

鸡粪堆肥处理对重金属形态的影响

王玉军¹, 窦森^{1*}, 李业东², 陈曦¹, 张晋京¹

(1. 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118; 2. 长春净月经济开发区环保局, 长春 130122)

摘要: 选用鸡粪和玉米秸秆作为堆肥原料, 进行高温好氧堆肥试验, 研究了堆肥处理对鸡粪中重金属形态的影响. 结果表明, 堆肥过程中, 堆料的总质量下降, 重金属含量相对增加, 但绝对量变化不明显, 因此堆肥处理并不能减少堆肥体系中重金属的绝对量. 但对重金属形态有一定的影响, Ni、Cd 的铁锰氧化物结合态比例提高了 5.0% ~ 8.7%; Cu 的有机结合态比例增加达到 14.1% ~ 19.1%, Cr 的有机结合态比例增加达到 22.0% ~ 28.7%; Hg、Pb、As、Zn 的残渣态比例均有不同程度提高. Hg、Pb、Cr、As、Cu 和 Zn 等 6 种元素的稳定形态比例均有所上升, 其中 Cu 的上升幅度最大, 最高达到 10.9%, 说明堆肥处理能够降低重金属的生物活性和毒性. 所添加的复合菌剂对鸡粪中重金属形态未有显著影响.

关键词: 堆肥; 重金属; 形态; 活性

中图分类号: X71 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0913-05

Speciation Change of Heavy Metals During Composting Process of Chicken Manure

WANG Yu-jun¹, DOU Sen¹, LI Ye-dong², CHEN Xi¹, ZHANG Jin-jing¹

(1. School of Resource and Environment Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2. Environmental Protection Bureau of Changchun Jingyue Economic Development Zone, Changchun 130122, China)

Abstract: In high-temperature and aerobic condition, speciation of heavy metals were studied during composting process of chicken manure and maize straw. The results showed that total weight of composting material was reduced and content of heavy metals was increased during composting process. No significant changes were found in total amount of heavy metals during composting process. The speciation of heavy metals could be affected significantly by composting. Ni and Cd's percentages of Fe-Mn oxides fraction increased by 5.0%-8.7%. Cu and Cr's percentages of organic fraction were increased by 14.1%-19.1% and 22.0%-28.7%, respectively. Hg, Pb, As, Zn's percentages of residual fraction were increased by different extents. Hg, Pb, Cr, As, Cu, and Zn's percentages of stable fraction all increased. The increasing range of Cu was the highest, which was 10.9%. Composting could reduce the biological activity and toxicity of heavy metals. The inoculating complex microbial strains had no significant influence on the speciation of heavy metals in chicken manure.

Key words: compost; heavy metals; speciation; activity

目前, 集约化畜禽养殖业的动物饲料添加剂中含有大量的金属元素^[1], 导致畜禽粪便中重金属含量偏高, 因此, 粪便长期大量地直接农用会导致土壤及植物中重金属含量增加^[2], 处理不当很容易对周围环境造成严重影响^[3]. 畜禽粪便的堆腐处理是农业废弃物减量化、无害化和资源化最便捷的处理方式之一^[4], 不仅能够解决有机物的环境污染问题, 同时还为农业生产提供了有机肥料. 研究表明, 堆肥是一个腐殖化过程, 有机物质的转化改变了重金属的形态, 堆肥处理后, 堆肥物料中重金属的活性被钝化, 生物有效性降低^[5]. 因此, 本试验以鸡粪和玉米秸秆等农业废弃物作为研究对象, 采用 Tissier^[6] 的 5 步提取法对不同时期堆肥中 Hg、Pb、Cd、Cr、As、Cu、Zn 和 Ni 等重金属元素进行化学形态分析, 明确堆肥化处理对鸡粪中重金属形态的影响, 以避免畜禽粪便的直接施用造成农田二次污染, 保证畜禽粪便土地利用的重金属环境安全性. 为进一步提高堆肥产品的质量提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

测试仪器: TAS-986G 型原子吸收分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; START SYSTEM-II 型微波消解炉, 美国 CEM 公司; AFS-930 型顺序注射双道原子荧光光度计, 北京吉天仪器有限公司.

堆肥设备: BIOTECH-30SS 固体发酵罐, 上海保兴生物设备工程有限公司. 容积为 30 L, 能够自动搅拌、控制通气量、湿度和温度.

1.2 试剂

HCl、HNO₃、HClO₄、KBH₄、KOH、MgCl₂、NaAc、NH₄Ac 和 NH₂OH·HCl 均为优级纯试剂. Hg、Pb、Cd、

收稿日期: 2008-04-12; 修订日期: 2008-07-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(40471076, 40871107); 吉林省教育厅项目(2005-121); 长春市净月区项目(2004C005)

作者简介: 王玉军(1972~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境污染化学与废弃物处理, E-mail: jln dwangyujun@163.com

* 通讯联系人, E-mail: dousen@tom.com

Cr、As、Cu、Zn 和 Ni 等标准溶液购于北京有色金属研究总院。

1.3 复合微生物菌剂

依据自然堆肥过程中温度变化和微生物区系演替规律,分别进行用于堆肥的低温型、中温型和高温型菌种筛选,共筛选出低温型菌种 3 株(黑曲霉、假单胞菌、芽孢杆菌各 1 株)、中温型菌种 4 株(假单胞菌、芽孢杆菌、黑曲霉、链霉菌各 1 株)和高温型菌种 2 株(黑曲霉、链霉菌各 1 株)。利用 PDA 培养基^[7]分别在 15℃、25℃、50℃ 条件下进行摇瓶培养 48 h,按低温型、中温型和高温型 2:2:1(体积比)混合,制备成为液体复合微生物菌剂。

1.4 堆制材料

鸡粪取自长春市净月区十里铺村蛋鸡饲养场。为调节碳氮比和保持良好通风,添加玉米秸秆,取自吉林农业大学实验站的试验田,经过粉碎为 2 cm 左右的小段秸秆。堆肥材料基本性状见表 1。

1.5 堆制方案

分为未添加菌剂和添加菌剂 2 个处理,添加菌剂处理的复合微生物接种量为 10%,未添加菌剂处理用相同量的无菌水代替。每个处理 3 次重复。按 C:N=23.8:1 配比混合鸡粪与玉米秸秆,控制初始

表 1 堆肥材料主要成分					
Table 1 Main composition of the composting materials					
原料	全氮 /g·kg ⁻¹	全碳 /g·kg ⁻¹	C/N	全磷 /g·kg ⁻¹	全钾 /g·kg ⁻¹
鸡粪	22.4	186	8.3	23.1	17.8
玉米秸秆	8.3	523	63.0	2.38	11.4

含水量为 60%。强制通风,以排放气体中氧气浓度不低于 10% 来调节通气量。堆肥处理过程中,堆体温度在 3 d 时达到 50℃,5 d 时达到最高温度 61.2℃ 后逐渐回落,13 d 时堆温开始低于 50℃,30 d 时堆体温度外界接近,表明堆肥过程结束,因此,取样时间分别为 0、15、30 d。

1.6 不同形态重金属的分离方法

采用 Tissier^[6,8] 的 5 步提取法进行重金属 Hg、Pb、Cd、Cr、As、Cu、Zn 和 Ni 形态的测定,方法简述见表 2。

1.7 测定方法

Hg、As:微波消解-顺序注射氢化物发生-原子荧光光谱法^[9];Pb、Cd、Cu:王水-高氯酸消煮,石墨炉原子吸收法^[10];Zn、Ni:王水-高氯酸消煮,火焰原子吸收法^[10];Cr:高锰酸钾氧化,二苯碳酰二肼光度法^[10]。

表 2 堆肥中重金属的连续提取方法 ¹⁾	
Table 2 Sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in compost	
形态	提取方法
可交换态	5g 风干样品(100 目),加入 1 mol/L MgCl ₂ 40 mL, pH=7.0, 恒温水浴(20℃±1℃)条件下振荡 5 h, 离心, 测定上清液。
碳酸盐结合态	上步残渣加入 1 mol/L NaAc 40 mL, pH=5.0, 恒温水浴(20℃±1℃)条件下振荡 5 h, 离心, 测定上清液。
铁锰氧化物结合态	上步残渣加入 0.04 mol/L 的 NH ₂ OH·HCl 的 HAc(25%, 体积分数)100 mL, pH=2.0, 恒温 96℃±1℃ 反应 6 h, 搅动 6 次, 离心, 测定上清液。
有机结合态	上步残渣加 0.02 mol/L HNO ₃ 15 mL、30% H ₂ O ₂ 25 mL, pH=2.0, 恒温 85℃±1℃ 反应 2 h, 搅动 2 次, 再加入 H ₂ O ₂ 15 mL, 恒温 85℃±1℃ 反应 3 h; 冷却后加入 3.2 mol/L 的 NH ₄ Ac 的 HNO ₃ (20%, 体积分数)溶液 25 mL, 用去离子水稀释至 100 mL, 连续振荡 30 min, 离心, 测定上清液。
残渣态	上步残渣分别采用微波消解处理后测定 Hg、As, 王水-高氯酸消煮处理后测定 Pb、Cd、Cu、Zn、Ni, 硫酸、磷酸消解处理后测定 Cr。

1)前三者为不稳定态,后二者为稳定态

2 结果与分析

2.1 堆肥前后重金属绝对量的变化

由表 3 数据可见,未添加菌剂和添加菌剂 2 个处理的堆肥样品中 Hg、Pb、Cd、Cr、As、Cu、Zn 和 Ni 等 8 种重金属的含量较堆肥前均有所增加,主要是由于可降解有机物在微生物的作用下分解、转化为稳定的有机物及挥发性物质挥发,从而导致堆料的总质量下降,重金属相对浓缩^[11],这样就增加堆肥产品农用的污染风险。从重金属绝对量增幅来看,各种元素含量有增有减,变化并不是十分明显,表明堆肥

处理对重金属绝对量减少的意义不大。

重金属的生物有效性及生态环境效应与其化学形态密切相关,仅仅根据重金属绝对量来判断堆肥的环境效应是不全面的,有时重金属的化学形态比其绝对量更值得关注^[12]。

2.2 堆肥处理对重金属形态特征的影响

按照 Tissier 的 5 步提取法,将堆肥中的重金属分为 5 种形态^[13]:①可交换态,这部分金属位于粘粒矿物或腐殖质等活性组分的交换位上,对植物的有效性或活性较大,其中水溶态活性最大;②碳酸盐结合态,这部分金属或者被吸持于碳酸盐表面,或者

表 3 堆肥过程重金属的变化

元素	堆肥前(0 d) /mg•kg ⁻¹	Table 3 Change of heavy metals during composting			
		堆肥后(30 d)		重金属绝对量(质量)增幅	
		未添加菌剂/mg•kg ⁻¹	添加菌剂/mg•kg ⁻¹	未添加菌剂/%	添加菌剂/%
Hg	0.032 9±0.001 2	0.042 7±0.001 5	0.042 5±0.013 4	-5.17	-5.61
Pb	64.91±2.02	92.43±2.64	93.76±1.43	4.04	5.54
Cd	0.191 4±0.005 1	0.268 9±0.007 9	0.262 7±0.004 6	2.65	0.29
Cr	77.70±4.03	106.75±3.57	104.32±4.11	0.38	-1.90
As	5.851±0.292	7.949±0.262	8.128±0.190	-0.73	1.50
Cu	110.39±3.20	156.03±2.32	155.67±4.19	3.28	3.04
Zn	362.71±8.72	460.19±15.55	472.42±5.38	-7.30	-4.83
Ni	27.225±0.813	35.346±0.146	35.066±1.126	-5.14	-5.89

以共沉淀存在;③铁锰氧化物结合态,这部分金属吸持在氧化铁和氧化锰上或与之形成共沉淀;④有机结合态,这是有机质中各官能团与之结合的部分即有机质所固定的部分,通常情况下不参与对植物的供给;⑤残渣态,这部分金属牢固结合于矿物晶格中,经过相当长的时间也不易释放。

重金属有效性与其形态关系密切,其有效性排序为:可交换态>碳酸盐结合态>铁锰氧化物结合态>有机结合态>残渣态.其中,前3种形态的生物有效性较强,属于不稳定形态,后2种认为是稳定态.一般来说可交换态重金属是最易迁移的形态,只要增大介质中的离子强度,就会释放出来,同时植物对重金属的吸收与土壤中重金属的可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态呈显著的相关性^[12~14].

表4和图1表明,堆肥产品中的8种重金属,Ni的稳定形态(有机结合态、残渣态)所占比例(质量分数)最小,略高于50%,生物有效性相对较强;而Cr、As的稳定形态比例最大,均超过95%,Cr以有机结合态为主,As以残渣态为主;其它5种重金属的各种形态分布相对比较均匀。

表 4 堆肥处理重金属稳定态比例/%

元素	Table 4 Proportion of stable fraction of heavy metals during composting/%		
	堆肥前(0 d)	未添加菌剂(30 d)	添加菌剂(30 d)
Hg	66.3±1.2	67.1±2.7	73.3±2.0
Pb	73.1±1.8	75.9±3.4	79.4±3.5
Cd	75.1±2.0	67.7±2.4	68.0±1.6
Cr	97.8±2.2	98.2±1.2	98.4±4.4
As	96.9±2.3	97.9±3.2	98.9±3.1
Cu	70.6±1.9	79.5±1.6	81.5±2.6
Zn	67.4±2.3	69.4±2.2	71.5±1.3
Ni	55.1±1.5	53.1±1.6	54.5±3.7

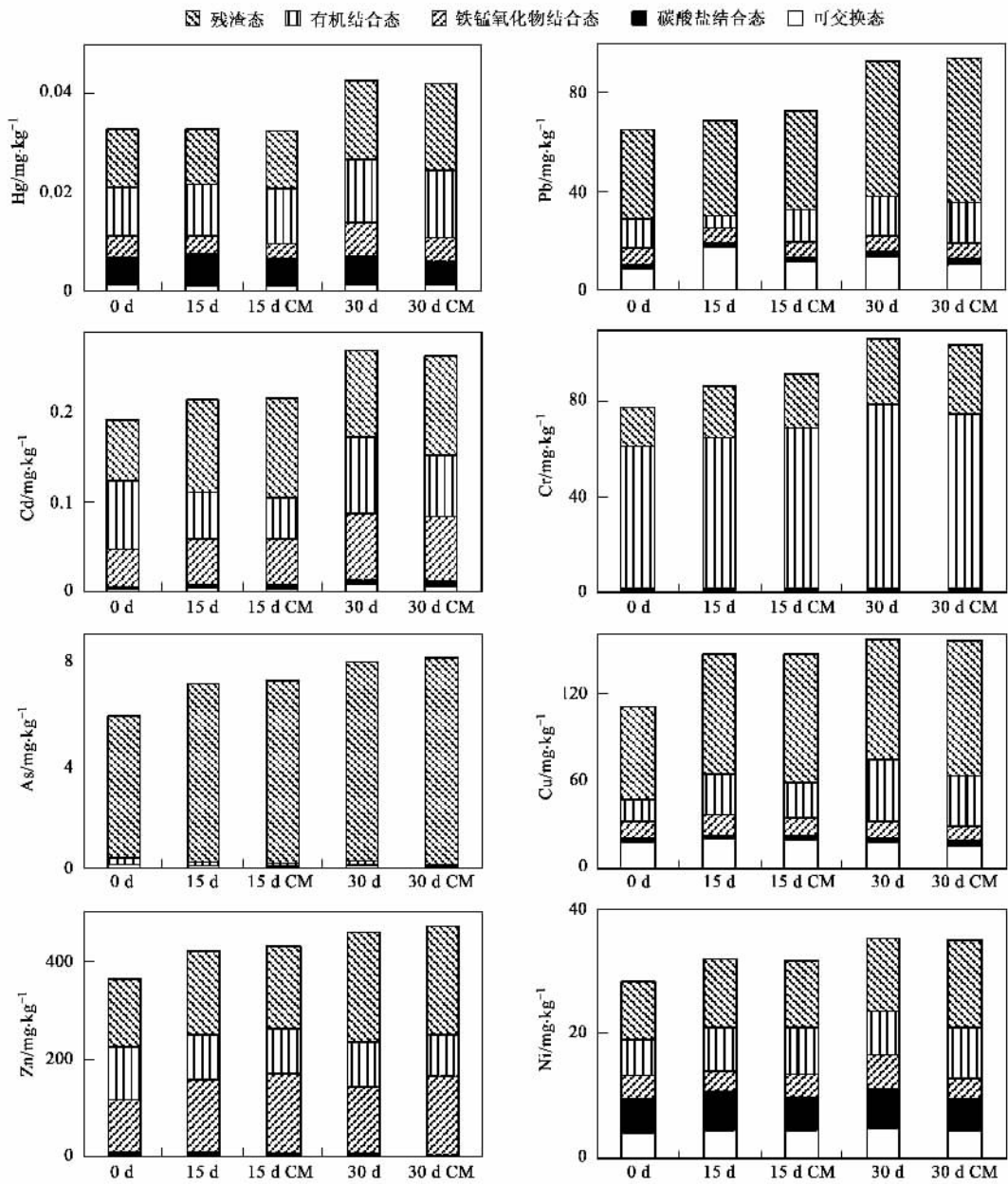
堆肥处理后,Ni的稳定形态并未表现出显著的上升趋势,主要是由于Ni的铁锰氧化物结合态由堆

肥前的10.1%增加到15.4%(未添加菌剂处理)和18.6%(添加菌剂处理),该形态Ni比例大幅度增加致使不稳定形态Ni的比例上升、稳定态比例下降,造成潜在的污染.这可能与Ni容易被氧化铁和氧化锰所吸持或与之形成共沉淀所致^[13].虽然重金属的铁锰氧化物结合态划分到不稳定形态,但是其活性相对较低,且活性更强的交换态Ni比例由堆肥前的14.8%下降至13.7%(未添加菌剂处理)和12.9%(添加菌剂处理).Cd的稳定形态比例也有所下降,原因与Ni相似,也主要是由不稳定态中的铁锰氧化物结合态比例增加引起的,由堆肥前的22.5%上升至27.5%(未添加菌剂处理)和27.6%(添加菌剂处理),但活性较强的交换态比例并未增加。

仅从不稳定态比例变化上看,堆肥处理对于Ni、Cd来说是毒性相对增强,但由于这2种元素的不稳定态比例上升主要是由于活性相对较弱的铁锰氧化物结合态比例显著增加引起的,且堆肥处理后活性更强的交换态的比例还有所下降,因此对于这2种重金属来说,堆肥处理不一定会增加它们的毒性^[15]。

Hg、Pb、Cr、As、Cu和Zn等6种元素的稳定形态比例均有所上升,与污泥堆肥化处理使重金属的不稳定形态含量降低的结论一致^[14,15].本研究中,Cu的上升幅度最大,分别达到8.9%(未添加菌剂处理)和10.9%(添加菌剂处理).表明堆肥处理对于降低这些重金属元素的活性的意义较大。

堆肥处理对于多种重金属元素表现为钝化作用,其原因为堆肥是有机物料在物理化学与微生物作用下完成的,是一个复杂的动态好氧发酵过程,有机物经过快速分解、有机物稳定化等阶段,逐步形成复杂的、暗棕色的、稳定的腐殖质类物质,这些物质能够与重金属元素发生螯合反应,有效地结合这些元素^[15].本研究发现堆肥处理后Cu、Cr的有机结合态的比例显著增加,Cu的增加比例达到19.1%(未



0 d:堆肥前;15 d:未添加菌剂处理 15 d;15 d CM:添加菌剂处理 15 d;30 d:未添加菌剂处理 30 d;30 d CM:添加菌剂处理 30 d

图 1 重金属形态的变化

Fig.1 Change of heavy metals speciation

添加菌剂处理)和 14.1%(添加菌剂处理),Cr 的增加比例达到 28.7%(未添加菌剂处理)和 22.0%(添加菌剂处理),致使生物活性降低.对于 Hg、Pb、As 和 Zn 等 4 种元素的稳定形态比例均有增加主要是由残渣态上升引起的,即堆肥促进了腐殖质的形成,从而有助于不稳定态重金属元素钝化,钝化后的重金属难于进入浓度较低的 HNO_3 和 H_2O_2 体系,无法划分到有机结合态的范畴,最终被划分到活性极低的残渣态范畴内^[8].另外,笔者的前期研究表明^[16],堆体物料的 pH 值在堆肥过程中表现为逐渐上升的

趋势,这也是导致重金属的稳定形态比例增加的另外一个主要因素.

2.3 复合菌剂对重金属形态的影响

为加快生物处理的速度,提高堆肥质量,一些学者尝试在堆肥过程中添加高效微生物^[17,18],目前取得了一定的进展.笔者的前期研究发现^[16],所添加的复合菌剂对于控制氮素的损失、改善堆肥效果、加快堆肥的完成、控制氮素的损失具有较好的作用.但是只要满足堆肥条件,在保证足够的堆肥时间(30 d)的前提下,即使不增添菌剂,也能够完成正常堆肥

的整个发酵过程,实现易降解有机物的快速转化、有机物的稳定化和腐殖物质的形成,从而实现对重金属的钝化效果.本研究的结果表明,所添加的复合微生物菌剂对于堆肥处理后鸡粪中重金属的形态转化并未有显著性影响.

3 结论

(1)鸡粪等有机物料经堆肥处理之后,8 种重金属的含量较堆肥前均有所增加,重金属绝对量变化不明显,表明堆肥处理对重金属绝对量减少的意义不大.

(2)Ni、Cd 的铁锰氧化物结合态比例提高了 5.0%~8.7%;Cu 的有机结合态比例增加比例达到 14.1%~19.1%,Cr 的有机结合态增加比例达到 22.0%~28.7%;Hg、Pb、As 和 Zn 则表现为残渣态比例上升.

(3)Hg、Pb、Cr、As、Cu 和 Zn 等 6 种元素的稳定形态比例均有所上升,其中 Cu 的上升幅度最大,达到 10.9%,说明堆肥处理能够降低这些重金属的生物活性和毒性.

(4)堆肥处理过程中,所添加的复合菌剂对重金属形态未有显著影响.

参考文献:

[1] 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.

[2] 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):819-825.

[3] Madrid F, López R, Cabrera F. Metal accumulation in soil after application of municipal solid waste compost under intensive farming conditions[J].Agric Ecosyst Environ,2007,119(3-4):249-256.

[4] 朱能武,邓昌彦.猪场废弃物强制通风静态仓堆肥系统的试验

研究[J].环境污染治理技术与设备,2006,7(2):38-41.

[5] Walter I, Martínez F, Cala V. Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses[J]. Environ Pollut,2006,139(3):507-514.

[6] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Anal Chem,1979,51(7):844-851.

[7] 中国科学院南京土壤研究所微生物室.土壤微生物研究法[M].北京:科学出版社,1985.45-46.

[8] 宋照亮,刘从强,彭渤,等.逐级提取(SEE)技术及其在沉积物和土壤元素形态研究中的应用[J].地球与环境,2004,32(2):70-77.

[9] 王玉军,窦森,张大军,等.微波消解-顺序注射氢化物发生-原子荧光光谱法测定堆肥中的 Hg 和 As[J].农业环境科学学报,2006,25(5):1375-1378.

[10] 环境监测分析方法编写组.环境监测分析方法[M].北京:城乡建设环境保护部环境保护局,1983.352-354.

[11] Greger M, Malm T, Kautsky L. Heavy metal transfer from composted macroalgae to crops[J]. Eur J Agronomy,2007,26(3):257-265.

[12] Ho G, Qiao L. Chromium speciation in municipal solid waste: Effects of clay amendment and composting[J]. Water Sci Technol,1998,38(2):17-23.

[13] 孙颖,桂长华.污泥堆肥化对重金属生物可利用性的影响[J].重庆建筑大学学报,2007,29(3):110-114.

[14] 冯春,杨光,杜俊,等.污水污泥堆肥重金属总量及形态变化[J].环境科学研究,2008,21(1):97-102.

[15] Garcia-Mina J M. Stability solubility and maximum metal binding capacity in metal-humic complexes involving humic substances extracted from peat and organic compost[J]. Org Geochem,2006,37(12):1960-1972.

[16] 王玉军,窦森,崔俊涛,等.复合菌剂对农业废弃物堆肥过程中理化指标变化的影响[J].农业环境科学学报,2006,25(5):1354-1358.

[17] 魏自民,席北斗,赵越,等.城市生活垃圾外源微生物堆肥对有机酸变化及堆肥腐熟度的影响[J].环境科学,2006,27(2):376-380.

[18] 李健,张峥嵘,黄少斌,等.固体废物堆肥化研究进展[J].广东化工,2008,35(1):93-96.