Playgrounds in Madrid (Spain) [J]. Chemosphere, 2007, 66(3): 505-513.
- [27] IVAN G, RABIA A G. Potential Health Risk Assessment for Soil Heavy Metal Contamination in the Central Zone of Belgrade (Serbia) [J]. Journal of the Serbia Chemical Society, 2008, 73(8/9): 923-934.
- [28] 常静,刘敏,李先华,等. 上海地表灰尘重金属污染的健康风险评价 [J]. 中国环境科学, 2009, 29(5): 548-554.
- [29] 王喆,刘少卿,陈晓明,等. 健康环境评价中中国人皮肤暴露面积的估算 [J]. 安全与环境学报, 2008, 8(4): 152-156.
- [30] 段小丽,聂静,王宗爽,等. 健康风险评价中人体暴露参数的国内外研究概况 [J]. 环境与健康杂志, 2009, 26(4): 370-373.

- [31] 王宗爽, 段小丽, 刘 平, 等. 环境健康风险评价中我国居民暴露参数探讨 [J]. 环境科学研究, 2009, 22(10): 1164-1170.
- [32] 王宗爽, 武 婷, 段小丽, 等. 环境健康风险评价中我国居民呼吸速率暴露参数研究 [J]. 环境科学研究, 2009, 22(10): 1171-1175.
- [33] 中华人民共和国卫生部. 中国卫生统计年鉴 [M]. 北京: 中国协和医科大学出版社, 2007: 207-208.
- [34] US EPA. Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Levels for Superfund Sites [R/OL]. http://xueshu.baidu.com/usercenter/paper/show?paperid=3806f9efc8b4c2ac3163bdbd1786ee40&site=xueshu_se.
- [35] LIM H S, LEE J S, CHON H T, et al. Heavy Metal Contamination and Health Risk Assessment in the Vicinity of the Abandoned Songcheon Au-Ag mine in Korea [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2008, 96(2/3): 223-230.

Ecological Risk Evaluation and Health Risk Assessment on Heavy Metals in Sludge of the Sewage Treatment Plant in Qianjiang District

LI Qing-fang, YAO Jing, HUANG Xiao-rong, ZHANG Yong-jiang,
LIU Xian-liang, SONG Wei-hua, WANG Xiang-bing

Ecological Environment Monitoring Station in Qianjiang District, Qianjiang Chongqing 409000, China

Abstract: Systematic measurement was made of the contents of 9 heavy metals (Zn, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, As, Cd and Hg) in the final sludge of the Sewage Treatment Plant of Qianjiang Drainage Co., Ltd. in Chongqing. The Nemerow comprehensive pollution index method, Hankanson potential ecological risk assessment and Muller geoaccumulation index were used to evaluate the ecological risk of the 9 heavy metals. Based on the health risk assessment of US EPA, non-carcinogenic health risk assessment and carcinogenic health risk assessment were made, respectively, of 5 non-carcinogenic heavy metals (Zn, Cu, Mn, Pb and Hg) and 4 carcinogenic heavy metals (Cr, Ni, As and Cd). Ecological risk evaluation indicated low pollution and no ecological hazard of Ni, Cr and Pb, but Hankanson potential ecological risk assessment demonstrated a certain degree of ecological hazard of Cu, Zn, Hg and As. Both Hankanson potential ecological risk assessment and Muller geoaccumulation index method revealed a rather high ecological risk of Cd. Health risk assessment showed virtually nonexistent non-carcinogenic risk and carcinogenic risk of the heavy metals in the sludge of the sewage treatment plant, but Cu and Mn generated relatively high non-carcinogenic risks, and the hand mouth intake exposure pathway produced relatively high non-carcinogenic risk. In addition, the total non-carcinogenic risk superimposed on children was about 5.9 times higher than that superimposed on adults, but the total carcinogenic risk superimposed on children was slightly lower than that superimposed on adults.

Key words: sludge; heavy metal; Nemerow comprehensive pollution index; potential ecological risk; geoaccumulation index; non-carcinogenic health risk; carcinogenic health risk

