

堆肥及消化对城市污泥中 LABs 降解行为的初步研究*

周友平 莫测辉 吴启堂 O. C. GASTON

(华南农业大学资源环境学院 广州 510642)

摘要 对广州、深圳两城市污泥及经消化和堆肥化的污泥中 LABs 的检测和分析表明 (1) 两城市污泥中 LABs 化合物均为合成来源, 但二者的配方不同。(2) 厌氧消化和好气堆肥两种处理对同碳数的 LAB 所有异构体降解程度基本相近, 但不同异构体之间降解速度不同, 2-苯基异构体优势于其它异构体降解。(3) 两种生活污水都已经历了较高度度的降解, 好气堆肥能使有机质降解程度提高, 而厌氧消化作用则不能。新降解程序指标 $1/E_{13}$ 的有效性有待进一步研究。

关键词 城市污泥 LABs 降解 消化 堆肥

中图分类号 X 131

污泥堆肥化是借助于污泥中混合微生物群落对污泥中多相有机组分的分解, 将污泥改造成稳定的腐殖质的生物化学处理过程, 具有将污泥“无害化”、“减量化”、“资源化”的功能。消化作用是通过微生物的厌氧或好气分解有机质, 使其稳定的过程。堆肥和消化作用都能有效地降解污泥中的有机质。

苯基长链正构烷烃 (LABs, 结构见图 1) 是洗涤剂工业中合成阴离子型表面活性剂烷基苯磺酸(钠)盐 (LABs) 过程中由于磺化不完全而带来的残余。而 LABs 本身在环境中通过微生物的作用, 可以脱去磺酸基团成为 LABs 而导致环境中 LABs 负荷增加。由于这类化合物不易被生物降解而在环境中长时间保留而引起人们的关注。污泥的农业利用必须注意这类化合物的潜在污染, 研究其在环境中的降解行为及其迁移、转化规律。

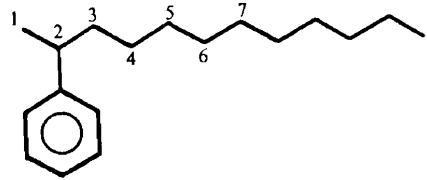


图 1 C_{12} -LAB 的结构

环境中 LABs 除工业合成来源外, 亦有天然来源, 两者有明显的差别 (1) 碳数范围方面, LABs 活性与其分子中烷基的长短有密切的关系, 合成来源者碳数绝大部分在 $C_8 \sim C_{14}$ 之间 (Pujado, 1986), 而天然来源者碳数在 $C_{14} \sim C_{35}$ 之间, 且丰度都比较高 (2) 异构体丰度方面, 天然来源者其 2-苯基正构烷烃的相对其它异构体 (3, 4, 5, 6, 7)-苯基正构烷烃丰度很高, 甚至高达 52% (Bayona et al, 1986; Takada et al, 1990; Ellis et al, 1996), 而合成来源者则

1997-06-11 收稿 周友平, 男, 26岁, 硕士, 教员

* 中国博士后科学基金、广东省博士后科学基金、中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室研究基金和广东省环保科技开发研究基金联合资助项目

很低 (3)天然来源者含高丰度的 1-苯基异构体,而合成来源者则基本上无显示(Ellis et al, 1996)(4)天然来源者含高丰度的甲苯基长链正构烷烃或甲苯基长链正构烯烃(存在于腐植质或干酪根中),而至今在工业配方中尚未检测到该化合物的存在(Ellis et al, 1996)。

LABs 的应用 (1)作为分子示踪物以追踪环境中污染物的来源及其去向(Eganhouse et al, 1983a; 1983b; Eganhouse; 1986)(2)利用其降解行为筛选可通过堆肥和消化进行生物降解的化合物种类,而由其异构体的组成得出的降解程度指标(Takada et al, 1990)有助于确定最佳的堆肥和消化时间及温度等条件。

本文对广州和深圳两城市生污泥,消化和堆肥污泥进行分析,探讨 LABs 在环境中的降解行为,并尝试建立新的降解程度指标 I/E_{13} 。

1 样品与分析

样品为广州生污泥(G)及经好气堆肥 90 d 的堆肥污泥(GC),深圳生污泥(S)及经厌氧消化后的消化污泥(SD)。样品的理化性质见表 1。

表 1 供试样品的理化性质

| 理化性质 | G | GC | S | SD |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| pH 值 | 6.4 | 6.97 | 6.50 | 4.80 |
| 有机质含量/(g·kg ⁻¹) | 276.42 | 162.90 | 340.42 | 312.31 |
| 全氮/(g·kg ⁻¹) | 25.10 | 17.56 | 36.97 | 19.87 |

样品有机质的分离分析流程文发表。化合物的识别与鉴定及定量依据色谱图谱在 HP CHEMSTATION 上进行。

2 结果与分析

分析结果见图 2、表 2。

从图 2、表 2 可以看出 (1)所有样品中 LABs 的碳数范围在 C₁₀~C₁₅ 之间,未检测到 2-苯基异构体、无甲苯基取代物、无邻烷基甲苯存在等事实,表明样品中 LAB 化合物来源。(2)无论是消化作用还是堆肥作用都没有改变 LABs 的分布特征,峰形基本相同,表明这两种处理方法都不能对其产生明显的降解效果,或者所有异构体降解程度基本相近。这与 Takada 等(1990)的研究结果相同。(3)广州和深圳两地生污泥的某一确定碳数的苯基正烷烃异构体的相对丰度亦相近,表明降解程度对所有同系物基本相同,无论其原始配方如何。这也与 Takada 等(1990)的研究结果吻合。(4)广州生污泥中 LABs 碳数范围在 C₁₁~C₁₅ 之间,而深圳生污泥则在 C₁₀~C₁₃ 之间,说明虽然同为洗涤剂污染,但可以推测两城市洗涤剂配方可能不同。(5)从苯基 C₁₂ 正烷烃的内部异构体(即 5,6,7-苯基异构体)和外部异构体(即 2,3,4-苯基异构体)的比值 I/E_{13} ($I/E = \frac{\sum [5\text{-苯基异构体} + 6\text{-苯基异构体} + 7\text{-苯基异构体}]}{\sum [2\text{-苯基异构体} + 3\text{-苯基异构体} + 4\text{-苯基异构体}]}$)来看, $G(2.47) < GC(3.75)$,说明堆肥作用能使有机质降解程度提高,但 $S(4.29) \approx SD(4.17)$,说明厌氧消化作用并没能使有机质降解程度提高。相反,从苯基-C₁₃ 烷烃的各异构体的 I/E_{13} 值来看(虽然 C₁₃ 同系物因其 6,7-苯基异构体在色谱图上不能很好分开而不被用作降解程度指标,但本研究中无 7-苯基异构体被检出而仍采用), $SD(5.16)$ 比 $S(6.11)$ 有所降低。这种反常现象可能与生污

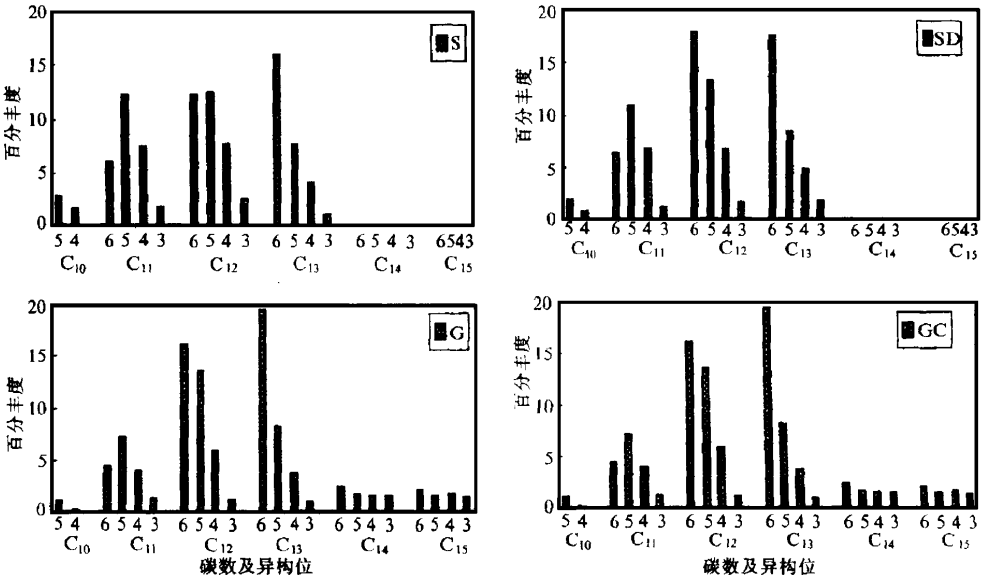


图 2 生污泥及经堆肥和消化后的污泥中单个 LAB 的百分丰度柱状图

表 2 生污泥及经堆肥和消化后的污泥中单个 LAB 的百分丰度

| 化合物名称 | S | SD | G | GC |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| 5-苯基正癸烷 | 2.78 | 2.01 | 1.09 | - |
| 4-苯基正癸烷 | 1.66 | 0.78 | 0.24 | - |
| 6-苯基正十一烷 | 6.06 | 6.35 | 4.40 | 2.12 |
| 5-苯基正十一烷 | 12.18 | 11.00 | 7.05 | 4.28 |
| 4-苯基正十一烷 | 7.42 | 6.65 | 3.90 | 2.36 |
| 3-苯基正十一烷 | 1.74 | 1.09 | 1.34 | 0.39 |
| 6-苯基正十二烷 | 12.30 | 17.79 | 16.1 | 12.26 |
| 5-苯基正十二烷 | 12.39 | 13.36 | 13.48 | 10.45 |
| 4-苯基正十二烷 | 7.59 | 6.70 | 5.80 | 4.91 |
| 3-苯基正十二烷 | 2.40 | 1.61 | 1.09 | 0.62 |
| 6-苯基正十三烷 | 15.84 | 17.56 | 19.36 | 21.03 |
| 5-苯基正十三烷 | 7.60 | 8.50 | 8.21 | 10.03 |
| 4-苯基正十三烷 | 4.05 | 4.88 | 3.78 | 4.71 |
| 3-苯基正十三烷 | 1.01 | 1.72 | 0.73 | 1.31 |
| 6-苯基正十四烷 | - | - | 2.23 | 4.1 |
| 5-苯基正十四烷 | - | - | 1.77 | 3.09 |
| 4-苯基正十四烷 | - | - | 1.4 | 3.48 |
| 3-苯基正十四烷 | - | - | 1.49 | 1.99 |
| 6-苯基正十五烷 | - | - | 2.18 | 3.48 |
| 5-苯基正十五烷 | - | - | 1.44 | 2.94 |
| 4-苯基正十五烷 | - | - | 1.69 | 3.14 |
| 3-苯基正十五烷 | - | - | 1.22 | 3.31 |

泥本身的降解程度已很高直接有关。因据 Takada 等(1990)生物降解与 I/E 之间的量化关系推算广州和深圳两地生污泥的降解程度分别为 46% 和 64%。另外,样品中均未检测到 2-苯基异构体,以及 3,4,5,6,7-苯基异构体丰度差别悬殊的事实亦是其降解程度比较高的佐证。因为工业生产中为提高表面活性剂的发泡效果,配方中尽量使 2-取代产物丰度低(Loudan,1988)且未经降解的 3,4,5,6,7-苯基异构体的丰度基本接近。缺少 2-苯基异构体的存在亦说明生物可优先降解该化合物。Holt 等(1992)研究表明 2-苯基异构体的半衰期为 4.5 d 而 6/7-苯基异构体为 20 d,结果与本文吻合;SD 的 $[I/E]_3$ 值(5.16)比 SD(6.11)有所降低亦说明 $[I/E]_3$ 并非理想的降解程度指标,其有效性有待进一步研究。

3 结论

(1) 广州、深圳两城市污泥中 LABs 化合物均为合成来源,但二者配方不同。

(2) 厌氧消化和好气堆肥两种作用对同碳数的 LAB 所有异构体降解程度基本相近,但不同异构体之间降解速度不同,2-苯基取代物优势于其它异构体降解;

(3) 从苯基-C₁₂正烷烃的 $[I/E]_2$ 变化来看,两种生污泥都已经历了较高等度的降解,好气堆肥能使有机质降解程度提高,而厌氧消化作用并没能使降解程度提高。新的降解程度指标 $[I/E]_3$ 有待进一步研究。

参 考 文 献

- Bayona J M, Albaiges J, Solanoas A, et al. 1986. Selective aerobic degradation of linear alkylbenzenes by pure microbial cultures. *Chemosphere*, 15: 595~598
- Eganhouse R P, Ruth E C, Kaplan I R. 1983a. Determination of long-chain alkylbenzenes in environmental samples by argentation thin-layer chromatography/high-resolution gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry. *Anal Chem*, 55: 2120~2126
- Eganhouse R P, Blumfield D L, Kaplan I R. 1983b. Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in marine environment. *Environ Sci Technol*, 17: 523~530
- Eganhouse R P. 1986. Long-chain alkylbenzenes: their analytical chemistry, environmental occurrence and fate. *Int J Environ Anal Chem*, 26: 241~263
- Ellis L, Langworthy T A, Winans R. 1996. Occurrence of phenylalkanes in some Australian oils and sediments. *Org Geochem*, 24: 57~69
- Holt M S, Bernstein S L. 1992. Linear alkylbenzenes in sewage sludges and amended soils. *Wat Res*, 26: 613~624
- Loudan G M. 1988. *Organic Chemistry*. 2nd ed. California: The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc., 652~657
- Pujado R P. 1986. UOP linear alkylbenzene manufacture. In: Meyers R A ed. *Handbook of Petroleum Refining Processes*. New York: McGraw Book Company, 37~42

A PRELIMINARY DEGRADATIVE EFFECT STUDY OF COMPOSTING AND DIGESTION ON LABs (Linear Alkylbenzenes) IN MUNICIPAL SLUDGE

Zhou Youping Mo Cehui Wu Qitang O. C. Gaston

(College of Natural Resources & Environment, South China Agric. Univ., Guangzhou, 510642)

Abstract

Municipal sewage sludge from Guangzhou and Shenzhen were chosen to investigate the degradative effect of composting and digestion on LABs (Linear Alkylbenzenes). GC/MS analysis shows that (1) both of the LABs are of industrial synthetic origin, but their formulations are different (2) under the experimental conditions, no difference can be found between anaerobic digestion and aerobic composting in their ability of degrading LABs, but preferential degradation is observed among different LAB isomers, 2-phenyl isomer is degraded naturally to a higher degree prior to composting and digestion as suggested by I/E of C₁₂LAB (46% for Guangzhou and 64% for Shenzhen respectively). Aerobic composting can increase the degree of degradation, while anaerobic digestion can not, the new indicator I/E of C₁₃LAB proposed in this study is not a good degradation indicator.

Key words municipal sewage sludge; LABs degradation; digestion; composting.