

李振东, 刘东方, 黄文力, 等. EDTA、皂素及其混剂淋洗去除猪粪中Cu、Zn的研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(1): 220–228.

LI Zhen-dong, LIU Dong-fang, HUANG Wen-li, et al. Removing Cu and Zn from pig manure via the leaching method with EDTA, saponin, and their mixture [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(1): 220–228.

EDTA、皂素及其混剂淋洗去除猪粪中Cu、Zn的研究

李振东, 刘东方*, 黄文力, 魏孝承, 孙 瑜

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300350)

摘 要: 为了解皂素、EDTA用作淋洗剂对畜禽粪便中重金属的去除效果, 以某规模化养殖场的猪粪为研究对象, 进行振荡提取实验, 研究了单一和混合淋洗剂在不同淋洗剂浓度、pH、液固比、反应时间等条件下对猪粪中Cu、Zn的浸出效果, 并对处理前后的重金属形态和农用性能进行了分析。结果表明: EDTA和混剂对重金属的去除效果较好, EDTA在浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、液固比25:1, 反应时间30 h, 淋洗液原始pH值的条件下, 对Cu、Zn去除率分别为75.28%和89.26%; $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA和2%皂素组成的混剂在液固比25:1, 反应时间为12 h, 淋洗液原始pH时, 对Cu、Zn去除率分别为81.44%和91.27%。皂素主要去除离子可交换态和部分碳酸盐结合态, EDTA和混剂可以有效去除离子可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态。淋洗后猪粪中有机质、全氮、全钾、全磷的平均含量分别为897.93、20.15、0.64、8.66 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。研究表明: EDTA和混剂对猪粪中Cu、Zn的去除效果非常好, 可以实现非稳定形态的高效去除, 处理后猪粪中Cu和Zn的含量远低于限量标准, 无需后续固化处理, 且淋洗后的猪粪仍有很高的营养价值和肥力。

关键词: 猪粪; EDTA; 皂素; 重金属; 形态

中图分类号: X713 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)01-0220-09 doi:10.11654/jaes.2018-0309

Removing Cu and Zn from pig manure via the leaching method with EDTA, saponin, and their mixture

LI Zhen-dong, LIU Dong-fang*, HUANG Wen-li, WEI Xiao-cheng, SUN Yu

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract: The aim of this study is to explore the feasibility of using EDTA, saponin, and their mixture as eluting agents to remove heavy metals from livestock manure. The pig manure used in the experiment was obtained from a large-scale farm. The effects of EDTA, saponin, and their mixture (E-S mixture) on the removal of Cu and Zn from pig manure under different conditions, such as various concentrations, pH levels, liquid-solid ratios, and reaction time, were studied. The binding forms of heavy metals and the agricultural value of pig manure were analyzed before and after the treatment. Results showed that Cu and Zn could be efficiently leached out from pig manure by both EDTA and the E-S mixture. Under optimum operating conditions, the leaching efficiency of Cu and Zn were 75.28% and 89.26%, respectively, with EDTA and 81.44% and 91.27%, respectively, with the E-S mixture. The extracted Cu and Zn were primarily derived from the exchangeable forms and some carbonate fractions using saponin, and all fractions of heavy metals were removed using EDTA and the E-S mixture excluding the residual fraction. The average contents of organic matter, total nitrogen, total potassium, and total phosphorus in the treated pig manure were 897.93, 20.15, 0.64, and 8.66 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. The study indicates that chemical leaching with EDTA and the E-S mixture is highly efficient in the removal of Cu and Zn from pig manure. EDTA and the E-S mixture remove most of the heavy metals in unstable forms. In addition, the treated pig manure retain a high nutrient content and fertility and does not need to be further processed.

Keywords: pig manure; EDTA; saponin; heavy metal; speciation

收稿日期: 2018-03-08 录用日期: 2018-05-17

作者简介: 李振东(1993—), 男, 山东德州人, 博士研究生, 从事固体废弃物资源化利用和废水处理及回用研究。E-mail: lizhendong0517@163.com

*通信作者: 刘东方 E-mail: dongfangl@nankai.edu.cn

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2016YFD0801002-01); 天津市科技支撑计划项目(201601190)

Project supported: The National Basic Research Program of China (2016YFD0801002-01); The Science and Technology Support Program of Tianjin, China (201601190)

随着养殖业在农村产业结构中的调整,规模化、集约化畜禽养殖业逐渐发展起来,为了提高饲料利用率、预防疾病、加快畜禽生长等,重金属元素Cu、Zn等被大量地添加到饲料中^[1-2]。有数据表明,猪饲料中Zn的平均浓度为 $144.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,仅次于鸡饲料;与鸡、鹅、奶牛等其他畜禽饲料相比,猪饲料中Cu的含量最大,为 $105.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[3]。微量元素添加剂的利用率通常比较低,动物仅能有效利用饲料中10%的重金属,这些被添加的重金属大部分会随着畜禽粪便排出^[4]。张树清等调查了我国7个省市典型养殖场排泄物的化学组成,结果表明55个畜禽粪便样品中Cu、Zn、Cr、As含量变幅分别为10.7~1591、71.38~710、6~88、0.06~5.4 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[5]。彭来真等对福建省规模化养殖场猪粪中的重金属进行了分析,结果显示猪粪中Cu、Zn超标率分别为93.56%和91.94%^[6]。我国不同地区的规模化畜禽养殖场固体排泄物中均存在不同程度的重金属超标问题,尤其是Cu、Zn元素,当大量重金属含量过高的农用粪便进入土壤,经过重金属的长期累积效应和交互作用,势必会对生物甚至人体产生危害。

目前就畜禽粪便中重金属的去除主要有两种思路,一是固定化,即重金属从非稳定态转变为稳定形态,常用的技术有堆肥固定、碱性稳定、热处理等;二是去除,也就是将重金属彻底的去除掉,该思路常用的技术为生物淋滤和化学淋滤^[7]。固定化只是降低了环境风险,并不能从根本上解决重金属的污染问题。淋滤作为土壤污染治理的方法同样可用于畜禽废物的重金属处理,是一种比较彻底的重金属去除方法。化学淋滤相对于生物淋滤来说,操作条件简单、周期短、受环境影响小。化学淋滤法的关键是淋洗剂的选择,常用淋洗剂主要包括盐溶液、酸、螯合剂和表面活性剂等^[8-9]。酸和化学螯合剂已经被广泛地认为可以作为提取剂来淋洗去除重金属^[10]。杨宁等^[11]用酸化淋洗法去除猪粪中的Cu和Zn,在pH值调到0.7时对Cu和Zn的去除率分别为58.7%和81.85%。显然,强酸能有效去除猪粪中的大部分重金属,但是过低的pH值会严重破坏猪粪的理化性质,不利于猪粪的后期再利用,并且实际操作中容易腐蚀设备^[12]。化学螯合剂EDTA(乙二胺四乙酸)具有很强的金属络合能力,天然生物表面活性剂皂素起泡性好、易生物降解,它们在土壤淋洗中表现出良好的重金属去除效果^[13-14],而采用螯合剂和表面活性剂用于猪粪中重金属淋洗的研究鲜见报道。

本研究选用化学合成螯合剂EDTA(二钠盐)和天然生物表面活性剂皂素来作为淋洗剂,探究它们淋洗去除猪粪中Cu、Zn的可行性,确定单一淋洗剂和混合淋洗剂的最佳浓度,研究它们在不同淋洗液pH、液固比(淋洗液的体积与干猪粪质量的比值)、淋洗时间等条件下,对猪粪中Cu、Zn的去除效果,并对处理前后的重金属形态、猪粪农用性能进行分析,以期为化学合成螯合剂和生物表面活性剂淋洗修复重金属污染的畜禽废弃物提供依据,并优化淋洗工艺条件,希望为工程实践提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试样品

供试猪粪采自天津市某养殖场的现排猪粪。取回来的猪粪放在阴凉处自然风干,去除样品中的树枝、杂草、石子等杂物,用玛瑙研钵研磨后,过20目尼龙筛,保存于干净的自封袋置于干燥器中贮存备用。粪样的理化性质以及含有的重金属总量见表1。根据我国有机肥料标准^[15]判断Cr、Pb、As均未超标。由于我国在有机堆肥方面对Cu、Zn没有限量标准,本文采用德国堆肥中重金属安全限量标准^[16]。

1.2 试剂与仪器

试剂:皂素(Saponin)(Ruibio, ≥50%,购自合肥博美生物科技有限责任公司),乙二胺四乙酸二钠(EDTA溶解度很低,采用其二钠盐,以EDTA表示,99%)为分析纯,其他试剂有HClO₄、HNO₃、CaCl₂、HAc、NH₄OH·HCl、H₂O₂等,均购自于天津市化学试剂供销公司。

仪器:原子吸收分光光度计(普析,TAS-990),离

表1 粪样性质

Table 1 Properties of feces in experiment

指标	猪粪风干样	限量标准
含固率	88.20%	—
有机质	75.8%	—
pH	8.23	—
P	1.20%	—
N	2.20%	—
K	2.13%	—
Cr	$112.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
Pb	$35.89 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
As	$12.27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
Cu	$175.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
Zn	$1\ 072.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

离心机(湘仪, H1850), 恒温培养振荡器(ZHWY-2102C), 电热鼓风干燥箱(LONGYUE, LDO-101-1), 电子天平(Sartorius), pH计(alalis, pH400)等。

1.3 实验设计

(1)不同浓度的皂素、EDTA及其混剂(E-S混剂)对猪粪中Cu、Zn的解吸实验:称取1 g处理好的猪粪干样品置于50 mL离心管中,加入25 mL配制好的EDTA、皂素或E-S混剂溶液,实验样品在 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温振荡24 h后离心,取上清液过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜,用火焰原子吸收分光光度法测定淋洗出的Cu、Zn含量,每次处理重复3次,确定最佳单一淋洗剂和混剂的浓度。

(2)在最佳浓度下的单因素淋洗实验:配制最佳浓度的EDTA、皂素和E-S混剂溶液,按照以上(1)中的方法进行试验,用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HNO}_3$ 和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 调节pH值,探究在最佳淋洗剂浓度条件下,pH、时间、液固比等因素对Cu、Zn去除的影响,确定最佳运行参数。

(3)形态分析实验:在优化的最佳条件下分别用EDTA、皂素及其混剂作为淋洗剂进行振荡淋洗实验,淋洗结束后混合液经 $11\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心15 min,残渣于无污染处自然风干,用玛瑙研钵研磨后过20目尼龙筛,保存于干净的自封袋置于干燥器中贮存备用。对淋洗前后的猪粪固体采用Tessier法^[17]进行Cu、Zn形态分析,具体的提取过程参考本课题组之前研究^[18]。

1.4 分析方法

1.4.1 猪粪重金属形态分析

Tessier法将重金属形态分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态。重

金属的生物有效性与它们的赋存形态密切相关,除残渣态较为稳定以外,其他4种形态都会随着环境的变化释放进入土壤或水体,为动植物所吸收,危害人体健康。通过对猪粪中重金属赋存形态的提取分析,可以更好地去除和评估重金属的环境风险。

1.4.2 淋洗前后猪粪农用性能分析

畜禽粪便作为一种生物质资源可以被有效利用,生产有机肥是较为合理的利用途径,一方面实现了废物利用,提高了土壤肥力,另一方面可减少化肥农药的使用,利于环境保护。本文对猪粪中淋洗前后的营养成分进行对比分析,判断是否适合农用,为实际工程应用的可行性提供参考。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度的淋洗剂对猪粪中Cu、Zn的解吸去除效果

淋洗剂浓度的选择对猪粪中重金属的去除尤为重要,不仅要考虑实现重金属有效去除,还要尽可能地减少对猪粪理化性质的改变。皂素和EDTA两种单一淋洗剂对猪粪中Cu和Zn的去除效果如图1所示。

由图1a可知EDTA对Cu和Zn有很好的去除效果,当EDTA浓度在 $0.01\sim 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,猪粪中Cu和Zn的去除率随着EDTA的浓度增加而增大,当EDTA浓度继续增大到 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,重金属的去除率基本不再增加,因此EDTA的最合适浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。另外,EDTA对Zn的解吸去除效果要好于对Cu的解吸去除效果,主要由于猪粪中不稳定形态的Zn含量高于Cu的含量,EDTA与重金属较强的络合能力使得更多的非稳定态的Zn得以去除。由图1b可以看出当皂素质量浓度从1%增加到5%时,Cu的去

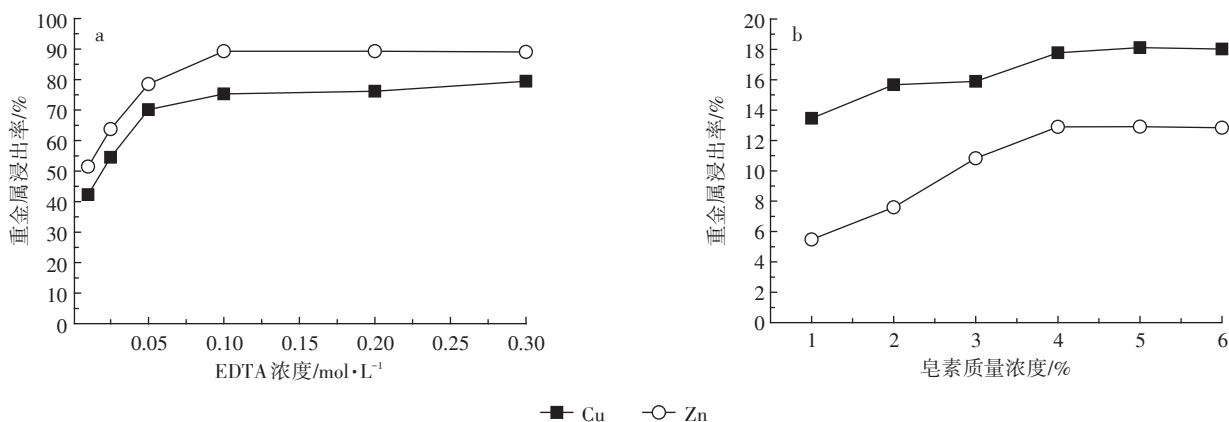


图1 EDTA(a)和皂素(b)浓度对猪粪中Cu、Zn去除率的影响

Figure 1 Effect of EDTA(a) and saponin(b) concentration on the removal of Cu and Zn in pig manure

除率从13.46%增加到18.12%,Zn的去除率从5.47%增长到12.90%。皂素主要对猪粪中离子可交换态的重金属有明显的去除效果(图6),粪样中离子可交换态的Cu、Zn去除率分别为88.9%、46.52%,而粪样中该形态的Cu含量高于Zn含量,导致皂素对Cu的去除率优于Zn。显然,皂素对Cu、Zn的去除效果远远低于EDTA淋洗处理效果。考虑到皂素浓度由4%增加到6%时,重金属去除率增长缓慢,为了节约药剂成本,皂素浓度为4%比较合适。

由图2可以看出,用不同浓度的EDTA和皂素混合淋洗剂进行猪粪淋洗实验,当皂素浓度固定时,Cu、Zn的去除率基本随着EDTA的浓度先增加后趋于稳定;而当EDTA浓度固定时,Cu、Zn的去除率随着皂素浓度先增加后减少,皂素浓度过大,使得粪样颗粒被大量皂素分子包裹,降低了EDTA与重金属的接触络合,从而使得部分难溶形态重金属不能通过与EDTA的络合作用而溶出,导致重金属去除率降低。由此说明EDTA在联合淋洗中起到了主要的作用。另外,当EDTA浓度增加至 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,混剂对Cu和Zn的去除率分别增加到75%和80%以上,而只用

$0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的EDTA淋洗时,Cu和Zn的去除率分别为70.15%和78.49%(图1a),说明皂素的加入对EDTA淋洗去除Cu和Zn有强化作用。

根据Wallace^[19]提出的复合解吸的协同增溶概念,通过下式计算出不同浓度的EDTA和皂素组成的混剂对Cu、Zn的贡献值 E :

$$E=[W-\max(U,V)]/W$$

式中: W 、 U 、 V 分别为混剂、EDTA、皂素对重金属的去除率。 $E>0$ 时,EDTA和皂素有协同增溶作用, E 值越大协同作用越强; $E<0$ 时,两种淋洗剂有拮抗作用, E 值越大,拮抗作用越明显。由表2可以看出不是所有浓度的EDTA和皂素复配都能有协同作用,浓度为2%和3%的皂素与 $0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的EDTA组成的混剂对Cu、Zn的去除具有较好地协同增效作用。去除效果最好的混剂组合为 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA和2%皂素。

皂素淋洗去除重金属主要通过两个途径,一是通过皂素分子上的羧基、酯基等基团与固相中的金属离子形成络合物进入液相,另一个是皂素的胶束增溶作用,通过降低表面张力减少固相对金属离子

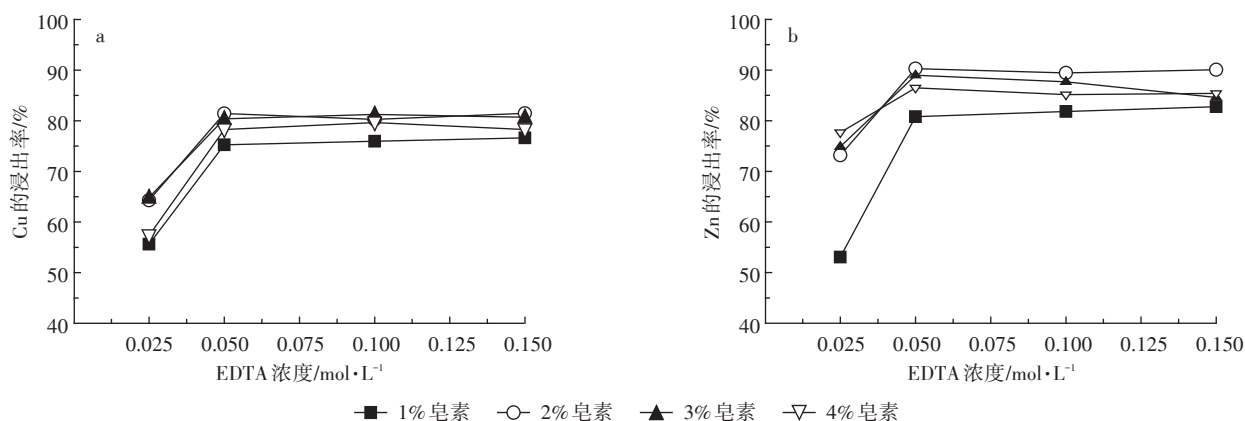


图2 EDTA和皂素混合淋洗剂对猪粪中Cu(a)、Zn(b)去除率的影响

Figure 2 Effect of the mixture of EDTA and saponin on the removal of Cu(a) and Zn(b) in pig manure

表2 不同浓度的混剂组合对重金属的解吸贡献值

Table 2 The contribute value of heavy metals desorption by different mixtures

皂素浓度/%		1	2	3	4
$0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA	Cu	0.019 6	0.152 1	0.159 4	0.049 389
	Zn	-0.202 1	0.128 4	0.148 0	0.178 847
$0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA	Cu	0.068 0	0.138 6	0.127 3	0.103 567
	Zn	0.028 4	0.130 5	0.117 7	0.092 274
$0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA	Cu	0.008 7	0.062 0	0.073 5	0.054 611
	Zn	-0.091 0	0.001 9	-0.018 1	-0.048 21
$0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA	Cu	0.011 3	0.069 8	0.061 1	0.031 828
	Zn	-0.078 8	0.009 0	-0.055 4	-0.045 32

的吸附^[20-22]。而EDTA是一种常用的络合剂和金属掩蔽剂,具有广泛的配位性能,几乎能与所有的金属离子形成稳定的螯合物,它的络合作用远强于皂素。用适宜浓度的皂素和EDTA作为混剂联合淋洗,皂素的增溶作用和EDTA的强络合作用发生协同作用,使得重金属去除效果加强。陈志良的研究也表明皂素能强化EDTA对重金属的洗脱效果^[23]。

2.2 淋洗条件对猪粪中Cu、Zn解吸去除的影响

化学淋洗过程受很多因素的影响,包括目标污染物的性质、与固体基质作用的类型和程度、污染物的含量、干扰或竞争物质的含量、pH、温度、反应时间等。本文分别用选出的最佳浓度的单一淋洗剂和混合淋洗剂进行单因素实验,探究淋洗液pH、淋洗时间、液固比等操作条件对猪粪中Cu、Zn去除的影响。

2.2.1 淋洗液pH

分别用去离子水、0.1 mol·L⁻¹的EDTA、4%的皂素溶液及E-S混剂(2%皂素和0.05 mol·L⁻¹ EDTA),在不同pH条件下进行淋洗实验,探究pH对猪粪中Cu、Zn去除的影响,结果见图3。一般来说,淋洗溶液的pH越低,越有利于有毒金属离子的解吸去除。由图3可以看出,Cu、Zn的去除率都随着淋洗液pH的增加而下降。在pH大于5时,水对猪粪中Cu、Zn的淋洗效果极低,进一步说明重金属的去除受pH支配,当pH值逐渐降低,重金属易转变成溶解态并通过与EDTA或皂素形成络合物进入液相。Hong^[24]在做皂素淋洗土壤实验研究中发现,当淋洗液的pH值低于3时,皂素分子会和土壤固相表面形成静电吸附,从而极大降低重金属淋洗去除效果。也有研究表明,大部分有机络合剂中的羧基在pH值3~5的条件下容易发生分解^[25],而只有羧基发生脱氢反应才会和金属离子

结合。而EDTA与金属离子发生络合反应的关键也在于羧基的脱氢反应。Wasay等研究表明,EDTA即使在pH=3~6的范围内仍主要以H₂[EDTA]²⁻形式存在,而这一酸度范围内重金属离子主要以二价离子存在,因此EDTA能和它们形成稳定的螯合物^[25]。为了减少猪粪理化性质的改变,酸度不宜太低,淋洗液pH在5左右时较合适。EDTA、皂素及其混剂淋洗液的原始pH值分别为4.53、5.02和4.7,因此无需加酸碱调节pH值。在该条件下淋洗后的猪粪溶液为中性,有利于猪粪的再利用。

2.2.2 反应时间

在pH为5、液固比25:1、室温条件下,采用EDTA、皂素及其混剂进行不同时间间隔的淋洗实验。从图4可以看出,由于猪粪中的金属离子扩散进入液相并和EDTA或皂素结合需要一定的时间,所以在12 h前,重金属去除率随着时间延长在增加。但当Cu和Zn的质量转移达到平衡,去除率不再增加。另外,由于猪粪中有机质含量过高,可能会出现对解吸下来的重金属再吸附。从图4也可以看出,Cu和Zn的去除率在30~48 h内出现了不同程度的下降。许超等^[26]、刘仕翔等^[27]的研究中也出现了这样的现象。由图4a可以看出,E-S混剂对Cu和Zn的去除率在12 h时已经达到最大值,分别为81.43%和90.93%,而EDTA在30 h时达到最大。皂素的加入不仅增加了去除效果还极大缩短了淋洗反应时间,加快了重金属的溶出和解离,同时使得EDTA的浓度降低了一倍,减少了EDTA的使用量。有研究表明利用生物沥浸的方法也可以使猪粪中的Cu和Zn去除率达到90%以上^[28],而本实验研究表明0.05 mol·L⁻¹的EDTA和2%的皂素组成的混剂淋洗处理猪粪所用时间更短,

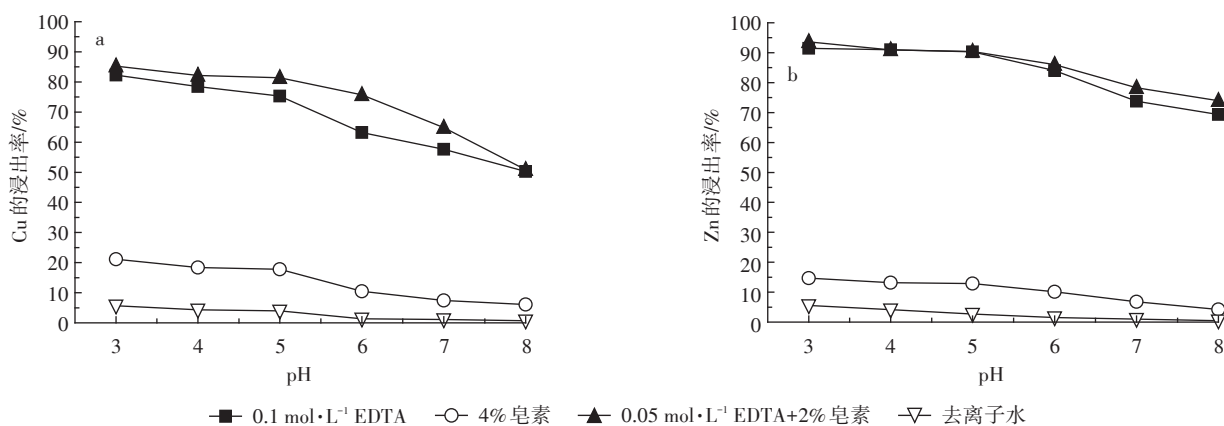


图3 淋洗液pH对猪粪中Cu(a)、Zn(b)去除率的影响

Figure 3 Effect of pH on the removal of Cu(a) and Zn(b) in pig manure

对外界条件要求更低,简单易操作。

2.2.3 液固比

液固比是化学淋洗过程中非常重要的参数,既影响重金属的去除效果,又关系着淋洗所需水量和废水产量,决定着处理过程中的经济成本。对于定量的猪粪,加入不同体积的淋洗液,探究不同液固比对猪粪中Cu和Zn的去除效果,实验结果见图5。一般而言,液固比越大,重金属浸出效果越好。这主要是因为淋洗剂的加入量变大,猪粪中重金属在溶液中振荡得越分散,金属离子与EDTA、皂素等接触的机会越大,从而去除效果越好。图中也可以看出,无论哪种淋洗剂,Cu和Zn的去除率都随着液固比的增加而增加。在液固比为5:1时,用混剂淋洗处理猪粪,对Cu和Zn的去除率均可以达到56%以上,远高于EDTA在该液固比条件下的淋洗效果,进一步说明了皂素可以强化EDTA的淋洗效果。对于实际工程应用而言,大量淋洗液的使用不仅不经济而且废液处理困难,所以一般选用较低的液固比和淋洗剂浓度^[29]。液固比从25:1

增加到50:1,皂素、EDTA及其混剂的淋洗效果增加并不明显,若要保证两种重金属去除率在75%以上,则液固比可确定为25:1。

由于液固比较高,为降低成本和实现淋洗液的回收利用,本研究进行淋洗液循环利用实验。对一次淋洗液加入NaOH至溶液pH为10,分离出重金属沉淀,再加入HNO₃回调pH至5得到回收液,用回收液再次淋洗原样猪粪。由表3可知,混剂淋洗液回收利用4次后对Cu、Zn的去除率仍可达到60%以上。这为EDTA或E-S混剂淋洗处理猪粪重金属产生的废液处理提供了很好的解决办法,也极大降低了处理成本。

表3 混剂回收利用对猪粪中Cu、Zn去除率的影响(%)

Table 3 The removal of Cu and Zn in pig manure by the reused mixture(%)

回收利用次数	1	2	3	4
Cu	81.43	77.56	70.98	62.78
Zn	90.39	88.08	79.27	68.08

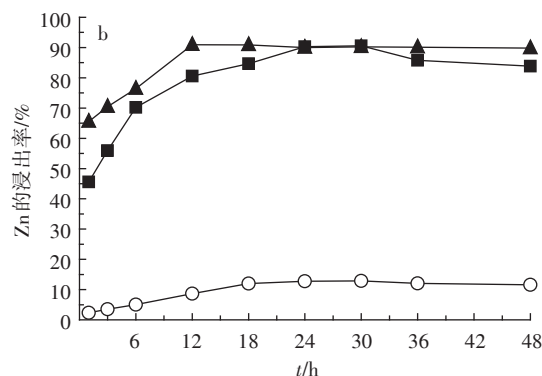
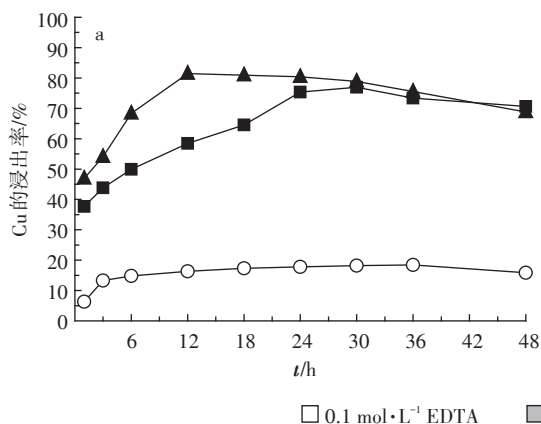


图4 反应时间对猪粪中Cu(a)、Zn(b)去除率的影响

Figure 4 Effect of reaction time on the removal of Cu(a) and Zn(b) in pig manure

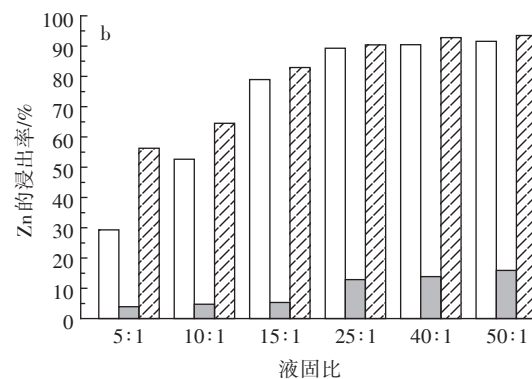
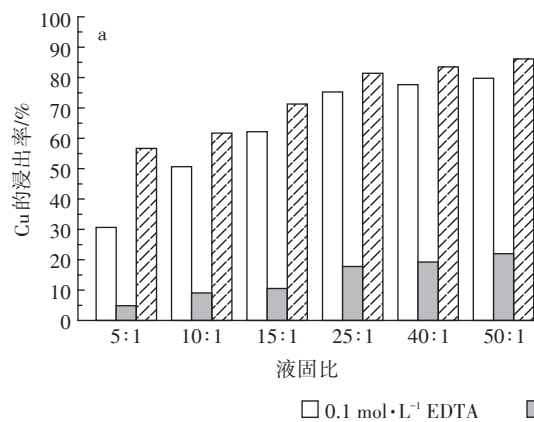


图5 液固比对猪粪中Cu(a)、Zn(b)去除率的影响

Figure 5 Effect of liquid-to-solid ratio on the removal of Cu(a) and Zn(b) in pig manure

工程实践中也可根据实际情况选用较低的液固比,通过少量多次淋洗达到重金属的高效去除。

2.3 猪粪淋洗前后 Cu、Zn 形态分析

重金属的赋存形态直接关系到重金属的毒性和迁移转化,不同形态重金属的迁移能力不相同,表现为:可交换态>碳酸盐结合态>铁锰氧化物结合态>有机结合态,残渣态几乎不迁移,迁移能力越大,生物可利用性越大,环境风险越高^[30-31]。在最佳去除工艺参数下,利用 Tessier 法对处理前后猪粪中 Cu 和 Zn 的赋存形态进行分析,结果见图 6。

淋洗处理前,Cu 主要以有机结合态为主,占到了 43.36%,较难去除,可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态的含量分别为 10.65%、16.93%、19.02%、10.04%(图 6a)。Zn 以铁锰氧化物结合态为主,占 40.72%,较容易去除,可交换态、碳酸盐结合态、有机结合态和残渣态的占比分别为 7.49%、19.66%、23.41%、8.72%(图 6b)。实验结果表明,用去离子水对猪粪进行淋洗,只去除了很小一部分的可交换态的 Cu 和 Zn,对其他形态没有去除效果。当用皂素淋洗时,猪粪中大部分的可交换态得到了去除,对碳酸盐结合态也有去除效果;另外,皂素对猪粪中 Zn 的形态改变较大,Zn 的有机结合态和铁锰氧化物结合态均有所增加。而 EDTA 和 E-S 混剂几乎可以去除残渣态以外所有形态,有研究表明 EDTA 可以实现交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态的有效去除^[8],但本实验对于猪粪中有机结合态也有一定的去除能力。在最佳淋洗参数条件下,E-S 混剂对猪粪中 Cu、Zn 的不稳定态实现了大部分的去除,其中对可交换态和碳酸盐结合态几乎实现了 100% 去除,淋洗后

的猪粪中 Cu 和 Zn 总含量分别为 $32.68 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $146.92 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,远低于限量标准,且残存的重金属形态稳定,基本不存在生物可利用性,极大降低了猪粪资源化利用的环境风险。

2.4 淋洗后猪粪农用分析

猪粪作为生物质资源,大部分作为农业生产的肥料使用,因此,对淋洗处理前后猪粪中的营养成分(有机质、总氮、总磷、总钾等)进行分析,判断其作为有机肥的农用价值是非常有必要的。

我国土壤有机质、全氮、全磷、全钾的平均含量和猪粪淋洗处理前后的营养成分变化列于表 4 中。从中可以看出该原始猪粪除了钾含量稍低以外,有机质、全氮和全磷均高于我国土壤的平均水平。经淋洗后,猪粪中有机质含量均较原始猪粪有所增加,这与淋洗剂的残留有关,全氮稍有所下降,全磷和全钾有较大幅度的减少。皂素和 EDTA 混剂淋洗造成的猪粪营养损失比单独 EDTA 淋洗更少。总体上,淋洗后的猪粪中氮、磷元素比较丰富,具有很高的肥力,可以农用。

EDTA 及 E-S 混剂淋洗处理猪粪效果好,毋需酸

表 4 淋洗前后猪粪营养成分($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 4 The nutrient content of pig manure before and after leaching($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)

淋洗处理	有机质	全氮	全磷	全钾
原猪粪	752.81	22.83	24.74	2.13
皂素	875.62	20.97	9.96	0.87
EDTA	922.43	19.12	7.58	0.46
E-S 混剂	895.75	20.35	8.43	0.58
土壤均值	10~40	1~2	0.44~0.85	16.6

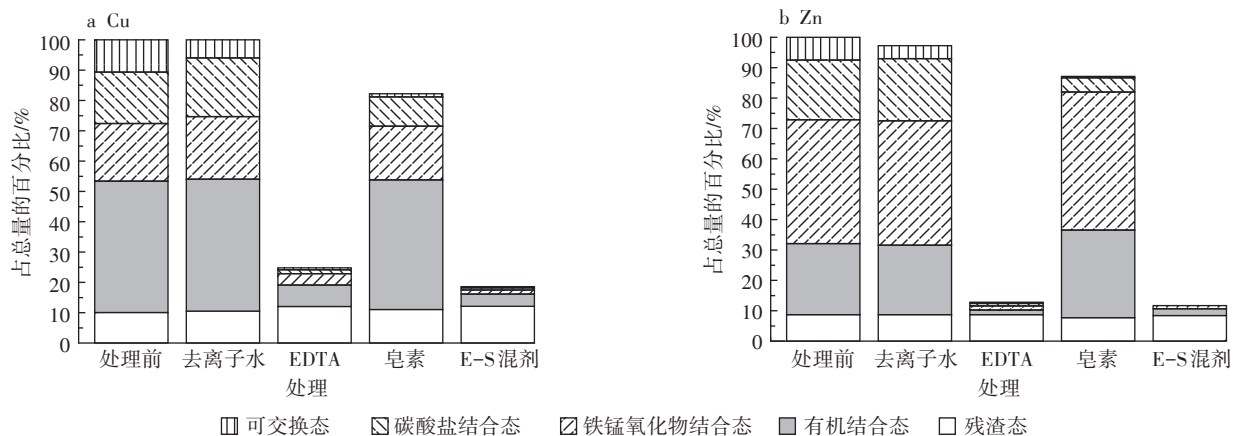


图 6 猪粪中重金属的形态分布

Figure 6 Distribution of heavy metal fractions in pig manure

碱调节,运行时间短,非稳定态绝大部分去除,毋需后续固化处理,淋洗后猪粪营养成分流失较少。皂素作为天然生物表面活性剂,易生物降解,EDTA虽然较难生物降解,但可以通过技术手段对淋洗液进行回收利用,有研究表明,加入 Na_2S 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为沉淀剂处理淋洗废液,操作简单,节约成本,可有效回收EDTA进行再利用^[32]。

3 结论

(1) EDTA淋洗去除猪粪中重金属Cu、Zn的最佳条件为:浓度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,液固比25:1,反应时间30 h, pH值为EDTA溶液原始pH值,此时对Cu、Zn的去除率分别为75.28%和89.26%。

(2) 皂素对猪粪中Cu、Zn的去除效果明显弱于EDTA,最佳条件为:质量浓度4%,液固比25:1,反应时间为24 h, pH值为3,此时对Cu、Zn的去除率分别为21.13%和14.69%。

(3) 皂素的加入可以强化EDTA对Cu、Zn的去除,最佳浓度组合为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA和2%的皂素,最佳处理条件为:液固比25:1,反应时间为12 h, pH值为混剂溶液原始pH值,此时对Cu、Zn的去除率分别为81.44%和91.27%。

(4) 猪粪中Cu主要以有机结合态为主,Zn主要以铁锰氧化物结合态存在,经皂素淋洗可以去除可交换态和部分碳酸盐结合态,而用EDTA或E-S混剂淋洗处理可以有效去除可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态,通过混剂淋洗后的猪粪中Cu和Zn总含量分别为 $32.68 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $146.92 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,远低于德国腐熟堆肥限量标准,环境风险大幅降低。

(5) EDTA、皂素及其混剂淋洗处理后,猪粪依然有很高的营养价值,皂素可选用茶皂素粗品,重金属及淋洗液可加入沉淀剂回收再利用,该技术具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 于炎湖. 饲料安全性问题: (3) 畜禽日粮中添加高铜、高锌导致的问题及其解决办法[J]. 养殖与饲料, 2003(1): 5-6.
- YU Yan-hu. Feed safety problem: (3) the problem of adding high copper and high zinc in livestock and poultry diet and its solution[J]. *Culture and Feed*, 2003(1): 5-6.
- [2] 刑廷铎. 畜牧业生产对生态环境的污染及其防治[J]. 云南环境科学, 2001, 20(1): 39-43.
- XING Ting-xian. Animal husbandry production pollution[J]. *Yunnan*

- Environmental Science*, 2001, 20(1): 39-43.
- [3] Cang L, Wang Y J, Zhou D M, et al. Heavy metals pollution in poultry and livestock feeds and manures under intensive farming in Jiangsu Province, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2004, 16(3): 371-374.
- [4] Mantovi P, Bonazzi G, Maestri E, et al. Accumulation of copper and zinc from liquid manure in agricultural soils and crop plants[J]. *Plant and Soil*, 2003, 250(2): 249-257.
- [5] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 规模化养殖畜禽粪主要有毒成分测定分析研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2005, 11(6): 822-829.
- ZHANG Shu-qing, ZHANG Fu-dao, LIU Xiu-mei, et al. Determination and analysis on main harmful composition in excrement of scale livestock and poultry feedlots[J]. *Plant Nutrition and Fertilizing Science*, 2005, 11(6): 822-829.
- [6] 彭来真, 刘琳琳, 张寿强, 等. 福建省规模化养殖场畜禽粪便中的重金属含量[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2010, 39(5): 523-527.
- PENG Lai-zhen, LIU Lin-lin, ZHANG Shou-qiang, et al. Heavy metals content in manure of commercial animal farms in Fujian Province[J]. *Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition)*, 2010, 39(5): 523-527.
- [7] 杨慧敏. 畜禽粪便中重金属的去除研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2010.
- YANG Hui-min. Study on removing technology of heavy metals in animal manure[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2010.
- [8] 可欣, 李培军, 张 昀, 等. 利用乙二醇四乙酸淋洗修复重金属污染的土壤及其动力学[J]. 应用生态学报, 2007, 18(3): 601-606.
- KE Xin, LI Pei-jun, ZHANG Yun, et al. Heavy metals removal and its kinetics in contaminated soil under effects of EDTA washing[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(3): 601-606.
- [9] Poletini A, Pomi R, Calcagnoli G. Assisted washing for heavy metal and metalloid removal from contaminated dredged materials[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2009, 196(1): 183-198.
- [10] Peters R W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 66(1/2): 151-210.
- [11] 杨 宁, 杨 洋, 彭 亮, 等. 超声和酸化对猪粪中Cu、Zn去除的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(7): 1429-1435.
- YANG Ning, YANG Yang, PENG Liang, et al. Removal of Cu and Zn from pig manure by acids and ultrasound[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(7): 1429-1435.
- [12] 李春风, 廉新慧, 王 静, 等. 畜禽粪便中重金属去除技术研究进展[J]. 中国饲料, 2012(24): 15-17.
- LI Chun-feng, LIAN Xin-hui, WANG Jing, et al. Research progress of heavy metal removal in livestock and poultry manure[J]. *China Feed*, 2012(24): 15-17.
- [13] Hong K J, Tokunaga S, Kajiuchi T. Evaluation of remediation process with plant-derived biosurfactant for recovery of heavy metals from contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2002, 49(4): 379-387.
- [14] Zhang W, Huang H, Tan F, et al. Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils[J]. *Journal of*

- Hazardous Materials*, 2010, 173(1-3):369-376.
- [15] 中华人民共和国农业部. NY525—2012 有机肥料[S]. 北京: 中国农业出版社, 2012.
- Ministry of Agriculture of PRC. NY525—2012 Organic fertilizer[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2012.
- [16] Na S, Kim Y U, Khim J. Physiochemical properties of digested sewage sludge with ultrasonic treatment[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14(3):281-285.
- [17] Tessier A, Campbell L P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [18] 杜丽琼, 刘东方, 黄文力, 等. 有机酸对猪粪中重金属的浸提[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(10):2121-2128.
- DU Li-qiong, LIU Dong-fang, HUANG Wen-li, et al. Removal of heavy metals from pig manure by organic acids[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(10):2121-2128.
- [19] Wallace A. Additive, protective, and synergistic effects on plants with excess trace elements[J]. *Soil Science*, 1982, 133(5):319-323.
- [20] Hong K-J, Choi Y K, Tokunga S, et al. Removal of cadmium and lead from soil using aescin as a biosurfactant[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 1998, 1(2):247-250.
- [21] Song S, Zhu L, Zhou W. Simultaneous removal of phenanthrene and cadmium from contaminated soils by saponin, a plant-derived biosurfactant[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3):1368-1370.
- [22] Maity J P, Huang Y M, Fan C W, et al. Evaluation of remediation process with soapberry derived saponin for removal of heavy metals from contaminated soils in Hai-Pu, Taiwan[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(6):1180-1185.
- [23] 陈志良, 雷国建, 赵述华, 等. EDTA、茶皂素及其混剂对土壤中Pb、Zn的解吸效果[J]. 环境化学, 2014, 33(8):1314-1320.
- CHEN Zhi-liang, LEI Guo-jian, ZHAO Shu-hua, et al. Effects of EDTA, saponin and their mixture agents on the desorption of Pb and Zn from contaminated soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(8):1314-1320.
- [24] Hong K J. Application of plant-derived biosurfactant to heavy metal removal from fly ash and soil[D]. Tokyo, Japan: Tokyo Institute of Technology, 2000.
- [25] Wasay S A, Barrington S F, Tokunaga S. Organic acids to remediate a clay loam pollute by heavy metals[J]. *Canadian Agricultural Engineering*, 1998, 40(1):9-15.
- [26] 许超, 夏北城, 林颖. EDTA和柠檬酸对污染土壤中重金属的解吸动力学及其形态的影响[J]. 水土保持学报, 2009, 23(4):146-151.
- XU Chao, XIA Bei-cheng, LING Ying. Kinetics of heavy metals desorption by EDTA and citric in contaminated soil and their redistribution of fractions[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009, 23(4):146-151.
- [27] 刘仕翔, 胡三荣, 罗泽娇. EDTA和CA复配淋洗剂对重金属复合污染土壤的淋洗条件研究[J]. 安全与环境工程, 2017, 24(3):77-83.
- LIU Shi-xiang, HU San-rong, LUO Ze-jiao. Study on compounding EDTA and CA leaching heavy metals contaminated soil[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2017, 24(3):77-83.
- [28] 杨慧敏, 李明华, 王凯军, 等. 生物沥浸法去除畜禽粪便中重金属的影响因素研究[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(1):73-77.
- YANG Hui-min, LI Ming-hua, WANG Kai-jun, et al. Factors affecting bioleaching of heavy metals from animal excrement[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2010, 26(1):73-77.
- [29] 刘俊君, 蔡信德. EDTA淋洗修复重金属污染土壤技术研究进展[C]. 中国环境科学学会. 2016中国环境科学学会学术年会论文集(第三卷). 海口: 中国环境科学学会, 2016:3568-3573.
- LIU Jun-jun, CAI Xin-de. Research progress on the technology of heavy metal contaminated soil by EDTA[C]. China Environmental Science Society, Proceedings of the 2016 Academic Annual Conference of China Environmental Science Society (volume 3), Haikou: China Environmental Science Society, 2016:3568-3573.
- [30] 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 Chun-mei, WANG Lin-shan, GONG Zong-qiang, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24(12):1499-1502.
- [31] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F, et al. Metal removal from contaminated soil and sediments by the biosurfactant surfactin[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(21):3812-3820.
- [32] Zeng Q R, Sauv S, Allen H E, et al. Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 133(2):225-231.