

不同发酵方式对鸡粪重金属及有机质影响

栾润宇^{1,2}, 徐应明², 高珊^{1,2}, 孙约兵^{2*} (1.农业农村部环境保护科研监测所,农业农村部产地环境污染防治重点实验室/天津市农业环境与农产品安全重点实验室,天津 300191; 2.东北农业大学资源与环境学院,黑龙江 哈尔滨 150030)

摘要: 以鸡粪和稻草秸秆为原料,研究了一次堆肥发酵(包括液体菌剂发酵,L;固体菌剂发酵,S;高温酵素发酵,E),以及连续二次堆肥发酵(高温酵素发酵+液体菌剂发酵,EL;高温酵素发酵+固体菌剂发酵,ES)下有机肥中重金属含量和形态分布规律、理化性质以及有机质变化特征.结果表明,与堆肥前相比,堆肥后鸡粪有机肥 pH 值显著增加($P<0.05$),而 EC 值和含水率均显著减少($P<0.05$).小白菜种子发芽率由堆肥前的高达 58.1%下降到堆肥后小于 20%.堆肥后重金属由可溶态向难降解残渣态转化,有机肥中 Cu、Zn、Cr、Cd、Pb 和 As 钝化率分别达到 27.2%~69.3%、17.1%~50.7%、24.0%~68.7%、16.9%~46.3%、33.1%~54.3%和 0.4%~29.5%.腐殖物质和胡敏酸含量显著增加($P<0.05$),胡敏酸/富里酸(HA/FA)比值均上升.堆肥中多糖类和脂肪族化合物含量均有所增加,但香族类化合物有所降低.从重金属钝化率、有机肥腐熟度等有机肥无害化指标来看,连续二次发酵效果优于一次发酵,其中 EL 效果最佳.

关键词: 鸡粪; 堆肥; 重金属; 无害化; 腐殖质

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2020)08-3486-09

Heavy metal and organic matters in the chicken manure under different types of composting. LUAN Run-yu^{1,2}, XU Ying-ming², GAO Shan^{1,2}, SUN Yue-bing^{2*} (1.Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, MARA/Tianjin key Laboratory of Agro-environment and Agro-product Safety, Agro-Environmental Protection Institute, MARA, Tianjin 300191, China; 2.College of Resources and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China). *China Environmental Science*, 2020,40(8): 3486~3494

Abstract: Using chicken manure and straw as raw materials, with one time composting fermentation (including liquid fermentation, L; solid bacterial fermentation, S; high temperature enzyme fermentation, E), and continuous-composting-fermentation (high temperature enzyme fermentation + liquid bacteria Fermentation, EL; high temperature enzyme fermentation + solid bacterial fermentation, ES) to study heavy metal content and morphology distribution, physical and chemical properties and organic matter changes. The results showed that the pH value of chicken manure organic fertilizer increased significantly after composting ($P<0.05$), while the EC value and water content decreased significantly ($P<0.05$). The germination rate of Chinese cabbage seeds decreased from 58.1% before composting to less than 20% after composting. After composting, heavy metals were transformed from soluble state to refractory residue state, and the immobilization rates of Cu, Zn, Cr, Cd, Pb and As in chicken organic fertilizer reached 27.2%~69.3%, 17.1%~50.7%, 24.0%~68.7%, 16.9%~46.3%, 33.1%~54.3% and 0.4%~29.5%, respectively, when compared with CK. The content of humic substances and humic acid was significantly increased ($P<0.05$), and the ratio of humic acid/fulvic acid (HA/FA) was enhanced. The amount of polysaccharides and aliphatic compounds after composting was increased, while the aroma compound was reduced. In view of the harmlessness index of organic fertilizer such as heavy metal immobilization and organic fertilizer maturity, the effect of continuous-fermentation was better than that of once-fermentation, and the EL treatments was the best.

Key words: chicken manure; compost; heavy metal; harmless; humus

鸡肉已成为我国仅次于猪肉的第二大消费肉类^[1],并以平均每年 5%~6%的速度持续增长.据统计,2016 年家禽出栏总量达到 124 亿只,禽蛋产量 3128 万 t.为促进动物生长发育、增强抗病能力,通常在集约化养殖过程中向饲料中添加了含有 Cu、Zn、As 等重金属元素的添加剂.研究发现^[2-3],鸡粪重金属含有大量重金属元素并以粪便形式排出体外,导致畜禽粪便和有机肥中重金属含量较高^[4],施入农

田后造成土壤重金属累积和农产品超标^[5-9],对人体健康构成潜在危害.

堆肥是实现畜禽固体废弃物无害化和资源化的重要途径.堆肥后,迁移性较强的重金属占比减少,

收稿日期: 2019-11-26

基金项目: 国家重点研发计划计划(2017YFD0801402);天津市自然科学基金资助项目(17JCZDJC34200)

* 责任作者, 研究员, sunyuebing@aepi.org.cn

并向残渣态等较为稳定的形态转化,可以使重金属形态发生钝化从而降低重金属毒性^[10-11]。郑国砥等^[12]研究了猪粪在好氧堆肥下重金属形态变化,发现可交换态和碳酸盐交换态 Pb、Ni、Cu、Cr、Zn 和 As 的分配系数均有所降低。猪粪堆肥 84d 后,有机肥中 DTPA 提取态 Cu 和 Zn 含量分别由堆肥前的 115.1 和 60.0mg/kg 降低到 31.4 和 22.0mg/kg^[13]。王玉军等^[14]研究发现,鸡粪堆肥后重金属 Hg、Pb、As 和 Zn 的残渣态比例均有不同程度提高。这是由于重金属在堆肥时发生腐殖化作用所致,腐殖质是堆肥中有机物在微生物作用后生成的复杂大分子物质,其稳定性较高。研究显示腐殖质在与重金属的结合上起到了主要作用^[15],其中部分官能团具有吸附重金属离子的功能,因此重金属配合物的水溶性决定了被络合重金属的迁移性,分子量较大腐殖质能吸附固定重金属使其形态稳定^[16],降低其迁移性。因此堆肥具有改变重金属形态,降低重金属有效性的功能。但目前仅限于传统堆肥中研究,本实验在其研究的基础上,分别采用传统好氧堆肥(液体菌剂和固体菌剂)、高温酵素堆肥以及高温酵素-传统好氧连续堆肥,研究鸡粪有机肥腐熟指标(pH 值、Eh、含水率和发芽指数)、重金属(含量、形态分布和钝化率)和有机质(腐殖类物质(HS),胡敏酸(HA)、HA/FA 和官能团)特征,旨在为鸡粪无害化处理和资源化利用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

实验在天津市武清区某养殖基地进行,鸡粪由该养殖场提供。稻草秸秆选自联丰农产品深加工稻草秸秆,粉碎至秸秆粉备用。酵素、VT-1000 液体菌剂(复合微生物菌剂)、固体芽孢杆菌菌剂分别由鑫宏润(天津)农业生物技术服务有限公司、北京沃土天地生物技术有限公司和北京农林科学院生物技术中心提供。

1.2 实验设计

将稻草秸秆与鸡粪以碳氮比为 25:1 左右进行混合,分成每份 7.5kg。发酵方式分为一次发酵:3% VT-1000 液体菌剂和芽孢杆菌固体菌剂静态好氧堆肥发酵(泡沫箱中静态堆肥,发酵时间为 10d),以及 3%酵素发酵(在发酵箱中以 60r/min 翻转混合物料,保持 85℃恒温,发酵 3h);连续二次发酵:先在发酵箱高温酵素发酵 3h,转移到泡沫箱中,分别加入 3%的

VT-1000 液体菌剂和芽孢杆菌菌剂,进行静态好氧堆肥,发酵时间为 10d。静态发酵每隔 1d 翻堆一次。不同发酵方式分别标记为:S(芽孢杆菌固体菌剂,一次发酵)、L(VT-1000 液体菌剂,一次发酵)、E(酵素,一次发酵)、ES(酵素+芽孢杆菌固体菌剂,二次发酵)和 EL(酵素+VT-1000 液体菌剂,二次发酵)。发酵前的混合物料计为 CK。各组堆肥结束后分别取部分鲜样进行保存,用于检测 pH 值、EC、种子发芽率和根长抑制率,其余样品风干处理,用于测定 C/N、重金属总量和各形态含量、胡敏酸和富里酸含量及红外光谱分析,每个处理重复 3 次。

1.3 分析方法

各理化性质的测定:用超纯水浸提鲜样,固液质量比为 1:10,pH 值采用用赛多利斯科学仪器 PB-10 型 pH 计测定,EC 值用梅特勒-托利多仪器 FiveEasy Plus 型电导率仪测定。含水率检测方法为将干燥洁净的培养皿称重并记作 M0,选取 10g 左右的样品放在培养皿中称重记为 M1,放入 80℃烘箱烘干 12h 冷却后称重,记为 M2,含水率%=(M1-M2)/(M1-M0)。种子发芽率的检测选用小白菜种子,取固液质量比为 1:20 的溶液 5mL 于底有滤纸的培养皿中,取 10 粒小白菜种子在(20±1)℃恒温培养箱中培养 96h 测定发芽率,并设置 5mL 清水作为对照。种子发芽率 GI(%)=(浸提液种子发芽率×平均根长)/(对照组种子发芽率×平均根长)^[17]。

重金属全量及各形态的测定:全量采用 HNO₃-HClO₄(体积比 4:1)消解,取 0.2g 样品放于消煮管中,加入 10mL 的混合溶液静置过夜,次日用控温消煮炉进行加热消解^[18]。各形态采取改进的 BCR 三步提取法测定^[19]。

可提取腐殖物质、胡敏酸、富里酸的提取测定:参照 Kumada 方法,改进了提取温度和分组方法^[20],用重铬酸钾容量法^[21]测定可提取腐殖质,富里酸组分的碳量。胡敏酸含量=可提取腐殖物质-富里酸。

堆肥有机碳红外光谱采用傅里叶红外光谱仪进行定性分析,红外光谱分析委托北京安泰化学测试,在 Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪上进行,测试波数 400~4000cm⁻¹,以高纯 KBr 压片为标准试剂扣除背景。

1.4 数据分析

堆肥的数据处理采用 Origin8.0 作图软件进行

分析,采用 DPS 软件进行相关性分析.分配率及钝化效果分别由下式计算:

$$\text{分配率} = \frac{\text{不同形态重金属质量分数}}{\text{该重金属总质量分数}} \quad (1)$$

$$\text{有效态钝化率} = \frac{\text{堆前分配率} - \text{堆后分配率}}{\text{堆前分配率}} \quad (2)$$

红外光谱官能团半定量分析方法,采用 OMNIC 软件吸光度峰面积分析,计算不同官能团相对百分比含量.

2 结果与分析

2.1 不同处理堆肥理化性质特征

在堆肥结束后鸡粪有机肥理化性质变化如图 1 所示.由图可见,经过堆肥处理后 pH 值均较堆肥

前显著增加($P<0.05$),增加了 0.7~2.4.不同发酵方式下,堆肥 pH 值大小表现为 $EL>L>ES>S>E$,且显著高于高温酵素.与一次发酵相比,连续二次发酵后 pH 值均有所增加,其中 EL 处理显著增加($P<0.05$).与之相反,堆肥后,有机肥中 EC 值均显著降低($P<0.05$),较对照处理降低了 18.5%~35.1%,且 EL 组 EC 值达到有机肥标准.堆肥后鸡粪有机肥含水率较堆肥前显著减少($P<0.05$),连续二次发酵显著低于一次发酵($P<0.05$),最大可降低 31.8%.在种子发芽率方面,未发酵前鸡粪抑制了小白菜种子发芽,抑制率高达 58.1%,发酵后各组处理发芽抑制率均小于 20%,各组抑制率由高到低依次为 $CK>L>E>S>ES>EL$,其中连续二次发酵下(ES、EL)促进了种子发芽.

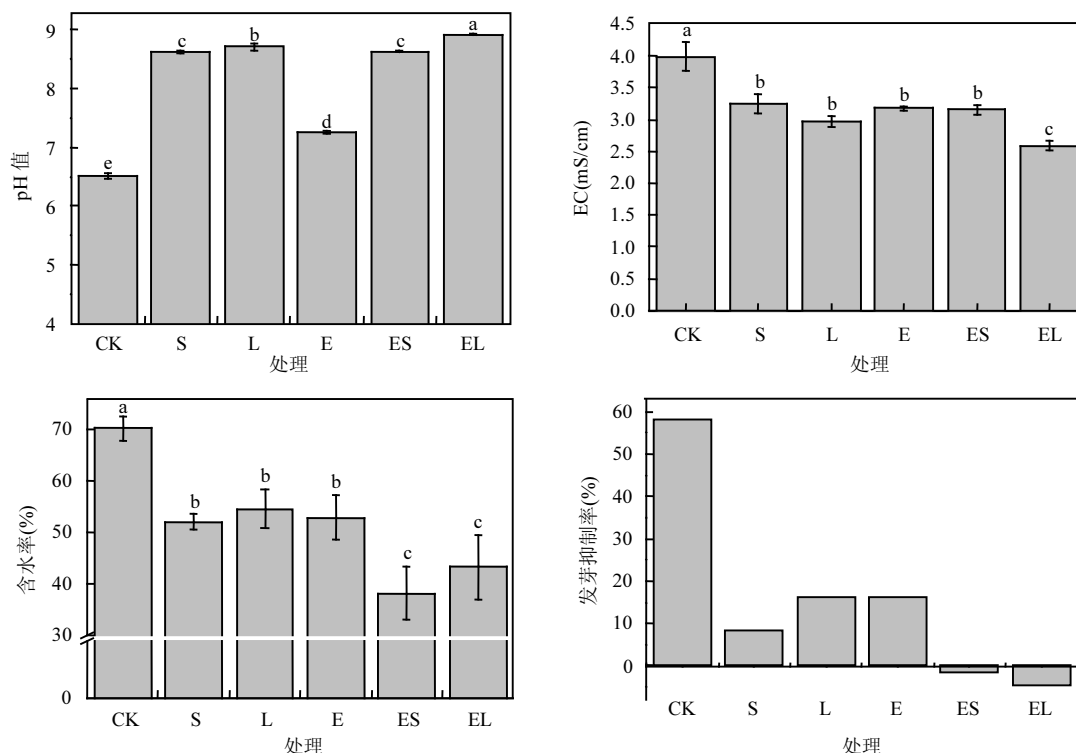


图 1 发酵过程中理化性质的变化

Fig.1 Changes in physical and chemical properties during fermentation

2.2 不同发酵方式下重金属含量与形态分布

表 1 列出不同处理下鸡粪有机肥重金属含量.由于“浓缩效应”,不同发酵方式下鸡粪有机肥中重金属含量均不同程度增加,与对照相比,堆肥后 Cu、Zn、Cr、Cd、Pb 和 As 增幅分别为 13.8%~32.5%、13.4%~27.0%、9.1%~21.7%、12.5%~26.9%、16.3%~29.3%和 18.6%~27.2%.二次发酵下有机肥重

金属含量均高于相应的一次发酵处理,其中 EL 处理下,重金属含量达到最高.

由图 2a 可见,堆肥中 Cu 的形态较为稳定,主要以还原态为主.在经过堆肥后,残渣态占比均不同程度升高,而迁移性较强的可交换态均有所降低,对可交换态的钝化效果为连续二次发酵>好氧堆肥>酵素堆肥,其中 EL 处理下,Cu 可交换态从堆肥前的

17.9%降低到 5.5%.

表 1 不同处理下重金属含量(mg/kg)

Table 1 Heavy metal content under different treatments (mg/kg)

重金属	CK	S	L	E	ES	EL
Cu	31.66	38.35	37.48	36.02	38.98	41.93
Zn	333.12	377.75	390.18	381.83	387.01	423.02
Cr	82.30	95.11	99.98	89.81	95.52	100.12
Cd	0.43	0.48	0.52	0.51	0.51	0.54
Pb	6.35	7.39	7.72	7.51	8.22	7.94
As	1.38	1.66	1.645	1.64	1.70	1.76

图 2b 可见,堆肥后氧化态 Zn 比例均有大幅度降低,还原态、残渣态占比则大幅升高, Zn 残渣态占比表现为传统堆肥>酵素堆肥、连续二次发酵>一次发酵,其中 EL 处理 Zn 可交换态占比降低幅度最大,达 12.0%.

图 2c 为堆肥前后 Cr 各形态分布特征.堆肥结束后残渣态均有升高,复合处理组高于单一处理组,最高组 EL 从堆肥前 75.74%提升至堆肥后 88.19%.可交换态占比均降低,降低幅度为复合堆肥>酵素堆肥>传统好氧堆肥,EL 处理下 Cr 可交换态比例仅为 0.7%.

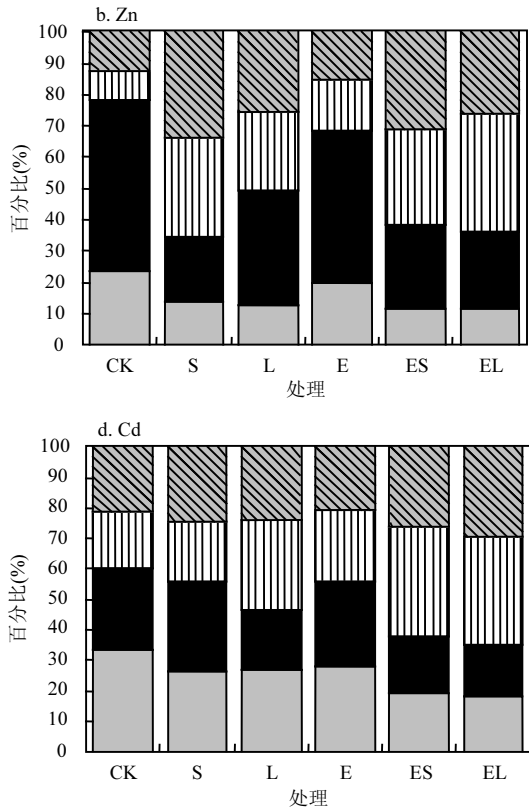
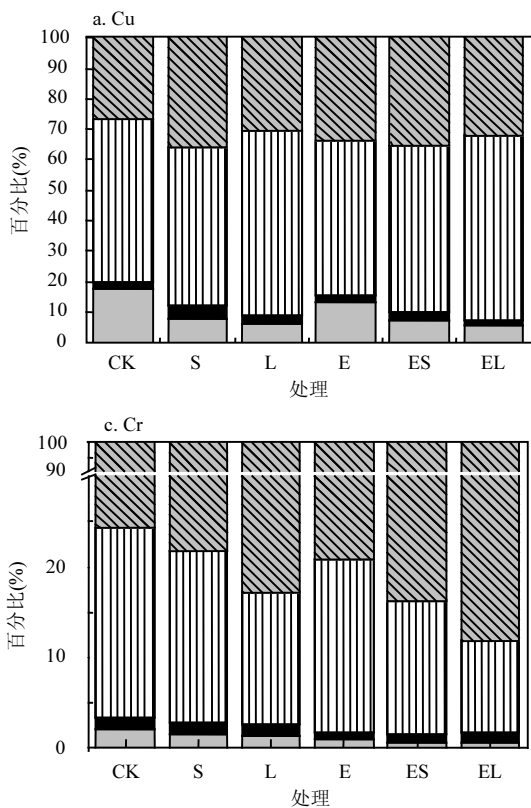
图 2d 为堆肥前后 Cd 各形态变化.处理后 Cd 残渣态和还原态比例不同幅度提高,表现为 EL>ES>

L>S>E.Cd 可交换态比例不同程度均有降低.

鸡粪中 Pb 残渣态高达 47.8%,可交换态比例最低,仅为 2.4%(图 2e).连续二次堆肥效果好于单一堆肥,堆肥后残渣态大幅提高,比例大小 EL>S>L>ES>E,其中 EL 处理下 Pb 残渣态比例增加到 75.3%.与之相反,Pb 可交换态、氧化态和还原态比例均降低.

图 2f 为堆肥前后 As 各形态变化.与堆肥前鸡粪相比,堆肥结束后 As 可交换态、还原态和氧化态比例分别减少了 0.1%~11.5%、0.6%~1.6%、4.7%~15.4%,而残渣态比例增加了 10.7%~27.8%.连续二次发酵后 As 钝化效果均优于一次发酵,其中 EL 处理下 As 可交换态比例最低,而 ES 处理下残渣态比例最高.

不同堆肥发酵方式下鸡粪有机肥重金属的钝化率见表 2.Cu、Zn、Cr、Cd、Pb 和 As 钝化率分别为 27.2%~69.3%、17.1%~50.7%、24.0%~68.7%、16.9%~46.3%、33.1%~54.3%和 0.4%~29.5%.鸡粪不同重金属钝化效果整体上表现为 Cu>Cr>Pb>Zn>Cd>As;不同发酵方式下,连续二次发酵重金属钝化效果好于一次发酵,即 ES>E 和 S;EL>S 和 L.EL 组下重金属 Cu、Cr、Pb、Zn、Cd 和 As 钝化率最高,而在高温酵素发酵(E)处理下 Cu、Zn 和 Cd 钝化率最低,在 VT-1000 液体菌剂(S)下 Cr、Pb 和 As 钝化率最低.



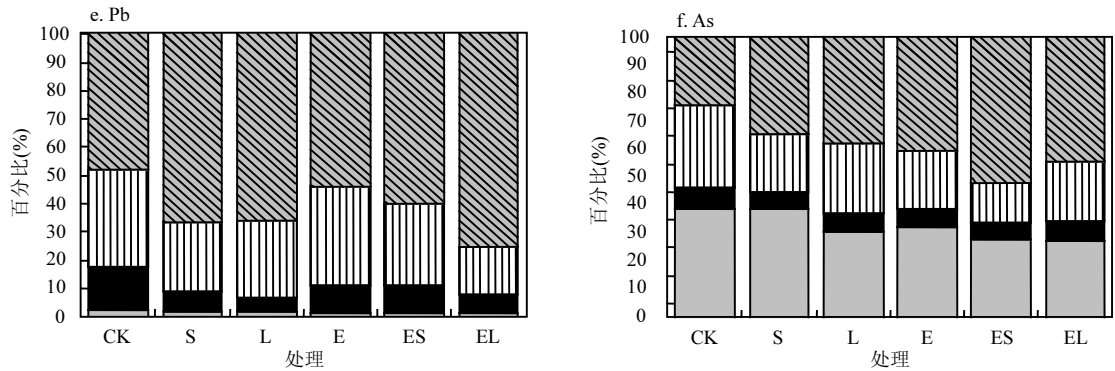


图 2 不同处理下重金属形态分配率

Fig.2 The ratio of heavy metal fraction under different treatments

可交换态 氧化态 还原态 残渣态

表 2 不同处理下重金属钝化率(%)

Table 2 Stabilization ration of heavy metals under different treatments(%)

处理	Cu	Zn	Cr	Cd	Pb	As
S	55.04	40.83	24.03	21.43	33.05	0.38
L	65.40	45.63	33.37	19.40	35.10	21.20
E	27.24	17.06	56.91	16.86	49.58	16.90
ES	58.20	50.50	68.01	43.42	52.21	27.96
EL	69.27	50.69	68.67	46.28	54.30	29.53

2.3 堆肥前后鸡粪有机肥腐殖质等变化情况

由图 3 可以看出,与初始鸡粪相比,堆肥结束后鸡粪有机肥中腐殖质(HS)和胡敏酸(HA)含量显著增加($P<0.05$),对比 CK 分别增加了 6.5%~ 40.7%和 2.2%~91.1%.不同堆肥方式下,腐殖质和胡敏酸含量均呈现出连续二次发酵(ES 和 EL)显著高于一次堆肥(S、L 和 E).其中,一次发酵方式下腐殖质和胡敏酸含量表现 $E>L>S$,连续二次发酵中 $EL>ES$.EL 发酵方式下腐殖质和胡敏酸含量较其它处理增加了 3.3%~32.1%和 1.7%~56.1%.HA/FA 通常用来评估堆肥腐熟度的重要指标,数值越大,表示腐熟堆肥腐殖化程度越高^[22].HA/FA 比值与腐殖质和胡敏酸含量变化趋势较为一致,不同堆肥发酵方式下 HA/FA 比值均不同程度上增加,表现为 $ES>EL>E>L>S$,显示出连续二次发酵下堆肥腐殖质化程度高.

图 4 显示了不同处理下红外光谱的特征,不同来源的腐殖质相似的化学结构与官能团组成,研究发现具体红外光谱各吸收波段特征峰归属如下^[23]: $3500\sim3200\text{cm}^{-1}$ (羟基的氢键伸缩振动和氨基酸中的 N-H 伸缩振动); $2915\sim2935\text{cm}^{-1}$ (脂肪族 C-H 伸缩振动, $-\text{CH}_2-$ 不对称); $2840\sim2855\text{cm}^{-1}$ (脂肪族

C-H 伸缩振动, $-\text{CH}_2-$ 对称); $1650\sim1620\text{cm}^{-1}$ (酰胺中 C=O、N-H 键的振动); $1570\sim1515\text{cm}^{-1}$ (氨基化合物的 N-H 变形, C=N 伸缩); $1421\sim1431\text{cm}^{-1}$ (羧酸分子中的 -OH 面内弯曲振动、羧酸盐的 C=O 伸缩振动和脂肪族 $=\text{CH}_2$ 的摇摆振动); $1080\sim1030\text{cm}^{-1}$ (多糖或多糖类物质的 C-O 键以及硅酸盐杂质的 Si-O 键伸缩振动).由表 3 可见,鸡粪堆肥的红外光谱特征基本相似,但不同发酵方式下在 $410,2940,1560,1415$ 以及 1040cm^{-1} 的特征吸收峰强度存在差异,显示出有机肥中腐殖质的结构单元和官能团数量不同.通过对各官能团半定量积分分析发现,与初始鸡粪相比,发酵后在 $3410,2940\text{cm}^{-1}$ 处相关官能团比例分别提高了 2.2%~10.1%和 3.0%~10.1%; 1415cm^{-1} 处吸收峰对应的官能团占比仅在 S、L、ES 处理有所促进; 1040cm^{-1} 处吸收峰对应的官能团比例分别在 S、L、ES 和 EL 处理下增加,而在 1560cm^{-1} 的官能团比例受到抑制.

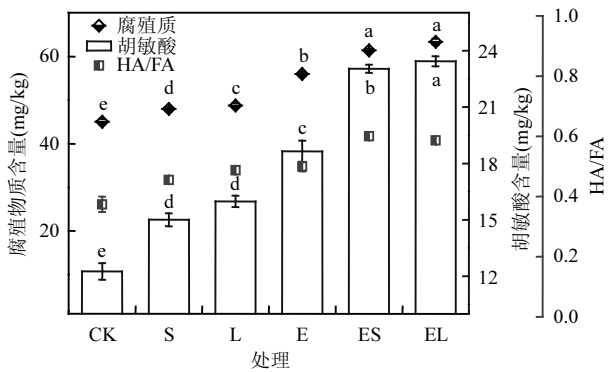


图 3 不同处理下腐殖物质、胡敏酸以及 HA/FA 变化情况

Fig.3 Change of HS, HA and HA/FA under different treatments

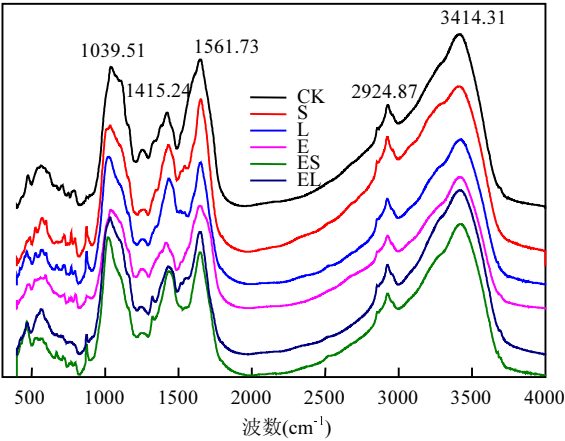


图 4 不同处理下红外光谱特征
Fig.4 Infrared spectral characteristics under different treatments

表 3 不同处理下各官能团半定量分析(%)
Table 3 Semi-quantitative analysis of functional groups under different treatments(%)

处理	波数(cm ⁻¹)				
	3414	2925	1562	1415	1040
CK	54.29	1.47	17.84	4.88	21.53
S	60.37	1.72	7.60	6.10	24.21
L	60.71	1.65	6.99	6.29	24.36
E	56.50	1.50	17.27	4.86	19.86
ES	61.65	1.51	7.43	5.63	23.79
EL	64.41	1.55	5.98	3.35	24.71

2.4 讨论

堆肥是在微生物的作用下使其腐殖化的过程,堆肥过程中各变化都与微生物的活动密切相关^[24-25].由于传统堆肥过程周期较长,堆肥质量不稳定,因此往堆体添加高效微生物菌剂已成为增加微生物数量、调节菌群结构成为了一个快速有效的方法.本实验在理化性质方面,经过不同堆肥处理后,各组 pH 值均提高,且与堆肥前差异性显著,这是因为各处理均发生脱氨基作用产生了大量的 NH₃ 释放到堆体中,使堆体 pH 值升高.而酵素处理堆肥后 pH 值提升值较低,这可能是与所添加酵素中与脱氨酶较少有关,此外添加液体菌剂 pH 值显著高于固体菌剂,这可能是由于液体菌剂的流动性使其中微生物在堆肥中分布的更均匀.虽然堆肥后所有组 pH 值均不同程度增加,但均达到微碱性环境(pH 值为 7.0~9.0),符合有机肥安全生产以及施用的标准^[26].电导率反映出了溶液的离子性,较高的电导率不利于堆肥腐熟,好的发酵工艺处理使电导率逐渐降低,

可以发现在堆肥后各组 EC 相比于堆肥前显著降低($P<0.05$),未超过抑制作物生长的电导率限制值 4.0mS/cm^[27].说明其使各离子向稳定态转化,活性降低^[28],其中 EL 的 EC 值较低,说明其毒性低于其他组.水分是堆肥过程中微生物生长繁殖、有机物分解所必须的条件.堆肥后含水率大幅降低说明发酵过程中释放出的热量不断带出大量水分,堆体代谢旺盛,物料降解效果好.可以看到堆肥后各处里含水率显著降低($P<0.05$),但相对于有机肥国家标准含水率 20%偏高,可能是由于堆肥时间较短导致.此外复合处理组含水率显著低于单一处理组,可能是因为酵素堆肥后,虽然温度较高杀死了部分微生物,但补充的菌剂仍可继续进行好氧堆肥反应.发芽指数(GI)用于判定堆肥的植物毒性,因未腐熟的堆肥会对植物的生长发育产生不良影响,目前认为 GI 达到 80%~85%时,堆肥就可以认为是没有植物毒性或者说堆肥已达腐熟状态.因此可认为各组在堆肥后已均没有植物毒性,但进行复合处理后发芽指数高于单一处理,说明了复合处理在酵素堆肥后仍可继续进行.

有机肥在堆制过程中,由于有机物降解、水分散失、挥发性物质损失等,使得堆体变小,干物质降低,重金属总量都普遍增加,体现出高温酵素堆肥后,与传统堆肥同样表现出一定程度的“相对浓缩效应”.理论上,同一批堆肥中不同重金属总量的增加倍数应该相同,但实际操作中重金属浓度变化的倍数却不一致,如郑国砥等^[12]、何增明等^[29]研究堆肥后各重金属浓度变化范围也不尽相同.而从各形态来看,液体钝化剂钝化效果好于固体钝化剂效果,芽孢杆菌在堆肥过程中具有保湿性强,有机质分解力强和除臭抑菌等效果,但液体菌剂菌种含量较多,经扩繁后,单一菌种发挥功能有限,且固体菌剂流动性差,因此难以作用于整个堆肥中.此外,好氧堆肥钝化效果好于高温酵素堆肥效果,除 Cr 和 Pb 外,传统好氧堆肥可交换态降低率高于高温酵素堆肥,可能是因为堆肥时间的因素,传统好氧堆肥时间往往在 10d 以上,高温酵素处理时间较短,但研究显示添加菌剂还具有促进有机碳的分解、有机氮的形成和提高腐熟效率更为有利^[30],适宜菌剂用量还具有减少氮素损失的作用^[31],使腐熟提早完成.而对比单一连续处理发现,连续处理的堆肥可交换态

钝化率普遍低于单一处理,虽然高温酵素处理杀死了发部分微生物,但同时野可起到杀灭病虫害的作用,同时添加的菌剂补充了新的微生物,使发酵可以继续.重金属各形态反映了其有效性强弱,其中可交换态生物有效性最强,而钝化率则更直观的反映出各组可交换态钝化效果强弱,因此可直观的看出复合处理对重金属可交换态钝化效果>传统堆肥>单一酵素堆肥.而复合处理组重金属浓度普遍高于单一处理组,说明其有机物料分解的更彻底,部分物料反应后生成 NH_3 和 CO_2 排出致使浓度偏高.

腐殖质是堆肥过程中形成的大分子有机化合物,可以通过络合吸附等方式钝化重金属,目前普遍认为其形成与木质素有关^[32],根据其在碱中溶解特性可分为胡敏酸(HA),富里酸(FA),胡敏素(Hu),其中主要成分为 HA 和 FA^[33],其中低分子量的富里酸水溶性较高,会提高重金属的迁移性和有效性^[34],大分子量的 HA 能吸附固定重金属,降低其迁移性和有效性^[16].堆肥后腐殖质含量升高,这是由于物料不断分解,生成腐殖质,与张雪英等^[15]研究一致,堆肥后 HA/FA 升高,这与 Hsu 等^[35]研究一致.由于小分子富里酸水溶性较大^[36],因此 HA/FA 比值的增大,对降低堆肥原料中重金属的迁移性和有效性有重要意义,可发现酵素组在 HS 和 HA 堆肥后高于略高于传统好氧堆肥,复合处理高于单一处理,而复合处理组 HA/FA 高于 3 组单一处理组,说明了在经过酵素处理后再进行堆肥可以进一步提高 HA/FA 从而提高重金属钝化效果.由红外光谱法提供了堆肥前后有机质的官能团信息和有机质骨架信息,为堆肥中有机成分的转化提供了有力证据,可发现鸡粪的堆肥样品在 3400cm^{-1} 处的吸收峰有所增加,表明多糖类的小分子物质增加,其中传统堆堆上升幅度大,说明,所以多糖类的小分子物质增加明显.鸡粪在 2930cm^{-1} 处的吸收强度略微增加,表明在堆肥过程中脂肪族含量有所增加,此外鸡粪在 1560cm^{-1} 处的吸收强度明显下降,表明堆肥过程中芳香族类化合物含量降低,堆肥产物的芳香性减弱,与于子旋等^[37]研究一致,减弱效果为复合处理>传统堆肥>高温酵素堆肥.由于堆肥原料的结构复杂,不同基团的吸收峰互相重叠干扰,仅根据红外光谱很难准确解释堆肥期间物质的化学结构变化,需要利用更有效、更先

进的技术研究堆肥过程中物质的结构变化,如固态核磁技术等.

3 结论

3.1 与堆肥前相比,不同堆肥方式下鸡粪有机肥 pH 值明显增加($P<0.05$);EC 值显著降低($P<0.05$),其中 EL 处理达到有机肥标准,含水率也显著下降($P<0.05$).堆肥前种子发芽抑制率达到 50%以上,堆肥后均低于 20%,其中 ES 和 EL 下促进了种子发芽.

3.2 堆肥后各组处理重金属浓度均有所增加,但可交换态占比均不同幅度降低,残渣态含量上升,有机肥中重金属 Cu、Zn、Cr、Cd、Pb 和 As 可交换态钝化率最大分别可达 69.3%、50.7%、68.7%、46.3%、54.3%和 29.5%.

3.3 在不同处理堆肥后,HS、HA 含量均增加且不同堆肥方式间差异性显著($P<0.05$),HF/HA 比值增加;有机肥中多糖类小分子物质增加,脂肪族含量有所增加,而芳香族类化合物含量降低,连续二次发酵下腐殖化程度更高.

参考文献:

- [1] 丁存振,肖海峰.中国肉类产量变量特征及因素贡献分解研究 [J]. 世界农业, 2017(6):142-149.
Ding C, Xiao H. Study on the characteristics of Chinese meat yield variables and factor contribution decomposition [J]. World Agriculture, 2017,(6):142-149.
- [2] 蹇 慧,李应国,刘 力,等.重庆市部分地区养猪生产中重金属污染情况研究 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2007,32(3):69-73.
Jian H, Li Y, Liu L, et al. Preliminary research on heavy metal pollution in pig production in some areas of Chongqing [J]. Journal of Southwest China Normal University (Natural Science), 2007,32(3): 69-73.
- [3] 迪娜·吐尔生江,贾宏涛,王 农,等.黄淮海地区商品鸡饲料中重金属含量特征研究 [J]. 农业环境科学学报, 2018,37(11):2603-2612.
Dina T, Jia H, Wang N, et al. Characteristics of heavy metals in chicken feeding stuff of the Huang-huai-hai Region [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018,37(11):2603-2612.
- [4] 王 飞,赵立欣,沈玉君,等.华北地区畜禽粪便有机肥中重金属含量及溯源分析 [J]. 农业工程学报, 2013,29(19):202-208.
Wang F, Zhao L, Shen Y, et al. Analysis of heavy metal contents and source tracing in organic fertilizer from livestock manure in North China [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013,29(19):202-208.
- [5] 严莲英,刘桂华,秦 松,等.畜禽粪便堆肥中抗生素和重金属残留及控制研究进展 [J]. 江西农业学报, 2016,28(9):90-94.
Yan L, Liu G, Qin S, et al. Research progress in residue and control of antibiotics and heavy metals in animal manure [J]. Acta Agriculturae

- Jiangxi, 2016,28(9):90-94.
- [6] 姚丽贤,操君喜,李国良,等.连续施用养殖场鸡、鸽粪对土壤养分和重金属含量的影响 [J]. 环境科学, 2007,28(4):4819-4825.
- Yao L, Cao J, Li G, et al. Effect of continuous application of chicken and pigeon manure from poultry farms on concentrations of soil nutrients and heavy metals [J]. Environmental Science, 2007,28(4): 4819-4825.
- [7] 姜 萍,金盛杨,郝秀珍,等.重金属在猪饲料-粪便-土壤-蔬菜中的分布特征研究 [J]. 农业环境科学学报, 2010,29(5):942-947.
- Jiang P, Jin S, Hao X, et al. Distribution characteristics of heavy metals in feeds, pig manures, soils and vegetables [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010,29(5): 942-947.
- [8] 李 杰,祝 凌,仝利红,等.蔬菜温室长期种植下土壤重金属累积风险评价 [J]. 农业环境科学学报, 2018,37(10):2159-2165.
- Li J, Zhu L, Tong L, et al. Risk assessment of heavy metals accumulation in soils under long-term greenhouse vegetable cultivation conditions [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018,37(10):2159-2165.
- [9] Rosen V, Chen Y. Effects of compost application on soil vulnerability to heavy metal pollution [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018,25(35):35221-35231.
- [10] Wang Y, Xu Y, Li D, et al. Vermicompost and biochar as bio-conditioners to immobilize heavy metal and improve soil fertility on cadmium contaminated soil under acid rain stress [J]. Science of the Total Environment, 2017,621:1057.
- [11] Zhu W, Yao W, Shen X, et al. Heavy metal and $\delta^{13}\text{C}$ value variations and characterization of dissolved organic matter (DOM) during vermicomposting of pig manure amended with ^{13}C -labeled rice straw [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2018,25:20169-20178.
- [12] 郑国砥,陈同斌,高 定,等.好氧高温堆肥处理对猪粪中重金属形态的影响 [J]. 中国环境科学, 2005,25(1):0-0.
- Zheng G, Chen T, Gao D, et al. Influence of high temperature aerobic composting treatment on the form of heavy metals in pig manure [J]. China Environmental Science, 2005,25(1):6-9.
- [13] Meng J, Wang L, Zhong L B, et al. Contrasting effects of composting and pyrolysis on bioavailability and speciation of Cu and Zn in pig manure [J]. Chemosphere, 2017,180:93-99.
- [14] 王玉军,窦 森,李业东,等.鸡粪堆肥处理对重金属形态的影响 [J]. 环境科学, 2009,30(3):913-917.
- Wang Y, Dou S, Li Y, et al. Speciation change of heavy metals during composting process of chicken manure [J]. Environmental Science, 2009,30(3):913-917.
- [15] 张雪英,周顺桂,周立祥,等.堆肥处理对污泥腐殖物质形态及其重金属分配的影响 [J]. 生态学杂志, 2004,23(1):30-33.
- Zhang X, Zhou S, Zhou L, et al. Component changes of humic substances and heavy metal distribution before and after sewage sludge composting [J]. Chinese Journal of Ecology, 2004, 23(1):30-33.
- [16] Brown S, Chaney R, Hallfrisch J, et al. In situ soil treatments to reduce the phyto- and bioavailability of lead, zinc, and cadmium [J]. Journal of Environment Quality, 2004,33(2):522.
- [17] 沈玉君,李国学,任丽梅,等.不同通风速率对堆肥腐熟度和含氮气体排放的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2010,29(9):1814-1819.
- Shen Y, Li G, Ren L, et al. The impact of composting with different aeration rates on maturity variation and emission of gas concluding N [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010,29(9):1814-1819.
- [18] 董占荣,陈一定,林咸永,等.杭州市郊规模化养殖场猪粪的重金属含量及其形态 [J]. 浙江农业学报, 2008,20(1):35-39.
- Dong Z, Chen Y, Lin X, et al. Investigation on the contents and fractionation of heavy metals in swine manures from intensive livestock farms in the suburb of Hangzhou [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2008,20(1):35-39.
- [19] 刘甜田,何 滨,王亚韩,等.改进 BCR 法在活性污泥样品重金属形态分析中的应用 [J]. 分析试验室, 2007,26(z1):17-20.
- Liu T, He B, Wang Y, et al. Application of improved BCR method in heavy metal speciation analysis of activated sludge samples [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007,26(z1):17-20.
- [20] 窦 森,于水强,张晋京.不同 CO_2 浓度对玉米秸秆分解期间土壤腐殖质形成的影响 [J]. 土壤学报, 2007,44(3):458-466.
- Dou S, Yu S, Zhang J. Effects of carbon dioxide concentration on humus formation in corn stalk decomposition [J]. Acta Pedologica Sinica, 2007,44(3):458-466.
- [21] 杨 坤,李军营,杨宇虹,等.不同钝化剂对猪粪堆肥中重金属形态转化的影响 [J]. 中国土壤与肥料, 2011,(6):43-48.
- Yang K, Li J, Yang Y, et al. Effect of passivator on form transformation of heavy metal in composting of pig manure [J]. Soils and Fertilizers Sciences in China, 2011,(6):43-48.
- [22] 熊 雄,李艳霞,韩 杰,等.堆肥腐殖质的形成和变化及其对重金属有效性的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2008,27(6):2137-2142.
- Xiong X, Li Y, Han J, et al. Formation and transformation of humus in composting and its impacts on bioavailability of toxic metals [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008,27(6):2137-2142.
- [23] 孟安华,吴景贵.不同处理牛粪对植菜土壤腐殖质结构特征的影响 [J]. 水土保持学报, 2015,29(4):223-228.
- Meng A, Wu J. Effects of different cow dung treatments on humus structure of vegetable planting soil [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2015,29(4):223-228.
- [24] 丁文川,李 宏,郝以琼,等.污泥好氧堆肥主要微生物类群及其生态研究 [J]. 重庆大学学报, 2002,25(6):113-116.
- Ding W, Li H, Hao Y, et al. Research on main microorganism groups and their ecological law in aeration sludge composting process [J]. Journal of Chongqing University(Natural Science Edition), 2002,25(6): 113-116.
- [25] 袁月祥,廖银章,刘晓风,等.有机垃圾发酵过程中的微生物研究 [J]. 微生物学杂志, 2002,22(1):22-23.
- Yuan Y, Liao Y, Liu X, et al. Study on microbes in the fermentation of organic refuse [J]. Journal of Microbiology, 2002,22(1):22-23.
- [26] 鲍艳宇,周启星,颜 丽,等.畜禽粪便堆肥过程中各种氮化合物的动态变化及腐熟度评价指标 [J]. 应用生态学报, 2008,19(2):374-380.
- Bao Y, Zhou Q, Yan L, et al. Dynamic changes of nitrogen forms in live stock manure during composting and relevant evaluation indices of compost maturity [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2008,19(2):374-380.
- [27] 鲍仕旦.土壤农化分析 [M]. 北京:中国农业出版社, 2000.
- Bao Shidan. Soil agricultural analysis. [M]. BeiJing: Agricultural Press

- of China, 2000.
- [28] Bernal M P, Albuquerque J A, Moral R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review [J]. *Bioresource Technology*, 2009,100(22):5444–5453.
- [29] 何增明,刘 强,谢桂先,等.好氧高温猪粪堆肥中重金属砷、铜、锌的形态变化及钝化剂的影响 [J]. *应用生态学报*, 2010,21(10):2659–2665.
- He Z, Xie Q, Xie G, et al. Changes of heavy metals form during aerobic high temperature composting of pig manure and the effects of passivators [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010,21(10):2659–2665.
- [30] 王晓娟,李博文,刘 微,等.不同微生物菌剂对鸡粪高温堆腐的影响 [J]. *土壤通报*, 2012,43(3):637–642.
- Wang X, Li B, Liu W, et al. Effects of different microorganism inoculant on chicken manure compost [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2012,43(3):637–642.
- [31] 鲁耀雄,崔新卫,龙世平,等.不同促腐菌剂对有机废弃物堆肥效果的研究 [J]. *中国土壤与肥料*, 2017,4:147–153.
- Lu Y, Cui X, Long S, et al. Study on effect of different decay agents on organic waste in composting process [J]. *Soils and Fertilizers Sciences in China*, 2017,4:147–153.
- [32] 怀钰卓.酵素菌对鸡粪—秸秆的联合处理研究 [D]. 长春:吉林农业大学, 2012.
- Huai Y. Study on joint treatment of chicken manure – straw in this enzyme microorganism [D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2012.
- [33] Stevenson F J. 腐殖质化学 [M]. 北京:北京农业大学出版社, 1994.
- Stevenson F J. *Humus chemistry* [M]. Beijing: Beijing Agricultural University Press, 1994.
- [34] Martinez C E, McBride M B. Dissolved and labile concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn in aged ferrihydrite-organic matter systems [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999,32:743–748.
- [35] Hsu J H, Lo S L. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure [J]. *Environmental Pollution*, 1999,104(2):189–196.
- [36] Golueke C G. Principles of biological resource recovery [J]. *BioCycle*, 1981,22(4):36–40.
- [37] 于子旋,杨静静,王语嫣,等.畜禽粪便堆肥的理化腐熟指标及其红外光谱 [J]. *应用生态学报*, 2016,27(6):2015–2023.
- Yu Z, Yang J, Wang Y, et al. Physical and chemical maturity indexes and fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of animal manures during composting [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2016, 27(6):2015–2023.

作者简介: 栾润宇(1994-),男,黑龙江哈尔滨人,硕士,主要从事研究畜禽有机物堆肥研究.发表论文 3 篇.