



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202201129 中图分类号 X705 文献标识码 A

鲍振, 刘吉宝, 李雪怡, 等. 甲基汞和腐殖质在污泥堆肥过程中的变化特征及其相互关系[J]. 环境工程学报, 2022, 16(7): 2326-2334. [BAO Zhen, LIU Jibao, LI Xueyi, et al. Research on the changes of methylmercury and humus in sludge and their relationship during aerobic composting[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(7): 2326-2334.]

甲基汞和腐殖质在污泥堆肥过程中的变化特征及其相互关系

鲍振^{1,2,3}, 刘吉宝^{2,3}, 李雪怡⁴, 王侨⁴, 张少博⁴, 解立平^{1,✉}, 魏源送^{2,3}

1. 天津工业大学环境科学与工程学院, 天津 300387; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院生态环境研究中心, 水污染控制实验室, 北京 100085; 4. 北京首创污泥处置技术有限公司, 北京 100044

摘要 好氧堆肥-土地利用是实现污泥资源化处置的主要方式, 但污泥中重金属的环境健康风险是限制污泥土地利用的重要因素。通过观测北方某工程规模的污泥好氧堆肥过程汞、甲基汞的变化, 并基于三维荧光光谱区域积分分析, 研究好氧堆肥过程甲基汞的变化特征及其与有机物中腐殖质变化关系。结果表明, 堆肥前后, 汞与甲基汞质量分数未发生明显变化, 但通过质量衡算发现, 堆肥结束后堆体中汞总量从 (272.56 ± 25.71) g 下降到 (211.10 ± 12.97) g, 出现 22.5% 的汞散失, 而甲基汞质量从 0.37 g 下降至 0.28 g, 24.3% 的甲基汞可能发生去甲基化而形态转变。在堆肥过程中, 甲基汞质量与荧光区域 III (富里酸) 体积积分呈显著负相关 ($r = -0.897$, $p < 0.05$), 与荧光区域 IV (微生物代谢副产物) 体积积分呈显著正相关 ($r = 0.933$, $p < 0.01$)。基于堆肥过程甲基汞和汞质量的动态变化, 在堆肥前 10 d 的有机物快速腐熟化阶段发生了甲基汞的去甲基化, 而后随好氧堆肥过程翻堆、曝气发生了汞的蒸发散失。本研究结果可为评价污泥好氧堆肥后对汞、甲基汞健康风险提供参考。

关键词 污泥; 好氧堆肥; 汞; 甲基汞; 腐殖质

2021 年, 我国城市剩余污泥年产量达 6.5×10^7 t (80% 含水率)^[1]。剩余污泥作为污水生物处理过程产生的副产物, 主要由微生物及其胞外聚合物组成, 组分复杂, 含有氮、磷、有机质以及重金属、有机污染物和病原微生物^[2]。好氧堆肥是实现污泥稳定化、无害化和资源化的关键技术之一^[3], 污泥经好氧堆肥后可土地利用, 但其土地利用具有潜在的环境健康风险。

有研究表明, 我国部分城市污水处理厂产生污泥的汞质量分数较高。污泥中的汞主要来自污水处理过程中汞的迁移, 因此, 污泥的土地利用将增加土壤的汞污染风险^[4]。汞的生物毒性与其形态密切相关。其中, 甲基汞具有高的神经毒性、亲脂性和生物累积效应^[5]。汞的甲基化主要由硫酸盐还原菌 (Sulfate-reducing bacteria, SRB)、铁还原菌 (Iron-reduction bacteria, FeRB) 和产甲烷菌 (Methanogens) 等^[6] 微生物在厌氧环境下以 Hg(II) 为底物转化为甲基汞。同时, 在好氧环境可能发生甲基汞的去甲基化。好氧堆肥由于间歇曝气会导致好氧-缺氧环境的交替形成; 而且, 污泥中含有大量微生物, 可能发生汞的微生物甲基化或甲基汞去甲基化, 影响汞的形态及生物毒性。

收稿日期: 2022-01-24; 录用日期: 2022-05-25

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC1906502); 天津市自然科学基金重点项目 (18JCZDJC10070)

第一作者: 鲍振 (1997—), 男, 硕士研究生, 1126163903@qq.com; ✉通信作者: 解立平 (1963—), 男, 博士, 教授, xielp991@tiangong.edu.cn

好氧堆肥主要发生在有机物降解转化为腐殖质的腐熟化过程。溶解性有机物 (Dissolved Organic Matter, DOM) 是污泥好氧堆肥过程重要的中间产物, 其不仅参与微生物代谢活动, 也与重金属形态转化有关。DOM 与重金属可以形成较强的络合物^[7], 从而改变重金属形态。ZHANG 等^[8]发现, 生物炭强化了土壤中 DOM 的释放, 进而加强了好氧堆肥过程 Zn 和 Ni 的钝化。王鑫宇等^[9]在猪粪好氧堆肥中发现, DOM 中胡敏酸的羧基、酚羟基官能团能络合重金属, 导致重金属 Cu、Zn、Pb、Cd 转化为络合态和沉淀态。而汞的甲基化和甲基汞去甲基化主要以微生物过程为主, DOM 关系到汞形态转化相关微生物的代谢过程。同时, Hg(0) 易于挥发, 堆肥过程曝气可能导致汞的散失, 影响堆肥后污泥汞、甲基汞的质量分数。因此, 污泥好氧堆肥对汞特别是汞的甲基化可能产生明显的影响, 进而决定了堆肥后产物汞和甲基汞的质量分数, 影响其后续土地利用的环境健康风险。同时, 明确好氧堆肥过程汞甲基化或去甲基化行为及其变化规律, 将有利于对该过程汞污染的控制提供理论指导。

本研究对北方某污泥好氧堆肥过程采样, 通过三维荧光光谱分析结合区域积分表征污泥好氧堆肥过程中 DOM 腐殖酸类变化特征, 分析污泥好氧堆肥过程中汞、甲基汞质量分数的变化, 通过质量衡算和相关性分析好氧堆肥对污泥中汞、甲基汞的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验于北方某污泥好氧堆肥厂开展, 污泥取自于厂区周边的污水处理厂污水生物处理过程产生的剩余污泥, 经离心脱水后运抵污泥堆肥厂。堆肥辅料为稻壳, 以调节堆肥碳氮比和含水率并增加堆体孔隙率, 返混料为好氧堆肥结束的出槽物料, 为堆体提供接种微生物。物料的基本特征如表 1 所示。

表 1 堆肥物料的基本特征

Table 1 Basic characteristics of raw materials

物料种类	含水率/%	VS/%	pH	EC/($\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)
污泥	80.6	58.2	7.0	252
稻壳	13.4	82.3	6.8	483
返混料	50.2	41.4	8.3	1 409
混合料	62.8	63.1	7.7	1 257

1.2 实验方法

好氧堆肥采用强制通风静态槽式工艺, 发酵槽长 37 m、宽 5 m、高 1.8 m。发酵槽底部有 2 根平铺的曝气管, 管道上每 10 cm 分布 1 个曝气孔, 经罗茨鼓风机 (JGR-MJ300H) 正压鼓气曝气。好氧发酵时间为 25 d。

堆肥起始, 按照污泥湿重的 18% 加入稻壳 (辅料) 和 200% 的比例加入返混料, 掺混后入槽。好氧堆肥过程的曝气时间为 $5.5 \text{ h}\cdot\text{d}^{-1}$, 翻堆时间为入槽后的第 4、10、17 d。于堆肥起始、过程翻堆和堆肥结束取样, 即第 1、4、10、17、25 d 取样。取样位置为槽体中间点, 通过专用采样器于堆体垂直方向深度 20、90、160 cm 处依次采样, 并通过“四分法”将样品掺混均匀, 取约 500 g 样品用于实验室分析。

1.3 分析方法

堆肥鲜样经真空冷冻干燥机 (FD-1A-50, 北京博医康仪器有限公司) 冷干后, 研磨过 100 目尼龙筛得到干样品。DOM 的提取是将样品干重与超纯水按固液质量比 1:10 混合均匀, $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 水平振荡 2 h 后离心 10 min ($4 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $10\ 000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 所得滤液为实验所需的 DOM 溶液^[10], 三维荧光采用日本 HITACHI 公司 F-4 700 测定, 总汞质量分数的测定采用固体测汞仪 (Hydra II, 美国利曼) 测定。甲基汞 (MeHg) 采用溶剂萃取-乙基化衍生-气相色谱与冷原子荧光光谱联用法 (GC-CVAFS)^[11], 重金属汞的形态分析采用 BCR 连续分级提取法提取^[12], 采用 ICP-MS (NexION 300D, 美国) 测定。三维荧光中区域划分如表 2 所示。

FRI分区的相应计算如式(1)~(3)所示^[26]。

$$\Phi_{i,n} = MF_i \Phi_i = MF_i \int E_x \int Em I(\lambda_{Ex} \lambda_{Em}) d\lambda_{Ex} \lambda_{Em} \quad (1)$$

$$\Phi_{T,n} = \sum_{i=1}^5 \Phi_{i,n} \quad (2)$$

$$P_{i,n} = \frac{\Phi_{i,n}}{\Phi_{T,n}} \times 100\% \quad (3)$$

式中： $\Phi_{i,n}$ 表示荧光积分区域*i*的积分标准体积， $\text{au} \cdot \text{nm}^2$ ； $I(\lambda_{Ex} \lambda_{Em})$ 表示在发射波长 λ_{Em} 和激发波长 λ_{Ex} 下的荧光强度， au ； Φ_i 表示荧光积分区域*i*的积分体积， $\text{au} \cdot \text{nm}^2$ ； $\Phi_{T,n}$ 表示5个荧光区域积分标准体积之和， $\text{au} \cdot \text{nm}^2$ ； MF_i 表示倍增系数，它的值为总的荧光区域积分面积与某一荧光区域*i*的积分面积的比值； $P_{i,n}$ 为某一荧光区域*i*的积分标准体积在总积分标准体积中所占的比例。

采用SPSS 22软件进行数据的相关性分析，冗余分析(RDA)则采用Canoco 5软件。总汞以及甲基汞质量衡算是基于堆肥堆体初始物料质量以及堆肥过程中每次采样有机质质量分数数据计算出对应堆体总质量，再根据样品中总汞以及甲基汞质量分数计算得出，堆体质量和水分质量的计算如式(4)~(5)所示。

$$M_{\text{Dry}-n} = \frac{M_{\text{wet}-1} \times (1 - C_{\text{water}-1}) \times (1 - C_{\text{organic}-1})}{1 - C_{\text{organic}-n}} \quad (4)$$

$$M_{\text{water}-n} = \frac{M_{\text{Dry}-n}}{1 - C_{\text{water}-n}} \quad (5)$$

式中： $C_{\text{water}-1}$ 表示堆肥起始堆体的含水率； $C_{\text{organic}-1}$ 表示堆肥起始堆体的有机质质量分数； $M_{\text{wet}-1}$ 为堆肥起始堆体的湿重， t ； $M_{\text{Dry}-n}$ 表示堆肥第*n*天的堆体干重， t ； $C_{\text{water}-n}$ 为第*n*天堆体的含水率； $M_{\text{water}-n}$ 为第*n*天的堆体水分质量， t 。

2 结果与讨论

2.1 污泥堆肥过程中甲基汞变化特征

污泥堆肥起始堆体总汞的质量分数为 $(3.20 \pm 0.30) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，堆体总汞的质量为 $(272.56 \pm 25.71) \text{ g}$ ，堆肥结束后堆体中总汞质量分数为 $(3.12 \pm 0.19) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，总汞的质量降低到 $(211.10 \pm 12.97) \text{ g}$ ，总汞质量分数未出现明显变化趋势，总质量下降了22.5%(表3)。程焱等^[13]在污泥堆肥研究中发现，堆体中总汞的质量分数在堆肥结束后降低了25.0%，由 $(1.23 \pm 0.09) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低到 $(0.93 \pm 0.09) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。堆肥过程中由于微生物的分解作用导致有机质降低，堆体质量下降，相应地产生重金属的“相对浓缩效应”^[14]，重金属质量分数往往在堆肥结束后增加。但对于汞，若其转化形成易于蒸散发的

表3 堆肥过程总汞及甲基汞质量衡算

Table 3 Mass balance calculation of THg and MeHg in composting process

时间/d	水分质量/t	干重/t	堆体总质量/t	总汞质量/g	甲基汞质量/g
1	143.81	85.19	229.00	272.56±25.71	0.37±0.02
4	121.96	77.41	199.37	275.94±22.60	0.38±0.02
10	116.34	75.30	191.64	258.50±9.37	0.24±0.01
17	95.78	70.41	166.19	262.30±18.22	0.32±0.03
25	78.32	67.60	145.92	211.10±12.97	0.28±0.01

Hg(0), 则会导致堆肥过程中污泥中汞的散失, 这可能是堆肥后污泥汞质量分数变化不大, 但质量下降明显的主要原因。

汞的毒性与其形态密切相关。如图 1(b) 所示, 通过 BCR 法对堆肥过程中汞的形态变化进行分析, 重金属汞的生物可利用态(可交换态+可还原态)占比从第 1 d 的 4.78% 下降到堆肥结束的 3.82%, 残渣态的占比从 64.25% 升高到 74.66%。堆肥过程中汞生物可利用态占比降低而残渣态占比升高。这说明, 在堆肥过程中汞逐渐从迁移能力较强、生物可利用性强的形态向更为稳定的残渣态转化^[15]。JANOWSKA 等^[16]的研究同样发现, 污泥好氧堆肥过程中汞的生物可利用态从堆肥开始时的 0.43% 降低到堆肥结束时的 0.21%, 而残渣态占比从堆肥起始的 53.26% 上升到堆肥结束的 64.55%。

而甲基汞质量分数在堆肥初期为 $(4.36 \pm 0.26) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 堆体初期的甲基汞质量为 $(0.37 \pm 0.02) \text{ g}$, 堆肥结束时甲基汞质量分数为 $(4.11 \pm 0.21) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 堆体甲基汞质量下降到 $(0.28 \pm 0.01) \text{ g}$, 甲基汞质量分数并未发生明显改变, 但堆体中甲基汞质量减少了 24.3%(表 3), 与总汞的散失量(22.5%)较为接近。这可能发生了甲基汞的去甲基化后, 生成易于挥发的 Hg(0), 随堆肥过程散失。程焱等^[13]研究发现, 污泥好氧堆肥结束后甲基汞质量分数从 $(5.9 \pm 0.2) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到 $(3.2 \pm 0.1) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。余亚伟等^[17]的研究表明, 污泥经过堆肥后甲基汞质量分数降低, 由堆肥初始的 $(6.79 \pm 0.53) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $(2.58 \pm 0.26) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。以上结果与本研究结果相一致, 这说明好氧堆肥过程甲基汞会削减, 并极有可能转化为 Hg(0), 进一步导致污泥中汞的散失。

汞的甲基化主要是通过非生物甲基化和生物甲基化 2 种途径实现^[18], 非生物甲基化的甲基供体来源是小分子的碘甲烷和大分子的腐殖酸等^[19], 生物甲基化则主要由厌氧微生物驱动, 通过胞内酶促反应将无机汞转化为甲基汞, 厌氧微生物的活性是影响微生物汞甲基化过程的重要因素之一^[20]。堆肥过程中鼓风曝气和固定翻堆的方式使得堆体一直维持一定的氧气浓度, 主要处于好氧环境, 容易发生甲基汞的氧化去甲基化作用^[13], 结合质量衡算(图 1(a)), 甲基汞在第 10 d 发生了明显的去甲基化, 质量降低, 但总汞质量变化不大, 去甲基化后形成了 Hg(0), 在第 17 d 翻堆以后, 于 17~25 d 开始散失。也因此, 汞可氧化态比例随堆肥过程降低, 而残渣态比例增加。

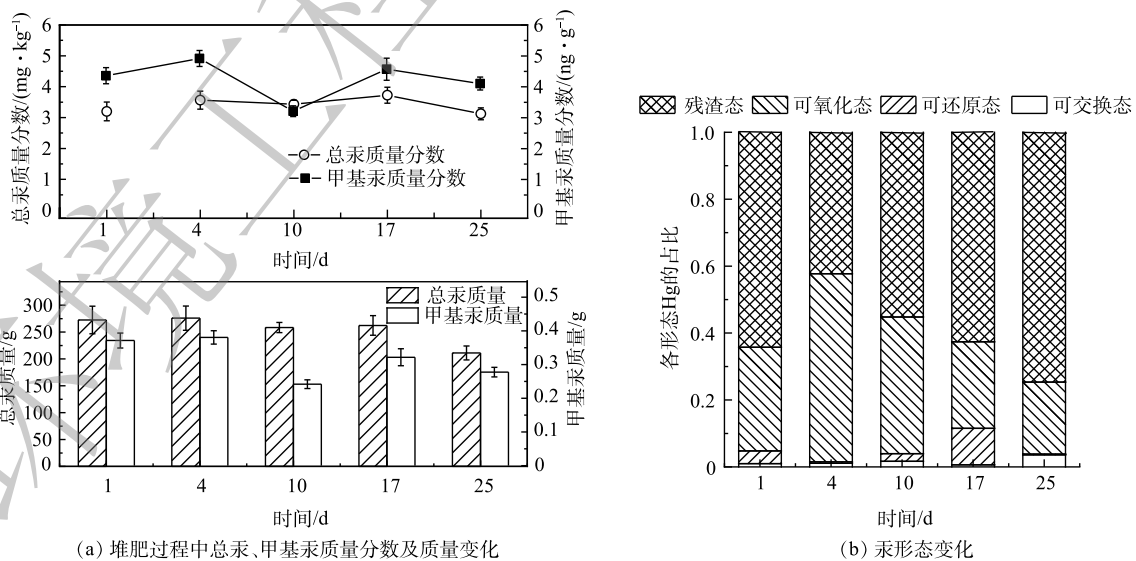


图 1 堆肥过程中总汞、甲基汞质量分数、质量变化及汞形态变化

Fig. 1 Changes of THg and MeHg during composting and Hg speciation

2.2 污泥好氧堆肥过程有机物的腐殖化特征

在好氧堆肥过程中,堆体温度是影响堆肥品质的关键因素,高温不仅可以促进堆体中水分的挥发,提高微生物降解有机物的效率,而且根据我国《城镇污水处理厂污泥处理稳定标准》^[21]规定,堆肥过程中堆体的温度要到达55~65℃,维持3 d以上,才能有效杀灭堆体中的病原微生物。本研究的污泥好氧堆肥过程中,高温期(>55℃)维持了13 d(图2),占整个堆肥周期的52%,达到污泥无害化处理的要求,为堆肥腐熟化提供了条件。

好氧堆肥是利用微生物的分解作用将不稳定的有机质降解转化为稳定的腐殖质过程^[22],DOM是参与该过程的主要物质,随着好氧堆肥的进行,DOM中的有机组分也趋于稳定。

其中,DOM特定的有机组分具有的荧光特性能反映堆肥过程中腐殖质转化及堆肥腐熟化^[10]。堆肥过程中的DOM三维荧光光谱如图3所示。其中,峰A($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=225\text{ nm}/315\text{ nm}$)、峰B($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=230\text{ nm}/330\text{ nm}$)代表类蛋白质组分(如类酪氨酸和类色氨酸),与芳香族氨基酸有关,峰C($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=280\text{ nm}/335\text{ nm}$)不但与可溶性的微生物降解副产物有关,还与苯酚类化合物有关^[23]。

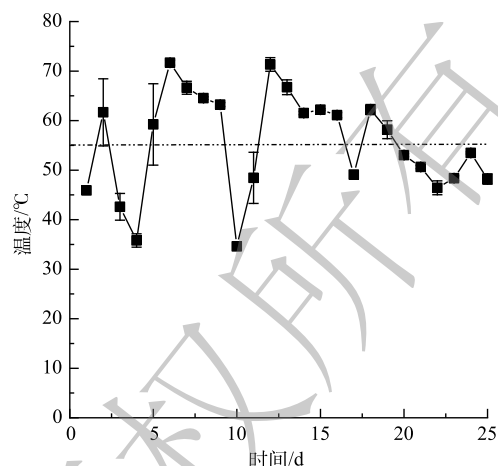


图2 堆肥过程温度变化

Fig. 2 Temperature changes during composting

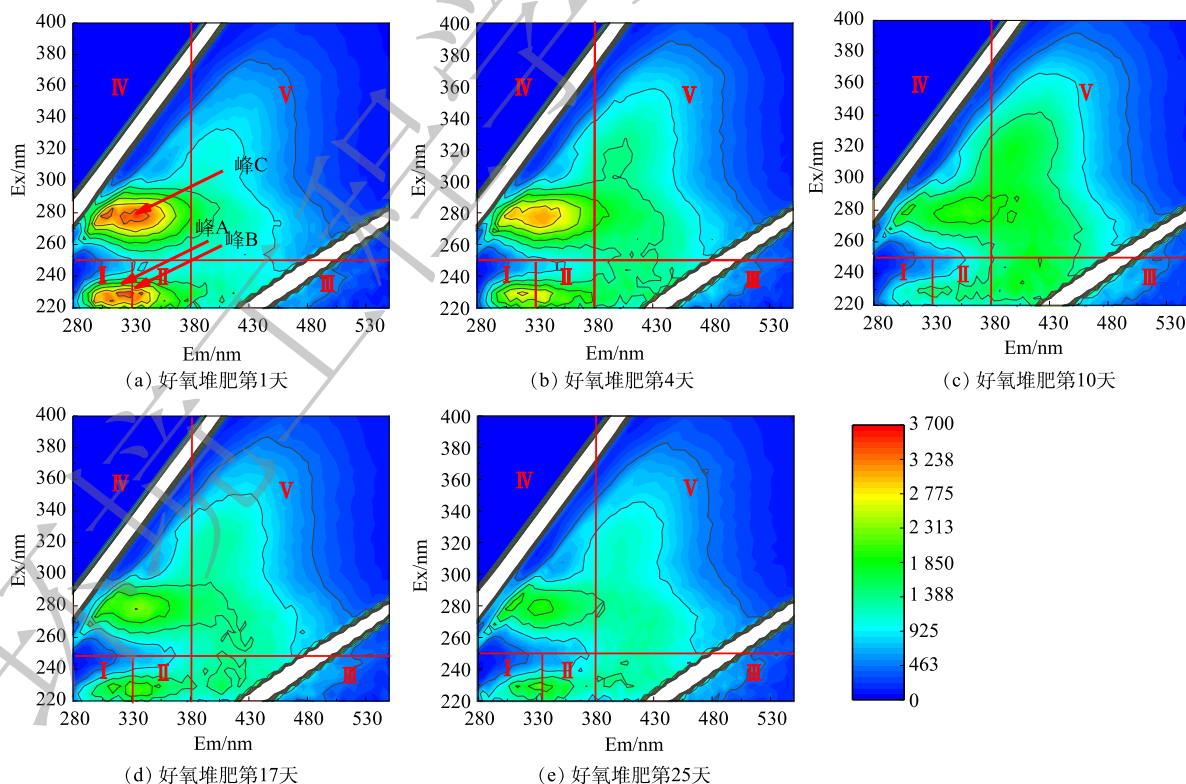


图3 堆肥过程DOM的三维荧光图谱

Fig. 3 3D-EEM spectra of DOM during composting

在堆肥的第4 d开始, 峰A和峰B的荧光强度开始减弱。这说明, 堆体中溶解性蛋白质类组分被微生物分解, 荧光强度减弱。毛宇翔等^[24]同样发现, 污泥好氧堆肥过程类蛋白质物质逐渐被微生物降解, 其荧光强度逐渐降低。在堆肥第10 d, 峰A、峰B、峰C的荧光强度进一步降低。这说明, 小分子的蛋白类有机物和微生物代谢产物基本在堆肥高温期被微生物降解^[25], 好氧堆肥微生物代谢活跃。

为了进一步揭示堆肥过程中DOM组分的变化, 通过对不同荧光区域进行体积积分(FRI), 从而对DOM的不同荧光组分半定量分析^[10]。将EEM图谱划分成5个区域(图3), 其中区域I、区域II表示芳香类蛋白质物质, 区域III表示富里酸类物质, 区域IV表示溶解性微生物代谢产物, 区域V表示腐殖酸类物质^[26]。如图4所示, 堆肥过程中 $P_{I,n}$ 和 $P_{II,n}$ ($P_{i,n}$ 表示第*i*区域的积分面积占比)在堆肥过程中逐渐降低, 在第10 d达到最低值。这说明, 堆体中大量小分子的蛋白类物质在堆肥高温期被微生物降解利用, 第17~25 d基本保持稳定。 $P_{III,n}$ 和 $P_{V,n}$ 在堆肥的前10 d迅速上升。这说明, 在堆肥前期, 大量的蛋白类物质被微生物降解转化为富里酸类和腐殖酸类物质($P_{I,n}$ 、 $P_{II,n}$ 和 $P_{III,n}$ 、 $P_{V,n}$ 均呈显著负相关, $P_{I,n}$ 和 $P_{III,n}$ 、 $P_{V,n}$ 相关系数分别为-0.997和-0.999, 且均 $p < 0.01$, $P_{II,n}$ 和 $P_{III,n}$ 、 $P_{V,n}$ 相关系数分别为-0.945和-0.976, 且均 $p < 0.05$), 在17~25 d, 基本维持不变, 说明堆肥稳定腐熟。而堆肥前10 d为有机物的快速腐熟阶段, 微生物代谢活性高, 有机物快速降解转化生成腐殖质。

2.3 汞、甲基汞与堆肥腐熟化特征的关系

如图5(a)所示, 基于RDA冗余分析, 汞的质量变化主要与堆肥过程堆体含水率和有机质变化呈正相关, 而甲基汞质量的变化则主要与荧光光谱区域I、II、IV体积积分呈正相关性, 和区域III和V呈负相关。具体为, 堆肥过程汞的质量与堆肥过程含水率的变化呈正相关关系($r=0.903$, $p < 0.05$)(图5(b))。与其他重金属不同, $Hg(0)$ 在常温常压下便易于蒸散发。GIOVANELLA等^[27]研究认为, 拥有merA基因操纵子的细菌能够通过酶反应将 $Hg(II)$ 还原为 $Hg(0)$ 。根据BISSWANGER等^[28]研究发现, 当温度升高时(55 °C), 汞还原酶及其底物的动能增加, 酶和底物之间碰撞频率增加, 酶活性增强, 本实验中堆肥过程堆体温度达55 °C以上的天数占整个堆肥周期的52%, 微生物生化反应活性高, 有利于发生 $Hg(II)$ 向 $Hg(0)$ 转化的酶催化反应, 并在翻堆、曝气过程随着水蒸汽散失。

而甲基汞质量与3D-EEM光谱区域III体积积分占比呈负相关关系($r=-0.897$, $p < 0.05$)(图5(c)), 与区域IV体积积分占比呈正相关关系($r=0.933$, $p < 0.05$)(图5(d))。这说明, 甲基汞的去甲基化可能与好氧堆肥过程有机物的降解而腐熟化有关联。汞的微生物甲基化与去甲基化作用是2个竞争过程, 二者共同控制着甲基汞的净产生和生物积蓄^[29]。HU等^[30]发现, 甲基汞与类胡敏酸类物质能够形成复合物。类胡敏酸类物质的质量分数的增加能够增强甲基汞的去甲基化, 而类胡敏酸类物质在堆肥过程中会随着富里酸向类胡敏酸转化而增多^[31]。通过FRI可以看出, 堆肥过程中会有大量的富里酸类物质生成(区域III), 而类胡敏酸作为腐殖质的主要构成物质(区域V), 在堆肥过程中同样大量生成。富里酸、胡敏酸等腐殖质与无机汞络合降低生物甲基化作用后, 汞的去甲基化作用占主导。区域IV即溶解性微生物代谢产物其主要成分是多糖、类蛋白质等, 随着堆肥反应的进

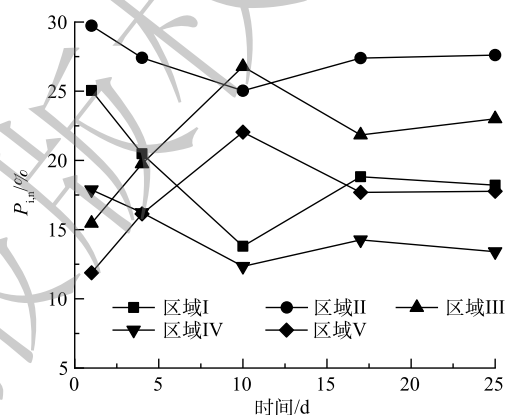


图4 三维荧光光谱区域积分占比变化

Fig. 4 Changes of the percentage of area integration of 3D-EEM spectra

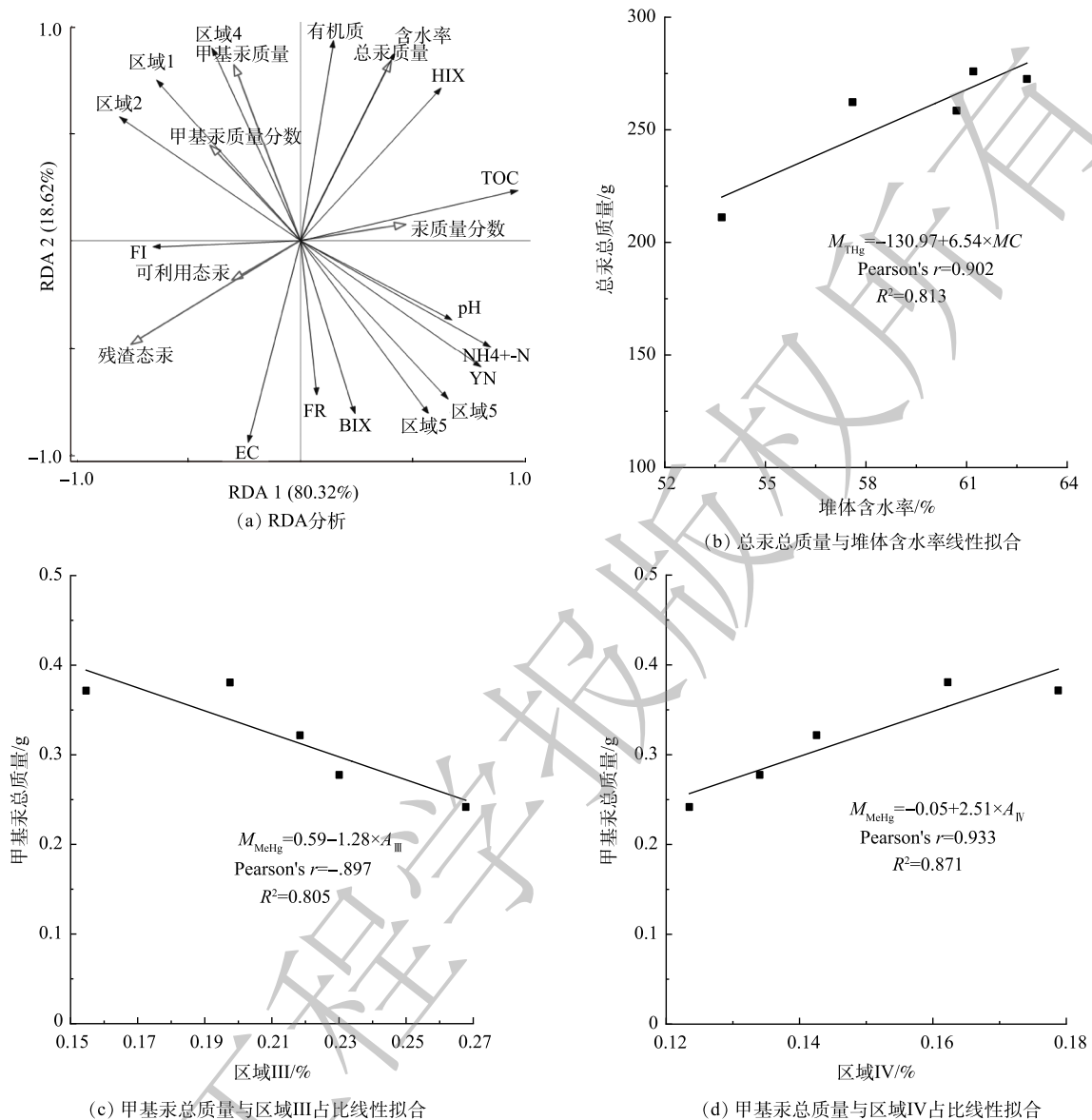


图5 堆肥过程中总汞以及甲基汞总质量与其他对应指标的RDA分析及线性拟合

Fig. 5 RDA analysis and linear fitting between THg and MeHg with other characteristics during sludge composting

行, 微生物活性逐渐减弱, 这些物质会逐步被微生物降解转化成更加稳定的富里酸、胡敏酸等腐殖质类物质并与无机汞结合, 促使堆肥过程中汞呈现净去甲基化, 甲基汞质量逐渐降低。因此, EEM中溶解性微生物代谢副产物和甲基汞质量成正相关。由此说明, 堆肥前期(本研究中的堆肥前10 d)的有机物快速腐熟化, 一方面增加了微生物的代谢活性, 另一方面, 生成的腐殖质类物质也进一步促进了甲基汞的去甲基化, 但该推测仍需进一步的研究加以证明。污泥好氧堆肥过程甲基汞形态转化形成Hg(0)可能进而蒸发散失。好氧堆肥一方面促进甲基汞的去甲基化降低堆肥产物中汞的健康风险, 另一方面, 堆肥过程散失的汞可能需要采取一定的控制措施, 避免其进入大气环境。

3 结论

1) 堆肥前后堆体汞质量下降了22.5%。同时, 汞的生物可利用态降低, 残渣态占比升高。甲基

汞质量分数未有明显变化, 但堆肥前后堆体中甲基汞质量减少了 24.3%。

2) 污泥好氧堆肥前 10 d 发生着芳香类蛋白质、溶解性微生物代谢产物的快速降解, 相应地, 富里酸和腐殖酸类物质增加, 且好氧堆肥的有机物腐熟化与堆肥过程甲基汞质量的变化具有显著的正相关性。

3) 甲基汞在好氧堆肥快速腐熟期(第 10 d)发生去甲基化, 堆肥生成的富里酸、胡敏酸等腐殖质类物质与甲基汞形成复合物, 促使甲基汞去甲基化并可能生成了可挥发态的 $Hg(0)$, 在堆肥 17 d 后随翻堆、曝气作用而散失。

参考文献

- [1] 向银萍. 纳米零价铁和纳米四氧化三铁强化污泥厌氧消化产气和抗性基因削减的研究[D]. 湖南: 湖南大学, 2020.
- [2] 高超. 污泥深度脱水技术在市政污泥处理中的应用[J]. 环境与发展, 2020, 05(32): 98-99.
- [3] 张树艳, 刘佳欣, 耿继光, 等. 基于堆肥的污泥预处理方法研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(7): 2008-2013.
- [4] 程柳. 市政污泥中汞的地球化学特征与生态风险研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2018.
- [5] 尚慧洁. 我国部分城市污泥中汞的形态分布研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2018.
- [6] 汪恒, 袁权. 水稻根际土壤中汞的微生物循环过程[J/OL]. 地球与环境: 1-9[2022-07-31]. DOI:10.14050/j.cnki.1672-9250.2022.50.007.
- [7] CUI H, ZHANG S, ZHAO M, et al. Parallel fraction analysis combined with two-dimensional correlation spectroscopy reveal the characteristics of mercury-composting-derived dissolved organic matter interactions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121395.
- [8] ZHANG X, SU C, LIU X, et al. Periodical changes of dissolved organic matter (DOM) properties induced by biochar application and its impact on downward migration of heavy metals under flood conditions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 275: 123787.
- [9] 王鑫宇, 张曦, 丁京涛, 等. 生物炭对好氧发酵水溶性有机物及重金属形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(11): 2372-2382.
- [10] 付涛, 李翔, 上官华媛, 等. 电场促进畜禽粪便好氧堆肥中DOM演化的光谱学研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(4): 1465-1477.
- [11] 何湘琳, 刘吉宝, 阴永光, 等. 硫酸盐对污泥高级厌氧消化过程中甲基汞迁移转化的影响[J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1425-1431.
- [12] LIU H, XU F, XIE Y, et al. Effect of modified coconut shell biochar on availability of heavy metals and biochemical characteristics of soil in multiple heavy metals contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 645: 702-709.
- [13] 程焱, 余亚伟, 张成, 等. 污泥堆肥及其利用过程汞的变化特征[J]. 环境化学, 2021, 40(7): 2226-2233.
- [14] 何增明, 刘强, 谢桂先, 等. 好氧高温猪粪堆肥中重金属砷、铜、锌的形态变化及钝化剂的影响[J]. 应用生态学报, 2010, 21(10): 2659-2665.
- [15] 李述贤, 郑旭东, 龚建军, 等. 利用氯化锌和硫酸改性玉米秸秆生物炭稳定汞污染土壤[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1403-1408.
- [16] JANOWSKA B, SZYMANSKI K, SIDELKO R, et al. Assessment of mobility and bioavailability of mercury compounds in sewage sludge and composts[J]. *Environmental Research*, 2017, 156: 394-403.
- [17] 余亚伟. 污泥堆肥与施用过程汞的变化特征及其对土壤和作物的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
- [18] 谷春豪, 许怀凤, 仇广乐. 汞的微生物甲基化与去甲基化机理研究进展[J]. 环境化学, 2013, 32(6): 926-936.
- [19] CASTRO L, DOMMERGUE A, LAROSE C, et al. A theoretical study of abiotic methylation reactions of gaseous elemental mercury by halogen-containing molecules[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(22): 5602-5608.
- [20] 张展华, 方清莹, 赵振宇, 等. 环境生物膜中的汞甲基化[J]. 环境化学, 2021, 40(9): 2605-2616.
- [21] 中华人民共和国建设部. 城镇污水处理厂污泥处理稳定标准: CJ/T 510-2017[S]. 2017.
- [22] 何李健, 尹军, 王争. 污泥好氧堆肥处理技术探讨[J]. 中国资源综合利用, 2014, 32(3): 30-33.
- [23] 张思梦, 刘畅, 蒲志红. 生活垃圾好氧堆肥腐熟度评价标准[J]. 绿色科技, 2020(8): 112-113.
- [24] 毛宇翔, 李涵, 职音, 等. 城市污泥好氧堆肥过程中DOM的光谱动态变化特征[J]. 安全与环境学报, 2021, 21(2): 794-803.
- [25] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [26] 杜士林, 李强, 丁婷婷, 等. 沙颍河流域水体中溶解性有机质(DOM)的荧光光谱解析[J]. 环境化学, 2019, 38(9): 2027-2037.
- [27] GIOVANELLA P, CABRAL L, BENTO F M, et al. Mercury (II) removal by resistant bacterial isolates and mercuric (II) reductase activity in a new strain of *Pseudomonas* sp. B50A[J]. *New Biotechnology*, 2016, 33(1): 216-223.
- [28] BISSWANGER, H. *Enzyme Kinetics -Principles and Methods*[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany, 2002: 268.
- [29] 王燕, 孙涛, 王训, 等. 根际土壤中汞甲基化与去甲基化作用双同位素示踪研究[J]. 环境科学学报, 2020, 40(1): 269-275.

- [30] HU H, XI B, TAN W. Effects of sulfur-rich biochar amendment on microbial methylation of mercury in rhizosphere paddy soil and methylmercury accumulation in rice[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 286: 117290.
- [31] 李艳, 魏丹, 王伟, 等. 秸秆-牛粪发酵过程中溶解性有机质的荧光光谱特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(9): 2846-2852.
- (责任编辑: 金曙光)

Research on the changes of methylmercury and humus in sludge and their relationship during aerobic composting

BAO Zhen^{1,2,3}, LIU Jibao^{2,3}, LI Xueyi⁴, WANG Qiao⁴, ZHANG Shaobo⁴, XIE Liping^{1,*}, WEI Yuansong^{2,3}

1. School of Environmental Science and Engineering, TIANGONG UNIVERSITY, Tianjin, 300387, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 3. Department of Water Pollution Control Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 4. Beijing Shouchuang Sludge Disposal Technology Co., Ltd, Beijing, 100044, China

*Corresponding author, E-mail: xielp991@tiangong.edu.cn

Abstract Aerobic composting followed by land application is the main process for resources recovery from sewage sludge, but the environmental health risk of heavy metals limits the land application of sludge. By sampling and analyzing the mercury (Hg) and methylmercury (MeHg) contents in sludge during one full-scale aerobic composting plant in north China, this study investigated changes of MeHg and its relationship with humus based on three-dimensional fluorescence spectroscopy (3D-EEM) combined with integration analysis. Results showed that there was no obvious difference in the contents of Hg and MeHg before and after composting. According to the mass balance calculation, Hg amount was reduced from 272.56 ± 25.71 g to 211.10 ± 12.97 g, i.e., 22.5% of Hg was lost. And the amount of MeHg was reduced from 0.37 g to 0.28 g. 24.3% of MeHg was demethylated. Changes of humus during compost revealed that the initial phase of composting (10 days) was the fast humification period. Aromatic protein and soluble microbial byproduct were biodegraded fast, and accordingly, humic and fulvic substances increased. The amount of MeHg was significantly negatively related with the integral fluorescence intensity of region III (fulvic acid) ($r = -0.897$, $p < 0.05$), and significantly positively related with the integral fluorescence intensity of region IV (microbial metabolic byproducts) ($r = 0.933$, $p < 0.05$). Based on the dynamic changes of MeHg and Hg contents during aerobic composting, demethylation of MeHg occurred during the fast humification period in early 10 days, and Hg loss happened in the subsequent aerating and turning process. The results of this study can provide a reference for monitoring the health risks of Hg and MeHg after aerobic composting.

Keywords sludge; aerobic composting; mercury; methylmercury; humus