

卢丽兰, 王旭东, 王虎, 等. 2009 鸡粪腐解过程中不同溶性腐殖质结合铜的变化[J]. 环境科学学报, 29(5): 980-987

Lu L L, Wang X D, Wang H, et al. 2009 Dynamic changes of soluble humus-complexed copper in chicken manure[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(5): 980-987

鸡粪腐解过程中不同溶性腐殖质结合铜的变化

卢丽兰¹, 王旭东^{1*}, 王虎¹, 刘帅¹, 张秀琴¹

西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100

收稿日期: 2008-07-10 修回日期: 2008-12-01 录用日期: 2009-03-27

摘要: 以鸡粪为材料, 添加不同比例的铜锌进行腐解试验, 研究了腐解过程中不同溶性腐殖质结合态铜(水溶性、氢氧化钠溶性、氢氧化钠-焦磷酸钠混合液溶性)浓度的动态变化、受锌含量的影响及其与有效铜的关系。结果表明, 粪肥原样 H_2O-Cu (水溶性腐殖质结合态铜)占其全铜量的 10.97%, 在腐解过程中先上升后下降; 随着粪肥中添加铜量的增加(1:1, 2:1, 3:1处理), H_2O-Cu 占其全铜的比例相应减少了(平均分别占其全铜的比例的 7.10%、5.18% 和 3.74%); H_2O-Cu 随着腐解时间延长呈增加趋势; 在腐解的后期(45、60d), 粪肥中锌含量的增加会降低 H_2O-Cu 含量。腐解初期粪肥原样 $NaOH$ 浸提腐殖质-铜($NaOH-Cu$)占其全铜量的 70.87%, 随腐解进行其比例大幅度下降; $NaOH-Cu$ 占其全铜的比例随着加入铜的增大而有所下降, 分别为 55.59%、46.04% 和 38.08%, 且随着腐解时间延长呈下降趋势; 粪肥中锌含量的增加对 $NaOH-Cu$ 含量变化影响较小。粪肥原样中 $NaOH-Na_4P_2O_7$ 提取腐殖质结合态铜($NaOH-Na_4P_2O_7-Cu$)占其全铜量的 24.29%, 随腐解过程呈增加趋势, $NaOH-Na_4P_2O_7-Cu$ 量随着加入铜量的增加而增加, 占其全铜比例的 15%~25%; 粪肥中锌含量增加对 $NaOH-Na_4P_2O_7-Cu$ 有促进作用。粪肥添加铜锌后, 3 种浸提剂提取的可溶性腐殖质结合态铜有 55%~80% 分配在 $NaOH$ 的溶液中, 10%~30% 分配在 $NaOH-Na_4P_2O_7$ 碱性混合液中, 0~10% 在水溶液中; 随加入铜含量和锌含量的增加, $NaOH-Na_4P_2O_7-Cu$ 平均分配比(占 3 种可浸提性腐殖质-Cu 的比例)增加, $NaOH-Cu$ 和 H_2O-Cu 的分配比减少。相关性分析结果表明: H_2O-Cu 、 $NaOH-Cu$ 和 $NaOH-Na_4P_2O_7-Cu$ 之间显著正相关, 它们与有效铜之间呈显著正相关关系($p < 0.01$)。

关键词: 鸡粪; 腐殖质结合铜; 有效铜; 腐解过程

文章编号: 0253-2468(2009)05-980-08 中图分类号: X705 文献标识码: A

Dynamic changes of soluble humus-complexed copper in chicken manure

LU Lilan¹, WANG Xudong^{1*}, WANG Hu¹, LIU Shuai¹, ZHANG Xiujin¹

College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100

Received 10 July 2008; received in revised form 1 December 2008; accepted 27 March 2009

Abstract Chicken manure with added Cu and Zn was used for a composting experiment to study the dynamics of soluble humus-copper complexes (expressed as H_2O-Cu , $NaOH-Cu$, $NaOH-Na_4P_2O_7-Cu$). The effect of zinc in compost on humus-complexed copper and the relationship between humus-complexed copper and available Cu were also investigated. The results showed that H_2O-Cu in raw manure accounted for 10.97% of total copper in the compost, increasing during the first 45 days of composting and decreasing thereafter. As the added copper content increased in the treatments such as 1:1, 2:1 and 3:1, H_2O-Cu with decomposition process, which averaged 7.10%, 5.18%, and 3.74% of total copper, respectively. Adding zinc to the manure resulted in a decrease of the relative H_2O-Cu content at the later stages of composting (45, 60 days). $NaOH-Cu$ accounted for 70.87% of total copper in raw manure and decreased greatly as the composting proceeded. With the added copper content increasing in the manure (1:1, 2:1, 3:1), the percentage of $NaOH-Cu$ to total copper decreased, averaging 55.59%, 46.04%, and 38.08% of total copper in the compost, respectively. During decomposition, $NaOH-Cu$ decreased. Added zinc had no significant impact on $NaOH-Cu$. $NaOH-Na_4P_2O_7-Cu$ accounted for 24.29% of total copper in the raw manure, increasing over time. With the added copper content increasing in the manure, the percentage of $NaOH-Na_4P_2O_7-Cu$ to total copper increased and showed an increasing trend with time. Adding zinc increased the formation of $NaOH-Na_4P_2O_7-Cu$. In manures with added Cu and Zn, 55%~80% of extracted humus-copper was present in the $NaOH$ fraction, 10%~30% in the $NaOH-Na_4P_2O_7-Cu$ fraction, and 0~10% in the H_2O fraction. With the added copper and zinc contents increasing in the manure, the distribution percent of $NaOH-Na_4P_2O_7-Cu$ (expressed as percent of

基金项目: 国家自然科学基金(No. 39800093); 西北农林科技大学“青年骨干支持计划”; 大学生创新计划(2007); 国家科技支撑计划(No. 2007BAD89B16)

Supported by the National Natural Science Foundation of China, the “Youth Project of Northwest A&F University” and the Innovative Project for University Students of Ministry of Education of P. R. China, National Key Technologies R & D Program (No. 2007BAD89B16)

作者简介: 卢丽兰(1981—), 女, E-mail: llilan1234@163.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: wangxudong01@126.com

Biography: LU Lilan (1981—), female, E-mail: llilan1234@163.com; * Corresponding author, E-mail: wangxudong01@126.com

extractable Cu) increased and that of H_2O-Cu and $NaOH-Cu$ decreased. H_2O-Cu , $NaOH-Cu$ and $NaOH-Na_4P_2O_7-Cu$ were significantly correlated to each other, and all were significantly correlated to $DTPA-Cu$ ($p \leq 0.01$).

Keywords chicken manure; humus complexed copper; DTPA-copper; compost

1 引言 (Introduction)

集约化养殖生产过程会产生大量的粪肥, 而饲料中常添加铜锌等微量元素将导致粪肥中铜等微量元素的大量增加 (Nicholson *et al.*, 1999). 刘荣乐等 (2005) 研究了中国的畜禽粪便和商品有机肥料后指出, 在猪粪中 Cu 含量高达 $1726 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Zn 含量高达 $2286.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在鸡粪中 Cu 含量可高达 $736.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Zn 含量高达 $1017.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Cang *et al.*, 2004; 刘荣乐等, 2005). 不同地区不同的养殖方式以及不同的畜禽粪便中铜锌等重金属含量有很大差异 (张树清等, 2005). 此类粪肥在堆制过程中, 铜锌等元素会随水流失, 引起局部地表水的污染; 大量或连年施入土壤后可引起土壤铜锌的累积, 造成生物毒害 (Valtcho *et al.*, 2004; Inmat *et al.*, 1996). 以前的研究表明, 铜锌等微量元素主要残留在粪肥固体之中 (Giuseppe *et al.*, 1998), 有 80% 左右以腐殖物质结合铜存在粪肥中 (Jenn *et al.*, 2001). 众所周知, 元素化学形态是决定元素对植物的有效性和迁移性的主要因素, 而不是元素的总浓度 (Petruzzelli *et al.*, 1989). 重金属在粪肥中的形态分配已有一些研究 (李国学等, 2000), 这些研究多采用化学分组方法, 把重金属形态划分为水溶态、代换态、腐殖物质结合态、氧化物结合态、残渣态等. 对于粪肥中存在的铜的形态, 腐殖物质结合态铜占有很高的比例, 但目前对不同溶性腐殖物质结合态铜 ($HS-Cu$) 的研究很不系统, 其随着腐解过程的变化也还不十分清楚. 有研究结果显示, 腐殖物质结合态铜决定着铜向其它形态转化以及铜的迁移性、生物有效性或毒性 (Shoko *et al.*, 2005; Garcia *et al.*, 2004). 粪肥腐解过程中, 腐殖物质的组成是不断变化的, 一方面, 随着腐解过程的进行, 木质素、纤维素等分解转化为小分子的腐殖物质; 另一方面, 随着腐殖化进行, 小分子腐殖物质又逐渐聚合或缩合形成结构复杂的腐殖物质 (王旭东等, 2001). 小分子的腐殖物质与铜络合后可以增加铜的溶解性和移动性, 但其稳定性低, 容易被矿化分解而重新转化为无机态; 大分子的腐殖物质与铜络合后形成复杂的络合物或螯合物, 其稳定性高, 抗分解能力强, 但其溶解性下降、移动性降低,

有时因结构过于复杂而难于被生物吸收, 从而降低其有效性 (林稚兰等, 1998; 郑国砥等, 2005; 刘帅等, 2008). 不同性质、类型的腐殖物质及其金属络合物可以用不同性质的浸提剂来提取. 傅积平 (1983) 研究认为, 水可以浸提游离态的腐殖质及其络合物, 此部分腐殖质及络合物活性最高; 氢氧化钠浸提得到的是代表松结态的腐殖物质及其络合物, 而氢氧化钠-焦磷酸钠混合液浸提得到的则代表紧结态的腐殖物质及其络合物. 在这 3 种络合形态中, 氢氧化钠-焦磷酸钠混合液浸提的金属离子的活性相对较低.

金属元素在与腐殖物质络合时存在竞争, 这种竞争既与离子本身性质有关, 又与环境因素, 如酸碱性等有关. 另外, 离子浓度的大小也会影响到离子的络合能力. 在酸性和弱碱性的条件下, 腐殖物质与铜的结合强度 (络合或吸附) 大于与锌的结合强度 (Schnitzer *et al.*, 1966; Kemdorff *et al.*, 1980). 但是, 目前对粪肥中铜锌与腐殖物质的竞争随着腐解进程的变化, 尤其是随着粪肥中铜锌含量变化的研究还很少.

本研究中以鸡粪为材料, 在好氧条件下进行发酵分解, 考察粪肥腐解过程中水溶性、氢氧化钠溶性、氢氧化钠-焦磷酸钠溶性腐殖物质及其结合态铜的变化, 及其受铜锌含量的影响, 以及腐殖物质结合态铜含量与有效铜的关系. 旨在揭示粪肥腐解过程铜锌的变化及其相互影响, 为粪肥的安全管理提供理论指导.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 采样方法

本实验的新鲜鸡粪来源于陕西杨凌的中型养鸡场, 样品在室内风干, 粉碎备用.

2.2 腐解试验

向鸡粪中添加不同含量的铜 (500 、 1000 、 $1500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以鸡粪干基计)) 和锌 (500 、 1000 、 $1500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以鸡粪干基计)), 另设一个对照处理, 形成 6 个铜锌含量不等的鸡粪处理, 具体见表 1.

将不同处理鸡粪与一定矿粉 (质量分数为 5%) 混合均匀, 在发酵桶 ($95 \text{ cm} \times$ 直径 75 cm) 中进行静态强制通气发酵 (15d 以前通气量为 30

$L \cdot m \cdot n^{-1} \cdot m^{-3}$, 15d以后停止通气). 发酵期间水分控制为 60% ~ 65%. 分别在发酵开始后的第 0、15、30、45、60d 采样, 共 5 次. 样品经过风干后粉碎, 供分析用.

表 1 鸡粪处理的种类

Table 1 Species of chicken manure treatment

| 序号 | Cu:Zn | CuSO ₄ 含量 (mg kg ⁻¹) | ZnSO ₄ 含量 (mg kg ⁻¹) |
|----|-------|--|--|
| 1 | CK | 0 | 0 |
| 2 | 1:1 | 500 | 500 |
| 3 | 1:2 | 500 | 1000 |
| 4 | 2:1 | 1000 | 500 |
| 5 | 1:3 | 500 | 1500 |
| 6 | 3:1 | 1500 | 500 |

表 2 原鸡粪的基本参数

Table 2 The primary characteristics of raw chicken manure

| T Cu (mg kg ⁻¹) | DTPA-Cu (mg kg ⁻¹) | T Zn (mg kg ⁻¹) | DTPA-Zn (mg kg ⁻¹) | TOC (g kg ⁻¹) | Ash (g kg ⁻¹) |
|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 123.79 ± 3.70 | 13.17 ± 0.40 | 938.70 ± 58.20 | 183.47 ± 5.50 | 267.47 ± 8.00 | 380.01 ± 11.40 |

3 结果 (Results)

3.1 堆肥中铜的总浓度动态变化

从表 3 可以看出, 经过好氧高温堆肥处理, 各个处理的鸡粪肥样品的铜含量逐步升高. 堆肥过程是有机物在微生物作用下分解、质量减轻的过程 (Petruzzelli *et al.*, 1989). 由于重金属是不能降解的灰分物质, 故随着腐解进程“相对浓缩”. 与腐解前相比, 腐解 60d 后, Cu:Zn 为 CK、1:1、2:1 和 3:1 处理的样品中总铜含量分别增加了 223%、7.02%、

2.3 浸提、分析方法

对不同腐解期采得的发酵样品分别用去离子水、0.1 mol L⁻¹ NaOH 和 0.1 mol L⁻¹ NaOH-Na₂P₂O₇ 连续浸提 (每个浸提剂连续提取 5 次), 恒温 (25 ± 1) °C 振荡, 浸提液离心 (3800 r min⁻¹) 后用 0.45 μm 滤膜过滤, 经过透析以除去自由态金属离子, 用原子吸收分光光度计测定浸提液中铜离子、锌离子 (主要是腐殖质结合态的铜); 粪肥不同腐解期样品中的有效态铜采用 0.005 mol L⁻¹ DTPA 浸提, 用原子吸收分光光度计的方法测定 (鲍士坦, 2000). 所有试验结果重复 2 次, 原鸡粪的基本参数见表 2.

7.68% 和 16.46%, 由此可见, 与未添加铜的样品相比, 增加铜含量的铜浓缩幅度明显减小, Cu:Zn 为 3:1 时其浓缩幅度比 2:1 和 1:1 大, 而 2:1 也比 1:1 大; 由此说明随着粪肥中铜含量增加铜的浓缩幅度有所增大; 与腐解前样品相比, 腐解 60d 后 Cu:Zn 为 1:1、1:2 和 1:3 处理样品的总铜含量分别增加了 7.02%、17.62% 和 10.12%, 说明在铜浓度固定不变的情况下, 随着粪肥中锌含量增加, 铜的浓缩幅度有增大趋势.

表 3 粪肥中全铜、全锌的总含量

Table 3 Total copper and Zinc concentrations of chicken manures

| 金属 | $m_{Cu}:m_{Zn}$ | 不同堆腐时间粪肥的全铜、锌含量 (mg kg ⁻¹) | | | | |
|----|-----------------|--|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | 0d | 15d | 30d | 45d | 60d |
| Cu | CK | 120.04 ± 3.60 | 123.79 ± 3.70 | 199.22 ± 6.00 | 236.94 ± 7.10 | 387.79 ± 11.60 |
| | 1:1 | 671.22 ± 20.14 | 652.36 ± 19.57 | 617.79 ± 18.53 | 680.65 ± 20.42 | 718.36 ± 21.55 |
| | 1:2 | 624.07 ± 18.72 | 661.79 ± 19.85 | 693.22 ± 20.80 | 721.50 ± 21.65 | 734.07 ± 22.02 |
| | 2:1 | 1145.80 ± 34.37 | 1170.94 ± 35.13 | 1199.23 ± 35.90 | 1202.37 ± 36.07 | 1233.80 ± 37.02 |
| | 1:3 | 652.36 ± 19.57 | 668.07 ± 20.04 | 674.36 ± 20.23 | 690.07 ± 20.70 | 718.36 ± 21.55 |
| | 3:1 | 1680.09 ± 50.40 | 1730.38 ± 51.91 | 1742.95 ± 52.95 | 1761.81 ± 52.85 | 1956.67 ± 58.70 |
| Zn | CK | 850.23 ± 42.50 | 1184.03 ± 59.20 | 1256.73 ± 62.80 | 1298.28 ± 64.90 | 1319.05 ± 65.90 |
| | 1:1 | 1601.23 ± 80.10 | 1653.16 ± 82.70 | 1676.24 ± 83.80 | 1817.61 ± 90.90 | 1907.05 ± 95.40 |
| | 1:2 | 2100.11 ± 109.90 | 2397.53 ± 119.90 | 2440.81 ± 122.00 | 2486.97 ± 124.30 | 2602.38 ± 130.10 |
| | 2:1 | 1621.42 ± 81.10 | 1638.73 ± 81.90 | 1653.16 ± 82.70 | 1736.83 ± 86.80 | 1817.61 ± 90.90 |
| | 1:3 | 2130.22 ± 106.50 | 2913.97 ± 145.70 | 2983.22 ± 149.10 | 2997.64 ± 149.90 | 3058.23 ± 152.90 |
| | 3:1 | 925.41 ± 46.30 | 1823.38 ± 91.20 | 1863.78 ± 93.20 | 1956.10 ± 97.80 | 2019.10 ± 101.00 |

3.2 不同溶性腐殖质结合态铜随腐解时间的动态变化

3.2.1 水溶性铜随时间的动态变化 堆腐过程中, 各个处理的样品 H_2O-Cu 浓度变化见图 1. 由图可知, 对照样品从腐解开始到第 45 天, H_2O-Cu 由低到高变化, 45d 后又有所降低. 和对照相比, 随着粪肥中添加铜量的增加 (1:1、2:1、3:1 处理), H_2O-Cu 含量相应增加, 且随着腐解时间延长呈增加趋势. 60d 和 0d 时相比, Cu:Zn 为 1:1、2:1、3:1 处理分别增加了 116.29%、54.23% 和 56.59%.

在铜含量一定的条件下, 锌含量对水溶性提取铜含量有一定的影响, 浸提铜含量在整个过程呈起伏状态. 在腐解的后期 (60d), 随着粪肥中锌含量的增加, H_2O-Cu 降低, Cu:Zn 为 1:2、1:3 处理的 H_2O-Cu 浓度分别比 1:1 处理的降低了 28.03% 和 40.32%; 但在腐解的前期 (15d), 却比 1:1 处理分别增加了 10.43% 和 11.0%. H_2O-Cu 并不随粪肥中锌含量的增加而降低, 这说明, 粪肥锌对 H_2O-Cu 的影响与腐解时间和腐解过程 pH 变化有关. 在腐解的前期, 由于有机酸的产生导致腐解产物呈现酸性, 在酸性条件下铜与腐殖质络合反应速率大于锌与腐殖质的; 在腐解的后期, 随着有机分子的矿化分解和灰分的累积, 腐解产物呈现碱性, 而在碱性条件下锌离子的活度大于铜, 锌与腐殖质的络合能力加强, 从而导致 H_2O-Cu 随着锌含量的增加而降低.

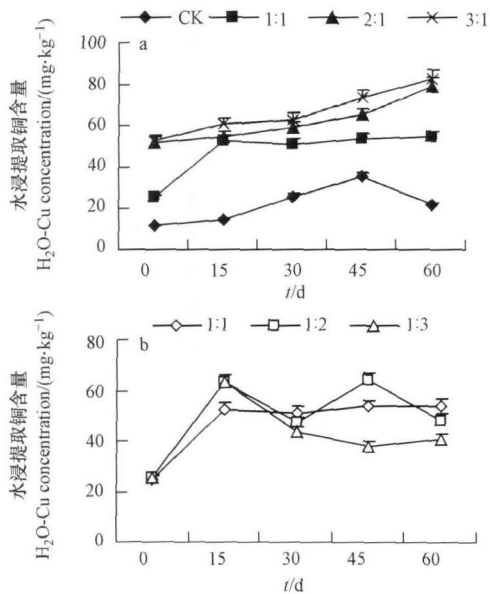


图 1 各个处理粪肥样品水提取铜含量

Fig 1 The concentrations of H_2O-Cu in manures with different treatments

3.2.2 NaOH 溶性铜随时间的动态变化 在粪肥堆腐过程中, 各个处理样品的 NaOH 溶性腐殖质-铜浓度呈下降趋势 (见图 2), 从堆腐时间 0~60d (堆腐结束), 对照处理和 Cu:Zn 为 1:1、2:1、3:1 处理分别下降了 58.44%、34.07%、28.21% 和 26.75%. 另外, 随着粪肥中铜含量增加, NaOH 溶性腐殖质-铜明显增加. 和对照相比, Cu:Zn 为 1:1、2:1 和 3:1 处理分别增加了 4.67、5 和 9.3 倍 (见图 2a). 在加入铜相等的条件下, 随着粪肥中加入锌量的增加 (1:1、1:2、1:3 处理), NaOH-Cu 浓度变化不大 (见图 2b). 这说明, 粪肥中锌含量的高低对铜与 NaOH 溶性腐殖质的络合影响小.

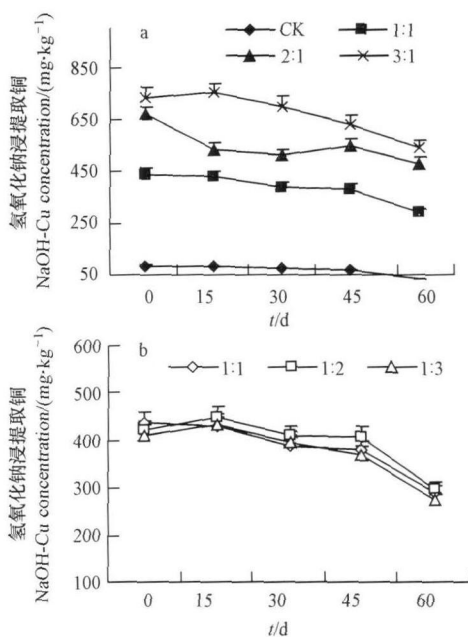


图 2 各个处理粪肥样品氢氧化钠提取铜浓度

Fig 2 The concentrations of NaOH-Cu in manures with different treatments

3.2.3 NaOH-Na₄P₂O₇ 溶性腐殖质-铜随时间的动态变化 粪肥经过堆腐后, NaOH-Na₄P₂O₇-Cu 的提取浓度明显增大 (见图 3). 至堆腐结束 (60d) 时, 对照和 Cu:Zn 为 1:1、2:1、3:1 处理分别比堆腐开始时增长了 420.02%、51.03%、84.44% 和 80.18%. 不同处理之间比较发现, Cu:Zn 为 1:1、2:1 和 3:1 处理分别比对照平均增加了 1.45、3 和 6.7 倍, 说明粪肥样品中 NaOH-Na₄P₂O₇ 提取腐殖质结合态铜的量随着加入铜量的增加而增加.

与 H_2O 、NaOH 溶液浸提的铜相反, 随着粪肥中锌量的增加 (1:1、1:2、1:3 处理), NaOH-Na₄P₂O₇ 提取性腐殖质结合态铜分别增长了 51.03%、

110.72% 和 75.60% . 这说明, 在用 H_2O 、 $NaOH$ 、 $NaOH-Na_4P_2O_7$ 浸提的腐殖质中, 粪肥中的锌能够促

进铜与 $NaOH-Na_4P_2O_7$ 浸提性腐殖质结合.

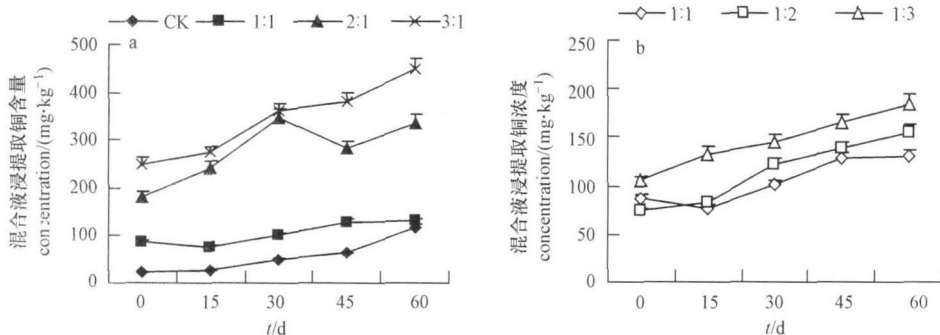


图 3 各个处理粪肥样品混合液提取铜浓度

Fig 3 The concentrations of $NaOH-Na_4P_2O_7-Cu$ in manure with different treatments

3.2.4 不同溶性腐殖质-铜的相对含量和分配 在粪肥堆腐过程中, 铜、锌含量存在升高趋势, 因此, 用不同溶性腐殖物质结合态铜的绝对量难以反映

出其形态变化的真实情况, 因此, 采用不同溶性腐殖质-铜的相对含量 (腐殖质-铜占其全铜的百分数) 来表示 (见图 4) 对照处理 H_2O-Cu 平均占其全铜

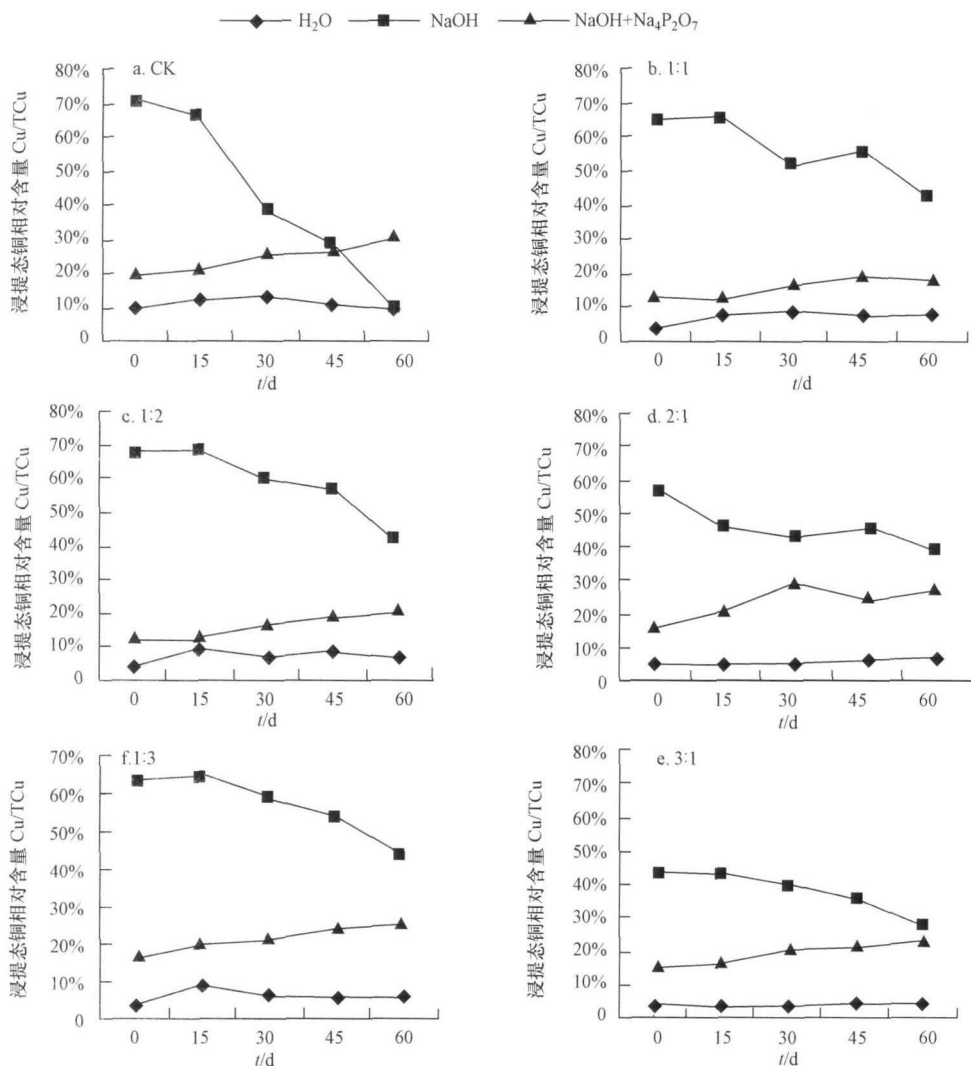


图 4 粪肥中不同浸提液提取铜的相对含量

Fig 4 The relative contents of extractable copper in the manure

量的 10.97%, 随腐解过程其 H_2O -Cu 相对含量逐渐上升; 随着粪肥中添加铜量的增加, H_2O -Cu 平均占其全铜量的比例减小了, Cu:Zn 为 1:1、2:1 和 3:1 处理的 H_2O -Cu 占其全铜的比例分别比对照处理降低了 35.31%、52.76% 和 65.88%; 随着腐解时间的变化, Cu:Zn 为 1:1、2:1、3:1 处理的 H_2O -Cu 相对含量有所增加, 粪肥中铜含量增加对 H_2O -Cu 相对含量有促进作用. 随着腐解时间推移, 对照处理 NaOH 溶性腐殖质-铜占其全铜的比例大幅度下降, 占全铜的比例由腐解开始时的 70.87% 下降到 9.12%; 随着粪肥中添加铜量的增加 (1:1、2:1、3:1 处理), NaOH 溶性腐殖质-铜占其全铜的比例有所降低, 同时也随着腐解时间的推移呈下降趋势, 但其下降幅度较小. 因此, 腐解到 60d 时, CK 和 Cu:Zn

为 1:1、2:1、3:1 处理 NaOH 溶性腐殖质-铜相对含量大小顺序是: 1:1 > 2:1 > 3:1 > CK. 随着粪肥中锌含量的增加 (1:1、1:2、1:3 处理), NaOH 溶性腐殖质-铜平均占其全铜的比例呈增加趋势. 对照处理 NaOH- $Na_4P_2O_7$ 溶性腐殖质-铜的相对含量随腐解过程呈增加趋势, 平均占其全铜量的 24.29%; 随着粪肥中铜含量的增加, NaOH- $Na_4P_2O_7$ 溶性腐殖质-铜相对含量的变化不大, 在 15% ~ 25% 之间; 随着腐解时间, 不同处理 NaOH- $Na_4P_2O_7$ 溶性腐殖质-铜相对含量皆有所增加. 粪肥中添加锌对 NaOH- $Na_4P_2O_7$ 溶性腐殖质-铜提取有一定的促进作用, Cu:Zn 为 1:3 和 1:2 处理时比 1:1 处理相比, 分别增加了 37.94% 和 5.31%.

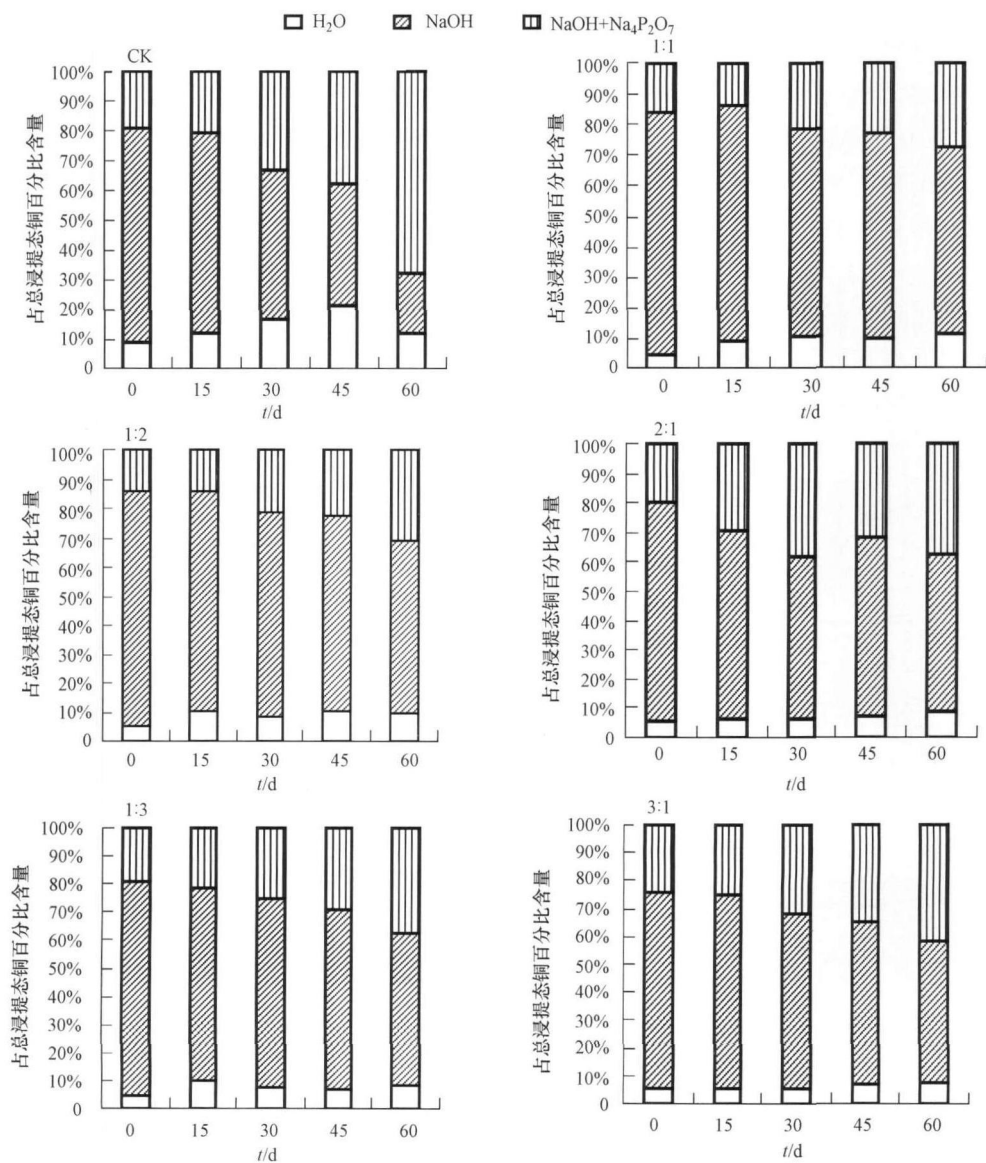


图 5 粪肥不同浸提液提取铜的分配比

水溶性铜、NaOH 溶性铜和 NaOH-Na₄P₂O₇溶性铜的分配百分比是指每一种浸提液提取铜含量占 3 种浸提液提取的总铜百分比。在腐解的整个过程中,除了 CK 样品随时间增加 NaOH-Na₄P₂O₇溶性铜由占较小部分到主要部分,其它处理样品的 NaOH 溶性铜则始终占主要部分,其次是 NaOH-Na₄P₂O₇溶性铜。随着腐解过程的进行,水溶性铜、NaOH 溶性铜和 NaOH-Na₄P₂O₇溶性铜变化明显不一致(见图 5)。由图可知,在腐解期间中,各个处理样品水溶性铜变化趋势有些波动,但与腐解前相比,腐解结束时 H₂O-Cu 分配比例皆为增加的;样品的 NaOH 溶性铜的分配含量随着时间持续有所下降;NaOH-Na₄P₂O₇溶性铜的分配百分含量随时间持续有所上升。从总体来看,在堆腐前期或后期,除了 CK 外,55%~80%的可溶性铜分配在 NaOH 的溶液中,10%~30%分配在碱性混合液中,极少部分在水溶液中,且随加入铜含量的增加 NaOH-Na₄P₂O₇溶性铜上升的幅度增加(见图 5)。总之,随加入铜和锌含量的增加,NaOH-Na₄P₂O₇溶性铜平均分配比是增加的,而 NaOH-Cu 和 H₂O-Cu 是减少的。

3.3 有效铜的动态变化

在粪肥堆腐过程中,各个处理样品有效铜的相对含量随腐解时间增加而逐渐下降,从腐解初期到腐解结束时(60d) CK 以及 Cu:Zn 为 1:1 1:2 2:1 1

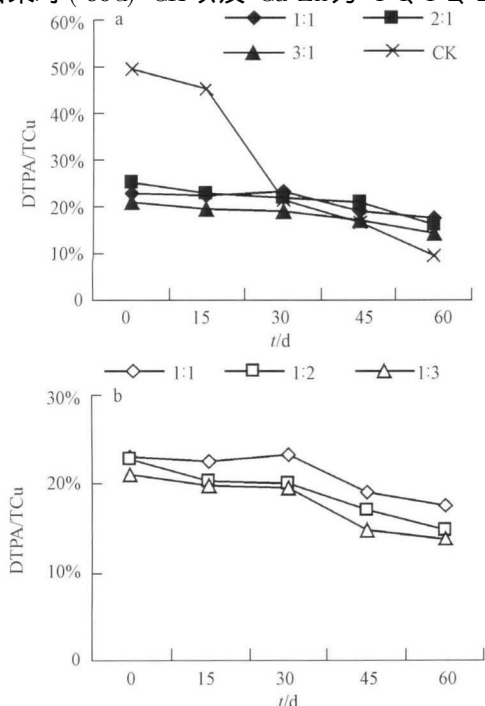


图 6 粪肥样品中有效铜的相对含量

Fig 6 The relative contents of DTPA-Cu in the manures

:3 3:1 处理样品的 DTPA-Cu 相对含量分别下降了 81.08%、23.85%、34.48%、35.82%、33.89% 和 32.20%;除了 CK 样品在腐解 30d 前 DTPA-Cu 下降的程度大外,其它处理的下降程度较小(见图 6)。在腐解 60d 时,添加了铜的粪肥处理(1:1、2:1、3:1),其有效铜相对含量比对照处理高,但 1:1、2:1、3:1 处理之间相差不明显。

从 Cu:Zn 为 1:1、1:2 和 1:3 处理中 DTPA-Cu 相对含量的变化曲线可以看出(图 6),在任何一个腐解阶段, DTPA-Cu 相对含量大小顺序是: 1:1 > 1:2 > 1:3 在整个腐解期间, Cu:Zn 为 1:1 处理的 DTPA-Cu 相对含量比 1:2 和 3:1 平均增加了 9.58% 和 16.01%,因此,粪肥中的锌含量增加能降低有效铜的含量。

3.4 不同浸提剂提取的铜与有效铜的关系

相关分析结果显示,在堆腐粪肥中,水溶性铜、NaOH 溶性铜和 NaOH-Na₄P₂O₇溶性铜的浓度与有效铜浓度有显著相关关系,且不同浸提剂提取的铜之间有显著正相关关系(见表 4)。

表 4 不同浸提剂提取的铜与有效铜的 Pearson 相关系数

Table 4 The correlation coefficients of the extracted copper and DTPA-Cu

| 不同形态的铜 | DTPA-Cu | H ₂ O-Cu | NaOH-Cu | NaOH-Na ₄ P ₂ O ₇ -Cu |
|--|---------|---------------------|---------|--|
| DTPA-Cu | 1 | | | |
| H ₂ O-Cu | 0.75* | 1 | | |
| NaOH-Cu | 0.95* | 0.79* | 1 | |
| NaOH-Na ₄ P ₂ O ₇ -Cu | 0.85* | 0.80* | 0.76** | 1 |

注: $n = 30$, $p \leq 0.05$, $r = 0.361$, $p \leq 0.01$, $r = 0.463$, **, $p \leq 0.01$

4 结论 (Conclusions)

1) 粪肥原样 H₂O-Cu 占其全铜量的 10.97%, 在腐解过程先上升后下降, 随着粪肥中添加铜量的增加(1:1、2:1、3:1 处理), H₂O-Cu 含量相应减少, 平均分别占其全铜的比例的 7.10%、5.18% 和 3.74%, 随着腐解时间延长呈增加趋势。在腐解的后期(60d), 随着粪肥中锌含量的增加, H₂O-Cu 含量降低, 且在整个腐解过程变化曲线呈起伏状态。

2) 腐解初期, 粪肥原样 NaOH 浸提取铜占其全铜量的 70.87%, 在腐解过程其比例大幅度下降, NaOH 浸提取铜随着加入铜的增大而有所下降, 随着腐解时间增加呈下降趋势, Cu:Zn 为 1:1、2:1 和 3:1 样品分别占其全铜的比例 55.59%、46.04% 和

38.08%, 且随着腐解时间延长呈下降趋势, 随着锌含量的增加, NaOH 溶性腐殖质结合态铜的含量变化不大。

3) 粪肥原样中 NaOH-Na₄P₂O₇ 提取腐殖质结合态铜占其全铜量的 24.29%; 随腐解过程呈增加趋势, NaOH-Na₄P₂O₇ 提取腐殖质结合态铜的量随着加入铜量的增加而增加, 占其全铜的比例 15% ~ 25%; 粪肥中锌的浓度大小对 NaOH-Na₄P₂O₇ 浸提取铜有很大的促进作用。

4) 在整个腐解过程中, 除对照处理 (粪肥原样) 外, 其它样品的 3 种浸提剂提取的可溶性腐殖质结合态铜有 55% ~ 80% 分配在 NaOH 的溶液中, 10% ~ 30% 分配在碱性混合液中, 0 ~ 10% 在水溶液中; 随加入铜和锌含量增加, NaOH-Na₄P₂O₇ 溶性铜平均分配比增加, NaOH-Cu 和 H₂O-Cu 减少。

5) H₂O-Cu、NaOH-Cu 和 NaOH-Na₄P₂O₇-Cu 之间显著正相关, 水溶性铜、NaOH 溶性铜和 NaOH-Na₄P₂O₇ 溶性铜的浓度与有效铜浓度有显著相关关系。

责任作者简介: 王旭东 (1965—), 男, 博士生导师。研究方向为土壤和环境化学, 已发表的论文近 100 篇。E-mail: wangxudong@126.com。

参考文献 (References):

- 鲍士旦. 2000 土壤农化分析 [M]. 北京: 中国农业出版社, 25—38
- Bao S D. 2005 Soil analyze of Agriculture and chemistry [M]. Beijing China Agriculture Press 25—38 (in Chinese)
- Cang L, Wang Y J, Zhou D M, *et al*. 2004 Study of heavy metals pollution in poultry and livestock feeds and manures under intensive farming in Jiangsu province [J]. Journal of Environmental Science, 16 (3): 371—374
- Hernandez D, Plaza C, Senesi N, *et al*. 2005. Detection of copper and zinc binding to humic acids from pig slurry and amended soil by fluorescence spectroscopy [J]. Environment Pollution, 23 (24): 129—132
- 傅积平. 1983 土壤结合态腐殖质分组测定 [J]. 土壤通报, 12(2): 36—37
- Fu J P. 1983 Soil humus-bound group determination [J]. Chinese Journal of Soil Science, 12(2): 36—37 (in Chinese)
- Grisquani P L, Concezzi L, Businelli M, *et al*. 1998. Fate of pig sludge liquid fraction in calcareous soil agricultural and environmental implications [J]. Journal Quality, 27: 364—371
- Garcia M ina J M, Antolin M C, Sanchez-Diaz M. 2004. Metal humic complexes and plant micronutrients uptake [J]. Plant and Soil, 258: 57—68
- 李国学, 孟凡乔, 姜华, 等. 2000 添加钝化剂对污泥堆肥处理中重金属形态 (Cu, Zn, Mn) 影响 [J]. 中国农业大学学报, 5 (1): 105—111
- Li G X, Meng F Q, Jiang H, *et al*. 2000 Studies on the effect of stabilizing materials to the status of heavy metals (Cu, Zn, Mn) during composting sewage sludge [J]. Journal of China Agricultural University, 5 (1): 105—111 (in Chinese)
- 刘荣乐, 李书田, 王秀斌, 等. 2005 我国商品有机肥料和有机废弃物中重金属的含量状况与分析 [J]. 农业环境科学学报, 24 (2): 392—397
- Liu R L, Li S T, Wang X B. 2005 Contents of heavy metal in commercial organic fertilizers and organic wastes [J]. Journal of Agro-Environmental Science, 24(2): 392—397 (in Chinese)
- 林稚兰, 田哲贤. 1998. 微生物对重金属的抗性及其解毒机理 [J]. 微生物学通报, 25 (1): 253—261
- Lin Z L, Tian Z X. 1998. Microbial resistance to heavy metal and detoxification mechanisms [J]. Informed Microbiology, 25 (1): 253—261. (in Chinese)
- 刘帅, 卢丽兰, 张俊峰, 等. 2008 粪肥腐解过程中不同溶性腐殖质态铜、锌变化及其结合竞争 [J]. 中国农业科学, 41 (8): 2347—2354
- Liu S, Lu L L, Zhang J F, *et al*. 2008 Changes of different soluble Humus-copper and-zinc complexes and their competition during manure composting [J]. Science Agricultura Sinica, 41 (8): 2347—2354 (in Chinese)
- Ihnat M, Femanders L. 1996. Trace elements characteristics of composted poultry manure [J]. Bioresource Technology, 57: 143—156
- Jenn H H, Shang L L. 2001. Effect of composting on characterization and leaching of copper, manganese and zinc from swine manure [J]. Environment Pollution, 14: 119—127
- Kemendorf H, Schnitzer M. 1980. Sorption of metals on humic acid [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44 (11): 1701—1708
- Nicholson F A, Chamber B J, Williams J R, *et al*. 1999 Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales [J]. Bioresource Technology, 70: 23—31
- Petrzell G, Szymura J, Lubrano L, *et al*. 1989. Chemical speciation of heavy metals in different size fractions of compost from solid urban wastes [J]. Environmental Technology Letter, 10: 521—526
- Valcho D Z, Phil R W. 2004. Phytoavailability and fractionation of copper, manganese and zinc in soil following application of two composts to four crops [J]. Environment Pollution, 131: 187—195
- Shoko I, Chisab T. 2005. Effects of dissolved organic matter on toxicity and bioavailability for lettuce sprouts [J]. Environment International (31): 603—608
- Schnitzer M, Skinner S I M. 1966. Organo-metallic interaction in soil stability constants of Cu²⁺, Fe²⁺, and Zn²⁺-Fulvic acid [J]. Soil Sci, 102: 361—365
- 王旭东, 关文玲. 2001. 纯有机物料腐解形成腐殖物质性质的动态变化 [J]. 西北农林科技大学学报 (自然科学版), 29 (5): 88—91
- Wang X D, Guan W L. 2001. Property changes of humic substances from organic materials in different decomposing period [J]. Journal of Northwest Sci-Tech Univ of Agri and For, 2001, 29 (5): 88—91 (in Chinese)
- 郑国砥, 陈同斌, 高定, 等. 2005. 好气高温堆肥处理对猪粪中重金属形态的影响 [J]. 中国环境科学, 25 (1): 629—635
- Zheng G D, Chen T B, Gao D, *et al*. 2005. Influence of high temperature aerobic composting treatment on the form of heavy metals in pig manure [J]. China Environmental Science, 25 (1): 629—635 (in Chinese)
- 张树清, 张夫道. 2005. 规模化养殖业畜禽粪主要有毒成分测定分析研究 [J]. 植物营养与肥料, 11(6): 822—829
- Zhang S Q, Zhang F D. 2005. Determination and analysis on main harmful composition in excrement of scale livestock and poultry feedlots [J]. Plant Nutrition and Fertilizing Science, 11 (6): 822—829 (in Chinese)