

上海主要污水处理厂污泥中多环芳烃的分布特征*

方海兰^{1,2} 陈玲¹ 彭喜玲³ 周旋⁴ 周犀⁴ 林莉⁴ 南蓬^{4†}

(1 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

(2 上海市园林科学研究所, 上海 200232)

(3 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

(4 复旦大学生命科学学院生物多样性与生态工程教育部重点实验室, 上海 200433)

DISTRIBUTION CHARACTERISTICS OF POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS IN SLUDGE FROM MAJOR MUNICIPAL SEWAGE TREATMENT PLANTS IN SHANGHAI

Fang Hailan^{1,2} Chen Ling¹ Peng Xiling³ Zhou Xuan⁴ Zhou Xi⁴ Lin Li⁴ Nan Peng^{4†}

(1 State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(2 Shanghai Institute of Landscape Gardening, Shanghai 200232, China)

(3 College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

(4 Ministry of Education Key Laboratory for Biodiversity Science and Ecological Engineering, School of Life Sciences, Fudan University, Shanghai 200433, China)

关键词 多环芳烃; 城市污泥; 上海

中图分类号 X522 文献标识码 A

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是具有“三致作用”的持久性有机污染物, 是污泥土地利用时重点控制的有机污染物之一^[1, 2]。国外关于污泥中多环芳烃的研究比较深入^[3~7], 我国关于污泥中多环芳烃的研究报道并不多^[8~9]。随着污水处理率的提高, 上海污泥的量也越来越大, 污泥土地利用是上海今后污泥处理处置的有效途径之一^[10, 11]。为了解上海污泥中多环芳烃的分布特征, 为污泥土地合理利用提供科学依据, 我们应用索氏提取法和 GC/MS 技术对上海主要的 14 个污水处理厂中污泥中的多环芳烃化合物进行测定, 并分析了其分布特征。

1 材料与方法

1.1 实验材料

2006 年 9 月 16 日分别对上海 14 个污水处理

厂的污泥进行采样, 这 14 个污水处理厂的污泥情况见表 1。每个厂采集污泥 1 kg, 摊开风干后研磨至过 100 目筛 (0.149 mm), 装入聚乙烯塑料袋待用。

1.2 样品提取与分析方法

准确称取 20 g 样品于索氏提取器中, 加入活性铜片脱硫, 用体积比 1:1 的二氯甲烷和丙酮混和溶剂回流 16 h, 提取液在旋转蒸发器上浓缩。过硅胶/氧化铝/无水硫酸钠层析柱 (5:10:5), 用正己烷和二氯甲烷不同的比例进行洗脱, 无水硫酸钠干燥, 在旋转蒸发器上浓缩, 最后用正己烷定容至 5 ml, 加入内标进行 GC/MS 分析。

采用 HP5973 GC/MS 仪, 石英毛细管柱 (30 m × 250 μm × 0.25 μm), 以 16 种 PAHs (美国 Supelco 公司产: 萘, Nap; 苊烯, Any; 苊, Ace; 芴, Flu; 菲, Phe; 蒽, Ant; 荧蒽, Flu; 芘, Pyr; 苯并 [a] 蒽, Baa; 佩, Chry; 苯并 (b) 蒽, BbF; 苯并 (k) 荧蒽, Bkf; 苯并 (a)

* 上海市科委标准专项 (05DZ05041) 和上海市建设委员会绿化管理局专项 (ZX050205) 项目资助

† 通讯作者, E-mail: nanpeng@fudan.edu.cn

作者简介: 方海兰 (1969~), 女, 高级工程师, 硕士研究生, 主要从事城市土壤评价与废弃物利用研究。E-mail: fh1_1969@126.com

收稿日期: 2007-09-19; 收到修改稿日期: 2008-01-08

表 1 上海主要污水处理厂污泥基本情况

序号	名称	污泥类型(工业污泥/生活污水)	污水处理工艺
1	龙华厂	生活污水为主	活性污泥法(A/O+物化法)
2	曹扬厂	生活污水为主	传统活性污泥法
3	东厂	生活污水为主	传统活性污泥法
4	北郊厂	生活污水为主	传统活性污泥法
5	竹园	工业污水和生活污水混合处理	化学生物絮凝工艺
6	天山厂	生活污水为主	活性污泥法(Hbrid)
7	泗塘厂	生活污水为主	活性污泥法(A/A/O)
8	长桥厂	生活污水为主	活性污泥法(A/A/O)
9	程桥厂	生活污水为主	活性污泥法
10	吴淞厂	生活污水为主	活性污泥法(A/A/O)
11	闵行厂	生活污水为主	活性污泥法(A/A/O)
12	曲阳厂	生活污水为主	活性污泥法(双污泥系统)
13	白龙港厂	工业污水和生活污水混合处理	物化法化学除磷(一级加强)
14	桃浦厂	工业污水为主	活性污泥法(SBR+催化还原铁内电解)

花, Bap; 茚并(1, 2, 3-cd)花, Indeo; 二苯并(a, h)蒽, DBa; 苯并(g, h, i)花, Bgp)保留时间和质谱数据库对样品中的 PAH 进行定性分析。定量分析通过内标法(花-d12)进行, 并经回收率校正。正己烷、二氯甲烷、甲醇、丙酮均为优级纯并经全玻璃系统二次蒸馏。

1.3 空白与回收实验

所有实验过程均进行空白对照实验, 以消除实验系统误差。另加入 16 种 PAHs 的标准样品经同样的实验处理程序进行回收率测定, 16 种 PAHs 的标准样品的平均回收率为 79.6%。

2 结果与讨论

2.1 上海城市污泥中 16 种多环芳烃总量的分析

14 个污水处理厂污泥中 16 种 PAHs 的含量见表 2, 可以看出多环芳烃总量 (PAHs) 在 $1.156 \sim 6.803 \text{ mg kg}^{-1}$ 之间。不同污水处理厂之间 PAHs 不同, 14 个污水处理厂 PAHs 大小顺序为: 白龙港 > 竹园 > 桃浦 > 曹阳 > 闵行 > 北郊 > 泗塘 > 龙华 > 长桥 > 吴淞 > 程桥 > 东厂 > 天山 > 曲阳。

污泥中 PAHs 首先取决于污水的来源, 通常处理生活污水为主而产生的污泥中 PAHs 的含量较低, 以处理工业污水为主而产生的污泥中

PAHs 的含量相对较高, 较前者高 2 倍 ~ 3.0 倍^[12]。分析上海 14 个城市污泥中 PAHs 的含量可以看出, 以处理工业污水为主的桃浦以及工业污水和生活污水混合处理的竹园和白龙港 3 个污水处理厂污泥中 PAHs 含量在 $5.335 \sim 6.803 \text{ mg kg}^{-1}$ 之间, 要较曲阳、程桥等处理生活污水为主的污泥 PAHs 含量高, 大约高 1 倍 ~ 4 倍左右, 这一结果与国外相关结果较为一致^[8, 12, 13]。

国外污泥研究的报道中 PAHs 通常在 $1 \sim 50 \text{ mg kg}^{-1}$ 之间, 大多在 $1 \sim 10 \text{ mg kg}^{-1}$ 之间, 极个别高达 350 mg kg^{-1} ^[14, 15]。目前, 国内城市污泥中 PAHs 的报道有高有低, 如北京、广州、珠海等城市中污泥 PAHs 含量在 $30 \sim 70 \text{ mg kg}^{-1}$ 之间, 其中深圳含量较低, 只有 1.39 mg kg^{-1} ^[18]。相比较而言, 上海城市污泥中 PAHs 还是相对较低的。

国外对于污泥等有机废弃物堆肥土地利用中 PAHs 的限值均有严格规定: 如澳大利亚规定堆肥产品中 PAHs 含量不能超过 6 mg kg^{-1} , 丹麦规定堆肥产品中 PAHs 含量不能超过 3 mg kg^{-1} , 卢森堡规定堆肥产品中 PAHs 含量不能超过 10 mg kg^{-1} ^[16]。大量研究表明污泥中的 PAHs 在堆肥过程中有不同程度的降解^[17~20], 因此只要原污泥中 PAHs 含量不超过堆肥产品的限值, PAHs 就不是该污泥土地利用时的限制因子。由此可见, 如果参照国外有机废

表 2 上海 14 个污水处理厂污泥中多环芳烃含量(mg kg^{-1})

污水厂	Nap	Any	Ane	Flt	Phe	Ant	Fla	Pyr	Baa	Chr	Bbf	Bkf	Bap	Ilp	Daa	Bgp	Σ PAHs
白龙港	0.066	0.009	0.021	0.193	1.453	1.528	1.052	0.580	0.457	0.456	0.283	0.258	0.245	0.104	0.097	0.000	6.803
竹园	0.192	0.022	0.032	0.248	1.217	1.272	0.660	0.294	0.005	0.539	0.026	0.317	0.359	0.104	0.189	0.031	5.505
桃浦	0.101	0.005	0.101	0.161	0.700	0.757	0.597	0.588	0.585	0.584	0.291	0.266	0.347	0.155	0.097	0.000	5.335
曹阳	0.281	0.020	0.018	0.166	0.729	0.772	0.560	0.292	0.383	0.383	0.265	0.239	0.239	0.119	0.064	0.021	4.551
闵行	0.994	0.037	0.046	0.269	0.797	0.842	0.314	0.025	0.224	0.223	0.219	0.194	0.150	0.048	0.062	0.027	4.469
北郊	0.219	0.015	0.021	0.153	0.742	0.411	0.544	0.227	0.385	0.385	0.258	0.233	0.215	0.089	0.063	0.010	3.971
泗塘	0.124	0.007	0.056	0.109	0.463	0.386	0.417	0.378	0.409	0.409	0.239	0.214	0.279	0.124	0.092	0.000	3.705
龙华	0.157	0.010	0.024	0.140	0.755	0.049	0.529	0.162	0.386	0.386	0.252	0.227	0.191	0.059	0.063	0.000	3.391
长桥	0.172	0.008	0.015	0.096	0.425	0.461	0.301	0.110	0.215	0.214	0.170	0.144	0.136	0.089	0.064	0.037	2.657
吴淞	0.113	0.007	0.011	0.094	0.403	0.439	0.318	0.137	0.209	0.209	0.146	0.121	0.128	0.069	0.051	0.018	2.474
程桥	0.055	0.005	0.008	0.093	0.381	0.416	0.335	0.164	0.203	0.203	0.123	0.098	0.120	0.049	0.039	0.000	2.291
东厂	0.147	0.009	0.010	0.058	0.226	0.015	0.236	0.169	0.234	0.234	0.186	0.161	0.211	0.094	0.087	0.000	2.075
天山	0.072	0.004	0.006	0.076	0.346	0.380	0.308	0.034	0.165	0.165	0.142	0.117	0.101	0.027	0.049	0.017	2.009
曲阳	0.094	0.005	0.001	0.042	0.157	0.187	0.127	0.001	0.110	0.110	0.108	0.083	0.069	0.020	0.043	0.000	1.156

注: Nap: 萘; Any: 萘烯; Ane: 苈; Flt: 苈; Phe: 菲; Ant: 蒽; Fla: 荧蒽; Pyr: 吡; Baa: 苯并(a)蒽; Chr: 荧; Bbf: 苯并(b)荧蒽; Bkf: 苯并(k)荧蒽; Bap: 苯并(a)芘; Indeo: 茚并(1.2.3)芘; Daa: 二苯并(a,h)蒽; Bgp: 苯并(g,h,i)比

弃物土地利用对 PAHs 的限值要求,上海大部分生活污水泥 PAHs 含量在污泥土地利用允许的范围内,而工业污泥的 PAHs 含量已经超过丹麦或澳大利亚关于堆肥产品的限值,其土地利用应该受到限制。

2.2 污泥中多环芳烃的主成分分析

2.2.1 对上海 14 个污水处理厂污泥中 PAHs 的主成分分析 对 14 个污水处理厂 16 种多环芳烃含量进行主成分分析,前两个主成分特征值的累计方差贡献率超过 70%,已满足主成分分析的要求,说明第一、第二主成分集中了原始数据的绝大部分信息,可以作为衡量上海城市污泥中 PAHs 分布状况的两个综合指标。将 14 个污水处理厂的第一、第二主成分得分经过标准化处理后以横坐标表示第一主成分、纵坐标表示第二主成分,可作出 14 个污水处理厂第一、第二主成分的得分散点分布图(见图 1)。

由图 1 可知,根据污泥中多环芳烃含量可将上海 14 个污水处理厂分为三种类型:

第一类是第一主成分得分值高 (>4),第二主成分得分绝对值高但有正负之分,以处理工业污水或生活、工业污水混合处理的 PAHs 含量高的污水厂如竹园、桃浦和白龙港。

第二类是第一主成分得分值中等 (0~2),第二主成分得分值也有正负之分,以处理生活污水为主的 PAHs 含量相对较高的污水厂如闵行、泗塘、曹阳和龙华。

第三类是第一主成分得分为负值,第二主成分得分绝对值小于 1.1,以处理生活污水为主的各类多环芳烃含量均较低的污水厂如曲阳、吴淞、北郊、天山、程桥、东厂和长桥。

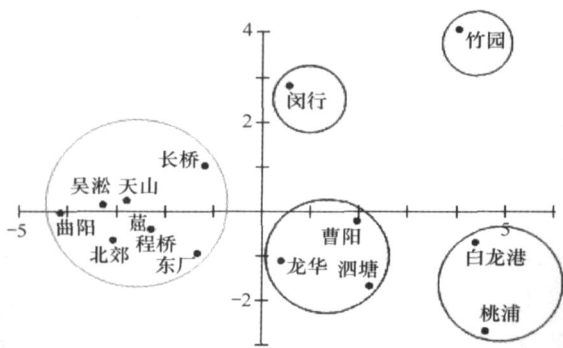


图 1 上海 14 个污水处理厂第一主成分和第二主成分散点分布图

2.2.2 上海 14 个污水处理厂污泥中单个多环芳烃

的主成分分析 污水处理厂不同,污泥中多环芳烃的种类和含量也不同,对 14 个污水处理厂 16 种多环芳烃进行主成分分析,然后以横坐标表示第一主成分、纵坐标表示第二主成分,可以作出 16 种多环芳烃的第一、第二主成分得分的散点分布图(见图 2)。

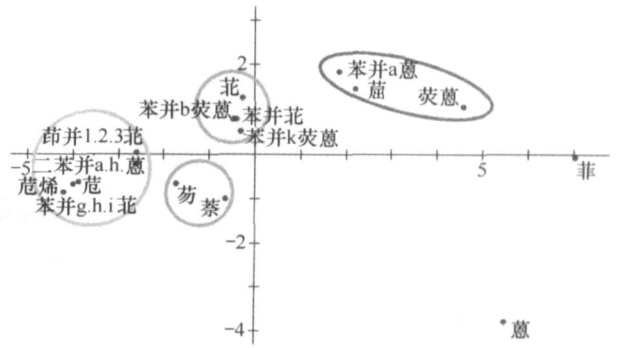


图 2 16 种多环芳烃第一主成分和第二主成分散点分布图

根据图 2 中各散点的聚集状况再结合第一主成分的大小,可将 16 种多环芳烃分为三组:

第一组是高含量组,有菲、蒹、荧蒹、芘和苯并(a)蒹共 5 种,每种含量占总含量的 12% 以上。

第二组是中含量组,花、苯并(a)花、苯并(k)蒹、苯并(b)荧蒹和萘、芘共 6 种,每种含量占总含量的 3%~10%。另外我国污水厂排放标准中规定强致癌性的化合物苯并(a)花含量不能超过 3.0 mg kg⁻¹[21],由表 2 可知 14 个污水处理厂污泥中的苯并(a)花含量在 0.069~0.359 mg kg⁻¹之间,均符合国家排放标准。

第三组是低含量组,茚并(1.2.3)花、二苯并(a.h)蒹、芘、芘烯和苯并(g.h.i)花共 5 种,每种含量占总含量的 3% 以下。

2.3 上海污水处理厂污泥中多环芳烃的对应分析

对应分析 (Correspondence analysis) 能将变量和样品同时反映在一张系统坐标轴 (因子轴) 图形上,是一种更有效解释所研究对象的内在实质的多元统计分析方法 [22]。

图 3 为上海 14 个污水处理厂污泥中多环芳烃的对应分析因子平面聚点图。按照不同污水厂或 PAHs 离中心点的位置可以看出:就不同污水厂而言,除曹阳和东厂外,图 3 中污水厂的分布位置与图 1 中 14 个污水厂第一主成分和第二主成分散点分布图是一致的;就不同的 PAHs 种类而言,其分布的位置与图 2 中 16 种多环芳烃第一主成分和第二主

成分散点分布图一致;而且图 3 中污水厂和每种多环芳烃的距离还能形象地说明它们之间含量的关系:如闵行污水处理厂与萘的距离很近;蕙与竹园和白龙港的距离很近;茚与白龙港和桃浦的距离非常近;同时比较表 2 可知,前面分析的几种污水

厂和多环芳烃距离越近则该污水厂含有的这种多环芳烃的含量相对也越高;反之两者距离越远,相对来说该污水厂含该种多环芳烃的含量也越低。因此可见对应分析是一种有效评价污泥中多环芳烃特征组成的统计分析方法。

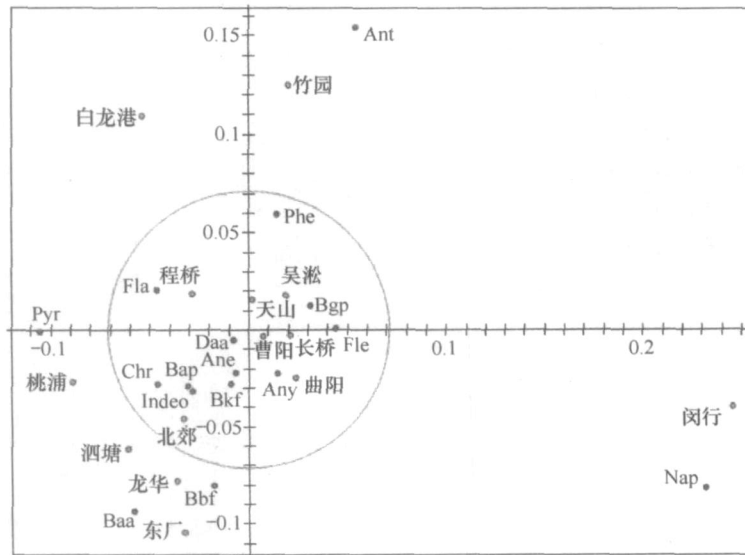


图 3 上海 14 个污水处理厂污泥中多环芳烃的对应分析因子平面聚点图

2.4 上海污水处理厂污泥中多环芳烃特征结构特征分析

已有研究表明,多环芳烃结构不同,其毒性也有差别,一般二环、三环和四环(苯并(a)蕙外)等

多环芳烃的致癌作用较弱,而五环、六环为高致癌化合物。由图 4 看见,除东厂外上海主要污水厂污泥中二环、三环和四环多环芳烃占据了较大比例,五环、六环含量较低。

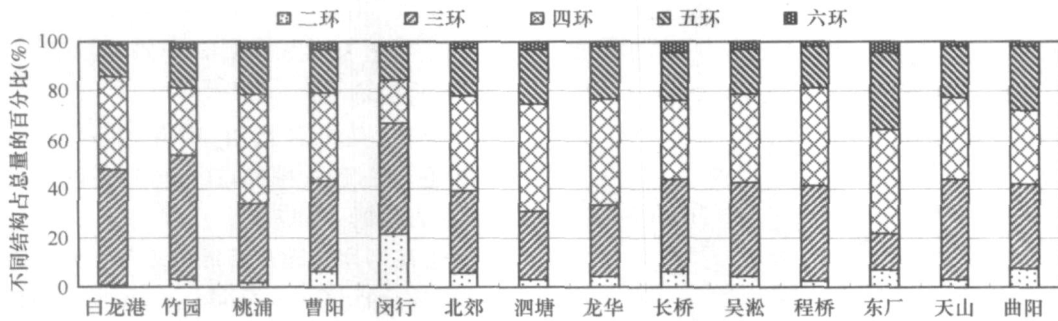


图 4 上海 14 个污水处理厂污泥中多环芳烃不同结构百分比图

3 结论

1) 上海主要污水处理厂污泥多环芳烃的含量在 $1.156 \sim 6.803 \text{ mg kg}^{-1}$ 之间,单就 PAHs 而言,上海污水厂污泥基本符合污泥土地利用条件。

2) 按照主成分分析可将上海污水处理厂污泥

中 PAHs 划分成三种类型:一是 PAHs 含量高的以处理工业污水为主的白龙港、竹园和桃浦;二是 PAHs 含量相对较高的以处理生活污水为主的闵行、酒塘、曹阳和龙华;三是 PAHs 含量低的以处理生活污水为主的曲阳、吴淞、北郊、天山、程桥、东厂和长桥。

3) 按照主成分分析可将上海污水处理厂污泥中不同的 PAHs 种类按含量大小划分成三种类型:

一是高含量组的菲、蒽、荧蒽、芘和苯并(a)蒽 5种类型;二是含量中等的花、苯并(a)花、苯并(k)荧蒽、苯并(b)荧蒽、蔡和芴 6种类型,其中苯并(a)花含量在国家控制限制范围内;三是低含量组的茚并(1.2.3)花、二苯并(a,h)蒽、芘、芘烯和苯并(g,h,i)花 5种类型。

4) 上海污水处理厂污泥中多环芳烃结构基本以三环和四环为主,其次为二环,五环和六环的含量相对较低。

参考文献

- [1] Webber M D, Lesage S. Organic contaminants in Canadian municipal sludges. *Waste Management and Research*, 1987, 7: 63 ~ 82
- [2] Ryan J A, Bell R M, Davidson J M. Plant uptake of non-ionic organic chemicals from soils. *Chemosphere*, 1988, 17: 2 299 ~ 2 323
- [3] Wild S R, Jones K C. Polycyclic aromatic hydrocarbons uptake by carrots grown in sludge-amended soil. *J. Environ Qual*, 1999, 21: 217 ~ 225
- [4] Parker W J, Monteith H D. Fate of polynuclear aromatic hydrocarbons and heterocyclic nitrogen compounds in a municipal treatment plant. *Water Environ Res*, 1995, 67(7): 926 ~ 934
- [5] Baran S, Oleszczuk P. The concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge in relation to the amount and origin of sewage purified. *Pol J. Environ Stud*, 2003, 12: 523 ~ 529
- [6] Webber J B, Donney J R, Overcash M R. Crop plant growth and uptake of toxic organic pollutants found in sewage sludge: Polynuclear aromatics. Duke University. In Process, Triangle of Environmental Technology, 1984, 3: 1 ~ 17
- [7] Simon R W, Keith S W, Stephen P M, *et al*. Organic contaminants in an agricultural soil with a known history of sewage sludge amendments. Polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 1990, 24: 1 706 ~ 1 711
- [8] 莫测辉, 蔡全英, 吴启堂, 等. 我国一些城市污泥中多环芳烃(PAHs)的研究. *环境科学*, 2001, 21(5): 613 ~ 618
- [9] 莫测辉, 吴启堂, 蔡全英, 等. 论城市污泥农用资源化与可持续发展. *应用生态学报*, 2000, 11(1): 157 ~ 160
- [10] 王军辉, 方海兰, 黄懿珍, 等. 程桥污水厂污泥来源堆肥产品的绿地利用可行性探讨. *上海交通大学学报(农业科学版)*, 2005, 23(4): 424 ~ 429
- [11] 方海兰. 城市污泥在上海园林绿化中的应用前景. *上海建设科技*, 2000(6): 25 ~ 26
- [12] Bodzek D, Janoszka B. Comparison polycyclic aromatic compounds and heavy metals contents in sewage sludges from industrialized and non-industrialized region. *Water, Air and Soil Pollution*, 1999, 111(1/4): 359 ~ 369
- [13] Wild S R, Berrow M L, Jones K C. The persistence of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge-amended agricultural soils. *Environ pollut*, 1991, 72: 141 ~ 157
- [14] Frost P, Camenzind R, Magert A, *et al*. Organic micro pollutants in Swiss swage sludge. *J. Chromatogr*, 1993, 643(1/2): 379 ~ 388
- [15] Wild S R, Jones K C. The effect of sludge treatment on the organic contaminant content of sewage sludge. *Chemosphere*, 1989, 19: 1 965 ~ 1 977
- [16] Dominic H, Josef B, Enzo F, *et al*. Comparison of Compost Standards Within the EU, North America and Australasia. *Oxon OX16 OAH: the Waste and Resources Action Program, The Old Academy*, 2002, 51 ~ 51
- [17] 莫测辉, 蔡全英, 吴启堂, 等. 城市污泥与玉米秸秆堆肥中多环芳烃(PAHs)的研究. *农业工程学报*, 2001, 17(5): 73 ~ 77
- [18] Amir S, Hafidi M, Merlina G, *et al*. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of lagooning sewage sludge. *Chemosphere*, 2005, 58: 449 ~ 458
- [19] Patryk O. Influence of different bulking agents on the disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during sewage sludge composting. *Water, Air and Soil Pollution*, 2006, 175: 15 ~ 32
- [20] Patryk O. Changes of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of sewage sludge with chosen physico-chemical properties and PAHs content. *Chemosphere*, 2007, 67(3): 582 ~ 591
- [21] 北京市环境保护科学研究所和中国环境科学研究院. GB 18918-2002. 城镇污水处理厂污染物排放标准. 北京: 中国环境出版社, 2002
- [22] 刘庆生, 刘高焕, 励蕙国. 辽河三角洲土壤盐渍化现状及特征分析. *土壤学报*, 2004, 41(2): 190 ~ 195