

李文姣, 张丽, 刘东方, 等. 不同钝化剂对猪粪中重金属 Cu Zn Mn 钝化效果的研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6): 1262–1269.

LI Wen-jiao, ZHANG Li, LIU Dong-fang, et al. Impact of different passivating agents on heavy metals Cu, Zn and Mn in pig manure [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(6): 1262–1269.

# 不同钝化剂对猪粪中重金属 Cu Zn Mn 钝化效果的研究

李文姣, 张丽, 刘东方\*, 黄文力, 魏孝承, 王振东

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300350)

**摘要:**为降低猪粪中重金属的生物可利用性,探讨了硫化钠、凹凸棒土、粉煤灰、熟石灰4种钝化剂对猪粪中重金属钝化效果的影响。钝化28 d的实验结果表明,在4种钝化剂投加量分别为1%、10%、10%、10%的情况下:硫化钠对猪粪中Cu的钝化率可达86.84%,对Zn的钝化率为65.64%;凹凸棒土对Cu的钝化率为87.86%,对Zn的钝化率为32.82%;粉煤灰对Cu的钝化率为74.70%,但对猪粪中的Zn是活化作用;熟石灰对Zn的钝化率为26.59%,但对猪粪中的Cu是活化作用。在这4种钝化剂中,硫化钠、凹凸棒土和粉煤灰对猪粪中Mn起到一定的钝化作用,熟石灰则是活化猪粪中的Mn。综上所述,硫化钠和凹凸棒土作为钝化猪粪中重金属的添加剂,可以有效降低猪粪中重金属的生物可利用性。

**关键词:**硫化钠;凹凸棒土;粉煤灰;熟石灰;猪粪;重金属;钝化

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)06-1262-08 doi:10.11654/jaes.2017-1433

## Impact of different passivating agents on heavy metals Cu, Zn and Mn in pig manure

LI Wen-jiao, ZHANG Li, LIU Dong-fang\*, HUANG Wen-li, WEI Xiao-cheng, WANG Zhen-dong

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

**Abstract:** The effects of sodium sulfide, attapulgite, fly ash and hydrated lime on the passivation of heavy metals in pig manure were investigated. The results showed that after 28 days of passivation, with a 1% (m/m) addition of sodium sulfide, the passivation rates of Cu and Zn were 86.84% and 65.64%, respectively. With a 10% (m/m) addition of attapulgite, the passivation rates of Cu and Zn were 87.86% and 32.82%, respectively. With a 10% addition of fly ash, 74.70% of Cu was immobilized in the treatment, but no passivating effect on Zn was observed. On the contrary, a 10% (m/m) addition of hydrated lime achieved a passivation rate of 26.59% on Zn, but activated Cu. Among these four passivating agents, sodium sulfide, attapulgite, and fly ash displayed a certain passivation effect on Mn in pig manure, but hydrated lime showed the opposite effect. Therefore, sodium sulfide and attapulgite can be used as passivating agents to effectively reduce the bioavailability of heavy metals in pig manure.

**Keywords:** sodium sulfide; attapulgite; fly ash; hydrated lime; pig manure; heavy metals; passivation

随着我国规模化养殖业的快速发展,畜禽粪便的产量逐年增加,畜禽粪便中含有大量的有机物及丰富的氮、磷、钾等营养元素,也含有源于饲料添加剂未被畜禽吸收的重金属,畜禽粪便的直接施用可能会给环境和农产品带来重金属污染的风险<sup>[1]</sup>。因此,在用作肥料之前需要对粪便中的重金属进行处理。目前对畜禽

粪便重金属污染治理方法主要有两种:一是通过化学或生物方法直接将重金属从粪便中去除的分离技术;二是通过一定的方法稳定粪便中重金属,降低重金属的生物可利用性的钝化技术<sup>[2]</sup>。目前,畜禽粪便重金属钝化研究主要是在堆肥过程中添加钝化剂或直接利用堆肥的方法降低粪便重金属的生物可利用性<sup>[3]</sup>,直

收稿日期:2017-10-21 录用日期:2018-01-04

作者简介:李文姣(1993—),女,山东青岛人,硕士研究生,从事固体废物资源化利用研究。E-mail:18222932675@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)

接利用钝化剂钝化猪粪重金属的研究相对较少。

目前,钝化剂的种类繁多,其中硫化钠和凹凸棒土对污泥和土壤中重金属的钝化效果显著<sup>[4-5]</sup>。硫化钠用于钝化畜禽粪便中重金属的研究相对较少。陈三理<sup>[4]</sup>的研究表明硫化物对污泥中 Cu、Zn 均有显著的钝化作用,可交换态 Cu、Zn 分别降低了 87.3%和 98.8%。凹凸棒土具有的独特结构使其拥有强大吸附能力和离子交换能力。高洋<sup>[6]</sup>和袁建立<sup>[7]</sup>的研究结果表明在添加凹凸棒土的鸡粪堆肥发酵过程中,重金属 Cd、Cr、Ni 和 Zn 的形态变化表现出由不稳定形态向稳定形态转化的趋势。粉煤灰和熟石灰作为常规的钝化材料,在畜禽粪便、污泥、土壤的重金属钝化研究中应用很多,在以往的研究中,这两种钝化材料对重金属的钝化效果都十分明显。粉煤灰含有较多的碱性物质(如氧化钙和氧化镁),是一种固相集合体,可以与金属离子发生沉淀反应,其比表面积较大,分散度较高,形状多呈球状空心微珠,并且表面存在着大量的硅和铝等活性基团和表面价键的不饱和性,使其同时具有吸附、沉淀作用,粉煤灰这些性质可固定猪粪中重金属<sup>[8]</sup>。高兆慧等<sup>[9]</sup>的研究结果表明以猪粪为原料,粉煤灰为钝化剂进行好氧堆肥,堆肥前后重金属 Cu、Zn 的形态趋于稳定化,堆肥重金属 Cu、Zn 的浸出风险得到有效的降低。熟石灰加入到粪便后,形成碱性环境,其与重金属反应形成稳定化合物,使重金属生物可利用性降低。李春萍等<sup>[10]</sup>在污泥中添加熟石灰后,污泥中酸可提取态的 Cd、Cu、Zn 含量均显著降低,污泥中重金属的生物可利用性得到有效降低。

此外,通过查阅文献可知,现阶段涉及到钝化剂对粪便中重金属钝化效果受时间影响的研究也相对较少,所以在研究不同钝化剂对猪粪重金属钝化效果的同时,应考虑其钝化效果受时间的影响。

本实验选用硫化钠、凹凸棒土、粉煤灰和熟石灰 4 种钝化剂,进行猪粪中重金属 Cu、Zn、Mn 钝化效果比较研究,以期筛选出有实际应用前景的适合于钝化猪粪中 Cu、Zn、Mn 的钝化剂。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验材料是采自于天津某养殖基地的猪粪样品,

样品自然风干,研磨,过 40 目标准筛,封袋备用。猪粪的基本性质以及其重金属含量见表 1、表 2。目前,我国肥料标准中未对 Cu 和 Zn 进行限量,依据德国腐熟堆肥中部分重金属的限量标准<sup>[11]</sup>(Cu 和 Zn 的限量分别为 100 mg·kg<sup>-1</sup> 和 400 mg·kg<sup>-1</sup>),所取猪粪粪样中 Cu 和 Zn 的含量均超标,并且 Mn 的含量也较高。

硫化钠购于天津市奥淇医科医药销售有限公司,分析纯,相对质量分数 78.04%,水溶液呈强碱性。凹凸棒土购于定鼎邦矿产品科技,主要成分包括 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、灼碱等,水溶液呈碱性。粉煤灰购于蓝科环保材料,主要含有 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等,水溶液呈弱碱性。熟石灰粉购于南京宝热化工有限公司,分子量 74.8,呈强碱性,pH 值 12.4。

### 1.2 实验方法

本研究共设置 5 组实验:①对照组(未加钝化剂的猪粪粉末);②猪粪粉末+硫化钠;③猪粪粉末+凹凸棒土;④猪粪粉末+粉煤灰;⑤猪粪粉末+熟石灰。4 种钝化剂的投加量是在前期实验的基础上确定的,分别为 1%、10%、10%和 10%。猪粪粉末与一定量的钝化剂混合,加入适量的去离子水,混合均匀,试样的含水率保持在 63%左右,然后在钝化的第 1、3、7、14、21、28 d 进行取样。取出的试样在 105 °C 下烘干至恒质量,研磨,过 40 目标准筛,测过筛后样品的 pH、电导率和猪粪中重金属的各种形态。利用 Tessier 连续提取法<sup>[12]</sup>提取出猪粪中不同形态重金属,并用火焰原子吸收法进行测定。由于实验数据会受到各种客观因素的干扰,火焰原子吸收法每次测定的数据会有一些的波动,所以本实验利用各种形态重金属所占全量的比例来表征钝化剂的钝化效果。

### 1.3 测定与分析方法

#### 1.3.1 含水率、pH 和电导率测定方法

含水率的测定方法是将湿样在 105 °C 下烘干至恒质量,测量前后的质量之差,从而得出含水率。

pH 和电导率的测定方法是将烘干后的样品按

表 2 猪粪中重金属 Cu、Zn、Mn 含量(mg·kg<sup>-1</sup>)

Table 2 The total amount of Cu, Zn and Mn in pig manure(mg·kg<sup>-1</sup>)

重金属	Cu	Zn	Mn
浓度	277.83±8.37	1140±22.91	545.83±10.92

表 1 猪粪的基本理化性质

Table 1 The properties of pig manure

含水率/%	pH	电导率/mS·cm <sup>-1</sup>	氧化还原电位/mV	有机质含量/%	TN/%	TP/%
72.93±0.89	7.42±0.36	5.14±0.34	38±8	70.9±0.3	3.13±0.12	3.02±0.15

固液比 1:10 混合均匀,在温度为 25 ℃,摇床转速为 200 r·min<sup>-1</sup> 的条件下振荡 1 h,测定悬浮液的 pH 和电导率。

### 1.3.2 重金属测定方法

重金属元素的测定方法主要包括重金属全量测定和不同形态的重金属浸提测定:全量 Cu、Zn、Mn 的测定采用王水-高氯酸消解,使用火焰原子吸收法进行测定;重金属的不同形态采用 Tessier 连续提取法浸提,将不同形态的重金属提取至溶液中,然后再用火焰原子吸收法进行测定。

### 1.4 钝化效果的表征

依照 Tessier 连续提取法,重金属的形态可以分为 5 种,分别为离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物及有机物结合态和残渣态。不同形态重金属被生物利用的难易程度不同,将易于被生物利用的离子交换态和碳酸盐结合态重金属所占全量的比例之和称为生物可利用性系数(MF)<sup>[13]</sup>。

$$MF=(F1+F2)/(F1+F2+F3+F4+F5)\times 100\%$$

公式中 F1、F2、F3、F4 和 F5 分别代表离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物及有机物结合态和残渣态的浓度(mg·kg<sup>-1</sup>)。MF 的数值越小,金属在环境中生物可利用性越低,对生态环境和植物的危害越低。

钝化率=(原猪粪中某金属的 MF-钝化后猪粪某金属的 MF)/原猪粪中某金属的 MF×100%

钝化率越高,说明钝化剂对猪粪中重金属的钝化效果越好。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同钝化剂对 Cu 的钝化效果

未加钝化剂前,猪粪中 Cu、Zn、Mn 的 5 种形态所占全量的比例见表 3。

4 种钝化剂对猪粪中 Cu 的形态和 MF 的影响如图 1 和图 2 所示。由图可知,硫化钠、凹凸棒土、粉煤灰和熟石灰对猪粪中 Cu 的钝化效果存在较大的差异。

原猪粪中 Cu 主要以硫化物及有机物结合态存

在,但是离子交换态 Cu 所占比例为 17.10%,生物可利用性较高,对环境危害较大。硫化钠加入当日,离子交换态 Cu 所占全量比例由对照组的 17.10%降低到 1.05%,碳酸盐结合态 Cu 所占全量的比例由 8.43%降低到 1.15%,MF 由对照组的 25.53%降低到 2.20%(图 2),硫化钠对猪粪中 Cu 的钝化效果明显。随着钝化时间的延长,硫化钠的钝化效果没有发生明显的变化。钝化 28 d,猪粪中离子交换态 Cu 所占全量的比例为 2.06%,碳酸盐结合态 Cu 所占全量比例为 1.30%,试样 MF 为 3.36%,此时硫化钠对猪粪中 Cu 的钝化率为 86.84%。

凹凸棒土和粉煤灰对猪粪中 Cu 的钝化效果类似。加入钝化剂当日,试样中离子交换态 Cu 所占全量的比例为 18.11%和 24.45%,碳酸盐结合态所占全量的比例为 7.47%和 6.72%,试样 MF 为 24.90%和 37.16%,此时,钝化剂的钝化作用不明显。随钝化时间的延长,钝化剂的钝化作用开始显现出来。钝化 28 d 后,试样中离子交换态 Cu 所占全量的比例降到 2.00%和 3.63%,碳酸盐结合态 Cu 所占全量的比例降为 1.10%和 2.83%,试样 MF 降低到 3.10%和 6.46%,此时凹凸棒土和粉煤灰对猪粪中 Cu 的钝化率分别为 87.86%和 74.70%。可见,钝化时间延长,凹凸棒土和粉煤灰对猪粪中 Cu 的钝化效果很好。

熟石灰与其他 3 种钝化剂完全不同,不仅没有钝化效果,反而将其活化。随着钝化时间的延长,熟石灰活化猪粪中 Cu 的现象越来越严重。钝化 28 d 后,试样中离子交换态 Cu 所占全量的比例升高到 49.89%,MF 升高到 56.11%。在此期间,硫化物及有机物结合态 Cu 所占全量的比例不断下降,可推测离子交换态和碳酸盐结合态所占全量的比例不断升高的原因是试样中硫化物及有机物结合态 Cu 转化为离子交换态和碳酸盐结合态 Cu,致使猪粪中 Cu 生物可利用性提高。因此熟石灰对猪粪中 Cu 没有起到钝化作用,反而会将其活化。

### 2.2 不同钝化剂对 Zn 的钝化效果

4 种钝化剂对猪粪中 Zn 的形态和 MF 的影响如图 3 和图 4 所示,理化性质不同的 4 种钝化剂对猪粪

表 3 猪粪中 Cu、Zn、Mn 的 5 种形态所占全量的比例(%)

Table 3 The proportion of five forms of Cu, Zn and Mn in pig manure(%)

形态	离子交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化物结合态	硫化物及有机物结合态	残渣态
Cu	17.10±2.10	8.43±1.19	10.86±0.70	58.96±0.92	4.64±0.10
Zn	4.09±0.74	16.63±1.71	45.73±2.06	28.40±1.91	5.15±1.24
Mn	6.64±1.07	33.77±0.96	36.61±2.01	15.29±1.51	7.69±0.84

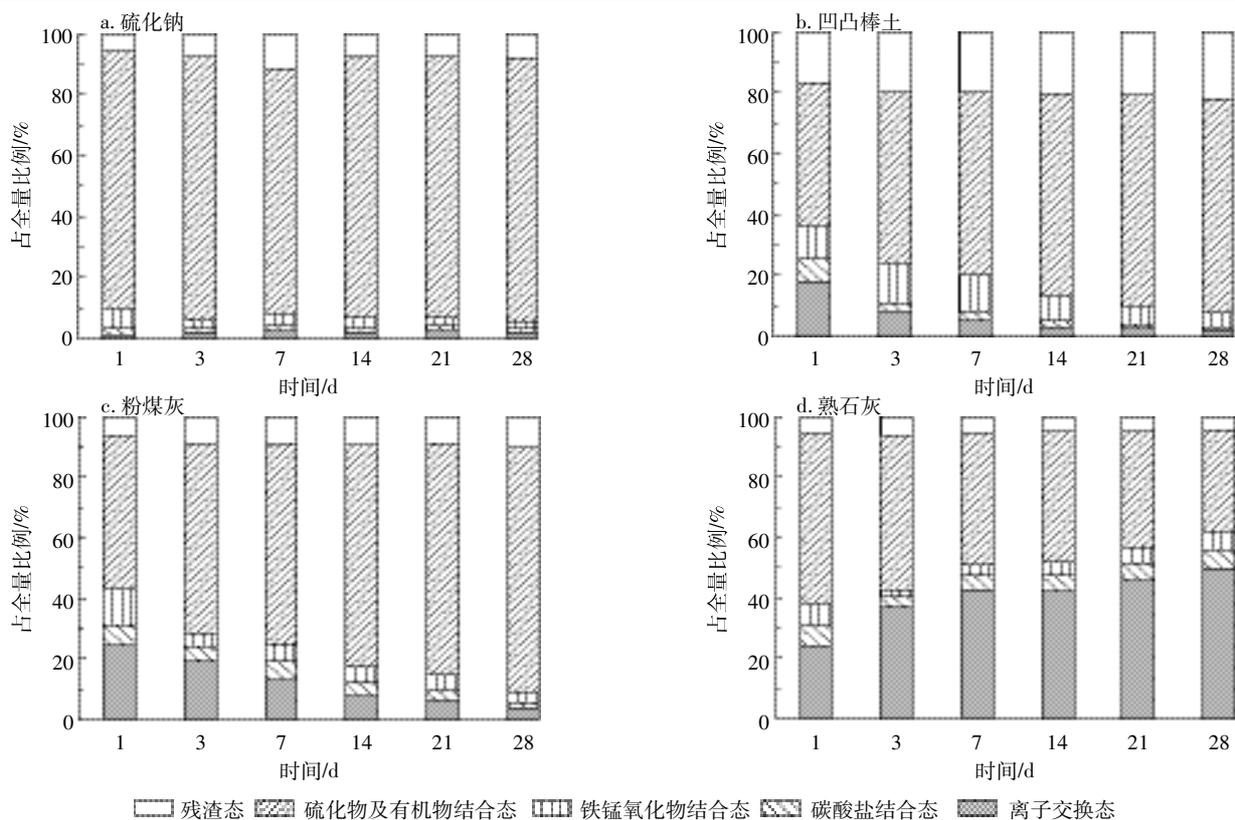


图 1 不同钝化剂对猪粪中 Cu 形态的影响

Figure 1 The effect of different passivating agents on the forms of Cu in pig manure

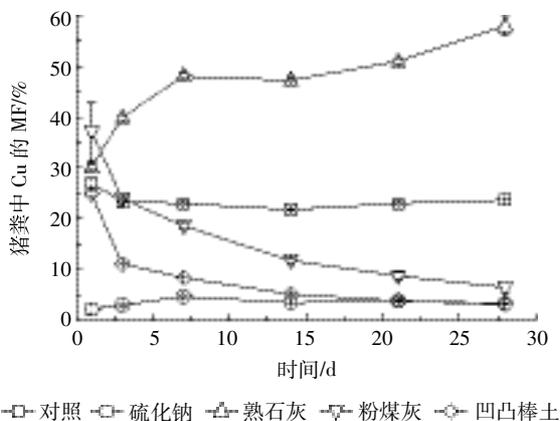


图 2 不同钝化剂对猪粪中 Cu 的 MF 的影响

Figure 2 The effect of different passivating agents on MF of Cu in pig manure

中 Zn 的钝化效果不同。

原猪粪中 Zn 主要以铁锰氧化物结合态存在,但离子交换态和碳酸盐结合态 Zn 所占全量的比例之和高达 20.72%,对环境的危害较大,需要将生物可利用性较高形态的 Zn 转化为生物可利用性较低形态的 Zn,降低猪粪中 Zn 对环境的危害。

由图 4 可知,加入硫化钠当日,试样 MF 由对照组的 20.72%降低到 5.22%。随着钝化时间的延长,硫

化钠对猪粪中 Zn 的钝化效果基本稳定,试样 MF 都较低。钝化 28 d 后,猪粪中离子交换态 Zn 所占全量比例为 1.98%,碳酸盐结合态 Zn 所占全量的比例为 5.15%,MF 为 7.13%,此时硫化钠对猪粪中 Zn 的钝化率为 65.64%。钝化 1、3、7、14、21 d,硫化钠对猪粪中 Zn 的钝化率分别为 74.81%、68.87%、66.65%、65.30%和 67.95%。

凹凸棒土对猪粪中离子交换态和碳酸盐结合态 Zn 的钝化作用不如硫化钠。加入凹凸棒土当日,离子交换态所占全量的比例由对照组的 4.09%降到 3.33%,碳酸盐结合态所占比例由 16.63%变为 19.60%,MF 由 20.72%变为 22.93%。但是延长钝化时间,凹凸棒土会对猪粪中 Zn 起到一定的钝化作用。钝化 28 d 后,试样中离子交换态 Zn 所占全量的比例为 1.48%,碳酸盐结合态所占比例为 12.44%,试样 MF 为 13.92%,钝化率为 32.82%。

粉煤灰对猪粪中 Zn 没有钝化效果,反而将其活化。粉煤灰加入后,离子交换态 Zn 所占全量比例由对照组的 4.09%升高到 7.22%,试样 MF 由 20.72%升高到 28.28%。延长钝化时间,实验组的 MF 始终高于对照组。钝化 28 d 后,实验组的 MF 为 24.2%。因此可知

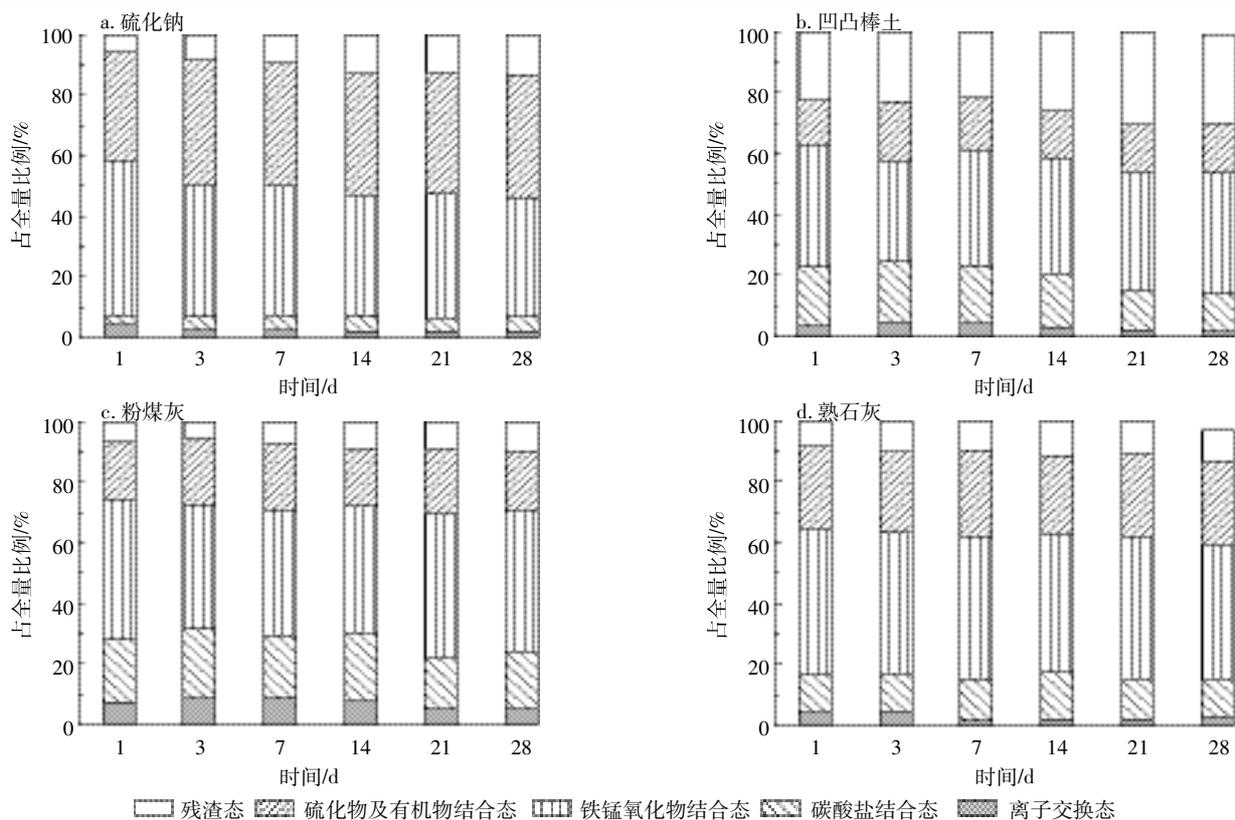


图 3 不同钝化剂对猪粪中 Zn 形态的影响

Figure 3 The effect of different passivating agents on the forms of Zn in pig manure

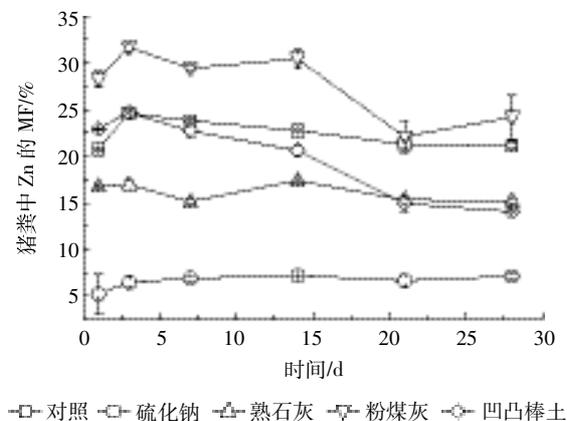


图 4 不同钝化剂对猪粪中 Zn 的 MF 的影响

Figure 4 The effect of different passivating agents on MF of Zn in pig manure

粉煤灰对猪粪中 Zn 没有钝化效果。

熟石灰对猪粪中 Zn 有一定的钝化效果。熟石灰加到猪粪当日,实验组的 MF 由 20.72%降到 16.79%。钝化 28 d 后, MF 降低到 15.21%,此时熟石灰对猪粪中 Zn 的钝化率为 26.59%。

### 2.3 不同钝化剂对 Mn 的钝化效果

猪粪中 Mn 主要以碳酸盐结合态和铁锰氧化物

结合态存在,离子交换态所占全量的比例为 10.64%。钝化剂对猪粪中离子交换态 Mn 作用明显,对碳酸盐结合态 Mn 作用不明显,所以本研究主要以离子交换态所占全量比例的大小来表征钝化剂对猪粪中 Mn 的钝化效果。

4 种钝化剂钝化猪粪中 Mn 的结果和离子交换态所占全量的比例分别如图 5 和图 6。可知,随着钝化时间的延长,对照组猪粪中离子交换态 Mn 所占全量的比例变化不明显。

硫化钠对猪粪中离子交换态 Mn 的钝化效果显著。加入硫化钠当日,试样中离子交换态 Mn 所占全量的比例由对照组的 10.64%降到 5.27%,由图 6 可知,随钝化时间的延长,添加硫化钠的试样中离子交换态 Mn 所占全量的比例基本不变。钝化 28 d 后,猪粪中离子交换态 Mn 所占全量的比例降到 4.43%。

凹凸棒土对猪粪中 Mn 有一定的钝化效果。凹凸棒土加入当日,试样中离子交换态 Mn 所占全量的比例降低到 9.49%。随钝化时间的延长,猪粪中离子交换态 Mn 所占全量的比例降低,钝化 28 d 后,试样中离子交换态 Mn 降低到 5.18%,而此时对照组离子交换态 Mn 所占比例为 8.58%。

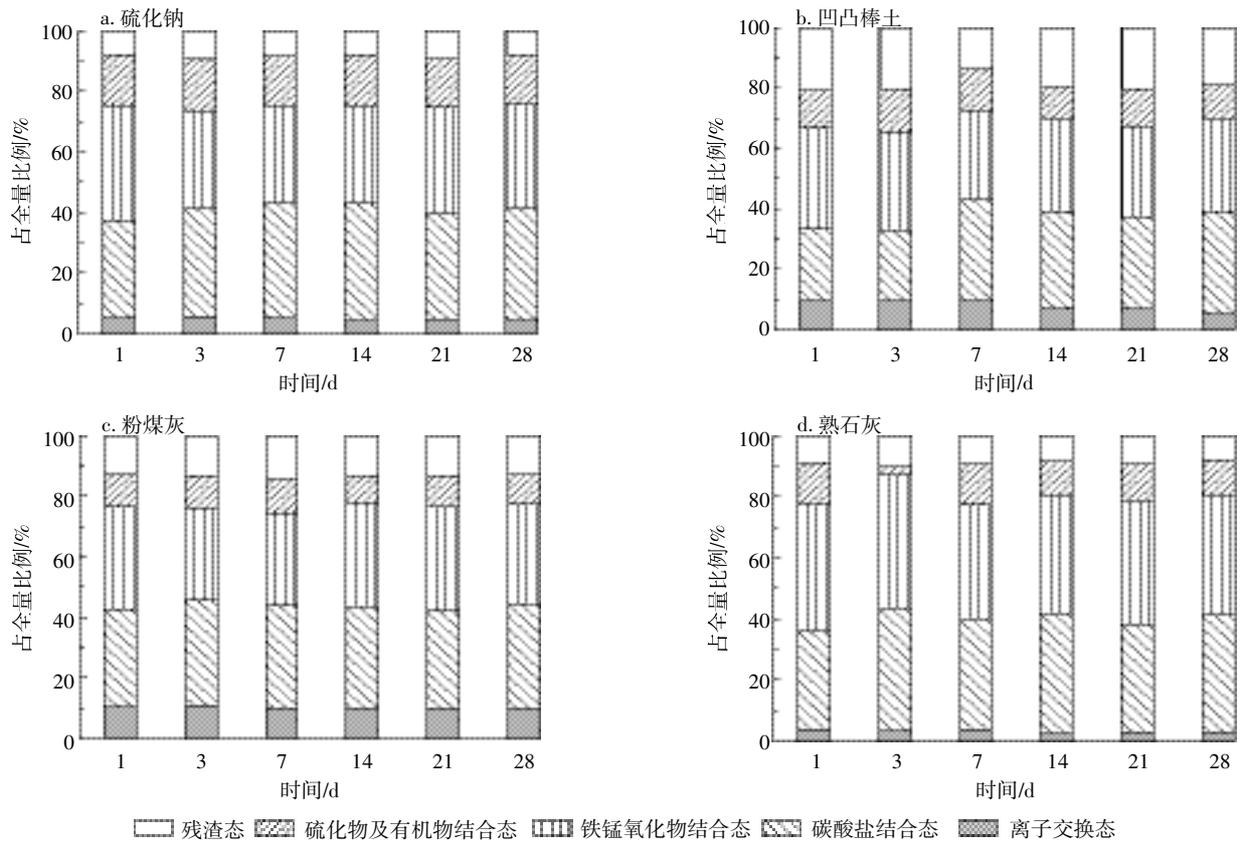


图 5 不同钝化剂对猪粪中 Mn 形态的影响

Figure 5 The effect of different passivating agents on the forms of Mn in Pig Manure

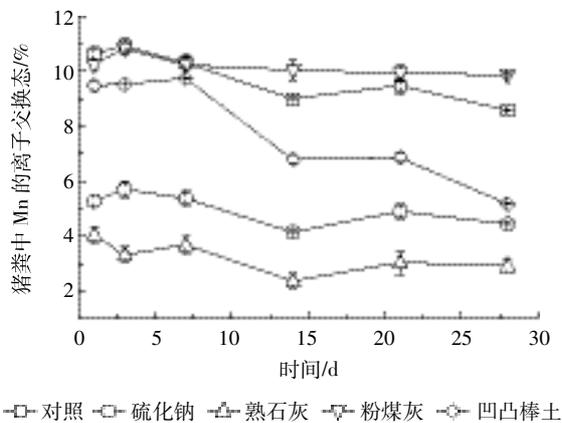


图 6 不同钝化剂对猪粪中离子交换态 Mn 的影响

Figure 6 The effect of different passivating agents on ion exchange Mn in pig manure

熟石灰对猪粪中重金属 Mn 也有一定的钝化效果。熟石灰溶于水产生的氢氧根离子与猪粪中离子交换态 Mn 反应生成 Mn 的氢氧化物,降低猪粪中 Mn 的生物可利用性。熟石灰加到猪粪后,猪粪中离子交换态 Mn 所占全量的比例降低到 4.04%。随着钝化时间的延长,熟石灰对猪粪中离子交换态 Mn 的钝化作用基本稳定。钝化 28 d 后,猪粪中离子交换态 Mn 所

占全量的比例为 2.91%。熟石灰对猪粪中离子交换态 Mn 钝化效果较明显。

本研究中,粉煤灰对猪粪中 Mn 没有钝化效果,反而提高了其生物可利用性。加入粉煤灰后,猪粪中离子交换态 Mn 所占全量的比例为 10.24%。随着时间的延长,试样中离子交换态 Mn 所占全量的比例下降,但其值一直略高于对照组。

#### 2.4 不同钝化剂对试样 pH 的影响

钝化剂的钝化效果受多种因素的影响,其中 pH 是影响重金属迁移性和生物可利用性的重要因素之一。原猪粪呈中性或弱碱性,加入 4 种钝化剂后,猪粪试样酸碱性呈现出不同的变化,如图 7 所示。

猪粪中加入硫化钠和熟石灰后,猪粪的 pH 迅速上升,之后随着钝化时间的延长,pH 下降,其中投加熟石灰实验组的 pH 趋于平稳,而投加硫化钠实验组的 pH 持续下降,这可能是由于试样中的碱性物质与环境酸性物质(如 CO<sub>2</sub>)反应,或者在钝化过程中猪粪产酸,并与碱性物质发生中和反应,使试样 pH 降低。粉煤灰和凹凸棒土加入猪粪后,pH 有小幅度的上升,但随后 pH 下降,并一直处于中性环境,可

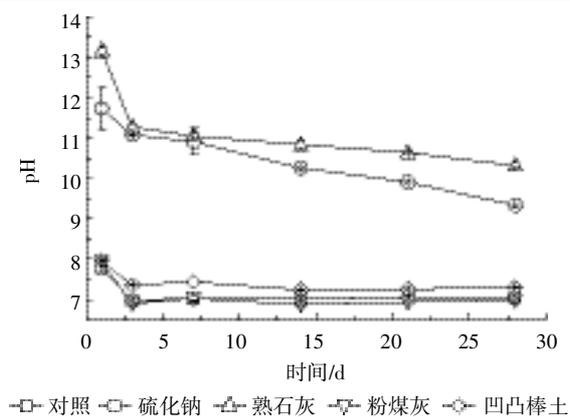


图7 钝化过程中4种钝化剂对猪粪pH的影响

Figure 7 The effect of four passivating agents on pig manure pH during passivation

见,这2种钝化剂不是通过改变猪粪的酸碱性和来钝化重金属的,而是通过其他特性钝化猪粪中重金属。

### 3 讨论

在碱性环境中,重金属会和氢氧根离子形成稳定的化合物, $Me^{n+}+OH^{-}\rightarrow Me(OH)_n$ ,尤其是处于离子态的重金属。熟石灰主要是通过创造碱性环境钝化重金属的。由于猪粪中Zn主要是以离子和氧化物的形态存在,因此熟石灰加入猪粪后所产生的氢氧根离子可以与Zn发生沉淀反应,将其钝化。但是熟石灰加入后并没有钝化猪粪中的Cu,反而将其活化,这个实验现象与一些文献不同。多数研究发现,熟石灰加入之后,会将粪便中重金属钝化<sup>[4]</sup>。但是熟石灰除了能使粪便pH升高之外,还能降低猪粪中微生物量,其造成的强碱环境会破坏有机物的结构<sup>[15]</sup>,导致重金属溶出,从而提高猪粪中重金属的生物可利用性<sup>[16]</sup>,熟石灰活化Cu可能是因为这个原因。也有文献出现与本研究类似的实验结果,Aarab等<sup>[17]</sup>的研究结果表明污泥中加入石灰,在钝化前两周,有机结合态Cu转化为离子交换态Cu和残渣态Cu,几个月后,残渣态Cu转化为离子交换态Cu和铁锰氧化物结合态Cu,污泥中Cu的生物可利用性也升高。

硫化钠是强碱弱酸盐,加入猪粪后,解离出 $S^{2-}$ 。猪粪中重金属会通过硫化反应生成金属硫化物, $Me^{n+}+S^{2-}\rightarrow Me_2S_n$ <sup>[4]</sup>。同时, $S^{2-}$ 与水发生反应, $S^{2-}+H_2O\rightarrow HS^{-}+OH^{-}$ , $HS^{-}+H_2O\rightarrow H_2S+OH^{-}$ ,水解产生的 $OH^{-}$ 提高了猪粪pH,并与猪粪中重金属发生反应,生成稳定的氢氧化物,降低猪粪中重金属生物可利用性。实验中,硫化钠加入后,Cu和Zn的离子交换态和碳酸盐结合态所占比例迅速降低,而硫化物及有机物结合态所占

比例升高,这正是因为发生了硫化反应。硫化钠的加入使猪粪中重金属的生物可利用性降低,但是钠离子和硫离子的加入使猪粪中盐分增加,猪粪的电导率由 $5.14\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 升到 $6.67\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。将硫化钠钝化后的猪粪施用于土壤,可能会造成土壤盐碱化,关于这一问题还需进一步研究。

本研究中粉煤灰对猪粪中Cu有一定的钝化作用,但将Zn活化。猪粪中离子交换态Cu的含量相对较多,粉煤灰可以通过吸附作用固定这一部分Cu;此外,粉煤灰所含的氧化钙和氧化镁溶于水后,使水溶液呈碱性,并产生氢氧根离子,其可以与离子态的Cu反应,使部分Cu转化为相对稳定的形态,降低猪粪中重金属Cu的生物可利用性。而猪粪中离子态Zn的含量相对较少,粉煤灰无法通过吸附作用稳定Zn,还有实验所用的粉煤灰可能对猪粪中铁锰氧化物结合态的Zn具有一定的破坏作用,使其转化为离子交换态或碳酸盐结合态,将其活化。

凹凸棒土是一种水化镁铝酸盐矿物,具有较强的吸附能力和阳离子交换能力<sup>[18]</sup>。凹凸棒土内部具有密集的微孔结构使其具有巨大的比表面积,可通过范德华力将猪粪中重金属吸附于内外表面;同时,凹凸棒土表面物理化学结构和离子状态独特,分子之间可以产生化学键,使凹凸棒土的表面形成吸附猪粪中重金属的中心<sup>[19]</sup>,而且有研究发现凹凸棒土的解吸能力较弱<sup>[20]</sup>。此外,凹凸棒土能吸附阳离子并使其与其他离子进行交换,这种性质也可以降低猪粪中重金属的生物可利用性<sup>[21]</sup>。因此凹凸棒土对猪粪中重金属的钝化作用不在于其对猪粪pH的影响,而在于其本身对猪粪中重金属的吸附作用或者与猪粪中的重金属发生反应,生成稳定的化合物。

### 4 结论

(1)硫化钠对猪粪中的Cu和Zn可以起到很好的钝化作用,且钝化时间短,见效快。此外硫化钠可以有效地降低猪粪中离子交换态Mn所占全量的比例。所以硫化钠可以有效地降低猪粪中Cu、Zn、Mn的生物可利用性。但是硫化钠的加入会使猪粪中的盐分增加,施用于土壤,可能会导致土壤盐碱化,应谨慎使用。

(2)凹凸棒土对猪粪中Cu、Zn、Mn也有一定的钝化作用。此外,凹凸棒土作为一种矿物材料不会影响猪粪pH,也不会使猪粪的盐分增加,是钝化猪粪重金属的良好钝化剂。

(3)粉煤灰对猪粪中的 Cu 可以起到一定的钝化作用,但是其活化猪粪中 Zn,此外,粉煤灰可以减少猪粪中离子交换态 Mn 所占全量的比例,因此在猪粪中 Zn 含量较少的情况下,可以将粉煤灰作为钝化猪粪中 Cu、Mn 的钝化剂。

(4)熟石灰对猪粪中的 Cu、Mn 没有起到钝化作用,反而将其活化,只对猪粪中的 Zn 起到一定的钝化作用,在实际应用中不建议使用熟石灰作为钝化猪粪中重金属的材料。

#### 参考文献:

- [1] 蒋强勇. 不同钝化剂对猪粪堆肥重金属钝化效果研究[D]. 长沙:湖南农业大学, 2009:1-3.  
JIANG Qiang-yong. Effect of different heavy metal deactivation on bioavailability of heavy metal during pig manure composting[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2009: 1-3.
- [2] 邓炳波. 矿物与有机物料对城市污泥重金属的钝化与生物有效性影响研究[D]. 合肥:安徽农业大学, 2015:3-5.  
DENG Bing-bo. Effect of minerals organic material amendment on passivation and bioavailability of heavy metal in municipal sludge [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2015: 3-5.
- [3] 荣湘民, 宋海星, 何增明, 等. 几种重金属钝化剂及其不同添加比例对猪粪堆肥重金属(As, Cu, Zn)形态转化的影响[J]. 水土保持学报, 2009, 23(4): 136-140.  
RONG Xiang-min, SONG Hai-xing, HE Zeng-ming, et al. Effect of some heavy metal passivation and its appending proportion on from transformation of heavy metal(As, Cu and Zn) in pig manure composting[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009, 23(4): 136-140.
- [4] 陈三理. 硫化物对城市污泥重金属的钝化与稳定化研究[D]. 合肥:安徽农业大学, 2016:6-8.  
CHEN San-li. Effect of sulfide amendment on the passivation and stabilization of heavy metals in municipal sludge[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2016: 6-8.
- [5] Wei D Z, Liu W G, Mi J Y, et al. Passivation performance of sodium sulfide on heavy metal ions in soil[J]. *Journal of Northeastern University*, 2013, 34(9): 1339-1342.
- [6] 高 洋. 凹凸棒添加堆肥过程中的重金属形态变化与生物毒性研究[D]. 兰州:兰州交通大学, 2015:52-54.  
GAO Yang. Study the changes and biological toxicity of heavy metals species in the process of composting fermentation adding the attapulgite [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2015: 52-53.
- [7] 袁建立. 凹凸棒对鸡粪堆肥中重金属的生物有效性与钝化效果的影响[D]. 兰州:兰州交通大学, 2015:25-38.  
YUAN Jian-li. Influence of attapulgite on leachability of heavy metals during composting of chicken manure[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2015: 25-38.
- [8] 王艳芳. 粉煤灰改性及其钝化污泥与吸附水中的 Cu 和 Zn 的研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2016:3-4.  
WANG Yan-fang. Research on modification of fly ash and its effect on the passivation of copper and zinc in sludge and the adsorption of copper and zinc in water[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016: 3-4.
- [9] 高兆慧, 王丽莉, 范信生, 等. 粉煤灰对猪粪堆肥重金属形态及浸出特性的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(10): 5630-5336.  
GAO Zhao-hui, WANG Li-li, FAN Xin-sheng, et al. Effect of fly ash on chemical spciation and leaching characteristics of heavy metal during manure compost[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(10): 5630-5336.
- [10] 李春萍, 蒋建国, 殷 闽, 等. 添加石灰对污泥干化和重金属钝化效果的影响[J]. 中国给水排水, 2010, 26(23): 28-31.  
LI Chun-ping, JIANG Jian-guo, YIN Min, et al. Influence of lime addition on sludge drying and metal passivation efficiency[J]. *Chinese Water & Wastewater*, 2010, 26(23): 28-31.
- [11] 周 焱, 陆若辉, 董越勇, 等. 浙江省复混肥料、有机-无机复混肥料和有机肥料品质的研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2007, 13(1): 148-154.  
ZHOU Yan, LU Ruo-hui, DONG Yue-yong, et al. Quality investigation of organic fertilizers, inorganic-organic compound fertilizers and compound fertilizers in Zhejiang Province[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2007, 13(1): 148-154.
- [12] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [13] Zhu N M, Qiang L, Guo X J, et al. Sequential extraction of anaerobic digestate sludge for the determination of partitioning of heavy metals[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2014, 102(1): 18-24.
- [14] Samaras P, Papadimitriou C A, Haritou I, et al. Investigation of sewage sludge stabilization potential by the addition of fly ash and lime[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1/2/3): 1052-1059.
- [15] 庄明明. 不同添加材料对生活污泥中营养成分及重金属的影响[D]. 扬州:扬州大学, 2011:16, 55.  
ZHUANG Ming-ming. Effect of nutrients and heavy metals by adding different materials in sewage sludge[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2011: 16, 55.
- [16] Marcato C E, Pinelli E, Cecchi M, et al. Bioavailability of Cu and Zn in raw and anaerobically digested pig slurry[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2009, 72(5): 1538-1544.
- [17] Aarab T, Smeyers M, Remy M, et al. The storage of sewage sludge: Influence of liming on the evolution of copper chemical fractions[J]. *Waste Management*, 2006, 26(9): 1024-1032.
- [18] Feng Y, Wang Y Q, Wang Y Y, et al. Simple fabrication of easy handling millimeter-sized porous attapulgite/polymer beads for heavy metal removal[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 502: 52-58.
- [19] 刘 辉. 钝化凹凸棒对污泥中重金属的钝化作用研究[D]. 兰州:兰州交通大学, 2014:1-7.  
LIU Hui. Deactivation of heavy metals in sludge by purified attapulgite [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2014: 1-7.
- [20] Zhang G, Lin Y, Wang M. Remediation of copper polluted red soils with clay materials[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(3): 461-467.
- [21] Huang J H, Liu Y F, Wang X G. Influence of differently modified palygorskites in the immobilization of a lipase[J]. *Journal of Molecular Catalysis B enzymatic*, 2008, 55(1/2): 49-54.