

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2023.114



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



MICP 修复重金属污染溶液及矿化垃圾土试验研究

许耀东¹, 章荣军², 黄小松², 郑俊杰¹

(1. 华中科技大学岩土与地下工程研究所, 武汉 430074; 2. 武汉大学土木建筑工程学院, 武汉 430072)

摘要:大量非正规垃圾填埋场面临超负荷运营困境, 衍生出系列亟待解决的环境问题。重金属含量较高的垃圾渗滤液易对填埋场周边水体造成污染, 填埋场开采扩容产生的矿化垃圾土也存在 Cd、Pb、Zn 和 Cr(III) 等重金属超标现象, 在资源化利用过程中容易造成二次污染, 因此, 垃圾填埋场重金属污染问题亟待解决。近年来, 微生物诱导碳酸钙沉淀技术(MICP)固定重金属的能力被广泛探究, 其中巴氏芽孢杆菌因环境适应性强、脲酶表达量高而备受关注。但相关研究中的修复对象主要为污染溶液和普通污染土壤, 其与垃圾渗滤液以及矿化垃圾土在污染成因和化学成分等方面明显不同。鉴于此, 开展巴氏芽孢杆菌修复重金属污染溶液和污染矿化垃圾土试验, 探究巴氏芽孢杆菌生物修复重金属的可行性, 分析生物修复前后矿化垃圾土中重金属形态变化以及修复机理。结果显示, 巴氏芽孢杆菌对溶液中 Cd、Pb、Zn 和 Cr(III) 修复率可分别达到 95%、84%、5% 和 98%, 对矿化垃圾土中可交换态 Cd、Pb 和 Zn 修复率亦可分别达到 74%、84% 和 62%, 可交换态 Cr(III) 修复处理前含量几乎为 0; 经生物修复, 矿化垃圾土中可交换态和碳酸盐结合态重金属含量降低, 铁锰氧化物结合态和残渣态重金属含量增加; 同时, 矿化垃圾土中含 Fe 和 Al 成分以及 MICP 过程产生的碳酸钙沉淀共同促进重金属向更稳定形态转化。

关键词:矿化垃圾土; 重金属; 生物修复; 巴氏芽孢杆菌; 修复率

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2024)05-0117-10

Experimental investigation on bioremediation of heavy metal contaminated solutions and aged refuse by MICP

XU Yaodong¹, ZHANG Rongjun², HUANG Xiaosong², ZHENG Junjie¹

(1. Institute of Geotechnical and Underground Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China; 2. School of Civil Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China)

Abstract: China has a large number of informal landfills that are operating under excessive pressure, which has led to a number of environmental issues that need to be resolved immediately. High heavy metal content landfill leachate can easily contaminate the water near the landfill, and the aged waste produced by landfill mining expansion also contains excessive amounts of heavy metals such as Cd, Pb, Zn, and Cr(III), which can easily result in secondary pollution during resource use. Therefore, the issue of heavy metal pollution in landfills

收稿日期:2023-06-28

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC1802302)

作者简介:许耀东(1999-), 男, 主要从事环境岩土工程研究, E-mail: yaodongxu@hust.edu.cn。

章荣军(通信作者), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: ce_zhangrj@whu.edu.cn。

Received: 2023-06-28

Foundation item: National Key Research and Development Program (No. 2018YFC1802302)

Author brief: XU Yaodong (1999-), main research interest: environmental geotechnical engineering, E-mail: yaodongxu@hust.edu.cn.

ZHANG Rongjun (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: ce_zhangrj@whu.edu.cn.

requires urgent attention. The efficacy of Microbial Induced Carbonate Precipitation (MICP) technology to immobilize heavy metals has recently been thoroughly investigated. *Sporosarcina pasteurii* has drawn interest due to its high expression of urease and excellent environmental adaptability. However, in related investigations, the principal remediation materials are contaminated solutions and regular soil, which are visibly distinct from aged refuse in terms of the causes of contamination and chemical make-up. As a result, this study conducted experiments on the bioremediation of heavy metal contaminated solutions and aged refuse, investigated the viability of heavy metal bioremediation by *S. pasteurii*, and examined the changes in the heavy metal fraction before and after bioremediation as well as the remediation mechanism. The findings indicate that Cd, Pb, Zn, and Cr (III) remediation rates from the solutions by *S. pasteurii* could be as high as 95%, 84%, 5% and 98%, respectively. Additionally, exchangeable Cd, Pb, and Zn remediation rates from aged refuse could reach 74%, 84%, and 62%, respectively, while the exchangeable Cr(III) concentration before remediation is virtually 0. After the bioremediation, the amount of residue-bound and iron-manganese oxide-bound heavy metals in the aged refuse increased whereas the amount of exchangeable and carbonate-bound heavy metals dropped. Meanwhile, the MICP process's calcium carbonate precipitation and the Fe and Al content of the aged refuse both support the conversion of heavy metals into a more stable fraction.

Keywords: aged refuse; heavy metal; bioremediation; *Sporosarcina pasteurii*; remediation rate

大量非正规填埋场面临超负荷运营困境,由此衍生出系列亟待解决的问题^[1-2]。在垃圾卫生填埋过程中,降雨的淋溶作用以及垃圾自身产生的水分等经过垃圾层和覆土层之后形成的金属含量较高的垃圾渗滤液,对周围地表水和地下水造成污染^[2-4]。同时,老旧填埋场的开采扩容也衍生出矿化垃圾土的末端处置问题。开采筛分得到的矿化垃圾土有机质含量高、微量元素和微生物菌群丰富,具备资源化利用为园林绿化和果林土壤的潜质^[5-6]。但既有研究表明,开采筛分的矿化垃圾土往往重金属含量较高。如袁京等^[7]调查发现东莞市某填埋场中Pb、Cr和Cd超标;刘可卿等^[8]研究表明南京市某填埋场中Zn含量高于天然土壤背景值250%, Godinho等^[9]发现皮革等工业废料中含大量Cr(III),经填埋后造成严重污染。因此,为防止垃圾填埋场对周边环境及在资源化利用过程中造成污染,必须采用科学合理的修复手段对其进行稳定化处理。

常见的土壤重金属修复技术包括物理修复技术(隔离包埋法、电热修复法和电动修复法)、化学修复技术(化学改良修复法和化学淋洗修复法)和生物修复技术(植物修复技术和微生物修复技术)^[10-11],其原理包括隔离封装、浸出去除和固化稳定化^[12]。矿化垃圾土需进行异地处理才能实现资源化利用,因此隔离包埋法和电动修复法等物理处理技术并不适用;电热修复法、化学改良修复法和化学淋洗修复法等对矿化垃圾土改性严重,破坏土体结构,降低土体肥力,不利于矿化垃圾土的进一步资源化利用;植物修复技术效率低下,修复过程中重金属易迁移。因此,具备绿色高效等特点的微生物

修复技术开始被大量研究。

近年来,微生物诱导碳酸盐沉淀(Microbial Induced Carbonate Precipitation, MICP)技术在重金属修复领域的应用潜力被广泛探究,其利用微生物固定重金属离子,降低重金属的可迁移性、活性和生物毒性^[13],具有处理周期短,修复效果好,土性扰动小,且经济环保等优点^[13]。部分研究从污染环境中分离重金属耐受性强的土著微生物^[14-16],其中,巴氏芽孢杆菌(*Sporosarcina pasteurii*)表现突出,其环境适应性强,脲酶表达量高^[17]。部分学者研究巴氏芽孢杆菌修复重金属的潜力,如Li等^[18]发现当 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度为2 000 mg/L时,重金属去除率可达88%。其他研究者同样证明巴氏芽孢杆菌可有效修复 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} ^[19-21],但Mugwar等^[20]发现,当 Zn^{2+} 浓度高于113 mg/L时,生物修复效果迅速降低。此外,陈敏洁等^[22]发现巴氏芽孢杆菌可有效降低土壤中的有效态Pb。总体而言,既有关于MICP修复重金属的研究表明,巴氏芽孢杆菌可在一定范围内有效去除(重金属)污染溶液或普通(重金属)污染土壤中的Cd、Pb和Zn,但矿化垃圾土的污染成因、化学成分、微生物菌群组分等与既有研究的污染土(多为砂土或以砂土成分为主的土体)明显不同,矿化垃圾土含大量黏粒和粉粒,孔隙率小,且其化学成分复杂,含大量有机质等,因此,在低孔隙率、低含氧环境及高有机质环境中,微生物或失去活性,土颗粒或阻止反应进一步进行,或存在处理不均匀等情况,这些均会对生物矿化过程产生显著影响。因此, MICP修复污染溶液或普通污染土壤的结论未必适用于生物修复矿化垃圾土,有

必要针对不同重金属污染矿化垃圾土开展系统性的生物固定可行性探究。

鉴于此,笔者以巴氏芽孢杆菌为试验菌种,对污染溶液和污染矿化垃圾土常见的Cd、Pb、Zn和矿化垃圾土中超标的Cr(Ⅲ)进行修复,在不同浓度下开展微生物修复污染溶液和污染矿化垃圾土的试验研究,探究巴氏芽孢杆菌生物修复重金属的可行性,剖析生物修复前后矿化垃圾土中重金属形态的转化,并借助Sirion场发射扫描电子显微镜-X射线能量色散谱仪(FSEM-EDS)和Empyrean X射线衍射仪(XRD)等测定矿化垃圾土修复前后的微观形态和化学成分,探究生物修复矿化垃圾土的机理。

1 试验内容

1.1 试验材料

1.1.1 矿化垃圾土

矿化垃圾土取自海南省海口市澄迈县垃圾填埋场,取样区域已填埋降解长达10 a。根据《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)^[23]对试样进行采集、处理和保存。经开采筛分得到的矿化垃圾土状似黏土,土粒松散,颗粒较均匀。对矿化垃圾土物理、化学特性进行测定,结果为:矿化垃圾土黏粒(粒径小于0.005 mm)含量为17.96%,粉粒(粒径为0.005~0.075 mm)含量为36.46%,砂粒(粒径为0.075~2 mm)含量为45.58%,其粒径分布曲线详见图1。

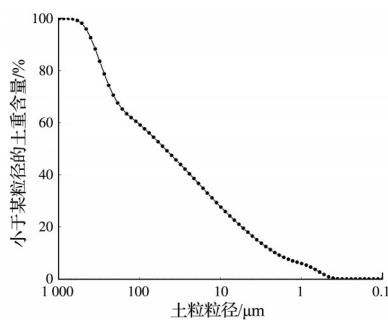


图1 矿化垃圾土粒径分布曲线图

Fig. 1 Curve of particle size distribution of aged refuse

利用X射线荧光探针(XRF)对矿化垃圾土主要元素成分进行测定,发现各元素成分占比为:Si 42.28%、Al 23.72%、Fe 14.07%、Ca 9.84%、Ti 5.93%、S 2.39%、K 0.91%和Mn 0.43%。pH值、重金属含量、有机质和阳离子交换量等化学指标详见表1。其中,矿化垃圾土中重金属含量通过石墨消解法提取后采用原子吸收光度计测得。由表1可知,矿化垃圾土pH值为8.4。矿化垃圾土中重金属含量与《绿化种植土壤》(CJ/T 340—2016)^[24]三级标准值对比,矿化垃圾土中Zn和Cr含量超标。经

检测矿化垃圾土中有机质和阳离子交换量高于绿化种植土壤肥力的技术要求值,具有资源化利用潜力。

表1 矿化垃圾土基本化学特性参数

Table 1 Basic chemical characteristic parameters of aged refuse

pH值	Zn/(mg/kg)	Cd/(mg/kg)	Cr/(mg/kg)
8.4	1 240	0.64	260
Pb/(mg/kg)	有机质/(g/kg)	阳离子交换量/(Cmol(+)/kg)	
4.12	128	16.2	

1.1.2 试验用菌种

试验用菌种为巴氏芽孢杆菌(*Sporosarcina pasteurii*),细菌冻干粉从中国普通微生物菌种保藏管理中心购入,菌种编号为CGMCC 1.3687。菌液使用培养液培养,具体成分包括:20 g/L酵母提取物、10 g/L NH₄Cl、10 mg/L MnSO₄·H₂O和24 mg/L NiCl₂·6H₂O。微生物培养的具体步骤为:1)使用去离子水按比例将上述各成分混合,并用1 mol/L NaOH调节培养液pH值至8.5;2)培养液经121℃高压蒸汽灭菌30 min;3)母菌液与培养液按体积比1:100进行接种,接种在无菌操作台中进行;4)接种后,培养液在恒温摇床(30℃,170 r/min)中培养24 h;5)培养完成后,使用分光光度计测得菌液光密度(OD₆₀₀)为2.3左右,脲酶活性为12 U/mL。此外,培养完成的菌液需放置在4℃恒温环境中保存。

1.2 试验工况

由于垃圾渗滤液成分极其复杂,含有大量有机污染物^[3],难以控制污染条件,以Cd、Pb、Zn和Cr(Ⅲ)污染溶液和污染矿化垃圾土为修复对象,分别开展生物修复污染溶液和污染矿化垃圾土试验。前者探究巴氏芽孢杆菌生物修复污染溶液的可行性,后者则探究生物修复污染矿化垃圾土的可行性,生物修复对重金属形态的影响以及生物修复的机理。具体方案如下:

试验1:生物修复污染溶液试验。设置Cd、Pb、Zn和Cr(Ⅲ)4个试验组,同时,各试验组含3个浓度梯度。将《绿化种植土壤》(CJ/T 340—2016)^[24]重金属含量三级标准值按土水比1:20(g/mL)进行换算得到工况A1的浓度值,由于规范中Cd标准值较低,对Cd浓度值进行适度调整。工况A2和A3的数值分别为工况A1浓度值的10倍和100倍,详情见表2。

试验2:生物修复污染矿化垃圾土试验。重金属种类与试验1相同,同样设置3个浓度梯度。工

况 B1 浓度值取自《绿化种植土壤》(CJ/T 340—2016)重金属含量三级标准值,并对 Cd 浓度值进行

了适度调整。工况 B2 和 B3 的浓度分别为 B1 数值的 10 倍和 100 倍,详情见表 3。

表 2 试验 1 工况分组

Table 2 Working conditions of Test 1

编号	尿素/(mol/L)	氯化钙/(mol/L)	Cd/(mg/L)	Pb/(mg/L)	Zn/(mg/L)	Cr(Ⅲ)/(mg/L)
A1			2.5	22.5	25	12.5
A2	0.5	0.5	25	225	250	125
A3			250	2 250	2 500	1 250

表 3 试验 2 工况分组

Table 3 Working conditions of Test 2

编号	尿素/(mol/L)	氯化钙/(mol/L)	Cd/(mg/L)	Pb/(mg/L)	Zn/(mg/L)	Cr(Ⅲ)/(mg/L)
B1			50	450	500	250
B2	0.5	0.5	500	4 500	5 000	2 500
B3			5 000	45 000	50 000	25 000

1.3 试验流程

1.3.1 生物修复污染溶液试验

1) 试验前准备工作:在去离子水中分别加入 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 PbCl_2 、 ZnCl_2 和 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 配制高浓度重金属储备液;准备浓度为 2 mol/L 的尿素-氯化钙营养液;按 1.1.2 节所述步骤培养试验用菌液;对 50 mL 离心管进行编号并称量质量,记为 m_0 。

2) 生物修复污染溶液:试验在 50 mL 离心管中进行,将菌液、营养液和重金属储备液按体积比 2:1:1 进行混合,混合后溶液总体积为 40 mL,各成分浓度见表 2。在室温、220 r/min 环境下振荡 24 h,完成修复。

3) 测定试验参数:待测试验参数包括重金属离子浓度和沉淀-离心管质量。修复完成后离心(3 000 r/min、10 min)得到上清液和沉淀;过滤、稀释上清液,并使用原子吸收分光光度计(AA-6880)测定修复前后重金属离子浓度;将带有沉淀的离心管放入烘箱中(60 °C、24 h),完全烘干后得到质量 m_{24} 。相同工况一式三份,试验结果取平均值。

4) 计算试验指标,分析试验结果:利用式(1)计算生物修复率 η ,根据式(2)计算质量增加量 δ 。并根据试验指标分析生物修复重金属污染溶液的可行性。

$$\eta = \left(\frac{i_0 - i_{24}}{i_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\delta = m_{24} - m_0 \quad (2)$$

式中: i_0 和 i_{24} 分别为 0、24 h 的离子浓度; m_0 和 m_{24} 分别为 0、24 h 的沉淀-离心管质量。

1.3.2 生物修复污染矿化垃圾土试验

1) 配制重金属污染矿化垃圾土:按照 1.3.1 节步骤 1) 配制污染溶液,并按土水比 1:20(g/mL)将矿化垃圾土与污染溶液混合,振荡(220 r/min、室

温、24 h)、离心(3 000 r/min、10 min)、烘干(60 °C、24 h)后得到污染矿化垃圾土。用 Tessier 五步提取法^[25]测定不同形态重金属含量。其他试验前准备工作与 1.3.1 节步骤 1) 相同。

2) 简单拌和法修复矿化垃圾土:修复试验在 50 mL 离心管中进行,将菌液、营养液和矿化垃圾土按照 10:10:1 (mL:mL:g) 混合,混合后溶液总体积为 40 mL,各成分浓度见表 3。在室温、220 r/min 环境下振荡 24 h,完成修复。

3) 测定试验参数:待测试验参数包括各形态重金属含量和修复后矿化垃圾土质量。按五步提取法提取不同形态重金属并完成测定,质量测定与 1.3.1 节步骤 3) 沉淀-离心管质量测定方法相同。此外,碾磨并筛分(孔径 0.1 mm)烘干后土样,使用 FSEM-EDS 和 XRD 等对修复前后矿化垃圾土微观形态和成分进行检测。相同工况一式三份,试验结果取平均值。

4) 计算试验指标,分析试验结果:按照式(1)计算生物修复率 η ,其中 i_0 和 i_{24} 分别为 0、24 h 的可交换态离子含量;根据式(2)计算质量增加量 δ ;整理修复前后重金属形态变化图,确定生物修复污染矿化垃圾土的可行性,生物修复对重金属形态转化的影响,以及生物修复机理。

2 结果与讨论

2.1 生物修复重金属可行性分析

图 2 为修复污染溶液试验的结果,即生物修复率和质量增加量与重金属种类和浓度的关系图。生物修复率直接反映修复效果,此外, MICP 过程中尿素水解产生的 CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 等金属离子形成碳酸盐沉淀,因此,质量增加量可间接表征微生物活性。结果显示,Cd 和 Pb 试验组的生物修复率分别高于

95%和84%,质量增加量在1.6 g左右(见图2(a)、(b)),表明在研究浓度范围内,巴氏芽孢杆菌始终保持较高活性,且可高效修复Cd²⁺和Pb²⁺;当Zn²⁺初始浓度较低(25~250 mg/L)时,生物修复率可达97%,但当浓度增加至2 500 mg/L时,生物修复率骤降至5%,此外,质量增加量呈现出相同的变化趋势(见图2(c))。该结果表明巴氏芽孢杆菌仅在低浓度范围内有效修复Zn²⁺;此外,Cr(Ⅲ)试验组的生物修复率始终保持在98%左右,质量增加量随着Cr(Ⅲ)初始浓度的提高呈现下降趋势。这与以往的研究结果相似,如Li等^[18]和Jalilvand等^[19]发现巴氏

芽孢杆菌几乎可完全修复Cd²⁺和Pb²⁺;当Zn²⁺浓度在130~195 mg/L范围内时,巴氏芽孢杆菌可保持活性并修复Zn²⁺^[19-21],但随着Zn浓度提高,其毒性会抑制细菌脲酶活性的表达,导致尿素水解速度变慢直至不再水解,从而无法完成生物沉淀这一过程^[20]。Cr(Ⅲ)浓度提高,其毒性同样会抑制细菌脲酶活性的表达,导致尿素水解速度变慢直至不再水解,但本次试验提供了过量的尿素同时Cr(Ⅲ)初始浓度相对较低,已水解的部分可使其被全部去除。综上,巴氏芽孢杆菌具备修复Cd²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺和Cr(Ⅲ)污染溶液的能力。

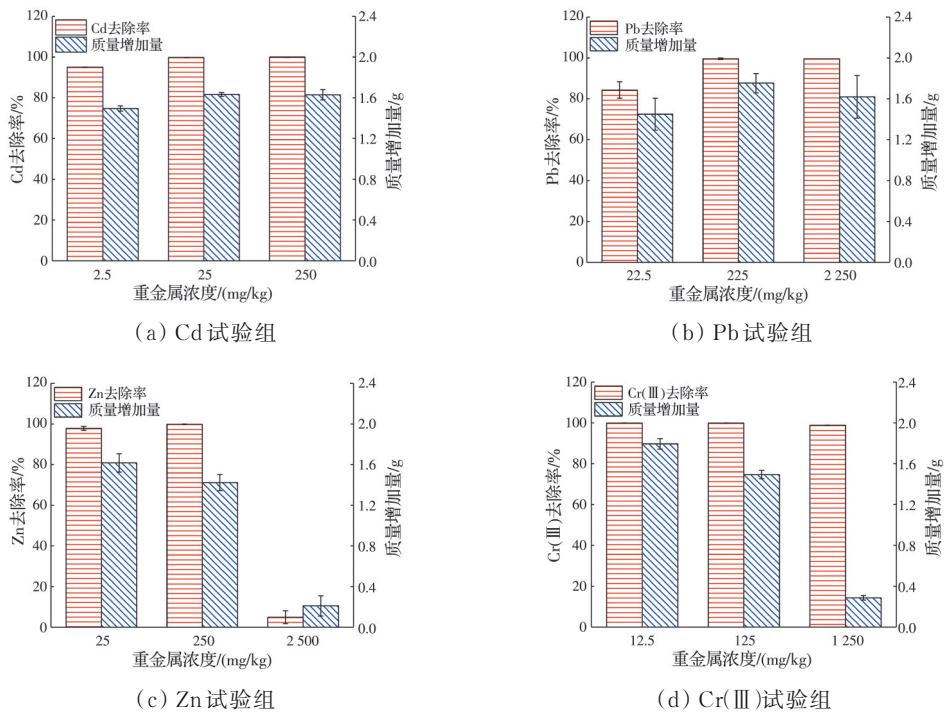


图 2 生物修复污染溶液试验的生物修复率和质量增加量

Fig. 2 Bioremediation rates and quality increase in the test of bioremediation of contaminated solution

生物修复污染矿化垃圾土试验的结果详见图3。图3(a)、(b)表明巴氏芽孢杆菌可高效且稳定地修复矿化垃圾土中的可交换态Cd和Pb,其生物修复率分别高于74%和84%;随着Zn²⁺初始浓度增加,其生物修复率从83%降低至62%(见图3(c));由于可交换态Cr(Ⅲ)含量几乎为0,因此,Cr(Ⅲ)试验组的生物修复率为0(见图3(d))。此外,各试验组的质量增加量始终保持在1.4~2.0 g之间(见图3(a)~(d))。

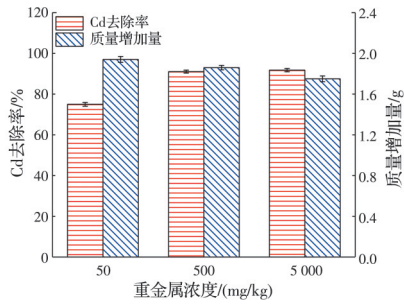
对比试验1(见图2)和试验2(见图3)的结果可知,矿化垃圾土颗粒并未抑制微生物活性和阻止MICP反应进行,并且试验2中的质量增加量相对更高,主要原因为矿化垃圾土颗粒中黏粒带一定负电荷^[26],可吸附混合体系中的Ca²⁺等阳离子,为碳酸盐沉淀和生长提供有效成核位点,在一定程度上促

进MICP反应的进行。综上,巴氏芽孢杆菌可有效修复Cd、Pb和Zn污染矿化垃圾土。

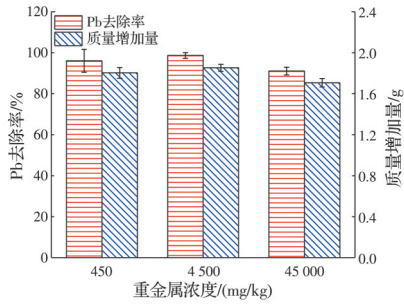
2.2 生物修复对矿化垃圾土中重金属形态的影响

重金属以不同形态存在于土体中,包括可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态^[11],其中可交换态和碳酸盐结合态重金属具有更强的可移动性和活性^[27],是生物修复的主要对象。

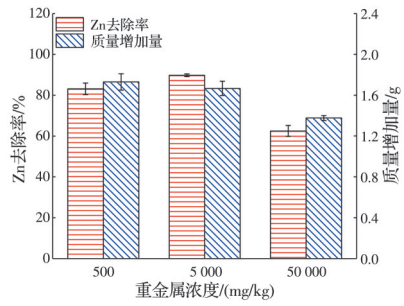
图4对比了生物修复前后矿化垃圾土中重金属各形态百分比的变化情况。结果显示,生物修复前,重金属种类和浓度不同时,重金属各形态占比存在一定差异,但主要为可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态。具体情况为: Cd污染土修复前可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态Cd占比较多(见图4(a)); Pb污染土修复前碳酸盐结合



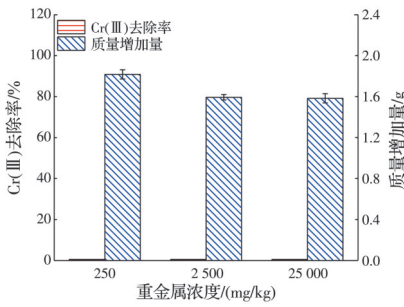
(a) Cd 试验组



(b) Pb 试验组



(c) Zn 试验组



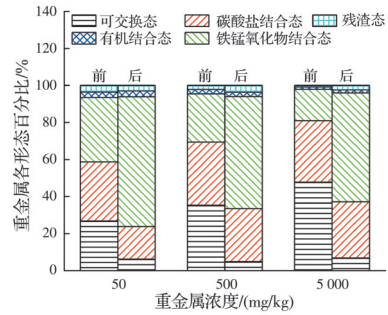
(d) Cr(III) 试验组

图 3 生物修复污染矿化垃圾土试验的生物修复率和质量增加量

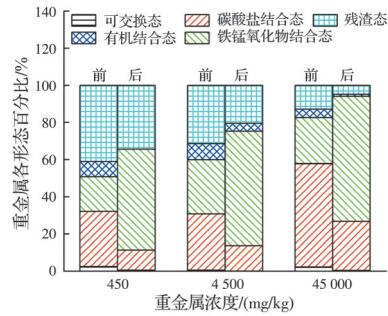
Fig. 3 Bioremediation rates and quality increase of the test of bioremediation of contaminated aged refuse

态和铁锰氧化物结合态 Pb 分别占比较多(见图 4(b));Zn 污染土修复前碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Zn 分别占比较多(见图 4(c));Cr(III) 污染土修复前铁锰氧化物结合态 Cr(III) 占比较多(见图 4(d))。

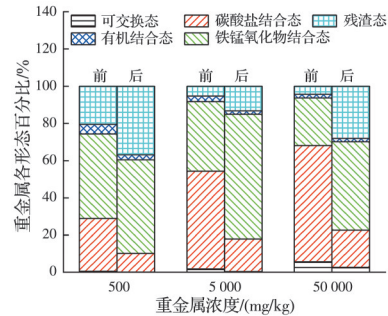
结果显示,经生物修复后,可交换态和碳酸盐结合态重金属含量降低,铁锰氧化物结合态和残渣



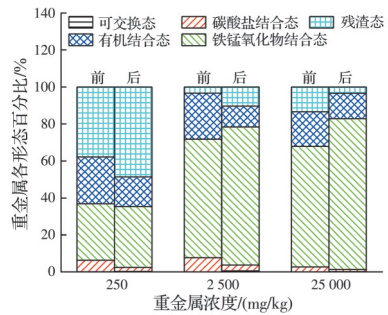
(a) Cd 试验组



(b) Pb 试验组



(c) Zn 试验组



(d) Cr(III) 试验组

图 4 生物修复前后矿化垃圾土中重金属各形态百分比

Fig. 4 Percentage of various forms of heavy metals of aged refuse before and after bioremediation

态重金属含量增加,有机结合态重金属含量几乎不变。虽然重金属种类和浓度不同时,重金属各形态占比存在一定差异,但主要以碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态为主。具体表现为:可交换态和碳酸盐结合态 Cd 含量分别从 26%~47% 和 31%~34% 降低至 4%~6% 和 17%~30%,铁锰氧化物结合态 Cd 含量从 17%~34% 增加至 58%~70%(见图

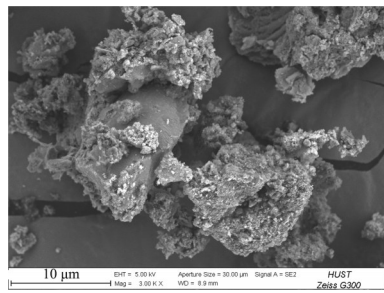
4(a));碳酸盐结合态 Pb 含量从 29%~55% 降低至 10%~26%,铁锰氧化物结合态 Pb 增加从 18%~29% 至 54%~67%(见图 4(b));碳酸盐结合态 Zn 含量从 28%~62% 降低至 10%~19%,铁锰氧化物结合态含量从 25%~45% 增加至 47%~66%(见图 4(c));同时,铁锰氧化物结合态 Cr(III)从 30%~65% 增加至 32%~81%(见图 4(d))。综上,经生物修复处理,矿化垃圾土中 Cd、Pb、Zn 和 Cr(III)均向更稳定形态转化,重金属的可迁移性和活性有效降低。

2.3 生物修复污染矿化垃圾土的机理分析

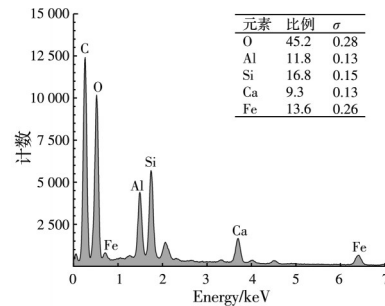
使用 Sirion 场发射扫描电子显微镜-X 射线能量色散谱仪(FSEM-EDS)和 Empyrean X 射线衍射仪(XRD)对修复前后矿化垃圾土进行检测,其中修复后土样的 FSEM-EDS 结果以 Zn 试验组结果为例。

利用场发射扫描电镜(FSEM)检测生物修复前后的矿化垃圾土,进一步表征了 MICP 过程中产物

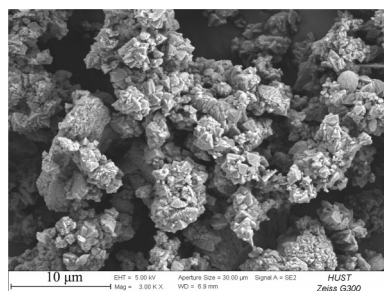
的形成。由图 5(a)可知,修复前矿化垃圾土颗粒大小不一,分布杂乱且表面粗糙;生物修复后,颗粒分布仍不规则,但大量规则晶体镶嵌在土体颗粒表面(见图 5(c)),同时,XRD 结果(见图 6)证明了修复后土样中出现方解石和碳酸钙水合物,因此,图 5(c)所示规则晶体为碳酸钙,其他研究也发现修复后的土颗粒表面形成了致密的晶体^[28]。通过 EDS 面扫分析可得修复前土颗粒元素以 O(45.2%)、Si(16.8%)、Fe(13.6%)和 Al(11.8%)等为主(见图 5(b));修复后元素 Ca(32.02%)和 C(13.72%)含量增加,且含少量 Zn(1.01%)(见图 5(d)),相关研究发现细菌作为非均匀成核位点在其表面诱导形成以 C、Ca 和 O 为主要元素的钙质壳附着在土颗粒表面^[28]。此外,矿化垃圾土中含球状颗粒(见图 5(e)),元素成分以 O(30.14%)、Al(17.65%)和 Fe(20.1%)为主,同时含少量 Zn(2.41%)(见图 5(f))。



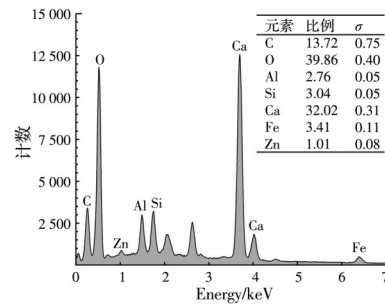
(a) 垃圾土修复前 FSEM 图(放大 3 000 倍)



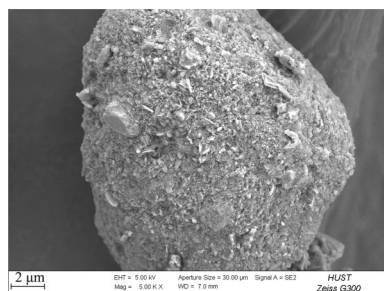
(b) 修复前 EDS 结果图



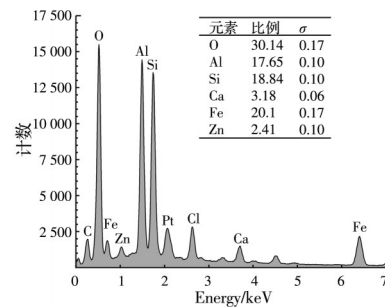
(c) 垃圾土修复后 FSEM 图(放大 3 000 倍)



(d) 修复后 EDS 结果图 1



(e) 垃圾土修复后 FSEM 图(放大 5 000 倍)



(f) 修复后 EDS 结果图 2

图 5 生物修复前后矿化垃圾土 FSEM-EDS 结果图

Fig. 5 FSEM-EDS results of aged refuse before and after bioremediation

XRD分析(图6)表明,矿化垃圾土中氧化铁和硅铝酸盐的存在,含Fe和Mn材料和硅铝酸盐可直接吸附重金属离子^[11],来降低重金属在沉积物中的迁移率和生物利用度,从而降低其溶解度,詹良通等^[29]和Chung等^[30]在填埋场腐殖土或老化土中发现了相同的现象,He等^[31]也发现Fe和Mn的羟基氧化物是淡水好氧沉积物吸附重金属的重要组成部分。MICP过程可能在一定程度上促进重金属向铁锰氧化物结合态转化,Liao等^[32]发现在低P/Ca比下,MICP促进可交换态Cd向低迁移性铁锰氧化物结合态转化。此外,XRD未检测到其他碳酸盐晶体,因此,重金属可能通过碳酸钙的吸附作用沉淀,其他研究也证明了碳酸钙沉淀对重金属离子具有极强的吸附作用^[33]。综上可知,经生物修复,矿化垃圾土中含Fe和Al成分以及MICP过程产生的碳酸钙共同促进了重金属向更稳定形态转化。

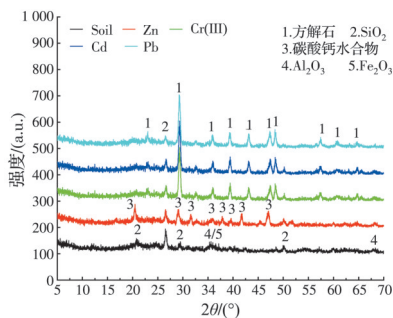


图6 修复前后矿化垃圾土XRD结果图

Fig. 6 XRD results of aged refuse before and after remediation

3 结论

开展巴氏芽孢杆菌修复重金属污染溶液和污染矿化垃圾土试验,同时对修复前后矿化垃圾土开展微观试验研究,分析巴氏芽孢杆菌修复重金属的可行性、修复处理对矿化垃圾土中重金属形态转化的影响以及生物修复的机理,得出如下主要结论:

1)在重金属污染溶液体系和溶液-矿化垃圾土体系中,巴氏芽孢杆菌能保持较高活性,同时具备高效修复Cd、Pb、Zn和Cr(Ⅲ)污染溶液和污染矿化垃圾土的能力,其中Cd、Pb和Cr(Ⅲ)的生物修复率可达98%。

2)经生物修复处理,矿化垃圾土中可交换态和碳酸盐结合态重金属占比降低,铁锰氧化物结合态和残渣态重金属含量增加,重金属可迁移性和活性降低,修复效果良好。

3)矿化垃圾土中Fe和Al含量较高,同时土体颗粒为碳酸钙沉淀和生长提供有效成核位点,促进

MICP反应进行,两者共同促进矿化垃圾土中重金属向更稳定形态转化。

参考文献

- [1] 席俊清, 蒋火华, 汪志国, 等. 我国城市生活垃圾处理现状及存在问题分析[J]. 中国环境监测, 2003, 19(1): 21-23. XI J Q, JIANG H H, WANG Z G, et al. The analyzing of current state and existing problems of city household garbage treatment [J]. Environmental Monitoring in China, 2003, 19(1): 21-23. (in Chinese)
- [2] 魏潇潇, 王小铭, 李蕾, 等. 1979—2016年中国城市生活垃圾产生和处理时空特征[J]. 中国环境科学, 2018, 38(10): 3833-3843. WEI X X, WANG X M, LI L, et al. Temporal and spatial characteristics of municipal solid waste generation and treatment in China from 1979 to 2016 [J]. China Environmental Science, 2018, 38(10): 3833-3843. (in Chinese)
- [3] 喻晓, 张甲耀, 刘楚良. 垃圾渗滤液污染特性及其处理技术研究 and 应用趋势[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(5): 43-45, 51. YU X, ZHANG J Y, LIU C L. Pollution characteristics of landfill leachate and application trends of its treating technology [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 25(5): 43-45, 51. (in Chinese)
- [4] 陈云敏, 叶肖伟, 张民强, 等. 多场耦合作用下重金属离子在粘土中的迁移性状试验研究[J]. 岩土工程学报, 2005, 27(12): 1371-1375. CHEN Y M, YE X W, ZHANG M Q, et al. Experimental study on heavy metal ion transport in clay under coupled flows [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2005, 27(12): 1371-1375. (in Chinese)
- [5] 赵由才, 柴晓利, 牛冬杰. 矿化垃圾基本特性研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2006, 34(10): 1360-1364. ZHAO Y C, CHAI X L, NIU D J. Characteristics of aged refuse in closed refuse landfill in Shanghai [J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2006, 34(10): 1360-1364. (in Chinese)
- [6] 楼紫阳, 赵由才, 柴晓利, 等. 生活垃圾可持续化填埋[J]. 环境工程学报, 2007, 1(1): 126-129. LOU Z Y, ZHAO Y C, CHAI X L, et al. Sustainable landfill of municipal solid wastes [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(1): 126-129. (in Chinese)
- [7] 袁京, 杨帆, 李国学, 等. 非正规填埋场矿化垃圾理化性质与资源化利用研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(7): 1811-1817. YUAN J, YANG F, LI G X, et al. Physicochemical properties and resource utilization of aged refuse in informal landfill [J]. China Environmental Science,

- 2014, 34(7): 1811-1817. (in Chinese)
- [8] 刘可卿, 陈泽智, 刘鹏, 等. 南京市某垃圾填埋场重金属污染现状调查[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(4): 24-26, 50.
- LIU K Q, CHEN Z Z, LIU P, et al. Present situation investigation of heavy metals pollution for a municipal landfill in Nanjing [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2008, 20(4): 24-26, 50. (in Chinese)
- [9] GODINHO M, MARCILIO N R, MASOTTI L, et al. Formation of PCDD and PCDF in the thermal treatment of footwear leather wastes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1/2/3): 1100-1105.
- [10] 崔斌, 王凌, 张国印, 等. 土壤重金属污染现状与危害及修复技术研究进展[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(1): 373-375, 447.
- CUI B, WANG L, ZHANG G Y, et al. Status and harm of heavy metal pollution in soil and research progress in remediation technology [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, 40(1): 373-375, 447. (in Chinese)
- [11] PENG J F, SONG Y H, YUAN P, et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2/3): 633-640.
- [12] LIU L W, LI W, SONG W P, et al. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability [J]. Science of the Total Environment, 2018, 633: 206-219.
- [13] 王茂林, 吴世军, 杨永强, 等. 微生物诱导碳酸盐沉淀及其在固定重金属领域的应用进展[J]. 环境科学研究, 2018, 31(2): 206-214.
- WANG M L, WU S J, YANG Y Q, et al. Microbial induced carbonate precipitation and its application for immobilization of heavy metals: A review [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(2): 206-214. (in Chinese)
- [14] ACHAL V, PAN X L, ZHANG D Y. Remediation of copper-contaminated soil by *Kocuria flava* CR1, based on microbially induced calcite precipitation [J]. Ecological Engineering, 2011, 37(10): 1601-1605.
- [15] 王新花, 赵晨曦, 潘响亮. 基于微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)的铅污染生物修复[J]. 地球与环境, 2015, 43(1): 80-85.
- WANG X H, ZHAO C X, PAN X L. Bioremediation of Pb-pollution based on microbially induced calcite precipitation [J]. Earth and Environment, 2015, 43(1): 80-85. (in Chinese)
- [16] KUMARI D, PAN X L, LEE D J, et al. Immobilization of cadmium in soil by microbially induced carbonate precipitation with *Exiguobacterium undae* at low temperature [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2014, 94: 98-102.
- [17] 裴迪, 刘志明, 胡碧茹, 等. 巴氏芽孢杆菌矿化作用机理及应用研究进展[J]. 生物化学与生物物理进展, 2020, 47(6): 467-482.
- PEI D, LIU Z M, HU B R, et al. Progress on mineralization mechanism and application research of *Sporosarcina pasteurii* [J]. Progress in Biochemistry and Biophysics, 2020, 47(6): 467-482. (in Chinese)
- [18] LI M, CHENG X H, GUO H X. Heavy metal removal by biomineralization of urease producing bacteria isolated from soil [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 76: 81-85.
- [19] JALILVAND N, AKHGAR A, ALIKHANI HALI, et al. Removal of heavy metals zinc, lead, and cadmium by biomineralization of urease-producing bacteria isolated from Iranian Mine calcareous soils [J]. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 2020, 20(1): 206-219.
- [20] MUGWAR A J, HARBOTTLE M J. Toxicity effects on metal sequestration by microbially-induced carbonate precipitation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 314: 237-248.
- [21] 黄小松, 章荣军, 崔明娟, 等. 巴氏芽孢杆菌生物修复重金属污染溶液试验研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2022, 44(3): 160-167.
- HUANG X S, ZHANG R J, CUI M J, et al. Experimental investigation on bioremediation of heavy metal contaminated solution by *Sporosarcina pasteurii* [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2022, 44(3): 160-167. (in Chinese)
- [22] 陈敏洁, 李亚飞, 李博文, 等. 微生物诱导碳酸钙沉淀对土壤中Pb污染稳定化的效果研究[J]. 有色金属工程, 2020, 10(12): 128-134.
- CHEN M J, LI Y F, LI B W, et al. Effect of stabilization of Pb-pollution in soil based on microbial induced calcite precipitation [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(12): 128-134. (in Chinese)
- [23] 土壤环境监测技术规范: HJ/T 166—2004 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- Technical specification for soil environmental monitoring: HJ/T 166—2004 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2004. (in Chinese)
- [24] 绿化种植土壤: CJ/T 340—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- Planting soil for greening: CJ/T 340—2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016. (in Chinese)
- [25] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [26] 张克恭, 刘松玉. 土力学[M]. 3版. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010.
- ZHANG K G, LIU S Y. Soil mechanics [M]. 3rd ed.

- Beijing: China Architecture & Building Press, 2010. (in Chinese)
- [27] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12): 1499-1502.
- HAN C M, WANG L S, GONG Z Q, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance [J]. Chinese Journal of Ecology, 2005, 24 (12): 1499-1502. (in Chinese)
- [28] YIN T T, LIN H, DONG Y B, et al. Inhibition of cadmium releasing from sulfide tailings into the environment by carbonate-mineralized bacteria [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 419: 126479.
- [29] 詹良通, 陈如海, 陈云敏, 等. 重金属在某简易垃圾填埋场底部及周边土层扩散勘查与分析[J]. 岩土工程学报, 2011, 33(6): 853-861.
- ZHAN L T, CHEN R H, CHEN Y M, et al. Migration of heavy metals in soil strata below and around a simple dump of MSWs [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2011, 33(6): 853-861. (in Chinese)
- [30] CHUNG H, KIM S H, NAM K. Inhibition of urea hydrolysis by free Cu concentration of soil solution in microbially induced calcium carbonate precipitation [J]. Science of the Total Environment, 2020, 740: 140194.
- [31] HE Y, MEN B, YANG X F, et al. Investigation of heavy metals release from sediment with bioturbation/bioirrigation [J]. Chemosphere, 2017, 184: 235-243.
- [32] LIAO Z S, WU S J, XIE H, et al. Effect of phosphate on cadmium immobilized by microbial-induced carbonate precipitation: Mobilization or immobilization? [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 443: 130242.
- [33] GARCÍA-SÁNCHEZ A, ÁLVAREZ-AYUSO E. Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters [J]. Minerals Engineering, 2002, 15(7): 539-547.

(编辑 胡玲)