

畜禽粪便中所含马尿酸在土壤中的动态变化及原因分析

张 健, 关连珠*, 张 涛, 颜 丽

(沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110161)

摘 要:采用室内模拟培养试验,研究随畜禽粪便进入土壤的马尿酸含量的变化情况,不但可以预示马尿酸的环境风险,而且可以指导畜禽粪便的科学施用。结果表明,随畜禽粪便进入土壤的马尿酸能很快进入降解期,不同种类和用量处理均表现为前期迅速下降,中后期减缓的规律,但变化速率和幅度不同。180 d 时,鸡粪和猪粪处理马尿酸减少率分别可达 88.51%~91.03%、91.23%~92.67%,鸡粪处理最后的含量较少。减少率同用量呈负相关,同时时间呈正相关且与时间的关系可以较好地用 $v=A+B \ln t$ 回归方程拟合;马尿酸进入土壤后,微生物降解和土壤颗粒吸附共同作用使其含量降低,微生物的降解作用是马尿酸含量降低最主要的原因。综上所述,随畜禽粪便进入土壤的马尿酸在短期内可能产生环境危害,但随着时间的延长,其含量会随自身分解和被土壤颗粒吸附而逐渐减少。为了降低环境风险,畜禽粪便最好经过腐熟再使用。

关键词: 畜禽粪便; 马尿酸; 土壤

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2011)03-0529-05

Dynamic Changes of Allantoin Concentration in Soil of Different Manure and Analysis of the Mechanism on Its Changes

ZHANG Jian, GUAN Lian-zhu*, ZHANG Tao, YAN Li

(College of Agricultural Resources and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

Abstract: The simulation experiment of manure was adopted to explore hippuric acid (HA) concentration changes, degradation and relevant influencing factors which not only are indicating risk to environmental, but also can guiding the effective uses on manure. The result showed that HA entering soil with animal bird manure soon entered degrading period, the HA concentration of all of the treatments rapidly declined at beginning and declining speed slowed down in middle time, after that, it kept inalterability, but the speed and range of declining were different. The highest declining rate of the treatment of pig manure and chicken manure were amounted to 91.03% and 92.67% and the HA concentration of pig manure was fewer than chicken manure. Declining rate was positively correlated with amount and time of HA enter the soil. The relationship between declining rate of HA contents and time could be simulated by the regression equation of $v=A+B \ln t$. When foreign HA entered soil, microorganic degradation and absorption of soil particles occurred at the same time. When the reaction was balanced, microorganic degradation was the most important reason of HA content lowering and accounted for approximately 76% of the declining amount of concentration. So that HA might have the risk of environmental at a short time after the manure entering the soil, but concentration could declining through microorganic degradation and absorption of soil particles. Manure after composting was better for environmental.

Keywords: animal bird manure; hippuric acid; soil

马尿酸 (hippuric acid, HA) 是苯甲酸、N-苯甲酰甘氨酸等在肝脏解毒后从尿中排出的产物^[1], 是一种有毒有害的有机污染物^[2]。主要用于有机合成、医药及染料中间体, 是合成医药马尿酸美赛那明的主要原

料^[3]。在工业卫生研究中, 常作为接触甲苯的生物监测指标^[4-6]。HA 是畜禽尿液的成分^[7-8], 与畜禽粪便混合在一起, 未经无害化处理畜禽粪便中 HA 是影响植物种子发芽和生长的有害物质^[1]。堆肥可以减少 HA 的含量, 降低其不利影响^[9]。但关于畜禽粪便作为粪肥施入土壤之后其 HA 含量的动态变化的研究尚未见报道。因此, 本研究检测了经过堆肥后的不同畜禽粪便中 HA 在土壤中的动态变化差异, 并对引起变化的原

收稿日期: 2010-09-04

作者简介: 张 健 (1982—), 女, 山西祁县人, 博士研究生, 主要从事土壤肥力、生态与环境方面的研究。E-mail: tutu.55@163.com

* 通讯作者: 关连珠 E-mail: glz1960@163.com

因进行了研究。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自辽宁沈阳天柱山,为发育于黄土母质上的典型棕壤,其基本理化性状为:有机质 $19.92 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、全氮 $0.93 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、全磷 $0.52 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、碱解氮 $88.21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、速效磷 $28.29 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、速效钾 $67.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、pH6.3。

供试鸡粪与猪粪,采自沈阳市附近一些大型集约化畜禽养殖场。鸡粪基本理化性状为:pH7.03、有机质 $325.32 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、全氮 $34.21 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、C/N 比 9.51、全磷 $7.88 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、马尿酸 $36.51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。猪粪基本理化性状为:pH6.51、有机质 $394.46 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、全氮 $27.33 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、C/N 比 14.43、全磷 $16.46 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、尿囊素 $43.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.2 试验设计

1.2.1 不同畜禽粪便中马尿酸在土壤中的动态变化

试验共设 9 个处理,CK 为空白处理,其余 8 个处理是向每千克土中分别施入鸡粪 10、30、50、70 g,猪粪 10、30、50、70 g;HA 含量(单位 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)分别为 0、0.36、1.09、1.82、2.55、0.44、1.31、2.19、3.01。

试验采用室内培养的方法进行,根据试验设计分别将猪粪、鸡粪与供试土壤搅拌均匀。置于室内,保持室温培养,在培养期内保持土壤含水量在 65% 左右,在培养的 5、10、15、20、30、60、120、180 d 采样,样品风干后过 20 目筛,备用。试验采用完全随机排列设计,每个处理重复 3 次。

1.2.2 马尿酸含量减少的途径及原因分析

称取两份等量的土样,加入等量马尿酸,其中一份为原土,一份经过高温灭菌后,在紫外灯下进行振荡培养,在培养期内每 3 d 取样 1 次,测定其 HA 含量,直到所测含量稳定为止。

1.3 研究方法

1.3.1 测定方法

马尿酸含量测定采用喹啉-苯磺酰氯比色法^[4]。

1.3.2 分析方法

变化速率指单位时间内单位质量样品分解马尿酸的量。即 $v = \Delta y / \Delta t$,式中 v 为相应时间段的平均变化速率, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$; Δy 为某段培养时间内减少量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Δt 为堆腐时间, d。

减少率指某个时间段内减少量占培养起始时含量的百分比。即 $B = (\Delta y / A) \cdot 100\%$,式中 Δy 为某段培养时间内减少量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; A 为培养起始时 HA 的含量,

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; B 为相应时间段的减少率, %。

吸附率指由土壤颗粒吸附作用所引起的 HA 含量的减少率。

降解率指由微生物降解作用所引起的 HA 含量的减少率。

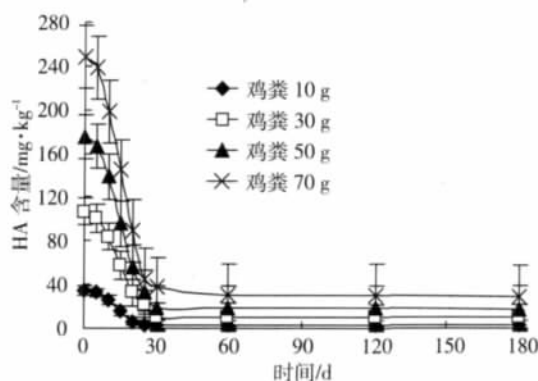
1.3.3 数据处理

所有试验数据采用 Excel、SPSS13.0 进行计算和统计分析。

2.1 结果与讨论

2.1 不同畜禽粪便处理土壤中 HA 的动态变化

如图 1、图 2 可知,不同用量畜禽粪便处理土壤中 HA 含量的动态变化趋势基本相同,均表现为培养的前期的变化率较大,中后期变化率有所减缓的趋势。30 d 是马尿酸含量变化的一个关键点。但鸡粪处理的土壤 HA 含量在 30 d 前的变化较为明显,此后的变化率逐步趋于平稳,而猪粪处理在 30 d 后还有缓慢的下降,并且用量越高,这种规律越明显,变化规律越复杂。说明畜禽粪便中所含马尿酸在土壤中分解达到平稳时所需的时间与用量呈正相关,且与畜禽粪



(注:所有图表数据均为该处理与空白对照的差值,下同)

图 1 不同用量鸡粪处理土壤中马尿酸含量随时间的变化

Figure 1 Contents of HA of chicken manure in soil

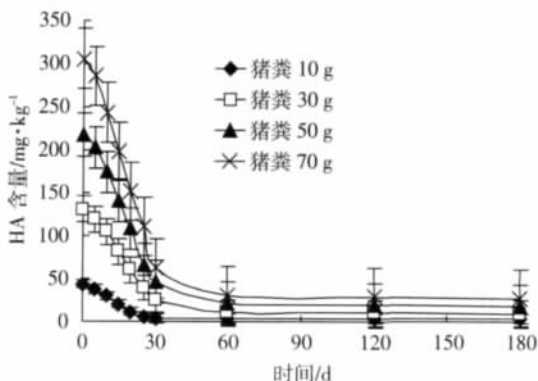


图 2 不同用量猪粪处理土壤中马尿酸含量随时间的变化

Figure 2 Contents of HA of pig manure in soil

便的种类有关。

研究表明,经过堆腐后的鸡粪与猪粪中马尿酸的含量不同,进入土壤后降解率均有较明显的差别,并且用量越大,不同粪肥之间的变化规律差异就越明显,畜禽粪便可能含有苯甲酰氯和氨基乙酸或能够影响HA含量的有机物^[10]。在一定范围内粪肥含量越多,被降解所需的时间就越长,随着培养时间的延长,这些有机物变化会越来越复杂。鲍彦宇指出不同种类的畜禽粪便原料中HA含量差异很大,在堆肥的过程中温度、pH对HA的变化有影响。本试验中不同用量的畜禽粪便中HA在土壤中的变化呈现不同的规律,这可能也与其种类、理化性状及进入土壤之后,其降解过程中一些条件的变化有关。

2.2 不同畜禽粪便处理土壤中HA减少率和变化速率的研究

由表1可知,在培养180 d内,随着粪肥进入土壤后的HA不能被土壤完全降解。所有猪粪处理减少率可达到91%以上,而鸡粪处理也均能达到88%以上。比较不同用量的处理,可以看出畜禽粪便中所含HA在土壤中的减少率与施入量存在一定的关系,用量越少,其减少率越快进入稳定期。比较两种粪肥处理,猪粪和鸡粪处理分别在30 d和50 d时,减少率基本趋于稳定。这可能是与其C/N比有关,猪粪的C/N比较适合微生物的生长^[10],能迅速的进入腐殖化阶段从而导致HA的快速降解腐殖化为更加复杂的有机成分。总之,从对环境和作物生长方面来说,低用量的鸡粪是较有利的。

HA的减少率与时间的线性关系可用 $v=A+B \ln t$ 回归方程拟合,其中A反映培养初期的降解速率,即降解潜力,B反映降解速率随时间延长而降低的快慢趋势。如表2所示,可以看出含量越高,降解潜力越

大。猪粪比鸡粪更快进入降解期,但随着培养的进行,减少率上升的程度没有鸡粪快。

表2 不同用量鸡粪处理土壤中HA减少率与培养时间的回归方程

Table 2 Regression equations of HA decomposing percentage of different pig manure in soil and time

处理	拟合方程	r
鸡粪 10 g	$v=-8.124+22.903 \ln t$	0.814 9
鸡粪 30 g	$v=-16.957+24.376 \ln t$	0.857 0
鸡粪 50 g	$v=-17.839+24.373 \ln t$	0.859 2
鸡粪 70 g	$v=-19.929+24.375 \ln t$	0.871 3
猪粪 10 g	$v=-4.545+22.199 \ln t$	0.847 6
猪粪 30 g	$v=-26.279+25.908 \ln t$	0.924 0
猪粪 50 g	$v=-27.839+25.935 \ln t$	0.925 5
猪粪 70 g	$v=-29.057+29.182 \ln t$	0.935 5

有报道指出,畜禽粪便中HA在堆肥过程中半衰期为25~42 d,不同浓度的纯品外源HA在土壤中的半衰期为3.5 d^[11],通过上述图表可以得出不同用量的畜禽粪便中HA在土壤中的半衰期为13~20 d。因此,不同来源的HA在土壤中的变化速率不同,相同来源的HA在不同的处理方式下的变化速率存在着较明显的差异。

隋媛媛^[11]得出减少速度与进入土壤中的外源马尿酸的浓度有关,浓度越大,减少速度越快。这与本试验结果一致,但最后的减少率有所差别,这可能是由于土壤的种类、微生物的数量与菌群结构、HA的存在形态不同所造成的。

如图3、图4所示,鸡粪和猪粪处理分别在培养的15 d和25 d前变化速率呈上升趋势,此时各处理均达到最大值,且用量越大,变化速率越高,鸡粪70 g和猪粪70 g的处理分别可达74.32、79.04 mg·kg⁻¹·d⁻¹。

表1 不同用量粪肥处理土壤中HA减少率(%)

Table 1 Change of HA transformation percentage of different chicken and pig manure in soil (%)

培养时间/d	5	10	15	20	25	30	60	120	180
鸡粪 10 g	6.37±0.64cdCD	26.31±0.42bB	54.00±1.53aA	81.83±1.56aA	89.89±0.25aA	90.31±0.24bB	90.72±0.15bcB	90.63±0.28bcB	91.03±0.28bc
鸡粪 30 g	5.84±0.26deCD	21.34±0.41cC	46.00±0.25bB	69.45±0.95cC	82.14±1.14dC	90.21±0.66bB	90.42±0.61bB	90.08±0.61cdBC	90.75±0.62cCD
鸡粪 50 g	5.03±0.03efDE	20.78±0.85cdC	45.26±0.36bB	67.97±1.29dC	81.24±0.63cB	89.19±0.31cC	89.38±0.34dC	89.54±0.30dC	89.84±0.32dD
鸡粪 70 g	4.36±0.75eF	20.12±0.60dC	41.95±0.08cB	64.08±0.05eD	79.27±0.34dC	85.27±0.16dD	87.86±0.15eD	88.04±0.14eD	88.51±0.10eE
猪粪 10 g	13.21±0.16aA	32.04±0.11aA	53.63±0.24aA	74.14±0.08bB	88.59±0.18bA	92.44±0.05aA	92.58±0.18aA	92.66±0.18aA	92.67±0.08aA
猪粪 30 g	9.03±0.04bB	19.95±0.03dC	37.74±0.05dD	53.99±0.09fE	70.17±0.08eD	80.54±0.07eE	92.50±0.09aA	92.60±0.02aA	92.27±0.06aAB
猪粪 50 g	7.16±0.02cC	20.26±0.02dC	35.51±0.04eE	50.51±0.04gF	69.84±0.07eD	79.74±0.02fE	90.04±0.05cB	90.99±0.03bB	91.51±0.06bBC
猪粪 70 g	6.54±0.04cdC	20.44±0.02cdC	35.22±0.03eE	50.41±0.02gF	67.62±0.02fE	78.57±0.03gF	90.01±0.03cBC	90.89±0.03bB	91.23±0.03bcC

注:表中同列数据后相同大小写字母分别表示差异显著性未达到 $P<0.01$ 和 $P<0.05$ 水平。

Note: Data in the table within the same column followed by same capital and small letters means not significant at $P<0.01$ and $P<0.05$ levels, respectively.

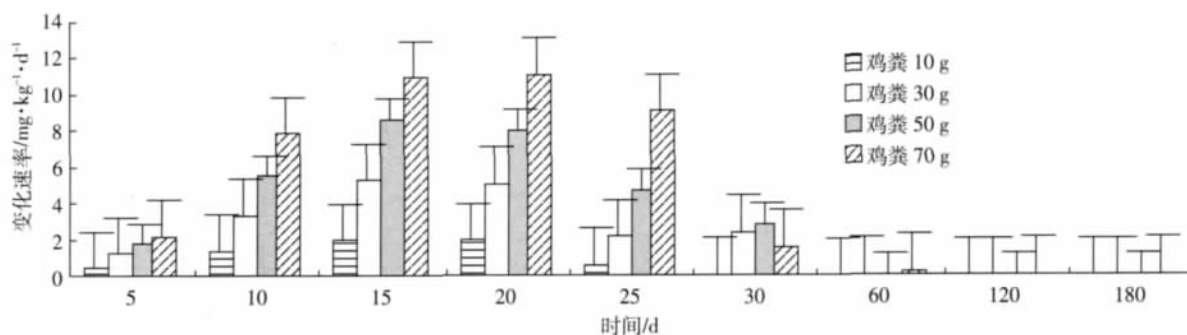


图 3 不同用量鸡粪处理土壤中马尿酸的变化速率

Figure 3 Contents of HA of differet chicken manure in soil

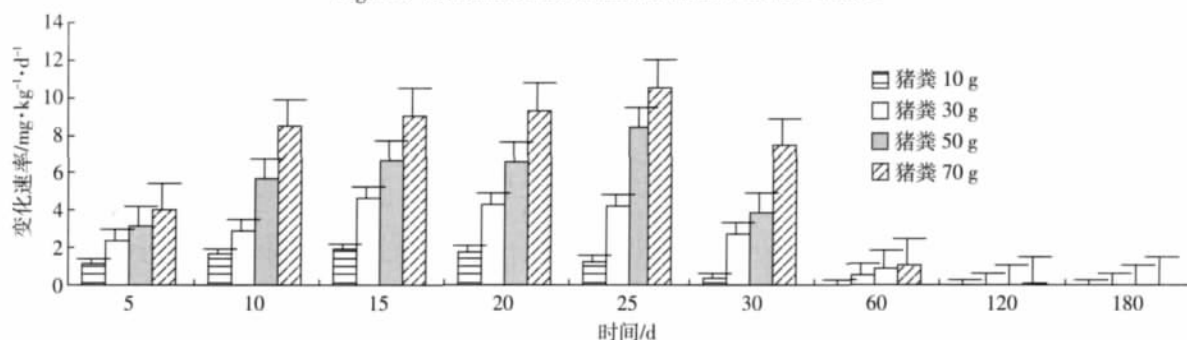


图 4 不同用量猪粪处理土壤中马尿酸的变化速率

Figure 4 Contents of HA of differet pig manure in soil

在培养中期,各处理间差异均达到极显著水平。在培养的前 5 d 时,两种处理的变化速率保持一个比较低的水平,可能是由于粪肥进入土壤之后需要一个较短的适应期,随着培养的进行,微生物活动作用逐渐活跃起来,腐殖化作用加强,HA 逐渐分解或者被腐殖化为更为复杂的有机物质,造成其含量下降,并且在一段时间内都保持较高的降解速率。培养的 30 d 后变化速率迅速降低,达到降解的稳定期。比较各个处理不同培养时期的变化速率可以看出呈明显的规律,各处理间表现为:70 g>50 g>30 g>10 g。由此可知,在一定范围内,施入土壤中 HA 含量越高,可被分解的 HA 越多,其变化速率就越高。猪粪处理比鸡粪处理更快进入降解期,但随着培养的进行,变化速率的上升程度没有鸡粪处理的快。

2.3 马尿酸在土壤中含量减少途径

外源马尿酸进入土壤后,其在土壤中含量随时间减少的途径主要有两种,一是微生物的降解,二是被土壤基质吸附。

灭菌试验证明,微生物降解作用与土壤颗粒吸附作用同时存在。如图 5 所示,当土壤中有微生物存在时(原土),HA 进入土壤后 15 d,含量基本达到稳定,减少率为 91.58%。土壤在无微生物的情况下(灭菌土),HA 含量依然会减少,在第 3 d 时达到平衡状态,含量

减少率达到 18.68%,说明这部分减少的马尿酸是因为土壤颗粒对马尿酸的吸附,改变了进入土壤后马尿酸的存在形态,用现有的提取方法无法提取出来。这两者之间的差值就是微生物降解率,当吸附达到平衡时,吸附作用与微生物降解作用的效果相当。

随着培养时间的延长,微生物降解作用的效果越来越明显,微生物降解率在培养前期呈较高的增加态势,后期稍平稳,第 15 d 时逐步稳定,减少量达到 69.56%。说明随着培养时间的延长,反应产生的一些有机物质促使微生物活动更加频繁,对马尿酸的降解作用就越好。

当土壤中有微生物存在时(原土),HA 含量减少量即减少总量。图 6 所示分别由土壤颗粒吸附作用与微生物降解作用所引起的 HA 含量减少量占当时土壤 HA 含量减少总量的百分比。在本试验条件下,马尿酸进入土壤的微生物的降解作用明显,尤其是培养初后期占到减少总量的 87.18%,随着培养时间的延长,土壤颗粒对 HA 的吸附作用加大,所占比例略有提高。在反应达到平稳状态时,微生物的降解作用占减少总量的 76%左右,土壤颗粒吸附作用占到 24%左右。说明马尿酸进入土壤后含量减少的最大原因是由微生物的降解作用引起的。

马尿酸随着畜禽粪便进入土壤之后,土壤中微生物

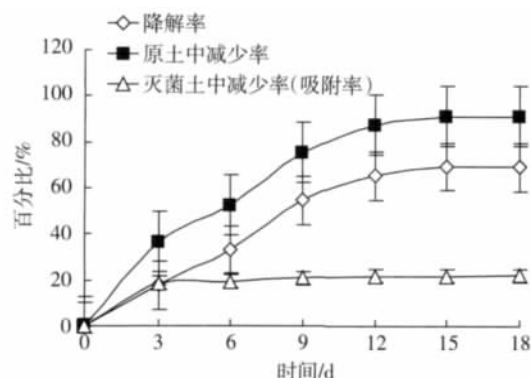


图5 马尿酸在土壤中吸附率与降解率的动态变化

Figure 5 Dynamic change of degradation absorption rate of HA in soil

物的降解作用起到了决定性的作用。因此,增加土壤中微生物的数量可以对HA的降解起到更直接有效的作用,能控制其对环境和作物产生的不利影响。

3 结论

(1) 不同种类和用量畜禽粪便中所含马尿酸进入土壤后,均表现为前期变化较大、中后期减缓的趋势,但变化速度和幅度不同,30 d是含量变化过程中的关键点。

(2) 畜禽粪便中所含马尿酸在土壤中的减少率与粪便种类有关。等量鸡粪处理的减少率高于猪粪处理,但猪粪比鸡粪处理更快进入降解期,且最终的含量较低,对环境和作物生长的危害较小。因此,要选择合适的粪肥种类及施肥时间,为粪肥的合理利用提供了理论依据。

(3) 在一定范围内,畜禽粪便中所含马尿酸在土壤中含量减少率与施入量呈一定的负相关,因此要减少进入土壤中HA的数量。HA含量减少率与培养时间呈正相关,可较好地用 $v=A+B \ln t$ 回归方程拟合,为粪肥的合理利用提供了数学模型。

(4) 马尿酸随畜禽粪便进入土壤中,同时发生微生物的降解作用和土壤颗粒吸附作用,但是降解作用远大于吸附作用,所以增加土壤微生物数量是控制HA含量、减少对环境和作物危害的有效手段。

参考文献:

- [1] 吴孟平. 尿中马尿酸的比色测定方法改进[J]. 解放军预防医学杂志, 1992, 11(3): 194-197.
WU Meng-ping. Improved about colorimetric determination method of hippuric acid in urine-determination [J]. *J Prev Med Chin PLA*, 1992, 11(3): 194-197.
- [2] 周启星, 孔繁翔, 朱琳. 生态毒理学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 32-45.

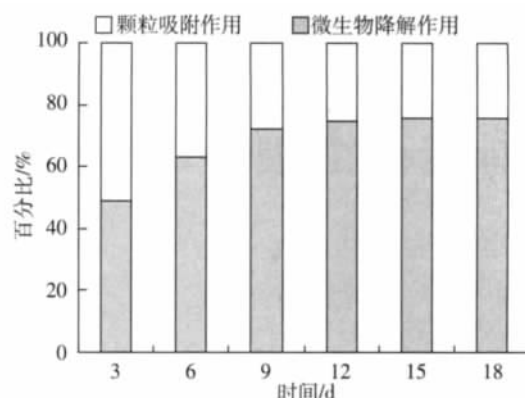


图6 降解和吸附作用引起的含量减少占减少总量的百分比

Figure 6 Percentage of microorganic degradation and absorption of soil particles occurred accounted for total reduction

ZHOU Qi-xing, KONG Fan-xiang, ZHU Lin. Ecotoxicology[M]. Beijing: Science Press, 2004: 32-45.

- [3] 黄循贵. 马尿酸的生产方法[J]. 江苏化工, 1995, 23(2): 24-25.
HUANG Xun-gui. Production methods of hippuric acid[J]. *Jiangsu Chemical Industry*, 1995, 23(2): 24-25.
- [4] 汪家兴, 姚永祥, 等. 尿中马尿酸的直接比色测定法[J]. 湖北预防医学杂志, 1990a(1): 24-30.
WANG Jia-xing, YAO Yong-xiang, et al. Direct colorimetric determination method of hippuric acid in urine-determination [J]. *Hubei Journal of Preventive Medicine*, 1990a(1): 24-30.
- [5] 汪家兴, 姚永祥, 等. 尿中马尿酸的直接比色测定法[J]. 工业卫生与职业病, 1990b, 16(6): 362-364.
WANG Jia-xing, YAO Yong-xiang, et al. Direct colorimetric determination method of hippuric acid in urine-determination[J]. *Industrial Health and Occupational Diseases*, 1990b, 16(6): 362-364.
- [6] Kang Seong-Kyn, Rohlman Diane S, Lee Mi-Young, et al. Neurobehavioral performance in workers exposed to toluene[J]. *Environmental Toxicology*, 2005, 19(3): 645-650.
- [7] Doak B W. Some chemical changed in the nitrogenous constituents of urine when voided on pasture[J]. *Journal of Agricultural Science*, 1952, 42(2): 162-171.
- [8] Bussink D W, Oenema O. Ammonia volatilization from dairy farming systems in temperate areas: A review [J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1998, 51(4): 19-33.
- [9] 鲍艳宇. 几种畜禽粪便堆腐过程中物质转化及无害化和腐熟度参数的探讨[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2006: 124.
BAO Yan-yu. Changes of substance and study on innocuity and maturity parameters of different manure in composting[D]. Shenyang: Shenyang Agriculture University, 2006: 124.
- [10] 鲍艳宇, 周启星, 等. 不同畜禽粪便堆肥过程中马尿酸的变化[J]. 中国环境科学, 2007, 27(5): 642-647.
BAO Yan-yu, ZHOU Qi-xing, et al. Changes in hippuric acid in composting processes of different animal bird manure[J]. *China Environmental Science*, 2007, 27(5): 642-647.
- [11] 隋媛媛, 颜丽, 等. 马尿酸在土壤中的分解及对土壤酶活性的影响[J]. 土壤通报, 2010, 41(2): 323-326.
SUI Yuan-yuan, YAN Li, et al. Decomposition characteristic of hippuric acid and its impacts on soil enzymatic activity[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2010, 41(2): 323-326.