

堆肥腐殖质的形成和变化及其对重金属有效性的影响

熊 雄^{1,2}, 李艳霞¹, 韩 杰³, 林春野¹, 索 超^{1,4}, 张增强⁴

(1.北京师范大学环境学院 水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875; 2.中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 3.北京城市系统工程研究中心, 北京 100089; 4.西北农林科技大学资源与环境学院, 陕西 杨凌 712100)

摘 要: 重金属污染物是限制城市污泥及畜禽粪便土地利用的重要因素, 如何有效降低其中重金属的生物有效性成为研究的热点。根据有关文献资料概述了堆肥过程中腐殖质的形成、组成和结构的变化, 论述了腐殖质和重金属相互作用的机理以及腐殖质对重金属有效性影响的因素。指出选择合适的堆肥原料和控制适当的堆肥条件, 促使堆肥产品中腐殖质的形成并提高腐殖质组向着稳定态和不溶态转化, 可以作为利用堆肥降低有机固体废弃物中重金属污染风险的手段。

关键词: 堆肥; 腐殖质; 重金属; 生物有效性; 城市污泥; 畜禽粪便

中图分类号: S141.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)06-2137-06

Formation and Transformation of Humus in Composting and Its Impacts on Bioavailability of Toxic Metals

XIONG Xiong^{1,2}, LI Yan-xia¹, HAN Jie³, LIN Chun-ye¹, SUO Chao^{1,4}, ZHANG Zeng-qiang⁴

(1. State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Institute of Geographic Science and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 3. Beijing Research Center of Urban Systems Engineering, Beijing 100089, China; 4. College of Resource and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: With the high contents of toxic metals in sewage sludge and livestock manure, the application of the sewage sludge and livestock manure in farmland may pose potential risks on ecological environment, crops, and human. Hence, decreasing the bioavailability of toxic metals is critical and has become a focus of current researches. Several techniques have been developed to decrease the bioavailability of toxic metals in the sewage sludge and livestock manure, including leaching, liming, and composting etc. This paper mainly reviews and discusses the composition and formation of humus during composting of sewage sludge and livestock manure and the effect of humus on the bioavailability of toxic metals. Generally, composting of sewage sludge and livestock manure can increase the content of stable humus and thus decrease the bioavailability of toxic metals in them. However, formation of soluble humus may increase the mobility as well as the bioavailability of toxic metals in the composting materials. Therefore, it is critical to synthesize more stable humus instead of soluble humus during composting by selecting raw materials and controlling composting conditions. It is suggested that further studies on the bulking agents and composting conditions be necessary to enhance the formation of stable humic-metal complexes for decreasing the potential risk of toxic metals in the sewage sludge and livestock manure.

Keywords: compost; humus; toxic metal; bioavailability; sewage sludge; livestock manure

城市污泥中的重金属污染风险一直是受关注的问题^[1-2]。近年来不断有研究发现^[3-4],集约化养殖饲料

中普遍使用一些生长促进剂和防治疾病的添加剂,造成畜禽粪便中被检出大量的重金属污染物,使得畜禽粪便土地利用时可能造成的环境和食品污染风险受到越来越多的重视。因此,如何降低有机固体废弃物(城市污泥、畜禽粪便等)中的重金属污染风险成为环境领域的一个研究热点。

为降低原料中的重金属含量或其生物有效性,研究者通过使用化学硫制剂、选择性离子交换剂、无机酸和有机酸,以及采用电化学、生物淋滤等方法转移

收稿日期:2008-02-03

基金项目:国家自然科学基金项目(20377040);国家“十一五”科技支撑计划(2006BAD10B05);国家重点基础研究发展计划项目(2004CB418507);中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-435)

作者简介:熊 雄(1983—),男,湖北通山人,硕士生,主要从事固体废物资源化处理及土地利用研究。

通讯作者:李艳霞 E-mail:liyxbnu@bnu.edu.cn

其中的重金属^[5];或者采用与其他高 pH 值的材料(如粉煤灰)或天然吸附剂(如沸石等)“共堆肥”降低重金属的生物有效性^[6]。这些方法都取得了不错的效果,但也存在各自的弊端,诸如处理成本较高、淋洗液的二次污染和处理等,并且会改变城市污泥及畜禽粪便的物理、化学及生物性状,影响堆肥产品的品质。城市污泥和畜禽粪便中含有大量的有机质,堆肥处理是其土地利用前普遍采用的处理方式,是一个将有机质降解和进一步腐殖化的过程^[7]。已有研究发现,随着堆肥过程的进行,易溶态的重金属含量将降低,相对稳定的重金属含量会增加^[8-9],而重金属的形态变化与堆肥中有机质的变化和腐殖质的形成具有一定的相关性^[10]。因此,如何利用堆肥过程中形成的腐殖质来吸附固定重金属,降低重金属的生物有效性,成为一条可降低固体废弃物中重金属污染风险的经济有效的途径。

1 堆肥过程中腐殖质的形成和变化

腐殖质是有机质在微生物作用下形成的复杂大分子有机化合物,具有很高的稳定性。根据其在酸碱溶液中的溶解度可分为胡敏酸、富里酸和胡敏素三部分,而主要成分为前两者^[11]。在土壤中,腐殖质是重要的有机碳库,大量的羧基、酚羟基和醇羟基等官能团的存在起到了吸附和固定重金属离子的作用(见图 1)。

1.1 堆肥过程中腐殖质的形成机理

在好氧堆肥过程中,微生物直接利用堆料中的可溶性糖类、脂类和蛋白质类等易降解有机成分,通过氧化、还原和生物合成过程,把一部分被吸收的有机物氧化成简单的无机物^[7]。但是木质素和纤维素等有机质较难被微生物降解,在整个堆肥过程中分解相对缓慢^[12-13],而正是这些难降解有机质对稳定的腐殖质生成具有非常重要的作用。Amir 等^[14]采用高温裂解-色谱-质谱技术研究了污泥堆肥产品的腐殖质来源,认为腐殖质的生成有两个途径:一是在微生物作用

下,木质素的侧链氧化生成木质素类衍生物,构成了腐殖质的核心和骨架,这是腐殖质形成的重要途径之一^[15];二是由微生物代谢后的单体聚合而成。黄红丽研究发现^[16],栗褐链霉菌在一定程度上使木质素结构发生改性,产生分子量相对较大的胡敏酸,而后转化为结构相对简单的富里酸,而黄孢原毛平革菌首先将木质素转化成分子量相对较小的富里酸或直接被分解为 CO₂,进而富里酸转化为胡敏酸。Smidt 等^[17]初步证明,在实验室条件下添加 2%~5%的木质素能促进堆肥过程中腐殖质的生成,红外光谱分析结果显示,添加的木质素已整合到了生成的腐植酸分子中。这些研究都表明,木质素的生物降解在腐殖质形成中起到了关键的作用。

1.2 堆肥过程中腐殖质的变化

一些研究探讨了堆肥中腐殖质的变化,但不同研究者关于堆肥过程中腐殖质含量变化的结论略有不同甚至相反。张雪英等^[18]研究发现,经过堆腐后的污泥,腐殖质含量较原料增加了 2 倍多。而李吉进等^[19]将鸡粪和牛粪混合堆腐后发现,腐殖质总量呈下降趋势。李国学等^[7]也发现,猪粪经堆肥腐熟后腐植酸总量下降约 15%。由此可以看出,堆肥原始物料的性质差异可能是影响堆肥腐殖化过程的重要因素^[20]。此外 Canarutto 等^[21]采用 Dano 式堆肥系统,污泥经堆肥后腐植酸含量上升,而采用 Inka 系统则正好相反。这说明堆肥工艺选择和条件的控制对于腐殖质形成也有重要的影响。

虽然关于腐殖质总量的变化没有一致的结论,但以往研究普遍认为,堆肥过程使腐殖质分子量增大。Garcia 等^[22]用凝胶色谱对污泥和葡萄渣联合堆肥的研究表明,堆肥原料中的小分子腐殖质成分经过堆肥后分子量增加。张雪英等^[18]将原始污泥经过 49 d 堆腐以后,发现腐殖质中分子量<1 000 Da(道尔顿)组分含量降低了 64%,分子量>25 000 Da 组分含量提高了

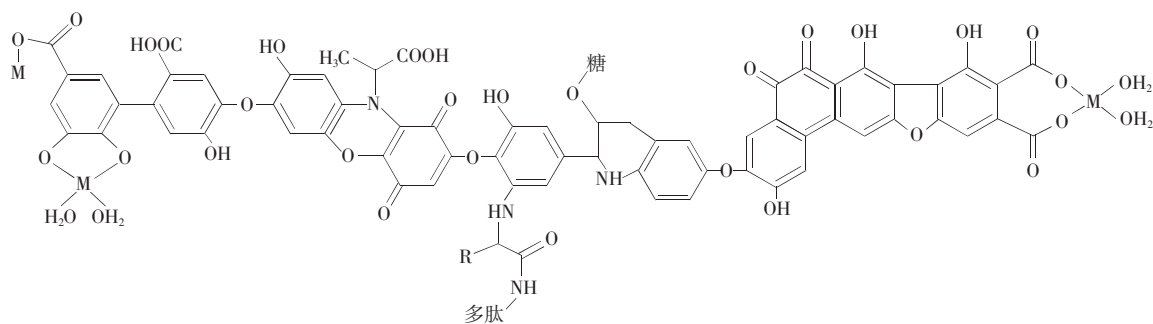


图 1 Stevenson 的胡敏酸分子结构模型^[11]

Figure 1 Stevenson's molecular structure of humic acid

68%。Fuentes 等^[23]用尺寸排阻色谱法研究不同原料(葡萄酒酿酒废渣、生活垃圾、羊粪等)堆肥产生的腐殖质分子量也证实了这一规律。分子量的提高意味着腐殖质从水溶态向固态的转化^[24],这对和腐殖质结合的重金属的迁移性及生物有效性的降低有积极作用。

在堆肥过程中,胡敏酸和富里酸等组分也都会发生变化。和腐殖质总量一样,关于胡敏酸和富里酸在堆肥过程中变化的研究结果也不尽相同。猪粪经过堆腐后低分子量的富里酸下降,高分子量的胡敏酸则上升^[20];而在鸡粪和牛粪混合堆肥过程中,胡敏酸和富里酸均呈下降趋势^[13]。尽管不同研究发现胡敏酸和富里酸含量的变化有所不同,但堆肥使胡敏酸和富里酸比值(HA/FA)增大的结论较为一致^[13,20]。由于具有相对较高的酸性官能团含量,低分子量的富里酸水溶性比胡敏酸更大^[25],因此腐殖质含量的增加和 HA/FA 比值的增大,对降低堆肥原料中重金属的迁移性和有效性将有重要意义。

堆肥过程中腐殖质的组成、含量变化的同时,分子的结构及缩合度也发生很大的变化。黄国峰等^[26]用凝胶色谱、荧光色谱和红外光谱研究了猪粪和锯末混合堆肥前后有机质的转化,证明堆肥后腐殖质分子结构中不饱和结构数量和缩合度显著提高,有机质的稳定性增强。一些关于腐殖质官能团的研究也发现并证实,对重金属有较强吸附和固定作用的基团随堆肥进程在增加。鲍艳宇等^[13]研究发现,鸡粪经过堆腐后,腐植酸的 E4/E6 和色调系数值均下降,表明其羧基、羰基和酚羟基的含量升高,而甲氧基和醇羟基含量下降。通过荧光和红外光谱分析进一步证明,HA 中不饱和结构的多聚化或联合程度增大,芳香结构物质含量增加^[18]。Hsu 等^[20]研究后认为,猪粪堆肥中脂肪基和多糖结构显著减少,但芳香结构增加。Veeken 等^[15]用核磁共振和高温裂解-气相色谱-质谱技术,研究了生活垃圾堆肥过程中有机质结构的变化,也发现脂肪族基团含量减少而芳香族基团含量增加。综上所述,堆肥过程使腐殖质中芳香结构增加,所以有机质稳定性增加;同时羧基、酚羟基和烯醇基等基团增加,更意味着堆肥过程可促进腐殖质提供更多可络合重金属的吸附点位。

2 堆肥过程中重金属的变化

由于重金属的不可降解性,堆肥过程对重金属的总量没有太大影响^[27-28]。但是堆肥使堆料中的有机质降解,重金属浓度会略有提高,造成堆肥产品土地

利用时重金属的污染风险进一步增加^[8,29]。由于重金属的生物有效性与其形态的关系更为密切^[30],因此关于堆肥过程中重金属浓度和形态变化的研究较为多见^[31-33]。

研究普遍表明,经过堆肥处理后,有效态的重金属含量减少,并向有机态等稳定性高的形态转化。郑国砥等^[8]对猪粪经过好氧堆肥处理后,发现可交换态 Cu、Zn、Cr、As 的浓度显著降低,硫化物及有机结合态、残渣态重金属的浓度普遍升高。Canarutto 等^[21]利用不同堆肥工艺堆腐了污泥,最终水溶态和可交换态的 Cu、Cd、Zn、Ni、Pb 和 Cr 均显著减少。此外,污泥中残渣态的 Cu 和 Zn 在堆肥过程中也有向有机结合态转化的现象^[34]。蔡全英等^[5]将城市污泥与稻草混合堆肥后,有机结合态 Cu 含量显著高于其他形态 Cu 的含量,占全 Cu 量的 70.2%~76.0%。因此,不论是畜禽粪便还是城市污泥,在经过堆肥后,有机结合态重金属浓度普遍升高^[9],而且对于某些重金属来说,有机结合态甚至成为其主要形态。

作为堆肥中有机质的重要组成部分,腐殖质在与重金属的结合上起到了主导作用。Canarutto 等^[21]的研究证实了这点:污泥堆肥中 1/3 左右的重金属和有机质结合,而其中的绝大部分是结合在腐植酸上。张雪英等^[18]报道,污泥堆腐 49 d 后其腐殖质结合的 Cu、Zn 浓度和堆前相比分别提高了 2.7 倍和 4.7 倍。黄雅曦^[6]也发现,污泥经堆肥后腐殖质中 Mn、Zn 含量均有所提高。

3 腐殖质和重金属的相互作用

目前关于腐殖质和重金属作用机理的研究已经较为透彻。水溶态腐殖质和重金属离子的作用主要是络合反应^[35],固相腐殖质主要和重金属离子发生吸附反应,同时吸附又分为物理和化学吸附两大类。物理吸附由于是通过静电力作用,吸附作用强度较低,易与其他金属离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等发生离子交换作用而解吸。化学吸附主要是重金属离子和腐殖质配位基团发生络合反应,形成配位键,因此其吸附的选择性和稳定性都较强^[36]。

有关腐殖质对重金属的吸附、固定作用,报道较多的是河流底泥、生活垃圾或污染土壤中的研究。冯素萍等^[37]通过研究河流底泥的自净作用发现,由于底泥中有机质对 Cu、Pb、Zn、Cr、Mn 的吸附固定作用,使受到重金属污染的河流上覆水中污染物含量降到接近本底值。长江河口沉积物中有机物和水合氧化铁对

重金属有重要的控制作用,而进一步研究发现,从沉积物中提取的腐殖质能迅速有效地富集重金属 Pb、Cu 和 Cd^[38]。

重金属配合物的水溶性决定了被络合重金属的迁移性,进而影响到重金属的生物有效性^[25]。一方面,固相的大分子量腐殖质能吸附固定重金属,降低其迁移性和有效性^[39]。Clemente 等^[40]采用从畜禽粪便堆肥及泥炭中提取的腐殖质,均能显著地将酸性土壤中 Zn 和 Pb 钝化。O'Dell 等^[41]发现,联合施用堆肥和化肥在尾矿土壤上获得了最大的作物产量,而单独施用化肥则对产量提高没有任何效果,原因是堆肥中大量的腐植酸具有很强的 Cu 和 Zn 固定能力,降低了污染土壤中 Cu 和 Zn 的植物有效性,显示出堆肥腐殖质对土壤重金属的吸附固定作用。上海封场 6~8 年的老港垃圾填埋场中的 Cu 主要以有机态存在(约 60%~80%),进入填埋场的 Cu 被腐殖质固定后对植物生长的影响大大降低,腐殖质同时固定了部分 Cr 和 Ni,降低了它们环境中的可迁移性^[42];另一方面,水溶性的小分子量腐殖质将提高重金属的迁移性和有效性^[35]。Evangelou 等报道^[43],在实验室条件下,腐植酸和土壤中的 Cd 形成可溶的络合物,促进了作物对 Cd 的吸收。Mench 等^[44]和 Rutterns 等^[45]也发现施入富含腐殖质的堆肥后,重金属污染土壤中 Cu、Pb 和 As 的淋溶量有不同程度的增加。Garcia-Mina^[25]认为,腐植酸中发生离子化的酸性官能团数量与其分子量的比例越大,与 Cu、Zn 等重金属形成的配合物水溶性也越大。

另外,pH 值亦是影响配合物稳定性的重要因素。由于羧基、酚羟基等酸性官能团在不同 pH 值条件下的电离度不同,因此参与键合的腐殖质基团也不相同,在中性条件下,羧基的络合起主要作用,而在碱性条件下则是羧基和酚羟基共同作用^[25],同时,在酸性条件下,H⁺与金属离子一起竞争配位体的吸附位点,会降低金属离子腐植酸络合的稳定常数^[46]。因此在碱性条件下,腐殖质的键合能力及配合物稳定常数较大。

从上面分析可以看出,如何通过控制堆肥条件,选择合适的有机质原料,控制堆体的 pH 值等条件,使得堆肥腐殖化过程向生成更稳定的固相腐殖质方向进行,是利用腐殖质控制堆肥重金属有效性所需研究的一个重点。

4 研究展望

充分利用堆肥过程形成的稳定腐殖质,控制城市

污泥及畜禽粪便土地利用时重金属的污染风险将是未来研究的一个热点。然而,由于堆肥原料中有机质来源以及堆肥工艺的不同,目前对于堆肥过程中腐殖质的形成机理仍存有争议;同时,关于堆肥过程中重金属形态变化的研究手段普遍局限于传统的化学提取手段,这些操作意义上的形态划分对于揭示重金属的真实变化仍具有局限性,因此需要引入更为直接的手段来研究堆肥过程中和有机质相关的重金属形态衍化。这些研究对于探索合适的堆肥方式、选择合适的有机调理剂、通过“共堆肥”方式提高重金属和有机质结合位点和稳定性,从而降低堆肥中重金属的有效性,具有理论研究意义和实际应用价值。

参考文献:

- [1] Li Y, Wang M, Wang J. Heavy metal in contemporary China sewage sludges[J]. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 1999, 69:229–240.
- [2] Silveira M L A, Alleoni L R F, Guilherme L R G. Biosolids and heavy metals in soils[J]. *Scientia Agricola*, 2003, 60(4):793–806.
- [3] 郝秀珍,周东美. 畜禽粪中重金属环境行为研究进展[J]. *土壤*, 2007, 39(4):509–513.
HAO Xiu-zhen, ZHOU Dong-mei. A Review: Environmental behaviors of heavy metals in livestock and poultry manures[J]. *Soils*, 2007, 39(4):509–513.
- [4] Li Y, Chen T. Concentrations of additive arsenic in Beijing pig feeds and the residues in pig manure[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2005, 45(4):356–367.
- [5] 蔡全英,莫测辉,吴启堂,等. 化学方法降低城市污泥的重金属含量及其前景分析[J]. *土壤与环境*, 1999, 8(4):309–313.
CAI Quan-ying, MO Ce-hui, WU Qi-tang, et al. Chemical method and its prospect for heavy metal removal from municipal sludge[J]. *Soils and Environmental Sciences*, 1999, 8(4):309–313.
- [6] 黄雅曦. 城市污水污泥重金属控制机理及堆肥利用的研究[D]. 北京:中国农业大学, 2004.
HUANG Ya-xi. Study on control mechanism of heavy metals in sewage sludge and use of sewage sludge compost[D]. Beijing: China Agricultural University, 2004.
- [7] 李国学,张福锁. 固体废弃物堆肥化与有机复合肥生产[M]. 北京:化学工业出版社, 2000.
LI Guo-xue, ZHANG Fu-suo. Composting of solid wastes and production of compound organic fertilizer[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [8] 郑国砥,陈同斌,高 定,等. 好氧高温堆肥处理对猪粪中重金属形态的影响[J]. *中国环境科学*, 2005, 25(1):6–9.
ZHENG Guo-di, CHEN Tong-bin, GAO Ding, et al. Influence of high temperature aerobic composting treatment on the form of heavy metals in pig manure[J]. *China Environmental Science*, 2005, 25(1):6–9.
- [9] 张增强,唐新保. 污泥堆肥化处理对重金属形态的影响[J]. *农业环境保护*, 1996, 15(4):188–190.

- ZHANG Zeng-qiang, TANG Xin-bao. A Review: Effect of composting treatment on the form of heavy metals in sewage sludge[J]. *Agro-Environmental Protection*, 1996, 15(4): 188-190.
- [10] Liu Y, Ma L, Li Y, et al. Evolution of heavy metal speciation during the aerobic composting process of sewage sludge[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(5): 1025-1032.
- [11] Stevenson F J. 腐殖质化学[M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1994.
- Stevenson F J. Chemistry of humus[M]. Beijing: Beijing Agricultural University, 1994.
- [12] 李艳霞, 王敏健, 王菊思, 等. 填充料和通气对污泥堆肥过程的影响[J]. 生态学报, 2000, 20(6): 1015-1020.
- LI Yan-xia, WANG Min-jian, WANG Ju-si, et al. Effect of bulking agent and aeration on sewage sludge composting process[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2000, 20(6): 1015-1020.
- [13] 鲍艳宇, 颜 丽, 娄翼来, 等. 鸡粪堆肥过程中各种碳有机化合物及腐熟度指标的变化[J]. 农业环境科学学报, 2005(4): 820-824.
- BAO Yan-yu, YAN Li, LOU Yi-lai, et al. Dynamics of organic carbons during composting of chicken manure and evaluation of maturity parameters[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005(4): 820-824.
- [14] Amir S, Hafidi M, Lemee L, et al. Structure characterization of humic acids, extracted from sewage sludge during composting, by thermochemolysis-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, 41: 410-422.
- [15] Veeken A, Nierop K, de Wilde V, et al. Characterisation of NaOH-extracted humic acids during composting of a biowaste[J]. *Bioresource Technology*, 2000, 72(1): 33-41.
- [16] 黄红丽. 堆肥中木质素的生物降解及其与腐殖质形成关系的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2006.
- HUANG Hong-li. Lignin biodegradation and its relationship with humus formation in composting[D]. Changsha: Hunan University, 2006.
- [17] Smidt E, Meissl K, Schmutzer M, et al. Co-composting of lignin to build up humic substances-strategies in waste management to improve compost quality[J]. *Industrial Crops and Products*, 2008, 27(2): 196-201.
- [18] 张雪英, 周顺桂, 周立祥, 等. 堆肥处理对污泥腐殖物质形态及其重金属分配的影响[J]. 生态学杂志, 2004, 23(1): 30-33.
- ZHANG Xue-ying, ZHOU Shun-gui, ZHOU Li-xiang, et al. Component changes of humic substances and heavy metal distribution before and after sewage sludge composting[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2004, 23(1): 30-33.
- [19] 李吉进, 郝晋珉, 邹国元, 等. 高温堆肥碳氮循环及腐殖质变化特征研究[J]. 生态环境, 2004, 3: 332-334.
- LI Ji-jin, HAO Jin-min, ZOU Guo-yuan, et al. Carbon and nitrogen circulation and humus characteristics of high-temperature composting[J]. *Ecology and Environment*, 2004, 3: 332-334.
- [20] Hsu J, Lo S. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 104: 189-196.
- [21] Canarutto S, Petruzzelli G, lubrano L, et al. How composting affects heavy metal content[J]. *BioCycle*, 1991, 32: 48-50.
- [22] Garcia C, Hernandez T, Costa F. Characterization of humic acids from uncomposted and composted sewage sludge by degradative and non-degradative techniques[J]. *Bioresource Technology*, 1992, 41(1): 53-57.
- [23] Fuentes M, Baigorri R, Gonzalez-gaitano G, et al. The complementary use of ^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR and size exclusion chromatography to investigate the principal structural changes associated with composting of organic materials with diverse origin[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(12): 2012-2023.
- [24] Grasso D, Chin Y P, Weber W J. Structural and behavioral characteristics of a commercial humic acid and natural dissolved aquatic organic matter[J]. *Chemosphere*, 1990, 21(10-11): 1181-1197.
- [25] Garcia-mina J M. Stability, solubility and maximum metal binding capacity in metal-humic complexes involving humic substances extracted from peat and organic compost[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(12): 1960-1972.
- [26] Huang G F, Wu Q T, Wong J W, et al. Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(15): 1834-1842.
- [27] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 高温堆肥对畜禽粪中抗生素降解和重金属钝化的作用[J]. 中国农业科学, 2006, 39(2): 337-343.
- ZHANG Shu-qing, ZHANG Fu-dao, LIU Xiu-mei, et al. Degradation of antibiotics and passivation of heavy metals during thermophilic composting process[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2006, 39(2): 337-343.
- [28] 吕 彦, 马利民. 快速堆肥对污泥中重金属的影响[J]. 东华理工学院学报, 2005, 23(1): 30-33.
- LV Yan, MA Li-min. Influence of rapid composting on the heavy metals of sewage sludge[J]. *Journal of East China Institute of Technology*, 2005, 23(1): 30-33.
- [29] 黄国锋, 张振钿, 钟流举, 等. 重金属在猪粪堆肥过程中的化学变化[J]. 中国环境科学, 2004, 1: 94-99.
- HUANG Guo-feng, ZHANG Zhen-dian, ZHONG Liu-ju, et al. Chemical changes of heavy metals in the process of pig manure composting[J]. *China Environmental Science*, 2004, 1: 94-99.
- [30] 蒋廷惠. 土壤中锌、铜、铁、锰的形态与有效性的关系[J]. 土壤通报, 1989, 20(5): 228-231.
- JIANG Ting-hui. A Review: Relation between bioavailability and speciation of zinc, copper, iron, manganese in soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1989, 20(5): 228-231.
- [31] Laborda F, Gorris M P, Bolea E, et al. Mobilization and speciation of chromium in compost: A methodological approach[J]. *Science of The Total Environment*, 2007, 373(1): 383-390.
- [32] Clemente R, Escolar A, Bernal M P. Heavy metals fractionation and organic matter mineralisation in contaminated calcareous soil amended with organic materials[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(15): 1894-1901.
- [33] Amir S, Hafidi M, Merlina G, et al. Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(6): 801-810.
- [34] Wong J W C, Selvam A. Speciation of heavy metals during co-composting of sewage sludge with lime[J]. *Chemosphere*, 2006, 63: 980-986.

- [35] Martinez C E, McBride M B. Dissolved and labile concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn in aged ferrihydrite-organic matter systems[J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 32:743-748.
- [36] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- ZHAO Zhen-guo. The principles of adsorption[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [37] 冯素萍, 梁 亮, 朱 英, 等. 河流底泥的形态分析(II)—Tessier 形态分类法[J]. 山东大学学报(理学版), 2004, 39(6):101-107.
- FENG Su-ping, LIANG Liang, ZHU Ying, et al. Speciation analysis of the river sediment(II)—Tessier sequential chemical extraction procedures[J]. *Journal of Shandong University*, 2004, 39(6):101-107.
- [38] 廖文卓, 陈 松, 潘皆再, 等. 长江口腐殖质对重金属的吸附作用[J]. 环境科学, 1986, 7(2):31-36.
- LIAO Wen-zhuo, CHEN Song, PAN Jie-zai, et al. Adsorption of heavy metals to humic acids of estuarine sediment in Yangtze River[J]. *Environmental Science*, 1986, 7(2):31-36.
- [39] Brown S L, Chaney R L, Hallfrish J G, et al. In situ soil treatments to reduce the phyto- and bioavailability of lead, zinc and cadmium[J]. *Journal of Environment Quality*, 2004, 33:522-531.
- [40] Clemente R, Bernal M P. Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(8):1264-1273.
- [41] O'Dell R, Silk W, Green P, et al. Compost amendment of Cu-Zn mine-spoil reduces toxic bioavailable heavy metal concentrations and promotes establishment and biomass production of *Bromus carinatus* (Hook and Arn.) [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148(1):115-124.
- [42] 吴 军. 生活垃圾填埋场腐殖垃圾腐殖质表征及重金属生物有效性初步研究[D]. 上海: 同济大学, 2005.
- WU Jun. Characterization of humic substances and bio-availability of heavy metal in aged-refuse from Shanghai MSW landfill[D]. Shanghai: Tongji University, 2005.
- [43] Evangelou M W, Daghan H, Schaeffer A. The influence of humic acids on the phytoextraction of cadmium from soil[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(3):207-213.
- [44] Mench M, Bussiere S, Boisson J, et al. Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatments[J]. *Plant and Soil*, 2003, 249:187-202.
- [45] Ruttens A, Colpaert J V, Mench M, et al. Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. II :Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on metal leaching[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144:533-539.
- [46] Pandey A K, Pandey S D, Misra V. Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2000, 47:195-200.