

氯化铁和过磷酸钙控制堆肥氮素损失的效果研究

林小凤¹, 李国学¹, 任丽梅¹, 王 博²

(1. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100094; 2. 中广核工程有限公司, 广东 深圳 518124)

摘要:堆肥过程中的氮素损失及其控制正引起国内外越来越多学者的关注。本文利用氯化铁、过磷酸钙及其混合物按不同比例添加到堆肥原始物料中,进行高温好氧堆肥化控制氮素损失研究。结果表明,添加固定剂的堆肥处理,其铵态氮、硝态氮含量都有不同程度的增加,堆肥产品总氮含量也显著提高,氮素固定效果较好,并且随着固定剂添加量的增加,氮素固定率升高,最高达 85%,降低了堆肥化过程中的氮素损失,说明这 3 种固定剂适合作为堆肥过程中的氮素损失固定剂;通过对比混合添加和单独添加的固氮效果,结果发现在本试验条件下,氯化铁和过磷酸钙混合添加的固氮效果与单独添加的相比要略差。

关键词:堆肥化;氮素损失;原位控制;氯化铁;过磷酸钙

中图分类号:S141.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)04-1662-05

Effect of FeCl_3 and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ as Amendments on Reducing Nitrogen Loss During Composting

LIN Xiao-feng¹, LI Guo-xue¹, REN Li-mei¹, WANG Bo²

(1. College of Resource and Environmental Science, China Agriculture University, Beijing 100094, China; 2. China Nuclear Power Engineering Company Limited, Shenzhen 518124, China)

Abstract: Nitrogen loss usually occurs during composting of wastes. This paper studied the reducing of nitrogen loss with different proportions of FeCl_3 or $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ or mixture of FeCl_3 and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as control materials during composting. The results showed that the content of ammonium-N, nitrite-N and total N in the compost increased to some extent under the treatment with fixing agents, and the effect of nitrogen loss controlling was significant. The rate of nitrogen fixation increased with the increase of the additives, being up to 85%. All of the additives can be used as the adsorbent of ammonia, and the effect of nitrogen fixation of adding FeCl_3 and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solely was better than adding the mixture of FeCl_3 and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Keywords: composting; nitrogen loss; situ-controlling; FeCl_3 ; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

堆肥化过程氮素损失导致的堆肥品质不高是堆肥普及的主要障碍之一。其氮素损失及其控制已经引起国内外越来越多学者的关注^[1-3]。堆肥化过程的氮素损失受堆肥物料组成、pH 值、通风、温度、湿度和堆肥添加剂等的共同影响^[4,5],研究表明,低 C/N 比物料在好氧堆肥过程中会产生大量的氮损失 (约为 16% ~ 74%)^[6]。

目前控制氮损失的方法主要有两种,一是改变工艺条件,如适量的通风、控温、加湿等;二是在堆肥过

程中加入添加剂,加入的物质主要有 4 大类:富含碳的物质,如秸秆、泥炭等;金属盐类及硫元素,如过磷酸钙和三氯化铁盐类;吸附剂,如沸石、黏土、椰壳纤维等;外源微生物,如固氮菌、纤维素分解菌、EM 菌等^[7]。其中金属盐类,如过磷酸钙,一方面可以通过堆肥过程将无机磷素转化为有机磷形态,可以大大减少直接向土壤中施用磷肥产生的磷素的固定作用;另一方面过磷酸钙具有酸性,可以减少氨的挥发,同时产生的铵离子可以与过磷酸钙产生化学反应,生成磷酸铵,从而将氮素固定下来,氯化铁也有同样性质^[8-10]。但是关于这两种盐分在堆肥中低碳氮比(在 15~20 以下)堆肥原料中氮素固定效果、规律和氮素损失率还没有进行研究。

本文在氮素损失控制材料的筛选试验基础上,将

收稿日期:2007-06-14

基金项目:国家自然科学基金项目(30571084);国家科技支撑项目(2006BAD10B05)

作者简介:林小凤(1980—),女,讲师,研究方向为固体废弃物处理与资源化。E-mail:lxfcu@163.com

通讯作者:李国学 E-mail:ligx@cau.edu.cn

三氯化铁和过磷酸钙及其混合物分别按不同比例添加到堆肥物料中进行堆肥化试验,研究固定剂在堆肥化过程中对氮素的固定效果、规律和氮素损失率,为堆肥化的发展提供可靠的氮素损失控制方案。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验以鸡粪和秸秆作为堆肥物料,鸡粪和麦秸分别取自中国农业大学蛋鸡养殖场和中国农业大学东北旺试验田,其性状见表 1。以 FeCl_3 、过磷酸钙及二者的混合物作为控制堆肥氮素损失的添加材料。

表 1 供试原料的基本性质

Table 1 Properties of materials in the study

物料	水分/%	有机碳/%	全氮/%	全磷/%	全钾/%	C/N
鸡 粪	63.78	28.15	2.05	0.98	1.57	13.71
麦 秸	11.30	34.03	0.48	0.28	0.983	70.31

1.2 堆制方法

用新鲜鸡粪、粉碎为 0.3~0.5 cm 的麦秸和水作为堆肥物料,按 C/N 比为 15,水分含量 60%均匀混合后分成 13 份,每份烘干后称 300.00 g。以 FeCl_3 、过磷酸钙及二者的混合物作为添加剂分别按表 2 的比例添加到堆肥物料中,同时设对照,按自然状态装填到密封的硬质塑料盒中,构成 14 个处理(含对照),每个处理重复 3 次。堆肥装置置于智能培养箱中,调节培养箱温度以模拟堆肥实际温度变化过程,堆肥前 5 d 逐渐从室温升到 50 ℃,接下来的 10 d 控制在 55~60 ℃,第 16 d 到第 20 d 逐渐将温度降低到 35 ℃,最后 10 d 保持在 20~25 ℃。每个塑料盒底部采用机械通风方式隔天补充经过加湿的空气,顶部由导管自然导出气体,以保证平衡,通风量控制在 $0.01 [\text{m}^3 \cdot (\text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-3})]$ 左右。分别在 0、14、36 d 取样。每次取样前后精确称重(盒+堆料),进行物料平衡计算。样品分两部分,一部分为鲜样,用于测定水分和其他水溶性指标;一部分 45 ℃ 烘干,粉碎用于测定全量成分。

1.3 样品分析方法

pH 值、EC 的测定:按照鲜样与蒸馏水比例为 1:10(m/v)浸提振荡 30 min,离心($4\ 500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),过滤,上清液备用;pH 值用 S-3C 型 pH 计测定;EC 用 DDS-11A 型电导率仪测定; $\text{NH}_4\text{-N}$ 用凯氏定氮仪测定; $\text{NO}_3\text{-N}$ 用紫外分光光度法测定;TOC 采用磷酸浴外加热法测定;TN 经过浓硫酸-催化剂联和红外消煮后采用凯氏定氮法测定^[1]。

表 2 固定剂的添加比例及处理编号

Table 2 Doses and ratio of amendments

处理编号	固定剂名称	固定剂添加量/g	所占比例/%干重
CK		0	0
A1	FeCl_3	16.29	5.15
A2		31.46	9.49
A3		41.30	12.10
A4		64.21	17.63
B1	过磷酸钙	16.46	5.20
B2		27.01	8.26
B3		33.30	9.99
B4		55.91	15.71
C1	FeCl_3 +过磷酸钙	9.24+9.24	2.90+2.90
C2		18+18	5.40+5.40
C3		28+28	7.97+7.97
C4		38+38	9.83+9.83

1.4 氮素固定率计算

根据物料平衡原理,氮素固定率计算如下:

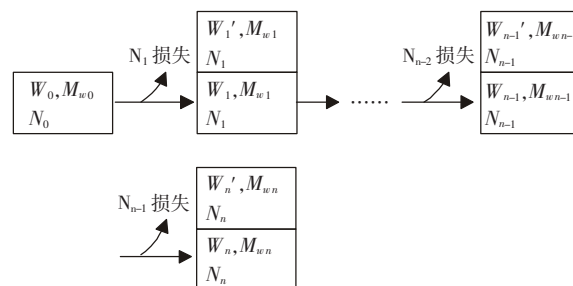


图 1 堆肥化过程氮素损失示意图

Figure 1 Diagram of process of nitrogen loss during composting

其中:

n 为取样次数;

W_0 为堆肥开始时堆肥原料总重量,鲜重,kg;

M_{w0} 为堆肥开始时堆肥样品含水量, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$;

W_n 为每次取完样后堆肥重量,鲜重,kg;

M_{wn} 为每次取样时堆肥含水量,%;

W_n' 为每次取的样品重量,鲜重,kg;

N_n 为每次取样的全氮含量, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

根据氮素平衡则有:

第一次取样前后: $W_0 \times (1 - M_{w0}) \times N_0 = (W_1 + W_1') \times (1 - M_{w1}) \times N_1 + N_{1 \text{ 损失}}$

第二次取样前后: $W_1 \times (1 - M_{w1}) \times N_1 = (W_2 + W_2') \times (1 - M_{w2}) \times N_2 + N_{2 \text{ 损失}}$

依此类推,每次取样间隔均有氮素损失

第 n 次取样前后,氮素平衡式:

$W_{n-1} \times (1 - M_{wn-1}) \times N_{n-1} = (W_n + W_n') \times (1 - M_{wn}) \times N_n + N_{n \text{ 损失}}$

则总的全氮损失量: $N_{\text{总损失量}} = N_1 \text{ 损失} + N_2 \text{ 损失} + \dots + N_{n-1} \text{ 损失}$

氮素损失率: $N_{\text{损失率}}(\%) = \frac{N_{\text{总损失量}}}{N_{\text{初始量}}} \times 100$

氮素固定率: $N_{\text{固定率}}(\%) = \frac{N_{\text{CK 损失率}} - N_{\text{处理损失率}}}{N_{\text{CK 损失率}}} \times 100$

2 结果与讨论

2.1 C/N 比的变化

随着堆肥的进行,有机质降解,堆肥 C/N 比随着堆肥时间的推移呈下降趋势,如图 2 所示。本试验所有处理的 C/N 比变化趋势与此一致。与对照相比,添加 FeCl_3 的处理与对照差异不大。添加过磷酸钙的处理 B1、B2 在高温期和降温期 C/N 比均较对照低,原因可能是添加适量的过磷酸钙提供堆肥过程充足的磷营养促进了有机质的降解,同时固定了部分的氮。添加混合固定剂各处理的堆肥产品 C/N 都高于对照,处理 C1、C2 高温期和降温期 C/N 比均较对照高,C2 处理的堆肥产品 C/N 比最高,可能由于堆肥化物料混合不均匀,或堆肥化过程条件控制欠佳,有机质降解较少,而处理 C3、C4 变化不显著。

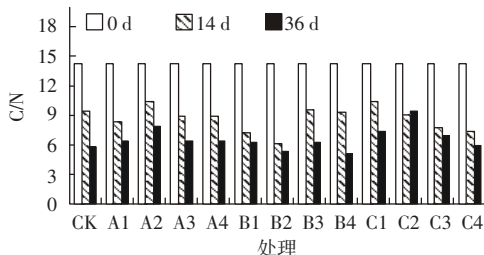


图 2 不同处理 C/N 比的变化

Figure 2 The C/N ratio of different treatments

2.2 铵态氮的变化

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的变化趋势主要是取决于温度、pH 值和堆肥材料中氨化细菌的活性, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的转化或者通过硝化细菌转化为亚硝态氮和硝态氮,或以 NH_3 的形式挥发。堆肥降温期和腐熟期硝化细菌活动频繁,部分 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 N_2 或有机氮,含量有所下降。如图 3 所示,本试验结果与此规律相符,试验所采用的是新鲜鸡粪,初始物料 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量较高,大部分在 $8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在高温初期呈现先大幅上升后期又急剧下降的趋势,所有处理的铵态氮含量都高于对照,说明添加剂都起到了固氮作用。其中添加 FeCl_3 的处理 A2、A3、A4 和混合处理 C3、C4 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 增加显著,且前者处理的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$

含量显著高于对照和其他处理,后者各处理的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量也高于对照,但其提高幅度明显比前者差,混合添加的效果居于前两者之间。说明添加固定剂的处理由于提供酸性使堆肥铵离子首先不以氨气的形式挥发,而以磷酸铵或者氯化铵的形式,把 NH_4^+ 固定在堆肥物料中,或与 Fe^{3+} 形成络合物进行固定^[12,13]。

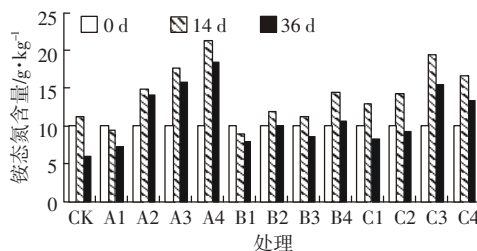


图 3 不同处理的铵态氮含量变化

Figure 3 Content of ammonia-N of different treatments

2.3 硝态氮的变化

一般情况下,初始物料的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量较少, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量在堆肥腐熟期大幅上升,如图 4 所示,本试验取用的是新鲜鸡粪, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量一般在 $200 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右,后期急剧增加,达到 $500 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上,堆肥化后期硝化细菌大量繁殖, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$,导致后期 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 大量增加,其中添加过磷酸钙的处理 B1、B2、B3 增加显著高于对照。以添加过磷酸钙处理的效果最明显,主要原因是两种盐类呈酸性,而过磷酸钙的酸性要比三氯化铁要高,因此更有利于硝态氮的生成和积累。

一般堆肥产品中的氮主要以有机氮和硝态氮形式存在,有机氮主要分布在不同的微生物群落和腐殖质库中,微生物细胞富集矿质态氮,并转化为微生物量同时合成腐殖质物质。有机氮作为堆肥中全氮的主要组成部分与全氮一样,在堆肥化过程中有相同的变化趋势。但添加固定剂的各处理变化最显著的是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,添加的固定剂将高温期产生的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 以铵盐的形式固定下来,很好地控制了氮素的损失。

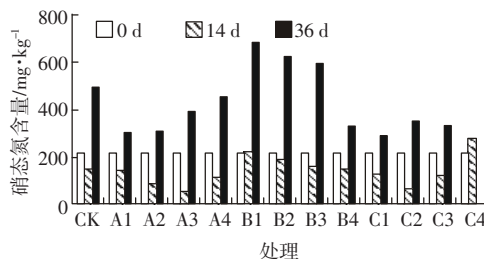


图 4 不同处理硝态氮含量变化

Figure 4 Content of nitrate-N of different treatments

2.4 总氮含量的变化

不同处理总氮含量变化见图 5。从图 5 可看出,在整个堆制过程中,各处理的全氮含量都要高于对照,且高温后期总氮下降的幅度明显比对照小,说明 3 种固定剂都有一定的固氮效果。A 类固定剂中,除处理 A3 外,其余处理的总氮变化趋势与对照相似,即呈现总氮持续下降的趋势,处理 A3 总氮含量最高且下降幅度最小,固氮效果较好;B 类固定剂和混合型固定剂的各处理变化趋势基本一致,总氮都呈现先升高后降低的趋势,B 类固定剂处理比混合型固定剂(C 类)处理效果和规律更明显。而且与对照相比,添加固定剂处理在堆肥结束时总氮含量都较高。

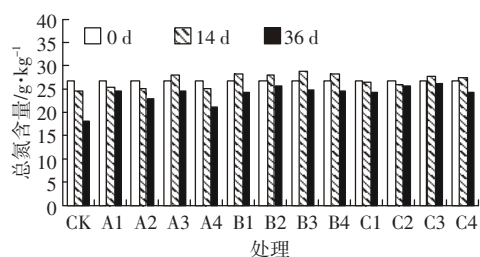


图 5 不同处理的总氮含量变化

Figure 5 Content of total nitrogen of different treatments

添加固定剂造导致堆肥第 14 d(即高温期)氮素含量增加,堆肥后期反而下降,变化趋势与对照相反,这种现象与堆肥过程同时存在氮素损失和碳素损失有密切关系。当碳素损失率超过氮素损失率时,也就是碳素比氮素损失要快,则表现氮素积累,这时就表现氮素被固定;反之,则表现氮素一路下降,氮素损失较高。如添加过磷酸钙具有较强的酸度和较大酸容量以及磷酸根离子,可把铵态氮固定下来,尤其在堆肥高温期,这样就不会造成氮素损失过快,相反会积累。根据已有研究,高温期氮素损失量最大,在堆肥初期少量添加固定剂,高温期开始后大量添加固定剂,效果会更好,还可降低成本。

2.5 不同处理的氮素固定率比较

不同处理的氮素固定率变化如图 6 所示。从图 6 可以看出,FeCl₃、过磷酸钙、FeCl₃+过磷酸钙这 3 种添加剂的氮素固定率都随着添加量的增加而升高,且随着添加量的增加,氮素固定率的增加幅度和最终的氮素固定率都以过磷酸钙最大,其次为 FeCl₃ 和混和添加剂。说明过磷酸钙在抑制氨气挥发方面是一种性能优良的化学添加剂,FeCl₃ 的效果次之,混和添加剂添加量最高的处理 C4,固定率增加的不显著,相对相同添加量的 FeCl₃ 和过磷酸钙单独作用的处理固定率

低。

分析其原因,由于过磷酸钙中的磷酸钙、石膏和游离酸,都能将粪肥中的铵转化为比较稳定的酸性磷酸铵或硫酸铵。过磷酸钙除了有氮素固定作用外,其中的无机磷一部分可以转化为有机磷,同时无机磷还可以和物料分解过程产生的有机酸结合形成络合物,提高磷的有效性和利用率。FeCl₃ 的 Fe³⁺具有三价阳离子的吸附架桥作用,与堆肥物料中的有机酸结合,可固定 NH₄⁺,控制氮素的损失。而混合添加剂可能是由于形成了 Fe₃(PO₄)₂ 等沉淀,或者可能在堆肥过程中形成了腐殖酸-Fe-PO₄³⁻三元复合体,具体形成机理及结构性质有待进一步研究。

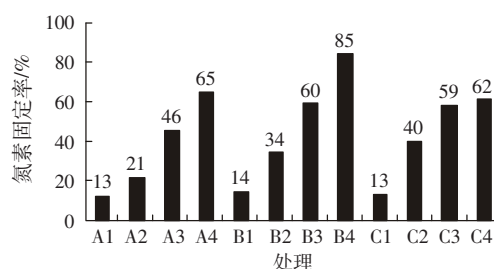


图 6 不同处理的氮素固定率变化

Figure 6 Ratio of nitrogen fixation of different treatments

3 小结

从本试验结果来看,FeCl₃、过磷酸钙、FeCl₃+过磷酸钙 3 种固定剂在堆肥过程中通过改变堆肥的性质、生化反应等影响堆肥中的氮素形态及转换,从而起到了氮素固定作用。

(1)过磷酸钙的保氮作用是多方面的,因为其成分中无论是磷酸钙、石膏还是游离酸,都能将粪肥中易挥发的碳酸铵转化为比较稳定的酸性磷酸铵或硫酸铵,添加量最高的处理氮素固定率达 85%,而且其中的无机形态磷有一部分转化为有机形态磷。

(2)采取添加 FeCl₃ 的方法固氮,氮素固定效果较好,固定效果随添加量的增加而提高,最高达 65%。且 FeCl₃ 具有聚合作用,可与堆肥中的腐植酸螯合,螯合体可吸附磷,提高堆肥产品的质量。

(3)FeCl₃ 和过磷酸钙的混合物固定效果也较好,但相对两种固定剂的单独作用略有逊色。这可能是由于形成了腐植酸-Fe-PO₄³⁻三元复合体。具体形成机理、结构及性质有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] Paré Dinel, Schnitzer, et al. Transformations of carbon and nitrogen

- during composting of animal manure and shredded paper[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1998, 26(3):173-178.
- [2] Tunira Bhadauria, Ramakrishna. Role of earthworms in nitrogen cycling during the cropping phase of shifting agriculture in north-east India[J]. *Springer-Verlag Heidelberg*, 1996, 26(1):66-71.
- [3] 李国学, 李玉春, 李彦富. 固体废物堆肥化及堆肥添加剂研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(2):252-256.
LI Guo xue, LI Yu chun, LI Yan fu. Advance of composting of solid waste and utilization of additives[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(2):252-25.
- [4] Epstein E. The Science of composting[M]. Lancaster, USA: Technomic Publishing Company, Inc, 1997:44.
- [5] Bishop PL, Godfrey C. Nitrogen transformations during sludge composting[J]. *Bio Cycle*, 1983, 24(4):34.
- [6] Raviv M, Medina S, karasnovsky A, et al. Conserving nitrogen during composting[J]. *Bio Cycle*, 2002, 43(9):48.
- [7] 杨延梅, 刘鸿亮, 杨志峰, 等. 控制堆肥过程中氮素损失的途径和方法综述[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2005, 41(2):213-216.
YANG Yan-mei, LIU Hong-liang, YANG Zhi-feng, et al. Methods and techniques in the control of nitrogen loss during the composting: A review [J]. *Journal of Beijing Normal University(Natural Science)*, 2005, 41(2): 213-216.
- [8] 栗绍湘, 李玉俊, 郭洪嘉, 等. 堆肥过程中的保氮技术[J]. 环境卫生工程, 2001, 9(4):185-186.
LI Shao xiang, LI Yu-jun, GUO Hong jia, et al. Technology of nitrogen protecting in composting[J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2001, 9(4):185-186.
- [9] 在人粪尿中加入过磷酸钙能减少氮素的损失[J]. 现代农业, 2005, 6: 19.
Reducing nitrogen loss for adding calcium superphosphate to human excreta[J]. *Modern Agriculture*, 2005, 6:19.
- [10] 张兴昌, 郑剑英, 吴瑞浚, 等. 氮磷配合对土壤氮素径流流失的影响[J]. 土壤通报, 2001, 3:110-112.
ZHANG Xing-chang, ZHENG Jian-ying, WU Rui-jun, et al. Soil nitrogen loss by erosion as affected by N and P fertilization[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2001, 3:110-112.
- [11] 鲍士旦. 土壤农化分析(第3版)[M]. 北京:中国农业出版社, 2000: 156-187.
BAO Shi-dan. Analysis of soil agro chemistry[M]. (the third Edit). Beijing: Chinese Agricultural Accounting, 2000:156-187.
- [12] 章永松, 林咸永, 罗安程. 有机肥对土壤中磷的活化作用及机理研究 II——有机肥分解产生的有机酸及其对不同形态磷的活化作用[J]. 植物营养与肥料学报, 1998, 4(2):151-155.
ZHANG Yong-song, LIN Xian-yong, LUO An-cheng. Studies on activation of phosphorus by organic manure in soils and its mechanisms II——organic acids from decomposition of organic manure and their effect on activation to different artificial phosphate[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 1998, 4(2):151-155.
- [13] 苏德纯, 张福锁, 李国学, 等. 磷-金属(Fe, Al)-有机酸三元复合体在植物磷营养中的作用[J]. 土壤通报, 2000, 31(4):159-161.
SU De-chun, ZHANG Fu-suo, LI Guo-xue, et al. Roles of phosphorus-metal (Fe or Al)-organic acid tri-complex on P nutrition of plants[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2000, 31(4): 159-161.