

粉煤灰和猪粪好氧混合堆肥过程中 铜锌化学形态的变化

李荣华, 张 萌, 秦 睿, 张广杰, 肖 然, 李晓龙, 张增强*

(西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

摘 要:以猪粪为堆肥原材料,以玉米秸秆粉为调理剂,并添加干质量比为0%、2.5%、5.0%、7.5%和10%的粉煤灰进行90 d好氧堆肥,研究了不同用量粉煤灰对猪粪堆肥过程中Cu、Zn总量、有效态含量、化学形态和雪里蕻种子发芽的影响。结果表明:随着堆肥时间的延长,堆体Cu和Zn总量的浓度水平逐渐增加,但DTPA提取态Cu和Zn在其总量浓度水平中所占的比例则逐渐降低,且以添加5%粉煤灰最为明显。Sposito法形态分析显示,堆体中Cu的各种形态比例为Cu-NaOH>Cu-HNO₃>Cu-EDTA>Cu-Residue>Cu-KNO₃>Cu-H₂O, Zn各种形态比例为Zn-HNO₃>Zn-EDTA>Zn-NaOH>Zn-Residue>Zn-KNO₃>Zn-H₂O,随着堆肥时间的延长,Cu-KNO₃、Cu-H₂O、Zn-KNO₃和Zn-H₂O在总量中所占的比例则逐渐降低,但Cu和Zn的不同形态所占比例在不同处理之间差异不大。雪里蕻种子萌发指数表明,增加粉煤灰用量会对雪里蕻种子萌发产生抑制,尤其是当粉煤灰用量超过5%时更是如此。研究认为,虽然猪粪和粉煤灰好氧混堆可以降低Cu、Zn的生物有效性,但考虑到粉煤灰对雪里蕻种子萌发产生抑制,添加5%粉煤灰是较合适的添加比例。

关键词:粉煤灰;猪粪;好氧堆肥;铜;锌;化学形态

中图分类号:S141.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-7601(2012)06-0186-08

我国畜禽养殖业从分散饲养向区域化、集约化养殖方向的发展,一方面导致畜禽养殖场由农村、牧区向城市近郊转移,造成了养殖废物局部大量集中,加重了土地处理系统的压力^[1]。另一方面,高蛋白饲料、饲料添加剂和兽药被广泛使用,致使畜禽粪便中重金属含量普遍偏高^[2]。若含有大量重金属的畜禽粪便等固体废弃物被直接进行农田施用,则极有可能导致土壤甚至地下水重金属污染等环境风险,因此需要对其进行必要的处理,并合理施用^[3]。

为了减小这些有机废弃物可能会造成的潜在环境风险,许多学者尝试向污泥堆肥中添加不同的重金属钝化剂,如石灰^[4]、沸石^[5]、风化煤^[6]、粉煤灰^[7-8]、膨润土^[9]等,以减小其生物有效性和环境风险,并取得了大量卓有成效的研究结果。但对畜禽粪便中重金属进行钝化的研究则较少见。蒋强勇等^[5]指出向猪粪中添加不同组合的钝化剂沸石、粉煤灰、磷矿粉、钙镁磷肥等进行堆肥,均能提高对Cu、Pb、Zn的钝化能力。刘浩荣等^[10]研究了添加沸石、海泡石和膨润土对高温好氧堆肥处理中猪粪重金属的影响,发现经堆肥处理后,重金属生物有效性降低,重金属Cd、Pb和Cr的最佳钝化剂及添加比例

分别为2.5%沸石、7.5%膨润土和7.5%海泡石。比较以上研究结果可见,虽然钝化剂对猪粪中的重金属具有较好的钝化作用,在堆肥中钝化剂的添加比例均不超过10%。但现有研究关注堆肥过程中重金属钝化效果较多,并未系统地比较同一种钝化剂的添加比例的影响,对添加钝化剂后堆肥的潜在生物毒性等方面的研究也较少。因为粉煤灰作为一种工业废弃物,本身呈较强的碱性,同时也含有一定量的重金属,若添加到堆肥中的量较大,则可能会给环境造成重金属污染或者对作物种子的萌发产生抑制^[4,5,8,11],这也是在考虑如何降低重金属生物有效性的同时,必须要考虑的问题之一。

为此,本研究以猪粪为堆肥原材料,以玉米秸秆粉为调理剂,并添不同比例的粉煤灰进行好氧堆肥,通过比较不同用量粉煤灰对猪粪堆肥过程中Cu、Zn的总量、有效量及其化学形态变化的影响,并从种子萌发毒性试验的角度,确定钝化剂粉煤灰在猪粪好氧堆肥过程中的添加比例,旨在为今后规模化养殖畜禽粪便的无害化利用和畜禽粪便堆肥过程重金属钝化技术创新提供理论依据。

收稿日期:2012-06-15

基金项目:陕西省攻关项目资助(2010K01-01)

作者简介:李荣华(1977—),男,陕西洛南人,讲师,博士生,主要从事污染环境修复方面的研究。E-mail:rh.lee@nwsuaf.edu.cn。

*通信作者:张增强, E-mail:zhangzq58@126.com。

1 材料与amp;方法

1.1 堆肥制作

堆肥试验装置同文献^[3],为自行设计的翻转式强制通风好氧堆肥反应器。将采自杨凌张家岗农田的玉米秸秆,粉碎后取粒径 < 5 mm 粉末作为调理剂,将采自杨凌职业技术学院种猪场的新鲜猪粪经风干研碎成粉,按照猪粪:秸秆粉(W/W,以干重计)为 1:2 的比例进行堆制,并按干重质量比添加不同比例(0、2.5%、5.0%、7.5%和 10%)的粉煤灰,将混

合物料充分混匀保证颗粒物粒径 < 1.0 cm,并调节堆体含水率 65%左右,分别记作处理 1、处理 2、处理 3、处理 4 和处理 5,然后把混合物料及时装入肥反应器,进行为期 90 d 的堆制。各处理于堆制 1、30、60 d 和 90 d 后采样,取样前先翻转堆肥器使物料混匀,然后多点取样,采样量每次约 1 kg。样品分成两份,一份于 4℃ 冷藏;另一份于 40℃ 低温烘干后,在陶瓷研钵中研磨并过 100 目尼龙筛后备用。堆肥混合物料的初始性质见表 1。

表 1 堆肥混合物料初始性质
Table 1 Properties of composting materials

堆肥物料 Composting materials	含水率/% Moisture	有机质/% Organic matter	全磷/(g·kg ⁻¹) Total P	全氮/(g·kg ⁻¹) Total N	pH	Cu /(mg·kg ⁻¹)	Zn /(mg·kg ⁻¹)
猪粪 Swine manure	78.89	73.01	15.13	29.82	8.37	1175.22	2173.56
玉米秸秆 Corn stalk	10.07	94.18	1.14	1.14	6.75	3.27	22.02
粉煤灰 Flyash	0.52	未检出	1.698	未检出	11.67	11.03	66.39

1.2 仪器设备

日立 Z-5000 型石墨炉—火焰原子吸收分光光度计;雷磁 pHs-3C 型酸度计;雷磁 DDSJ-318 型电导率仪;FOSS TECATOR2300 型定氮仪;SCQ-C52 型程控马弗炉;SP2-2100 型 UV-VIS 分光光度计;6500A 型火焰光度计;Milestone 1 型微波消解仪。

1.3 指标及测定方法

含水率、EC、pH、有机质、全氮和全磷的测定均参照文献^[12]和土壤农化分析方法^[13]进行。种子发芽率和发芽指数(GI)测定时,在塑料离心管中称取一定量的堆肥鲜样,按照固液比 1:3 的比例加入去离子水,在 25±0.5℃ 下振荡 4 h 后离心,将上清液过 0.45 μm 滤膜后,留取滤液备用。然后在事先经过高温灭菌的玻璃培养皿中,平铺一张经过灭菌的无磷定量滤纸,均匀地放入 20 粒雪里蕻种子,然后向滤纸上小心加入 5 mL 滤液。在培养箱中 25±0.5℃ 培养 96 h 时后计算雪里蕻种子发芽数目,并测定根长。试验中以去离子水代替堆肥滤液作为对

照。种子发芽指数(GI)的计算公式为:

发芽指数(GI) =

$$\frac{\text{堆肥处理的发芽种子平均数目} \times \text{平均根长(mm)}}{\text{对照的发芽种子平均数目} \times \text{平均根长(mm)}}$$

Cu、Zn 的测定原子吸收分光光度法,DTPA 提取态 Cu、Zn 的提取参见文献^[13],Cu 和 Zn 总量采用干样浓 HNO₃ + HClO₄ 消解法,Cu、Zn 的形态分级采用 Sposito 法进行^[14],其操作要点见表 2。为了表示堆肥过程中重金属的存在形态变化,用各步骤中形态的百分含量表示,即重金属 X 形态百分含量 = (X - 分布/总提取量) × 100。其中:X - 分布为 X - KNO₃、X - H₂O、X - NaOH、X - EDTA、X - HNO₃ 和 X - Residue;总提取量为各形态的总和。所有指标测定均设置三次平行。为了保证重金属含量的测定结果,在重金属全量和形态分级试验过程中,均采用了标准添加回收实验进行分析质量的控制,所有试验回收率均在 98.72% ~ 101.09% 之间。用 Spss 18.0 软件采用 T 检验对数据进行显著性检验。

表 2 重金属形态分级中 Sposito 浸提法操作条件

Table 2 Experimental conditions of Sposito's procedure used to determine various extractable forms

步骤 Procedure	试剂 Reagents	提取条件 Extractl condition	形态 Forms	标记 Labeled
1	0.5 mol/L KNO ₃	16 h	交换态 Exchangeable	X - KNO ₃
	H ₂ O	2 h, 3 次	吸附态 Adsorbed	X - H ₂ O
2	0.5 mol/L NaOH	16 h	有机结合态 Organic bounded	X - NaOH
3	0.05 mol/L EDTA	6 h	碳酸盐结合态 Carbonated	X - EDTA
4	4 mol/L HNO ₃	16 h, 85℃ 水浴 Water bath	硫化物结合态 Sulfide bounded	X - HNO ₃
5	浓 HNO ₃ /HCl/HF	消解 Degistion	残渣态 Residues	X - Residue

2 结果与分析

2.1 堆制过程基本理化性质的变化

堆肥过程中的温度变化见图 1。堆肥过程中堆体理化性质的变化见表 3 所示。

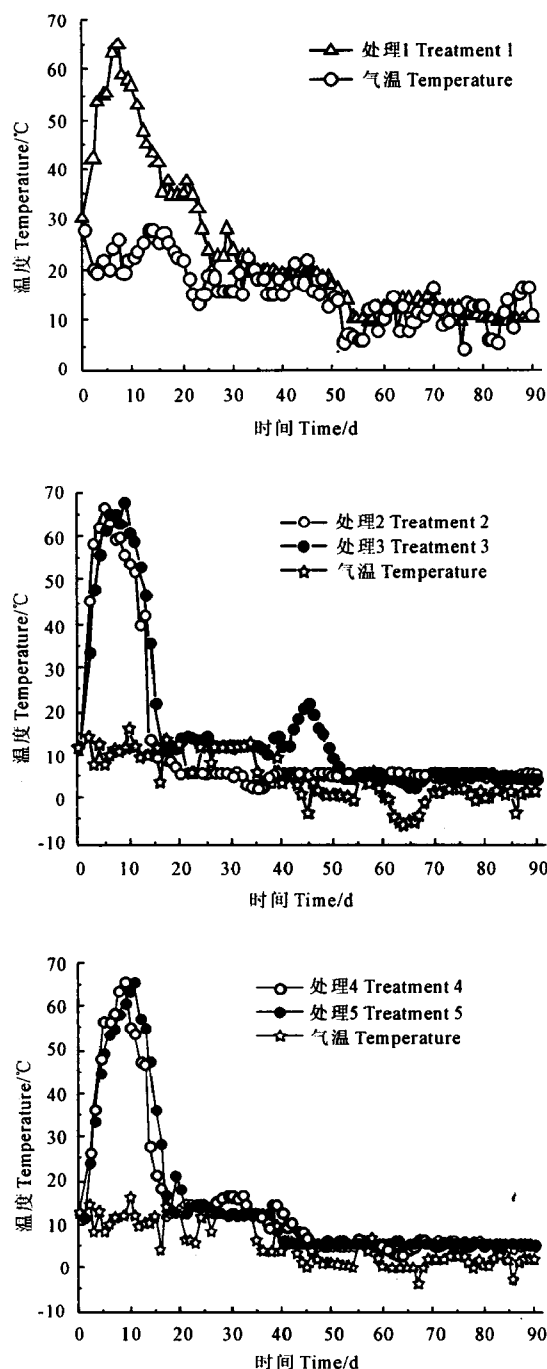


图 1 堆肥过程中的温度变化

Fig.1 Temperature change during composting

堆肥初期,物料中易分解的有机物质在好氧微生物的作用下迅速分解,并释放热能,导致堆体温度迅速升至近 70℃,并维持在 50℃以上大约一周。此后由于供气充足,水分蒸发较盛,带走大量热量,导

致堆体温度逐渐下降,约在 35 d 后堆肥温度接近外界气温,堆肥发酵基本结束,达到腐熟稳定期。此时,堆肥不再吸引蚊蝇,臭味消失,堆肥内出现了大量白色或灰白色的真菌斑点,堆肥产品呈现疏松的黑褐色团粒结构。这表明粉煤灰和猪粪好氧混合堆肥过程顺利进行。

由表 3 可见,添加粉煤灰对猪粪好氧堆肥的含水率变化无明显影响。一般认为,堆肥过程中适合微生物生长的最佳 pH 范围在 5.5~8.0 之间^[15]。处理 1 中体系 pH 随着堆制时间的延长从 8.35 降低到 7.74,而其余添加不同比例粉煤灰的处理中,pH 呈现出较强的碱性,在 8.82~9.17 之间。这可能与添加粉碱性较强的煤灰有关。各处理中 EC 均呈现出增加的趋势,C/N 呈现出降低的趋势。究其原因,可能是由于随着堆肥反应过程的进行,堆体中的有机物料逐渐被生物矿化,从而使得堆肥的 EC 增高,C/N 降低^[16,17];另外也可能由于粉煤灰比例增加,对物料的包裹变得严重,使得有机物料降解速率随着粉煤灰比例增加而减慢,且这种作用随着粉煤灰的用量增加而越加明显。这一研究结果与陈广银等^[17]用添加 4.0% 石灰预处理的树叶进行堆肥过程中的 EC 变化相一致。

与处理 1 相比可见,添加粉煤灰后,雪里蕻种子发芽指数随着粉煤灰添加量大的增加而降低,这说明猪粪堆肥中添加碱性物质(粉煤灰、石灰等)会对种子发芽产生一定的抑制作用^[4,11,16],因此在实际应用中要合理控制其添加量。

2.2 Cu、Zn 全量和 DTPA 提取态的变化

堆肥过程中 Cu、Zn 全量和 DTPA 提取态的变化见图 2 所示。由图 2 可知,随着堆制时间的延长,堆体 Cu、Zn 全量逐渐增加。粉煤灰比例从 0 增加到 10%,堆体 Zn 全量由最初的 739.17、722.81、707.16、692.06 mg/kg 和 678.08 mg/kg 增加到 90 d 后的 871.78、775.81、747.88、737.88 mg/kg 和 722.59 mg/kg;堆体 Cu 全量由最初的 393.87、384.51、375.20、367.21 mg/kg 和 359.13 mg/kg 增加到 90 d 后的 427.83、422.47、414.07、404.08 mg/kg 和 384.67 mg/kg。堆体 Cu 和 Zn 全量逐渐增加的原因是由于随着堆制时间的延长,有机物被降解矿化为 CO₂ 和水而被释放,导致堆体中 Cu 和 Zn 被“浓缩”所致^[15,18]。但随着堆制时间的延长,DTPA 提取态 Cu、Zn 所占的比例则逐渐减小。随着粉煤灰比例的增加,堆体 DTPA 提取态 Zn 由最初的 20.82%、19.38%、18.74%、17.72%和 18.82%降低到 90 d 后的 18.89%、17.34%、15.17%、16.96%和 18.19%;

堆体 DTPA 提取态 Cu 由最初的 33.93%、36.27%、39.47%、47.38% 和 45.52% 降低到 90 d 后的 22.29%、24.63%、8.54%、17.70% 和 21.28%。这是由于高温好氧堆肥处理,能使重金属被钝化,因而 DTPA 提取态 Cu 和 Zn 所占的比例则逐渐减

小^[6,11,19]。对比不同粉煤灰比例堆体中 DTPA 提取态 Cu、Zn 所占的比例,可见以添加 5% 粉煤灰的处理 3 中,DTPA 提取态 Cu、Zn 所占的比例最低,表明添加 5% 粉煤灰对粉煤灰和猪粪好氧混堆过程中堆体 Cu 和 Zn 的钝化效果最好。

表 3 堆肥过程中堆体理化性质的变化

Table 3 Physico-chemical properties of compost mixture at different treatments

处理 Treatment	天数/d Duration	含水率/% Moisture	pH	EC /(mS·cm ⁻¹)	有机质/% Organic matter	C/N	GI
处理 1 Treatment 1	1	66.47	8.35	2.11	76.26	24.50	0.02
	90	22.78	7.74	3.74	69.00	17.64	1.12
处理 2 Treatment 2	1	60.43	8.84	1.90	73.45	25.42	—
	90	44.92	8.82	2.13	62.46	21.46	0.48
处理 3 Treatment 3	1	62.55	8.90	2.11	70.31	27.93	—
	90	49.33	9.17	2.13	49.43	20.26	0.48
处理 4 Treatment 4	1	64.86	8.91	1.80	67.64	30.26	—
	90	36.22	9.01	2.60	51.05	20.99	0.19
处理 5 Treatment 5	1	57.13	9.14	1.69	66.45	38.04	—
	90	34.51	9.10	2.38	47.17	34.17	0.16

注:表中数据除 GI 为 4 次重复外,其余均为 3 次重复。“—”表示没有雪里蕻种子萌发。

Note: GI was repeated 4 times and other indexes were triplicated in the experiment, and “—” means no germination was found.

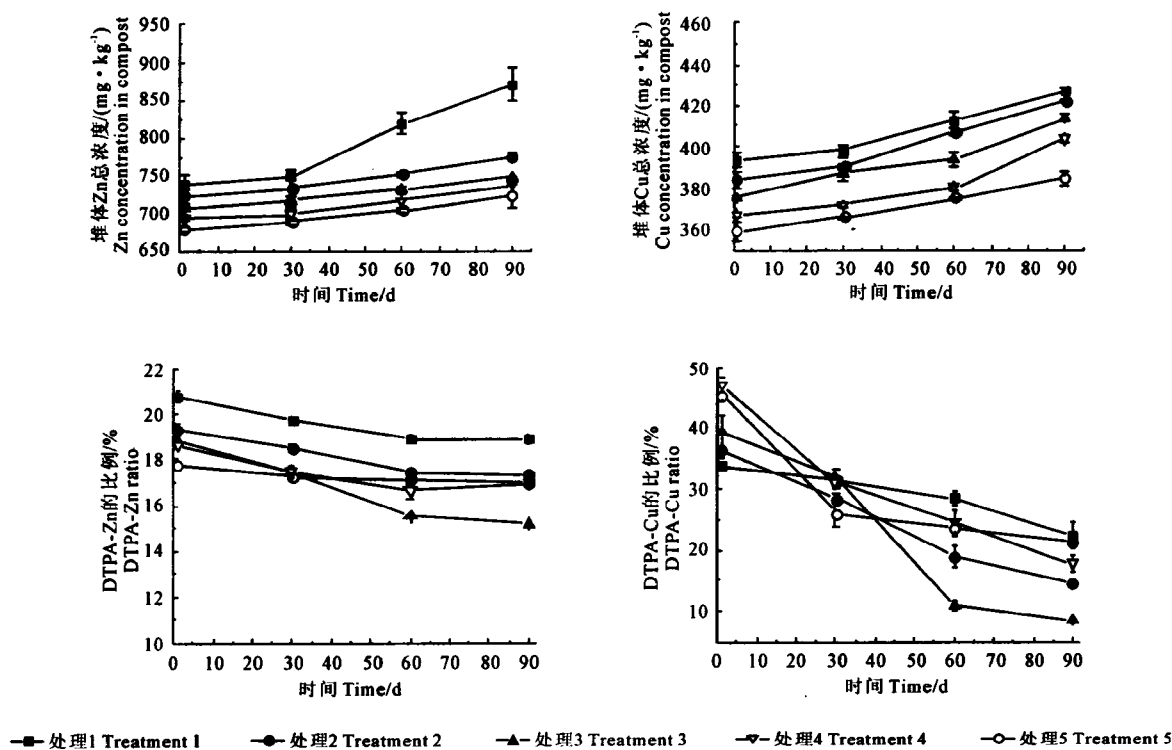


图 2 堆肥前后 Cu、Zn 有效态和全量的变化

Fig. 2 The change of DTPA extractable and total Zn and Cu during composting

2.3 Zn 化学形态的变化

图 3 为堆肥过程中重金属的形态分布。

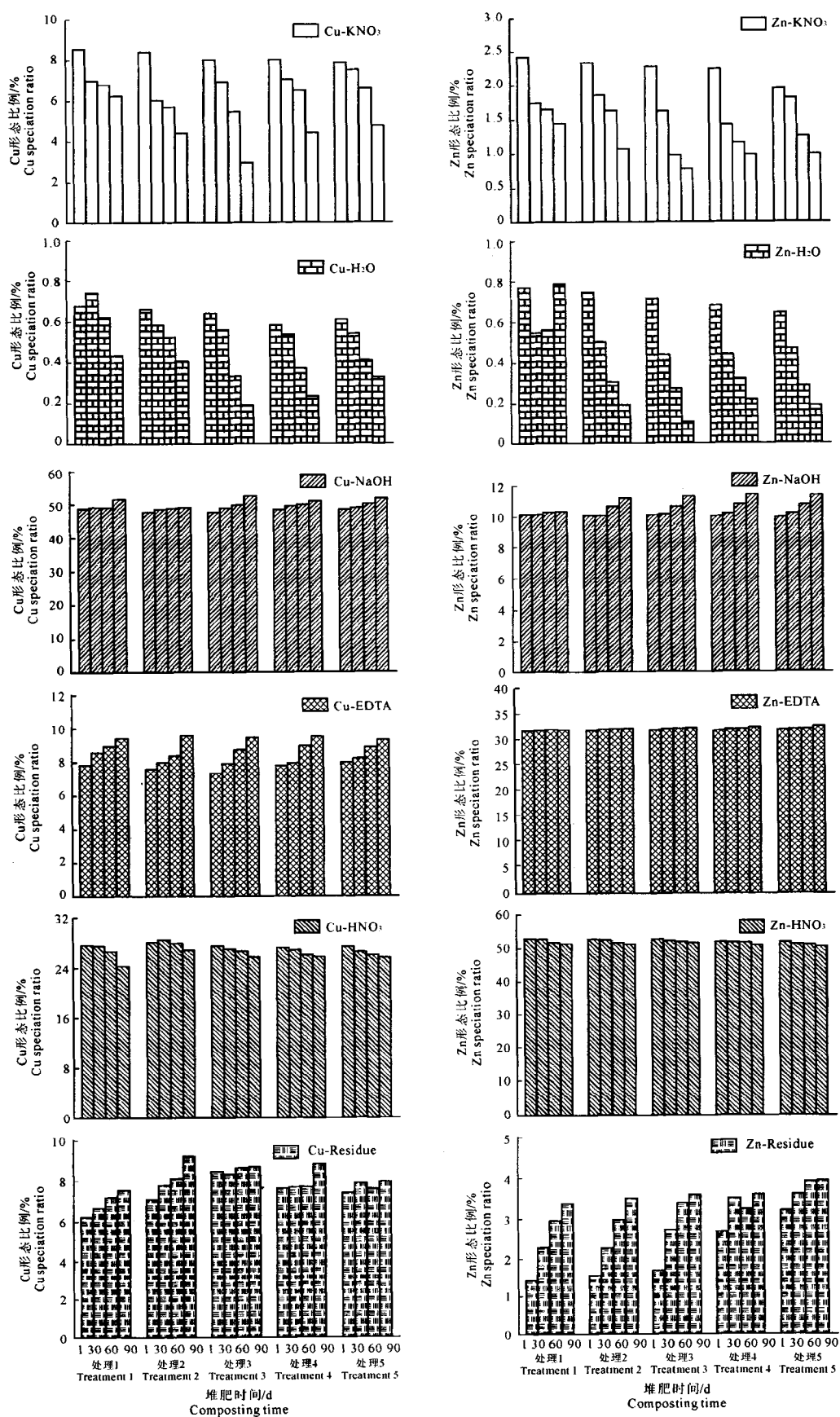


图 3 添加粉煤灰堆肥过程中不同形态 Zn 和 Cu 的分配比例

Fig. 3 Distribution of Zn and Cu fraction during the composting by adding flyash

从图3可以看出,在堆肥过程中,Zn各种形态比例为 $Zn-HNO_3 > Zn-EDTA > Zn-NaOH > Zn-Residue > Zn-KNO_3 > Zn-H_2O$ 。堆肥过程中除 $Zn-KNO_3$ 和 $Zn-H_2O$ 以外的其它形态比例之和在不同处理中均在95%以上, $Zn-KNO_3$ 和 $Zn-H_2O$ 态所占的比例均小于2.5%,且随着堆肥天数的增加比例逐渐下降。不同处理之间 $Zn-KNO_3$ 和 $Zn-H_2O$ 的比例不同,整个堆肥过程中,处理1中 $Zn-KNO_3$ 和 $Zn-H_2O$ 的比例相对较高,分别在0.78%~2.45%之间,而在其余处理中 $Zn-H_2O$ 态的比例均低于1.17%。不同处理之间 $Zn-NaOH$ 和 $Zn-EDTA$ 态的比例变化差异不大,在整个堆肥过程中分别在10.11%~10.77%和52.48%~50.88%之间波动,并有一定的增加趋势。随着堆肥时间的延长, $Zn-HNO_3$ 态所占比例逐渐降低, $Zn-Residue$ 态所占比例则有一定程度的增加。

总体而言,各处理不论堆肥前后,除 $Zn-KNO_3$ 和 $Zn-H_2O$ 态以外,其余形态比例在总Zn中占有较高的比例,总和超过89%以上,是Zn存在的主要形态;与堆肥前相比,堆肥后 $Zn-KNO_3$ 、 $Zn-H_2O$ 和 $Zn-HNO_3$ 态的比例均有所下降,而其余形态的比例则有所增加,特别是 $Zn-Residue$ 态,堆肥前其占总Zn含量的比例1.39%~3.13%,而堆肥后为3.18%~4.08%。综合来看,无论添加钝化剂与否,堆肥后均促使Zn向有效性相对较低的形态转化。

2.4 Cu化学形态的变化

从图3可以看出,对Cu而言,在堆肥过程中,Cu的各种形态比例为 $Cu-NaOH > Cu-HNO_3 > Cu-EDTA > Cu-Residue > Cu-KNO_3 > Cu-H_2O$ 。在各处理的最初阶段, $Cu-KNO_3$ 和 $Cu-H_2O$ 态的比例之和均不足10%,但 $Cu-KNO_3$ 和 $Cu-H_2O$ 态的比例均呈现出随堆肥时间延长而逐渐减小的趋势,并以处理3最为明显。对所有处理而言, $Cu-HNO_3$ 态的比例较高,在24.01%~28.13%之间,也有随堆肥时间延长而逐渐减小的趋势。 $Cu-NaOH$ 态所占比例最大,基本在48.54%~52.86%之间;而 $Cu-EDTA$ 态的比例则在7.64%~9.30%,二者均和 $Cu-Residue$ 态一起随着堆肥时间的延长,而有一定程度的增加,但变化幅度与添加粉煤灰的比例之间的关系不显著。

总体上,从各形态Cu占总Cu比例来看,各处理不论堆肥前后,堆体中Cu主要以 $Cu-NaOH$ 态、 $Cu-HNO_3$ 态及 $Cu-EDTA$ 态为主,三者之和占总Cu的比例高达90%以上;堆肥后各处理中吸附态和可交换态Cu占总Cu的比例均有所下降。综合来

看,各结合态Cu比例呈现出此消彼长的变化趋势,堆肥后其结合形态的转化较复杂,存在着有效性较高的形态向有效性较低形态转化的过程。

3 讨论

从理论上讲,同一次堆肥中各重金属总浓度的增加倍数应该相同,但实际操作中重金属总浓度变化的倍数有所不同^[20]。且在本研究中,不同堆体之间的初期(堆制1d)DTPA提取态Zn和Cu的浓度水平差异较大,且与煤灰比例的关系不明显,可能是由于实验中将堆肥物料充分混匀后装入堆肥反应器中(堆制0d),进行完整1d的快速升温后采集样品进行的测定。在这1d的快速升温过程中,微生物迅速繁殖,堆肥环境与外界环境相比,已经发生了较大的改变^[20],引起DTPA提取态Zn和Cu的浓度发生了一定程度改变,导致堆体初期(堆制1d)的DTPA提取态Zn和Cu的浓度水平差异较大。另外,该研究中的各堆肥处理均为一个单独的堆肥体系,钝化剂种类及添加水平的不同,可能会影响堆肥整个过程中不同处理中物料的理化性质、孔隙度、氧气的扩散速率、有机物的降解及挥发损失,从而导致各重金属总浓度和DTPA提取态浓度的变化幅度有一定差异^[20]。但总体上,在高温堆制过程中均呈现出重金属Cu和Zn的总浓度都普遍升高的“相对浓缩效应”和有效态比例降低的趋势^[6,11,19]。

进入环境中的重金属,可与环境介质发生复杂的物理、化学作用,形成可发生连续变化的不同化学形态。重金属对环境的危害除了与其总量有关外,更大程度上取决于其在环境介质中的形态和分布,并决定重金属在环境中的迁移和转化行为、潜在毒性和生物活性^[21]。研究堆肥化过程中重金属形态的变化,可以准确评价堆肥处理对重金属生物有效性的影响^[22]。若按照重金属的形态分级,由于 $X-KNO_3$ 态和 $X-H_2O$ 态是最易被作物吸收的形态,其含量虽低但生物有效性较大,即生物活性和毒性最大; $X-EDTA$ 态对pH值的变化较敏感,在酸性条件下易溶解释放,对作物的生物有效性也较大; $X-HNO_3$ 态及 $X-NaOH$ 态主要包括重金属硫化物沉淀及与各种有机质结合的重金属,是相对稳定的形态; $X-Residue$ 态是存在于矿物晶格中的重金属,经过相当长的时间也不易释放到土壤中去,是生物难以利用的形态^[3]。但相比而言, $X-EDTA$ 、 $X-HNO_3$ 态及 $X-NaOH$ 态的活性及毒性依次降低, $X-Residue$ 态基本不具有生物活性和毒性^[22]。本研究通过向猪粪中添加不同比例的粉煤灰进行好氧混

合堆肥处理,发现堆体中重金属 Cu 和 Zn 的形态变化趋势和其他学者^[12,18]进行猪粪或污泥好氧堆肥的研究结果基本一致。即在堆肥过程中,Cu 主要以 Cu - HNO₃ 态、Cu - NaOH 态及 Cu - EDTA 态为主,Zn 以 Zn - Residue 态、Zn - HNO₃ 态、Zn - NaOH 态及 Zn - EDTA 态为主。猪粪好氧堆肥过程中,X - NaOH 态和 X - HNO₃ 态的比例均为 Zn > Cu,而 X - NaOH 态和 X - EDTA 态比例则为 Cu > Zn。这也与 Amir 等^[19]进行的污泥好氧堆肥研究结果相一致。本研究中 X - KNO₃ 态的比例为 Cu > Zn,而 X - H₂O 态的比例则为 Cu > Zn,均随着堆肥时间的延长逐渐降低,这一研究结果和董占荣^[23]的研究结果相吻合。Hsu 等^[18]进行好氧猪粪堆肥时指出,堆肥过程中 Zn - KNO₃ 态和 Zn - H₂O 态很低(不足 3%),这和本研究结果一致;但 Hsu 等^[18]认为 Cu - KNO₃ 态和 Cu - H₂O 态的比例则较高(分别约为 5% 和 16%),这与本研究结果有一定差异。究其原因,可能是由于猪粪的来源差异所致。因为董占荣^[23]对杭州市的六个猪粪样品进行测定分析发现,不同猪粪之间,重金属的形态的差异较大(Cu - KNO₃ 态在 8.9% ~ 18.9% 之间,Zn - KNO₃ 态在 0.16% ~ 4.8% 之间)。但 Hsu 等^[18]的研究也表明,堆肥过程中 Zn 和 Cu 均以 X - EDTA 态所占的比例最高(约 70%),这一点与本研究有一定差异。本研究发现,堆肥过程中 Cu 的 X - NaOH 态所占的比例最高,X - KNO₃ 态居于次位,而 Zn 则主要以 X - HNO₃ 态和 X - EDTA 态为主,X - NaOH 态所占比例很小。本研究结果和董占荣^[23]、Amir 等^[19]的研究结果相一致。造成本研究结果和 Hsu 等^[18]的研究结果存在一定差异的原因可能与堆肥体系的 pH 有关^[4]。因为堆肥过程中重金属形态的变化机理比较复杂。其中,pH 值和吸附作用的影响最大,且各种影响之间还存在着密切的互作关系。堆料 pH 的升高使得交换态重金属向其他形态转化,而 pH 的降低则与之相反^[24]。Hsu 等^[18]的堆肥体系 pH 约 7.38 ~ 7.85 左右,而本研究中由于添加了强碱性的粉煤灰而使体系 pH 在 8.85 ~ 9.17 之间,呈现出较强的碱性。另外,粉煤灰颗粒的形态多为海绵状、多孔状或中空的球状,具有良好的吸附性能^[24],且其对堆肥重金属钝化主要是通过吸附作用^[20]和改变 pH 值^[8],使迁移性较强的水溶态和可交换态含量降低,抑制重金属的活性。同时,碱性粉煤灰可以提高堆肥 pH 值,促进重金属生成硅酸盐、碳酸盐、氢氧化物而降低其有效性^[22]。

荣湘民等^[22]认为 Zn 的最佳钝化剂为 5.0% 的钙镁磷肥,Cu 的最佳钝化剂为 2.5% 的粉煤灰;何增

明等^[25]则指出 7.5% 的海泡石和 2.5% 的膨润土分别对堆肥中 Cu 和 Zn 具有较好的钝化效果;而本研究发现添加 5.0% 的粉煤灰可以对猪粪堆肥 Cu 和 Zn 起到较好的钝化效果。造成这些差异的原因可能是由于堆肥过程中最佳钝化剂和添加比例也因重金属种类和堆肥本身理化性质而异^[4,7]。其次,从其来源和成本上看,粉煤灰的来源不但充分,成本也要比钙镁磷肥、膨润土等其他钝化剂低,且目前堆放的粉煤灰已侵占土地和造成污染,因此利用粉煤灰作钝化剂有着变废为宝且充分利用固体废弃物资源的优势。可以认为,选择粉煤灰作为猪粪堆肥重金属钝化剂是切实可行的^[7]。另外,要充分权衡粉煤灰在污泥和畜禽粪便堆肥中对重金属的钝化和钝化剂用量过大存在的潜在重金属蓄积环境风险和作物生长抑制问题^[7,26-27]。因此,综合考虑其对 Cu 和 Zn 形态的影响和雪里蕻种子发芽指数 GI 的影响,可以认为,添加 5% 的粉煤灰是有效降低猪粪堆肥中 Cu 和 Zn 的生物有效性的合适添加比例。

4 结 论

1) 堆肥处理后,猪粪中重金属 Zn 和 Cu 的浓度普遍升高,表现为明显的“相对浓缩效应”,降低了重金属 Zn 和 Cu 的生物有效性,添加粉煤灰能使其有效性低。

2) 在堆肥过程中,堆肥前后 Cu 的形态分布总体比例以 Cu - NaOH 和 Cu - HNO₃ 态为主,Zn 以 Cu - HNO₃ 和 Cu - EDTA 态为主,添加粉煤灰比例对其影响不显著。

3) 综合考虑其对 Cu 和 Zn 形态的影响和雪里蕻种子发芽指数 GI 的影响,添加 5% 的粉煤灰是有效降低猪粪堆肥中 Cu 和 Zn 的生物有效性的合适添加比例。

参 考 文 献:

- [1] 张绪美,董元华,王 辉,等.中国畜禽养殖结构及其粪便 N 污染负荷特征分析[J].环境科学,2007,28(6):1311-1318.
- [2] Li Y X, Li W, Wu J, et al. Contribution of additive Cu to its accumulation in pig feces: study in Beijing and Fuxin of China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007,19(5):610-615.
- [3] 康 军,张增强,孙西宁,等.污泥堆肥合理施用量确定方法[J].农业机械学报,2010,41(6):98-102.
- [4] Wong J W C, Fung S O, Selvam A. Coal fly ash and lime addition enhances the rate and efficiency of decomposition of food waste during composting[J]. Bioresource Technology, 2009,100(13):3324-3331.
- [5] 蒋强勇,刘 强,荣湘民,等.不同钝化剂对猪粪堆肥处理重金属形态转化的影响[J].湖南农业大学学报(自然科学版),2008,34(6):708-712.

- [6] 张树清,张夫道,刘秀梅,等.高温堆肥对畜禽粪中抗生素降解和重金属钝化的作用[J].中国农业科学,2006,39(2):337-343.
- [7] 李国学,孟凡乔,姜华,等.添加钝化剂对污泥堆肥处理中重金属(Cu, Zn, Mn)形态影响[J].中国农业大学学报,2000,5(1):105-111.
- [8] 生骏,陆文静,王洪涛.粉煤灰对污泥堆肥过程和土地施用后交换态重金属(Cu, Zn, Pb)的影响[J].环境科学,2007,28(6):1367-1371.
- [9] 姚岚,王成端.不同钝化剂对污泥堆肥过程中重金属形态的影响研究[J].环境卫生工程,2008,16(2):8-10.
- [10] 刘浩荣,宋海星,荣湘民,等.钝化剂对好氧高温堆肥处理猪粪重金属含量及形态的影响[J].生态与农村环境学报,2008,24(3):74-80.
- [11] 姜华,吴波,李国学.添加不同钝化剂降低污泥堆肥的植物毒性研究[J].环境工程学报,2008,2(10):1413-1415.
- [12] 孙西宁,张增强,张永涛,等.污泥堆肥过程中重金属的形态变化研究——Sposito 浸提法[J].农业环境科学学报,2007,26(6):2339-2344.
- [13] 鲍士旦.土壤农化分析[M].第三版.北京:中国农业出版社,2000.
- [14] Sposito G, Lund L J, Chang A C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases[J]. Soil Science Society of American Journal, 1982,46:260-264.
- [15] Lu Lilan, Wang Xudong, Xu Minghui. Effect of Zinc and composting time on dynamics of different soluble copper in chicken manures[J]. Agricultural Sciences in China, 2010,9(6):861-870.
- [16] Zmora - Nahum S, Danon M, Hadar Y, et al. Chemical properties of compost extracts inhibitory to germination of *Sclerotium rolfsii* [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2008,40:2523-2529.
- [17] 陈广银,王德汉,吴艳,等.石灰预处理对树叶堆肥过程中养分转化的影响[J].生态环境,2007,16(1):77-82.
- [18] Hsu J, Lo S. Effect of composting on characterization and leaching of copper, manganese, and zinc from swine manure[J]. Environmental Pollution, 2001,114:119-127.
- [19] Amir S, Hafidi M, Merlina G, et al. Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge[J]. Chemosphere, 2005, 59:801-810.
- [20] Fuentes A, Llorca M, Sez J, et al. Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilised sewage sludges[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004,108:161-169.
- [21] 章骅,何晶晶,吕凡,等.重金属在环境中的化学形态分析研究进展[J].环境化学,2011,30(1):130-135.
- [22] 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):136-140,160.
- [23] 董占荣.猪粪中的重金属对菜园土壤和蔬菜重金属积累的影响[D].杭州:浙江大学,2006.
- [24] 孟丽峰,郑娟荣.粉煤灰基地质聚合物固化 Pb^{2+} 的化学形态分析[J].硅酸盐通报,2010,29(5):1031-1035.
- [25] 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.
- [26] Belyaeva O N, Haynes R J. Chemical, microbial and physical properties of manufactured soils produced by co-composting municipal green waste with coal fly ash[J]. Bioresource Technology, 2009, 100:5203-5209.
- [27] Samaras P, Papadimitriou C A, Haritou I, et al. Investigation of sewage sludge stabilization potential by the addition of flyash and lime [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,154:1052-1059.

Change of Cu and Zn chemical speciation and fractions during the swine manure co-composting with flyash under aerobic conditions

LI Rong-hua, ZHANG Meng, QIN Rui, ZHANG Guang-jie, XIAO Ran, LI Xiao-long, ZHANG Zeng-qiang*

(College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: In order to evaluate the effect of flyash on chemical speciation, total content, DTPA extractable content of Cu and Zn, and potherb mustard seed germination during aerobic composting, a composting study was conducted in a pilot reactor. Swine manure was mixed with corn stalk powder as a bulking agent, and the mixtures were amended with flyash at 0%, 2.5%, 5.0%, 7.5% and 10% (w/w) and composted for 90 days in the experiment. The results showed that total Cu and Zn concentration in compost piles increased during the composting process, while the percentages of DTPA extractable Zn and Cu in compost piles decreased and showed more significant in treatment with 5% flyash. The Sposito's chemical speciation analysis showed that the fractionation was in the order of Cu - NaOH > Cu - HNO₃ > Cu - EDTA > Cu - Residue > Cu - KNO₃ > Cu - H₂O and Zn - HNO₃ > Zn - EDTA > Zn - NaOH > Zn - Residue > Zn - KNO₃ > Zn - H₂O for Cu and Zn respectively. The Cu - KNO₃, Cu - H₂O, Zn - KNO₃ and Zn - H₂O content decreased with the composting time prolong, while there was no significant difference among the treatments. The potherb mustard seed germination was strongly influenced by the flyash adding, especially when the addition amount exceeded 5%. The results implicated that the DTPA extractable Zn and Cu could be greatly decreased by adding flyash during the swine manure composting and the suitable addition would be 5% of flyash, according to the potherb mustard seed germination test results.

Keywords: flyash; swine manure; aerobic compost; Cu; Zn; chemical speciation