

高温预处理联合生物炭对猪粪堆肥中抗生素消减和重金属钝化的促进作用

阚泽鑫, 朱宁, 龙玉娇, 靳红梅

引用本文:

阚泽鑫, 朱宁, 龙玉娇, 靳红梅. 高温预处理联合生物炭对猪粪堆肥中抗生素消减和重金属钝化的促进作用[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(4): 879–890.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1030>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物炭添加对猪粪菌渣堆肥过程中Cu、Zn的钝化作用

王义祥, 李波, 叶菁, 刘岑薇, 林怡

农业环境科学学报. 2019, 38(5): 1176–1184 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0952>

改性生物炭对猪粪堆肥过程重金属钝化效果研究

李冉, 孟海波, 沈玉君, 周海滨, 张曦, 文宏达

农业环境科学学报. 2018, 37(10): 2304–2311 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1734>

猪场粪污中典型重金属和抗生素的去除及农用风险评估

程宇航, 李合莲, 徐国豪, 韩雪梅, 刘英豪

农业环境科学学报. 2022, 41(1): 183–192 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0574>

外源菌剂对猪粪堆肥质量及四环素类抗生素降解的影响

肖礼, 黄懿梅, 赵俊峰, 周莉娜

农业环境科学学报. 2016, 35(1): 172–178 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.01.023>

鸡粪-堆肥中重金属残留、抗生素耐药基因及细菌群落变化研究

邓雯文, 陈姝娟, 何雪萍, 晋蕾, 杨盛智, 余秀梅, 刘书亮, 邹立扣

农业环境科学学报. 2019, 38(2): 439–450 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0716>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

阚泽鑫, 朱宁, 龙玉娇, 等. 高温预处理联合生物炭对猪粪堆肥中抗生素消减和重金属钝化的促进作用[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(4): 879-890.

KAN Z X, ZHU N, LONG Y J, et al. Effects of thermophilic pretreatment and biochar addition during pig manure composting on antibiotic elimination and heavy metal passivation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(4): 879-890.

高温预处理联合生物炭对猪粪堆肥中 抗生素消减和重金属钝化的促进作用

阚泽鑫^{1,2}, 朱宁^{2,3}, 龙玉娇², 靳红梅^{2,3*}

(1. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 南京 210014; 3. 江苏省有机固体废弃物资源化协同创新中心, 南京 210095)

摘要:堆肥过程中抗生素和重金属等有毒有害物质的阻控是有机肥品质提升和安全利用的重要前提。本研究采用高温预处理联合生物炭堆肥技术,系统分析了猪粪堆肥腐熟效果、抗生素消减规律和重金属钝化作用。结果发现,高温预处理联合生物炭堆肥明显加速了猪粪腐熟进程,腐熟时间最多可缩短 13.6 d;腐殖化程度显著提升,腐植酸含量提高 13.5%,胡富比提高了 0.96 倍;高温预处理联合生物炭堆肥可实现抗生素的高效降解,在堆肥 14 d 后四环素类抗生素去除率达 100.0%,28 d 后喹诺酮类抗生素去除率达 100.0%,磺胺类抗生素去除率达 99.0%,比其他处理缩短了 14~28 d;高温预处理联合生物炭堆肥可有效钝化猪粪中的重金属,Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、As 和 Ni 的钝化率最高分别为 53.8%、51.6%、48.3%、35.8%、55.0%、53.8% 和 58.9%,比其他处理提高 0.9~19.4 个百分点。研究表明,高温预处理(90 °C, 4 h)联合生物炭(10%)堆肥可明显加快猪粪的腐熟,有效降低其中典型抗生素含量,并提高重金属的钝化率。

关键词:高温预处理;生物炭;猪粪;堆肥;抗生素消减;重金属钝化

中图分类号:X713;S141.4 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)04-0879-12 doi:10.11654/jaes.2022-1030

Effects of thermophilic pretreatment and biochar addition during pig manure composting on antibiotic elimination and heavy metal passivation

KAN Zexin^{1,2}, ZHU Ning^{2,3}, LONG Yujiao², JIN Hongmei^{2,3*}

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 3. Jiangsu Organic Solid Waste Recycling Collaborative Innovation Center, Nanjing 210095, China)

Abstract: Prevention and control of harmful substances, such as antibiotics and heavy metals, during composting is an important prerequisite to improve quality and ensure safe utilization of organic fertilizers. In the present study, the effects of incorporating thermophilic pretreatment and biochar addition during pig manure composting (HTPC10) were analyzed, and the efficacy of this method in antibiotic elimination and heavy metal passivation was assessed. The results showed that HTPC10 significantly accelerated the pig manure humification rate. Moreover, HTPC10 shortened the maximum decomposition time by 13.6 days compared with the other treatments (thermophilic pretreatment composting, biochar addition composting, and traditional composting). Under HTPC10, humic acid (HA)

收稿日期:2022-10-15 录用日期:2023-01-03

作者简介:阚泽鑫(1997—),男,湖北武汉人,硕士研究生,主要从事养殖废弃物无害化处理研究。E-mail:kanzx1997@163.com

*通信作者:靳红梅 E-mail:hmjin@jaas.ac.cn

基金项目:江苏省社会发展-重大科技示范项目(BE2022788);江苏省农业科技自主创新资金项目(CX(20)1011)

Project supported: Key Technology Research & Development Program of Jiangsu Province, China (BE2022788); Jiangsu Agriculture Science and Technology Innovation Fund (CX(20)1011)

content increased by 13.5% and the humification rate increased 0.96-fold. HTPC10 achieved rapid and efficient elimination of antibiotics. Specifically, the tetracycline removal rate reached 100.0% after 14 days of composting; the removal rate of quinolone antibiotics reached 100.0% after 28 days of composting; and the removal rate of sulfonamide antibiotics reached 99.0% after 28 days of composting. Overall, HTPC10 shortened the duration for 99%–100% removal of antibiotics by 14–28 days compared with the other treatments. HTPC10 effectively passivated heavy metals during pig manure composting. The highest passivation rates of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, As, and Ni were 53.8%, 51.6%, 48.3%, 35.8%, 55.0%, 53.8%, and 58.9%, respectively, which were 0.9–19.4 percent points higher than those under the other treatments. In conclusion, the proposed composting method incorporating thermophilic pretreatment (90 °C, 4 h) and biochar addition (10%) can obviously accelerate pig manure humification, effectively eliminate common antibiotics, and markedly improve heavy metal passivation.

Keywords: thermophilic pretreatment; biochar; pig manure; composting; elimination of antibiotics; heavy metal passivation

据第二次全国污染源普查测算,我国畜禽粪便年产生量约为30.50亿t,是巨大的生物质资源。好氧堆肥是实现畜禽粪便无害化处理与资源化利用的重要手段,但畜禽粪便中残留的抗生素和重(类)金属等有害物质极大地限制了其资源化利用的安全性。特别是抗生素作为一种新污染物,2022年已纳入我国环保重点管控,其在粪肥处理与利用过程中的消减和环境风险备受关注^[1]。常规的好氧堆肥(如条垛式堆肥)不仅占地面积大、发酵周期长、养分损失大、产品肥效差,而且对常见抗生素的消减效果十分有限^[2],对重金属的钝化效果也不稳定(钝化率在0.8%~74.7%)^[3],这类堆肥产品使用后极易引发生态环境安全风险^[4]。因此,开发新的堆肥技术以提高堆肥效率、品质 and 安全性,是未来堆肥产业发展的重要方向。

高温预处理堆肥是近年来一种新型好氧堆肥方式,即堆肥前先将物料进行加热处理(一般80 °C、1 h以上),预处理后再对物料进行好氧堆肥^[5]。与传统的好氧堆肥相比,高温预处理有助于物料中复杂有机物降解,加速微生物群落更替,促进堆体快速腐熟^[6],可达到提高堆肥效率、减少环境污染并提高产品质量的目的^[5]。目前,仅有少量研究关注了超高温堆肥(高温大于80 °C,最高93 °C)对降低抗生素含量、促进重金属钝化的积极作用^[7]。例如,Liao等^[8]研究发现,将生产泰乐菌素的发酵菌渣进行超高温堆肥后,能去除95.0%的泰乐菌素;Tang等^[9]对污泥超高温堆肥后发现,堆肥产品中胡敏酸(HA)的碳含量高,且富含羧基和酚羟基等结构组分,能够与Cu(II)发生强烈络合作用,实现对重金属的高效钝化。高温预处理堆肥与超高温堆肥存在明显的差别,对于高温预处理堆肥过程中抗生素的消减和重金属形态转化的研究尚未见报道。

堆肥调理剂添加也是促进物料快速腐熟、提高堆肥品质的重要方式^[10-12]。生物炭是近年来常用的堆肥调理剂,对抗生素的降解具有明显的促进作用。猪

粪堆肥中添加玉米秸秆生物炭(500 °C,热解2 h),磺胺类、喹诺酮类和大环内酯类抗生素的去除率分别从55.9%~77.1%、40.2%~52.9%和77.1%提升至68.3%~84.8%、62.6%~87.2%和94.4%^[13]。此外,添加生物炭堆肥对重金属钝化具有突出的作用。猪粪堆肥中添加6.0%~24.0%(以粪便干重计)的热解生物炭后,堆体中可交换态Pb和Cd分别降低16.3%和8.0%,钝化率可达74.6%和58.1%^[14];王义祥等^[15]发现向猪粪和菌渣混合物料中添加6.0%的花生壳热解炭能有效钝化Cu和Zn,钝化率分别达到18.8%和11.6%。近些年,以畜禽粪便为原料的生物炭日益受到关注,有研究表明,猪粪热解炭添加对猪粪堆肥过程中抗生素的消减作用甚至优于玉米秸秆热解炭^[16]。这不仅有利于畜禽粪便的无害化处理,而且拓宽了其高值化利用的途径^[17]。

综上所述,尽管国内外在高温预处理堆肥和添加生物炭堆肥等方面开展了大量研究,但绝大多数研究以堆肥效率和质量提升为主要目标,仅有少数研究关注了抗生素消减或重金属钝化;对于堆肥品质提升、抗生素消减和重金属钝化多目标相协同的新型堆肥技术研究几乎空白。基于此,本研究以猪粪为堆肥原料,采用高温预处理联合奶牛粪生物炭堆肥技术,系统分析堆肥腐熟效果、抗生素消减规律和重金属钝化作用,旨在为堆肥工艺改进和高品质安全有机肥生产提供支撑。

1 材料与amp;方法

1.1 供试材料

猪粪取自江苏省镇江市某规模生猪养殖场,小麦秸秆取自江苏省农业科学院六合实验基地,收集后粉碎至1~2 cm备用,二者基本理化指标和主要污染物含量详见表1。生物炭购自北京艾格博联农业技术研究院有限责任公司,原料为奶牛粪渣,制备条件为

表1 堆肥所用猪粪和小麦秸秆的理化特性

Table 1 Chemical and physical characteristics of pig manure and wheat rice used in this experiment

指标 Indicator	单位 Unit	猪粪 Pig manure [#]	小麦秸秆 Wheat straw
含水率	%	64.1±0.3	/
总有机碳(TOC)	g·kg ⁻¹	286.21±16.95	386.51±3.05
总氮(TN)	g·kg ⁻¹	44.99±0.57	4.68±0.09
C/N	—	6.40	82.60
铜(Cu)	mg·kg ⁻¹	214.57±6.40(20.57±5.49)	37.31±10.34(0.76±0.02)
锌(Zn)	mg·kg ⁻¹	1 037.46±15.63(341.63±22.81)	285.88±30.52(8.12±0.87)
铅(Pb)	mg·kg ⁻¹	3.64±0.41(0.68±0.13)	20.98±2.15(0.25±0.03)
镉(Cd)	mg·kg ⁻¹	0.66±0.04(0.18±0.04)	1.03±0.18(0.02±0.003)
铬(Cr)	mg·kg ⁻¹	12.43±3.45(0.25±0.01)	5.93±0.38(0.81±0.05)
砷(As)	mg·kg ⁻¹	12.77±0.34(0.77±0.02)	4.63±0.90(0.06±0.004)
镍(Ni)	mg·kg ⁻¹	12.39±1.40(2.55±0.69)	8.76±0.20(0.21±0.005)
四环素(TC)	μg·kg ⁻¹	ND	/
土霉素(OTC)	μg·kg ⁻¹	1.73±0.32	/
金霉素(CTC)	μg·kg ⁻¹	17.84±2.12	/
强力霉素(DOX)	μg·kg ⁻¹	1.88±0.24	/
磺胺嘧啶(SDZ)	μg·kg ⁻¹	1.62±0.03	/
磺胺甲噁唑(SMR)	μg·kg ⁻¹	17.87±1.65	/
磺胺二甲噁唑(SMZ)	μg·kg ⁻¹	1.37±0.10	/
磺胺甲恶唑(SMX)	μg·kg ⁻¹	185.86±7.09	/
磺胺噻唑(STZ)	μg·kg ⁻¹	223.96±11.17	/
磺胺间甲氧嘧啶(SMM)	μg·kg ⁻¹	22.27±1.67	/
磺胺吡啶(SPD)	μg·kg ⁻¹	2.14±0.37	/
诺氟沙星(NOR)	μg·kg ⁻¹	101.07±1.94	/
环丙沙星(CIP)	μg·kg ⁻¹	2 961.69±138.34	/
恩诺沙星(ENR)	μg·kg ⁻¹	126.72±24.50	/
氧氟沙星(OFX)	μg·kg ⁻¹	1 186.04±73.07	/

注:*括号内为有效态重金属含量;ND表示低于仪器检测下限(0.01 μg·L⁻¹);—表示无单位;/表示未检测。

Note: * indicates the content of labile heavy metals in brackets; ND indicates the content below the lower limit of the instrument (0.01 μg·L⁻¹); — indicates no unit; / indicates the index not detected.

500 °C热解2 h。该奶牛粪生物炭的pH值为9.29,电导率(EC)为464.05 μS·cm⁻¹,灰分、挥发性碳和固定碳含量分别为17.9%、19.4%和62.7%,比表面积为4.88 m²·g⁻¹,C、H、O和N含量分别为71.6%、3.3%、5.8%和1.4%;Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、As和Ni的有效态含量分别为0.32、0.77、0.08、0.85、0.06、0.02 mg·kg⁻¹和0.48 mg·kg⁻¹。

1.2 试验方法

1.2.1 试验设计

基于团队前期研究成果^[15,18-19],本研究中预实验设置了70、80 °C和90 °C的预处理温度,以及2、4 h和6 h的高温预处理时间,结果发现90 °C预处理4 h后堆肥对目标抗生素的降解效果最佳。同时,通过文献调研发现,堆肥过程生物炭的添加量(以物料干质量计,下同)在1%~24%范围内^[13-16]。本研究在预实验

中设置了1%、2%、5%和10%的奶牛粪生物炭添加量进行堆肥,结果发现10%生物炭添加处理中重金属的钝化效果最佳。基于此,本研究的高温预处理条件设置为90 °C加热4 h,生物炭添加量为10%。

试验设置4个处理组:常规堆肥(CT),即猪粪与秸秆按1.6:1(m/m,湿质量)混合均匀后直接进行堆置;高温预处理堆肥(HT),即猪粪与秸秆混合物(比例同CT组)在高温预处理装置^[15]中加热至90 °C并维持4 h,冷却后调整含水率进行堆置;添加生物炭堆肥(PC10),即在CT处理的基础上,以10%(m/m,干基)的比例添加奶牛粪生物炭进行堆置;高温预处理联合生物炭堆肥(HTPC10),即按HT处理方法后,按PC10处理的添加方式加入热解生物炭进行堆置。每个处理设置3个重复(n=3)。

1.2.2 堆肥方法

堆肥装置为塑料保温箱,长、宽和高分别为63、48 cm和36 cm,有效体积为60.0 L。高温预处理装置为自制的反应釜,总容积为400 L,采用油浴加温^[5]。将处理好的物料调节含水率至60%左右,取15 kg放入堆肥箱进行堆肥。所有处理在堆置第0、3、7、10、14、21、28、35、42天和49天时,人工将箱内堆料全部挖出,充分翻堆,称质量后再装箱。每日下午4点开始测定并记录各堆体的中心温度,在堆体温度与环境温度差值低于5℃且保持一周后即认为堆肥进程结束。

1.2.3 取样方法

每次翻堆均匀后按多点取样法取样200 g左右,并混合均匀。将混合后的新鲜样品分为3份:一份用于含水率、pH、电导率(EC)、种子发芽指数(GI)等基本理化指标的测定;一份置于阴凉处风干、粉碎、过100目筛,用于有机碳(TOC)、总氮(TN)、总磷(TP)、总钾(TK)、腐植酸(HS)、重金属总量及其有效态含量等指标的测定;一份样品冷冻干燥,用研钵粉碎过100目筛,用于抗生素含量的测定。

1.3 测定方法

1.3.1 基本理化指标测定

物料的含水率使用真空烘箱法测定;pH值和EC采用肥水比1:5(m/m)浸提后使用pH计和电导率仪测定;TN、TOC、TP和TK分别采用NY/T 525—2021中的凯氏定氮法、重铬酸钾容量法、钒钼酸铵比色法和火焰原子分光光度法测定。

堆肥中HS、富里酸(FA)和胡敏酸(HA)的提取方法参照曹云等^[6]的方法进行提取,提取液使用重铬酸钾氧化法测定其中TOC含量,之后换算为腐植酸含量。

GI的测定方法:将鲜样与去离子水按照1:10(m/V)的比例混合后200 r·min⁻¹振荡2 h,上清液过滤待用;取5 mL上清液加入垫有两层无菌滤纸的培养皿中,向培养皿中均匀点播20粒经酒精消毒30 min的上海青(*Brassica chinensis*)种子,放置恒温培养箱中(温度25℃、湿度70.0%)避光培养96 h,测定上海青种子发芽率以及平均根长。同时以蒸馏水处理作为空白对照。

1.3.2 重金属含量测定

堆肥样品的消解参照赵志南等^[20]的方法,即准确称取(0.10±0.000 1) g粉碎的堆肥样品置于50 mL离心管中,按顺序加入1 mL盐酸、2 mL硝酸和1 mL氢氟酸,盖上离心管盖后轻轻摇匀,置于石墨消解仪上130℃条件下消解1 h,取下冷却后使用2.0%硝酸定

容至50 mL,取定容后的液体上机测定,测定结果即为重金属总量。有效态重金属的提取参考NY/T 890—2004的方法,即称取1.00 g粉碎的堆肥样品,按质量体积比1:5加入DTPA-TEA提取液,25℃条件下180 r·min⁻¹往复振荡2 h,5 000 r·min⁻¹下离心10 min,取上清液上机测定,测定结果即为溶解态重金属含量。重金属含量的测定采用电感耦合等离子体质谱仪(NexIon2000,PerkinElmer,美国)测定。本研究中,目标重金属选择了我国畜禽粪便中检出率较高的Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、As和Ni。

1.3.3 抗生素含量测定

堆肥样品中抗生素的提取参考郭欣妍等^[21]的方法,主要步骤为:称取(2.00±0.000 1) g新鲜样品于50 mL离心管中,加入10 mL提取液(Na₂EDTA-McIlvaine缓冲液:乙腈=1:1, V/V),涡旋2 min使提取液与样品混合均匀,超声提取20 min后于4℃下8 000 r·min⁻¹离心10 min,保留上清液,再重复提取沉淀物两次,将3次提取的上清液合并、混匀,使用Waters Oasis PRiME HLB固相萃取柱(200 mg, 6 mL)对上清液进行固相萃取,保持一秒一滴的流速,收集全部流出液,35℃水浴下氮吹至近干,加入1 mL初始流动相(乙腈:0.2%甲酸水, V/V)并涡旋2 min使样品溶解,过0.22 μm有机相滤膜,滤液置于棕色进样小瓶中,待测。

提取液中目标抗生素的含量采用高效液相色谱-质谱联用仪(HPLC-MS, Triple Quad 5500+, Sciex, 美国)测定。目标抗生素选择了畜禽粪便中检出率较高的四环素类、磺胺类和喹诺酮类,详见表2。HPLC-MS的主要参数为:柱温40℃,流动相为乙腈(A)和0.1%(V/V)甲酸(B),流速5 μL·s⁻¹,测定时间8 min。测定时采用的流动相梯度为:0~1 min, 90.0%~90.0% A; 1~4.5 min, 90.0%~0.0% A; 4.5~6.5 min, 0.0%~0.0% A; 6.5~6.6 min, 0.0%~90.0% A; 6.6~8.0 min, 90.0%~90.0% A。MS检测条件为点喷雾离子源(ESI),离子源温度为600℃,脱溶剂气和锥孔气为氮气,碰撞气为高纯氩气,采用多反应监测模式(MRM)检测。电离方式为正离子电喷雾离子源,电喷雾电压为5 500 V,质谱扫描方式为多反应离子检测,入口电压为10 V,碰撞室出口电压为10 V(表2)。

1.4 数据分析

$$GI\% = \frac{\text{处理组发芽率} \times \text{处理组平均根长}}{\text{空白组发芽率} \times \text{空白组平均根长}} \times 100\%$$

$$\text{重金属钝化率}\% = \frac{\text{堆肥前分配率} - \text{堆肥后分配率}}{\text{堆肥前分配率}} \times$$

表2 目标抗生素检测的主要MRM参数

Table 2 MRM parameters of the target antibiotics during the test

抗生素 Antibiotics	母离子 Parent ion (m/z)	子离子 Product ion (m/z)	停留时间 Residence time/s	锥孔电压 Cone voltage/V	碰撞能 Collision energy/eV
TC	445.0	410.1*/427.2	3.59	50	28/19
OTC	461.0	426.2*/443.2	3.64	100	27/19
CTC	479.0	462.1*/444.2	4.02	120	24/28
DOX	445.1	428.2*/410.2	4.27	120	26/35
SDZ	251.1	156.2*/108.0	3.13	80	23/35
SMR	265.2	156.1*/172.1	3.48	90	23/23
SMZ	279.1	186.1*/156.2	3.72	100	24/27
SMX	254.1	156.1*/108.1	3.88	70	23/31
STZ	256.0	156.2*/92.1	3.25	50	21/37
SMM	281.1	156.1*/126.1	3.94	100	24/27
SPD	250.2	156.1*/108.1	3.34	40	23/35
NOR	320.0	302.1*/276.3	3.54	80	29/28
CIP	332.0	314.2*/288.3	3.58	80	30/26
ENR	359.9	342.2*/316.2	3.60	60	30/30
OFX	362.1	318.2*/261.2	3.49	130	28/38

注:*表示定量分子

Note:* indicates the quantitative ion.

100%;其中,分配率指目标重金属有效态含量占该种重金属总量的比例。

不同处理之间的差异采用单因素方差分析(ANOVA),多重比较采用Duncan法($\alpha=0.05$)。统计分析软件为SPSS 26,做图软件为Origin 2018。本文图和表中的数据均为平均值 \pm 标准差($n=3$),浓度数据均以干质量计。

2 结果与分析

2.1 高温预处理联合生物炭对堆肥效果的促进作用

堆体温度是指示堆肥进程的重要指标,一般分为升温期、高温期(堆体温度高于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$)、降温期及腐熟期^[22-23]。从图1可以看出,HTPC10处理在3.9 d后进入堆肥高温期,比HT、PC10和CT处理分别提前了2.4、5.8 d和7.9 d;HTPC10处理最高温度可达 $80.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,比HT、PC10和CT处理分别提高了2.0、 $12.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $19.4\text{ }^{\circ}\text{C}$;HTPC10处理的高温持续时间为19.8 d,比HT、PC10和CT处理分别增加了2.4、7.9 d和11.9 d。可见,高温预处理联合生物炭堆肥过程中,堆体进入高温期的时间、最高温度、高温持续时间等指标均高于高温预处理堆肥和生物炭添加堆肥。

GI是衡量堆肥无害化的重要指标^[24],《有机肥料》标准(NY/T 525—2021)中规定了有机肥料的GI \geq

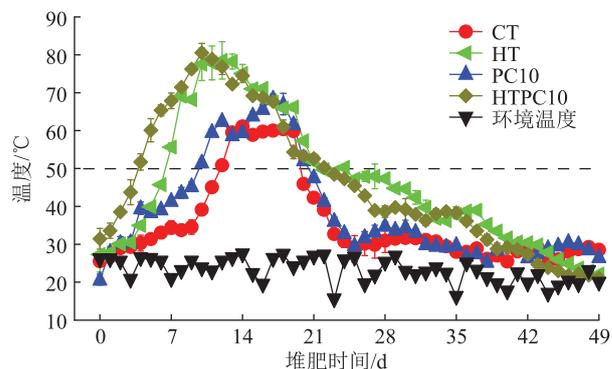


图1 各处理堆肥温度

Figure 1 Temperature during composting of different treatments

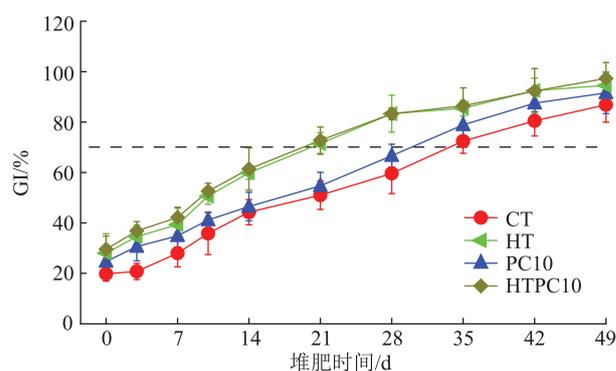


图2 各处理组堆肥过程中GI

Figure 2 GI during composting of different treatments

70%。由图2可以看出,HTPC10处理在堆肥20.2 d时,GI即可达到70%以上,比HT、PC10和CT处理分别提前0.4、10.9 d和13.6 d。堆肥结束后,HTPC10处理的GI可达97.3%,比HT、PC10和CT处理分别提高2.8、5.6个和10.4个百分点。

各处理组堆肥过程中总有机质和总养分的变化特征详见图3。堆肥过程中,各处理组的总有机质浓度明显降低(图3a),这主要是由于有机质作为碳源被微生物矿化为 CO_2 所导致的。堆肥结束后,HTPC10、HT、PC10和CT处理中堆体有机质含量降幅分别为 $24.7\% \pm 2.05\%$ 、 27.4% 、 25.2% 和 27.5% 。与CT相比 $[(352.75 \pm 2.05)\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}]$,HTPC10、HT和PC10处理中堆体的总有机质含量分别增加15.3%、0.4%和12.5%(图3a),均达到NY/T 525—2021中有机质含量 $\geq 30\%$ (干质量)的要求。堆肥过程中各处理组的总养分含量均呈增加趋势(图3b),这主要是由于堆体的浓缩效应导致的^[25]。堆肥结束后,HTPC10、HT、PC10和CT处理中总养分的增幅分别为19.2%、20.1%、16.4%和11.5%。与CT组(26.0%)相比,HTPC10、HT和

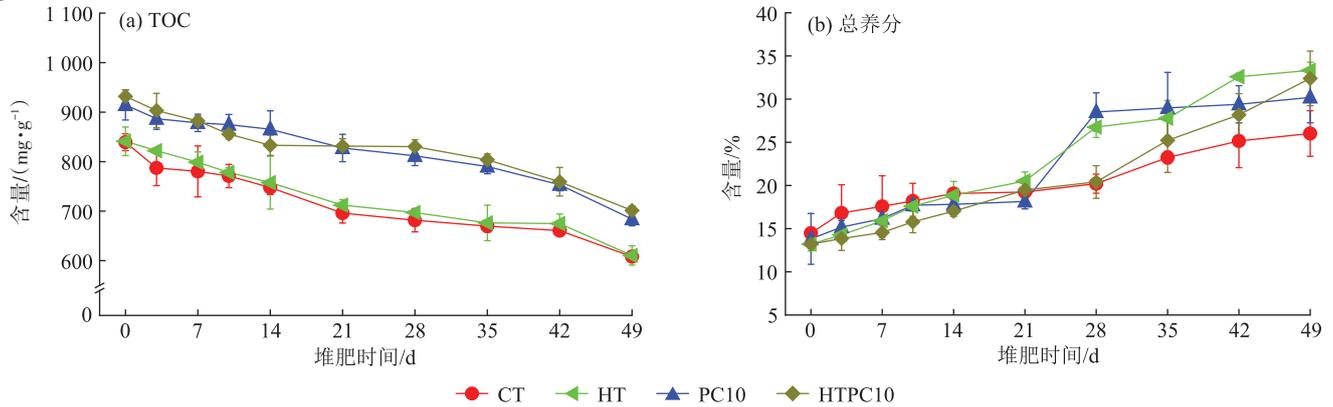


图3 各处理组堆肥过程中总有机碳和总养分含量

Figure 3 Total organic carbon contents and total nutrient contents during composting of different treatments

PC10 其他处理组的总养分含量分别增加 28.1%、24.5% 和 16.1%。各处理均达到 NY/T 525—2021 中总养分含量 $\geq 4.0\%$ (干质量)的要求。

2.2 高温预处理联合生物炭对堆肥腐殖化的促进作用

堆肥过程是物料中有机物质转变成成为腐殖质的过程。高温预处理联合生物炭堆肥过程中,对物料快速腐熟及其腐殖化水平等指标均高于高温预处理堆肥和生物炭添加堆肥。HS 是有机物料在微生物与酶

的作用下形成的一类高分子聚合物^[26]。总体上看,各处理组堆肥过程中 HS 含量呈现先降低后增加,随后逐渐稳定的趋势(图 4a)。堆肥结束后,与堆肥开始相比,HTPC10、HT、PC10 和 CT 处理中 HS 含量分别增加 3.5%、1.3%、1.5% 和 4.5%。与 CT 组[(226.00 \pm 2.59) g·kg⁻¹]相比,HTPC10、PC10 和 HT 处理中 HS 含量分别降低 1.4%、6.5% 和 4.7%。

HA 是一种只溶于稀碱而不溶于稀酸的棕至暗褐

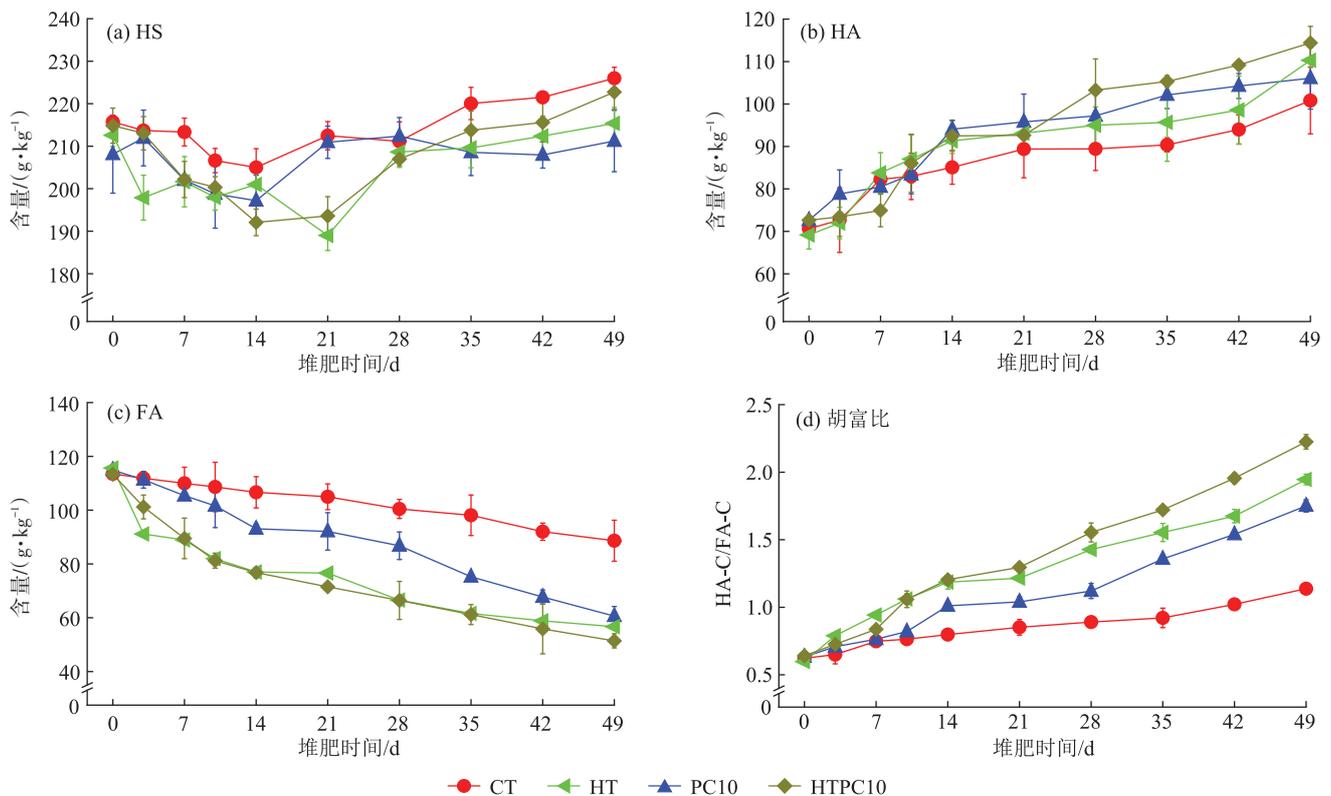


图4 各处理组堆肥过程中腐殖质及其组分含量变化特征

Figure 4 Changes of humic substances and their components during composting of different treatments

色的腐植酸,其含量增加说明腐殖化程度提高^[27]。各处理组中HA均呈现逐渐增加的趋势(图4b),堆肥结束后,与堆肥开始相比,HTPC10、HT、PC10和CT处理中HA含量的增幅分别为57.5%、59.5%、46.1%和42.7%。与CT组 $(100.82 \pm 7.84) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$]相比,HTPC10、HT和PC10处理组分别提高13.5%、9.4%和5.2%。

FA是一种小分子量,能溶于酸、碱、水、乙醇的外表呈棕黑色或棕褐色的腐植酸,其含量越少说明腐殖化程度越高^[27]。堆肥过程中,各处理组中FA均呈现逐渐降低的趋势(图4c)。堆肥结束后,与堆肥开始相比,HTPC10、HT、PC10和CT处理中FA含量的降幅分别为54.6%、51.0%、47.2%和21.9%。与CT组 $(88.65 \pm 7.62) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$]相比,HTPC10、HT和PC10处理

组分别降低42.0%、36.1%和31.6%。

胡富比是指堆体中胡敏酸碳(HA-C)含量与富里酸碳(FA-C)含量的比值,该值越高表明堆体腐殖化程度越高^[6]。堆肥过程中,各处理组胡富比均逐渐升高(图4d)。堆肥结束后,HTPC10、HT、PC10和CT处理中胡富比分别为初始时的3.47、3.25、2.77倍和1.83倍。与CT组 (1.14 ± 0.03) 相比,HTPC10、HT和PC10处理分别提高了0.96、0.71倍和0.54倍。

2.3 高温预处理联合生物炭堆肥对抗生素的消减作用

各处理堆肥过程中抗生素的含量变化如图5所示。可以看出,堆肥过程中15种目标抗生素的含量均呈现降低趋势,堆肥结束后(49 d)各处理组中均未检出抗生素残留。但从抗生素去除速率上看,各处理

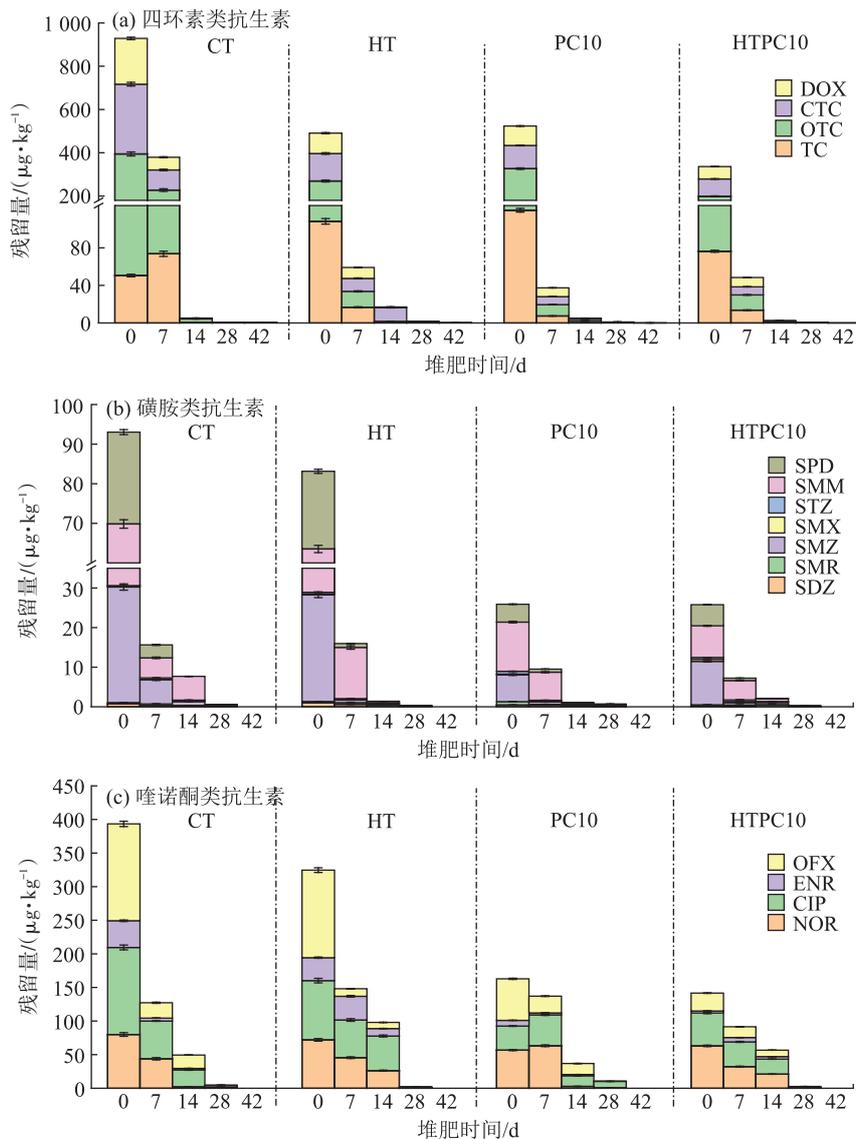


图5 堆肥过程中抗生素含量

Figure 5 Antibiotic contents during composting of different treatments

间存在明显差异。

对于四环素类抗生素(图5a),HTPC10处理的消减效果最好,即在堆肥28 d后各四环素类抗生素均未检出。而其他处理在堆肥42 d后仍有四环素类抗生素检出,具体表现为:CT处理中,TC和CTC残留量分别为 $0.16 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.02 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;HT处理中,CTC残留量为 $0.22 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;PC10处理中,TC残留量为 $0.01 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

对于磺胺类抗生素(图5b),在堆肥42 d后各处理中磺胺类抗生素去除率达100.0%。堆肥28 d时,HTPC10处理中仅有SMZ、SMX和SMM检出,残留量分别为 0.03 、 $0.01 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.02 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;HT处理中仅有SMZ和SMM检出,残留量均为 $0.03 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,PC10处理和CT处理中,除了SDZ和SPD未检出外,SMR、SMZ、SMX、STZ、SMM均有检出,具体为:PC10处理中,残留量分别为 0.01 、 0.06 、 0.01 、 $0.02 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.04 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;CT处理中,残留量分别为 0.04 、 0.02 、 0.02 、 $0.01 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.03 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

对于喹诺酮类抗生素(图5c),HTPC10处理的消减效果最好,即堆肥28 d后,仅有NOR和ENR检出,残留量均为 $0.21 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;而CT处理中,NOR、CIP、ENR和OFX残留量分别为 0.11 、 0.23 、 $0.52 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.04 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;HT处理中,OFX未检出,NOR、CIP和ENR残留量分别为 0.16 、 $0.14 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;PC10处理组中,ENR未检出,NOR、CIP和OFX残留量分别为 0.12 、 $1.94 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.03 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.4 高温预处理联合生物炭堆肥对重金属钝化效果的影响

堆肥前后各处理组中重金属总量、有效态含量及其钝化率详见表3。从重金属总量看,堆肥结束后,各处理组中重金属含量均有所上升,这是由于堆体的浓缩效应所导致的^[28]。从有效态重金属含量看,堆肥结束后有效态重金属的含量均呈现降低趋势,HTPC10、HT、PC10和CT处理组中有效态Cu含量分别降低37.7%、23.2%、27.2%和41.7%,有效态Zn含量分别降低33.4%、5.0%、43.0%和25.6%,有效态Pb含量分别降低30.8%、7.4%、58.2%和51.8%,有效态Cd含量分别降低16.7%、5.6%、44.0%和14.8%,有效态Cr含量分别降低39.1%、20.7%、47.5%和35.8%,有效态As含量分别降低35.5%、13.3%、34.1%和33.3%,有效态Ni含量分别降低43.1%、25.4%、52.9%和50.0%。堆肥结束后有效态重金属含量的降低导致了有效态重金属的占比呈现降低的趋势。

HTPC10、HT和PC10处理中有效态重金属含量均明显低于CT处理。与CT组相比,有效态Cu含量分别降低23.6%、13.8%和2.0%,有效态Zn含量分别降低43.2%、23.9%和27.1%,有效态Pb含量分别降低15.6%、21.9%和28.1%,有效态Cd含量分别降低34.8%、26.1%和39.1%,有效态Cr含量分别降低31.2%、10.4%和18.2%,有效态As含量分别降低33.3%、13.3%和10.0%,有效态Ni含量分别降低12.8%、6.4%和12.8%。可以看出,除了Cu和Pb外,高温预处理联合生物炭堆肥对溶解态重金属的降低效果最好。重金属钝化率的结果也与之相一致,即高温预处理联合生物炭堆肥对重金属的钝化效果最好,生物炭添加堆肥次之,而高温预处理效果较差。

3 讨论

好氧堆肥是畜禽粪便无害化处理与资源化利用的重要手段,而其中抗生素消减和重金属钝化备受关注。据统计,2020年我国兽用抗生素使用量为 $32\,776.3 \text{ t}^{[29]}$ 。四环素类、磺胺类和喹诺酮类抗生素是畜禽养殖中使用最为广泛的抗生素,它们在畜禽粪便中的残留浓度一般在 $0.1\sim 789.0$ 、 $0.1\sim 47.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $\text{ND}\sim 34.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[30-31]。重(类)金属是畜禽饲料中常见的添加剂,导致畜禽粪便中重金属残留较为严重,其中Cu、Zn的含量(以干质量计,下同)达到 $59.7\sim 1\,790.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $100.3\sim 6\,455.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[32];Ni在猪粪的残留量较高,达到 $4.3\sim 286.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[33];As、Pb、Cd、Cr含量分别为 $\text{ND}\sim 978.0$ 、 $\text{ND}\sim 825.2$ 、 $\text{ND}\sim 147.0$ 、 $\text{ND}\sim 393.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[34],且具有较强的生物毒性和环境风险。常规堆肥处理后,堆肥产品中仍含有数量可观的抗生素,且重金属的生物有效性较高,还田后对土壤、水体环境安全和人类健康具有极大的潜在风险。因此,在促进堆肥快速腐熟的同时,提升肥料品质与安全性是堆肥产业发展的必然趋势。

高温预处理堆肥和生物炭添加堆肥具有快速降解物料、缩短堆肥周期、提升肥料品质的效果^[5],逐渐被应用于高端有机肥料的生产。目前,高温预处理联合生物炭堆肥尚未见文献报道,但从本研究的结果看,堆肥物料在 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热预处理4 h后再添加10% (m/m ,干基)的生物炭堆肥在促进堆肥快速进入高温期、提高堆肥的最高温度和高温期持续时间、加速堆肥生物无害化进程等方面的效果均优于高温预处理堆肥和生物炭堆肥处理。其原因在于,一方面,高温预处理促进了堆肥物料中有机物的溶出,且可溶性有

表3 堆肥前后重金属总量、有效态含量及其钝化率

Table 3 Concentration of total and available heavy metals and their proportion stabilization ratio in the raw materials and the compost

重金属 Heavy metal	处理 Treatment	第0天			第42天			钝化率 Stabilization ratio/%
		总含量 Total concentration/ (mg·kg ⁻¹)	有效态含量 Labile concentration/ (mg·kg ⁻¹)	有效态占比 Proportion/%	总含量 Total concentration/ (mg·kg ⁻¹)	有效态含量 Labile concentration/ (mg·kg ⁻¹)	有效态占比 Proportion/%	
Cu	CT	125.43±5.52	22.16±0.49 a	17.7	137.50±0.68 *	12.93±0.84 a **	9.4	46.9
	HT	70.51±0.98	14.51±0.15 d	20.6	98.91±1.53 **	11.14±0.60 b **	11.3	45.1
	PC10	109.54±0.24	17.41±0.24 b	15.9	123.50±0.44 **	12.67±0.01 a **	10.3	35.2
	HTPC10	74.70±0.74	15.85±0.15 c	21.2	101.10±0.56 **	9.88±0.002 c **	9.8	53.8
Zn	CT	552.94±27.41	148.79±0.86 a	26.9	607.51±0.78 *	110.66±1.35 a *	18.2	32.3
	HT	270.05±2.21	88.72±0.48 d	32.9	377.59±0.58 **	84.24±2.03 b *	22.3	32.2
	PC10	544.82±2.17	141.49±0.56 b	26.0	615.13±1.50 **	80.70±2.17 c **	13.1	49.6
	HTPC10	277.70±1.35	95.81±0.46 c	34.5	381.26±3.84 **	63.83±0.49 d **	16.7	51.6
Pb	CT	4.29±0.06	0.55±0.02 a	12.9	4.71±0.002 **	0.32±0.01 a **	6.7	48.1
	HT	3.17±0.01	0.27±0.01 c	8.5	4.44±0.01 **	0.25±0.01 c *	5.7	32.9
	PC10	4.24±0.01	0.55±0.004 a	13.0	4.79±0.004 **	0.23±0.01 d **	4.9	62.3
	HTPC10	3.34±0.03	0.39±0.01 b	11.6	4.59±0.001 **	0.27±0.01 b **	6.0	48.3
Cd	CT	0.28±0.004	0.027±0.001 a	9.4	0.31±0.001 **	0.023±0.0005 a *	7.3	22.3
	HT	0.25±0.002	0.018±0.001 c	7.3	0.35±0.001 **	0.017±0.001 b *	4.9	32.9
	PC10	0.29±0.002	0.025±0.001 b	8.6	0.32±0.002 **	0.014±0.0001 c **	4.3	50.0
	HTPC10	0.26±0.001	0.018±0.0002 c	6.7	0.36±0.002 **	0.015±0.001 c **	4.3	35.8
Cr	CT	5.67±0.01	0.12±0.004 a	2.2	6.24±0.01 **	0.077±0.002 a *	1.2	45.5
	HT	4.24±0.03	0.087±0.005 c	2.1	5.93±0.10 **	0.069±0.002 b *	1.2	42.9
	PC10	5.89±0.004	0.12±0.001 a	2.1	6.66±0.13 **	0.063±0.0002 c **	0.9	57.1
	HTPC10	4.44±0.06	0.087±0.001 b	2.0	6.11±0.03 **	0.053±0.001 d **	0.9	55.0
As	CT	10.47±0.02	0.45±0.02 a	4.3	11.51±0.02 **	0.30±0.01 a *	2.6	39.5
	HT	7.92±0.11	0.30±0.02 c	3.8	11.09±0.19 **	0.26±0.02 c **	2.3	39.5
	PC10	10.17±0.09	0.41±0.03 b	4.0	11.50±0.23 **	0.27±0.002 b **	2.3	42.5
	HTPC10	8.04±0.03	0.31±0.003 c	3.9	11.06±0.05 **	0.20±0.01 d **	1.8	53.8
Ni	CT	5.52±0.11	0.94±0.03 a	17.0	6.07±0.01 **	0.47±0.02 a **	7.8	54.1
	HT	4.71±0.01	0.59±0.02 d	12.6	6.60±0.11 **	0.44±0.01 b **	6.6	47.6
	PC10	5.48±0.03	0.87±0.02 b	15.9	6.20±0.12 **	0.41±0.001 c **	6.7	57.9
	HTPC10	4.97±0.02	0.72±0.01 c	14.6	6.84±0.03 **	0.41±0.03 c **	6.0	58.9

注:不同小写字母表示同一种重金属在不同处理组之间的差异显著($P<0.05$);*和**分别表示同一个处理组中某重金属含量堆肥前后的差异显著($P<0.05$)和极显著($P<0.01$)。

Note: Different small letters indicate the significant difference between different treatments of the same heavy metal ($P<0.05$); * and ** indicate the significant differences of heavy metal concentrations in the same treatment before and after composting at levels of 0.05 and 0.01, respectively.

机碳的生物可降解性更高,在后续堆肥中更容易被微生物利用^[18],因而增强了微生物活性;另一方面,生物炭等多孔结构材料的添加可促进堆体的通气性,为微生物的扩繁增殖提供了良好的场所,有利于氧气的传输和微生物的定殖。微生物活性的增强不仅提高了堆体中微生物的代谢和产热能力,而且加速了堆肥中氨、有机酸等植物毒性物质的降解,促进了堆肥产品的生物安全性。此外,生物炭对堆体中的碳、氮有固持作用,可进一步降低碳、氮挥发损失,促进堆肥过程

的氧化和芳构化程度^[5-6,19,35],因此堆肥产品中总养分含量和腐殖化水平大幅提升。

好氧堆肥对抗生素具有消减作用,主要以生物降解为主要消减途径^[2]。大量研究发现,好氧堆肥对四环素类抗生素的消减效果较好,去除率可达40.9%~100.0%;对磺胺类抗生素的消减效果次之,去除率可达0.1%~100.0%;而对喹诺酮类抗生素的消减效果较差,去除率仅为45.3%~76.1%^[13,35]。高温预处理联合生物炭堆肥对抗生素的去除效果最好,HTPC10处理

中,堆肥 14 d 后四环素类抗生素去除率达 100.0%,堆肥 28 d 后磺胺类抗生素去除率达 99.0%,而喹诺酮类抗生素去除率达 100.0%;而高温预处理堆肥和生物炭添加堆肥 49 d 后,三类抗生素的去除率才达 99.0% 以上。可见,高温预处理联合生物炭堆肥可明显加快抗生素的降解速率。其原因在于,一方面,高温预处理对物料中的抗生素有快速去除的作用。这是由于 90 °C 高温预处理过程会造成抗生素受热分解^[36],同时高温预处理后活性较高的速效碳产生会造成有机物生物降解的加快;另一方面,高温预处理后加入生物炭的堆肥对抗生素具有进一步的去除作用,这主要是由于生物炭材料本身会与抗生素这类有机污染物以吸附作用、氢键作用、 π - π 电子供受体作用等方式通过内表面吸附和外表面吸附等方式将抗生素捕获固定^[37-38],以达到降解抗生素的目的。

大量研究表明,好氧堆肥对重金属有钝化作用,堆肥基质与重金属离子的吸附、络合和沉淀是重金属钝化的主要作用机制,可有效降低重金属在环境中的迁移能力和生物可利用性^[39]。高温预处理联合生物炭堆肥对 Cu、Zn、As 和 Ni 的钝化效果最好,而生物炭添加堆肥对 Pb、Cd 和 Cr 的钝化效果最好。本研究首次探讨了高温预处理堆肥对重金属钝化的促进作用,认为猪粪高温预处理堆肥使胡敏酸含量显著增加,其较大的分子量和丰富的官能团增加了对重金属离子的吸附和络合作用^[40],这与 Tang 等^[9]发现超高温堆肥促进了物料腐殖化,从而使腐殖质中羧基和酚类化合物与 Cu(II) 结合响应加速的结果相似。在此基础上,生物炭添加可进一步提升堆肥中重金属的钝化效果,目前最常用的生物炭是秸秆生物炭、木屑生物炭等^[41]。本研究中添加奶牛粪生物炭后,发现堆肥产品中 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、As 和 Ni 的钝化率与其他研究的结果相近^[13-16]。同时发现,奶牛粪生物炭添加堆肥对重金属的钝化效果优于高温预处理堆肥。这说明,以畜禽粪便为原料制备的生物炭可以作为堆肥调理剂,它除了可促进堆肥腐殖化之外,其具有的较大比表面积和丰富的表面功能基团对重金属离子的吸附也是促进重金属钝化的重要原因^[40]。

综上所述可以看出,高温预处理和生物炭添加单独处理都具有提高微生物活性^[42-43]、加快堆肥腐殖化^[5]、促进有毒有害物质消减的作用^[8],但二者联合处理对抗生素的消减速率明显加快,对重金属的钝化效果明显提升,更好地实现堆肥效率提升协同产品质量升级的目的。未来需对高温预处理和生物炭添加联合堆肥

工艺条件和参数进行整体优化,以进一步降低生产成本,提高生产的简便性,助力生态环保优质有机肥产业发展。

4 结论

(1) 高温预处理联合生物炭堆肥可使堆体提前 13.6 d 腐熟,堆肥有机质、总养分和胡敏酸含量最大增幅为 15.3%、28.1% 和 13.5%,胡富比提高 0.96 倍;

(2) 高温预处理联合生物炭堆肥对目标抗生素的去除率达到 99% 以上,去除时间可缩短 14~28 d;对目标重金属的钝化率可达 35.8%~58.9%,与对照相比,有效态重金属含量降幅可达 12.8%~34.8%;

(3) 高温预处理和生物炭添加会增加堆肥成本和处理环节,未来需对高温预处理联合生物炭堆肥条件和参数进行整体优化,进一步降低生产成本,简化工艺流程。

参考文献:

- [1] 朱永官,李宝值,吝涛. 培育健康土壤,助力乡村振兴[J]. 科技导报, 2021, 39(23): 54-58. ZHU Y G, LI B Z, LIN T. Fostering healthy soil to push forward rural revitalization[J]. *Science and Technology Review*, 2021, 39(23): 54-58.
- [2] 郑佳伦,刘超翔,刘琳,等. 畜禽养殖业主要废弃物处理工艺消除抗生素研究进展[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 37-47. ZHENG J L, LIU C X, LIU L, et al. Removal of antibiotics in waste and wastewater treatment facilities of animal breeding industry: A review[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(1): 37-47.
- [3] MITCHELL S M, ULLMAN J L, BARY A, et al. Antibiotic degradation during thermophilic composting[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2015, 226(13): 1-12.
- [4] 邹韵,张园,陈明龙,等. 我国畜禽粪肥还田对农田土壤 ARGs 积累的影响综述[J/OL]. 中国土壤与肥料. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.5498.s.20220927.1354.002.html>. ZOU Y, ZHANG Y, CHEN M L, et al. Review on the effect of livestock and poultry manure returning to farmland on ARGs of farmland soil in China[J/OL]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.5498.s.20220927.1354.002.html>.
- [5] 曹云,黄红英,钱玉婷,等. 超高温预处理装置及其促进鸡粪稻秸好氧堆肥腐熟效果[J]. 农业工程学报, 2017, 33(13): 243-250. CAO Y, HUANG H Y, QIAN Y T, et al. Hyperthermophilic pretreatment device and its application on improving decomposition effect for chicken manure and rice straw aerobic composting[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2017, 33(13): 243-250.
- [6] ZHU N, ZHU Y, KAN Z, et al. Effects of two-stage microbial inoculation on organic carbon turnover and fungal community succession during co-composting of cattle manure and rice straw[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 341: 125842.
- [7] 余震,周顺桂. 超高温好氧发酵技术:堆肥快速腐熟与污染控制机

- 制[J]. 南京农业大学学报, 2020, 43(5):781-789. YU Z, ZHOU S G. Hyperthermophilic composting of organic solid wastes: accelerated humification and pollution control mechanisms[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2020, 43(5):781-789.
- [8] LIAO H, ZHAO Q, CUI P, et al. Efficient reduction of antibiotic residues and associated resistance genes in tylosin antibiotic fermentation waste using hyperthermophilic composting[J]. *Environment International*, 2019, 133:105203.
- [9] TANG J, ZHUANG L, YU Z, et al. Insight into complexation of Cu(II) to hyperthermophilic compost-derived humic acids by EEM-PARAFAC combined with heterospectral two dimensional correlation analyses[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 656(1):29-38.
- [10] 卢佳伟, 王铭泽, 汪棋, 等. 辅料及微生物菌剂对羊粪好氧堆肥腐熟度的影响[J]. 中国农学通报, 2021, 37(15):39-46. LU J W, WANG M Z, WANG Q, et al. Effects of different excipients and microbial agents on aerobic composting of sheep manure[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2021, 37(15):39-46.
- [11] 黄俊熙, 严兴, 雷芳, 等. 添加辅料对污泥堆肥产品的生物肥效的影响[J]. 环境工程, 2021, 39(3):142-147. HUANG J X, YAN X, LEI F, et al. Improvement of biological fertilizer efficiency of sludge compost products by adding auxiliary materials[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(3):142-147.
- [12] 张兰霞, 杜巍, 王岩, 等. 不同碳源农林废弃物与厨余垃圾协同堆肥腐熟度和臭气排放研究[J]. 环境工程, 2022, 40(11):105-112, 119. ZHANG L X, DU W, WANG Y, et al. Maturity and odor gas emissions during co-composting of kitchen waste and agricultural and forestry wastes with different carbon sources[J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(11):105-112, 119.
- [13] TONG Z, LIU F, TIAN Y, et al. Effect of biochar on antibiotics and antibiotic resistance genes variations during co-composting of pig manure and corn straw[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2022, 10:960476.
- [14] 李冉, 孟海波, 赵立欣, 等. 微生物和生物炭联用对猪粪堆肥后重金属 Pb 和 Cd 的钝化效果[J]. 农业工程学报, 2018, 34(23):164-169. LI R, MENG H B, ZHAO L X, et al. Immobilization effect of Pb and Cd during composting of pig manure by combination of biochar and microbial agent[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(23):164-169.
- [15] 王义祥, 李波, 叶菁, 等. 生物炭添加对猪粪菌渣堆肥过程中 Cu、Zn 的钝化作用[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(5):1176-1184. WANG Y X, LI B, YE J, et al. Passivating effect of biochar on heavy metals (Cu and Zn) during composting of pig manure and mushroom residues[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(5):1176-1184.
- [16] 包灿鑫, 张园, 陈明龙, 等. 不同生物炭对猪粪堆肥过程中抗生素及抗生素抗性基因的削减规律研究[J]. 环境污染与防治, 2022, 44(2):160-164. BAO C X, ZHANG Y, CHEN M L, et al. Study on the reducing rule of different biochar on antibiotics and ARGs in the composting process of pig manure[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2022, 44(2):160-164.
- [17] HOSSAIN M Z, BAHAR M M, SARKAR B, et al. Assessment of the fertilizer potential of biochars produced from slow pyrolysis of biosolid and animal manures[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 155:105043.
- [18] 曹云, 黄红英, 吴华山, 等. 猪粪稻秸超高温预处理促进后续堆肥腐殖化条件优化[J]. 中国环境科学, 2019, 39(5):2055-2062. CAO Y, HUANG H Y, WU H S, et al. Optimization of conditions for promotion of humic substance formation during subsequent composting with hythermal pretreatment for pig manure and rice straw[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(5):2055-2062.
- [19] 黄莹, 陈月红, 林久军, 等. 超高温预处理对畜禽粪便持水特征和后续堆肥腐熟进程的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2022, 38(7):944-952. HUANG Y, CHEN Y H, LIN J J, et al. Effect of hyperthermophilic pretreatment on water distribution and the subsequent composting decomposition of livestock and poultry manure[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2022, 38(7):944-952.
- [20] 赵志南, 陈观宇, 杨仁康. 土壤样品快速消解与 ICP-MS 测定条件的优化[J]. 环境化学, 2017, 36(6):1428-1431. ZHAO Z N, CHEN G Y, YANG R K. The optimization of soil digestion and ICP-MS testing conditions[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(6):1428-1431.
- [21] 郭欣妍, 王娜, 郝利君, 等. 超高效液相色谱/串联质谱法同时测定水、土壤及粪便中 25 种抗生素[J]. 分析化学, 2015, 43(1):13-20. GUO X Y, WANG N, HAO L J, et al. Simultaneous detection of 25 kinds of veterinary antibiotics in soil, manure and water samples using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(1):13-20.
- [22] 蔡瑞, 徐春城. 堆肥用微生物及其效果研究进展[J]. 中国土壤与肥料, 2019(5):1-7. CAI R, XU C C. Research progress on microorganisms commonly used in composting and their effects[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2019(5):1-7.
- [23] HASSEN A, BELGUTH K, JEDIDI N, et al. Microbial characterization during composting of municipal solid waste[J]. *Bioresource Technology*, 2001, 80(3):217-225.
- [24] MAO H, LV Z, SUN H, et al. Improvement of biochar and bacterial powder addition on gaseous emission and bacterial community in pig manure compost[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 258:195-202.
- [25] REGELINK I C, EGENE C E, TACK F M G, et al. Speciation of P in solid organic fertilisers from digestate and biowaste[J]. *Agronomy*, 2021, 11(11):2233.
- [26] CANELLAS L P, OLIVARES F L, AGUIAR N O, et al. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture[J]. *Scientia Horticulturae*, 2015, 196:15-27.
- [27] 王俊. 腐殖酸对砷在土壤中的形态转化和生物有效性的影响研究[D]. 重庆:西南大学, 2017:8-12. WANG J. Effects of humic acids on the speciation and bioavailability of arsenic in soils[D]. Chongqing: Southwest University, 2017:8-12.
- [28] 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.
- [29] 陈萌萌, 李晓峰, 肖红波. 国外兽用抗生素减量化实践经验及其对我国的启示[J]. 中国农业科技导报, 2022, 24(6):19-26. CHEN M M, LI X F, XIAO H B. Practical experiences of veterinary antibiotics reduction at abroad and enlightenment to China[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2022, 24(6):19-26.
- [30] 李厚禹, 邵振鲁, 李碧茵, 等. 畜禽环境中抗生素的去除及其风险评估[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(1):79-93. LI H Y, SHAO Z L, LI B H, et al. The removal and risk assessment of antibiotics in livestock environment[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020, 15(1):79-93.
- [31] 严莲英, 刘桂华, 秦松, 等. 畜禽粪便堆肥中抗生素和重金属残留及控制研究进展[J]. 江西农业学报, 2016, 28(9):90-94. YAN L Y, LIU G H, QIN S, et al. Research progress in residue and control of antibiotics and heavy metals in animal manure[J]. *Acta Agriculturae Jiangxi*, 2016, 28(9):90-94.
- [32] 朱泉雯. 重金属在猪饲料-粪污-沼液中的变化特征[J]. 水土保持研究, 2014, 21(6):284-289. ZHU Q W. Distribution characteristics of heavy metals in feeds, pig manures and biogas slurry[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2014, 21(6):284-289.
- [33] 王瑞, 魏源送. 畜禽粪便中残留四环素类抗生素和重金属的污染特征及其控制[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(9):1705-1719. WANG R, WEI Y S. Pollution and control of tetracyclines and heavy metals residues in animal manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(9):1705-1719.
- [34] 王泽, 张洪涛, 王政, 等. 粪污腐熟剂与不同辅料对鸡粪堆肥腐熟效果的影响[J]. 现代农业科技, 2022(11):143-146. WANG Z, ZHANG H T, WANG Z, et al. Effects of manure decomposing agent and different accessories on chicken manure compost decomposing[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2022(11):143-146.
- [35] CUI P, CHEN Z, ZHAO Q, et al. Hyperthermophilic composting significantly decreases N₂O emissions by regulating N₂O-related functional genes[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 272:433-441.
- [36] WANG L, CHEN G, OWENS G, et al. Enhanced antibiotic removal by the addition of bamboo charcoal during pig manure composting[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(33):27575-27583.
- [37] GONG P, LIU H, WANG M, et al. Characteristics of hydrothermal treatment for the disintegration of oxytetracycline fermentation residue and inactivation of residual antibiotics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402:126011.
- [38] RAJAPAKSHA A U, VITHANAGE M, LIM J E, et al. Invasive plant-derived biochar inhibits sulfamethazine uptake by lettuce in soil[J]. *Chemosphere*, 2014, 111:500-504.
- [39] CHEN Z, XIAO X, CHEN B, et al. Quantification of chemical states, dissociation constants and contents of oxygen-containing groups on the surface of biochars produced at different temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(1):309-317.
- [40] 栾润宇, 李佳佳, 纪艺凝, 等. 高温快速发酵对鸡粪重金属形态分布及有机质含量影响[J]. 中国土壤与肥料, 2020(2):232-240. LUAN R Y, LI J J, JI Y N, et al. Effect of rapid-rate thermophilic fermentation on heavy metal fraction and organic matter content in chicken manure[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China* 2020(2):232-240.
- [41] WANG Y, HAN W, WANG X, et al. Speciation of heavy metals and bacteria in cow dung after vermicomposting by the earthworm, *Eisenia fetida*[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245(Pt A):411-418.
- [42] GUO H, GU J, WANG X, et al. Responses of antibiotic and heavy metal resistance genes to bamboo charcoal and bamboo vinegar during aerobic composting[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252:1097-1105.
- [43] ZHOU Y, ZHANG Z, AWASTHI M K. Exploring the impact of biochar supplement on the dynamics of antibiotic resistant fungi during pig manure composting[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 314:120235.

(责任编辑:叶飞)