

## 研究论文

## 不同来源家庭户用沼气池沼液成分分析及风险评价

柯蓝婷<sup>1</sup>, 王海涛<sup>1</sup>, 王远鹏<sup>1</sup>, 何宁<sup>1</sup>, 李清彪<sup>1,2</sup><sup>1</sup>厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005;<sup>2</sup>泉州师范学院化学与生命科学学院, 福建 泉州 362000)

**摘要:** 采集了中国 8 个省市的 43 个不同原料家庭户用沼气池的沼液, 进行化学需氧量 (COD)、氨氮 ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )、磷酸盐 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 和重金属等指标分析, 阐述不同原料导致沼液成分的差异, 评价了不同来源沼液存在的生态风险, 旨在为不同来源沼液的资源化利用提供理论依据。研究表明, 以牛粪和秸秆为原料的沼液 COD 浓度较高, 分别达到  $6800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $5800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 以猪粪和混合粪便为原料的沼液氨氮浓度较高, 都超过  $1800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 而牛粪原料沼液氨氮浓度明显低于其他原料, 平均值仅有  $450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 因此以牛粪为原料的沼液 COD/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$  显著高于其他三种原料, COD/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$  达到 15, 而其他三种原料的沼液 COD/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$  均低于 5; 所有原料沼液磷酸盐浓度的平均值均低于  $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 沼液中汞的污染较严重, 且在不同原料和不同地区的沼液中具有普遍性; 潜在生态风险指数 RI 分析结果表明, 云南、河南和湖北的沼液 RI 介于 130~260 之间, 属于中等生态危害, 存在一定的生态风险。

**关键词:** 户用沼气池; 沼液分析; COD; 氨氮; 磷酸盐; 重金属

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.05.040

中图分类号: S 216.4

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 05—1840—08

## Component analysis and risk assessment of anaerobically digested slurry from households in China

KE Lanting<sup>1</sup>, WANG Haitao<sup>1</sup>, WANG Yuanpeng<sup>1</sup>, HE Ning<sup>1</sup>, LI Qingbiao<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Department of Chemistry and Biochemical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; <sup>2</sup>School of Chemistry and Life Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, Fujian, China)

**Abstract:** Forty-three biogas slurries from household biogas plants using different substrates were collected from different parts of China. The contents of chemical oxygen demand (COD), ammonium nitrogen ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ), phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) and heavy metals were determined. The concentrations of COD in cow dung and straw as raw materials were higher than other treatments, reaching  $6800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $5800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  respectively. The concentrations of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  in pig manure and mix manure were higher than other treatments, reaching more than  $1800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . The concentration of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  in cow dung was significantly lower than that in other materials, with the average being  $450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Therefore, COD/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$  ratio of 15 in the slurry with cow dung as raw material was significantly higher than those in other three materials (less than 5). The average  $\text{PO}_4^{3-}$  concentrations of all raw biogas were lower than  $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Mercury pollution was serious and universal in different materials and

2014-01-02 收到初稿, 2014-03-25 收到修改稿。

联系人: 李清彪。第一作者: 柯蓝婷 (1988—), 女, 博士研究生。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2013CB733505)。

Received date: 2014-01-02.

Corresponding author: Prof. LI Qingbiao, kelqb@xmu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2013CB733505).

different provinces. Environment risk evaluation showed that the pollution in biogas slurries from Yunnan, Henan and Hubei was medium and could not be ignored.

**Key words** : household biogas ; biogas analysis ; COD ; ammonium nitrogen ; phosphate ; heavy metals

## 引 言

近年来,我国沼气工程在技术水平和规模上发展迅速。据统计,到 2010 年,全国农村户用沼气的发展规模达到 4000 万户,沼气的产量达到  $190 \times 10^8 \text{ m}^3$ ,计划到 2020 年我国适宜农户沼气普及率达到 70%,农村户用沼气用户达到 8000 万户,沼气的产量要求达到  $400 \times 10^8 \text{ m}^3$ <sup>[1-5]</sup>。目前我国沼气发酵的原料主要包括人类或畜禽粪便、农作物秸秆、树木残枝枯叶、餐厨垃圾等有机质含量较高的废弃物<sup>[6]</sup>。

随着沼气工程的建设和推广,必然会产生大量的厌氧发酵残留物,其主要由沼液和沼渣两部分组成。经过厌氧发酵处理产生的沼液含有较高的化学需氧量(chemical oxygen demand, COD),N 和 P 几乎全部保留,可生化性差,如得不到妥善处理,随意排放会引起湖泊河流富营养化、土壤和地下水污染等环境问题,造成巨大危害<sup>[7-11]</sup>。

由于沼液富含氮、磷等营养元素和有机质,如何将其资源化利用已成为目前的研究热点。已有学者开展了利用沼液制备氢气<sup>[12]</sup>、新型培养液<sup>[13]</sup>和复合型杀虫剂<sup>[14]</sup>等的研究。但不同原料沼气工程沼液的成分和浓度不尽相同<sup>[15]</sup>,而沼液组分的差异影响其资源化过程。另外,段然等<sup>[16]</sup>对连续 6 年施用沼肥的土壤进行测定,发现土壤中铜、锌含量明显升高,认为农田生态系统长期施用沼肥存在污染风险。因此,本文对四种不同原料家庭户用沼气池沼液成分进行分析,并评价了不同原料沼液的成分差异及生态风险,为沼液高效、安全、合理的资源化利用提供理论依据。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 样品采集及处理

本实验的沼液样品采集于浙江平湖、江西鹰潭、河南新店、湖北枣阳、甘肃天水、甘肃兰州、四川西昌、四川乐山、四川成都、云南个旧、福建漳州、福建厦门 8 个省 12 个市的 43 个家庭户用沼气池,样品信息如表 1 所示,均采集从出液管流出的新鲜发酵液。发酵罐的容积数据由所属沼气站

表 1 家庭户用沼气工程样品信息

Sample name	Sampling sites	Raw material	Volume/m <sup>3</sup>	pH
PH1	Pinghu, Zhejiang	PM	25	7.3
PH2	Pinghu, Zhejiang	PM	25	7.4
PH3	Pinghu, Zhejiang	PM	25	7.3
YT2	Yingtian, Jiangxi	St+M	8	7.0
YT3	Yingtian, Jiangxi	PM	8	6.8
XD1	Xindian, Henan	PM	18—24	8.1
XD2	Xindian, Henan	PM	18—24	7.8
XD3	Xindian, Henan	PM	18—24	8.1
ZY1	Zaoyang, Hubei	MM	8	7.9
ZY2	Zaoyang, Hubei	PM	8	7.1
ZY4	Zaoyang, Hubei	MM	6	7.2
TS1	Tianshui, Gansu	PM	55	7.2
TS2	Tianshui, Gansu	St+M	10	7.2
TS3	Tianshui, Gansu	St+M	10	7.7
TS4	Tianshui, Gansu	St+M	10	7.6
TS5	Tianshui, Gansu	CD	10	6.9
TS6	Tianshui, Gansu	St+M	12	7.6
TS7	Tianshui, Gansu	St+M	10	7.4
TS8	Tianshui, Gansu	PM	10	7.4
LZ2	Lanzhou, Gansu	St+M	10	7.4
LZ3	Lanzhou, Gansu	CD	15	8.0
LZ4	Lanzhou, Gansu	St+M	10	7.1
XC2	Xichang, Sichuan	PM	8	7.3
XC4	Xichang, Sichuan	PM	8	8.0
LSJS1	Leshan, Sichuan	PM	8	6.9
LSJS3	Leshan, Sichuan	MM	8	7.0
LSJS4	Leshan, Sichuan	MM	8	7.1
JT2	Jintang, Sichuan	PM	8	7.6
JT3	Jintang, Sichuan	PM	8	8.0
JT4	Jintang, Sichuan	PM	8	7.3
PZ1	Pengzhou, Sichuan	St+M	8	8.0
PZ2	Pengzhou, Sichuan	PM	8	7.5
PZ3	Pengzhou, Sichuan	PM	8	7.7
DY2	Deyang, Sichuan	MM	8	7.3
DY3	Deyang, Sichuan	PM	8	7.1
DY5	Deyang, Sichuan	PM	8	7.5
SLJT1	Shuangliu, Sichuan	MM	8	7.6
SLJT2	Shuangliu, Sichuan	PM	8	7.7
GJ1	Gejiu, Yunnan	PM	8	7.8
GJ2	Gejiu, Yunnan	PM	8	9.2
GJ4	Gejiu, Yunnan	PM	8	7.3
ZZ	Zhangzhou, Fujian	PM	9.5—10	7.0
XM1	Xiamen, Fujian	MM	12	6.5

PM—pig manure, St+M—straw + manure, MM—mixed manure, CD—cow dung.

提供, 在 6~55 m<sup>3</sup> 不等。发酵系统的运行温度在 25~35 之间。沼液的 pH 用 pH 仪 (PHS-2F, 上海精科-上海雷磁) 检测。除了个旧的沼液 pH 较高之外, 其他发酵系统的沼液 pH 差别不大, 范围在 6.5~8.1 之间。

沼液预处理: 样品于 10000 r·min<sup>-1</sup> 离心 10 min 后保存于 20 ml 血清瓶中待用。

### 1.2 样品分析测试方法

沼液 COD、氨氮 (ammonium nitrogen, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) 和磷酸盐 (phosphate, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) 的测定参照废水监测分析方法<sup>[17]</sup>。

测定所用试剂均为分析纯。

沼液样品经 0.22 μm 水系膜过滤后, 用 ICP-MS (型号为 Agilent 7700x) 测定七种重金属浓度 (As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn)。

所用玻璃器皿及聚乙烯容器均参考 GB 17378.5 - 1998 标准, 用硝酸 (1+3) 浸泡 24 h, 用去离子水清洗三遍, 最后超纯水清洗一遍, 烘干备用。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 沼液 COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、COD/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 分析

不同原料户用沼气池沼液 COD 浓度如图 1 所示。牛粪原料沼液的 COD 浓度较高, 平均值达到 6800 mg·L<sup>-1</sup>, 其次是秸秆与粪便混合原料沼液, 而以猪粪为原料的沼液中 COD 浓度最低。这可能与沼气池的产气量有关。以猪粪为原料的沼气池产气量较高, 更多的有机物被利用产生甲烷, 而牛粪和秸秆中含更高比例难利用的木质素, 产气量较

低, 有机物更多被残留在沼液中。沼液的高 COD 负荷一方面会增加工艺运行成本和处理难度, 另外也会造成大量原本可作为有机肥料营养成分白白浪费。目前对沼液中 COD 的处理方法主要为吸附法。邢贻等<sup>[18]</sup>以天然斜发沸石 (TRF) 微波与氯化钠联合改性沸石 (WLF) CPB 改性沸石 (CPBF) 微米级 (WF) 以及亚微米级 (YWF) 两种粉煤灰合成沸石为研究对象, 对沼液 COD 的热力学吸附解吸进行研究, 结果表明, 5 种材料对 COD 的最大饱和吸附量顺序是 CPBF(37.736 mg·g<sup>-1</sup>) > YWF(23.256 mg·g<sup>-1</sup>) > WF(20.121 mg·g<sup>-1</sup>) > WLF(13.423 mg·g<sup>-1</sup>) > TRF(12.987 mg·g<sup>-1</sup>), 但 CPBF 的解吸率最小。王莉玮等<sup>[11]</sup>采用竹炭-微生物联合法, 对沼液中 COD 的去除率可达到 61.73%。这些处理方法虽然对沼液中的 COD 有一定的处理效果, 但依然无法达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 中规定的三级排放标准 (500 mg·L<sup>-1</sup>), 还需要探索更有效的吸附剂和处理工艺。

不同原料户用沼气池沼液 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度如图 2 所示。以猪粪和混合粪便为原料的沼液 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度较高, 平均值达到 1800 mg·L<sup>-1</sup>。由于猪粪经沼气厌氧发酵处理后, 厌氧细菌合成自身物质满足自身生长需要所消耗的氮较少, 大部分的氮残存在沼液中。以秸秆与粪便混合原料的沼液 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度也达到 1400 mg·L<sup>-1</sup>, 而以牛粪为原料的沼液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度明显低于其余三类原料。张全国等<sup>[19]</sup>的研究结果表明, 沼液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度不同程度地受到发酵温度、原料浓度、接种量、搅拌速度和酸碱度的影响, 其中原料浓度是影响沼液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度最显著的

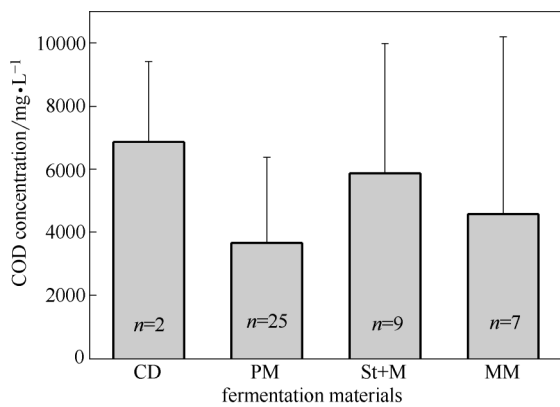


图 1 不同原料户用沼气池沼液 COD 浓度

Fig.1 COD concentration of household biogas from different materials

CD—cow dung; PM—pig manure; St+M—straw + manure; MM—mix manure; n—number of samples

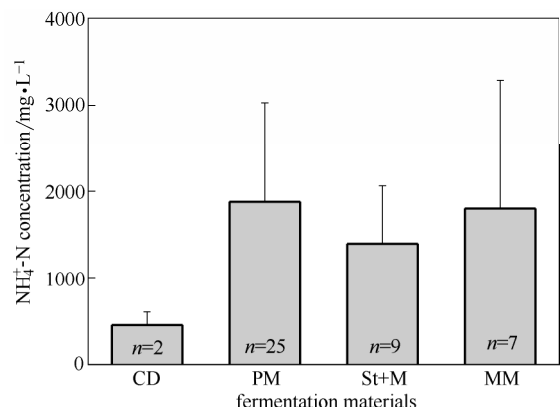


图 2 不同原料户用沼气池沼液氨态氮浓度

Fig.2 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentration of household biogas from different materials

CD—cow dung; PM—pig manure; St+M—straw + manure; MM—mix manure; n—number of samples

因素。陈思琳等<sup>[20]</sup>考察了木炭和活性炭对沼液中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的吸附效果, 结果表明木炭和活性炭对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的饱和吸附容量分别为  $2.19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $3.77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 吸附能力非常有限。杨明珍等<sup>[21]</sup>用鸟粪石沉淀法处理沼液中的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , 可将  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度从  $243 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  降至  $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外, 孙洪伟等<sup>[22]</sup>应用 SBR 试验装置处理高氨氮垃圾渗滤液, 成功实现并维持了稳定短程生物脱氮, 获得了 91.7% 的总氮去除率, 出水总氮小于  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 实现了氮的深度去除。朱如龙等<sup>[23]</sup>采用单级好氧脉冲 SBR 系统处理垃圾渗滤液, 不经物化预处理, 不外加碳源的情况下实现了 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和总氮的高效去除, 其中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和总氮去除率一直在 95% 和 90% 以上, 出水总氮小于  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在后续的研究中, 可借鉴这些方法处理沼液中高浓度的 COD 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。

不同原料户用沼气池沼液 COD/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$  如图 3 所示。牛粪原料沼液的 COD/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$  较高, 平均值达到 15 左右, 而其余三种原料的沼液中 COD/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$  均低于 5。低的 COD/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$  不仅对产沼气过程不利, 而且影响沼液的处理和利用。

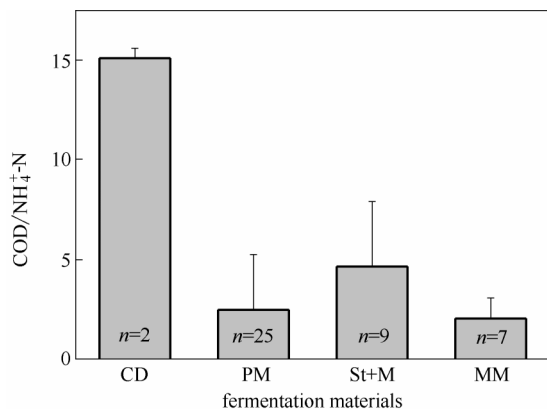


图 3 不同原料户用沼气池沼液 COD/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$  比

Fig.3 COD/ $\text{NH}_4^+\text{-N}$  of household biogas from different materials

CD—cow dung; PM—pig manure; St+M—straw + manure; MM—mix manure; n—number of samples

## 2.2 沼液磷酸盐分析

不同原料户用沼气池沼液  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度如图 4 所示。牛粪原料沼液的  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度最高, 平均值达到  $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 而秸秆与粪便混合原料沼液  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度明显低于其他三类原料, 平均值为  $43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采集的所有沼液样品  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度都超过《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 中规定的二级排放标准 (1

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 根据 Liebig 最小定律, 磷常被视为水体富营养化的主要诱导因素之一<sup>[24]</sup>。然而, 无论磷的氧化态还是还原态都极难以被转化成为气态而转移到大气中, 一般只能通过物化法或者生物法把它浓缩到难溶或不溶于水的固体之中, 再进一步与水分分离, 从而实现除磷过程<sup>[25]</sup>。吸附法除磷是利用某些多孔或比表面积大的固体物质对水中磷酸根离子的吸附亲和力来实现污水中磷的去除。与传统方法相比, 具有污泥产生少、处理设备简单、处理效果稳定、对低浓度含磷溶液回收率高等优点<sup>[26-28]</sup>。邢贇等<sup>[29]</sup>考察了 TRF、WLF、CPBF、YWF 和 WF 五种沸石材料对沼液中磷的去除效果: 当沸石投加量为  $10 \text{ g} \cdot 100 \text{ ml}^{-1}$  时,  $\text{PO}_4^{3-}$  的去除率分别为 24.24%、22.45%、28.56%、48.63% 和 40.22%。由于通过形成鸟粪石 (一种高效缓释肥料) 可以在去除污水中氮和磷的同时将其回收利用, 实现变废为宝, 十几年来已引起世界各国的广泛研究, 并在荷兰、日本等国家得到产业化应用<sup>[30]</sup>。日本岛根县污水处理厂、英国 Slough 污水处理厂和澳大利亚布里斯班 Oxley Creek 污水处理厂运行鸟粪石工艺使污水中磷的去除率分别达到 90%、97% 和 94%<sup>[31-33]</sup>。

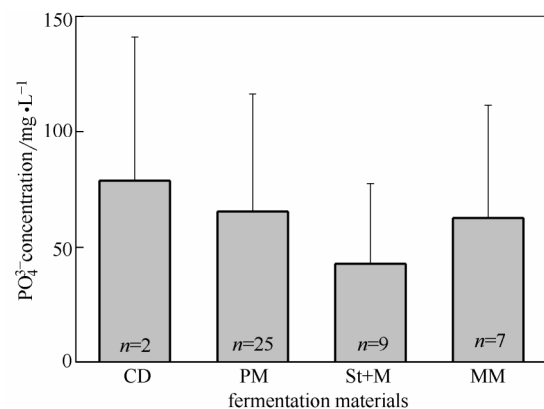


图 4 不同原料户用沼气池沼液磷酸盐浓度

Fig.4  $\text{PO}_4^{3-}$  concentration of household biogas from different materials

CD—cow dung; PM—pig manure; St+M—straw + manure; MM—mix manure; n—number of samples

## 2.3 沼液 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、磷酸盐结果对比

为了确定不同原料户用沼气池沼液 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和磷酸盐检测结果的普遍性, 将本研究所得结果与其他检测结果和污水综合排放标准进行对比, 如表 2 所示。结果表明: 以牛粪为原料的沼液中 COD 浓度比其他研究结果高,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度则较低; 以猪粪为原料的沼液中 COD 浓度与其他研究

表 2 不同原料户用沼气池沼液 COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和磷酸盐浓度

Table 2 Comparison of COD, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> concentrations from this study with previous studies and national standards

Raw material	COD/mg · L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N /mg · L <sup>-1</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /mg · L <sup>-1</sup>	Ref.
CD	6873	453	79	this study
	—	243	94	[21]
	2928	948	375	[34]
	—	1630	72	[35]
	3657	1879	65	this study
PM	6727	968	69	[18]
	2361	915	135	[34]
	3654	857	129	[34]
	—	2630	97	[35]
	—	809	712	[36]
	5865	1396	43	this study
St+M	—	460	55	[35]
	—	550	43	[35]
	—	655	236	[36]
	—	1517	258	[36]
	4581	1799	63	this study
MM	—	1680	278	[36]
	4400	1666	—	[37]
	500	25	1	GB 8978—1996

结果基本一致，而 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度比其他研究结果高；以秸秆加粪便的混合原料发酵产生的沼液中，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度较高；以混合粪便为原料的沼液中 COD 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度与其他研究结果基本一致，磷酸盐浓

度与大部分的研究结果基本一致。

### 2.4 沼液重金属浓度及其潜在生态风险评价

不同原料户用沼气池沼液中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 7 种重金属的结果如表 3 所示。不同地区户用沼气池沼液中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Pb、Zn 7 种重金属的结果如表 4 所示。

目前对重金属污染及其环境风险评价研究越来越受关注，方法主要有积累指数法、污染负荷指数法、潜在生态危害指数法及回归过量分析法等。瑞典科学家 Hakanson<sup>[38]</sup>提出潜在生态危害指数法广泛运用于重金属的生态风险评价<sup>[39-40]</sup>，该方法是基于元素丰度和释放能力的原则提出的，通过综合考虑重金属毒性，与区域背景值进行比较，定量计算出潜在生态风险程度，反映多种污染物对环境的综合效应，同时可以考察不同重金属离子的毒性差异。

Hakanson<sup>[38]</sup>提出的潜在生态风险指数公式如下

$$C_f^i = C_D^i / C_R^i \quad (1)$$

$$E_r^i = T_r^i C_f^i \quad (2)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (3)$$

式中 C<sub>f</sub><sup>i</sup> 代表单一重金属污染系数；C<sub>D</sub><sup>i</sup> 代表所测沼液样品重金属浓度平均值；C<sub>R</sub><sup>i</sup> 代表重金属背景参考值（本研究采用 GB 38383—2002《地表水环境质量标准》中Ⅲ类标准作为重金属背景参考值）；E<sub>r</sub><sup>i</sup> 为第 i 种重金属的潜在生态风险系数；T<sub>r</sub><sup>i</sup> 为重金属 i 的毒性相应因子；RI 为多种重金属的潜在生态风险

表 3 不同原料户用沼气池沼液重金属浓度

Table 3 Metal concentrations of different raw materials for household

Raw material	As/μg · L <sup>-1</sup>	Cd/μg · L <sup>-1</sup>	Cr/μg · L <sup>-1</sup>	Cu/μg · L <sup>-1</sup>	Hg/μg · L <sup>-1</sup>	Pb/μg · L <sup>-1</sup>	Zn/μg · L <sup>-1</sup>
CD	57.27	2.68	170.03	71.94	2.35	8.33	520.85
PM	84.54	1.55	37.13	269.33	1.71	8.14	1023.14
St + M	58.24	2.15	23.55	142.58	2.66	7.69	757.65
MM	35.49	1.24	24.61	237.28	1.78	5.43	1019.41

表 4 不同地区户用沼气池沼液重金属浓度

Table 4 Metal concentrations of different provinces for household

Province	As/μg · L <sup>-1</sup>	Cd/μg · L <sup>-1</sup>	Cr/μg · L <sup>-1</sup>	Cu/μg · L <sup>-1</sup>	Hg/μg · L <sup>-1</sup>	Pb/μg · L <sup>-1</sup>	Zn/μg · L <sup>-1</sup>
Zhejiang	191.88	1.15	24.67	127.69	1.94	4.27	712.93
Gansu	66.12	2.59	53.11	105.41	2.71	9.07	693.37
Sichuan	47.65	1.41	29.80	328.58	1.45	5.29	1021.30
Yunnan	1102.89	1.14	74.86	110.51	2.02	23.79	589.67
Fujian	11.46	0.16	3.19	53.11	0.80	1.90	473.14
Jiangxi	17.12	0.85	6.47	64.80	1.69	3.88	828.08
Henan	128.57	3.53	72.80	516.68	2.95	14.00	1686.30
Hubei	47.68	2.66	55.40	561.60	2.84	11.19	2718.18

指数。

测定的 7 种重金属生物毒性系数  $T_r^i$  和背景参考值  $C_R^i$  如表 5 所示。 $E_r^i$  和 RI 指数范围及其对应的生态风险程度见表 6。不同原料和不同地区户用沼气池沼液 7 种重金属潜在生态风险系数和风险指数分别列于表 7 和表 8 中。

表 5 重金属生物毒性系数  $T_r^i$  和背景参考值  $C_R^i$

Table 5 Toxic response factors and background reference level of heavy metals

Heavy metal	$T_r^i$	$C_R^i/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
As	10	100
Cd	30	10
Cr	2	100
Cu	5	1000
Hg	40	1
Pb	5	100
Zn	1	2000

表 6 重金属潜在生态风险系数、风险指数与生态危害程度的关系

Table 6 Relation of potential ecological risk factor and potential ecological risk index with ecological risk level

$E_r^i$	RI	Ecological risk level
$E_r^i < 35$	RI < 130	轻微生态危害
35 $E_r^i < 70$	130 RI < 260	中等生态危害
70 $E_r^i < 140$	260 RI < 520	强生态危害
140 $E_r^i < 280$	RI 520	很强生态危害
$E_r^i \geq 280$		极强生态危害

分析不同发酵原料的沼液中单一重金属潜在生态风险系数  $E_r^i$ ：以猪粪为原料的沼液中 Hg 为中等生态危害，其他 3 种原料的沼液中 Hg 属于强生态危害；沼液中其余六种重金属  $E_r^i$  均小于 35，可视为轻微生态危害。从总的潜在生态风险指数 RI 结果来看，所有原料的沼液 RI 均小于 130，属于轻微的生态风险等级。

分析不同地区沼液中单一重金属潜在生态风险系数  $E_r^i$ ：云南的沼液 As 属强生态危害，其余 7 个省的沼液 As 属轻微生态危害；福建的沼液中 Hg 属轻微生态危害，四川和江西的沼液 Hg 属中等生态危害，其余 5 个省的沼液 Hg 属强生态危害；Cd、Cr、Cu、Pb、Zn 五种重金属  $E_r^i$  均小于 35，可视为轻微生态危害。从总的潜在生态风险指数 RI 结果来看，云南、河南和湖北的沼液 RI 介于 130 ~ 260 之间，属于中等生态风险；其余 5 个省的沼液 RI 小于 130，属于轻微的生态风险等级。此外，云南省的沼液中 As 浓度远高于其他省份的沼液，并且这些沼液样品的原料均为猪粪，因此在后续的研究中可对云南省以猪粪为原料的户用沼气池进行更系统、更全面的分析和研究，探索重金属的污染是否具有普遍性，并从原料入手探索重金属污染的来源。

根据总体污染程度分析，重金属元素的污染程度顺序是： $\text{Hg} > \text{As} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn}$ 。但

表 7 不同原料户用沼气池沼液重金属潜在生态风险系数和风险指数

Table 7 Potential ecological risk factors and potential ecological risk index of different raw materials for household

Raw material	$E_r^i$							RI
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn	
CD	5.73	8.04	3.40	0.36	94.0	0.42	0.26	112.20
PM	18.18	4.65	0.74	1.35	68.4	0.41	0.51	94.24
St + M	5.82	6.45	0.47	0.71	106.4	0.38	0.38	120.62
MM	3.55	3.72	0.49	1.19	71.2	0.27	0.51	80.93

表 8 不同地区户用沼气池沼液重金属潜在生态风险系数和风险指数

Table 8 Potential ecological risk factors and potential ecological risk index of different provinces for household

Province	$E_r^i$							RI
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn	
Zhejiang	19.19	3.45	0.49	0.64	77.6	0.21	0.36	101.94
Gansu	6.61	7.77	1.06	0.53	108.4	0.45	0.35	125.17
Sichuan	4.77	4.23	0.60	1.64	58.0	0.26	0.51	70.01
Yunnan	110.29	3.42	1.50	0.55	80.8	1.19	0.29	198.04
Fujian	1.15	0.48	0.06	0.27	32.0	0.10	0.24	34.29
Jiangxi	1.71	2.55	0.13	0.32	67.6	0.19	0.41	72.92
Henan	12.86	10.59	1.46	2.58	118.0	0.70	0.84	147.03
Hubei	4.77	7.98	1.11	2.81	113.6	0.56	1.36	132.18

我国的水质标准中规定的重金属浓度较欧盟标准更高,若运用欧盟标准计算沼液的生态风险等级将更高。目前污水中重金属的处理方法以吸附为主。膨润土的阳离子交换容量 CEC (cation exchange capacity) 较大,对重金属阳离子具有较强的吸附能力,经改性后,对污水中的 Cu、Pb、Cd、Cr、Hg 等重金属离子具有一定吸附效果<sup>[41]</sup>。

### 3 结 论

沼气池厌氧发酵的原料不同则沼液中的成分也有所差异。因此,在沼液的处理和利用时应注意这些差别才能对其进行更有针对性的处理,并能更有效地对沼液进行资源化。

通过对 4 种不同原料沼气池沼液的成分分析,结果表明:

(1) 以牛粪为原料的沼气池,沼液中 COD 浓度较高,而  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度则明显低于其余 3 类原料;以猪粪为原料的沼气池,沼液中 COD 浓度最低,但  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度最高。牛粪原料沼液的 COD/ $\text{NH}_4^+$  较高,平均值达到 15 左右,而其余 3 种原料的沼液中 COD/ $\text{NH}_4^+$  均低于 5。

(2) 以牛粪为原料的沼气池,沼液中  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度最高,平均值达到  $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,而秸秆与粪便混合原料沼液  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度明显低于其他 3 类原料,平均值为  $43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3) 以猪粪为原料的沼液中 Hg 为中等生态危害,其他 3 种原料的沼液中 Hg 属于强生态危害;沼液中其余 6 种重金属均可视为轻微生态危害。从生态风险指数 RI 来看,所有原料的沼液 RI 均小于 130,属于轻微的生态风险等级。

(4) 云南的沼液 As 属强生态危害,浙江、甘肃、云南、河南和湖北的沼液中 Hg 属强生态危害,四川和江西的沼液 Hg 属中等生态危害。云南、河南和湖北的沼液 RI 介于 130~260 之间,属于中等生态风险。

### References

- [1] Wu Shuhang(吴淑杭), Jiang Zhenfang(姜震方), Yu Qingying(俞清英). Livestock manure pollution situation and development trend[J]. *Shanghai Agricultural Science and Technology*(上海农业科技), 2002, 1: 9-10
- [2] Li Jingming(李景明). The status quo of China's rural biogas construction and development prospects[EB/OL]. [2008-10-04]. [http://www.sdpe.cn/zixun\\_content.asp?id=105](http://www.sdpe.cn/zixun_content.asp?id=105)
- [3] Gan Fuding(甘福丁), Wei Shiqing(魏世清), Qin Wenneng(覃文能), Zeng Guangyu(曾广宇), Li Jinhui(李金怀), Jiang Hubo(蒋湖波). Effect of biogas slurry on tabe bean quality and soil fertility[J]. *China Biogas*(中国沼气), 2011, 29(1): 59-60
- [4] Zhou S Y, Zhang B, Cai Z F. Emery analysis of a farm biogas project in China: A biophysical perspective of agricultural ecological engineering[J]. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 2010, 15(5): 1408-1418
- [5] Ye Xiaomei(叶小梅), Chang Zhizhou(常志州), Qian Yuting(钱玉婷), Pan Juncai(潘君才), Zhu Jin(朱谨). Investigation on large and medium scale biogas plants and biological properties of digestate in Jiangsu province[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*(农业工程学报), 2012, 28(6): 222-227
- [6] Guo Qiang(郭强), Chai Xiaoli(柴晓利), Cheng Haijing(程海静), Zhao Youcai(赵由才). Comprehensive utilizing of biogas liquid residue[J]. *Renewable Resources*(再生资源研究), 2005(6): 37-41
- [7] Lu Mei(陆梅), Mao Yurong(毛玉荣), Yang Kanglin(杨康林), Xia Zefen(夏泽芬), Chen Zhonglun(陈忠伦). The use of biogas slurry residue[J]. *Agricultural Service*(农技服务), 2007, 24(5): 37-39
- [8] Guo Qiang(郭强), Niu Dongjie(牛冬杰), Cheng Haijing(程海静), Zhao Youcai(赵由才). Comprehensive utilizing of biogas residue[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*(中国资源综合利用), 2005(12): 11-15
- [9] Lin Jianfeng(林剑锋). Application technique for biogas fermenting product[J]. *Renewable Energy Resources*(可再生能源), 2003, 4: 36-38
- [10] Zhang Lingling(张玲玲), Li Zhaohua(李兆华), Lu Min(鲁敏), Zhao Quan(赵泉), Guo Ting(郭婷), He Youcai(何友才), Zhang Huaxiang(张华祥). Analysis on utilization of biogas slurry[J]. *Resource Development and Market*(资源开发与市场), 2011, 27(3): 260-262
- [11] Wang Liwei(王莉玮), Jiang Xiaoli(蒋小丽), Yang Zhimin(杨志敏), Chen Yucheng(陈玉成). On COD removal from biogas slurry by bamboo charcoal-microbe technology[J]. *Journal of Southwest China Normal University: Natural Science Edition* (西南师范大学学报:自然科学版), 2012, 37(10): 130-134
- [12] Tenca A, Schievano A, Lonati S, Malagutti L, Oberti R, Adani F. Looking for practical tools to achieve next-future applicability of dark fermentation to produce bio-hydrogen from organic materials in continuously stirred tank reactors[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 7910-7916
- [13] Gao Tongguo, Chen Nan, Li Weiqun, Li Baozhen, Yuan Hongli. Effect of highly efficient nutrition solution of biogas slurry on yield and quality of vegetables[J]. *Agricultural Science & Technology*, 2011, 12(4): 567-570
- [14] Zhang Quanguo(张全国), Liu Zhenbo(刘振波), Li Gailian(李改莲), Li Pengpeng(李鹏鹏). Research on field trial application of anaerobic fermentation slurry extender[J]. *Journal of Safety and Environment* (安全与环境学报), 2007, 7(2): 18-21
- [15] Zhang Jifang(张继芳), Yuan Hairong(袁海荣), Zou Dexun(邹德勋), Liu Yanping(刘研萍). Security risk analysis on the nutrients and heavy metals of biogas slurry in agricultural application[J]. *Journal of Anhui Agricultural Science*(安徽农业科学), 2012, 40(19): 10246-10250
- [16] Duan Ran(段然), Wang Gang(王刚), Yang Shiqi(杨世琦), Yang Zhengli(杨正礼). Reliminary research of potential pollution on farmland soil after using biogas[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*(吉林农业大学学报), 2008, 30(3): 310-315
- [17] State Environmental Protection Administration, Water and

- Wastewater Monitoring Analysis Method Editorial Board(国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会). Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods(水和废水监测分析方法)[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002
- [18] Xing Ze(邢曷), Chen Yucheng(陈玉成), Xiong Bailian(熊佰炼), Chen Yao(陈瑶), Chang Chen(常琛). The static research on adsorption characteristics and removal efficiency of COD by different zeolite substrates in biogas slurry[J]. *Agricultural Mechanization Research(农机化研究)*, 2013, **11**: 227-230
- [19] Zhang Quanguo(张全国), Yang Qunfa(杨群发), Li Suiliang(李随亮), Fan Zhenshan(范振山). Influence of fermentation conditions on the content of ammonia nitrogen in anaerobic fermentation slurry[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报)*, 2005, **21**(6): 114-117
- [20] Chen Silin(陈思琳), Liu Fang(刘方), Zhang Dengyu(张登宇), Fang Congbo(方聪波). Adsorption effect of charcoal and activated carbon on  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , TP and COD in biogas slurry[J]. *Guizhou Agricultural Sciences(贵州农业科学)*, 2012, **40**(3): 204-206
- [21] Yang Mingzhen(杨明珍), Bao Zhenyu(包震宇), Shi Xiaochun(师晓春), Wang Desheng(汪德生). Experimental study on treatment for anaerobic fermentation slurry by struvite precipitation[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection(工业安全与环保)*, 2011, **37**(3): 31-32
- [22] Sun Hongwei(孙洪伟), Wang Shuying(王淑莹), Wang Ximing(王希明), Shi Xiaoning(时晓宁), Peng Yongzhen(彭永臻). Advanced nitrogen removal from landfill leachate with highly concentrated ammonia nitrogen via nitrite in SBR[J]. *CIESC Journal(化工学报)*, 2009, **60**(7): 1806-1811
- [23] Zhu Rulong(朱如龙), Wang Shuying(王淑莹), Li Jun(李军), Wang Kai(王凯), Miao Lei(苗蕾), Peng Yongzhen(彭永臻). Advanced nitrogen removal of landfill leachate in single stage oxic pulsed SBR process[J]. *CIESC Journal(化工学报)*, 2012, **63**(10): 3262-3268
- [24] Liu Bo(刘波), Chen Yucheng(陈玉成), Wang Liwei(王莉玮), He Juan(何娟), Liu Jiangguo(刘江国), Liang Qinshuang(梁勤爽). Phosphorus adsorption characteristics of four substrates in constructed wetland[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering(环境工程学报)*, 2010, **4**(1): 44-48
- [25] Chen Jianguo(陈建刚). Research on the mechanism of phosphate immobilization and the intensified phosphate immobilization technology of zeolite synthesized from coal fly ash[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2007
- [26] Ding Wenming(丁文明), Huang Xia(黄霞). Progress of studies on phosphorus removal from wastewater by adsorbents[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control(环境污染治理技术与设备)*, 2002, **3**(10): 23-27
- [27] Karageorgiou K, Paschalis M, Anastassakis G N. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **139**(10): 447-452
- [28] Biswas B K, Inoue K, Gbimire K N, Harada H, Ohto K, Kawakita H. Removal and recovery of phosphorus from water by means of adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium[J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(18): 8685-8690
- [29] Xing Ze(邢曷), Chen Yucheng(陈玉成), Xiong Bailian(熊佰炼), Sun Xiaodong(孙晓东), Sun Xiaojing(孙晓静). Static adsorption characteristics and removal efficiency of phosphate in biogas slurry by different zeolite substrates[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering(环境工程学报)*, 2013, **7**(2): 494-500
- [30] Zhang Yusheng(张玉生), Li Chaoqun(李超群), Lin Jinqing(林金清). Amount of alkali needed and variation patterns in phosphorus recovery process by struvite[J]. *CIESC Journal(化工学报)*, 2012, **63**(7): 2217-2223
- [31] Ueno Y. Three years operating experience selling recovered struvite from full-scale plants// The Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes[C]. 2001, Scope 39: 14
- [32] Jaffer Y, Clark T A, Pearce P, et al. Potential phosphorus recovery by struvite formation[J]. *Water Research*, 2002, **36**: 1834-1842
- [33] Munch E V, Barr K. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams[J]. *Water Research*, 2001, **35**(1): 151-159
- [34] Sui Qianwen(隋倩雯), Dong Hongmin(董红敏), Zhu Zhiping(朱志平), Huang Hongkun(黄宏坤). Present status of biogas effluent treatment technology research and application[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology(中国农业科技导报)*, 2011, **13**(1): 83-87
- [35] Li Yiwen(李祎雯), Qu Yinghua(曲英华), Xu Yilin(徐奕琳), Han Yanxiao(韩艳霄), Lin Cong(林聪). Change of nutrition contents of biogas slurry with different fermentation raw materials[J]. *China Biogas(中国沼气)*, 2012, **30**(3): 17-21
- [36] Zhang Chang'ai(张昌爱), Wang Yanqin(王艳芹), Yuan Changbo(袁长波), Yao Li(姚利), Liu Ying(刘英). Analysis on the difference of nutrition contents between different anaerobic fermentation residue from different raw materials[J]. *Modern Agricultural Sciences(现代农业科学)*, 2009, **16**(1): 44-46
- [37] Liu Xilong(刘喜龙), Liu Jianwei(刘建伟), Liu Bin(刘宾). Research status and progress on safe use of biogas slurry[J]. *Journal of Anhui Agricultural Science(安徽农业科学)*, 2012, **40**(2): 968-971
- [38] Lars Hakanson. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, **14**(8): 975-1001
- [39] Ma Deyi(马德毅), Wang Juying(王菊英). Evaluation on potential ecological risk of sediment pollution in main estuaries of China[J]. *China Environmental Science(中国环境科学)*, 2003, **23**(5): 521-531
- [40] Fan Wenhong(范文宏), Zhang Bo(张博), Zhang Rong(张融), Deng Baoshan(邓宝山). Speciation characteristics and potential ecological risk of heavy metals in surface sediments of Jinzhou bay[J]. *Marine Environmental Science(海洋环境科学)*, 2008, **27**(1): 54-58
- [41] Chen Peirong(陈培榕), Wu Yaoguo(吴耀国), Liu Baochao(刘保超). Progress in the modification of bentonite-based heavy metal adsorbent[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展)*, 2009, **28**(9): 1647-1652