

化学改良剂对稻草猪粪堆肥氨气释放规律及其腐熟进程的影响

李 冰¹, 王昌全¹, 江连强^{1,3}, 李焕秀², 杨 娟¹, 杨保川^{1,4}

(1.四川农业大学资源环境学院, 四川 雅安 625014; 2.四川农业大学林学院园艺学院, 四川 雅安 625014; 3.四川省凉山州烟草公司, 四川西昌 615000; 4.四川省自贡烟草局, 四川 自贡 643000)

摘 要:采用堆肥池,以硫酸、磷酸、硫酸铝、硫酸钙、氯化钙、过磷酸钙作为化学改良剂,研究了化学改良剂对稻草猪粪堆肥氨气挥发累积规律和腐熟进程的影响。结果表明,稻草猪粪堆肥处理 25 d 左右时,氨气挥发累积曲线便趋于平稳,而前 10 d 是氨气挥发释放的高峰期。在减缓氨气挥发强度方面,无论是氨气快速释放阶段还是缓慢释放阶段,添加硫酸铝、氯化钙、过磷酸钙和磷酸处理最为明显,氨气累积挥发量分别比对照(未加化学改良剂)降低 66.68%、60.37%、39.39%、58.92%,其降低效应均达显著水平。若以堆肥 pH 和 EC、水溶性铵态氮和种子发芽率腐熟临界值为评价参考依据,通过曲线拟合估算,稻草猪粪堆肥在 35 d 左右即可达基本腐熟,化学改良剂对堆肥腐熟进程的影响并不明显。综合考虑堆肥氨气挥发累积特性和生物化学腐熟度指标动态变化特征,以及化学改良剂的经济成本,硫酸铝、过磷酸钙是较好的化学改良剂。

关键词:猪粪堆肥;化学改良剂;氨气挥发;腐熟进程

中图分类号:S141.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)04-1653-09

Effect of Chemical Amendments on NH₃ Emissions and Compost Maturity During Co-composting of Pig Manure and Straw

LI Bing¹, WANG Chang-quan¹, JIANG Lian-qiang^{1,3}, LI Huan-xiu², YANG Juan¹, YANG Bao-chuan^{1,4}

(1. College of Resources and Environment, Sichuan Agricultural University, Yaan 625014, China; 2. College of Forest and Horticulture, Sichuan Agricultural University, Yaan 625014, China; 3. Liangshan Tobacco Corporation of Sichuan Province, Xichang 615000, China; 4. Zigong Tobacco Bureau of Sichuan Province, Zigong 643000, China)

Abstract: Sulfuric acid, phosphoric acid, aluminum sulphate, calcium sulphate, calcium chloride and superphosphate were selected as chemical amendments for co-composting of pig manure and straw. The effects of chemical amendments on ammonia (NH₃) emission and compost maturity were investigated. The results showed that the accumulation of NH₃ volatilization increased with composting time and stabilized gradually after 25 days; however, the maximum releasing rate was observed during the first 10 days of composting. NH₃ emission was significantly ($P < 0.05$) decreased in both of the initial rapid stage and the slower stage when treated with aluminum sulphate, calcium chloride, superphosphate and phosphoric acid. Compared with the control, these four amendments decreased the accumulation of NH₃ emission by 66.68%, 60.37%, 39.39% and 58.92%, respectively. The solution NH₄⁺-N, pH, EC, and germination rate were selected as the maturity parameters, the co-composting process can be expressed by logarithm equation. Co-composting of pig manure with straw reached maturity after 35 days composting, and no effect of amendments on the composting maturity was observed. Taking account of the NH₃ emission characteristic, dynamic of the biochemistry index during composting and the economic cost of the chemical amendments, aluminum sulphate and superphosphate were better as chemical amendments in the co-composting of pig manure and straw.

Keywords: composting of pig manure; chemical amendments; NH₃ emission; compost maturity

收稿日期:2007-09-24

基金项目:四川省科技厅应用基础项目(2006J13-041);四川省教育厅重点项目(2005A004)资助

作者简介:李 冰(1976—),男,四川通江人,硕士,讲师,主要从事土壤与植物营养研究。E-mail: benglee@163.com

通讯作者:王昌全 E-mail: wcquan@sicau.edu.cn

堆肥是有机固体废物资源化的主要方法,堆肥产品因富含腐殖质和矿质养分而作为良好的土壤调理剂和有机肥料。然而,由于畜禽粪便 C/N 比较低,在堆肥过程中氮素以氨(NH_3)的形式挥发而进入大气中,成为酸雨的催化物质和臭气排放的主要成分,威胁生态环境和人类健康^[1]。酸或酸性盐等化学改良剂在降低堆肥氮素损失、促进氮素更多地以铵态氮(氨和铵)的形式贮存是十分有效的^[2]。用作堆肥化学改良剂的酸主要有盐酸、磷酸和乳酸,酸性盐主要有氯化铝、硫酸铝(明矾)、氯化铁和磷酸钙等^[2-7],而基于经济成本和环境安全方面的考虑,成本较低的可溶性盐类又是优选的化学改良剂^[2,3,15]。但有关化学改良剂对堆肥,特别是在结构性差、湿度大、自由空间缺乏的猪粪堆肥的腐熟进程方面的研究较少^[8],特别是在添加了有机调理剂后,用数学模型拟合化学改良剂对稻草猪粪混合堆肥氨气释放和腐熟进程影响方面的研究更少。

本文以稻草为填充料,配合使用化学改良剂处理稻草猪粪堆肥,以研究化学改良剂在稻草辅助下的氨气挥发损失规律,以及对稻草猪粪堆肥腐熟进程的影响,通过建立氨气挥发、腐熟程度指标与堆肥时间之间定量化的非线性数学关系,从抑氨保氮、快速腐熟和经济适用等方面筛选适宜的化学改良剂。

1 材料与方法

1.1 供试材料

猪粪(C/N=14):取自四川农业大学动物营养所养猪场,取存放时间不大于 24 h 的鲜样。

稻草(C/N=65):取自雅安市雨城区甘家坝,用剪刀剪成 1~3 cm 的短节。

化学改良剂均为市场购买而得。

1.2 试验设计

试验处理包括:对照(未加化学改良剂)、磷酸($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、过磷酸钙、硫酸铝、硫酸钙、硫酸($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和氯化钙共 7 个处理,重复 4 次。过磷酸钙、硫酸铝、硫酸钙和氯化钙使用量均为 2%,使用时充分磨细($<1 \text{ mm}$);磷酸和硫酸以 $200 \text{ mL } 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液喷洒。

猪粪和稻草混匀后装入堆肥池中,放入装有 50 mL 硼酸吸收液的 100 mL 的塑料瓶,用已知截面积的钟罩将硼酸吸收瓶盖住,收集钟罩覆盖范围挥发的氨气。定期翻堆取样分析,每 2~3 d 用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸滴定硼酸吸收液一次。

1.3 分析测试方法

新鲜堆肥样品按固液比 1:10($m:v$,以干重计)加入去离子水,在 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度下振荡浸提 1 h,测定悬浮液的 pH 值及 EC 值。测定 pH 和 EC 后,在 $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,以 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心,取上清液测定水溶性 NH_4^+-N 和 NO_3^--N ^[9]。种子发芽率试验参考文献^[10]。

1.4 数据处理和分析

数据分析采用 EXCEL 2003 和 SPSS 13.0 数理统计软件。

2 结果与分析

2.1 化学改良剂对稻草猪粪堆肥氨气释放的影响

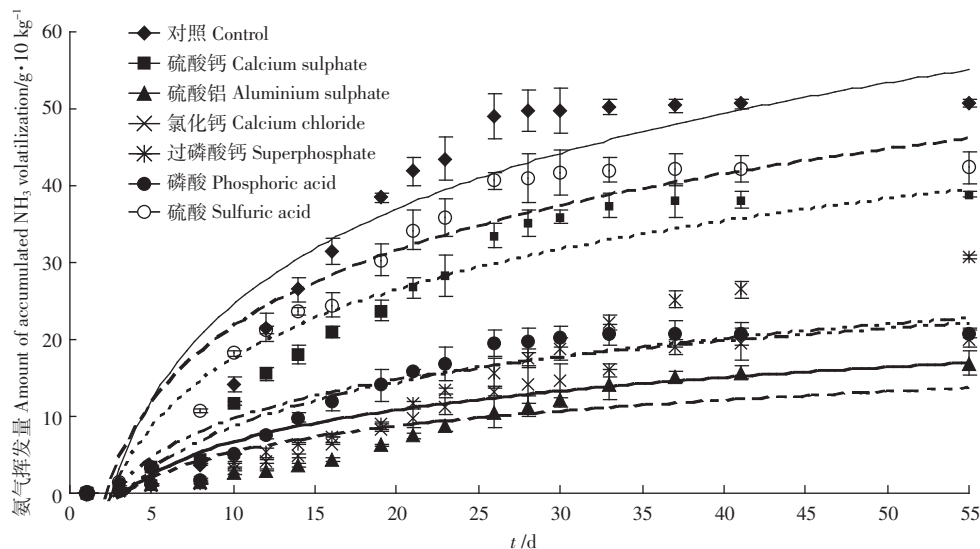
2.1.1 氨气释放量

从图 1 可以看出,添加化学改良剂后,明显降低了氨气的挥发强度。以稻草猪粪堆肥处理 55 d 的氨气累积量来看,10 kg 稻草猪粪处理氨气挥发总量为 50.75 g,而添加了化学改良剂硫酸钙、硫酸铝、氯化钙、过磷酸钙、磷酸和硫酸处理的氨气挥发累积量分别为 38.88、16.91、20.11、30.76、20.85、42.35 g,分别比对照降低 23.39%、66.68%、60.37%、39.39%、58.92% 和 16.55%。其中,对氨气挥发影响较为明显的是硫酸铝、氯化钙、磷酸和过磷酸钙处理,能相对减少氨气挥发总量 40%以上;而硫酸钙和硫酸处理,对稻草猪粪堆肥氨气释放强度影响相对较小,只能减少氨气释放总量的 15%~25%左右。运用成对数据 T 检验结果表明,添加化学改良剂与对照相比均达极显著水平($P < 0.01$),化学改良剂处理后,除过磷酸钙与磷酸处理间无显著差异外,其余各处理间的差异均达极显著水平。这说明,添加化学改良剂对稻草猪粪氨气挥发规律具有明显的影响,而且各化学改良剂的影响程度间也不尽相同。

从图 1 可以看出,稻草猪粪堆肥在 25 d 左右时,氨气挥发释放累积曲线趋于平稳,说明氨气排放量逐渐减少,而在堆肥处理前 10 d 以内,氨气挥发释放速度较快,单位时间排放的氨气总量较大。图 1 的结果还显示,无论是在氨气快速释放阶段还是在平稳缓慢释放阶段,添加了硫酸铝、氯化钙、过磷酸钙和磷酸处理的氨气释放总量均是较小的。因此,在减少稻草猪粪堆肥氨气挥发总量方面,硫酸铝、氯化钙、过磷酸钙和磷酸是较为理想的化学改良剂。

2.1.2 氨气释放强度

根据各堆肥处理氨气挥发量随堆肥时间累积的特性,可用对数曲线来表达各处理氨气释放累积量与堆肥时间之间的关系(表 1)。



点为实测值 线为拟合值,误差棒为平均值的标准误。下同。

test and simulation showed as dots and line, respectively, differently Error bars denote S.E. of means. Same as follows.

图 1 不同处理对氨气挥发累积的影响

Figure 1 Effect of different treatments on the accumulation of ammonia volatilization by different treatments

表 1 不同处理氨气挥发量与堆肥时间的拟合曲线估计

Table 1 Curve simulation between the amount of ammonia volatilization and composting time in different treatments

处理 Treatment	拟合曲线方程 Simulation curve equation	T test
对照 Control	$y=17.919\ln(x)-16.613(R^2=0.844\ 1)$	-0.595\ 0
硫酸钙 Calcium sulphate	$y=12.923\ln(x)-12.265(R^2=0.864\ 8)$	-0.695\ 4
硫酸铝 Aluminum sulphate	$y=4.913\ln(x)-5.845(R^2=0.754\ 6)$	-0.614\ 0
氯化钙 Calcium chloride	$y=6.064\ 3\ln(x)-7.171(R^2=0.774\ 9)$	-0.654\ 1
过磷酸钙 Superphosphate	$y=8.269\ 5\ln(x)-10.417(R^2=0.732\ 9)$	-0.644\ 6
磷酸 Phosphoric acid	$y=7.310\ 5\ln(x)-7.236(R^2=0.839\ 9)$	-0.638\ 0
硫酸 Sulfuric acid	$y=14.199\ln(x)-10.828(R^2=0.899\ 4)$	-0.641\ 6

Note: $t_{0.05}(2,16)=2.119\ 9$.

从图 1 可以看出,各处理氨气挥发累积曲线可以分为两个阶段,前 10 d 为氨气挥发快速上升阶段,10 d 以后氨气挥发强度明显下降。因此,应用表 1 中的拟合曲线方程,可以计算出稻草猪粪堆肥在两个月左右的腐熟过程中,氨气在 0~10 d 和 10~55 d 的挥发累积量和挥发速率(表 2)。

通过对各处理氨气挥发的平均速率间的多重比较分析,结果显示,在降低氨气挥发速率方面,硫酸钙和硫酸处理与对照相比无显著性($P<0.05$)差异,而添加了硫酸铝、氯化钙、过磷酸钙和磷酸的处理,明显地降低了稻草猪粪堆肥氨气挥发速率,其效应均达显著水平,其中以硫酸铝处理的氨气挥发速率最低,化学

表 2 堆肥不同阶段氨气挥发量与释放速率

Table 2 The ammonia volatilization quantity and releasing rate in different periods

处理 Treatment	0~10 d		10~55 d	
	挥发量 NH_3 vol. qua. / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	速率 Rel. rate / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	挥发量 NH_3 vol. qua. / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	速率 Rel. rate / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$
对照 Control	24.65	2.46	32.11	0.64
硫酸钙 Calcium sulphate	17.49	1.75	23.15	0.46
硫酸铝 Aluminum sulphate	5.47	0.55	8.80	0.18
氯化钙 Calcium chloride	6.79	0.68	10.87	0.22
过磷酸钙 Superphosphate	8.62	0.86	14.82	0.30
磷酸 Phosphoric acid	9.60	0.96	13.10	0.26
硫酸 Sulfuric acid	21.87	2.19	25.44	0.51

改良剂处理之间无显著性差异(表 3)。

结合图 1、表 2 和表 3 的结果分析可以看出,与对照相比,添加了硫酸铝、氯化钙、过磷酸钙和磷酸处理的氨气挥发强度较小,其中尤以硫酸铝和氯化钙处理最为明显,而硫酸和硫酸钙处理的稻草猪粪堆肥氨气释放累积量和释放速率均与对照相差不大。但总体上看,添加化学改良剂均降低了稻草猪粪堆肥的氨气释放总量和氨气释放强度,而在缩短氨气释放高峰期方面的效应不甚明显。

2.2 化学改良剂对稻草猪粪堆肥腐熟进程的影响

2.2.1 pH 和 EC

从图 2 可以看出,在稻草猪粪堆肥腐熟过程中,各处理的 pH 介于 6.5~8.5 之间,均在植物生长的适宜范围内。化学改良剂的添加对稻草猪粪堆肥 pH 值的变化有一定影响,多重比较分析结果(表 3)显示,除磷酸处理与对照相比,pH 值变化不大以外,其余各处理均显著($P<0.05$)降低了稻草猪粪堆肥 pH 值。

根据堆肥 pH 随时间变化的拟合曲线方程(表 4),

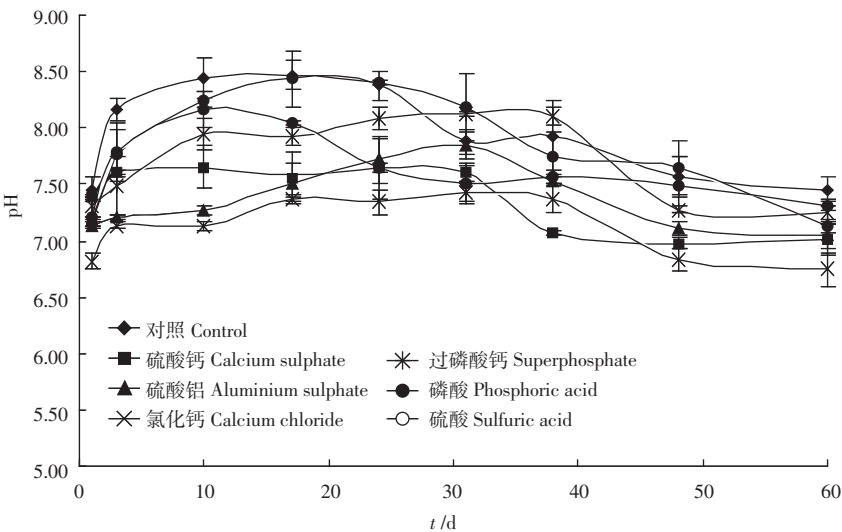


图 2 不同处理 pH 的变化
Figure 2 Change of pH in different treatments

表 3 不同处理对猪粪堆肥氨气释放与腐熟进程影响的多重比较

Table 3 The multiple comparisons between the different treatments in the ammonia emission and maturity index

处理 Treatment	氨挥发速率 amm. vol. rate/ g·10 kg ⁻¹ ·d ⁻¹	水溶性铵 Con. of NH ₄ ⁺ -N/ mg·kg ⁻¹	硝铵比 NO ₃ ⁻ / NH ₄ ⁺	电导率 EC/ mS·cm ⁻¹	pH	种子发芽率 Ger. Rate/%
对照 Control	1.28 a	1 806.54 a	0.50 ab	2.02 d	7.30~8.65 (a)	60.66 a
硫酸钙 Calcium sulphate	0.96 ac	1 707.64 ab	0.45 ad	3.16 ab	6.87~7.88 (d)	49.38 ae
硫酸铝 Aluminum sulphate	0.36 def	1 245.56 de	0.32 ae	2.82 bc	6.91~7.91 (d)	61.06 a
氯化钙 Calcium chloride	0.44 cf	1 439.51 ad	0.17 bcde	3.39 a	6.58~7.51 (e)	40.88 bcde
过磷酸钙 Superphosphate	0.62 bcd	1 417.56 ae	0.10 e	2.76 c	7.15~8.18 (bc)	54.55 ac
磷酸 Phosphoric acid	0.52 bce	1 269.28 bcde	0.60 a	1.93 d	7.06~8.64 (ab)	55.26 ab
硫酸 Sulfuric acid	1.00 ab	1 698.19 ac	0.47 ac	2.73 c	7.19~8.34 (c)	49.76 ad

Note: Different letters in the same column denote significant difference between different treatments at 0.05 level.

表 4 不同处理 pH 随堆肥时间变化的拟合曲线估计

Table 4 The simulation curve between the pH and composting time in different treatments

处理 Treatment	拟合曲线方程 Simulation curve equation	T test
对照 Control	$y=0.000\ 04x^3-0.004\ 6x^2+0.117\ 1x+7.596\ 7$ ($R^2=0.840\ 4$)	2.338 8
硫酸钙 Calcium sulphate	$y=0.000\ 02x^3-0.002\ 4x^2+0.051\ 6x+7.382\ 9$ ($R^2=0.866\ 9$)	2.039 2
硫酸铝 Aluminum sulphate	$y=0.000\ 008x^3-0.001\ 4x^2+0.056\ 6x+7.003\ 4$ ($R^2=0.792\ 0$)	-0.758 0
氯化钙 Calcium chloride	$y=0.000\ 01x^3-0.001\ 5x^2+0.055\ 3x+6.823\ 9$ ($R^2=0.847\ 1$)	-1.140 8
过磷酸钙 Superphosphate	$y=0.000\ 02x^3-0.002\ 7x^2+0.091\ 5x+7.215\ 3$ ($R^2=0.860\ 7$)	-0.489 4
磷酸 Phosphoric acid	$y=0.000\ 04x^3-0.004\ 9x^2+0.144\ 4x+7.189\ 8$ ($R^2=0.929\ 6$)	2.095 9
硫酸 Sulfuric acid	$y=0.000\ 03x^3-0.003\ 2x^2+0.078\ 1x+7.402\ 9$ ($R^2=0.586\ 0$)	1.710 6

Note: $t_{0.05}(2,7)=2.364\ 6$.

可得出各堆肥处理临界最高 pH 值及其相应堆肥时间,分别为对照(未加化学改良剂)8.46(16 d)、硫酸钙 7.69(13 d)、硫酸铝 7.67(26 d)、氯化钙 7.43(24 d)、过磷酸钙 8.13(23 d)、磷酸 8.44(19 d)和硫酸 7.96(16 d)。各堆肥处理 pH 的最高点均在 7.5~8.5 之间。其中,pH 临界最高点较大的分别是对照、磷酸和过磷酸钙处理,而硫酸铝和氯化钙处理的临界最高 pH 相对较小,且其达到临界点的处理时间较长。与初始 pH 值相比,磷酸与过磷酸钙处理 pH 上升幅度最大,分别增加 1.11 和 0.83 个单位,其余处理上升 0.25~0.75 个单位。

从图 3 可以看出,各处理 EC 值介于 0.50~4.50 $\text{ms} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间,其中硫酸钙和氯化钙处理在堆肥过程中 EC 值超过临界值。EC 值随时间的变化用三次多项式来模拟(表 5)并进行估算可得,处理 25 d 和 30 d 后,硫酸钙和氯化钙处理 EC 值即下降至 4.0 以下的植物生长安全范围内。

2.2.2 水溶性铵态氮和硝铵比

堆肥过程中,除了硫酸钙、磷酸和硫酸处理,其他添加化学改良剂处理堆肥中水溶性铵态氮的浓度先

有不同程度的下降,然后又开始上升。添加硫酸钙、磷酸和硫酸处理堆肥中水溶性的铵态氮的浓度上升速度很快,都在堆肥第 10 d 左右达到最大浓度,变化趋势和对照处理相似。尤其是添加磷酸处理在堆肥第 4 d 左右,其水溶性铵态氮的浓度就接近了最高值;硫酸钙和硫酸处理的上升幅度都相当大,接近或超过了对照处理,最高浓度分别达到了 $3\,240\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $3\,638\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 4)。堆肥中水溶性铵态氮浓度在达到顶峰后开始以不同速度逐渐下降,到堆肥末期,各处理的水溶性铵态氮都有较大幅度的下降。若以第 10 d 的水溶性铵态氮浓度为基准,到堆肥结束时,硫酸钙、硫酸和对照处理的水溶性铵态氮的损失都比较大,分别损失了 92%、89%和 89%;磷酸处理、氯化钙处理和硫酸铝也分别损失 85%、76%和 69%;过磷酸钙处理的损失率最低,为 45%,到堆肥结束时其水溶性铵态氮浓度依然比较高,为 $720\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,这也是该处理在堆肥末期,氨气挥发仍比较强烈的原因。但多重比较分析结果(表 3)表明,只有磷酸和硫酸铝处理显著降低了水溶性铵态氮含量,其余处理的降低效应均未达显著水平($P<0.05$)。

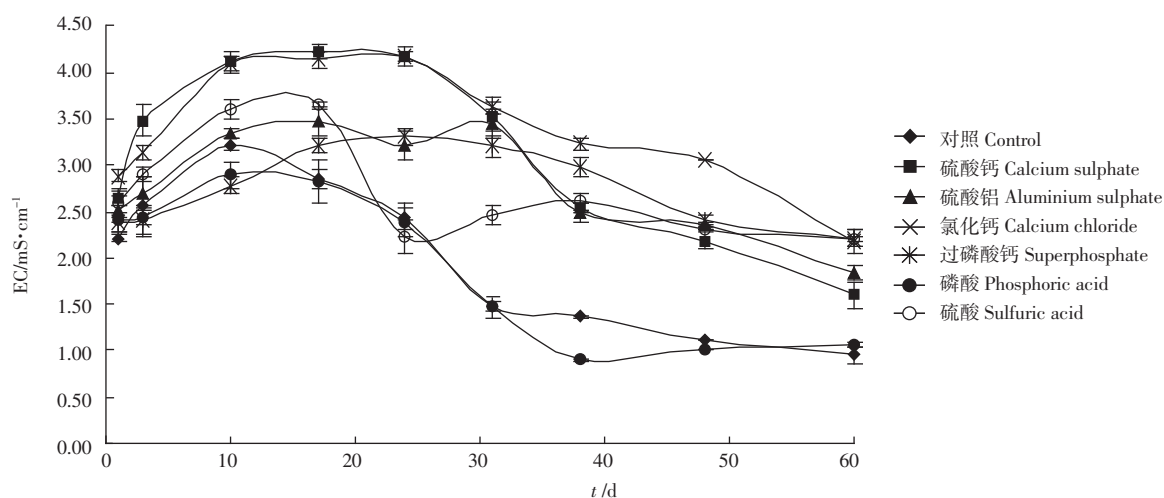


图 3 不同处理 EC 值的变化

Figure 3 Change of EC in different treatments

表 5 不同处理 EC 随堆肥时间变化的拟合曲线估计

Table 5 The simulation curve between the EC and composting time in different treatments

处理 Treatment	拟合曲线方程 Simulation curve equation	T test
对照 Control	$y=0.000\,07x^3-0.006\,7x^2+0.119\,5x+2.260\,8$ ($R^2=0.945\,8$)	-1.057 9
硫酸钙 Calcium sulphate	$y=0.000\,08x^3-0.008\,9x^2+0.227\,3x+2.629\,2$ ($R^2=0.963\,0$)	0.855 1
硫酸铝 Aluminium sulphate	$y=0.000\,04x^3-0.004\,8x^2+0.133\,3x+2.381\,3$ ($R^2=0.910\,0$)	0.603 8
氯化钙 Calcium chloride	$y=0.000\,05x^3-0.005\,6x^2+0.164\,x+2.763\,2$ ($R^2=0.940\,9$)	-1.748 4
过磷酸钙 Superphosphate	$y=0.000\,02x^3-0.003\,2x^2+0.109\,2x+2.159\,1$ ($R^2=0.942\,9$)	1.504 5
磷酸 Phosphoric acid	$y=0.000\,07x^3-0.006\,7x^2+0.119\,5x+2.260\,8$ ($R^2=0.945\,8$)	1.435 4
硫酸 Sulfuric acid	$y=0.000\,06x^3-0.005\,9x^2+0.137\,1x+2.566\,5$ ($R^2=0.850\,6$)	-0.525 6

Note: $t_{0.05}(2,7)=2.364\,6$.

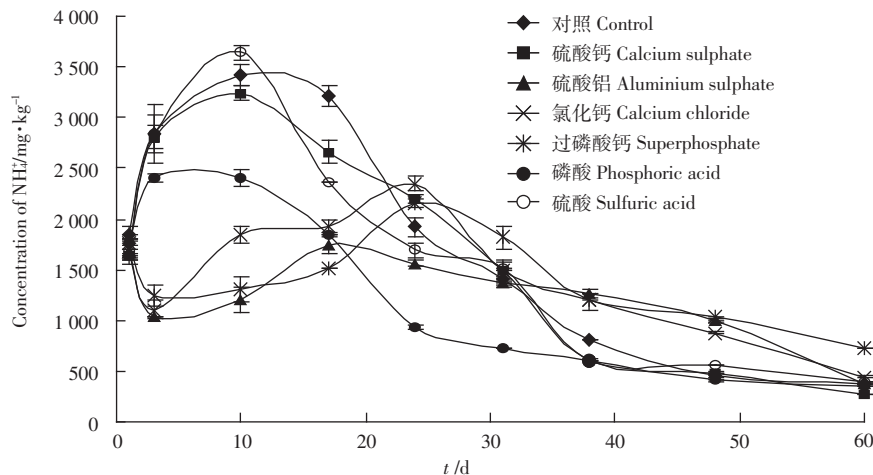


图4 不同处理水溶性铵态氮含量的变化
Figure 4 Change of NH_4^+ content in different treatments

表6 不同处理水溶性铵态氮含量随堆肥时间变化的拟合曲线估计
Table 6 The simulation curve between the solution $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration and compositing time in different treatments

处理 Treatment	拟合曲线方程 Simulation curve equation	T test
对照 Control	$y = -0.004\ 1x^4 + 0.593\ 2x^3 - 28.214x^2 + 415.13x + 1\ 610.8$ ($R^2=0.982\ 5$)	1.499 4
硫酸钙 Calcium sulphate	$y = -0.003\ 3x^4 + 0.494\ 4x^3 - 24.07x^2 + 361.69x + 1\ 562.0$ ($R^2=0.966\ 1$)	-0.515 3
硫酸铝 Aluminium sulphate	$y = 0.001x^4 - 0.127\ 3x^3 + 4.464\ 1x^2 - 43.93x + 1\ 447.4$ ($R^2=0.775\ 9$)	-0.327 8
氯化钙 Calcium chloride	$y = 0.000\ 9x^4 - 0.082\ 5x^3 + 0.493x^2 + 48.61x + 1\ 348.2$ ($R^2=0.820\ 7$)	0.736 3
过磷酸钙 Superphosphate	$y = 0.002\ 8x^4 - 0.337\ 4x^3 + 11.946x^2 - 125.63x + 1\ 707.5$ ($R^2=0.795\ 1$)	0.212 2
磷酸 Phosphoric acid	$y = -0.003\ 2x^4 + 0.424\ 9x^3 - 17.734x^2 + 200.62x + 1\ 743.9$ ($R^2=0.965\ 8$)	0.728 6
硫酸 Sulfuric acid	$y = -0.004\ 7x^4 + 0.651\ 6x^3 - 29.271x^2 + 404.14x + 1\ 592.0$ ($R^2=0.927\ 1$)	0.448 3

Note: $t_{0.05}(2, 7) = 2.364\ 6$.

通过水溶性铵态氮含量与时间之间曲线拟合估计(表6),若以堆肥水溶性铵态氮含量小于 $400\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为堆肥腐熟的临界指标^[10],各处堆肥处理腐熟时间大致为:对照45 d、硫酸钙63 d、硫酸铝57 d、氯化钙48 d、过磷酸钙56 d、磷酸58 d、硫酸59 d。由此可见,除了添加氯化钙处理外,其余化学改良剂的添加均延长了堆肥中水溶性铵态氮含量下降到临界点的时间。

图5的结果显示,在前30 d堆肥处理过程中,各处理的硝铵比较小,说明堆肥腐熟前期铵态氮转化成硝态氮的比例较小,氨气挥发损失量较大。经过38 d的堆肥处理后,各处理的硝铵比迅速上升,而且处理间的差异开始呈现,当堆肥处理60 d左右时,各处理中硝铵比最大的是磷酸处理,其次是对照、硫酸钙和硫酸处理,硝铵比最小的是过磷酸钙和氯化钙处理,其 $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ 均小于1.0。多重比较结果(表3)表明,氯化钙和过磷酸钙处理的硝铵比显著($P<0.05$)低于对照,而其他处理间差异不显著。

2.2.3 种子发芽率

种子发芽试验通常用作评价堆肥腐熟程度的生

物学指标。图6显示,各处理间在堆肥前期(10 d左右)种子发芽率均较低,且彼此间无明显差异。堆肥处理10 d以后,除氯化钙处理外,其余处理的种子发芽率迅速上升,在40 d左右时均达到80%以上,而氯化钙处理的堆肥种子发芽率直到堆肥60 d左右时才接近80%,这可能与氯化钙处理的电导率EC最高($2.88\sim4.03\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)有关。

通过不同处理种子发芽率与堆肥时间之间的曲线回归拟合,结果(表7)表明,各处理种子发芽率随堆肥时间的变化可以用三次多项式表达。因此,可以依据堆肥时间估计各处理的种子发芽率,也可估算当种子发芽率大于70%,即表征堆肥已达腐熟状态时^[10],各处理堆肥需要的时间分别为:对照34 d、硫酸钙处理38 d、硫酸铝处理31 d、氯化钙处理48 d、过磷酸钙处理35 d、磷酸处理36 d、磷酸处理36 d。由此可见,添加化学改良剂在促进稻草猪粪堆肥种子发芽方面的效应不甚明显,多重比较结果(表3)也表明,除了氯化钙处理明显降低种子发芽率外,其余各处理间差异不显著,而氯化钙处理延迟堆肥种子发芽率达临界指标($\text{GI}=70\%$)的时间10 d以上。

表 7 不同处理种子发芽率随堆肥时间变化的拟合曲线估计

Table 7 The simulation curve between the germination index and composting time in different treatments

处理 Treatment	拟合曲线方程 Simulation curve equation	T test
对照 Control	$y = -0.001 1x^3 + 0.096x^2 + 0.544 8x + 21.558 (R^2 = 0.998 5)$	-0.987 2
硫酸钙 Calcium sulphate	$y = -0.001 6x^3 + 0.151 3x^2 + 2.109 6x + 20.819 (R^2 = 0.981 6)$	0.311 1
硫酸铝 Aluminium sulphate	$y = -0.001 4x^3 + 0.121 7x^2 + 0.896 5x + 23.389 (R^2 = 0.985 6)$	-1.629 1
氯化钙 Calcium chloride	$y = -0.000 6x^3 + 0.066 2x^2 - 0.711 2x + 19.145 (R^2 = 0.986 1)$	-1.301 7
过磷酸钙 Superphosphate	$y = -0.001 5x^3 + 0.139 8x^2 - 1.714 5x + 24.921 (R^2 = 0.976 7)$	-1.086 9
磷酸 Phosphoric acid	$y = -0.001 2x^3 + 0.100 6x^2 - 0.680 6x + 20.607 (R^2 = 0.991 6)$	1.588 9
硫酸 Sulfuric acid	$y = -0.001 7x^3 + 0.149 6x^2 - 1.709 5x + 17.464 (R^2 = 0.989 5)$	-0.210 4

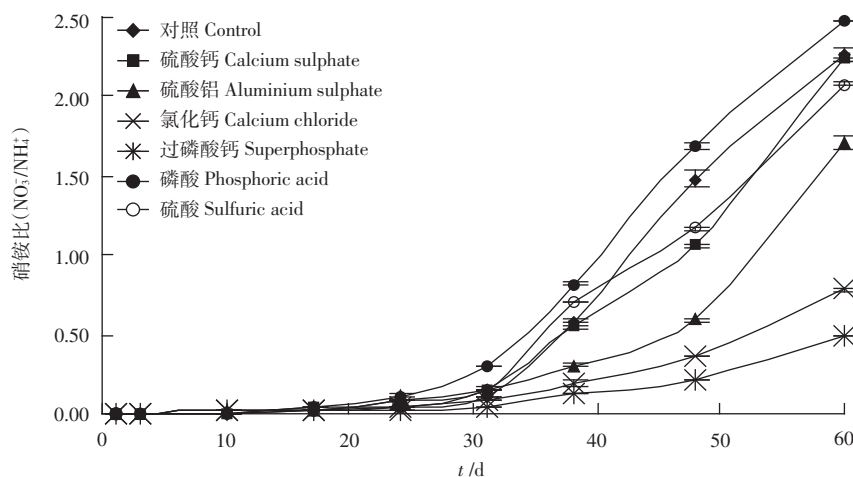
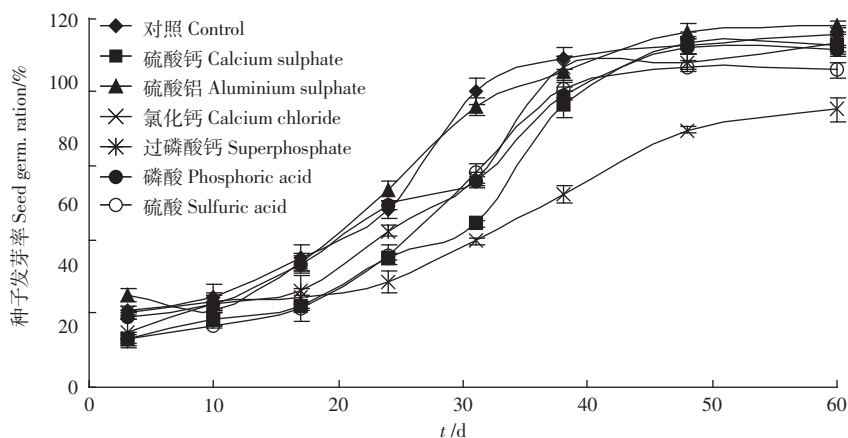
Note: $t_{0.05}(2, 6) = 2.446 9$.图 5 不同处理硝铵比($\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$)的变化Figure 5 Change of $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ ratio in different treatments

图 6 不同处理种子发芽率变化

Figure 6 Change of the germination rates in different treatments

3 讨论

3.1 化学改良剂对稻草猪粪堆肥中的抑氨效应

目前,有关化学改良剂在减少氨气挥发损失方面研究最多的是酸性试剂,尤其是酸性钙盐被普遍使用^[11-13]。本研究结果表明,在降低氨气挥发强度方面,与对照相比,其降低效应大小排序为:硫酸铝>氯化钙>磷酸>过磷酸钙>硫酸钙>硫酸。在相同浓度处

理下,磷酸处理效应明显大于硫酸。盐类在降低氨气挥发方面的效应与 Shi^[14]的报道结果基本一致,以硫酸铝处理效果最为明显,硫酸铝与磷酸的处理效应与 DeLaune^[15]的报道结果类似。本实验中氯化钙的抑氨效应比磷酸明显,这与 McCrory^[2]报道的氯化钙处理效果较差的结论不符,这可能与本研究中磷酸处理浓度较低有关。这说明,在使用化学改良剂能明显降低畜禽粪便中氨气的挥发损失方面,其降幅因环境条件

和使用添加剂种类与浓度不同而变化,抑氨效应还应当从氨气释放速率方面加以考虑。

堆肥中的氨气短时快速挥发有利于采取更好的管理措施,降低氨气挥发控制成本。本试验结果表明,不同化学改良剂处理后氨气挥发累积变化趋势不同,挥发累积速率也不一样。除硫酸和硫酸钙处理与对照间差异不显著外,硫酸铝、氯化钙、过磷酸钙和磷酸处理均使堆肥的氨气挥发累积曲线变得平缓,无论是在氨气的快速挥发阶段还是缓慢平稳挥发阶段,它们的挥发释放速率均比对照降低 50%以上,其降低效应均达显著水平($P<0.05$)。从缩短氨气挥发时间来看,磷酸、氯化钙和硫酸铝均是较好的化学改良剂,这与 Witter^[13]和钱承梁^[14]等的研究结果基本一致。过磷酸钙是堆肥过程中常用的改良剂,能有效降低堆肥氨气挥发^[11,14],但本试验中,过磷酸钙与稻草猪粪堆肥混合处理后期氨气挥发仍比较强烈,对氨气挥发的抑制效果不及氯化钙、硫酸铝和磷酸处理。

3.2 化学改良剂对稻草猪粪堆肥腐熟进程的影响

化学改良剂主要通过降低堆肥 pH、促进氮素转化、增强堆肥的吸附性等来降低氨气的释放和加快堆肥的腐熟进程。好氧性堆肥 pH 值在堆腐过程中均会有一定的上升,这是引起氨气大量挥发的原因之一。在堆肥开始阶段,有机质在微生物的强烈作用下大量的分解以及氨化作用产生的大量的 NH_3 引起堆肥的 pH 值上升^[16]。但由于易分解的有机物较多,微生物繁殖较快,其活动所产生的有机酸在一定程度上缓和了由于氨化作用造成的物料的 pH 值迅速上升,因此在堆肥初期的 pH 值上升比较缓慢。随着堆肥进程的进行,有机酸逐渐被分解,堆肥温度的升高也使部分有机酸挥发,含氮物质被微生物大量强烈分解产生大量的 NH_3 ^[17],使得堆肥的 pH 值继续上升。

化学改良剂能降低堆肥中氨气挥发强度,主要是通过化学改良剂中酸性物质 H^+ 的释放、 Al^{3+} 水解产生的 H^+ 中和堆肥过程中产生的碱基,以及水溶性盐类

化合物与堆肥浸提液中离子的代换等,以降低 pH 和增强堆肥中 NH_4^+ 的化学吸附为手段^[2]。本试验结果表明,由于加入的化学改良剂不同,对堆肥 pH 上升的抑制能力不一样(图 2)。其中,对照(未加化学改良剂)、硫酸、硫酸钙处理 pH 上升较快,在第 15 d 左右就达到最高点,其余处理的 pH 在 20~25 d 左右达到最高点。达最高点时的 pH 值,以对照处理最高,其次是磷酸处理,均达 pH8.5 左右;其余处理最高点 pH 值均小于 8.0,化学改良剂明显地降低了堆肥 pH 值的上升幅度。

堆肥过程中,由于水溶性铵态氮一部分转化成氨气挥发减少,一部分通过硝化作用转化成硝态氮。因此,铵态氮的减少及硝态氮的增加,也可以作为堆肥腐熟度的评价指标。有人认为^[10],当 $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+>2.0$ 时堆肥才达腐熟。根据堆肥硝铵比随时间变化的规律(表 8),经估算,除硫酸铝、氯化钙和过磷酸钙处理外,其余处理硝铵比均在堆肥腐熟的 60 d 内达到了 2.0。若以此判断堆肥腐熟度,硝铵比较低的硫酸铝、氯化钙和过磷酸钙处理,至少要在 80~120 d 内才能达到腐熟临界值,这与实际情况似乎不符。因为硫酸铝、氯化钙和过磷酸钙处理氨气挥发量显著低于对照,水溶性铵态氮含量也明显比对照低,而硝铵比却比对照低,这也印证了盐类物质对氨气挥发损失的影响主要是通过化学固定作用^[2],并不以促进铵态氮向硝态氮转化为主,硫酸钙处理的效果不甚明显的原因可能是其本身溶解性较差,这些结果均与普通堆肥处理有一定差异。因此,硝铵比作为腐熟度评价指标还值得商榷,化学改良剂的具体作用机制还有待于进一步探讨。

加入化学改良剂对堆肥种子发芽率的变化趋势影响不大(图 6),影响堆肥种子发芽率的因素主要为堆肥中电导率 EC。电导率 EC 的大小与堆肥的含盐量有关,对于用作肥料的堆肥产品,其 EC 不宜过大,否则会影响植物的正常生长。本次堆肥中,EC 主要受

表 8 不同处理硝铵比($\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$)随堆肥时间变化的拟合曲线估计

Table 8 The simulation curve between the $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ and compositing time in different treatments

处理 Treatment	拟合曲线方程 Simulation curve equation	T test
对照 Control	$y = 0.000\ 000\ 7x^{3.948\ 4}$ ($R^2=0.973\ 2$)	1.496\ 3
硫酸钙 Calcium sulphate	$y = 0.000\ 003x^{3.276\ 8}$ ($R^2=0.966\ 4$)	0.961\ 1
硫酸铝 Aluminum sulphate	$y = 0.000\ 05x^{2.438\ 1}$ ($R^2=0.936\ 7$)	0.660\ 2
氯化钙 Calcium chloride	$y = 0.000\ 04x^{2.323\ 8}$ ($R^2=0.962\ 4$)	0.955\ 3
过磷酸钙 Superphosphate	$y = 0.000\ 08x^{1.981\ 2}$ ($R^2=0.742\ 7$)	1.051\ 0
磷酸 Phosphoric acid	$y = 0.000\ 004x^{3.319\ 4}$ ($R^2=0.992\ 7$)	-0.716\ 4
硫酸 Sulfuric acid	$y = 0.000\ 001x^{3.538\ 2}$ ($R^2=0.988\ 3$)	1.789\ 9

Note: $t_{0.05}(2,7)=2.364\ 6$.

所加入的化学改良剂类型的影响,添加化学改良剂均使堆肥 EC 值上升(图 3),且随着堆肥过程的进行,电导率均有不同程度的上升,在第 10 d 左右达最大值,经过一段时间稳定后缓慢下降。在整个堆肥过程中,磷酸处理的 EC 变化趋势与对照最相似,而其他各组的变化趋势则有所差异,氯化钙的添加对堆肥 EC 值影响最大,且一直处于较高水平,至堆肥结束时,略有所下降,这正是该堆肥处理种子发芽率较低的原因。堆肥前期,堆肥 EC 值的升高可能是由于有机物分解产生的磷酸盐及铵离子等矿质盐分所致,堆肥后期 EC 值下降,则可能是氨气的挥发引起铵盐的损失及矿质盐离子的沉淀,这可从堆肥过程中水溶性铵态氮、硝铵比、pH 值的变化趋势可以看出(表 3)。

从种子发芽率、水溶性铵态氮、pH 和 EC 实测值的动态变化及其相应的定量化曲线拟合来看,稻草猪粪堆肥处理 35 d 左右即可达到腐熟,化学添加剂中的硫酸铝、过磷酸钙和磷酸对堆肥中氨气挥发具有明显的抑制效应,对堆肥腐熟进程有一定的促进作用,但效应不甚明显。

4 结 论

不同化学改良剂对稻草猪粪堆肥的氨气释放的影响效应不一样。硫酸铝、氯化钙、磷酸和过磷酸钙处理,能相对减少氨气挥发量 35%以上,降低挥发速率 25%~50%,它们对氨气释放的减缓效应均达显著水平($P<0.05$)。化学改良剂均延缓了水溶性铵态氮达临界指标的时间,氯化钙处理还明显降低了种子发芽率。通过曲线方程模拟估算,稻草猪粪堆肥 35 d 左右即可达基本腐熟,化学改良剂对堆肥腐熟进程的影响不明显。

通过对比分析,氯化钙由于影响种子发芽而被淘汰,硫酸铝、过磷酸钙和磷酸可作为控制稻草猪粪堆肥氨气释放的化学改良剂。但是,从经济成本的角度考虑,磷酸由于价格较高而在生产中应用较少。因此,硫酸铝和过磷酸钙是稻草猪粪堆肥的优选化学改良剂。

参考文献:

- [1] Adrie V, Vinnie W, Bert H. Passively aerated composting of straw-rich pig manure: Effect of compost bed porosity[J]. *Compost Science & Utilization*, 2002, 10(2): 114-128.
- [2] McCrory D F, Hobbs P J. Additives to reduce ammonia and odor emissions from livestock wastes: A review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(2): 345-355.
- [3] Smith D R, Moore P A, Griffis C L, et al. Effects of alum and aluminum chloride on phosphorus runoff from swine manure[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(3): 992-998.
- [4] Smith D R, Moore P A, Haggard B E, et al. Effect of aluminum chloride and dietary phytase on relative ammonia losses from swine manure[J]. *Journal of Animal Science*, 2004, 82(2): 605-611.
- [5] Nahm K H. Current pollution and odor control technologies for poultry production[J]. *Avian and Poultry Biology Reviews*, 2003, 14(4): 151-174.
- [6] Do J C, Cho I H, Nahm K H. Effects of chemically amended litter on broiler performances, atmospheric ammonia concentration, and phosphorus solubility in litter[J]. *Poultry Science*, 2005, 84(5): 679-686.
- [7] Liang Y, Leonard J J, Feddes J J R, et al. Influence of carbon and buffer amendment on ammonia volatilization in composting [J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(5): 748-761.
- [8] Angela L C, Claire T, Adrian G W, et al. The respiration rate of composting pig manure [J]. *Compost Science & Utilization*, 2004, 12(2): 119-129.
- [9] 尹金来, 沈其荣, 周春霖. 猪粪和磷肥对石灰性土壤无机磷组分及有效性的影响[J]. *中国农业科学*, 2001, 34(3): 296-300.
YIN J L, SHEN Q R, ZHOU C L, et al. Effects of pig slurry and P fertilizer on inorganic-P fractions of soils and their availabilities [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2001, 34(3): 296-300.
- [10] 黄国锋. 猪粪混合堆肥工艺、物质转变及腐熟度研究[D]. 华南农业大学博士论文, 2002.
HUANG G F. Suitable co-composting technology of pig manure and its substance transformation and maturity evaluation [D]. South China Agriculture University Ph. D paper, 2002.
- [11] Alkanani T, Akochi E, Mackenzie A F, et al. Organic and inorganic amendments to reduce ammonia losses from liquid hog manure [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1992, 21(4): 709-715.
- [12] Termerr W C. Exploit mineral fertilizer improving agent to lower ammonia volatilization of the dairy cattle and chicken fertilizer ooze[J]. *Bioresource Technology*, 1993, 44(3): 217-222.
- [13] Witter E. Use of CaCl_2 to decrease ammonia volatilization fresh and anaerobic chicken slurry to soil [J]. *Journal of Soil Science*, 1991, 42(3): 369-380.
- [14] Shi Y, Parker D B, Cole N A, et al. Surface amendments to minimize ammonia emissions from beef cattle feedlots [J]. *Transactions of the ASAE*, 2001, 44(3): 677-682.
- [15] DeLaune P B, Moore P A, Daniel T C. Effect of chemical and microbial amendments on ammonia volatilization from composting poultry litter[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(2): 728-734.
- [16] Sánchez-Monedero M A, Roig A, Paredes C, et al. Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures [J]. *Bioresource Technology*, 2001, 78(3): 301-308.
- [17] Kirchmann H, Witter E. Ammonia volatilization during aerobic and anaerobic manure decomposition [J]. *Plant and Soil*, 1989, 115(1): 35-41.