

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2014.06.029

# 添加矿物质对猪粪好氧堆肥中有机物降解的影响\*

李荣华<sup>1</sup> 张广杰<sup>1</sup> 王 权<sup>1</sup> 张增强<sup>2</sup> 毛 晖<sup>1</sup>

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100; 2. 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西杨凌 712100)

**摘要:** 为了探讨添加矿物材料对猪粪堆肥过程中有机物动态变化的影响, 通过好氧堆肥的方式向猪粪和玉米秸秆粉混合物料中添加干质量分数为 2.5% 的粉煤灰、膨润土和风化煤等矿物质, 用化学分析和红外光谱技术相结合的方法, 对 90 d 好氧高温堆肥过程中有机质的动态变化特征进行了研究。结果表明: 添加粉煤灰、风化煤或膨润土对猪粪堆肥的堆体温度变化均无明显影响, 堆体温度能迅速升至近 70℃, 并维持在 55℃ 以上超过 7 d, 达到高温堆肥的温度要求; 随着堆肥时间的延长, 各处理中总有机碳 (TOC) 和水溶性有机碳 (WSC) 含量均呈现出逐渐降低最后趋于相对稳定的趋势, 但添加粉煤灰、风化煤和膨润土处理, 能促进有机质的降解, 促进能力依次为粉煤灰、膨润土、风化煤; 添加粉煤灰、风化煤和膨润土等矿物质有利于猪粪堆肥的腐殖化过程进行, 堆肥过程的雪里蕻种子萌发指数 (GI) 与 WSC 显著负相关, GI 与胡敏酸的百分比 (PHA) 和腐殖酸聚合度 (DP) 显著正相关; 红外光谱数据显示, 在好氧堆肥过程中, 含有一OH、—CH<sub>3</sub> 和—CH<sub>2</sub> 基团的化合物相对减少, 而含有一C=O、C—O—C、—COO 基团和含芳香环类物质的含量逐渐增加, 堆肥有机质降解可持续至 60 d 以后; 添加粉煤灰、风化煤和膨润土会影响堆肥初期 GI 增加, 但经过 90 d 好氧堆肥后, 雪里蕻种子的 GI 均能大于 0.5, 所有堆肥处理均基本达到腐熟水平。

**关键词:** 矿物添加剂 猪粪 堆肥 有机质变化 红外光谱

**中图分类号:** S141.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)06-0190-09

## 引言

中国是世界上最大的肉猪养殖国, 每年猪粪便产生量极大, 有效处置猪粪已成为我国养猪业进一步发展的关键因素之一<sup>[1]</sup>。由于猪粪含有丰富的氮、磷、钾和有机质, 因而将猪粪进行堆肥化处理是实现其资源化利用的可行措施<sup>[1-2]</sup>。

堆肥过程实质上是有机物质稳定化和腐殖化的过程, 国内外已有许多学者对堆肥过程中有机物的变化特征做了大量研究<sup>[3-9]</sup>。Chafetz 等认为城市污泥经过堆肥处理后腐殖质含量会显著增加<sup>[3-4]</sup>; 高伟等发现, 城市垃圾等固体废弃物经过堆肥处理后, 其腐殖质增加不显著<sup>[5-8]</sup>; 李吉进等则发现在鸡粪和牛粪混合堆肥过程腐殖质呈下降趋势<sup>[9]</sup>。可见, 不同组成的堆肥物料在堆肥过程中腐殖质的变化规律各不相同。

近年来, 一些学者在研究中发现, 将诸如粉煤灰、沸石、膨润土、生物炭等在内的一些矿物材料作为添加剂, 与堆肥有机物料一起进行堆肥化处理, 可以改良堆肥条件, 加速堆肥过程, 提高堆肥产品的质

量<sup>[1,2,10-17]</sup>。向污泥和猪粪堆肥中添加粉煤灰能促进有机物的降解, 但氨挥发严重<sup>[10-11]</sup>; 向禽粪粪便和污泥中添加生物炭则不仅能促进有机物的降解, 还能抑制氨的挥发<sup>[12-13]</sup>; 向污泥堆肥中添加沸石均能促进有机质的降解, 但丝光沸石对氨的挥发没有显著作用<sup>[15]</sup>, 而商品沸石和天然斜发沸石 (Klinolith 和 Zeocat) 则会减少堆肥过程中的氨气挥发<sup>[16-17]</sup>。虽然已有研究均证明了在堆肥物料中添加矿物材料可以促进有机物的降解, 但对于猪粪添加矿物材料后堆肥过程中有机物的变化特征仍缺乏深入研究。由于在不同堆肥物料的稳定化和腐殖化过程中, 其物料组成和腐殖质及其组分存在一定差异, 堆肥产品中有机质的含量会直接影响到堆肥产品的质量及其应用效果<sup>[5-6]</sup>。因此, 有必要进一步了解猪粪添加矿物材料后堆肥过程中有机物的变化特征。

本研究向猪粪和玉米秸秆粉混合物料中添加一定量的粉煤灰、膨润土和风化煤等矿物质, 用化学分析方法和红外光谱技术 (FTIR) 相结合的方法, 对好氧高温堆肥过程中有机质的动态变化特征进行研

收稿日期: 2013-05-10 修回日期: 2013-07-12

\* 国家自然科学基金资助项目 (41101288, 41201280) 和陕西省自然科学基金面上资助项目 (2013JM3011)

作者简介: 李荣华, 讲师, 主要从事污染环境修复研究, E-mail: rh.lee@nwsuaf.edu.cn

通讯作者: 张增强, 教授, 博士生导师, 主要从事固体废弃物资源化处理研究, E-mail: zhangzq58@126.com

究,旨在揭示添加矿物添加剂对猪粪堆肥有机物料降解的影响,以期能为促进畜禽粪便资源化利用和提高堆肥生产效率提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 堆肥试验

选取杨凌职业技术学院种猪场的新鲜猪粪作为

研究对象,新鲜猪粪经风干后充分碾压成粉。将采自杨凌张家岗农田的玉米秆,粉碎后取粒径小于5 mm粉末作为调理剂。以粉煤灰(兴平热电厂)、风化煤(内蒙古乌海明贵腐殖酸有限公司)和钠基膨润土(潍坊华潍膨润土集团股份有限公司)为添加矿物材料。堆肥物料初始性质如表1所示。

表1 堆肥混合物料初始性质

Tab.1 Properties of composting materials

混合物	含水率/ %	粒径/ mm	有机质质量 分数/%	总磷质量比/ ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	总氮质量比/ ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	总钾质量比/ ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	碳氮比	pH 值
猪粪	78.89	<2.0	73.01	15.13	29.82	8.16	14.20	8.37
玉米秆	10.07	<5.0	94.18	1.14	11.41	28.42	47.88	6.75
粉煤灰	0.52	<0.25	—	0.20	—	3.24	—	11.67
风化煤	0.12	<1.0	91.07	0.06	6.67	8.28	79.20	7.78
膨润土	0.08	<0.10	—	1.78	0.01	10.56	—	9.53

注:“—”表示未检出。

堆肥试验装置为自行设计的长方体翻转式好氧堆肥反应器,如图1所示。外形尺寸为0.40 m × 0.40 m × 0.70 m,用厚度为1.0 cm的PVC板焊接,有效容积为0.10 m<sup>3</sup>,并用4.0 cm厚泡沫塑料板包裹作为保温层。按猪粪与秸秆质量比(以干质量计)1:2的比例进行混合,并添加干质量分数2.5%的粉煤灰、风化煤和膨润土等矿物质,对照处理中未添加任何矿物质,调节含水率至65%左右。将其充分混匀,并保证混合物料中颗粒物粒径小于1.0 cm,然后将混合物料及时装入翻转式好氧堆肥反应器,进行间歇式强制通风,堆制90 d,堆肥期间未进行碳氮比和含水率调节。每一处理重复2次。通风控制采用温度反馈-时间联合控制,分阶段间歇式强制通风,鼓风机功率为100 W,风压为0.04 MPa。在堆体升温阶段,通风量为0.04 m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>·min),高温维持期通风量为0.17 m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>·min),降温期通风量为0.04 m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>·min),通风间隔为20 min,每天定时于9:00、15:00和21:00左右自动翻转堆肥反应器实现翻堆。

### 1.2 测定指标及方法

堆体温度用精密水银温度计于每天9:00、15:00和21:00测量,取平均值作为当天堆体温度,同时测定当天气温。各处理于1、7、14、30、45、60和90 d采样,取样前先翻转堆肥器使物料混匀,然后多点取样,每次取样1 kg。样品分成2份,一份300 g鲜样用于测定pH值、水溶性有机碳和种子发芽指数;另一份700 g在40℃低温干燥,于陶瓷研钵中研磨后过0.15 mm孔径尼龙筛,用于测定总有机碳(TOC)和腐殖酸有机碳(EXC)。堆肥含水率测定采用鲜

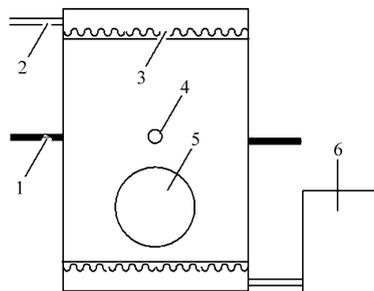


图1 堆肥反应器示意图

Fig.1 Schematic diagrams of composting reactor

1. 转轴 2. 排气孔 3. 布气系统 4. 测温孔 5. 进料口 6. 通风自控系统

样105℃干燥失重法,pH值测定采用电极法,种子发芽指数(GI)测定用雪里蕻种子萌发法<sup>[11]</sup>。进行红外光谱测定时,事先将一定量的干样品置于干燥箱中60℃干燥恒量,于玛瑙研钵中进行充分研磨,继续于60℃干燥恒量,称取50 mg堆肥样品与光谱纯的KBr固体混合后于玛瑙研钵中充分研磨并压片,用Bruker TENSOR 27型红外光谱仪测定,扫描波数范围为600~4 000 cm<sup>-1</sup>,扫描32次。水溶性有机碳(WSC)的测定,按水样质量比10:1振荡24 h,120 000 r/min离心15 min,滤液过0.45 μm滤膜并定量收集滤液,用浓磷酸调节pH值低于2,然后用TOC仪测定(TOC-5050A, Shimadzu)<sup>[12]</sup>。总有机碳(TOC)测定采用干样550℃灼烧失重法<sup>[1]</sup>。腐殖酸测定时,将干样品按水样质量比10:1用0.1 mol/L NaOH提取,将溶液分为两份,一份用于测定腐殖质有机碳(EXC);另一份调节pH值2.0后,过滤除去黑色沉淀(胡敏酸,HAC),留取滤液测定,此即富里酸有机碳(FAC),胡敏酸有机碳(HAC)的

含量为 EXC 和 FAC 的差值<sup>[17]</sup>。计算相关腐殖化指标<sup>[12]</sup>

$$R_H = \frac{C_{EX}}{C_{TO}} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_I = \frac{C_{HA}}{C_{TO}} \times 100\% \quad (2)$$

$$R_P = \frac{C_{HA}}{C_{EX}} \times 100\% \quad (3)$$

$$R_D = \frac{C_{HA}}{C_{FA}} \quad (4)$$

式中  $R_H$ ——腐殖化率, %

$R_I$ ——腐殖化指数, %

$R_P$ ——胡敏酸百分比, %

$R_D$ ——聚合度

$C_{TO}$ ——总有机碳含量, g/kg

$C_{EX}$ ——腐殖质有机碳含量, g/kg

$C_{HA}$ ——胡敏酸有机碳含量, g/kg

$C_{FA}$ ——富里酸有机碳含量, g/kg

试验中指标测定时均重复 3 次, 数据用 SPSS 18.0 软件进行 Univariate ANOVA 分析和 Turkey test 检验 ( $p < 0.05$ ), 各指标之间进行多元相关分析和逐步回归分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度和 pH 值

堆肥过程中温度的变化是微生物活动的标志<sup>[18]</sup>。本研究中堆肥过程的温度变化如图 2a 所示。在堆肥初期, 物料中易分解的有机物质在好氧微生物的作用下迅速分解并释放热能, 导致堆体温度迅速升至近 70℃, 并维持在 55℃ 以上超过 7 d。此后由于供气充足, 水分蒸发较盛, 带走大量热量, 导致堆体温度逐渐下降, 约在 35 d 后堆肥温度逐渐接近外界气温, 进入腐熟稳定期。此时, 堆肥不再吸引蚊蝇, 臭味消失, 具有新鲜的泥土味, 堆肥内出现了大量白色或灰白色的真菌斑点, 堆肥呈现疏松的

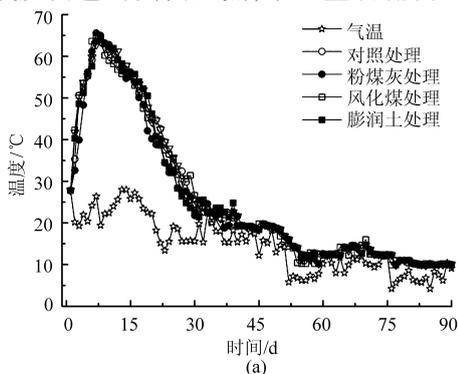


图 2 堆肥过程中温度和 pH 值随时间变化曲线

黑褐色团粒结构。这表明添加粉煤灰、风化煤或膨润土的猪粪好氧混合堆肥过程进行顺利。比较添加粉煤灰、风化煤或膨润土对猪粪好氧混合堆肥过程的温度变化影响可见, 添加粉煤灰、风化煤或膨润土对猪粪堆肥的堆体温度变化均无显著影响。研究结果与前人向杂草和树叶、污泥和动物粪便中添加磷石膏、石灰、生物炭或膨润土进行好氧堆肥的研究结果相类似<sup>[2,11-16]</sup>。按照我国《粪便无害化卫生标准》的要求, 堆肥最高温度达到 50~55℃ 以上持续 5~7 d, 或者在 55℃ 以上维持 3 d 即可达到无害化标准。可见, 在本试验中, 堆肥过程的温度变化满足好氧堆肥对温度的基本要求。

堆肥过程中, 各处理 pH 值均在最初几天有一定的降低, 此后随着堆肥时间的延长各处理 pH 值呈现先升高后降低并趋于稳定的趋势, 除粉煤灰处理以外其余处理 pH 值基本稳定在 7.83 左右 (图 2b)。在整个过程中, 堆肥的 pH 值基本满足好氧堆肥的 pH 值要求<sup>[2,11,18]</sup>。在堆肥初期 pH 值的降低, 可能与堆肥初期氨气的挥发损失、物料分解产生有机酸和 CO<sub>2</sub> 有关<sup>[1]</sup>。随着堆肥时间的延长, 氨化作用逐渐减弱, 有机物持续微生物分解, 形成的碳酸氢盐缓冲体系使得堆肥后期 pH 值稳定在 8.0 左右<sup>[2,4,11]</sup>。粉煤灰处理中, pH 值在 8.53~9.37 范围内波动, 可能是由于所添加的粉煤灰本身呈较强碱性, 在堆肥过程中有机质降解所产生的酸性体系, 不足以中和粉煤灰本身较强碱性所致<sup>[10-11,15]</sup>。研究结果与 Fang 等<sup>[10]</sup> 向污泥中添加粉煤灰、李荣华等<sup>[11]</sup> 向猪粪中添加不同比例的粉煤灰进行堆肥的研究结果相似。

### 2.2 TOC 和 WSC

堆肥过程中, 各处理 TOC 和 WSC 的变化如图 3 所示。堆肥过程中 TOC 逐渐降低并趋于相对稳定, 这一研究结果与前人在污泥、猪粪、禽类粪便和粉煤灰、沸石或生物炭进行混合好氧堆肥过程中 TOC 的

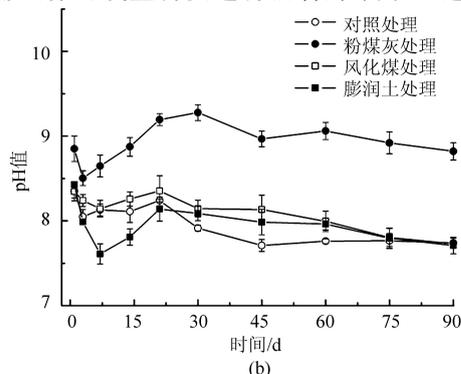
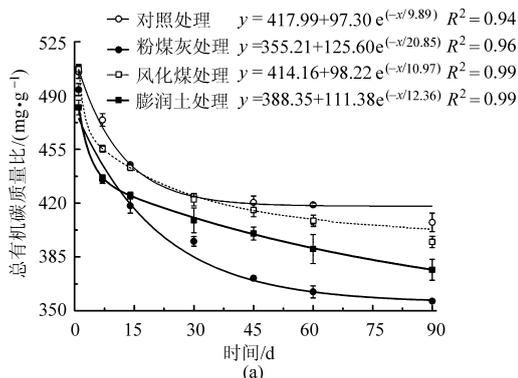


Fig. 2 Variation of temperature and pH during composting

变化趋势相似<sup>[11-15]</sup>,有机碳的变化符合准一级动力学过程<sup>[12]</sup>。在添加风化煤处理中,最初的 TOC 含量要稍高于添加粉煤灰和膨润土处理,这是由于粉煤灰和膨润土本身所含有有机质极少,而风化煤所含有有机质较多所致。随着堆肥过程的进行,90 d 后对照处理、粉煤灰处理、风化煤处理和膨润土处理中,TOC 分别下降了 16.68%、27.73%、23.21% 和 18.72%。堆肥过程中添加粉煤灰、风化煤或膨润土



能促进有机质的降解,可能是由于添加矿物增加了堆肥物料的孔隙和氧气供给,加速了有机质的好氧分解<sup>[1,14,16]</sup>。但是与添加风化煤和膨润土的处理相比,添加粉煤灰处理中 TOC 减少要稍多一些。这可能是由于向堆肥物料中添加具有较强碱性的物质(如石灰、粉煤灰等)容易促使有机质发生分解<sup>[11,19]</sup>,且粉煤灰的碱性要强于膨润土和风化煤,因而添加粉煤灰处理中 TOC 的减少相对较多。

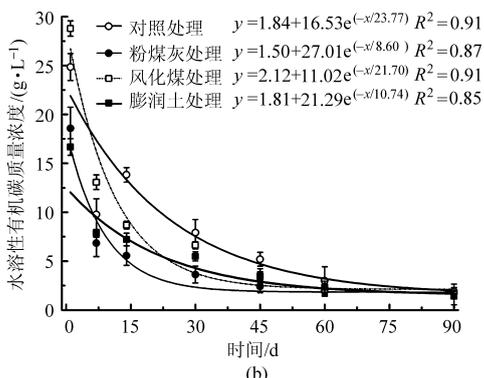


图3 堆肥过程中 TOC 和 WSC 含量随堆肥时间的变化曲线

Fig. 3 Change of total organic carbon and water-soluble carbon content during composting

在堆肥初期,对照处理、粉煤灰处理、风化煤处理和膨润土处理中 WSC 分别为 24.88、17.53、28.6 和 16.92 mg/g。添加粉煤灰处理 WSC 含量较高可能与粉煤灰本身 pH 值较高,能促使有机物分解有关<sup>[10,19]</sup>。随着堆肥时间的延长,对照处理的 WSC 含量则先升高后下降的变化趋势。因为在堆肥初始阶段,温度迅速升高,猪粪中易分解的脂肪和碳水化合物等有机物被微生物快速降解,生成较多的 WSC<sup>[5]</sup>。此后,随着有机物分解速度的减慢,原来分解产生的 WSC 又被微生物利用,含量逐渐降低。相比于对照处理,添加粉煤灰、风化煤和膨润土能显著降低堆肥 WSC 的含量,所有处理中堆肥最终 WSC 含量不足 2.5 mg/g。这可能是由于添加剂的引入增加了堆肥物料的孔隙和氧气供给,加速了水溶性有机质的好氧分解<sup>[1,14,16,20]</sup>。这一研究结果和高伟<sup>[5]</sup>等进行猪粪堆肥,Dias 等<sup>[12]</sup>将禽类粪便和生物炭,Huang 等<sup>[20]</sup>将猪粪和锯末,Said-Pullicino 等<sup>[21]</sup>将城市污泥及庭院修剪残体和烟草秸秆进行混合堆肥中 WSC 的变化规律相类似,即随着堆肥时间的延长,各处理的 WSC 含量逐渐降低并逐渐趋于稳定,说明矿化作用的进行和堆肥逐渐趋于腐熟<sup>[12,22]</sup>。

### 2.3 EXC、HAC 与 FAC

添加粉煤灰、风化煤和膨润土各处理中 EXC 含量随堆肥时间的变化如图 4a 所示。EXC 含量在堆肥初期,以对照处理和添加膨润土处理中最低(不

足 30 mg/g),风化煤处理最高(58.63 mg/g),这可能是由于风化煤本身含有较高的腐殖质所致。随着堆肥时间的延长,在所有处理中均呈现 EXC 含量先减少然后逐渐增加,FAC 含量逐渐减少(图 4b),HAC 含量逐渐增加的趋势(图 4c),且这些变化趋势可以用多元回归方程描述,这一研究结果和 Dias 等<sup>[12]</sup>的研究结果相一致。在堆肥过程中,所有处理的 EXC 含量随着堆肥时间的延长逐渐减少然后逐渐增加。高伟等在研究中也发现相同的 EXC 变化规律<sup>[5]</sup>。在堆肥初期,腐殖酸类物质含量减小的原因可能是由于微生物在高温阶段对水溶性有机物的快速分解所引起<sup>[12]</sup>。与对照处理相比,添加粉煤灰、风化煤和膨润土能显著促进猪粪堆肥有机物料的腐殖化过程。

虽然堆肥过程实质上是有机物质稳定化和腐殖化的过程,但 EXC 与堆肥材料的化学组成密切相关,仅用 EXC 含量的变化难以客观全面地反映有机物料的动态变化规律和堆肥的腐熟进程,因而常用腐殖化指标 HI、HR、PHA 和 DP 来描述堆肥的腐殖化过程<sup>[12,17]</sup>。相关腐殖化指标的变化如图 5 所示。随着堆肥时间的延长,HI、PHA 和 DP 基本持续增加,HR 呈现出先减小随后持续增加的趋势。HR 的变化规律和图 3 中 EXC 含量的变化趋势类似。PHA 和 DP 的持续增加说明了 HAC 含量逐渐增加,腐殖酸类有机物分子量逐渐增加,这恰是堆肥过程的本质,即小分子有机物逐渐被矿化分解并伴随着

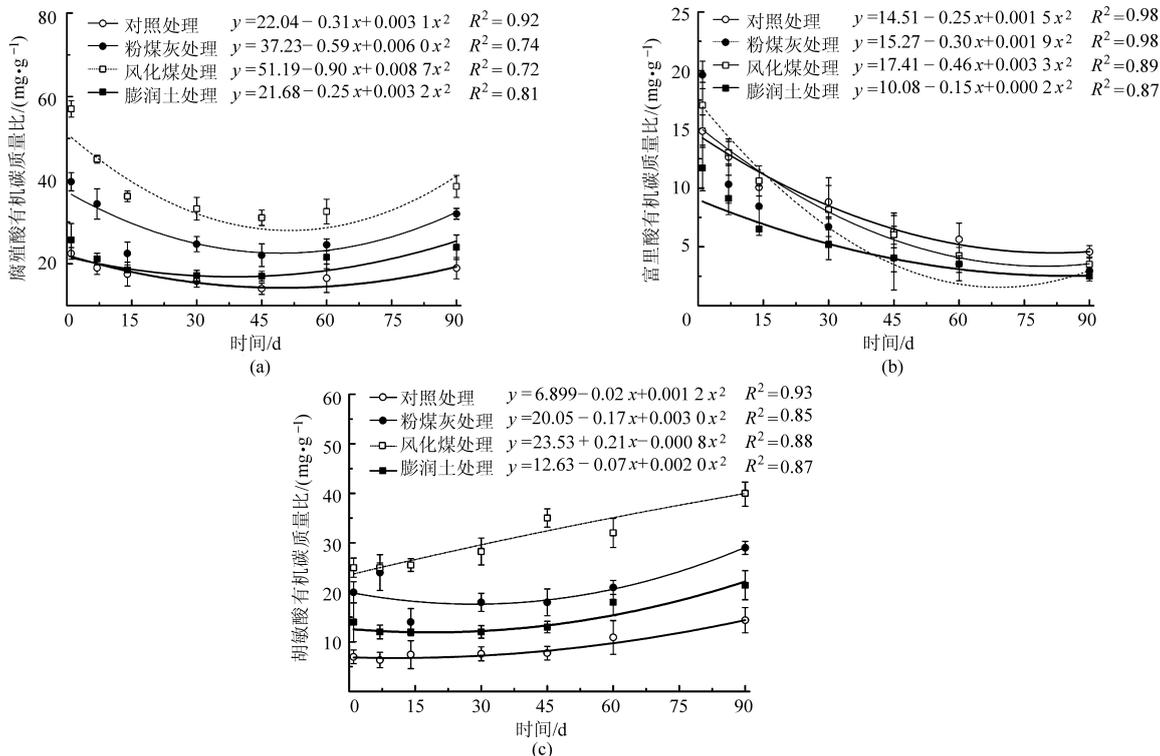


图4 堆肥过程中 EXC、HAC 与 FAC 含量随堆肥时间的变化曲线

Fig.4 Evolution of EXC, HAC and FAC in composting process

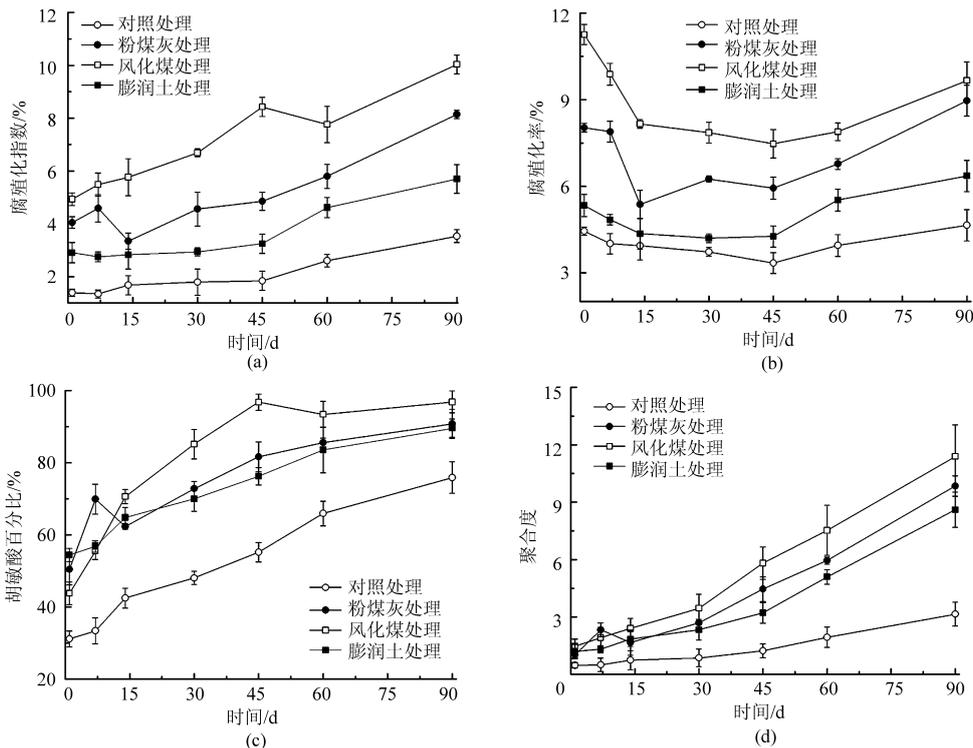


图5 堆肥过程中  $R_1$ 、 $R_H$ 、 $R_p$  和  $R_d$  随堆肥时间的变化曲线

Fig.5 Evolution of  $R_1$ ,  $R_H$ ,  $R_p$  and  $R_d$  in composting process

可被微生物降解的有机质向稳定的腐殖质转化的生物化学过程(腐殖化过程),这些变化规律证明了堆肥有机物的腐殖化过程顺利进行<sup>[17]</sup>。比较各处理中腐殖化指标的变化可见,至90 d堆肥结束,添加粉煤灰、风化煤和膨润土处理中 HI、PHA 和 DP 分

别比对照处理高 2.31、1.20 和 3.12,2.84、1.37 和 3.61,1.61、1.18 和 2.73 倍,说明添加粉煤灰、风化煤和膨润土等矿物有利于猪粪堆肥腐殖化过程的进行。这一研究结果和图 3 中 TOC 和 WSC 的变化相印证,研究结果也与前人的研究结果相似<sup>[5,12,17,21]</sup>。

## 2.4 FTIR

堆肥化过程中伴随着有机物料的降解和腐殖质的生成,有机物料组分变化极其复杂,在不破坏原物质的前提下,追踪物料在降解过程中的整体变化,对于评价堆肥的腐熟度尤为重要<sup>[23-24]</sup>。红外光谱(FTIR)可以提供堆肥过程中腐殖质的官能团信息及腐殖质骨架信息,堆肥前后 FTIR 的变化反映了

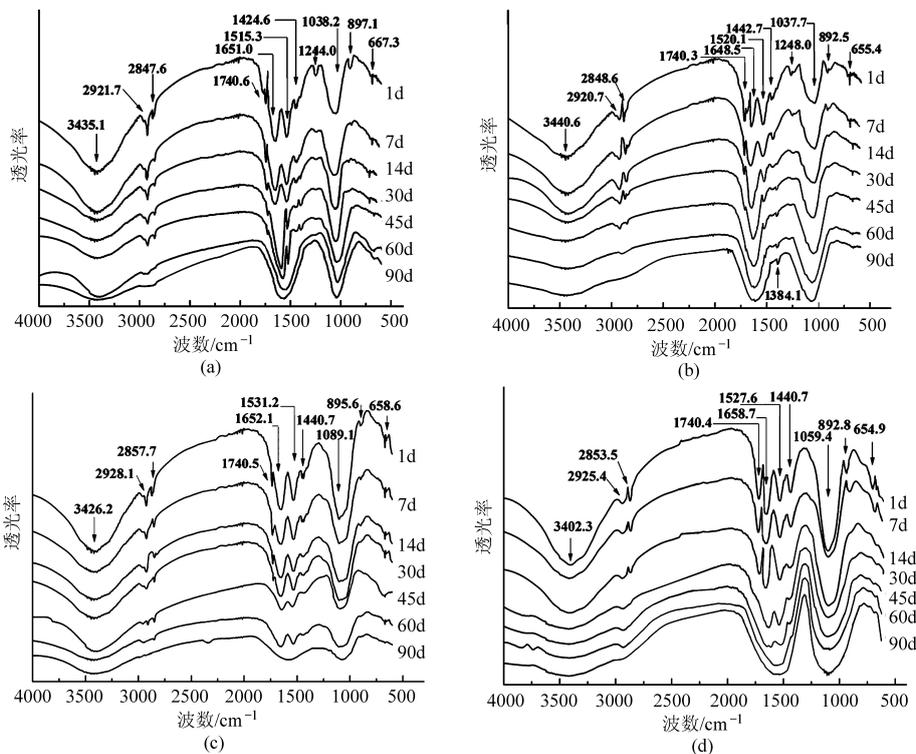


图6 堆肥过程中物料的 FTIR 谱图

Fig.6 FTIR spectra characteristics of different composting stages

(a) 对照处理 (b) 粉煤灰处理 (c) 风化煤处理 (d) 膨润土处理

结合图6和表2可见,物料在波数 $3450\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 处的一OH伸缩振动峰和波数 $920\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ 处的C—H伸缩振动峰强度随着堆肥时间的延长而逐渐降低。这表明物料中的碳水化合物、蛋白质和酰胺类化合物逐渐分解,羟基和次亚甲基基团不断减少,说明随着堆肥过程的进行,堆体内部环境发生了变化,物料被生物降解,与好氧堆肥的机理相吻合<sup>[24]</sup>。物料在波数 $1740\text{ cm}^{-1}$ 附近来自纤维素、醛、酮、羧酸类化合物中的C=O伸缩峰,也随着堆肥时间的延长强度逐渐降低并基本在60d以后消失。表明物料中的羧酸类化合物发生了水解,并且羧酸与游离的阳离子形成羧酸盐,这与王引权等<sup>[23]</sup>以葡萄枝条为原料进行好氧静态堆肥,Íñiguez等<sup>[24]</sup>以龙舌兰为原料进行好氧堆肥中的研究结果相类似。在波数 $1650\text{ cm}^{-1}$ 附近由酰胺类、胺和胺盐中的N—H面内弯曲振动<sup>[24]</sup>,羧酸盐中C=O伸缩和—COO—伸缩,烯烃和芳香族的C=C伸缩所引起的吸收峰<sup>[21]</sup>,随着堆肥时间的延长强度逐渐增加,可能是

堆肥过程中多糖、脂肪、酰胺及芳香类物质的演化,能为研究堆肥中有机成分的转化提供有力的证据<sup>[25]</sup>。添加不同矿物质添加剂的猪粪混合物料在堆肥化过程的FTIR变化如图6所示,FTIR特征吸收带归属如表2所示。由图6可见,堆肥过程中,各处理有机物料的FTIR具有相似的光谱特征,仅相对强度上有一定的差异。

由于堆肥过程中伴随着木质素的分解及木质素残体与其他分解生成的有机中间产物聚合生成腐殖质所致<sup>[24]</sup>。波数 $1530\sim 1510\text{ cm}^{-1}$ 附近处由芳香环骨架的伸缩振动引起的吸收峰,强度也随着堆肥时间的延长有逐渐增加的趋势。这说明了随着易降解有机物料的分解,大分子含芳香环类物质含量逐渐增加,木质素残体与其他分解生成的有机中间产物发生聚合生成的腐殖质和酰胺类物质的含量也逐渐增加<sup>[23]</sup>。在波数 $1530\sim 1510\text{ cm}^{-1}$ 处由芳香环骨架的伸缩振动吸收峰,也与后期堆体中形成的酰胺类化合物有关,导致该峰与波数 $1650\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 附近处的振动峰叠加<sup>[23-24]</sup>。由于这些吸收峰属于碳水化合物、脂肪族化合物、氨基酸盐等化合物中的一CH<sub>2</sub>和—CH<sub>3</sub>面内弯曲振动、C—O伸缩;木质素、脂肪族化合物和羧酸盐类化合物中的一CH<sub>2</sub>面内弯曲、—COO对称、—OH面内弯曲振动,以及酚类、芳醚和酯类化合物中的C—O—C、C—O伸缩振动和硝酸盐中的N—O伸缩振动,表明随着堆肥过程的

进行,堆体中易降解有机物料逐渐分解,稳定的大分子含芳香环类物质含量逐渐增加,并且木质素残体与其他分解生成的有机中间产物聚合生成腐殖质和酰胺类物质含量逐渐增加<sup>[23]</sup>。在 $1\ 038\ \text{cm}^{-1}$ 附近处碳水化合物中的C—O伸缩、—OH面内弯曲和—C—C—伸缩峰,也随着堆肥时间的延长强度逐渐增加,暗示了堆肥过程中微生物的活动。但比较不同处理的FTIR差异可见,不同处理之间吸收峰的差异并不显著,这可能是由于虽然不同处理之间的堆肥物料组成存在一定差异,但是主要成分仍是

猪粪和玉米秸秆,这一研究结果与王引权等的研究结果相似<sup>[23-24]</sup>。

总体而言,在整个堆肥过程中,添加粉煤灰、风化煤和膨润土对有机物料的FTIR变化无明显影响。红外光谱数据显示,堆肥有机质降解可持续至60 d以后,堆肥过程伴随着含—OH、—CH<sub>3</sub>和—CH<sub>2</sub>基团的化合物相对减少,而含—C=O、C—O—C、—COO基团和含芳香环类物质含量的增加,说明堆肥过程中伴随着脂肪族化合物减少和芳香族化合物增加的有机质生物矿化过程。

表2 FTIR特征吸收带归属

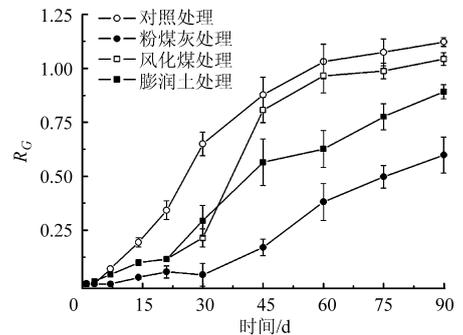
Tab.2 Assignment of FTIR spectra

波数/cm <sup>-1</sup>	振动峰归属	峰来源或组成	文献来源
3 450 ~ 3 400	O—H 伸缩	碳水化合物、酰胺化合物、蛋白质和水分	[23]
2 920 ~ 2 850	C—H 伸缩	碳水化合物或脂肪族化合物中的亚甲基	[24, 25]
1 740 ~ 1 720	C=O 伸缩	醛、酮、羧酸类化合物	[24]
1 650 ~ 1 600	C=O 伸缩、—COO—伸缩、C=C 伸缩、N—H 伸缩	羧酸盐、酰胺类、脂类、烯烃、芳香族、胺类	[23]
1 530 ~ 1 510	芳香环骨骼	木质素、纤维素	[24, 25]
1 460 ~ 1 445	—CH <sub>2</sub> 、—CH <sub>3</sub> 伸缩	碳水化合物、脂肪族化合物、氨基酸盐	[23]
1 430 ~ 1 420	C—O 伸缩;—CH <sub>2</sub> 弯曲、—COO <sup>-</sup> 对称、—OH 弯曲	木质素、脂肪族化合物、羧酸盐	[25]
1 384	O—N 伸缩	硝基、亚硝基类	[23, 24]
1 332 ~ 1 320	—OH 弯曲;C—N 伸缩	碳水化合物,对、邻氨基芳香环	[23, 24]
1 264 ~ 1 245	C—O—C, C—O 伸缩	酚类、芳醚、酯类	[24]
1 160 ~ 1 105	C—O—C, C—O, C—N 伸缩	碳水化合物、脂肪族化合物、氨基酸盐	[23]
1 080	C—O—C 伸缩、C—H 伸缩	糖类、半纤维素	[24]
1 050 ~ 1 030	C—O 伸缩、—OH 弯曲	碳水化合物	[23, 25]
890 ~ 870	—C—C—伸缩	碳水化合物	[25]

## 2.5 GI

通过对堆肥种子发芽指数的研究,不但可以检测堆肥样品中的残留植物毒性,而且也能预计毒性的发展<sup>[22]</sup>。GI随堆肥时间的变化如图7所示。由图7可知,对照处理的GI增加迅速,至90 d堆肥结束时高达1.10;而添加粉煤灰、风化煤和膨润土的处理中GI增加相对较慢,至90 d堆肥结束时GI仍显著低于对照处理,添加粉煤灰、风化煤和膨润土处理的GI在90 d堆肥结束时分别为1.03、0.89和0.53,3种矿物对GI的影响大小顺序依次为粉煤灰、膨润土、风化煤。添加粉煤灰和膨润土对GI有一定影响的原因,可能是由于添加碱性物质(粉煤灰)或较高盐含量的物质(膨润土)会对种子发芽产生一定抑制作用所致<sup>[1,11,19-20]</sup>,但这种作用会随着堆肥时间的延长而逐渐降低。实际在进行堆肥最终产品的腐熟度评价时,常以GI大于0.5为判断标准<sup>[26]</sup>。可以认为,90 d堆肥结束时,所有堆肥处理均基本达到腐熟水平。

对所有处理的各指标之间进行多元逐步回归分析后发现,一元线性回归模型能较好的描述堆肥的腐熟,对照处理  $R_c = 1.6369 - 0.1196C_{FA}$  ( $R^2 = 0.9329$ ),粉煤灰处理  $R_c = -0.1117 + 0.0662R_D$

图7 雪里蕻种子发芽指数  $R_G$  随堆肥时间的变化曲线Fig.7 Change of Potherb mustard (*Ardisiasquamulosa presl*) germination index  $R_G$ 

( $R^2 = 0.9572$ ),风化煤处理  $R_c = -0.1316 + 0.1205R_D$  ( $R^2 = 0.8873$ ),膨润土处理  $R_c = -1.4276 + 0.0252R_D$  ( $R^2 = 0.9786$ )。分析堆肥过程中各指标的多元相关关系可知,GI、TOC、WSC和FAC之间显著负相关,HAC、GI、 $R_I$ 、 $R_p$ 和 $R_D$ 之间显著正相关(表3)。这也证明了堆肥的腐熟过程本身就是植物毒性的脱出过程和有机质的腐殖化和稳定化过程,随着TOC、WSC和FAC含量的降低,HAC含量的增加和 $R_p$ 比例的逐渐升高, $R_I$ 和 $R_D$ 逐渐增大,堆肥趋于稳定,生物毒性降低, $R_c$ 增加<sup>[17]</sup>。

表3 各指标间的相关性分析

Tab.3 Multivariate correlations among related index

	对照处理									粉煤灰处理								
	WSC	EXC	FAC	HAC	PHA	HI	HR	DP	GI	WSC	EXC	FAC	HAC	PHA	HI	HR	DP	GI
TOC	0.91**	0.76*	0.97**	-0.65	-0.88**	-0.72*	0.28	-0.72*	-0.91**	0.99**	0.67	0.99**	-0.27	-0.95**	-0.59	0.14	-0.79*	-0.72*
WSC		0.69	0.90**	-0.62	-0.82*	-0.69	0.25	-0.71	-0.86**		0.72*	1.00**	-0.20	-0.93**	-0.53	0.21	-0.72*	-0.84*
EXC			0.66	-0.02	-0.41	-0.12	0.84**	-0.14	-0.57			0.72*	0.52	-0.43	0.20	0.83*	-0.11	-0.06
FAC				-0.76*	-0.95**	-0.82*	0.17	-0.83*	-0.97**				-0.21	-0.93**	-0.53	0.21	-0.72*	-0.74*
HAC					0.91**	0.99**	0.51	0.99**	0.79*					0.52	0.93**	0.91**	0.73*	0.71*
PHA						0.95**	0.12	0.95**	0.96**						0.78*	0.13	0.89**	0.80*
HI							0.42	0.99**	0.84**							0.72*	0.92**	0.88**
HR								0.39	-0.10								0.45	0.47
DP																		0.98**

	风化煤处理									膨润土处理								
	WSC	EXC	FAC	HAC	PHA	HI	HR	DP	GI	WSC	EXC	FAC	HAC	PHA	HI	HR	DP	GI
TOC	0.99**	0.89**	0.97**	-0.77*	-0.92**	-0.85**	0.71*	-0.78*	-0.79*	0.99**	0.36	0.98**	-0.55	-0.93**	-0.70	-0.22	-0.78*	-0.88**
WSC		0.93**	0.95**	-0.69	-0.89**	-0.78*	0.78*	-0.71	-0.74*		0.43	0.96**	-0.46	-0.87**	-0.62	-0.13	-0.71	-0.82*
EXC			0.83*	-0.48	-0.84**	-0.58	0.96**	-0.46	-0.57			0.38	0.56	-0.08	0.40	0.83*	0.27	0.01
FAC				-0.85**	-0.95**	-0.91**	0.66	-0.87**	-0.90**				-0.55	-0.95**	-0.69	-0.18	-0.78*	-0.89**
HAC					0.86**	0.99**	-0.27	0.96**	0.93**					0.78*	0.98**	0.92**	0.94**	0.81*
PHA						0.90**	-0.71*	0.80*	0.89**						0.87**	0.46	0.92**	0.98**
HI							-0.36	0.96**	0.93**							0.83*	0.98**	0.89**
HR								-0.22	-0.39								0.74*	0.53
DP																		0.94**

注: \*表示在0.05水平存在显著相关, \*\*表示在0.01水平存在显著相关。

### 3 结论

(1) 添加粉煤灰、风化煤或膨润土对猪粪堆肥的堆体温度变化无显著影响。

(2) 各处理 TOC 和 WSC 含量均呈现出逐渐降低最后趋于相对稳定的趋势, 添加粉煤灰、风化煤和膨润土能促进有机质的降解, 促进作用大小依次为粉煤灰、膨润土、风化煤。

(3) 随着堆肥时间的延长, 所有处理均呈现出 EXC 含量先减少后逐渐增加, FAC 含量逐渐减少, HAC 含量逐渐增加,  $R_I$ 、 $R_p$  和  $R_D$  逐渐增加,  $R_H$  先减

小后增加的趋势, 添加粉煤灰、风化煤和膨润土等矿物有利于猪粪堆肥的腐殖化过程进行。

(4) 红外光谱数据显示, 在好氧堆肥过程中, 含有一OH、—CH<sub>3</sub>和—CH<sub>2</sub>基团的化合物相对减少, 而含有一C=O、C—O—C、—COO基团和含芳香环类物质的含量有所增加, 堆肥有机质降解可持续至60 d以后, 这对工程化堆肥具有一定的指导作用。

(5) 添加粉煤灰、风化煤和膨润土会导致堆肥初期 GI 增加相对较慢, 其对 GI 的影响大小顺序依次为粉煤灰、风化煤、膨润土, 但添加粉煤灰、风化煤和膨润土不影响堆肥的腐熟。

### 参 考 文 献

- Li R, Wang J J, Zhang Z, et al. Nutrient transformations during composting of pig manure with bentonite [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 121: 362–368.
- Gabhane J, Prince William S P M, Bidyadhar R, et al. Additives aided composting of green waste: effects on organic matter degradation, composting maturity, and quality of the finished compost [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114: 382–388.
- Chefetz B, Hatcher P G, Hadar Y, et al. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25(4): 776–785.
- Jiménez E I, García V P. Determination of maturity indices for city refuse composts [J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 1992, 38(4): 331–343.
- 高伟, 郑国砥, 高定, 等. 堆肥处理过程中猪粪有机物的动态变化特征[J]. *环境科学*, 2006, 27(5): 986–990.  
Gao Wei, Zheng Guodi, Gao Ding, et al. Transformation of organic matter during thermophilic composting of pig manure [J]. *Environmental Science*, 2006, 27(5): 986–990. (in Chinese)
- 卢丽兰, 王旭东, 孟杰. 鸡粪腐解过程中不同溶性腐殖质的动态变化[J]. *中国土壤与肥料*, 2009(6): 57–63.

- Lu Lilan, Wang Xudong, Meng Jie. Dynamic changes of different soluble humus substances in chickenmanure [J]. *Soil and Fertilizer Sciences*, 2009(6): 57–63.
- 7 Castaldi P, Alberti G, Merella R, et al. Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity [J]. *Waste Management*, 2005, 25(2): 209–213.
- 8 廖新佛, 吴银宝, 王植三, 等. 堆体大小对猪粪堆肥的影响和袋装堆肥的研究[J]. *农业工程学报*, 2003, 19(4): 287–290.
- Liao Xindi, Wu Yinbao, Wang Zhisun, et al. Effects of pile size and packaging on swine manure composting [J]. *Transactions of the CSAE*, 2003, 19(4): 287–290. (in Chinese)
- 9 李吉进, 郝晋民, 邹国元, 等. 高温堆肥碳氮循环及腐殖质变化特征研究[J]. *生态环境*, 2004, 13(3): 332–334.
- Li Jijin, Hao Jinmin, Zou Guoyuan, et al. Carbon and nitrogen circulation and humus characteristics of high-temperature composting [J]. *Ecology and Environment*, 2004, 13(3): 332–334. (in Chinese)
- 10 Fang M, Wong J W C, Ma K K, et al. Co-composting of sewage sludge and coal fly ash: nutrient transformations[J]. *Bioresource Technology*, 1999, 67(1): 19–24.
- 11 李荣华, 张广杰, 秦睿, 等. 粉煤灰和猪粪好氧混合堆肥过程中养分转化研究[J]. *农业机械学报*, 2012, 43(4): 100–105, 142.
- Li Ronghua, Zhang Guangjie, Qin Rui, et al. Nutrient transformation during swine manure co-composting with flyash under aerobic conditions [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2012, 43(4): 100–105, 142. (in Chinese)
- 12 Dias B O, Silva C A, Higashikawa F S, et al. Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: effect on organic matter degradation and humification[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(4): 1239–1246.
- 13 Hua L, Chen Y, Wu W. Impacts upon soil quality and plant growth of bamboo charcoal addition to composted sludge[J]. *Environmental Technology*, 2012, 33(1–3): 61–68.
- 14 Himanen M, Hänninen K. Effect of commercial mineral-based additives on composting and compost quality [J]. *Waste Management*, 2009, 29(8): 2265–2273.
- 15 Stylianou M A, Inglezakis V J, Moustakas K G, et al. Improvement of the quality of sewage sludge compost by adding natural clinoptilolite[J]. *Desalination*, 2008, 224(1–3): 240–249.
- 16 Villaseñor J, Rodríguez L, Fernández F J. Composting domestic sewage sludge with natural zeolites in a rotary drum reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 1447–1454.
- 17 Sánchez-Monedero M A, Roig A, Martínez-Pardo C, et al. A microanalysis method for determining total organic carbon in extracts of humic substances. Relationships between total organic carbon and oxidable carbon [J]. *Bioresource Technology*, 1996, 57(3): 291–295.
- 18 Kopec M, Gondek K, Baran A. Assessment of respiration activity and ecotoxicity of composts containing biopolymers[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 89: 137–142
- 19 陈广银, 王德汉, 吴艳, 等. 石灰预处理对树叶堆肥过程中养分转化的影响[J]. *生态环境*, 2007, 16(1): 77–82.
- Chen Guangyin, Wang Dehan, Wu Yan, et al. Effect of lime-pretreatment on nutrient transformation of leaves compost [J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(1): 77–82. (in Chinese)
- 20 Huang G F, Wu Q T, Wong J W C, et al. Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(15): 1834–1842.
- 21 Said-Pullicino D, Erriquens F G, Gigliotti G. Changes in the chemical characteristics of water-extractable organic matter during composting and their influence on compost stability and maturity [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(9): 1822–1831.
- 22 Bernal M P, Alburquerque J A, Moral R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(22): 5444–5453.
- 23 王引权, Frank S, 张仁陟, 等. 葡萄枝条堆肥化过程中的生物化学变化和物质转化特征[J]. *果树学报*, 2005, 22(2): 115–120.
- Wang Yinquan, Frank S, Zhang Renzhi, et al. Biochemical changes and characteristics of organic matter transformation during composting process of vineyard prunings[J]. *Journal of Fruit Science*, 2005, 22(2): 115–120. (in Chinese)
- 24 Íñiguez G, Valadez A, Manríquez R, et al. Utilization of by-products from the tequila industry. Part 10: characterization of different decomposition stages of agave tequilana webber bagasse using FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy[J]. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 2011, 27(1): 61–74.
- 25 Tandy S, Healey J R, Nason M A, et al. FT-IR as an alternative method for measuring chemical properties during composting [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14): 5431–5436.
- 26 Zucconi F, Pera A, Forte M, et al. Evaluating toxicity of immature compost[J]. *Biocycle*, 1981, 22(2): 54–57.

notches were studied. Based on the relation of flow rate *vs* pressure drop characteristic, the discharge coefficient as a function of Reynolds' number was obtained by using experimental study and theoretical analysis methods. The stable value of the discharge coefficient was also given, and its variation pattern with variable openings was discussed. Based on high consistency between theoretical values and experimental results, the steady flow force and throttling stiffness were investigated, and the results agreed with observed ones were obtained. It was shown that spheroid-notch was applicable under the case of rapid pressure establishing as its discharge coefficient was high when the opening was small, and its flow ability was excellent. Triangle-notch was suitable for the circumstances of high precise control due to high throttling stiffness and smooth increase of flow rate. Divergent U-notch was applied to the conditions of rapid response and stability. The research can be extended to structure optimization and characteristics study of notches, and also provide some useful references for the design of high-performance hydraulic control valves.

**Key words:** Notch Stationary flow characteristics Pressure distribution Discharge coefficient Flow force Throttling stiffness

(上接第 198 页)

## Effect of Mineral-based Additives on Organic Matter Degradation during Pig Manure Aerobic Composting

Li Ronghua<sup>1</sup> Zhang Guangjie<sup>1</sup> Wang Quan<sup>1</sup> Zhang Zengqiang<sup>2</sup> Mao Hui<sup>1</sup>

(1. College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China

2. Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling, Shaanxi 712100, China)

**Abstract:** In order to investigate the effect of mineral-based additives on organic matter degradation during composting of pig manure under aerobic condition, pig manure was mixed with corn stalk powder and the mixture was composted for 90 days after amending with mineral-based additives such as flyash, weathered brown coal, and bentonite at 2.5% addition amounts. And the organic matter degradation characteristics were evaluated by chemical analysis and FTIR methods. The results showed that the additives had no remarkable influence on composts temperature evolution. During the thermophilic phase, temperatures above 55°C were rapidly established and continued over a week with the maximum temperatures up to 70°C in all the composts. TOC and WSC decreased as composting progress, whereas the TOC decrease was enhanced in order of flyash, bentonite and weathered brown coal. Mineral additives improved the composts humification. Germination index of *Ardisiasquamulosa presl* seeds showed a significant negative correlation with WSC, and presented significant positive correlations with PHA and DP. The organic matter of the pig manure-additive mixture was characterized by a high polymerisation degree of the humic-like substances, with a relative high proportion of humic acids in relation to fulvic acids. The FTIR analysis showed that the contents of the compounds with —OH, —CH<sub>3</sub> and —CH<sub>2</sub> groups decreased with time, while the contents of the compounds with —C=O, —C—O—C, —COO and aromatic groups increased with time, and the organic matter degradation process could be last for 60 days during composting. The GI values increased with composting time, while the developments were significant inhibited during the initial stage when mineral-based additives were added. After 90 days composting GI values were over 0.5 indicating the maturity composts for all treatments.

**Key words:** Mineral-based additives Pig manure Compost Organic matter degradation Infrared spectroscopy