

有机化工废弃物的土地处理研究*

谢思琴 顾宗濂 吴留松 周德智

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

摘 要

本文对三种供试工业废弃物,经土地处理后表明,发光细菌毒性明显降低,有的废渣处理物毒性已消除;Ames 试验和发光细菌自发暗变种的遗传毒性减弱,由阳性下降为阴性,或阳性程度明显减弱。急性毒性和遗传毒性下降的根本原因在于土地处理物中有毒有机化学物降解所致。本试验废渣经土地处理后,其可萃取有机物含量明显下降,总下降率为40—71%,主要的有机化学物降解率为50—90%。从而表明,土地处理是工业废渣很有前途的处理途径。

关键词 工业废渣,土地处理,遗传和急性毒性

随着经济的发展,科技的进步,人们已认识到经济技术的发展会产生环境污染问题。固体废物对环境是多方面的,为了减少乃至消除固体废物对环境所造成的污染影响,适当减少废物的体积是必要的。但废物的积累总是越积越多,最重要的是要采取妥善处理处置对策。目前人们对城市生活垃圾进行堆肥化处理,对有害工业废物采用填埋、焚烧处理。但后者还有二次污染问题。有的化工厂对排放废水进行处理,使废水达到安全排放标准。但产生的沉渣(统称污泥)数量越来越大,且废水中有害有毒物质往往浓缩于污泥中,污泥所造成的危害也是相当严重的。因此,如何使工业废物对环境的影响减少到最低限度,是人们进一步探求的途径。为此,我们对化工废弃物进行了土地处理研究。

一、材料和方法

(一) 样品采集与土地处理

废渣样品分别采自江苏省淮阴光华化学厂污水处理产生的污泥(下称“A”)、江苏省宝应染化厂污水处理沉淀池的污泥(下称“B”)、南京造漆厂生产车间产生的废渣(下称“C”)。土壤为江苏省常熟地区竖头乌栅土表层20cm以上的菜园土。

样品和菜园土分别风干、过2mm筛。取废渣样品各1.5kg(10%),分别与11.5kg的菜园土混合,再加稻草粉1kg、猪粪、牛粪、羊粪(1:1:1)1kg;尿素25g,充分拌匀,分别装入25kg的塑料桶内,调节含水量为40%,土地处理物pH均为6.5,故无须调pH,最后用塑料膜封口。每一处理设二重复。另设含水量为80%的渍水处理和废渣添加量为5%的处理。所有处理再用一块大塑料膜复盖,处理时间在夏末秋初,自然发酵保持2个月。其间对土地处理物进行定期测定pH和温度以观察其变化,并每隔20天取样一次,测毒性。

(二) 测定方法

1. 有机物萃取

* 本文中 Ames 试验由南京大学来所实习的93届本科毕业生夏伏虎等完成。

取土地处理物样品于 40℃ 下 24 小时烘干,磨碎过 2mm 筛,取 15g 加等量无水 Na_2SO_4 , 研磨混匀,置于脂肪提取器上,用 120ml CH_2Cl_2 和等量 CH_3OH 分别萃取 6 小时,萃取液浓缩至近干,40℃ 下再烘 12 小时,称重计算有机物量。萃取物备用。

2. 发光细菌急性毒性试验

土地处理物与水之比为 1:1,振荡提取 24 小时,测定方法见参考文献 7,所用菌种为明亮发光杆菌 (*Photobacterium phosphoreum*) T, 菌株。

3. 大白菜幼苗试验

在直径为 5cm, 高为 2cm 的铝盒内,装上 30g 土地处理物,播种 30 棵大白菜种子,加水湿润土壤,观察其生长情况。另设不含废渣的菜园土作对照。

4. Ames 试验

用二甲亚砜 (DMSO) 溶解 CH_2Cl_2 和 CH_3OH 的萃取物,不溶时用丙酮溶解,并稀释成不同浓度的测试液即为不同剂量样品。按 Ames^[8] 等 1975 年所述的平板渗入法及 Maron^[9] 和 Ames 1983 年改进方法测试样品的致突变性。试验用菌株为鼠伤寒沙门氏菌 (*Salmonella typhimurium*) 组氨酸营养缺陷型菌株 TA98 和 TA100,哺乳动物微粒体酶系统为 S9,均由上海市肿瘤研究所提供。阳性对照物为 2-氨基蒽和 4-硝基喹啉(从 Sigma 公司购置)。

5. 发光细菌暗变种遗传毒性试验:

发光细菌自发暗变种 T9171 由明亮发光杆菌 T, 菌株分离而得。参照 Ames 试验方法测试发光细菌暗变种遗传毒性。

二、结果与讨论

(一) 发光细菌急性毒性效应

有关发光细菌检测污染物急性毒性,国内外均有大量报道。我国已将此方法列入国

表 1 工业废渣土地处理的发光细菌急性毒性效应

Table 1 Response of Photobacteria to acute toxicity of industrial wastes by land treatment

样 品 Sample	废渣量(%) Content of wastes(%)	含水量(%) Water content(%)	相 对 发 光 度 (%) Relative luminosity(%)			
			0 天 Day	20 天 Days	40 天 Days	60 天 Days
A	10	40	0	31.4	79.9	100.0
	5	40	0	72.8	80.3	100.0
	5	80	0	38.1	93.8	83.1
B	10	40	88.6	91.9	83.7	100.0
	5	40	100.0	90.7	85.7	100.0
	5	80	100.0	93.3	94.1	83.1
C	10	40	4.7	0.23	19.5	40.2
	5	40	6.9	6.7	31.5	56.2
	5	80	6.9	20.5	32.4	43.2
CK	0	40	100.0	100.0	100.0	100.0
	0	80	100.0	100.0	100.0	100.0

家环境生物监测标准方法制定计划。鉴于发光细菌 T_3 菌株对毒物敏感, 其发光度随毒物浓度增加而下降^[1], 因而本试验采用该法来测定有机化工废渣的土地处理物急性毒性, 作为评价土地处理效果的一项指标。试验结果见表 1。

土地处理当天, A 渣和 C 渣的处理物对发光细菌的毒性很大, 菌的相对发光度为 0 或接近 0, B 渣的发光细菌毒性较低, 废渣含量为 10% (1.5kg) 者, 菌的相对发光度为 88.6%, 废渣含量为 5% (0.75kg) 者, 相对发光度为 100%, 发光细菌显示无毒。随着处理时间延长, A 渣和 B 渣处理物对发光细菌毒性显著降低, 菌的发光度明显上升, 在湿润条件下, 土地处理 60 天后, 其毒性已完全消除, 相对发光度达到 100%。C 渣处理物毒性也有所下降, 菌的发光度由 4.7% 上升到 40%。

从表 1 的急性毒性效应来看, 二种废渣比例(10%、5%)的土地处理物处理效果基本上差不多。渍水条件下土地处理 60 天, A 渣和 C 渣毒性虽降低, 但并没有消除, 菌的发光度分别为 83% 和 43% (湿润条件下的土地处理更有利于废渣的毒物降解)。至于 B 渣, 废渣量为 5%, 在处理前发光细菌毒性显示无毒, 处理后也就显示不出处理效果。

(二) 土地处理物对大白菜幼苗的毒性效应

本项试验只采用含 10% 废渣的处理物进行。在湿润条件下, 土地处理 40 天, A 渣处理物对大白菜幼苗显示无毒, 幼苗的发育与不含废渣的菜园土上生长的一样旺盛。在 B 渣处理物上发育的幼苗长势不如 A 渣和菜园土, 似乎 B 渣处理物对大白菜幼苗的发育尚有轻微的抑制作用。而 C 渣处理物对大白菜幼苗的发育具有很大毒性, 观察到大白菜种子虽发芽, 但幼苗发育不起来, 以至死亡, 最后只剩下一株幼苗。渍水条件下的土地处理物对大白菜幼苗均显示有较大的毒性。本项试验结果基本趋势与发光细菌急性毒性效应一致。

(三) 废渣处理物的遗传毒性效应

遗传毒性(致突变性或潜在致癌性)历来是生物毒性检测的一项重要指标。化学物的致癌性与致突变性之间存在一定的内在联系, 因为它们活性形式都是亲电子的或缺电子的反应物。目前认为大多数化学致癌原是致突变原, 而多数化学致突变原是潜在致癌原^[2]。突变与致癌之间有密切关系。由于人们的工业活动产生的废渣中, 有相当一部分物质是具有致突变性, 如本试验供试废渣中检出的几种主要有机化学物(表 4)均具有遗传毒性^[3,4]。因此, 有必要对土地处理物进行遗传毒性检测, 以用来评价工业废物的土地处理效果。Ames^[5] 试验是目前世界各国广泛采用的致突变性检验方法。一般认为 Ames 氏试验与致癌试验的相关性为 80%^[5]。发光细菌自发暗变种的遗传毒性试验在国外已有报导^[11,12]。这些学者认为可以用发光细菌自发暗变种检测致突变性化合物。笔者从明亮发光杆菌 T_3 菌株分离到一株暗变种 T9171, 经试验该菌株对致突变化学物确有回变发光效应, 且较为灵敏(未发表的资料)。因此, 本项研究采用二种方法同时评价废渣土地处理的遗传毒性。

1. Ames 氏试验的遗传毒性效应

用 CH_2Cl_2 、 CH_3OH 萃取混合物(1:1)和 CH_2Cl_2 、 CH_3OH 单独萃取物进行 Ames 氏试验。在供试的萃取物浓度下, A 渣在处理当天, 其混合萃取物和 CH_3OH 萃取物, TA98 和 TA100 未检测出阳性, 但其 CH_2Cl_2 萃取物, 在 1mg/皿剂量时, 诱发 TA98

回变菌落数 (R_t) 大于阴性对照的回变菌落数 (R_c) 2 倍, 见图 1。根据 Chu^[23] 等所述的 2 倍法和我国环境监测技术规范^[6] 中的生物监测(水环境)部分的方法, 可判断 A 渣致突变阳性。经土地处理 40 天后, A 渣处理物在供试萃取物浓度下, 均未检测出阳性, 在此仅列出一组数据且此数据是随着剂量加大回变数增加(图 1)。

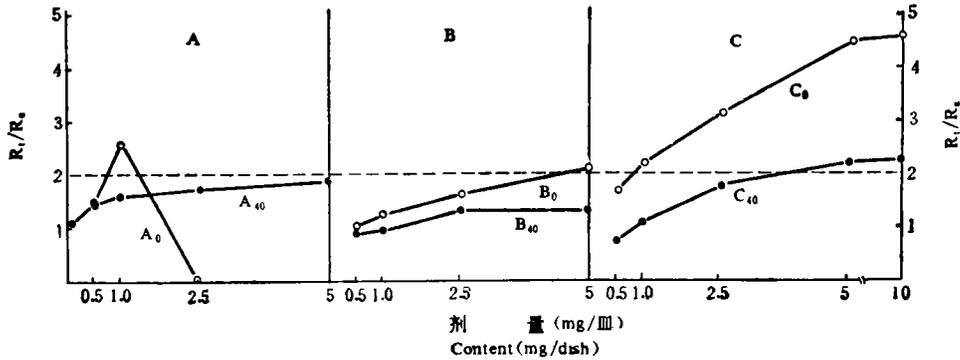


图 1 工业废渣土地处理的发光细菌急性毒性效应

Fig. 1 Response of photobacteria to acute toxicity of industrial wastes by land treatment.

B 渣在处理当天, 其 CH_3OH 和混合萃取物均未检测出阳性, 但 CH_2Cl_2 萃取物随剂量加大, TA98 回变菌落数增加, 在 5mg/皿剂量时, R_t/R_c 值大于 2, 因此, 可判断 B 渣为致突变阳性。经土地处理后, CH_2Cl_2 萃取物在各试验剂量下, 诱发 TA98 回变数明显降低, 在 5mg/皿剂量时, 由致突变阳性降为阴性(图 1)。B 渣处理物的其它萃取物仍未检测出阳性。

就 C 渣而言, 仅测试混合萃取物, 在土地处理当天, TA98 和 TA100 检测结果均为阳性。在 1mg/皿时, TA98 的 $R_t/R_c > 2$, 并随着剂量加大, 其比值上升, 阳性结果增强。土地处理 40 天后, 致突变性明显减弱, TA100 未检测出阳性, TA98 检测结果虽仍属阳性, 但在各剂量下, R_t/R_c 值均低于处理前的值(图 1)。

2. 发光细菌暗变种的遗传毒性效应

用发光细菌自发暗变种 T9171 菌株对供试废渣土地处理物进行遗传毒性效应试验, 结果见表 2。由于发光细菌自发暗变种检测致突变物尚没有定量标准, 只凭肉眼判别发光强弱, 没有剂量反应曲线, 表中所示剂量为阳性者选最低剂量, 阴性者选最高剂量。表 2 还显示, 三种废渣在土地处理前, 混合萃取物和 CH_2Cl_2 萃取物发光细菌暗变种回变发光效应, 大多显示致突变阳性, 回变发光强, 个别发光弱。土地处理后, 发光细菌暗变种回变发光明显减弱。表中有的废渣土地处理物在处理前的剂量大于处理 40 天后的剂量, 这主要是因为二种溶剂萃取物是多种化学物的混合物, 本试验没有对萃取物作进一步分离, 因此, 出现表中这种情况可能是废渣经过土地处理后, 多数非致突变物和易降解的致突变物降解了, 而不易降解的对 T9171 具有回变发光反应的物质显得突出了。同时, 在试验过程中, 处理后的剂量即使再加大, 回变发光并没有增强, 有的甚至不发光。但总的说来, 除了 A 渣处理物的 CH_3OH 萃取物回变发光效应由无光增强为弱光外, 三种废渣经土地处理后, 发光细菌自发暗变种的遗传毒性显著减弱。这一结果大致与 Ames 试验结果一

致。

表 2 土地处理物发光细菌暗变种遗传毒性效应

Table 2 Response of photobacteria dark variants to genetic toxicity of wastes by land treatment

样 品 Sample	萃 取 剂 Extractant					
	CH ₃ OH-CH ₂ Cl ₂		CH ₂ Cl ₂		CH ₃ OH	
	剂 量 Content (mg/dish)	效 应 Response	剂 量 Content (mg/dish)	效 应 Response	剂 量 Content (mg/dish)	效 应 Response
A ₀	0.1	+	0.05	+	5.0	-
A ₄₀	0.1	W+	0.1	W+	1.0	W+
B ₀	2.5	+	1.1	+	5.0	W+
B ₄₀	0.5	W+	0.5	W+	1.0	W+
C ₀	0.5	+	1.5	W+		
C ₄₀	1.0	W+	10.0	-	5.0	W+

注: 表中剂量为 mg/皿; 效应判断: 在暗视野下肉眼见暗变种回变发光强者为阳性(+), 弱者为弱阳性(W+), 无光者为阴性(-)。

(四) 可萃取有机物含量及其降解率

据 Donelly 和 Brown^[10] 报道, 从危险固体废物中萃取致突变成分, CH₂Cl₂ 是最有效的溶剂, CH₃OH 是极性很强的溶剂, 因此用 CH₂Cl₂ 和 CH₃OH 萃取能将大部分极性和水溶性有机物萃取出来。三种供试废渣经过土地处理后, 其可萃取有机物含量无论由 CH₂Cl₂ 还是 CH₃OH 萃取, 均明显减少(表 3)。二种溶剂萃取后, 所得有机物总降解率在 40—71% 之间, 光华化学厂污泥(A)可萃取有机物降解率为 44%, 宝应染化厂污泥(B)降解率为 40%, 南京造漆厂废渣(C)降解率为 71%, 降解率顺序为 C 渣(71%)>

表 3 供试废渣土地处理前后可萃取有机物含量 (mg/g 土) 及其降解率

Table 3 Content (mg/g soil) of extractable organic chemicals from tested wastes before and after land treatment and its degradation rate

供 试 废 渣 Tested waste	萃取剂 Extractant		合 计 Total
	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ OH	
A ₀	1.4	6.7	8.1
A ₄₀	1.1	3.4	4.5
降解率%	21.0	49.0	44.0
B ₀	1.0	5.4	6.5
B ₄₀	1.0	2.8	3.9
降解率%	0	48.0	40.0
C ₀	36.2	13.0	49.2
C ₄₀	8.9	5.6	14.5
降解率%	75.0	57.0	71.0

注: 下标 0 和 40 分别表示土地处理当天和 40 天的样品(下同)。

A 渣(44%)>B 渣(40%)。

用 GC/MC (气相色谱-质谱联用仪)测得其主要有有机化学物(表 4), A 渣中主要有有机化学物为酞酸二丁酯和 2,6-双(1,1-二甲ethyl)-4-甲酚, 土地处理 40 天后, 它们的降解率分别为 83.3% 和 90%。B 渣中主要有有机化学物为 2,6-双(1,1-二甲ethyl)-4-甲酚和迭氮联苯, 它们的降解率分别为 90% 和 85.5%。C 渣主要有有机化学物为非, 其降解率为 50%。按三种废渣中主要有有机化学物降解率比值, 其降解顺序为 B 渣(44.0)>A 渣(43.5)>C 渣(12.5)。这一结果与可萃取有机物总量的降解顺序正好相反, 这主要是供试废渣来源不同, 所含有机物成分不同, 各有机化学物在土地处理过程中, 降解速率不同, C 渣中, 虽然可萃取有机物总量高, 其降解率也高, 但它所含的主要有机化学物非比其它两种废渣中的主要有有机化学物降解速率低。

表 4 供试废渣土地处理前后主要有有机化学物含量变化

Table 4 Changes in the content of primary organic chemicals in tested wastes before and after land treatment

废渣样品 Sample	主要化学物名称 Primary chemical	含量 (mg/kg 土) Content(mg/kg soil)		降解率(%) Degradation ratio(%)
		处理当天 0 day	处理 40 天 40 days	
A	酞酸二丁酯	16.0	2.67	83.3
	2,6-双(1,1-二甲ethyl)-4-甲酚	8.0	0.8	90.0
B	2,6-双(1,1-二甲ethyl)-4-甲酚	12.0	1.20	90.0
	迭氮联苯	2.0	0.29	85.5
C	非	150.0	75.0	50.0

综上所述, 在湿润条件下, 供试三种废渣经土地处理后, 获得了良好的处理效果。其急性毒性和遗传毒性明显减弱。可萃取有机物与主要的有机化学物含量显著下降。毒性降低的根本原因在于有毒有机化学物降解所致。从总体研究结果看, 工业废渣的土地处理是一个很有前途的处理途径。但如果作大规模推广应用, 还必须作很多工作, 如从本试验结果看, 有的处理还不彻底, 以造漆厂废渣(C)为例, 其处理物中主要有有机化学物只降解 50%, 对发光细菌和大白菜幼苗的发育尚有较大毒性; Ames 试验致突变性效应仍为阳性, 对于这样的废渣还必须作进一步处理, 以达到更理想的处理效果。又如土地处理过程中, 有机化学物降解原因和机理尚须进一步研究。再如废渣土地处理后, 对作物的影响和产品产量、质量等等也是必须考虑的。

参 考 文 献

1. 顾宗濂等, 1983: 用生物发光计测定污染水体生物毒性。环境科学, 4(5), 30 页。
2. 樊德方等编著, 1982: 农药的污染与防治。17 页, 科学出版社。
3. [英]H. 伊甘主编, 钱引林等译, 1984: 环境样品中多环芳烃分析。1—7 页, 人民卫生出版社。
4. 毛文永编著, 1981: 环境污染与致癌。75—131 页, 科学出版社。
5. 俞毓馨等编著, 1990: 环境工程微生物检验手册。271 页, 中国环境科学出版社。
6. 国家环境保护局, 1986: 环境检测技术规范, 第四册, 生物监测(水环境)部分。65—72 页。

7. Bulich, A. A., 1982: A practical and reliable for monitoring the toxicity of aquatic samples. *Process Biochem.*, 17(2): 45—47.
8. Ames, B. N. et al., 1975: Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/Mammalian microsome mutagenicity test. *Mutation Research*. 31: 347—364.
9. Maron, D. M. et al., 1983: Revised Methods for the Salmonella mutagenicity test. *Mutation Research*. 113: 173—215.
10. Donnelly, K. C. et al., 1981: The development of laboratory and field studies to determine the fate of mutagenic compounds from land applied hazardous waste. In: *Land Disposal: Hazardous waste. Proceedings of the Seventh Annual Research Symposium*. EPA-600/9-81-0026. D. W. Shultz (Ed), p. 224—239.
11. Ulitzer, S. et al., 1980: A new, sensitive and simple bioluminescence test for mutagenic compounds. *Mutation Research*. 74: 113—124.
12. Richard A. Wecher. et al., 1982: Bioassay procedures for identifying genotoxic agents using light emitting bacteria as indicator organisms. *Serono Symp. Publ.* 1: 109—123.
13. Chu, K. C. et al., 1981: Evaluating statistical analyses and reproducibility of microbial mutagenicity assays. *Mutation Research*. 85: 119—132.

STUDY ON LAND TREATMENT OF WASTES IN ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY

Xie Siqin, Gu Zonglian, Wu Liusong and Zhou Dezhi

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, 210008*)

Summary

The acute toxicity from three types of industrial wastes in photobacteria test significantly decreased, even disappeared, after land treatment. The genetic toxicity of samples both in the Ames test and in the spontaneous dark variant of photobacteria test was weakened from positive to negative, or the degree of positive was obviously weakened. The basic reason why both the acute toxicity and the genetic toxicity were lowered could be attributed to the degradation of the toxic organic chemicals in land treatment substances. The contents of extractable organic chemicals from three types of industrial wastes fell clearly after land treatment. The total degradation rate of organic substances was 40—70%. The degradation rate of primary organic chemicals was 50—90%. It was indicated that land treatment of industrial wastes could get a satisfactory effect, and land treatment would be a prospective good way to the industrial wastes treatment.

Key words Industrial wastes, Land treatment, Acute and genetic toxicity