

Sludge Compost Application on *Prunus mume* Forestland: Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Ying Wang, Lijuan Feng, Li Feng, Boqiang Ma, Liqiu Zhang*

College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing, China
Email: xyz_8989@163.com

Received: Jan. 15th, 2014

Abstract

To provide support theoretically for applying method of sludge compost in the forestland, site experiments of *Prunus mume* forestland were designed to study the distribution characteristics and the variation of the sixteen kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soil after the application of the sludge compost with different proportions (0 kg/m², 1.5 kg/m², 3 kg/m², 4.5 kg/m², 6 kg/m²). The results showed that the application of the sludge compost can apparently increase the contents of the PAHs in the soil. Different applying proportion of sludge compost would make different effects in the soil. The increments of PAHs rose to the top with the proportion of 6 kg/m². In the following year after the application of sludge compost, the amount of total PAHs decreased through spring, summer, and autumn, while increased in winter. The amount of 4 - 6 ring PAHs were more sensitive to the proportion of sludge compost than 2 - 3 ring PAHs. PAHs in different depths of soil showed different exposing level, and migrated quite fast to deeper soil layers. PAHs from the sludge compost could bring considerable risks to the environment should be paid more attention to.

Keywords

Sludge Compost; Soil; *Prunus mume* Forestland; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

施用污泥堆肥的梅花林地土壤中PAHs的分布特征研究

王颖, 冯丽娟, 封莉, 马博强, 张立秋*

*通讯作者。

北京林业大学环境科学与工程学院, 北京, 中国

Email: xyz_8989@163.com

收稿日期: 2014年1月15日

摘要

选择梅花林地作为试验样地, 施用不同质量(0 kg/m²、1.5 kg/m²、3 kg/m²、4.5 kg/m²、6 kg/m²)的污泥堆肥后, 考察了16种多环芳烃(PAHs)在土壤中的分布特征及随季节变化情况。结果表明: 污泥堆肥的施用会显著增加林地土壤中多环芳烃的含量, 不同的施肥比例会造成不同的影响, 施肥比例在6 kg/m²时多环芳烃增量最大; 施肥后的一年时间里, 土壤中多环芳烃总量呈现出春、夏、秋季减少、冬季增加的趋势; 2~3环多环芳烃的含量受施肥比例影响小于4~6环多环芳烃; 施肥后不同土层深度内的多环芳烃含量不同, 向土壤深层迁移速度较快。因此污泥堆肥中的多环芳烃可能给环境带来一定的风险, 应该引起足够的重视。

关键词

污泥堆肥; 土壤; 梅花林; 多环芳烃

1. 引言

城市污水处理过程中产生大量的剩余污泥, 已成为我国一项亟待解决的环境问题。据统计, 2010年我国污泥总产生量突破3000万吨(含水率80%), 而“十二五”期间污泥年产量仍将以246万吨/年的速度增长[1][2]。

污泥中含有大量有机质和植物所需的营养成分, 可明显提高土壤肥力, 改善土壤理化性质, 污泥的土地利用将成为未来发展趋势, 其中林地利用方面国内研究较少。污泥中含有大量的病原菌、重金属、多环芳烃等有毒有害物质, 容易造成土壤和水体的二次污染, 因此土地利用前必须进行无害化处理, 其中最常见的是堆肥化处理[3][4]。堆肥后的污泥进行土地利用能够大大降低其环境风险, 但长期施用的风险依然不可小觑。其中, 多环芳烃(PAHs)具有致癌、致畸、致突变的风险, 多苯环共轭结构稳定, 难以在环境中降解[5], 因此应当引起高度的重视。

美国环保局(US EPA)列出的优先控制污染物名单中, 16种PAHs具有持久性有机污染物(POPs)的通性, 即持久性、生物积聚性、生物高毒性、半挥发和长距离迁移性[6]。16种PAHs包括: 萘(NAP)、蒽(ANA)、蒽烯(ANY)、芴(FLU)、菲(PHE)、蒎(ANT)、荧蒎(FLU)、芘(PYR)、屈(CHR)、苯并[a]蒎(BaA)、苯并[b]荧蒎(BbF)、苯并[k]荧蒎(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(IPY)、二苯并[a,h]蒎(DBA)、苯并[ghi]芘(BPE)。

以往的研究发现, PAHs能在0~100 cm的土层深度内进行有效移动和传输, 且不同种类的PAHs在土壤中的积累不同, 低分子量PAHs在土壤中的检出量较高, 但积累量不大; 而高分子量PAHs在污染较为严重的土壤中含量均较高。另外, 植物可从根部或叶片吸收PAHs然后运转至其他部位, 其对PAHs的吸收速率与PAHs的种类、含量、水溶性有关。到目前为止, 针对木本植物-土壤体系中PAHs的分布规律研究很少[7][8]。本文选择梅花林地作为试验样地, 考察施用不同质量污泥堆肥后, 16种PAHs在林地土壤中的分布特征及随季节变化规律。

2. 材料与方法

2.1. 试验材料

污泥堆肥：来自北京市某污泥处置厂，堆肥方式为条垛式好氧堆肥。

标准样品：上述 16 种 PAHs 的混合标样由美国 SUPELCO 公司生产；内标：NAP-d8、ANA-d10、PHE-d10、CHR-d12、PRY-d12；外标：二氟联苯。质量浓度均为 2000 $\mu\text{g/ml}$ (正己烷作溶剂)。

溶剂：丙酮，正己烷，二氯甲烷(均为农残级，韩国 DUKSAN 公司生产)。

药品：无水硫酸钠(优级纯，天津市津科精细化工研究所生产)。

2.2. 试验场地与采样方案

在北京鹫峰国家森林公园选择一片面积约 400 m^2 的人工梅花林作为试验林地。梅花林地坡度约 3%，按坡降方向用 PVC 塑料隔板隔离，分割成五块 4 m \times 20 m 的条形样方，沿坡降方向每行 10 棵树。

场地采用点状施肥的方式，将肥施于每棵梅花树树根周围并覆土，在五行样地中分别施加 0 kg/m^2 、1.5 kg/m^2 、3 kg/m^2 、4.5 kg/m^2 、6 kg/m^2 的堆肥。

土壤样品采样点设置在沿坡降方向的每两棵相邻的梅花树之间。由表至深分层采集土壤，分别为 0~10、10~20、20~30、30~40 cm 四层样品。于 2011 年 4 月 28 日采集施肥之前的场地土壤，测定多环芳烃的本底值；之后于 2011 年 6 月 8 日、7 月 11 日、10 月 18 日、12 月 21 日分别采集土壤样品，作为春季、夏季、秋季、冬季的代表值。

2.3. 样品预处理

采集的土壤样品除去杂质后，经平铺干化，研磨过 20 目筛待测。实验时称量 5 g 土壤样品与 5.0 g 无水硫酸钠粉末(马福炉煅烧 4 h, 400 $^{\circ}\text{C}$)混合，进行微波消解萃取(美国 CEM 公司 MARS5 微波消解仪，经 10 min 升温后，维持 120 $^{\circ}\text{C}$ 消解 35 min)。萃取溶液经过滤后，氮气吹扫浓缩至 1~2 ml(海能仪器 HN132 型样品浓缩仪)，转移到已活化的硅胶小柱(Waters 公司 SPE 硅胶柱，硅胶质量为 1 g，预先用 10 ml 的 15% 二氯甲烷-正己烷和 10 ml 正己烷活化)。用 10 ml 15% 的二氯甲烷-正己烷淋洗，淋洗液用氮气吹扫浓缩至小于 1 ml，用正己烷定容至 1.0 ml 后加入 10 μl 内标物，进行气相色谱-质谱(GC-MS)测定。

2.4. PAHs 分析方法

PAHs 的分析采用气相色谱质谱联用仪(Agilent，气相色谱为 7890GC，质谱为 5975CMSD)。

GC 条件：色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)，载气为氦气；进样口温度为 310 $^{\circ}\text{C}$ ，进样量为 1 μL ，不分流进样；升温程序的初始温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 min，之后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 310 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 5 min。

MS 条件：EI 离子源。扫描方式为选择离子监测(SIM)。离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$ ，传输线温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

3. 试验结果与讨论

3.1. 污泥堆肥及土壤本底中多环芳烃暴露水平

在林地施肥前对污泥堆肥本底及梅花林地土壤本底中的 PAHs 含量进行了测定分析，并对 2~3 环、4~6 环、16 种 PAHs 总量进行加和统计，如表 1 所示。

《城镇污水处理厂污泥处置 林地用泥质》CJ/T362-2011 中规定 PAHs 总量限值为 6000 $\mu\text{g/kg}$ ，显然本研究用污泥符合施用标准。经分析比较发现，污泥堆肥本底中 2~3 环、4~6 环、16 种 PAHs 的总量

Table 1. The background values of PAHs in sludge, sludge compost and soil (unit: $\mu\text{g}/\text{kg}$)
表 1. 城市污泥、污泥堆肥及土壤本底中多环芳烃含量(单位 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

	2~3 环 PAHs	4~6 环 PAHs	16 种 PAHs
城市污泥	1758.1	2936.1	4694.2
污泥堆肥	619.0	1154.4	1773.4
梅花林地土壤	107.4	86.4	193.8

均远远高于梅花林地土壤本底中 PAHs 的含量。其中, 2~3 环 PAHs 约是土壤本底中的 6 倍, 4~6 环 PAHs 约是土壤本底中的 13 倍, 16 种 PAHs 总量则达土壤本底中的 9 倍。说明污泥堆肥在林地中的施用会带来高浓度的 PAHs, 对环境造成的影响不可小觑。

城市污泥、污泥堆肥本底中 4~6 环 PAHs 含量均高于 2~3 环 PAHs 含量, 而梅花林地土壤本底中 2~3 环多环芳烃总量略高于 4~6 环多环芳烃总量。

3.2. 土壤表层施加污泥堆肥后多环芳烃在不同时间内暴露水平

对一年之中所采集的梅花林地土壤样品进行分析测定, 将同一季节所采土壤中, 不同施肥比例、不同土层的全部多环芳烃含量进行加和, 考察土壤中 2~3 环 PAHs、4~6 环 PAHs、16 种 PAHs 总量随时间变化的趋势。如图 1 所示。

从图 1 中可以看出, 在一年的考察期间内, 施用污泥堆肥后, 梅花林地土壤中 2~3 环 PAHs、4~6 环 PAHs、16 种 PAHs 总量均比施肥前本底含量有明显增加, 并且 4~6 环 PAHs 增量迅速, 在施肥后的一年监测期内都高于 2~3 环 PAHs 含量。说明在林地施用污泥堆肥能明显增加土壤中 PAHs 的含量, 改变土壤物质结构组成, 并且在相对较短(一年)的时间内无法消除这种影响。因此, 在林地土壤中施用污泥堆肥应考虑施肥品质及土壤本底中 PAHs 含量, 在进行了充分的实地监测后再确定适宜的施肥频率和施肥量。

施肥后的土壤中, 2~3 环 PAHs、4~6 环 PAHs、16 种 PAHs 总量都体现出这样的规律: 在春、夏、秋季逐渐减少, 秋季出现最低值时依然高于土壤本底中含量, 在冬季回升, 但回升后的值不超过刚施肥后春季土壤中的含量。

分析其原因为: 土壤中的微生物对多环芳烃有一定程度的降解, 气候和季节的变化会改变土壤的温度、湿度、pH 值, 从而改变土壤中微生物的群落结构、酶活性及对 PAHs 的代谢[9]。一般温度较高的季节微生物活性较高, 降解 PAHs 的速度较快。同时, 梅花树的根系和叶片能够吸收 PAHs, 并且迁移至其他部位。因此考虑土壤中微生物对 PAHs 的降解, 梅花树木对 PAHs 的吸收, 土壤中会出现随春、夏、秋季节 PAHs 含量逐渐降低的现象。另外, Jones 研究发现, 一般土壤中 90% 以上 PAHs 来自大气沉降[10]。作为温带地区的北京, 冬季取暖会造成大气中较高含量的 PAHs, 同时, 冬季热降解和光降解减弱, 大气逆温现象会降低空气的混合度, 从而导致大气中 PAHs 含量增加, 因此沉降到土壤表面的多环芳烃也就增加[11]。

3.3. 多环芳烃在不同深度土层中的分布特征

在土壤表层施加污泥堆肥后, 堆肥中的 PAHs 会向环境介质中进行迁移。对不同季节、不同施肥比例下、不同土层深度内 16 种 PAHs 含量峰值出现在土层位置的频数进行统计后发现: PAHs 的峰值 75% 出现在 0~10 cm 的土层内, 25% 出现在 10~20 cm 的土层内, 这与陈静等人的研究一致, 即多环芳烃含量的峰值会随着土壤剖面加深而减少, 峰值通常位于土壤表层或次表层[12]; 春、夏、秋季多环芳烃第一高浓度区为 0~10 cm, 第二高浓度区为 10~20 cm, 第三高浓度区为 20~30 cm, 其中 20~30 cm 土层内的 PAHs

含量逐渐增多, 至冬季时 20~30 cm 中的多环芳烃含量已经超过 10~20 cm 的含量成为第二高浓度区。由此可见, 在一年的时间内, PAHs 向土壤中迁移速度还是比较快的。若在林地长期施用污泥堆肥, 应考虑 PAHs 对地下水的潜在风险, 从而确定施肥频度和施肥量(图 2)。

3.4. 不同环数多环芳烃在土壤中的分布规律

在林地中施用不同比例的污泥堆肥后, 土壤中 PAHs 含量的分布特征及变化趋势如图 3 所示。结果

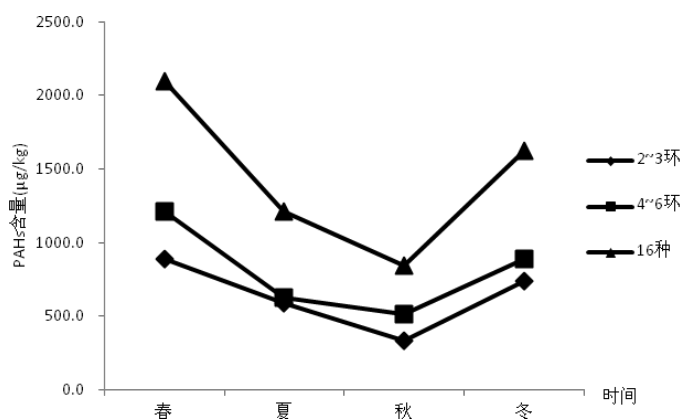


Figure 1. The changing trend of PAHs content over time in soil

图 1. 土壤中 PAHs 含量随时间变化趋势

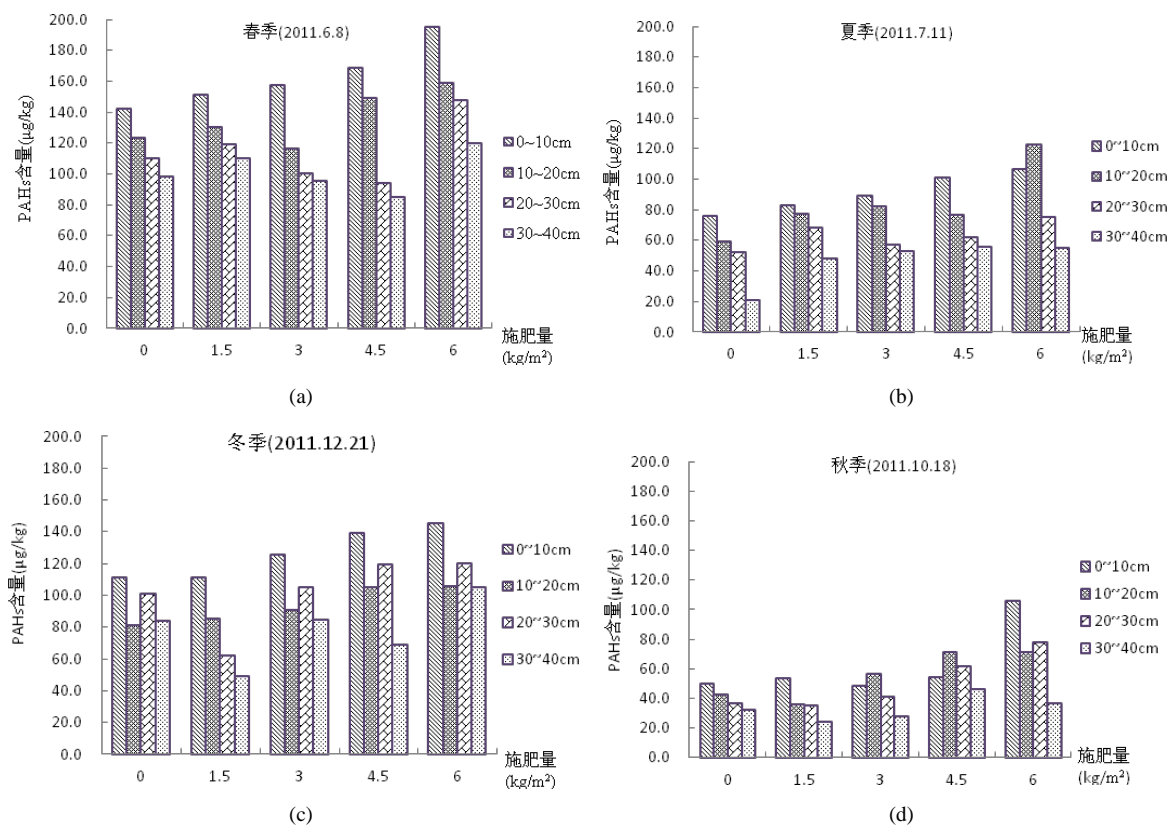


Figure 2. The distribution characteristics of PAHs in different soil layers in four seasons

图 2. 多环芳烃在不同土层深度中的分布特征

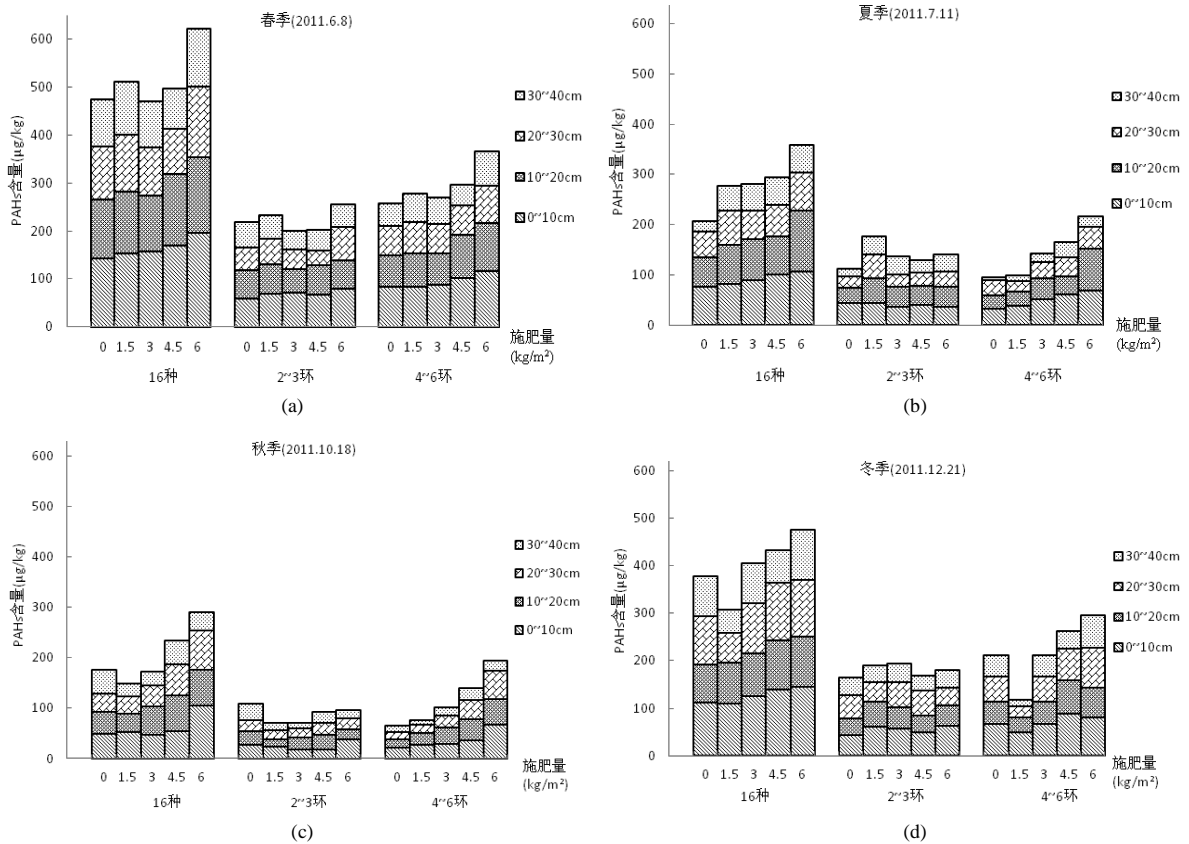


Figure 3. The distribution characteristics of different kinds of PAHs in soil

图 3. 不同环数多环芳烃在土壤中分布特征

表明，土壤中 16 种 PAHs、2~3 环 PAHs、4~6 环 PAHs 含量总体上与施肥比例呈正相关关系，随施肥比例的增加而逐渐上升。

在同一采样时间、不同施肥比例下，4~6 环 PAHs 含量有明显的变化，而 2~3 环 PAHs 含量变化并不明显。在不同的施肥比例下，4~6 环含量的变化趋势与 16 种 PAHs 总量变化趋势呈明显的相关性，即施肥比例的不同对于土壤中 4~6 环 PAHs 含量的影响较大。结合堆肥本底和土壤本底中 PAHs 的含量特点，说明施用的污泥堆肥中 4~6 环 PAHs 含量的多少对施用污泥堆肥的环境风险性起决定性作用。

4. 结论

- 1) 在梅花林地施用污泥堆肥能够明显增加土壤环境中 PAHs 的含量，在一年内难以消除其环境影响，具有风险性。
- 2) 施用污泥堆肥后土壤中 PAHs 含量在春、夏、秋季节逐渐减少，秋季的最低值依然高于土壤本底中含量，在冬季有所回升，回升后的含量不超过刚施肥后春季土壤。
- 3) 在一年的时间内，PAHs 向土壤深层迁移的速度较快，PAHs 的第一高浓度区大多数为 0~10 cm 层，第二高浓度区却逐渐由 10~20 cm 层变为冬季的 20~30 cm 层。
- 4) 土壤中 PAHs 含量与施肥比例呈正相关关系，随施肥比例的增加而逐渐增加。施肥比例的不同对于土壤中 4~6 环 PAHs 含量的影响较大。施用的污泥堆肥中 4~6 环 PAHs 含量的多少对施用污泥堆肥的环境风险起决定性作用。

参考文献 (References)

- [1] 中华人民共和国环境保护部 (2010) 全国环境统计公报.
- [2] 张韵, 王洪臣, 赵庆良, 等 (2010) 污泥处理处置新技术研究与新趋势解读. *水工业市场*, **7**, 6-7.
- [3] 尹守东, 王凤友, 李玉文 (2004) 城市污泥堆肥林地应用研究进展. *东北林业大学学报*, **5**, 58-60.
- [4] Song, U. and Lee, E.J. (2010) Ecophysiological responses of plants after sewage sludge compost applications. *Plant Biology*, **53**, 259-267.
- [5] 朱凡, 田大伦, 闫文德 (2007) 多环芳烃在土壤—植物系统中的修复研究进展. *中南林业科技大学学报*, **5**, 112-117.
- [6] 彭驰, 王美娥, 廖晓兰 (2010) 城市土壤中多环芳烃分布和风险评价研究进展. *应用生态学报*, **2**, 514-522.
- [7] 朱凡, 田大伦, 闫文德 (2011) 绿化树种对土壤多环芳烃含量的影响. *林业科学*, **8**, 38-46.
- [8] 占新华, 周立祥 (2003) 多环芳烃(PAHs)在土壤-植物系统中的环境行为. *生态环境*, **4**, 487-492.
- [9] 谭文捷, 李宗良, 丁爱中, 等 (2007) 土壤和地下水中多环芳烃生物降解研究进展. *生态环境*, **4**, 1310-1317.
- [10] Menichini, E. (1992) Urban air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons: Levels and sources of variability. *Science of the Total Environment*, **116**, 109-135.
- [11] Wilcke, W., Wolfgang, Z. and Jozef, K. (1996) PAH-pools in soils along a PAH-deposition gradient. *Environ Pollution*, **92**, 307-313.
- [12] 陈静, 王学军, 陶澍, 等 (2004) 天津地区土壤多环芳烃在剖面中的纵向分布特征. *环境科学学报*, **2**, 286-290.