

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.

有机酸对猪粪中重金属的浸提

杜丽琼, 刘东方*, 黄文力, 魏孝承, 杨 丹

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300350)

摘 要: 为了解有机酸对猪粪中重金属的去除效果, 以天津某畜禽养殖场猪粪为研究对象, 利用化学浸提法, 考察了柠檬酸、草酸、酒石酸和苹果酸四种有机酸对去除猪粪中重金属 Cu、Zn 和 Mn 的影响, 确定了最佳有机酸种类和运行条件, 并分析了有机酸的浸提成本和后续猪粪的农用性能。结果表明, 柠檬酸和草酸对重金属的去除效果较好, 在最佳条件下, 柠檬酸对重金属 Cu、Zn 和 Mn 的去除率分别为 57.90%、73.76%、79.56%, 草酸对重金属的去除率分别为 62.72%、59.39%、40.04%。有机酸以去除有机结合态 Cu 为主, 而碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态的 Zn、Mn 重金属浓度都显著降低。重金属去除成本随固液比的降低而升高, 固液比为 1:5 时, 柠檬酸和草酸对重金属的处理成本分别为 126.07、384.24 元·t⁻¹。浸提后猪粪中有机质、氮、磷、钾含量分别约为 815.80、17.61、5.49、0.36 g·kg⁻¹。研究表明, 柠檬酸和草酸浸提能较为有效地去除猪粪中的重金属, 且浸提后的猪粪仍具有较高的营养价值和肥力。

关键词: 猪粪; 重金属; 有机酸; 形态; 养分

中图分类号: X713 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2017)10-2121-08 doi:10.11654/jaes.2017-0545

Removal of heavy metals from pig manure by organic acids

DU Li-qiong, LIU Dong-fang*, HUANG Wen-li, WEI Xiao-cheng, YANG Dan

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

Abstract: The aim of this study was to investigate the effects of four organic acids, including citric acid, oxalic acid, tartaric acid, and malate, on heavy metals (Cu, Zn, and Mn) removal from pig manure by chemical extraction. The pig manure used in this experiment was obtained from a livestock farm in Tianjin. The treatment cost associated with the use of organic acids and use value of pig manure after extraction were also analyzed. The results showed that citric acid and oxalic acid had better leaching efficiency for heavy metals. Under optimum operation conditions, the removal efficiencies of Cu, Zn, and Mn reached 57.90%, 73.76%, and 79.56%, respectively, using citric acid and 62.72%, 59.39%, and 40.04%, respectively, using oxalic acid. The extracted Zn and Mn were primarily derived from carbonate and the Fe-Mn oxide and organic fractions, whereas Cu was primarily derived from organic fractions. The treatment cost of heavy metals increased as the solid-liquid ratio decreased, reaching RMB 126.07 and 384.24 yuan per ton using citric acid and oxalic acid, respectively, when the solid-liquid ratio was 1:5. The contents of organic matter, nitrogen, phosphorus and potassium in treated pig manure were about 815.80, 17.61, 5.49 and 0.36 g·kg⁻¹ respectively. In general, citric acid and oxalic acid could remove heavy metals from pig manure effectively, and the pig manure after leaching had high nutrient content and fertility.

Keywords: pig manure; heavy metal; organic acid; speciation; fertility

畜禽粪便由于含有丰富的营养物质, 如氮、磷、钾和有机质等作物生长所必需的元素, 是生产价廉质优

的有机肥的主要原料, 用于还田可以改善土壤理化性质, 增加土壤肥力^[1-2]。但与传统养殖相比, 集约化养殖

收稿日期: 2017-04-12 录用日期: 2017-06-21

作者简介: 杜丽琼(1991—), 女, 河南郑州人, 硕士研究生, 从事固体废弃物资源化利用研究。E-mail: dlqsmile@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)

畜禽粪便的物质组成已经发生了质的改变。现在普遍认为畜禽养殖已经成为我国新的污染大户,畜禽粪便作为肥料农用存在潜在的健康问题,即重金属污染问题。为了促进畜禽生长,提高饲料利用率,当今畜牧业大量使用含有微量元素添加剂的饲料,如 Cu、Zn 等重金属^[3]。而畜禽对这些无机元素的吸收利用率极低,大部分积累在畜禽粪便中排出体外,导致有机肥产品质量不稳定,影响有机肥料的销售和使用^[4]。

Cang 等^[5]对江苏省 10 个地区 31 个大型养殖场的畜禽粪便中 14 种金属元素含量进行了调查,发现以 Cu、Zn 污染最为严重。茹淑华等^[6]通过对河北省全省区域典型集约化养殖场的主要畜禽粪便采样分析得出,河北省 41.73% 畜禽粪便样本 Cu 超标,50.39% 的样本 Zn 超标。以上研究均表明猪粪的重金属污染程度较高,其中 Cu、Zn 最容易超标。虽然 Cu、Zn 是作物生长所必需的微量营养元素,但我国有机肥标准中未对这两种元素进行限量,过量使用对土壤和农作物仍具有一定的风险。王瑾等^[7]在义乌施猪粪土壤上发现,芹菜地上部分 Zn 含量超过了 GB 13106—1991 蔬菜中 Zn 的限量卫生指标($Zn \leq 20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。李贤辉^[8]研究发现,长期施用含高 Cu 的粪于牧草地,牧草含 Cu $15 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (干重)时就可使对 Cu 敏感的绵羊发生中毒。黄治平等^[9]调查研究发现,连续 4 年施用猪粪,土壤中全 Cu 和全 Zn 含量分别经过 10 年和 15 年就会超过国家土壤环境质量的二级限值。因此生产和施用有机肥时,分析物料来源、土壤本底值含量,施肥和种植历史等,对有机肥物料来源中 Cu 和 Zn 进行去除直接关系到农产品的质量。因此,为实现畜禽粪便的有效利用,农用前对粪便中重金属进行处理具有重大意义。

重金属固化/稳定化技术简单易行,但只改变了重金属的存在形态,随着外界环境的改变,重金属容易再度活化进入土壤中,导致重金属含量不断增加,从而在土壤-水-植物系统中积累转化,危害人类健康。畜禽粪便一旦污染了地下水和土壤,将极难治理恢复,造成较持久性的污染。根据欧美等发达国家对于重金属污染的经验,治理成本估计达到预防成本的 5 万~6 万倍。可以看出,对于土壤中重金属的污染,预防优于治理^[10]。

化学沥浸是土壤和污泥中广泛使用的一种重金属去除方法,能从根本上解决重金属污染问题。其中常见的浸提剂有无机酸^[11-12]、有机酸^[13-16]、螯合剂^[17-18]以及一些无机化学试剂。其中,有机酸由于可以在温

和的酸性条件下进行反应、可生物降解^[19]、后续处理简单、不需要大量水洗,具有广泛的应用前景^[20]。近年来,已经有很多学者对有机酸浸提污泥或者土壤中的重金属进行了研究,但对已经产生的禽畜粪便中重金属污染去除研究还鲜有报道。

本试验以天津某大型畜禽养殖场猪粪为研究对象,以天然有机酸为浸提剂,分析其对猪粪中重金属去除的影响因素,同时采用 Tessier 连续提取法分析浸提前后猪粪中重金属形态变化,以更好地揭示猪粪中重金属的毒性及其化学活性和迁移性,并对重金属去除效果与经济成本进行分析,为畜禽粪便制造有机肥的实际工程应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试猪粪采自天津某畜禽养殖场干清粪。样品采回后即置阴凉处自然风干,剔除其中的石块和未消化饲料,粉碎后过 0.5 mm 尼龙筛筛存储备用。经测定,猪粪基本性质如下:含固率 22.74%;pH 值 8.43;Cu $177.19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;Zn $1271.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;Mn $606.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;Cr $129.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;Pb $39.46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;As $14.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (除 pH 值外均以干物质计)。根据我国有机肥重金属限量标准可判断,Cr、Pb、As 均未超标。标准中未对 Cu、Zn 进行限量,本研究按照德国腐熟堆肥中对 Cu 和 Zn 的限量标准(Cu $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Zn $400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)进行评判,所取猪粪中 Cu 和 Zn 均超标,Mn 含量相对较高。因此对 Cu、Zn 和 Mn 元素进行研究。

1.2 试验方法

1.2.1 有机酸浓度对重金属去除效果的影响

称取 1.000 0 g 过 0.5 mm 筛风干粪样装入 50 mL 离心管中,分别加入 20 mL 浓度为 0.05、0.1、0.2、0.4、0.6 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸、草酸、苹果酸和酒石酸。于摇床内 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 恒温(25 °C)振荡 24 h, $11\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 15 min,过滤,上清液用火焰原子吸收测定 Cu、Zn 和 Mn 的含量。每次试验重复 3 次,同时进行空白试验。

1.2.2 固液比对重金属去除效果

称取 1.000 0 g 过 0.5 mm 筛风干粪样装入 50 mL 离心管中,分别加入 5、10、15、20、25、30 mL 的柠檬酸和酒石酸,其中柠檬酸浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,草酸浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,其余步骤同 1.2.1。

1.2.3 反应时间对重金属去除效果的影响

称取 1.000 0 g 过 0.5 mm 筛风干粪样装入 50 mL 离心管中,加入 20 mL 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸和

20 mL 浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸, 恒温 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 振荡 0.5、1、4、8、12、16、24、28 h。其余步骤同 1.2.1。

1.2.4 有机酸 pH 值对重金属去除效果的影响

称取 1.000 g 过 0.5 mm 筛风干粪样装入 50 mL 离心管中, 用氢氧化钠调节有机酸初始 pH 值。加入 pH 值为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 的 20 mL 浓度为 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸和 20 mL 浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸, 其余步骤同 1.2.1。

1.3 分析方法

1.3.1 猪粪中重金属形态分析

采用改进的 Tessier 连续提取法对有机酸浸提前后猪粪中重金属进行分析, 具体提取过程见表 1。该方法将重金属分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态。不同化学形态的重金属在环境中稳定性不同, 与生物有效性有显著的联系。其中, 以前四种形态存在的重金属均会随环境的变化而释放到土壤中, 在评估重金属的生态风险时均需考虑在内, 只有残渣态不易被植物吸收, 能长期稳定在土壤中, 在自然条件下被认为是无污染风险的^[21]。

1.3.2 浸提后猪粪农用性能分析

利用畜禽粪便加工有机肥是利用畜禽粪便的最有效途径, 可以显著提高经济效益。生物有机肥的施用可以最大程度地使畜禽粪便中的营养元素得到利用, 同时减少化肥、农药的使用和能源消耗。本试验对有机酸浸提后猪粪营养价值、重金属浸提效果和成本进行对比分析, 判断是否适宜农用以及实际应用是否经济可行。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度有机酸对重金属的去除效果

从图 1(a)可以看出, 柠檬酸、草酸和酒石酸对重金属 Cu 的浸出率随有机酸浓度的增加而增加, 且均

在 $0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到平衡, 分别为 67.82%, 78.59%, 72.14%; 苹果酸对 Cu 的浸出率随浓度的增加持续增加, 在 $0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最大, 为 68.64%, 且四种酸

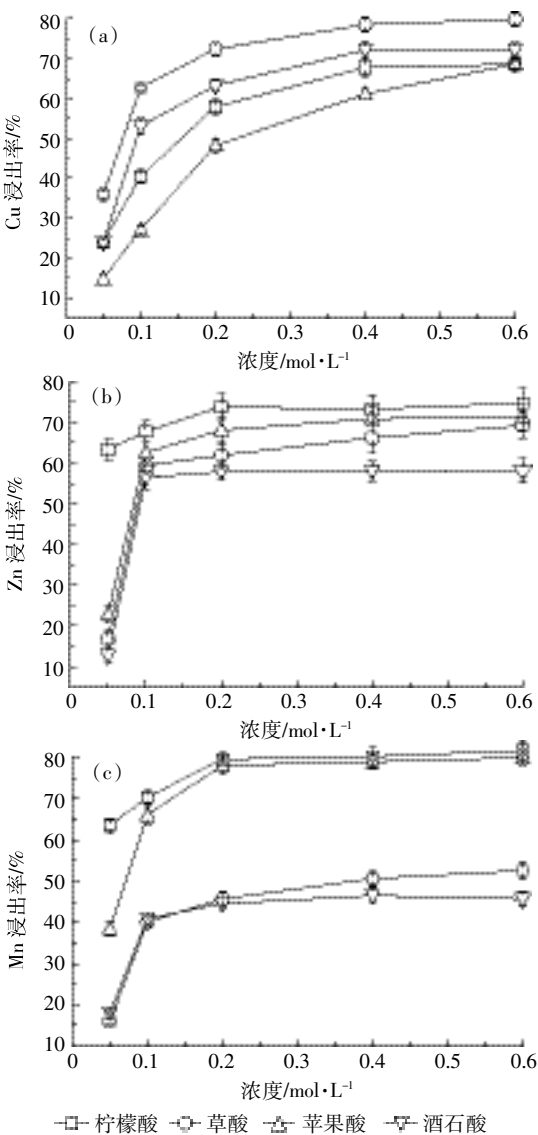


图 1 不同浓度有机酸对重金属去除效果
Figure 1 Extraction efficiency of heavy metals from pig manure at various organic acid concentrations

表 1 Tessier 连续提取猪粪中重金属的过程
Table 1 Tessier's sequential extraction procedure of heavy metals in pig manure

提取步骤	猪粪中重金属形态	浸提试剂	浸提条件
1	可交换态	16 mL $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MgCl}_2$ (pH=7.0)	2 h, $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, (25 ± 1) $^{\circ}\text{C}$
2	碳酸盐结合态	16 mL $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaAc}$ (HAc 调 pH=5.0)	5 h, $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, (25 ± 1) $^{\circ}\text{C}$
3	铁锰氧化物结合态	20 mL $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液 (25% HAc 作底液)	(96 ± 3) $^{\circ}\text{C}$ 水浴 6 h (断续振荡)
4	硫化物及有机物结合态	6 mL $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HNO}_3$ +10 mL 30% H_2O_2 (HNO_3 调 pH=2.0)	(85 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 水浴 2 h (断续振荡)
		5 mL 30% H_2O_2	(85 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 水浴 1.5 h (断续振荡)
		10 mL $3.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{OAc}$ 溶液 (20% HNO_3 作底液)	30 min, $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$
5	残渣态	王水-高氯酸	

对 Cu 浸出率的增幅均随着浓度增加而下降。

从图 1(b)可以看出,四种酸对 Zn 的去除率均随浓度的增加表现出先增加后趋于平稳的趋势。柠檬酸对 Zn 的去除效果在浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到平衡,为 73.76%,苹果酸、草酸、酒石酸对 Zn 的去除率在浓度为 $0.05 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间有大幅度增加,在 $0.1 \sim 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,增加趋势不明显。

从图 1(c)可以看出,当柠檬酸、苹果酸的浓度小于 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,草酸、酒石酸浓度小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随有机酸浓度的增加 Mn 的浸出率有大幅度提高;当浓度从 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,柠檬酸、苹果酸对重金属的浸出率几乎保持不变,且两者相差不大。

综上所述,随着有机酸浓度的增加,重金属浸出率均先大幅增加后基本趋于稳定。有机酸根离子通过和猪粪颗粒表面的阳离子吸附位点以及其他阴离子竞争重金属离子,通过酸溶作用以及螯合作用使重金属从固相转移到溶液中去。由于有机酸的种类不同,重金属在猪粪中的化学形态分布以及猪粪颗粒有机质对重金属的吸附能力不同,所以对不同重金属的浸提效果也不同。随着有机酸浓度的增加,猪粪溶液 pH 值降低,螯合作用加强,有机酸浸提容量增大,所以重金属浸出率不断提高,但随着浓度的不断增加,猪粪中可解吸出的重金属含量减少,因此浸出率增加幅度先较大后趋于平缓。综合考虑有机酸成本和去除效果,选择在相同条件下,对 Cu 浸出效果较好的草酸和对 Zn、Mn 浸出效果较好的柠檬酸进行后续研究。柠檬酸和草酸对重金属的最佳浸提浓度分别选取 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,此时对 Cu、Zn 和 Mn 的浸出率分别为 57.90%~62.72%、73.76%~59.39%、79.56%~40.04%。

2.2 不同固液比下有机酸对重金属的去除效果

从图 2 可以看出,Cu、Zn 和 Mn 的浸出率均随着柠檬酸溶液固液比的降低表现出先大幅增加后趋于平稳的趋势。Zn 和 Mn 的浸出率在固液比为 1:15 时达到平衡,分别为 74.53%和 75.82%,Cu 的浸出率在固液比为 1:20 时达到平衡,为 57.36%。

从图 3 可以看出,草酸对重金属的浸出规律与柠檬酸大致相同,均是随着固液比的降低先增加后基本保持不变,不同重金属增加速率基本一致。Cu、Zn 和 Mn 的浸出率均在 1:20 时达到平衡,分别为 66.06%、59.69%、41.03%。

综上所述,与柠檬酸相比,草酸对重金属 Zn 和

Mn 的浸出在较低固液比的条件下达到最佳。一方面可能是因为草酸浓度低,在较高固液比条件下草酸含量较少,而猪粪中重金属含量很高,超过了草酸的浸提容量,导致在高固液比条件下浸提不完全;另一方面可能是因为高固液比条件下,有机酸含量减少,猪粪含量增加,而所取猪粪的缓冲能力强,使得猪粪溶液 pH 值增高,酸溶作用减弱,从而重金属浸提量较少。无论哪种有机酸对 Cu 的浸出率均在低固液比 1:20 的条件下才能达到平衡。这说明重金属浸出不仅和浸提剂含量有关,还和重金属的存在形态以及与猪粪颗粒形成配合物的稳定性有关,这与许丹丹等^[22]采用柠檬酸修复复合污染土壤的研究结果一致。

2.3 不同反应时间下有机酸对重金属的去除效果

从图 4、图 5 可以看出,柠檬酸和草酸对重金属的浸出随时间的增加先增加后趋于稳定,Zn 和 Mn 的去除均在 4 h 达到平衡,时间继续延长浸出率增幅较小;Cu 的浸出在 24 h 达到平衡,之后基本趋于稳定。当反应时间为 24 h 时,柠檬酸对重金属的去除效果依次为 $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu}$,草酸对重金属的去除效果依次是 $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn}$ 。

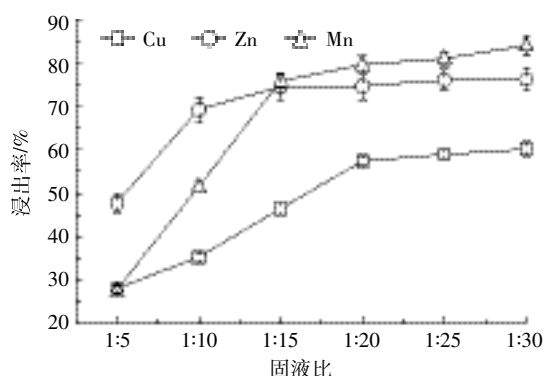


图 2 不同固液比下柠檬酸对重金属去除效果

Figure 2 Effect of the citric acid on heavy metal extraction at different solid-liquid ratio

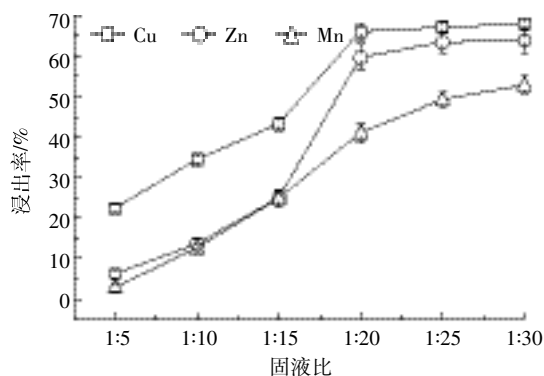


图 3 不同固液比下草酸对重金属去除效果

Figure 3 Effect of the oxalic acid on heavy metal extraction at different solid-liquid ratio

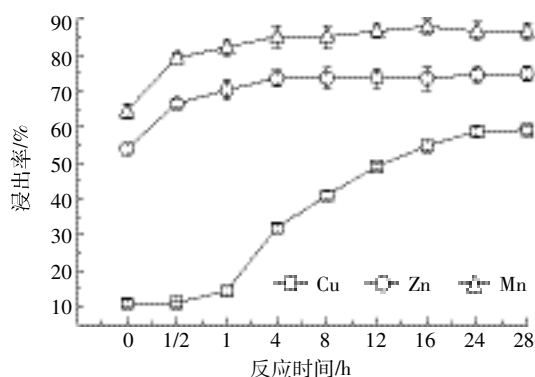


图 4 不同反应时间下柠檬酸对重金属去除效果

Figure 4 Effect of the citric acid on heavy metal extraction at different contact time

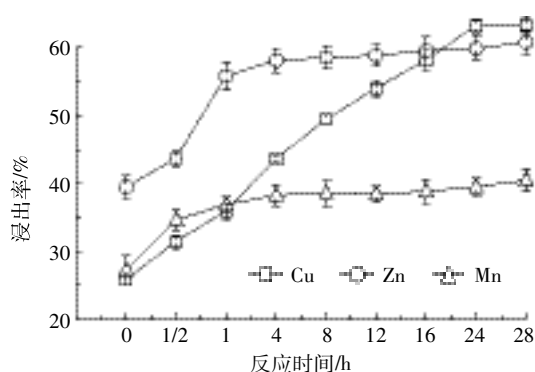


图 5 不同反应时间下草酸对重金属去除效果

Figure 5 Effect of oxalic acid on heavy metal extraction at different contact time

杨慧敏^[23]的研究结果表明, 重金属无机酸最佳化学浸反应时间为 3 h, 易龙生等^[14]试验表明柠檬酸和酒石酸的最佳反应时间为 12 h, 相比之下, 本试验有机酸浸提时间较长。一方面可能是因为无机酸主要是通过离子交换浸提重金属, 而有机酸除了离子交换作用以外, 初期释放出酸溶态和铁锰氧化物结合态重金属, 主要是通过螯合作用与重金属结合, 从而达到去除的目的; 有机酸分子量较大, 进入猪粪颗粒较难, 再加上 Cu 大部分以有机结合态形式存在, 与猪粪颗粒形成的配合物较稳定, 有机酸络合需要较长的时间。另一方面是因为考虑到经济成本问题, 本试验采用有机酸浓度较低 ($0.1 \sim 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 而易龙生采用有机酸浓度较高, 均为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因而浸提速率较快。

2.4 不同 pH 值下有机酸对重金属的去除效果

从图 6 可以看出, 在有机酸溶液原始 pH 值由 2 升至 5 的过程中, 柠檬酸对重金属浸出率变化平缓, 有略微下降, 随着 pH 值由 5 上升至 7 时, 浸出率下降速率较快。可见, 柠檬酸可以在高 pH 值条件下取

得较好的去除效果, 酸根螯合能力强, 后续溶液处理简单。

从图 7 可以看出, 随着草酸原始 pH 值的升高, 重金属的浸出率不断降低。当 pH 值低于 2 时, 浸出率仍有升高的趋势; 在由 2 升至 3 的过程中, 萃取率降低趋势比较平缓, 当 pH 值由 3 升至 5 时, 浸出率有大幅下降, 随着 pH 值的继续上升, 浸出率基本保持不变。

综合两种酸的浸提效果, 在低 pH 值条件下, 主要是酸发挥作用, 去除效果取决于质子运动, pH 值越低, 浸出效果越好, 随着 pH 值的升高, 主要是酸根络合能力决定萃取效果。相同 pH 值条件下, 柠檬酸对 Zn 和 Mn 浸出率比草酸高, 草酸对 Cu 浸出效果比柠檬酸好。不同有机酸对不同重金属螯合能力不同, 傅晓萍等^[24]的试验研究表明, 对于不同种类的植物, 在不同重金属的胁迫下, 参与运转的有机酸存在差异。在实际应用中, 应根据需要去除的重金属选择合适的有机酸。本试验所用猪粪缓冲能力较强, 在有机酸溶液和猪粪混合均匀后, 未对其 pH 值进行调节, 随着反应的进行, 溶液 pH 值不断升高, 固液比较高时, 反

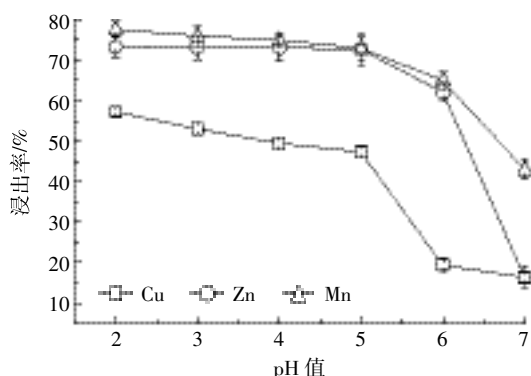


图 6 不同 pH 值下柠檬酸对重金属去除效果

Figure 6 Effect of the citric acid on heavy metal extraction at different pH value

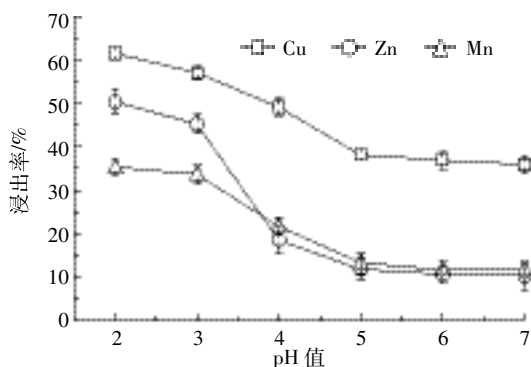


图 7 不同 pH 值下草酸对重金属去除效果

Figure 7 Effect of oxalic acid on heavy metal extraction at different pH value

应后 pH 值最高可达 5~6, 因此可综合考虑重金属去除效果及后续粪液处置确定是否调节初始溶液 pH 值。

2.5 浸提前后猪粪中重金属形态分析

从图 8 可以看出, 原猪粪中 Cu 主要以有机结合态和可交换态存在, 分别占总量的 64.75% 和 19.64%。经柠檬酸和草酸浸提后, 有机结合态重金属含量降低幅度较大, 浸出率为 80.04%, 其他四种形态重金属浸出量很少。

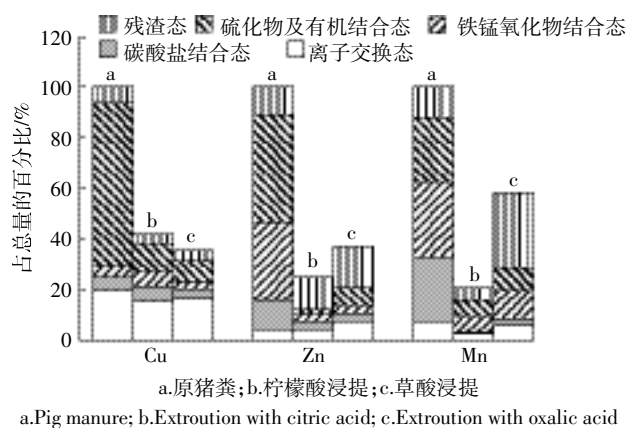


图 8 柠檬酸及草酸浸提前后猪粪中重金属形态分布

Figure 8 Distribution of heavy metal fractions in pig manure before and after extraction with citric acid, oxalic acid

原猪粪中 Zn 主要以铁锰氧化物结合态和有机结合态存在, 分别占总量的 30.63% 和 42.01%。经柠檬酸和草酸浸提后, 可交换态和残渣态含量均有小幅度上升, 碳酸盐结合态, 铁锰氧化物结合态和有机结合态含量均有大幅度降低, 浸出率分别为 77.01%~73.62%、91.12%~90.04%、95.98%~85.10%。

原猪粪中 Mn 主要以碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态存在, 分别占总量的 25.22%、29.9% 和 25.30%。经柠檬酸浸提后, 各种形态含量均有所降低, 其中碳酸盐结合态, 铁锰氧化物结合态和有机结合态降低幅度较大, 浸出率分别为 96.66%、74.36%、71.41%。经草酸浸提后, 碳酸盐结合态, 铁锰氧化物结合态和有机结合态浸出率达 89.03%、62.68%、66.24%。而浸提后残渣态总量有所上升, 所占总量百分比由 11.89% 上升至 29.62%。

综上所述, 柠檬酸和草酸对不同形态重金属浸出效果不一致。浸提后有效态重金属含量有所上升, 是因为原始猪粪中这几种形态重金属含量很少, 有机酸浸提重金属主要是通过活化粪便中重金属, 尤其是有机结合态、残渣态向易迁移形态转化, 使溶液中重金属含量增高, 而猪粪中有机物含量很高, 对这些重金

属有吸附作用, 从而使猪粪中这几种形态重金属有所残余。对 Zn 和 Mn 的碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态浸出效果均较好, 对 Cu 有机结合态浸出效果较好。在涂剑成等^[25]的试验研究中发现, 通过草酸-HEDTA 混合液浸提后, 污泥中重金属 Cu、Zn、Cr 有机结合态大幅度下降; Wang 等^[20]通过超声协同柠檬酸浸提工业和市政污泥中重金属, 发现氧化态 Zn、Ni 和 Cr 的含量有显著下降, 与本试验研究结果一致。一方面, 可能是因为在低固液比条件下, 酸体积较大, 而猪粪含量低, 缓冲作用较弱, 使得溶液 pH 值较低 ($\text{pH} \leq 2$), 溶出部分有机结合态重金属, 通过 pH 单因素实验的分析, 也可以得出相同的结论; 另一方面, 可能是因为有机酸根离子的螯合作用, 这种作用的强弱与有机酸的浓度和类型以及猪粪颗粒中重金属与有机物形成配合物的稳定性有关。

2.6 浸提后猪粪农用分析

对有机酸浸提前后猪粪中总氮、总磷、总钾和有机质营养成分进行分析, 判断其肥料价值。同时计算重金属去除成本, 有利于高品质有机肥生产的推广应用。

在我国, 土壤有机质、全氮、全磷平均含量大致范围分别为 10~40、1.0~2.0、0.44~0.85 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 全钾平均含量约为 16.6 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[26]。由表 2 可以看出, 原始猪粪具有丰富的有机质、氮、磷含量, 而钾含量低于全国平均水平。经柠檬酸和草酸浸提后, 有机质含量由原始的 713.1 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 分别上升至 845.0 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 786.6 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 全氮含量下降幅度较小, 全磷和全钾含量有较大程度的下降。尽管如此, 浸提后猪粪中有机质、全氮、全磷含量仍高于全国土壤平均水平, 具有较高的肥力。

经有机酸浸提后猪粪通过高温好氧堆肥制造生物有机肥, 假设有机酸浸提过程和好氧堆肥过程均无损耗, 即 1 kg 风干猪粪能够生产 1 kg 有机肥。考虑到生物堆肥过程对猪粪含水率的要求, 对不同固液比条件下重金属浸出效果及经济成本 (生产 1 t 有机肥重金属处理成本) 进行对比分析, 为实际应用工程提供理论依据。假设工业级别草酸 (二水) 和柠檬酸 (无水) 单价均为 2000 元 $\cdot \text{t}^{-1}$, 处理成本见表 3。

表 2 浸提前后猪粪理化性质

Table 2 Physicochemical properties of pig manure before and after the extraction by citric acid and oxalic acid

项目	有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	全氮/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	全磷/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	全钾/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
原猪粪	713.1	23.41	24.74	1.63
柠檬酸 (0.2 mol $\cdot \text{L}^{-1}$) 浸提	845.0	17.99	5.69	0.32
草酸 (0.1 mol $\cdot \text{L}^{-1}$) 浸提	786.6	17.23	5.29	0.40

表 3 重金属浸出效果与处理成本分析
Table 3 Analysis of heavy metal leaching effect and cost

固液比	重金属	草酸(0.1 mol·L ⁻¹)			柠檬酸(0.2 mol·L ⁻¹)		
		浸出量/mg·kg ⁻¹	浸出率/%	处理成本/元·t ⁻¹	浸出量/mg·kg ⁻¹	浸出率/%	处理成本/元·t ⁻¹
1:5	Cu	39.76	22.44	126.07	49.58	27.98	384.24
	Zn	78.93	6.21		605.40	47.63	
	Mn	17.12	2.82		167.82	27.69	
1:10	Cu	62.78	35.43	252.14	62.41	35.22	768.48
	Zn	172.99	13.61		880.07	69.24	
	Mn	76.59	12.64		311.39	51.38	
1:20	Cu	117.05	66.06	504.28	101.64	57.36	1 536.96
	Zn	758.56	59.68		948.96	74.66	
	Mn	248.67	41.03		482.48	79.61	

由表 3 可以看出,固液比越低,浸出率越好,相应地酸用量越多,处理成本也越高。实际工程应用中,由于有机酸浸提后有效态含量仍有部分残留,需要对粪便中残留重金属进行后续处理。选择组配固化剂进行研究,目前已初步取得较好的固化效果。由于固化作用所需的含水率较低,因此在有机酸浸提前处理时,尽量选择在高固液比条件下进行反应。同时通过固化剂的投加,可以调节粪便 pH 值,达到农用标准。通过重金属分离和固化相结合,实现畜禽粪便无害化。

综合对比草酸和柠檬酸的浸提效果及反应条件,当去除重金属 Cu 时,选择处理成本较低且浸出率相对较高的草酸作为浸提剂,而对于重金属 Zn 和 Mn,选择在高固液比条件下仍能取得较好去除效果的柠檬酸作为浸提剂。目前市售畜禽粪便有机肥大部分为鸡粪、牛粪和羊粪,价格在 3000 元·t⁻¹ 上下浮动,与此相比,有机酸浸提成本在可接受范围内。朱建春等^[27] 调查研究发现,中国畜禽粪便的主要组成来源是牛、猪、羊和家禽,而猪和家禽粪便的比重呈上升趋势,牛和羊的粪便量所占比重呈下降趋势。而猪粪中过量的重金属严重限制了其在有机肥中的应用,通过对猪粪中重金属的无害化处理,猪粪将是一种比较有前景的有机肥原料。在工程应用中应根据实际情况,综合考虑重金属的种类、不同有机酸的去除效果和处理成本,选择恰当的浸提条件。

3 结论

(1)不同有机酸浸提剂(柠檬酸、草酸、酒石酸、苹果酸)对重金属 Cu、Zn 和 Mn 的浸出率差别较大。相同条件下,四种酸中草酸对 Cu 的去除效果较好,柠檬酸对 Zn 和 Mn 的去除效果较好。

(2)柠檬酸对猪粪中重金属 Cu、Zn 和 Mn 去除的最佳条件为:浓度 0.2 mol·L⁻¹,固液比 1:20,反应时间 24 h,pH 值为柠檬酸原始 pH 值,此时其对 Cu、Zn、Mn 的浸出率分别为 57.90%、73.76%、79.56%。

(3)草酸对猪粪中重金属 Cu、Zn 和 Mn 去除的最佳条件为:浓度 0.1 mol·L⁻¹,固液比 1:20,反应时间 24 h,pH 值为草酸原始 pH 值,此时其对 Cu、Zn、Mn 的浸出率分别为 62.72%、59.39%、40.04%。

(4)由于猪粪中缓冲物质含量高,实际应用中考考虑到经济成本问题,常需要在较高的固液比条件下进行反应,反应后最终猪粪溶液 pH 值较高,对反应溶液初始 pH 值可不加调节。

(5)柠檬酸和草酸能够大幅度改变猪粪中重金属形态分布,主要去除有机结合态 Cu,碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态 Zn 和 Mn。

(6)有机酸浸提处理后猪粪仍具有很高的营养价值,具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] Kvasauskas M, Baltrenas P. Research on anaerobically treated organic waste suitability for soil fertilisation[J]. *Journal of Environmental Engineering & Landscape Management*, 2009, 17(4):205–211.
- [2] Peng G Q, Tian G M, Liu J Z, et al. Removal of heavy metals from sewage sludge with a combination of bioleaching and electrokinetic remediation technology[J]. *Desalination*, 2011, 271(1):100–104.
- [3] 潘 寻, 韩 哲, 贲伟伟. 山东省规模化猪场猪粪及配合饲料中重金属含量研究[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(1):160–165.
PAN Xun, HAN Zhe, BEN Wei-wei. Heavy metal contents in pig manure and pig feeds from intensive pig farms in Shandong Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(1):160–165.
- [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] 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.
- [6] 茹淑华, 苏德纯, 张永志, 等. 河北省集约化养殖场畜禽粪便中重金属含量及变化特征[J]. *农业资源与环境学报*, 2016, 33(6): 533-539. RU Shu-hua, SU De-chun, ZHANG Yong-zhi, et al. Manure from the large-scale farms in Hebei Province, China[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33(6): 533-539.
- [7] 王 瑾, 韩剑众. 饲料中重金属和抗生素对土壤和蔬菜的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2008, 24(4): 90-93. WANG Jin, HAN Jian-zhong. Effects of heavy metals and antibiotics on soil and vegetables[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2008, 24(4): 90-93.
- [8] 李贤辉. 农村畜禽养殖污染及治理措施[J]. *中国畜牧杂志*, 2003, 39(5): 58-59. LI Xian-hui. Pollution and control measures of livestock and poultry in rural areas[J]. *Chinese Journal of Animal Science*, 2003, 39(5): 58-59.
- [9] 黄治平, 徐 斌, 张克强, 等. 连续四年施用规模化猪场猪粪温室土壤重金属积累研究[J]. *农业工程学报*, 2008, 23(11): 239-244. HUANG Zhi-ping, XU Bin, ZHANG Ke-qiang, et al. Accumulation of heavy metals in the four years' continual swine manure-applied greenhouse soils[J]. *Transactions of the CSAE*, 2008, 23(11): 239-244.
- [10] 王 湧, 曹冬梅, 孙安权. 畜禽粪便中重金属污染现状及控制[J]. *猪业科学*, 2016, 33(5): 48-49. WANG Yong, CAO Dong-mei, SUN An-quan. Pollution situation and control of heavy metal in livestock manure[J]. *Swine Industry Science*, 2016, 33(5): 48-49.
- [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] 张桂君, 李景慧. 超声协同硝酸提取城市污泥重金属的研究[J]. *广东化工*, 2012, 39(14): 53-54. ZHANG Gui-jun, LI Jing-hui. Ultrasound collaborative nitric acid to extract heavy metals in municipal sludge[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2012, 39(14): 53-54.
- [13] 孙 涛, 毛霞丽, 陆扣萍, 等. 柠檬酸对重金属复合污染土壤的浸提效果研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(8): 2573-2581. SUN Tao, MAO Xia-li, LU Kou-ping, et al. Removal of heavy metals from co-contaminated soil by washing with citric acid[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(8): 2573-2581.
- [14] 易龙生, 王文燕, 陶 冶, 等. 有机酸对污染土壤重金属的淋洗效果研究[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(4): 701-707. YI Long-sheng, WANG Wen-yan, TAO Ye, et al. Removing heavy metals in contaminated soils by the organic acids[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(4): 701-707.
- [15] Wei W, Zhou X J, Gao Y T. Ultrasound-assisted citric acid extraction of zinc in plateau red soil and tessier speciation study[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 726-731: 4464-4467.
- [16] 许中坚, 许丹丹, 郭素华, 等. 柠檬酸与皂素对重金属污染土壤的联合淋洗作用[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(8): 1519-1525. XU Zhong-jian, XU Dan-dan, GUO Su-hua, et al. Combined leaching of heavy metals in soil by citric acid and saponin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(8): 1519-1525.
- [17] 黄 川, 李 柳, 黄 珊, 等. 重金属污染土壤的草酸和 EDTA 混合淋洗研究[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(8): 3480-3486. HUANG Chuan, LI Liu, HUANG Shan, et al. Study on mixture of OX and EDTA leaching heavy metals contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(8): 3480-3486.
- [18] 邱琼瑶, 周 航, 邓贵友, 等. 污染土壤中重金属的超声波强化 EDTA 洗脱及形态变化[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(9): 2392-2397. QIU Qiong-yao, ZHOU Hang, DENG Gui-you, et al. Washing of heavy metal from a contaminated soil and changes in species with ultrasound-enhanced EDTA solutions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(9): 2392-2397.
- [19] Wen J, Stacey S P, McLaughlin M J, et al. Biodegradation of rhamnolipid, EDTA and citric acid in cadmium and zinc contaminated soils[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2009, 41(10): 2214-2221.
- [20] Wang X J, Chen J, Yan X B, et al. Heavy metal chemical extraction from industrial and municipal mixed sludge by ultrasound-assisted citric acid[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2015, 27: 368-372.
- [21] 刘晓光, 董 滨, 戴翎翎, 等. 污泥中重金属的稳定化研究进展与去除方法简述[J]. *四川环境*, 2012, 31(3): 98-105. LIU Xiao-guang, DONG Bin, DAI Ling-ling, et al. Research progress of stabilization of heavy metals in sludge and their removal methods[J]. *Sichuan Environment*, 2012, 31(3): 98-105.
- [22] 许丹丹, 许中坚, 邱喜阳, 等. 重金属污染土壤的柠檬酸与皂素联合修复研究[J]. *水土保持学报*, 2013, 27(6): 57-61. XU Dan-dan, XU Zhong-jian, QIU Xi-yang, et al. Study on combined remediation of citric acid and saponin in heavy metal contaminated soil [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, 27(6): 57-61.
- [23] 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.
- [24] 傅晓萍, 豆长明, 胡少平, 等. 有机酸在植物对重金属耐性和解毒机制中的作用[J]. *植物生态学报*, 2010, 34(11): 1354-1358. FU Xiao-ping, DOU Chang-ming, HU Shao-ping, et al. A review of progress in roles of organic acids on heavy metal resistance and detoxification in plants[J]. *Chinese Journal of Plant Ecology*, 2010, 34(11): 1354-1358.
- [25] 涂剑成, 赵庆良, 杨倩倩. 超声辐射协同草酸-HEDTA 浸提污泥中重金属[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(8): 1280-1284. TU Jian-cheng, ZHAO Qing-liang, YANG Qian-qian. Ultrasonic-assisted extraction of Cu, Zn, Ni and Cr in municipal sludge with oxalic acid and HEDTA[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(8): 1280-1284.
- [26] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2000. BAO Shi-dan. Soil agricultural chemistry analysis[M]. 3th Edition. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [27] 朱建春, 张增强, 樊志民, 等. 中国畜禽粪便的能源潜力与氮磷耕地负荷及总量控制[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(3): 435-445. ZHU Jian-chun, ZHANG Zeng-qiang, FAN Zhi-min, et al. Biogas potential, cropland load and total amount control of animal manure in China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(3): 435-445.