

唐艳葵,刘宇阳,刘雯,等.速生桉叶及其水溶物对污泥中铬生物有效性的影响[J].江苏农业科学,2019,47(12):270-273.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.12.062

速生桉叶及其水溶物对污泥中铬生物有效性的影响

唐艳葵^{1,2},刘宇阳¹,刘雯¹,张越¹,杨惟薇¹,彭小裕¹,尹茂众¹,梁艳¹

(1.广西大学资源环境与材料学院,广西南宁 530004; 2.广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室,广西南宁 530004)

摘要:城市污泥中含有的重金属是污泥资源化最主要的障碍。在我国南方桉树种植区,每年速生桉树砍伐会在林地遗留大量的桉叶。桉叶中含有单宁等活性物质,可与重金属发生螯合或络合反应。为研究桉叶及溶出物对污泥中铬(Cr)元素生物有效性的影响,通过在城市污泥及其好氧发酵产物中添加桉叶粉末及水提物,考察污泥中Cr形态变化。结果表明,堆肥产物中加入桉叶粉末和桉叶水提取物后,Cr的可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态含量均减少,即Cr的生物有效性得以降低;污泥中添加的提取物用量越大,Cr生物有效性的降低越明显;含铬污泥加入桉叶提取物后,Cr的生物有效性同样呈降低的趋势,从不稳定态转化至稳定态,降低了铬的生物有效性及其在环境中迁移的可能性。

关键词:桉叶;提取物;城市污泥;重金属;生物有效性;迁移

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2019)12-0270-04

随着越来越多的城市污水处理厂投入运行,城市剩余污泥的产量日益增多,形成新的环境问题^[1]。对于城市污水厂剩余污泥,将污泥资源化的土地利用日益为人们所重视^[2]。污泥中含有丰富的氮、磷、钾和有机质,是良好的有机肥料资源,将其农用可实现污泥的资源化利用,有利于城市和农业的可持续发展^[3-4]。然而,城市污泥中的重金属是污泥资源化最主要的障碍^[5]。研究普遍认为,重金属总量不能准确地反映其对环境潜在的影响,而重金属的生态环境效应与影响其生物有效性的化学形态密切相关^[6]。一般认为,重金属在污泥中的存在状态有可交换离子态(EXCH)、碳酸盐结合态(CARB)、铁锰氧化物结合态(FeMnOX)、有机结合态(OM)和残渣态(RESO)。其中,前3种形态(简称“Cr前3态”)容易被植物吸收利用,稳定性较差、生物有效性高;而后2种形态不易释放到环境中,稳定性强、生物有效性低^[7]。目前,采用原位固定法降低生物有效性,因其成本低、见效快,得到广泛的关注,但加入的化学物质,如石灰等碱性物质、H₂S和FeSO₄等还原性物质,容易对环境产生二次污染^[8-9]。我国南方大面积种植速生桉作为制浆和造纸的原材料^[10],近年来,尽管其扩大种植受到一定限制,但广西仍保留有大面积的速生桉,每年因砍伐树木,在林地遗留有大量的桉叶。桉叶含有大量的单宁、纤维素等,它们特殊的化学机构,使其能与重金属离子发生螯合和络合作用^[11]。桉叶浸出物对城市污泥的影响,不仅关乎污泥的处置,还关乎污泥中重金属在地表水和地下水中的迁移转化。

笔者所在课题组利用速生桉树叶去除水中的Cr⁶⁺^[11]和

利用速生桉叶提取物去除水中的Cr⁶⁺^[12],均取得较好的去除效果。在此基础上,以某污水处理厂污泥为研究对象,考察速生桉(尾叶桉)树叶粉末以及水提取物添加到污泥及好氧发酵污泥中,考察二者对污泥中Cr生物有效性的影响,以期对污泥的处理处置和资源化利用、重金属污染土壤的应急处理提供技术参考。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

1.1.1 主要试剂 盐酸、硝酸、乙酸、盐酸羟胺、氯化镁、醋酸钠、重铬酸钾等均为分析纯,试验用水为去离子水(电阻>10 MΩ)。用分析纯的K₂Cr₂O₇配制相应离子浓度为1 000 mg/L的储备液,再由储备液配制其标准使用液。

1.1.2 样品的准备和处理

1.1.2.1 桉叶粉末和水提取物的制备 试验用的尾叶桉叶采自广西大学校园内,洗净,阴干。桉叶粉末:将摘得的桉叶在温度为60℃条件下烘干,粉碎,过50目筛,备用。桉叶提取物:以去离子水为提取剂,按文献[13]所用方法提取桉叶中的活性物质,对提取液进行分析^[14],确定主要成分为单宁,含量为170~178 mg/g,干叶。

1.1.2.2 重金属污泥的驯化、培养 供试污泥样品于2016年5月20日采自琅东污水处理厂曝气池产生的污泥,其中Cr含量为124.55 mg/kg,远远低于酸性土壤中污泥的农用标准(在酸性土壤上,Cr的最高容许含量为600 mg/kg;在中性和碱性土壤上,最高容许含量为1 000 mg/kg),因此先对污泥进行驯化、培养,以模拟被铬污染的污泥。采用序批式活性污泥法(sequencing batch reactor activated sludge process,简称SBR)工艺(每个处理周期为12 h)驯化、培养污泥,逐渐添加含Cr⁶⁺溶液,培养28 d后,于4℃条件下保存待用。测定其中Cr含量为5 705.3 mg/kg。

1.2 试验方法

1.2.1 污泥处理 将污泥离心后取出,称取40 g含水污泥

收稿日期:2018-03-13

基金项目:国家自然科学基金(编号:51668006);国家社会科学基金西部项目(编号:15XKS018);广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室基金。

作者简介:唐艳葵(1965—),女,广西桂林人,博士,教授,从事环境修复及环境友好材料的研究。E-mail:cindyktang@gxu.edu.cn。

(含水率在85%左右)至烧杯中,加入200 mL桉叶提取物,另取同样质量的污泥加入等体积的去离子水作为对照组。将烧杯置于65℃恒温水浴锅(DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,购自郑州长城科工贸有限公司)中,用电动搅拌机搅拌3 h后,室温下放置老化1 h,以备测定其中重金属含量及形态变化。

1.2.2 水浴模拟堆肥 将取自污水处理厂的脱水污泥自然风干一段时间,在发酵箱中堆肥26 d后,将堆肥的样品称取200 g加入到500 mL烧杯中,加入50 mL桉叶水提取物,置于55℃下模拟堆肥环境。另取2份同样质量的堆肥样品污泥,1份作为对照组,另1份加入20.00 g桉叶粉末。每天上午下午各翻1次,维持室温,8 d后将一部分样品在105℃左右烘干,研磨,测定其中重金属含量及形态变化。

1.2.3 污泥中重金属元素总量测定 污泥中重金属总量采用王水+HCl法^[15]。

1.2.4 污泥中重金属元素形态萃取及测定 Tessier形态分类提取法将重金属分为5种不同的形态,本研究参考张静等测定重金属前3种形态含量的方法^[16],Cr的含量均用ICP-OES(OPTIMA 8000电感耦合等离子体发射光谱仪,美国

Perkin Elmer)测定。

2 结果与分析

2.1 发酵时间和桉叶粉末、桉叶提取物对污泥中Cr形态分布的影响

由图1至图3可知,模拟污泥堆肥后,Cr的可交换离子态(EXCH)、碳酸盐结合态(CARB)、铁锰氧化物结合态(FeMnOX)均减少。总的来说,在4 d时,Cr前3种形态含量急剧减少,到8 d减少趋势变慢。桉叶粉末和提取物对污泥中Cr的可交换离子态和碳酸盐结合态这2种形态影响差别不大,而对铁锰氧化物结合态来说,桉叶提取物的影响比桉叶粉末的影响较明显。由于模拟堆肥过程中一方面淋溶作用使得Cr前3种形态含量降低;另一方面桉叶粉末和桉叶提取物呈弱酸,分别添加到模拟堆肥的污泥中,会影响污泥中有机质的腐殖化过程,同时由于本身含有机质,大大增加了混合物中有机质的含量,使得前3种形态含量下降,有机结合态和残渣态含量增加。可见,桉叶中单宁等活性物质可以与Cr形成不易被生物吸收的稳定的络合物。

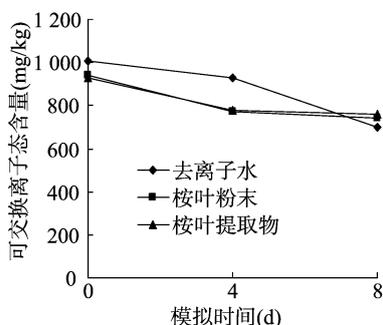


图1 模拟堆肥前后污泥中Cr的可交换态变化

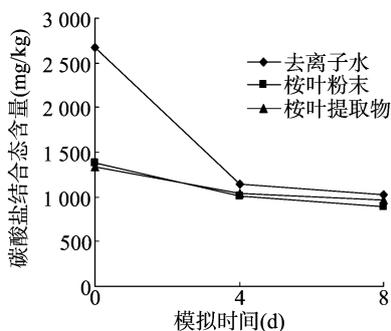


图2 模拟堆肥前后污泥中Cr的碳酸盐结合态变化

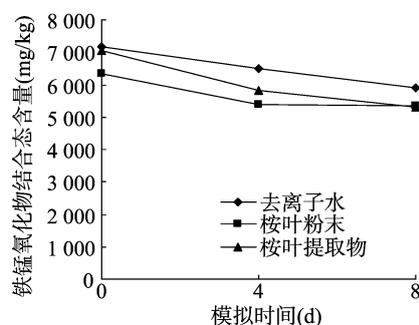


图3 模拟堆肥前后污泥中Cr的铁锰氧化物结合态变化

污泥与桉叶混合进行好氧堆肥,因桉叶中所含的单宁具有杀菌的作用,故可杀灭致病菌,使污泥作为生物有机肥使用。模拟堆肥后,污泥中Cr前3种形态含量降低,即生物有效性有一定程度的降低,表明该方法是一种有效的污泥无害化与资源化的处理方法,但模拟堆肥过程中Cr各形态的转化尚不明确,其转化机制有待进一步研究^[17]。

2.2 桉叶提取物用量对污泥中Cr形态分布的影响

图4和图5分别为不同桉叶提取物用量对含堆肥污泥中Cr形态分布的影响。由图4、图5可知,添加桉叶提取物后,Cr的EXCH、CARB、FeMnOX均减少,生物有效性降低。添加100、200 mL桉叶提取物后,Cr的前3种形态含量分别减少32.38%、40.70%。

2.3 桉叶提取物对模拟铬污染污泥中Cr形态分布的影响

加入桉叶提取物后,模拟铬污染污泥中Cr形态分布发生明显变化。由图6可知,污泥中的Cr在可交换离子态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态这前3种形态中主要以铁锰氧化物结合态存在,其他2种稳定性较差的化学形态所占比重很小,尤其是可交换离子态,这意味着可交换吸附在固体颗粒物表面上的重金属几乎为0。

加入桉叶提取物后,模拟铬污染污泥中Cr的铁锰氧化物

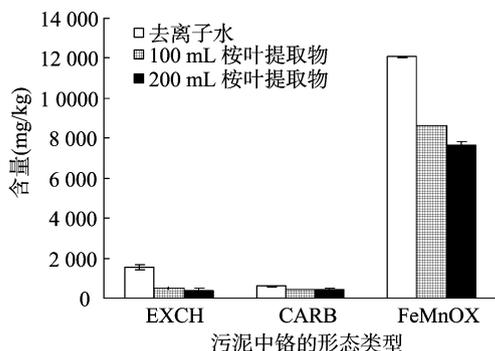


图4 桉叶提取物添加量对含铬污泥中铬的前3种形态分布影响

结合态含量降低。由图7可知,在模拟铬污染污泥中加入桉叶提取物后,元素Cr的前3种形态总量从1746.30 mg/kg减少到1284.18 mg/kg(所占比例从30.61%减少到25.30%),生物有效性降低,使其直接生物可利用性减弱。污泥呈弱酸性,模拟铬污染污泥中的Cr⁶⁺主要以CrO₄²⁻形式存在。因提取物中主要成分是单宁,而单宁分子中的邻位酚羟基具有较强的还原性,Cr(VI)被还原成Cr(III),而Cr(III)替换单宁中的氢离子的位置从而形成稳定的有机螯合物^[18]。因而对Cr来说,桉叶单宁提取物可降低其生物有效性。在污泥中,相当低

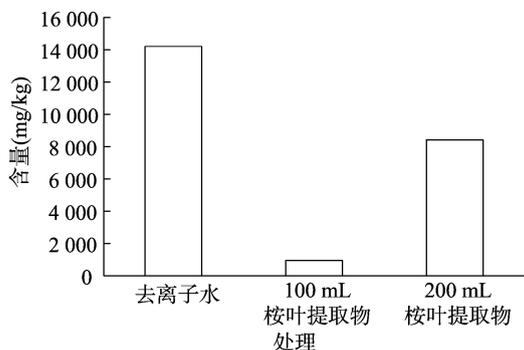


图5 桉叶提取物对含铬污泥中铬的前3态总量的影响

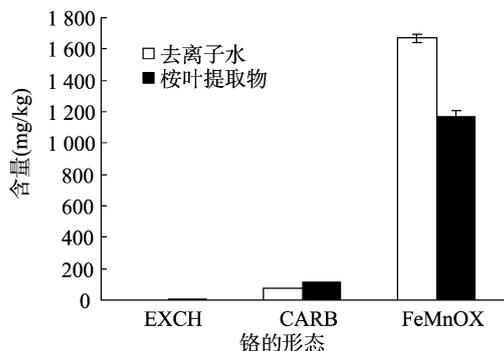


图6 模拟铬污染污泥中铬的前3态形态分布变化

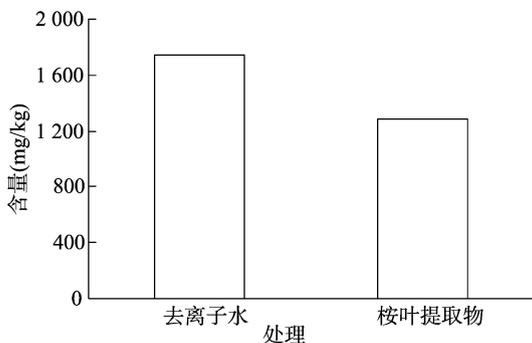


图7 模拟铬污染污泥中铬的前3态总量变化

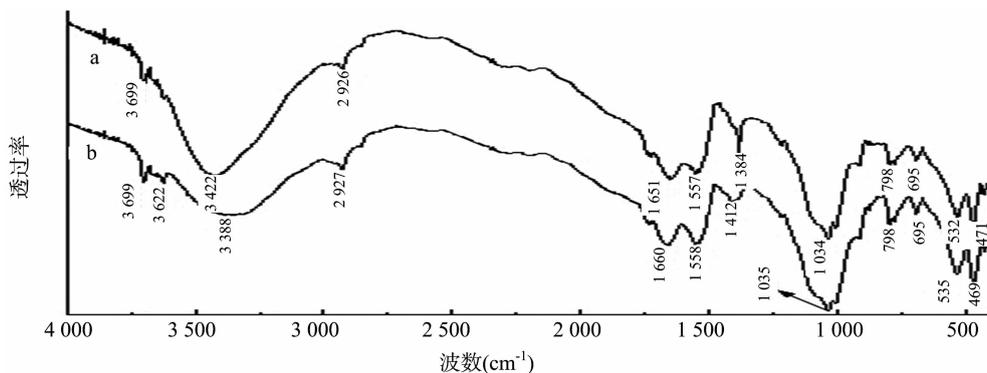


图8 模拟铬污染污泥分别加提取物(a)和去离子水(b)处理后的 FTIR

描电镜仪(S-3400N 扫描电镜,日本 Hitachi 公司)中,选取有代表性的区域进行扫描分析。重金属形态分析是对其在环境中存在的各种物理和化学形态的表征与测量^[21]。由图 9 可知,用去离子水处理的污泥为疏松体,呈块状,表面凹凸不平且多孔,大颗粒上附着许多小颗粒,说明污泥有丰富的孔隙结构和较大的比表面积;用提取物处理的污泥呈片状,表面平

浓度的 Cr(VI)对生物的危害性很小,而高浓度会对生物产生毒害作用^[19]。加入桉叶提取物后,模拟铬污染污泥中 Cr 的生物有效性降低,可降低植物对污泥中 Cr 的吸收。

2.4 污泥红外光谱及形貌特征

2.4.1 红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy,简称 FTIR)分析 将污泥在 60 ℃ 烘干,用玻璃研钵磨碎后,在 60 ℃ 真空干燥 3 h 后置于干燥器中备用。采用 KBr 压片法,扫描范围在 400 ~ 4 500 cm^{-1} ,进行红外光谱分析(Nexus470 傅立叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司)。

污泥中含有—OH、—NH₂、—COOH、—C=O 等多种官能团,这些官能团可以与金属发生络合或配位反应而活化其中的重金属元素,从而影响污泥中重金属的形态分布及其生物有效性,因此研究污泥中含有的主要有机官能团可为重金属的形态分布提供理论依据^[20]。FTIR 主要是因为特征官能团出现不同的吸收峰,从而反映物质官能团的结构,结合污泥分别用提取物和去离子水处理后和萃取前 3 态后的 FTIR 谱图,有助于分析其改变重金属离子生物有效性的机理。

由图 8 可知,红外图谱波数在 3 650 ~ 3 000 cm^{-1} ,可能是有机酸类物质(—COOH、—COO)、水及酚等结构上的—OH,或胺类物质的—NH 吸收峰; (2 925 ± 10) cm^{-1} 属于亚甲基的吸收区域;1 690 ~ 1 560 cm^{-1} 是可能是芳香结构上的 C=O、C=C、—COO—和—NH 的吸收峰出现位置;1 577 cm^{-1} 可能是硝基及亚硝基或 N—H 的吸收峰,1 035 cm^{-1} 为 C—O 伸缩振动吸收峰。在加入桉叶提取物后,3 388 cm^{-1} 处吸收峰强度增加或移向高频,表明桉叶提取物的成分中有 Ar—OH(酚羟基)的存在;C=O 或 C=C 的伸缩振动峰也发生了较大偏移,由 1 660 cm^{-1} 移到了 1 651 cm^{-1} 范围附近;1 411 cm^{-1} 处用桉叶提取物处理后变为 1 384 cm^{-1} 为 C—N 伸缩振动。从总体上看,污泥的红外图谱的峰形、峰位没有特别明显变化,可认为污泥的结构和成分基本保持完整。

2.4.2 扫描电镜(scanning electron microscope,简称 SEM)和能谱分析(energy dispersive spectrometer,简称 EDS) 将烘干的污泥样品放置在圆底托盘上,抽真空喷金后将样品放入扫

整,说明提取物中的一些成分与污泥中的重金属元素发生了物理或化学吸附,改变了污泥的形态与结构,使污泥变得紧致。

3 结论

结果表明,对于模拟堆肥过程,添加桉叶粉末和提取物后

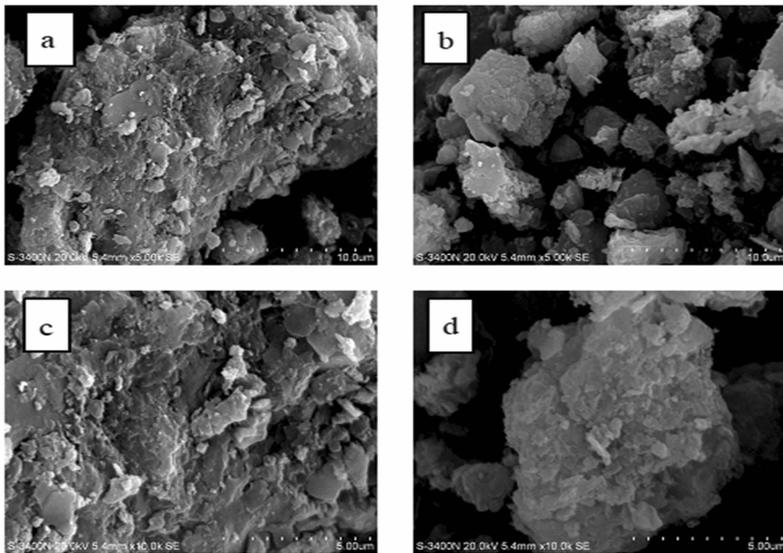


图9 模拟铬污染污泥分别用去离子水(a、c)和提取物(b、d)处理后的 SEM

Cr的可交换离子态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态含量均减少;桉叶提取物的用量对Cr的形态也有影响,提取物用量越大,Cr生物有效性的降低越明显;模拟铬污染污泥中加入桉叶提取物后,Cr的前3态含量减少,其中,铁锰氧化物结合态含量显著降低。可见,桉叶中的单宁等活性物质的加入可有效降低污泥中Cr的生物有效性。这一研究结果为污泥的资源化利用提供一定的参考,也为Cr污染的应急处理提供一种新的研究方向,但其确切的机制有待进一步研究。

参考文献:

- [1]王仲瑀. 城市污泥用于矿山废弃地生态修复污染控制与应用管理探讨[J]. 江苏农业科学,2017,45(24):1-8.
- [2]朱晓雯,黄顾林,左文刚,等. 不同有机物料对滩涂土壤重金属含量及有效性的影响[J]. 江苏农业科学,2016,44(11):467-470.
- [3]Pathak A, Dastidar M G, Sreekrishnan T R. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: a review[J]. Journal of Environmental Management,2009,90(8):2343-2353.
- [4]Stylianou M A, Kollia D, Haralambous K J, et al. Effect of acid treatment on the removal of heavy metals from sewage sludge[J]. Desalination,2007,215(1/2/3):73-81.
- [5]Alvarez E A, Mochon M C, Sanchez J C, et al. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants[J]. Chemosphere,2002,47(7):765-775.
- [6]孙西宁,李艳霞,张增强,等. 城市污泥好氧堆肥过程中重金属的形态变化[J]. 环境科学学报,2009,29(9):1836-1841.
- [7]曾祥峰,于晓曼,王祖伟,等. 城市污泥中重金属的去除与回收试验研究[J]. 中国给水排水,2009,25(19):81-84.
- [8]黄凯,张杏锋,李丹. 改良剂修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 江苏农业科学,2014,42(1):292-296.
- [9]Pulford I D, Watson C. Phytoremediation of heavy metal - contaminated land by trees—a review [J]. Environment International,2003,29(4):529-540.
- [10]冯莉君,唐艳葵,莫雅圆,等. 基于LCA方法的桉树生态环境影响的货币量化[J]. 环境科学与技术,2015,38(11):227-232.
- [11]姚秋艳,唐艳葵,张寒冰,等. 速生桉叶去除水中六价铬[J]. 化学反应工程与工艺,2011,27(4):332-337.
- [12]Liu W, Tang Y K, Wang J, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by immobilized tannin extracted from eucalyptus leaves[C]. The Sixth International Conference on Waste Management and Technology,2011:146-150.
- [13]顾海峰,李春美,钟慧臻,等. 柿子单宁优化提取工艺探讨[J]. 食品科技,2007,32(2):133-136.
- [14]张燕,吴谋成. 油菜籽饼中单宁的提取、分离与纯化制备[J]. 华中农业大学学报,1998,17(3):94-99.
- [15]陈秋丽,张朝升,张可方,等. 城市污水厂污泥处置研究中重金属测定的前处理方法[J]. 广州大学学报(自然科学版),2007,6(6):75-78.
- [16]张静,於林中,何晶晶,等. 生活垃圾与植物废弃物混合堆肥过程重金属的形态变化[J]. 环境卫生工程,2010,18(4):1-4.
- [17]姚岚,王成端,徐灵. 秸秆与污泥混合好氧堆肥研究[J]. 西南科技大学学报,2008,21(3):53-56.
- [18]Leita L, Margon A, Pastrello A, et al. Soil humic acids May favour the persistence of hexavalent chromium in soil[J]. Environmental Pollution,2009,157(6):1862-1866.
- [19]Vaiopoulou E, Gikas P. Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants: a review[J]. Water Research,2012,46(3):549-570.
- [20]李晓晨. 城市污水处理过程中重金属形态分布及潜在迁移性研究[D]. 南京:河海大学,2006.
- [21]Murphy V, Tofail S M, Hughes H, et al. A novel study of hexavalent chromium detoxification by selected seaweed species using SEM - EDX and XPS analysis[J]. Chemical Engineering Journal,2009,148(2/3):425-433.