

化学和黏土矿物钝化剂对牛粪秸秆堆肥磷形态转化的影响

郜斌斌¹, 王选², 王珏¹, 樊秉乾¹, 常瑞雪¹, 陈清^{1*}

(1. 农田土壤污染防治与修复北京市重点实验室, 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193; 2. 中国科学院遗传与发育生物学研究所农业资源研究中心, 中国科学院农业水资源重点实验室, 河北省节水农业重点实验室, 石家庄 050021)

摘要: 盲目施用粪肥导致农田土壤磷素(P)积累和产生的面源污染等环境风险已引起人们的重视。该文通过在牛粪秸秆堆肥过程中, 添加质量分数2.5%的化学物质或黏土矿物2类磷素钝化剂, 研究其对磷素形态转化的影响。结果显示, 和对照相比, 添加氧化钙、氧化镁、硫酸亚铁和明矾可明显降低堆肥产品中磷素的活性, 水溶性磷(water extract phosphorus, WEP)占总磷(total phosphorus, TP)百分比分别为: 38.0%、60.2%、58.8%、28.9%; 添加蛭石和沸石使堆肥产品中WEP占TP百分比分别下降11.7%、17.3%。第35天堆肥样品的Hedley磷分组结果显示, 添加氧化钙和氧化镁主要促进了 H_2O-P_i 向更稳定态的 $NaHCO_3-P_i$ 、 $HCl-P$ (P_i 和 P_o)、残余态-P转化; 添加硫酸亚铁和明矾主要促进了 H_2O-P_i 向更稳定态的 $NaOH-P$ (P_i 和 P_o)、残余态-P转化。添加黏土矿物钝化剂均略微促进了不稳定态磷 H_2O-P_i 和 $NaHCO_3-P_i$ 向稳定态磷 $HCl-P_i$ 转化。堆肥结束时添加MgO明显提高了堆体的pH值, 其他处理均对pH值影响较小。综合来看硫酸亚铁、明矾、沸石和蛭石依次为较好的磷素钝化材料。

关键词: 粪; 堆肥; 磷; 钝化; 化学添加剂; 黏土矿物添加剂

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.02.031

中图分类号: S141.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2019)-02-0242-08

郜斌斌, 王选, 王珏, 樊秉乾, 常瑞雪, 陈清. 化学和黏土矿物钝化剂对牛粪秸秆堆肥磷形态转化的影响[J]. 农业工程学报, 2019, 35(2): 242—249. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.02.031 <http://www.tcsae.org>
Gao Binbin, Wang Xuan, Wang Jue, Fan Bingqian, Chang Ruixue, Chen Qing. Effects of chemical and clay mineral additives on phosphorus transformation during cow manure and corn stover composting[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(2): 242—249. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.02.031 <http://www.tcsae.org>

0 引言

磷(P)通常被认为是水体富营养化的限制性营养元素^[1], 而农业生产通常是水体污染磷素的重要来源^[2]; 第一次全国污染源普查公报显示, 2010年畜禽养殖业总磷排放量占全国总磷排放量的37.9%。随着中国畜禽养殖规模的扩大和养殖集约化程度的不断提高, 畜禽养殖业带来的磷素污染环境风险将日益严重^[3]。

畜禽粪便经过堆肥处理可转化为优质的商品有机肥料, 但与作物的生长需求相比, 有机肥的N/P比通常较低, 当以满足作物氮素需求施肥时, 会导致磷素投入过量, 造成土壤磷素的大量累积。土壤中磷素的不断积累降低了土壤对磷素的吸附能力, 进而加剧了磷素从农田向水体的迁移^[4]。有机肥施用除本身带入大量活性磷增加

磷素环境风险之外, 还会改变土壤的理化性质以及生物化学过程提高磷素在土壤中的移动性; Koopmans等^[5]指出有机肥中含有大量腐殖质, 施入土壤后会与钙、铁、铝等盐类发生螯合作用, 或者有机肥中的腐殖酸和其他有机酸等与磷酸根离子竞争吸附位点, 导致了部分钙磷、铁磷、铝磷的释放; 另外有机肥施用带入大量的有机物, 促进了土壤有机磷的矿化^[6], 这都增加了磷素在土壤中的移动性和环境风险。

为减少农田施用有机肥后带来的磷素环境问题, 在畜禽粪便堆肥过程中添加磷素钝化材料是一种行之有效的方法; Moore和Miller^[7]向畜禽粪便中添加了不同种类和浓度梯度的Ca、Fe、Al盐, 结果显示添加硫酸铝、硫酸亚铁和生石灰均可以使粪肥中水溶性磷(water extract phosphorus, WEP)从2000 mg/kg左右降低到1 mg/kg以下。Shreve等^[8]采用降雨模拟装置进行小范围试验得出, 在粪肥中添加 $FeSO_4$ 和 $KAl(SO_4)_2$, 分别使径流中WEP浓度减少了77%和87%, 而且它们还能降低氨挥发, 起到保存氮素的作用^[9]。杨宇等考察了添加氯化镁($MgCl_2$)对猪粪高温堆肥过程中氮、磷养分转化的影响, Hedley磷分级结果显示, 堆肥结束后未添加钝化剂的对照处理不稳定态磷(H_2O-P 和 $NaHCO_3-P$)占总磷的比例从30%提高到65%, 而添加 $MgCl_2$ 的堆体不稳定态磷的比例保持在30%, 而且氨挥发比对照处理减少58%^[10]。除了通过化学作用固定磷素, 黏土矿物的物理吸附也能达到一

收稿日期: 2018-04-25 修订日期: 2019-01-11

基金项目: 国家重点研发计划“京津冀设施农业面源和重金属污染防治技术示范”(2016YFD0801006); 国家重点研发计划“黄淮海集约化奶牛养殖污染防治技术模式研究与示范”(2017YFD0801404); 河北省农业关键共性技术攻关专项(18226607D); 河北现代农业产业技术体系奶牛产业创新团队(HBCT2018120206); 河北现代农业产业技术体系蛋肉鸡产业创新团队(HBCT2018150209)

作者简介: 郜斌斌, 研究方向: 固体废弃物处理与资源化利用, 土壤污染修复。Email: binbgao@126.com

*通信作者: 陈清, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 设施土壤修复与面源污染防治, 废弃物资源肥料化利用。Email: qchen@cau.edu.cn

定的磷素固定作用。黏土矿物是一种层状铝硅酸盐矿物，属硅氧四面体或铝（镁）氧（氢氧）八面体结构，因其具有吸附能力可以吸附磷素，已在废水除磷方面有较广泛的应用^[11-14]；黏土矿物材料还可以吸附氨气降低氨挥发，并提高堆肥的品质，在堆肥领域也有较广泛的应用^[15-18]。

化学钝化剂的特点是对磷素的钝化以化学沉淀为主，效果好且稳定，但是添加化学磷素钝化剂处理的堆肥施用到土壤后，堆肥产品中磷素养分可能不易被作物活化利用。黏土矿物钝化剂的特点是对磷素的钝化以物理吸附为主，效果较差，但是添加黏土矿物磷素钝化剂处理的堆肥施用到土壤后，堆肥产品中磷素养分释放可能影响较小。施用添加磷素钝化剂处理的堆肥产品的农田，可以减少粪肥中磷素在作物生长前期不必要的损失，从而增加磷素的潜在利用效率。在作物需磷关键期，在水肥管理过程中增施部分氨基酸或者柠檬酸类磷素活化剂肥料可以活化粪肥中被固定的磷素，从而解决磷素供应不足问题。

中国的堆肥技术研究深入，具有先进的规模化堆肥产业，但是未将废弃物功能化处理与源头控制磷素面源污染紧密联系。国内外有较多学者对于粪肥中的磷素钝化进行了研究，施用的材料包括氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙、明矾、氯化铁、氟化钙、氧化镁、红泥、沸石等^[7,9,19-21]，

但是多集中在将粪肥和钝化剂直接混合来减少磷素的突发性损失。因此，针对中国农田中存在的氮磷供需失衡问题以及水体中存在的日益严重的水体富营养化问题，本试验利用成熟的堆肥工艺与技术，在粪肥堆肥过程中添加磷素钝化剂，研究不同类型的钝化剂与粪肥中磷素的结合方式与形态及其钝化效果，在废弃物功能化过程中降低堆体中磷素的活性，以期为粪肥的磷素管理和降低面源污染风险提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验在中国科学院遗传与发育生物学研究所农业资源研究中心栾城生态农业系统试验站试验室内进行。堆肥原料为鲜牛粪和青贮玉米秸秆，均取自石家庄市栾城区鼎源牧业奶牛场。试验所用化学钝化剂为氧化钙（CaO）、轻质氧化镁（MgO）、明矾（KAl(SO₄)₂·12H₂O）和硫酸亚铁（FeSO₄·7H₂O），均购自国药分析纯试剂；黏土钝化剂为蛭石（vermiculite）、沸石（zeolite）、麦饭石（medical stone）和膨润土（bentonite），均为市场购买；钝化剂风干后粉碎过 60 目筛备用。本文共进行添加化学物质（第 1 批）和黏土矿物（第 2 批）的 2 批堆肥试验，主要原料的基本理化性质如表 1 所示。

表 1 堆肥原料理化性状
Table 1 Characteristics of composting feedstock

添加剂类型 Additives types	试验材料 Materials	pH 值 pH value	总有机碳 Total organic carbon, TOC/(g·kg ⁻¹)	总氮 Total nitrogen, TN/ (g·kg ⁻¹)	水溶性磷 Water extract phosphorus, WEP/ (g·kg ⁻¹)	总磷 Total phosphorus, TP/(g·kg ⁻¹)	含水率 Moisture content/%
化学添加剂 Chemical additives	牛粪 Cow manure	7.80	288	11.91	1.61	4.46	69.78
	玉米秸秆 Corn stover	4.18	574	12.05	0.78	1.70	45.33
黏土添加剂 Clay mineral additives	牛粪 Cow manure	7.48	181	8.79	0.92	2.74	73.60
	玉米秸秆 Corn stover	5.66	572	13.55	0.61	1.97	40.38

1.2 试验设计与分析方法

1.2.1 试验设计

每批堆肥试验共设置 5 个处理，反应开始前，将秸秆粉碎至 1~5 cm 左右的小段，钝化剂添加量为物料干质量的 2.5%；堆肥物料按鲜质量比 3:2，即牛粪 15 kg、秸秆 10 kg 混合，然后添加 0.25 kg 钝化剂后混合均匀。以未加钝化剂的堆肥作为对照（CK）处理。第 1 批堆肥处理：T1（CK1）：牛粪+秸秆；T2：牛粪+秸秆+CaO；T3：牛粪+秸秆+MgO；T4：牛粪+秸秆+FeSO₄；T5：牛粪+秸秆+ KAl(SO₄)₂。第 2 批堆肥处理：M1（CK2）：牛粪+秸秆；M2：牛粪+秸秆+蛭石；M3：牛粪+秸秆+沸石；M4：牛粪+秸秆+麦饭石；M5：牛粪+秸秆+膨润土。

堆肥罐为自制的不锈钢材质圆筒形密闭反应器，体积为 50 L；堆肥周期为 35 d，在堆肥第 0、3、7、10、14、21、28、35 天时翻堆并取样，部分样品冷冻处理，用于测定含水率、pH 值，部分样品自然风干粉碎后过 Φ 1 mm 筛，用于测定总磷（TP）、水溶性磷（WEP）、Hedley 磷分级。

1.2.2 样品分析

1) 含水率：称取鲜样 20 g 左右，在烘箱中 105 ℃烘干至恒质量后经计算测得。

2) pH 值：称取鲜样 10 g，按固液比 1:10，加 100 mL 去离子水，然后在摇床上 25 ℃、180 r/min 震荡 0.5 h，用滤纸过滤得浸提液，用校准过的 MP522 型 pH 计测定，记录读数。

3) 全磷（total phosphorus, TP）：样品全磷含量的测定参照中华人民共和国农业行业标准有机肥料测定方法（NY 525-2012）进行。

4) 水溶性磷（WEP）：参照 Kleinman 等的方法：称取 1 g 风干过 Φ 1 mm 筛的样品，加 100 mL 去离子水；在 180 r/min、25 ℃下震荡 1 h；然后 4 000 r/min，离心 10 min，用滤纸过滤得上清液，用钼锑抗比色法进行测定^[22]。

5) 磷分组：采用修正的 Hedley 连续浸提法测定磷分组，该方法简便易操作，能够有效区分样品中的无机磷和有机磷，以及样品中磷组分的有效性和溶解性，为我

们判断粪便施用到土壤后磷的去向提供依据,其中 $\text{H}_2\text{O-P}$ 能够有效地评价粪便磷的环境风险, $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 能够较好的评估粪便磷对作物的有效性。具体步骤为^[23-24]:

①称取 0.3g 风干粉碎过 Φ 1 mm 筛的样品于 50mL 离心管中,加 30 mL 去离子水,震荡 16 h 后 (25 °C、180 r/min),离心 (4 °C、18 000 r/min) 10 min,之后收集上层清液并过 0.45 μm (滤膜 1),该溶液用于测定 $\text{H}_2\text{O-P}_i$ 和 $\text{H}_2\text{O-P}_o$ 。

②将滤膜 1 上的样品用少量 0.5 mol/L NaHCO_3 溶液冲回离心管中,然后添加 0.5 mol/L NaHCO_3 溶液,使得离心管中的 0.5 mol/L NaHCO_3 溶液为 30 mL,震荡 16 h 后,离心 (同上),之后收集上层清液并过 0.45 μm (滤膜 2),该溶液用于测定 $\text{NaHCO}_3\text{-P}_i$ 和 $\text{NaHCO}_3\text{-P}_o$ 。

③将滤膜 2 上的样品用少量 0.1 mol/L NaOH 溶液冲回离心管中,然后添加 0.1 mol/L NaOH 溶液,使得离心管中的 0.1mol/L NaOH 溶液为 30 mL,震荡 16 h 后,离心 (同上),之后收集上层清液并过 0.45 μm (滤膜 3),该溶液用于测定 NaOH-P_i 和 NaOH-P_o 。

④将滤膜 3 上的样品用少量 1 mol/L HCl 溶液冲回离心管中,然后添加 1 mol/L HCl 溶液,使得离心管中的 1 mol/L HCl 溶液为 30 mL,震荡 16 h 后,离心 (同上),之后收集上层清液并过 0.45 μm (滤膜 4),该溶液用于测定 HCl-P_i 和 HCl-P_o 。

⑤将滤膜 4 上的样品用少量去离子水冲回离心管中,加少量去离子水到样品残渣中,分散样品 (摇晃),然后将其转移到 100 mL 的消化管中,加 5 mL 浓硫酸和 0.5 mL 30%过氧化氢,小心摇匀,瓶口放一弯颈小漏斗,放置过夜,在可调电炉上缓慢升温至硫酸冒烟,取下,稍冷加 0.5 mL 30%过氧化氢,小心摇匀,加热 10 min,取下,稍冷再加 0.5 mL 30%过氧化氢并分次煮沸,直至溶液澄清,再加热 10 min,取下冷却,用去离子水定容至 100 mL,摇匀,静置澄清或用无磷滤纸过滤后,测定溶液中的磷 (残余态-P)。

无机态磷 (P_i) 和残余态-P 含量采用钼锑抗比色法测定。0.5 mol/L NaHCO_3 和 0.1 mol/L NaOH 提取液在显色前应做以下前处理 (絮凝提取液中有有机质,避免显色干扰):吸取 10 mL 提取液至 50 mL 离心管中;用硫酸溶液调节 pH 值至 1.5,之后在冰箱中放置 30 min;离心 (4 °C、18 000 r/min) 10 min 后,取上清液测定。

全磷 (P_t) 含量采用过硫酸铵氧化-钼锑抗比色法测定,有机态磷 (P_o) 含量等于全磷减去无机态磷的差值。

2 结果与讨论

2.1 pH 值的变化

堆肥过程中堆体 pH 值随时间的变化如图 1a、1b 所示,化学钝化剂比黏土矿物对堆体 pH 值的影响更显著。和对照 CK1 相比,在堆肥第 1 周,添加 CaO 和 MgO 分别提高堆体 0.5~0.7 和 1.6~2.1 个 pH 值单位;添加 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 在堆肥第 0 天降低了堆体 1 个 pH 值单位。堆肥结束后, CaO 处理的堆体 pH 值接近对照,添加 MgO

提高堆体 1.4 个 pH 值单位; $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 和 FeSO_4 均降低堆体 0.6~0.7 个 pH 值单位。黏土矿物对堆体 pH 值的影响较小,这和前人在 2.5%添加量下的研究结果基本一致^[15-17,25]。堆肥结束时,添加 MgO 的堆体 pH 值为 9.36,其他化学和黏土矿物钝化剂处理堆体 pH 值均在 7~8 之间。

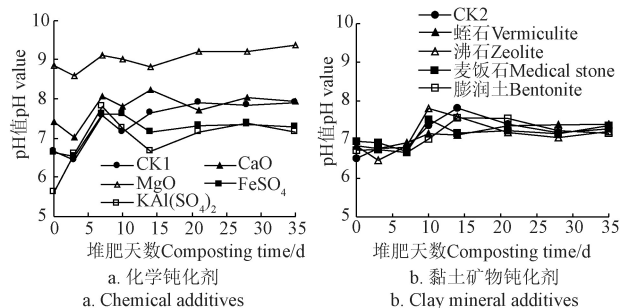


图 1 化学和黏土矿物钝化剂对堆肥过程 pH 值的影响
Fig.1 Effect of chemical and clay mineral additives on pH value during composting

堆体 pH 值的变化和钝化剂的性质相关。CaO 与水反应会生成氢氧化钙提高 pH 值,而氢氧化钙可与堆体的碳酸根离子反应生成中性的碳酸钙,以及和磷素结合生成稳定磷酸钙或羟基磷灰石沉淀,因此在堆肥后期未对堆体 pH 值产生影响; MgO 水溶液 pH 值为 10.3,具有碱性氧化物的通性使堆体 pH 值升高; $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 处理的变化是由于三价铝离子水解产生氢离子的结果,而 FeSO_4 中的二价铁离子在堆肥前期被氧化为三价铁离子之后,三价铁离子可以水解使堆体 pH 值降低。添加黏土矿物对堆体 pH 值的影响较小。

磷素的形态和有效性与 pH 值的关系密切,不同金属阳离子与磷酸根结合生成沉淀从而钝化磷素的最适 pH 值一般不同。Hsu^[26]研究表明,当 Al/P、Fe/P 的摩尔比介于 2~5 之间时,铝离子去除磷素的最佳 pH 值范围为 5.5~8.0,铁离子去除磷素的最佳 pH 值范围为 4.7~7.1;钙离子沉淀钝化磷素的 pH 值在 8.0~10.0 之间, pH 值过高则容易生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀^[27-28];镁离子与磷生成鸟粪石 (磷酸铵镁) 结晶反应的 pH 值在 8.0~10.0 之间^[29],生成磷酸镁的 pH 值在 10.0 以上^[30],满足磷素钝化 pH 值条件 (7~10)。

2.2 磷素含量和形态的变化

2.2.1 总磷含量的变化

堆肥过程总磷含量的变化如图 2a、2b 所示,在所有处理中,总磷含量均随着堆肥进程呈现上升趋势。本试验所用堆肥罐为密闭反应器,堆肥过程中没有渗滤液产生,而且磷素几乎没有挥发损失;全磷含量的上升是由于堆体的有机物料被微生物分解,以碳、氢、氧、氮等形式挥发损失掉,堆体质量降低,磷元素发生了浓缩效应^[31]。不同处理最终磷素含量相对于初始含量增加的比例,与对照处理相比略有不同,这是因为不同添加剂对有机物分解和物料损失的影响不同,导致了不同的浓缩比例^[32]。

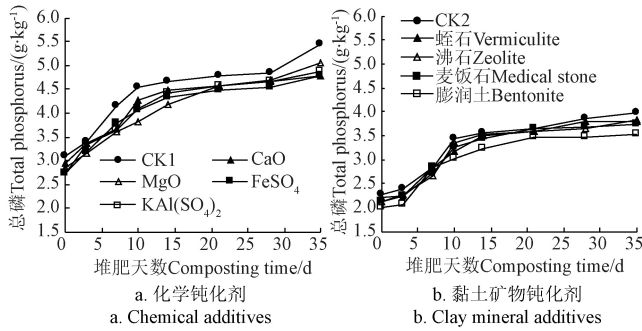


图 2 化学和黏土矿物添加剂对堆肥过程总磷含量的影响
Fig.2 Effects of chemical and clay mineral additives on total phosphorus during composting

2.2.2 水溶性磷含量的变化

粪肥中水溶性磷 (WEP) 的含量是评价粪肥磷素环境风险的有效指标^[33], 不同处理对堆体 WEP 的影响如图 3a、3b 所示, 化学钝化剂处理的堆体 WEP 含量和 WEP 占 TP 的百分比均明显低于对照, 尤其是在堆肥第 0~3 天期间, 这说明化学钝化剂很好的降低了粪肥磷素活性; 黏土矿物钝化剂处理对堆体 WEP 的影响较小。

图 3a 显示, 对照 CK1 处理 WEP 占 TP 的百分比呈逐渐下降并趋于稳定的变化趋势, 但 MgO、FeSO₄ 和 KAl(SO₄)₂ 处理 WEP 占 TP 的百分比, 在堆肥第 1 周逐渐升高, 然后缓慢下降趋于平稳, 而 CaO 处理 WEP 占 TP 的百分比则一直下降, 然后趋于平稳。添加黏土矿物钝化剂的处理, WEP 占 TP 的百分比均和对照 CK2 处理的变化趋势一致, 即逐渐下降并趋于平稳。

堆肥结束时, 和对照 CK1 处理相比, 等质量添加不同化学钝化剂降低 WEP 的能力依次为: MgO 60.2%, FeSO₄ 58.8%, CaO 38.0%, KAl(SO₄)₂ 28.9%; 添加黏土矿物的处理, 和对照 CK2 相比, 蛭石和沸石分别使 WEP 占 TP 的百分比降低了 11.7% 和 17.3%, 而麦饭石和膨润土则基本没有效果。

对照处理 WEP 占 TP 的百分比逐渐下降并趋于稳定, 说明堆肥化有利于磷素的稳定, 其原因可能是 WEP 主要由可溶的磷酸盐组成, 随着堆肥进行容易被堆体物料吸附和与堆体物料中的金属离子反应变为更稳定的形态^[34-35]。

添加 Ca、Mg、Fe、Al 的处理, 由于和磷酸根发生化学反应生成了各种磷酸钙盐、磷酸铵镁和磷酸镁、磷酸亚铁和磷酸铁、磷酸铝等沉淀^[27-30,36], 所以在堆肥初始时迅速将磷素沉淀转化为稳定态, Moore 等的研究也得到了相似的结果^[7]。MgO 处理的 WEP 占 TP 的百分比在堆肥初期升高的原因, 可能是因为磷酸铵镁中的磷素可以缓慢释放, 而且磷酸铵镁易溶于热水^[37], 第一周为堆肥高温期, 磷酸铵镁溶解释放了磷素, 导致 WEP 的比例上升。Cooke 等提出, 在 pH 值较低时形成磷酸铁和磷酸铝, 而当 pH 值升高时会有氢氧化铁和氢氧化铝生成, 氢氧化铁/铝絮凝物通过吸附作用钝化磷素, 其钝化能力较弱^[38], FeSO₄ 处理堆体 pH 值在堆肥第 1 周上升了 1 个单位, KAl(SO₄)₂ 处理上升了 2 个 pH 值单位, pH 值升高会造成铁铝氢氧化物 (氧化物) 对于磷素的专性吸附能力降低,

这可能是造成添加铁铝盐处理 WEP 比例上升的原因。添加 CaO 的处理, 堆体磷素随着堆肥进程, 逐渐被转化为稳定态磷素, 使 WEP 的比例逐渐下降。

黏土矿物多为硅酸盐层状结构, 膨润土则层间包含可交换的无机阳离子, 这种特殊的结构和性能决定了黏土具有强的吸附能力, 因而对磷具有良好的吸附性能^[39], 随着堆肥进程 WEP 的比例逐渐下降。

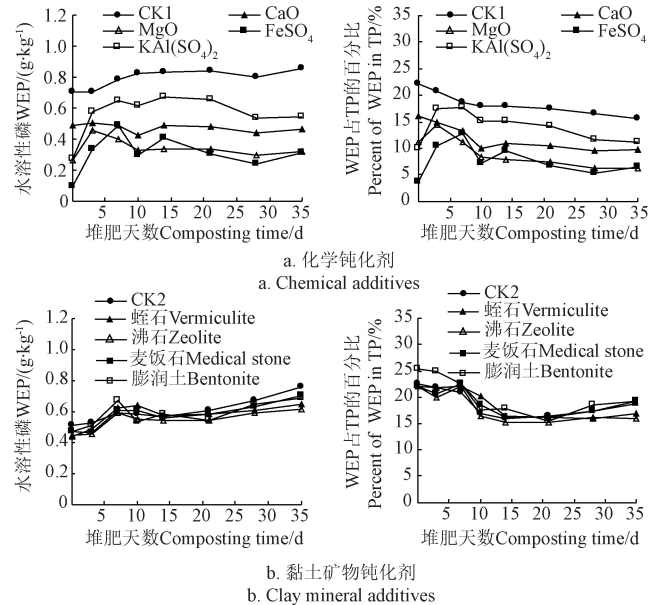


图 3 化学和黏土矿物添加剂对堆肥过程水溶性磷含量以及占总磷百分比的影响

Fig.3 Effects of chemical and clay additives on water extract phosphorus (WEP) and percent of WEP in TP during composting

2.2.3 Hedley 磷分级的变化

相比于 WEP 和 TP, 磷分级更能反映出添加不同钝化剂对磷素形态转化的影响。Hedley 连续浸提法中, H₂O-P 是活性最强的磷素形态, 主要包括易溶于水的无机磷和部分有机磷; NaHCO₃-P 是活性较强的磷素形态, 主要是被矿物吸附的磷素, 包括无机和有机磷, 是作物可利用的有效磷; NaOH-P 是中稳定性的磷素形态, 主要是铁铝等物质通过化学沉淀和吸附的磷素; HCl-P 是高稳定性的磷素形态, 主要是与钙结合生成的沉淀; Residual-P 是最稳定的磷素形态, 主要是难分解的有机磷^[40]。

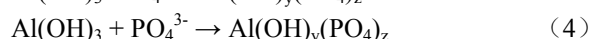
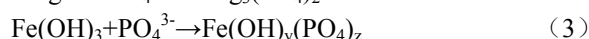
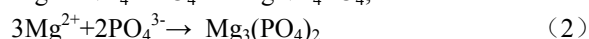
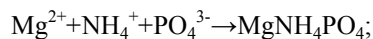
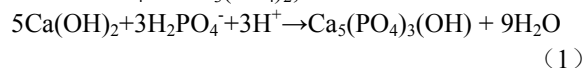
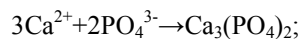
各处理不同磷素组分占总磷的比例见图 4。与对照相比, 添加 CaO 和 MgO 主要促进了 H₂O-P_i, 向更稳定态的 NaHCO₃-P_i、HCl-P (P_i 和 P_o)、Residual-P 转化。添加 FeSO₄ 和 KAl(SO₄)₂ 主要促进了 H₂O-P_i, 向更稳定态的 NaOH-P_i、Residual-P 转化。对于黏土矿物钝化剂, 和对照相比, 各处理均观察到了不稳定态磷 H₂O-P 和 NaHCO₃-P 的略微降低, 稳定态磷 HCl-P_i 的略微升高。

添加 CaO 和 MgO 分别使 H₂O-P_i 减少 43.5%、69.3%; 使 NaHCO₃-P_i 增加 25.5%、51.9%, HCl-P_i 增加 52.2%、15.6%。添加 FeSO₄ 和 KAl(SO₄)₂ 分别使 H₂O-P_i 减少 60.4%、20.0%; 使 NaOH-P_i 增加 428.3%、149.9%。添加 FeSO₄ 和 KAl(SO₄)₂ 还使 NaOH-P_o 分别减少 12.0%、

56.9%。由于有机磷被微生物逐渐矿化,各处理 $\text{H}_2\text{O}-\text{P}_0$ 和 $\text{NaHCO}_3-\text{P}_0$ 的含量均非常少。对于 Residual-P , 化学物质的添加均使其增加 10% 左右, 说明可能有非常难溶的磷酸盐沉淀生成。

添加黏土矿物对磷素的稳定效果以及形态转化的影响微弱; 综合来看, 以沸石效果最好, 其次是蛭石, 磷素从不稳定态向稳定态转化的比例在 10% 左右。而麦饭石和膨润土效果较差。

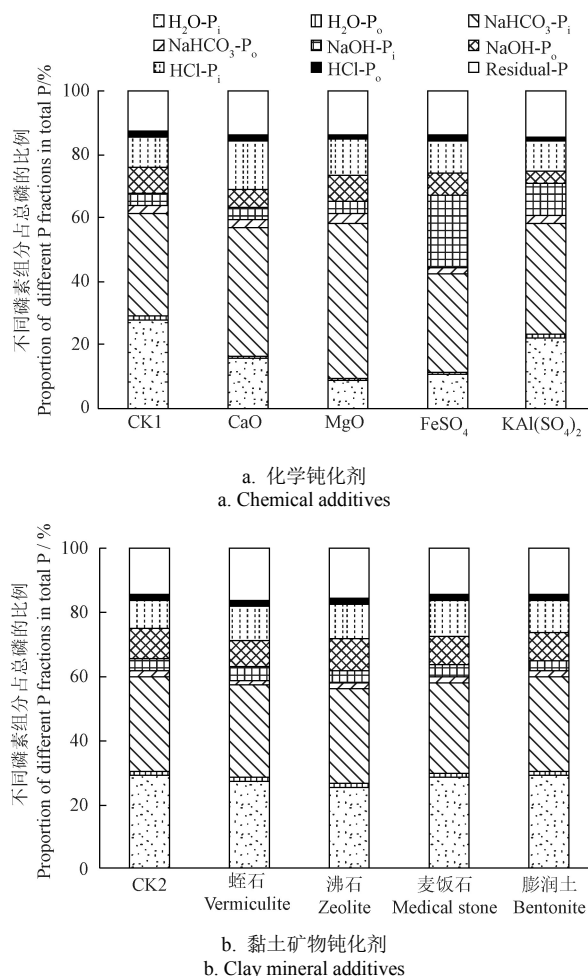
添加 CaO 和 MgO 均会提高堆体 pH 值, 增加堆体中非稳定态钙磷向稳定态转化。但是随着堆肥过程的进行, CaO 和堆体中 CO_2 反应, 会造成 pH 值缓慢下降, 如图 1 所示。由于钙磷的稳定性与 pH 值关系很紧密, 所以堆肥结束后, MgO 处理的 WEP 含量要低于 CaO 处理。此外, CaO 和 MgO 本身可与堆体磷素发生化学反应生成了磷酸钙、羟基磷灰石等钙结合磷和鸟粪石、磷酸铵镁等镁结合磷(方程式(1)(2))^[27-30]。而 Hedley 磷分组中 HCl-P 正好是与钙、镁结合的磷, 另外添加 CaO 和 MgO 可能增加了堆体钙、镁离子含量, 提高了矿物结合磷(NaHCO_3-P)的含量。添加 FeSO_4 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 对于堆体中磷素的固定和堆体 pH 值也关系密切, Cooke 等^[38]的试验结果表明, 当 pH 值介于 6~8 时, Al^{3+} 更容易形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 可以和堆体中磷素发生羟基交换, 生成氢氧化铁/铝吸附磷(方程式(3)(4))^[36], 提高了堆体磷组分中铁铝结合态磷的含量, 而 Hedley 磷分组中 NaOH-P 正好是与铁、铝结合的磷。



Peak 等^[41]利用 X 射线吸收近边结构(XANES)得出, 向家禽粪便中添加明矾导致磷吸附在氢氧化铝上, 而不是以磷酸铝的形式沉淀。另外 Hunger 等^[42]利用核磁共振研究用明矾处理过的家禽粪便中磷素形态间的转化, 结果揭示磷素化合物存在的形态容易受到环境条件的影响。

黏土矿物对磷素的吸附能力和其化学组成密切相关, 而 pH 值、阳离子交换能力 CEC 和比表面的影响较小。黏土矿物中钙、铁、铝等氧化物或其他形态化合物含量越多, 对磷素的吸附能力越强; 而且黏土矿物吸附磷素后, 对磷素形态转化的影响也与其化学组成有关, 钙、铁、铝物质含量较高的黏土矿物, 其相应转化为钙磷、铁磷、铝磷的含量就高^[43-44]。

Hedley 磷素分级方法通过不同浸提剂对样品的连续浸提, 能够很好的评价稳定态磷和非稳定态磷的含量, 以及磷素可能存在的一些形态, 但是, 不同钝化剂的添加, 促使了哪些具体形态磷素之间的相互转化, 有待进一步研究。



注: P_i 为无机态磷, P_o 为有机态磷。
Note: P_i is inorganic phosphorus, P_o is organic phosphorus.

图 4 各处理第 35 天堆体中不同磷素组分占总磷的比例
Fig.4 Proportion of different P fractions in total P with different treatments in composted products on 35th day

3 结论

从本文结果来看, 添加 CaO 、 MgO 、 FeSO_4 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 分别使水溶性磷(WEP)占总磷(TP)的比例下降 38.0%、60.2%、58.8%和 28.9%; 添加蛭石和沸石分别使 WEP 占 TP 的百分比下降 11.7%和 17.3%, 而麦饭石和膨润土则基本没有效果。等质量添加下黏土矿物钝化磷素的效果远不如化学物质, 这一方面是因为通过吸附作用结合的磷素, 其稳定性本身就弱, 另一方面, 相比于纯的化学试剂, 其添加量相对较少。添加 MgO 明显提高了堆体 pH 值, 其他化学和黏土钝化剂对堆体 pH 值影响较小, 至堆肥结束时 MgO 处理的堆体 pH 值为 9.36, 这可能会影响堆肥进程和增加氮损失, 因此综合而言, 添加 FeSO_4 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 、沸石和蛭石是钝化粪肥中磷素, 降低粪肥磷素污染环境风险较好的材料。

[参考文献]

- [1] Lewandowski J, Schauser I, Hupfer M. Long-term effects of phosphorus precipitations with alum in hypereutrophic Lake Susser See (Germany)[J]. Water Research, 2003, 37(13): 3194—3204.

- [2] Bergström L, Kirchmann H, Djodjic F, et al. Turnover and losses of phosphorus in Swedish agricultural soils: Long-term changes, leaching trends, and mitigation measures[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2015, 44(2): 512–523.
- [3] 马林, 王方浩, 刘东, 等. 河北省畜禽粪尿养分资源分布及其污染潜力分析[J]. *河北农业大学学报*, 2006, 29(6): 99–103.
Ma Lin, Wang Fanghao, Liu Dong, et al. Assessment of the production of animal manure and its pollution potential in Hebei province[J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 2006, 29(6): 99–103. (in Chinese with English abstract)
- [4] 严正娟. 施用粪肥对设施菜田土壤磷素形态与移动性的影响[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
Yan Zhengjuan. Effects of Manure Application on the Form and Mobility of Soil Phosphorus in Vegetable Greenhouse[D]. Beijing: China Agricultural University, 2015. (in Chinese with English abstract)
- [5] Koopmans G F, Chardon W J, McDowell R W. Phosphorus movement and speciation in a sandy soil profile after long-term animal manure applications[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2007, 36(1): 305–315.
- [6] 陈安磊, 王凯荣, 谢小立, 等. 不同施肥模式下稻田土壤微生物生物量磷对土壤有机碳和磷素变化的响应[J]. *应用生态学报*, 2007, 18(12): 2733–2738.
Chen Anlei, Wang Kairong, Xie Xiaoli, et al. Responses of microbial biomass P to the changes of organic C and P in paddy soils under different fertilization systems[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(12): 2733–2738. (in Chinese with English abstract)
- [7] Moore P A, Miller D M. Decreasing phosphorus solubility in poultry litter with aluminum, calcium, and iron amendments[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23(2): 325–330.
- [8] Shreve B R, Moore P A, Daniel T C, et al. Reduction of phosphorus in runoff from field-applied poultry litter using chemical amendments[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1995, 24(1): 106–111.
- [9] Moore P A, Daniel T C, Edwards D R, et al. Effect of chemical amendments on ammonia volatilization from poultry litter[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1995, 24(2): 293–300.
- [10] 杨宇, 魏源送, 刘俊新. 镁盐添加对猪粪堆肥过程中氮、磷养分保留的影响[J]. *环境科学*, 2008, 29(9): 2672–2677.
Yang Yu, Wei Yuansong, Liu Junxin. Effect of magnesium malt addition on nutrients conservation during swine manure composting[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(9): 2672–2677. (in Chinese with English abstract)
- [11] 郑易安, 王爱勤. 不同方式处理蛭石对磷吸附性能研究[J]. *应用化工*, 2010, 39(2): 204–208.
Zheng Yian, Wang Aiqin. Phosphate adsorption using vermiculite with different treatment methods[J]. *Applied Chemical Industry*, 2010, 39(2): 204–208. (in Chinese with English abstract)
- [12] 吴鹏, 陆爽君, 徐乐中, 等. 改性沸石湿地脱氮除磷效能及机制[J]. *环境科学*, 2017, 38(2): 580–588.
Wu Peng, Lu Shuangjun, Xu Lezhong, et al. Efficiency and mechanism of nitrogen and phosphorus removal in modified zeolite wetland[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(2): 580–588. (in Chinese with English abstract)
- [13] 陈琳荔, 邹华. 改性麦饭石对水中氮磷的去除[J]. *食品与生物技术学报*, 2015, 34(3): 283–290.
Chen Linli, Zhou Hua. Experimental study on removal of ammonium and phosphate in simulation river water by modified medical stone[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2015, 34(3): 283–290. (in Chinese with English abstract)
- [14] 聂锦旭, 唐文广, 刘汭, 等. 有机-无机复合膨润土的制备及其对磷吸附特性研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(7): 1572–1575.
Nie Jinxu, Tang Wenguang, Liu Mi, et al. Study on adsorption properties of phosphor with inorganic-organic composite modified bentonite in wastewater[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(7): 1572–1575. (in Chinese with English abstract)
- [15] Turan N G. Nitrogen availability in composted poultry litter using natural amendments[J]. *Waste Management & Research: the Journal of the International Solid Wastes & Public Cleansing Association, ISWA*, 2009, 27(1): 19–24.
- [16] 郑瑞生, 封辉, 李延. 沸石在猪粪堆肥过程中保氮效果研究[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(5): 1017–1022.
Zheng Ruisheng, Feng Hui, Li Yan. Nitrogen conservation in swine manure compost with zeolite usage[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(5): 1017–1022. (in Chinese with English Abstract)
- [17] Quan W, Zhen W, 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.
- [18] 姜继韶. 猪粪秸秆高温堆肥添加剂的选择及其保氮机理的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012.
Jiang Jishao. Study on Selection and Mechanism of Nitrogen Conservation Additives During Swine Manure-Straw Composting[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2012. (in Chinese with English abstract)
- [19] Anderson K R, Moore P A, Miller D M, et al. Phosphorus leaching from soil cores from a twenty-year study evaluating alum treatment of poultry litter[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2018, 47(3): 530–537.
- [20] Huang L, Moore P A, Kleinman P J, et al. Reducing phosphorus runoff and leaching from poultry litter with alum: Twenty-year small plot and paired-watershed studies[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2016, 45(4): 1413–1420.
- [21] Brennan R B, Wall D P, Fenton O, et al. Impact of chemical amendment of dairy cattle slurry on soil phosphorus dynamics following application to five soils[J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 2014, 45(16): 2215–2233.
- [22] Kleinman P, Sullivan D, Wolf A, et al. Selection of a water-extractable phosphorus test for manures and biosolids

- as an indicator of runoff loss potential[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2007, 36(5):1357—1367.
- [23] He Z, Senwo Z N, Mankolo R N, et al. Phosphorus fractions in poultry litter characterized by sequential fractionation coupled with phosphatase hydrolysis[J]. *International Journal of Food Agriculture & Environment*, 2006, 4: 304—312.
- [24] Pagliari P H, Laboski C A. Investigation of the inorganic and organic phosphorus forms in animal manure[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41: 901—910.
- [25] Wang Q, Li R, Cai H, et al. Improving pig manure composting efficiency employing Ca-bentonite[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 87: 157—161.
- [26] Hsu P H. Comparison of iron(III) and aluminum in precipitation of phosphate from solution[J]. *Water Research*, 1976, 10(10): 903—907.
- [27] 陈小光, 张萌, 厉帅, 等. 磷酸钙盐结晶除磷工艺性能研究[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(7): 2552—2556.
Chen Xiaoguang, Zhang Meng, Li Shuai, et al. Performance of calcium phosphates crystallization process for phosphorus removal[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(7): 2552—2556. (in Chinese with English abstract)
- [28] 王铸, 杜兵, 刘寅. 羟基磷酸钙结晶除磷研究进展[J]. *环境工程*, 2015, 33(11): 16—20.
Wang Zhu, Du Bing, Liu Yin. Research advances in phosphorus removal by hydroxyapatite crystallization[J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(11): 16—20. (in Chinese with English abstract)
- [29] Rahman M M, Liu Y H, Kwag J H, et al. Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 2026—2030.
- [30] 张冬梅, 程丽华, 郭小慧, 等. 鸟粪石沉淀法用于养猪场污水前处理的影响因素研究[J]. *华南师范大学学报: 自然科学*, 2012, 44(2): 99—102.
Zhang Dongmei, Cheng Lihua, Guo Xiaohui, et al. Optimizing conditions for struvite precipitation as pre-treatment of swine wastewater[J]. *Journal of South China Normal University: Natural Science Edition*, 2012, 44(2): 99—102. (in Chinese with English Abstract)
- [31] 胡雨彤, 时连辉, 刘登明, 等. 添加硫酸对牛粪堆肥过程及其养分变化的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2014(3): 718—725.
Hu Yutong, Shi Lianhui, Liu Dengming, et al. Effects of adding sulphuric acid on composting process of cattle manure and changes of main nutrients[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2014(3): 718—725. (in Chinese with English Abstract)
- [32] 徐同宝, 李吕木, 甄长丰, 等. 不同微生物对猪粪堆肥过程及其养分状况的影响[J]. *农业工程学报*, 2008, 24(11): 217—221.
Xu Tongbao, Li Lümu, Zhen Changfeng, et al. Effects of different microorganism consortiums on composting process of pig manures and their nutrient status[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2008, 24(11): 217—221. (in Chinese with English abstract)
- [33] Kleinman P J A, Sharpley A N, Wolf A M, et al. Measuring water-extractable phosphorus in manure as an indicator of phosphorus in runoff[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66(6): 2009—2015.
- [34] Li H, Wang Y, Shi L Q, et al. Distribution and fractions of phosphorus and nitrogen in surface sediments from Dianchi Lake, China[J]. *International Journal of Environmental Research*, 2012, 6(1): 195—208.
- [35] Forbes M G, Dickson K L, Farida Saleh A, et al. Recovery and fractionation of phosphorus retained by lightweight expanded shale and masonry sand used as media in subsurface flow treatment wetlands[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(12): 4621—4627.
- [36] Ripley P G. Nutrition removal—an American experience[J]. *Water Pollut, Control Fed*, 1974, 46: 406—416.
- [37] Gonzálezponce R, Lópezdesá E G, Plaza C. Lettuce response to phosphorus fertilization with struvite recovered from municipal wastewater[J]. *Hortscience A Publication of the American Society for Horticultural Science*, 2009, 44(2): 426—430.
- [38] Cooke G D, Welch E B, Peterson S A. Lake and Reservoir Restoration[M]. *Freshwater Science*, 1986.
- [39] Gérard F. Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils: A myth revisited[J]. *Geoderma*, 2016, 262: 213—226.
- [40] Hedley M J, Stewart J W B, Chauhan B S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations[J]. *Journal of the Soil Science Society of America*, 1982, 46(5): 970—976.
- [41] Peak D, Sims J T, Sparks D L. Solid-state speciation of natural and alum-amended poultry litter using XANES spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(20): 4253—4261.
- [42] Hunger S, Cho H, Sims J T, et al. Direct speciation of phosphorus in alum-amended poultry litter: Solid-state ^{31}P NMR investigation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(3): 674—681.
- [43] 袁东海, 高士祥, 景丽洁, 等. 几种粘土矿物和粘土对溶液中磷的吸附效果[J]. *生态与农村环境学报*, 2004, 20(4): 60—63.
Yuan Donghai, Gao Shixiang, Jing Lijie, et al. Phosphorus adsorption of some clay minerals and soils[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2004, 20(4):60—63. (in Chinese with English abstract)
- [44] 袁东海, 张孟群, 高士祥, 等. 几种粘土矿物和粘粒土壤吸附净化磷素的性能和机理[J]. *环境化学*, 2005, 24(1): 7—11.
Yuan Donghai, Zhang Mengqun, Gao Shixiang, et al. The abilities and mechanisms of adsorption phosphorus in some clay minerals and soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(1): 7—11. (in Chinese with English abstract)

Effects of chemical and clay mineral additives on phosphorus transformation during cow manure and corn stover composting

Gao Binbin¹, Wang Xuan², Wang Jue¹, Fan Bingqian¹, Chang Ruixue¹, Chen Qing^{1*}

(1. Beijing Key Laboratory of Farmland Soil Pollution Prevention-control and Remediation, College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2. Center for Agricultural Resources Research, Institute of Genetics and Developmental Biology, Chinese Academy of Sciences; Key Laboratory of Agricultural Water Resources, Chinese Academy of Sciences; Hebei Key Laboratory of Water-Saving Agriculture, Shijiazhuang 050021, China)

Abstract: Although livestock manure is an excellent fertilizer and its composting can become into more stable and nutritional organic fertilizer, it typically has a low N/P ratio compared with crop requirements. The overuse of manures leads to serious phosphorus (P) accumulation in soil, especially in vegetable and fruit production process that increased the potential of P loss in runoff making it became one of the major P sources to eutrophic water bodies. In order to decrease the risk of P runoff from fields with organic fertilizer input, several kinds of additives in organic fertilizer were studied in recent years. In current study, two kinds of additives, chemical substances (calcium oxide (CaO), magnesium oxide (MgO), ferrous sulfate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), alum ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$),) and clay mineral (vermiculite, zeolite, medical stone, bentonite), were chosen to study their potential effects on P stabilization, forms and transformation during cow manures and corn stalk composting. The addition ratio of additives was 2.5% of the dry weight of the compost material in different treatments. The evolution of total phosphorus (TP) and phosphorus speciation of compost were analyzed during the 35 days' composting process, while the solid samples were taken at various stages (the 0, 3rd, 7th, 10th, 14th, 21st, 28th, 35th day) of composting. Furthermore, the P contents and fractionation in composted products on 35th day were analyzed using Hedley P fractionation method, and were sequentially extracted by deionized water ($\text{H}_2\text{O-P}$), NaHCO_3 ($\text{NaHCO}_3\text{-P}$), NaOH (NaOH-P), HCl (HCl-P) and $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ (Residual-P). The results showed that compared with the control treatment, the addition of CaO, MgO, FeSO_4 and $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ significantly decreased the percentage of water extracted phosphorus (WEP) in TP by 38.0%, 60.2%, 58.8% and 28.9% after 35 days composting, respectively. Adding the vermiculite and zeolite decreased the percentage of WEP in TP by 11.7%, 17.3%, respectively. The results of Hedley P fractionation showed that the addition of CaO and MgO mainly decreased the proportion of $\text{H}_2\text{O-P}_i$, whereas increased the proportion of $\text{NaHCO}_3\text{-P}_i$, HCl-P_i and HCl-P_o , residual-P. The addition of FeSO_4 and $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ mainly decreased the proportion of $\text{H}_2\text{O-P}_i$, whereas increased the proportion of NaOH-P_i and NaOH-P_o , residual-P. For the addition of clay minerals, we all observed a slight decrease in $\text{H}_2\text{O-P}_i$ and $\text{NaHCO}_3\text{-P}_i$, and a slight rise in HCl-P_i . The addition of MgO greatly increased the pH value, which may delay the composting process and increase ammonia volatilization, while the other additives had little effect on pH value changing. Therefore, FeSO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, zeolite and vermiculite had relative better performance for stabilizing P during cow manure composting.

Keywords: manures; composting; phosphorus; passivation; chemical amendments; clay mineral amendments