

春冬季节对堆肥修复多环芳烃(PAHs)污染土壤的影响

方云^{1,2}, 赵秀兰¹, 魏源送^{2*}, 杨宇², 沈颖², 郑嘉熹^{2,3}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 3. 北京航空航天大学化学与环境学院, 北京 100191)

摘要:采用强制通风堆肥法修复多环芳烃 PAHs(16种)污染土壤, 比较了春季和冬季时堆肥法对 PAHs 污染土壤的修复效果. 结果表明, 冬季时受污染土壤中 PAHs 降解率高于春季, 1号堆料[$m(\text{土壤}):m(\text{猪粪}):m(\text{锯末})=1:1:1$ (干重)]和2号堆料[$m(\text{土壤}):m(\text{猪粪}):m(\text{锯末})=1:3:1$ (干重)]的总 PAHs 降解率 $>70\%$, 但1号堆料的总 PAHs 降解率(74.61%)高于2号堆料, 低、中和高环三类 PAHs 的降解率分别为 66.46%、79.12% 和 75.88%; 堆肥过程结束后, 受污染土壤(干重)中大部分 PAHs 残留量均 $\leq 1\,000\ \mu\text{g}/\text{kg}$, 但苯并[b]荧蒽在春季试验的残留量较高, 它在1号和2号堆料的残留量分别为 $25\,000\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $20\,000\ \mu\text{g}/\text{kg}$, 而它在冬季2个堆体的残留量均低于 $5\,000\ \mu\text{g}/\text{kg}$; 堆肥修复污染土壤过程中总 PAHs 降解的一级反应动力学拟合结果表明, 冬季拟合程度高于春季, $R^2 > 0.6$, 半衰期约为 13 d.

关键词:堆肥; 多环芳烃; 生物修复; 污染土壤

中图分类号:X705; X713 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)06-1688-09

Comparison of Bioremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Contaminated Soil by Composting in the Spring and Winter

FANG Yun^{1,2}, ZHAO Xiu-lan¹, WEI Yuan-song², YANG Yu², SHEN Ying², ZHENG Jia-xi^{2,3}

(1. College of Resources and Environments, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. School of Chemistry & Environment, Beijing University of Aeronautics & Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: In this study, lab-scale bioremediation experiments of soil contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) with aerated composting were compared in the Spring and Winter. Results showed that PAHs degradation rate in the winter was higher than that in the spring, and the total PAHs degradation rates were over 70% for both Pile 1 (the dry weight ratio of soil, swine manure and sawdust as 1:1:1) and Pile 2 (the dry weight ratio of soil, swine manure and sawdust as 1:3:1), but the PAHs degradation rate of Pile 1 as 74.61% was higher than that of Pile 2 the degradation rates of low, middle, high benzene-ring types PAHs were 66.46%, 79.12%, 75.88%, respectively. After composting most of kinds of PAHs contents in soil were less than $1\,000\ \mu\text{g}/\text{kg}$ (dry weight) except BbF, for example, BbF contents of these two piles in the Spring, $25\,000\ \mu\text{g}/\text{kg}$ and $20\,000\ \mu\text{g}/\text{kg}$, respectively, were much higher than those in the winter experiments, both less than $5\,000\ \mu\text{g}/\text{kg}$. The first reaction order model was used to simulate degradation of PAHs during composting, and results showed that the model was fitted better in winter ($R^2 > 0.6$) than in spring, and the half-life of PAHs degradation in winter was about 13 d.

Key words: composting; polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs); bioremediation; contaminated soil

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs)是2个或2个以上的苯环以链状、角状或串状排列组成的化合物. 土壤中典型的内源 PAHs 浓度为 $1\sim 10\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[1], 与土壤背景值相比, 我国大部分地区如北京、天津、江苏、山东、河北、浙江、珠江三角洲、贵州、福州等地均有不同程度的污染^[2~10], 如北京四环内土壤中的 PAHs 平均浓度为 $1\,637\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[10]、天津滨海新区土壤中的 PAHs 平均浓度为 $1\,326\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[11]. 章海波等^[12]研究表明: 环境中的 PAHs 主要来源于焦化煤气、有机化工、炼钢炼铁和发电等工业, 其中焦化厂是排放 PAHs 最严重的一

类工厂. 焦化厂排放的废气、废水通过迁移转化最终汇入土壤, 使土壤中的 PAHs 含量超标, 如北京某废弃焦化厂表层土中的 PAHs 浓度高达 $1.56 \times 10^5\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[13]、沈抚石油废水灌区有些底层土壤的多环芳烃含量超过 $6 \times 10^5\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[9], 这对周围环境造成了严重污染. 值得注意的是, 我国土壤 PAHs 污染程

收稿日期: 2009-12-31; 修订日期: 2010-03-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578156); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA06Z344)

作者简介: 方云(1983~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物资源化利用. E-mail: fangyun8363@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yswel@cees.ac.cn

度呈不断增加的趋势. 许姗姗等^[14]对 2020 年全国多环芳烃排放量的估算结果表明:预计 PAHs 排放量将从 2004 年的 0.8 万 t 增加到 2020 年 1.5 万 t. PAHs 的低溶解性使土壤成为 PAHs 的重要归宿,而进入土壤的 PAHs,比较容易分配到生物体内,并通过食物链进入生态系统,从而对人类健康和生态系统构成威胁. 因此,美国国家环保局将 16 种 PAHs 列为优先污染物^[15,16],我国也把 PAHs 列入了环境监测的污染物黑名单^[16],所以,PAHs 在土壤中的环境行为及其去除亟待研究和解决. 在 20 世纪 80 年代末、90 年代初,国外开始尝试采用堆肥法处理被有机污染物污染的土壤. 近 10 年前,人们开始广泛采用堆肥技术对有机污染土壤进行生物修复,其中包括多环芳烃污染土壤^[17,18],大部分研究者所用试验材料、试验条件、污染物种类、土壤性质均不相同^[19],这些试验研究主要关注堆肥过程中的堆体温度控制^[19],缺乏不同季节对堆肥法修复 PAHs 污染土壤的研究. 综上所述,针对北方地区的气候特点,本研究采用强制通风堆肥法修复 PAHs 污染土壤,通过研究,初步考察和比较堆肥法在春、冬两季对 PAHs 污染土壤的修复效果的影响,同时也初步研究了被污染土壤中 PAHs 在堆肥法修复过程的降解动力学.

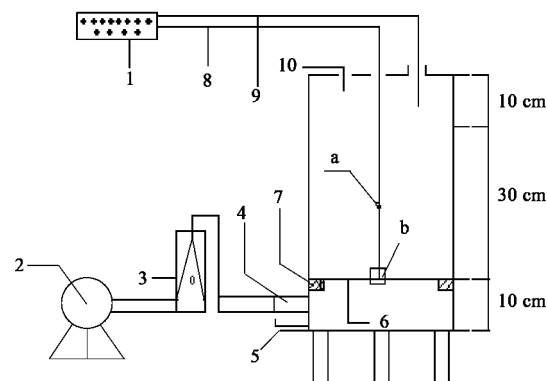
1 材料与方法

1.1 试验装置

本试验采用自行设计的强制通风堆肥试验系统(图 1),堆肥试验装置为圆柱体形(高×直径=50 cm×30 cm,有效容积 21.20 L). 装置上部设置密封盖和通气孔,通过气泵(AC0308,广东海利集团)对系统进行曝气通风;采用温度传感器(JWB/P/C)、湿度传感器(JSL-6ATD)测定堆体温度和堆体上方湿度,每隔 4 h 通过巡检仪(KSL/D-04RP2VOB1 北京昆仑海岸公司)自动记录 1 次. 采用温湿度表测定环境温度和湿度. 分别在 2007 年冬 12 月与 2008 年春 5 月开展堆肥法修复 PAHs 污染土壤试验各 1 次.

1.2 试验材料

试验所用 PAHs 污染土壤来自北京某焦化厂(表 1),土壤为沙质土. 由表 1 可知,焦化厂土壤被 PAHs 严重污染,不同采样点的土壤总 PAHs 含量在 $2.4 \times 10^3 \sim 6 \times 10^5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内. 猪粪来自北京郊区某养猪场,调理剂采用北京郊区某木材加工厂的木屑. 堆料和调理剂的初始特征如表 2 所示. 试验所



1. 温湿度记录仪; 2. 曝气泵; 3. 转子流量计; 4. 通风管;
5. 滤液取样管; 6. 穿孔板; 7. 承托支架; 8. 温度检测接口;
9. 湿度检测接口; 10. 出气口; a, b. 温度检测点

图 1 堆肥法修复 PAHs 土壤的试验装置

Fig. 1 Diagram of the composting setup for bioremediation of PAHs contaminated soil

用冷冻干燥机型号为 ALPHA 1-2LD PLUS, Christ, Germany; 所用试剂为农残级, 美国 Fisher Scientific 公司生产; GC/MS 型号为 Agilent GC-MSD 6890N/5973.

1.3 试验方法

春、冬两季均是土壤、猪粪和木屑混合均匀后分成 2 堆, 其中 1 号堆料由土壤、猪粪、木屑按 1:1:1 混合; 2 号堆料由土壤、猪粪、木屑按 1:3:1 混合, 2 个堆体的堆料初始含水率控制在 50% ~ 65%. 将均匀混合后的堆料装入反应器后, 置于裸放在环境中的柜子中.

1.4 采样和分析方法

分别在试验的第 0、3、7、14、21、28 d 从堆体上、中、下分层采样, 混合均匀后采用四分法取样约 500 g 鲜样进行各项指标的分析.

采样后 24 h 内测定含水率、有机质、pH^[20] 值等指标. 鲜样经冷冻干燥后密封保存在 4℃ 冷库, 在 1 个月内分析测定 PAHs. 冷干后的样品过 60 目筛, 保存在 4℃ 冷库以备后续的 PAH 分析. 样品预处理参考文献^[23]的方法, 样品经过预处理后用正己烷定容成 1 mL 以备 GC/MS 上机分析. GC/MS 分析条件参考岛津公司 GCMS-QP2010 PLUS 测定 PVC 和橡胶中的 16 种 PAHs 的方法, 进样口温度设定 280℃, 采用 Splitless 进样方式, 流量控制为 Linear velocity 在 44.4 cm/min 下进样, 选用 RTX-5ms, 30 m×0.25 mmid×0.25 μm 色谱柱, 柱子的升温过程为 50℃ (3 min)、10℃/min 至 200℃ (1 min)、5℃/min 至 280℃ (8 min), 设置接口温度与离子源温度为

表 1 北京某焦化厂不同土样中的多环芳烃 (PAHs) 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 1 Concentrations of PAHs contaminated soil in a coke plant of Beijing/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

环数	PAH	土壤样品号				
		1	2	3	4	5
低环(2~3 个苯环)	萘(Nap)	234	661	3 159	482	11 862
	苊烯(Acy)	137	494	1 189	433	22 080
	苊(Ace)	42	36	983	37	3 062
	芴(Fl)	172	222	797	198	21 464
	菲(Phe)	2 968	622	1 518	453	19 811
	蒽(An)	575	27	242	20	13 313
中环(4~5 个苯环)	荧蒽(Flu)	1 552	127	189	62	30 847
	芘(Pyr)	1 008	176	213	49	24 316
	苯并[a]蒽(BaA)	546	111	126	47	40 330
	蒜(Chr)	388	58	66	32	18 396
	苯并[b]荧蒽(BbF)	833	239	256	142	32 006
	苯并[k]荧蒽(BkF)	162	52	48	31	19 879
	苯并[a]芘(BaP)	342	156	108	71	49 380
高环(6 个苯环)	茚并[1,2,3-cd]芘(Inp)	931	365	288	192	107 478
	二苯并[a,h]蒽(DBA)	263	112	109	58	30 903
	苯并[g,h,i]花(BgP)	541	222	241	115	58 279
总 PAH		10 694	3 680	9 530	2 422	503 406

表 2 春、冬季堆肥原料的主要特征参数¹⁾
Table 2 Characteristics of raw materials in the Spring and Winter experiments

	项目	容重/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	含水率/%	pH	电导率/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	有机质/%	总 PAHs $\times 10^5/\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
原料	猪粪	204.21	78.05	7.49	1 024	91.64	—
	土壤	928	10.78	7.96	213	5.80	—
	木屑	171	42.98	4.98	200	—	—
春季	1 号堆料	250.00	58.35	7.67	406	48.12	6.83
	2 号堆料	296.80	63.14	7.73	697	58.12	4.73
冬季	1 号堆料	244	50.05	7.12	270	53.81	5.01
	2 号堆料	284	52.64	7.61	400	65.05	3.42

1) 堆料均按干重质量比混合;PAHs 含量均以原料干重计,下同

280℃和 250℃,采用 Scan 模式进行定性分析,SIM 模式进行定量分析.通过空白加标实验 16 种多环芳烃的回收率在 70%~100% 之间.

2 结果与讨论

2.1 堆体温度

由图 2 可知,春季试验时的环境温度为 20~30℃,堆温在 20~45℃ 之间,并且堆温大部分时间保持在 25℃ 以上;冬季试验时的环境温度在 -1~3℃,堆温受环境温度影响较大,堆温在 15~25℃ 之间,但大部分时间堆温保持在 10~20℃ 之间.春、冬 2 次实验中 2 号的堆温略高于 1 号的堆温,这源于 2 号堆体的有机质含量较高,有利于微生物繁殖和堆体升温.基于无害化的原则,通常堆肥过程的堆体温度应高于 45℃,但在本研究中,由于土壤中高 PAHs 含量抑制了堆体中的微生物种群数量及活性;且模拟堆肥实验装置体积较小,不利于堆体快速升温,从

而使堆体在升温期升温慢及升温幅度较小,导致堆温低于常规堆肥的高温范围.如 Guerin 等^[21]的研究表明,在 12 周的堆肥周期内,堆体最高温度为 42℃,其他大部分时间温度低于 30℃.

2.2 PAH 降解效果

2.2.1 降解率

如图 3 和表 3 所示,春季试验中,1 号堆体中 16 种 PAHs 的总降解率为 28.61%,其中低环类 PAHs 的降解率为 50%~80%,中环类 PAHs 的降解率为 50%~15%,高环类 PAHs 的降解率为 10%~30%;2 号堆体中 16 种 PAHs 降解率的变化趋势与 1 号堆体相同,16 种 PAHs 的总降解率为 23.06%,低环类 PAHs 的降解率为 30%~70%;中环类 PAHs 的降解率逐渐下降(50%~10%);高环类 PAHs 的降解率逐渐增高(0~40%).总之,春季试验不同 PAHs 的降解率依次为低环>中环>高环,与 Lei^[22]等的研究结果相符,其中 PAHs 的优先降解次序为 2 环、3

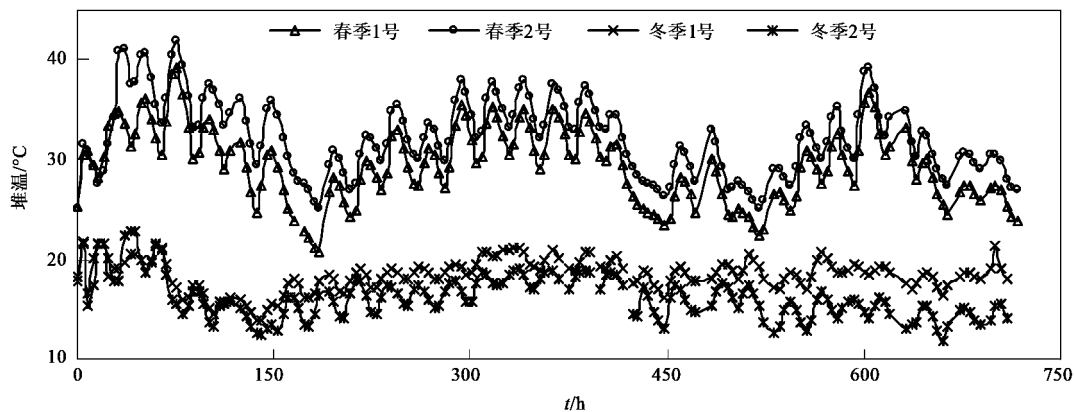


图 2 春、冬两季试验的堆体温度

Fig. 2 Profiles of pile temperature in the Spring and the Winter experiments

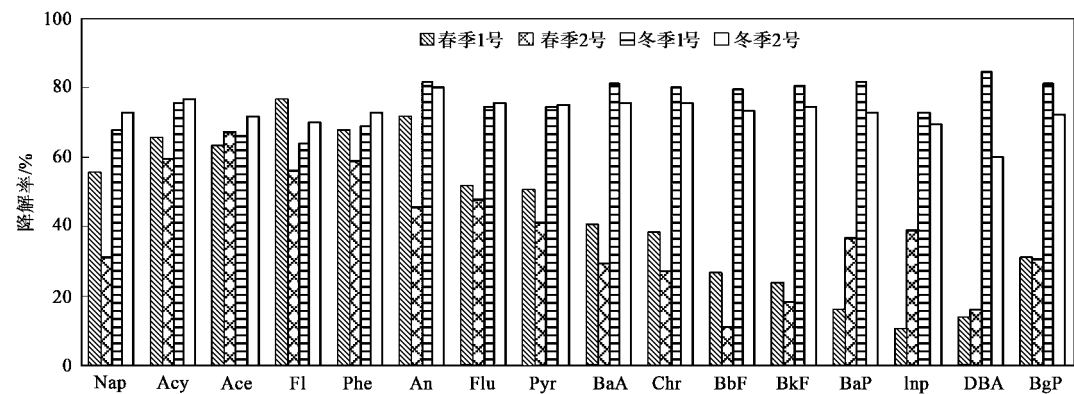


图 3 春、冬两季试验时不同 PAHs 的降解率变化

Fig. 3 PAHs degradation rates of contaminated soil bioremediated by composting in the Spring and the Winter

表 3 春、冬季堆肥试验时土壤中不同种类 PAHs 的变化

Table 3 Changes of different PAHs in soil during composting in the Spring and the Winter experiments

处理	项目	总 PAHs	低环 PAHs	中环 PAHs	高环 PAHs
春季 1 号	开始	浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	68 260	4 970	47 130
		占总 PAHs 的质量分数/%	100	7.28	69.06
	结束	浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	48 730	1 660	33 390
		占总 PAHs 的质量分数/%	100	3.41	68.52
		降解率/%	28.61	66.60	29.15
春季 2 号	开始	浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	47 250	3 390	29 620
		占总 PAHs 的质量分数/%	100	7.17	62.70
	结束	浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	36 350	1 520	24 710
		占总 PAHs 的质量分数/%	100	4.17	67.98
		降解率/%	23.06	55.16	16.58
冬季 1 号	开始	浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	50 040	16 100	27 400
		占总 PAHs 的质量分数/%	100	39.78	48.07
	结束	浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	12 700	5 400	5 720
		比例/%	100	42.50	45.02
		降解率/%	74.61	66.46	79.12
冬季 2 号	开始	浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	34 170	13 590	16 430
		占总 PAHs 的质量分数/%	100	32.17	54.74
	结束	浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	9 460	3 840	4 320
		占总 PAHs 的质量分数/%	100	40.57	45.69
		降解率/%	72.31	71.74	73.71

环、4 环、5 环、6 环.

冬季试验中,1 号堆体和 2 号堆体的总 PAHs 降解率均 >70% (表 3),并且 16 种 PAHs 的降解率均在 60% (图 3) 以上,其中 1 号堆体中低环类 PAHs 的降解率略低于 2 号堆体,但 1 号堆体的中、高类 PAHs 的降解率均高于 2 号堆体.

对比表 2,受污染土壤中总 PAHs 含量在 $2.4 \times 10^3 \sim 6 \times 10^5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,而本研究所采用土壤总 PAHs 的含量为 $144\,700 \mu\text{g}/\text{kg}$. 由表 4 可知,由于稀释作用,土壤中添加猪粪和锯末可导致土壤中 PAHs 的含量大幅降低,尤其是土壤:猪粪:锯末的混合比

例为1:3:1时,因添加了较多猪粪,稀释作用更为明显.所以,在本研究中,一方面土壤中 PAHs 含量由于稀释而降低,堆体中总 PAHs 均低于 $1 \times 10^5 \mu\text{g}/\text{kg}$;另一方面,堆肥过程的生物降解大大降低了土壤中 PAHs 的含量,导致堆肥结束后土壤中大部分 PAHs 的含量低于 $1 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{kg}$ (表 5).此外,由于污染土壤中苯并[b]荧蒹的初始含量(高达 $3.6 \times 10^4 \mu\text{g}/\text{kg}$)远高于其他 PAHs,堆肥结束后它在堆料中的含量依然很高,分别为春季 $>1.9 \times 10^4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和冬季 $3 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{kg}$.

2.2.2 堆肥过程中不同种类 PAHs 的变化

表 4 堆肥开始堆料中 PAHs 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 4 Concentrations of PAHs in the tests in the Spring and the Winter in the beginning of experiments/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

处理	萘	苊烯	苊	芴	菲	蒽	荧蒽	芘
春季 1 号	823.37	1 141.17	123.18	1 132.21	1 588.94	160.56	1 825.48	1 245.80
春季 2 号	355.18	756.52	147.16	620.17	1 436.20	71.78	1 448.99	878.81
冬季 1 号	2 695.53	218.93	8 229.72	3 299.48	1 469.39	188.07	1 340.75	942.22
冬季 2 号	2 099.88	144.98	7 061.82	2 940.05	1 232.99	113.06	1 015.30	692.49
处理	苯并[a]蒽	蒎	苯并[b]荧蒽	苯并[k]荧蒽	苯并[a]芘	茚并[1,2,3-cd]芘	二苯并[a,h]蒽	苯并[g,h,i]芘
春季 1 号	3 096.87	1 380.71	35 552.50	2 780.85	1 251.93	6 433.92	6 970.11	2 748.08
春季 2 号	1 977.20	889.19	21 525.25	1 814.20	1 091.23	6 891.68	5 541.40	1 804.08
冬季 1 号	2 572.85	829.49	19 167.16	1 502.07	1 041.82	4 263.52	949.96	1 332.89
冬季 2 号	1 475.85	507.80	11 388.53	896.97	448.47	3 091.56	309.75	751.89

表 5 堆肥完成后堆料中 PAHs 含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 5 Concentrations of PAHs in the tests in the Spring and the Winter in the end of experiments/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

处理	萘	苊烯	苊	芴	菲	蒽	荧蒽	芘
春季 1 号	381.64	391.08	26.43	276.22	537.65	47.59	895.62	624.30
春季 2 号	253.56	302.65	28.36	279.77	612.64	40.57	765.74	523.95
冬季 1 号	581.12	32.45	1 976.31	878.59	346.94	23.75	257.97	176.65
冬季 2 号	878.64	52.85	2 764.31	1 199.12	467.79	35.68	346.80	242.47
处理	苯并[a]蒽	蒎	苯并[b]荧蒽	苯并[k]荧蒽	苯并[a]芘	茚并[1,2,3-cd]芘	二苯并[a,h]蒽	苯并[g,h,i]芘
春季 1 号	1 846.21	864.70	25 985.06	2 119.64	1 053.62	5 752.11	6 024.06	1 902.01
春季 2 号	1 401.59	654.16	19 182.64	1 484.07	699.11	4 209.92	4 649.42	1 265.25
冬季 1 号	364.54	132.88	3 022.30	238.51	130.87	948.36	131.73	219.49
冬季 2 号	499.24	175.49	3 949.27	304.58	200.28	1 164.72	159.92	260.01

我国没有制定 PAHs 污染土壤的治理标准,只规定农用污泥中苯并[a]芘含量不得超过 $3 \text{ mg}/\text{kg}$ ^[18]. 荷兰及加拿大有比较完善的 PAHs 污染土壤治理标准,其中,荷兰规定治理要求较高时土壤中总 PAHs 含量不超过 $20\,000 \mu\text{g}/\text{kg}$,处理要求不高时土壤中总 PAHs 含量不超过 $200\,000 \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[18];加拿大规定在农业区内土壤中,16 种 PAHs 的每种含量不超过 $1 \times 10^4 \mu\text{g}/\text{kg}$ ^[24]. 表 3 可知,冬季试验时 PAHs 的降解率高于春季试验,其中①春季堆肥试验结束时 1 号堆料和 2 号堆料中总 PAHs 含量分别

为 $48\,730 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $36\,350 \mu\text{g}/\text{kg}$,总 PAHs 的降解率分别是 28.61% 和 23.06%,符合荷兰较低的治理要求;②冬季堆肥试验结束时 1 号堆料和 2 号堆料中总 PAHs 含量分别是 $12\,700 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $9\,460 \mu\text{g}/\text{kg}$,总 PAHs 的降解率分别为 74.61% 和 72.31%,符合荷兰较高的治理要求.值得注意的是,无论在春季和冬季堆肥试验的开始和结束,中、高环类 PAHs 含量占 16 种 PAHs 的比例均分别高达 90% 和 80%,这说明土壤中 PAHs 以中、高环类 PAHs 为主,应将其作为今后土壤生物修复的重点去除对象.

表3表明,低环类PAHs的降解率在春季与冬季均>55%,且1号堆体的降解率>2号堆体;中环类PAHs在冬季的降解率明显高于春季,春季2个堆体的降解率<30%,冬季2个堆体的降解率>70%,但春、冬2季试验中1号堆体的降解率>2号堆体;高环类PAHs的降解率在冬季高于春季,春季2个堆体的降解<30%,冬季2个堆体的降解率>65%。春季试验1号和2号堆体中的三类PAHs降解率分别依次为低环>中环>高环、低环>高环>中环。冬季试验PAHs降解效果则与春季相反,中环类PAHs的降解效果最好,其中1号和2号堆体中三类PAHs降解率高低分别为中环>高环>低环、中环>低环>高环。

为了更好地考察土壤中PAHs在不同季节和不同堆料添加比例条件下的降解规律,本研究将从低环、中环、高环3类PAHs在堆肥过程中的降解情况进行分析。

由图4知,春季试验中1号堆体与2号堆体的低、中、高环的PAH降解趋势基本一致,且低、中、高

环的PAHs含量在试验10~20 d之间均有负增长现象,其中以中环类PAHs负增长的幅度最大,高环类PAHs次之,低环类PAHs最小。冬季试验中1号堆体与2号堆体的低、中、高环的PAH降解趋势基本一致,堆料中低、中、高环的PAHs含量逐步递减,同时在10~20 d之间也有小幅度的负增长现象,但春季负增长幅度明显大于冬季。已有研究表明,产生PAHs浓度升高的原因可能有3个,①春季1号、2号堆体中PAHs的含量升高时,堆料的pH均高于8,此时堆体中的微生物活性被严重抑制^[22]。②降解PAHs的微生物种群有一定的适应期;③在这一堆肥时期内,由于好氧细菌的作用,堆料中的有机物被大量分解,产生CO₂和H₂O而挥发,导致堆料总重量在这段时期迅速下降,但PAHs的降解速率小于堆料总重量的降低速率,所以致使其浓度相对升高^[18,25~27]。春季堆温高于冬季,堆料中微生物活性较好,堆料中的有机物分解较快,堆体总重量降低幅度要大于冬季堆体,故有可能导致春季堆体中多环芳烃的负增长大于冬季。

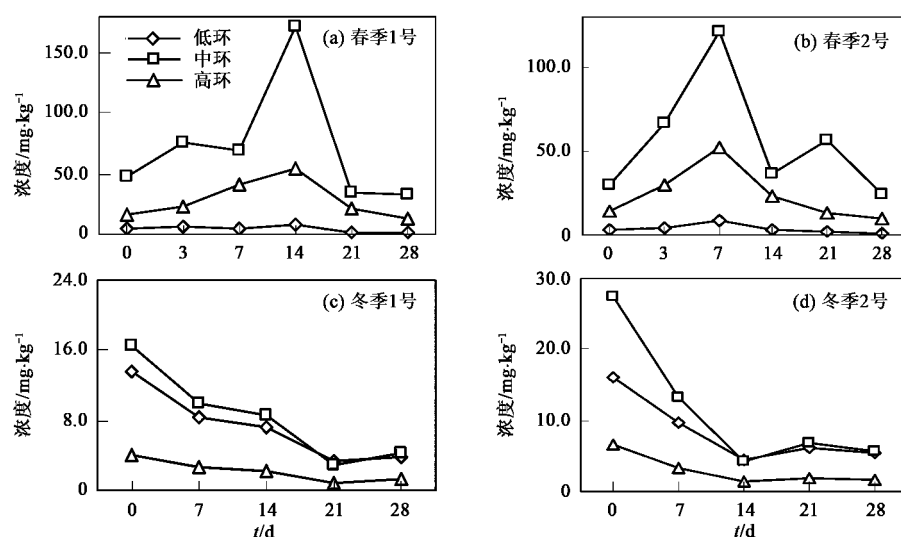


图4 春、冬季堆肥过程中低、中、高环PAHs的降解趋势

Fig. 4 Degradation of low-, middle- and high rings of PAHs in soil by composting in the Spring and the Winter

2.2.3 PAHs降解动力学

采用一级反应动力学方程对春、冬季堆肥试验土壤中总PAHs和低、中、高的降解速率进行拟合,结果如表6所示。结果表明,土壤中总PAHs的半衰期约为13 d;春季拟合度低。冬季试验时,土壤中总PAHs和不同种类PAHs降解动力学的 R^2 均在0.6以上,拟合度较好,低环、中环及高环类PAHs的半衰期均在12~14 d之间;春季试验时,除了低环类

PAHs的 R^2 在0.5左右外,中环及高环类PAHs的 R^2 均低于0.15,拟合程度较低,其中低环PAHs的半衰期均在15 d左右,中环及高环PAHs的半衰期均超过30 d。Barbara等^[28,29]的试验表明,10℃、20℃、25℃下沙土中的芴、蒽、芘、蒎的降解经过一级反应动力学模拟后, R^2 在0.7以上,其中芴、蒽半衰期30 d左右,芘、蒎的半衰期在230~400 d。在受PAHs污染的土壤中,PAHs在环境中难以被降解,

导致它们的半衰期有时长达几年,如 Sims^[30]指出蒽的半衰期在 200 ~ 460 d、芘的半衰期在 210 ~ 19 000 d,蒾的半衰期在 730 ~ 1 000 d. 严重威胁到当地的

生态安全,本研究的结果表明,采用堆肥法修复 PAHs 污染土壤,能显著降低 PAHs 的半衰期,提高土壤修复效果.

表 6 堆肥修复时土壤中 PAHs 降解的一级反应动力学常数

Table 6 Kinetic parameters of the first reaction order model of PAHs degradation in soil by composting

处理	PAHs	拟合一级反应动力学方程式	降解速率(K)/d ⁻¹	R^2	半衰期/d
春季 1 号	低环	$y = -0.046\ 2x + 1.936\ 9$	0.046 2	0.532 1	15.003 2
	中环	$y = -0.020\ 2x + 4.351\ 1$	0.020 2	0.129 5	34.314 2
	高环	$y = -0.010\ 8x + 3.35$	0.010 8	0.046 5	64.180 3
	总 PAHs	$y = -0.019\ x + 4.736\ 6$	0.019 0	0.128 1	36.481 4
春季 2 号	低环	$y = -0.040\ 8x + 1.75$	0.040 8	0.532 9	16.988 9
	中环	$y = -0.019\ 2x + 4.106\ 5$	0.019 2	0.126 9	36.101 4
	高环	$y = -0.030\ 8x + 3.39$	0.030 8	0.311 0	22.504 8
	总 PAHs	$y = -0.023\ 1x + 4.566\ 9$	0.023 1	0.194 4	30.006 4
冬季 1 号	低环	$y = -0.049\ 2x + 2.550\ 2$	0.037 6	0.656 6	18.434 8
	中环	$y = -0.055\ 9x + 2.734\ 3$	0.053 9	0.632 4	12.859 9
	高环	$y = -0.047\ 4x + 1.354\ 1$	0.048 6	0.734 8	14.262 3
	总 PAHs	$y = -0.047\ 1x + 3.606\ 9$	0.047 0	0.654 1	14.747 8
冬季 2 号	低环	$y = -0.037\ 6x + 2.532\ 7$	0.049 2	0.892 3	14.088 4
	中环	$y = -0.053\ 9x + 2.954\ 1$	0.055 9	0.795 2	12.399 8
	高环	$y = -0.048\ 6x + 1.599\ 9$	0.047 4	0.836 0	14.623 4
	总 PAHs	$y = -0.051\ 9x + 3.468\ 1$	0.051 9	0.842 8	13.355 4

2.3 含水率和有机质

Blanca 等^[31,32]研究表明在含水率为 60% 时,土壤中 PAHs 的降解效果最好. 由图 5 可知,春、冬两季,堆肥过程中堆料的含水率均在 50% ~ 65% 之间,有机质含量在 50% ~ 70% 之间,其中冬季 1 号堆料中的有机质含量最低. 尽管统计分析表明堆料混合比例对 PAHs 的降解影响不显著($p = 0.05$),但比较可知,春、冬季试验时 2 号堆体的中高环类 PAHs 降解率高于 1 号堆体,这是因为高环类 PAHs 降解需要更多的外界碳源,而焦化厂土壤有机质含量低,Lei 等^[22]证实猪粪中含有大量农作物所必需

的氮磷钾等营养成分和大量的有机质,利用加入畜禽粪便提高堆体有机质含量,为降解多环芳烃提供碳源,改变土壤环境,增强土壤中微生物群落活性,改变堆肥系统中堆体的空隙率,增强了 PAHs 降解效果. 本研究 2 号堆体的中、高环类 PAHs 降解率均有不同程度增加,Takayuki 等^[33]则证实利用猪粪堆肥对高分子 PAHs 类的降解率增加作用更为明显,平立凤等^[34]的研究表明,高分子量的 PAHs 易吸附到外源有机质中,有利于 PAHs 的被吸收、转化或降解,证实了这一现象.

2.4 pH 值

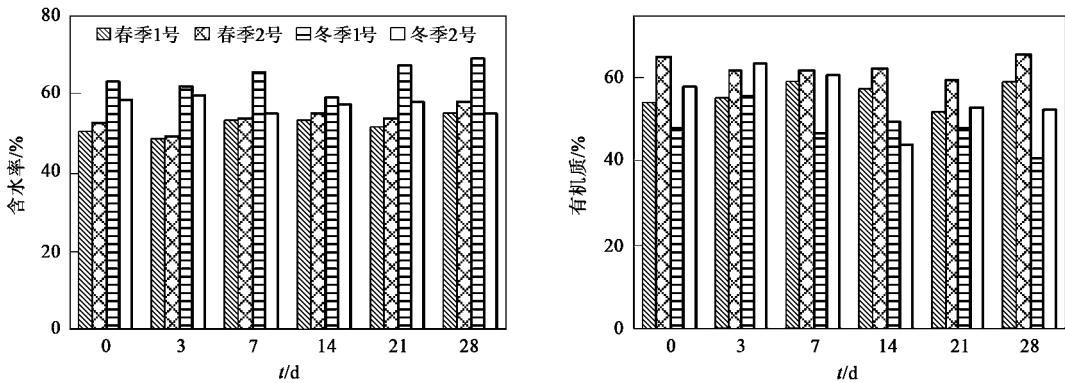


图 5 春、冬季节堆体中含水率和有机质含量变化

Fig. 5 Change of moisture and organic matter content in pile in the Spring and the Winter

本试验所采用的北京某焦化厂土壤 pH 值大约为 8.5(表 1),锯末的 pH 值为 4.98,3 种物料混合后堆体的 pH 值略偏碱性,且春、冬两季试验时 4 个堆体的 pH 均在 7.5~8.5 之间变化(图 6)。有研究表明,土壤 pH 值的变化会影响 PAHs 的降解。例如,丁克强等^[35]研究表明土壤 pH 值较低时,土壤微生物对苯并[a]芘的降解能力要高于菲,随着土壤 pH 值的升高,土壤微生物对菲和苯并[a]芘的降解能力正好相反。Moretto 等^[36]研究表明被煤烟污染的高 pH 值土壤,可通过缓慢而有效的中和作用来增加微生物的活性从而加速 PAHs 的降解。杨兰芳等^[37]发现,土壤 pH 值是诱导微生物降解活性的重要因素,微生物在 pH 值中性条件下的活性是酸性条件下的 5 倍,从而可影响 PAHs 的降解速率与效果。李春玉等^[38]研究表明,有机质含量高的中性土壤有利于二苯并[a,h]蒽的降解,也与本试验现象相符。

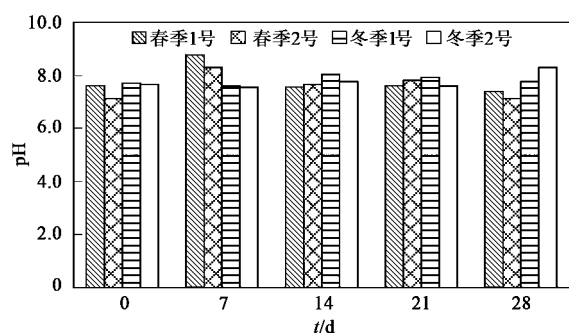


图 6 春、冬季节堆肥过程中 pH 变化趋势

Fig. 6 Changes of pH value in pile in the Spring and the Winter

3 结论

(1)春、冬两季堆肥法修复 PAHs 污染土壤的试验结果表明,冬季试验的总 PAHs 降解率(>70%)高于春季;冬季试验的低、中、高环 3 类 PAHs 降解率高于春季,均高于 65%。

(2)在春、冬两季试验中,土壤:猪粪:锯末按 1:1:1 混合时,它的总 PAHs 降解率高于土壤:猪粪:锯末按 1:3:1 混合时的降解率,其中它的春季、冬季总 PAHs 降解率分别为 28.61% 和 74.61%。

(3)堆肥法修复 PAHs 污染土壤的动力学研究表明,冬季试验时 PAHs 降解一级动力学拟合程度高于春季, $R^2 > 0.6$,半衰期约为 13 d。

致谢:本研究得到了中国科学院生态环境中心水污染控制技术研究组和土壤环境研究室的支持与帮助,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] Edwards N T J. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) in terrestrial environment-A review[J]. J Environ Qual, 1983, 12: 427-441.
- [2] 姜永海, 韦尚正, 席北斗, 等. PAHs 在我国土壤中的污染现状及其研究进展[J]. 生态环境学报, 2009, 18(5): 1176-1181.
- [3] 孙小静, 石纯, 许世远, 等. 上海北部郊区土壤多环芳烃含量及来源分析[J]. 环境科学研究, 2008, 21(4): 140-144.
- [4] 谢鸣捷, 王格慧, 胡淑圆, 等. 南京夏秋季大气颗粒物和 PAHs 组成的粒径分布特征[J]. 中国环境科学, 2008, 28(10): 867-871.
- [5] 于国光, 张志恒, 叶雪珠, 等. 杭州市郊区表层土壤中的多环芳烃[J]. 生态环境学报, 2009, 18(3): 925-928.
- [6] 周俊丽, 刘征涛, 孟伟, 等. 长江河口表层沉积物中 PAHs 的生态风险评价[J]. 环境科学研究, 2009, 22(7): 778-783.
- [7] 夏星辉, 孟丽红, 呼丽娟. 苯并(a)芘在黄河水体不同粒径颗粒物上的表面吸附和分配作用特征[J]. 环境科学学报, 2006, 26(2): 269-274.
- [8] 陈椽, 张明时, 杨加文, 等. 黔南州土壤中多环芳烃的污染现状及来源分析[J]. 生态环境学报, 2009, 18(3): 929-933.
- [9] 彭华. 郑州市环境空气中多环芳烃污染状况及变化规律的研究[J]. 中国环境监测, 2008, 24(4): 75-78.
- [10] 李新荣, 赵同科, 于艳新, 等. 北京地区人群对多环芳烃的暴露及健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(8): 1758-1765.
- [11] 李静, 吕永龙, 焦文涛, 等. 天津滨海工业区土壤中多环芳烃的污染特征及来源分析[J]. 环境科学学报, 2008, 28(10): 2111-1117.
- [12] 章海波, 骆永明. 土壤中多环芳烃的含量及其来源初探[J]. 土壤学报, 2005, 42(6): 936-941.
- [13] 冯嫣, 吕永龙, 焦文涛, 等. 北京市某废弃焦化厂不同车间土壤中多环芳烃(PAHs)的分布特征及风险评价[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(3): 399-407.
- [14] 许姗姗, 许明珠, 刘文新, 等. 全国多环芳烃排放的时空变异特征[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4): 1084-1088.
- [15] Yuan S, Chang B V, Wei S H. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by amixed culture [J]. Chemosphere, 2000, 41(9): 1463-1468.
- [16] Wolfgang W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil-A Review[J]. Soil Sci, 2000, 163: 229-248.
- [17] 杨凤林, 柳丽芬, 张兴文, 等. 堆肥技术处理有机物污染土壤的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 3(12): 31-37.
- [18] 李培军, 刘宛, 孙铁珩, 等. 我国污染土壤修复研究现状与展望[J]. 生态学杂志, 2006, 5(12): 1544-1548.
- [19] Nadine L, Hobbs P, Hale M, et al. Bioremediation of Poly-Aromatic Hydrocarbon (PAH)-Contaminated Soil by Composting [J]. Crit Rev Environ Sci, 2009, 38(4): 271-332.
- [20] 南京农业大学. 土壤农化分析[M]. (第二版). 南京: 南京农业大学出版社, 1985.
- [21] Guerin T F. The differential removal of aged polycyclic aromatic hydrocarbons from soil during bioremediation [J]. ESPR Environ

- Sci Pollut Res, 2000, **7**(1):19-26.
- [22] Lei A P, Wong Y S, Tam N F Y. Removal of pyrene by different microalgal species[J]. Water Sci Technol, 2002, **46**(11-12): 195-201.
- [23] 李天云, 黄圣彪, 孙凡, 等. 河蚬对太湖梅梁湾沉积物多环芳烃的生物富集[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(11):2354-2360.
- [24] CCME, Canadian Council of Ministers of the Environment: Interim Canadian Quality criteria for contaminated sites [R]. Canada: Report CCME EPC-CS3 winn peg. Manitoba, 1991. 26-27.
- [25] 孟凡平, 吴方正. 土壤的 PAHs 污染及其生物治理技术进展[J]. 土壤学进展, 1995, **25**(5):32-44.
- [26] 马瑛等, 张甲耀, 管筱武, 等. 原毛平革菌堆肥处理有害废弃物的可行性[J]. 环境科学, 1999, **20**(6):67-70.
- [27] 赵飞, 刘翔, 杨建刚, 等. 降解菌对堆肥中多环芳烃降解作用的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, **6**(1):47-49.
- [28] Barbara M K, Bozena S, Agnieszka K P. Concentrations, sources, and spatial distribution of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils in the Eastern part of the EU Poland as a case study[J]. Sci Total Environ, 2009, **407**:3746-3753.
- [29] Barbara M K. The effect of temperature on the rate of disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils[J]. Environ Pollut, 1993, **9**:15-20.
- [30] Sims R C, Overcash M R. Fate of polynuclear aromatic hydrocarbons compound (PAHs) in soil-plant systems [J]. Residue Rev, 1983, **88**:1-68.
- [31] Blanca A L, Katerina S, Angus J B, *et al.* Microbial community structure changes during bioremediation of PAHs in an aged coal-tar contaminated soil by in-vessel composting[J]. Int Biodeter Biodegrad, 2008, **61**:357-364.
- [32] Blanca A L, Joe L R, Angus J B. In-vessel composting-bioremediation of aged coal tar soil effect of temperature and soil/green waste amendment ratio[J]. Environ Int, 2005, **31**:173-178.
- [33] Takayuki K, Yasushi M, Kenji T, *et al.* Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Sphingomonas* sp enhanced by water-extractable organic matter from manure compos [J]. Sci Total Environ, 2009, **407**:5805-5810.
- [34] 平立凤, 骆永明. 有机质对多环芳烃环境行为影响的研究进展[J]. 土壤, 2005, **37**(4):362-369.
- [35] 丁克强, 王奎武. 土壤中多环芳烃的降解与土壤酸度及微生物的关系[J]. 南京工程学院学报(自然科学版), 2006, **4**(4):9-14.
- [36] Moretto L M, Silvestri S, Ugo P, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons degradation by composting in a soot-contaminated alkaline soil[J]. J Hazard Mater, 2005, **B126**:141-148.
- [37] 杨兰芳, 王向琴, 李军, 等. 红壤和潮土降解苯并[a]蒽的初步研究[J]. 湖北民族学院学报(自然科学版), 2008, **26**(3):282-286.
- [38] 李春玉, 石利利, 单正军, 等. 苯并[a]蒽和二苯并[a,h]蒽的土壤降解特性及其影响因素[J]. 应用生态学报, 2008, **24**(4):83-86.