

猪粪及蚓粪对 Cu 和 Zn 吸附行为的比较研究

朱维琴, 贾秀英, 李喜梅, 刘 薇

(杭州师范大学生命与环境科学学院, 浙江 杭州 310036)

摘 要:采用室内试验方法,比较研究了猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附、解吸规律及吸附动力学行为。结果表明,在试验浓度范围内,猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量均随着 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度的增加而增加,蚓粪对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附固定能力明显高于猪粪。猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附等温线与 Freundlich 和 Henry 方程均有较好的拟合性。猪粪和蚓粪中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的解吸量随着吸附量的增大而增加,在相同初始浓度条件下,猪粪吸附的 Cu^{2+} 更易被解吸,而猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 的解吸能力相近。猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附速率均较快,10~30 min 之内可以达到平衡后吸附总量的 90% 以上;一级动力学方程是描述 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 在猪粪和蚓粪中吸附动力学过程的最优模型,且蚓粪对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附速率明显高于猪粪。

关键词:猪粪;蚓粪;吸附;解吸;Cu;Zn

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2009)02-0280-07

Adsorption Behaviour of Copper and Zinc on Pig Manure and Its Vermicompost

ZHU Wei-qin, JIA Xiu-ying, LI Xi-mei, LIU Wei

(College of Life and Environmental Science, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310016, China)

Abstract: Copper and zinc are the commonly-occurring micronutrients used in pig manures since their anti-microbial and growth-stimulating effects. As the end product of using earthworm to break down pig manure, vermicompost has much larger surface area mainly because of the increased decomposition and humification during earthworm treatment period. Since both pig manure and its vermicomposts are organic wastes and can be used as organic fertilizers for agricultural soils, they may have some different effects on the behaviour of the existed copper and zinc. In this paper, Cu^{2+} and Zn^{2+} adsorption behaviour on pig manure waste and its vermicompost were studied. The results showed that Cu^{2+} , Zn^{2+} adsorption increased with the initial Cu^{2+} , Zn^{2+} concentration and vermicompost had a much higher Cu^{2+} and Zn^{2+} adsorption capacity than pig manure. The adsorption isotherm of Cu^{2+} , Zn^{2+} by the absorbent could significantly conform to Freundlich and Henry equations. Cu^{2+} and Zn^{2+} desorption by these two absorbent increased with their increasing adsorption amount. With the same initial concentration, it was easier for Cu^{2+} to release from pig manure than from vermicompost while it was nearly the same for Zn^{2+} desorption. The Cu^{2+} , Zn^{2+} adsorption on both pig manure and its vermicompost were rapid reaction, with 90% of Cu^{2+} , Zn^{2+} adsorbed in the first 10~30 min and reached equilibrium quickly. First-order dynamic equation was the optimal model to describe the kinetics of Cu^{2+} , Zn^{2+} adsorption by pig manure and its vermicompost, and the adsorption rate of Cu^{2+} , Zn^{2+} in vermicompost was much higher than that in pig manure waste.

Keywords: pig manure; vermicompost; adsorption; desorption; Cu; Zn

猪粪和蚓粪是比较常见的有机废物,同时也是十分有效的农业肥料,利用蚯蚓对猪粪进行充分处理后即可获得相应的蚓粪。蚓粪的物化性质、养分含量由原材料和蚯蚓的消化程度所决定。和原材料相比,蚓粪中可溶性盐的含量、阳离子的交换性能和腐植酸含量明显增加,即有机质转化成了稳定的腐殖质类复合

物质^[1-2]。随着农业和畜牧业的发展,目前猪粪的成分发生了很大变化,其一就是重金属超标^[3],例如,任顺荣等^[4]研究发现,猪粪堆制的有机肥中 Cu、Zn 含量高达 $1\,454\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1\,763\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。一方面,猪粪和蚓粪作为有机废物,其中存在大量的官能团和较大比表面积,从而影响到重金属的吸附及解吸过程,且不同的有机物质对重金属吸附的影响可能不同^[5],有机物质可能增加或抑制重金属的吸附,也可能对重金属的吸附不产生明显的影响^[6]。另一方面,长期大量施用含有较高浓度重金属的畜禽粪便及其蚓粪,会导致土壤

收稿日期:2008-04-17

基金项目:浙江省自然科学基金资助项目(Y306160)

作者简介:朱维琴(1975—),女,博士,副教授,主要从事农业有机废弃物资源生物利用研究。E-mail:zhwq-2000@tom.com

及植物中重金属含量增加^[7-8]。植物由土壤中吸收 Cu 或 Zn 的多少,取决于土壤溶液中 Cu 或 Zn 的含量。而作为有机肥料施用于土壤的猪粪或蚓粪对土壤溶液中 Cu 或 Zn 的吸附或解吸作用以及其中 Cu、Zn 的溶出量可以控制土壤向植物供 Cu 或 Zn 的能力^[9-11]。本研究主要就猪粪及蚓粪对 Cu、Zn 的吸附和解吸特性进行研究,从而为预测猪粪和蚓粪农用后其中重金属的环境效应、寻求有效地控制猪粪和蚓粪中重金属的环境行为的对策措施等提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料及制备

猪粪取自杭州某养猪场,将蚯蚓置于充分堆制后的猪粪中培养一段时间,经过一系列的物理、化学、生物作用之后所得的腐殖化物质即为蚓粪。将猪粪和蚓粪放在阴凉处风干、碾碎、过筛(2 mm)后用于试验。猪粪的基本理化性状如下:pH 8.36,有机质 42.8%,全 N 1.92%,全 P 3.45%,全 K 0.98%,阳离子交换量 88.4 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,全 Cu 1 369.8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,全 Zn 1 378.1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。蚓粪的基本理化性状为 pH 6.47,有机质 21.6%,全 N 1.01%,全 P 2.64%,全 K 0.86%,阳离子交换量 109.6 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,全 Cu 1 352.2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,全 Zn 1 426.4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1.2 研究方法

1.2.1 猪粪及蚓粪基本性质测定

采用常规方法进行^[12]。

1.2.2 吸附试验

称取过 2 mm 筛的风干猪粪或蚓粪于 50 mL 聚丙烯离心管(含盖离心管先称重并做记录)中,按照固液比(1:25)分别加入不同量 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 溶液(Zn^{2+} 溶液,介质为 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液)和 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液,使固相中 Cu^{2+} (Zn^{2+})加入量分别为 0、50、100、200、400、1 000、1 500、2 500 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。悬液在恒温(25 $^{\circ}\text{C}$)振荡器中以 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 间歇振荡 24 h,在 2 500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 15 min,中速定量滤纸过滤,用原子吸收分光光度计测定滤液中 Cu、Zn 浓度。同时称取残余固相和含盖离心管的总重并作记录,Cu 源为 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$,Zn 源为 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 。以上试验均重复 3 次。

1.2.3 解吸试验

在以上含残余固相的离心管中分别按固液比 1:25 加入 pH 为 5.0 的 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液,加盖后用力摇荡,以使离心管内残余固相分散,然后置恒温振荡器中以 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ (25 $^{\circ}\text{C}$)间歇振荡 24 h,在 2 500

$\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 15 min,上清液用中速定量滤纸过滤。用原子吸收分光光度计测定滤液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度。以上试验均重复 3 次。

1.2.4 吸附动力学试验

称取一定质量过 2 mm 筛的风干猪粪或蚓粪于 50 mL 聚丙烯离心管(含盖离心管先称重并做记录)中,按固液比 1:25 分别加入初始浓度为 1、10、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 溶液,置恒温振荡器中以 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ (25 $^{\circ}\text{C}$)分别振荡 1、2、5、10、15、30、60、120、240 和 360 min 后,在 2 500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 15 min,中速定量滤纸过滤,用原子吸收分光光度法测定上清液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度,并计算它们在猪粪或蚓粪中的吸附量。以上处理均重复 3 次。

1.2.5 计算方法

(1) 吸附量 $Y = V(C_0 - C_e)/m$, 单位 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

式中: V 为离心管中液体体积; C_0 为 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_e 为离心管上清液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; m 为土重, g。

(2) 解吸量 $X = VC_e/m$, 单位 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

式中: V 为离心管中液体体积, 35 mL; C_e 为离心管上清液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; m 为土重, g。

2 结果与讨论

2.1 猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附特性

2.1.1 猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 的吸附特性

猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 的等温吸附线如图 1、2 所示。当起始 Cu^{2+} 浓度较低时,猪粪(0~16 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和蚓粪(0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)对 Cu^{2+} 呈净解吸趋势,这可能与污染猪粪及蚓粪较高的 Cu^{2+} 背景值的解吸有关。但随着起始 Cu^{2+} 浓度增高,猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 的吸附量均随 Cu^{2+} 浓度的增加而增加,且蚓粪对 Cu^{2+} 的吸附量明显高于猪粪对 Cu^{2+} 的吸附量(表 3 亦可见),但一直均未达平衡状态。采用 Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Henry 方程就猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 的吸附量数据进行拟合^[13],有关等温式及其拟合参数如表 1 所示。从表 1 可以看见,猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 的吸附等温线与 Henry 方程(相关系数 R 分别为 0.989 2 和 0.962 9)和 Freundlich 方程(相关系数 R 分别为 0.893 9 和 0.995 5)均有很好的拟合性,相关程度均达到极显著水平。Langmuir 方程对猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 的等温吸附过程的拟合结果较差,均未达显著相关水平,这可能与 Cu^{2+} 加入量还没有达到很高水平有关,因此可以认为,猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 的吸附量基本随 Cu^{2+} 加入量增加而增加,且

可以采用 Henry 方程或 Freundlich 方程就猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 的吸附行为进行描述。平衡常数 K 值的大小,代表吸附剂与金属离子的结合强度, K 值越大,则结合强度越强^[14]。由表 1 可见,猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 吸附的 Henry 等温方程中,其 K_h 分别为 41.9 和 1 891.0,猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 吸附的 Freundlich 等温方程中,其 K_f 分别为 0.021 和 80.6,即在两种等温吸附方程中,蚓粪对 Cu^{2+} 吸附的平衡常数 K 均远大于猪粪,说明蚓粪对 Cu^{2+} 的吸附固定能力明显高于猪粪,这可能与蚓粪具有较大的阳离子交换量有关。

2.1.2 猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 的吸附特性

猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 的等温吸附线如图 3,4 所示,当起始 Cu^{2+} 浓度较低时,猪粪($0\sim 2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和蚓粪($0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)对 Zn^{2+} 呈净解吸趋势,这亦可能与污染猪

粪及蚓粪较高的 Zn^{2+} 背景值解吸至溶液有关。在试验所采用的 Zn^{2+} 浓度范围内,当平衡液中 Zn^{2+} 较低时,猪粪对 Zn^{2+} 的吸附量随浓度增加而急剧上升,而蚓粪对 Zn^{2+} 的吸附量随浓度增加而缓慢上升;当平衡液中 Zn^{2+} 继续增加,猪粪对 Zn^{2+} 的吸附量随浓度增加趋向缓慢(曲线斜率下降),而蚓粪 Zn^{2+} 的吸附量随浓度增加趋向快速(曲线斜率上升),但是两者均一直没有达到吸附平衡状态。由表 2 可见,用 Henry 等温线方程对其拟合结果表明,猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 吸附等温方程分别为 $G=-390.70+183.37\times C_e$ 和 $G=-1\,736.46+1\,283.94\times C_e$, 相关系数 R 分别为 0.964 6 和 0.993 0,均达极显著相关水平。用 Freundlich 方程拟合结果表明,猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 吸附等温方程分别为 $G=46.48\times C_e^{1.46}$ 和 $G=78.03\times C_e^{3.01}$, 相关系数 R 分别为 0.949 5 和

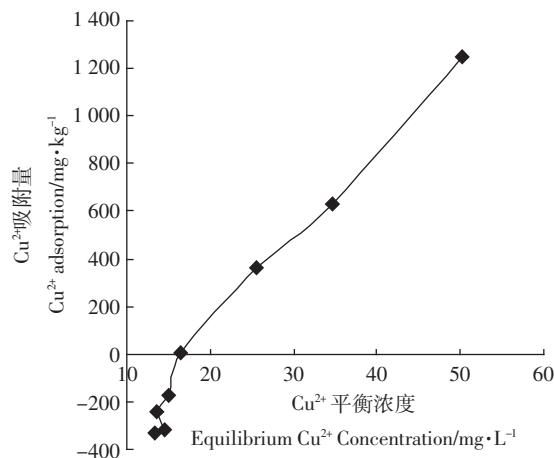


图 1 猪粪对 Cu^{2+} 的吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherm curve of Cu^{2+} on vermicompost from pig manure

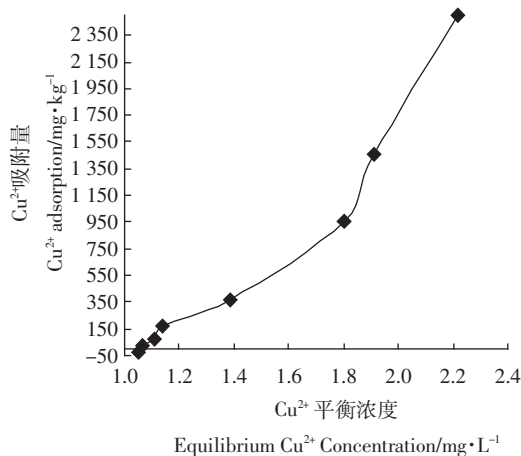


图 2 蚓粪对 Cu^{2+} 的吸附等温线

Figure 2 Adsorption isotherm curve of Cu^{2+} on pig manure waste

表 1 猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 等温线方程拟合参数

Table 1 Adsorption of Cu^{2+} on pig manure and its vermicompost

吸附剂 absorbent	Henry 型 $G=A+K_h\times C_e$			Freundlich 型 $G=K_f\times C_e^b$			Langmiur 型 $G=G^0\times C_e/(A+C_e)$		
	A	K_h	R	K_f	b	R	G^0	A	R
蚓粪	-2 053.1	1 891.0	0.962 9**	80.6	4.32	0.995 5**	102.8	-1.68	-0.251 4
猪粪	-812.9	41.9	0.989 2**	0.021	2.82	0.893 9**	56.0	-32.07	0.452 2

注: G 表示吸附量, G^0 表示最大饱和吸附量, C_e 表示平衡液中 Cu^{2+} 浓度, $n=8$, $R_{0.05}=0.707$, $R_{0.01}=0.834$ 。下同。

Note: G denotes adsorption amount, G^0 denotes maximum saturated adsorption amount, C_e denotes the concentration of Cu^{2+} in equilibrium solution, $n=8$, $R_{0.05}=0.707$, $R_{0.01}=0.834$, the same below.

表 2 猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 等温线方程拟合参数

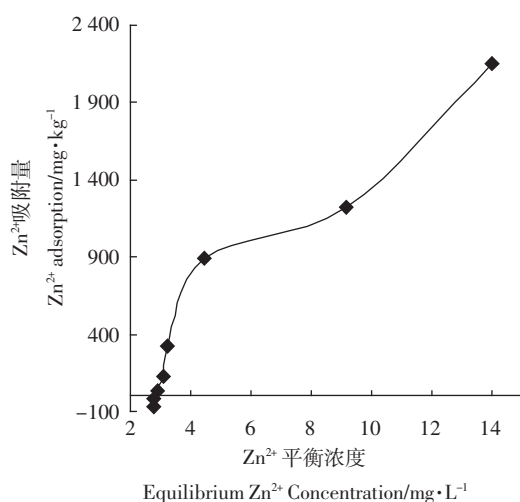
Table 2 Adsorption of Zn^{2+} on pig manure and its vermicompost

吸附剂 absorbent	Henry 型 $G=A+K_h\times C_e$			Freundlich 型 $G=K_f\times C_e^b$			Langmiur 型 $G=G^0\times C_e/(A+C_e)$		
	A	K_h	R	K_f	b	R	G^0	A	R
蚓粪	-1 736.5	1 283.9	0.993 0**	78.0	3.01	0.981 0**	42.18	-2.48	-0.612 7
猪粪	-390.7	183.4	0.964 6**	46.5	1.46	0.949 5**	207.67	-7.85	-0.219 3

表 3 猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的解吸量与吸附量Table 3 Desorption and adsorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} in pig manure and its vermicompost

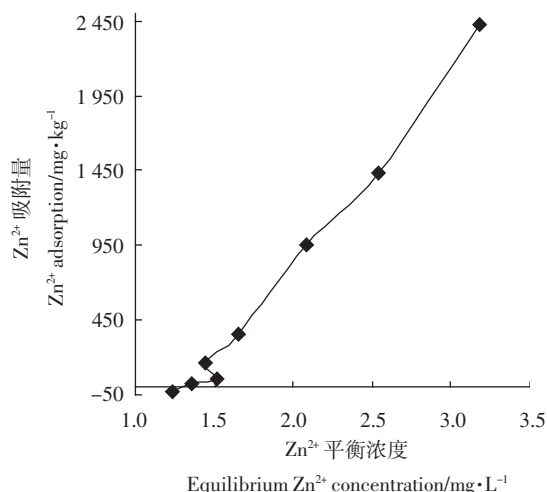
浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$				$\text{Zn}^{2+}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			
	蚓粪		猪粪		猪粪		猪粪	
	吸附量	解吸量	吸附量	解吸量	吸附量	解吸量	吸附量	解吸量
0	-26.23	19.48	-334.08	68.18	-34.08	42.81	-68.67	18.21
2	23.41	18.78	-315.91	61.94	19.09	42.34	-19.20	25.76
4	72.25	19.68	-241.70	60.05	61.91	45.77	27.38	25.81
8	171.56	22.57	-173.12	58.10	163.88	50.88	122.31	29.57
16	365.37	24.39	-13.52	55.09	358.67	48.02	319.87	32.67
40	954.97	30.22	359.42	62.48	948.00	59.15	888.54	48.29
60	1 452.37	38.80	632.48	94.47	1 436.27	63.33	1 270.98	57.22
100	2 497.50	50.54	1247.57	214.84	2 420.83	76.16	2 148.91	68.73

0.981 0, 亦均达极显著相关水平。而用 Langmuir 方程分别就猪粪及蚓粪对 Zn^{2+} 吸附等温吸附过程拟合结果较差, 均未达显著相关水平, 这亦可能与 Zn^{2+} 加入量还没有达到很高水平有关。可见, 猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 吸附行为同时符合 Henry 型和 Freundlich 型等温吸附过程。另由表 3 可见, 猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 吸附的 Henry 等温方程中, 其 K_h 分别为 183.37 和 1 283.94, 猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 吸附的 Freundlich 等温方程中, 其 K_f 分别为 46.48 和 78.03, 即在两种等温吸附方程中, 蚓粪对 Zn^{2+} 吸附的平衡常数 K 均远大于猪粪, 说明蚓粪对 Zn^{2+} 的吸附固定能力亦明显高于猪粪。

图 3 猪粪对 Zn^{2+} 的吸附等温曲线Figure 3 Adsorption isotherm curve of Zn^{2+} on pig manure

2.2 猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的解吸特性

吸附和解吸是一个可逆的过程, 被吸附的金属离子能在一定条件下被解吸下来。解吸量或解吸率(解吸量占吸附量的百分数)可作为吸附强度指标, 往往

图 4 蚓粪对 Zn^{2+} 的吸附等温曲线Figure 4 Adsorption isotherm curve of Zn^{2+} on vermicompost from pig manure

用来说明胶体表面活性吸附位与金属离子结合的牢固程度^[15]。从表 3 可以看出, Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 解吸量随其吸附量增加而增加, 且初始浓度较低时, 猪粪及蚓粪对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 解吸量的增加相对较为缓慢, 究其原因, 可能在于猪粪或蚓粪对重金属离子的螯合作用和吸附作用同时存在, 当金属离子浓度低时以螯合作用为主, 螯合态重金属难以为电解质所解吸, 而在高浓度时以交换吸附为主, 交换态重金属相对较易解吸。另亦可见, 在相同初始浓度的条件下, 猪粪及蚓粪对 Cu^{2+} 的解吸量明显高于对 Zn^{2+} 的解吸量, 而猪粪对 Cu^{2+} 的解吸量明显高于蚓粪对 Cu^{2+} 的解吸量。例如, 本试验中, 最大初始浓度下, 猪粪对 Cu^{2+} 的解吸量为 $214.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而蚓粪只有 $50.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 在试验浓度范围内, 猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 的最大解吸量相近, 分别

为 $68.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $76.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。可见,相对而言,猪粪中吸附的 Cu^{2+} 更易被解吸。一般认为,重金属的解吸是吸附的反过程,它将直接影响重金属在土壤及其生态环境中的形态转化,制约重金属在环境中的迁移和归趋^[6]。鉴于此,急需就猪粪中高浓度重金属特别是 Cu^{2+} 的解吸或溶出进行控制,从而减少其农用过程中向水体及土壤的迁移转化。

2.3 不同振荡时间下,猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附动力学结果的比较

2.3.1 猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 的吸附动力学

猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 的吸附动力学曲线如图 5 所示。在吸附初期,蚓粪和猪粪对 Cu^{2+} 的吸附均可以在 0.5 h 内快速完成反应过程,且蚓粪的吸附效果明显高于猪粪,这可能与蚓粪的机械组成和有机质含量有关,较多的微粒组成和松散物理结构,使蚓粪吸附位点暴露较多,从而在短时间内可以达到快速吸附平衡并能维持较大的吸附量。随着吸附时间的延长,蚓粪对 Cu^{2+} 的吸附曲线在吸附后期趋于平缓,吸附量随时间的增加变化很小。与蚓粪对 Cu^{2+} 的吸附规律不同,溶液中 Cu^{2+} 初始浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在整个吸附过程中猪粪对 Cu^{2+} 吸附量多为负值,且随时间延长而逐渐下降,即整个吸附过程表现为净解吸趋势且逐渐增强,究其原因可能是背景 Cu^{2+} 出现一定程度的离子“释放”现象,从而导致上清液中 Cu^{2+} 浓度上升;而当溶液中 Cu^{2+} 初始浓度为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,整个吸附过程中猪粪对 Cu^{2+} 表现为净吸附现象,但吸附量却随着时间的延长而下降,这可能与吸附态 Cu^{2+} 的再次解吸进入水溶液有关。就猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 的吸附动力学过程用常见的动力学方程进行拟合结果见表 4。从

各方程的相关系数来看,Langmuir 动力学方程、Elovich 方程、双常数方程对 Cu^{2+} 的吸附动力学过程的相关性较差,一级动力学方程的相关性较优,不同 Cu^{2+} 初始浓度下的相关系数均可达显著或极显著相关水平。由表 4 中最优一级动力学方程求得某时间点瞬时吸附量的变化为: $Dy/Dt = V = -b/(t+c)$, (式中 b, c 为一级动力学方程的常数, V 为吸附速率)。由此式和图 5 的吸附动力学曲线可见,随着吸附时间的延长,猪粪或蚓粪对 Cu^{2+} 的吸附速率逐渐下降,且相同时间下蚓粪对 Cu^{2+} 的吸附速率远高于猪粪对 Cu^{2+} 的吸附速率。由此可见,外源 Cu^{2+} 进入蚓粪时,蚓粪能对其进行有效的吸附固定,一方面可以降低外源 Cu^{2+} 造成的生物毒害,但容易导致 Cu^{2+} 在蚓粪或其所农用的土壤中的进一步积累,当外界离子强度或配位体发生变化时,可能导致更大的风险。另一方面,外源 Cu^{2+} 浓度较低时和吸附时间较长的情况下,猪粪中的背景 Cu^{2+} 极易解吸至水溶液,从而增加了其生物风险性和向土壤及水体的迁移风险。

2.3.2 猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 的吸附动力学

猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 的吸附动力学曲线如图 6 所示。猪粪和蚓粪吸附 Zn^{2+} 的反应过程很快,在吸附初期,尽管 Zn^{2+} 的初始浓度不同,但 Zn^{2+} 吸附均可在 30 min 左右基本达平衡,最初 10~30 min 之内可以达到平衡后吸附量的 90% 以上。在吸附后期, Zn^{2+} 初始浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 的吸附量均随着时间的延长而呈一定的下降趋势,且以猪粪吸附量下降明显; Zn^{2+} 初始浓度为 $16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,蚓粪对 Zn^{2+} 的吸附动力学曲线相对平缓,而猪粪对 Zn^{2+} 的吸附量则随着时间延长而呈下降趋势;当 Zn^{2+} 初始浓度为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

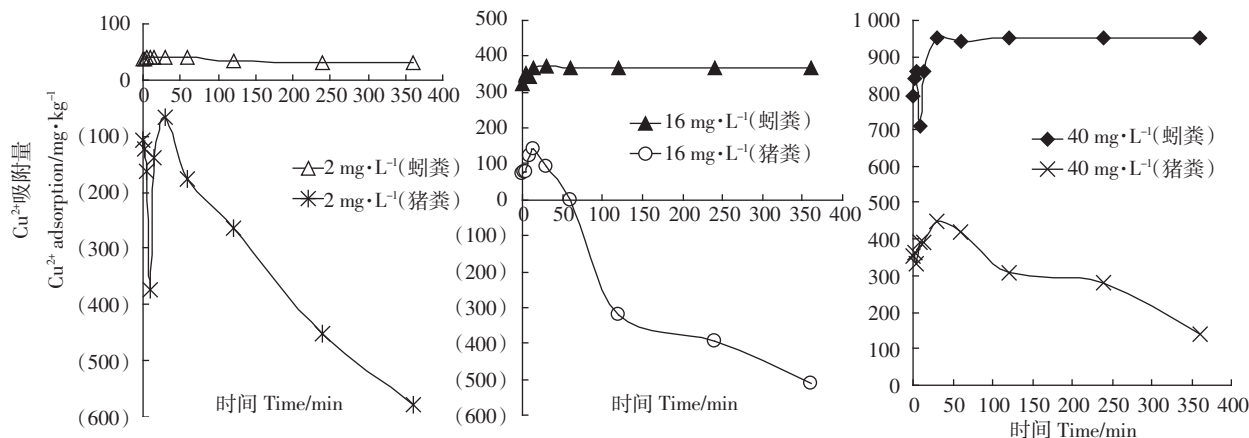


图 5 猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 的吸附动力学曲线

Figure 5 The dynamic curve of Cu^{2+} adsorption on pig manure waste and its vermicompost

表 4 猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附的 4 种动力学方程相关系数Table 4 Correlation coefficients (R) of four kinetic equations for Cu^{2+} and Zn^{2+} adsorption by pig manure and its vermicompost (25 °C)

吸附剂	浓度 Concentration/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Elovich 方程 Elovich equation $Y=a+b\ln t$		Langmuir 动力学方程 Langmuir equation $t/Y=t/Y_{\max}+1/k$		一级动力学方程 First order equation $Y=a-b\ln(t+c)$		双常数方程 Two-constant equation $Y=a+b\ln t$	
		Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
猪粪	2	-0.693 3*	-0.250 4	-0.351 0	0.332 1	0.864 3**	0.654 5*	ND	-0.251 6
	16	-0.810 2**	0.174 4	0.229 2	0.565 3	0.966 7**	0.519 0	ND	0.18 48
	40	-0.493 4	0.931 9**	-0.193 3	0.897 4**	0.858 2**	0.933 9**	-0.084 5	0.925 9**
蚓粪	2	-0.557 4	0.738 3*	-0.130 2	0.981 4**	0.874 5**	0.887 9**	-0.505 6	0.723 6*
	16	0.844 2**	0.850 3**	0.930 5**	0.952 6**	0.921 2**	0.905 2**	0.724 6*	0.837 8**
	40	0.743 4*	0.849 5**	0.478 8	0.925 1**	0.754 1*	0.874 8**	0.753 7*	0.851 1**

注: Y 表示吸附量, $Y_{\max}$ 表示最大饱和吸附量, t 表示振荡时间 Time (min), a 、 b 、 k 表示模型参数, R 值越大, 该模型越优, $n=10$, $R_{0.05}=0.632$, $R_{0.01}=0.765$ 。

Note: Y denotes adsorption amount, $Y_{\max}$ denotes maximum saturated adsorption amount, t denotes shaking time (min), a , b and k denote the model parameters. The bigger is R , the better is the model, $n=10$, $R_{0.05}=0.632$, $R_{0.01}=0.765$.

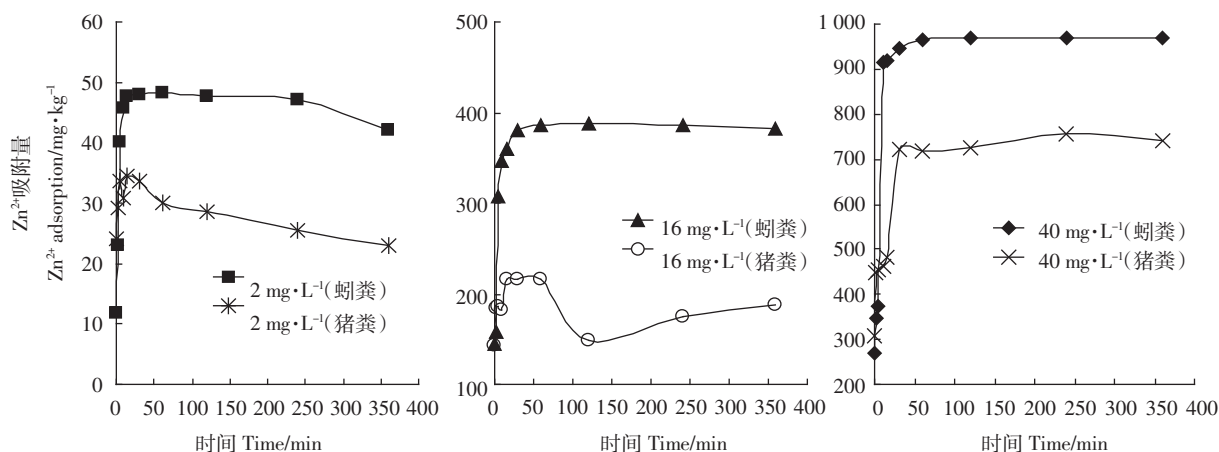
时,猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 的吸附量均保持恒定,动力学曲线平缓。可见,猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 的吸附均可快速达到平衡,且低 Zn^{2+} 初始浓度时,猪粪和蚓粪吸附态 Zn^{2+} 均不稳定,易解吸至水溶液从而增加其环境风险。就猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 的吸附动力学过程用常见的动力学方程进行拟合结果见表 4。从各方程的相关系数来看,一级动力学方程对 Zn^{2+} 的吸附动力学过程的相关性相对较优,结合图 6 动力学曲线亦可见,猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 的吸附可分为 2 个过程,即快速反应阶段 (15~30 min) 和经过一段时间后的慢速反应阶段,这种吸附速率上的变化原因可能在于: 吸附反应初期, Zn^{2+} 的吸附主要发生在猪粪或蚓粪的分子表面和孔表面;而在吸附后期,随着吸附量的增加,金属离子产生的斥力增强,游离金属离子进一步深入微孔内部的阻

力增大,吸附主要发生在深孔内界面,故吸附速率减缓^[7]。此外,快速反应阶段中猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 的吸附速率相近,但慢速反应阶段蚓粪对 Zn^{2+} 的吸附速率明显高于猪粪,这可能与猪粪中吸附态 Zn^{2+} 的再解吸有关。

3 结论

(1)在试验浓度范围内, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 在猪粪和蚓粪的吸附量均随着加入 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度的增加而增加,且蚓粪对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附能力强于猪粪。Henry 和 Freundlich 方程可以用来拟合 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 在猪粪和蚓粪中的等温吸附过程。另外,低浓度外源 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 条件下, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 在猪粪和蚓粪的吸附呈现负吸附量现象。

(2)猪粪和蚓粪中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的解吸量均随着吸附

图 6 猪粪和蚓粪对 Zn^{2+} 的吸附动力学曲线Figure 6 The dynamic curve of Zn^{2+} adsorption on pig manure and its vermicompost

量的增大而增加,且猪粪中吸附的 Cu^{2+} 更易解吸。

(3) 猪粪和蚓粪对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附速率均较快, 10~30 min 之内可以达到平衡后吸附量的 90% 以上, 且蚓粪对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附速度相对较高且可较长时间稳定平衡。一级动力学方程是描述 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 在猪粪和蚓粪中吸附动力学过程的最优模型, 且蚓粪对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附速率要高于猪粪。

参考文献:

- [1] 刘亚纳, 刘会丽, 张彦, 等. 蚯蚓处理后的猪粪物质变化试验研究[J]. 河南农业科学, 2005(6): 63-65.
- LIU Ya-na, LIU Hui-li, ZHANG Yan, et al. Experiment of the substance variation in pig manure treated by *Eisenia fetida*[J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2005(6): 63-65.
- [2] 孙振钧. 蚯蚓反应器与废弃物肥料化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 232-256.
- SUN Zhen-jun. Earthworm bioreactor and waste fertilization[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 232-256.
- [3] Gavalda D, Scheiner J D, Revel J C, et al. Agronomic and environmental impacts of a single application of heat-dried sludge on an alfisol[J]. *Sci Total Environ*, 2005(343): 97-109.
- [4] 任顺荣, 邵玉翠, 王正祥. 利用畜禽废弃物生产的商品有机肥重金属含量分析[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(增刊): 216-218.
- REN Shun-rong, SHAO Yu-cui, WANG Zheng-xiang. Analyze on heavy metals content of merchandise compost produced by animal wastes[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2005, 24(Sup): 216-218.
- [5] 余贵芬, 蒋新, 孙磊, 等. 有机物质对土壤镉有效性的影响研究[J]. 生态学报, 2002, 22(5): 770-776.
- YU Gui-fen, JIANG Xin, SUN Lei, et al. A review for effect of organic substances on the availability of cadmium in soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(5): 770-776.
- [6] 王果, 谷勋刚, 高树芳, 等. 三种有机肥水溶性分解产物对铜、镉吸附的影响[J]. 土壤学报, 1999, 36(2): 179-188.
- WANG Guo, GU Xun-gang, GAO Shu-fang, et al. Adsorption of copper and cadmium on two soils as affected by water-soluble products of three organic materials[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1999, 36(2): 179-188.
- [7] Mulchi C L, Adarmu C A, Bell P F, et al. Residual heavy metal concentrations in sludge amended coastal plain soils, I: comparison of extrac-
- tant[J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 1991, 22(9/10): 919-941.
- [8] Moral R, Perez-Murcia M D, Perez-Espinosa A, et al. Salinity, organic content, micronutrients and heavy metals in pig slurries from South-eastern Spain[J]. *Waste Management*, 2008(28): 367-371.
- [9] Kiekens L. Zinc in heavy metals in soils [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1990. 261-279.
- [10] 林玉锁. 土壤对重金属缓冲性能的研究[J]. 环境科学学报, 1995, 15(3): 289-293.
- LIN Yu-suo. Study on soil buffering capacity to zinc[J]. *Acta Science Circumstantiae*, 1995, 15(3): 289-293.
- [11] 李鼎新, 党廷祥. 在 MDP 和 DAP 体系中土壤锌吸附的初步研究[J]. 土壤学报, 1991, 28(1): 24-28.
- LI Ding-xin, DANG Ting-xiang. A primary study of soil adsorbing Zn in MDP and DAP system[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1991, 28(1): 24-28.
- [12] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005: 242-400.
- BAO Shi-dan. Soil analysis in agriculture chemistry[M]. Beijing: Chinese Agriculture Press, 2005: 242-400.
- [13] 林玉锁. Langmuir, Temkin 和 Freundlich 方程应用于土壤吸附锌的比较[J]. 土壤, 1994, 26(5): 269-272.
- LIN Yu-suo. Comparative studies on adsorption of zinc in soils using Langmuir, Temkin and Freundlich equation[J]. *Soils*, 1994, 26(5): 269-272.
- [14] 孙铁珩, 周启星, 李培军. 污染生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 25-345.
- SUN Tie-heng, ZHOU Qi-xing, LI Pei-jun. Pollution ecology [M]. Beijing: Science Press, 2001: 25-345.
- [15] 陈盈, 颜丽, 关连珠, 等. 不同来源腐殖酸对铜吸附量和吸附机制的研究[J]. 土壤通报, 2006, 37(3): 479-481.
- CHEN Ying, YAN Li, GUAN Lian-zhu, et al. Adsorption and desorption pattern of copper by humic acids from three different sources[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37(3): 479-481.
- [16] 武玫玲. 土壤对铜离子的专性吸附及其特征的研究[J]. 土壤学报, 1989, 26(1): 31-40.
- WU Mei-ling. Study on the specific adsorption of copper ion by soils and its characteristics[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1989, 26(1): 31-40.
- [17] 董元彦, 罗厚庭, 李学垣. 黄棕壤和红壤吸附磷酸根后对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 次级吸附的动力学[J]. 环境化学, 1995, 14(4): 300-305.
- DONG Yuan-yan, LUO Hou-ting, LI Xue-yuan. Kinetics of secondary adsorption Zn^{2+} and Cd^{2+} from yellow brown soil and red soil after phosphate adsorption[J]. *Environmental Chemistry*, 1995, 14(4): 300-305.