

褚赞, 翁焕新, 章金骏, 等. 2009 污泥干化过程中苯系物 (BTEX) 的释放及其致癌风险评价 [J]. 环境科学学报, 29(4): 777– 785
Chu Y, Weng H X, Zhang J J *et al*. 2009 BTEX release and its carcinogenic risk assessment during sewage sludge dewatering [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(4): 777– 785

污泥干化过程中苯系物 (BTEX) 的释放及其致癌风险评价

褚赞¹, 翁焕新^{1*}, 章金骏¹, 裘望²

1 浙江大学环境与生物地球化学研究所, 杭州 310027
2 余杭环境保护局, 杭州 310000

收稿日期: 2008-06-30 修回日期: 2008-10-17 录用日期: 2009-02-13

摘要: 在模拟污泥干化的条件下, 研究了 4 种类型污水污泥苯系物 (BTEX) 的释放特征及其影响因素. 结果表明, 在 50~ 300℃ 的干化温度范围内, 4 种污泥的 BTEX 释放总量在 4.20~ 161.90 μg m⁻³ 之间; 在温度高于 150℃ 之后, 各类污泥中的 BTEX 释放大幅增加; 而低于 150℃ 的情况下, 污泥中 BTEX 的释放量仅占总 BTEX 释放量的 5.09%. 不同温度下污泥的 BTEX 释放量与其在污泥中的含量之间存在显著的线性关系. 不同类型的污泥其所释放的 BTEX 组分之间具有较大的差别. 污泥中 BTEX 的含量决定其所释放的数量, 而其释放强度则取决于干化温度. 对污泥释放 BTEX 进行健康风险评价表明, 各类污泥在 150~ 300℃ 下所释放的苯对暴露人员存在一定的致癌风险, 其中女性相对于男性致癌风险更高. 控制污泥干化温度可以最大限度地减少 BTEX 释放, 进而降低致癌风险.

关键词: 苯系物 (苯、甲苯、乙苯、二甲苯); 污水污泥; 干化; 致癌风险评价

文章编号: 0253-2468 (2009) 04-777-09 中图分类号: X 703 文献标识码: A

BTEX release and its carcinogenic risk assessment during sewage sludge dewatering

CHU Yun¹, WENG Huanxin^{1*}, ZHANG Jinjun¹, QIU Wang²

1 Institution of Environment and Biogeochemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027
2 Environmental Protection Agency of Yuhang, Hangzhou 310000

Received 30 June 2008 received in revised form 17 October 2008 accepted 13 February 2009

Abstract Volatile organic compounds such as BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes), emitted during industrial processing pose a potential inhalation health risk. We characterized the BTEX release from four types of sewage sludge under simulated dewatering conditions. Our results show that the total release of BTEX from four types of sewage sludge ranges from 4.20 μg m⁻³ to 161.90 μg m⁻³ at a temperature between 50℃ and 300℃. The BTEX emission rate increases significantly when the drying temperature reaches 150℃. Below 150℃, the BTEX release accounts for only 5.09% of the total amount. We observed a significant linear relationship between the BTEX release and its content in sewage sludge at a certain temperature. The BTEX composition varies in different types of sewage sludge. The amount of BTEX released is determined by its content in the sewage sludge, whereas the rate of release is correlated with the temperature. Exposure to volatile BTEX released during sewage sludge dewatering process at temperatures above 150℃ poses significant carcinogenic risk, particularly for female operators. Therefore, a strict control of temperature during sewage sludge dewatering is essential to reduce BTEX release and simultaneously minimize its potential health risk.

Keywords BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes); sewage sludge; dewatering; carcinogenic risk assessment

1 引言 (Introduction)

苯、甲苯、乙苯、二甲苯 (BTEX) 是污水处理过程中释放的一类重要污染物, 其中苯具有强致癌性 (International Agency for Research on Cancer, 1999), 对人类健康危害很大. 污水处理厂的污染气

基金项目: 浙江省重大科技攻关项目 (No. 2005C13005); 浙江省重点科技计划项目 (No. 2005C23051)
Supported by the Major Science & Technology Research Project of Zhejiang Province (No. 2005C13005) and the Key Science & Technology Program of Zhejiang Province (No. 2005C23051)
作者简介: 褚赞 (1983—), 女, 博士研究生; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: gswenghx@zju.edu.cn
Biography: CHU Yun (1983—), female, Ph.D. candidate * Corresponding author E-mail: gswenghx@zju.edu.cn
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

体问题已引起人们越来越多的关注. Frechen(1988) 曾对德国 100座污水处理厂的污染气体源进行了调查(Frechen 1988 王灿等, 2005), 发现污水处理厂的污泥处理过程比污水处理过程释放的臭气气味值高出许多. 在污泥处理过程中, 污泥浓缩和污泥脱水时释放的污染气体量最高(Frechen 2004; Islam *et al.*, 1998 Gostelbw *et al.*, 2001). 污水处理厂污泥经过机械脱水后, 含水率一般在 80% 左右, 由于这类污泥体积大, 并富集了大量的有毒有害物质, 因此, 必须经过无害化, 减量化和资源化处理, 才能最终消除污泥对环境的二次污染. 要使污泥得到彻底处理, 污泥的干化是关键的一步, 而污泥干化过程是产生 BTEX 最为明显的阶段, 长期以来, 国内外对污泥中有机污染物的浓度水平和控制措施等方面进行了研究(Perez *et al.*, 2001a 2001b; South 1996 Hulsall *et al.*, 1993), 但主要针对的是采用生物滤池、生物反应器、堆肥等方法去除 BTEX(Abumaizar *et al.*, 1998 Arvin *et al.*, 2005; Cunningham *et al.*, 2001; Alenazadeh *et al.*, 2001; Gusmão *et al.*, 2007; Mehrdad *et al.*, 2008 Mater *et al.*, 2006; Hernandez *et al.*, 2006), 以及在污泥硝化反应中的动力学和代谢研究等(Zepeda *et al.*,

2006). 目前, 有关污泥干化过程中 BTEX 的释放特征尚未见有报道. 本研究选取 4种类型的污水处理厂污泥, 在模拟污泥干化的条件下, 较为系统地研究污泥在干化时 BTEX 的释放特征及其影响因素, 并对 BTEX 释放进行健康风险评价, 旨在为有效地控制污泥干化过程中 BTEX 的释放提供科学理论依据.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 实验材料

用于本研究的 7个污泥样品包括印染污泥、皮革污泥、造纸污泥和市政污泥, 它们分别来自 7个不同城市的污水处理厂. 污泥样品的含水率、pH、密度和有机质含量等理化参数见表 1. 从表 1中可知, 污泥中有机质含量较高, 平均含量为 37. 95%, 在被测的污泥中造纸污泥的有机质含量最高, 达 49. 71%, 皮革污泥的有机质含量最低, 为 28. 86%. 污泥的平均含水率在 80% 左右; 污泥 pH 的平均值接近于 7, 其中市政污泥一般为中偏酸性, 印染、皮革和造纸污泥呈中偏碱性; 污泥的密度在 0. 88~ 1. 06g·cm⁻³ 之间波动, 平均密度为 0. 95g·cm⁻³.

表 1 污泥的一些理化参数
Table 1 Physicochemical properties of sludge

样品号	污泥类型	有机质含量	含水率	pH	密度/(g·cm ⁻³)	采样地点
1	印染污泥	31. 90%	85. 16%	8. 48	0. 92	江阴
2	皮革污泥	28. 86%	77. 30%	7. 64	1. 00	海宁
3	造纸污泥	49. 71%	75. 02%	7. 31	0. 91	富阳
4	市政污泥	33. 54%	77. 74%	7. 30	0. 90	郑州
5	市政污泥	39. 53%	84. 89%	6. 50	1. 01	杭州
6	市政污泥	49. 60%	86. 71%	6. 59	0. 88	合肥
7	市政污泥	32. 50%	74. 24%	6. 89	1. 06	上海

2.2 实验方法

取湿污泥 50g于三角烧瓶中, 用数显加热套分别在 50℃、100℃、150℃、200℃、250℃、300℃下进行分段加热, 产生的气体通入冷凝装置. 取硬质玻璃管, 洗净烘干, 装入 20~ 40目粒状椰子壳活性炭 0. 1g 两端用玻璃棉固定. 一端与冷凝装置相接, 另一端用真空泵抽气. 抽气 40min后, 取出活性炭, 移入 5mL容量瓶中, 加 1. 0mL经纯化的二硫化碳, 密封后超声萃取 2min 静置 30min 取 2. 0μL进行气相色谱分析.

0. 32mm_x 载气(N₂) 50mL·min⁻¹; 空气 300 mL·min⁻¹; H₂ 20mL·min⁻¹, 柱温 90℃; 进样口温度 150℃; 检测器温度 150℃.

污泥中 BTEX 含量的测定采用顶空气相色谱法(吴宇锋等, 2001). 污泥样品在顶空进样瓶中用水浸泡, 密封. 加温使 BTEX从污泥中溢出, 进入水中, 再挥发到气相中. 达到气液平衡后, 进行气相色谱测定. 顶空条件为: 炉温 85℃, 平衡 30min.

BTEX 的加标回收率为 90. 88% ~ 95. 48%. 苯系物的相对标准偏差为 1. 31% ~ 2. 33%, 各物质标准曲线的 R²均在 0. 99以上(表 2).

表 2 方法的分析特征参数			
Table 2 Analytical characteristics of the method			
污染物名称	加标回收率	相对标准偏差	R^2
苯	92.36%	2.01%	0.9961
甲苯	91.62%	2.23%	0.9940
乙苯	95.48%	2.33%	0.9996
对二甲苯	93.79%	1.49%	0.9990
间二甲苯	91.99%	1.58%	0.9991
邻二甲苯	90.88%	1.31%	0.9985

2.3 健康风险评价方法

BTEX均为无色芳香性液体,相对密度 0.86~0.90,沸点 80~144℃,易燃,爆炸极限 0.9%~8.0%,可与空气形成爆炸性混合物.从 BTEX 的理化特性可知(国际化学品安全规划署,2007),它可以通过呼吸和皮肤接触进入人体,最终影响人体健康,特别是苯易挥发,具有强致癌性,其蒸气吸入或经皮肤吸收都可引起中毒,长期接触存在致癌风险.呼吸作用是苯进入人体的有效途径,假定吸入人体内的苯 90%被吸收,则其致癌风险值(R)可用公式(1)计算(US EPA, 1998a, 1998b; Lee *et al.*, 2006; Guo *et al.*, 2004):

$$R = I \times PF \tag{1}$$

式中, PF 为斜率因子($\text{kg} \cdot \text{d} \cdot \text{mg}^{-1}$),对于苯,其值为 0.0273(US EPA, 1998a, 1998b); I 为苯的人体吸入量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$),可用公式(2)计算:

$$I = (C \times V \times D \times F \times L) \times 0.9 / (W \times Y \times 365) \tag{2}$$

式中, C 为污染物浓度($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$); V 为吸入空气量($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$),人体每分钟吸入的空气量约为 4.5L; D 为暴露时间($\text{h} \cdot \text{d}^{-1}$),污泥干化车间工作人员每天工作时间一般为 8h; F 为暴露频率($\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$),每年工作日约 250d(除去休息日,元旦、春节、国庆等节假日); L 为暴露期(a),男性的工作年限约为 40a,女性为 35a; W 为暴露者体重(kg),男性取 65kg,女性取 55kg; Y 为平均暴露年限(a),对于致癌物质,为人群平均寿命,取 70a.

3 结果 (Results)

图 1显示了各污泥样品中 BTEX 的含量分布. 印染污泥中甲苯和间二甲苯分别达到 33.98 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 54.96 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 在所有的 BTEX 中,造纸污泥的间二甲苯含量最高,达到了 56.54 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 皮革污泥中 BTEX 的含量和 4个市政污泥中 BTEX 的平均含量相对较低,从左上角的小图中可以看到,在 4个市政

污泥中来自合肥的市政污泥中 BTEX 的含量最高.

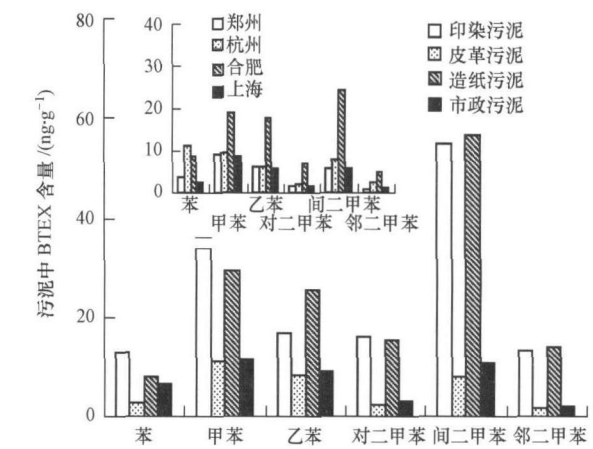


图 1 污泥中 BTEX 的含量
Fig 1 The concentration of BTEX in sludge

图 2显示了不同污泥中 BTEX 的释放量随污泥干化温度的变化. 从图中可以看到,污泥中 6种 BTEX 的释放量一般随干化温度的升高而增加;然而,不同类型和来自不同地区的污泥在不同的温度下,各种 BTEX 的释放量存在明显差异. 印染污泥和合肥市政污泥的苯释放量在 250℃时达到最大;印染污泥在 200℃时甲苯的释放量达到最大,而郑州市政污泥和造纸污泥的甲苯释放量在 250℃达到最大;造纸污泥在 250℃时,乙苯释放量达到最大,而印染污泥在 200℃时乙苯的释放量反而比高温时释放大. 印染和造纸污泥的对二甲苯和间二甲苯当干化温度大于 100℃时,便开始大量释放,在 250℃时释放量达到最大. 对于邻二甲苯,印染污泥在 250℃时就已达到了较大释放量,之后释放量缓慢增长. 从图 2中可以发现,在温度小于 200℃时,污泥中 BTEX 的释放量一般较小;当温度在 200~250℃时,污泥中 BTEX 的释放量达到最大,当温度到达 300℃时, BTEX 的释放量有下降的趋势;以印染和造纸污泥中对二甲苯和间二甲苯的释放量表现最为明显. 这说明,当污泥干化温度小于 200℃时,只有小部分的 BTEX 释放,而污泥中 BTEX 大量释放的温度在 200~250℃之间,大于 250℃后,释放的只是污泥中残余的 BTEX.

为了深入了解污泥干化过程中 BTEX 释放对暴露人员身体健康可能存在的影 响,为有效地控制干化过程中 BTEX 的释放提供科学依据,现以致癌风险最大的苯为例进行健康风险评价. 根据公式(1)、(2)计算得到污泥干化车间苯对不同性别人群的致癌风险值(表 3).

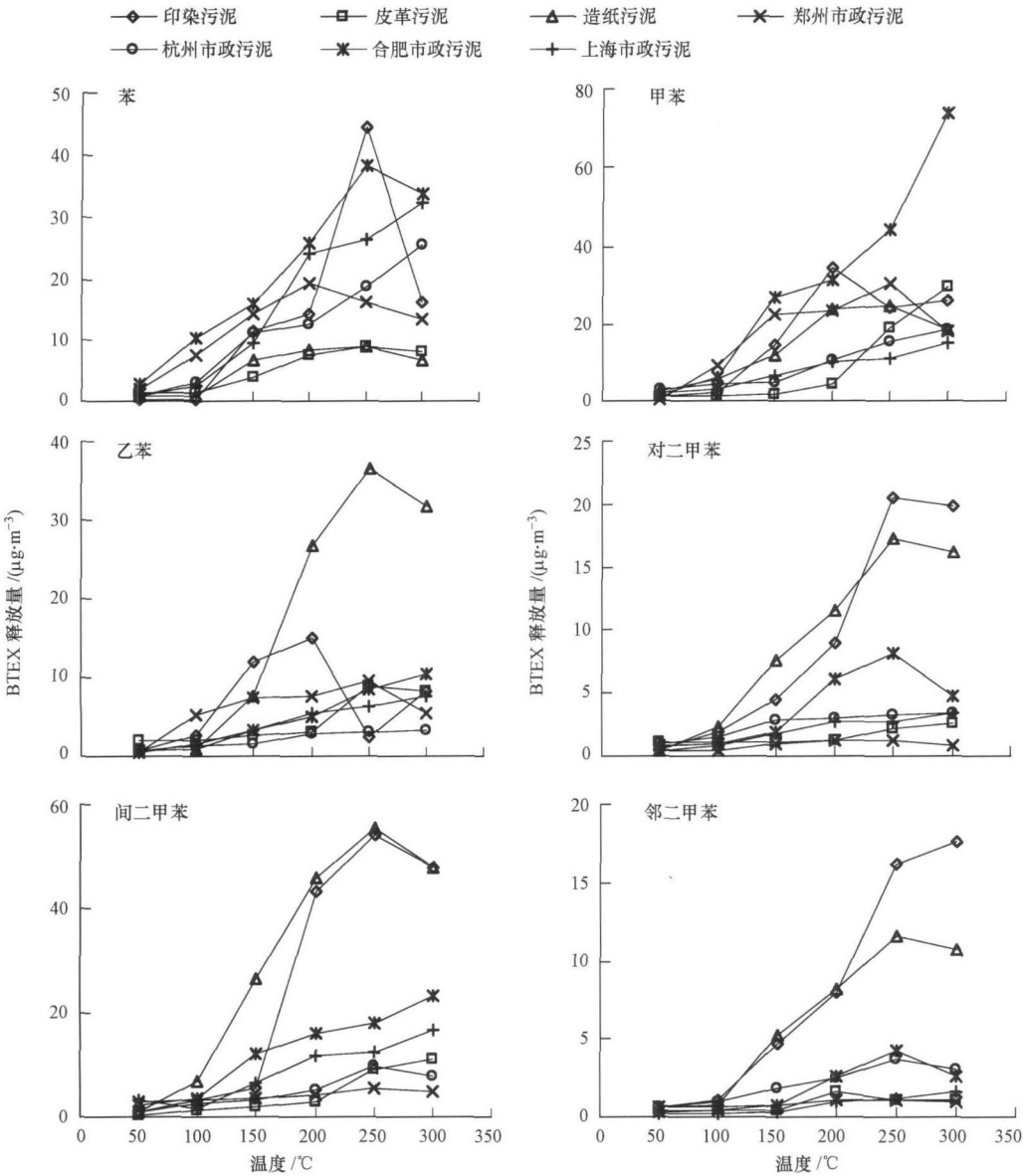


图 2 污泥中 BTEX 的释放随温度的变化

Fig 2 The release of BTEX from sludge at different temperatures

表 3 苯致癌风险评价

Table 3 Cancer risk of benzene

污泥类型	干化温度 /℃	男性工作人员		女性工作人员	
		$I/(mg\ kg^{-1}\ d^{-1})$	R	$I/(mg\ kg^{-1}\ d^{-1})$	R
印染污泥	50	0.03×10^{-4}	0.08×10^{-6}	0.03×10^{-4}	0.08×10^{-6}
	100	0.04×10^{-4}	0.11×10^{-6}	0.04×10^{-4}	0.12×10^{-6}
	150	1.36×10^{-4}	3.70×10^{-6}	1.40×10^{-4}	3.83×10^{-6}
	200	1.67×10^{-4}	4.56×10^{-6}	1.73×10^{-4}	4.72×10^{-6}
	250	5.20×10^{-4}	14.19×10^{-6}	5.37×10^{-4}	14.67×10^{-6}
	300	1.89×10^{-4}	5.17×10^{-6}	1.96×10^{-4}	5.35×10^{-6}
皮革污泥	50	0.16×10^{-4}	0.43×10^{-6}	0.16×10^{-4}	0.44×10^{-6}
	100	0.18×10^{-4}	0.48×10^{-6}	0.18×10^{-4}	0.50×10^{-6}
	150	0.46×10^{-4}	1.26×10^{-6}	0.48×10^{-4}	1.30×10^{-6}
	200	0.89×10^{-4}	2.44×10^{-6}	0.92×10^{-4}	2.52×10^{-6}
	250	1.06×10^{-4}	2.90×10^{-6}	1.10×10^{-4}	3.00×10^{-6}
	300	0.95×10^{-4}	2.59×10^{-6}	0.98×10^{-4}	2.68×10^{-6}

续表

污泥类型	干化温度 /℃	男性工作人员		女性工作人员	
		$I/(mg\ kg^{-1}\ d^{-1})$	R	$I/(mg\ kg^{-1}\ d^{-1})$	R
造纸污泥	50	0.09×10^{-4}	0.26×10^{-6}	0.10×10^{-4}	0.27×10^{-6}
	100	0.11×10^{-4}	0.29×10^{-6}	0.11×10^{-4}	0.30×10^{-6}
	150	0.80×10^{-4}	2.17×10^{-6}	0.82×10^{-4}	2.25×10^{-6}
	200	0.98×10^{-4}	2.68×10^{-6}	1.01×10^{-4}	2.77×10^{-6}
	250	1.04×10^{-4}	2.83×10^{-6}	1.07×10^{-4}	2.93×10^{-6}
	300	0.80×10^{-4}	2.19×10^{-6}	0.83×10^{-4}	2.27×10^{-6}
郑州市政污泥	50	0.22×10^{-4}	0.60×10^{-6}	0.23×10^{-4}	0.62×10^{-6}
	100	0.90×10^{-4}	2.47×10^{-6}	0.93×10^{-4}	2.55×10^{-6}
	150	1.69×10^{-4}	4.61×10^{-6}	1.74×10^{-4}	4.76×10^{-6}
	200	2.26×10^{-4}	6.18×10^{-6}	2.34×10^{-4}	6.39×10^{-6}
	250	1.90×10^{-4}	5.18×10^{-6}	1.96×10^{-4}	5.36×10^{-6}
	300	1.57×10^{-4}	4.27×10^{-6}	1.62×10^{-4}	4.42×10^{-6}
杭州市政污泥	50	0.09×10^{-4}	0.25×10^{-6}	0.09×10^{-4}	0.25×10^{-6}
	100	0.35×10^{-4}	0.97×10^{-6}	0.37×10^{-4}	1.00×10^{-6}
	150	1.30×10^{-4}	3.55×10^{-6}	1.35×10^{-4}	3.67×10^{-6}
	200	1.49×10^{-4}	4.07×10^{-6}	1.54×10^{-4}	4.21×10^{-6}
	250	2.19×10^{-4}	5.98×10^{-6}	2.27×10^{-4}	6.18×10^{-6}
	300	2.98×10^{-4}	8.14×10^{-6}	3.08×10^{-4}	8.41×10^{-6}
合肥市政污泥	50	0.32×10^{-4}	0.88×10^{-6}	0.33×10^{-4}	0.90×10^{-6}
	100	1.21×10^{-4}	3.31×10^{-6}	1.25×10^{-4}	3.43×10^{-6}
	150	1.86×10^{-4}	5.08×10^{-6}	1.92×10^{-4}	5.25×10^{-6}
	200	3.03×10^{-4}	8.28×10^{-6}	3.14×10^{-4}	8.56×10^{-6}
	250	4.47×10^{-4}	12.21×10^{-6}	4.63×10^{-4}	12.63×10^{-6}
	300	3.94×10^{-4}	10.76×10^{-6}	4.07×10^{-4}	11.12×10^{-6}
上海市政污泥	50	0.11×10^{-4}	0.31×10^{-6}	0.12×10^{-4}	0.32×10^{-6}
	100	0.28×10^{-4}	0.78×10^{-6}	0.29×10^{-4}	0.80×10^{-6}
	150	1.10×10^{-4}	3.01×10^{-6}	1.14×10^{-4}	3.11×10^{-6}
	200	2.82×10^{-4}	7.69×10^{-6}	2.91×10^{-4}	7.95×10^{-6}
	250	3.10×10^{-4}	8.46×10^{-6}	3.21×10^{-4}	8.75×10^{-6}
	300	3.80×10^{-4}	10.36×10^{-6}	3.92×10^{-4}	10.71×10^{-6}

如图 3所示, 在 50~ 300℃的污泥干化温度区间内, 4 种类型污泥的总 BTEX 释放量在 4.20~ 161.90 $\mu g\ m^{-3}$ 之间. 从整体上看, BTEX 随着污泥干

4 讨论 (Discussion)

4.1 污泥释放 BTEX 的影响因素

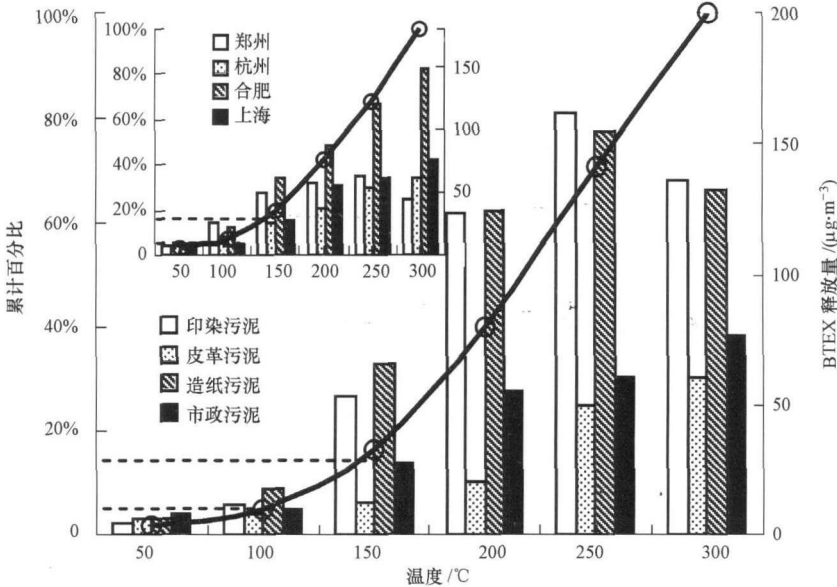


图 3 污泥总 BTEX 释放量随温度的变化

Fig. 3 The total BTEX released from sludge at different temperatures

化温度升高而释放量增加的趋势非常明显, 印染污泥和造纸污泥在 250℃时, 总的 BTEX 释放量达到了最大. 在市政污泥中, 除郑州市政污泥在 300℃时 BTEX 释放量有所下降外, 其它市政污泥都随温度升高而释放量增加, 这表明了干化温度对污泥中 BTEX 的释放产生明显的影响. 从图 3 中的累积百分数可以看到, 在 100℃以下时, 4 种类型污泥释放的 BTEX 总量只占了在 50~ 300℃温度下 BTEX 总释放量的 5.09%, 进一步观察 4 种市政污泥, 在相同条件下释放的 BTEX 总量也只占了在 50~ 300℃温度下 BTEX 总释放量的 7.34%; 在 150℃时, 4 种类型污泥释放的 BTEX 总量占了 BTEX 总释放量的 16.58%, 4 种市政污泥在相同条件下释放的 BTEX 总量占了 BTEX 总释放量的 19.08%, 大部分的 BTEX 都在干化温度高于 150℃后才开始大量释放. 这个研究结果一方面揭示了污泥中的 BTEX 在低温下释放较少, 另一方面也指示了污泥干化时尽可能控制在低温下进行, 这样能够最大限度地减少 BTEX 的释放.

下, 各 BTEX 组分相对百分含量的变化. 从图 4 中可以看到, 印染污泥在 50℃的低温下以释放甲苯和乙苯为主, 随着干化温度的升高, 苯的释放量逐渐增加, 在高温下, 以释放苯和甲苯为主; 皮革污泥在低温下, 以释放苯和乙苯为多, 温度越高, 甲苯的释放量越多; 造纸污泥在低温下, 以释放甲苯为主, 随着干化温度的升高, 乙苯的释放量增加, 在高温下, 变为以释放乙苯为主. 在市政污泥中, 郑州市政污泥和合肥市政污泥在低温时以苯释放为主转变为在高温时以释放苯和甲苯为主; 杭州市政污泥和上海市政污泥在低温下, 均以释放甲苯为主, 随着温度的升高, 苯逐渐大量释放. 另外, 皮革污泥在低温下以释放对二甲苯为主, 随着温度的升高, 间二甲苯的释放量逐渐增大, 在高温下以释放间二甲苯为主, 除印染污泥和杭州市政污泥二甲苯的含量较为平均外, 其它市政污泥都以间二甲苯释放量最大. 以上结果表明, 干化温度不仅直接影响污泥 BTEX 的释放量, 而且对不同类型污泥释放不同的 BTEX 组分产生明显影响.

图 4 显示了 4 种类型的污泥在不同干化温度

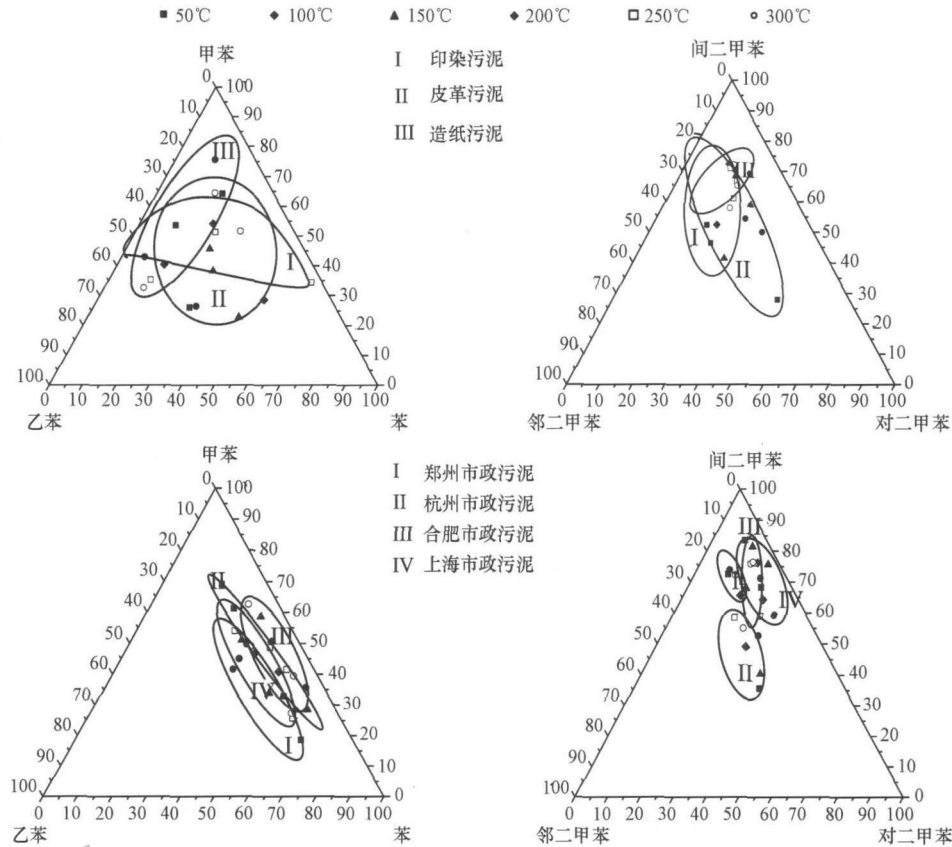


图 4 不同温度下污泥释放 BTEX 的三组分图

Fig 4 Triangular diagram of BTEX in sludge at different temperatures

从图 1中可以看到, 在印染污泥和造纸污泥中, BTEX 的含量明显高于其它类型的污泥, 这与印染和造纸工艺及其污水的性质有关. 在印染工艺中需要施用大量染料, 而甲苯和间二甲苯是生产染料的化工原料, 印染污水中残留的染料通过净化过程, 最终进入污泥中. 在造纸工艺中, 由于间二甲苯是纸张的涂料和浸渍料, 用于合成纤维素, 还被作为合成造纸染色用的有机染料 (Euisoon *et al.*, 2008), 因此, 造纸污泥中除了有机质含量最高外 (表 1), 间二甲苯的含量在所有被测污泥中最高, 高于其它 BTEX 的 1.92~ 7.16 倍. 皮革污泥中的甲苯、苯、乙苯主要来源于皮革鞣制及修整, 在 PU 合成革的生产过程中, 甲苯作为可挥发性有机溶剂而被大量使用. 在市政污泥中的 BTEX, 来自人们日常生活中清洁剂、胶粘剂等用品中所含的苯和甲苯, 它们随城市生活污水进入市政污水管道, 最终在污泥中富集. 此外, 烟草燃烧的烟雾也是苯和甲苯的重要来源, 这些污染气体经大气沉降 (干沉降

和湿沉降) 后也排入污水管道, 最终进入城市污水处理系统, 结果导致市政污泥中的苯、甲苯含量偏高. 除合肥市政污泥外, 来自不同城市的市政污泥中 BTEX 的含量差异不大, 合肥市政污泥中甲苯、乙苯和间二甲苯较高, 与污泥中有机质的含量高达 49.60% 直接有关 (表 1). 据调查, 合肥城市污水处理采用氧化沟活性污泥法, 在污水处理系统中未设污泥消化池, 从而使污泥中的有机质含量偏高, 导致污泥中 BTEX 的含量也相应增高. 其它城市污水处理均采用了改进型的活性污泥法, 能更有效地去除难降解有机污染物 (Zitmer *et al.*, 1993), 并对污泥进行了厌氧或好氧消化处理, 从而使污泥中 BTEX 的含量随污泥中有机质含量的减少而有所降低. 上述结果表明, 不同的污水处理工艺决定了污泥中有机质的含量, 进而影响污泥中 BTEX 的含量.

图 5显示了不同温度下污泥的 BTEX 释放量与污泥中 BTEX 含量之间的关系.

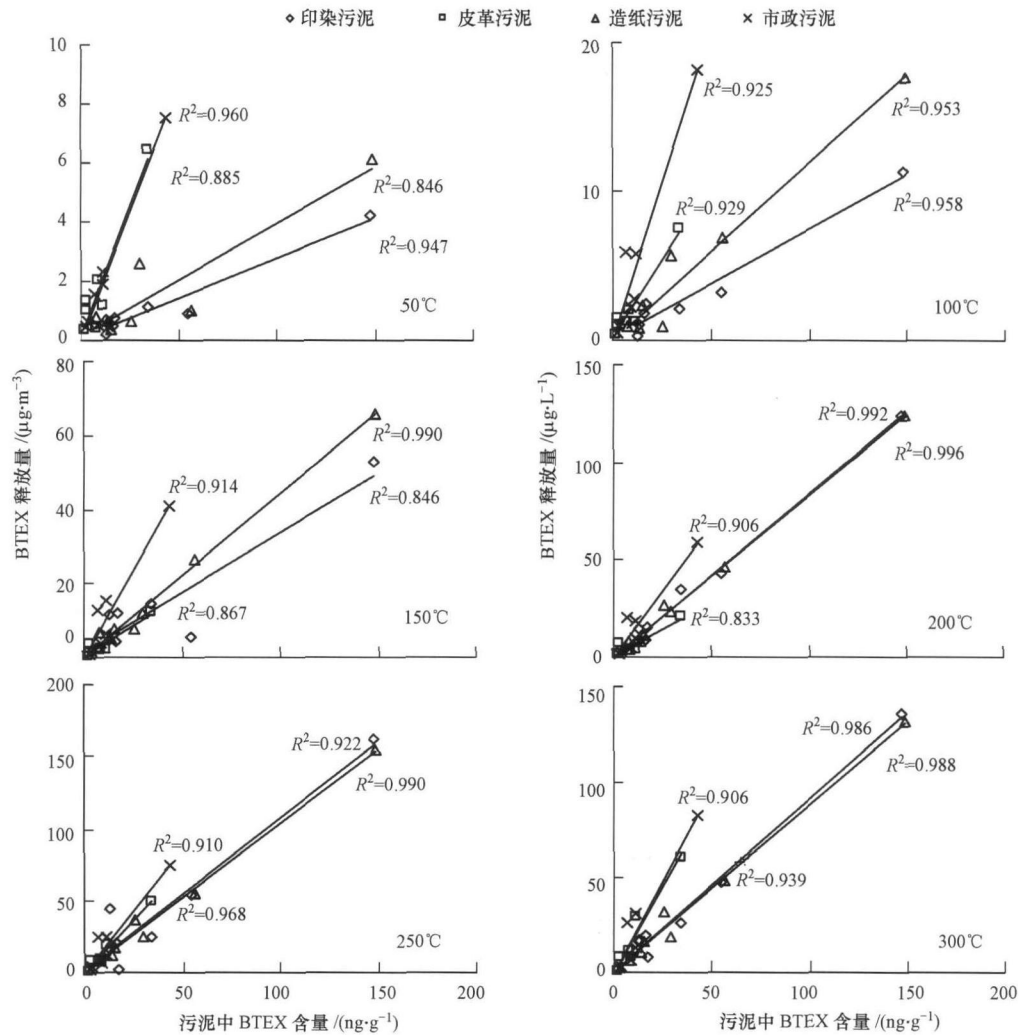


图 5 污泥中 BTEX 含量与 BTEX 释放量之间的线性关系

从图 5 中的拟合分析可以看到, 两者之间存在线性关系, 绝大部分 R^2 在 0.83~0.99 之间 ($p < 0.01$); 这表明, 污泥中 BTEX 的含量越高, 在不同干化温度下污泥的 BTEX 释放量就越大。图 3 显示的污泥 BTEX 释放量呈现出造纸污泥 > 印染污泥 > 市政污泥 > 皮革污泥的特征, 这与污泥中 BTEX 的含量大小顺序相一致, 进一步说明了污泥的 BTEX 释放量除了受干化温度的影响外, 还与污泥中 BTEX 的含量有关。

一般而言, 以生活污水为主而产生的市政污泥 BTEX 的释放量较低, 而工业废水产生的各种污泥 BTEX 的释放量较高, 然而图 3 却显示皮革污泥 BTEX 的释放量小于市政污泥, 这与皮革污泥中 BTEX 的含量小于市政污泥有关。导致皮革污泥中 BTEX 含量相对较低的原因主要是, 在制革过程中的浸酸消解工艺已去除了一部分有机物质, 从而使皮革污泥中的有机物含量偏低。

上述研究表明, 污泥干化温度决定了污泥释放 BTEX 的强度, 而污泥本身的 BTEX 含量决定污泥释放 BTEX 的量。

4.2 健康风险评价

从表 3 的结果中可以看到, 各类污泥在 150~300℃ 高温下释放的苯对暴露人员的致癌风险较高, 男性和女性的最高致癌风险值均超过了美国 EPA 制定的人体致癌风险值 1×10^{-6} (US EPA, 1998a, 1998b), 女性相对于男性致癌风险更高。本研究结果表明, 印染、皮革、造纸和市政 4 种类型的污泥在 100℃ 时释放的 BTEX 累计平均量占实验温度下释放的 BTEX 总量的 5.09% (图 3); 致癌风险值也显示, 除郑州和合肥的市政污泥外, 当污泥干化温度在 100℃ 以下时, 苯的致癌风险值均在安全限 1×10^{-6} 以下, 而污泥干化温度在 150℃ 和大于这个温度时, 苯的致癌风险值均在安全限 1×10^{-6} 以上。

健康风险评价结果的启示是, 污泥干化应在尽可能低的温度下进行, 这样既可以大大减少 BTEX 释放量, 又可以降低健康风险。同时在污泥干化过程中必须严格控制释放 BTEX 的扩散, 采用释放气体的收集系统, 通过集中去除措施, 彻底消除 BTEX 污染对人体健康造成的威胁。清除污泥干化时释放的 BTEX 的具体方法, 可以将收集的 BTEX 送入提供污泥干化的供热炉, 高温去除, 也可以送入生物土壤滤床, 通过生物转化消除。利用高能离子净化系统清除有机挥发性气体分子也是一种较为理想

的方法, 其工作原理是采用离子发生装置发射出高能正、负离子, 与污泥干化车间空气中的 BTEX 接触, 通过打开化学键, 将其分解成 CO_2 和 H_2O , 与此同时能够有效地降低室内细菌浓度和消除其它释放的有机挥发性气体。

5 结论 (Conclusions)

1) 在 50~300℃ 的干化温度区间内, 印染、皮革、造纸和市政 4 种污泥的总 BTEX 释放量在 $4.20 \sim 161.90 \mu\text{g m}^{-3}$ 之间。在 150℃ 和小于 150℃ 的干化温度下, 污泥中 BTEX 的释放量较少, 分别约占总 BTEX 释放量的 16.58% 和 5.09%; 各类污泥中的 BTEX 都在干化温度高于 150℃ 后才开始大量释放。干化温度直接决定污泥释放 BTEX 的强度。

2) 不同温度下污泥的 BTEX 释放量与污泥中 BTEX 的含量之间存在线性关系, 不同类型的污泥对释放不同的 BTEX 组分产生重要影响。污泥本身的 BTEX 含量决定污泥释放 BTEX 的数量。

3) 各类污泥在 150~300℃ 高温下释放的苯对暴露人员存在一定的致癌风险, 男性和女性的最高致癌风险值均超过了美国 EPA 制定的人体致癌风险值, 其中女性相对于男性致癌风险更高。污泥干化时应尽可能控制在低温下进行, 这样不但能够最大限度地减少 BTEX 的释放, 而且降低健康风险。

责任作者简介: 翁焕新 (1951—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事环境与生物地球化学、水资源控制技术研究。

参考文献 (References):

- Alhamaizar R, J. Kocher W, Smith E H, *et al*. 1998. Biofiltration of BTEX contaminated air streams using compost-activated carbon filter media [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 60: 111—126
- Almzadeh I, Vossoughi M. 2001. Biodegradation of toluene by an attached biofilm in a rotating biological contactor [J]. *Process Biochemistry*, 36(8-9): 707—711
- Arvin E, Engelsens P, Sebbier U. 2005. Biodegradation of gasoline compounds (BTEX) in a water works sand filter [J]. *Water Supply*, 4(5-6): 29—33
- Cunningham JA, Rahme H, Hopkins G D, *et al*. 2001. Enhanced in situ bioremediation of BTEX-contaminated groundwater by combined injection of nitrate and sulphate [J]. *Environmental Science & Technology*, 35(8): 1663—1670
- Euisoon J, Mitsuyo H, Makoto S, *et al*. 2008. Removal of o-xylene using biofilter inoculated with *Rhodococcus* sp. BTO62 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 152: 140—147
- Farhadian M, Duchez D, Vachelard C, *et al*. 2008. Monoaromatics

- removal from polluted water through bioreactors-A review [J]. *Water Research*, 42: 1325—1341
- Frechen F B. 1988 Odour emissions and odour control at wastewater treatment plants in West Germany [J]. *Water Science & Technology*, 20: 261—266
- Frechen F B. 2004 Odor emission inventory of German wastewater treatment plants-odour flow rates and odour emission capacity [J]. *Water Science & Technology*, 50: 139—146
- Gostelow P, Parsons S A, Stuetz R M. 2001. Odour measurements for sewage treatment works [J]. *Water Research*, 35: 579—597
- Guo H, Lee S C, Chan L Y, *et al*. 2004. Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments [J]. *Environmental Research*, 94: 57—66
- Gusn o V R, Chinalia F A, Sakamoto I K, *et al*. 2007. Performance of a reactor containing denitrifying immobilized biomass in removing ethanol and aromatic hydrocarbons(BTEX) in a short operating period [J]. *Journal of Hazardous Materials*, B139: 301—309
- Hernandez T, Masciandaro G, Moreno J I *et al*. 2006. Changes in organic matter composition during composting of two digested sewage sludges [J]. *Waste Management*, 26: 1370—1376
- Hulsall C, Burnett V, Davis B *et al*. 1993. PCBs and PAHs in U. K. urban air [J]. *Chemosphere*, 26: 2185—2197
- International Agency for Research on Cancer. 1999. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to man [M]. Geneva: WHO
- 联合国国际化学品安全规划署 (IPCS), 欧洲联盟委员会 (EU). 2007. 国际化学品安全卡数据库系统 [CD]. 北京: 北京化工研究院环境保护所 (2007)
- IPCS, EU. 2007. International chemical safety cards (ICSCs) and data system [CD]. Beijing: Beijing Research Institute of Chemical Industry (2007) (in Chinese)
- Islam A K M N, Hanaki K, Matsuo T. 1998. Fate of dissolved odorous compounds in sewage treatment plants [J]. *Water Science & Technology*, 38: 337—344
- 荆治严, 韩庆莉, 杨杰, 等. 1993. GB/T14677-93 空气质量 甲苯、二甲苯、苯乙烯的测定-气相色谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社
- Jing Z Y, Han Q L, Yang J *et al*. 1993. GB/T14677-93 Air quality-Determination of toluene, dimethyl benzene and styrene-Gas chromatography [S]. Beijing: China Standard Press (in Chinese)
- Lee C W, Dai Y T, Chien C H, *et al*. 2006. Characteristics and health impacts of volatile organic compounds in photocopy centers [J]. *Environmental Research*, 100: 139—149
- Mater L, Sperb R M, Madureira L A S *et al*. 2006. Proposal of a sequential treatment methodology for the safe reuse of oil sludge-contaminated soil [J]. *Journal of Hazardous Materials (B)*, 136: 967—971
- Peres S, Farr M, Garcia M J *et al*. 2001. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge and their contribution to its toxicity in the ToxAlert 100 bioassay [J]. *Chemosphere*, 45: 708—710
- Peres S, Guillam n M, Barcel D. 2001. Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants [J]. *Journal of Chromatography (A)*, 938: 63—64
- South S R. 1996. Agricultural recycling of sewage sludge and the environment [M]. Wallingford: CAB International, 207—236
- US EPA. 1998a. Integrated Risk Information System [OL]. US EPA: <http://www.epa.gov/iris>
- US EPA. 1998b. Carcinogenic effects of benzene: an update. Office of Research and Development [S]. EPA/600/P-97/001F. Washington: DC
- Wang C, Hu H Y, Xi J Y. 2005. Odor pollution and evaluation system in municipal wastewater treatment plant [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 31: 16—17 (in Chinese)
- 王灿, 胡洪营, 席劲璇. 2005. 城市污水处理厂恶臭污染及其评价体系 [J]. *给水排水*, 31: 16—17
- Wang C, Hu H Y, Xi J Y. 2005. Odor pollution and evaluation system in municipal wastewater treatment plant [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 31: 16—17 (in Chinese)
- 汪大翠, 徐新华, 宋爽. 2000. 工业废水中专项污染物处理手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 326—331
- Wang D C, Xu X H, Song S. 2000. Treatment handbook of special pollutants in industry wastewater [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 326—331 (in Chinese)
- 吴宇锋, 杨家凤, 魏恩棋. 2001. 顶空气相色谱法测定土壤中的苯系物 [J]. *城市环境与城市生态*, 14(6): 40—42
- Wu Y F, Yang J F, Wei E Q. 2001. Headspace GC for Determining Benzene Series in Soil [J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 14(6): 40—42 (in Chinese)
- 叶能权, 陆展荣, 童映芳. 1989. GB/T 11737-89 居住区大气中苯、甲苯和二甲苯卫生检验标准方法 [S]. 北京: 中国标准出版社
- Ye N Q, Lu Z R, Tong Y F, *et al*. 1989. GB/T11737-89 Standard method for hygienic examination of benzene, toluene and xylene in air of residential areas-Gas chromatography [S]. Beijing: China Standard Press (in Chinese)
- Zepeda A, Texier A C, Razo F E, *et al*. 2006. Kinetic and metabolic study of benzene, toluene and m-xylene in nitrifying batch cultures [J]. *Water Research*, 40: 1643—1649
- Zimmer D, Speece R E. 1993. Sequential environments for enhanced biotransformation of aqueous contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 27: 227—244