

# 赤泥对堆肥腐熟度及其产品对稻米 Cd 阻控效果

周红燕<sup>1</sup>, 陈喆<sup>1,2\*</sup>, 李侃麒<sup>1</sup>, 冷为贵<sup>3</sup>, 王宗抗<sup>3</sup> (1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 2. 广西师范大学, 珍稀濒危动植物生态与环境保护教育部重点实验室, 广西 桂林 541004; 3. 贵港市芭田生态有限公司, 广西 贵港 537000)

**摘要:** 以赤泥作为堆肥添加剂进行鸡粪好氧堆肥试验, 分析了堆肥过程中赤泥对温度、pH 值、电导率(EC)及种子发芽指数(GI)的影响。通过三维荧光与紫外-可见光光谱特征解析堆肥过程中腐殖酸(HA)组分的演变特征。并利用盆栽实验探索堆肥产品对矿区土壤中稻米镉的阻隔效果。结果表明, 赤泥的添加提高了堆体高温期的温度, EC 较堆肥前均显著降低, 但赤泥堆肥 EC(4.29mS/cm)显著高于鸡粪堆肥 EC(3.59mS/cm)。鸡粪堆肥与赤泥堆肥的 GI 随着堆肥时间的增长而升高, 在堆肥结束时分别达到 100.2%和 96.44%, 说明 2 种堆肥产品均未表现出植物毒性。2 种堆肥 HA 中类蛋白质等物在堆肥过程中均转化为较为稳定的类腐殖质物质, HA 的 SUVA<sub>254</sub>、SUVA<sub>280</sub> 和 A<sub>226-400</sub> 在堆肥结束后也显著提高, 表明堆肥的腐殖化程度升高。此外, 赤泥的添加提高了腐殖化参数数值, 证明赤泥的加入能够加速堆肥腐殖化进程。在盆栽实验中, 鸡粪堆肥与赤泥堆肥均提高了土壤的 pH 值, 降低了土壤中 DTPA-Cd 和糙米中 Cd 的含量。其中, 施用 2g/kg 赤泥堆肥后, 糙米 Cd 含量降低幅度最大, 为 58.68%, 水稻糙米中 Cd 的含量由未施用堆肥的 0.42mg/kg 降低至 0.17mg/kg。因此, 赤泥的添加可以在一定程度上提高堆肥效率, 同时施加堆肥产品对土壤 Cd 的生物有效性及水稻植株内 Cd 起到抑制与阻隔作用, 且施加赤泥堆肥效果更为显著。

**关键词:** 赤泥; 鸡粪; 堆肥; 水稻; 镉污染; 重金属

**中图分类号:** X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2022)08-3812-10

**Effects of red mud on compost maturity and Cd resistance control of rice.** ZHOU Hong-yan<sup>1</sup>, CHEN Zhe<sup>1,2\*</sup>, LI Kan-qi<sup>1</sup>, LENG Wei-gui<sup>3</sup>, WANG Zong-kang<sup>3</sup> (1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Key Laboratory of Ecology and Environmental Protection of Rare and Endangered Plants, Ministry of Education, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China; 3. Guigang Patan Ecology Co., LTD., Guigang 537000, China). *China Environmental Science*, 2022,42(8): 3812~3821

**Abstract:** Red mud was used as an additive to conduct aerobic composting experiments of chicken manure for evaluating effects of red mud on temperature, pH, electrical conductivity (EC), and seed germination index (GI) during composting. The evolution characteristics of humic acid (HA) components during composting were analyzed by combining three-dimensional fluorescence with ultraviolet-visible light spectrum; and the pot experiments were also conducted to explore the barrier effect of compost products on rice cadmium in the mining soil. The results showed that red mud increased the temperature of the compost during the high temperature period. The EC of both groups decreased significantly after composting, however, the EC of red mud compost (4.29mS/cm) was much higher than that of chicken manure compost (3.59mS/cm). The GI of chicken manure compost and red mud compost increased with composting time by; 100.2% and 96.44%, respectively, at the end of composting, indicating that the products of neither red mud compost nor chicken manure compost exhibited phytotoxicity. The protein-like substances in the HA of the two kinds of composts were converted into relatively stable humus-like substances throughout the composting process. A significant increase in SUVA<sub>254</sub>, SUVA<sub>280</sub>, and A<sub>226-400</sub> of HA indicates the elevated humification degree of compost. In addition, red mud could optimize the humification parameters, implying that the addition of red mud can accelerate the humification process of the heap. In pot experiments, both chicken manure compost and red mud compost increased soil pH and reduced the concentration of DTPA-Cd in soil and total Cd in brown rice. After applying 2g/kg red mud compost, the Cd content in brown rice decreased significantly (by 58.68%) from 0.42mg/kg to 0.17mg/kg after composting. Therefore, red mud can accelerate the composting efficiency to a certain extent. The application of compost products can inhibit the bioavailability of Cd in both soil and rice plants, and an addition of red mud can lead to a higher composting efficiency.

**Key words:** red mud; chicken manure; composting; rice; cadmium pollution; heavy metals

赤泥是制铝工业提取氧化铝时排出的工业固体废弃物, 广西平果铝是中国特大型铝土矿, 年产氧化铝高达 200 万 t, 年排放赤泥量也高达约 200 万 t<sup>[1]</sup>. 铝矿开采造成赤泥的露天随意堆放不仅占用矿区

收稿日期: 2022-01-24

基金项目: 广西创新研究团队项目(2018GXNSFGA281001); 广西科技基地和人才专项(桂科 AD19110012); 贵港市科技研发项目(贵科攻 2021019); 桂林市重大科技专项(20190219-3)

\* 责任作者, 讲师, ldchenzhe@qq.com

大量耕地资源,而且雨水对赤泥堆场的不断冲刷与淋溶作用已造成矿区大面积重金属污染,其中以镉(Cd)污染耕地超标问题尤为突出.目前,赤泥的主要利用途径包括生产水泥、混凝土<sup>[2]</sup>,提取有价金属<sup>[3]</sup>等.研究表明,赤泥因其碱性可有效增加土壤 pH 值,有利于铁锰氧化物的形成<sup>[4]</sup>,能够降低金属的溶解度和生物有效性.同时,由于赤泥中富含的铝硅酸盐可吸附或络合重金属<sup>[5]</sup>,使得赤泥可被作为土壤钝化剂<sup>[6]</sup>使用,但仍需通过预处理与无害化等手段确保赤泥投加的安全性.通过堆肥可将畜禽粪便中的病原体、抗生素和重金属等物质无害化,使之成为优质的肥料<sup>[7]</sup>.堆肥过程中通常添加秸秆、粉煤灰<sup>[8]</sup>和石灰<sup>[9]</sup>等作为膨胀剂和钝化剂,加速堆肥发酵,钝化重金属,提升堆肥品质.土壤中施用有机肥不仅可以调节土壤养分含量和 pH 值,还可以固定、吸附土壤中的重金属离子.Wang 等<sup>[10]</sup>研究表明,施用有机-无机复混肥可以增加土壤 pH 值 2~3 个单位,并降低玉米植株各部位中 Cd 的浓度;Zhang 等<sup>[11]</sup>的研究也表明,猪粪堆肥可以代替化肥施用于土壤,并能够显著

降低小麦籽粒中重金属镍、铜、锌、镉和铅的含量,且低于我国小麦食品标准限值.赤泥对土壤中的重金属也可以起到较好的钝化作用<sup>[12]</sup>.

本研究以鸡粪与米糠为基质,以赤泥为辅料进行鸡粪好氧堆肥试验,通过三维荧光和紫外-可见光谱,分析堆肥腐殖酸中有机物质的变化,探究赤泥对堆肥效率与质量的影响;并对水稻进行盆栽实验探索堆肥产品对矿区 Cd 污染土壤中水稻稻米 Cd 的阻隔效果,为利用赤泥提高堆肥效率与品质提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

堆肥实验采用鸡粪与米糠为原料,以赤泥为辅料.鸡粪取自广西桂林丰悦农业科技发展有限公司,米糠取自广西贺州农丰宝公司,赤泥取自广西平果铝业公司.盆栽实验供试土壤采自某矿区周边 Cd 污染耕地土壤.堆肥原辅材料及供试土壤的基础理化性质如表 1 所示.

表 1 堆肥原辅料与供试土壤的基础理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of compost raw materials and soil

材料	pH 值	含水率(%)	有机质(%)	氮(%)	电导率(mS/cm)	Cd(mg/kg)
鸡粪 CM	6.96±0.04	74.19±0.01	65.05±0.50	1.73±0.05	1.85±0.38	1.01±0.12
米糠 RB	6.10±0.10	10.27±0.46	79.81±0.40	0.74±0.03	0.77±0.06	
赤泥 RM	10.01±0.03	35.19±2.77			0.35±0.01	4.17±0.02
供试土壤	5.37±0.09		1.30±0.03			2.17±0.071

### 1.2 堆肥实验

**1.2.1 实验设计** 堆肥发酵桶有效体积为 50L,堆肥桶高为 41cm,上口直径为 40cm,下口直径为 33cm,桶底铺一层多面空心球,上覆双层纱网.根据研究目的共设置 2 个处理,鸡粪堆肥(CM):将鸡粪:米糠以质量比 5:1 均匀混合;赤泥堆肥(RM):将鸡粪:米糠:赤泥以质量比 5:1:0.75 均匀混合,每个处理设置 3 个重复.调节含水率和碳氮比分别为 60%和 25/1,采用强制通风好氧堆肥方式,使用氧气泵由下部筛网向上通风供氧,通气量为 2L/min.

**1.2.2 采样与前处理** 堆肥历时约 45d,分别在堆肥的第 0, 5, 11, 19, 28, 36, 45d 采集样品各约 600g,采用五点法<sup>[13]</sup>对堆体中心部位进行取样,混合均匀后采用四分法<sup>[13]</sup>将样品分为 3 份各 200g,样品于 4℃冰箱保存,测定 pH 值、电导率(EC)、含水率及种

子发芽指数(GI).一份样品经-54℃冻干后研磨过 100 目筛,用于重金属分析与腐殖质的提取实验.另一份样品保存于-20℃冰箱中.

**1.2.3 基础理化性质测定** 每天早(08:00)、晚(18:00)分别对堆体进行温度测定,从上到下依次测定 5, 15, 25, 35, 40cm 等 5 个层次的温度,取其算术平均值为当天测量温度,同时记录环境温度.取不同时期新鲜堆肥并按固液比 1:10(w/V)加入超纯水<sup>[14]</sup>,150r/min 混合振荡浸提 30min,取出并静置 30min,待测 pH 值.取不同时期新鲜堆肥样品并按固液比 1:10(w/V)加入超纯水<sup>[14]</sup>,混合振荡浸提 30min,取出在 4000r/min,25℃条件下离心 10min,待测电导率.

**1.2.4 种子发芽指数(%)** 取新鲜堆肥样品并按固液比 1:10(w/V)加入超纯水,混合振荡浸提 30min,取出并静置浸提 1h,在 4000r/min,25℃条件下离心

10min 后,用定性滤纸过滤,吸取 10mL 滤液于垫有滤纸的培养皿内,均匀放入 20 粒小白菜种子(种子需先置于蒸馏水中浸泡 2h,挑选饱满种子),盖上皿盖,在 25℃培养箱中避光培养 72h 后测定发芽率和根长<sup>[15]</sup>。每个样品 3 次重复,同时以去离子水做空白试验。 $GI(\%)=(\text{处理种子发芽率} \times \text{处理种子根长})/(\text{对照种子发芽率} \times \text{对照种子根长}) \times 100\%$ 。

**1.2.5 堆肥腐殖酸(HA)的提取** 堆肥腐殖酸提取按照国际腐殖质协会提供的方法<sup>[16]</sup>进行提取。

**1.2.6 HA 三维荧光(3D-EEM)测定与分析<sup>[17]</sup>** 3D-EEM 采用仪器 Perkin Elmer Luminescence Spectrometer LS50B 测定。激发光源:150W 氙弧灯;PMT 电压:700V;信噪比>110;带通(Bandpass):激发波长( $E_x$ )=10nm;发射波长( $E_m$ )=10nm;扫描速度:1200nm/min。激发发射波长范围  $E_x$ :300~450nm, $E_m$ :350~600nm。平行因子分析(PARAFAC)采用 MATLAB7.11 中 DOMFluor 工具包分析。

**1.2.7 HA 紫外-可见光光谱(UV-Vis)测定<sup>[18]</sup>** UV-Vis 采用 UV-8000a 光度计测定。以纯水作为空白对照,在紫外吸收区,扫描波长范围为 190~700nm,扫描间距为 1nm。首先将待测样品的 TOC 调整为 20mg/L 以下,扫描全谱。

### 1.3 盆栽实验

**1.3.1 实验设计** 本实验共设 7 个处理,不添加堆肥为对照(CK),施加纯鸡粪 0.5, 1 和 2g/kg 风干土壤(CM0.5、CM1 和 CM2),施加赤泥堆肥 0.5, 1 和 2g/kg 风干土壤(RM0.5、RM1 和 RM2)。每个处理设 3 个重复。将 15kg 风干土装入 25L 培养桶,桶高为 30cm,上口直径为 32cm,下口直径为 29cm,在淹水状态下(土面水深 3~4cm)平衡 30d 后移苗。本实验采用的水稻品种均为陆两优 996(*Oryza sativa L.*, cv.Lu Liang You996)。每盆移栽 4 株水稻秧苗,移栽后 90d(抽穗期)收获。整个生育期保持土面水深 3~4cm。实验期间水稻无病虫害发生。在移苗 21d 后施入堆肥。

**1.3.2 采样与预处理** 水稻收获后,将水稻籽粒脱壳,用不锈钢粉碎机粉碎至约 1mm 的粉末,测定 Cd 的含量。水稻收获后,采集培养桶中土样,风干,混匀,过 20 目筛,测定有效态 Cd 的含量。

**1.3.3 有效硅的测定<sup>[19]</sup>** 采用 0.025mol/L 柠檬酸缓浸提,进行钼蓝比色。

**1.3.4 重金属总量的测定<sup>[20]</sup>** 重金属总量采用三

酸( $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ )消解法进行消解,使用 ICP-OES 待测(ICP-OES,Opetima 7000DV)。

**1.3.5 重金属有效态的测定<sup>[21]</sup>** 称取风干土壤样品并按固液比 1:10(w/V)加入 DTPA 溶液,在 180r/min 条件下室温振荡反应 2h,然后在 4000r/min,25℃条件下离心 10min,过 0.45 $\mu\text{m}$  滤膜,使用 ICP-OES 待测。

### 1.4 数据统计与分析

数据统计分析用 Microsoft Excel 2010 以及 SPSS11.5 完成,用 Duncan 法进行显著性多重比较分析,用 Pearson 系数法( $P<0.05$ )进行相关性分析。数据绘图用 Origin 8.0 完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 赤泥对鸡粪堆体温度、pH 值、EC、GI 的变化

如图 1a 所示,堆肥初期温度迅速升高,CM 与 RM 这 2 个处理的温度均在堆肥第 1 天达到 50℃以上,维持 5d,即已达到堆肥无害化卫生要求<sup>[22]</sup>。其中,CM 最高温度平均达到 62.1℃,RM 最高温度平均达到 66.8℃,说明赤泥的添加可以显著提高堆体在高温期的温度( $P<0.05$ ),这可能是因为堆肥过程中,赤泥的碱性避免了 pH 值的降低并为微生物提供了足够的钙,增强了微生物的代谢活性<sup>[23]</sup>。

如图 1b 所示,CM 与 RM 处理的 pH 值均呈先上升后下降的趋势,这与前人研究<sup>[24]</sup>结果一致。在堆肥结束时,CM 与 RM 的 pH 值分别为 8.14 和 8.27。由于微生物分解蛋白质类有机物,含氮物质在微生物作用下被分解并产生大量氨氮,在堆体内积累使 pH 值上升。随着堆肥的进行,堆体有机物分解并产生小分子有机酸,导致 pH 值下降<sup>[25]</sup>。

如图 1c 所示,在堆肥过程中,CM 处理的 EC 从 6.13mS/cm 降到 3.59mS/cm;RM 处理由 5.25mS/cm 降到 4.29mS/cm。2 种堆肥的 EC 值在堆肥过程中均呈现先上升,再下降的趋势。堆肥完成时,RM 的 EC 值要显著高于 CM 的 EC 值( $P<0.05$ ),表明赤泥的添加会增加堆体的 EC 值<sup>[26]</sup>。

如图 1d 所示,在堆肥初期,2 种堆肥处理的 GI 增长速率较慢。随着堆肥时间延长,两种处理堆肥过程中 GI 增长迅速。CM 与 RM 堆肥的 GI 最终分别达到 100.21%和 96.44%,这可能是由于 RM 的 EC 值大于 CM 的所导致。堆肥完成时,CM 与 RM 这 2 种堆肥的 GI 均超过 80%,表明随着堆肥的进行,堆肥产品均已

完成无害化并达到腐熟,对植物的毒害作用逐渐减少,

且赤泥的投加并未造成堆肥产品的植物毒性<sup>[27]</sup>。

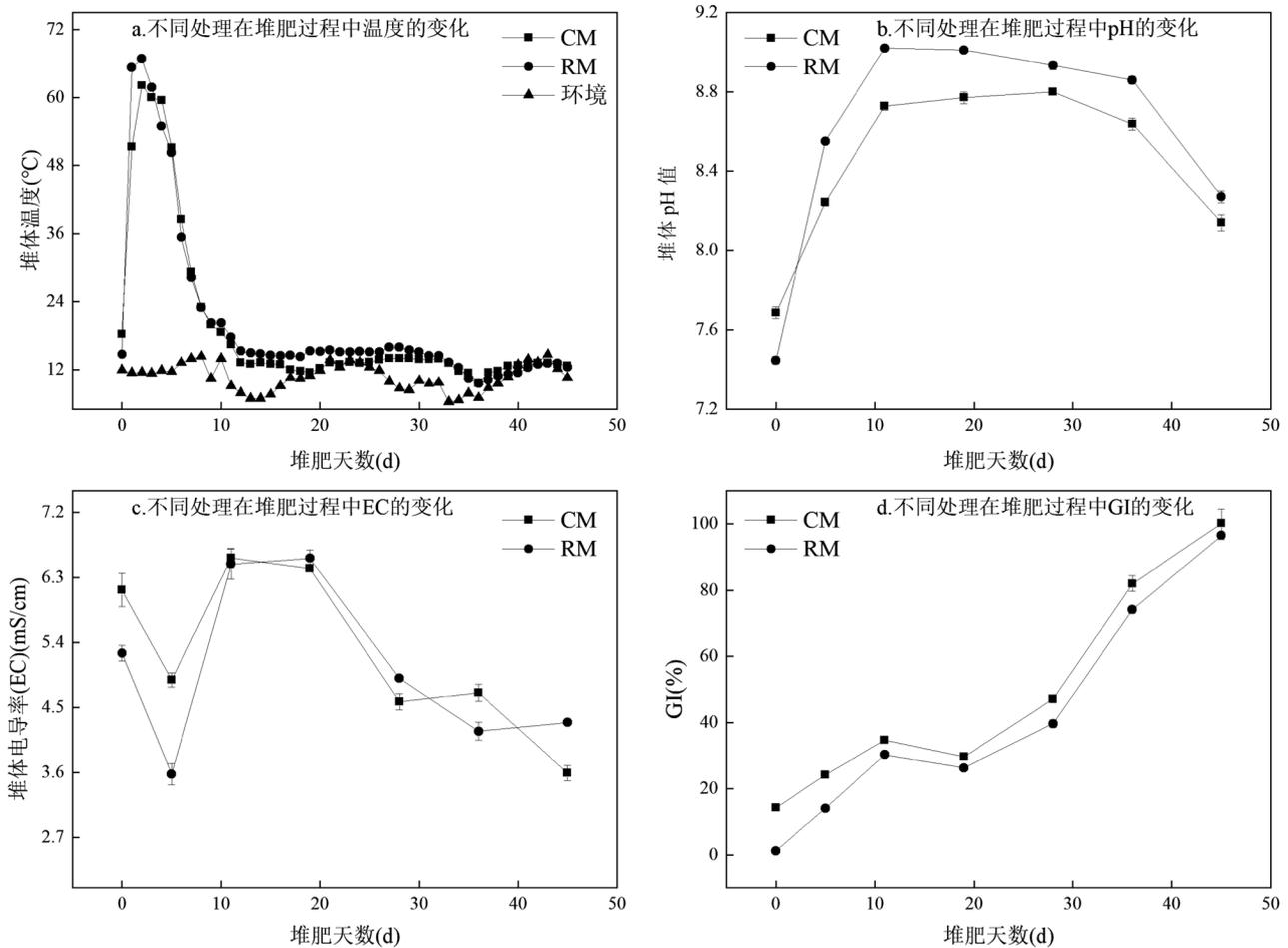


图1 不同处理在堆肥过程中温度、pH值、EC与GI的动态变化

Fig.1 Dynamic changes of temperature, pH, EC and GI in different composting processes

CM:鸡粪堆肥;RM:含赤泥的鸡粪堆肥

## 2.2 赤泥对堆肥 HA 组分的平行因子分析

**2.2.1 堆肥 HA 组分特征** 如图 2 所示,经过 PARAFAC 得出两组 HA 的组分均主要有 3 种,分别为组分 1(C1: $E_x=395\text{nm}$ , $E_m=480\text{nm}$ )、组分 2(C2: $E_x=380\text{nm}$ , $E_m=420\text{nm}$ )和组分 3(C3: $E_x=285\text{nm}$ , $E_m=340\text{nm}$ ).HA 的成分主要以 C1 和 C2 为主.C1 和 C2 均属于类腐殖质物质,C1 反映了长波类腐殖酸物质,C2 反映了类富里酸物质<sup>[28]</sup>;C3 则反映了类色氨酸类物质(类蛋白质)<sup>[29]</sup>.CM 与 RM 堆肥 HA 的荧光组分与已报道的市政污泥堆肥的荧光物质组成相似<sup>[30]</sup>。

**2.2.2 不同分子量荧光组分演变规律** 如图 3 所示,CM 处理中,堆肥初期的 HA 组分主要以 C3 为主,占比 64.15%,随着堆肥进行,C3 含量逐渐减少,堆肥

结束时 C3 为 22.52%,C1 的含量则从 13.89%增长至 35.84%,C2 从 21.10%增长至 41.64%.RM 处理中,堆肥初期 HA 组分也以 C3 为主,但显著低于 CM 中 C3 含量( $P<0.05$ ),仅为 51.29%,随着堆肥进行,C3 含量逐渐下降至 20.43%.C1 的含量从 22.90%增长为 38.97%,C2 从 25.81%增长至 40.60%,与 CM 结果相似.从以上 3 种组分的含量变化可以得知有机物的降解由难到易为  $C1>C2>C3$ ,即最易降解的为类蛋白质物质,这可能是由于 C3 的成分及结构简单,生物利用性较高导致.此外,由于类腐殖酸中含有大量的芳香基团,C1 含量的增长说明 HA 中芳香官能团大量增长<sup>[31]</sup>.而赤泥的添加导致初始 C3 含量减少,初始 C1 含量增加,说明赤泥不仅促进了不稳定 C3 含量的快速降低,还促进更稳定的 C1 含量增加,从而加

速了堆体的解毒过程<sup>[32]</sup>.然而,在该研究中进行 PARAFAC 分析的样品仅为 14 个,存在一定的局限

性,在后续研究中应使用更多的样品数量进行 PARAFAC 分析以保证数据的代表性.

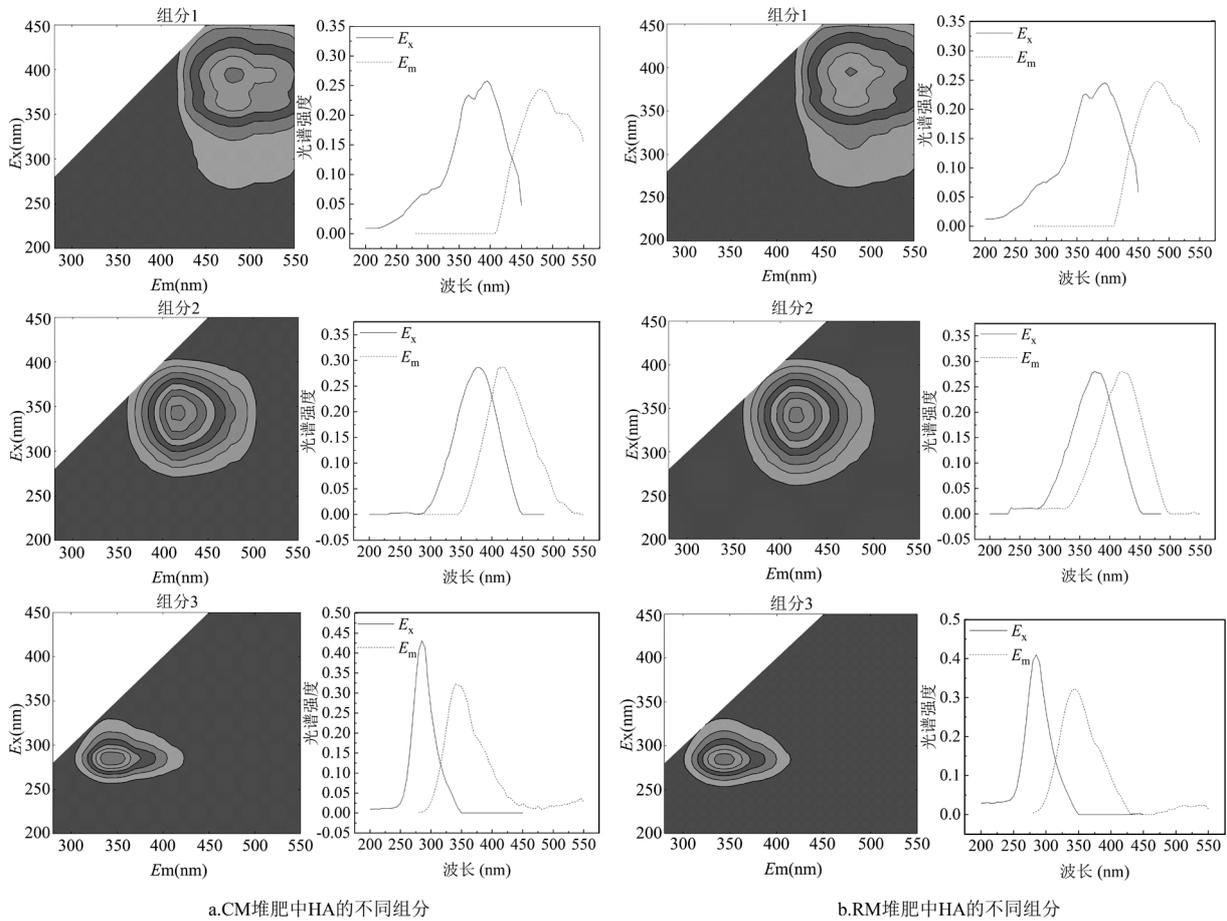


图2 三维荧光平行因子分析解析出不同 HA 的 3 种组分

Fig.2 Three dimensional fluorescence parallel factor analysis revealed three components of different HA

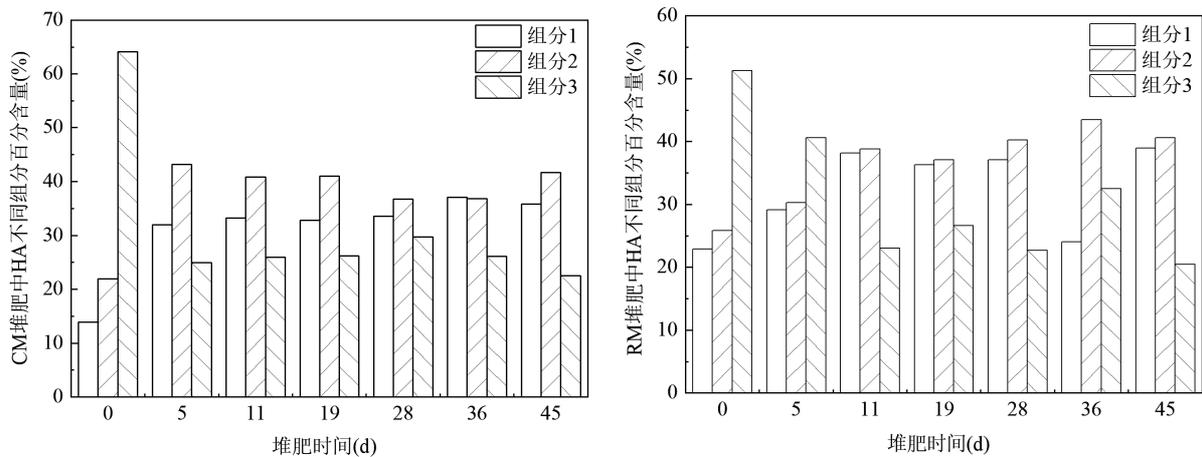


图3 堆肥不同阶段中 HA 组分百分含量变化

Fig.3 Changes of HA component percentage in different compost stages

### 2.3 堆肥 HA 的紫外特征分析

#### 2.3.1 SUVA<sub>254</sub> 和 SUVA<sub>280</sub> 不饱和 C=C 键会引起

有机质在 254nm 波长下的紫外吸收, SUVA<sub>254</sub>(= A<sub>254</sub>×100/TOC)被认为与芳香族化合物的含量呈正

比<sup>[33]</sup>。如图 4a、b 所示,CM 与 RM 中 HA 的  $SUVA_{254}$  初始值分别为 0.76 和 1.65,堆肥结束时分别为 2.50 与 2.32。 $SUVA_{254}$  一直呈增长趋势,说明 HA 的 C=C 含量在堆肥过程中逐渐增加,HA 物质稳定化程度得到了提高。同样, $SUVA_{280}(=A_{280} \times 100/TOC)$  也可以表征堆肥的腐殖化程度,在相同 TOC 浓度下, $SUVA_{280}$  值越大,表示堆肥过程中非腐殖物质向腐殖质转化,堆肥产品的稳定程度越高<sup>[34]</sup>。CM 与 RM 中 HA 的  $SUVA_{280}$  初始值分别为 0.67 和 1.51,堆肥结束时分别为 2.35 与 2.30,进一步说明 HA 腐殖化程度提高。

**2.3.2  $E_{253}/E_{203}$  和  $A_{226-400}$**   $E_{253}/E_{203}$  (有机物分子在紫外-可见光谱的 253nm 和 203nm 处的吸光度之比)与芳香环上取代基的种类和取代程度相关,当芳香环取代基的脂肪链增加,该值将减小,若芳香环中羰基、羧基、羟基等取代基增多时,该值便随之增加<sup>[35]</sup>。如图 4c、d 所示,CM 与 RM 中 HA 的  $E_{253}/E_{203}$  (=

$A_{253}/A_{203}$ )初始值分别为 0.14 和 0.17,在堆肥结束时分别为 0.27 和 0.24。在堆肥过程中,CM 与 RM 的  $E_{253}/E_{203}$  总体呈上升趋势,这是由于在堆肥前期,HA 物质的耗氧反应剧烈,苯环取代基上的含氧基团相对含量快速升高,苯环上的脂肪链发生聚合反应转化为羟基、羧基等<sup>[36]</sup>。据报道<sup>[37]</sup>,堆肥物质的苯环结构是体现堆肥稳定化程度重要指标,226~400nm 吸收带具有很强紫外吸收,与有机质中的多个共轭体系的苯环相关,CM 与 RM 中 HA 的  $A_{226-400}$  (226~400nm 吸收带的区域积分)初始值分别为 2.11 和 5.22,堆肥结束后分别为 8.30 和 7.82。 $A_{226-400}$  呈上升趋势,说明有机质的分子缩合程度增高,芳香化程度增高,HA 物质的稳定程度提高,堆肥产品逐渐稳定。以上结果说明,由于赤泥的加入使得 RM 中各腐殖化参数初始值显著高于 CM 的初始值 ( $P < 0.05$ ),以此加速腐殖化过程。

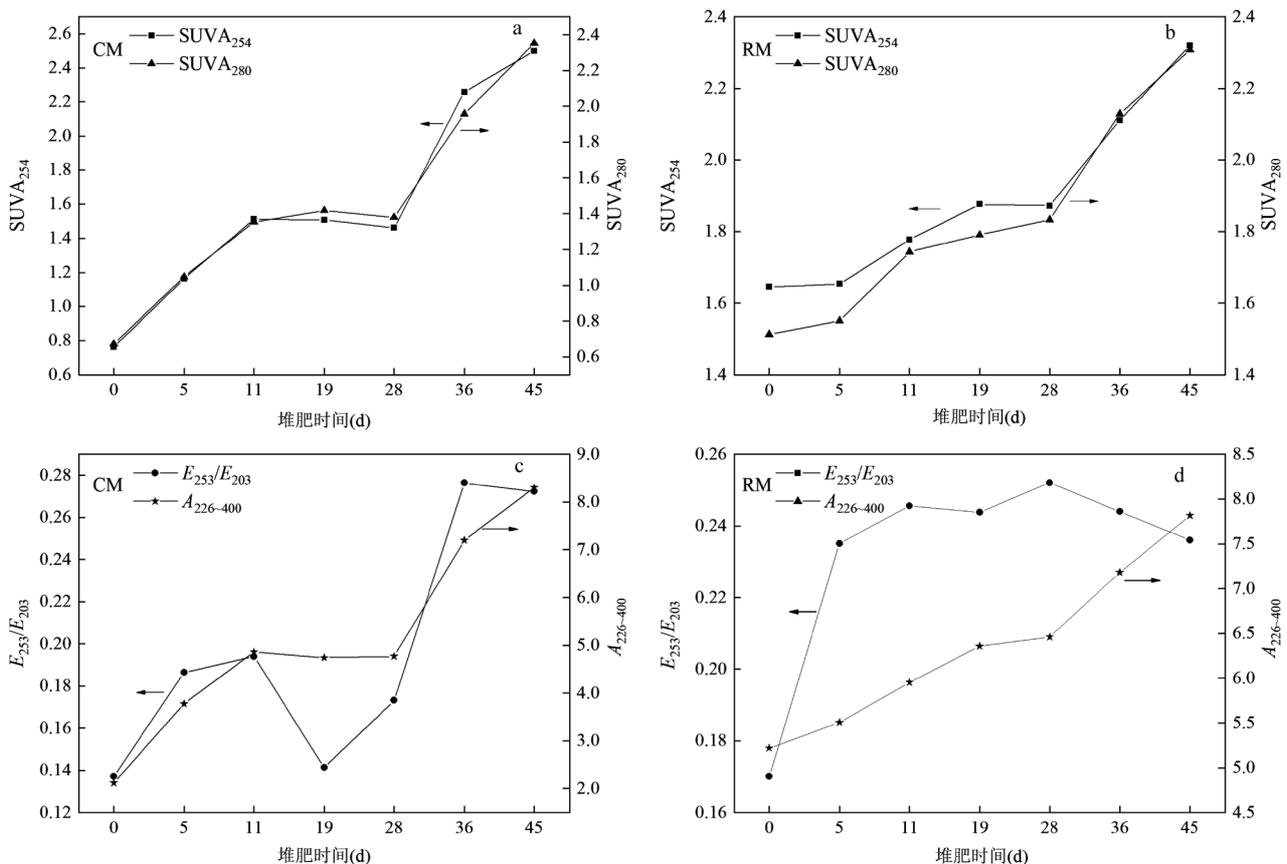


图 4 不同堆肥 HA 的紫外可见特征参数变化趋势

Fig.4 Variation trend of ultraviolet and visible characteristic parameters of HA in different compost

## 2.4 堆肥 HA 不同光谱特征参数相关性分析

如表 2 所示,CM 与 RM 的 C1、C2 均在  $P < 0.05$

水平上与 C3 呈负相关性显著,这说明 C3 减小会引起 C1 和 C2 的增加,而 C3 可能是 C1 和 C2 的来

源。CM 与 RM 的  $SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{280}$  及  $A_{226-400}$  两两呈正相关性极显著 ( $P<0.01$ ), 说明 HA 中一些含有苯环的有机物可能在 254nm 及 280nm 处有极强的吸收峰, 进一步验证了堆肥过程中芳香性增加, 聚合度升高。此外, CM 的  $SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{280}$  及  $A_{226-400}$  均与 C1 呈正相关性显著 ( $P<0.05$ ), RM 的  $SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{280}$  及  $A_{226-400}$  均与 C2 呈正相关性显著 ( $P<0.05$ ), 且相关性强度由大到小依次为  $A_{226-400}>SUVA_{280}>SUVA_{254}$ ,  $A_{226-400}$  显示相关性更大的原因可能是该参数为堆肥有机物在 226~400nm 这一波段的紫外吸

收区域积分, 它包含了  $SUVA_{254}$  及  $SUVA_{280}$  的相关信息, 虽然这 3 个参数均可在一定程度上反映堆肥腐熟度, 但  $A_{226-400}$  能较为全面地反映堆肥腐殖化程度的紫外特征参数。在 CM 中,  $E_{253}/E_{203}$  与以上 3 个紫外参数呈现出正相关性极显著 ( $P<0.01$ ), 却与 C1 未达到显著性水平 ( $P>0.05$ ), 而在 RM 中,  $E_{253}/E_{203}$  与以上 3 个参数均未呈现出显著性水平 ( $P>0.05$ ), 却与 C2 正相关性显著 ( $P<0.05$ ), 表明该参数与  $SUVA_{254}$ 、 $SUVA_{280}$  及  $A_{226-400}$  相比, 不能较好地反映堆肥的腐熟程度。

表 2 堆肥 HA 的荧光组成与光谱特征参数的相关性

Table 2 Correlation between the fluorescence composition of compost HA and the spectral characteristic parameters

处理	指标	$SUVA_{254}$	$SUVA_{280}$	$E_{253}/E_{203}$	$A_{226-400}$	C1	C2	C3
CM	$SUVA_{254}$	1						
	$SUVA_{280}$	0.994**	1					
	$E_{253}/E_{203}$	0.877**	0.838*	1				
	$A_{226-400}$	0.998**	0.996**	0.874*	1			
	C1	0.762*	0.764*	0.610	0.782*	1		
	C2	0.510	0.533	0.361	0.546	0.879**	1	
	C3	-0.662	-0.674	-0.506	-0.690	-0.972**	-0.967**	1
RM	$SUVA_{254}$	1						
	$SUVA_{280}$	0.993**	1					
	$E_{253}/E_{203}$	0.380	0.444	1				
	$A_{226-400}$	0.989**	0.993**	0.497	1			
	C1	0.326	0.327	0.661	0.384	1		
	C2	0.757*	0.815*	0.767*	0.829*	0.477	1	
	C3	-0.619	-0.652	-0.828*	-0.694	-0.873*	-0.846*	1

注: \*,  $P<0.05$ : 相关性显著; \*\*,  $P<0.01$ : 相关性极显著。

## 2.5 堆肥对水稻植株内 Cd 的积累效果

表 3 鸡粪堆肥与赤泥堆肥的理化性质

Table 3 Physicochemical properties of chicken manure compost and red mud compost

测试指标	CM	RM	有机无机复合肥料标准 <sup>[38]</sup>
pH 值	8.14±0.03	8.27±0.04	5.0~8.5
电导率(mS/cm)	3.59±0.11	4.29±0.20	
种子发芽指数(%)	100.21±1.11	96.44±4.21	
有效 Si (mg/kg)	395.74±66.45	1724.15±120.30	
Cd (mg/kg)	1.20±0.13	1.54±0.12	10
Pb (mg/kg)	3.78±0.20	22.92±0.15	150
Cr (mg/kg)	11.41±1.88	331.82±15.10	500
Hg (mg/kg)	0	0	5
As (mg/kg)	6.19±0.36	37.25±0.78	50

由表 3 可知, 经过堆肥处理后, CM 和 RM 处理中重金属的总量均未超过有机无机复合肥料(GB/T

18877-2020)<sup>[38]</sup>的限量标准。

由表 4 可知, 随着 2 种堆肥施加剂量增加, 土壤 pH 值逐渐增加。施加鸡粪堆肥与赤泥堆肥后显著降低了土壤中 DTPA-Cd 含量, 土壤中 Cd 的活性随着施加剂量的增加而降低。未改良土壤中 DTPA-Cd 的含量为 1.10mg/kg, 施加鸡粪堆肥与赤泥堆肥后土壤中 DTPA-Cd 的降低幅度分别为 11.92%~20.91% 和 14.09%~33.59%。施加赤泥堆肥后显著增加了土壤中有效 Si 的含量, 且随着施加剂量的增加而增加, 增加幅度为 49.07%~75.21%。而施加鸡粪堆肥后对土壤中有效 Si 影响不显著。施加 2 种堆肥后, 与 CK 相比, 水稻糙米中 Cd 含量均显著降低, 降低幅度为 17.97%~58.68%。糙米 Cd 的含量在 0.17~0.42mg/kg 之间, 水稻糙米 Cd 含量由大到小为: CK>CM0.5>CM1>CM2>RM0.5>RM1>RM2, 其中 RM2 处理下的糙米 Cd 含量低于国家《食品安全国家标准食品中

污染物限量》中的规定值(0.2mg/kg,GB 2762-2017)<sup>[39]</sup>.

表 4 不同剂量的鸡粪堆肥与赤泥堆肥对土壤性质及糙米中 Cd 含量的影响

Table 4 Effects of different doses of chicken manure compost and red mud compost on soil properties and Cd content in brown rice

处理	pH 值	有效态 Si (mg/kg)	DTPA-Cd (mg/kg)	糙米 Cd (mg/kg)
CK	5.02±0.01d	10.09±1.27d	1.10±0.09a	0.42±0.00a
CM0.5	5.24±0.03c	10.09±0.83d	0.97±0.01b	0.35±0.00b
CM1	5.24±0.01c	12.01±1.44d	0.93±0.01bc	0.30±0.01c
CM2	5.28±0.01b	11.69±1.46d	0.87±0.00d	0.26±0.00d
RM0.5	5.22±0.03c	19.82±0.73c	0.94±0.02bc	0.23±0.00e
RM1	5.26±0.01bc	29.39±0.73b	0.90±0.02cd	0.21±0.01f
RM2	5.54±0.02a	40.71±1.27a	0.73±0.01e	0.17±0.01g

注:同列不同小写字母表示不同处理间存在显著差异( $P<0.05$ ,  $n=3$ ).

土壤中有效态 Cd 与糙米 Cd 含量的降低,可能是由于堆肥的碱性有效增加了 pH 值,有利于重金属氢氧化物复合物沉淀的生成<sup>[40]</sup>.而赤泥中还含有硅酸盐矿物, $\text{SiO}_3^{2-}$ 水解产生的 OH 对中和土壤酸性、提高土壤 pH 值有着至关重要的作用.此外,硅酸盐矿物中的有效硅可与土壤中移动态  $\text{Cd}^{2+}$  形成  $\text{CdSiO}_3$  沉淀物,使重金属沉积在土壤和植物根系表面<sup>[41]</sup>.

同时,因堆肥过程中形成大量腐殖质,腐殖质和土壤中重金属离子发生螯合与络合反应<sup>[42]</sup>.腐殖质中的羧基、酚羟基以及羰基等活性功能基团增加,促进腐殖质提供更多可络合重金属的吸附点位<sup>[43]</sup>,形成有机金属配合物.其中,氨基和巯基基团对  $\text{Cd}^{2+}$  的络合与羟基对  $\text{Cd}^{2+}$  的共沉淀均起重要作用.可见,施加堆肥对土壤 Cd 的生物有效性有抑制作用,对水稻植株内 Cd 起到有效的阻隔效果,且施加赤泥堆肥效果更为显著.

### 3 结论

3.1 鸡粪堆肥与赤泥堆肥高温期均维持 5d,已达到无害化卫生要求,且添加赤泥后,提高了堆体高温期的温度.2 种堆肥的 EC 较堆肥前均显著降低,堆肥完成时,RM 的 EC 要显著高于 CM 的 EC,表明赤泥的添加会增加堆体的 EC.鸡粪堆肥与赤泥堆肥的 GI 在堆肥结束时分别达到 100.21%和 96.44%,说明两种堆肥产品均没有植物毒性,且达到腐熟状态.

3.2 随着堆肥的进行,2 个处理的腐殖酸中类蛋白质等物逐渐转化为较为稳定的类腐殖质物质,腐殖酸的 SUVA<sub>254</sub> 和 SUVA<sub>280</sub>、 $E_{253}/E_{203}$ 、 $A_{226-400}$  在堆肥结束后也均得到提高,说明堆肥的芳香性与腐殖化程度升高,且赤泥的添加会加速堆体的腐殖化进程.

3.3 鸡粪堆肥与赤泥堆肥提高了土壤的 pH 值,显著降低了土壤中 DTPA-Cd 的含量,施加 2g/kg 赤泥堆肥后,土壤中 DTPA-Cd 的含量降低了 33.59%,且显著增加了土壤中有效 Si 的含量.施加 2 种堆肥后,糙米中 Cd 含量降低幅度为 17.97%~58.68%,且施用 2g/kg 赤泥堆肥时,水稻糙米种 Cd 的含量降低至 0.17mg/kg,并达到中国的食用安全标准.

### 参考文献:

- [1] 薛群虎,陈延伟.广西平果铝赤泥综合利用思路与探索 [J]. 轻金属, 2011,(10):11-14.  
Xue Q H, Chen Y W, Thought and exploration on the comprehensive utilization of red mud from Guangxi Pingguo aluminium Co. [J]. Light Metals, 2011,(10):11-14.
- [2] 王清涛,李 森,于华芹,等.利用赤泥制备轻质高强保温装饰一体化建筑材料 [J]. 硅酸盐通报, 2018,37(4):1393-1398.  
Wang Q T, Li S, Yu H Q, et al. Preparation of light-weight high-strength thermal insulation and decoration integration building materials using red mud as raw materials. [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018,37(4):1393-1398.
- [3] Wang Y, Zhang T A, LYU G, et al. Recovery of alkali and alumina from bauxite residue (red mud) and complete reuse of the treated residue [J]. Journal of Cleaner Production, 2018,188:456-465.
- [4] 李宇庆,陈 玲,仇雁翎,等.上海化学工业区土壤重金属元素形态分析 [J]. 生态环境, 2004,13(2):154-155.  
Li Y Q, Chen L, Qiu Y L, et al. Speciation of heavy metals in soil from Shanghai Chemical Industry Park [J]. Ecology and Environment, 2004, 13(2):154-155.
- [5] 何增明,刘 强,谢桂先,等.好氧高温猪粪堆肥中重金属砷、铜、锌的形态变化及钝化剂的影响 [J]. 应用生态学报, 2010,21(10): 2659-2665.  
He Z M, Liu Q, Xie G X, et al. Changes of heavy metals form during aerobic high temperature composting of pig manure and the effects of passivators [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2010,21(10): 2659-2665.
- [6] Summers R N, Pech J D. Nutrient and metal content of water, sediment and soils amended with bauxite residue in the catchment of the Peel Inlet and Harvey Estuary, Western Australia [J]. Agriculture Ecosystems & Environment, 1997,64(3):219-232.
- [7] Yu K, Li S, Sun X, et al. Maintaining the ratio of hydrosoluble carbon and hydrosoluble nitrogen within the optimal range to accelerate green waste composting [J]. Waste Management, 2020,105:405-413.
- [8] 李文姣,张 丽,刘东方,等.不同钝化剂对猪粪中重金属 Cu Zn Mn 钝

- 化效果的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2018,37(6):1262-1269.
- Li W J, Zhang L, Liu D F, et al. Impact of different passivating agents on heavy metals Cu, Zn and Mn in pig manure [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018,37(6):1262-1269.
- [9] Chen Z, Fu Q, Cao Y, et al. Effects of lime amendment on the organic substances changes, antibiotics removal, and heavy metals speciation transformation during swine manure composting [J]. Chemosphere, 2021,262:128342.
- [10] Wang Q, Huang Q, Guo G, et al. Reducing bioavailability of heavy metals in contaminated soil and uptake by maize using organic-inorganic mixed fertilizer [J]. Chemosphere, 2020,261(1-4):128122.
- [11] Zhang G, Song K, Miao X, et al. Nitrous oxide emissions, ammonia volatilization, and grain-heavy metal levels during the wheat season: Effect of partial organic substitution for chemical fertilizer [J]. Agriculture Ecosystems & Environment, 2021,311(129-132):107340.
- [12] Hui L, Yan L, Zhou Y, et al. Effects of red mud based passivator on the transformation of Cd fraction in acidic Cd-polluted paddy soil and Cd absorption in rice [J]. Science of the Total Environment, 2018,640-641:736-745.
- [13] 杨海君,金红玉,肖为,等.香樟树枝堆肥产物与盾构脱水泥共堆肥的效果 [J]. 水土保持通报, 2020,40(2):188-192.
- Yang H J, Jin H Y, Xiao W, et al. Efficiency of Co-compost of cinnamomum camphora branch compost and shield deccment [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2020,40(2):188-192.
- [14] 田赞,王海燕,孙向阳,等.添加竹酢液和菌剂对园林废弃物堆肥理化性质的影响 [J]. 农业工程学报, 2010,26(8):272-278.
- Tian Y, Wang H Y, Sun X Y, et al. Effects of bamboo vinegar and bacterial reagent addition on physico-chemical properties of green wastes compost [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2010,26(8):272-278.
- [15] Wu J, Zhao Y, Yu H, et al. Effects of aeration rates on the structural changes in humic substance during co-composting of digestates and chicken manure [J]. The Science of the Total Environment, 2019:510-520.
- [16] Kuwatsuka S, Watanabe A, Itoh K, et al. Comparison of two methods of preparation of humic and fulvic acids, IHSS method and NAGOYA method [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 1992,38(1):23-30.
- [17] 魏自民,席北斗,李鸣晓,等.微生物接种堆肥胡敏酸三维荧光特性研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008,28(12):2895-2899.
- Wei Z M, Xi B D, Li M X, et al. Study on three-dimensional fluorescence spectroscopy characteristics of humic acid during composting with microbes inoculation [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008,28(12):2895-2899.
- [18] 李丹,何小松,高如泰,等.紫外-可见光谱研究堆肥水溶性有机物不同组分演化特征 [J]. 中国环境科学, 2016,36(11):3412-3421.
- Li D, He X S, Gao R T, et al. Evolution based on the spectra of different hydrophilic and hydrophobic components separated from dissolved organic matter (DOM) during compost [J]. China Environmental Science, 2016,36(11):3412-3421.
- [19] 鲍士旦.土壤农化分析(第三版) [M]. 北京:中国农业出版社, 2000.
- Bao S D. Soil agrochemical Analysis (3rd edition) [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [20] 刘杏芳,杜华,唐璜,等.土壤中重金属元素检测不同消解方法的比较 [J]. 中国口岸科学技术, 2021,3(9):90-95.
- Liu X F, Du H, Tang H, et al. Comparison of different digestion methods for detection of heavy metal elements in soil [J]. China Port Science and Technology, 2021,3(9):90-95.
- [21] 甘国娟,刘妍,朱晓龙,等.3种提取剂对不同类型土壤重金属的提取效果 [J]. 中国农学通报, 2013,29(2):148-153.
- Gan G J, Liu Y, Zhu X L, et al. The extraction efficiency of three extracting agents for heavy metals in different types of soil [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2013,29(2):148-153.
- [22] 邵森,杨淑英,张增强,等.不同处理对高含水率奶牛粪堆肥的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2010,29(5):982-989.
- Shao M, Yang S Y, Zhang Z Q, et al. Effect of different treatments on composting of high water content dairy manure [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010,29(5):982-989.
- [23] Wang X, SelvamWong J W C. Influence of lime on struvite formation and nitrogen conservation during food waste composting [J]. Bioresour Technology, 2016,217:227-232.
- [24] 靳光,薛艳蓉,淡江华,等.牛粪中添加玉米秸秆对堆肥发酵的影响 [J]. 现代畜牧兽医, 2021,(7):15-18.
- Jin G, Xue Y R, Dan J H, et al. Effect of adding corn stalks to dairy manure on compost fermentation [J]. Modern Journal of Animal Husbandry and Veterinary Medicine, 2021,(7):15-18.
- [25] 鲍艳宇,周启星,颜丽,等.畜禽粪便堆肥过程中各种氮化合物的动态变化及腐熟度评价指标 [J]. 应用生态学报, 2008,19(2):374-380.
- Bao Y Y, Zhou Q X, Yan L, et al. Dynamic changes of nitrogen forms in livestock manure during composting and relevant evaluation indices of compost maturity [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2008, 19(2):374-380.
- [26] Pan J, Li R, Zhai L, et al. Influence of palygorskite addition on biosolids composting process enhancement [J]. Journal of Cleaner Production, 2019,217:371-379.
- [27] 顾文杰,张发宝,徐培智,等.堆肥反应器中硫磺对牛粪好氧堆肥的保氮效果研究 [J]. 植物营养与肥料学报, 2011,17(1):224-230.
- Gu W J, Zhang F B, Xu P Z, et al. Nitrogen conservation by adding sulfur to dairy manure in compost bioreactors [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2011,17(1):224-230.
- [28] Boehme J R, Coble P G. Characterization of colored dissolved organic matter using high-energy laser fragmentation [J]. Environmental Science & Technology, 2000,34(15):3283-3290.
- [29] 李晓洁,高红杰,郭冀峰,等.三维荧光与平行因子研究黑臭河流 DOM [J]. 中国环境科学, 2018,38(1):311-319.
- Li X J, Gao H J, Guo J F, et al. Analyzing DOM in black and odorous water bodies using excitation-emission matrix fluorescence with PARAFAC [J]. China Environmental Science, 2018,38(1):311-319.
- [30] 杨超,何小松,高如泰,等.堆肥过程不同分子量水溶性有机物电子转移能力的演变及影响因素 [J]. 分析化学, 2017,45(4):579-586.
- Yang C, He X S, Gao R T, et al. Effect of compositional and structural evolution of size-fractionated dissolved organic matter on electron transfer capacity during composting [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2017,45(4):579-586.
- [31] Spierings J, Worms I, Mieville P, et al. Effect of humic substance photoalteration on lead bioavailability to freshwater microalgae [J]. Environmental Science & Technology, 2011,45(8):3452-3458.

- [32] 郑威,周红,杨航波,等.海泡石添加对猪粪堆肥腐熟和水溶性有机质的影响 [J]. 农业工程学报, 2021,37(1):259-266.  
Zheng W, Zhou H, Yang H B, et al. Effects of sepiolite addition on pig manure compost maturity and dissolved organic matter [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2021, 37(1):259-266.
- [33] Li P, Hur J. Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: A review [J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2017, 47(1/6):131-154.
- [34] Chin Y P, Aiken G, O'Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances [J]. Environmental Science & Technology, 1994,28(11):1853-1858.
- [35] Peuravuori J, Pihlaja K, Valimaki N. Isolation and characterization of natural organic matter from lake water: Two different adsorption chromatographic methods [J]. Environment International, 1997,23(4): 453-464.
- [36] Perminova I V, Grechishcheva N Y, Kovalevskii D V, et al. Quantification and prediction of the detoxifying properties of humic substances related to their chemical binding to polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environmental Science & Technology, 2001,35(19): 3841-3848.
- [37] 李鸣晓,何小松,刘骏,等.鸡粪堆肥水溶性有机物特征紫外吸收光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010,30(11):3081-3085.  
Li M X, He X S, Liu J, et al. Study on the characteristic UV absorption parameters of dissolved organic matter extracted from chicken manure during composting [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(11):3081-3085.
- [38] GB/T 18877-2020 有机无机复混肥料 [S].  
GB/T 18877-2020 Organic and inorganic compound fertilizer [S].
- [39] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量 [S].  
GB 2762-2017 National food safety standards Limits of contaminants in food [S].
- [40] 费宇红,曹树堂,张光辉,等.镉在土壤中吸附与沉淀的特征与界限 [J]. 地球学报, 1998,(4):74-79.  
Fei Y H, Cao S T, Zhang G H, et al. Characteristics and boundary line between adsorption and precipitation of cadmium in soil [J]. Acta Geoscientia Sinica, 1998,(4):74-79.
- [41] 武成辉,李亮,雷畅,等.硅酸盐钝化剂在土壤重金属污染修复中的研究与应用 [J]. 土壤, 2017,49(3):446-452.  
Wu C H, Li L, Lei C, et al. Research and application of Silicate passivation agent in remediation of heavy metal-contaminated soil: A review [J]. Soils, 2017,49(3):446-452.
- [42] Liang X F, Han J, Xu Y M, et al. Sorption of Cd<sup>2+</sup> on mercapto and amino functionalized palygorskite [J]. Applied Surface Science, 2014,322:194-201.
- [43] Baldrian P. Interactions of heavy metals with white-rot fungi [J]. Enzyme & Microbial Technology, 2003,32(1):78-91.

**作者简介:** 周红燕(1997-),女,四川广安人,桂林理工大学硕士研究生,主要从事固体废物资源化研究.