

蚯蚓黏液联合竹炭堆肥对污泥中重金属的影响

郇辉辉, 王兴明, 储昭霞, 王运敏, 范廷玉, 董众兵, 徐晓平

引用本文:

郇辉辉, 王兴明, 储昭霞, 王运敏, 范廷玉, 董众兵, 徐晓平. 蚯蚓黏液联合竹炭堆肥对污泥中重金属的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(5): 1077-1080.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1378>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物炭添加对猪粪菌渣堆肥过程中Cu、Zn的钝化作用

王义祥, 李波, 叶菁, 刘岑薇, 林怡

农业环境科学学报. 2019, 38(5): 1176-1184 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0952>

不同种类生物炭对土壤重金属镉铅形态分布的影响

安梅, 董丽, 张磊, 孙崇海, 夏培玉

农业环境科学学报. 2018, 37(5): 892-898 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1388>

添加生物炭对猪粪好氧堆肥的影响

谢胜禹, 余广炜, 潘兰佳, 李杰, 汪刚, 尤甫天, 李春星, 汪印, 王其传

农业环境科学学报. 2019, 38(6): 1365-1372 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1320>

蚯蚓堆制猪粪过程中Cu、Zn形态变化与关键酶活性间关系的研究

周东兴, 李晶, 宁玉翠, 金聪敏, 王恩泽, 李欣, 刘多

农业环境科学学报. 2019, 38(6): 1349-1356 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1255>

羊栖菜生物炭对镉污染土壤性质及镉形态的影响

汪玉瑛, 计海洋, 吕豪豪, 刘玉学, 杨瑞芹, 杨生茂

农业环境科学学报. 2018, 37(6): 1132-1140 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1501>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

郇辉辉, 王兴明, 储昭霞, 等. 蚯蚓黏液联合竹炭堆肥对污泥中重金属的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(5): 1077–1085.

HUAN H H, WANG X M, CHU Z X, et al. Effects of earthworm mucus combined with bamboo charcoal on heavy metals in sludge[J].

Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(5): 1077–1085.



开放科学 OSID

蚯蚓黏液联合竹炭堆肥对污泥中重金属的影响

郇辉辉¹, 王兴明^{1,2,3,6*}, 储昭霞^{3,4}, 王运敏^{1,2}, 范廷玉^{1,6}, 董众兵¹, 徐晓平⁵

(1. 安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 232000; 2. 金属矿山安全与健康国家重点实验室, 中钢集团马鞍山矿山研究总院股份有限公司, 安徽 马鞍山 243000; 3. 皖江流域退化生态系统的恢复与重建省部共建协同创新中心, 安徽师范大学生命科学学院, 安徽 芜湖 241000; 4. 资源与环境生物技术安徽普通高校重点实验室, 淮南师范学院生物工程学院, 安徽 淮南 232038; 5. 安徽工程大学建筑工程学院, 安徽 芜湖 241009; 6. 安徽省高潜水位矿区水土资源综合利用和生态保护工程实验室, 安徽理工大学, 安徽 淮南 232000)

摘要: 重金属积聚于生活污水中限制了其利用价值, 为削弱污泥中重金属有效性和提升其可利用性, 向污泥中添加蚯蚓黏液和不同比例竹炭(2%、4%、6%和8%), 以污泥单独堆肥为对照组, 探究黏液联合竹炭对堆肥后污泥的理化性质和重金属行为的影响。结果表明, 相比污泥单独堆肥, 添加黏液提升了污泥pH、电导率(EC)和降低了总氮(TN)、总磷(TP), 添加竹炭后, 污泥弱酸性环境进一步改善, 有机质(OM)和EC提高, 但营养元素仍存在一定流失。在单独黏液堆肥时, 重金属总量(Pb、Ni、Cu、Zn和Cd)降低, Pb、Ni、Cd的交换态和碳酸盐结合态向残渣态转化, 降低其有效性, 随着污泥中添加黏液和不同比例竹炭, 重金属总量进一步降低, Pb、Ni、Zn交换态和碳酸盐结合态逐渐向残渣态转化, 而Cu有机结合态逐渐向交换态、碳酸盐结合态和残渣态转化, 降低Pb、Ni、Zn和升高Cu的有效性。通过相关、回归和主成分分析可知, 黏液联合竹炭主要改变EC和OM, 分别影响污泥中有效Cu和有效Zn、Pb、Ni。黏液+8%竹炭处理在降低污泥中多数重金属有效性的效果最为显著。

关键词: 蚯蚓黏液; 竹炭; 污泥堆肥; 重金属

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2022)05-1077-09 doi:10.11654/jaes.2021-1378

Effects of earthworm mucus combined with bamboo charcoal on heavy metals in sludge

HUAN Huihui¹, WANG Xingming^{1,2,3,6*}, CHU Zhaoxia^{3,4}, WANG Yunmin^{1,2}, FAN Tingyu^{1,6}, DONG Zhongbing¹, XU Xiaoping⁵

(1. School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232000, China; 2. State Key Laboratory of Safety and Health for Metal Mines, Sinosteel Maanshan General Institute of Mining Research Company Limited, Maanshan 243000, China; 3. Collaborative Innovation Center of Recovery and Reconstruction of Degraded Ecosystem in Wanjiang Basin Co-founded by Anhui Prov-

收稿日期: 2021-11-27 录用日期: 2022-01-28

作者简介: 郇辉辉(1997—), 男, 安徽利辛人, 硕士研究生, 从事固体废物处理处置与资源化研究。E-mail: huanhuihui97@163.com

*通信作者: 王兴明 E-mail: 841243878@qq.com

基金项目: 国家重点研发计划“固废资源化”重点专项(2020YFC1908601); 国家自然科学基金项目(51878004, 51978001, 32001159); 中国工程院战略研究与咨询项目(2021-XZ-17); 安徽省高校优秀青年骨干人才国内访学研修项目(gxgwf2019011); 金属矿山安全与健康国家重点实验室开放基金项目(2020-JSKSSYS-02); 安徽高校协同创新项目(GXXT-2020-075); 安徽省高校优秀人才培养重点项目(gxyqZD2021129); 安徽省重点研究与开发计划项目(202104a06020027); 安徽高校自然科学研究重点项目(KJ2019A0332); 安徽理工大学芜湖研究院研发专项(ALW2020YF08)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China (2020YFC1908601); The National Natural Science Foundation of China (51878004, 51978001, 32001159); The Strategic Research and Consulting of the Chinese Academy of Engineering, China (2021-XZ-17); The Excellent Young Key Teacher Study Visits at Home and Abroad of the Anhui Higher Education Institutions of China (gxgwf2019011); The Open Fund of State Key Laboratory of Safety and Health in Metal Mines, China (2020-JSKSSYS-02); The Collaborative Innovation of the Anhui Higher Education Institutions of China (GXXT-2020-075); The Excellent Talent Cultivation of the Anhui Higher Education Institutions of China (gxyqZD2021129); The Research and Development Program of Anhui, China (202104a06020027); The Natural Science of the Higher Education Institutions of Anhui Province, China (KJ2019A0332); The Research and Development of Wuhu Research Institute, Anhui University of Science and Technology (ALW2020YF08)

ince and Ministry of Education, College of Life Sciences, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China; 4. Key Laboratory of Bioresource and Environmental Biotechnology of Anhui Higher Education Institutes, School of Biological Engineering, Huainan Normal University, Huainan 232038, China; 5. College of Civil Engineering and Architecture, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241009, China; 6. Engineering Laboratory of Comprehensive Utilization and Ecological Protection of Soil and Water Resources in High Diving Level Mining Area of Anhui Province, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232000, China)

Abstract: The enrichment of heavy metals in domestic sludge limits its utilization. In order to reduce the availability of heavy metals and enhance the utility of the sludge, earthworm mucus and bamboo charcoal (2%, 4%, 6% and 8%) were added to sludge, and sludge composted alone was used as a control group. The physicochemical properties and heavy metals behavior of the sludge in different treatments were investigated during the composting. The results indicated that the addition of mucus enhanced sludge pH and conductivity, and also reduced the total nitrogen and total phosphorus compared to the sludge composted alone. The addition of bamboo charcoal to the mucus further improved the weak acidic environment of the sludge and increased the organic matter and conductivity, but some nutrients were lost during the composting as well. In the control treatment, the total heavy metals (Pb, Ni, Cu, Zn, and Cd) were decreased, and the exchange and carbonate bound Pb, Ni, and Cd were converted into the residue form, thus reducing the heavy metals availability. With increasing addition of bamboo charcoal to the mucus, the total heavy metals were further reduced and the exchange and carbonate bound Pb, Ni, and Zn were gradually shifted into the residue form, while organic bound Cu gradually transformed into the exchange from, carbonate bound, and residue form. This reduced Pb, Ni, and Zn availability and elevated Cu availability. The correlation, regression, and principal component analysis showed that mucilage combined with bamboo charcoal mainly changed EC and OM to affect Cu availability and Zn, Pb, and Ni availability in the sludge, respectively. Mucus + 8% bamboo charcoal had the most significant effect in reducing most of the heavy metals availability in the sludge.

Keywords: earthworm mucus; bamboo charcoal; sludge composting; heavy metal

大多数污泥中含有重金属,若处置不当,不仅会污染环境,还会产生二次污染^[1]。在污泥堆肥中添加有机或无机改良剂,可改变重金属形态,降低污泥中重金属有效性。如:堆肥中添加 KH_2PO_4 和 FeSO_4 , 可显著降低 Cu 和 Zn 迁移率^[2], 添加秸秆和锯末等可加速污泥稳定化,钝化重金属毒性^[3]。飞灰和磷酸盐能减少污泥中重金属迁移性和生物有效性^[4]。生物炭因孔隙度小、比表面积大、含有丰富表面官能团和阳离子交换容量^[5], 容易吸附重金属,经常作为堆肥改良剂以钝化污泥中重金属活性,且效果较好^[6]。

蚯蚓黏液是从表皮分泌的一种淡黄色胶黏物质,在蚯蚓生长、运动、繁殖和摄食中起着重要作用^[7-8]。黏液组分比较复杂,主要由碳水化合物、氨基酸、蛋白质、脂质等分子组成^[7,9]。研究表明,黏液能驱动和加速植物残体的有机矿化作用和腐殖化进程,还能作为微生物同化的碳源^[10],能对土壤中有有机污染物的迁移和归宿产生影响^[9],也能显著增加番茄幼苗对 Cd 积累^[11],更能促进植物对重金属和多环芳烃类物质吸收和富集。由此,蚯蚓黏液能对环境中污染物迁移转化产生重要生态功能。

现有研究均表明生物炭能用于堆肥并钝化堆肥中重金属活性,蚯蚓黏液也能在环境中调控重金属行为^[11-12]。将生物炭和黏液联合用于污泥堆肥过程能

否改变污泥中重金属浓度和形态,从而调控污泥中重金属活性,这类研究还很鲜见。由此,本研究将蚯蚓黏液与不同比例竹炭联合处理堆肥,探索污泥中重金属行为变化,以期降低污泥堆肥中重金属提供新思路和新方法。因黏液制备过程复杂难控制,难以大量制备,后续可通过分析黏液组分,将蚯蚓黏液以仿生液形式进行制备并应用于堆肥。

1 材料和方法

1.1 试验材料

试验所用生活污水取自淮南市某污水处理厂脱水车间(污泥浓缩池+板框深浓度脱水工艺);竹炭采用风干后长度为 10 cm 左右竹段,于实验室 800 °C 马弗炉中持续热解 2 h,自然冷却至室温,研磨并过 100 目筛制得,孔体积 $0.23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,颗粒孔直径 2~3 nm,比表面积 $472.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;蚯蚓为大平 II 号赤子爱胜蚓 (*Eisenia fetida*),购自江苏省句容市蚯蚓养殖基地。采用电击法获取蚯蚓黏液:先在实验室驯化一周,而后挑选活性较大、有成熟环带、个体重量为 0.5 g 左右的成年蚯蚓共 600 g,去离子水洗净,放置排粪盒 24 h,再用去离子水清洗,放入电击装置中^[10],参考 ALLEGRETTA 等^[13]研究,并根据预实验选取不损伤蚯蚓的 5 V 电压,10 mA 电流,电击 3 次(电击后的蚯蚓可

正常生存),每次60 s,共收集纯蚯蚓黏液50 mL,将获取的纯蚯蚓黏液稀释10倍^[14],−20℃冷冻保存待使用。材料的基本理化性质见表1。

表1 材料的基本理化性质
Table 1 Basic physiochemical properties of raw materials

物料 Material	污泥 Sludge	竹炭 Bamboo charcoal	蚯蚓黏液 Earthworm mucus
电导率 EC/(mS·cm ^{−1})	1.11±0.03	0.58±0.03	0.045±0.00
pH值 pH value	6.70±0.02	7.45±0.10	6.89±0.20
含水率 Moisture content/%	76.67±0.05	5.98±0.02	—
有机质 Organic matter/%	16.65±0.89	26.89±1.26	0.37±0.03
总氮 TN/(g·kg ^{−1})	27.82±0.82	16.41±0.80	0.15±0.01
总磷 TP/(g·kg ^{−1})	8.88±0.32	1.25±0.13	0.007±0.00
总钾 TK/(g·kg ^{−1})	13.24±1.55	13.37±0.19	0.023±0.00
总锌 Zn/(mg·kg ^{−1})	737.00±44.55	87.75±1.13	—
总铅 Pb/(mg·kg ^{−1})	14.73±2.09	5.08±0.01	—
总铜 Cu/(mg·kg ^{−1})	60.43±5.27	13.88±0.05	72.90±1.78
总镍 Ni/(mg·kg ^{−1})	32.40±5.06	8.25±0.15	—
总镉 Cd/(mg·kg ^{−1})	1.62±0.11	0.88±0.01	—

注:“—”为未检验出。下同。

Note: “—” means undetected. The same below.

1.2 试验方法

为探究黏液单独堆肥和黏液联合竹炭堆肥对污泥的作用,试验共设置了6个处理:CK:污泥;T0:污泥+蚯蚓黏液;T1:T0+2%竹炭;T2:T0+4%竹炭;T3:T0+6%竹炭;T4:T0+8%竹炭。各处理污泥重2 kg,蚯蚓黏液添加量参考HUANG等^[10]研究方法,添加黏液40 mL,竹炭添加量为污泥干质量比例^[15],每个处理3个重复。所有堆肥处理置于25℃恒温培养箱中,含水率在60%~70%之间,根据以往研究黏液作用在前20 d表现最佳^[10],并让黏液充分降解和使堆肥稳定化,堆肥时间选择35 d。

1.3 分析方法

试验结束后,取质量比1:5的风干污泥与蒸馏水,玻璃电极法测定pH和电导率(EC)^[16]。总氮(TN)和总磷(TP)采用过硫酸钾消化法联合测定^[16];有机质(OM)采用重铬酸钾氧化-分光光度法测定^[1];重金属总量采用王水回流消解法测定^[17];有效态采用0.005 mol·L^{−1} DTPA提取测定^[18];重金属形态分析采用 Tessier 5步提取法测定(F1:可交换态、F2:碳酸盐结合态、F3:铁锰氧化物结合态、F4:有机结合态、F5:残渣态)^[19]。试验过程均加入国家标准物质进行质量控制,试验回收率在95%~105%之间,符合要求。

1.4 数据处理与分析

数据处理采用Excel 2019和SPSS24进行平均值、

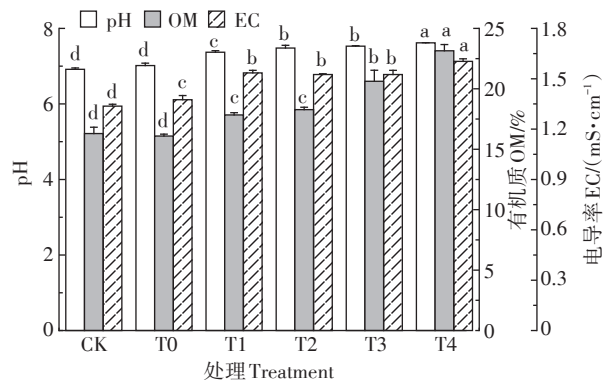
标准差计算。运用单因素方差分析(ANOVA)和多重比较(LSD)分析不同处理组污泥理化性质、重金属总量、重金属有效态及形态分布相关性、逐步回归分析和主成分分析(PCA),显著度采用0.05和0.01水平,采用Origin 2021制图。

2 结果与讨论

2.1 堆肥后污泥理化性质变化

如图1、图2所示,黏液联合竹炭堆肥条件下,不同处理间理化性质差异显著($P<0.05$)。与污泥单独堆肥处理(CK)相比,添加黏液的T0处理pH、EC和TK含量分别提高1.42%、3.70%和2.67%(EC, $P<0.05$),而OM、TN和TP含量分别显著降低1.27%、7.87%和14.18%($P<0.05$, OM除外);随着黏液联合不同比例竹炭添加到污泥中进行堆肥(T1~T4),pH、EC、OM和TN、TP、TK分别呈显著升高和降低趋势($P<0.05$),当黏液联合8%竹炭时(T4)分别升高和降低了10.12%、19.95%、42.02%和13.05%、33.83%、4.57%,这表明污泥的偏酸性(表1, pH=6.7)和低有机质总体上随黏液和竹炭的添加改善明显,而污泥的营养元素却流失较多;堆肥后,所有处理中黏液联合2%竹炭处理(T1)的污泥偏酸性且有机质改善明显,营养元素流失较少,堆肥效果相对理想。

本试验中随着添加黏液和不同比例竹炭,各处理pH逐渐增加,这一方面由于黏液中蛋白质发生降解反应产生氨氮化合物^[20],使T0处理pH高于CK处理,并随着竹炭自身弱碱性物质释放到堆肥体系中,使T1~T4处理组pH逐渐上升;另一方面黏液和竹炭均



不同小写字母表示不同处理组间差异显著($P<0.05$)。下同

Different lowercase letters show significant ($P<0.05$) differences among different treatments. The same below

图1 黏液和竹炭添加对污泥理化性质的影响

Figure 1 Effects of applying earthworm mucus and bamboo charcoal on physical and chemical properties of sludge

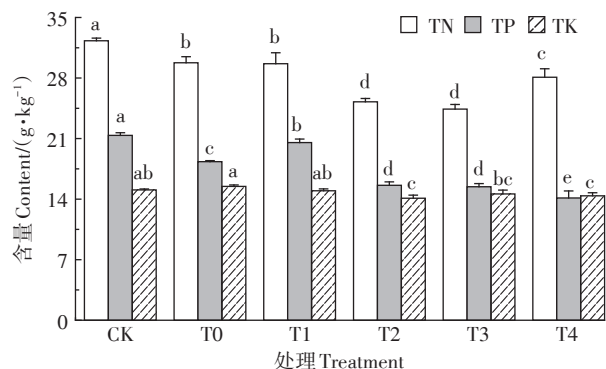


图2 黏液和竹炭添加对污泥营养物质的影响

Figure 2 Effects of applying earthworm mucus and bamboo charcoal on nutrients of sludge

能提升堆肥体系中微生物活性,使堆肥体系中微生物脱氨基作用加强,大量 NH_3 释放引起pH升高^[21]。EC与堆肥中溶解性盐含量息息相关,HUANG等^[10]研究发现蚯蚓黏液可以加速OM矿化过程,同时李冉等^[15]研究发现生物炭可以改变堆肥体系中微生物环境,提高微生物活性,使得OM剧烈分解,产生较多小分子 HCO_3^- 和磷酸盐等,从而使得EC值不断升高。这与本研究中添加黏液和不同比例竹炭后pH、EC值上升结果相一致。类似研究结果也被郑西朋等^[22]所证实。黏液和竹炭均可增大OM矿化程度,产生大量矿物盐,而黏液中OM易被微生物利用,因此在黏液单独堆肥中OM含量下降,随着竹炭的添加,引入了更多具有相对稳定结构且不溶性碳,最终使得堆肥后OM含量逐渐升高^[19]。

HUA等^[23]研究发现,竹炭的高比表面积和多孔径结构对氨气产生吸附效应,随着竹炭添加比例增加,吸附能力加强,提高了堆肥体系中TN浓度。本研究则相反,在T0处理组中黏液加快堆肥体系中微生物生长繁殖,促进OM矿化和腐殖化,将大量有机氮和氮素转化成氨气挥发,造成氮损失^[24];随着污泥中添加黏液和不同比例竹炭,堆肥体系中引入了更多OM,黏液对基质的启动效应使OM的矿化和腐殖化速率加快,为微生物提供更加有利的氨化、硝化和反硝化环境^[25],使氨挥发量远超过竹炭对氨气的吸附能力^[26],伴随着部分硝态氮淋溶到滤液中,也会造成氮损失;当竹炭添加量为8%时,挥发与吸附的动态平衡逐渐向吸附端偏斜,氮损失降低,这与WEI等^[27]研究结果一致。磷元素通常以液体或者固体形式存在,稀释作用较弱的2%竹炭中有机质迅速降解,产生较多磷酸和有机酸,使得在黏液堆肥基础上TP含量升高,随着竹炭比例不断增加,稀释作用加强,产生的有

机酸也将部分不溶性磷和钾溶解入滤液中,造成磷和钾损失^[27-28],所有处理中TP、TK含量均低于对照,这与CUI等^[29]研究结果类似。

2.2 堆肥后污泥中重金属总量变化

如表2所示,采用黏液和竹炭进行污泥堆肥,重金属Zn、Pb、Cu、Ni和Cd含量整体呈下降趋势,差异显著($P<0.05$)。堆肥后,单独黏液处理(T0)的污泥重金属Zn、Ni、Cd含量显著小于对照组(CK),分别下降了8.39%、10.93%、3.78%($P<0.05$),Pb、Cu含量降低幅度较小($P>0.05$);随着添加黏液的污泥中竹炭比例增加,重金属含量下降更为显著($P<0.05$),Zn、Pb、Cu、Ni含量和Cd含量分别在黏液+8%竹炭处理(T4)和黏液+6%竹炭处理组(T3)降到最低,较CK处理分别下降了31.99%、47.39%、25.06%、31.23%和28.21%,下降幅度次序为 $\text{Pb}>\text{Zn}>\text{Ni}>\text{Cd}>\text{Cu}$ 。由此,黏液和竹炭联合处理污泥后,重金属(Zn、Pb、Cu、Ni、Cd)含量均显著低于《农用污泥污染物控制标准》(GB 4284—2018),更显著低于欧盟和德国污泥农用标准^[30],今后可考虑用于农用和园林绿化。

栾润雨等^[21]研究发现,堆肥过程中有机质降解,水分散失,挥发性物质损失等,产生浓缩效应,使堆体变小,重金属含量普遍增加。本试验结果则相反,单独加入黏液进行堆肥,堆体矿化和腐殖化速度加快^[10],使腐植酸与重金属结合浸出到滤液中,降低重金属含量,这与舒增年等^[20]和高兆慧等^[31]研究的蒙脱石对污泥以及粉煤灰对猪粪进行好氧堆肥过程中产生渗滤液并流出,造成重金属流失,使堆体重金属含量降低的结果相一致。随着竹炭比例增加,堆肥体系的稀释作用加强,重金属含量进一步降低^[32-33]。

2.3 堆肥后对污泥中重金属有效态的影响

有效态重金属是堆肥中易被植物吸收、同化的重金属,包括水溶态、酸溶态、螯合态和吸附态^[17]。本研究发现(图3),与CK处理相比,仅添加黏液的T0处理Pb、Ni、Cd有效态含量降低11.08%、11.34%、28.57%($P<0.05$),当添加黏液和2%竹炭时,堆肥中Pb、Zn有效态含量进一步降低了17.73%、3.99%,有效态Cu含量显著升高了118.25%($P<0.05$),当竹炭添加量达8%时,堆肥中有效态Pb、Zn、Ni、Cd含量均显著降低26.60%、15.80%、24.42%、14.29%($P<0.05$,Cd除外),降低幅度顺序为 $\text{Pb}>\text{Ni}>\text{Zn}>\text{Cd}$,但有效态Cu含量增加134.88%($P<0.05$);此外,对重金属有效态与黏液中竹炭添加量进行相关性分析可知,黏液堆肥中有效态Zn、Pb、Ni含量与竹炭添加量呈显著负相关,

表2 不同处理组重金属含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 2 The concentrations of heavy metals in different treatment groups($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

处理 Treatment	Zn	Pb	Cu	Ni	Cd
CK	858.00±39.09a	18.00±0.05a	65.85±3.90a	82.78±4.15a	1.95±0.02a
T0	786.00±0.30b	17.08±4.25a	61.22±4.79ab	73.73±6.38b	1.88±0.08b
T1	752.25±17.25b	15.25±0.07ab	57.33±2.14bc	72.43±2.69b	1.55±0.01c
T2	635.50±15.76c	12.45±0.03bc	54.08±1.86cd	68.57±1.64b	1.40±0.01d
T3	600.75±5.25d	16.63±1.38a	53.08±5.22cd	66.62±5.63b	1.25±0.02e
T4	583.50±10.50d	9.47±0.40c	49.35±0.35d	56.93±1.96c	1.40±0.01d
GB4284—2018(A)	<1 200	<300	<500	<100	<3
GB4284—2018(B)	<3 000	<1 000	<1 500	<200	<15
欧盟	2 500~4 000	750~1 200	1 000~1 750	300~400	20~40
德国	2 500	900	800	200	10

注:同列不同小写字母表示不同处理间差异显著($P<0.05$)。

Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant differences among different treatments at $P<0.05$.

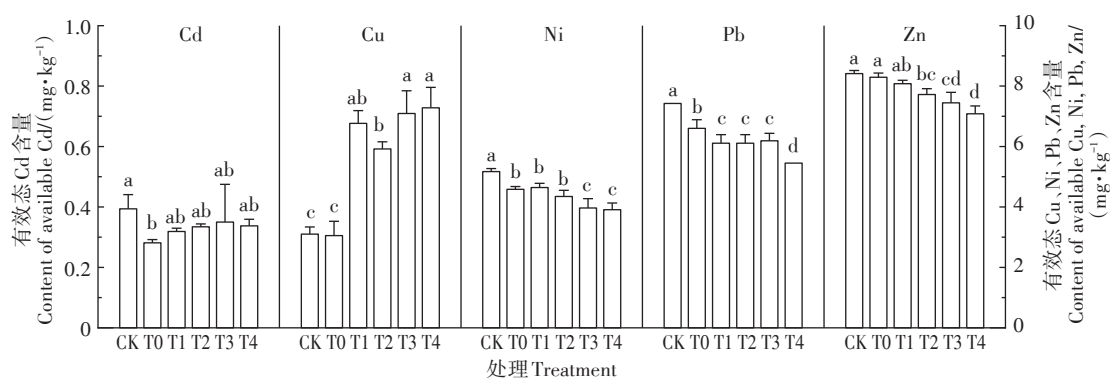


图3 添加黏液和竹炭对污泥中有效态重金属的影响

Figure 3 Effects of applying mucus and bamboo charcoal on the DTPA-extractable concentrations of Pb, Zn, Ni, Cu and Cd in sludge

有效态Cu含量与竹炭添加量呈显著正相关,相关系数分别为 -0.928 、 -0.863 、 -0.901 和 0.855 ($P<0.01$),而有效态Cd含量与竹炭添加量相关性不显著。

为了进一步明确黏液中添加竹炭对堆肥后重金属有效性的影响,采用主成分分析(PCA)对重金属有效性进行分析。通过PCA得出,第一主成分(PC1)、第二主成分(PC2)的贡献率分别为71.5%和22.2%,累积方差贡献率达到93.6%。如图4所示,CK处理组、T4处理组分别在PC1方向上对重金属有效性表现出明显正、负效应,而T0处理组在PC2方向上对重金属有效性表现出明显负效应;因此,CK处理是提高重金属有效性的主要处理组,T0和T4处理是降低重金属有效性的主要处理。此外,对5种重金属的两个主成分进行因子加载,以进一步分析5种重金属对两个主成分的贡献,通过PCA发现,Cu对PC1的负效应最显著,Pb、Zn、Ni对PC1的正效应最显著,Cd对PC2的正效应最显著。结果表明,黏液单独堆肥(T0)可降低重金属有效性,对Pb、Ni、Cd具有一定钝化效果,

而黏液中添加8%竹炭(T4)对污泥中Pb、Zn、Ni具有较好的钝化效果,对Cu有活化作用,和图3中结果基本一致。

黏液和竹炭对重金属有效性的作用机理主要包括吸附、螯合、络合、离子交换和氧化还原反应等^[15,34-36]。CHEN等^[37]研究表明,在堆肥物料中由于竹炭对重金属具有吸附作用会降低部分重金属有效性,KEILUWEIT等^[5]也表明生物炭因其丰富的表面官能团和阳离子交换容量,使生物炭吸附土壤中重金属,降低土壤生态毒性。在本研究中,添加黏液和竹炭能显著降低污泥中的一些重金属有效性,但也会增加某些重金属有效性,由黏液联合竹炭堆肥与其理化性质相关性分析可知(图5),污泥中Zn、Pb和Ni有效性与pH呈显著负相关($P<0.05$),各处理组pH随竹炭比例增加逐渐上升,Zn、Pb和Ni有效性不断下降,随着pH增大,堆体碱性增强,增加了OM官能团脱质子化,将更多负电荷暴露于堆肥体系并与重金属发生络合反应,进而污泥络合能力逐渐增强,多数重金属

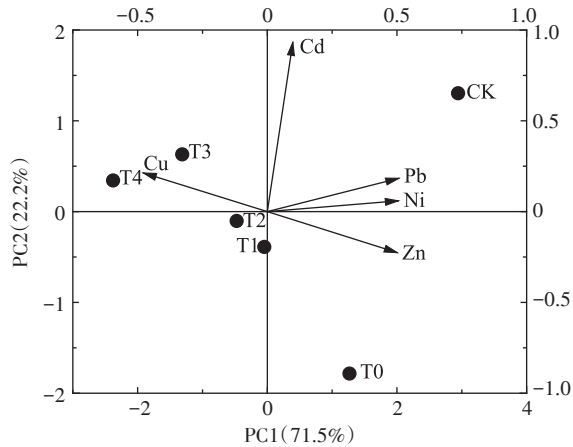


图4 堆肥后重金属生物有效性的主成分分析
Figure 4 PCA of the bioavailability of heavy metals after composting

离子以沉淀形式存在,使其有效性下降^[15];此外,Zn、Pb、Ni有效性与OM、EC呈显著负相关($P<0.01$),Cu有效性与OM、EC呈显著正相关($P<0.01$)。随着OM、EC含量升高,Zn、Pb、Ni有效性逐渐降低,Cu有效性升高,这是由于黏液可以将污泥中细菌提升3.4~11倍,加速了微生物矿化污泥和竹炭中的OM为稳定腐殖质,使腐殖质中大分子胡敏酸的结合位点与重金属离子发生较强的络合和配位反应,降低Zn、Pb、Ni迁移性和有效性^[10,15,21],而蚯蚓黏液对基质的矿化和腐殖化具有启动效应,随着竹炭比例增加,产生了更多易与Cu结合的溶解性有机质,活化和增强了Cu流动性,从而提高了其迁移能力和有效性^[19,21,38-39]。尽管重金属有效性与堆肥理化性质存在显著关联,但重金属有效性与理化性质的回归方程进一步表明(表3),EC是影响堆肥Cu有效性的主要因子,OM是影响堆肥Zn、Pb、Ni有效性的主要因子。

2.4 堆肥后污泥中重金属形态变化

堆肥可以减轻污泥中重金属的迁移性和生物有效性,其中重金属迁移性和生物有效性很大程度上取决于其特定的化学形态^[19,40]。交换态和碳酸盐结合态重金属易被植物吸收和转化,其中碳酸盐结合态更易受到污泥中pH等因素的影响而释放到环境中,铁锰氧化物结合态重金属的迁移转化能力弱于前两种形态,有机结合态重金属比较稳定,其迁移能力随有机质变化,而残渣态重金属性质最稳定,迁移和转化能力最低^[17]。

如图6所示,所有处理组中Pb、Ni、Zn主要以残渣态和铁锰氧化物结合态形式存在,这两种主要形态所占比例之和分别为68.05%~77.00%、60.99%~

理化性质 Physicochemical property	TK	-0.078	-0.621	0.393	0.532	0.568
	TP	-0.297	-0.336	0.738	0.756	0.469
	TN	-0.368	-0.376	0.478	0.448	0.044
	OM	0.357	0.702	-0.777	-0.856	-0.793
	EC	0.361	0.905	-0.512	-0.719	-0.738
	pH	0.404	0.872	-0.622	-0.775	-0.742
		Cd	Cu	Ni	Zn	Pb
		有效态 Available				

白色和黑色分别表示重金属有效态与理化性质之间呈显著正(负)相关($P<0.05$),白色越浅和黑色越深表示相关系数绝对值越大
White and black indicate significant positive and negative correlation between the availability of heavy metals with physical and chemical properties of sludge ($P<0.05$), the lighter the white and the deeper the black, the greater the absolute value of the correlation coefficient

图5 重金属有效性与理化性质的相关关系
Figure 5 Correlations between the availability of heavy metals with physical and chemical properties of sludge

表3 重金属有效态与理化性质的回归方程
Table 3 Regression equation between the availability of heavy metals with physical and chemical properties of sludge

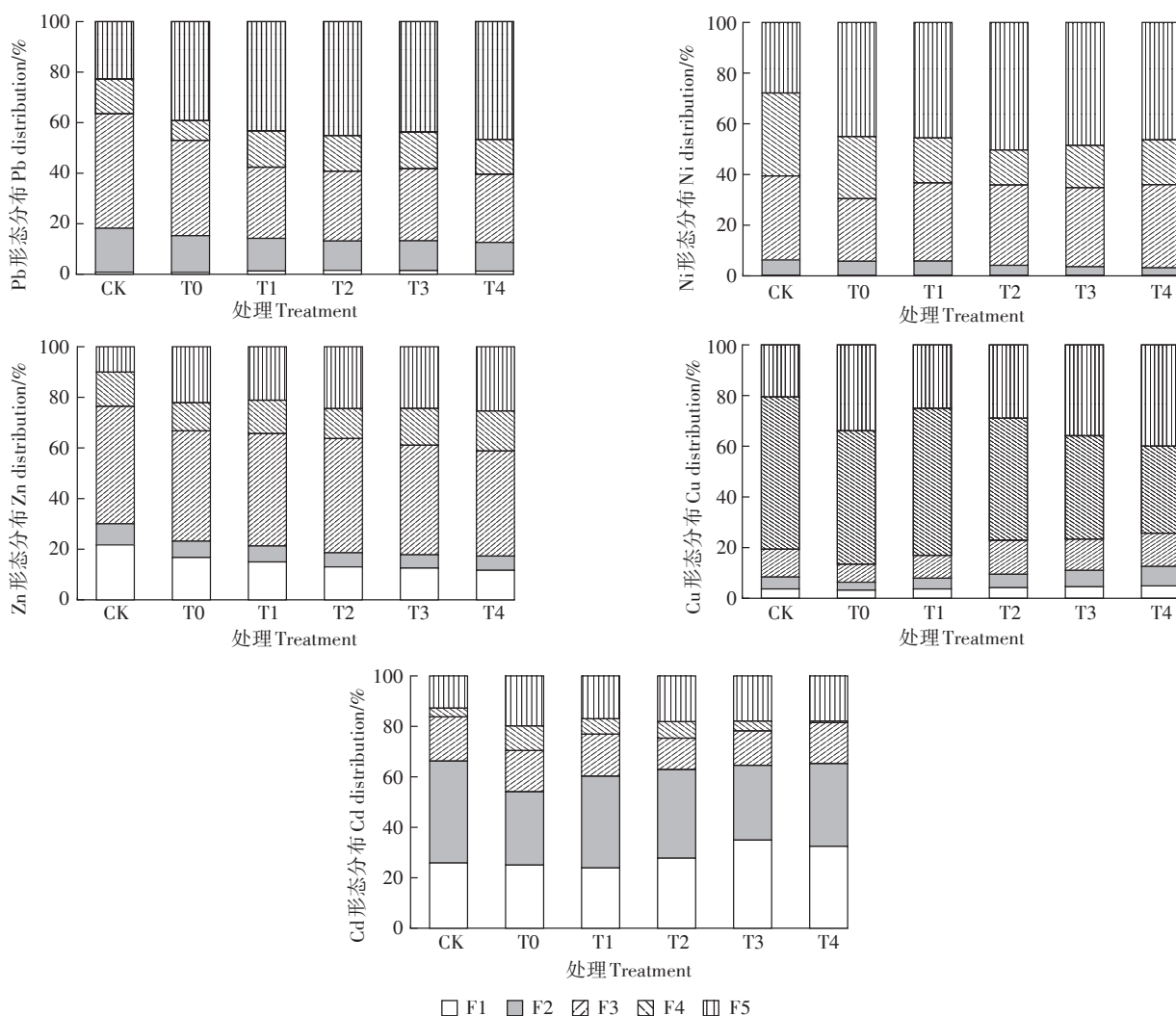
重金属 Heavy metal	逐步回归方程 Stepwise regression analysis	R^2	P
Cu	$y=-22.984+19.171X_{EC}$	0.82	<0.01
Zn	$y=10.838-0.169X_{OM}$	0.73	<0.01
Pb	$y=8.674-0.14X_{OM}$	0.63	<0.01
Ni	$y=6.384-0.114X_{OM}$	0.60	<0.01
Cd	—	—	—

82.01%、56.47%~69.57%,Cu主要以残渣态和有机结合态形式存在,所占比例之和为74.30%~86.51%,Cd主要以交换态和碳酸盐结合态形式存在,所占比例之和为54.13%~66.28%,其中Pb、Ni、Cu的交换态占比最低,而Zn和Cu的交换态占比较高。添加黏液后,污泥中Pb、Ni、Cu、Zn、Cd的交换态、碳酸盐结合态、有机结合态和铁锰氧化物结合态均向残渣态转化,较CK处理残渣态分别增加了72.52%、61.81%、64.83%、120.19%、55.27%;随着污泥中添加黏液和不同比例竹炭,Pb、Ni、Zn交换态和碳酸盐结合态逐渐降低,残渣态逐渐升高,当竹炭添加量为8%时,残渣态占比达到最大;而Cd、Cu形态变化却不同,其有机结合态

逐渐向其他形态转化,使其可交换态和碳酸盐结合态逐渐升高,其有效性也随之升高,而Cd有效性始终低于CK处理。这表明随着黏液和竹炭的添加,Pb、Ni、Zn从不稳定形态向稳定形态转化,降低了其迁移转化能力,而Cu变化趋势相反,向活性较高形态转化。

本试验在污泥中仅添加黏液对重金属影响显著,可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态向残渣态转化,对重金属处理效果较好,这可能是黏液中含有的蛋白质、肽聚糖、脂肪酸和碳水化合物显著提升了污泥中细菌丰富度^[7,10],在封闭的堆肥系统中,建立“微生物-有机物”反应途径,加速了污泥的矿化和腐殖化,大量腐殖质与重金属离子通过络合和氧化还原反应形成稳定金属化合物^[34-35]。在污泥中添加黏液和一定比例竹炭后,重金属Pb、Ni、

Zn的可交换态和碳酸盐结合态占比较低,可能是由于黏液联合竹炭提高了污泥pH,给堆肥营造弱碱性环境,致使污泥表面胶体带负电荷,OH⁻浓度增加,增加对重金属离子吸附性能,使重金属以氢氧化物沉淀形式存在^[41-42];也可能OM降解产生的腐植酸含有羟基和羧基,与重金属离子发生了吸附、络合和氧化还原反应,形成稳定的复合物^[34-35]。而污泥中残渣态重金属比例显著增加,NEUMANN等^[43]研究解释可能由于有效Si含量增加,硅酸根离子和重金属离子形成极难溶的硅酸盐沉淀。LIANG等^[19]发现添加生物炭,Cd的交换态和残渣态比例增加,同时随着生物炭比例提高,残渣态比例逐渐降低,这与本试验结果相似。污泥中添加黏液和竹炭后使得Cu的有机结合态向碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态转化,这是因



F1: 可交换态, F2: 碳酸盐结合态, F3: 铁锰氧化物结合态, F4: 有机结合态, F5: 残渣态
F1: Exchangeable fraction, F2: Carbonate fraction, F3: Fe-Mn oxide fraction, F4: Organic fraction, F5: Residual fraction

图6 黏液和竹炭添加对污泥中重金属形态的影响

Figure 6 Chemical fractions of heavy metals in sludge amended with mucus and bamboo charcoal

为Cu在污泥中主要以有机结合态形式存在,发酵过程中有机物分解,所以有机结合态Cu比例下降,转化为残渣态,因此黏液和竹炭堆肥对Cu的固化效果并不理想^[44];ZHENG等^[45]发现污泥好氧堆肥后Ni的交换态、铁锰氧化物结合态和有机结合态都有所降低,残渣态比例升高,这是因为前3种形态与pH呈负相关,残渣态与pH呈正相关,WONG等^[46]也发现污泥与石灰混合堆肥Zn、Ni有机结合态和碳酸盐结合态降低,这是因为添加剂有效阻止了重金属的迁移,增加了有机结合态和碳酸盐结合态向残渣态的转化。

3 结论

(1)蚯蚓黏液联合竹炭能改善污泥弱酸性环境,提高有机质(OM)和电导率(EC),却造成营养元素流失;当黏液中竹炭添加量为2%时,污泥偏酸性和OM改善明显,营养元素流失较少,堆肥效果较好。

(2)黏液和竹炭的添加可显著降低重金属总量和Zn、Pb、Ni有效性,提高Cu有效性;通过相关、回归和主成分分析发现,EC和OM分别是影响污泥中有效Cu和有效Zn、Pb、Ni的主要因子,而黏液+8%竹炭对降低污泥中重金属有效性效果最为显著,对Pb、Zn、Ni具有最佳的钝化效果,对Cu具有一定的活化效果。

(3)黏液和竹炭的添加可改变重金属形态。添加黏液时,污泥中重金属交换态、碳酸盐结合态向稳定的残渣态转化;随着黏液中添加竹炭,Pb、Ni、Zn的交换态和碳酸盐结合态也逐渐向残渣态转化,而Cd和Cu的形态变化趋势不同,Cd的铁锰氧化物结合态和有机结合态逐渐向可交换态转化,Cu的有机结合态逐渐向残渣态和碳酸盐结合态转化。

参考文献:

- [1] LI Y S, SUN B, DENG T Y, et al. Safety and efficiency of sewage sludge and garden waste compost as a soil amendment based on the field application in woodland[J]. *Ecotox Environ Safe*, 2021, 222: 112497.
- [2] WANG X K, CHEN T B, ZHENG G D. Preservation of nitrogen and sulfur and passivation of heavy metals during sewage sludge composting with KH_2PO_4 and FeSO_4 [J]. *Bioresource Technol*, 2020, 297: 122383.
- [3] HE X, ZHANG Y X, SHEN M C, et al. Effect of vermicomposting on concentration and speciation of heavy metals in sewage sludge with additive materials[J]. *Bioresource Technol*, 2016, 218: 867–873.
- [4] WANG L M, ZHANG Y M, LIAN J J, et al. Impact of fly ash and phosphatic rock on metal stabilization and bioavailability during sewage sludge vermicomposting[J]. *Bioresource Technol*, 2013, 136: 281–287.
- [5] KEILUWEIT M, NICO P S, JOHNSON M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(4): 1247–1253.
- [6] BEESLEY L, MONENO-JIMÉNEZ E, GOMEZ-EYLES J L, et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils[J]. *Environ Pollut*, 2011, 159(12): 3269–3282.
- [7] GUHRA T, STOLZE K, SCHWEIZER S, et al. Earthworm mucus contributes to the formation of organo-mineral associations in soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2020, 145: 107785.
- [8] PLAVŠIN I, VELKI M, EČIMOVIĆ S, et al. Inhibitory effect of earthworm coelomic fluid on growth of the plant parasitic fungus *Fusarium oxysporum*[J]. *Eur J Soil Biol*, 2017, 78: 1–6.
- [9] PAN X L, SONG W J, ZHANG D Y. Earthworms (*Eisenia foetida*, Savigny) mucus as complexing ligand for imidacloprid[J]. *Biol Fert Soils*, 2010, 46(8): 845–850.
- [10] HUANG K, XIA H. Role of earthworms' mucus in vermicomposting system: Biodegradation tests based on humification and microbial activity[J]. *Sci Total Environ*, 2018, 610/611: 703–708.
- [11] ZHANG S, HU F, LI H, et al. Influence of earthworm mucus and amino acids on tomato seedling growth and cadmium accumulation[J]. *Environ Pollut*, 2009, 157(10): 2737–2742.
- [12] SIZMUR T, WATTS M J, BROWN G D, et al. Impact of gut passage and mucus secretion by the earthworm *Lumbricus terrestris* on mobility and speciation of arsenic in contaminated soil[J]. *J Hazard Mater*, 2011, 197: 169–175.
- [13] ALLEGRETTO I, PORFIDO C, PANZARINO O, et al. Determination of As concentration in earthworm coelomic fluid extracts by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 130: 21–25.
- [14] 陈玉香, 赵婷婷, 姚月, 等. 蚯蚓黏液促进玉米秸秆分解及其机理分析[J]. 农业工程学报, 2019, 35(15): 234–240. CHEN Y X, ZHAO T T, YAO Y, et al. Earthworm mucus improving decomposition of maize stover and its mechanism[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019, 35(15): 234–240.
- [15] 李冉, 孟海波, 沈玉君, 等. 改性生物炭对猪粪堆肥过程重金属钝化效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(10): 2304–2311. LI R, MENG H B, SHEN Y J, et al. Immobilization of heavy metals by modified biochar during composting of pig manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(10): 2304–2311.
- [16] 周鑫, 王兴明, 储昭霞, 等. 蚯蚓-稻壳炭联合堆肥对工业污泥中重金属的影响研究[J]. 生态环境学报, 2020, 29(2): 378–387. ZHOU X, WANG X M, CHU Z X, et al. Effects of earthworm and rice husk charcoal composting on heavy metals in industrial sludge[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, 29(2): 378–387.
- [17] 王兴明, 王运敏, 储昭霞, 等. 煤矸石对铜尾矿中重金属(Zn, Pb, Cd, Cr和Cu)形态及生物有效性的影响[J]. 煤炭学报, 2017, 42(10): 2688–2697. WANG X M, WANG Y M, CHU Z X, et al. Effects of coal gangue addition on the chemical fraction and bioavailability of heavy metals (Zn, Pb, Cd, Cr and Cu) in copper mine tailings[J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(10): 2688–2697.
- [18] 郝秀珍, 周东美, 王玉军, 等. 泥炭和化学肥料处理对黑麦草在铜矿尾矿砂上生长影响的研究[J]. 土壤学报, 2004(4): 645–648. HAO X Z, ZHOU D M, WANG Y J, et al. Study of ryegrass growth in copper mine tailing treated with peat and chemical fertilizer[J]. *Acta*

- Pedologica Sinica*, 2004(4):645-648.
- [19] LIANG J, YANG Z X, TANG L, et al. Changes in heavy metal mobility and availability from contaminated wetland soil remediated with combined biochar-compost[J]. *Chemosphere*, 2017, 181:281-288.
- [20] 舒增年, 黄健. 蒙脱石对污泥好氧堆肥过程中重金属钝化效果[J]. 矿物学报, 2017, 37(1):53-60. SHU Z N, HUANG J. Passivating effect of montmorillonite on heavy metals during sewage sludge composting[J]. *Acta Mine Ralogica Sinica*, 2017, 37(1):53-60.
- [21] 栾润宇, 徐应明, 高珊, 等. 不同发酵方式对鸡粪重金属及有机质影响[J]. 中国环境科学, 2020, 40(8):3486-3494. LUAN R Y, XU Y M, GAO S, et al. Heavy metal and organic matters in the chicken manure under different types of composting[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(8):3486-3494.
- [22] 郑西朋, 曹洲榕, 陈钰, 等. 超声波对污泥蚯蚓堆肥有机质和重金属的影响[J]. 中国环境科学, 2019, 39(4):1654-1663. ZHENG X P, CAO Z R, CHEN Y, et al. Study on the influence of ultrasonic technology on sludge earthworm composting[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(4):1654-1663.
- [23] HUA L, WU W X, LIU Y X, et al. Reduction of nitrogen loss and Cu and Zn mobility during sludge composting with bamboo charcoal amendment[J]. *Environ Sci Pollut R*, 2009, 16(1):1-9.
- [24] 贾程, 张增强, 张永涛. 污泥堆肥过程中氮素形态的变化[J]. 环境科学学报, 2008(11):2269-2276. JIA C, ZHANG Z Q, ZHANG Y T, et al. Transform of nitrogen forms during co-composting of sewage sludge and wheat straw[J]. *Acta Scientiae Circumstantia*, 2008(11):2269-2276.
- [25] 王海候, 金梅娟, 徐军, 等. 生物质炭添加量对伊乐藻堆肥过程氮素损失的影响[J]. 农业工程学报, 2016, 32(19):234-240. WANG H H, JIN M J, XU J, et al. Effect of biochar addition amount on nitrogen loss during composting process of *Elodea Nuttallii*[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(19):234-240.
- [26] ZHANG J N, LÜ F, SHAO L M, et al. The use of biochar-amended composting to improve the humification and degradation of sewage sludge[J]. *Bioresource Technol*, 2014, 168:252-258.
- [27] WEI Y Q, WANG J, CHANG R X, et al. Composting with biochar or woody peat addition reduces phosphorus bioavailability[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 764:142841.
- [28] PRAMANIK P, GHOSH G, GHOSAL P, et al. Changes in organic-C, N, P and K and enzyme activities in vermicompost of biodegradable organic wastes under liming and microbial inoculants[J]. *Bioresource Technol*, 2007, 98(13):2485-2494.
- [29] CUI H, OU Y, WANG L X, et al. Dissolved organic carbon, a critical factor to increase the bioavailability of phosphorus during biochar-amended aerobic composting[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 113:356-364.
- [30] 张贺飞, 徐燕, 曾正中, 等. 国外城市污泥处理处置方式研究及对我国的启示[J]. 环境工程, 2010, 28(增刊1):434-438. ZHANG H F, XU Y, ZENG Z Z, et al. Municipal sludge treatment way overseas and its enlightenment to China[J]. *Environmental Engineering*, 2010, 28(Suppl 1):434-438.
- [31] 高兆慧, 王丽莉, 范信生, 等. 粉煤灰对猪粪堆肥重金属形态及浸出特性的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(10):5630-5636. GAO Z H, WANG L L, FAN X S, et al. Effect of fly ash on chemical speciation and leaching characteristics of heavy metal during manure compost[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(10):5630-5636.
- [32] WANG Q, WANG Z, AWASTHI M K, et al. Evaluation of medical stone amendment for the reduction of nitrogen loss and bioavailability of heavy metals during pig manure composting[J]. *Bioresource Technol*, 2016, 220:297-304.
- [33] LU D A, WANG L X, YAN B X, et al. Speciation of Cu and Zn during composting of pig manure amended with rock phosphate[J]. *Waste Manage*, 2014, 34(8):1529-1536.
- [34] FANG W, WEI Y H, LIU J G. Comparative characterization of sewage sludge compost and soil: Heavy metal leaching characteristics[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 310:1-10.
- [35] ZHANG S Y, WEN J, HU Y, et al. Humic substances from green waste compost: An effective washing agent for heavy metal(Cd, Ni) removal from contaminated sediments[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 366:210-218.
- [36] LV B Y, XING M Y, YANG J. Speciation and transformation of heavy metals during vermicomposting of animal manure[J]. *Bioresource Technol*, 2016, 209:397-401.
- [37] CHEN Y X, HUANG X D, HAN Z Y, et al. Effects of bamboo charcoal and bamboo vinegar on nitrogen conservation and heavy metals immobility during pig manure composting[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(9):1177-1181.
- [38] JIN H P, GIRISH K C, NANTHI S B, et al. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals[J]. *Plant Soil*, 2011, 348:439-451.
- [39] BITYUTSKII N P, MAIOROV E I, ORLOVA N E. The priming effects induced by earthworm mucus on mineralization and humification of plant residues[J]. *Eur J Soil Biol*, 2012, 50:1-6.
- [40] WANG Y, HAN W, WANG X Y, et al. Speciation of heavy metals and bacteria in cow dung after vermicomposting by the earthworm, *Eisenia fetida*[J]. *Bioresource Technol*, 2017, 245:411-418.
- [41] ANKITA S, SUBRATA H. Fate and bioavailability of heavy metals during vermicomposting of various organic wastes: A review[J]. *Process Saf Environ*, 2017, 109:30-45.
- [42] MARTÍNEZ C E, MOTTO H L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 107(1):153-158.
- [43] NEUMANN D, ZUR N U. Silicon and heavy metal tolerance of higher plants[J]. *Phytochemistry*, 2001, 56(7):685-692.
- [44] 孟国欣, 查同刚, 巩潇, 等. 复合添加剂对污泥堆肥化重金属形态及生物有效性的影响[J]. 生态环境学报, 2018, 27(1):182-190. MENG G X, ZHA T G, GONG X, et al. Effects of compound additives on forms and bioavailability of heavy metals in sludge composting[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(1):182-190.
- [45] ZHENG G D, GAO D, CHEN T B, et al. Stabilization of nickel and chromium in sewage sludge during aerobic composting[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 142(1/2):216-221.
- [46] WONG J W C, SELVAM A. Speciation of heavy metals during co-composting of sewage sludge with lime[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(6):980-986.

(责任编辑:叶飞)