

污水处理与回用

张剑, 鲁伟, 张杉, 等. 市政污泥中重金属和抗生素的含量及其复合污染的生态风险评价[J]. 净水技术, 2025, 44(1): 81-91.

ZHANG J, LU W, ZHANG S, et al. Ecological risk assessment of heavy metals and antibiotic content and its combined pollution in municipal sludge [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(1): 81-91.

市政污泥中重金属和抗生素的含量及其复合污染的生态风险评价

张剑¹, 鲁伟¹, 张杉², 王胤^{2,*}

(1. 深圳市环境水务集团有限公司, 广东深圳 518031; 2. 中国市政工程西南设计研究总院有限公司, 四川成都 610084)

摘要 【目的】 污泥中重金属和抗生素污染是制约其资源化利用的关键因素, 对市政污泥中重金属和抗生素的生态风险进行研究, 以期从多种污染物视角为市政污泥综合利用提供理论参考及科学依据。【方法】 文章以深圳市 5 座污水处理厂 (S1、S2、S3、S4、S5) 污泥为研究对象, 测定其中常见的 8 种重金属和 6 种抗生素的含量, 采用熵值法评价污泥中重金属和抗生素的单一污染生态风险, 并采用改进的权重分析法对其复合生态风险进行评价。【结果】 结果表明, S1 厂中重金属 Cd 及 S4 厂中重金属 Cu、Ni 的质量分数超过部分土地利用标准限值, 分别为 12.49 mg/kg 及 1 753.55、170.77 mg/kg, 抗生素中磺胺甲噁唑 (SMR) 和土霉素 (OTC) 的平均质量分数较其他地区偏高, 分别为 2.15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 179.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。单一生态风险评价结果显示, 除 S1 中污泥重金属生态风险评价为中风险 (190.59) 外, 其余厂为低风险 (17.79~29.18), Cd 是 S1 污泥中重金属的主要污染因子。污泥中抗生素磺胺甲噁唑 (SDZ) 和磺胺吡啶 (SD) 为高风险, 四环素 (TC)、OTC、恩诺沙星 (ENR) 大部分为中风险。复合生态风险评价结果表明, 所有厂污泥复合污染等级均为中污染及以上, S1~S5 的复合污染指数 (CSI) 分别为 4.10、6.70、2.20、2.57 和 2.88, 其中 S2 厂污染水平达到超高。【结论】 污泥中抗生素 SDZ 和 SD 是导致复合生态风险值偏高的主要原因, 可通过处理工艺改进和有效规范抗生素的使用, 以降低污泥再利用过程中其对环境造成的生态风险。

关键词 市政污泥 重金属 抗生素 复合污染 生态风险评价

中图分类号: TU992 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)01-0081-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.01.010

Ecological Risk Assessment of Heavy Metals and Antibiotic Content and Its Combined Pollution in Municipal Sludge

ZHANG Jian¹, LU Wei¹, ZHANG Shan², WANG Yin^{2,*}

(1. Shenzhen Water & Environment Group Co., Ltd., Shenzhen 518031, China;

2. Southwest Municipal Engineering Design & Research Institute of China Co., Ltd., Chengdu 610084, China)

Abstract [Objective] Heavy metal and antibiotic contamination in sludge is a key factor restricting its resource utilization, and the ecological risks of heavy metals and antibiotics in municipal sludge were studied in order to provide theoretical references and scientific basis for the comprehensive utilization of municipal sludge from the perspective of multiple pollutants. [Methods] The sludge from five wastewater treatment plants (WWTPs) in Shenzhen (S1, S2, S3, S4, S5) was taken as the research object, and the contents of eight common heavy metals and six antibiotics were determined. The entropy value method was used to evaluate the ecological risk of single contamination of heavy metals and antibiotics in the sludge, and the improved weighting analysis method was used to evaluate the composite ecological risk of the sludge. [Results] The results showed that the mass fraction of heavy metal Cd

[收稿日期] 2024-09-30

[作者简介] 张剑(1973—), 男, 高级工程师, 研究方向为环境水务技术, E-mail: 1426865923@qq.com。

[通信作者] 王胤(1980—), 男, 高级工程师, 研究方向为污水资源化利用, E-mail: 76707103@qq.com。

in WWTP S1 and heavy metals Cu and Ni in WWTP S4 exceeded the limits of some land use standards, which were 12.49 mg/kg, 1 753.55 mg/kg and 170.77 mg/kg, respectively, and the average mass fraction of sulfamethazine (SMR) and oxytetracycline (OTC) in antibiotics were higher than those in other areas, which were 2.15 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The results of the single ecological risk evaluation showed that the ecological risk evaluation of heavy metals in the sludge from WWTP S1 was medium risk (190.59), except for WWTP S1, where the ecological risk evaluation of heavy metals in the sludge was low risk (17.79~29.18), and Cd was the main contaminating factor of heavy metals in the sludge from WWTP S1. The antibiotics sulfadiazine (SDZ) and sulfapyridine (SD) in sludge were high risk, and most of tetracycline (TC), OTC and enrofloxacin (ENR) were medium risk. The results of composite ecological risk showed that the composite contamination level of sludge from all WWTPs was medium contamination and above, and the composite pollution index value (CSI) contamination indices of WWTP S1 to S5 were 4.10, 6.70, 2.20, 2.57 and 2.88, respectively, of which the contamination level of WWTP S2 reached ultra-high. [Conclusion] The antibiotics SDZ and SD in sludge are the main reasons for the high composite ecological risk value, which can be improved through the treatment process and effectively regulate the use of antibiotics in order to reduce its ecological risk to the environment in the process of sludge reuse.

Keywords municipal sludge heavy metal antibiotics combined pollution ecological risk assessment

随着城市化进程的加速,市政污泥作为污水处理过程中的主要副产物,其产量逐年增加。污泥中含有的大量含氧金属物质、有机物和营养元素等,使其具有很高的资源化潜力^[1],但其中重金属和抗生素等污染物质又是制约其资源化利用的重要因素^[2]。

近年来,许多研究学者对不同省市重金属或新污染物的生态风险及其对污泥利用方式的影响提出了建议。耿源濛等^[3]对我国40个城市污泥中重金属进行测试,结果表明,约10%城市污泥重金属含量达不到排放标准,影响污泥的再利用。不同地区污泥中重金属的污染水平也有较大差异,如山西省大部分污泥中与煤炭相关的重金属Hg和Cd含量较高,使其不适合农业利用^[4],而广州市污泥中重金属对农用生态风险影响较小^[5]。由此可见,重金属的含量显著影响污泥最终处置方式选择。不同于重金属,新污染物发现较晚且尚未纳入管理。易倩文等^[6]对污水处理厂抗生素迁移的研究发现,大部分抗生素可通过生物降解和污泥吸附的方式从污水转移至污泥中。而有关调研^[7]显示,喹诺酮类、大环内酯类和磺胺类抗生素在我国污泥中呈现高浓度分布态势。受重金属和抗生素污染的污泥,经热处理、厌氧消化等方式处理后仍有可能释放到环境中,其堆肥产物还有降低土壤质量的风险^[8-11]。因此,准确评估污泥中重金属和抗生素含量及其对环境的影响,对科学指导污泥资源化利用具有重要意义。

对于污泥中的多种污染物,其再利用除了自身的毒性效益外,还可能发生复杂的交互作用导致

复合污染,包括污染毒性的加和、协同、拮抗等^[12]。国际上相关指南和研究^[13]表明,70%~90%土壤复合污染的毒性均为加和,因此污染物的浓度加和和效应加和被广泛用于土壤复合污染的生态风险评价中。在此基础上,又扩展出了一系列改进的风险评价模型,权重分析法因其能整合多学科方法,综合多个证据链对生态风险进行评估而得到广泛应用^[14]。但传统的权重分析法需要效应范围的低值和中值,可能存在参考值缺失的问题。

虽然有关于土壤和污水中污染物的复合污染评价已开展了一些研究工作,但关于污泥中重金属和抗生素的研究都还只是针对单一污染物的生态风险,复合污染的生态风险评价较少。深圳作为改革开放的前沿阵地,经济的快速发展带来城市规模的急剧扩张,探索污泥处理处置新规划成为深圳市目前亟须解决的问题。本文对深圳市典型污水处理厂污泥中重金属和抗生素的含量进行分析,同时采用结合生态风险标准的权重分析法,对2类污染物的复合污染进行风险评价,以期从多种污染物的综合视角为深圳市市政污泥综合利用及污染防治提供理论参考及科学依据。

1 材料和方法

1.1 样品采集和预处理

选取深圳市5座污水处理厂内污泥处理中心的污泥作为研究对象,以其中常见的8种重金属(Hg、Cr、Cd、Pb、As、Cu、Zn、Ni)和6种抗生素[磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺吡啶(SD)、磺胺甲噁唑(SMR)、四环素(TC)、土霉素(OTC)、恩诺沙星(ENR)]为目标物质进行检测分析,所采污泥来源及性质如表1所示。

深圳市现有污泥处理采用低温冷凝干化工艺,出泥含水率为 13.90% ~ 25.64%,热值为 5 361.20 ~

8 421.84 kJ/kg,满足《城镇污水处理厂污泥处置 单独焚烧用泥质》(GB/T 24602—2009)的热值要求。

表 1 污泥来源及性质

Tab. 1 Source and Property Information for Sludge Collection

污水处理厂	污泥处理规模 (含水率为 80%)/(t·d ⁻¹)	污泥来源	污泥处理工艺	低位热值/(kJ·kg ⁻¹)
S1	1 000	本厂污泥、外接市政污泥	机械浓缩+板框脱水+低温冷凝干化	6 256.85
S2	520	本厂污泥		5 361.20
S3	420	本厂、外厂污泥	机械浓缩+低温冷凝干化	8 421.84
S4	320	本厂污泥	机械浓缩+板框脱水+低温冷凝干化	5 712.32
S5	320	本厂污泥		7 317.87

样品采集后装袋带回实验室,污泥性质测试方法参照《城镇污泥标准检验方法》(CJ/T 221—2023)。采用四分法筛取部分污泥样品置于-20℃冰箱中冷冻 24 h 后放入冷冻干燥机进行干燥,研磨后过 100 目筛,装入密封袋中,干燥保存备用。

1.2 重金属和抗生素的测定方法

1.2.1 重金属的形态提取及总量测试

重金属的形态提取方法采用欧盟的三步提取法

(BCR 方法)^[15],测试方法如表 2 所示。将 0.5 g 底渣与一定量的提取剂依次加入 50 mL 离心管中,振荡(DKZ-1C,上海一恒)一定时间后以 4 000 r/min 离心(TLG-17,四川蜀科)20 min,用 0.45 μm 滤膜滤出上清液,上清液为各个形态污泥,样品储存在 4℃等待检测,下部沉淀继续提取。最终残渣用王水经微波消解,重金属含量采用 ICP-OES(Thermo ICAP PRO,美国赛默飞)进行测试。

表 2 BCR 三步提取法

Tab. 2 BCR Three-Step Extraction Method

名称	方法
可交换态(F1)	加入 20 mL 醋酸[0.10 mol/L,分析纯(AR)]在 25℃下振荡 16 h
可还原态(F2)	加入 20 mL 盐酸羟胺(0.10 mol/L,pH 值为 2.0,AR)在 25℃下振荡 16 h
可氧化态(F3)	加入 5 mL 过氧化氢(体积分数为 30.00%,AR)在 25℃下振荡 1 h,之后在 85℃下振荡 1 h,然后加入 20 mL 乙酸铵(1.00 mol/L,pH 值为 2.0,AR)在 25℃下振荡 16 h
残渣态(F4)	采用 HNO ₃ -HCl 微波消解法消解

1.2.2 抗生素的测试方法

将污泥样品置于-20℃冰箱中冷冻 24 h,放入冷冻干燥机(SCIENTZ-12N/C,宁波新芝)进行干燥,研磨后过 100 目筛。称取 0.5 g 污泥与 7.5 mL 甲醇和乙二醇四乙酸二钠缓冲溶液于离心管中,磁力搅拌 3 min 后超声 15 min,随后以 3 500 r/min 转速离心 5 min,收集上清液,底渣反复提取 3 次。利用 1 mol/L 的 HCl 溶液调整 pH 值为 3,静置后过滤。利用固相萃取仪(57265,美国色谱科)对抗生素进行富集,向 HLB 小柱内加入 6 mL 甲醇和超纯水,流速为 3 滴/s;随后用 6 mL 超纯水洗脱小柱,抽真空 1 h;然后使用 8 mL 甲醇溶液对 HLB 小柱进行洗脱,洗脱液在 40℃下旋蒸。最后使用甲醇溶液复溶,并过 0.22 μm 滤膜于棕色进样瓶中待测。

抗生素样品检测采用 UPLC-MS/MS(6470B,美国安捷伦),检测条件:进样量为 3 μL,柱温为 40℃,流动相为 0.1%甲酸水和甲醇。仪器采用多重反应监测模式(MRM)与电喷雾离子化正模式(ESI+)模式,脱溶剂气和雾化气体为氮气,毛细管电压为 0.5~1.0 kV,离子源温度为 150℃,脱溶剂气温度为 400~500℃,脱溶剂气流速为 800~1 000 L/h。

1.3 生态风险评价方法

1.3.1 重金属生态风险评价方法

重金属的生态风险评价计算如式(1)~式(3),对重金属的潜在生态风险指数进行分析^[16]。

$$C_f = C_m / C_n \quad (1)$$

$$E_r = T_r C_f \quad (2)$$

$$R_{RI} = \sum E_r \quad (3)$$

其中: C_f ——单一重金属污染的因子,即 C_m 与 C_n 的比率;

C_m ——直接和间接有毒成分的比例之和(可交换态 + 可还原态 + 可氧化态);

C_n ——非危险成分(残渣态)的比例;

T_r ——重金属的毒性反应因子, Hg 为 40、Cr 为 2、Cd 为 30、Pb 为 5、As 为 10、Zn 为 1、Cu 为 5、Ni 为 5;

E_r ——单一重金属的生态风险;

R_{RI} ——样品中重金属的综合生态风险。

重金属的生态风险评价指标如表 3 所示。

表 3 重金属生态风险评价标准^[17]

Tab. 3 Ecological Risk Evaluation Criteria for Heavy Metals^[17]

E_r	E_r 对应 生态风险等级	R_{RI}	R_{RI} 对应 生态风险等级
<40	低	<150	低
40~80	中	150~300	中
80~160	较高	300~600	高
160~320	高	≥600	极高
≥320	极高	-	-

1.3.2 抗生素的生态风险评价

采用欧盟环境风险评价方法对抗生素的生态风险进行评价,计算如式(4)。

$$R_{RQ} = \frac{C_p}{P_{PNEC}} \quad (4)$$

其中: R_{RQ} ——样品中抗生素的生态风险;

C_p ——沉积物中抗生素的实测质量分数, $\mu\text{g}/\text{kg}$;

P_{PNEC} ——预计无效应质量分数, $\mu\text{g}/\text{kg}$;

SDZ 为 $0.87 \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[18]、SD 为 $1.013 \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[19]、SMR 为 $75 \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[19]、TC 为 $98.37 \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[20]、OTC 为 $433.68 \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[21]、

ENR 为 $41.36 \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[19]。

抗生素的生态风险评价指标如表 4 所示。

表 4 抗生素生态风险评价标准^[16]

Tab. 4 Ecological Risk Evaluation Criteria for Antibiotics^[16]

R_{RQ}	生态风险等级
$(-\infty, 0.1)$	低
$[0.1, 1)$	中
$[1, +\infty)$	高

1.3.3 重金属和抗生素复合污染的评价方法

重金属和抗生素的复合污染评价采用结合生态风险的权重分析法,分别利用生态风险评价标准中的低风险与中风险的临界值作为毒性影响的界限,计算如式(5)。

$$C_{CSI} = \sum_{i=1}^n W_i \times \left(\frac{C_{i,j}^{\frac{1}{2}}}{E_{ERL}} + \frac{C_{i,j}^2}{E_{ERM}} \right) \quad (5)$$

其中: C_{CSI} ——复合污染指数(CSI);

W_i ——第 i 种污染物的权重;

E_{ERL} ——第 i 种污染物的低污染风险临界值;

E_{ERM} ——第 i 种污染物的中污染风险临界值;

$C_{i,j}$ ——第 i 种污染物的实际风险值。

W_i 值通过主成分分析计算得到,计算如式(6)。

$$W_i = \frac{T_i C_i}{\sum_{i=1}^n (T_i C_i)} \quad (6)$$

其中: T_i ——第 i 种污染物的特征值;

C_i ——第 i 种污染物的载荷。

复合污染的污染等级如表 5 所示。

表 5 CSI 分类^[22]

Tab. 5 Classification of CSI Value^[22]

CSI	污染等级
$(-\infty, 0.5)$	无污染
$[0.5, 1.5)$	低污染
$[1.5, 2.5)$	中污染
$[2.5, 3.0)$	中高污染
$[3, 4.0)$	高污染
$[4, 5.0)$	非常高污染
$[5, +\infty)$	超高污染

2 结果与讨论

2.1 污泥中重金属和抗生素的含量分析

污泥中重金属含量测试结果如表 6 所示,污泥中 8 种重金属的含量大小依次为 $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Cd} > \text{Hg}$ 。所有厂污泥中重金属 As、Cr、Pb、Zn 含量满足土地利用、建材利用、填埋等标准要求限值,城市管网镀锌管道的使用使污泥中 Zn 含量普遍较高^[23]。S1 中重金属 Cd 平均质量分数为 $12.49 \text{ mg}/\text{kg}$,不适宜用于 A 级农用($3.00 \text{ mg}/\text{kg}$)、土地改良($5.00 \text{ mg}/\text{kg}$)及园林绿化($5.00 \text{ mg}/\text{kg}$),该厂接

收其他外来市政污泥,其中施肥及部分工业过程(电镀和电池制造等)可能会造成污泥中重金属Cd含量升高^[24]。S2~S4 重金属 Cd、Hg 均未检出,不影响污泥再利用。S4 厂重金属 Cu、Ni、As、Cr、Pb、

Zn 均高于其他 4 个污水处理厂重金属,其中 Cu、Ni 平均质量分数分别为 1 753.55、170.77 mg/kg,超过土地利用的标准要求,处置时需考虑这部分重金属的影响,避免带来环境风险。

表 6 污泥中的重金属质量分数
Tab. 6 Mass Fraction of Heavy Metals in Sludge

项目	重金属质量分数(干基)/(mg·kg ⁻¹)							
	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
S1	17.01±4.46	12.49±0.95	90.59±14.47	140.98±8.49	35.17±5.68	36.91±5.69	461.70±52.63	ND
S2	9.47±1.97	ND	38.81±3.40	90.00±7.84	18.13±0.81	34.37±7.05	294.77±37.70	ND
S3	18.05±0.77	ND	57.07±12.45	127.24±13.15	20.62±2.90	38.43±10.46	545.10±71.50	ND
S4	23.41±2.64	ND	282.90±40.42	1 753.55±126.97	170.77±13.79	105.32±17.57	876.06±81.24	ND
S5	20.86±6.17	ND	78.04±12.96	173.01±14.66	27.78±1.37	38.63±12.62	285.14±20.73	ND
平均值	17.76	-	109.48	456.95	54.50	50.73	492.55	ND

注:ND 表示未检出,-表示数据缺失,下同。

污泥中抗生素质量分数如表 7 所示,抗生素的加标回收率为 72.55%~118.69%,不同厂污泥中抗生素检出量的波动较大,说明不同地区的污泥有较强的差异性。磺胺类抗生素 SDZ、SD、SMR 平均质量分数分别为 3.05、2.73、2.15 μg/kg,明显较其他类抗生素含量低,这是由于磺胺类物质主要以带负电荷的离子和中性分子的形式存在,从而与污泥产生静电排斥^[18],较强的疏水性使其更容易留在污水

中而在污泥中含量较低^[25]。所检测的 6 种抗生素中,TC 和 OTC 的质量分数相对较高,分别达到了 54.88 μg/kg 和 179.17 μg/kg,污泥吸附是污水中四环素类抗生素去除的主要机制,使用量大及有效吸附使得污泥中四环素类抗生素含量较高^[26]。污泥中抗生素 ENR 质量分数为 30.56 μg/kg,相比于磺胺类,喹诺酮类抗生素含有带正电荷的氮原子,易被带负电荷的污泥所吸附,通过络合作用留存在污泥中。

表 7 污泥中的抗生素质量分数
Tab. 7 Mass Fraction of Antibiotics in Sludge

项目	抗生素质量分数/(μg·kg ⁻¹)					
	SDZ	SD	SMR	TC	OTC	ENR
S1	3.52±0.25	2.29±0.12	1.62±0.07	57.62±0.66	220.08±8.68	78.26±1.28
S2	4.02±0.25	5.43±0.30	5.25±0.02	111.40±3.13	348.55±2.70	25.05±3.26
S3	2.54±0.02	1.58±0.07	1.00±0.04	21.12±1.08	42.49±3.20	10.71±3.38
S4	2.64±0.07	1.89±0.23	1.00±0.14	38.72±0.73	111.39±2.52	15.65±1.87
S5	2.58±0.01	2.47±0.01	1.91±0.06	45.56±0.34	173.36±0.59	23.14±2.15
平均值	3.05	2.73	2.15	54.88	179.17	30.56

2.2 污泥中重金属和抗生素的浓度水平对比

本研究与国内其他典型城市污泥中重金属含量对比如表 8 所示,深圳污泥中重金属 As、Cr、Zn 平均含量低于全国均值,Cu、Ni、Pb 高于全国均值。与国内经济水平相近地区相比,As、Cr、Cu 平均含量较北京、上海、杭州偏高,与广州相似。Pb 较北京、杭州偏高,Ni 较上海偏高。深圳市污泥中重金属平均含量偏高主要与 S4 有关,该厂处理范围中分布着电

镀、印染和电子通讯等生产加工厂,有关研究^[27]表明,Zn、Ni、Cr、Pb 是深圳市工业区土壤污染主要影响因素。一方面,工厂的三废排放导致重金属元素经干湿沉降等途径进入生活污水排水管网中;另一方面,深圳市排水管网建设较城市发展滞后,雨污混流等问题导致金属加工、电镀等生产过程中进行的机械打磨、抛光、清洗等过程会造成重金属直接或间接地进入城市排水管网,从而造成重金属污染^[28]。

可见,地区重金属含量受到区域产业结构、排水体制 的显著影响。

表 8 目标重金属与其他城市的对比

Tab. 8 Comparison of Target Heavy Metals with Other Cities

地点	重金属质量分数(干基)/(mg·kg ⁻¹)							
	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
北京 ^[29]	12.35	0.24	57.44	195.70	77.16	25.77	721.36	-
杭州 ^[30]	14.7	1.4~2.5	46.6	89.1	-	48.0	380.3	2.7
上海 ^[31]	-	1.35	58.6	246	33.0	60.8	591	-
广州 ^[5]	-	2.5~12.3	42.2~950.0	77.6~2 010.0	-	5.9~107.0	278~2 820	0.6~4.3
全国均值 ^[3]	20.8	1.66	180	163	51.1	44.5	609	-
深圳(本研究)	17.76	-	109.48	456.95	54.50	50.73	492.55	ND

本研究中磺胺类、四环素类、喹诺酮类抗生素的质量分数分别为 7.93、234.05、30.56 μg/kg,有关研究^[32]显示,这 3 类抗生素在我国污泥中的平均质量分数分别为 35.2、388.4、306.1 μg/kg,该浓度与抗生素的亲疏水性显著相关,喹诺酮类、四环素类抗生素由于亲水更容易在污泥相中富集,而磺胺类抗生素由于疏水性则倾向于在水相中存在。与其他地区相比,深圳市磺胺类抗生素含量处于中等水平,其中,SDZ 和 SD 较北京偏低,SMR 较北京、厦门、天津偏高。四环素类抗生素中 TC 较贵州、厦门、广州、沈阳等地偏低,OTC 较贵州、沈阳偏高。有关研究^[18]表明,华东、华南等沿海地区中部分四环素类抗生素较其他地区更高。诺酮类抗生素 ENR 较北京、广州、厦门等偏高,在有关珠三角地区的研究^[7,33]中,其都具有较高的检出率。综上所述,深圳市污泥中 SMR、OTC 较其他地区整体偏高,TC 较其他地区整体偏低。

本研究与其他城市污泥中抗生素的含量对比如表 9 所示。

2.3 污泥中重金属和抗生素的单一生态风险评价

2.3.1 重金属生态风险评价

各厂重金属形态如图 1 所示,重金属形态提取的回收率为 80.90%~117.96%。S1 厂污泥中重金属 Cd 可交换态、可还原态、可氧化态、残渣态的占比分别为 31.08%、27.69%、26.00%、15.23%,综合毒性占比为 84.77%,具有较强的潜在可迁移性。重金属 As 和重金属 Pb 残渣态含量近 100%,生态风险较低,Pb 主要存在于原生矿物中,因此残渣态含量较多^[37]。重金属 Cr 残渣态分数超过 50%,其形态存在较稳定,可生物利用性较差。重金属 Cu、

表 9 目标抗生素与其他城市抗生素的对比

Tab. 9 Comparison of Target Antibiotics with Other Cities

抗生素种类	地点	质量分数/(μg·kg ⁻¹)	
SDZ	厦门 ^[36]	2.4	
	北京 ^[36]	4.4~32.4	
	深圳(本研究)	3.05	
SD	北京 ^[36]	2.8	
	深圳(本研究)	2.73	
SMR	北京 ^[36]	0.1	
	厦门 ^[36]	0.7	
	天津 ^[36]	ND	
	深圳(本研究)	2.15	
	TC	贵州 ^[34]	120.25
TC	厦门 ^[34]	4 870	
	广州 ^[34]	269	
	沈阳 ^[34]	297.12	
	天津 ^[34]	147.5	
	深圳(本研究)	54.88	
	OTC	贵州 ^[34]	80.27
		厦门 ^[34]	1 710
广州 ^[34]		437	
ENR	沈阳	174.21	
	深圳(本研究)	179.17	
	北京 ^[35]	21.00	
	广州 ^[35]	24.75	
	厦门 ^[35]	13.10	
	长沙 ^[35]	47.00	
	深圳(本研究)	30.56	

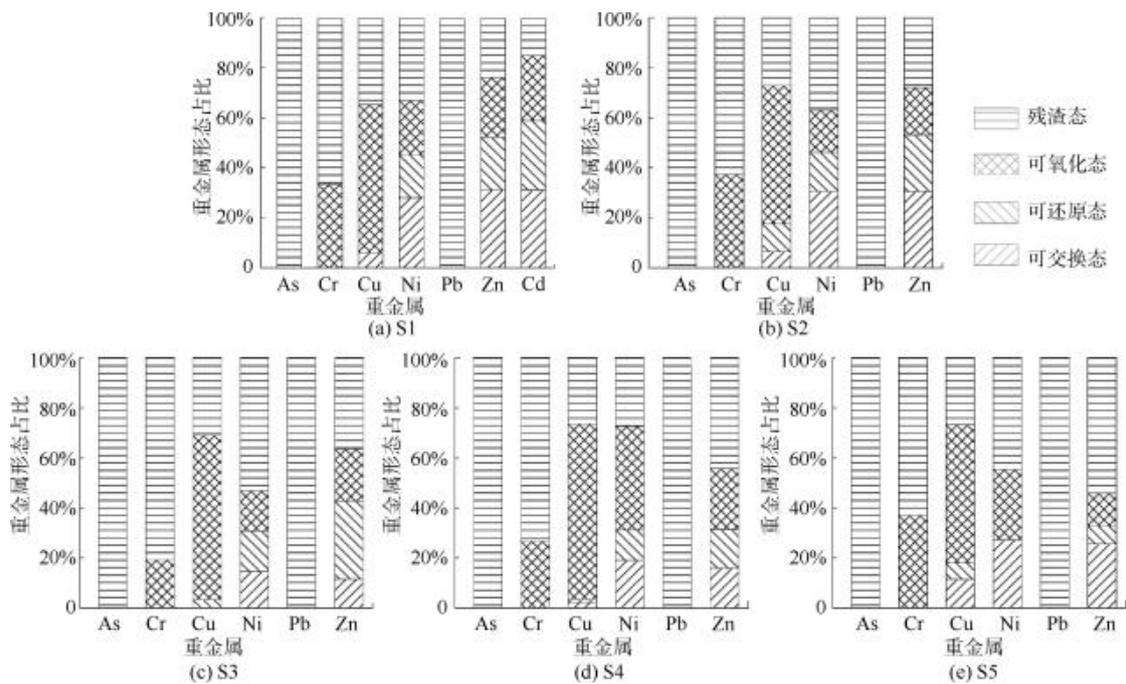


图1 污泥中重金属形态分布

Fig. 1 Distribution of Heavy Metals in Sludge

Ni、Zn 残渣态的质量分数分别为 26.45%~34.80%、27.34%~53.14%、24.01%~54.08%，这 3 种重金属在污泥中具有较高的生物利用率，因而表现出直接的生态毒性。Cu 与有机物结合具有高稳定性，因此 Cu 倾向于以可氧化态的形态存在^[5]。Ni 属于水溶性元素且易迁移转化，导致其可交换态的占比较多^[38]。

为了更好地反映重金属对生态环境的影响，结合不同重金属的环境行为特点以及环境对重金属的敏感性，综合考虑不同重金属毒性计算得到了不同重金属的生态风险。图 2 展示了 5 个厂污泥的生态风险，S1 综合生态风险值为 190.59，较其他 4 个厂更高，达到了中风险，其主要原因是该厂中重金属 Cd 的生态风险达到了 166.99，在单一重金属风险评价中属于高风险，Cd 的毒性反应因子较其他重金属更高，是污泥重金属中最主要的安全隐患^[39]。S2~S5 的综合生态风险值分别为 25.66、17.79、29.18、21.92，均为低风险。除 S1 厂的重金属 Cd 外，重金属 As、Cd、Pb、Hg 由于总含量或可提取态含量低的原因，不具有生态风险。重金属 Cr、Cu、Ni、Zn 生态风险值为 0.48~1.19、9.37~13.9、4.41~13.29、0.85~3.16，均为低风险。单一重金属生态风险值顺序为 Cu>Ni>Zn>Cr，重金属 Cu、Ni 的生态

风险值高于 Cr、Zn。可以看出，S1 污泥处理时应重点考虑重金属 Cd 的稳定化，其余重金属对污泥处理处置的影响较小。

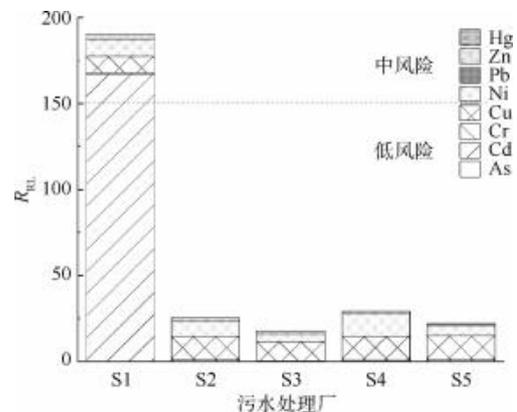


图2 污泥中重金属生态风险

Fig. 2 Ecological Risk of Heavy Metals in Sludge

2.3.2 抗生素生态风险评价

污泥中抗生素的生态风险熵值如图 3 所示，磺胺类中 SDZ 和 SD 的生态风险值最高，在 5 个污水处理厂中均处于高风险。TC、OTC 及 ENR 的风险次之，除 S1 中 ENR 和 S2 中 TC 呈现高风险 (RQ>1)，S3 厂的 OTC 呈现低风险外，所有污水处理厂污泥中这 3 种抗生素处于中风险，SMR 为低风险。可以看出，5 个污水处理厂均具有一定的抗生素污染

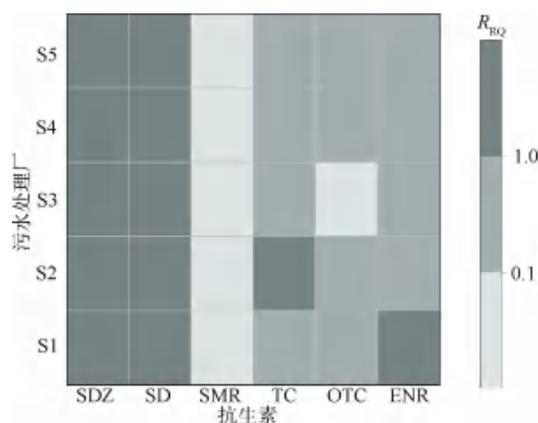


图 3 污泥中抗生素的生态风险

Fig. 3 Ecological Risk of Antibiotics in Sludge

风险。在水体和土壤中有关抗生素和重金属复合污染的研究^[40]显示,部分重金属可能会增加抗生素在农业中的积累。目前我国对污泥土地利用的风险评价体系建立还不完善,尤其对于抗生素等新污染物的研究还相对匮乏,深圳市污泥处理处置时需重点关注抗生素 SDZ 和 SD 的污染情况。

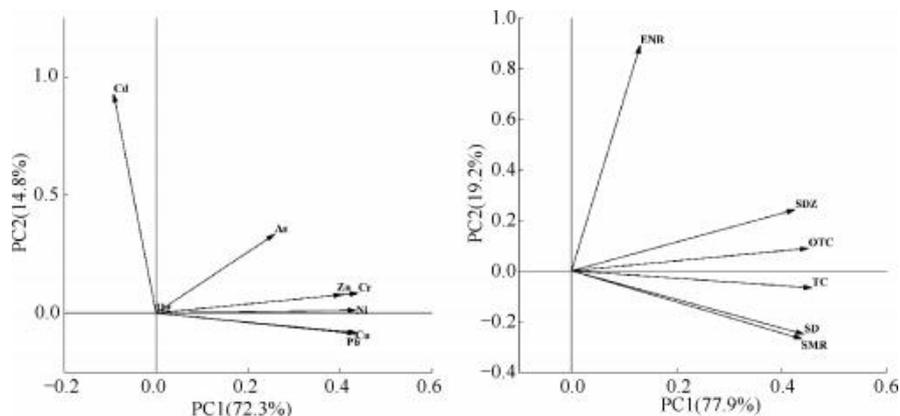


图 4 污泥中重金属和抗生素的主成分分析

Fig. 4 Principal Component Analysis of Heavy Metals and Antibiotics in Sludge

成分贡献率为 77.9%,其中载荷相对较大的为 SDZ (0.43)、SD(0.44)、SMR(0.44)、TC(0.46)和 OTC (0.45)。第二主成分贡献率为 19.2%,ENR(0.89)为主要载荷因子,ENR 污染主要来源为水产养殖业^[44],研究在 S1 污泥中发现了较高的 ENR 含量,S1 外接污泥很有可能受到养殖业和电子行业的污染。

2.4.2 复合污染风险评价

结合主成分分析结果,利用重金属和抗生素生态风险评价标准中的低风险与中风险临界值作为权重分析法毒性影响的界限,对污泥中重金属和抗生

2.4 污泥中重金属和抗生素的复合污染风险评价

2.4.1 主成分分析

对深圳市污泥中的重金属和抗生素污染进行主成分分析,结果如图 4 所示。重金属主成分分析中筛选出了特征根大于 1 的 2 个主成分,可以解释变量信息的 87.11%。第一主成分贡献率为 72.3%,其中载荷相对较大的重金属元素为 Cr(0.44)、Cu(0.43)、Ni(0.43)、Pb(0.44),其次为 Zn(0.40),表明这几种重金属的同源性相对较高。工业污染使得深圳市城市绿地土壤与地下水中 Cu、Zn、Pb 等重金属含量具有显著相关性^[41-42],由此导致进入生活污水管网中的重金属含量相关。第二主成分贡献率 14.8%,载荷较大的为重金属 Cd(0.92),研究仅在 S1 厂中发现了含量较高的 Cd,主要来源可能为外接的其他市政污泥中有关于电器生产、金属加工等行业的污染^[43]。

抗生素主成分分析筛选出了特征根大于 1 的 2 个主成分,可以解释变量信息的 97.16%。第一主

素的 CSI 进行评价,结果如图 5 所示。5 个厂 CSI 值均较高,其中 S3 为中污染(2.20),S4(2.57)和 S5(2.88)为中高污染,S1 为非常高污染(4.10),S2 为超高污染(6.70)。在所有污染物中,SDZ 和 SD CSI 分别为 1.19~2.40、0.56~3.21,较其他抗生素及重金属的 CSI 明显更高,其中 S1(1.94)和 S2(2.40)SDZ 为中度污染,S2 中 SD(3.21)为高污染。目前已有较多采用厌氧消化、堆肥、高级氧化等方法去除污泥中抗生素的研究,但研究均具有一定局限性,且还未在实际工程中应用。因此,还需开发经济高效的组合工艺,并将抗生素的问题反映到生态风险评

价标准中,以降低抗生素对污泥利用造成的潜在威胁。

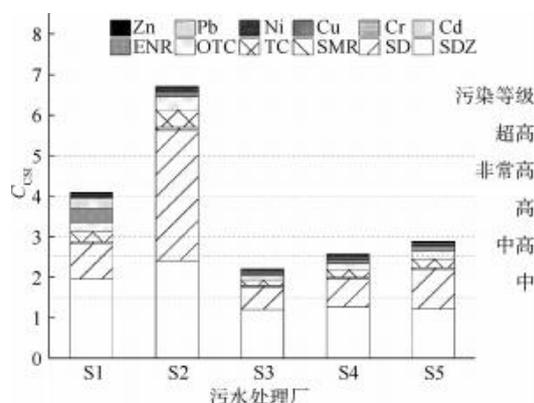


图5 污泥中重金属和抗生素的CSI

Fig. 5 CSI of Heavy Metals and Antibiotics in Sludge

3 结论

(1)除重金属 Hg 及 S2~S4 厂的重金属 Cd 外,其余重金属在深圳市污泥中均有检出。其中,S1 中的 Cd 及 S4 中的 Cu 和 Ni 平均质量分数高于部分土地利用标准限值,分别为 12.49、1753.55 mg/kg 和 170.77 mg/kg。6 种抗生素在所有厂污泥中均有检出,四环素类抗生素的检出含量最高,OTC 的平均质量分数达 179.17 μg/kg。

(2)污泥中重金属 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 的平均质量分数分别为 17.76、109.48、456.95、54.50、50.73、492.55 mg/kg。S4 污水来源复杂,其大部分重金属含量较其他厂更高,导致污泥中 Cu 平均含量明显较全国均值更高。污泥中磺胺类、四环素类、喹诺酮类抗生素的质量分数分别为 7.93、234.05、30.56 μg/kg,其中 SMR、OTC 较其他地区整体偏高。

(3)对重金属和抗生素进行单一生态风险评价,S1 厂重金属生态风险值为中风险,这主要归因于重金属 Cd 的高生态风险值,5 个厂污泥中抗生素 SDZ 和 SD 均为高风险。采用权重分析法对重金属和抗生素的复合污染风险进行综合评价,所有厂污泥复合污染等级均为中污染及以上,S1~S5 厂的 CSI 分别为 4.10、6.70、2.20、2.57、2.88,其中 S2 污染水平达到超高。抗生素 SDZ 和 SD 是导致复合污染严重的主要原因,在污泥处理过程中,应加强对抗生素污染的关注。

参考文献

[1] 陈芳,冯奕程,吴佳育,等. 市政污泥陶粒制备及其资源化利用研

究进展[J/OL]. 材料导报, 1-18. (2024-03-20)[2024-09-30]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20240320.1037.013.html>.

CHEN F, FENG Y C, WU J Y, et al. Research progress on preparation and resource utilization of municipal sludge ceramicsite [J]. Materials Reports, 2024; 1-18. (2024-03-20)[2024-09-30]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20240320.1037.013.html>.

[2] TAWFIK A, MOHSEN M, ISMAIL S, et al. Methods to alleviate the inhibition of sludge anaerobic digestion by emerging contaminants: A review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2022, 20(6): 3811-3836.

[3] 耿源濛, 张传兵, 张勇, 等. 我国城市污泥中重金属的赋存形态与生态风险评价[J]. 环境科学, 2021, 42(10): 4834-4843.

GENG Y M, ZHANG C B, ZHANG Y, et al. Speciation and ecological risk assessment of heavy metal(loid)s in the municipal sewage sludge of China [J]. Environmental Science, 2021, 42(10): 4834-4843.

[4] DUAN B L, FENG Q. Risk assessment and potential analysis of the agricultural use of sewage sludge in central Shanxi Province [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(7): 4236. DOI: 10.3390/ijerph190742236.

[5] 陈灿, 饶思威, 欧阳培毓, 等. 广州城市污泥泥质特征及其农用风险评价[J]. 环境科技, 2023, 36(2): 46-52.

CHEN C, RAO S W, OUYANG P Y, et al. Characteristics and agricultural utilization risk assessment of municipal sludge from Guangzhou [J]. Environmental Science and Technology, 2023, 36(2): 46-52.

[6] 易倩文, 肖芳, 李江, 等. 贵阳市典型污水处理厂新污染物的赋存、去除及归趋[J]. 环境科学学报, 2023, 43(8): 141-152.

YI Q W, XIAO F, LI J, et al. Occurrence, removal and fate of emerging pollutants in typical wastewater treatment plants in Guiyang [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43(8): 141-152.

[7] 李江, 邹晓爽, 王斌, 等. 我国城镇污泥新污染物的赋存特征、治理现状及防控策略[J]. 科技导报, 2024, 42(11): 18-28.

LI J, ZOU X S, WANG B, et al. Occurrence characteristics, treatment status and prevention and control strategies of new pollutants in urban sludge in China [J]. Science & Technology Review, 2024, 42(11): 18-28.

[8] CHEN Q, ZHAO B, ZHANG Y, et al. The function of "Cambi® thermal hydrolysis + anaerobic digestion" on heavy metal behavior and risks in a full-scale sludge treatment plant based on four seasons investigation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 445: 130579. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.130579.

- [9] ZHOU A, YU S, DENG S, et al. Enrichment characteristics and environmental risk assessment of heavy metals in municipal sludge pyrolysis biochar [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2023, 111: 101417. DOI: 10.1016/j.joei.2023.101417.
- [10] SUN X W, ANOOPKUMAR A N, MADHAVAN A, et al. Degradation mechanism of microplastics and potential risks during sewage sludge co-composting: A comprehensive review [J]. *Environmental Pollution*, 2023, 333: 122113. DOI: 10.1016/j.envpol.2023.122113.
- [11] 金翔启, 姜荣杰, 王子睿, 等. 典型抗生素对污泥厌氧消化效能的影响及调控策略研究进展 [J]. *环境工程*, 2024, 42(7): 49-59.
JIN H Q, JIANG R J, WANG Z R, et al. Research progress on impact and regulation strategies of typical antibiotics on anaerobic digestion efficiency of sludge: A review [J]. *Environmental Engineering*, 2024, 42(7): 49-59.
- [12] 赵丹, 吴畏达, 孙倩, 等. 场地复合污染的生态效应与风险评估研究进展和展望 [J]. *环境科学研究*, 2023, 36(1): 30-43.
ZHAO D, WU W D, SUN Q, et al. Research progress and prospect of ecological effect and risk assessment of site combined pollution [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2023, 36(1): 30-43.
- [13] WARNE M, DAM R V. NOEC and LOEC data should no longer be generated or used [J]. *Australasian Journal of Ecotoxicology*, 2008, 14(1): 1-5.
- [14] PENG J, CHEN Y, XIA Q, et al. Ecological risk and early warning of soil compound pollutants (HMs, PAHs, PCBs and OCPs) in an industrial city, Changchun, China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 272(4): 116038. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.116038.
- [15] URE A M, QUEVAUVILLER P, MUNTAU H, et al. Speciation of heavy-metals in soils and sediments - An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the european communities [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51(1/2/3/4): 135-151. DOI: 10.1080/03067319308027619.
- [16] CHEN G, TIAN S, LIU B, et al. Stabilization of heavy metals during co-pyrolysis of sewage sludge and excavated waste [J]. *Waste Management*, 2020, 103: 268-275. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.12.031.
- [17] YANG Y, ZHONG Z, JIN B, et al. Stabilization of heavy metals in solid waste and sludge pyrolysis by intercalation-exfoliation modified vermiculite [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 356: 120747. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.120747.
- [18] 黄亚美. 我国部分城市污泥中抗生素的赋存特征及风险评估 [D]. 焦作: 河南理工大学, 2023.
HUANG Y M. Characterization and risk assessment of antibiotics in some urban sludge in China [D]. Jiaozuo: Henan University of Technology, 2023.
- [19] 方镜人, 母悦, 唐柏彬, 等. 三峡库区典型农业小流域土壤中抗生素的时空分布与生态风险 [J]. *环境科学*, 2024, 45(11): 6583-6593.
FANG J R, MU Y, TANG B B, et al. Spatial-temporal distribution and ecological risk of antibiotics in the soils of a typical agricultural watershed in the three gorges reservoir area [J]. *Environmental Science*, 2024, 45(11): 6583-6593.
- [20] PAN M, CHU L M. Adsorption and degradation of five selected antibiotics in agricultural soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 545: 48-56. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.12.040.
- [21] RABOLLE M, SPLIID N H. Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil [J]. *Chemosphere*, 2000, 40(7): 715-722.
- [22] PEJMAN A, BIDHENDI G N, ARDESTANI M, et al. A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study [J]. 2015, 58: 365-373.
- [23] 李娟, 李金香, 杨妍妍. 城镇污水处理厂污泥泥质监测及资源化风险评估 [J]. *环境科学*, 2021, 42(4): 1956-1966.
LI J, LI J X, YANG Y Y. Characteristics of sludge and associated risk assessment of urban sewage treatment plants [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(4): 1956-1966.
- [24] 杨早, 李瑜, 王晶晶, 等. 上海农村污水污泥重金属污染水平及营养指标评价 [J]. *中国给水排水*, 2023, 39(21): 86-93.
YANG Z, LI Y, WANG J J, et al. Heavy metal pollution level of rural sewage sludge in Shanghai and its nutrition indicator evaluation [J]. *China Water & Wastewater*, 2023, 39(21): 86-93.
- [25] 殷小伟, 强志民, 贲伟伟, 等. 污水厂不同生物处理工艺对抗生素的去除效果 [J]. *中国给水排水*, 2012, 28(22): 22-26.
YIN X W, QIANG Z M, FEN W W, et al. Removal of antibiotics by different biological processes in municipal sewage treatment plants [J]. *China Water & Wastewater*, 2012, 28(22): 22-26.
- [26] LE-MINH N, KHAN S J, DREWES J E, et al. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes [J]. *Water Research*, 2010, 44(15): 4295-4323.
- [27] 冯乙晴. 深圳市宝安区典型工业区土壤污染特征及健康风险评估 [D]. 广州: 华南农业大学, 2017.
FENG Y Q. Characterization of soil pollution and health risk assessment of typical industrial areas in Bao'an district, Shenzhen, China [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2017.
- [28] 黄容, 杨宗国, 陈正, 等. 深圳市排水管网数字孪生实现关键路径 [J]. *水利信息化*, 2024(3): 23-29.

- HUANG R, YANG Z G, CHEN Z, et al. Key path implementation of digital twin for Shenzhen drainage networks [J]. *Water Resources Informatization*, 2024(3): 23-29.
- [29] 孟国欣, 查同刚, 张晓霞, 等. 北京市污水处理厂污泥重金属污染特征和生态风险评价[J]. *生态环境学报*, 2017, 26(9): 1570-1576.
- MENG G X, ZHA T G, ZHANG X X, et al. Heavy metal pollution characteristics and ecological risk assessment of the sludge from wastewater treatment plants in Beijing [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(9): 1570-1576.
- [30] 林敏, 姚建国, 马贞依, 等. 杭州市政污泥中重金属污染及形态特征 [J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(11): 54-58.
- LIN M, YAO J G, MA Z Y, et al. Pollution and morphological characteristics of heavy metals in municipal sludge from Hangzhou [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(11): 54-58.
- [31] 储杰. 上海市某污水处理厂污泥重金属特性及主成分分析 [J]. *净水技术*, 2021, 40(s1): 179-182.
- CHU J. Heavy metals characterization and principal component analysis of sewage sludge from a municipal wastewater treatment plant in Shanghai [J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(s1): 179-182.
- [32] WANG B, XU Z, DONG B. Occurrence, fate, and ecological risk of antibiotics in wastewater treatment plants in China: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 469(39): 133925. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.133925.
- [33] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 典型抗生素类药物在城市污水处理厂中的含量水平及其行为特征 [J]. *环境科学*, 2007, 28(8): 1779-1783.
- XU W H, ZHANG G, ZOU S C, et al. Occurrence, distribution and fate of antibiotics in sewage treatment plants [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(8): 1779-1783.
- [34] CHANG D, MAO Y, QIU W, et al. The source and distribution of tetracycline antibiotics in China: A review [J]. *Toxics*, 2023, 11(3): 214. DOI: 10.3390/toxics11030214.
- [35] MENG F, SUN S, GENG J, et al. Occurrence, distribution, and risk assessment of quinolone antibiotics in municipal sewage sludges throughout China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 453: 131322. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.131322.
- [36] ZHONG S F, YANG B, LEI H J, et al. Transformation products of tetracyclines in three typical municipal wastewater treatment plants [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 830: 154647. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.154647.
- [37] WANG X, LI C, LI Z, et al. Effect of pyrolysis temperature on characteristics, chemical speciation and risk evaluation of heavy metals in biochar derived from textile dyeing sludge [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 168: 45-52. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.10.022.
- [38] LIANG X, NING X A, CHEN G X, et al. Concentrations and speciation of heavy metals in sludge from nine textile dyeing plants [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 98: 128-134. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2013.09.012.
- [39] 李元瀚, 孙长顺, 王丽香, 等. 西安市生活污水厂污泥中重金属特性及再利用风险评价 [J]. *四川环境*, 2022, 41(1): 235-239.
- LI Y H, SUN C S, WANG L X, et al. Characteristics and reuse risk assessment of heavy metals in sludge of Xi'an sewage treatment plant [J]. *Sichuan Environment*, 2022, 41(1): 235-239.
- [40] ZHAO F, YANG L, CHEN L, et al. Co-contamination of antibiotics and metals in peri-urban agricultural soils and source identification [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(34): 34063-34075.
- [41] 董蓉, 王亚, 周永章. 城市化对地下水重金属/类金属的影响—以深圳市福田区为例 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2019, 38(5): 945-952.
- DONG R, WANG Y, ZHOU Y Z. Impacts of urbanization on heavy metal/metalloid concentrations in groundwater—A case study in Futian District, Shenzhen City [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2019, 38(5): 945-952.
- [42] 卢瑛, 甘海华, 张波, 等. 深圳市城市绿地土壤中重金属的含量及化学形态分布 [J]. *环境化学*, 2009, 28(2): 284-288.
- LU Y, GAN H H, ZHANG B, et al. Concentration and chemical fractionation of heavy metals in soils of urban green space in Shenzhen City [J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(2): 284-288.
- [43] 李其林, 王显军. 汽车尾气对土壤和蔬菜中铅含量的影响 [J]. *生态环境*, 2004, 13(1): 17-18.
- LI Q L, WANG X J. Influence of vehicle exhaust on the contents of Pb in soil and vegetables [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2004, 13(1): 17-18.
- [44] 相华, 邢学睿, 窦舒畅, 等. 济南岩溶水系统典型抗生素特征及风险评价 [J/OL]. *环境污染与防治*, 2024: 1-22. (2024-08-02) [2024-09-30]. <https://doi.org/10.15985/j.cnki.1001-3865.202309110>.
- XIANG H, XING X R, DOU S C, et al. Characteristics of typical antibiotics in the Jinan karst water system and risk assessment [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2024: 1-22. (2024-08-02) [2024-09-30]. <https://doi.org/10.15985/j.cnki.1001-3865.202309110>.