

江 君, 杜 静, 常志州, 等. 蓝藻堆肥中养分及微囊藻毒素含量变化[J]. 江苏农业学报, 2012, 28(2): 314-319.

蓝藻堆肥中养分及微囊藻毒素含量变化

江 君^{1,2}, 杜 静¹, 常志州¹, 靳红梅¹

(1. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 江苏省农业废弃物资源化工程技术中心, 江苏 南京 210014; 2. 扬州大学农学院, 江苏 扬州 225009)

摘要: 为探索和优化开放环境中脱水藻泥堆肥化处理工艺, 以滇池打捞的蓝藻藻泥为原料, 采用室外堆肥方法, 研究米糠、麦麸、酒糟作为填充剂对蓝藻堆体的养分含量、发芽指数和微囊藻毒素(MCs)含量的影响, 并对这些因子之间的相关性进行了分析。结果表明: 堆肥结束后, 碳素损失率为 23.2% ~ 36.2%, 氮素损失率为 40.7% ~ 56.9%, 总磷、总钾和灰分含量均增加; 堆肥结束后, 各处理的总养分含量(N+P₂O₅+K₂O)均能满足有机肥料标准, 堆肥 50 d 后各处理发芽指数都超过 80%, MC-RR 低于检测底限 10 μg/kg, MC-LR 的降解率也达到 90% 以上。综合各类指标, 麦麸作为填充剂的效果最好。堆肥过程中 MC-RR 含量和 MC-LR 含量间有极显著的相关性, 微囊藻毒素含量与堆体有机碳和总氮含量呈显著正相关, 而与总磷、总钾、总养分含量以及灰分呈显著负相关。

关键词: 蓝藻; 堆肥; 藻毒素; 养分

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2012)02-0314-06

Changes of contents of nutrients and microcystins during composting of blue algae

JIANG Jun^{1,2}, DU Jing¹, CHANG Zhi-zhou¹, JIN Hong-mei¹

(1. Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Jiangsu Agricultural Waste Treatment and Recycle Engineering Research Center, Nanjing 210014, China; 2. College of Agriculture, Yangzhou University, Yangzhou 225009, China)

Abstract: To explore and optimize the composting technology of dewatering blue algae, an outdoor composting was conducted, in which, rice husk, wheat bran and pot ale were used as stuffing. The results showed that carbon and nitrogen contents decreased by 23.2%–36.2% and 40.7%–56.9%, respectively, at the end of composting in all treatments. The contents of total phosphorus, total potassium and ash increased. The total nutrient content (N+P₂O₅+K₂O) met the standard of organic fertilizer. At the end, the germination index in each treatment was over 80%, microcystin-RR content was under the detection limit of 10 μg/kg, and microcystin-LR content decreased by more than 90%. Taken all indexes together, wheat bran was the best as stuffing in blue algae composting. The correlation between microcystin-RR content and microcystin-LR content was extremely significant. The microcystin content was positively correlated with contents of organic carbon and total nitrogen, and negatively correlated with contents of total phosphorus, total potassium, and total nutrient and gray.

Key words: blue algae; composting; microcystin;

nutrient

收稿日期: 2011-08-31

基金项目: 国家支撑计划(2009BAC63B02)

作者简介: 江 君(1987-), 男, 江苏江阴人, 硕士研究生, 主要研究农业废弃物资源化利用。(E-mail) jid1246@163.com

通讯作者: 常志州, (E-mail) czhzhou@hotmail.com

近年来, 随着经济快速发展, 城市化进程加快, 工农业排放的污水及居民生活污水量逐年增加, 大

量的氮和磷进入水体,造成水体富营养化现象日益严重。与此同时,淡水湖泊藻类水华发生的频率与严重程度都呈现增长的趋势,其中蓝藻是引起藻类水华污染的主要藻类^[1]。江苏太湖、云南滇池和安徽巢湖等多个淡水湖泊都相继发生了不同程度的蓝藻水华污染现象。藻细胞破裂后释放出多种藻毒素,对动植物及人类的饮水安全构成了严重的威胁^[2]。微囊藻毒素(Microcystin toxins, MCs)是有毒蓝藻产生的一种单环七肽化合物,也是蓝藻水华中发生频率最高、危害最严重的一类藻毒素。MCs的化学性质较为稳定,传统生物处理工艺及常规水处理工艺(包括混凝、沉淀、过滤和消毒等)对其去除效果不大。

实践证明,打捞是减除蓝藻水污染生态灾害和降低再次暴发强度的最直接和有效的措施之一。但藻泥如未能妥善处理势必会造成二次污染,因此对大量打捞上岸的藻泥进行有效及时的处置,是实现打捞蓝藻治理水体的重要保证。好氧生物处理对蓝

藻毒素的生物降解远比缺氧生物处理工艺有效^[3],但是依然有一定数量的藻毒素残留在处理后的产品——肥料中,施入农田后会对作物生长和人类健康产生安全风险。因此,研究藻毒素快速、高效降解的堆肥工艺极为重要,且十分迫切。蓝藻堆肥研究目前有一些报道,但主要在室内容器中小试。作者在室外开放环境中进行较大规模的堆肥试验,研究不同堆肥原料混合对蓝藻堆肥过程中养分变化及藻毒素降解的影响,以期探索和优化脱水藻泥堆肥化处理工艺。

1 材料与方法

1.1 试验材料

脱水藻泥:来源于昆明滇池,经移动式蓝藻打捞船对藻水进行浓缩后获得,含水率约为87%。试验辅料:米糠、麦麸、酒糟和烟渣均来自堆肥厂附近的地区。试验材料基本理化性质见表1。

表1 试验材料基本理化性状

Table 1 Basic properties of experimental materials

试验材料	pH	水分(%)	有机质(%)	全氮(%)	全磷(%)	全钾(%)	灰分(%)	C/N
主料 藻泥	-	87.7	62.1	7.4	1.1	0.5	-	4.9
辅料 米糠	6.81	8.9	59.5	1.5	0.4	0.3	16.9	22.9
麦麸	6.57	10.9	59.2	2.1	1.2	0.8	10.8	16.4
酒糟	5.12	73.3	61.3	2.6	0.9	0.5	8.9	13.7
烟渣	7.53	10.1	49.3	1.7	1.5	2.4	29.3	17.1

-表示未测定。

1.2 试验方法

堆肥试验在云南省昆明市一废弃的造船厂内进行。试验共分为3个处理:800 kg 蓝藻+80 kg 米糠(T1);800 kg 蓝藻+80 kg 麦麸(T2);800 kg 蓝藻+70 kg 酒糟(T3)。每个处理2个重复。由于藻泥的含水量高达88%,为利于堆体升温以及避免因高水分导致厌氧环境而产生恶臭现象,利用烟渣来调节堆体的水分含量。3个处理烟渣添加量分别为:75 kg、78 kg和143 kg,使堆体的初始含水率为75%。最终3个处理的C/N分别为:9.43、9.36和8.56。堆体按长×宽×高为1.5 m×1.0 m×0.5 m自然堆置。

1.3 样品采集与测定方法

1.3.1 取样 分别在堆肥物料刚混合好后和堆制的第7 d、28 d、38 d、48 d和58 d取样。每次取样时在堆体的上部、中部和下部各取100 g,混匀,作为一个堆体的样品。每个样品分成两份:一份为新鲜样品;另一份放置于阴凉处晾干,磨碎,过60目筛后贮存备用。

1.3.2 指标测定 pH值用精密pH计(PHS-2F,上海精科-上海雷磁)测定,固液比1.0:2.5(质量体积比),150 r/min振荡15 min,静置30 min后,测定上层清液的pH值;有机碳采用重铬酸钾容量法-外加热法测定;全氮采用凯氏定氮法测定,用H₂SO₄-

H₂O₂ 消煮;全磷采用钒钼黄吸光光度法测定;全钾采用火焰光度法测定;总灰分采用干法灰化测定。

种子发芽指数的测定:样品与水的固液比1:10(质量体积比),振荡1 h后过滤,取上清液5 ml于培养皿中的滤纸上,置入30颗芹菜种子,在30℃下培养48 h后,测定种子发芽率和根长,计算种子发芽指数(GI): $GI = (\text{堆肥处理的种子发芽率} \times \text{种子根长}) / (\text{对照的种子发芽率} \times \text{种子根长}) \times 100\%$ [4]。

藻毒素的测定:(1)提取。称取1 g新鲜样品,用10 ml 80% 甲醇研磨后超声破碎1 h,12 000 r/min,4℃下离心12 min,取上清液;将上清液倒入旋转蒸发仪中蒸干去甲醇,调节pH 2~4并离心去除杂质蛋白,过0.2 μm滤膜,调节pH至7.0;121℃灭菌15 min,用蒸馏水定容至5 ml;(2)测定。将藻毒素粗提液过Sep-Pak C₁₈柱,用LC/MS法测定MC-LR和MC-RR的含量。液质联用仪为液相HP1200,质谱6410, Triple Quad。LC/MS液质条件参考 Cong 等的方法 [5]。

1.4 数据分析

堆肥后总养分含量(N+P₂O₅+K₂O)=全氮+全磷×142/62+全钾×94/78。由于样品是在不同的时期取样测定的,因此采用重复测量设计的方差分析对各指标在3种堆肥处理间的差异进行Duncan氏多重比较。堆肥过程中微囊藻毒素含量与其他理化指标的关系采用相关性分析。数据分析软件为SPSS 13.0v.,作图软件为SigmaPlot 10.0v.。

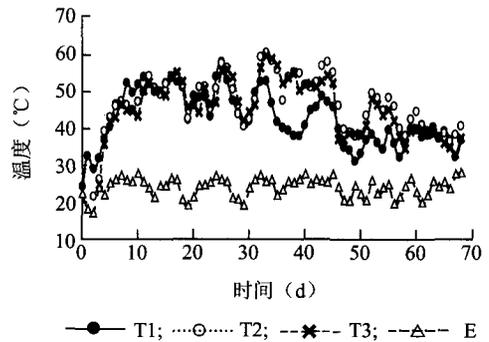
2 结果

2.1 堆肥温度变化

从图1中看出,在环境温度20~30℃条件下,各处理堆肥温度均在第8 d升高至50℃以上,在堆肥的前46 d中,堆肥温度高于50℃的时间已经超过了15 d,随后温度一直处于40℃左右。处理之间比较,蓝藻+麦麸(T2)处理堆体温度最高,原因可能是T2处理堆体孔隙较T1(蓝藻+米糠)和T3(蓝藻+酒糟)处理大,氧气供应充分,微生物活动剧烈。

2.2 堆肥过程中有机质、氮磷钾及灰分的变化

图2可以看出,随着堆制时间的延长,堆体总有机碳含量呈逐渐降低的趋势。堆肥结束后,T1、T2和T3处理中总有机碳含量分别为30%、29%和29%,损失率为23.2%~36.2%。王利娟等通过蓝藻堆肥试



T1为800 kg 蓝藻+80 kg 米糠;T2为800 kg 蓝藻+80 kg 麦麸;T3为800 kg 蓝藻+70 kg 酒糟;E为环境温度。

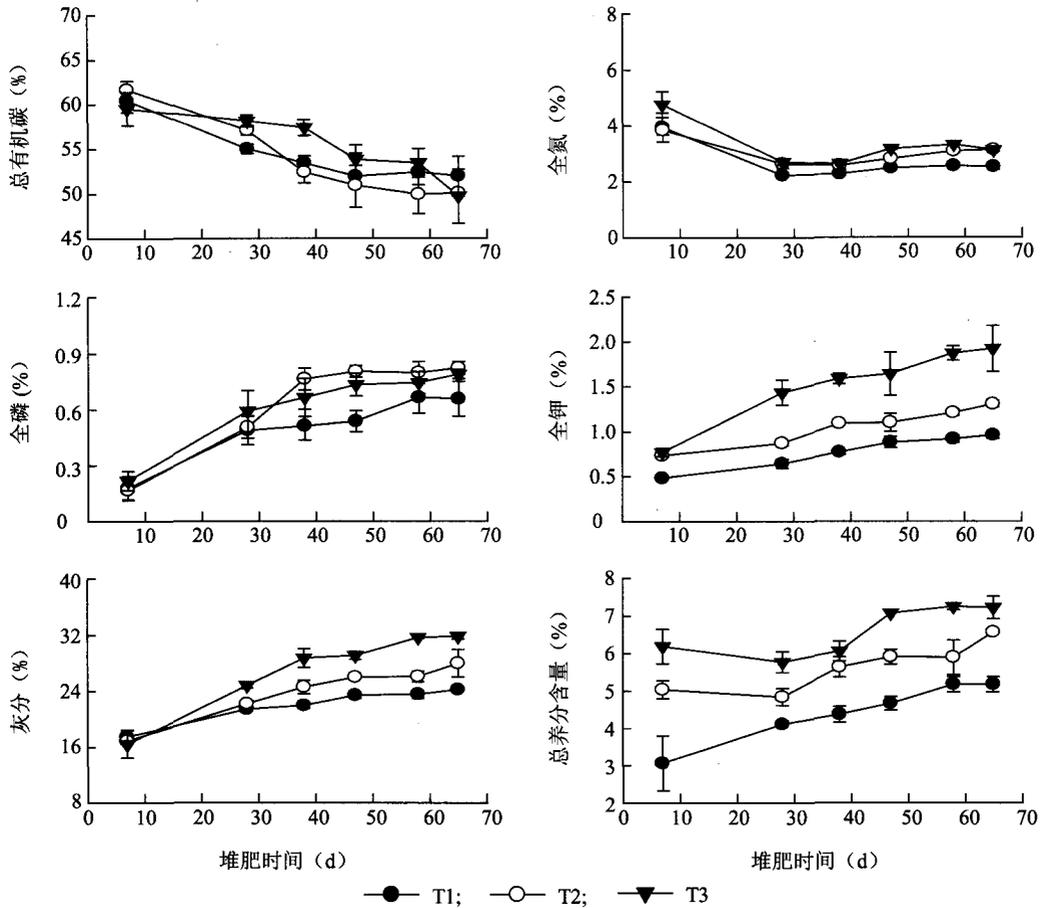
图1 堆肥过程中堆体及环境温度

Fig.1 Temperatures of the composts and environment during composting

验发现米糠的孔隙率过小,不利于氧气供给,会影响好氧微生物活动;麦麸的颗粒径、孔隙率适中,主要成分为淀粉、蛋白质等易被微生物利用的物质,作为填充剂效果最好 [6]。但本研究中米糠、麦麸和酒糟作为填充剂在对有机碳影响方面没有显著差异(表2),可能是因为辅料添加量较少(蓝藻与辅料质量比约为10:1)。

随着堆制的继续,3个处理中氮素含量均呈现先降低后升高的趋势。堆肥结束后全氮损失率为40.7%~56.9%,其中T3处理<T2处理<T1处理,且处理间差异极显著(表2)。蓝藻含有大量易分解的含氮有机物,如果碳素不足就会影响氮素被微生物利用;温度升高时,这些有机物就会分解,产生大量的铵态氮,通过氨的形式挥发到大气中。T2处理中全氮的降幅最小,这是因为麦麸中含有较多的淀粉等易降解的有机物,有利于氮素的固定。说明麸皮有利于氮素的保持,是蓝藻堆肥较好的填充剂,这与王利娟等的研究结果 [6] 相似。

总磷和总钾的质量浓度均随堆肥进程而逐渐增加,堆肥结束时总钾增加的幅度较大,处理间排序为T3处理>T2处理>T1处理,且处理间差异极显著(表2)。T3处理中灰分最大,主要原因是酒糟的含水量较大,需用大量的烟渣(143 kg)来调节堆体的含水量,而烟渣灰分较高,导致T3处理的灰分高于其他2个处理。从堆肥结束后的总养分含量(N+P₂O₅+K₂O)来看,各处理均达到有机肥料标准(NY525—2002) [7],其中T3处理>T2处理>T1处理,且处理间差异极显著(表2)。



T1、T2、T3 见图 1 注。

图 2 各处理堆肥过程中养分及灰分的变化

Fig. 2 Changes of contents of nutrients and ash in different composts during composting

表 2 各指标在不同堆肥处理间的重复测量方差分析

Table 2 *F*- and *P*-values between different treatments during composting

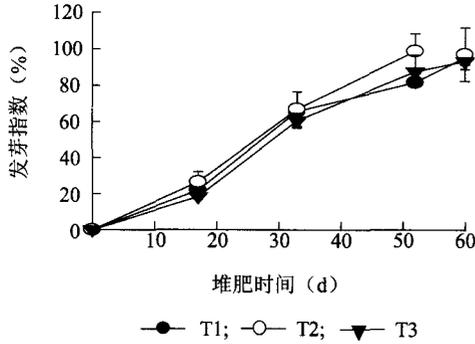
指标	<i>F</i> 值	<i>P</i> 值
总有机碳	0.479	0.621
全氮	4.968	0.009
全磷	0.952	0.391
全钾	23.515	<0.001
<i>C/N</i>	5.916	0.004
总养分(N+P ₂ O ₅ +K ₂ O)含量	2.534	0.086
灰分	32.278	<0.001
发芽指数	0.125	0.884
MC-RR 含量	0.317	0.726
MC-LR 含量	0.093	0.912

2.3 发芽指数变化规律

Zucconi 等认为,以种子发芽和根长计算发芽指数(*GI*),当 *GI* 大于 50% 时,可以认为堆肥已达腐熟,植物毒性被认为已降至植物能够忍耐的水平,当 *GI* 大于 80% 时,可以认为堆肥已完全腐熟^[4]。该方法被许多地方用作评价有机废物和粪便堆肥腐熟度的标准,本试验也参照此腐熟标准。从图 3 可以看出,各堆肥处理 50 d 后的 *GI* 都超过 80%,其中 T2 处理大约在 40 d、T3 处理大约在 45 d *GI* 超过 80%,分别比 T1 处理提前 5~10 d 达腐熟。

2.4 微囊藻毒素降解

从表 3 可以看出,随着堆肥进程的推进,各处理的微囊藻毒素含量都呈下降趋势,堆肥 7 d,MC-LR 的降解率达 29.5%~57.9%,MC-RR 为 9.98%~60.89%,以藻泥+麦麸(T2)处理的降解率最高;另外,各处理在堆肥 30 d 后微囊藻毒素含量均降低至 100



T1、T2、T3 处理同图 1 注。

图 3 各处理堆肥过程中发芽指数的变化

Fig. 3 Seed germination indexes of different composts during composting

μg/kg。此后, MC-RR 已经低于检测底限, MC-LR 的降解率也达到 90% 以上。说明好氧堆肥过程有利

表 3 堆肥过程中微囊藻毒素含量的变化

Table 3 Changes of microcystin content in composts during composting

堆肥时间 (d)	MC-RR (μg/kg)			MC-LR (μg/kg)		
	T1	T2	T3	T1	T2	T3
0	275.6	275.6	275.6	390.7	390.7	390.7
7	246.3±1.9	124.1±16.3	195.1±2.9	241.6±33.8	168.5±4.0	165.1±0.4
28	51.4±0.6	14.5±8.7	56.6±3.8	85.9±0	77.2±8.2	84.1±1.4
38	13.9±0	ND	41.9±0.8	69.1±13.7	53.5±6.9	60.2±0.2
48	ND	ND	ND	31.2±0	38.6±4.1	28.2±0
58	ND	ND	ND	27.4±4.9	21.0±0	27.0±0.6

MC-LR 和 MC-RR 检测下限为 10 μg/kg, T1、T2、T3 见图 1 注。ND 表示未检出。堆肥 0 d 的样品只检测 1 次。

表 4 堆肥过程中微囊藻毒素含量与其他理化指标的相关性

Table 4 Correlations between microcystin content and physical and chemical indexes during composting

微囊藻毒素	处理	总有机碳	全氮	全磷	全钾	C/N 比	总养分 (N+P ₂ O ₅ +K ₂ O) 含量	
							总养分	灰分
MC-RR	T1	0.695 *	0.540	-0.768 **	-0.912 ***	-0.158	-0.857 ***	-0.852 ***
	T2	0.896 ***	0.638 *	-0.961 ***	-0.852 ***	-0.022	-0.889 ***	-0.687 *
	T3	0.784 **	0.567	-0.871 ***	-0.879 ***	-0.076	-0.964 ***	-0.709 **
MC-LR	T1	0.748 **	0.708 **	-0.883 ***	-0.911 ***	-0.365	-0.921 ***	-0.925 ***
	T2	0.883 ***	0.674 *	-0.962 ***	-0.861 **	-0.080	-0.916 ***	-0.669 *
	T3	0.713 **	0.765 **	-0.923 ***	-0.924 ***	-0.334	-0.991 ***	-0.573

T1、T2、T3 见图 1 注。*、**、*** 分别表示相关性达 0.05、0.01 和 0.001 显著水平。

3 结论

利用好氧堆肥生产肥料是解决蓝藻打捞后难以处置的一种较理想的方法。麸皮作为蓝藻堆肥填充

于微囊藻毒素的降解,有效降低了蓝藻堆肥在农田应用时的安全风险。因为能够降解微囊藻毒素的细菌是极普通而广泛存在的^[8],部分微生物在降解有机物的过程中,也对微囊藻毒素的降解起着重要作用。

从表 4 可以看出,堆肥过程中微囊藻毒素 MC-RR 含量和 MC-LR 含量间有极显著的相关性 ($P < 0.001$)。MC-RR 含量与堆体有机碳含量呈显著正相关,而与总磷、总钾、总养分含量以及灰分呈显著负相关。MC-LR 含量与堆体有机碳和总氮均呈显著正相关,与总磷、总钾、总养分含量以及灰分呈显著负相关(表 4)。主要是由于微生物在分解有机质的过程中,对藻毒素的降解也产生了积极作用。因此,一些腐熟指标也可作为蓝藻藻毒素是否达到使用安全性的指示指标。

剂在含水量为 65% 的条件下堆肥效果较好。尽管微囊藻毒素在饮用水中的最低标准已经确定,但其在食物链中的安全风险还没有系统的研究^[9]。本研究结果表明,在正常堆肥条件下,蓝藻藻毒素在很

大程度上能够被降解,残余量较小。但由于有机肥施用量大,土壤中藻毒素达到什么水平可能造成植物毒害或在生物链中累积,应进一步研究。

参考文献:

- [1] HAVENS K E. Cyanobacteria blooms: Effects on aquatic ecosystems[J]. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 2008, 619: 733-747.
- [2] DE FIGUEIREDO D R, AZEITEIRO U M, ESTEVES S M, et al. Microcystin-producing blooms—a serious global public health issue [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2004, 59(2): 151-163.
- [3] 吕锡武, 稻森悠平, 丁国际. 有毒蓝藻及藻毒素生物降解的初步研究[J]. *中国环境科学*, 1999, 19(2): 138-140.
- [4] ZUCCONI F, PERA A, FORTE M, et al. Evaluating toxicity of immature compost[J]. *Biocycle*, 1981, 22: 54-57.
- [5] CONG L M, HUANG B F, CHEN Q, et al. Determination of trace amount of microcystins in water samples using liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 569: 157-168.
- [6] 王利娟, 谢利娟, 杨桂军, 等. 不同填充剂及复合微生物菌剂对蓝藻堆肥效果的影响[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(12): 2261-2265.
- [7] NY525—2002 农业标准商品有机肥料标准[S].
- [8] LAM A K Y, FEDORAK P M, PREPAS E E. Biotransformation of the cyanobacterial hepatotoxin, microcystin-LR, as determined by HPLC and protein phosphatase bioassay [J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29(1): 242-246.
- [9] SAQRANE S, OUAHID Y, EL GHAZALI I, et al. Physiological changes in *Triticum durum*, *Zea mays*, *Pisum sativum* and *Lens esculenta* cultivars, caused by irrigation with water contaminated with microcystins: A laboratory experimental approach [J]. *Toxicol*, 2009, 53(7/8): 786-796.

(责任编辑:汪恒英)