

猪粪堆制过程中铅、镉、铜、锌的变化

赵 秋¹, 孙 毅², 吴 迪³, 刘 颖¹, 张明怡¹

(1. 黑龙江省农科院土肥所, 哈尔滨 150086; 2. 鸡西市种子管理处, 鸡西 158100;
3. 天津市农科院资环所, 天津 300192)

摘要: 对猪粪在高温好氧堆制过程中铅、镉、铜、锌全量以及相对含量随时间的变化进行了深入研究。结果表明: 猪粪中铅、镉、铜、锌总浓度随着堆腐时间的延长呈不断增加趋势; 铅、镉、铜、锌的相对含量呈现先增加后下降的趋势; 堆腐温度和 pH 是影响 DTPA - Pb、Cd、Cu 和 Zn 的相对含量变化的主要因素。

关键词: 猪粪; 高温; 堆制; 铅、镉、铜、锌

中图分类号: S 141 文献标识码: A 文章编号: 1002 - 2767(2007) 05 - 0050 - 03

Change of Pb, Cd, Cu and Zn during the Pig Manure Composting

ZHAO Qiu¹, SUN Yi², WU Di³, LIU Ying¹, ZHANG Ming yi¹

(1. Soil and Fertilizer Institute, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086; 2. Jixi Seed Management Department, Jixi 158100; 3. Resource and Environment Institute, Tianjin Academy of Agricultural Sciences, Tianjin 300192)

Abstract: The total content and the relative content of Pb, Cd, Cu and Zn changing along with the time while the pig manure composting on the condition of high temperature and enough oxygen were inves

收稿日期: 2007 - 04 - 03
基金项目: 黑龙江省青年科学技术专项资金项目(QC05C68)
第一作者简介: 赵秋(1977 -), 女, 辽宁阜新, 助研, 硕士, 从事植物营养方面研究 Tel: 13820248569; E - mail: zhaoqiu19781215 @ 126. com.

处理 2 处理 3。在 8~9 月高温条件下, 处理 3 与处理 4 组内兰株叶绿素含量较其它处理组兰株含量要高, 可缓解高温对植株的不利影响。

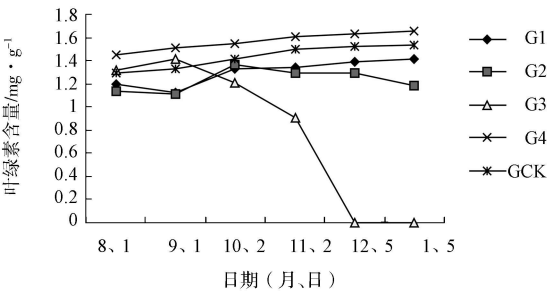


图 4 不同处理间 GH611 叶绿素含量的比较

3 结论

3.1 四种不同肥料配比处理大花蕙兰, 其中处理 4 (磷酸二氢钾与尿素 0.5 : 1 的 1 000 倍液作叶面喷施并施日本缓释 180 d) 对株高、叶长、叶宽的增量最为显著。不同处理对提高植株营养生长影响的强弱

依次为: 处理 4 > CK > 处理 1 > 处理 2 > 处理 3。
3.2 由试验可知, 处理 4 (磷酸二氢钾与尿素 0.5 : 1 的 1 000 倍液作叶面喷施并施日本缓释 180 d) 对提高叶绿素含量效果最为显著, 使植株光合能力增强, 有助于壮苗。不同处理对提高叶片叶绿素含量影响的强弱依次为: 处理 4 > CK > 处理 1 > 处理 2 > 处理 3。
3.3 增施 0.5 g 硫酸钾复合肥 1 000 倍液或磷酸二氢钾与尿素 0.5 : 1 的 1 000 倍液, 可缓解夏季高温对大花蕙兰生长的不利影响, 使植株生长健壮。

参考文献:

[1] 朱根发. 大花蕙兰[M] . 广州: 广东科技出版社, 2004.
[2] 刘园, 王四清. 大花蕙兰的研究动向[J] . 园艺学报, 2005, 32 (4): 748-752.
[3] 许东生. 兰花赏培要诀[M] . 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2005.
[4] 吴连芹. 大花蕙兰的栽培技术[J] . 绿化与生活, 2004(4): 12.
[5] 李合生. 植物生理生化实验原理与技术[M] . 北京: 中国农业出版社, 2001: 134-136.
[6] 喻方圆, 徐锡增. 植物逆境生理研究进展[J] . 世界林业研究, 2003, 16(5): 6-11.

tigated. The results showed that the total content of Pb, Cd, Cu and Zn in pig manure increased along with the time extending and the relative content increased at first then dropped. Temperature and pH were the key factors to affect the relative content of Pb, Cd, Cu and Zn.

Key words: pig manure; high temperature; compost; Pb, Cd, Cu, Zn

据统计,黑龙江省畜禽养殖业粪尿年产总量为 496.88 万 t,其中养猪业最大,占总产量的 44.84%。畜禽粪便还田率只有 30%^[1],大部分未经处理直接排入水体严重的污染了环境,给人类的健康造成了威胁,同时又造成了资源的巨大浪费。这些有害物质主要是指镉、铅、铜、锌和砷等,这些元素主要来源于饲料添加剂,大量残留存在畜禽粪便中。

对畜禽粪便堆腐的研究将实现畜禽粪便在环境学上的无害化和减量化,同时在农业上实现资源化,为农业生产提供大量优质的有机肥料。

本研究选用我国集约化程度高、排出量大的养猪场猪粪,重点研究其在好氧高温堆腐过程中几种重金属动态变化,并在总结前人对不同堆料堆腐无害化的基础上,探讨畜禽粪便堆腐处理过程中有害物质转化及无害程度,评价这些参数作为畜禽粪便堆腐无害化及腐熟度指标的可行性。

1 材料与方法

1.1 试验设计

供试材料为肉猪粪(采自双城养猪场)。畜禽粪便堆腐处理采用好气模拟培养,阶段性采样后进行分析的方法。具体设计为:调畜禽粪便含水量至 50%~60%,从 2006 年 4 月 15 日~6 月 24 日进行堆腐培养,共 70 d。每天定时测定温度,并打开培养箱进行通风供氧 15 min,每隔 1 d 进行翻堆供氧并加水调节样品含水量,根据样品温度调节培养箱的温度^[2]。分别在 0、7、14、28、42、56、70 d 取样测定基本性质(温度和 pH),以及 Pb、Cd、Cu、Zn 总浓度和 DTPA-Pb、DTPA-Cd、DTPA-Cu、DTPA-Zn。

1.2 测定项目与方法

1.2.1 温度

通风供氧前将温度计插入样品堆体内,6 min 后快速读取温度值。

1.2.2 pH

取鲜样按 10:1 液样比浸提,振荡 2 h, pH 用 pH 计测定。

1.2.3 重金属

铅(Pb)、镉(Cd)、铜(Cu)、锌(Zn)总浓度的测定采用 HNO₃-HClO₄ 消煮,原子吸收分光光度计测定的方法;DTPA 浸提态重金属的测定采用 0.005 mol·L⁻¹ DTPA 浸提,液:样为 5:1,原子吸收分光光度计测定的方法。

2 结果与分析

目前各饲料厂和养殖场均普遍采用高铜、高锌等微量元素添加剂,这是由于高铜、高锌日粮对动

物,尤其是猪确实有显著的促生长和防止腹泻等效果,因此被广泛应用于生产中,同时铜和锌大量排出体外,残留在猪粪便中,对生态环境存在潜在的污染,连续大量使用时,在土壤及植物中过量积累,从而对环境和人类产生危害。猪粪中的重金属经过堆腐处理后,改变了其存在的形态,重金属活性被钝化,生物有效性被降低,趋向于无害化方向发展。

2.1 猪粪 Pb、Cd、Cu、Zn 总浓度在堆制过程的变化

我国对畜禽粪便堆肥的重金属无害化标准采用的是污泥施用无害化标准。表 1 为猪粪堆腐处理过程中 Pb、Cd、Cu、Zn 总浓度的变化,可以看出,猪粪初始 Cu 和 Zn 质量分数很高,猪粪(588.77 mg·kg⁻¹)中 Cu 质量分数超标(GB484-84 中规定 Cu 的最高质量分数为 500 mg·kg⁻¹)。猪粪中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 浓度都随着堆腐时间的延长在不断增加,堆腐过程中重金属浓度的增加是必然趋势,这是由于重金属是灰分中的重要组成部分,其绝对含量不随着堆腐的进行而变化,但是随着含 C、N、S 等易于挥发性物质的损失,造成堆腐后堆腐体积变小而引起重金属在堆料中浓缩,从而致使重金属浓度呈增加趋势。从上述结果看,高温堆肥应注意重金属可能发生积累,然而这种趋势是必然的,重要的是如何控制堆腐原料中的重金属含量。否则长期施用这种肥料会在土壤而发生某些重金属积累的潜在环境问题^[3]。

通过分析,不同的堆腐时期重金属的积累不同,Pb、Cd、Cu 和 Zn 浓度的增加主要是在堆腐的 0~14 d 内,这是由于高温造成此阶段干物质损失量大,因此 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的积累量在此时期最大,在随后的堆腐过程中温度降低趋于平稳,物料趋于稳定,干物质的损失量较小,结果表明,虽然堆腐过程中重金属浓度的增加是必然趋势,但是如果注意降低高温阶段干物质的损失量,将有利于减轻重金属浓度的增加量。

表 1 猪粪堆腐处理过程中 Pb、Cd、Cu、Zn 总浓度的变化 mg·kg⁻¹

总浓度	堆腐时间/d						
	0	7	14	28	42	56	70
Pb	7.42	8.17	8.54	8.58	8.64	8.82	8.87
Cd	1.14	1.57	1.69	1.77	1.83	1.91	1.94
Cu	588.77	716.69	757.37	807.21	842.66	857.38	866.69
Zn	234.44	287.23	307.22	311.98	314.22	316.80	317.89

2.2 猪粪 DTPA 浸提态 Pb、Cd、Cu 和 Zn 在堆制过程中的变化

很多研究表明, 重金属的有效态含量与其进入植物体的量成正比^[4], 而 DTPA 浸提的重金属所反映浓度更接近植物所吸收和利用的浓度, 可靠性更高^[5], 它已被广泛应用于评价重金属的生物有效性, 因此研究畜禽粪便堆腐处理过程中 DTPA 浸提的有效态重金属的含量变化将有重要的意义。据报道当土壤中有有效态铜和锌分别达到 100 ~ 200 mg · kg⁻¹和 100 mg · kg⁻¹时会造成土壤铜、锌污染, 本研究原料中猪粪有效态铜、锌质量分数分别为: 139.54 mg · kg⁻¹和 80.18 mg · kg⁻¹, 因此对于猪粪堆腐后产品不宜长期过量施用, 否则会引起土壤铜、锌污染。

表 2 猪粪堆腐过程中 DTPA 浸提 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的相对浓度(有效浓度/总浓度)的变化 %

相对浓度	堆腐时间/d						
	0	7	14	28	42	56	70
DTPA - Pb/T Pb	48.5	55.8	51.4	47.9	46.2	44.7	43.2
DTPA - Cd/T Cd	28.1	63.7	51.4	26.7	25.2	24.4	23.9
DTPA - Cu/T Cu	23.7	48.6	32.4	27.5	22.7	22.1	21.2
DTPA - Zn/T Zn	34.2	47.5	45.8	36.4	31.7	31.5	27.9

猪粪堆腐后, DTPA - Pb、DTPA - Cd、DTPA - Cu 和 DTPA - Zn 浓度增加, 这是由于重金属总浓度增加引起的。为消除 DTPA 浸提态重金属浓度随总量增加而增加的影响, 利用有效态/总量的比值获得 DTPA 浸提态重金属相对含量(%)进行探讨 DTPA - Pb、Cd、Cu 和 Zn 随堆腐时间的变化。从表 2 中看出 DTPA - Pb、Cd、Cu 和 Zn 的相对含量都呈现先增加后下降的趋势, 0 ~ 7 d 堆腐过程中络合能力较强的 DOC 含量随着温度的升高迅速增加, 而 DOC 含有大量的功能基团, 可以与重金属通过络合和螯合作用, 形成有机 - 金属配合物, 提高重金属的可溶性, 此阶段以矿质化作用为主, 一般低分子量的 DOC 对金属离子的络合能力强; 同时堆腐过程中产生的有机酸也具有提高重金属有效性的作用, 因此通过 DOC 与重金属离子结合, 增加了其溶解性, 导致 DTPA - Pb、Cd、Cu 和 Zn 的相对的增加。在 7 ~ 70 d 的堆腐过程中, 随着腐殖化作用的增强, 腐殖质含量增加, 堆腐过程中有机质氧化分解产生大量官能团提高了腐殖质与重金属的结合能力, 其中羧基、酚羟基、烯醇基、醌基、羟基醌、内酯、脂和醇羟基, 是吸附重金属能力最强组分, 通过吸持作用而降低重金属的有效性, 因此使得 7 ~ 70 d 堆腐过程中 DTPA - Pb、Cd、Cu 和 Zn 的相对含量降低。堆腐结束时 DTPA - Pb、DTPA - Cd、DTPA -

Cu 和 DTPA - Zn 相对含量明显下降, 分别降低了 11%、15%、11%、18%。

2.3 DTPA 浸提态 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的相对与堆腐温度和酸碱性的关系

由表 3 和表 4 可知, 猪粪 DTPA - Pb / Total - Pb、DTPA - Cd / Total - Cd、DTPA - Cu / Total - Cu、DTPA - Zn / Total - Zn 与堆腐温度均存在极显著的直线正相关关系, 相关系数 r 分别为 0.984、0.979、0.963、0.953 > r_{0.01}; 与 pH 之间也存在显著的直线正相关关系, r 分别为 0.919、0.928、0.893、0.984 > r_{0.01}, 因此可以得出, 堆腐温度和 pH 是影响 DTPA - Pb、Cd、Cu 和 Zn 的相对含量变化的主要因素。

表 3 DTPA 浸提态 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的相对含量与堆腐温度和酸碱性的关系

项目	方程	r
DTPA - Pb / T Pb	Y = 0.3436x + 36.168	0.984 **
DTPA - Cd / T Cd	Y = 7.8113x - 4.6509	0.979 **
DTPA - Cu / T Cu	Y = 1.2828x - 10.311	0.963 **
DTPA - Zn / T Zn	Y = 29.608x - 165.71	0.953 **

注: r_{0.05} = 0.666, r_{0.01} = 0.798, n = 7。

表 4 DTPA 浸提态 Pb、Cd、Cu 和 Zn 的相对含量与堆腐 pH 的关系

项目	方程	r
DTPA - Pb / T Pb	Y = 0.768x + 1.3246	0.919 **
DTPA - Cd / T Cd	Y = 17.33x - 89.036	0.928 **
DTPA - Cu / T Cu	Y = 0.582x + 15.975	0.893 **
DTPA - Zn / T Zn	Y = 14.638x - 62.69	0.984 **

注: r_{0.05} = 0.666, r_{0.01} = 0.798, n = 7。

3 结论

猪粪堆腐后, DTPA - Pb、DTPA - Cd、DTPA - Cu 和 DTPA - Zn 总浓度逐渐增加。DTPA - Pb、Cd、Cu 和 Zn 的相对含量呈现先增加后下降的趋势, 0 ~ 7 d 增加迅速, 堆腐 70 d 后各种金属基本达到无害化。堆腐温度和 pH 是影响 DTPA - Pb、Cd、Cu 和 Zn 的相对含量变化的主要因素。

参考文献:

[1] 张克强, 季民, 雷英春, 等. 一种处理高氨氮有机废水改良 SBR 反应器的性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2004(5): 1009-1013.

[2] 王林权, 周春菊, 王俊儒, 等. 鸡粪中的有机酸及其对土壤速效养分的影响[J]. 土壤学报, 2002(2): 268-274.

[3] 李国学, 孙英, 丁雪梅, 等. 不同堆肥及其制成低浓度复混肥的环境和蔬菜效应的研究[J]. 农业环境保护, 2000(4): 200-203.

[4] 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(1): 105-111.

[5] 蒋晓惠, Baffi Claudio, Sandro Silva. 垃圾堆肥中重金属离子研究[J]. 四川师范学院学报(自然科学版), 1999(1): 31-35.