

餐厨垃圾与铬污染土壤混合堆肥中 铬形态的转化

金春姬 任娟 田国宾 赵振焕 张鹏

(中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室,青岛 266100)

摘要 进行了不同比例铬污染土壤与餐厨垃圾混合堆肥实验,分析了堆肥过程铬形态的变化、浸出液毒性以及种子发芽指数。结果表明,堆肥实验后,堆肥物料中可交换态和碳酸盐结合态的铬含量逐渐减少,最多可分别减少 82.6% 和 72.69%,有机结合态的铬含量明显增加,最大增幅为 106.58%;堆肥物料浸出液铬的浓度低于国家危险废物鉴别标准,浸出浓度范围为 1.05 ~ 2.63 mg/L;堆肥后物料毒性降低,对种子发芽抑制作用小。堆肥化过程能够降低铬的毒性和迁移性。

关键词 铬污染土壤 餐厨垃圾 好氧堆肥 铬形态

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)01-0225-06

Changes of chromium speciation during aerobic co-composting of chromium-contaminated soil and food wastes

Jin Chunji Ren Juan Tian Guobin Zhao Zhenhuan Zhang Peng

(Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract Experiments on the aerobic co-composting of chromium-contaminated soil and food wastes were carried out in order to analyze the distribution of chromium speciation and the seed germination index. The results showed that the exchangeable speciation chromium and carbonate bound form chromium concentration maximally decreased by 82.6% and 72.69%, respectively. While organic-bound chromium concentration increased obviously with a maximum range of 106.58%. Chromium leaching concentration in the range of 1.05 ~ 2.63 mg/L is lower than the national standards of the chromium leaching for hazardous waste. The inhibition on the seed germination is little after the co-composting. Generally, composting process can reduce the toxicity and mobility of chromium in soil, which indicates a low risk to the environment.

Key words chromium-contaminated soil; food wastes; aerobic composting; chromium speciation

铬是土壤中常见的污染物之一。铬渣是金属铬和铬盐行业生产中的一种固体废物。铬渣不经处理会严重污染土壤和地下水^[1]。我国每年要排放 10 万 t 以上铬渣,累积堆放量已经超过 250 万 t^[2]。土壤中铬的存在形态主要以 Cr(III) 和 Cr(VI) 存在,其中 Cr(VI) 比 Cr(III) 的迁移性要强,毒性要强 100 ~ 1 000 倍^[3],Cr(VI) 能与核酸结合,对呼吸道、消化道有刺激、致癌和诱变作用^[4-5]。

土壤中铬的形态、价态及其浓度,决定着其对环境和作物的毒性,土壤总铬含量并不是植物吸收而产生毒害的可靠指标。依据 Tessier 等^[6],通常将铬在土壤中的存在状态分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态 5 种形态。其中可交换态铬和碳酸盐结合态铬主要以 Cr(VI) 存在,对环境的毒害性最高。

厨余垃圾是城市生活垃圾的重要组成部分,具有高含水率、易腐烂、有机质含量高等特点,通常被运往郊外做简单的填埋处理,餐厨垃圾填埋会产生大量的渗滤液和散发恶臭污染大气环境^[7-8],焚烧热值低需要添加大量辅料,所以堆肥化成为餐厨垃圾处理的有效方法^[9]。

铬渣无害化处理任务紧张,根据《铬渣污染综合整治方案》^[10],其中要求 2010 年前要实现所有历史堆存铬渣的无害化处理处置。目前国内外治理铬污染土壤已经有一些工程应用报道^[11-12],常见的修

收稿日期:2009-09-10; 修订日期:2009-12-10

作者简介:金春姬(1968~),女,博士,副教授,主要从事污水深度处理与固体废物资源化方面的研究工作。

E-mail: jinhou@ouc.edu.cn

复方法有:化学固定化/稳定化方法、化学还原法、化学清洗法、生物修复法和电动修复法。考虑到餐厨垃圾堆肥过程中能产生腐殖类物质对六价铬的吸附还原作用,提出利用餐厨垃圾与铬污染土混合堆肥来降解餐厨垃圾同时治理铬污染土壤的构想,设计了餐厨垃圾与铬污染土壤的混合堆肥实验,旨在考察堆肥过程中铬的形态变化以及堆肥产品的环境安全性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所需餐厨垃圾取自中国海洋大学新校区第2餐厅,经粉碎机粉碎;土壤取自青岛红星化工厂距离铬渣山3 km外的土壤,经测试土壤总铬含量大约为80 mg/kg,作为未污染土壤;铬污染土自行配制,在上述未污染土壤中加入重铬酸钾溶液,使土中铬的含量大约为1 000 mg/kg;木屑取自北龙口家具加工厂。

1.2 实验方法

堆肥物料按照餐厨垃圾与土壤质量比(干重)为1:1、1:2、1:3和1:4配制,并加木屑作为调理剂,木屑的添加量按照与堆肥物料体积比1:1。堆肥采用翻堆的供氧方式,堆肥初期每天翻堆3次,早9点和下午2点,晚21点,7 d后,每天早晚9点翻堆2次。堆肥容器为2 L,采用恒温水浴加热,堆肥初期采用40℃启动,高温期控制在60℃^[13];堆肥过程中堆体含水率保持在30%~40%。实验按照餐厨垃圾与土壤质量比1:1、1:2、1:3和1:4,随着铬污染土壤含量的增加,各堆肥周期分别为20、30、30和40 d,每个周期又分为2组,一组添加的是铬污染土壤,另一组添加未污染土作为对照实验。堆肥物料表如表1所示。

表1 堆肥物料配比

Table 1 Composting ratio of different materials

周期	物料体积比 餐厨垃圾:土壤:木屑	有机质(%)		含水率(%)	
		含污染土	对照组	含污染土	对照组
I	0.83:0.17:1	57.93	52.93	43.4	43.5
II	0.71:0.29:1	31.57	32.72	43.7	43.2
III	0.62:0.38:1	29.14	29.14	42.7	41.6
IV	0.56:0.44:1	24.82	24.65	43.8	42.5

1.3 取样及分析方法

1.3.1 取样

每次上午翻堆后取样,所取样品湿质量约为50 g(取样后的容器中补充相同质量的、相同堆肥过程的混合物料),将其分成3份:一份105℃烘干24 h测含水率;一份自然风干粉碎后测定物料的全氮、有机质;另一份储存于4℃冰箱中待测水溶性组分和pH。

1.3.2 pH的测定方法

取适量样品按照水土比(干重)10:1,室温连续震荡2 h,3 000 r/min分离,测上清液pH。

1.3.3 全碳、全氮的测定方法

全碳采用水合热重铬酸钾法;全氮采用凯氏定氮法。以上方法均参照《土壤农业化学分析方法》^[14]。

1.3.4 铬形态分析方法

采用国际上通行的BCR(Community Bureau of Reference of the European Commission)连续提取法^[15-17]。测定铬含量采用原子吸收分光光度法,仪器为美国热电公司M6型原子吸收分光光度计。

1.3.5 毒性浸出实验

采用水平振荡法。取2 g风干的堆肥物料,经粉碎过100目标准筛后的样品放入50 mL离心管,加入20 mL去离子水25℃恒温水平震荡8 h,然后静置16 h,4 000 r/min分离取上清液过0.45 μm微孔滤膜待测。仪器为常州国华SHZ-A型恒温水平振荡器。

1.3.6 种子发芽实验

取适量样品按照水土比(干重)10:1,室温连续震荡2 h,3 000 r/min分离,取上清液储存于4℃的冰箱中待用。吸取5 mL的上清液于铺有2张滤纸的培养皿上,在滤纸上均匀摆放20粒油菜种子,用不透光纸包好,放在25℃的培养箱里培养48 h后求得发芽率。

2 结果与分析

2.1 铬污染土壤与餐厨垃圾混合堆肥腐熟度评价

堆肥腐熟后,物料内部的成分会发生显著变化,对本实验中堆肥腐熟度从表观分析和化学分析两方面来确定。通过观察发现:堆肥物料不在散发恶臭,温度与室温相当,物料呈现疏松的团粒结构时,根据李艳霞等^[18]的表观分析法认为堆肥基本腐熟。

表 2 餐厨垃圾与土壤混合物料初始 C/N 和 pH
Table 2 Initial C/N ratio and pH of composting materials

	餐厨垃圾与土壤质量比(干重)							
	1:1		1:2		1:3		1:4	
	未污染土	污染土	未污染土	污染土	未污染土	污染土	未污染土	污染土
TOC(%)	30.7	33.6	18.98	18.31	16.9	16.7	14.3	14.4
TON(%)	1.25	1.28	0.98	0.81	0.72	0.68	0.56	0.58
C/N	24.56	26.25	19.37	22.60	23.47	24.56	25.54	24.83
pH	4.68	4.52	4.5	5.77	5.31	5.76	5.87	5.98

表 3 堆肥结束后混合堆料的 C/N 和 pH
Table 3 C/N ratio and pH of composting materials after composting

	餐厨垃圾与土壤质量比(干重)							
	1:1		1:2		1:3		1:4	
	未污染土	污染土	未污染土	污染土	未污染土	污染土	未污染土	污染土
TOC(%)	18.4	18	11.67	11.12	10.65	9.93	9.48	10.19
TON(%)	0.95	1.01	0.63	0.64	0.63	0.64	0.62	0.63
C/N	19.37	17.82	18.52	17.38	16.90	15.52	15.29	16.17
pH	7.77	7.47	7.25	7.27	7.17	7.39	7.1	7.0

化学分析方面从 C/N 值和 pH 在堆肥前后变化来说明。一般认为堆肥物料的 C/N 下降到 16 左右时为堆体腐熟^[18]。根据表 2 和表 3, 本实验堆肥物料的初始 C/N 都大于 16 (19.37 ~ 26.25), 堆肥结束后 C/N 稳定范围在 15.29 ~ 19.37, 平均值为 17.12, 略高于 16。这主要是由于实验过程中堆体的温度大部分时间控制在 60℃ 左右, 堆体产生的 NH₃ 挥发快, 氮素损失较高, 导致堆肥结束时的 C/N 较一般自然升温的堆肥的 C/N 高。腐熟堆肥一般呈弱碱性^[19], 本次堆肥结束后各堆体的 pH 值都在 7 ~ 8 之间。

2.2 铬污染土壤与餐厨垃圾混合堆肥过程中铬的形态变化

图 1 为餐厨垃圾与铬污染土壤干重比为 1:1 的铬形态变化图, 从图中可以看出, 堆肥当天样品中可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态的含量分别为 93.25、51.03 和 190.52 mg/kg, 分别占总量的 13.97%、7.64% 和 28.54%; 堆肥过程中可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态的含量逐渐减少。堆肥结束时可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态的含量分别为 36.85、14.9 和 83.9 mg/kg, 分别占总量的 6.07%、2.46% 和 13.8%。堆肥结束时可

交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态各自的减少量分别为 60.48%、70.8% 和 55.96%。堆肥初始有机结合态的含量为 292.57 mg/kg, 占总量的 43.82%; 堆肥结束是有机结合态的含量为 425.43 mg/kg, 占总量的 70.16%; 堆肥结束时有机结合态本身增加 45.14%。残渣态含量在堆肥结束时稍有增加, 主要是由于堆肥过程中有机质减少导致残渣态的累积。

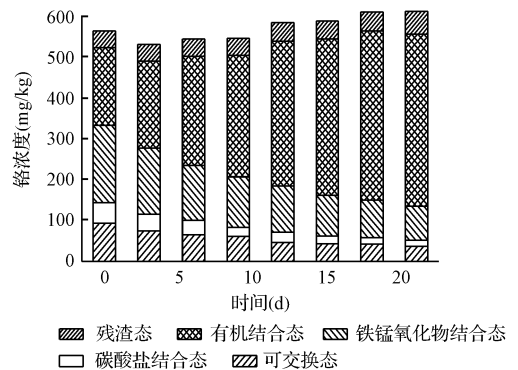


图 1 餐厨垃圾与铬污染土壤配比为 1:1 时铬形态分配
Fig. 1 Distribution of chromium in different forms at waste:soil mixing ratio of 1:1

图2中可以看出,堆肥当天样品中可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态的含量分别为122.6、98.59和227.06 mg/kg,分别占总量的15.29%、12.3%和36.57%,堆肥结束时可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态含量分别为47.56、53.35和201.56 mg/kg,分别占总量的5.82%、6.53%和24.67%,堆肥结束时可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态各自的减少量分别为61.2%、45.89%和11.23%。堆肥过程中有机结合态的含量由293.07 mg/kg占总量的36.56%,堆肥结束是有机结合态的含量为441.77 mg/kg,占总量的54.09%;堆肥结束时有机结合态本身增加50.7%。

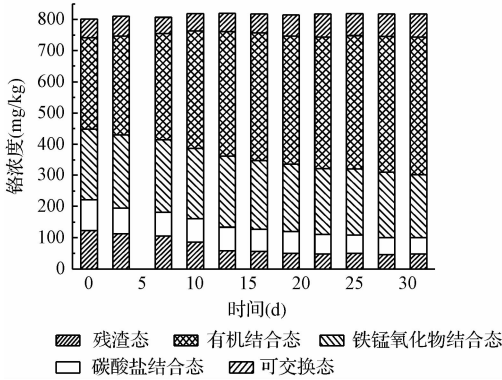


图2 餐厨垃圾与铬污染土壤配比为1:2时铬形态分配
Fig.2 Distribution of chromium in different forms at waste:soil mixing ratio of 1:2

图3中可以看出,堆肥当天样品中可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态的含量分别为172.4、67.55和319.75 mg/kg,分别占总量的20.96%、8.21%和38.87%,堆肥过程中可交换态、碳酸盐结合态的含量逐渐减少;铁锰氧化物结合态先增加再开始减少,堆肥结束时可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态的含量分别为26.8、18.45和347.4 mg/kg,分别占总量的3.35%、2.3%和43.39%,堆肥结束时可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态各自的减少量分别为84.45%、72.69%和-8.65%。堆肥过程中有机结合态的含量由174.5 mg/kg,占总量的21.2%变为堆肥结束时312.25 mg/kg,占总量的39.01%;堆肥结束时有机结合态本身增加78.94%。

图4中可以看出,堆肥当天样品中可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态的含量分别为202、

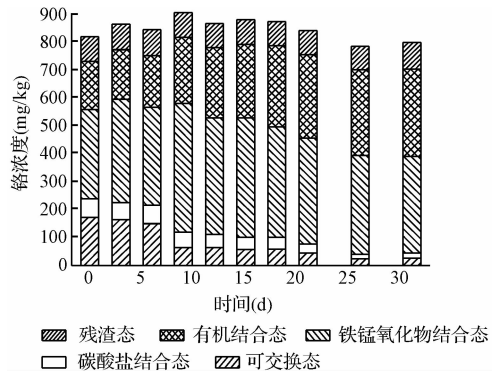


图3 餐厨垃圾与铬污染土壤配比为1:3时铬形态分配
Fig.3 Distribution of chromium in different forms at waste:soil mixing ratio of 1:3

81.45和363.15 mg/kg,分别占总量的21.99%、8.87%和39.53%,堆肥过程中可交换态、碳酸盐结合态的含量逐渐减少;铁锰氧化物结合态先增加再开始减少,堆肥结束时可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态的含量35.15、32.65和355.3 mg/kg,分别占总量的3.65%、3.39%和36.9%;堆肥结束时可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态各自的减少量分别为82.6%、59.91%和2.16%。堆肥过程中有机结合态的含量由182.5 mg/kg,占总量的19.87%,到堆肥结束时升为377 mg/kg,占总量的39.2%,堆肥结束后有机结合态的增幅为106.58%。

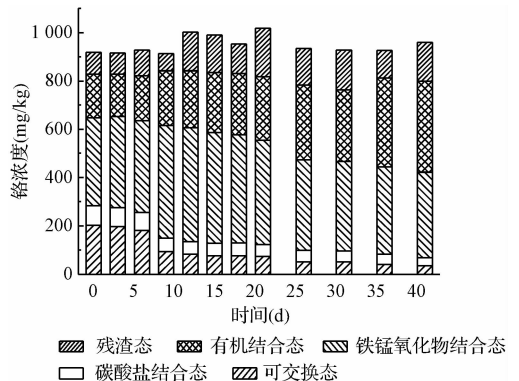


图4 餐厨垃圾与铬污染土壤配比为1:4时铬形态分配
Fig.4 Distribution of chromium in different forms at waste:soil mixing ratio of 1:4

从以上4组实验分析可知,堆肥过程中可交换态和碳酸盐结合态的铬含量逐渐减少,并且到堆肥结束后减少的幅度较大,降幅最低为59.91%,最高为82.6%,可交换态和碳酸盐结合态的减少降低了

铬在物料中的毒性和迁移性;有机结合态铬的含量逐渐增加,增加的幅度较大,不同配比的增幅为 45.16%、50.7%、78.94% 和 106.58%,有机结合态的增加更好地固定了铬,抑制了铬在物料中的毒性和迁移性。

2.3 毒性浸出实验

浸出毒性是指按规定的浸出程序,对固体废物进行浸出实验,浸出液中有一种或一种以上的污染物浓度超过规定的阈值,则该废物被确定为具有浸

出毒性。根据 GB5085.3-2007 关于固体废物浸出毒性中规定的总铬浸出液最高允许浓度为 15 mg/L。

由图 5 可以看出,4 个周期的实验在堆肥结束时浸出液总铬的浓度分别为 1.76、2.63、1.05 和 2.6 mg/L,都显著低于国标中总铬浸出液最高允许浓度 15 mg/L。从 4 个图中可以看出,堆肥采用餐厨垃圾与土壤质量(干重)比为 1:3 时,堆肥结束后,浸出铬浓度最小。

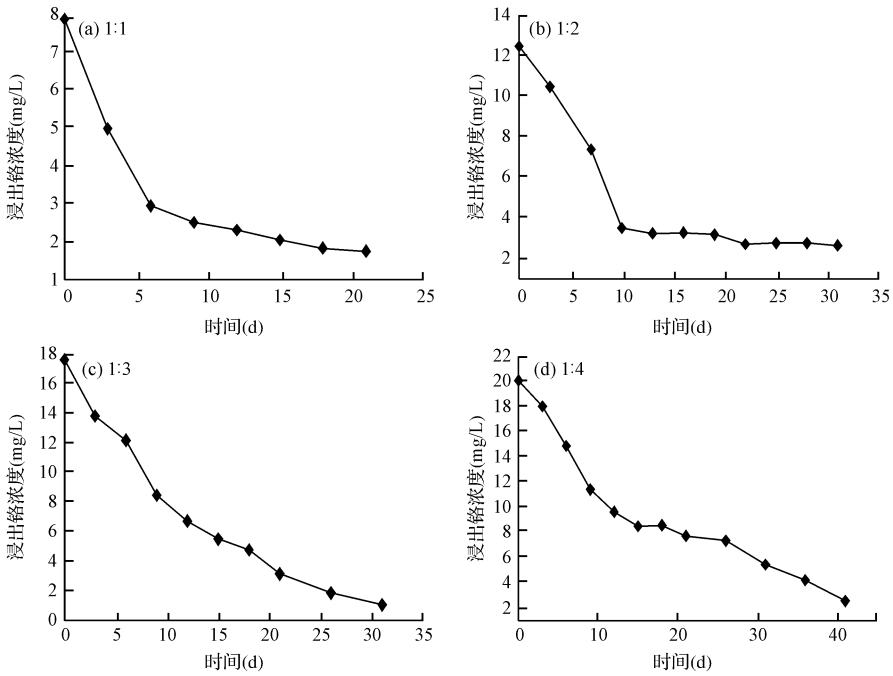


图 5 堆肥过程中浸出总铬浓度变化

Fig. 5 Changes in leached total chromium concentration during composting

2.4 种子发芽实验

堆肥化的有机物降解过程中产生许多种类的中间产物,未腐熟堆肥中富含低分子量的有机酸、多酚等植物生长抑制物质,这些物质随着堆肥化的进程逐渐地被转化消失。通过植物种子发芽实验,确定植物种子在堆肥物料中的发芽情况,判断堆肥过程中有机物降解情况,同时能说明物料中铬对植物发芽的影响。本实验所用的种子为油菜,实验结果如图 6 所示。

图 6(a) 中未污染和污染 2 组在堆肥第 1 天的发芽系数分别为 11.4% 和 22.9%,餐厨垃圾对种子发芽的有较强的抑制作用;堆肥第 3 天种子发芽系数明显降低,这是由于大分子物质水解产生的低分

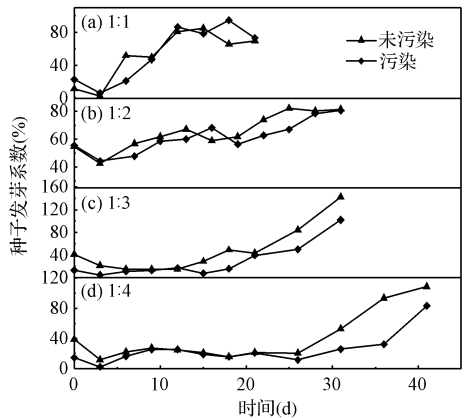


图 6 堆肥过程发芽系数变化

Fig. 6 Changes in germination index during composting

子有机酸对种子发芽的抑制;从堆肥第6天开始种子发芽系数开始明显上升,堆肥结束时分别达到69.7%和73.2%。图6(b)中堆肥第1天的种子发芽系数分别为64.6%和55.5%,堆肥结束时发芽系数分别达到了81.3%和80.6%,随着堆肥的进行物料中游离铬逐渐减少,到堆肥结束时游离的铬已经达到了基本不影响种子发芽的浓度。图6(c)、6(d)中堆肥当天的种子发芽系数刚开始很低,随后的发芽系数经历10~20d小范围波动,这是由于物料中有机物含量较低,微生物活性较低,铬的形态转变也较慢造成的种子发芽系数没有明显变化;图6(c)、6(d)中分别从第15、26天开始种子发芽系数开始升高;堆肥结束时种子发芽系数142.3%和102%、108%和82.99%。

4组不同配比的堆肥物料在堆肥结束后对种子发芽系数的影响均较低,由此可判断,铬污染土壤与餐厨垃圾混合堆肥过程中,餐厨垃圾的有机质被转化分解为小分子物质,不会抑制种子发芽;物料中的游离态铬含量随着堆肥进程也在不断转换为稳定结合态的铬,对种子发芽没有明显影响。

3 结论

(1)铬污染土壤与餐厨垃圾进行不同配比的混合堆肥过程后,各堆体有机质含量下降,其中1:3配比的堆体有机质含量下降最多。物料中可交换态和碳酸盐结合态的铬含量逐渐减少,最多可减少92.6%和76.69%;有机结合态的铬含量明显增加,最大增幅为106.58%。

(2)铬污染土壤与餐厨垃圾混合堆肥后的堆料中,浸出液总铬浓度低于国家危险废物鉴别标准,且1:3配比堆肥后铬浸出液浓度最小。

(3)餐厨垃圾和含铬土壤堆肥产品对种子发芽的抑制作用较小。

餐厨垃圾与铬污染土壤堆肥化过程能够显著降低铬在物料中的毒性和迁移性。

参考文献

[1] 曹泉,王兴润. 铬渣污染场地污染状况研究与修复技术分析. 环境工程学报, **2009**, 3(8): 1493-1497

[2] 古昌红,单振秀,王瑞琪. 铬渣对土壤污染的研究. 矿业安全与环保, **2005**, 6(12): 18-20

[3] Malgorzata Grabarczyk, Mieczyslaw Korolczuk, Katavzyna Tyszczyk. Extraction and determination of hexavalent chro-

mium in soil samples. Anal. Bioanal. Chem., **2006**, 386(5): 357-362

[4] 李爱琴,唐宏建,王阳峰. 环境中铬污染的生态效应及其防止. 中国环境管理干部学院学报, **2006**, 16(1): 74-77

[5] 胡望均. 常见有毒化学品环境事故应急处理技术与监测方法. 北京: 中国环境科学出版社, **1993**. 75-77, 102-109

[6] Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain size; Implications for geochemical exploration. Journal of Geochemical Exploration, **1982**, 16(2): 77-104

[7] 周东. 城市垃圾综合处理研究. 中国资源综合利用, **2007**, 25(3): 25-28

[8] 梁政,杨勇华,樊洪,等. 厨余垃圾处理技术及综合利用研究. 中国资源综合利用, **2004**, (8): 36-38

[9] 杨延梅,席北斗,刘洪亮,等. 餐厨垃圾堆肥化特性变化规律研究. 环境科学研究, **2007**, 20(2): 72-77

[10] 国家发展与改革委员会. 铬渣污染综合整治方案, 发改环资[2005]2113号

[11] Khan Faisal I., Husain Tahir Ramzi. An overview and analysis of site remediation technologies. J. Environ. Manag., **2004**, 71(2): 95-122

[12] 谷庆宝,郭观林,周友亚,等. 污染场地修复技术的分类、应用与筛选方法探讨. 环境科学研究, **2008**, 21(2): 197-202

[13] 韩涛,任连海,张相锋,等. 初始环境温度对餐厨垃圾好氧堆肥过程的影响. 环境科学学报, **2006**, 26(9): 1458-1462

[14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, **2000**

[15] Davidson C. M., Duncan A. L., Littlejohn D., et al. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. Analytica Chimica Acta, **1998**, 363(1): 45-55

[16] Pempkowiak J., Sikora A., Biernacka E. Speciation of heavy metals in marine sediments vs their bioaccumulation by mussels. Chemosphere, **1999**, 39(2): 313-321

[17] Mendoza J., Garrido T., Castillo G., et al. Metal availability and uptake by sorghum plants grown in soils amended with sludge from different treatments. Chemosphere, **2006**, 65(11): 2304-2312

[18] 李艳霞,王建敏,王菊思. 有机固体废弃物堆肥的腐熟度参数及指标. 环境科学, **1999**, 20(2): 98-103

[19] Nakasaki K., Yaguchii H., Sasaki Y., et al. Effects of pH control on composting of garbage. Waste Management & Research, **1993**, 11(2): 117-125