

长江三角洲地区城市污泥中多氯联苯 和有机氯农药含量与组分研究^①

申荣艳^{1,2,3}, 骆永明^{1,2,3*}, 章钢娅^{1,2,3}, 李振高^{1,2}, 滕应^{1,2}, 钱薇^{1,2}

(1 中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心, 南京 210008; 2 土壤与农业可持续发展
国家重点实验室 (中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 对我国长江三角洲地区 15 个主要城市的 46 个污泥中的多氯联苯 (PCBs) 和有机氯农药 (OCPs) 的含量与组分进行了较系统的分析, 结果表明, 该地区城市污泥中 PCBs 的含量在 0~0.720 mg/kg 之间, 平均为 0.076 mg/kg, 大部分低于 0.1 mg/kg, 仅 2 个样品中 PCBs 含量超过我国农用城市污泥的控制标准 (0.2 mg/kg)。污泥中 PCBs 组分以 PCB44 检出量最高, PCB180、PCB99、PCB52、PCB74、PCB77 和 PCB167 次之; 供试城市污泥中 OCPs 的含量在 0~0.426 mg/kg 之间, 平均为 0.055 mg/kg, 大部分低于 0.05 mg/kg。OCPs 以 o,p'-DDT 检出量最高, 其次为 p,p'-DDE、 β -HCH、 δ -HCH、 α -HCH、 γ -HCH、p,p'-DDD 和 p,p'-DDT。该地区城市污泥中 PCBs 和 OCPs 的含量、组分和分布与污泥类型、污水来源、污水处理工艺及化合物本身的理化性质等有关。

关键词: 长江三角洲; 城市污泥; 多氯联苯; 有机氯农药

中国分类号: X825

污泥的土地利用前景广阔, 有利于城市和农业环境的可持续发展^[1-2], 但其中常含有多种有毒重金属和持久性有机污染物^[1-11], 一般的无害化处理 (如干燥、堆肥等) 难以彻底去除其中的重金属和难降解有毒有机污染物, 这些难降解的有毒物质在污泥施用到土地以后会产生潜在的二次污染, 因此已引起人们的广泛关注^[12-14]。

我国对于污泥中有毒重金属的研究较多, 并制定了有关控制标准^[11,15], 但国内至今仍缺乏对典型区域污水处理厂污泥中持久性有机污染物的系统研究, 因此不能全面了解我国区域城市污泥的有机污染特征, 给城市污泥的合理利用与管理带来了困难。目前, 仅有个别学者对国内少数城市污泥中有机污染物进行过零散研究^[10,16]。由于我国污水处理产业的快速发展, 污泥处置问题必将受到社会各界的广泛关注。对城市污泥进行系统的调查和分析是科学、合理处置污泥的必然要求。

长江三角洲地区是我国发达经济和先进技术的

窗口, 在污水处理方面一直走在全国的前列。为此, 本研究选择该地区, 较系统地收集了上海、南京、杭州等城市的污泥, 通过调查和分析了解该地区城市污泥的有机污染特征, 旨在探讨污泥土壤利用的可能性, 为城市污泥的科学合理处置及安全农业利用提供基础数据和科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

城市污泥采自南京、上海、杭州和无锡等 15 个城市的 44 个污水处理厂, 共 46 个, 将其分为 3 类: 生活污水为主污泥 (生活污水 > 70%)、工业污水为主污泥 (工业污水 > 70%) 和混流污水污泥 (生活污水 < 70% 或工业污水 < 70%), 具体来源和类型见表 1。样品采集后置于室内风干, 磨碎过 1 mm 筛备用。

1.2 样品分析

1.2.1 样品中多氯联苯 (PCBs) 和有机氯农药

^①基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40432005)、国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410810)和中国科学院知识创新项目(KZCX3-SW-429, CXTD-Z2005-4)共同资助。

* 通讯作者 (ymluo@issas.ac.cn)

作者简介: 申荣艳 (1977—), 女, 黑龙江佳木斯人, 博士研究生, 主要从事污泥的农业资源化利用研究。E-mail: ryshen1204@yahoo.com.cn

表 1 供试城市污泥的来源和类型

Table 1 Origins and types of the tested municipal sludges

样品号	污泥来源	污泥类型	污水处理工艺	样品号	污泥来源	污泥类型	污水处理工艺
1	杭州脱水污泥 1	混流污水污泥	A ² /O [*]	24	上海贮泥池污泥 1	生活污水为主污泥	活性污泥
2	杭州脱水污泥 2	生活污水为主污泥	活性污泥	25	上海贮泥池污泥 2	生活污水为主污泥	A ² /O
3	杭州脱水污泥 3	生活污水为主污泥	活性污泥	26	上海贮泥池污泥 3	生活污水为主污泥	活性污泥
4	杭州脱水污泥 4	生活污水为主污泥	活性污泥	27	南京贮泥池污泥	生活污水为主污泥	活性污泥
5	宁波脱水污泥 1	生活污水为主污泥	A ² /O	28	苏州脱水污泥 1	混流污水污泥	氧化沟
6	宁波脱水污泥 2	混流污水污泥	氧化沟	29	苏州脱水污泥 2	混流污水污泥	氧化沟
7	宁波贮泥池污泥	工业污水为主污泥	活性污泥	30	苏州脱水污泥 3	生活污水为主污泥	活性污泥
8	绍兴脱水污泥	工业污水为主污泥	活性污泥	31	苏州贮泥池污泥	生活污水为主污泥	活性污泥
9	嘉兴脱水污泥	工业污水为主污泥	A ² /O	32	苏州脱水污泥 4	生活污水为主污泥	AB 工艺
10	金华脱水污泥 1	混流污水污泥	A ² /O	33	无锡脱水污泥 1	生活污水为主污泥	A ² /O
11	金华脱水污泥 2	生活污水为主污泥	A ² /O	34	无锡脱水污泥 2	生活污水为主污泥	A ² /O
12	湖州脱水污泥 1	混流污水污泥	A ² /O	35	常州脱水污泥 1	生活污水为主污泥	A ² /O
13	湖州脱水污泥 2	混流污水污泥	A ² /O	36	常州脱水污泥 2	生活污水为主污泥	A ² /O
14	台州脱水污泥 1	生活污水为主污泥	氧化沟	37	常州脱水污泥 3	生活污水为主污泥	A ² /O
15	台州脱水污泥 2	工业污水为主污泥	A ² /O	38	扬州脱水污泥	生活污水为主污泥	A ² /O
16	上海脱水污泥 1	生活污水为主污泥	活性污泥	39	泰州脱水污泥	工业污水为主污泥	A ² /O
17	上海脱水污泥 2	生活污水为主污泥	活性污泥	40	南通脱水污泥	混流污水污泥	活性污泥
18	上海脱水污泥 3	生活污水为主污泥	活性污泥	41	上海河流污水处理厂污泥	河流污水厂污泥	活性污泥
19	上海脱水污泥 4	生活污水为主污泥	活性污泥	42	上海脱水污泥处理样 1	—	活性污泥
20	上海脱水污泥 5	生活污水为主污泥	活性污泥	43	上海脱水污泥处理样 2	—	活性污泥
21	上海脱水污泥 6	工业污水为主污泥	活性污泥	44	上海企业污泥	—	活性污泥
22	上海脱水污泥 7	生活污水为主污泥	A ² /O	45	南京企业污泥 1	—	活性污泥
23	上海脱水污泥 8	混流污水污泥	活性污泥	46	南京企业污泥 2	—	活性污泥

* A²/O: 厌氧-缺氧/好氧处理。

(OCPs) 的提取 称取样品 5.00 g, 加入 30 ml 丙酮: 石油醚 (1: 1, v/v) 混合液超声萃取 20 min 后, 以 2700 r/min 离心 7 min, 萃取、离心重复 3 次, 合并萃取液, 经旋转蒸发仪浓缩至 1 ml 左右, 然后用正己烷将其转移至分液漏斗中, 在分液漏斗中加入此提取液体积 1/10 左右的浓硫酸, 振荡 1 min, 静止分层后, 弃去硫酸层, 按上述步骤重复数次, 直至加入的提取液两相界面清晰均呈无色透明时止, 然后向弃去硫酸层的提取液中加入其体积一半左右的 20 g/L 的硫酸钠溶液, 振荡 10 余次, 待其静止分层后弃去水层, 如此重复至提取液呈中性, 然后将提取液过准备好的铜粉-无水硫酸钠-硅胶净化柱, 用 30 ml 正己烷: 二氯甲烷 (3: 1, v/v) 洗脱液分 3 次洗脱, 旋转蒸发洗脱液至 1 ml 左右, 然后将溶剂替换为正己烷, 再旋转蒸发近干后用正己烷

定容至 5 ml, 供 GC 测定。同时做空白和加标回收实验。丙酮、石油醚、二氯甲烷和正己烷等有机溶剂均为分析纯, 并经全玻璃系统重新蒸馏。

1.2.2 标准样品 PCBs 混合标准原液浓度为 1 mg/L, 含 PCB18、PCB28、PCB44、PCB52、PCB66、PCB70、PCB74、PCB77、PCB87、PCB99、PCB101、PCB118、PCB126、PCB138、PCB141、PCB153、PCB167、PCB180 和 PCB194 等 19 种 PCBs 单体, 由 Supelco 公司提供; OCPs 混合标准原液浓度为 50 mg/L, 含 α 、 β 、 γ 、 δ -六六六 (α 、 β 、 γ 、 δ -HCH) 和 DDT 类 (p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 p,p' -DDD 和 p,p' -DDT) 等 8 种 OCPs 单体, 由国家标准物质研究中心提供。配制标准工作液时, 分别吸取两种原液各 10、20、40、80 和 200 μ l, 用正己烷定容至 1 ml, 即得浓度为 5、10、20、40 和 100 μ g/ml 的 PCBs 和

OCPs 的标准工作溶液。

1.2.3 分析条件 气相色谱仪为带有 Varian1177 自动进样器的 Varian 3800-⁶³Ni 电子捕获检测器 (GC-ECD)，色谱柱为 CP-sil 24 CB for PCBs 和 OCPs，30 m × 0.25 mm × 0.25 mm。分析时进样口温度为 260 °C，检测器温度为 300 °C，载气为高纯氮气，流速为 1.0 ml/min，线速度为 13.5 cm/s。柱压为 1.7×10^5 Pa，无分流进样量为 1 μl。程序升温过程如下：初温 120 °C，保持 0.5 min，然后以 10 °C/min 升至 180 °C，保持 1 min 后以 15 °C/min 升至 250 °C，保持 25 min，再以 20 °C/min 升至 270 °C 后保持 1 min。样品定性分析采用标样的各色谱峰保留时间对实际样品中的有机氯化合物进行定性，外标法定量，数据采集和处理系统是 Starwork Station 6.0。

在空白中未检出目标化合物，说明整个实验流程对目标化合物没有人为因素影响。PCBs 加标回收率为 59.50% ~ 101.51%，OCPs 加标回收率为 57.21% ~ 89.62%。

2 结果与分析

2.1 城市污泥中 PCBs 和 OCPs 总量及其频数分布

我国长江三角洲地区 46 个城市污泥样品中 PCBs 和 OCPs 总量的分析结果及频数分布见图 1 ~ 4。由图 1 和图 2 可以看出，不同城市污泥中 PCBs 和 OCPs 的含量相差较大，全部污泥中 PCBs 含量在 0 ~ 0.720 mg/kg 之间，平均为 0.076 mg/kg，大部分低于 0.1 mg/kg；OCPs 含量在 0 ~ 0.426 mg/kg 之间，平均为 0.055 mg/kg，大部分低于 0.05 mg/kg。

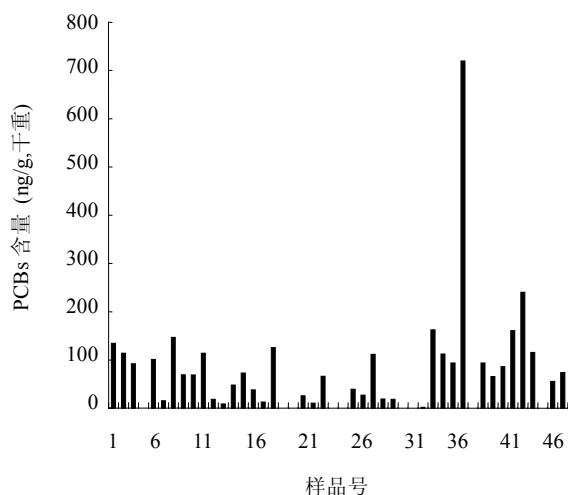


图1 城市污泥中 PCBs 含量

Fig. 1 PCBs contents in municipal sludges

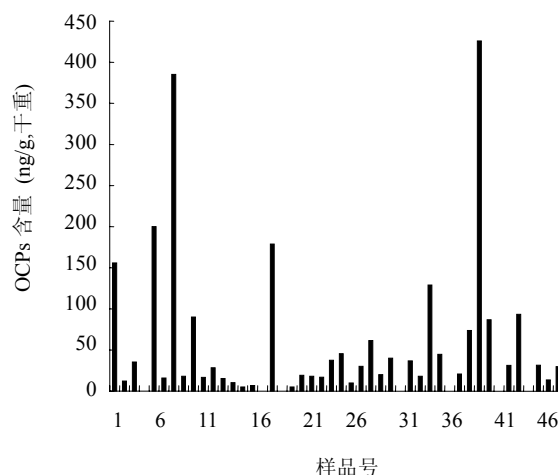


图2 城市污泥中 OCPs 含量

Fig. 2 OCPs contents in municipal sludges

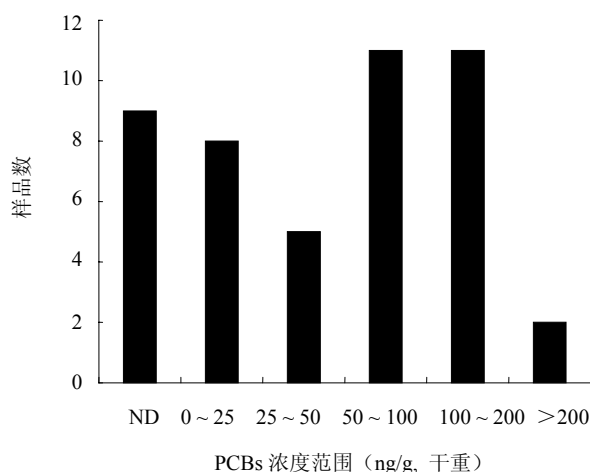


图3 PCBs 在污泥中的含量频数分布

Fig. 3 Frequency distribution of PCBs contents in the sludges

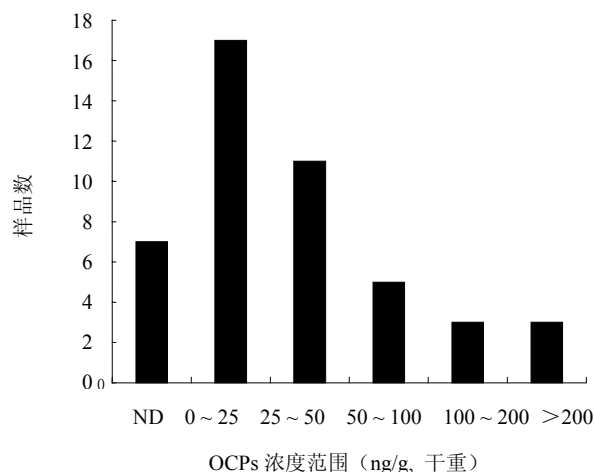


图4 OCPs 在污泥中的含量频数分布

Fig. 4 Frequency distribution of OCPs contents in the sludges

由图 3 和图 4 可见, 46 个城市污泥样品中, 有 37 个样品检测到了 PCBs 的存在, 检出率为 76.09%, 90% 以上的污泥中 PCBs 浓度 $<0.15 \text{ mg/kg}$; OCPs 的检出率为 84.78%, 85% 以上的城市污泥中 OCPs 检出量低于 0.1 mg/kg 。

2.2 城市污泥中 PCBs 和 OCPs 的组分含量

从表 2 可以看出, 19 种 PCBs 单体的检出率为 2.17% ~ 54.35%, 检出率比较高的单体为 PCB99 (54.35%)、PCB66 (50.00%)、PCB18 (47.83%)、PCB44 (47.83%)、PCB126 (32.61%) 和 PCB28 (26.09%); PCBs 单体在污泥样品中的含量为 $3.84 \sim 480.96 \text{ } \mu\text{g/kg}$, 检出量最高的单体为 PCB44 ($480.96 \text{ } \mu\text{g/kg}$), 比较高的为 PCB99 ($315.78 \text{ } \mu\text{g/kg}$)、PCB180 ($398.15 \text{ } \mu\text{g/kg}$)、PCB52 ($240.10 \text{ } \mu\text{g/kg}$)、PCB74 ($278.14 \text{ } \mu\text{g/kg}$)、PCB77 ($120.73 \text{ } \mu\text{g/kg}$) 和 PCB167

($103.96 \text{ } \mu\text{g/kg}$); PCBs 单体平均含量为 $0.08 \sim 27.44 \text{ } \mu\text{g/kg}$, 平均含量最高的单体为 PCB99, 其次为 PCB44 ($18.35 \text{ } \mu\text{g/kg}$)、PCB180 ($13.30 \text{ } \mu\text{g/kg}$)、PCB126 ($11.08 \text{ } \mu\text{g/kg}$) 和 PCB74 ($10.26 \text{ } \mu\text{g/kg}$)。

19 种 PCBs 单体的变异系数 (C.V.) 为 30.18% ~ 358.66% (表 2), PCB28、PCB74、PCB101、PCB138、PCB141、PCB153 和 PCB194 的变异系数较大 ($165.79\% \sim 358.66\%$), 说明这几种 PCBs 单体在不同污泥样品中的含量差异较大; 其余变异系数较低 ($30.18\% \sim 159.0\%$), 说明在城市污泥样品中这些 PCBs 单体含量差异较小。从 PCBs 单体所含氯原子数目来看, 较高含量的单体 ($315.78 \sim 480.96 \text{ } \mu\text{g/kg}$) 所含氯原子数目为 4、5 和 7, 检出率也较高 (表 2)。从上述检出率和检出量两方面来看, PCBs 单体均以 PCB99 和 PCB44 较高, 表明该地区城市污泥中 PCBs

表 2 城市污泥中 PCBs 的检出率 (%) 和含量 ($\mu\text{g/kg}$)

Table 2 Detection rates and contents of PCBs congeners in municipal sludges

PCBs 单体	最低含量	最高含量	平均含量	变异系数 (C.V.)	检出率
PCB18	ND*	60.10	9.14	159	47.83
PCB28	ND	40.10	3.28	291	26.09
PCB52	ND	240.10	6.51	34.21	19.57
PCB44	ND	480.96	18.35	50.39	47.83
PCB66	ND	96.48	7.61	75.37	50.00
PCB70	ND	99.73	2.17	70.15	2.17
PCB74	ND	278.14	10.26	298.54	17.39
PCB77	ND	120.73	6.91	95.43	15.22
PCB87	ND	80.13	2.62	30.18	13.04
PCB99	ND	315.78	27.44	32.65	54.35
PCB101	ND	70.43	7.21	186.56	26.09
PCB118	ND	70.02	2.70	124.75	8.70
PCB126	ND	97.43	11.08	54.16	32.61
PCB138	ND	36.48	0.88	165.79	4.35
PCB141	ND	60.78	1.43	246.11	4.35
PCB153	ND	7.80	0.75	358.66	15.22
PCB167	ND	103.96	3.25	54.35	6.52
PCB180	ND	398.15	13.30	30.47	15.22
PCB194	ND	3.84	0.08	300.87	2.17
$\leq 3\text{-Cl}$	ND	60.10	6.21	225	36.96
4-Cl	ND	480.96	8.64	104.02	25.36
5-Cl	ND	315.78	10.21	85.66	26.96
6-Cl	ND	103.96	1.58	206.23	7.61
7-Cl	ND	398.15	13.3	30.47	15.22
8-Cl	3.84	3.84	0.08	300.87	2.17

* ND: 未检出, 下同。

以 4-Cl 和 5-Cl 同系物为主。从图 5 也看出, PCBs 同系物中以 4-Cl 和 5-Cl 所占比例最高 (>40%), 其余均低于 10%, 这可能与我国生产的 PCBs 是以高氯同系物为主 (占总 PCBs 产量的 80%) 有关, 且基本上都作为变压器的浸渍液, 从而在一定程度上说明了长江三角洲地区的城市污泥中的 PCBs 污染可能与废旧变压器处理不当, 或与某些污水处理厂距离油漆厂较近、该地区某些城市油漆使用量过高、剩余油漆处置不合理等有关。

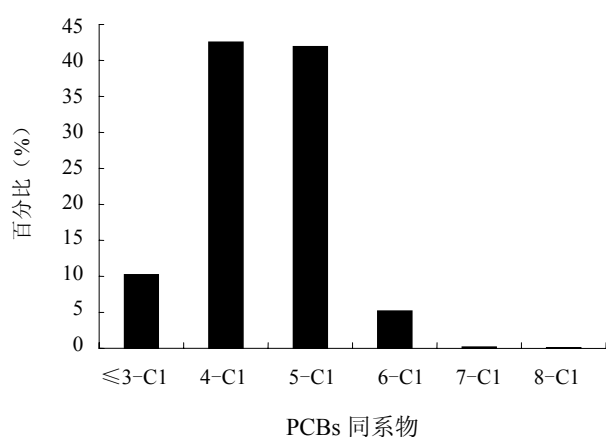


图 5 城市污泥中 PCBs 同系物的组成比例

Fig. 5 Percentages of PCBs congeners in municipal sludges

从表 3 可以看出, 8 种 OCPs 单体的检出率在 10.87% ~ 78.26% 之间, 检出率的高低顺序为 p,p'-DDE (78.26%)、p,p'-DDD (56.52%)、o,p'-DDT (50.00%)、 γ -HCH (45.65%)、 α -HCH (28.26%)、 β -HCH (28.26%)、 δ -HCH (13.04%) 和 p,p'-DDT (10.87%); 供试污泥中 8 种 OCPs 单体的含量范围为 29.74 ~ 183.66 $\mu\text{g/kg}$, 含量较高的单体为 o,p'-DDT (183.66 $\mu\text{g/kg}$)、p,p'-DDE (155.15 $\mu\text{g/kg}$) 和 β -HCH (134.91 $\mu\text{g/kg}$); OCPs 平均含量为 1.66 ~

15.06 $\mu\text{g/kg}$, 平均含量较高的单体为 p,p'-DDE (15.06 $\mu\text{g/kg}$)、o,p'-DDT (11.45 $\mu\text{g/kg}$) 和 p,p'-DDD (7.31 $\mu\text{g/kg}$)。可见, 长江三角洲地区城市污泥中 OCPs 组分以 DDT 类为主, 并以 p,p'-DDE 和 o,p'-DDT 两种单体最为明显。供试污泥中 8 种 OCPs 单体的变异系数范围为 65.43% ~ 301.88%, α -HCH、 δ -HCH 和 p,p'-DDT 的变异系数较大 (195.31% ~ 301.88%), 其余的变异系数较低 (65.43% ~ 143.55%), 说明在不同城市污泥中 α -HCH、 δ -HCH 和 p,p'-DDT 的含量差异较大, 其余的 OCPs 单体的含量差异较小。

2.3 不同地区城市污泥中 PCBs 和 OCPs 的含量

根据污水处理厂所处的地理位置, 将收集到的城市污泥划分为 3 个地区污泥: 浙江地区污泥、江苏地区污泥和上海地区污泥。不同地区城市污水处理厂污泥中 PCBs 和 OCPs 的含量差异较大 (表 4)。从表 4 可以看出, 江苏地区城市污泥中 PCBs 平均含量最高, 为 0.106 mg/kg, 上海地区城市污泥中 PCBs 平均含量最低, 为 0.028 mg/kg。同一地区内的污泥中 PCBs 含量变化也很大, 如江苏地区污泥和浙江地区污泥 PCBs 最低含量均为未检出, 最高含量分别为 0.720 mg/kg 和 0.147 mg/kg。

OCPs 在不同地区城市污泥中平均含量差异也较大, 其中江苏地区城市污泥中 OCPs 平均含量最高, 为 0.068 mg/kg, 上海地区城市污泥中 OCPs 平均含量最低, 为 0.033 mg/kg。同一地区内的城市污泥中 OCPs 含量差异也较大, 如江苏地区和浙江地区 OCPs 最高含量分别为 0.426 mg/kg 和 0.385 mg/kg, 最低含量均为未检出。上海地区不同污泥间 OCPs 含量也有一定差异, 最高和最低含量分别为 0.179 mg/kg 和未检出 (表 4)。

表 3 城市污泥中 OCPs 单体的检出率 (%) 和含量 ($\mu\text{g/kg}$)

Table 3 Detection rates and contents of OCPs congeners in municipal sludges

OCPs 单体	最低含量	最高含量	平均含量	变异系数 (C.V.)	检出率
α -HCH	ND	83.18	6.38	195.31	28.26
β -HCH	ND	134.91	4.74	143.55	28.26
γ -HCH	ND	79.48	5.69	120.54	45.65
δ -HCH	ND	87.65	2.41	296.76	13.04
p,p'-DDE	ND	155.15	15.06	98.21	78.26
o,p'-DDT	ND	183.66	11.45	65.43	50.00
p,p'-DDD	ND	68.37	7.31	129.47	56.52
p,p'-DDT	ND	29.47	1.66	301.88	10.87

表 4 不同地区城市污泥中 PCBs 和 OCPs 的含量 (mg/kg,干重)

Table 4 Contents of PCBs and OCPs in municipal sludges from different regions

地区	样本数	最低含量		最高含量		平均含量	
		PCBs	OCPs	PCBs	OCPs	PCBs	OCPs
浙江	15	ND	ND	0.147	0.385	0.070	0.066
江苏	14	ND	ND	0.720	0.426	0.106	0.068
上海	11	ND	ND	0.125	0.179	0.028	0.033

2.4 不同类型城市污泥中 PCBs 和 OCPs 的含量

不同类型污泥中 PCBs 和 OCPs 含量如表 5 所示。由表 5 可知,污泥类型不同,PCBs 和 OCPs 的含量也不同。其中企业污水污泥和混流污水污泥中 PCBs 平均含量最低,河流污水处理厂污泥、污泥制

品和消化污泥中 PCBs 平均含量较高,以生活污水为主的污泥中 PCBs 含量相差很大,最低和最高含量分别为未检出和 0.720 mg/kg。混流污水污泥和工业污水为主污泥中 PCBs 含量差异也较大,消化污泥和污泥制品中 PCBs 含量也有一定程度的差异。

表 5 不同类型城市污泥中 PCBs 和 OCPs 的含量 (mg/kg, 干重)

Table 5 Contents of PCBs and OCPs in different type municipal sludges

污泥类型	样本数	最低含量		最高含量		平均含量	
		PCBs	OCPs	PCBs	OCPs	PCBs	OCPs
生活污水为主污泥	25	ND	ND	0.720	0.426	0.080	0.056
混流污水污泥	9	ND	ND	0.135	0.156	0.050	0.035
工业污水为主污泥	6	0.011	0.007	0.147	0.385	0.067	0.101
消化污泥	2	0.086	ND	0.135	0.156	0.111	0.078
企业污水污泥	3	ND	0.014	0.074	0.032	0.043	0.025
河流污水处理厂污泥	1	—	—	—	—	0.161	0.031
污泥制品	2	0.116	ND	0.240	0.093	0.178	0.046

不同类型污泥中 OCPs 的平均含量差异也较大(表 5),其中以工业污水为主污泥的 OCPs 平均含量最高,企业污水污泥中 OCPs 平均含量最低,除了企业污泥中 OCPs 含量不存在数量级上的差别之外,其余相同类型污泥中 OCPs 含量差异均较大。

国外很早就开展了城市污泥中 PCBs 和 OCPs 的分析研究^[3,5,17-19]。从总体上看,我国长江三角洲地区城市污泥中 PCBs 含量比美国、德国、荷兰和瑞士的都低^[3,17],比英国和加拿大的城市污泥 PCBs 含量低或大体上处于同一水平^[3]。我国长江三角洲地区城市污泥中 OCPs 含量要比国外很多城市污泥中 OCPs 含量低得多^[5,10]。

2.5 影响城市污泥中 PCBs 和 OCPs 含量因素的初步分析

影响城市污泥中 PCBs 和 OCPs 含量的因素很多,也很复杂。污水中的 PCBs 和 OCPs 在污水处理过程中高度富集于沉积物中,富集系数高达几个数量级^[20]。因此,污泥中 PCBs 和 OCPs 的种类和含

量首先与污水的来源密切相关。化工(如纺织、印染、铸造等)、木材加工、电器等工业污水是污泥中 PCBs 和 OCPs 等有机污染物的主要来源^[20]。在通常情况下,以处理生活污水为主的城市污泥中 PCBs 和 OCPs 的含量较低,以处理工业污水为主产生的城市污泥中其含量较高。如杭州脱水污泥 1 源于 50% 的工业污水,宁波贮泥池污泥源于 95% 以上的工业污水,两者 PCBs 和 OCPs 含量均很高。而主要源于生活污水(85% 以上)的杭州脱水污泥 4、上海脱水污泥 3 和 4 以及苏州脱水污泥 3,其中的 PCBs 和 OCPs 含量均很低甚至没有检测到。但更关键的还是 PCBs 和 OCPs 在某种工业污水中的浓度及其在工业污水中的比例^[21]。如源于工业污水比例比较高的宁波脱水污泥 2 和湖州脱水污泥 1,PCBs 和 OCPs 的含量很低,甚至低于某些以生活污水为主产生的污泥,如上海脱水污泥 2 和宁波脱水污泥 1 等。污泥中有机污染物种类和含量还与其理化性质有关。PCBs 和 OCPs 是低水溶性的化合物,在辛醇-水之

间的分配系数 K_{ow} 很大, 且难被生物降解, 易被污泥吸附。另外, 城市污泥中 PCBs 和 OCPs 的含量也与污水处理工艺有关。采用生物处理系统处理城市污水, 可以不同程度地去除污水中的某些有机污染物^[20]。厌氧条件比好氧条件对某些有机污染物的降解效果好。将好氧和厌氧结合起来处理, 可以更为有效地去除难降解有机污染物^[21], 其效果与污泥中的 PCBs 和 OCPs 的浓度、微生物的种类和数量有关。但目前我国大多数城市污泥属于未经消化处理的生污泥, 消化污泥中各种有机污染物的含量不同程度地降低。初沉池污泥和二沉池污泥中的有机污染物含量也不一样。在本试验中, 氧化沟处理的宁波脱水污泥 2、苏州脱水污泥 1 和 2 中 PCBs 和 OCPs 含量均较低; A^2/O 处理的常州脱水污泥 2 中 PCBs 含量较高, 而 OCPs 含量较低, 大部分 A^2/O 处理的污泥中 PCBs 和 OCPs 含量相对较高, 而活性污泥处理的污泥中两者含量相对较低(表 1、图 1 和图 2)。

3 结语

城市污泥中的有机污染物是影响其农业利用的重要限制因素之一。污泥中有机污染物的种类和含量的影响因素复杂多样, 不同的污水处理厂或同一污水处理厂在不同时期产生的污泥中有机污染物的种类和含量都不同。目前, 农用资源化是城市污泥最有前景的处置方式, 如何有效地降低污泥中有机污染物的含量, 使之安全利用于农业生产是今后值得研究的课题。此外, 不少研究结果表明, 象重金属一样, 农用城市污泥中的有机污染物可在土壤中累积和引起农作物的污染, 但目前却还没有象重金属一样制定出比较完善的限量控制标准。我国只是对 PCBs 和苯并[a]芘有控制标准(0.2 mg/kg 和 3.0 mg/kg)。本研究也只是对我国长江三角洲地区 15 个比较发达的典型城市的 46 个污泥中的 PCBs 和 OCPs 的组分、含量和分布特征进行了初步研究, 结果表明其中只有 2 个城市污泥中 PCBs 含量超过国家规定的控制标准, 但也应引起足够重视, 今后应该在广度和深度上进一步加强这方面的研究, 为城市污泥的农用资源化提供科学依据。

参考文献:

[1] 莫测辉, 吴启堂, 蔡全英, 李桂荣, 蒋成爱. 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

[2] United States Environmental Protection Agency. Biosolids Generation, Use and Disposal in the United States (EPA530-R-99-009). Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response, 1999

[3] Smith SR. Agricultural recycling of sewage sludge and the environment. Wallingford: CAB International, 1996, 207-236

[4] Hagenmaier H, She J, Benz T, Dawidowsky N. Analysis of sewage sludge for polyhalogenated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and diphenylethers. Chemosphere, 1992, 25 (7-10): 1457-1462

[5] McIntyre AE, Lester JN. Occurrence and distribution of persistent organochlorine compounds in U.K. sewage sludges. Water, Air and Soil Pollution, 1984, 23: 379-415

[6] Agence de l'Eau Rhin Meuse. Recherche de quelques micro-pollutants dans des boues de stations d'épuration urbaines du bassin Rhin-Meuse. Resultats non publiés, communiqués gracieusement par l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse pour la rédaction de ce document. France, 1992

[7] Webber MD, Lesage S. Organic contaminants in Canadian municipal sludges. Waste Management and Research, 1989 (7): 63-82

[8] Jacobs LW, O'Connor GA, Overcash MA, Zabik MJ, Rygielwicz P. Effects of trace organics in sewage sludge on soil-plant systems and assessing their risk to humans // Page AL, Logan TG, Ryan JA. Land Application of Sludge. Chelsea: Lewis Publisher, 1987: 101-143

[9] Rappe C. Source of exposure, Environmental concentrations and exposure assessment of PCDDs and PCDFs. Chemosphere, 1993, 127 (1-3): 211-225

[10] 莫测辉, 蔡全英, 吴启堂, 李桂荣, 王伯光, 田凯. 城市污泥中有机污染物的研究进展. 农业环境保护, 2001, 20 (4): 273-276

[11] 陈同斌, 黄启飞, 高定, 郑玉琪, 吴吉夫. 中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势. 环境科学学报, 2003, 23 (5): 561-569

[12] Lega R, Ladwig G, Meresz O, Clement RE, Crawford G, Salemi R, Jones Y. Quantitative determination of organic priority pollutants in sewage sludge by GC/MS. Chemosphere, 1997, 34 (8): 1705-1712

[13] Schnaak W, Kuchler T, Kujawa M, Henschel KP, Suszenbach D. Organic contaminants in sewage sludge

- and their ecotoxicological significance in the agricultural utilization of sludge. *Chemosphere*, 1997, 35 (1/2): 5-11
- [14] Harrison EZ. Land application of sewage sludge: An appraisal on the US regulation. *J. Environ. Pollut.*, 1999, 11 (1): 1-36
- [15] 乔显亮, 骆永明. 我国部分城市污泥化学组成及其农用标准初探. *土壤*, 2001, 33 (4): 205-209
- [16] 任剑璋, 全浩, 狄一安. 污泥中潜在的二恶英污染物质. *环境科学研究*, 1998, 11 (3): 11-14
- [17] Furr AK, Lawrence AW, Tong SSC, Grandolfo MC, Hofstadter RA, Bache CA, Gutenmann WH, Lisk DJ. Multielement and chlorinated hydrocarbon analysis of municipal sewage sludges of american cities. *Environ. Sci. Technol.*, 1976, 10: 683
- [18] Water Research Centre. PCB in sewage sludges 1971-72. *Water Pollution Research Bulletin*, WRC Medmenham U.K., 1973: 16
- [19] Water Research Centre PCB in Sewage Sludges 1971-72. *Water Pollution Research Bulletin*, WRC Medmenham U.K., 1974: 19
- [20] 汪大翠, 徐新华, 宋爽. 工业废水中专项污染物处理手册. 北京: 化学工业出版社, 2000, 322-357
- [21] 赵剑强, 张希衡. 34 种有机毒物对厌氧消化影响试验研究. *中国环境科学*, 1992, 12(4): 250-254

PCBs and OCPs in Municipal Sludges from Yangtze River Delta Area

SHEN Rong-yan^{1,2,3}, LUO Yong-ming^{1,2,3}, ZHANG Gang-ya^{1,2,3}, LI Zhen-gao^{1,2}, TENG Ying^{1,2}, QIAN Wei^{1,2}

(1 *Soil and Environment Bioremediation Research Centre, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;*

2 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;*

3 *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

Abstract: Concentrations and congeners of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in forty-six municipal sludges derived from fifteen cities in the Yangtze River Delta Area of China were determined by gas chromatography (GC) after ultrasonic extraction and silica gel cleanup. PCBs concentrations ranged from non-detectable to 0.720 mg/kg (dry weight, DW) and averaged 0.076 mg/kg, with most sludges containing < 0.1 mg/kg. PCBs concentrations in only two sludge samples were > 0.2 mg/kg, the limit value for sludge applied to agricultural land in China. OCPs concentrations varied between non-detectable and 0.426 mg/kg (DW), with an average value of 0.055 mg/kg and most sludges contained < 0.05 mg/kg. Among PCBs, PCB44, PCB180, PCB99, PCB52, PCB74, PCB77 and PCB167 were most enriched in the sludges analyzed, and among OCPs, o, p'-DDT, p, p'-DDE, β -HCH, δ -HCH, α -HCH, γ -HCH, p, p'-DDD and p, p'-DDT were detected from major to minor. The congeners, concentrations and distributions of the two kinds of organic pollutants in the municipal sludges were related to sludge type, source and treatment technology, together with the physico-chemical properties of PCBs and OCPs.

Key words: Yangtze River Delta, Municipal sludge, Polychlorinated biphenyls, Organochlorine pesticides