

堆肥对猪粪中 Cu Zn 在土壤中形态分布的影响

张学政^{1,2}, 张丰松³, 李艳霞², 韩伟², 杨明²

(1.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.北京师范大学环境学院水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875; 3.中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

摘要: Cu、Zn 制剂等饲料添加剂的广泛使用, 导致猪粪中高浓度 Cu、Zn 的残留, 给土壤环境造成潜在污染风险。通过室内培养实验, 研究了猪粪及其堆肥在菜园土和矿山土中 Cu、Zn 的形态分布特征, 探讨了堆肥对猪粪中 Cu、Zn 在土壤中形态分布的影响。结果表明, 猪粪经过堆腐后, Cu 的酸提取态和可还原态分别降低 9.2% 和 17.2%, Zn 分别降低了 17.4% 和 29.1%, 而可氧化态和残渣态 Cu、Zn 比例增加, 并且主要以可氧化态形式存在。施加猪粪或猪粪堆肥后, 菜园土中的 Zn 主要以可还原态和残渣态形式存在, 分别占到总量的 45% 左右和 25%~43%, 在矿山土中残渣态 Zn 显著高于其他 3 种形态, 但两种土壤中残渣态及可氧化态 Zn 有向酸可提取态及可还原态转化的趋势, 并且经过堆腐的猪粪会更加促进 Zn 从残渣态向其他形态转变; 而猪粪堆肥中的 Cu 在土壤中的稳定性却明显高于未经堆腐的猪粪, 无论在矿山土还是菜园土处理中, 施入猪粪堆肥的土壤中残渣态和可氧化态 Cu 的比例显著高于施用未经堆腐猪粪的处理。这表明, 猪粪经过堆肥化处理对 Cu 的稳定化具有明显作用, 可以降低其土壤污染风险, 但是对猪粪中 Zn 的作用与此相反。

关键词: 猪粪; 堆肥; Cu; Zn; 形态

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2009)09-1975-05

The Effects of Manure Composting on Distribution of Cu and Zn Speciations in Soils

ZHANG Xue-zheng^{1,2}, ZHANG Feng-song³, LI Yan-xia², HAN Wei², YANG Ming²

(1. College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 3. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: Due to the commonly oversupplied of Cu and Zn supplements in the animal feeding stuffs, their residues in the manure might pose potential threats on environment when manure is used in farmland. Composting is an effective way to treat animal manure, and might make the metal speciation less available. Incubation experiments, in which the mining soil and the vegetable garden soil were mixed with raw pig manure or its compost at different rates (0, 50, 200 t·hm⁻²), respectively, were conducted for 12 months to investigate the distribution of Cu and Zn speciations among two types of soils. The results showed that acetic acid soluble fraction and reducible fraction of Cu in pig manure were reduced by 9.2% and 17.2% after composting, while that of Zn decreased by 17.4% and 29.1%, respectively. The oxidable and residual fraction of Cu and Zn significantly increased after composting, and were mainly associated to the oxidable fraction in pig manure compost. After 12 months incubation, the reducible and residual Zn in vegetable garden soil were the primary fractions, with the proportions of 45% and 25%~43%, respectively. While in the mine soil, the residual Zn was significantly higher than the other three fractions. However, it showed that the residual and oxidable Zn partly transformed into the acetic acid soluble and reducible Zn after 12 months incubation. Furthermore, the composted pig manure might significantly promote the transformation of residual Zn to other fractions. The stability of Cu in soil amended by pig manure compost was higher than that amended by raw pig manure. Both the mining soil and the vegetable garden soil, mixed with pig manure compost, the soils contained the proportions of residual and oxidable Cu were higher than the soils mixed with raw pig manure. It was suggested that the composting treatment might significantly reduce the availability of Cu of pig manure, therefore reduce its pollution risk on soil, while adverse effect on Zn of pig manure was observed in this study.

Keywords: pig manure; compost; Cu; Zn; speciation

收稿日期: 2009-02-13

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (No.2004CB418507); 国家“十一五”科技支撑计划 (2006BAD10B05); 国家水专项项目 (2008ZX07209-007)

作者简介: 张学政 (1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事畜禽粪便中污染物环境行为研究。

通讯作者: 李艳霞 E-mail: liyxbnu@bnu.edu.cn

现代农业中有机肥占有极其重要的地位,是无公害农业和绿色食品生产中的主要肥料。畜禽粪便作为一种常用的有机肥,可以为土壤提供丰富的 N、P 等营养元素,改善土壤的理化特性,提高作物产量。然而集约化养殖过程中,为促进畜禽生长和预防疾病, Cu、Zn 等制剂的大量使用常导致其在猪粪中较高浓度的残留^[1-2]。张树清等^[3]对北京、江苏 7 省、市的畜禽粪便样品分析结果表明,猪粪中的 Cu、Zn 含量普遍较高,最高浓度分别达到了 1 591 和 8 710 mg·kg⁻¹,至少有 20%~30% 样品超出我国污泥农用标准(GB-4284—1984)。Li 等^[4]调查发现,北京和阜新育肥猪粪中 Cu 含量平均分别为 888 和 692 mg·kg⁻¹,最高竟达 2 017 mg·kg⁻¹。另有研究显示,长期施用猪粪的农田,表层土壤中 Cu、Zn 总量升高,生物可利用态比例增加^[5]。因此, Cu、Zn 等高浓度残留已成为猪粪农用的限制因素。

畜禽粪便在土地利用之前通常会采用好氧或厌氧的堆肥方式进行处理^[6],一是可以将粪便中的有机质降解并使其稳定化,二是高温堆肥还可以杀灭粪便中的病原菌。还有研究认为,堆肥过程可以使城市污泥、畜禽粪便等固体废弃物中的重金属有效态含量减少,可降低其中重金属的生物有效性^[7-9]。但是,当堆肥中的重金属作为“外源”污染物进入土壤后,其迁移能力及生物可利用性不仅与其在粪便中的化学形态密切相关,还与土壤及粪便的理化性状密切相关,其在土壤中的形态分布可能与堆肥时存在差异^[10-11]。本文通过温室培养实验,研究了堆腐及未堆腐猪粪中 Cu、Zn 在不同类型土壤中的形态分布特征,并初步探讨了差异的成因,为实现畜禽粪便农用的无害化、资源化,降低土壤重金属污染风险提供理论依据和参考方法。

1 材料与方法

1.1 土壤及猪粪来源

两种供试土壤分别采自长期种植蔬菜的大棚——以菜园土表示,矿山复垦修复地土壤——以矿山土表示。供试原始猪粪来源于北京市昌平区某种猪场,猪粪堆肥在将原始猪粪经高温好氧堆腐并后熟 4 个月后使用。土壤、原始猪粪及猪粪堆肥都经自然风干后过 2 mm 筛备用。供试土壤以及猪粪、猪粪堆肥的主要理化性质见表 1。

1.2 培养实验

将猪粪和猪粪堆肥分别与 750 g 土壤混合均匀后,放入带盖的塑料盆中,加水至田间持水量的 70%,

表 1 土壤、猪粪和猪粪堆肥的主要理化性质

Table 1 The physical-chemical characteristics of the soils, pig manure and manure compost

理化性质	菜园土	矿山土	猪粪	猪粪堆肥
pH	6.7	7.1	7.7	7.9
OM/g·kg ⁻¹	17.0	1.5	420.3	440.0
Cu/mg·kg ⁻¹	49.0	26.1	1 255.2	1 221.5
Zn/mg·kg ⁻¹	133.6	83.6	768.9	1 028.3

将塑料盆放入恒温培养箱中,控制温度 25 ℃并于每周称重补充水分,恒温培养 12 周。实验中猪粪以及猪粪堆肥用量共设置 3 个水平,分别为 0、50、200 t·hm⁻²,每个处理 3 个重复。

1.3 样品测定

有机质测定采用 K₂Cr₂O₇ 氧化法;pH 值及电导率测定所用水土比为 5:1; Cu、Zn 形态分级采用优化的 BCR 法,该方法是国内外研究土壤、沉积物重金属污染状态时广泛应用的方法。BCR 法所提取的重金属元素形态包括:酸提取态(相当于 Tessier 连续提取法中的可交换态及碳酸盐结合态)、可还原态(Fe/Mn 氧化物结合态)、可氧化态(有机物及硫化物结合态)以及残渣态,前 3 种形态为可提取态(有效结合态)^[12],残渣态加入 HNO₃ 和 H₂O₂ 消解后^[13],原子吸收分光光度计(Vario 6, Jena Co. Ltd., Germany)测定。

1.4 统计分析

本文中测定数据均为 3 个重复的均值,统计软件 SPSS14.0(SPSS Inc.)完成方差分析。

2 结果与讨论

2.1 堆肥前后猪粪中 Cu 和 Zn 形态变化特征

堆肥是微生物将有机质稳定化的过程,本实验的猪粪经过堆肥后 Cu、Zn 重金属也向稳定化形态转变,见表 2。总体上看,原始猪粪中的 Zn、Cu 主要以可还原态或可氧化态为主体, Cu 以可氧化态(56.4%)为主, Zn 则是以可还原态(58.8%)为主,这与董占荣等对杭州市猪粪样品中重金属形态分析相似^[14]。但未经堆腐的猪粪中生物有效性高的酸提取态 Zn 含量较高,达到了 28.3%,酸提取态 Cu 也达到了总量的 16.0%。而有效性最低的残渣态 Cu、Zn 含量非常低,仅为 1.1%和 1.3%, L' Herroux 等^[5]的研究也发现猪粪中残渣态 Cu、Zn 含量非常低,仅占 0.4%和 0.1%。与未经堆腐的城市污泥相比差异非常大^[15],我国城市污泥中的残渣态 Cu、Zn 含量可能高达 58%,而有效态 Zn 的比例可能仅为 3%左右。因此,未经堆腐猪粪中

表 2 猪粪和堆肥中 Cu 和 Zn 形态分布比例 (%)

Table 2 The fractionation of Cu and Zn in pig manure and its compost (%)

		酸提取态	可还原态	可氧化态	残渣态
猪粪	Cu	16.0	26.5	56.4	1.1
	Zn	28.3	58.8	11.6	1.3
猪粪堆肥	Cu	6.8	9.3	78.2	5.7
	Zn	10.9	29.8	54.0	5.3

的重金属 Cu、Zn 的生物有效性会明显高于城市污泥,猪粪未经堆腐对土壤的污染风险会高于城市污泥,特别是 Zn。

经过高温堆肥后,猪粪中酸提取态 Cu、Zn 的含量都有所降低,分别降低了 9.22% 和 17.4% (表 2),同时可还原态 Cu、Zn 也大幅度地降低,分别减少了 17.2% 和 29.1%,这两种形态减少的同时,可氧化态 Cu、Zn 的含量显著增加,分别增加了 21.8% 和 42.4%,残渣态的 Cu、Zn 含量也相应增加到 5.7% 和 5.3%。

从以上结果看,猪粪的堆肥过程促进了 Cu、Zn 从酸提取态和可还原态向可氧化态以及残渣态的转化,以结合形态上看,向可氧化态即有机质及硫化物结合态转化为主,说明在堆肥过程中有机质与重金属 Cu、Zn 的结合起到了重要作用。

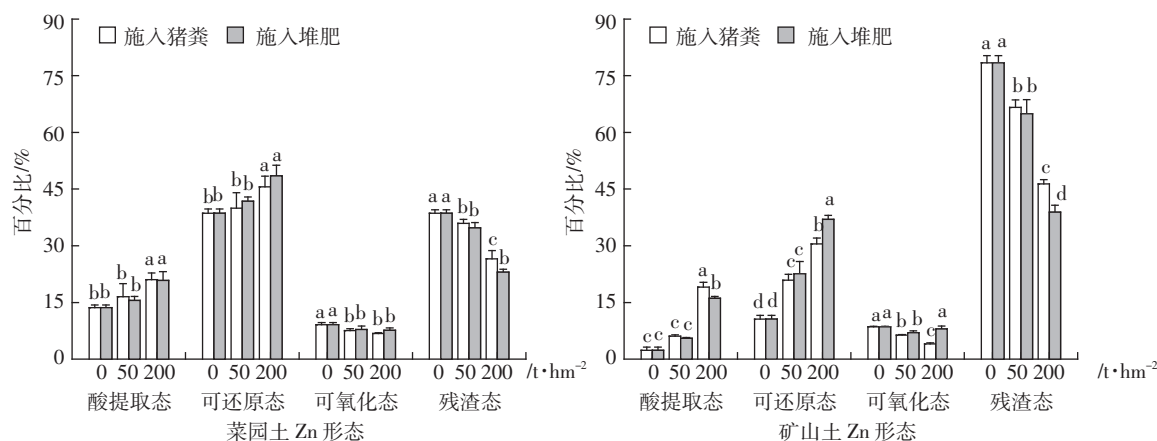
2.2 粪便施入不同土壤后 Cu 和 Zn 形态的变化

2.2.1 Zn 形态分布与变化

猪粪和猪粪堆肥分别与菜园土或矿山土混合培养后,土壤中 Zn 的形态分布见图 1。由图中可见,不同类型土壤加入粪便及其堆肥 3 个月后,Zn 的形态

分布差异明显。首先,无论猪粪及其堆肥施入量大小如何,菜园土壤中的 Zn 主要以可还原态 Zn 和残渣态 Zn 的形式存在,分别占到总量的 45% 左右和 25%~43%,可氧化态所占比例均为最低,仅为 7% 左右,并且随着粪便及堆肥的施入量增加,残渣态 Zn 的比例显著降低 ($P<0.05$),同时可氧化态 Zn 比例也略有降低;当施用量达到 $200 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时,可还原态和酸可提取态 Zn 的比例显著增加。矿山土处理中,Zn 主要以残渣态形式存在,并且明显高于其他 3 种形态;与对照相比,随着粪便或粪便堆肥施用量增加,残渣态 Zn 的比例降低显著 ($P<0.05$),同时可还原态和酸可提取态 Zn 比例明显增高 ($P<0.05$),但可氧化态 Zn 的比例变化不一致。另外,无论是菜园土处理还是矿山土处理,施用粪便堆肥使残渣态 Zn 降低的幅度显著高于未经堆腐猪粪处理的降幅。以上分析说明,施入猪粪或猪粪堆肥后,土壤中原有的和粪便施用带入的残渣态及可氧化态 Zn 有向酸可提取态及可还原态转化的趋势,同时,经过堆腐的粪便会更加促进 Zn 从残渣态向其他形态转变。

由此可见,无论堆腐与否,猪粪 Zn 施入土壤后都不再以可氧化态为主要形态,一是以有效性高的酸提取态和可还原态存在,二是以稳定性高的残渣态存在,并且猪粪堆肥处理向有效态转化的比例明显高于未经堆腐的猪粪。说明尽管猪粪在堆肥过程中,随有机质结合量增加使得可氧化态 Zn 比例增加,但是 Zn 可能与有机质组分结合并不紧密,施入土壤后在微生物作用下再次矿化分解,由有机质结合态向其他形态转化^[9]。同时,施入猪粪堆肥会增加土壤中稳定态 Zn



(同一形态均值的不同字母表示显著差异, $P<0.05$)

(Means with the different letter within a fraction differ significantly at $P<0.05$)

图 1 猪粪和猪粪堆肥施用土壤中 Zn 形态分布

Figure 1 Fractionation of Zn in soils after pig manure and compost applications

向有效态的转化,有可能增加土壤 Zn 污染或植物吸收的风险。然而,相同施肥量情况下,矿山土的残渣态 Zn 比例显著高于菜园土,因此 Zn 含量高的猪粪及堆肥可以在改良矿山土壤时适量施用。

2.2.2 Cu 形态分布与变化

猪粪和猪粪堆肥施入菜园土和矿山土后,可氧化态 Cu 的含量也出现了明显的改变(图 2)。随着猪粪及其堆肥施用水平增加,菜园土中可氧化态 Cu 含量显著增加($P<0.05$),且堆肥显著高于未经堆腐猪粪,但是猪粪堆肥在矿山土中没有显著变化。分析原因认为,这可能与两种土壤中有机质含量不同关系密切。Ramos^[17]发现葡萄园表层土壤中有有机质含量与 Cu 含量呈显著正相关,Morena 等^[18]指出土壤对 Cu 的蓄持主要是有机质的强烈固定,由于菜园土壤中有有机质含量高于矿山土,其可氧化态 Cu 的比例明显增高。同时,施入猪粪堆肥的菜园土和矿山土中可氧化态 Cu 比例均显著高于猪粪处理。一方面由于猪粪堆肥中可氧化态 Cu 比例高(表 2);另一方面是猪粪经堆肥腐熟后,稳定的有机质含量增加,施入土壤后更易与 Cu 结合形成可氧化态 Cu。

另外,土壤中 4 种 Cu 的形态分布与猪粪及其堆肥差异显著。一个主要特征是可氧化态 Cu 的比例显著降低,同时伴随着土壤中可还原态和残渣态 Cu 的显著增加,这与 Zn 的变化规律基本一致。但是,无论是菜园土还是矿山土处理,残渣态 Cu 在土壤中都占据了最大比例(图 2)。与 Zn 的形态分布不同,施入猪粪堆肥的土壤残渣态和可氧化态 Cu 的含量显著高于原始猪粪处理的含量($P<0.05$),因此猪粪堆肥处

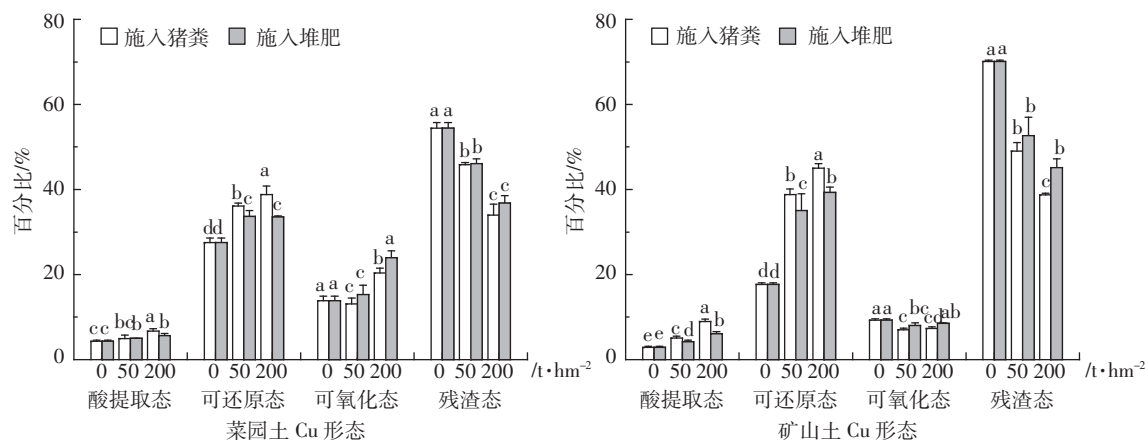
理土壤中 Cu 的稳定性显著高于施加猪粪的处理。这一现象说明,猪粪经过堆肥化处理对提高 Cu 的稳定性具有明显作用,可以显著降低其在土壤中的生物有效性,降低土壤污染风险。

3 结论

猪粪经高温堆肥后,可氧化态 Zn 和 Cu 的比例显著增加。猪粪堆肥处理中的 Zn 在土壤中向有效态转化的比例明显高于未经堆腐的猪粪,并且在有机质含量高的菜园土中表现更为明显;相反于 Zn 的变化,猪粪堆肥施入土壤后稳定态 Cu 的比例显著高于未经堆腐猪粪。本实验研究结果表明,猪粪经过堆肥化处理对 Cu 的稳定化具有明显作用,可以降低其土壤污染风险,但是对猪粪中 Zn 的作用相反。

参考文献:

- [1] Cang L, Wang Y J, Zhou D M, et al. Heavy metals pollution in poultry and livestock feeds and manures under intensive farming in Jiangsu Province, China[J]. *Journal of Environmental Science*, 2004, 16(3): 371-374.
- [2] Nicholson F A, Chambers B J, Williams J R, et al. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales[J]. *Biore-source Technology*, 1999, 70(1): 23-31.
- [3] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 规模化养殖畜禽粪主要有害成分测定分析研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 2005, 11(6): 822-829.
Zhang S Q, Zhang F D, Liu X M, et al. Determination and analysis on main harmful composition in excrement of scale livestock and poultry feedlots[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2005, 11(6): 822-829.
- [4] 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 En-*



(同一形态均值的不同字母表示显著差异, $P<0.05$)

(Means with the different letter within a fraction differ significantly at $P<0.05$)

图 2 猪粪和猪粪堆肥施用土壤中 Cu 形态分布

Figure 2 Fractionation of Cu in soils after pig manure and compost applications

- Environmental Sciences*, 2007, 19:610–615.
- [5] L' Herroux L, Le Roux S, Appriou P, et al. Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France)[J]. *Environmental Pollution*, 1997, 97 (1–2):119–130.
- [6] Bernal M P, Alburquerque J A, Moral R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. a review[J]. *Bioresource Technology*, 2008, in Press.
- [7] 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.
- Zhang S Q, Zhang F D, Liu X M, et al. Degradation of antibiotics and passivation of heavy metals during thermophilic composting process[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2006, 39(2):337–343.
- [8] 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]. 环境科学, 2005, 25(1):6–9.
- Zheng G D, Chen T B, 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.
- [9] 黄国锋, 张振铤, 钟流举, 等. 重金属在猪粪堆肥过程中的化学变化[J]. 中国环境科学, 2004, 24(1):94–99.
- Huang G F, Zhang Z D, Zhong L J, et al. Chemical changes of heavy metals in the process of pig manure composting[J]. *China Environmental Science*, 2004, 24(1):94–99.
- [10] Li S T, Liu R L, Wang M, et al. Phytoavailability of cadmium to cherry-red radish in soils applied composted chicken or pig manure[J]. *Geoderma*, 2006, 136(1–2):260–271.
- [11] Smith S R. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge[J]. *Environment International*, 2009, 35(1):142–156.
- [12] Rauret G, López-sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1:57–61.
- [13] USEPA. Acid digestion of sediments, sludges and soils (Method 3050B) [S]. Washington DC:US Environmental Protection Agency, 1996.
- [14] 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 R, Chen Y D, Lin X Y, 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.
- [15] 陈同斌, 黄启飞, 高 定, 等. 中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势[J]. 环境科学学报, 2003, 23(5):561–569.
- Chen T B, Huang Q F, Gao D, et al. Heavy metal concentrations and their decreasing trends in sewage sludges of China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 23(5):561–569.
- [16] Li M, Hue N V, Hussain S K G. Changes of metal forms by organic amendments to Hawaii soils[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1997, 28:381–394.
- [17] Ramos M C. Metals in vineyard soils of the Penedes area(NE Spain) after compost application[J]. *Journal of Environmental Management*, 2006, 78:209–215.
- [18] Morera M T, Echeverría J C, Mazkiarán C, et al. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 113:135–144.