

黑曲霉菌对污泥中重金属的淋滤效果

冯岳阳^{1,2}, 徐颖^{1,2}, 陈玉²

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏南京 210098; 2. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098)

摘要 [目的] 研究黑曲霉菌对污泥中重金属的淋滤效果。[方法] 采用分批摇床培养, 研究了淋滤时间、污泥含量、接种量、初始 pH 以及碳源浓度对污泥中重金属去除率的影响。[结果] 淋滤体系控温 30 ℃、碳源含量 8%、接种量为 2×10^6 个(孢子)/L、污泥含量 1.0% 的条件下, 经过 12 d 的淋滤处理, 黑曲霉对污泥中 Zn、Cd、Cu、Pb 的去除率分别可达到 83.6%、87.8%、70.4% 和 75.6%。[结论] 黑曲霉淋滤法可有效去除污泥中的重金属。

关键词 黑曲霉菌; 污泥; 重金属; 单因子试验

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)08-03567-03

Study on Leaching Effect of the Heavy Metal in Sludge by *Aspergillus niger*

FENG Yue-yang et al (Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development of Shallow Lakes of Ministry of Education, Hohai University, Nanjing, Jiangsu 210098)

Abstract [Objective] The research aimed to study leaching effect of the heavy metal in sludge by *A. niger*. [Method] By using batch shaking culture, influences of the leaching time, sludge content, inoculum concentration, initial pH and carbon concentration on removal rate of the heavy metal in sludge were studied. [Result] *A. niger* was cultivated under the conditions of temperature of 30 ℃, carbon concentration of 8%, inoculum concentration of 2×10^6 spores/L, and sludge content of 1.0% for 12 d. Result showed that removal rates of the Zn, Cd, Cu and Pb in sludge by *A. niger* were respectively 83.6%, 87.8%, 70.4% and 75.6%. [Conclusion] Bio-leaching by *A. niger* could effectively remove heavy metal in sludge.

Key words *A. niger*; Sludge; Heavy metal; Single-factor experiment

随着我国城市污水处理率的不断提高, 由此产生了大量需要处理处置的污泥^[1-2]。十二五期间, 我国城市污水处理厂日产含水率 80% 的污泥 3 500 万~6 000 万 t^[3]。城市污水处理厂污泥约含 40% 有机物, 3% N、P、K, 以及丰富的微量元素, 具有很高的农用价值^[4]。但是污泥中的重金属和其他有害成分限制了污泥农用的发展。因此, 找到既满足环境保护要求又经济合理性的重金属去除方法是突破污泥农用限制因素的关键。

生物淋滤法是国际上近年兴起的一项非常有前景的金属浸提技术, 该方法主要利用自然界中一些微生物的直接作用或其代谢产物的间接作用将固相重金属分离出来。至今, 生物淋滤法的研究主要是采用硫氧化细菌处理市政污泥和市政垃圾焚烧飞灰, 结果表明硫氧化细菌可去除污泥及飞灰中的重金属, 降低其对环境的毒性^[5-6], 但污泥中存在的小分子有机物会对硫氧化细菌的生长产生抑制作用, 因而影响污泥中重金属的淋滤效果。黑曲霉菌发酵产生的有机酸可有效去除市政垃圾焚烧飞灰中的重金属, 有机物不会对其生长产生毒性, 可弥补硫氧化细菌处理污泥中重金属的不足。目前, 国内关于黑曲霉菌处理污泥中重金属的研究少见报道。因此, 笔者采用分批摇床培养, 研究了黑曲霉菌淋滤处理污泥中重金属的影响因素及处理效果, 以期为该技术的应用提供指导。

1 材料和方法

1.1 样品的来源及特性 污泥取自南京市某污水处理厂, 自然风干后分别加入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 Pb

$(\text{NO}_3)_2$ 的水溶液, 搅拌均匀, 使污泥中 Zn、Cd、Cu、Pb 的含量分别为 3 556.0、55.3、591.4、311.0 mg/kg。加入药剂后熟化 4 d, 然后自然风干, 磨碎过 100 目筛待测。

1.2 接种物的制备 该研究所用菌种来自中国工业微生物菌种保存中心, 编号黑曲霉 40423。菌种购回后, 使用 20 ml 试管若干支, 各加入 5 ml 琼脂培养基(蔗糖 30 g, 硝酸钠 2 g, 七水硫酸镁 0.5 g, 氯化钾 0.5 g, 七水硫酸亚铁 0.01 g, 磷酸氢二钾 1 g, 琼脂 15~20 g, 蒸馏水 1 000 ml), 保持 27 ℃ 作 7 d 扩大培养。7 d 后, 取预备使用的斜面培养基菌种, 各加入 5 ml 蒸馏水震荡制备孢子悬浮液, 检测得悬浮液有效菌体当量为 2×10^{10} 个/ml。

1.3 淋滤试验 生物淋滤各组试验总体积为 200 ml, 500 ml 三角瓶用 8 层纱布封口, 并置于 30 ℃ 往复式摇床中 120 r/min 振荡培养。淋滤试验采用的培养基: 蔗糖 100 g, 磷酸二氢钾 0.5 g, 硫酸铵 4 g, 七水硫酸镁 0.025 g, 氯化钾 0.05 g, 蒸馏水 1 000 ml, 121 ℃ 灭菌 15 min。培养期间采用称量法补充因蒸发而损失的水分。淋滤体系初始 pH 用 1+5 的 HNO_3 调节。在规定时间取一定量的淋滤液, 分别测定 Cu、Zn、Cd、Pb 含量。各单因子具体试验方案如表 1 所示, 每一种因子的每一个水平均设两个平行和一个未接种孢子的对照, 以观察试验效果。

1.4 分析方法 淋滤液倒入 100 ml 离心管, 在 10 000 r/min 条件下离心 10 min, 取上清液过 45 μm 滤膜, 滤液中的重金属使用原子吸收分光光度法测定。污泥样品使用 HCl - HNO_3 - HClO_3 -HF 消解后, 使用原子吸收分光光度法测定消解液中的重金属含量。

2 结果与分析

2.1 污泥加入时间的影响 在正式开始试验之前, 进行污

作者简介 冯岳阳(1986-), 男, 重庆人, 硕士研究生, 研究方向: 生物淋滤法控制污泥重金属, E-mail: windyhorse@sina.cn。

收稿日期 2013-03-21

泥加入时间的预试验。在接种量、碳源含量相同的条件下,采用两组平行摇瓶进行污泥含量影响试验。A 组在接入孢子悬浮液同时便加入污泥,B 组在接种后预培养 2 d 再加入污泥,两组同步检测淋滤效果。结果显示,A 组中,当污泥含量超过 3.0% 后,污泥中 Cu、Zn、Cd、Pb 的去除率与空白对照

相当,培养液没有明显产生菌丝球。经检测,A 组初始 pH 高于 7.0,B 组则在 4.9~6.5 之间。pH 过高不利于黑曲霉孢子的萌发,甚至直接引发孢子破裂,即使孢子发育,也会导致代谢产物柠檬酸含量大幅减少^[7]。因此,后续试验均采用预培养 2 d 后加入污泥的方式。

表 1 生物淋滤单因子条件

影响因素	污泥含量//%	淋滤时间//d	初始 pH	碳源含量//%	接种量//个/L
污泥含量	0.5,1.0,2.0,3.0,4.0	12	5.2	10	2×10^2
淋滤时间	1.0	4,8,12	5.2	10	2×10^2
初始 pH	1.0	12	3,4,5,6,7	10	2×10^2
碳源含量	1.0	12	5.2	4,6,8,10,12,14,16	2×10^2
接种量	1.0	12	5.2	10	$2 \times 10^2, 2 \times 10^4, 2 \times 10^6, 2 \times 10^8, 2 \times 10^{10}$

2.2 淋滤时间对重金属去除率的影响 淋滤时间对重金属去除率的影响如图 1 所示。淋滤 4 d 时,污泥中 Zn 和 Cd 的去除率分别达到 85.7%、90.9%,而 Cu 和 Pb 的去除率分别只有 33.1% 和 40.8%。淋滤 8 和 12 d 时,Pb 的去除率分别达到 82.1% 和 89.3%。Cu 的去除率则在 12 d 时达到 53.5%。由此可见,随着淋滤过程的进行,pH 不断降低,重金属则逐渐被溶解出来。淋滤初期 pH 快速降低时,Cd 和 Zn 首先从污泥中大量溶出,而 Cu 和 Pb 溶出的速度相对较慢,这与各金属元素与黑曲霉菌代谢产物形成有机酸盐的化学性质有关。Cd 和 Zn 的草酸盐、柠檬酸盐和葡萄糖酸盐都易溶于水,而 Cu 和 Pb 的草酸盐为酸溶性^[8],且柠檬酸盐、葡萄糖酸盐的溶度积常数较 Zn 与 Cd 小。由于发酵液中混入重金属元素时会使发酵产物由以柠檬酸为主转向以葡萄糖酸为主,并混杂少量草酸^[7],因此淋滤初期以 Zn 和 Cd 的去除最为显著。随着淋滤过程不断进行,溶液中有机酸浓度进一步提高,使得在低酸度条件下难以溶解的 Cu 和 Pb 也被去除。

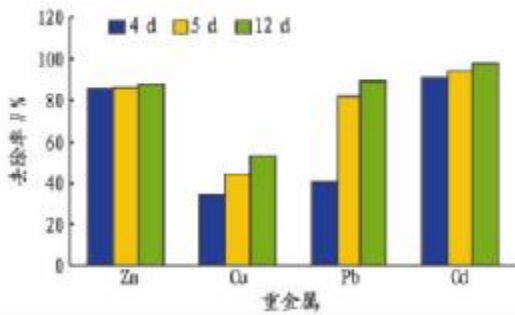


图 1 淋滤时间对去除率的影响

2.3 污泥含量对重金属去除率的影响 污泥含量对重金属去除率的影响如图 2 所示。污泥含量为 0.5% 时,黑曲霉菌对污泥中 Zn、Cd、Cu、Pb 的去除率分别为 59.2%、73.5%、59.5%、74.1%;当污泥含量升高至 1.0% 时,4 种重金属的去除率均不同程度的提高,其中 Zn、Cd 去除率的升高尤为显著。在污泥含量超过 1.0% 后,各重金属去除率随着污泥含量的增加逐步下降。这是因为污泥中存在有益于黑曲霉菌生长的营养元素,促使产酸量增大,因此适当提高污泥含量会使重金属去除率出现一定程度的提高。但在污泥含量超过

1.0% 后,污泥含量的增加则对重金属的去除效果产生不利影响。原因为过量的营养元素使菌体生长过快,进而消耗过多碳源,使得产酸减少;高含量的重金属元素会抑制微生物产酸代谢的相关酶的活性,从而抑制有机酸的产生;此外,过高的污泥含量使淋滤初期 pH 下降过程减缓,淋滤体系中草酸积累量增多^[7],从而导致 Cu、Pb 去除率的下降。

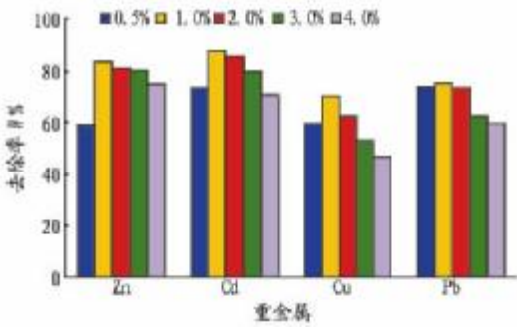


图 2 污泥含量对去除率的影响

2.4 初始 pH 对重金属去除率的影响 通过加入 HNO₃ 溶液使淋滤体系初始 pH 分别控制在 3、4、5、6、7 时,12 d 后污泥中重金属去除率如图 3 所示。Zn 去除率在 pH 6 时达到最大值(81.0%),Cd、Cu、Pb 则在 pH 为 5 时分别达到最大值(95.6%、49.3%、67.2%)。这可能是由于在菌体发酵初期,pH 过低会抑制菌体生长,产酸能力不足;过高则会促使菌体过快增长,使过多碳源转化为生物量而非有机酸,pH 超过 7 时会使孢子和菌丝开始溶解,最终影响有机酸产量和构成,从而降低去除率。淋滤体系未加入 HNO₃ 调节酸度时,pH 初始值约 5.2,pH 5~6 时 Zn 的去除率相差不大。因此,采用黑曲霉菌淋滤处理污泥中重金属时,无需对 pH 初始值进行调整。

2.5 碳源含量对重金属去除率的影响 碳源含量变化对处理效果的影响如图 4 所示,随着碳源含量的增加,污泥中 Zn、Cd、Cu、Pb 的去除率均有所增加。当碳源含量从 4% 升高到 8% 时,Zn、Cd 去除率分别从 54.9%、68.9% 上升到 72.6%、88.9%,Cu、Pb 去除率分别从 31.6%、31.4% 上升到 53.2%、53.6%。随后继续提高碳源含量,对去除率不产生明显影响,因此黑曲霉菌淋滤处理污泥添加 8% 碳源较为合适。其原因可能为单纯增加碳源并不能无上限增加有机酸产量,因

而不能提高去除率;此外,污泥中部分金属处于残余态,这部分金属性质稳定,不易参与溶解、络合反应,因而单纯提高有机酸产量也难以去除。

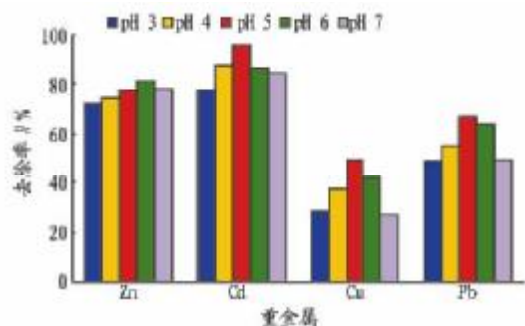


图3 初始 pH 对去除率的影响

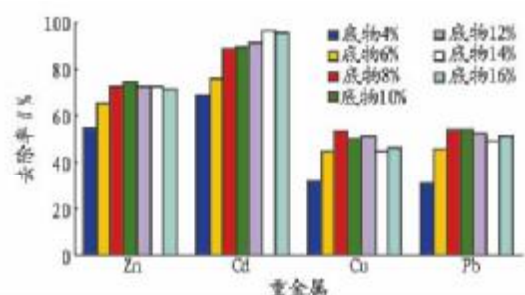


图4 碳源浓度对去除率的影响

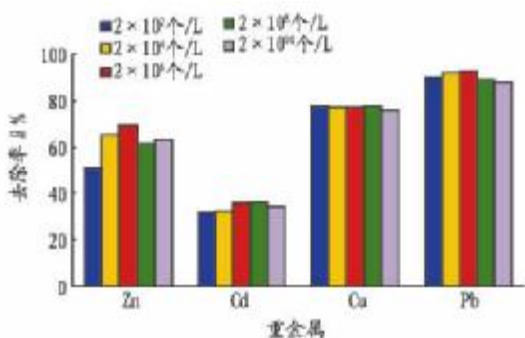


图5 孢子接种量对去除率的影响

2.6 接种量对重金属去除率的影响 黑曲霉菌的接种量对污泥中重金属去除率的影响如图5所示。Zn、Cd、Cu 的去除

率受接种量改变的影响较小,这可能和试验过程中采用预培养方法有关。经过2 d的预培养后,即使最初接种菌种浓度相差若干个数量级,也难使发酵环境和产物造成明显差别,因此Zn、Cd、Cu 所受影响不大。Pb 去除率在接种量为 2×10^2 个(孢子)/L时,去除率为50.0%;接种量为 2×10^6 个(孢子)/L时,达最大值71.2%。低接种量使有机酸的合成速率有所降低,而污泥中Pb 元素的溶解性较差,故Pb 在孢子密度最低时,去除率明显减小。

3 结论

(1)在污泥含量1.0%、碳源含量8%、黑曲霉菌接种量 2×10^6 个(孢子)/ml的条件下,经过12 d的淋滤处理,污泥中Zn、Cd、Cu、Pb 的去除率分别可达83.6%、87.8%、70.4%、75.6%。

(2)在黑曲霉菌接种量为 $2 \times 10^2 \sim 2 \times 10^{10}$ 个(孢子)/ml范围内,接种量仅对污泥中Pb 的去除率产生影响。淋滤体系初始pH 过高或过低会对重金属的滤出效果产生影响,因此采用黑曲霉菌淋滤处理污泥中重金属时,无需对初始pH 进行调整。

(3)黑曲霉菌淋滤处理可以有效去除污泥中的Zn、Cd、Cu、Pb,对Zn、Cd 的去除效果尤为显著,该技术将可成为处理污泥中重金属的有效手段。

参考文献

- [1] ZHANG L, TIE J X, WU J G, et al. Phosphorus removal from wastewater by alum sludge from waterworks [J]. Meteorological and Environmental Research, 2010, 1(10): 65-98.
- [2] SUN Y Q, LUO Y C. Effects of ultrasonic on the dehydration function of sludge and discussion on internal mechanism [J]. Meteorological and Environmental Research, 2011, 2(7): 74-76.
- [3] 国家环境保护总局. 2005 中国环境状况公报 [J]. 环境保护, 2006 (12): 10-19.
- [4] 胡忻, 陈茂林, 吴云海, 等. 城市污水处理厂污泥化学组分与重金属元素形态分布研究 [J]. 农业环境科学学报, 2005, 24 (2): 387-391.
- [5] TYAGI R D T F. Bacterial leaching of metal from digested sewage sludge by indigenous iron-oxidizing [J]. Environ Pollut, 1993, 89: 9-12.
- [6] TYAGI R D, COUILLARD D, GRENIER Y. Effects of medium composition on the bacterial leaching of metals from digested sludge [J]. Environmental Pollution, 1991, 71 (1): 57-67.
- [7] 金其荣. 有机酸生产工艺学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1989: 20-137.
- [8] 甘肃师范大学化学系. 简明化学手册 [M]. 兰州: 甘肃人民出版社, 1980: 360-365.
- [9] 程锦, 陆林, 朱付彪. 旅游产业融合研究进展及启示 [J]. 旅游学刊, 2011, 26 (4): 13-19.
- [10] 杨阿莉. 从产业融合的视角认识乡村旅游的优化升级 [J]. 旅游学刊, 2011, 26 (4): 9-11.
- [11] 张文建, 陈琳. 产业融合框架下的农业旅游新内涵与新形态 [J]. 旅游论坛, 2009, 2 (5): 704-708, 716.
- [12] 张昀晨. 统筹城乡背景下产业融合与农业旅游发展研究 [J]. 中国商贸, 2012 (20): 154-155, 157.
- [13] 胡金星. 产业融合产生过程的模型研究 [J]. 改革与战略, 2010, 26 (12): 111-114.
- [14] 李博. 生态学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 102-103.
- [15] 张功让. 旅游产业融合研究 [D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2011.

(上接第3484页)

- [5] 厉无畏, 王慧敏. 国际产业发展的三大趋势分析 [J]. 上海社会科学院学术季刊, 2002 (2): 53-60.
- [6] MARIA MÅNSSON. Mediatized tourism [J]. Annals of Tourism Research, 2011, 38 (4): 1634-1652.
- [7] ADAM WEAVER. Tourism and the military: Pleasure and the War Economy [J]. Annals of Tourism Research, 2011, 38 (2): 672-689.
- [8] JUHO PESONEN, ERIC HORSTER. Near field communication technology in tourism [J]. Tourism Management Perspectives, 2012, 4: 11-18.
- [9] 杨颖. 产业融合: 旅游业发展趋势的新视角 [J]. 旅游科学, 2008, 22 (4): 6-10.
- [10] 程锦, 陆林, 朱付彪. 旅游产业融合研究进展及启示 [J]. 旅游学刊, 2011, 26 (4): 13-19.