

沼渣与硫酸亚铁共处置含铬土壤的协同机制研究

李荣强¹,王 帅²,张海秀³,沙福建⁴,张大磊^{1*},赵建伟¹,孙英杰¹ (1.青岛理工大学环境与市政工程学院,山东 青岛 266033; 2.青岛市生态环境局城阳分局,山东 青岛 266100; 3.杰瑞环保科技有限公司,山东 烟台 264003; 4.山东省地勘局第二水文地质工程地质大队(山东省鲁北地质工程勘察院),山东 德州 253072)

摘要: 利用沼渣和硫酸亚铁对含铬土壤进行共处置,在初步优化处置工艺参数后对共处置的协同效应进行验证,并通过 XPS 分析和微生物群落分析揭示了协同效用机理.结果表明,沼渣和硫酸亚铁共处置含铬土壤可实现土壤 Cr(VI)含量低至未检出(检出限 0.2mg/kg),优于硫酸亚铁处置法.共处置还原速率高于沼渣单独处置.微生物群落结构分析表明共处置组别细菌群落丰度与多样性高于沼渣单独处置,共处置土壤铬还原菌的相对丰度明显提高.此外,共处置组别内铁还原菌和硫酸盐还原菌的相对丰度也显著提升.通过 XPS 分析,共处置后的土壤中存在 Fe(II)、亚硫酸盐和硫化物,结合微生物群落分析结果,证实了铁和硫催化微生物还原六价铬过程.本研究为低碳型高浓度 Cr(VI)污染土壤的治理提供新的思路.

关键词: 硫酸亚铁; 沼渣; Cr(VI); 协同效应; 微生物群落结构

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2022)05-2229-09

Investigation on the synergistic mechanism of co-disposal of chromium-containing soil by digestate and ferrous sulfate. LI Rong-qiang¹, WANG Shuai², ZHANG Hai-xiu³, SHA Fu-jian⁴, ZHANG Da-lei^{1*}, ZHAO Jian-wei¹, SUN Ying-jie¹ (1.School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Shandong Qingdao 266033, China; 2.Qingdao Municipal Bureau of Ecology and Environment, Chengyang Branch, Shandong Qingdao 266100, China; 3.Jierui Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shandong Yantai 264003, China; 4.The Second Hydrogeology and Engineering Geological Team of Shandong Provincial Geological Survey Bureau (Shandong Lubei Geological Engineering Investigation Institute), Shandong Dezhou 253072, China). *China Environmental Science*, 2022,42(5): 2229~2237

Abstract: Digestate and ferrous sulfate were combined to co dispose the chromium-containing soil, the synergistic effect of co-disposal was verified after the preliminarily optimizing of disposal parameters, and the synergistic mechanism was revealed by XPS analysis and microbial community analysis. Co-disposal of digestate and ferrous sulfate could reduce the content of Cr (VI) in soil to undetected (the detection limit was 0.2mg/kg), which was better than that with ferrous sulfate treatment, and the reduction rate of co-dispose was higher than that of digestate alone. The analysis of microbial community structure showed that the abundance and diversity of bacterial community in co-dispose group was higher than that in digestate alone, and the relative abundance of chromium reducing bacteria, iron reducing bacteria and sulfate reducing bacteria was significantly increased in the co-dispose soil. XPS analysis showed that Fe(II), sulfites and sulfides were present in the soil after co-dispose. Combined with the results of microbial community analysis, the process of microbial catalytic reduction of Cr (VI) in digestate by iron and sulfur was confirmed. This study provides a new idea for the treatment of low carbon high concentration Cr (VI) contaminated soil.

Key words: ferrous sulfate; digestate; hexavalent chromium; synergistic effect; microbial community structure

铬是涉及国计民生的重要金属,广泛应用于国防、冶金、电镀、印染等行业^[1].由于历史原因,大量土壤被污染,由于技术及成本原因,大部分含铬土壤未被修复^[2].自然界中铬主要以两种价态存在,其中,六价铬 Cr(VI)毒性强,迁移性高,三价铬 Cr(III)毒性小,迁移性差.传统治理思路是将 Cr(VI)还原为 Cr(III).

目前含铬土壤处理技术众多,但存在各种问题.以硫酸亚铁为代表的化学还原法虽然快速,但存在化学药剂投加大,修复效果差,存在二次污染的缺

点^[3-5].微生物法虽然相对生态,但修复慢,同时目前的思路仍聚焦于使用提纯培养的单一菌种,该法培养成本高,菌种场地耐受性差,难以应用^[6-7].

沼渣是有机垃圾厌氧消化后废物,我国年产生量超过 2.5 亿 t,需无害化处理;同时沼渣含有丰富的氮、磷、钾,适合作为土壤改良剂^[8-10].前期研究表

收稿日期: 2021-09-13

基金项目: 山东省自然科学基金重大基础研究项目(ZR2018ZC2364);山东省博士后创新项目(202001017)

* 责任作者, 副教授, zdl8288@163.com

明沼渣处理含铬土壤具有处理效率高、生态环保、经济效益高等优势,但处理周期相对较长(约 30d)^[14].硫酸亚铁处理速度快而沼渣成本低、处理效果好的优势,提出了利用沼渣与硫酸亚铁共处置含铬土壤的思路.

目前关于硫酸亚铁耦联沼渣共处置含铬土壤的报道较少,且两者耦联机制尚未解析^[12-13].基于此,本文以高岭土作为模拟土样,对沼渣与硫酸亚铁两种物质共处置含铬土壤进行了效果分析,在此基础上对二者是否具有协同性进行了探究,并分析了相关机制,以期为含铬土壤治理和沼渣的资源化提供一定数据支撑与理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

向煅烧高岭土中加入一定量的铬酸钾(K_2CrO_4),分别配制 Cr(VI)浓度为 3000mg/kg 和 1142mg/kg (3000mg/kg 加 3%硫酸亚铁后降至 1142mg/kg)的土壤样品,回收率皆在 99%~101%之间,加水混匀后风干,研磨过 10 目筛,密封保存.实验用沼渣取自青岛十方生物能源有限公司,经餐厨垃圾发酵脱水而成,沼渣取后放置在棕色密封桶中,并于实验室 4℃冰箱中低温保存,实验阶段每半个月取一次沼渣,此沼渣的理化性质如表 1 所示:

表 1 沼渣理化性质

Table 1 Physicochemical properties of digestate

指标	检测值
含水率 (%)	62.7
有机质(干基) (%)	27.8
灰分(干基) (%)	72.2
pH 值	8.89
ORP (mV)	-305
电导率 (ms/cm)	3.69
六价铬浓度 (mg/kg)	0.28

1.2 实验方法

1.2.1 共处置实验 以装有一定质量土壤样品的玻璃密封罐为反应容器,土壤 Cr(VI)浓度为 3000mg/kg,实验过程中保持厌氧环境,控制样品含水率在 50%左右,置于 30℃恒温培养箱中培养观察,具体实验操作如下所示(以下试验中出现的百分比皆为与样品的干重质量比):

(1)在密封罐中分别加入不同质量的硫酸亚铁,加水混匀,于 24h 后测定土壤中 Cr(VI)的浓度,探究硫酸亚铁对 Cr(VI)的影响.

(2)在密封罐中分别加入 3%的硫酸亚铁、2%的葡萄糖及适量水搅拌均匀,再分别加入不同质量的沼渣混匀,于第 1,3,5,7,10d 取样测定 Cr(VI)浓度,探究沼渣对 Cr(VI)的影响.

(3)在密封罐中分别加入不同质量的葡萄糖,同时各加入 3%的硫酸亚铁及适量水搅拌均匀,再分别加入 5%沼渣混匀,于第 1,3,5,7,10d 取样测定 Cr(VI)浓度,探究葡萄糖对 Cr(VI)的影响.

1.2.2 协同效果验证实验 以装有一定质量土壤样品的玻璃密封罐为反应容器,为保证投加沼渣之前 Cr(VI)初始浓度相同,对 4 组样品作如下设置:①不投加药剂的 1142mg/kg 铬土样、②投加 3%硫酸亚铁后降至 1142mg/kg 的铬土样、③投加 1.54%硫酸钠(与 3%硫酸亚铁的硫酸根离子含量相同)的 1142mg/kg 铬土样、④投加 1.16%氢氧化铁(与 3%硫酸亚铁的铁元素含量相同)的 1142mg/kg 铬土样.分别投加 5%的沼渣,同时加入 2%的葡萄糖,搅拌均匀,置于 30℃恒温培养箱中培养观察,于第 1,3,5,7,10d 取样测定 Cr(VI)浓度,对比不同处理方法的处理效果.

1.2.3 协同机理探讨实验 (1)XPS 分析 为了探究协同处置对土壤中 Cr、Fe、S 三种元素的影响,对协同处置过程中的土壤样品进行 XPS 分析.将沼渣+硫酸亚铁协同处置的土壤样品混匀后取样,在 65℃条件下烘干并研磨过 200 目筛.采用 Thermo Fisher Scientific 公司的 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪对土壤样品中的 Cr、Fe、S 三种元素进行分析,确定反应过程中 Cr、Fe、S 三种元素的价态变化.

(2)细菌群落分析 为了探究实验过程中的细菌群落特征,对沼渣+硫酸亚铁处理样品和沼渣单独处理样品在不同时期进行取样,并进行 DNA 提取,DNA 提取使用 MoBio PowerSoil® DNA 分离试剂盒(MoBio,Carlsbad,CA,USA),提取后检测 DNA 样品的浓度和纯度,用扩增引物 341F(5'-CCTACGG-GNGGC WGCAG-3')和 805R(5'-GACTACHVGG-GTATCTAATCC-3')对细菌 16S rRNA 基因 V3~V4 区域进行 PCR 扩增.PCR 反应条件:94℃ 3min,94℃ 30s,45℃ 20s,65℃ 30s,5 个周期,94℃ 20s,55℃

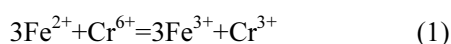
20s, 72℃ 30s, 20 个周期。

1.2.4 Cr(VI)的测定 土壤中 Cr(VI)测定参照标准 HJ 1082-2019^[14]及 GB/T 15555.4-1995^[15],取样后倒入碱液,加入氯化镁和缓冲溶液,搅拌浸提,滤膜抽滤,之后用硝酸调节 pH 值至 7.5 ± 0.5 ,定容,摇匀,测其吸光度,检出限为 0.2mg/kg;土壤含水率测定参照标准 HJ 613-2011^[16];土壤有机质测定参照标准 HJ 761-2015^[17];土壤 pH 值测定参照标准 NY/T 1377-2007^[18];土壤氧化还原电位测定参照标准 HJ 746-2015^[19];土壤电导率测定参照标准 HJ 802-2016^[20]。

2 结果与讨论

2.1 共处置实验研究

2.1.1 硫酸亚铁投加量影响 向高浓度含铬土壤中加入硫酸亚铁,反应结果如下图 1 所示。由式(1)可得,理论上每投加 1%的硫酸亚铁,土壤 Cr(VI)浓度降低 623mg/kg。



未投加硫酸亚铁的土样 Cr(VI)浓度为 2983.2mg/kg,几乎没有变化;向土壤样品中分别投加 1%、2%、3%、4%的硫酸亚铁后,土壤 Cr(VI)浓度从 3000mg/kg 分别降至 2388.1mg/kg、1776.8mg/kg、1142.7mg/kg、517.2mg/kg,每投加 1%的硫酸亚铁可以降低约 620mg/kg 的 Cr(VI),与理论浓度相符,此时 Cr(VI)浓度与硫酸亚铁投加量呈线性关系。然而当硫酸亚铁投加量增加到 5%、6%时,Cr(VI)浓度并没有按照下降趋势降至零,仍有 17.6mg/kg 和 1.3mg/kg 的 Cr(VI)存在。据此推断,单独利用硫酸亚铁处理土壤中的 Cr(VI)不但药剂使用量大,而且处理不彻底,容易造成二次污染。同时研究表明,硫酸亚铁还原后的 Cr(III)在氧气或强氧化剂的作用下会缓慢转化为 Cr(VI),不具长期稳定性^[21]。

2.1.2 沼渣投加量影响 由上述实验可得,硫酸亚铁对土壤中 Cr(VI)的处理效果不彻底。为探究微生物对 1000mg/kg 左右的 Cr(VI)污染土壤处理效果,本研究以投加 3%硫酸亚铁后的土壤作为沼渣的处理原样,探究沼渣投加量对 Cr(VI)的影响。如图 2 所示,未投加沼渣的土样在 2%葡萄糖的还原能力下,Cr(VI)浓度降低至 1040mg/kg 左右,之后浓度基本不变;投加 1%、2%的沼渣后,10d 之内 Cr(VI)的浓度降低速度缓慢,第 10d 土壤浸出液 Cr(VI)浓度分别

为 672mg/kg 和 495mg/kg;投加 5%的沼渣后,Cr(VI)浓度降低速度较快,第 10d Cr(VI)未检出;投加 10%的沼渣后,样品的反应速度最快,第 5d Cr(VI)浓度已降至 4.62mg/kg,第 10d Cr(VI)未检出。不投加沼渣时,硫酸亚铁与葡萄糖只能依靠本身还原能力降低 Cr(VI)浓度,沼渣投加量越多,土壤中 Cr(VI)浓度越低,但土壤中 Cr(VI)去除速率与沼渣投加量不呈线性关系,反应时间越长,高沼渣投加量的土壤 Cr(VI)去除优势越明显。土壤中 Cr(VI)浓度较高时会对微生物的生长产生抑制作用^[22],但是沼渣中本身含有的还原性物质,能够还原 Cr(VI)^[23],有效降低土壤中 Cr(VI)的浓度,因此有更强的适应能力。

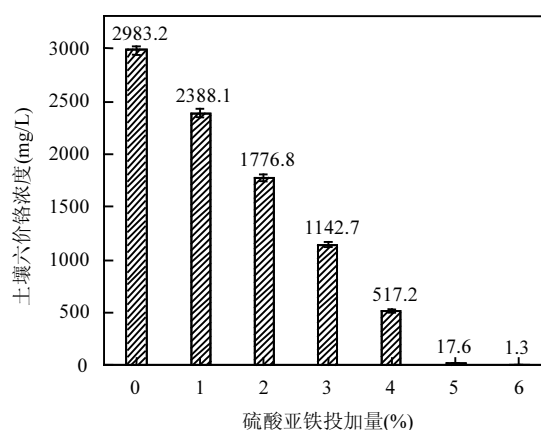


图 1 硫酸亚铁投加量对土壤中 Cr(VI)浓度的影响

Fig.1 Influence of ferrous sulfate dosage on the concentration of Cr(VI) in soil

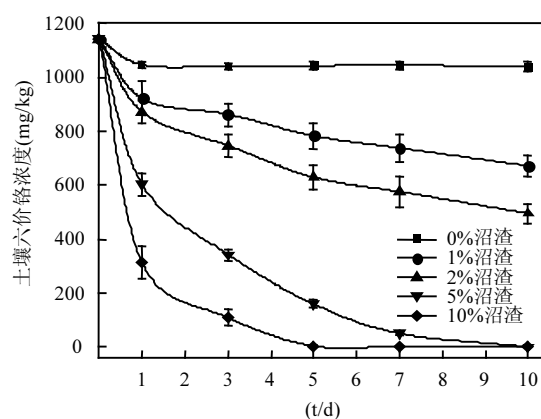


图 2 沼渣投加量对土壤中 Cr(VI)浓度的影响

Fig.2 Influence of digestate dosage on Cr(VI) in soil

2.1.3 葡萄糖投加量影响 碳源可以为微生物生长提供能量,并能在 Cr(VI)细菌还原过程中充当电子供体的角色,故合理地控制碳源投加比例是提高

Cr(VI)细菌还原效率的一种有效途径.本实验以葡萄糖作为碳源,如图 3 所示,不投加葡萄糖的样品反应速度缓慢,第 10d Cr(VI)浓度为 489mg/kg;投加 1%葡萄糖后,第 10d Cr(VI)浓度降至 150.3mg/kg;投加 2%葡萄糖的土样第 10d Cr(VI)未检出;投加 5%葡萄糖后,Cr(VI)浓度在第 7d 已降至 1.64mg/kg,第 10d Cr(VI)未检出.据此推断,葡萄糖在充当碳源的同时可以促进微生物对 Cr(VI)的还原能力^[24],葡萄糖投加量越多,Cr(VI)浓度降低速度越快.

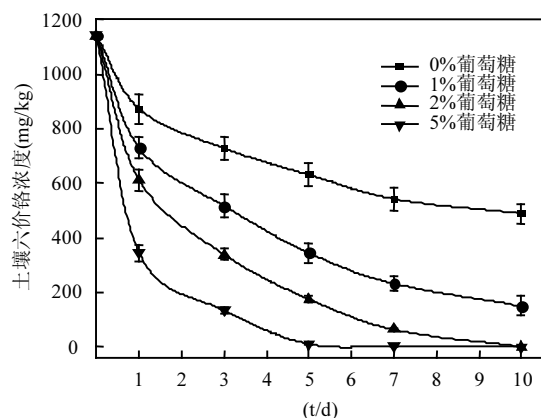


图 3 葡萄糖投加量对土壤中 Cr(VI)浓度的影响

Fig.3 Influence of glucose dosage on the concentration of Cr(VI) in soil

2.2 协同效果验证

为验证沼渣与硫酸亚铁的协同作用,对含铬土壤作不同处理,分别检测其处理效果.如图 4 所示,沼渣+硫酸亚铁共处置土样 Cr(VI)浓度降低速度最快,沼渣+氢氧化铁以及沼渣+硫酸钠处理土样次之,沼渣单独处理土样速度最慢.4 种处理方式下第 10d 土壤 Cr(VI)浓度分别为未检出、20mg/kg、38mg/kg、137mg/kg.沼渣+硫酸亚铁共处置 Cr(VI),Cr(VI)浓度从 3000mg/kg 降至未检出共投加 3%硫酸亚铁,远低于单独投加硫酸亚铁的 6%,显著降低了硫酸亚铁的投加量,并且投加硫酸亚铁后,Fe(II)被 Cr(VI)快速氧化为 Fe(III),土壤中富含 SO_4^{2-} 和 Fe(III),Cr(VI)浓度降低速度快于单独沼渣处理,同时沼渣+硫酸钠和沼渣+氢氧化铁处理的两组土样反应速度也快于单独沼渣处理土样,据此推断 SO_4^{2-} 和 Fe(III)可以促进沼渣中微生物还原 Cr(VI),初步确定沼渣与硫酸亚铁共处置土壤中的 Cr(VI)具有协同效应.郑家传等^[25]利用石硫合剂将污染场地的六价铬浓度从

964mg/kg 降至 195mg/kg,然后利用土著微生物去除剩余 Cr(VI)并将 Cr(III)稳定,本研究过程与其相似,采用化学还原+生物手段的方式处理 Cr(VI),但是本研究中的沼渣处理的 Cr(VI)浓度为 1142mg/kg,远高于土著微生物能处理的 195mg/kg.

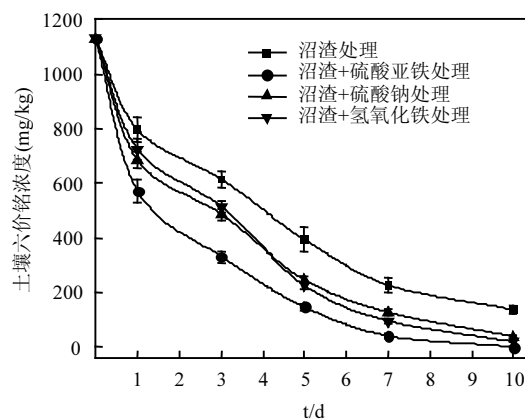


图 4 不同处理土样 Cr(VI)浓度的变化

Fig.4 Changes of Cr(VI) concentration in soil samples treated with different treatments

向高岭土中加入铬酸钾(K_2CrO_4)后,土壤从白色变为淡黄色,之后投加硫酸亚铁,变为淡褐色,静置一段时间,产生 2mm 左右的黄绿色上清液.对比实验现象和 Cr(VI)浓度变化曲线可知,随着反应的进行,上清液由黄绿色逐渐变淡直至澄清,此时土壤中的 Cr(VI)大部分已被还原为 Cr(III),Cr(VI)浓度降至 100mg/kg 以内,在此过程中水层中部及边缘不断有气泡冒出,产生恶臭气味,推测为硫化氢及甲烷等气体,硫酸亚铁与 Cr(VI)反应生成的 Fe(III)随气泡移至水层,与沼渣中残余的油脂性物质一起在水层表面形成红褐色油状固体性薄膜,此时土壤中 Cr(VI)浓度进一步降低,随后土壤开始发黑,与之相比,经过 30d 培养,其余 3 组样品并没有发黑.相关研究表明,微生物还原 Cr(VI)过程中,硫酸盐可以被微生物还原为硫化物^[26],本实验在硫、铁元素共存条件下出现黑色,单独铁元素和硫元素存在条件下没有变黑,并且黑色物质出现时间为 Cr(VI)基本去除时,此时还原性物质在土壤中不会立刻被消耗,所以黑色物质基本确定为铁硫化物(硫化铁、硫化亚铁等),随着黑色范围的逐渐扩大,土壤中 Cr(VI)逐渐消失.

2.3 XPS 分析

采用 X 射线光电子能谱技术对沼渣和硫酸亚

铁协同还原 Cr(VI)过程中(第 5d)与 Cr(VI)处理完成后(第 15d)土壤样品进行扫描,分析 Cr、Fe、S 3 种元素的价态(图 5)。在第 5d 时,土壤中 Cr(III)和 Cr(VI)共存,Fe 元素以 Fe(III)形式存在,S 元素以硫酸盐和亚硫酸盐形式存在;第 15d 时,土壤中的 Cr(VI)已被还原为 Cr(III),土壤中不存在 Cr(VI);Fe 元素以 Fe(II)和 Fe(III)的形式存在,硫元素仍主要以硫酸盐的形式

存在,同时存在一定量的亚硫酸盐和硫化物。据此推断,沼渣+硫酸亚铁共处置含铬土壤的过程中,一部分硫酸盐在沼渣中微生物的作用下,转化为亚硫酸盐。但处置过程中没有发现硫化物。在 Cr(VI)全部转化为 Cr(III)之后,亚硫酸盐、硫化物和 Fe(II)开始富集,XPS 分析结果也验证了实验后期存在的黑色物质为铁硫化物。

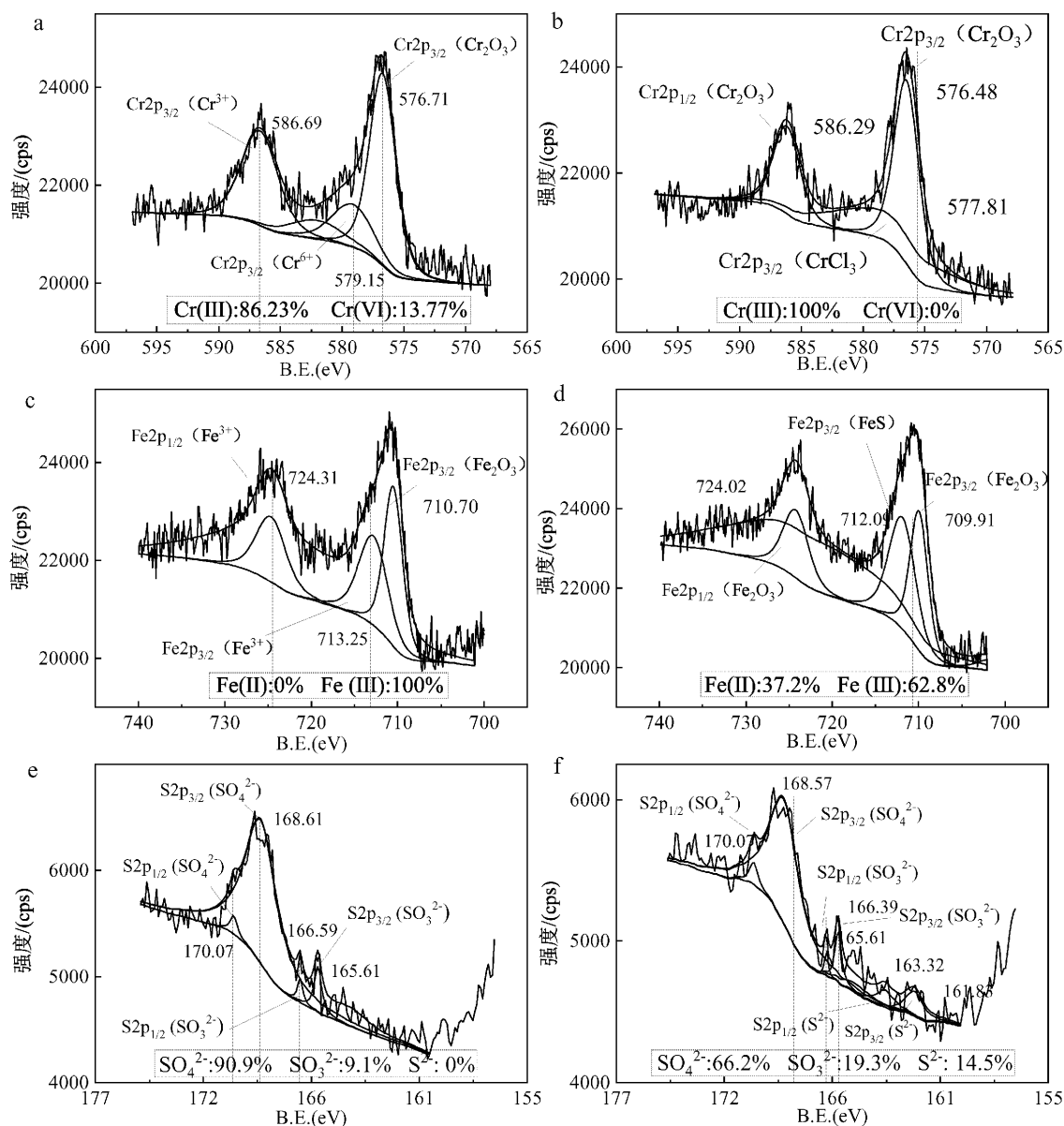


图 5 处理后土壤样品 Cr、Fe、S 的 XPS 分析谱图

Fig.5 XPS analysis spectrum of Cr、Fe、S in treated soil samples

a-Cr 5d, b-Cr 15d; c-Fe 5d, d-Fe 15d, e-S 5d, f-S 15d

2.4 细菌群落分析

不同处理样品在不同反应时期(第 1,5,10,15,30d)分别进行取样,并进行高通量测序,共得到

835230 条有效序列,序列长度在 350~474 之间,按 97%相似性归于各操作分类单元(OTU)。如图 6 所示,各样品的稀释曲线斜率均已经接近饱和,表明

样品的测序深度基本满足要求.通过对样品进行 Alpha 多样性分析可以反映细菌群落的丰度和多样性,即 Shannon、Chao1、Ace、Simpson 和 Coverage 指数.如表 1 所示,样品的覆盖率皆为 1.0,说明从土壤中得到的基因序列基本全部被检出,测序结果能代表土壤中细菌群落的真实情况.在反应 1~30d,5 个时间点取样结果中经沼渣+硫酸亚铁共处置的土壤样品的 Shannon 指数高于沼渣单独处置样品,而 Simpson 指数低于沼渣单独处置样品,说明共处置后土壤细菌群落多样性显著提高.Chao1 和 Ace 指数可用来估计群落中 OUT 数目的指数,沼渣+硫酸亚铁共处置后 Chao1 和 Ace 指数均高于沼渣单独处置,说明协同处置物种数目增加.两种方式处理样品的 Simpson 指数先增大后减小,Shannon、Chao1 和 Ace 指数先减小后增大,说明在微生物处理 Cr(VI)过程中,细菌本身的群落多样性和物种数目会有所降低.

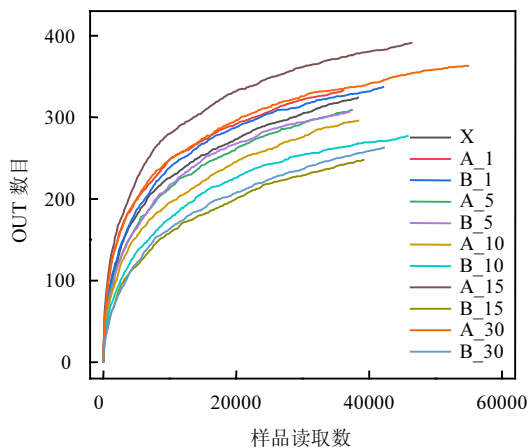


图 6 Alpha 指数稀释性曲线
Fig.6 Alpha index rarefaction curve

X 为沼渣原样,A 为沼渣+硫酸亚铁处理样品,B 为沼渣单独处理样品,数字为取样时间点

各组样品中细菌群落共包含 11 个门、23 个纲、37 个目、53 个科和 74 个属(图 7).两组样品反应至第 15d 皆未检出 Cr(VI),其中优势菌门(相对丰度 >1%)为厚壁菌门 (Firmicutes)、变形菌门 (Proteobacteria)、拟杆菌门(Bcteroidetes)、热袍菌门 (Thermotogae)和互养菌门 (Synergistetes),优势菌属(相对丰度>1%)为产碱杆菌属(*Alcaligenes*)、梭菌属 (*Clostridium*)、*Defluviitoga*、不动杆菌属 (*Acinetobacter*)、短波单胞菌属(*Brevundimonas*)、组织

菌属(*Tissierella*)、*Anaerobaculum*、*Tepidimicrobium*、芽孢杆菌属(*Bacillus*)、假单胞菌属(*Pseudomonas*)和脱硫肠状菌属(*Desulfotomaculum*)等.

表 2 不同处理样品细菌 α -多样性指数随时间的变化
Table 2 Variation of bacterial α diversity index with time in samples treated with different treatments

样品	Shannon	Chao1	Ace	Simpson	Coverage	OTU
X	3.07	397.03	381.62	0.12	1.00	324
A_1	3.31	382.46	379.51	0.10	1.00	333
B_1	3.10	377.14	370.59	0.11	1.00	337
A_5	2.88	361.00	360.44	0.15	1.00	309
B_5	2.23	360.05	351.48	0.33	1.00	307
A_10	2.83	338.19	358.80	0.12	1.00	296
B_10	1.65	316.79	321.25	0.51	1.00	277
A_15	3.73	443.64	440.00	0.06	1.00	391
B_15	1.34	347.39	383.22	0.59	1.00	248
A_30	3.38	409.88	412.58	0.10	1.00	363
B_30	2.15	366.88	329.47	0.22	1.00	263

注:X为沼渣原样,A为沼渣+硫酸亚铁处理样品,B为沼渣单独处理样品,数字为取样时间点(第_d)

在门水平上,沼渣+硫酸亚铁共处置样品与沼渣单独处理样品的细菌物种组成差别较大,且会随时间发生一定变化.沼渣+硫酸亚铁共处置样品厚壁菌门 (Firmicutes)、拟杆菌门(Bcteroidetes)、热袍菌门 (Thermotogae)和互养菌门 (Synergistetes)丰度较高,厚壁菌门 (Firmicutes)丰度随时间呈先下降后上升的趋势,拟杆菌门 (Bcteroidetes)和互养菌门 (Synergistetes)丰度随时间呈先上升后下降的趋势,热袍菌门(Thermotogae)丰度随时间降低;沼渣单独处理样品变形菌门(Proteobacteria)丰度较高,且会随时间不断上升.据此推测,在厌氧环境微生物还原 Cr(VI)的过程中,投加硫酸亚铁会使部分厚壁菌门 (Firmicutes)、拟杆菌门(Bcteroidetes)、热袍菌门 (Thermotogae)和互养菌门(Synergistetes)细菌富集,部分变形菌门(Proteobacteria)细菌相对减少.

在属水平上,沼渣+硫酸亚铁共处置样品中 *Defluviitoga*、不动杆菌属(*Acinetobacter*)、组织菌属 (*Tissierella*)、*Anaerobaculum*、*Tepidimicrobium*、芽孢杆菌属(*Bacillus*)和脱硫肠状菌属(*Desulfotomaculum*)丰度较高,最高时分别 11.1%、19.2%、5.0%、1.7%、3.9%、11.8%和 2.1%;沼渣单独处理样品中产碱杆菌属(*Alcaligenes*)和假单胞菌属(*Pseudomonas*)丰度较高,并呈现先升高后降低的趋势.据相关文献报道,不

动杆菌菌株 AB1、芽孢杆菌属(*Bacillus*)、产碱杆菌属(*Alcaligenes*)和假单胞菌属(*Pseudomonas*)等细菌有降低 Cr(VI)浓度的能力,多株 *Tissierella* 菌属细菌可以氨基酸发酵产生 H_2S , *Tepidimicrobium* 菌属中的 SB91^T 可以以 Fe(III)作为电子受体,也可以将硫代硫

酸盐和单质硫还原为硫化物,脱硫肠状菌属(*Desulfotomaculum*)能够将硫酸盐还原为硫化物^[27-30].与沼渣单独处理样品相比,沼渣+硫酸亚铁共处置样品中除了有丰富的铬还原菌外,铁还原菌和硫酸盐还原菌的丰度也相对较高.

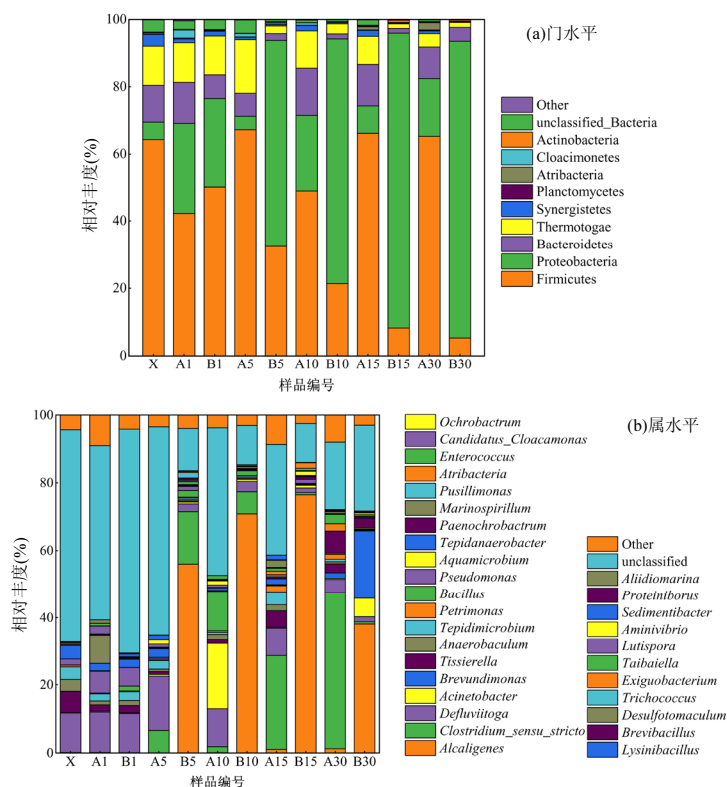


图 7 不同处理土样在门和属水平上的物种组成

Fig.7 Species composition of soil samples with different treatments at phylum and genus levels

样品编号同图 6

2.5 协同机理探讨

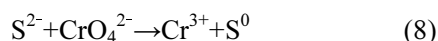
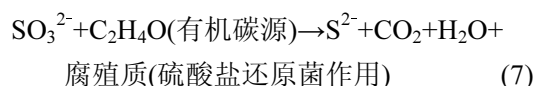
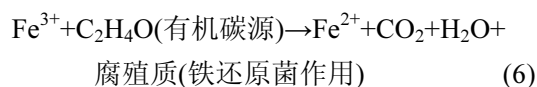
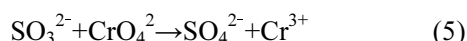
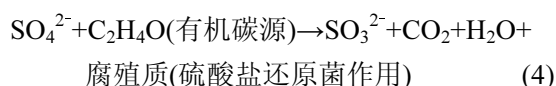
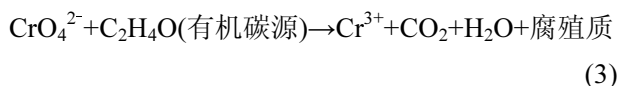
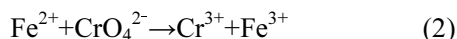
XPS 分析结果表明,在实验处置过程中存在亚硫酸盐,未发现 Fe(II),但沼渣+氢氧化铁处置样品 Cr(VI)还原速度快于单独沼渣处置样品.Zhang 等^[26]在厌氧环境中用单质硫对 Cr(VI)还原地下水生物反应器进行了改性,并接种相同厌氧微生物,生物反应器运行周期内未发现硫化物,周期结束后检测到硫化物,其认为硫化物可能通过微生物活动产生,在均相体系中一旦释放出来便立即被 Cr(VI)消耗.据此推断,共处置过程中,硫酸盐和 Fe(III)都可能被沼渣中微生物还原.本实验亚硫酸盐在 Cr(VI)还原过程仍被发现原因可能是本实验为土壤处理,是非均相反应,导致产生的亚硫酸盐没有立刻还原.由于亚铁与 Cr(VI)反应会形成 Fe(III)絮凝体,本身溶解度就极低,即使有部分溶解性 Fe(III)转化为 Fe(II)其含量也

极低,难以被 XPS 追踪到.在共处置之后的土壤中发现 Fe(II)、亚硫酸盐和硫化物的存在,有助于土壤中 Cr(III)的稳定化.

细菌群落分析结果表明,沼渣单独处置土样反应过程中仅铬还原菌丰度增加,沼渣+硫酸亚铁共处置土壤中 Cr(VI)过程中除铬还原菌外,铁还原菌和硫酸盐还原菌的丰度也明显提升.本结果与 XPS 分析结果相呼应,进一步佐证沼渣和硫酸亚铁处理 Cr(VI)的协同性,处理效果优于单一方法处理.

本研究先向含铬土壤中投加硫酸亚铁,快速降低土壤中 Cr(VI)的浓度;随后加入沼渣和碳源,在沼渣中丰富的还原性物质和有机碳的还原作用下,Cr(VI)浓度进一步降低;最后在微生物极其代谢产生的亚铁及亚硫酸盐还原作用下,土壤中的 Cr(VI)被全部转化为 Cr(III)[式(2)~(6)].Cr(VI)被去除之后,

亚硫酸盐被还原为硫化物[反应(7)],与 Fe(II)一起富集,并形成铁硫化物,有效防止 Cr(III)的再次氧化.处理过程中未发现硫化物和硫单质,说明反应(8)没有发生,推测硫化物未参与还原反应.



微生物产生的 Fe(II)、亚硫酸盐能有效降低 Cr(VI)浓度,并且还原效率是微生物直接还原的 100 倍^[31].因此可以推断 Cr(VI)还原反应过程中沼渣微生物是以 Fe、S 为催化载体,加快还原反应速度.共处置工艺既实现 Cr(VI)跟有机污染物的快速同步处置,也抑制了还原后的 Cr(III)向 Cr(VI)转化.协同处置原理如图 8 所示.

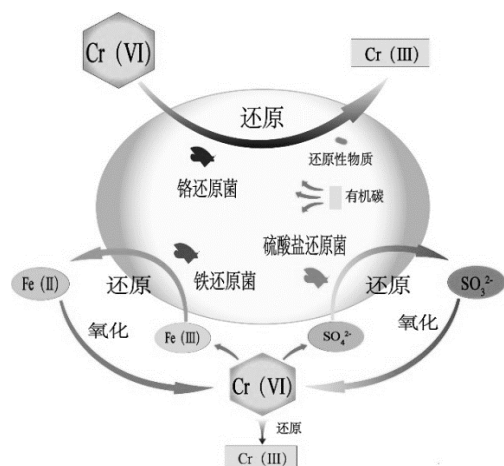


图 8 沼渣与硫酸亚铁协同处理潜在原理

Fig.8 Potential mechanism for synergistic treatment of digestate with ferrous sulphate

3 结论

3.1 向 3000mg/kg Cr(VI)污染土壤中投加 3%硫酸亚铁、5%沼渣和 2%葡萄糖,土壤中 Cr(VI)在第 10d 降低到未检出.共处置法的硫酸亚铁投加量远低于

单一硫酸亚铁法;Cr(VI)还原速度明显快于单一沼渣处理,证实了沼渣与硫酸亚铁共同处置土壤 Cr(VI)的协同效应.

3.2 通过 XPS 对协同处置的土壤中铬、铁、硫元素进行分析,协同处置的土壤中发现了 Fe(II)、亚硫酸盐和硫化物,这表明沼渣中微生物可以利用 Fe(III)及硫酸盐催化还原 Cr(VI).

3.3 通过对不同处理样品在不同时期的细菌群落分析,发现协同处置土样中铬还原菌的相对丰度有所提高,芽孢杆菌属 (*Bacillus*) 和不动杆菌属 (*Acinetobacter*) 分别从 0.1%和 0.2%升至 11.8%和 19.2%;同时铁还原菌和硫酸盐还原菌的相对丰度也明显增加,*Tepidimicrobium* 和 *Desulfotomaculum* 分别从 1.7%和 0.1%增长至 3.9%和 2.1%.

参考文献:

- [1] 肖文丹,叶雪珠,孙彩霞,等.铬耐性菌对土壤中六价铬的还原作用[J]. 中国环境科学, 2017,37(3):1120-1129.
Xiao W D, Ye X Z, Sun C X, et al. The effect of chromium-resistant bacteria on reduction of hexavalent chromium in soils [J]. China Environmental Science, 2017,37(3):1120-1129.
- [2] Zhang D L, Zhang M Y, Zhang C H, et al. Pyrolysis treatment of chromite ore processing residue by biomass: cellulose pyrolysis and Cr(VI) reduction behavior [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(6):3111-3118.
- [3] 张大磊,李公伟,李卫华,等.聚乙烯塑料/铬渣共热解还原 Cr(VI)的实验研究 [J]. 中国环境科学, 2017,37(5):1852-1857.
Zhang D L, Li G W, Li W H, et al. Experimental study on reduction of Cr (VI) by co-pyrolysis of polyethylene/chromite ore processing residue [J]. China Environmental Science, 2017,37(5):1852-1857.
- [4] Song Z L, Fang L C, Wang J, et al. Use of biogas solid residue from anaerobic digestion as an effective amendment to remediate Cr(VI)-contaminated soils [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019,26(13):13041-13053.
- [5] Wang D H, Li G H, Qin S Q, et al. Remediation of Cr(VI)-contaminated soil using combined chemical leaching and reduction techniques based on hexavalent chromium speciation [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021,208:111734.
- [6] Li L, Shang X F, Sun X j, et al. Bioremediation potential of hexavalent chromium by a novel bacterium *Stenotrophomonas acidaminiphila* 4-1 [J]. Environmental Technology & Innovation, 2021,22:101409.
- [7] Cheng Z H, Xiong J R, Min D, et al. Promoting bidirectional extracellular electron transfer of *shewanella oneidensis* MR-1 for hexavalent chromium reduction via elevating intracellular cAMP level [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2020,117(5):1294-1303.
- [8] 杨明超,余光辉,徐阳春,等.沼渣堆肥中 Cu 和 Zn 形态与有机官能团特征 [J]. 中国环境科学, 2019,39(4):1639-1644.
Yang M C, Yu G H, Xu Y C, et al. Characterization of Cu and Zn species as well as the distribution of functional groups during composting of biogas residues and rice straw [J]. China Environmental Science, 2019,39(4):1639-1644.
- [9] 孔 鑫,刘建国,刘意立,等.基于高压挤压预处理的生活垃圾干湿分离处理工艺不同场景综合效益分析 [J]. 环境科学学报, 2020,40(9):3445-3452.
Kong X, Liu J G, Liu Y L, et al. Analysis of comprehensive

- environmental benefits in different municipal solid waste treatment scenarios based on dry-wet fraction separation through high-pressure extrusion pretreatment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020,40(9): 3445-3452.
- [10] Meng X Y, Yan J, Zuo B, et al. Full-scale of composting process of biogas residues from corn stover anaerobic digestion: Physical-chemical, biology parameters and maturity indexes during whole process [J]. *Bioresource Technology*, 2020,302:122742.
- [11] 封琳. 厌氧消化污泥解毒铬污染土壤实验研究 [D]. 青岛: 青岛理工大学, 2013.
- Feng L. Detoxification of chromium-contaminated soil with anaerobic digestion sludge [D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2013.
- [12] Zhang D L, Zhao Y H, Sun Y F, et al. In-situ detoxification method for heavily contaminated site by hexavalent chromium, chromium soil remediation microbial agent and preparation method thereof: US, 10596606 [P]. 2019.
- [13] Zhang D L, Zhao Y H, Chen L, et al. Biogas residue-based in situ and ectopic coupled detoxification method for hexavalent chromium-containing sites and soil remediation agent: US. 10,688,546 [P]. 2020.
- [14] HJ1082-2019 土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法 [S].
- HJ1082-2019 Soil and sediment-Determination of Cr(VI)-Alkaline digestion/ flame atomic absorption spectrometry [S].
- [15] GB/T15555.4-1995 固体废物 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法 [S].
- GB/T15555.4-1995 Solid waste-Determination of chromium(VI)-1,5-Diphenylcarbohydrazide spectrophotometric method [S].
- [16] HJ613-2011 土壤 干物质和水分的测定 重量法 [S].
- HJ613-2011 Soil-Determination of dry matter and water content-Gravimetric method [S].
- [17] HJ761-2015 固体废物 有机质的测定 灼烧减量法 [S].
- HJ761-2015 Solid waste-Determination of organic matter-Ignition loss method [S].
- [18] NY-T1377-2007 土壤 pH 的测定 [S].
- NY-T1377-2007 Determination of pH in soil [S].
- [19] HJ746-2015 土壤氧化还原电位的测定 电位法 [S].
- HJ746-2015 Soil determination of redox potential-Potential method [S].
- [20] HJ802-2016 土壤 电导率的测定 电极法 [S].
- HJ802-2016 Soil quality-Determination of conductivity-Electrode method [S].
- [21] 李培中, 吕晓健, 王海见, 等. 某电镀厂六价铬污染土壤还原稳定化试剂筛选与过程监测 [J]. *环境科学*, 2017,38(1):368-373.
- Li P Z, Lv X J, Wang H J, et al. Screening of the reduction/stabilization reagent for Cr(VI) contaminated soil in a planting site and reaction process monitoring [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(1):368-373.
- [22] Chen J, Tian Y Q. Hexavalent chromium reducing bacteria: mechanism of reduction and characteristics [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021,28:20981-20997.
- [23] Tan H, Wang C, Li H, et al. Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by nano-FeS coated humic acid complex in combination with Cr-resistant microflora [J]. *Chemosphere*, 2020,242: 125251.
- [24] Liu Y G, Xu W H, Zeng G M, et al. Cr (VI) reduction by *Bacillus* sp. isolated from chromium landfill [J]. *Process Biochemistry*, 2006,41(9): 1981-1986.
- [25] 郑家传, 张建荣, 刘希雯, 等. 污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究 [J]. *环境科学*, 2014,35(10):3882-3887.
- Zheng J C, Zhang J R, Liu X W, et al. Bioremediation of chromium (VI) contaminated site by reduction and microbial stabilization of chromium [J]. *Environmental Science*, 2014,35(10):3882-3887.
- [26] Zhang B G, Liu J, Sheng Y Z, et al. Disentangling microbial syntrophic mechanisms for hexavalent chromium reduction in autotrophic biosystems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021,55(9): 6340-6351.
- [27] Essahale A, Malki M, Marin I, et al. Hexavalent chromium reduction and accumulation by *acinetobacter* AB1 isolated from fez tanneries in morocco [J]. *Indian Journal of Microbiology*, 2012,52(1):48-53.
- [28] Li M H, Gao X Y, Li C, et al. Isolation and identification of chromium reducing *bacillus cereus* species from chromium-contaminated soil for the biological detoxification of chromium [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020,17(6):2118.
- [29] Olga P, Ikkert, Anna L, et al. Characterization of precipitates formed by H₂S-producing, Cu-resistant Firmicute isolates of *Tissierella* from human gut and *Desulfosporosinus* from mine waste [J]. *Antonie van Leeuwenhoek*, 2013,103(6):1221-1234.
- [30] Slobodkin A I, Tourova T P, N. Kostrikina A, et al. *Tepidimicrobium ferriphilum* gen. nov., sp. nov., a novel moderately thermophilic, Fe (III)-reducing bacterium of the order *Clostridiales* [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2006,56(2): 369-372.
- [31] Tang X, Huang Y, Li Y, et al. Study on detoxification and removal mechanisms of hexavalent chromium by microorganisms [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021,208:111699.

作者简介: 李荣强(1997-),男,山东滨州人,硕士研究生,主要从事土壤修复方向研究。