

膨润土和腐植酸对猪粪堆肥Zn、Cu钝化和微生物群落的影响

朱桃川, 李泽康, 明玉飞, 李传福, 高舒, 董智, 焦树英, 李永强

引用本文:

朱桃川, 李泽康, 明玉飞, 李传福, 高舒, 董智, 焦树英, 李永强. 膨润土和腐植酸对猪粪堆肥Zn、Cu钝化和微生物群落的影响[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(4): 937-946.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0277>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物炭添加对猪粪菌渣堆肥过程中Cu、Zn的钝化作用

王义祥, 李波, 叶菁, 刘岑薇, 林怡

农业环境科学学报. 2019, 38(5): 1176-1184 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0952>

改性生物炭对猪粪堆肥过程重金属钝化效果研究

李冉, 孟海波, 沈玉君, 周海宾, 张曦, 文宏达

农业环境科学学报. 2018, 37(10): 2304-2311 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1734>

不同钝化剂对铅锌矿区周边农田镉铅污染钝化修复研究

袁兴超, 李博, 朱仁凤, 药栋, 湛方栋, 陈建军, 祖艳群, 何永美, 李元

农业环境科学学报. 2019, 38(4): 807-817 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0672>

不同钝化剂对重金属在土壤-油菜中迁移的影响

沈章军, 侯万青, 徐德聪, 吴江峰, 季涛涛

农业环境科学学报. 2020, 39(12): 2779-2788 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0397>

生物质炭对猪粪堆肥过程中氮素转化及温室气体排放的影响

付祥峰, 刘琪琪, 李恋卿, 潘根兴, 郑金伟, 张旭辉, 程琨

农业环境科学学报. 2017, 36(9): 1893-1900 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0182>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

朱桃川, 李泽康, 明玉飞, 等. 膨润土和腐植酸对猪粪堆肥 Zn、Cu 钝化和微生物群落的影响[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(4): 937–946.

ZHU T C, LI Z K, MING Y F, et al. Effects of bentonite and humic acid on Zn and Cu passivation and microbial communities in pig manure composting[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(4): 937–946.



开放科学 OSID

膨润土和腐植酸对猪粪堆肥 Zn、Cu 钝化和微生物群落的影响

朱桃川¹, 李泽康¹, 明玉飞¹, 李传福¹, 高舒¹, 董智², 焦树英^{1*}, 李永强^{1*}

(1. 山东农业大学资源与环境学院, 土肥高效利用国家工程研究中心, 山东 泰安 271018; 2. 山东农业大学林学院, 山东 泰安 271018)

摘要: 为提高堆肥资源化利用, 减少农业面源污染, 通过单独添加 10% 膨润土(BT)、10% 腐植酸(HA)以及 2.5% 膨润土+7.5% 腐植酸(BH1)、5.0% 膨润土+5.0% 腐植酸(BH2)和 7.5% 膨润土+2.5% 腐植酸(BH3)混合添加的方式, 开展了其对猪粪堆肥重金属 Zn、Cu 钝化效果及微生物群落组成影响的研究。结果表明: 添加膨润土和腐植酸延长了堆肥高温期, BH3 处理的可溶性有机碳(DOC)降解率达 40.52%, 较对照(CK)显著提高 12.46 个百分点($P<0.05$)。堆肥过程中, BH3 处理下的 Cu 生物有效态占比较堆肥前下降 12.17 个百分点, 而 Zn 可氧化态占比较堆肥前上升 29.74 个百分点, 降幅和升幅均显著高于其余处理($P<0.05$)。与 CK 和单独添加处理相比, 混合添加可显著提高重金属 Cu、Zn 钝化效率, BH3 处理对 Cu 和 Zn 的钝化率分别达 79.84% 和 36.97%, 较 CK 分别显著提高 47.80 个百分点和 23.09 个百分点($P<0.05$)。膨润土和腐植酸混合添加, 不同程度地促进了厚壁菌门、梭菌纲等参与纤维降解的有益物种相对丰度的升高。BH3 处理下拟杆菌门和拟杆菌纲的相对丰度显著高于同时期的其他各处理。研究表明, 膨润土和腐植酸与猪粪共堆肥更有利于堆肥腐熟和重金属钝化, 混合添加 7.5% 膨润土和 2.5% 腐植酸为最佳推荐比例。

关键词: 猪粪堆肥; 膨润土; 腐植酸; 重金属钝化; 微生物

中图分类号: S141.4 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2024)04-0937-10 doi:10.11654/jaes.2023-0277

Effects of bentonite and humic acid on Zn and Cu passivation and microbial communities in pig manure composting

ZHU Taochuan¹, LI Zekang¹, MING Yufei¹, LI Chuanfu¹, GAO Shu¹, DONG Zhi², JIAO Shuying^{1*}, LI Yongqiang^{1*}

(1. College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, National Engineering Research Center for Efficient Utilization of Soil and Fertilizer, Tai'an 271018, China; 2. College of Forestry, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

Abstract: This study aimed to improve the utilization of compost resources and reduce agricultural non-point source pollution. An experiment was conducted a study on the effects of adding 10% bentonite (BT) and 10% humic acid (HA) separately, as well as a mixture of 2.5% bentonite+7.5% humic acid (BH1), 5.0% bentonite+5.0% humic acid (BH2), and 7.5% bentonite+2.5% humic acid (BH3) on the passivation effect of heavy metals Zn and Cu and microbial community composition in pig manure composting. The results showed that the addition of bentonite and humic acid prolonged the high-temperature period of composting, and the degradation rate of dissolved organic carbon in the BH3 treatment reached 40.52%, significantly increasing by 12.46 percentage points compared to that of the control treatment

收稿日期: 2023-04-10 录用日期: 2023-07-31

作者简介: 朱桃川(1998—), 女, 硕士研究生, 主要从事农业面源污染防治和退化盐碱地改良研究。E-mail: z18854887685@163.com

*通信作者: 焦树英 E-mail: jiaoshuying@sdaa.edu.cn; 李永强 E-mail: lyqlinda@163.com

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2020MC173, ZR2021QD018); 国家“十三五”重点研发计划项目(2018YFD0800403); 山东省农业科技资金(林业科技创新)项目(2019LY005-03)

Project supported: Natural Science Foundation of Shandong Province, China(ZR2020MC173, ZR2021QD018); National Key Research and Development Program of China(2018YFD0800403); Forestry Science and Technology Innovation Project of Shandong Province(2019LY005-03)

(CK) ($P<0.05$). In the composting process, the percentage of bioavailable Cu in the BH3 treatment decreased by 12.17 percentage points compared with that before composting, while the percentage of Zn in the oxidized state increased by 29.74 percentage points compared with that before composting, and the decrease and increase were significantly higher than those in the other composting treatments ($P<0.05$). Compared to CK and the individual addition treatments, the mixed addition of additives significantly improved the passivation efficiency of heavy metals Cu and Zn. The passivation rates of Cu and Zn treated with BH3 reached 79.84% and 36.97%, respectively, significantly increasing by 47.80 percentage points and 23.09 percentage points compared to that of CK ($P<0.05$). The mixed addition of bentonite and humic acid promoted a higher relative abundance of beneficial species involved in fiber degradation, such as Firmicutes and Clostridia, to varying degrees. The relative abundance of Bacteroidota and Bacteroidia in the BH3 treatment was significantly higher than that in other treatments at the same time. The co-composting of bentonite and humic acid with pig manure was more conducive to composting maturity and heavy metal passivation. The best recommended ratio is to add 7.5% bentonite and 2.5% humic acid together.

Keywords: pig manure composting; bentonite; humic acid; heavy metal passivation; microorganism

畜禽规模化养殖发展过程中,巨大的粪便量对环境造成严峻考验,是导致农业面源污染的重要因素。据统计,我国粪肥资源量每年可达40亿t,猪粪产量占比36.71%^[1];约有40%的畜禽粪便未得到高质量处理和利用,近60%的猪粪资源被浪费^[2]。猪粪是一种含有粗蛋白、纤维和半纤维等物质的有机复合产物^[3],可作为补充氮源和缓释氮源,替代化肥为土壤补充肥力、改善有机质矿化条件^[4]。但未经处理的猪粪有恶臭,病原体和重金属含量较高,直接施用会造成空气、水体和土壤污染等环境问题^[5]。

好氧堆肥是一种兼具成本效益和生态友好的可持续废弃物处置方法^[6],但传统的好氧堆肥技术处理效率低,不能有效降低堆肥中重金属的含量及其生物有效性^[7]。研究表明,克服常规堆肥技术局限性的有效方法是使用添加剂。膨润土是一种含有2:1晶体结构,以蒙脱石为主要成分的无机非金属矿物^[8],其结构单元由Si-O四面体和Al-O₄(OH)₂八面体组成^[9]。由于同晶替代作用,膨润土层间负电荷增多,吸附的K⁺、Na⁺、Ca²⁺等抗衡离子通过与重金属阳离子的交换作用,使膨润土成为重金属的高效吸附剂^[10]。何增明等^[11]研究发现,在猪粪堆肥中添加2.5%的膨润土后,残渣态Zn增幅达158.6%,表明膨润土是最佳的Zn钝化剂。在堆肥中适量加入膨润土可以多方面改善堆肥质量,包括提高堆肥过程中的微生物活性和高温阶段的温度等^[12];此外,膨润土的亲水表面与粪肥的疏水表面结合,可以加速木质纤维素的降解,缩短生产成熟堆肥所需的时间。腐植酸是一种天然芳香聚合物,由各种含氧官能团交联的脂肪族或芳香族单元骨架组成^[13],具有丰富的羧基、酚羟基、甲氧基、酰氨基等功能基团,可以为金属氧化物与重金属离子的络合反应提供更多的活性位点^[14]。薛锦辉等^[15]将腐植酸添加在猪粪和玉米秸秆堆肥中,发现腐植酸提

高了堆肥腐殖化程度,促进重金属有效态向稳定态转化,对Cu、Zn的钝化率分别达到58.72%、17.95%。微生物也是控制重金属形态转变的关键因子。除水分、养分等堆肥基质对微生物群落演替的直接影响外,添加剂对细菌群落也具有同等重要的调控作用^[16]。Hao等^[17]研究发现,添加10%的蒙脱石显著改变了鸡粪堆肥中的细菌群落,通过增强细菌和重金属组分间的相关性,使Cu和Zn的生物有效性分别降低81.2%和15.6%。赵旭等^[18]通过在牛粪堆肥中添加腐植酸煤,发现堆肥中微生物多样性提高,微生物群落的平均Shannon指数和Simpson指数分别提高了2.32%~6.06%和23.21%~30.48%。

目前,大多数研究仍集中于膨润土和腐植酸在堆肥中的单一使用,而对有机无机相结合进行重金属钝化的研究较少。本研究将膨润土和腐植酸与猪粪共堆肥,通过单独添加及两者不同比例混合添加的方式,探究其对堆肥中重金属Zn、Cu形态变化的影响以及微生物的响应机制,以期筛选出最佳钝化比例,为畜禽粪便资源化利用和堆肥工艺改进提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用的猪粪和木屑收集于山东省泰安市当地养猪场和木材加工厂,膨润土和腐植酸分别购自中国南阳宏发膨润土公司和中国唐山大陈种苗培育中心。原料的主要特性如表1所示。

1.2 试验设计

试验于2022年9—11月在山东农业大学资源与环境学院试验站进行,以猪粪和木屑为堆肥原料,膨润土和腐植酸为堆肥添加剂,在90 L聚氯乙烯反应器中进行为期50 d的堆肥试验。设置空白对照

表1 原材料的基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of raw materials

原料 Raw material	总有机碳 TOC/%	总氮 TN/(g·kg ⁻¹)	pH	电导率EC/ (mS·cm ⁻¹)
猪粪Pig manure	37.18±0.95	16.91±4.78	6.84±<0.01	2.08±0.01
木屑Sawdust	51.29±0.59	1.17±0.81	6.51±0.01	0.60±<0.01
膨润土Bentonite	0.17±<0.01	0.24±0.02	7.76±0.17	0.25±0.01
腐植酸Humic acid	36.28±2.10	3.45±0.18	4.44±0.11	0.90±0.02

(CK)、膨润土(BT)、腐植酸(HA)及膨润土和腐植酸分别按照1:3(BH1)、1:1(BH2)和3:1(BH3)比例混合添加,共6个处理(表2)。添加剂用量为堆体干基的10%,将各处理所需原料充分混合,调整至合适的含水率(60%)和C/N(25)后置于堆肥反应器中。堆肥过程中,保持0.3 L·kg⁻¹·h⁻¹的空气流速,每周手动翻转堆体,确保堆体氧气均匀。每天中午记录堆肥温度和环境温度,于堆肥第0、3、7、12、18、25、32、39、50天采集样品。取样时,从堆体顶部、中部和底部各取代表性样品混合,得到约500 g固体。采集的样品一部分保存在4℃环境中,用于测定基本理化性质和重金属含量;另一部分保存于-80℃低温环境中,对其中第3、12、25、50天的样品进行微生物群落组成分析。

表2 不同堆肥处理添加剂用量

Table 2 Additive dosage for different composting treatments

堆肥处理Composting treatment	添加量Addition
CK	—
BT	10% 膨润土
HA	10% 腐植酸
BH1	2.5% 膨润土+7.5% 腐植酸
BH2	5.0% 膨润土+5.0% 腐植酸
BH3	7.5% 膨润土+2.5% 腐植酸

1.3 测定指标和方法

将堆肥以1:10固液比浸提后用pH计(PH SJ-3F)和电导率仪(DDS-307A)分别测定pH和电导率(EC);取上述水浸提液过0.45 μm滤膜后用总有机碳分析仪测定可溶性有机碳(DOC)含量^[19];采用BCR法提取不同形态重金属,提取液中重金属含量分别用ICP-MS测定,各形态提取方法见表3^[20-21]。

不同形态重金属分配率和钝化效果根据式(1)和式(2)计算^[22]:

不同形态重金属分配率=各形态重金属质量分数/重金属总质量分数×100% (1)

钝化率=(堆肥前重金属有效形态-堆肥后重金

表3 BCR法提取步骤

Table 3 BCR extraction steps

重金属形态 Heavy metal morphology	浸提剂 Extractant	操作方法 Operation method
可交换态(Exc) Exchangeable form	40 mL 0.11 mol·L ⁻¹ 乙酸	振荡16 h, 离心20 min(4 000 r·min ⁻¹)
可还原态(Red) Reducible form	40 mL 0.5 mol·L ⁻¹ 盐酸羟胺	振荡16 h, 离心20 min(4 000 r·min ⁻¹)
可氧化态(Oxi) Oxidizable form	20 mL 过氧化氢、 50 mL 1 mol·L ⁻¹ 乙 酸铵	静置1 h 85℃水浴锅加热1 h, 离心20 min(4 000 r·min ⁻¹)
残渣态(Res) Residual form	高氯酸、硝酸	微波消解

属有效形态)/堆肥前重金属有效形态×100% (2)

细菌群落高通量测序:使用EasyPure® Genomic DNA试剂盒提取堆肥基因组DNA,根据指定的测序区域合成带有条形码的特异性引物进行扩增。测序区域338F_806R(338F: ACTCCTACGGGAGGCAG-CAG;806R:GGACTACHVGGGTWTCTAAT)。PCR试验采用Pro Taq,20 μL反应体系,具体反应参数:95℃预变性3 min;95℃变性30 s,55℃退火30 s,72℃延伸45 s,循环35次;再在72℃延伸10 min。PCR产物通过QuantiFluor™-ST蓝色荧光定量系统(Promega公司)进行定量,构建Miseq库,根据重叠关系拼接PE读取。使用Trimatic软件的FLASH版本控制和过滤序列质量,区分样本后,在Usearch(7.1版)平台上进行97%相似水平的OTU聚类分析和物种分类学分析。

1.4 数据处理和统计分析

采用SPSS 23.0进行LSD方差分析,差异显著性水平设为0.05;采用Origin 2018进行图形制作,Canoco 5.0进行冗余分析(RDA);于上海美吉生物医药科技有限公司提供的平台绘制细菌群落组成柱状图及相关性热图,基于tax-summary-a文件夹中的数据表,利用R语言工具绘图。

2 结果与分析

2.1 膨润土和腐植酸对堆肥腐熟度的影响

2.1.1 堆肥过程中温度的变化

由图1可知,堆肥过程中存在升温期、高温期、降温期以及低温持续期4个阶段,符合经典堆肥温度变化曲线。堆肥开始后的第1~3天为堆体升温阶段,各处理急剧升温,最高温为BH2处理的66.77℃,其余处理最高温在61.33(BH1)~65.67℃(BT)。堆肥第4~20天为高温持续期,CK、BH3处理嗜热相维持在

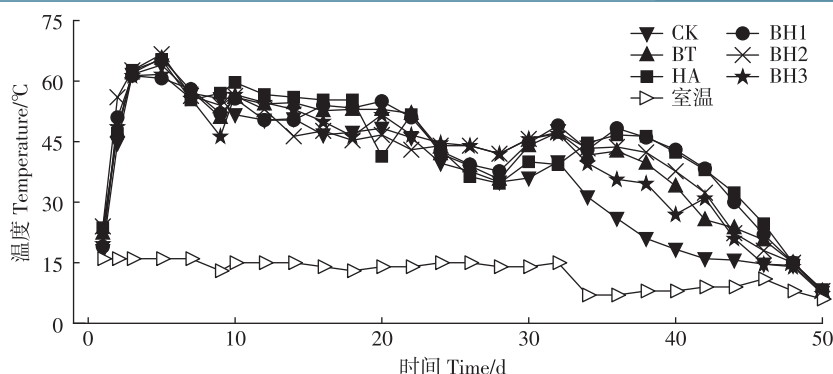


图1 堆肥过程中温度的变化

Figure 1 Temperature changes during composting

55 °C以上的时间为4 d, BH1和BH2各持续了5 d;由于膨润土的水胀特性以及腐植酸的高腐殖质含量使得堆体维持了较长时间的亲热相, BT和HA处理的嗜热期分别持续了11 d和9 d。在堆肥第35天之后,随着堆体有机物的消耗,温度逐渐下降,最终稳定在环境水平。在堆肥降温阶段,各添加剂处理的堆温均高于CK处理,直至堆肥结束。

2.1.2 堆肥过程中pH和EC的变化

堆肥过程中各处理的pH变化基本一致(图2a),均呈现先上升后下降的趋势。堆肥初始时,各处理pH均值在7.12左右。堆肥进行至第25天时,各处理pH值均显著升高($P<0.05$), BT处理显著高于CK处理, HA和BH3处理与CK无显著差异, BH1和BH2处理显著低于CK处理。堆肥结束后, BT处理pH值达到7.41, 显著高于其余各处理($P<0.05$), 而HA处理pH值为7.24, 在各处理中最低。

EC代表可溶性盐含量, 其过高或过低均不利于堆肥产品施用后植物的生长。如图2b所示, EC值在堆肥期间整体呈现逐步上升的趋势。HA处理中EC波动范围在 $3.19\sim 3.80\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 高于其余处理。堆肥

结束后, 除BH2外的各处理EC值均较CK显著升高。BH1处理的EC值达到 $3.98\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 显著高于CK处理 $0.47\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$; BH2处理的EC值为 $3.04\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 较CK显著降低 $0.47\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 较BH1显著降低 $0.94\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($P<0.05$)。

2.1.3 堆肥过程中DOC的变化

各处理的DOC含量在堆肥过程中呈现一致趋势, 均随着堆肥时间的推进逐渐减少(图3)。堆肥进行至第12天时, CK处理的DOC含量较堆肥开始时有所上升, 其余处理均下降, 下降幅度表现为BT>BH2>BH3>BH1>HA。堆肥至第25天时, 各处理DOC降解率进一步增加。混合添加处理BH1、BH2和BH3的DOC含量较堆肥初始时分别显著下降11.63%、18.52%和20.90% ($P<0.05$)。堆肥结束后, 与初始堆肥相比, CK处理的DOC含量显著降低 $122.47\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($P<0.05$), 降解率达到28.06%; BT处理的DOC降解率达到24.55%, HA处理DOC含量下降 $121.95\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 降解率达到25.68%。混合添加处理BH1、BH2和BH3的DOC降解率分别达到39.96%、22.64%和40.52%。

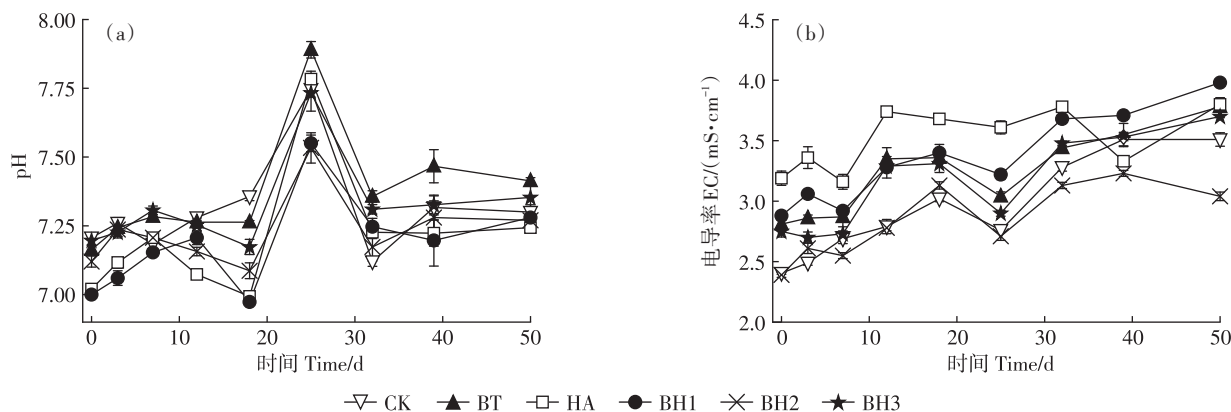
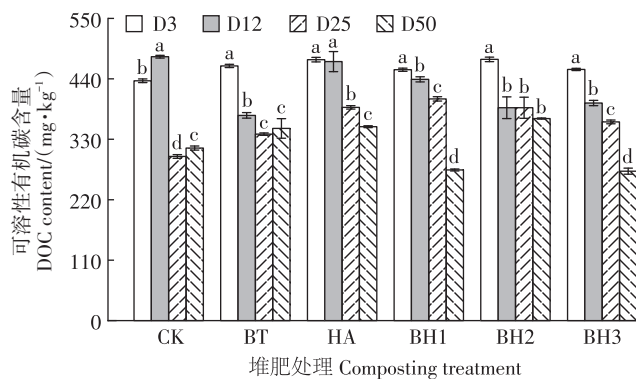


图2 堆肥过程中pH和EC的变化

Figure 2 Changes of pH and EC during composting



D3, D12, D25, D50 分别代表第 3、12、25、50 天的样品。下同。

D3, D12, D25, and D50 represent sampling on days 3, 12, 25, and 50, respectively. The same below.

不同字母表示同一处理不同时期差异显著 ($P<0.05$)。

Different letters indicate significant differences in different periods of the same treatment ($P<0.05$).

图3 堆肥过程中DOC含量的变化

Figure 3 Changes in DOC content during composting

2.2 膨润土和腐植酸对堆肥中重金属Cu、Zn的影响

2.2.1 对重金属Cu的钝化效果

猪粪中Cu的生物有效态(可交换态和可还原态)占比较低,且经过堆肥发酵后均有所下降(图4a)。CK处理堆后的Cu生物有效态占比较堆前降低4.53个百分点,单独添加处理BT和HA的Cu生物有效态降幅较CK分别显著升高6.46个和0.98个百分点($P<0.05$)。混合添加处理BH1、BH2和BH3堆后的有效态占比较堆前分别降低9.00、5.80个和12.17个百分点,降幅均显著高于CK处理($P<0.05$)。堆肥结束后,BT、HA和BH1处理的残渣态Cu占比分别提高9.11、4.07个和3.52个百分点。BH2和BH3处理的残渣态占比较堆前下降,但可氧化态Cu占比较堆前分别升

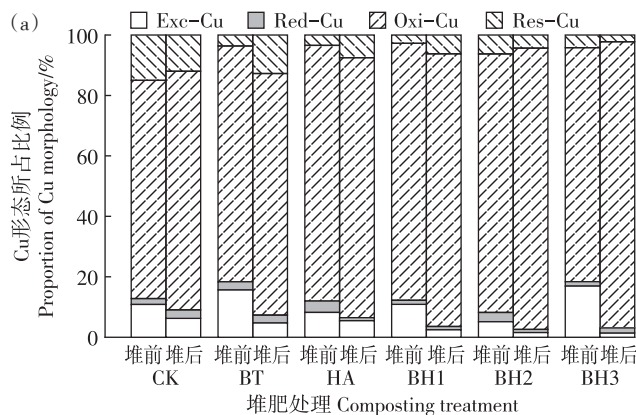
高7.71个和30.51个百分点。

添加剂的加入显著提高了Cu的钝化率(图4b),膨润土和腐植酸混合添加对Cu的钝化率均超过70%。BH1、BH2和BH3处理的重金属Cu钝化率分别达到73.58%、70.57%和79.84%,较CK分别显著升高41.55、38.54个和47.80个百分点($P<0.05$)。BT和HA单独添加处理对重金属Cu的钝化率较低,分别为59.91%、45.99%,但较CK分别显著升高27.88、13.96个百分点($P<0.05$)。

2.2.2 对重金属Zn的钝化效果

猪粪中Zn的可交换态占比较高,在堆肥过程中占比下降(图5a)。堆肥结束后,CK、BT、HA处理的可交换态Zn占比较堆前分别下降33.06、50.66个和42.66个百分点,膨润土和腐植酸混合添加的BH1、BH2和BH3处理的可交换态Zn占比较堆前也有所下降。重金属Zn的残渣态含量在堆肥过程中变化较小,但活性较小的可氧化态占比随着堆肥过程的推进逐渐上升。与堆前相比,BT和HA处理的可氧化态Zn占比上升了19.35个和27.11个百分点,混合添加的BH1、BH2、BH3处理分别上升22.12、25.75个和29.74个百分点。各处理堆体中可氧化态Zn的增幅均显著高于CK,其中BH3处理增幅最大,较CK显著升高19.36个百分点($P<0.05$)。

CK处理的Zn钝化率为13.89%,各添加剂处理下堆体重金属Zn的钝化效果均优于CK(图5b)。其中,BT和HA处理对重金属Zn的钝化率达到25.25%和38.47%,较CK升高11.36个和24.58个百分点。混合添加膨润土和腐植酸的BH1、BH2和BH3处理对重金属Zn的钝化率分别达到29.45%、38.65%和36.97%,

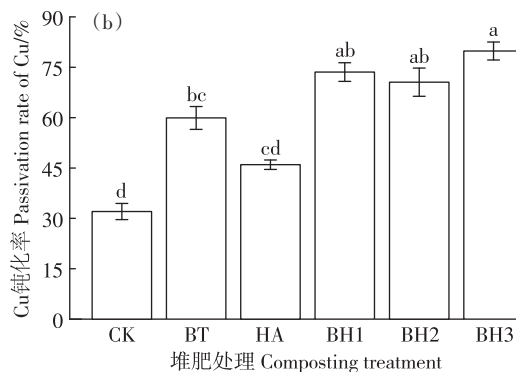


不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)。下同。

Different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P<0.05$). The same below.

图4 堆肥过程中重金属Cu的形态变化和钝化效果

Figure 4 Morphological changes of Cu during composting and passivation effect



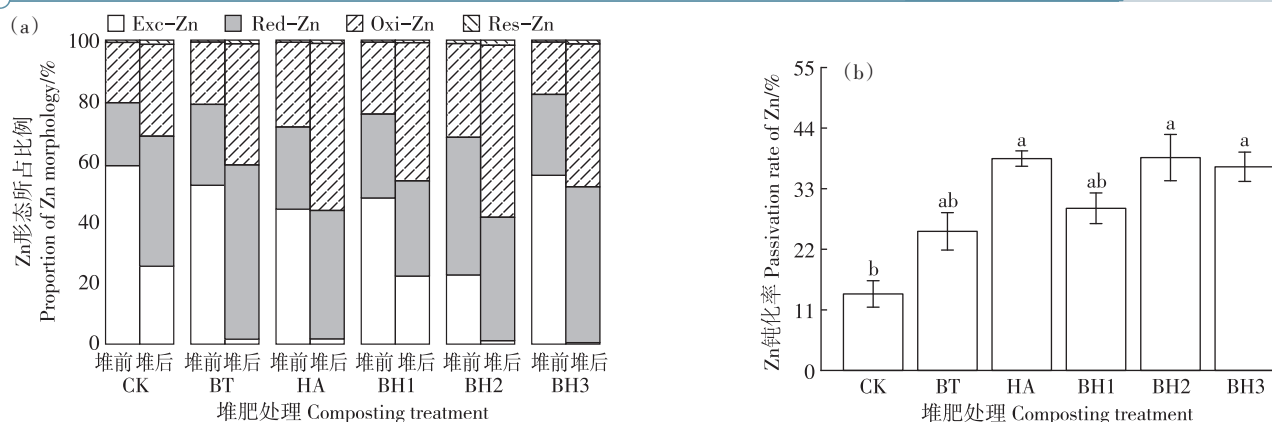


图5 堆肥过程中重金属Zn的形态变化和钝化效果

Figure 5 Morphological changes of Zn during composting and passivation effect

较CK升高15.56、24.77个和23.09个百分点。

2.2.3 堆肥理化性质与重金属形态间的冗余分析

在重金属Cu形态占比和堆肥理化性质间的RDA中(图6),所选参数累积解释度为94.29%。C/N是堆肥过程中影响重金属Cu形态变化的主要因素,其解释度达12.60%,贡献率达59.70%。通过RDA排序图发现,温度(T)、C/N和DOC与可交换态和可还原态Cu占比呈正相关关系,与可氧化态以及残渣态Cu占比呈负相关关系,C/N与不同形态Cu之间的相关性均达到显著水平($P=0.042$)。pH与可交换态Cu占比呈负相关关系,与可氧化态和残渣态Cu占比呈正相关关系,但未达显著水平。

重金属Zn形态占比和堆肥理化性质间的冗余分析显示,RDA所选参数累积解释度为99.66%(图7)。其中, T ($P=0.002$)和C/N($P=0.026$)与可交换态Zn占比呈显著正相关关系,与可氧化态、可还原态以及残渣态Zn占比呈显著负相关关系。DOC与可交换态

Zn占比呈正相关关系,与其他形态占比呈负相关关系;而pH和EC与可交换态Zn占比呈负相关关系,与可氧化态Zn占比呈正相关关系。DOC、pH和EC与重金属Zn形态占比之间的相关性均未达到显著水平。

2.3 膨润土和腐植酸对堆肥细菌群落的影响

2.3.1 膨润土和腐植酸对细菌群落组成相对丰度变化的影响

由图8可见,细菌群落门水平以厚壁菌门(Firmicutes)、变形菌门(Proteobacteria)、拟杆菌门(Bacteroidota)、放线菌门(Actinobacteriota)和绿弯菌门(Chloroflexi)为堆肥过程中的主要优势菌门。厚壁菌门随着堆肥时间的延长,在群落中的相对丰度逐渐降低。添加腐植酸的HA、BH1、BH2和BH3处理在堆肥第12天时,厚壁菌门的相对丰度均显著高于CK和BT处理($P<0.05$)。拟杆菌门和变形菌门相对丰度均在堆肥后期逐渐增大,变化趋势较相似。堆肥结束

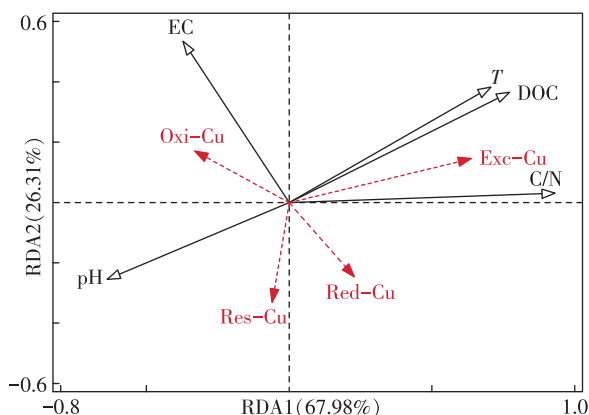


图6 理化性质与重金属Cu形态间的冗余分析

Figure 6 Redundancy analysis between physicochemical properties and Cu morphology

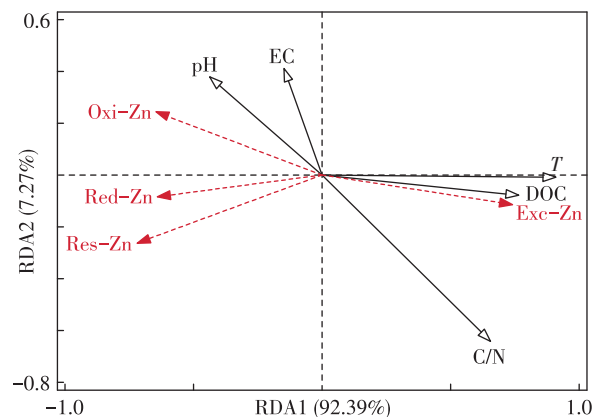


图7 理化性质与重金属Zn形态间的冗余分析

Figure 7 Redundancy analysis between physicochemical properties and Zn morphology

后,单独添加的BT和HA处理的拟杆菌门相对丰度分别为32.46%和28.57%,而混合添加的BH1和BH2处理其相对丰度分别为23.16%和31.19%。BH3处理的拟杆菌门相对丰度达到35.50%,较CK处理显著升高($P<0.05$)。在堆肥初期,混合添加的BH2和BH3处理的放线菌门相对丰度占比较高,其余处理的相对丰度占比较低,但各处理间无显著差异。绿弯菌门相对丰度在堆肥前期占比较小($<1\%$),在堆肥后期逐渐增多,堆肥结束时相对丰度上升至最高。

纲水平下(图9),各处理的优势菌纲为梭菌纲(Clostridia)、拟杆菌纲(Bacteroidia)、芽孢杆菌纲(Bacilli)、 γ -变形菌纲(Gammaproteobacteria)和放线菌纲(Actinobacteria)。优势菌纲在堆肥过程中的变化范围分别为:梭菌纲1.96%~49.95%、拟杆菌纲0.71%~62.06%、芽孢杆菌纲1.38%~38.38%、 γ -变形菌纲1.84%~23.62%、放线菌纲6.52%~21.13%。梭菌纲和芽孢杆菌纲在嗜热期相对丰度较高,在成熟期逐渐下降。在堆肥进行至第12天时,BH2处理的梭菌纲相对丰度占比最高,为49.47%,BH3处理的梭菌纲相对丰度达到30.55%,仅次于BH2处理,但都显著高于CK和单独添加处理($P<0.05$)。拟杆菌纲相对丰度在堆肥中后期逐渐上升并达到最高,BT处理在堆肥第25天时拟杆菌纲相对丰度最高,达到62.06%。堆肥结束后,各处理拟杆菌纲相对丰度分别为CK 18.70%、BT 32.43%、HA 28.48%、BH1 23.10%、BH2 31.12%、BH3 35.46%。同拟杆菌门一致,BH3处理的拟杆菌纲相对丰度占比最高,显著高于CK处理。堆肥初始时,BH3处理的放线菌纲相对丰度达到20.37%,与BH2处理的21.13%无显著差异,但较同时期的CK处理显著升

高13.46个百分点($P<0.05$)。

2.3.2 重金属形态与细菌群落优势菌门间的相关性分析

细菌群落的多样性和堆肥中重金属活性对堆体内重金属的钝化具有间接促进作用(图10)。重金属Zn的形态变化与细菌优势菌门关联紧密,其中,可交换态Zn与除厚壁菌门外的绝大部分细菌菌门相对丰度均呈显著负相关关系;可还原态、可氧化态和残渣态Zn与之均呈显著正相关关系($P<0.05$)。可交换态Cu与大部分优势菌门呈显著负相关关系($P<0.05$),而可氧化态和残渣态Cu与之呈正相关关系,但相关性未达显著水平。

3 讨论

好氧堆肥中,pH和EC是评价堆肥腐熟的重要指标。pH影响酶的活性,其变化过程主要与微生物好氧代谢过程中有机氮的矿化作用有关^[23]。堆肥进行至第25天时,pH值显著升高,这是因为随着堆肥进程过半,有机物质不断矿化分解,微生物代谢活跃致使含水率急剧下降造成的。EC的高低决定着堆肥产品是否会对植物生长造成毒害作用,但随着有机质的降解以及水分的减少、可溶性盐含量增多,EC值显著升高^[24]。膨润土和腐植酸的加入为堆肥引入了新的离子,使得添加剂处理的EC值均高于CK处理,这与Jiang等^[25]的研究结果一致。堆肥结束时各处理pH值稳定在7.24~7.41范围,EC值均低于4.0 mS·cm⁻¹,均满足堆肥腐熟标准^[26]。DOC是一类既含游离氨基酸、糖类等低分子量物质,又含酶、多酚和腐植酸等各类大分子的复杂混合物^[27]。在堆肥过程中DOC含量不断下降,表明随着腐殖化作用的增强,大量DOC被

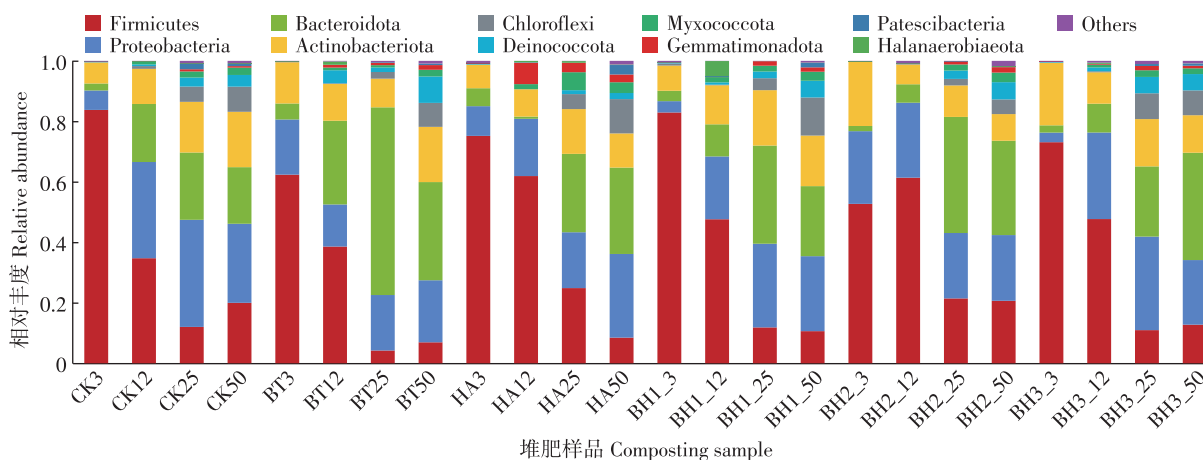


图8 堆肥过程中门水平细菌群落相对丰度变化

Figure 8 Relative abundance changes of bacterial communities at the phylum level during composting

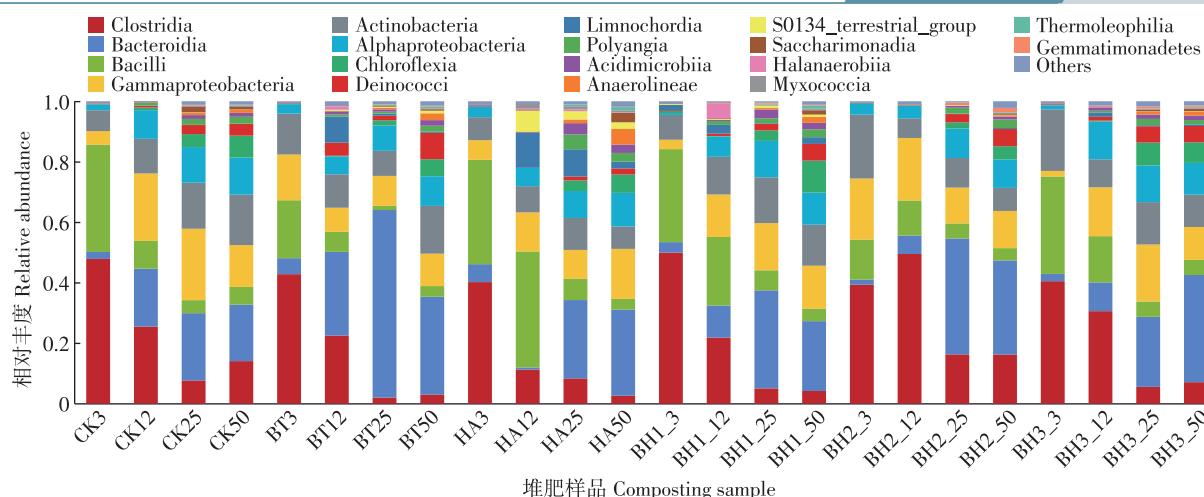


图9 堆肥过程中纲水平细菌群落相对丰度变化

Figure 9 Relative abundance changes of bacterial communities at the class level during composting

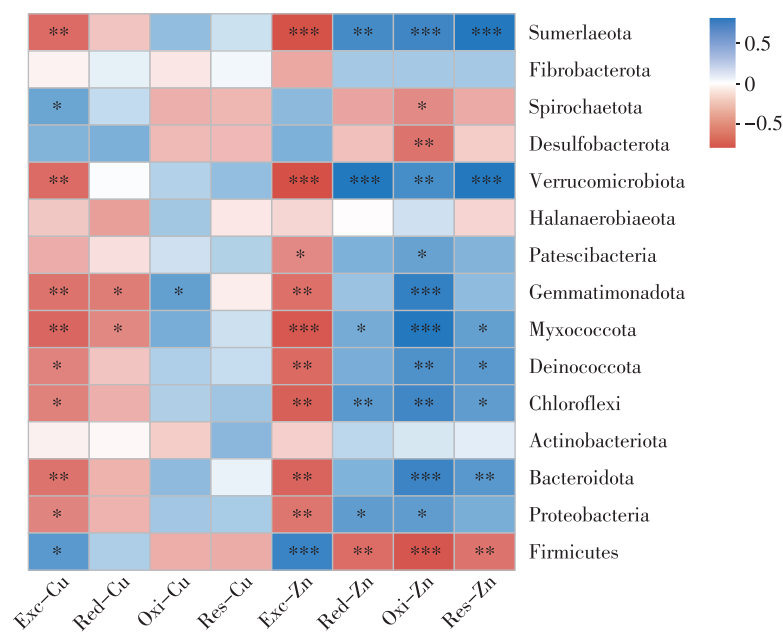


图10 重金属形态与15种优势菌门的相关性热图

Figure 10 Correlation heatmap between heavy metal forms and the top 15 dominant bacterial phyla

微生物吸收利用以合成自身重要组成部分。研究结果显示, BH3处理的DOC降解率最高, 表明7.5%膨润土和2.5%腐植酸混合添加更有利于堆肥腐熟。

膨润土和腐植酸以自身多孔、高吸附和高交换性以及具备多种活性官能团等特性对重金属的形态变化产生显著影响。本研究发现, 相较于CK处理, 膨润土和腐植酸的添加显著提高了重金属Cu和Zn的钝化率, 且混合添加效果优于单独添加。其中, BH3处理对重金属Cu和Zn的钝化率分别为79.84%和36.97%, 钝化效果最佳。研究表明, 添加剂对重金属

的钝化不仅以物理吸附为主, 对堆肥腐熟度的影响也是决定重金属生物有效性的重要因子^[28]。钝化效果最佳的BH3处理的DOC降解率也最高, 达到40.52%。通过理化性质和重金属形态间的冗余分析可知, DOC与可交换态Cu、Zn呈正相关关系, 与残渣态和氧化态呈负相关关系。Xue等^[29]指出, DOC具有低分子量和高官能团特性, 易与重金属形成可溶可流动的金属配合物, 随着DOC含量的减少, 重金属生物可利用态减少, 稳定态配比增多。研究发现, 膨润土和腐植酸对Cu的钝化效果优于Zn, 这是因为重金属Zn是两性金

属,具有活性强、不稳定等特点,不易被钝化^[15]。且在同一发酵系统中,重金属Zn与Cu存在竞争,腐植酸等大分子物质会率先与Cu紧密络合,而Zn主要与小分子量物质结合,且结合不稳定,易在有机物分解过程中再次游离^[30]。

堆肥是微生物分解有机质并引起理化参数动态变化的生化过程,添加剂的添加量及其异质性会直接或间接地影响微生物的活性和多样性,导致有机物降解程度、腐殖质含量等有所不同,从而对重金属形态调控存在差异。膨润土和腐植酸凭借自身多孔性质,为堆体创造了疏松富氧的环境^[31],使得参与降解纤维素、半纤维素和木质纤维素的厚壁菌门、梭菌纲和芽孢杆菌纲等关键微生物^[32-33]大量繁殖;碳水化合物、酰胺化合物和蛋白质等有机物被分解为简单有机物并聚合成吸附能力更强的芳香环类、烯烃类腐殖质^[34],以调控重金属向较为稳定的可氧化态和残渣态转化。因此,重金属形态和细菌优势菌门的相关性分析显示,部分微生物与重金属形态间存在显著相关性。BH3处理的Cu、Zn可交换态降幅高于其余处理,这是由于BH3处理显著促进了拟杆菌门和拟杆菌纲的相对丰度升高。在拟杆菌门和拟杆菌纲的作用下,堆体木质纤维素被有效分解成负价脂肪酸,并与金属阳离子结合成化合物^[35]。

4 结论

(1)7.5%膨润土和2.5%腐植酸混合添加处理中可溶性有机碳的降解率达40.52%,更有利于堆肥腐熟。

(2)膨润土和腐植酸的加入对堆肥重金属Cu和Zn均有显著钝化作用。混合添加处理的钝化效果优于单独添加,对重金属Cu的钝化效果优于重金属Zn。混合添加7.5%膨润土和2.5%腐植酸对重金属Cu和Zn的钝化率分别达到79.84%和36.97%,为最佳钝化比例。

(3)混合添加7.5%膨润土和2.5%腐植酸使堆体中参与碳氮转化的厚壁菌门,参与纤维素降解的拟杆菌门、拟杆菌纲,以及抑制病原微生物的放线菌纲等细菌物种的相对丰度显著升高。

参考文献:

[1] 贺仕磊,周倩倩,弓亚方,等.基于麦饭石与添加剂不同联用方式对猪粪堆肥过程的调控[J].环境工程学报,2021,15(7):2417-2426. HE S L, ZHOU Q Q, GONG Y F, et al. Regulation of the pig manure composting process based on the different combined methods of medical stone and additives[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineer-*

ing, 2021, 15(7):2417-2426.

[2] 吴浩伟,孙小洪,梁博文,等.我国畜禽粪便污染现状及处理与资源化利用分析[J].农业环境科学学报,2020,39(6):1168-1176. WU H W, SUN X Q, LIANG B W, et al. Analysis of livestock and poultry manure pollution in China and its treatment and resource utilization[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(6):1168-1176.

[3] SAMANTA P, STERNBERG SCHWARK L, HORN H, et al. Nutrient recovery and ammonia-water production by MF-vacuum evaporation treatment of pig manure[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(1):106929.

[4] WEBER J, KARCZEWSKA A, DROZD J, et al. Agricultural and ecological aspects of a sandy soil as affected by the application of municipal solid waste composts[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2007, 39(6):1294-1302.

[5] SORATHIYA L M, FULSOUNDAR A B, TYAGI K K, et al. Eco-friendly and modern methods of livestock waste recycling for enhancing farm profitability[J]. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 2014, 3(1):50.

[6] ZHOU S X, LI Y, JIA P Y, et al. The co-addition of biochar and manganese ore promotes nitrous oxide reduction but favors methane emission in sewage sludge composting[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 339:130759.

[7] LI Y, LIU H, LI G X, et al. Manure digestate storage under different conditions: chemical characteristics and contaminant residuals[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639:19-25.

[8] LI R H, WANG J J, ZHANG Z Q, et al. Nutrient transformations during composting of pig manure with bentonite[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 121:362-368.

[9] 张静静,赵永芹,王菲菲,等.膨润土、褐煤及其混合添加对铅污染土壤钝化修复效应研究[J].生态环境学报,2019,28(2):395-402. ZHANG J J, ZHAO Y Q, WANG F F, et al. Immobilization and remediation of Pb contaminated soil treated with bentonite, lignite and their mixed addition[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(2):395-402.

[10] 李轶,宫兴隆,崔铁浩,等.膨润土对猪粪厌氧发酵重金属铬钝化的影响[J].农业工程学报,2021,37(8):195-203. LI Y, GONG X L, CUI T H, et al. Effect of pig manure with bentonite on chromium passivation in anaerobic fermentation[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2021, 37(8):195-203.

[11] 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 M, LIU Q, XIE G X, 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.

[12] WANG Q, WANG Z, AWASTHI M K, et al. Evaluation of medical stone amendment for the reduction of nitrogen loss and bioavailability of heavy metals during pig manure composting[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 220:297-304.

[13] XING B L, YUAN R F, ZHANG C X, et al. Facile synthesis of graphene nanosheets from humic acid for supercapacitors[J]. *Fuel Pro-*

- cessing Technology, 2017, 165:112-122.
- [14] YANG F, DU Q, SUI L, et al. One-step fabrication of artificial humic acid-functionalized colloid-like magnetic biochar for rapid heavy metal removal[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 328:124825.
- [15] 薛锦辉, 赵斌成, 毛林强, 等. 添加腐殖酸对猪粪/玉米秸秆厌氧发酵中铜、锌钝化效果的影响[J]. 环境化学, 2023, 42(7):2431-2441. XUE J H, ZHAO B C, MAO L Q, et al. Effect of adding humic acid on the passivation of copper and zinc during anaerobic digestion of pig manure/corn stover[J/OL]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(7):2431-2441.
- [16] AWASTHI M K, ZHANG Z Q, WANG Q, et al. New insight with the effects of biochar amendment on bacterial diversity as indicators of biomarkers support the thermophilic phase during sewage sludge composting[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238:589-601.
- [17] HAO J K, WEI Z M, WEI D, et al. Roles of adding biochar and montmorillonite alone on reducing the bioavailability of heavy metals during chicken manure composting[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 294:122199.
- [18] 赵旭, 王文丽, 李娟. 腐殖酸煤对牛粪好氧堆肥臭气释放量及微生物群落多样性的影响[J]. 生物技术通报, 2021, 37(12):104-112. ZHAO X, WANG W L, LI J. Effects of weathered coal additives on the odor and microbial community diversity during cow manure aerobic composting[J]. *Biotechnology Bulletin*, 2021, 37(12):104-112.
- [19] ZHANG S H, CHEN Z Q, WEN Q X, et al. Assessment of maturity during co-composting of penicillin mycelial dreg via fluorescence excitation-emission matrix spectra: characteristics of chemical and fluorescent parameters of water-extractable organic matter[J]. *Chemosphere*, 2016, 155:358-366.
- [20] 李冉, 孟海波, 沈玉君, 等. 改性生物炭对猪粪堆肥过程重金属钝化效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(10):2304-2311. LI R, MENG H B, SHEN Y J, et al. Immobilization of heavy metals by modified biochar during composting of pig manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(10):2304-2311.
- [21] 朱成武. 粉末炭和颗粒炭对猪粪好氧堆肥的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020:15-16. ZHU C W. Effects of powder biochar and particle biochar on aerobic composting of pig manure[D]. Harbin: Harbin Industrial University, 2020:15-16.
- [22] 李思敏, 张义竟, 唐锋兵, 等. 生物炭对污泥-菌渣堆肥腐殖化与重金属钝化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(7):1565-1574. LI S M, ZHANG Y J, TANG F B, et al. Effects of biochar on humification and heavy metal passivation of sludge-funhus residue compost[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(7):1565-1574.
- [23] LI Y, LUO W H, LI G X, et al. Performance of phosphogypsum and calcium magnesium phosphate fertilizer for nitrogen conservation in pig manure composting[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250:53-59.
- [24] LI R H, WANG Q, ZHANG Z Q, et al. Nutrient transformation during aerobic composting of pig manure with biochar prepared at different temperatures[J]. *Environmental Technology*, 2015, 36(7):815-826.
- [25] JIANG J S, HUNAG Y M, LIU X L, et al. The effects of apple pomace, bentonite and calcium superphosphate on swine manure aerobic composting[J]. *Waste Management*, 2014, 34:1595-1602.
- [26] AWASTHI M K, AWASTHI S K, WANG Q, et al. Role of Ca-bentonite to improve the humification, enzymatic activities, nutrient transformation and end product quality during sewage sludge composting[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 262:80-89.
- [27] 鲍艳宇, 颜丽, 娄翼来, 等. 鸡粪堆肥过程中各种碳有机化合物及腐熟度指标的变化[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(4):820-824. BAO Y Y, YAN L, LOU Y L, et al. Dynamics of carbons during composting of chicken manure and evaluation of maturity parameters[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(4):820-824.
- [28] 候月卿, 赵立欣, 孟海波, 等. 生物炭和腐植酸类对猪粪堆肥重金属的钝化效果[J]. 农业工程学报, 2014, 30(11):205-215. HOU Y Q, ZHAO L X, MENG H B, et al. Passivating effect of biochar and humic acid materials on heavy metals during composting of pig manure[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2014, 30(11):205-215.
- [29] XUE S W, XIAO Y W, WANG G Q, et al. Adsorption of heavy metals in water by modifying Fe_3O_4 nanoparticles with oxidized humic acid [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 616:125333.
- [30] 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 Y, ZHOU S G, ZHOU L X, 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.
- [31] ZHANG L, SUN X Y. Addition of seaweed and bentonite accelerates the two-stage composting of green waste[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243:154-162.
- [32] VARMA V S, DHAMODHARAN K, KALAMDHAD A S. Characterization of bacterial community structure during in-vessel composting of agricultural waste by 16S rRNA sequencing[J]. *3 Biotech*, 2018, 8(7):301.
- [33] MA C F, LO P K, XU J Q, et al. Molecular mechanisms underlying lignocellulose degradation and antibiotic resistance genes removal revealed via metagenomics analysis during different agricultural wastes composting[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 314:123731.
- [34] 栾润宇, 高珊, 徐应明, 等. 不同钝化剂对鸡粪堆肥重金属钝化效果及其腐熟度指标的影响[J]. 环境科学, 2020, 41(1):469-478. LUAN R Y, GAO S, XU Y M, et al. Effect of different passivating agents on the stabilization of heavy metals in chicken manure compost and its maturity evaluating indexes[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1):469-478.
- [35] CUI H, OU Y, WANG L X, et al. The passivation effect of heavy metals during biochar-amended composting: emphasize on bacterial communities[J]. *Waste Management*, 2020, 118:360-368.

(责任编辑:李丹)