

◆特邀栏目◆

木质素磺酸钠对市政污泥好氧发酵过程磷形态转化的影响^{*}林幻云^{1,2},胡湛波^{1,2**},陈秋羽^{1,2},薛宇阳^{1,2},郑榆凯³

(1.广西大学资源环境与材料学院,广西南宁 530004;2.广西高校环境保护重点实验室(广西大学),广西南宁 530004;3.华南理工大学环境与能源学院,广东广州 510006)

摘要:针对传统市政污泥好氧发酵过程难溶性磷酸盐向有效磷转化效率低的问题,本研究依次添加物料总质量0%、5%、10%、15%的木质素磺酸钠(SLS,分别记为CK、S5、S10、S15),探究其对市政污泥好氧发酵过程磷形态转化的影响及作用机制。结果表明:添加SLS优化了堆体理化性质,促进胡敏素(HU)向胡敏酸(HA)和富里酸(FA)转化;同时SLS可以有效提高堆体的速效磷(Olsen-P)含量,Hedley磷分级结果显示,S5、S10、S15处理组有效磷(AP)和中等可用磷(MAP)在总磷中所占比例分别为58.48%、54.36%、49.35%,远高于CK处理组(32.15%);相关性分析表明,含水率(MC)、电导率(EC)、有机质(OM)、腐殖质(HS)、FA、碳氮比(C/N)、HA是影响Olsen-P累积的主要因素,与水溶性磷(H₂O-P)呈正相关并按照相关性强弱排序依次为C/N、EC、FA。综上,在市政污泥好氧发酵中添加SLS可提高堆体的磷素有效性,磷形态转化主要是通过SLS自身官能团的螯合能力以及提高堆体腐殖化程度实现。

关键词:市政污泥;好氧发酵;木质素磺酸钠;腐殖质;磷形态

中图分类号:X705 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2023)03-0557-12

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20230710.015

从市政污泥中利用磷是未来市政污泥资源化的必然趋势,已成为有机固废资源化领域的热点问题^[1-3]。目前,国内外对市政污泥磷素资源化处理的主流手段包括厌氧发酵-湿式回收、焚烧-热处理以及好氧发酵-土地利用等^[4-6]。其中好氧发酵-土地利用是一种低成本、高效益的处理方式,市政污泥经过好

氧发酵处理后可转化为有机肥,施用到土地中可实现磷素等营养物质的循环利用^[7,8]。然而市政污泥中的磷素主要以难溶性磷酸盐的形式存在^[9],传统市政污泥好氧发酵过程中难溶性磷酸盐向有效磷转化的效率非常低^[10-13],这已成为制约市政污泥磷素资源化利用的关键问题^[14]。

收稿日期:2023-02-13

修回日期:2023-04-11

^{*} 南宁市科学研究与技术开发计划项目(20183045-2),广西重点研发计划项目(桂科 AB19110001)和南宁市优秀青年科技创新创业人才培育项目(RC20200108)资助。

【第一作者简介】

林幻云(1997-),男,在读硕士研究生,主要从事固废处理处置与资源化研究,E-mail:934403464@qq.com。

【**通信作者】

胡湛波(1969-),男,教授,主要从事水环境治理与生态修复研究,E-mail:huzhanbo@gxu.edu.cn。

【引用本文】

林幻云,胡湛波,陈秋羽,等.木质素磺酸钠对市政污泥好氧发酵过程磷形态转化的影响[J].广西科学,2023,30(3):557-568.

LIN H Y, HU Z B, CHEN Q Y, et al. Effect of Sodium Lignosulfonate on the Transformation of Phosphorus Forms during Aerobic Fermentation of Municipal Sludge [J]. Guangxi Sciences, 2023, 30(3): 557-568.

研究表明添加调理剂可以优化好氧发酵腐殖化进程,产生大量能够与难溶性磷酸盐进行螯合的腐殖质(HS),促进难溶性磷酸盐向有效磷转化^[15]。木质素磺酸钠(SLS)具有和HS相似的官能团,能够通过类似的作用机制促进土壤中磷素的转化^[16],由于其具有价格低廉、容易获得和环境友好等优点,近年来被广泛应用为磷肥活化剂、土壤改良剂^[17,18]。Wang等^[19]发现在造纸污泥中添加SLS可以有效促进好氧发酵腐殖化过程,增加HS浓度。此外,Yao等^[20]对比了HS和SLS对土壤磷素有效性的影响,发现SLS的作用效果更好。由此推测在市政污泥好氧发酵中添加SLS,有望进一步促进难溶性磷酸盐转化为有效磷。然而,目前将SLS作为调理剂提高市政污泥好氧发酵堆体中磷素有效性的报道不多,同时缺乏SLS对市政污泥好氧发酵过程磷形态转化的影响及作用机制研究。

表1 好氧发酵原材料理化性质

Table 1 Physicochemical properties of aerobic fermentation raw materials

原材料 Raw materials	pH值 pH value	电导率(EC)/ (mS/cm) Electrical conductivity (EC)/(mS/cm)	含水率 (MC)/% Moisture content (MC)/%	有机质 (OM)/(g/kg) Organic matter (OM)/(g/kg)	碳氮比 (C/N) Carbon to nitrogen ratio (C/N)
Municipal sludge	4.17	0.79	61.70	469.39	5.38
Rice husk	6.73	1.23	9.25	821.82	50.72
Sodium lignosulfonate	11.34	35.40	20.98	496.08	

1.2 方法

1.2.1 实验设计与样品采集

好氧发酵实验是在本课题组Li等^[21]描述的反应器中进行,实验设计4个处理组,以市政污泥(23.00 kg)为原料、稻壳(2.00 kg)为调理剂,加入100.00 g EM菌剂,SLS根据物料总质量(市政污泥+稻壳共25.00 kg)的0%、5%、10%、15%比例进行添加,并分别命名为CK、S5、S10、S15。设计通风速率为0.50 L/(min·kg),通风速率由流量计控制,以维持氧气供应。

混合均匀的物料在反应器中进行为期45 d的好氧发酵,于第5天、第12天进行翻堆。分别在第0、1、3、5、7、10、17、24、31、45天进行取样。采用锥形四分法对反应器上、中、下层取样,取样后混合均匀。收集的好氧发酵样本分两部分储存,一部分样品在4℃的冰箱中保存用于测定含水率(MC)、pH值和电导率(EC);另一部分样品自然风干并过100目筛,进行有机质(OM)、总氮(TN)、总碳(TC)、TP、Olsen-P、

因此,本研究通过在市政污泥好氧发酵中添加不同比例的SLS,比较堆体理化性质、HS、总磷(TP)、速效磷(Olsen-P)和磷形态的变化规律,探究其对腐殖化进程及磷形态转化的影响,并使用Pearson相关系数分析和冗余分析(RDA)确定影响堆体磷素有效性的关键因素和磷形态转化的作用机制,以期为提高市政污泥好氧发酵中磷素的有效性提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

所用市政污泥采集自广西南宁北投心圩江环境治理有限公司,稻壳购自河南省竹马儿电子商务有限公司,SLS购自苏州市华燕化工有限公司,EM菌剂购自郑州益加益生物科技有限公司,好氧发酵原材料理化性质见表1。

磷形态的分级测定和HS分析。

1.2.2 样品分析方法

理化性质测定:温度使用温度计测定;MC通过计算烘干前后物料的质量损失得到;pH值、EC采用便携式多参数分析仪(上海雷磁,DZB-718L)测定;OM测定方法参照《固体废物有机质的测定 灼烧减量法》(HJ 761-2015);TC采用元素分析仪(德国,Elementar,Vario EL cube)测定;TN测定方法参照《城市污水处理厂污泥检验方法》(CJ/T 221-2005)中的“49 城市污泥 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法”,采用紫外-可见分光光度计(日本Shimadzu,UV-1800)测定;碳氮比(C/N)由TC和TN的比值确定。

HS测定:HS参照国际腐殖物质学会(IHSS)推荐的《土壤腐殖质组成的测定 焦磷酸钠-氢氧化钠提取重铬酸钾氧化容量法》(NY/T 1867-2010)进行测定^[22];紫外-可见光谱(UV-Vis)采用紫外-可见分光光度计(日本Shimadzu,UV-1800)测定。

磷形态测定: Olsen - P 采用 0.50 mol/L NaHCO_3 溶液提取, 使用钼锑抗比色法测定; TP 参照《土壤 总磷的测定 碱熔-钼锑抗分光光度法》(HJ 632-2011), 采用紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu, UV-1800)测定^[23]; 磷形态的分级测定参考 Hedley 连续浸提法^[24], 把土壤磷分成 5 种形态: 依次用蒸馏水、0.5 mol/L NaHCO_3 溶液、0.1 mol/L NaOH 溶液、1.0 mol/L HCl 溶液连续浸提好氧发酵样品中活性由强到弱的各级磷, 分别提取出水溶性磷 ($\text{H}_2\text{O-P}$)、活性磷 ($\text{NaHCO}_3\text{-P}$)、潜在活性磷 (NaOH-P)、稳定性磷 (HCl-P) 和残留态磷 (Residual-P)。其中, 有效磷 (AP) = $\text{H}_2\text{O-P} + \text{NaHCO}_3\text{-P}$; 中等可用磷 (MAP) = NaOH-P ; 难利用磷 (NAP) = $\text{HCl-P} + \text{Residual-P}$ 。

1.2.3 数据处理

用 Microsoft Excel 2016 记录原始数据并做简单处理, 通过 Origin 2023 绘制相应图形; 在 Pycharm 2022 中对理化参数、腐殖质和 Olsen-P 进行 Pearson 相关系数分析; 利用 Canoco 5.0 对不同磷形态与理化参数、腐殖质进行冗余分析。

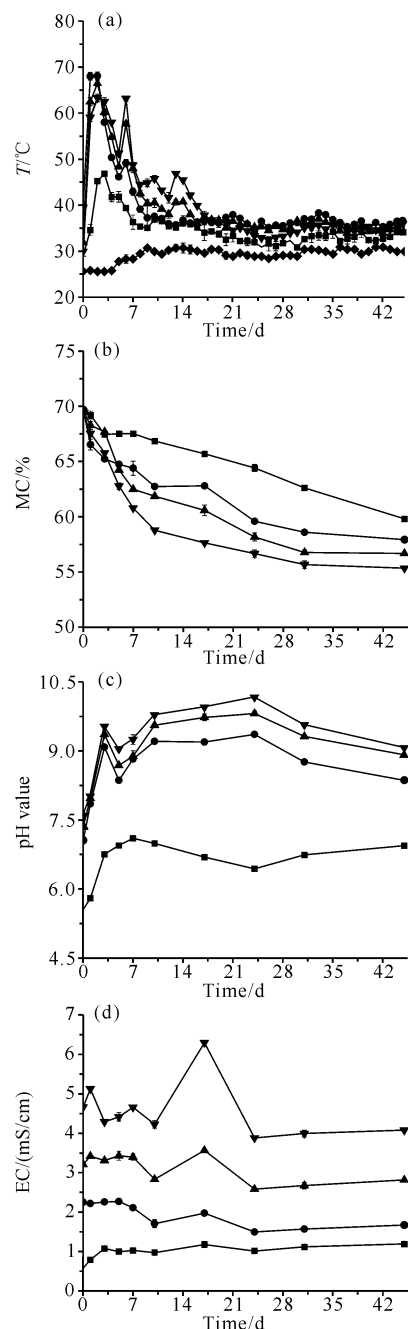
2 结果与分析

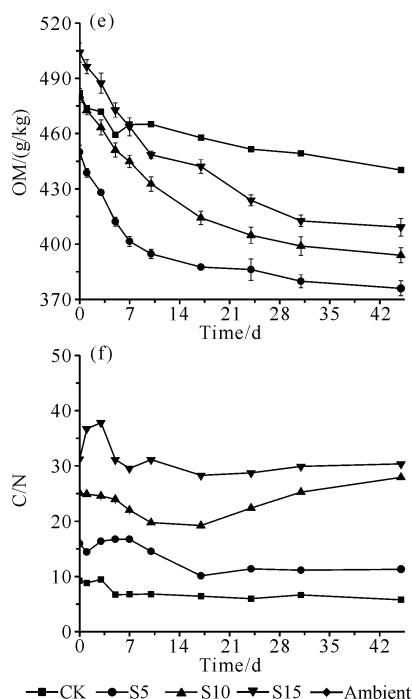
2.1 好氧发酵过程理化性质变化

温度是反映好氧发酵进程的重要指标。在图 1(a)中, Ambient 表示好氧发酵的环境温度, CK、S5、S10 及 S15 则表示各处理组堆体的发酵温度。好氧发酵初期 4 个堆体均迅速升温, CK、S5、S10 及 S15 处理组堆体的温度峰值分别为 46.90 °C (第 4 天)、68.10 °C (第 3 天)、66.50 °C (第 3 天) 及 63.30 °C (第 3 天), 各处理组的高温阶段 (>50.00 °C) 持续时间分别为 0 d (CK)、4 d (S5)、6 d (S10)、6 d (S15)。相较于 CK 处理组, 添加 SLS 后堆体温度上升更快、高温阶段维持更长。由于水分损失与发酵过程的温度成正比, 所有处理组的 MC 均呈现下降的趋势[图 1(b)], 相对于初始样品 (0 d), CK、S5、S10、S15 处理组的 MC 分别下降了 9.49%、11.74%、12.83%、14.06%。该结果表明添加 SLS 加快了水分的挥发, 市政污泥的减量化效果更为明显。

pH 值是影响微生物及酶活性的重要指标。各处理组的初始 pH 值分别为 5.55 (CK)、7.06 (S5)、7.35 (S10)、7.58 (S15)[图 1(c)]。随着好氧发酵的进行, 氨化作用增强, 各处理组 pH 值迅速升高并趋于平稳, 发酵结束时, S5、S10、S15 处理组的 pH 值分

别为 8.36、8.92、9.01, 均高于 CK 处理组 (6.94), 说明 SLS 自身的碱性可以中和偏酸性的市政污泥。所有处理组的 EC 变化趋势大致相同[图 1(d)]。发酵前期 EC 波动较大, 后期趋于平稳, 这可能与有机质的矿化和腐殖化过程相关, 其中各阶段 EC 的大小排序依次为 $\text{S15} > \text{S10} > \text{S5} > \text{CK}$, 说明 SLS 含有多种较强的反应活性基团, 能够与堆体中 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 等离子发生螯合反应/离子交换反应^[17,25], 使得堆体 EC 上升。





Some of the error bars in the diagram are too small to be shown clearly.

图1 不同处理组好氧发酵中理化性质的趋势

Fig. 1 Trend of physicochemical properties in aerobic fermentation of different treatment groups

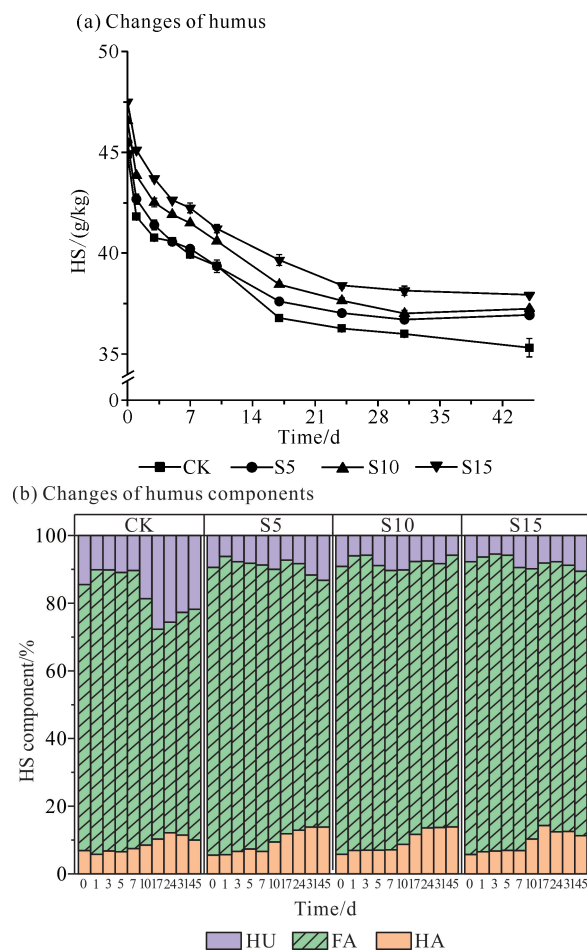
好氧发酵过程中的OM变化规律如图1(e)所示。市政污泥好氧发酵的本质是微生物降解OM的过程,OM含量变化可以反映好氧发酵进程是否顺利^[26]。相较于CK处理组,SLS处理组的OM降解速率明显加快,由此可知,添加SLS可提高堆体微生物活性,加速市政污泥好氧发酵过程中OM降解。碳源和氮源是好氧发酵过程中微生物生命活动的必需品,一般认为初始物料的C/N在20-30比较适宜^[27]。与CK处理组(9.24)相比,S5处理组(15.96)、S10处理组(25.01)和S15处理组(31.26)有更高的初始C/N[图1(f)],说明添加SLS可以有效调节C/N,优化微生物生长环境。

2.2 好氧发酵过程腐殖质变化

2.2.1 腐殖质含量变化

市政污泥好氧发酵过程中HS含量的变化如图2(a)所示,HS含量呈逐渐下降的趋势,好氧发酵结束时,S5、S10、S15处理组的HS含量分别为36.96、37.27、37.96 g/kg,明显高于CK处理组(35.34 g/kg),表明SLS有利于HS的形成。实验还探究了添加SLS对HS组分的影响[图2(b)]。第45天,对比CK处理组,S5、S10、S15处理组胡敏酸(HA)分别增加3.83%、3.88%、1.26%,富里酸(FA)分别增加

4.70%、18.18%、9.95%,胡敏素(HU)分别减少8.54%、16.06%、11.23%。以上结果表明,添加SLS明显降低了HU的占比,显著增加了HA和FA的占比,说明SLS促进了HU向HA和FA的转化。



Some of the error bars in the diagram (a) are too small to be shown clearly.

图2 不同处理组好氧发酵过程

Fig. 2 Aerobic fermentation processes under different treatments groups

2.2.2 腐殖质结构特性

UV-Vis 常用于表征好氧发酵过程中HS的结构特性。为进一步分析SLS对好氧发酵腐殖质的影响机制,本研究采用 $SUVA_{254}$ 、 E_{250}/E_{365} 、 E_{253}/E_{220} 和 $A_{240-400}$ 等4个特征紫外吸收参数进行分析,市政污泥好氧发酵过程不同时间(0、3、10、24、45 d)的紫外特征参数列于表2。 $SUVA_{254}$ 是指单位浓度的HS在波长254 nm处的吸收系数,主要代表具有不饱和C=C键的一类有机化合物包括芳香族化合物,用于反映物质的芳香性,其值越大表明物质的芳香化程度越高^[28]。市政污泥好氧发酵过程中SLS处理组中 $SUVA_{254}$ 明显高于CK处理组,说明SLS可以有效

增加堆体中的腐殖质类物质, 提高腐殖化过程的芳构化程度。 E_{250}/E_{365} 为单位浓度的 HS 在 250 nm 与 365 nm 处吸光度之间的比值, 常常用于表征分子量大小, E_{250}/E_{365} 与分子量大小呈负相关关系^[29]; SLS 处理组 E_{250}/E_{365} 的值远小于 CK 处理组, 说明添加 SLS 使得 HS 分子量变大。 E_{253}/E_{220} 为单位浓度的 HS 在 253 nm 与 220 nm 处吸光度之间的比值, 一般用来评价 HS 中苯环的取代程度及取代基种类, 当羧基、羟基、羰基和其他官能团上的芳香环增加, $E_{253}/$

E_{220} 增加^[30]。CK 处理组中 E_{253}/E_{220} 呈下降趋势, SLS 处理组的 E_{253}/E_{220} 均呈上升趋势, 说明添加 SLS 增加了 HS 中羧基、羟基等官能团。 $A_{240-400}$ 为单位浓度的 HS 在 240–400 nm 的积分面积, 主要是用于探究 HS 中芳香类化合物的变化, $A_{240-400}$ 的值增加说明含苯环的有机物增加^[31]。SLS 处理组 $A_{240-400}$ 的值远大于 CK 处理组, 说明在 SLS 处理组发酵过程中含有的非极性官能团更多, HS 更为稳定。

表 2 不同处理组好氧发酵过程腐殖质紫外特征参数

Table 2 UV characteristic parameters of humus in aerobic fermentation process of different treatment groups

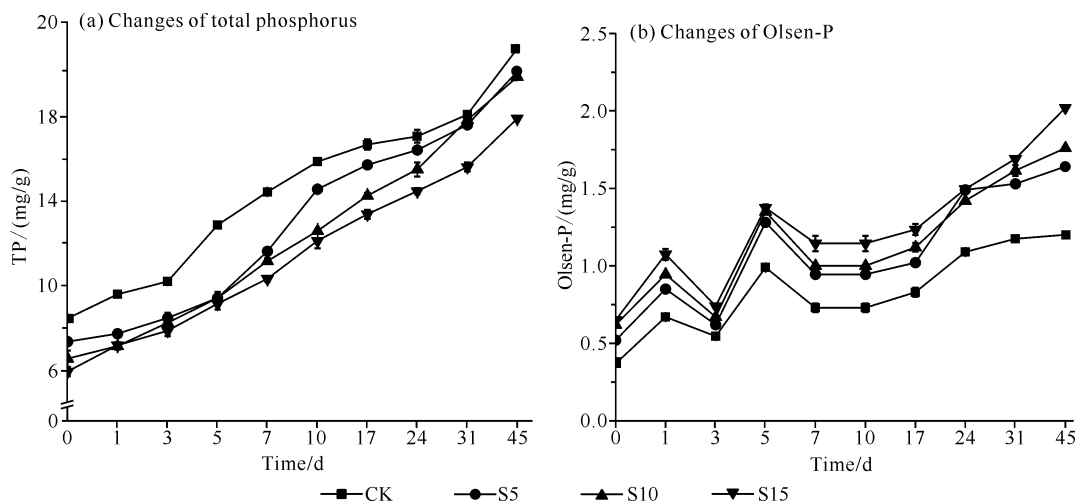
样品编号 Sample No.	紫外特征参数 UV characteristic parameters			
	SUVA ₂₅₄	E_{250}/E_{365}	E_{253}/E_{220}	$A_{240-400}$
CK-0	0.392	6.798	0.629	30.230
CK-3	0.324	8.303	0.633	22.259
CK-10	0.346	7.208	0.598	23.752
CK-24	0.372	6.517	0.628	26.741
CK-45	0.269	7.196	0.607	18.946
S5-0	0.414	3.494	0.504	35.143
S5-3	0.418	3.454	0.527	32.482
S5-10	0.367	3.422	0.516	27.473
S5-24	0.389	3.391	0.530	27.324
S5-45	0.395	3.520	0.527	27.250
S10-0	0.385	3.762	0.472	32.758
S10-3	0.465	3.516	0.486	36.902
S10-10	0.488	3.475	0.470	37.547
S10-24	0.528	3.538	0.485	37.429
S10-45	0.554	3.636	0.495	38.256
S15-0	0.482	3.720	0.483	41.828
S15-3	0.578	3.541	0.483	46.548
S15-10	0.614	3.475	0.478	47.276
S15-24	0.574	3.501	0.491	41.065
S15-45	0.559	3.542	0.499	39.901

2.3 好氧发酵过程磷形态转化特征

2.3.1 总磷和速效磷含量变化

如图 3(a) 所示, 实验对不同处理组好氧发酵过程中 TP 含量进行了测定。结果表明, 市政污泥好氧发酵初期堆体中 TP 含量大小顺序依次为 CK>S5>S10>S15, 可能归因于 SLS 中磷含量较低, 导致堆体中 TP 含量随着 SLS 添加量的增多而降低。随着好氧发酵的进行, 堆体中有机物质的不断矿化分解, 从而引起好氧发酵的“浓缩作用”^[11], 使得好氧发酵过程中各处理组 TP 含量均呈明显增加趋势, 至好氧发

酵结束, CK、S5、S10、S15 处理组的 TP 含量分别为 21.26、20.17、19.92、17.95 g/kg。如图 3(b) 所示, SLS 处理组的 Olsen-P 含量明显高于 CK 处理组, 好氧发酵过程中 Olsen-P 含量呈现波浪式增加, 好氧发酵结束后 S5、S10、S15 处理组的 Olsen-P 分别为 1.64、1.76、2.02 mg/g, 与 CK 处理组 (1.20 mg/g) 相比, S5、S10、S15 处理组的 Olsen-P 含量分别增加 36.70%、46.70%、68.30%, 说明添加 SLS 能够增加堆体 Olsen-P 的含量。



Some of the error bars in the diagram are too small to be shown clearly.

图3 不同处理组好氧发酵过程

Fig. 3 Aerobic fermentation process of different treatment groups

2.3.2 磷形态变化规律

为探究 SLS 对市政污泥好氧发酵过程磷形态转化的影响,通过 Hedley 连续浸提法^[24]对磷形态进行分析,各处理组磷形态分布见图 4(a)。第 45 天,对比 CK 处理组,添加 SLS 分别使 H_2O-P 增加 31.60%、36.46%、32.14%,说明添加 SLS 能够显著提高磷素的活性;对比 CK 处理组,S5、S10、S15 处理组中的 $NaOH-P$ 分别减少 2.39%、12.37%、11.88%, $HCl-P$ 分别减少 23.53%、20.76%、14.94%, $Residual-P$ 分别减少 2.81%、1.45%、2.27%,说明 SLS 可能将稳态的磷酸盐和非常难溶的磷酸盐转化为其他磷素。

图 4(b)分析了不同处理组好氧发酵过程中磷素有效性的变化规律,AP 先增加后减少最后趋于平稳。第 45 天,S10 处理组的 AP 占比最高(48.22%),其次是 S15 处理组(42.73%)、S5 处理组(42.37%)、CK 处理组(13.65%)。所有处理组 MAP 的占比均呈先上升后下降的趋势,好氧发酵结束时,S5、S10、S15 处理组中 MAP 的占比分别为 16.11%、6.14%、6.62%,明显低于 CK 处理组(18.50%)。所有 NAP 的占比均呈先上升后下降的趋势,好氧发酵结束时,S5、S10、S15 处理组中 NAP 的占比分别为 41.52%、45.64%、50.65%,明显低于

CK 处理组(67.85%)。SLS 处理组 AP 和 MAP 在 TP 中所占比例分别为 58.48%、54.36%、49.35%,远高于 CK 处理组(32.15%)。结果表明,在市政污泥好氧发酵中添加 SLS 使得稳态的 NAP 和 MAP 向活性较强的 AP 转化,综合来看,S5 处理组的效果最佳。

2.4 相关性分析

2.4.1 Pearson 相关系数分析

本研究中,添加 SLS 对市政污泥好氧发酵腐殖化进程存在积极作用,同时显著提高了 Olsen-P 的含量。但是在 2.3 节的研究中,添加 5% SLS 的处理组呈现出最好的磷素有效性,而非更大添加比例的处理组,SLS 添加量和磷素有效性之间并非简单的线性关系。为更好地解释上述现象,本节对 S5 处理组中理化参数、HS 和 Olsen-P 开展 Pearson 相关系数分析,探究影响堆体磷素有效性的关键因素。Pearson 相关系数表明(图 5),Olsen-P 与 MC 呈极显著负相关($P \leq 0.001$),与 EC、OM、HS 和 FA 呈显著负相关($P \leq 0.01$),与 C/N 呈负相关($P \leq 0.05$),与 HA 呈显著正相关($P \leq 0.01$)。表明 Olsen-P 的累积与有机质的矿化-腐殖化过程息息相关,这与李荣华等^[32]的研究结果类似。

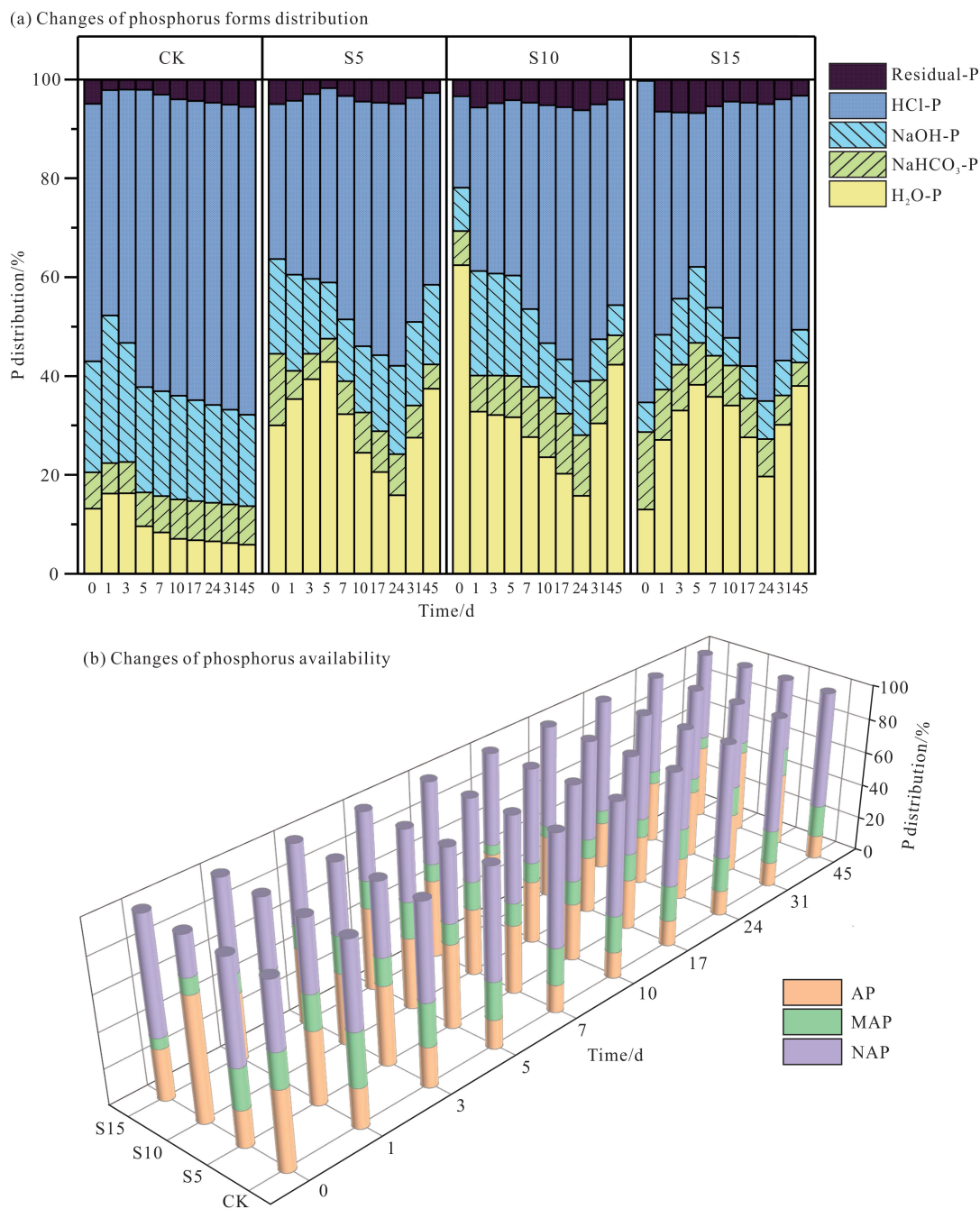


图4 不同处理组好氧发酵过程

Fig. 4 Aerobic fermentation process of different treatment groups

2.4.2 冗余分析

为进一步分析 2.4.1 节中影响磷形态转化的环境因子与磷形态之间的相关性,选取 S5 处理组 EC、C/N、OM、HS、FA、HA 作为自变量(解释变量),磷形态作为响应变量,探讨 SLS 对好氧发酵过程影响磷形态转化的作用机制。研究发现 H_2O-P 与 $NaHCO_3-P$ 、 $NaOH-P$ 、 $HCl-P$ 、 $Residual-P$ 呈显著负

相关(图 6),同时结合 2.3.2 节的研究结果可以进一步得出磷形态转化途径为 $NaHCO_3-P$ 、 $NaOH-P$ 、 $HCl-P$ 、 $Residual-P$ 向 H_2O-P 转化。其中与 H_2O-P 呈正相关且相关性强弱排序依次为 C/N、EC、FA,表明 SLS 通过影响堆体 C/N、EC、FA 促进磷形态的转化,增加堆体磷素的有效性。

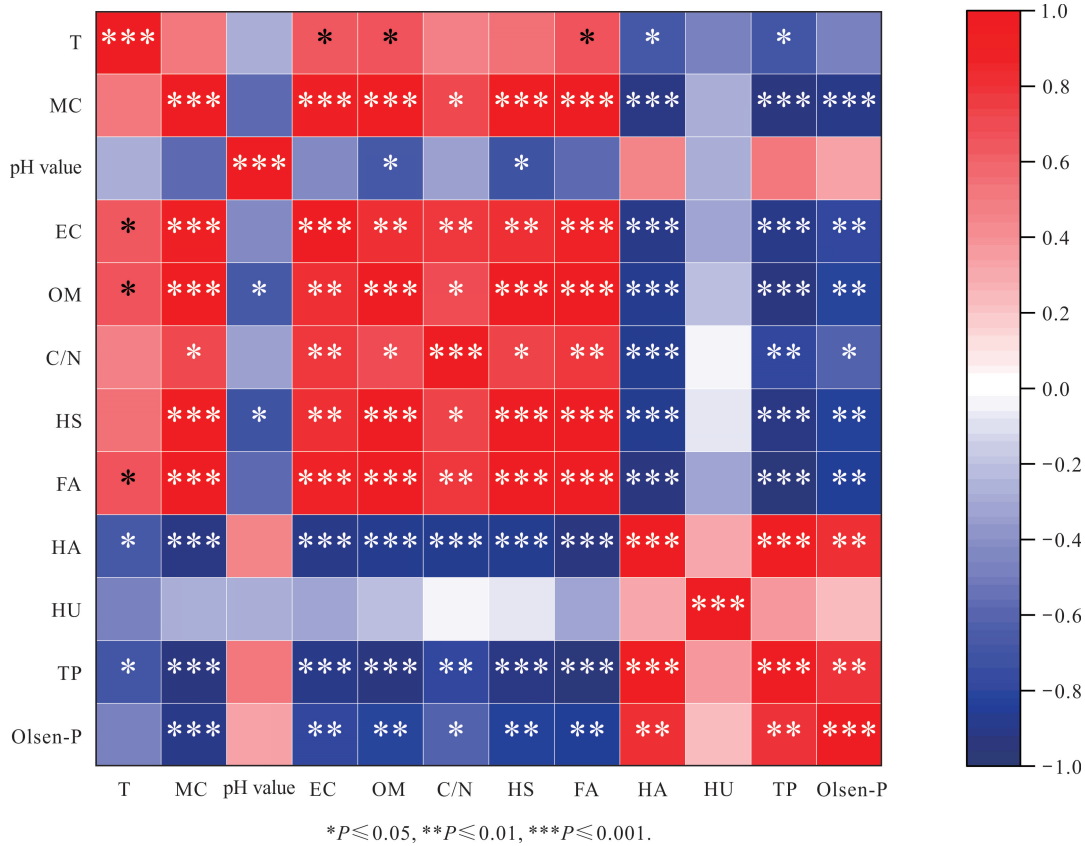


图5 S5处理组中好氧发酵中理化参数、腐殖质和Olsen-P的Pearson相关系数矩阵

Fig. 5 Pearson correlation matrix of physicochemical parameters, humus, and Olsen-P in different aerobic fermentation in the S5 treatment group

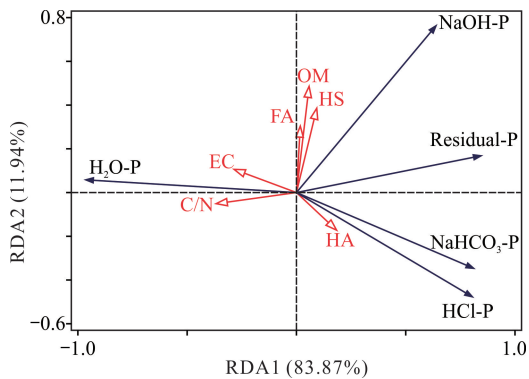


图6 S5处理组好氧发酵过程不同磷形态与理化参数、腐殖质的冗余分析

Fig. 6 Redundancy analysis of different phosphorus forms, physical and chemical parameters and humus in different aerobic fermentation in the S5 treatment group

3 讨论

理化指标测定结果表明,在市政污泥好氧发酵中添加SLS优化了堆体理化性质,显著提高了堆体腐殖化程度,这与Wang等^[33]的研究结果一致。据报道,C/N被认为是影响好氧发酵效率和产品质量的

最关键因素,C/N在20-30时能够促进微生物代谢活动^[31],同时堆体pH值在6.5-8.5时微生物群落活性最高、有机质消耗最快^[34]。本研究中,与CK处理组相比,添加SLS能够有效调节堆体的初始C/N和pH值,进而提高了微生物的活性,使得有机质的矿化作用更为强烈。此外,关于有机质的矿化和腐殖化过程,研究发现木质素类物质在微生物的作用下可以部分氧化成醌类和多酚,这些物质被认为是HS前体,其通过缩合或聚合参与HS的形成^[35,36]。一般而言,大部分HS前体在高温期产生^[37,38],本研究中SLS处理组好氧发酵温度远高于CK处理组,且高温期维持时间更长,同时,S5、S10、S15处理组的HS含量分别为36.96、37.27和37.96 g/kg,明显高于CK处理组(35.34 g/kg),因此推测添加SLS可促进HS前体形成,可提高好氧发酵腐殖化程度。此外UV-Vis结果进一步表明,添加SLS促进了好氧发酵过程中芳香族化合物的氧化和小分子化合物的聚合,加速堆体中HS向更高芳构化程度和更大分子量结构物质转化,使其腐殖化程度更高。

磷形态转化特征结果表明,S5、S10、S15处理组

的 Olsen-P 含量与 CK 处理组 (1.20 mg/g) 相比分别增加了 36.70%、46.70%、68.30%，说明 SLS 对好氧发酵磷素的活化效果明显，优于生物炭 (17.90%)^[39]、木醋液 (17.20%)^[39]、生物炭复合菌剂 (39.00%)^[40] 等添加剂处理后的速效磷增幅效果。好氧发酵期间 Olsen-P 呈波浪式增加，其原因可能是好氧发酵初期，SLS 自身带有的活性官能团可通过螯合市政污泥中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等金属离子，将市政污泥中的难溶性磷酸盐直接转化为 Olsen-P，这与 Yao 等^[20] 的研究结果类似；有机质矿化阶段，SLS 可能被微生物矿化使得 Olsen-P 含量下降；腐熟阶段，随腐殖化程度的不断增强，Olsen-P 含量不断上升。在 Hedley 连续浸提法中，NaOH-P 是与铁、铝结合的磷，HCl-P 是与钙、镁结合的磷，研究表明这两种形态的磷与 pH 值关系很紧密，当 pH 值介于 6-8 时其含量保持稳定^[41,42]。添加 SLS 后堆体 pH 值保持在 8-11 的水平，促进了这两种磷形态的转化，使得发酵过程中稳态的 NAP 和 MAP 向活性较强的 AP 转化。

Pearson 相关系数分析表明，MC、EC、OM、HS、FA、C/N、HA 是影响 Olsen-P 累积的主要因素。通过冗余分析进一步得出，本研究中 C/N、FA、EC 是影响磷形态转化的主要因素。FA 是腐殖质中分子量较小、组成简单、活性较高的组分^[43]，其一方面通过降低 pH 值来改变磷的有效性^[44,45]，另一方面通过与被固定的磷形成络合物或螯合物来改变磷的活性^[46,47]。 $\text{H}_2\text{O-P}$ 与 C/N 和 FA 呈正相关，说明部分 SLS 通过调节 C/N 增加 FA 含量，从而促进 $\text{H}_2\text{O-P}$ 的累积，表明 SLS 可以优化腐殖化途径驱动难溶性磷酸盐向有效磷转化。同时，SLS 含有多种较强的反应活性基团使得堆体 EC 上升^[17,25]，研究表明 SLS 是一种酚型网状结构的大分子，其结构单元上的酚羟基、羧基具有螯合和离子交换的优良性能^[17]。 $\text{H}_2\text{O-P}$ 与 EC 呈正相关，说明 SLS 自身携带的活性官能团可通过螯合作用加速磷形态的转化，进一步印证了 SLS 在市政污泥好氧发酵中也具有与 HA 类似的作用机制^[20]。综上，市政污泥好氧发酵中磷形态的转化在初期可能是基于 SLS 自身官能团较强的螯合能力，而在后期主要依赖于腐殖化进程的增强。

本研究添加的 SLS 作为造纸工业副产物，应用于市政污泥的好氧发酵中，不仅提供了一种调控腐殖质形成的方式，还能显著促进磷形态的转化和有效磷的累积。本研究结果表明，SLS 添加量为好氧发酵物

料总质量的 5% 时效果最优。目前市场上 SLS 的价格在 200-400 元/吨。如果处理含水率 80% 的市政污泥并添加 5% 的 SLS 作为处理剂，则添加剂成本约为 10-20 元/吨。此外，考虑到促进好氧发酵腐熟及磷素活化的效果，其成本是可以接受的。值得注意的是，本研究中，SLS 添加量与磷素转化效果呈反比关系，因此在实际应用时，更小添加量的优化实验是值得进一步探究的。最后需要考虑添加 SLS 后好氧发酵产物 pH 值较高，直接施用到土壤中可能会导致土壤板结，因此可探究与其他酸性添加剂（如过磷酸钙）混合施用。

4 结论

本研究通过添加 SLS 进行市政污泥好氧发酵实验，探究其对市政污泥好氧发酵过程磷形态转化的影响及作用机制。结果表明，添加 SLS 可调节堆体的初始 C/N 和 pH 值，提高微生物的活性，促进 OM 降解和市政污泥减量化。此外，添加 SLS 通过形成 HS 前体并加速芳香族化合物的氧化和小分子化合物的聚合，促进腐殖化程度。另外，S5、S10 和 S15 处理组的 Olsen-P 含量与 CK 处理组相比分别提高了 36.70%、46.70% 和 68.30%，促使稳态的 NAP 和 MAP 向活性较强的 AP 转化，转化效果最佳的是添加量为 5% 的 SLS 处理组。通过 Pearson 相关系数分析和 RDA 分析得出，本研究中 C/N、EC、FA 是影响磷形态转化的主要因素。总而言之，SLS 在好氧发酵过程前期可通过自身官能团的螯合能力实现磷形态的转化，后期主要依赖于腐殖化进程的增强来提高堆体的磷素有效性。综合考虑磷素活化的效果和成本，在市政污泥好氧发酵中添加 SLS 是一种行之有效的方法，具有一定的实际应用价值。

参考文献

- [1] 王超, 刘清伟, 职音, 等. 中国市政污泥中磷的含量与形态分布[J]. 环境科学, 2019, 40(4): 1922-1930.
- [2] 纪莎莎, 黄瑾. 磷回收在污泥资源化方面的研究进展与应用分析[J]. 中国市政工程, 2018, 3: 45-47.
- [3] 林莉峰, 胡维杰, 王丽花. 城市污水和污泥中磷回收技术发展和应用前景: 以上海市为例[J]. 给水排水, 2022, 48(5): 23-30.
- [4] KASINA M. The assessment of phosphorus recovery potential in sewage sludge incineration ashes: a case study [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(5): 13067-13078.

- [5] LI C Y, SHENG Y Q, XU H D. Phosphorus recovery from sludge by pH enhanced anaerobic fermentation and vivianite crystallization [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104663. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104663.
- [6] STÜRMER B, WALTNER M. Best available technology for P-recycling from sewage sludge: an overview of sewage sludge composting in Austria [J]. *Recycling*, 2021, 6(4): 82. DOI: 10.3390/recycling6040082.
- [7] 徐轶群, 吴小飞, 许健, 等. 蚯蚓堆肥对城市生活污水氮、磷营养物质矿化的影响 [J]. *家畜生态学报*, 2016, 37(4): 54-58.
- [8] 李英儒, 赵可, 张小雨. 堆肥污泥施用后氮磷流失对水环境影响的研究 [J]. *辽宁化工*, 2020, 49(1): 25-27.
- [9] YU B H, LUO J H, XIE H H, et al. Species, fractions, and characterization of phosphorus in sewage sludge: a critical review from the perspective of recovery [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 786: 147437. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147437.
- [10] 魏自民, 席北斗, 王世平, 等. 高温解磷菌对堆肥所添加难溶性磷素转化的试验研究 [J]. *环境科学学报*, 2008, 29(7): 2073-2076.
- [11] WEI Y Q, ZHAO Y, FAN Y Y, et al. Impact of phosphate-solubilizing bacteria inoculation methods on phosphorus transformation and long-term utilization in composting [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 134-141.
- [12] MOHAMED T A, WU J Q, ZHAO Y, et al. Insights into enzyme activity and phosphorus conversion during kitchen waste composting utilizing phosphorus-solubilizing bacterial inoculation [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 362: 127823. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127823.
- [13] LOPES C M, SILVA A M M, ESTRADA-BONILLA G A, et al. Improving the fertilizer value of sugarcane wastes through phosphate rock amendment and phosphate-solubilizing bacteria inoculation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 298: 126821. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126821.
- [14] 胡湛波, 苏钰婷, 陈秋羽. 市政污泥好氧发酵过程难溶性磷酸盐转化研究进展 [J]. *广西科学院学报*, 2022, 38(3): 213-221.
- [15] SATISHA G C, DEVARAJAN L. Humic substances and their complexation with phosphorus and calcium during composting of pressmud and other biodegradables [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2005, 36(7/8): 805-818.
- [16] TAHIR M M, KHURSHID M, KHAN M Z, et al. Lignite-derived humic acid effect on growth of wheat plants in different soils [J]. *Pedosphere*, 2011, 21(1): 124-131.
- [17] 陈倩, 穆环珍, 黄衍初, 等. 木质素对土壤磷素形态转化及对磷有效性的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2003, 22(6): 745-748.
- [18] 孙桂芳, 金继运, 石元亮. 腐殖酸和改性木质素对土壤磷有效性影响的研究进展 [J]. *土壤通报*, 2011, 42(4): 1003-1009.
- [19] WANG W W, HOU Y, HUANG W F, et al. Alkali lignin and sodium lignosulfonate additives promote the formation of humic substances during paper mill sludge composting [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 320(PtA): 124361. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124361.
- [20] YAO H L, CHEN X, YANG J Y, et al. Effects and mechanisms of phosphate activation in paddy soil by phosphorus activators [J]. *Sustainability*, 2020, 12(9): 3917. DOI: 10.3390/su12093917.
- [21] LI G X, SU Y T, HU Z B, et al. Effect underlying bone meal additives on the passivation of zinc, chromium and lead during sewage sludge aerobic composting [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2023, 14(3): 889-901.
- [22] 李波, 叶菁刘, 岑薇, 等. 生物炭添加对猪粪堆肥过程碳素转化与损失的影响 [J]. *环境科学学报*, 2017, 37(9): 3511-3518.
- [23] 韩晓日, 温秋香, 李娜, 等. 棕壤有机无机磷分级方法的比较研究 [J]. *沈阳农业大学学报*, 2011, 42(6): 692-697.
- [24] HEDLEY M J, STEWART J W B, CHAUHAN B S C. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1982, 46(5): 970-976.
- [25] FYLES J W, XIE X H, MACKENZIE A F, et al. Effects of ammonium lignosulphonate and diammonium phosphate on soil organic carbon, soil phosphorus fractions and phosphorus uptake by corn [J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1995, 75(2): 233-238.
- [26] CHAN M T, SELVAM A, WONG J W C. Reducing nitrogen loss and salinity during 'struvite' food waste composting by zeolite amendment [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 838-844.
- [27] 黄雅楠, 王晓慧, 曹琦, 等. 高通量测序技术分析猪粪堆肥过程中微生物群落结构变化 [J]. *微生物学杂志*, 2018, 38(5): 21-26.

- [28] 刘堰杨, 秦纪洪, 孙辉. 川西高海拔河流中溶解性有机质(DOM)紫外-可见光吸收光谱特征[J]. 环境科学学报, 2018, 38(9): 3662-3671.
- [29] 周石磊, 孙悦, 张艺冉, 等. 基于 UV-vis 和 EEMs 解析白洋淀冬季冰封期间隙水 DOM 的光谱特征及来源[J]. 环境科学学报, 2020, 40(2): 604-614.
- [30] MORÁN VIEYRA F E, PALAZZI V I, SANCHEZ DE PINTO M I, et al. Combined UV-Vis absorbance and fluorescence properties of extracted humic substances-like for characterization of composting evolution of domestic solid wastes [J]. *Geoderma*, 2009, 151(3/4): 61-67.
- [31] 刘晓明, 余震, 周普雄, 等. 污泥超高温堆肥过程中 DOM 结构的光谱分析[J]. 环境科学, 2018, 39(8): 3807-3815.
- [32] 李荣华, 涂志能, AMJAD A, 等. 生物炭复合菌剂促进堆肥腐熟及氮磷保留[J]. 中国环境科学, 2020, 40(8): 3449-3457.
- [33] WANG K, WU Y Q, LI W G, et al. Insight into effects of mature compost recycling on N₂O emission and denitrification genes in sludge composting [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 251: 320-326.
- [34] 丁建莉, 魏丹, 金梁, 等. 基于宏转录组研究蔬菜秸秆发酵体系细菌群落 [J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(11): 2653-2660.
- [35] PARADELO R, MOLDES A B, BARRAL M T. Evolution of organic matter during the mesophilic composting of lignocellulosic winery wastes [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 116: 18-26.
- [36] ZHANG Z C, ZHAO Y, WANG R X, et al. Effect of the addition of exogenous precursors on humic substance formation during composting [J]. *Waste Management*, 2018, 79: 462-471.
- [37] WU J Q, ZHAO Y, QI H S, et al. Identifying the key factors that affect the formation of humic substance during different materials composting [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244(Pt1): 1193-1196.
- [38] WU J Q, ZHAO Y, ZHAO W, et al. Effect of precursors combined with bacteria communities on the formation of humic substances during different materials composting [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 226: 191-199.
- [39] 周芸, 李永梅, 张仁礼, 等. 生物炭、木醋液对磷尾矿堆肥进程及磷活化的影响[J]. 云南农业大学学报(自然科学), 2019, 34(3): 509-515.
- [40] 常远, 詹亚斌, 陶兴玲, 等. 外源添加剂对富磷餐厨废弃物堆肥磷素活化的影响[J]. 环境工程, 2022, 40(10): 112-119.
- [41] XIONG J B, MAHMOOD Q. Adsorptive removal of phosphate from aqueous media by peat [J]. *Desalination*, 2010, 259(1/3): 59-64.
- [42] 郜斌斌, 王选, 王珏, 等. 化学和黏土矿物钝化剂对牛粪秸秆堆肥磷形态转化的影响[J]. 农业工程学报, 2019, 35(2): 242-249.
- [43] 李恕艳, 李吉进, 张邦喜, 等. 菌剂对鸡粪堆肥腐殖质含量品质的影响[J]. 农业工程学报, 2016, 32(S2): 268-274.
- [44] WEI Y Q, ZHAO Y, SHI M Z, et al. Effect of organic acids production and bacterial community on the possible mechanism of phosphorus solubilization during composting with enriched phosphate-solubilizing bacteria inoculation [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 190-199.
- [45] 田春丽, 刘芳, 介晓磊, 等. 磷与富啡酸配施对潮土中磷锌有效性及锌形态转化的影响[J]. 土壤通报, 2012, 43(5): 1207-1214.
- [46] BANGAR K C, YADAV K S, MISHRA M M. Transformation of rock phosphate during composting and the effect of humic acid [J]. *Plant and Soil*, 1985, 85(2): 259-266.
- [47] ZHANG T, WU X S, SHAHEEN S M, et al. Improving the humification and phosphorus flow during swine manure composting: a trial for enhancing the beneficial applications of hazardous biowastes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 425: 127906. DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.127906.

Effect of Sodium Lignosulfonate on the Transformation of Phosphorus Forms during Aerobic Fermentation of Municipal Sludge

LIN Huanyun^{1,2}, HU Zhanbo^{1,2**}, CHEN Qiuyu^{1,2}, XUE Yuyang^{1,2}, ZHENG Yukai³

(1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Key Laboratory of Environmental Protection (Guangxi University), Education Department of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning, Guangxi, 530004, China; 3. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong, 510006, China)

Abstract: Aiming at the problem of low conversion efficiency of insoluble phosphate to available phosphorus in traditional municipal sludge aerobic fermentation process, Sodium Lignin Sulfonate (SLS, denoted as CK, S5, S10 and S15, respectively) with total material mass of 0%, 5%, 10% and 15% was added in turn to explore its effect and mechanism on phosphorus speciation transformation in municipal sludge aerobic fermentation process. The results showed that the addition of SLS optimized the physical and chemical properties of the pile and promoted the conversion of Humic Acid (HA) and Fulvic Acid (FA). At the same time, SLS could effectively improve the content of Olsen-P in the pile. The results of Hedley phosphorus classification showed that the proportion of Available Phosphorus (AP) and Medium Available Phosphorus (MAP) in total phosphorus in S5, S10 and S15 treatment groups was 58.48%, 54.36% and 49.35%, respectively, which was much higher than that in CK treatment group (32.15%). The correlation analysis showed that Moisture Content (MC), Electrical Conductivity (EC), Organic Matter (OM), Humus (HS), FA, Carbon to Nitrogen ratio (C/N) and HA were the main factors affecting the accumulation of Olsen-P, which were positively correlated with water-soluble phosphorus (H_2O-P) and sorted by correlation strength as C/N, EC and FA. In summary, the addition of SLS in the aerobic fermentation of municipal sludge can improve the phosphorus availability of the pile. The transformation of phosphorus forms is mainly achieved by the chelating ability of SLS's own functional groups and the improvement of the humification degree of the pile.

Key words: municipal sludge; aerobic fermentation; lignosulfonate sodium; humus; phosphorus form

责任编辑: 梁 晓



微信公众号投稿更便捷

联系电话: 0771-2503923

邮箱: gxkx@gxas.cn

投稿系统网址: <http://gxkx.ijournal.cn/gxkx/ch>