

doi: 10.6041/j.issn.1000-1298.2023.S2.039

添加木醋液和生物炭对堆肥重金属钝化的影响

付雪寒^{1,2} 郭潇君^{1,2} 刘龙^{1,2} 周岭^{1,2}

(1. 塔里木大学机械电气化工程学院, 阿拉尔 843300;

2. 新疆维吾尔自治区教育厅普通高校现代农业工程重点实验室, 阿拉尔 843300)

摘要: 腐殖质(HS)是有机肥养分质量的重要指标。在堆肥过程中,生物炭和棉秆木醋液的添加会导致堆体内部环境发生变化,但HS的化学性质变化尚不明确。本研究利用火焰原子吸收仪检测了重金属(HMs)(例如Pb、Cr、Cd、Ni)的形态,运用傅里叶变换红外光谱(FTIR)方法和三维激发发射矩阵荧光光谱(3D-EEM)方法以多个角度表征HS与HMs的络合物。同时,采用数理统计、相关性分析和冗余分析(RDA)比较了试验组的腐熟指标(温度、pH值)、腐殖化能力(HS、富里酸(FA)、胡敏酸(HA)、胡敏酸与富里酸之比(H/F)、官能团等。研究结果显示,木醋液处理能使堆肥腐殖化程度相对较高,且位于波数 $876\sim 835\text{ cm}^{-1}$ 的峰值明显增强表明芳香结构在不断累积,H/F最终均达到2.3以上。T1处理组生物炭处理的HS含量位于T4和T3处理组之间,H/F最终达到3.67。T1处理组对Cr钝化过程,交换态最终钝化比例至2%。T4处理组在Pb钝化过程中,最终残渣态的比例高达68%。Cd受T4处理组影响较大,最终表现为氧化态分别向交换态、还原态、残渣态转移2%、10%和11%。然而,无论是添加生物炭还是木醋液,对Ni的钝化在堆制过程中均未显示出明显趋势,交换态、还原态、氧化态和残渣态比例分别稳定在1%~2%、5%~7%、26%~35%和56%~68%,说明本次试验HS对Ni的影响较小。FTIR进一步证实了HS作为富含芳香族和羧基的核心农艺功能物质的基本特性。在堆肥过程中,HS的芳香性逐渐增加,从而增强了与Pb、Cr、Cd离子的络合能力。此外,研究确定了质量分数1.75%的木醋液在猪粪基料堆制过程中整体表现较佳。综上所述,木醋液和生物炭存在以下吸附机制:木醋液的特殊功能基团与HMs离子发生络合作用;生物炭与HMs主要依赖吸附作用;Ni在堆肥中的作用机制可能更倾向于与硝酸根离子结合。

关键词: 堆肥; 腐殖质; 重金属; 生物炭; 木醋液; 光谱

中图分类号: S345 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2023)S2-0330-11

Effect of Humus in Compost with Wood Vinegar Liquid and Biochar Addition on Heavy Metal Passivation

FU Xuehan^{1,2} GUO Xiaojun^{1,2} LIU Long^{1,2} ZHOU Ling^{1,2}

(1. College of Mechanical and Electrochemical Engineering, Tarim University, Alar 843300, China

2. Key Laboratory of Modern Agricultural Engineering for General Colleges and Universities,

Department of Education of Xinjiang Uygur Autonomous Region, Alar 843300, China)

Abstract: Humus (HS) is an important indicator of the nutrient quality of organic fertilisers. During the composting process, the addition of biochar and cotton straw wood vinegar liquid leads to changes in the internal environment of the heap, but the changes in the chemical properties of HS are not clear. The morphology of heavy metals (HMs) (e.g. Pb, Cr, Cd, Ni) was detected by flame atomic absorber, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method and three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy (3D-EEM) were used to characterise the complexes of HS and HMs from different angles. Meanwhile, mathematical statistics, correlation analysis and redundancy analysis (RDA) were used to compare the decay indices (temperature, pH value), humification capacity (HS, fulvic acid (FA), huminic acid (HA), huminic acid and fulvic acid ratio (H/F)) and functional groups of the test groups. The results of the study showed that the wood vinegar liquid treatment could

收稿日期: 2023-06-28 修回日期: 2023-08-29

基金项目: 新疆重点产业创新发展支撑计划项目(2021DB006)、塔里木大学校长基金硕士人才项目(TDZKSS202215)和兵团研究生科研创新项目(TDGR1202244)

作者简介: 付雪寒(1995—),女,硕士生,主要从事生物质资源利用研究,E-mail: 1549769138@qq.com

通信作者: 周岭(1972—),女,教授,博士,主要从事生物质资源利用研究,E-mail: zhoul-007@163.com

make the humification of the compost relatively high, and the peak located at $876 \sim 835 \text{ cm}^{-1}$ was significantly enhanced, indicating the accumulation of aromatic structure, and the H/F finally reached more than 2.3 in all cases. The HS content of the T1 biochar treatment was located between T4 and T3, and the H/F finally reached 3.67. The passivation process of Cr by the T1 vs exchange state final passivation proportion to 2%. T4 treatment group in the Pb passivation process, the proportion of the final residue state was as high as 68%. Cd was more affected by T4, and eventually showed the transfer of 2%, 10% and 11% from the oxidation state to the exchange state, reduction state and residue state, respectively. However, the passivation of Ni by the addition of either biochar or wood vinegar liquid did not show any significant trend during the stacking process, and the proportions of exchange, reduced, oxidized and residual states were stable at 1% ~ 2%, 5% ~ 7%, 26% ~ 35% and 56% ~ 68%, respectively, indicating that the effect of HS on Ni was relatively small in this experiment. FTIR further confirmed the role of HS as a core agronomic and carboxylate-rich basic properties of functional substances. The aromaticity of HS was gradually increased during the composting process, which enhanced the complexing ability with Pb, Cr and Cd ions. In addition, it was found that the wood vinegar liquid with a mass fraction of 1.75% performed better overall in the composting process of the pig manure base. In summary, the following adsorption mechanisms existed for wood vinegar liquid and biochar: the special functional groups of wood vinegar liquid complexed with HMs ions; biochar relied mainly on adsorption with HMs; and the mechanism of Ni in composting may be more inclined to bind with nitrate ions.

Key words: compost; humus; heavy metals; biochar; wood vinegar liquid; spectra

0 引言

堆肥是有机固体废物无害化处理和资源化的主要技术之一。腐殖质(HS)是堆肥过程中产生的核心功能物质,其含量是评价堆肥质量的重要标准^[1]。整个堆肥过程的关键是将新鲜有机物转化为HS^[2]。HS具有非常显著的农艺效益,可以通过络合重金属(HMs)减少堆肥过程中HMs造成的污染,还可以作为植物的养分和水源,为其提供水分和必要的N、K、P养分^[3]。

目前,傅里叶变换红外光谱(FTIR)和三维激发发射矩阵荧光光谱(3D-EEM)已被广泛用于确定HS官能团和骨架构型^[4]。添加剂可以在很大程度上调节堆体内部腐化速度,其中生物炭具有特殊的表面化学性质(如富含含氧官能团)、结构属性(如多孔、较大的比表面积)、内在成分(如矿物成分),木醋液具有丰富的官能团,因此通常被当作吸附剂或稳定剂^[5]。徐超等^[6]提到,木醋液可用于堆肥发酵、植物生长调节,能够改善土壤的通气性和透水性。在物理性质方面,生物炭具有多孔结构可以增加堆肥孔隙率,从而提高供氧效率,避免厌氧发酵造成潜在病原体传播^[7]。生物炭空隙能够吸附HMs离子有效固化HMs的游离形态,木醋液能够促进堆肥过程中对氮素的保持,最终表现为生物量增加、络合HMs能力提高。就化学性质而言,生物炭加入堆肥有利于碳和氮的保留^[8],提高官能团络合HMs的能力,而木醋液抑制脱落酸及乙烯的合成,促进生长素、赤霉素和细胞分裂素的合成,且木醋液含有的戊酸甲酯、甲酸甲酯、乙酸

甲酯等酯类物质具有促进有机分子生成的作用,提高HMs与官能键的替换^[9]。

在堆肥过程中,一方面HS对HMs络合机制还没有完全被了解,另一方面由于添加过多木醋液会导致堆体内部产生生物毒性并抑制植物生长,因此需要确定出相对于堆肥体积较佳的木醋液比例。目前大多数研究采用1~2种光谱检测方法来确定HS的结构^[10],对HS化学特征以及对HMs钝化的多角度理解和多种分析方法的相互验证。本文以猪粪为主要堆肥原料,稻草为填充剂,生物炭和木醋液为添加剂,设置了5种堆肥处理。采用多种光谱检测方法研究添加生物炭、木醋液对堆肥过程中HS特性以及HS对HMs钝化影响的协同作用。旨在更全面、详细、深入了解HS对HMs络合结构特征的影响,为研究有机固体废物堆肥过程中HS形成机理以及HS钝化HMs规律提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 堆肥与采样过程

采用配有气泵和自动温度记录器的自制堆肥箱(60 cm × 50 cm × 100 cm)进行好氧堆肥,以新鲜猪粪20 kg为主要堆肥原料,稻草粉碎至1~3 cm取2 kg为膨胀剂,以棉秆生物炭、木醋液为添加剂,在500℃左右厌氧热解制得。向猪粪、稻草质量比为10:1的混合物料中添加12%的生物炭(T1)和添加0%(CK)、0.65%(T2)、1.25%(T3)、1.75%(T4)的木醋液设置5个处理。原始材料理化性质如表1所示,将原材料根据LIU等^[11]的研究进行配比后堆

表1 堆肥原料理化性质

Tab.1 Physico-chemical and chemical properties of composting raw materials and final composts

物料	pH 值	含水率(干质量) /%	总氮质量分数 (湿质量) /%	碳氮比	总有机碳质量分数 (湿质量) /%	电导率/($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)
猪粪	6.10 ± 0.02	51.00 ± 0.35	1.30 ± 0.02	36.10	45.20 ± 0.85	2.80 ± 0.01
稻草	7.20 ± 0.03	2.90 ± 0.001	0.90 ± 0.04	56.50	48.60 ± 0.3	—
棉秆木醋液	4.60 ± 0.01	85.80 ± 0.02	1.10 ± 0.01	53.80	57.90 ± 0.19	0.20 ± 0.01
棉秆生物炭	8.90 ± 0.01	1.40 ± 0.12	1.00 ± 0.05	61.50	60.70 ± 0.49	2.30 ± 0.05
CK	6.76 ± 0.06	44.20 ± 0.06	3.08 ± 0.35	18.77	27.51 ± 1.95	3.74 ± 0.24
T1	7.82 ± 0.07	27.60 ± 0.01	3.60 ± 0.27	18.85	67.60 ± 5.88	3.46 ± 0.23
T2	7.24 ± 0.06	26.32 ± 0.01	3.24 ± 0.12	22.96	74.28 ± 3.21	2.87 ± 0.08
T3	7.50 ± 0.18	32.06 ± 0.03	3.36 ± 0.35	17.61	58.56 ± 1.85	2.75 ± 0.13
T4	7.71 ± 0.09	26.31 ± 0.01	3.10 ± 0.05	16.65	51.67 ± 1.4	2.35 ± 0.21

注：“—”表示未检测。

肥,也是当前研究中最常用的比例^[7]。将初始含水率调整为60%,每2 d曝气一次。堆肥进行了42 d,每7 d翻堆一次。在堆肥过程中,每个处理分别在第0天(初始阶段),第3、7天(加热阶段),第14、21天(嗜热阶段),第28、35天(冷却阶段),第42天(成熟阶段)取样。从堆肥顶部、中心和底部分别采集了3个样本。每个样本约100 g,冷冻干燥,研磨并过100目筛,放置在-3℃的冰箱内保存待测。含水率(MC)是通过在105℃下干燥24 h来测定。有机质、HS形态是通过重铬酸钾法测定。在堆肥样品与纯水的质量体积比为1:10的情况下,测定水提取物的电导率和pH值。使用凯氏定氮仪测定总氮(TN),采用火焰原子吸收仪检测总钾、HMs总量及其形态。

1.2 HS检测与分析

HS采用HS修改法检测^[12]:称取待测样品1.00 g,于50 mL的离心管中加入30 mL去离子水,使样品混合均匀后,在70℃恒温条件下振荡提取1 h,取下后分两次进行4 000 r/min离心10 min,收集两次离心后的上清液于50 mL的容量瓶中,滤纸用适量蒸馏水清洗3次,与第1次收集的上清液合并定容,此时收集的液体为水溶性物质。将滤纸中残余渣用0.1 mol/L NaOH和0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 混合溶液再次冲洗到离心管中振荡并分离,此次提取出的上清液为腐植酸(HE)。将滤纸中的残渣用蒸馏水洗进离心管中与之前残渣合并,多次洗涤管内残渣直至pH测试纸显示中性,放置试管架进行55℃干燥箱干燥至恒质量,此时固体残渣即为胡敏素(HU)。吸取腐植酸溶液30 mL,用0.5 mol/L的 H_2SO_4 将pH值调至1.3,放置于70℃恒温水浴锅中1.5 h,取出静置4 h以上,此时可以明显看到管内底部沉积和上部漂浮有棕褐色絮状物,过滤至50 mL的容量瓶,定容,滤液为富里酸(FA),棕褐色残渣用

温热的0.05 mol/L NaOH冲洗入50 mL容量瓶中,定容,液体呈褐色无杂质状,此为胡敏酸(HA)。水溶性物质、可提取态FA和HA均采用重铬酸钾-硫酸法测定总有机碳(TOC)含量。

1.3 3D-EEM的方法和参数

3D-EEM检测堆肥样品中各种腐植酸类物质变化。冷冻干燥后堆肥粉末用去离子水(质量体积比0.1 g/mL)溶解。振荡1 d后,将pH值调至7,用0.45 μm 滤膜过滤稀释,使总有机碳质量浓度低于10 mg/L。激发光波长设为200~500 nm,每次增加10 nm。发射光波长设为250~600 nm,每次增加2 nm。扫描速度设置为1 200 nm/min,发射波长和激发波长的狭缝宽度设为5 nm。

1.4 HMs检测方法

HMs采用BCR连续提取法检测^[13]。

1.5 FTIR方法和参数

采用FTIR方法对堆肥样品的官能团进行分析。将1 mg堆肥样品与KBr粉以体积比1:100混合,在10 MPa下压制0.5 min。样品切片用FTIR仪(Nexus870型,Thermo Science,美国)进行分析,扫描范围为4 000~400 cm^{-1} ,扫描次数为32次,分辨率为4 cm^{-1} 。

1.6 数据分析

采用Excel 2016和Origin 2019b对试验数据进行统计分析。

2 结果和讨论

2.1 堆肥过程中温度和pH值变化

温度上升是微生物降解有机质产生热量造成的,可以直接反映出堆肥效率和微生物活性。根据堆肥温度动态变化(图1a),可将堆肥过程分为3个阶段:升温阶段(1~3 d, < 50℃)、嗜热阶段(3~24 d, 50~65℃)和成熟阶段(24~42 d, < 50℃)。

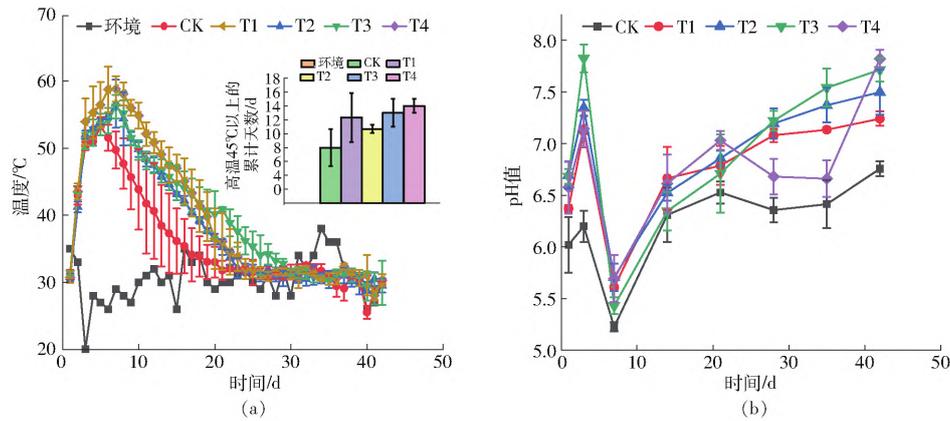


图 1 堆肥过程中温度与 pH 值变化曲线

Fig. 1 Trends of temperature and pH value during composting process

T4 处理组温度在嗜中和嗜热阶段明显高于其他处理组,而在成熟阶段,T1 和 T4 处理组温度均比其他处理组高。T4 处理组的嗜热阶段都保持在 50℃ 以上,持续 12 d,T1 处理组推迟 3 d 进入嗜热阶段,中层高温持续 8 d,高温期表明堆肥达到了标准灭菌效果(GB 7959—2012《粪便无害化卫生处理要求》)。

堆肥过程中 pH 值变化通常反映了堆体内部微生物对有机质分解所产生有机分子酸的变化。如图 1b 所示,每个处理 pH 值均出现了先升高后降低的趋势,其中在堆制第 7 天时 CK 组 pH 值明显低于其他组,这可能是由于 CK 中温度上升较慢,微生物活动较缓,产生的氨气不能和小分子酸中和,造成 pH 值持续下降。各处理组 pH 值在第 14 天开始上升,这是由于氨气的产生和积累,而随后 CK 和 T1 处理组在第 28 天出现的下降可能是由于氨气挥发、硝化作用或低分子有机酸产生引起。由于木醋液处理组释放氨气的量较大导致在后期并未出现 pH 值下降。

同时,对 pH 值的研究主要是由于在 HONG 等^[14]的研究过程中认为 pH 值对 HMs 的钝化也有重要影响。酸性和中性条件下,生物炭和木醋液仅能通过其表面的酚羟基、持久性自由基、活化分子氧,产生的活性氧化物,即羟基自由基和过氧化氢来驱动 HMs 氧化;而在碱性条件下,生物炭表面的持久性自由基和醌基均可作为电子受体直接氧化 HMs,而 O₂ 的存在则可诱导产生 H₂O₂,进而促进 HMs 氧化^[14-16]。生物炭对 HMs 的这种 pH 值依赖性氧化行为主要归因于生物炭表面的氧化还原活性基团随溶液 pH 值而变化,同时木醋液的成分中也含有大量的酚羟基、持久性自由基和醌基。

目前研究已经确定堆肥过程中 HMs 受堆肥时间、温度和 pH 值的影响。因此,综上所述检测数据可以确定 T4 处理组优于 T3 和 T2 处理组。

2.2 堆肥中 HS 组分变化

HS 含量变化如图 2b 所示,相同处理的上、中、下 3 层样品 HS 组分并无明显区分,而 3 个不同处理的 HA 碳含量在堆肥过程中逐渐增加,从开始的 24.2~33.2 g/kg 增加到结束时的 45.3~57.3 g/kg,整个过程增加 60%~90%。成熟期 3 个处理 HA 含量从大到小顺序为: T4、T1、T2、T3、CK。FA 碳含量变化趋势与 HA 含量变化趋势相反,由最初的 25.4~36 g/kg 下降到堆肥后的 12.7~25.5 g/kg,总下降幅度为 40%~58%。在一定程度上证明 FA 是 HA 的前体物。在堆肥初期,可溶性 HS 多以 FA 等小分子量组分存在。随着堆肥进行,其中一些可能会逐渐聚合成结构更致密、分子量更高的成分,如 HA^[17]。此外,还有一种观点认为 HS 是一种超分子结构的物质,由弱力稳定,表现为相对较小的分子而不是大分子聚合物的结合体^[18]。因此,堆肥过程中 pH 值升高可能导致这些小分子的自组装偏好从低分子分数(FA)向高分子分数(HA)转变,从而部分解释了堆肥过程中 FA 和 HA 含量的变化。堆肥腐殖化程度可以用 HA 与 FA 质量比来表征,HA 与 FA 质量比越高,腐殖化程度越高,而木醋液处理组 HA 与 FA 质量比均达到 2.3 以上,表现较好。T1 处理组 HS 含量最终位于 T4 和 T3 处理组之间,HA 与 FA 质量比最终达到 3.67。

图 2 为腐殖物质浓度变化,反映了有机废弃物堆肥腐殖化过程。堆肥过程中腐殖酸(HA)含量呈明显上升趋势,表明在整个堆肥过程中,苯酚和醌类等低分子量有机物被纳入 HS 基质和 HA 复杂芳香结构中。然而,富里酸(FA)浓度下降,表明 FA 很容易被分解并作为能量来源被生物利用。堆肥成熟度得到改善,产生具有更稳定结构的物质。此外,HA 与 FA 质量比是一个腐殖化指数,清楚地反映了堆肥中稳定结构的比例,经木醋液处理的堆肥 HA 与 FA 质量比最高。腐殖酸物质增加表明了结构复

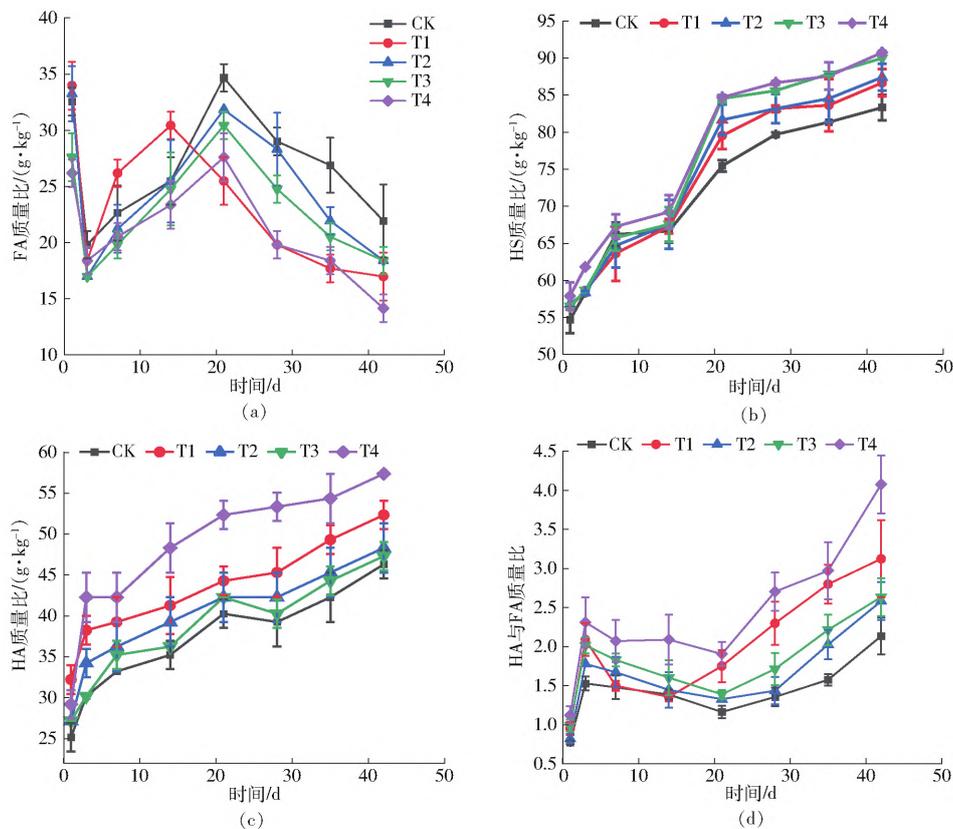


图2 HS组分变化

Fig. 2 Changes in HS components

杂性提高,这可能会影响 HMs 的形态和迁移。由以上研究结果确定将对 CK、T4、T1 处理组进行 HS 与 HMs 探讨研究,由于上、中、下 3 层的 HS 成分并没有明显区分,以下试验将进行上、中、下 3 层混合检测。

图 3 为堆肥上、中、下 3 层混合后在 3D-EEM 下组分变化。使用发射波长 (E_m) 为 380 nm 和激发波长 (E_x) 为 250 nm 作为边界 3D-EEM 光谱可分为 4 个区域: A ($E_m < 380 \text{ nm}, E_x < 250 \text{ nm}$, 芳香族蛋白质)、B ($E_m > 380 \text{ nm}, E_x < 250 \text{ nm}$, FA)、C ($E_m < 380 \text{ nm}, E_x > 250 \text{ nm}$, 微生物副产物) 和 D ($E_m > 380 \text{ nm}, E_x > 250 \text{ nm}$, HA) [19]。以荧光强度展示峰值转移,当所在区域的物质增量对应的荧光强度也随之增长 [20]。在堆肥过程中, A 峰逐渐向 B 峰转移并加深,表明芳香族逐渐被酶和微生物降解为 FA。T1 处理组和 T4 处理组的 A 峰强度在堆肥第 3 天就显示出较强分解能力,而 CK 组则在第 21 天出现较强降解,说明加入生物炭和木醋液可以加速芳香族分解。而 B 峰 T1、T4 处理组均在第 21 天出现弱变,而 CK 组并未出现,表明添加生物炭和木醋液有较强的 FA 向 HA 转化的能力。在结合各处理组温度变化图可以看出, B 峰发生剧烈变化的时间与堆肥进入冷却阶段的时间相吻合,说明冷却阶段产生了大量 HAs。与此同时图 3 反应变化与 pH 值在第 21

天附近酸性向碱性过度变化相一致,说明 pH 值在酸解阶段对 HS 物质影响较大,相对于 CK 组与 T1 处理组,添加了木醋液处理组展现出更低 pH 值,腐殖类物质累积量也更高。这与 LIU 等 [12] 的研究结果一致。T1 与 T4 处理组 C 峰在堆制过程 2 个主要阶段变化较大原因可能是由于在嗜热和冷却阶段,在微生物作用下,芳香蛋白、FAs 和微生物副产物不断转化为 HS。其中 T1 处理组在高温转化阶段微生物副产物高于其他处理组,但当高温期过后生物炭极性孔隙出现堵塞,嗜热菌群与微生物副产物减少。T4 处理组初始由于木醋液本身具有杀菌作用,微生物副产物量少于生物炭添加组,但当木醋液使堆体的温度高于其他处理组织,嗜热菌群量开始高于 T1 处理组。堆肥结束后通过对比 D 峰值强度比可以看出 3 种处理的 D 峰都有所累积, T1 与 T4 处理组累积量更高,说明添加生物炭和木醋液能够提高 HA 累积量。处理中 A 峰与 B 峰比值均是减少趋势,说明芳香蛋白的降解率普遍高于 FAs。因此木醋液和生物炭对 HAs 形成和腐殖化过程有显著的促进作用。

综上所述,芳香蛋白、FAs 和可溶性微生物副产物可能在冷却阶段主要参与 HAs 形成,导致 HS 化程度提高,而添加生物炭和提高木醋液浓度有利于上述过程进行。

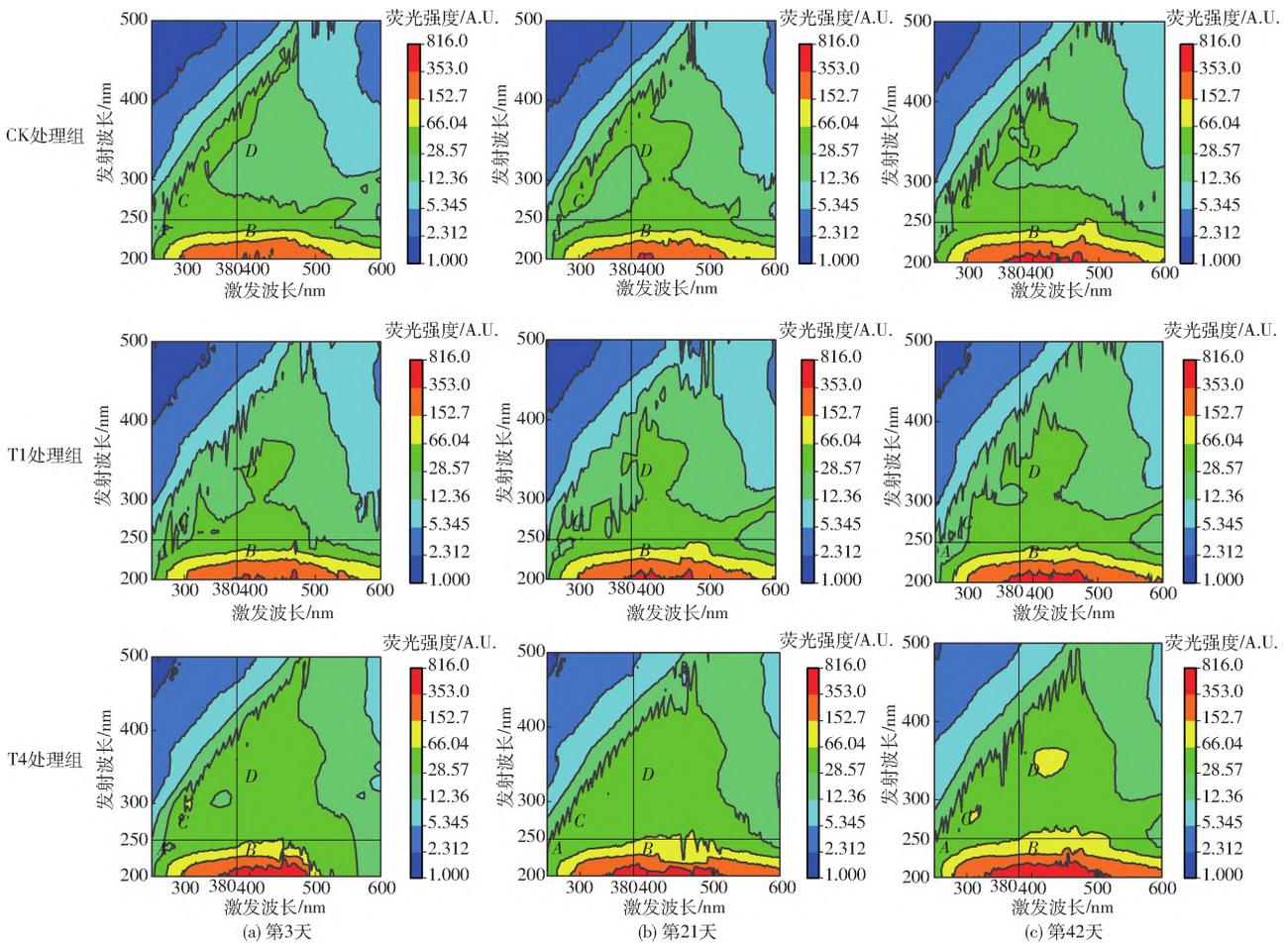


图 3 堆肥三维荧光光谱

Fig. 3 3D-EEM spectra of compost samples during composting

2.3 HMs 总量与形态分布

如图 4 所示,随着堆肥的持续进行,HMs 的生物利用率明显降低。结果发现,Ni 的生物利用度在对堆肥时间的反应中最不明显。这可能是由于在堆肥过程中,Ni 的生物可利用比其他 HMs 的总浓度低。这可能意味着 Ni 的低流动性和生物利用率并不依赖于堆肥过程中使用的添加剂。CK 与 T4 处理组对 Ni 的钝化高于 T1 处理组,这可能是由于 CK 与 T4 处理组在后期产生的硝酸反应高于生物炭处理组,而 Ni 更易与硝酸根离子结合,形成络合物。从整体堆肥效果来看,Cr 的生物利用度明显减少,其中 T1 处理组最终对 Cr 交换态钝化比例至 2%,其次是 Cd、Pb 的生物利用度。HMs 生物利用率的差异被归因于堆肥过程中的生化反应^[21],可以通过添加剂的补充来增强^[22]。在堆制过程中 HMs 钝化能力从高到低在 CK 处理组表现为 Cr、Ni、Pb、Cd, T1 处理组表现为 Cr、Cd、Pb、Ni, T4 处理组表现为 Cr、Cd、Ni、Pb,且在 Pb 钝化过程中,最终残渣态的比例高达 68%。Cd 在 T4 处理组中钝化能力高于其他处理;Cr 与 Pb 更易与生物炭进行孔隙吸附和沉淀。所有处理组对 Ni 的钝化在堆制过程中均未

显示出明显趋势,交换态、还原态、氧化态和残渣态的比例分别稳定在 1%~2%、5%~7%、26%~35% 和 56%~68%。研究结果表明,随着堆肥时间的持续进行,HS 不断增加促使了 Cr、Cd、Pb 的生物利用率下降^[23]。

图 5 显示了堆肥不同阶段样本的红外光谱。可以看出,堆肥光谱在不同处理下分别表现出相似吸收波段和变化趋势。如图 5 所示,在 3084 cm^{-1} 附近(醇或酚 O—H 拉伸)和 2871 cm^{-1} (烷烃 C—H 拉伸)的明显峰值随着堆肥过程逐渐减弱,表明堆肥中的多糖、木质素和饱和烃逐渐降解。在 CK 组中观察到 1718 cm^{-1} 处(酮、醛、羧酸或酯 C=O 拉伸)和 472.5 cm^{-1} 处(酰胺 C—O 伸缩振动)的吸收峰,而在其他处理中这 2 个位置没有明显吸收峰,这意味着生物炭和木醋液处理组中酮、醛、羧基和酯基团和酰胺键高于 CK 组。此外 $876\sim 835\text{ cm}^{-1}$ 的峰值明显增强表明芳香结构在不断累积。从上述结果可以看出,无添加堆肥样本元素组成相对复杂,低氧化物质含量较高,而有添加物的样本元素组成相对简单,高氧化物质以及多肽主要参与 HA 形成^[24]。 $876\sim 835\text{ cm}^{-1}$ 附近吸收峰属于苯环 C—H 弯曲或

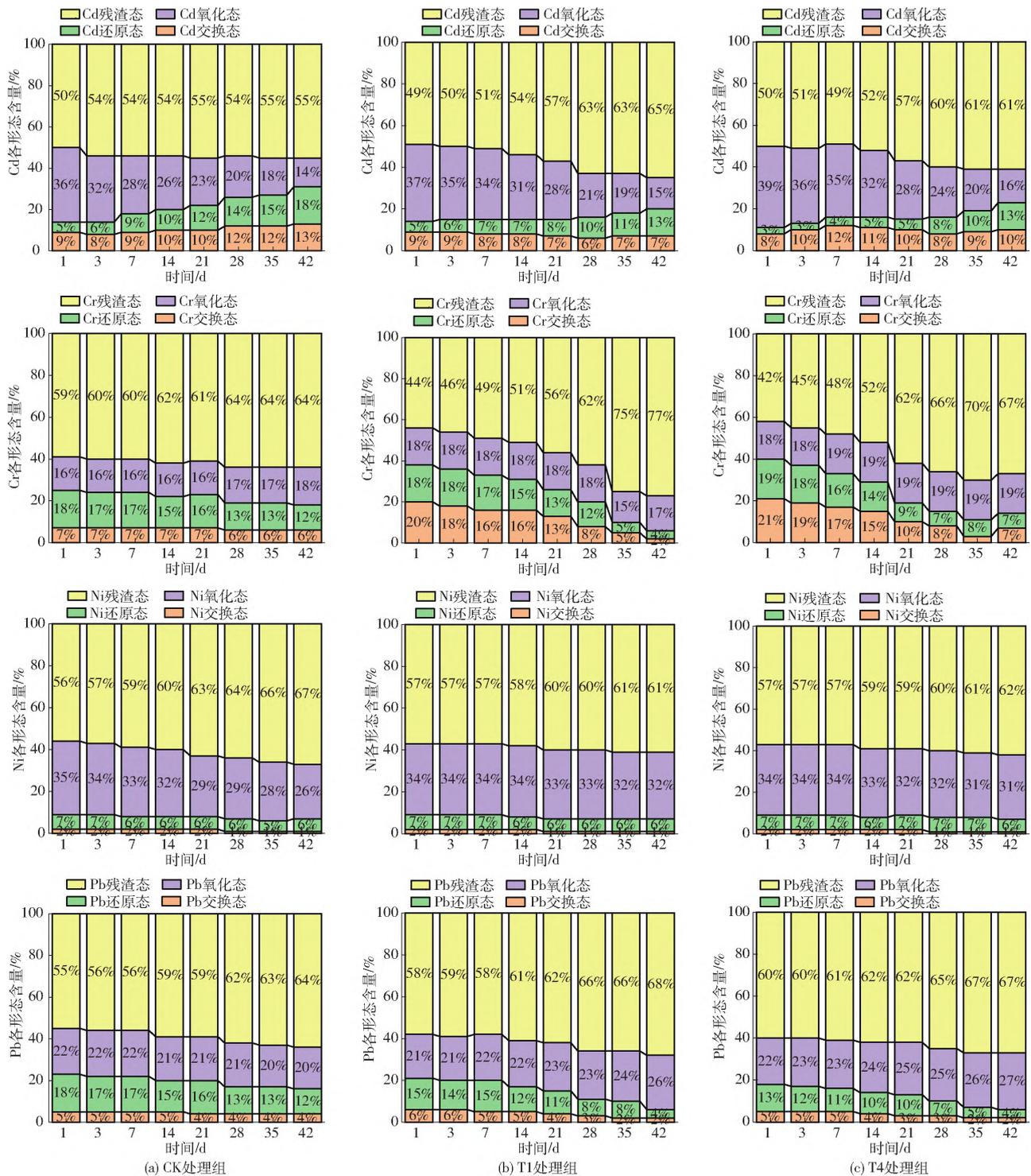


图4 重金属 Cd、Cr、Ni、Pb 形态分布

Fig. 4 Distribution of heavy metal patterns

烯烃 C—H 弯曲。876 ~ 835 cm^{-1} 处峰值强度在堆肥过程中增加,表明芳香环和烯键结构增加。因此,在堆肥过程中所有处理组芳香性和不饱和度逐渐增加。综上所述,FTIR 结果表明,堆肥过程中生物炭和木醋液的添加比常规堆肥具有更丰富的高氧化官能团,表现为芳香性和不饱和程度逐渐增加,其特征是苯环和烯键增加,羟基和烷基减少。HS 含有丰富的含氧官能团,包括羧基、酚基以及酞基等

含氮(N)、硫(S)和磷(P)结构,这有助于HS与多价阳离子的高结合能力^[25]。HS与多价阳离子形成可溶性和不溶性络合物,因此在影响HMs迁移率和有效性方面发挥作用。由于CK处理组金属配合物分子量较高,酸性官能团含量较低,因此其可溶性、流动性和生物利用度均高于T1和T4处理组。这意味着与CK处理组相比,T1和T4处理组更倾向于固定和保留固相中的金属离子。

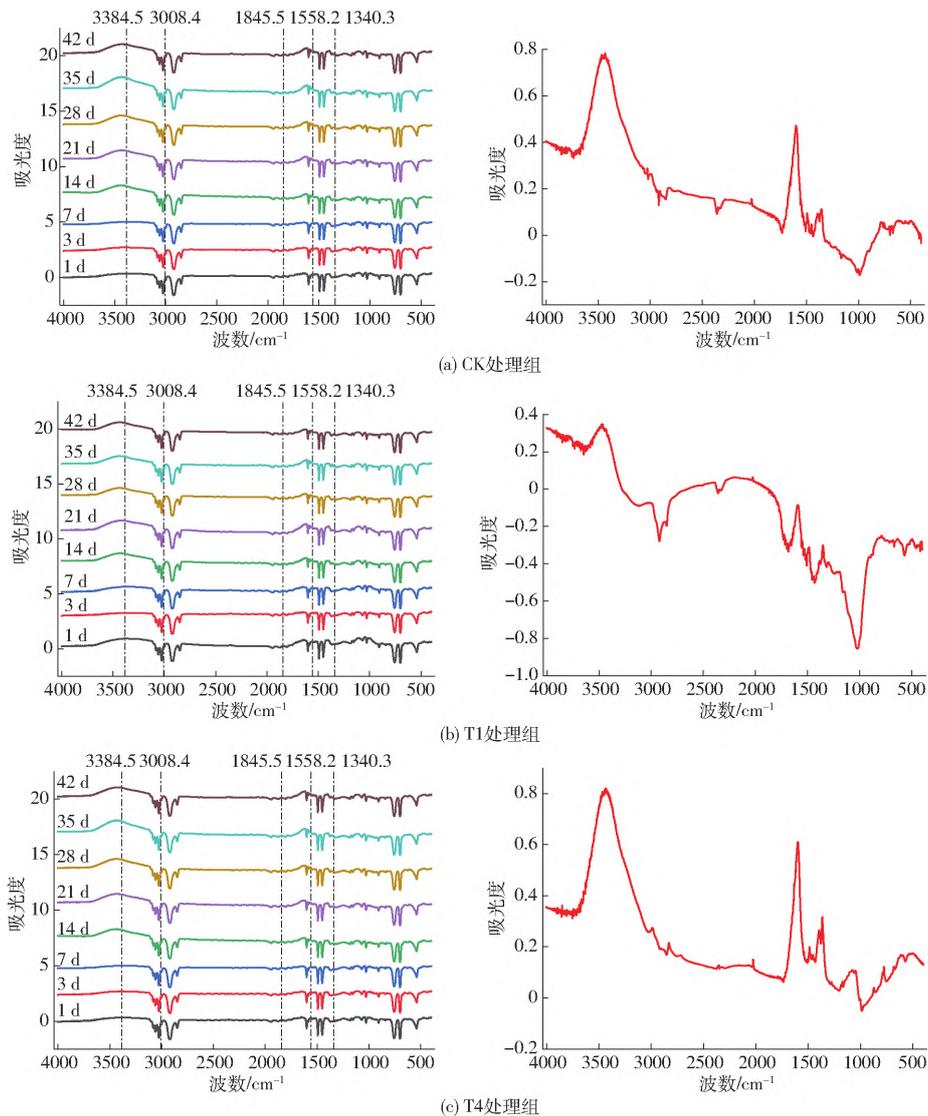


图 5 堆肥 FTIR 光谱与差谱

Fig. 5 FTIR spectra of compost

从右侧差谱图可以看出, T4 与 CK 处理组有相似的曲线走向, T1 处理组与其余处理组有明显差异, 主要变化在 1500 cm^{-1} 处。此处出现较大差异的原因可能是由于生物炭极性孔隙坍塌, 位于 1500 cm^{-1} 芳烃 (C=C 伸缩振动) 增强造成的。T4 处理组相较于 T1 处理组变化趋势更大, 是由于添加木醋液增强了堆体内官能团转化量。可以从差谱图中明确看出相比于常规堆肥, 添加了生物炭和木醋液的堆肥组官能团的转化速度更快, 转化量更高。添加木醋液和生物炭促进了堆肥腐殖化过程。

可以得出结论, 堆肥过程中腐殖物质的形成对 Ni 在可氧化部分的分配影响不大, 因为 Ni 对新形成的 HS 亲和力较低。Cr、Cd 与 Pb 钝化走势更符合 HS 含量增加过程。

2.4 HS 对 HMs 的响应与验证

已有的研究^[25]证实, HS 可能会影响 HMs 的毒性和生物有效性。例如 WANG 等^[26]使用粘土基材

料腐植酸改性蒙脱石显著钝化酸性土壤中的 Pb, 并改变其移动性和有效性。GUO 等^[27]同年证实沉淀、生物吸附和腐殖化机制在降低猪粪堆肥过程中 Cd 和 Cr 的生物有效性方面起着关键作用。

根据图 6 (图中各种金属元素符号后数字 1~4 分别表示交换态、还原态、氧化态、残渣态) HS 与 HMs 相关性分析可以看出, HS 与残渣态 Pb、Cd、Cr 为极相关性; HA 与 Pb、Cr 残渣态极相关; C—H 弯曲振动 (烷烃) 与 Cr 残渣态相关; 烷烃与 HA 相关。结合图 2~4, 在图 2 中 HS 在 CK、T1 和 T4 处理组中至堆肥结束分别增加了 27.7、31.4、31 g/kg。而 FA 初始呈现下降趋势时, 此时的 HA 呈现上升趋势。而在图 3 中 A 峰峰值开始减弱, B 峰峰值明显增强, 表明 FA 正在向 HA 转化, 且转化量为 CK 处理组初始 6 g/kg, 最终表现为增加 24 g/kg; T1 处理组初始 6 g/kg, 最终表现为 28 g/kg; T4 处理组初始增加 15 g/kg, 最终表现为 27 g/kg。在此过程中, CK

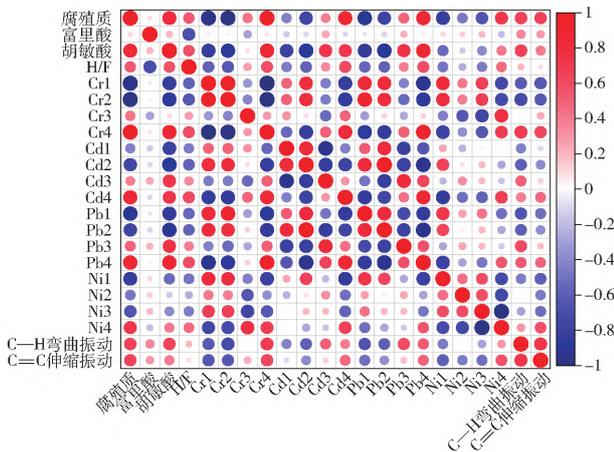


图6 HS及其成分与HMs相关性

Fig.6 Correlation of HS and its components with HMs

处理组中 Cd 氧化态向残渣态转化,初始转化 4%,最终转化 22%。T1 处理组受生物炭影响首先表现为氧化态分别向还原态和残渣态转化 1%,最终表现为交换态向还原态转化 2%,氧化态向还原态转化 4%,向残渣态转化 16%。这一过程可能是由于生物炭影响堆体 pH 值,导致 Cd 氧化态出现离子逃逸转向还原态,但更多的是由于 HA 的大量产生包围 Cd 使其更加稳定。T4 处理组受木醋液影响首先表现出氧化态向交换态和残渣态分别转化 2%和 1%,最终表现为氧化态分别向交换态、还原态、残渣态转移 2%、10%和 11%。这一过程表明木醋液的添加刺激了 Cd 氧化态,促使其结构分化。各处理组情况表明 Cd 氧化态在堆制过程中更受影响,且 FA-Cd 转化为 HA-Cd,小分子结合的 Cd 向大分子结合转化,使 Cd 稳定性更好。而 Cr 在 CK 中表现为交换态向残渣态转化,初始转化 2%,最终转化 18%;T1 处理组中表现出交换态和还原态同时向残渣态转化,最终分别转化出 18%和 14%;T4 与 T1 处理组表现一致分别转出 14%和 12%,可氧化态保持稳定。这可能是由于生物炭和木醋液的添加导致 Cr 还原态向残渣态转变,且加速了交换态向残渣态的转换。Cr 残渣态变化趋势与 HA 增量趋势表现一致,因此 Cr 可能更适合受 HA 络合配位,使得 Cr 趋于稳定。在本次试验中生物炭和木醋液并未促使 Ni 发生明显转化,与 HS、FA 和 HA 的增量并不相关,可能 Ni 并不受 HA 和 HS 的影响。Pb 在此过程中 CK 表现为前 3 种形态均向残渣态转化,总转化量为 9%;T1 处理组表现为交换态和还原态向氧化态和残渣态转化,最终氧化态和残渣态增加 5%和 10%。T4 处理组表现与 T1 处理组相似,最终氧化态和残渣态增加 5%和 7%,表明生物炭和木醋液均能够加快氧化态和还原态的转化速度。在 HMs 整体钝化过程中除了 Ni,均与 HA 的增长趋势一致。

表明 FA-Cd、FA-Cr 和 FA-Pb 最终向 HA-Cd、HA-Cr 和 HA-Pb 转化。

对堆肥环境因子及重金属形态化学计量特征进行冗余分析(RDA),得到其对重金属形态化学计量特征影响的二维排序如图 7 所示。重金属及其形态的化学计量特征在第 1 轴、第 2 轴的解释量分别为 75.68%和 0.39%,累计解释量为 76.1%(图 7a);在第 1 轴、第 2 轴的解释量分别为 64.6%和 0.25%,累计解释量为 64.9%(图 7b);在第 1 轴、第 2 轴的解释量分别为 73.05%和 0.99%,累计解释量为 74.14%(图 7c);在第 1 轴、第 2 轴的解释量分别为 79.33%和 0.09%,累计解释量为 79.4%(图 7d)。由此可知前两轴能够很好地反映重金属及其形态化学计量特征与各因素的关系且主要由第 1 轴决定^[28]。重金属及其形态化学计量特征指标用蓝线表示,各影响因素用红线表示,2 个箭头连线的夹角可以看作是重金属及其形态化学计量特征指标和影响因素相关系数的大小。当夹角在 0°~90°时,2 个变量之间呈正相关;当夹角在 90°~180°时,二者之间呈负相关;当夹角为 90°时,表示二者没有相关关系。

通过冗余分析(图 7)进一步检验了 HS 及其组分与 HMs 相关性。由图 7 可知,Pb 的首要影响因素为 HS,Pb 氧化态和交换态受 HA 影响较大,这可能是由于堆肥初期 HA 的含量较高,首先与较为活跃的 Pb 进行络合,后期 FA 向 HA 转化,于是 Pb 残渣态与 HA 相关性也较高;Ni 的首要影响因素为 HS,而氧化态 Ni 与 pH 值相关性更强,这验证了 Ni 与 HS 中 HA 的含量并无较强相关性,而是与酸性离子相关性更高;Cr 的首要影响因素为 HS,其次是 HA,可交换的 Cr 更易与 HA 相结合;Cd 的首要影响因素为 HS。从而确定 Cr、Pb、Cd 的钝化与 HS 极相关。

3 结论

(1) 酸键对 HS 络合 HMs 影响较大,通过 1.75%木醋液添加量的试验,发现酸性环境更能促使 Pb 的钝化。同时指出 HS 与 Cd、Cr、Pb 离子钝化有较强相关性,其中 HA 的含量决定了 HMs 的钝化程度和解析能力。

(2) 加入木醋液和生物炭有助于提高堆肥 HA 生成;添加生物炭能够促进 HA 中 C、N 和 O 等多种类型的多样化,通过醌类 C 和 O-烷基 C 的出现可以观察到这一点;1.75%木醋液更有利于 HS 与 HMs 的络合。

(3) 在堆肥过程中,生物炭吸附效应主要发生

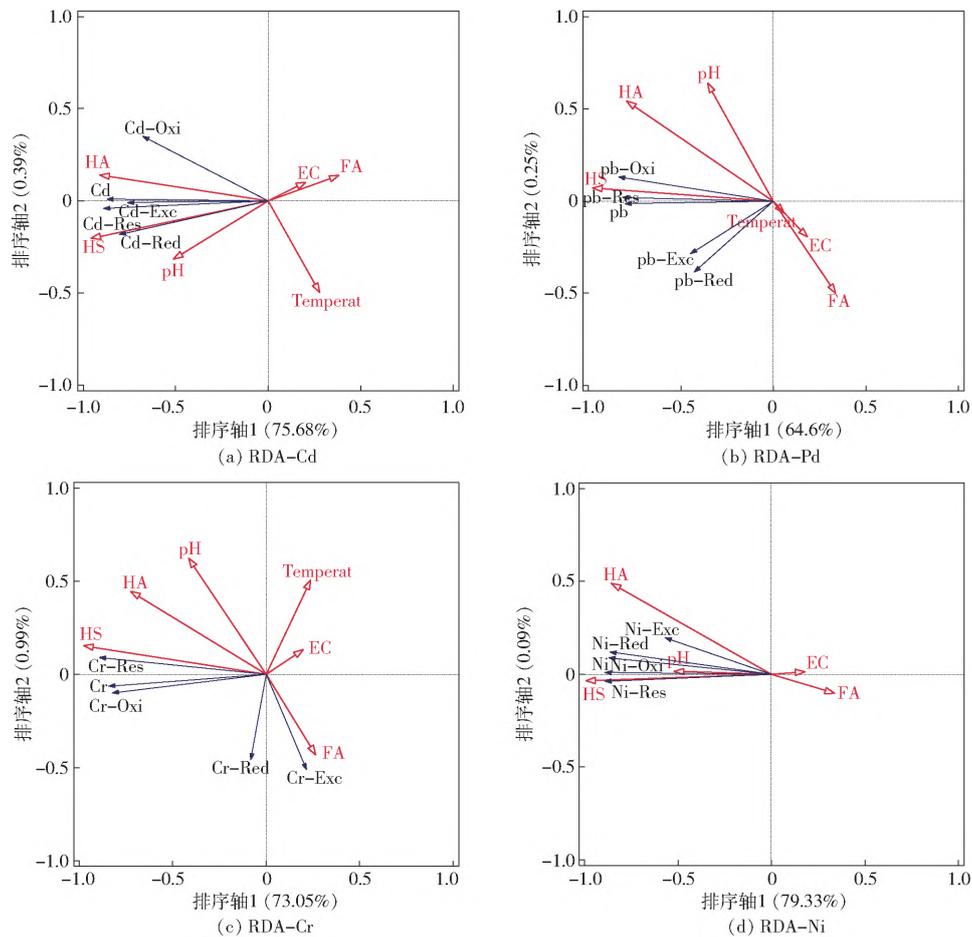


图 7 冗余分析相关指标对 HMs 的影响

Fig. 7 RDA-related indicators of heavy metals

在前期,中后期被过多的微生物和 HMs 堵塞,导致孔隙吸附能力降低。堆肥结束时,生物炭空隙结构受腐殖化影响出现物理结构坍塌,原本被吸附的有害物质被释放,建议将生物炭在中期挑出处理。生物炭在弱酸性条件下更能激发表面官能团与 HMs 络合作用,形成稳定状态。木醋液主要作用是加入

一周内,促进微生物繁殖,消耗碳水化合物,产生蛋白质、肽、氨基酸、氨、多酚和醌。堆体内部升温,一部分氨基酸转化为氨,多酚转化为醌再进行聚合并缩合形成 HS。当碳水化合物被消耗到一定量,微生物开始分解有机物作为能量,将基质中的木质素分解为多酚,多酚向醌转化进行聚合与缩合形成 HS。

参 考 文 献

[1] ZHOU Y, XIAO R, KLAMMSTEINER T, et al. Recent trends and advances in composting and vermicomposting technologies: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 360: 127591.

[2] 白玲,李倩,邓芸 等. 沼渣与餐厨废弃物、牛粪联合堆肥的腐殖化进程研究[J]. *农业机械学报*, 2019, 50(8): 331-338.

BAI Ling, LI Qian, DENG Yun, et al. Humification process of biogas residue combined with food waste and cattle manure Co composting [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery* 2019, 50(8): 331-338. (in Chinese)

[3] GUO X X, LIU H T, WU S B. Humic substances developed during organic waste composting: formation mechanisms, structural properties, and agronomic functions [J]. *Sci. Total Environ.*, 2019, 662: 501-510.

[4] ZHANG J, CHEN L, YIN H, et al. Mechanism study of humic acid functional groups for Cr(VI) retention: two-dimensional FTIR and ¹³C CP/MAS NMR correlation spectroscopic analysis [J]. *Environ. Pollut.*, 2017, 225: 86-92.

[5] YAASHIKAA P R, KUMAR P S, VARJANI S, et al. A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy [J]. *Biotechnol Rep (Amst)*, 2020, 28: e00570.

[6] 徐超,袁巧霞,覃翠娟,等. 木醋液对牛粪好氧堆肥理化特性与育苗效果的影响 [J]. *农业机械学报*, 2020, 51(4): 353-360.

XU Chao, YUAN Qiaoxia, QIN Cuina, et al. Effect of wood vinegar on physicochemical properties and seeding capability of cow manure aerobic composting [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2020, 51(4): 353-360. (in Chinese)

- [7] GUO X X , LIU H T , ZHANG J. The role of biochar in organic waste composting and soil improvement: a review [J]. Waste Manag , 2020 , 102: 884 – 899.
- [8] ZHU K , GU S , LIU J , et al. Wood vinegar as a complex growth regulator promotes the growth , yield , and quality of rapeseed [J]. Agronomy , 2021 , 11(3) : 510.
- [9] ZHOU X , SHI A , RENSING C , et al. Wood vinegar facilitated growth and Cd/Zn phytoextraction of *Sedum alfredii* Hance by improving rhizosphere chemical properties and regulating bacterial community [J]. Environmental Pollution , 2022 , 305: 119266.
- [10] ZAFAR R , BANG T H , LEE Y K , et al. Change in adsorption behavior of aquatic humic substances on microplastic through biotic and abiotic aging processes [J]. Science of the Total Environment , 2022 , 843: 157010.
- [11] LIU N , ZHOU J , HAN L , et al. Role and multi-scale characterization of bamboo biochar during poultry manure aerobic composting [J]. Bioresour. Technol. , 2017 , 241: 190 – 199.
- [12] LIU H T , GUO H N , GUO X X , et al. Probing changes in humus chemical characteristics in response to biochar addition and varying bulking agents during composting: a holistic multi-evidence-based approach [J]. Journal of Environmental Management , 2021 , 300: 113736.
- [13] FENG W , XIAO X , LI J , et al. Bioremediation and immobilizing of copper and zinc using endophytes coupled with biochar-hydroxyapatite: bipolar remediation for heavy metals contaminated mining soils [J]. Chemosphere , 2023 , 315: 137730.
- [14] HONG C O , OWENS V N , KIM Y G , et al. Soil pH effect on phosphate induced cadmium precipitation in Arable soil [J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol , 2014 , 93(1) : 101 – 105.
- [15] GE M , SHEN Y , DING J , et al. New insight into the impact of moisture content and pH on dissolved organic matter and microbial dynamics during cattle manure composting [J]. Bioresource Technology , 2022 , 344: 126236.
- [16] AYAZ M , STULPINAITE U , FEIZIENE D , et al. Pig manure digestate-derived biochar for soil management and crop cultivation in heavy metals contaminated soil [J]. Soil Use and Management , 2022 , 38(2) : 1307 – 1321.
- [17] YANG F , TANG C , ANTONIETTI M. Natural and artificial humic substances to manage minerals , ions , water , and soil microorganisms [J]. Chemical Society Reviews , 2021 , 50(10) : 6221 – 6239.
- [18] SCHMIDT M P , MARTINEZ C E. Supramolecular association impacts biomolecule adsorption onto goethite [J]. Environ. Sci. Technol. , 2018 , 52(7) : 4079 – 4089.
- [19] HUANG Z , WEI Z , XIAO X , et al. Bio-oxidation of elemental mercury into mercury sulfide and humic acid-bound mercury by sulfate reduction for Hg⁰ removal in flue gas [J]. Environmental Science & Technology , 2019 , 53(21) : 12923 – 12934.
- [20] 刘翠玲 , 李佳琮 , 孙晓荣 , 等. 基于荧光光谱结合宽度学习的白菜农药残留量检测方法 [J]. 农业机械学报 , 2023 , 54(10) : 198 – 204.
- LIU Cuiling , LI Jiacong , SUN Xiaorong , et al. Detection of pesticide residues in cabbage based on fluorescence spectroscopy combined with broad learning [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery , 2023 , 54(10) : 198 – 204. (in Chinese)
- [21] TIBU C , ANNANG T Y , SOLOMON N , et al. Effect of the composting process on physicochemical properties and concentration of heavy metals in market waste with additive materials in the Ga West Municipality , Ghana [J]. International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture , 2019 , 8(4) : 393 – 403.
- [22] BARTHOD J , RUMPEL C , DIGNAC M F. Composting with additives to improve organic amendments: a review [J]. Agronomy for Sustainable Development , 2018 , 38(2) : 1 – 23.
- [23] AWASTHI M K , SARSAIYA S , WAINAINA S , et al. A critical review of organic manure biorefinery models toward sustainable circular bioeconomy: technological challenges , advancements , innovations , and future perspectives [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews , 2019 , 111: 115 – 131.
- [24] KONG X , LUO G , YAN B , et al. Dissolved organic matter evolution can reflect the maturity of compost: insight into common composting technology and material composition [J]. Journal of Environmental Management , 2023 , 326: 116747.
- [25] YANG T , HODSON M E. Investigating the potential of synthetic humic-like acid to remove metal ions from contaminated water [J]. Science of the Total Environment , 2018 , 635: 1036 – 1046.
- [26] WANG L , LI X , TSANG D C , et al. Green remediation of Cd and Hg contaminated soil using humic acid modified montmorillonite: immobilization performance under accelerated ageing conditions [J]. Journal of Hazardous Materials , 2020 , 387: 122005.
- [27] GUO H N , WANG L X , LIU H T. Potential mechanisms involving the immobilization of Cd , As and Cr during swine manure composting [J]. Scientific Reports , 2020 , 10(1) : 1 – 9.
- [28] 卓志清 , 李勇 , 兴安 , 等. 东北旱作区土壤碳氮磷生态化学计量特征及其影响因素 [J]. 农业机械学报 , 2019 , 50(10) : 259 – 268 , 336.
- ZHUO Zhiqing , LI Yong , XING An , et al. Characteristic of ecological stoichiometry of soil C , N and P and its influencing factors in dry farming region of northeast China [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery , 2019 , 50(10) : 259 – 268 , 336. (in Chinese)