

源分类家庭有机垃圾及其堆肥产品中的PAHs

冯磊, Bernhard Raninger, 李润东, 李延吉

(沈阳航空工业学院辽宁省清洁能源重点实验室, 沈阳 110136)

摘要: 将源分类家庭生物有机垃圾同秸秆按质量比 10:1 混合后进行堆肥处理, 应用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)按照 U.S. EPA 8270 方法对生物有机垃圾及其堆肥产品中 16 种 PAHs 进行分析测试, 比较生物有机垃圾及其堆肥产品中 16 种 PAHs 含量、分布及生物降解率, 评估堆肥产品 PAHs 农田风险, 综合论述影响家庭有机垃圾堆肥过程中 PAHs 降解因素, 为生物有机垃圾堆肥农田利用提供依据。结果表明, 源分类家庭生物有机垃圾及其堆肥产品中 $\sum_{\text{PAH}16}$ 化合物含量分别为 2.19 和 1.96 mg/kg(以干重计, 下同), 其中萘、苊、菲、荧蒽含量相对较高, 占总量的 79.76% 和 81.76%, 这 4 种有机物的苯环在 2~3 之间, 属于易降解非致癌物质, 在农田施用中易被降解; 在生物垃圾堆肥过程中 $\sum_{\text{PAH}16}$ 的生物降解率为 25.88%, 堆肥后产品 PAHs 含量符合农田使用标准。

关键词: 源分类; 家庭生物有机垃圾; 堆肥; 多环芳烃

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0844-05

PAHs of Source Separation Household Organic Waste and Composting Production

FENG Lei, Bernhard Raninger, LI Run-dong, LI Yan-ji

(Liaoning Province Clean Energy Key Laboratory, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110136, China)

Abstract: Composting treatments of source separation (SS) household bio-organic waste and straw mixed in 10:1, 16 kinds of PAHs in source separation household bio-organic waste and compost production were determined by gas chromatograph/mass spectrograph (GC-MS) according to U.S. EPA 8270 standard method. Comparing 16 kinds of PAHs content, distributing and biodegradability, we evaluated the PAHs risk in farmland and discoursed the impact factors of PAHs biodegradability in household bio-organic waste composting. The results show that $\sum_{\text{PAH}16}$ contents in source separation household bio-organic waste and composting production is 2.19 and 1.96 mg/kg DM, and the contents of naphthalene, fluorene, phenanthrene, fluoranthene are relatively higher than others. The percent of these four organic pollutions is 79.76% and 81.76% in PAH16, respectively. The benzene loop number of these four organic pollutions is 2-3, and it's easily degradable non-carcinogen in farmland utilization. $\sum_{\text{PAH}16}$ biodegradability is 25.88%, and the content of PAHs in SS household bio-organic waste compost production fits the farmland utilization criteria.

Key words: source separation; household bio-organic waste; compost; PAHs

随着经济的发展, 生活水平的提高, 城市生活垃圾产量急剧增加, 垃圾成分也发生了较大的变化。以沈阳为例, 根据“沈阳市城市生物有机垃圾资源化与能源化利用”项目为期 1a 的调查分析表明, 沈阳市城市生活垃圾中, 75% 为可生物降解的有机垃圾, 因此传统的垃圾直接填埋等方式应加以改进, 垃圾分类处理应被人们所重视。源分类后城市生物有机垃圾堆肥农田资源化是非常有前景的产业, 有利于城市与农业的可持续发展^[1], 但堆肥产品中普遍检测到美国国家环保局(U.S. EPA)“优控污染物”多环芳烃(PAHs), 由于其“三致”作用(致畸、致癌、致突变), 含量过高的堆肥产品进行农田利用, 可能导致土壤或作物的污染^[2]。因此要实现生物有机垃圾农田使用, 必须对其中的 PAHs 进行测试分析。

本研究对源头分类出的家庭生物有机垃圾进行堆肥处理, 应用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)技术

对 16 种 PAHs 化合物进行分析, 为家庭有机垃圾堆肥产品农田资源化利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 堆肥材料与方法

实验所用有机垃圾来自于沈阳市家庭垃圾源头分类的示范小区: 分别为北方医院社区(BF)、泉园社区(QY)和万科社区(VK)。堆肥所用调理剂为秸秆, 来自于沈北新区农场, 长约 2~4 cm, 含水率 18.93%, 密度 0.18 kg/L。将生物有机垃圾切割成 3~5 cm 的小段, 混合均匀, 保留部分样品用于分析物化特性, 然后按生物有机垃圾同秸秆质量比 10:1

收稿日期: 2007-03-28; 修订日期: 2007-06-22

基金项目: 辽宁省科技厅中德国际合作项目(2004229002)

作者简介: 冯磊(1979~), 男, 讲师, 硕士, 主要研究方向为环境系统工程、有机垃圾资源化与能源化利用, E-mail: fl_iceee@163.com

表 2 源分类生物有机垃圾及其堆肥产品中 PAHs 各组分分布情况/%

Table 2 PAHs distributing of SS household bio-organic waste and compost production/%

项目	萘	苊烯	苊	芴	菲	蒽	荧蒽	芘	苯并 [a]	䓛	䓛*											
	(2)	(2)	(2)	(2)	(3)	(3)	(3)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(5)	(5)	(5)	(6)	(5)	(5)	(5)	(5)

家庭 生物 有机 垃圾	北方医院	9.94	1.10	1.66	18.23	47.51	6.08	8.29	4.42	0.55	2.21	<0.55	<0.55	<0.55	<0.55	<0.55	<0.55	<0.55	<0.55	<0.55	<0.55	<0.55	<0.55
	万科社区	9.97	1.03	5.15	14.09	41.24	6.19	10.31	5.15	1.72	2.75	1.37	1.37	<0.34	<0.34	<0.34	<0.34	<0.34	<0.34	<0.34	<0.34	<0.34	<0.34
	泉园社区	8.11	0.54	1.08	16.76	48.11	7.57	9.19	5.95	0.54	1.62	<0.54	<0.54	<0.54	<0.54	<0.54	<0.54	<0.54	<0.54	<0.54	<0.54	<0.54	<0.54
	平均值	9.44	0.91	3.04	15.98	44.90	6.54	9.44	5.18	1.07	2.28	<0.46	<0.46	<0.23	<0.23	<0.23	<0.23	<0.23	<0.23	<0.23	<0.23	<0.23	<0.23

表 3 源分类生物有机垃圾堆肥过程中 PAHs 各组分生物降解情况/%

Table 3 PAHs biodegradability in SS household bio-organic waste composting/%

项目	萘	苊烯	苊	芴	菲	蒽	荧蒽	芘	苯并 [a]													
	(2)	(2)	(2)	(2)	(3)	(3)	(3)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(5)	(5)	(5)	(6)	(5)	(5)	(5)	(5)

堆肥过 程中 PAHs 降解率	北方医院	-22.22	—	-33.33	27.27	16.28	-9.09	-6.67	12.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.63
	万科社区	10.34	—	66.67	9.76	-16.67	-27.78	23.33	13.33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41.58
	泉园社区	-13.33	—	-50.00	6.45	20.22	42.86	29.41	63.64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20.00
	平均值	-4.84	—	40.00	14.29	4.07	0.00	17.74	29.41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25.88

降解效果以降解率表示,其计算公式为:

$$\text{降解率} = [(\text{初始值} - \text{最终值}) / \text{初始值}] \times 100\%$$

式中,最终值是指有机垃圾堆肥产品中 PAHs 含量,初始值是指堆肥前有机垃圾与其调理剂秸秆混合物中 PAHs 的含量,但当时因混合物的均匀性及取样代表性等问题而未测定该值。考虑到混合物中生物有机垃圾的含量同秸秆比为 10:1,且秸秆中有机污染物含量很低,因此初始值大体由生物垃圾中的 PAHs 含量来代替,由此计算出堆肥过程中 PAHs 降解率(表 3)。

就 16 种 PAHs 而言,除萘、苊烯、蒽 3 种有机物含量没变或略有升高以外,其他几种主要有机污染物含量都降低,其中苊、芴、荧蒽、芘降解效果较为明显,降解率分别为 40.00%、14.29%、17.74% 及 29.41%,16 种 PAHs 总的生物降解率为 25.88%。

2.4 堆肥产品农田使用风险评估

我国针对城市生物垃圾堆肥产品农田使用没有专门的标准,但可以借鉴我国 2002 年颁布的《城镇污水处理厂污染物排放标准》中污泥农用时污染物控制标准(GB 18918-2002)^[11],其中规定了致癌物苯并[a]芘农田使用时的最高含量为 3 mg/kg,而对其他 PAHs 没有明确规定,本试验测试分析发现城市生物垃圾堆肥产品中,苯并[a]芘含量低于 0.01

mg/kg,只有萘、芴、菲、荧蒽 4 种含量相对较高,在 0.22~0.94 mg/kg,但这 4 种有机物均属于非致癌性化合物,且苯环数在 2~3 之间,属于易降解物质。因此,在农田使用中很容易被分解,其他 PAHs 污染物含量均低于 0.2 mg/kg,尤其是苯环数在 5~6 之间的致癌性化合物含量均低于检测限 0.01 mg/kg,因此城市生物有机垃圾堆肥产品满足农田使用标准。

2.5 影响家庭有机垃圾堆肥过程中 PAHs 降解的因素

家庭生物有机垃圾堆肥中 PAHs 含量与生物有机垃圾中 PAHs 含量及其在堆肥过程中的降解效果直接相关,同时 PAHs 的降解效果又与其化学特性及堆肥条件等因素相关。

2.5.1 PAHs 组成及性质

在有机垃圾进行堆肥过程中,多环芳烃的生物降解由第 1 个环发生二羟基化和开环开始,进一步降解为丙酮酸和 CO₂,之后第 2 个环以同样方式分解,小分子多环芳烃是一类相对较容易被微生物降解的有机污染物,其降解效率随苯环数目的增加而减低,环数越多则越难降解,菲 > 芘 > 蒽、芴 > 荧蒽 > 苯并蒽;双环和三环 PAHs 最容易被降解,而五环、六环 PAHs 却很难被生物降解。本实验由于五环、六环 PAHs 含量低于检测限,因此未对其生物降

充分混合备用。

本次堆肥采用自行设计的静态强制通风堆肥装置,尺寸为34 cm×30 cm×20 cm,有效容积20 L,内设5个加长温度计测量物料温度变化,尾气后部设有生物过滤器,对尾气进行处理。每次实验持续21 d,每隔7 d翻堆1次,每次翻堆要测量物料的质量及水分、有机分、灰分、pH及电导率等参数。堆肥箱的温度每2 h监测1次,氧气、二氧化碳浓度每4 h监测1次。

1.2 生物有机垃圾及其堆肥样品中PAHs分析

本实验在不同社区源分类生物有机垃圾及其堆肥产品中各取3组平行样品,每组样品进行2次分析,对6种数据取平均值即为实验数据。

1.2.1 样品预处理

将每组源分类收集的生物有机垃圾及其堆肥产品随机取样5 kg,均匀混合后放入鼓风干燥箱24 h干燥,待质量不变时取出。

对干燥样品进行机械切割,手动研磨,确保物料通过200目的筛网,并将筛分出来的样品物料进行

充分混合备用。

1.2.2 GC-MS分析

本次样品中PAHs提取、净化及GC-MS分析参考U.S.EPA 8270方法^[3],由德国CAU Analytik GmbH, Frankfurt a.M.协助分析。

2 结果与讨论

2.1 家庭有机垃圾及其堆肥产品中PAHs含量

本次实验对16种PAHs进行分析,沈阳市源分类有机垃圾及其堆肥产品中PAHs化合物含量见表1。其中生物有机垃圾中萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、䓛等化合物均被检测出来,其浓度在0.02~1.2 mg/kg之间,而萘、芴、菲、荧蒽的含量相对较高,分别为0.21、0.35、0.98和0.21 mg/kg,而其他6中PAHs由于低于检测限(0.01 mg/kg)未被检测到。有机垃圾堆肥产品中,由于堆肥过程的生物降解,原来可以被检测到的苯并[a]蒽、䓛未能检测到,除蒽浓度没有变化外,其他测出的PAHs含量都略有降低。

表1 源分类生物有机垃圾及其堆肥产品中PAHs各组分含量/mg·kg⁻¹

Table 1 PAHs content of SS household bio-organic waste and compost production/mg·kg⁻¹

项目	萘 (2) ¹⁾	苊烯 (2)	苊 (2)	芴 (2)	菲 (3)	蒽 (3)	荧蒽 (3)	芘 (4)	苯并 [a] 蒽 ²⁾ (4)	苊 *(4)	苯并 [b] 荧蒽 [*] (4)	苯并 [k] 荧蒽 [*] (4)	苯并 [a] 芘 [*] (5)	茚并 [1,2,3-cd] 芘 [*] (5)	苯并 [ghi] 芘 [*] (6)	苯并 [A,H] 蒽 [*] (5)	PAH16	
家庭 生物 有机 垃圾	北方医院 万科社区 泉园社区	0.18 0.29 0.15	0.02 0.03 0.01	0.03 0.15 0.02	0.33 0.41 0.31	0.86 1.2 0.89	0.11 0.18 0.14	0.15 0.15 0.17	0.08 0.05 0.11	0.01 0.05 0.01	0.04 0.08 0.03	<0.01 0.04 <0.01	<0.01 0.04 <0.01	<0.01 <0.01 <0.01	<0.01 <0.01 <0.01	<0.01 <0.01 <0.01	<0.01 <0.01 <0.01	1.81 2.91 1.85
平均值	0.21	0.02	0.07	0.35	0.98	0.14	0.21	0.11	0.02	0.05	<0.02	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	2.19	
生物 有机 垃圾 堆肥 产品	北方医院 万科社区 泉园社区	0.22 0.26 0.17	0.02 0.02 0.02	0.04 0.05 0.03	0.24 0.37 0.29	0.72 1.40 0.71	0.12 0.23 0.08	0.16 0.23 0.12	0.07 0.13 0.04	0.01 <0.01 <0.01	0.03 0.02 <0.01	0.03 <0.01 <0.01	<0.01 <0.01 <0.01	<0.01 <0.01 <0.01	<0.01 <0.01 <0.01	<0.01 <0.01 <0.01	1.69 2.7 1.48	
平均值	0.22	0.02	0.04	0.30	0.94	0.14	0.17	0.08	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	1.96		

1)多环芳烃化合物后括号内的数字为苯环数;2)带*者为致癌性化合物,下同

沈阳市源分类有机垃圾及其堆肥产品中 \sum PAH16化合物含量分别为2.19和1.96 mg/kg。

家庭生物有机垃圾中PAHs主要是垃圾中的氯、碳水化合物等在特殊温度场和特殊触媒作用下反应生成的微量有机化合物^[4~6],同时,多年来由于有机氯农药(OCPs)、化肥的大量使用和工农业污染物的排放,农用土地多环芳烃(PAHs)污染日趋严重,又由于其在环境中具强持留性、抗生物降解性,通过生物放大、累积作用导致人类食品中的PAHs含量呈增加趋势^[7~10]。

2.2 家庭有机垃圾及其堆肥产品中PAHs分布

由表2可见,有机垃圾及其堆肥产品中,萘、苊

烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘8种PAHs全部被检测出,苯并[a]蒽、䓛、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽等部分被检出,其中萘、苊、芴、菲、荧蒽等4种PAHs含量相对较高,在生活垃圾和堆肥产品中分别占总量的9.44%和12.48%、15.98%和15.97%、44.90%和44.31%及9.44%和9.00%,4种有机物分别占 \sum PAH16的79.76%和81.76%,这说明城市生物有机垃圾堆肥产品中,PAHs主要分布在苯环较少的非致癌有机物中,而对于那些苯环多,难降解的致癌有机物含量较少,低于检测限(0.01 mg/kg)。

2.3 家庭有机垃圾堆肥过程中PAHs的降解效果

家庭有机垃圾经过堆肥处理后,其中PAHs的

解率加以分析^[12~14].

2.5.2 微生物类型及种类

微生物的类型及数量会影响PAHs有机物降解效果,微生物种群数量变化同PAHs降解呈线性相关^[15].可降解PAHs的微生物有细菌和真菌两类,马瑛等^[16]研究表明原毛平革菌(*Phanerochaete chrysosporium*)在堆肥化过程中对多环芳烃有降解作用,经过42 d的处理,蒽含量由5 800 mg/kg降为1 967.36 mg/kg,去除率为66.08%,表明原毛平革菌可有效用于多环芳烃类有害废弃物的堆肥化处理。聂麦茜等^[17]筛选分离的短杆菌(*Brevibacterium*)能降解实验中涉及的蒽、菲、芘、萘等多环芳烃,但降解程度各不相同,一般分子中环个数越少则越易被降解,能有效去除反应体系中蒽、菲、芘、萘所产生的总有机碳;Fe³⁺对该短杆菌降解多环芳烃反应过程有促进作用。目前人们已分离出以多环芳烃为唯一碳源和能源的微生物有气单细胞菌、产碱菌、芽孢杆菌、拜叶林克氏菌、氰基细菌、棒状杆菌、黄杆菌、微球菌、分枝杆菌、诺卡氏菌、假单胞菌、球型红假单胞菌和弧菌等;将多环芳烃与其他有机物一起进行共代谢的微生物主要有白腐菌(white rot fungi)、烟管菌和小克银汉雷菌等,白腐真菌通过直接或间接氧化,降解效果最佳^[18].

2.5.3 生物有机垃圾的性质及来源

源分类生物有机垃圾中PAHs总量为2.19 mg/kg,远低于未分类的家庭生物垃圾及城市污泥中PAHs含量10~20 mg/kg^[3],同时源分类出的生物垃圾中,较难降解的五环、六环PAHs含量低于检测限,因此这非常利于堆肥产品的农田使用,避免致癌有机污染物及病原菌进入农田。

2.5.4 环境因素

堆肥化过程中温度、供氧量、水分含量等因素影响多环芳烃的降解和转化。微生物降解多环芳烃的活性与O₂量及水分含量密切相关,当堆肥中O₂含量少(<18%)、水分含量高(>75%)时,堆肥就从好氧条件转化为厌氧条件。该研究也表明,堆肥水分含量较高且O₂不足不利于多环芳烃的完全降解,而通气方式尤其是强制通气的堆肥供氧充足且有效性高,因而多环芳烃降解效果更佳。此外C/N值也影响多环芳烃的降解效果,C/N值变化对4~6环芳烃降解有一定影响,堆制适宜的C/N值范围为25/1~40/1,且C/N值为25/1的处理对多环芳烃的降解效果优于C/N值为40/1的处理效果^[19].

2.5.5 表面活性剂的使用

使用表面活性剂能促进憎水性有机物的亲水性和生物可利用性。使用表面活性剂要注意2个方面,一是使用浓度要合适,浓度过高既不经济,又可能抑制微生物活性;另一方面注意不要在环境中引入新的化学污染物。例如Oberbremer等^[20]发现,微生物自身能产生以糖质形式存在的生物表面活性剂,但其应用还处于试验性阶段,目前主要问题是如何将具有特定代谢功能的微生物接种于堆肥中,并确保其能产生有效增强生物降解的表面活性剂^[15].

3 结论

(1)沈阳市源分类生物有机垃圾及其堆肥产品中 \sum PAH16有机物含量分别为2.19和1.96 mg/kg,其中萘、芴、菲、荧蒽4种有机物含量相对较高,分别占 \sum PAH16总量79.76%和81.76%.

(2)沈阳市源分类有机垃圾堆肥产品过程中,16种PAHs总的生物降解率为25.88%,其中苊、芴、荧蒽、芘降解效果较为明显,降解率分别为40.00%、14.29%、17.74%和29.41%.

(3)沈阳市源分类有机垃圾堆肥产品PAHs含量满足污泥农用时污染物控制标准(GB 18918-2002),可以在农田中使用.

参考文献:

- [1] 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[J].应用生态学报,2000,11(1):157-160.
- [2] Jacobe L W, O' Connor G A, Overcash M R, et al. Effects of trace organics in sewage sludge on soil-plant systems and assessing their risk to humans[A]. In: Page A L, Logan T G, Ryan J A (eds). Land Application of Sludge [C]. Chelsea, M I: Lewis Publisher, 1987. 101-143.
- [3] 莫测辉,蔡全英,吴启堂,等.城市污泥与稻草堆肥中多环芳烃的研究[J].环境化学,2002,21(2):132-138.
- [4] 刘期松.污灌土壤中多环芳烃自净的微生物效应[J].环境科学学报,1984,4(2):185-192.
- [5] 高学晟,姜霞,区自清.多环芳烃在土壤中的行为[J].应用生态学报,2002,13(4):501-504.
- [6] 何耀武,区自清,孙铁珩.多环芳烃类化合物在土壤上的吸附[J].应用生态学报,1995,6(4):423-427.
- [7] 葛成军,安琼,董元华,等.典型区域农业土壤中多环芳烃相关性分析研究[J].环境污染防治,2006,28(10):721-723.
- [8] 陈水勇.水体富营养化的形成、危害和影响[J].环境科学与技术,1999,2:11-15.
- [9] 葛成军,俞花美.多环芳烃在土壤中的环境行为研究进展[J].中国生态农业学报,2006,14(1):162-165.
- [10] 巩宗强,李培军,王新,等.污染土壤中多环芳烃的共代谢降解过程[J].生态学杂志,2000,19(6):40-45.
- [11] 陈玲,赵建夫.环境监测[M].北京:化学工业出版社,2004. 48-55.

- [12] Barbara M K. The effect of temperature on the rate disappearance of PAHs from soil[J]. Environmental Pollution, 1993, **79**(1): 215-220.
- [13] Mahro B, Kastner M. Mechanisms of microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in soil-compost mixtures [A]. In: Arendt F, Annokkee G J, Bosman R, et al (eds.), Contaminated Soil' 93, Vol. 2[C]. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1993. 1249-1256.
- [14] Kastner M, Mahro B. Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils affected by the organic matrix of compost[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1996, **44**: 668-675.
- [15] 田旸, 杨凤林, 柳丽芬, 等. 堆肥技术处理有机污染土壤的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, **3**(12): 31-37.
- [16] 马瑛, 张甲耀, 管筱武, 等. 原毛平革菌堆肥化处理有害废弃物的可行性[J]. 环境科学, 1999, **20**(6): 66-70.
- [17] 聂麦茜, 张志杰, 雷萍. 优势短杆菌对多环芳烃的降解性能[J]. 环境科学, 2001, **22**(6): 83-85.
- [18] 牛俊玲, 崔宗均, 王丽莉, 等. 堆肥化过程中有机污染物生物降解的研究进展[J]. 中国生态农业学报, 2006, **14**(1): 152-155.
- [19] Laine M M, Jurgensen K S. Straw compost and bioremediated soil as inocula for the bioremediation of chlorophenol-contaminated soil[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1996, **62**: 1507-1513.
- [20] Oberbremer A, Mueller H R. Influence of biosurfactant producing microorganisms on the degradation of a model oil by an original soil population[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1989, **31**: 582-586.