

生物炭对污泥-菌渣堆肥腐殖化与重金属钝化的影响

李思敏, 张义竞, 唐锋兵, 李思雨, 王彦飞, 许铮

引用本文:

李思敏, 张义竞, 唐锋兵, 李思雨, 王彦飞, 许铮. 生物炭对污泥-菌渣堆肥腐殖化与重金属钝化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(7): 1565-1574.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1284>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物炭对好氧发酵水溶性有机物及重金属形态的影响

王鑫宇, 张曦, 丁京涛, 沈玉君, 孟海波, 周海宾, 程红胜, 王健, 李冉

农业环境科学学报. 2021, 40(11): 2372-2382 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0684>

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, 周海宾, 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>

污泥-凹凸棒石共热解生物炭对矿区重金属污染土壤的钝化修复效果研究

陶玲, 马奔, 李中兴, 周怡蕾, 任琚

农业环境科学学报. 2022, 41(6): 1251-1260 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1297>

添加生物炭对猪粪好氧堆肥的影响

谢胜禹, 余广炜, 潘兰佳, 李杰, 汪刚, 尤甫天, 李春星, 汪印, 王其传

农业环境科学学报. 2019, 38(6): 1365-1372 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1320>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李思敏, 张义竞, 唐锋兵, 等. 生物炭对污泥-菌渣堆肥腐殖化与重金属钝化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(7): 1565–1574.

LI S M, ZHANG Y J, TANG F B, et al. Effects of biochar on humification and heavy metal passivation of sludge-fungus residue compost [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(7): 1565–1574.



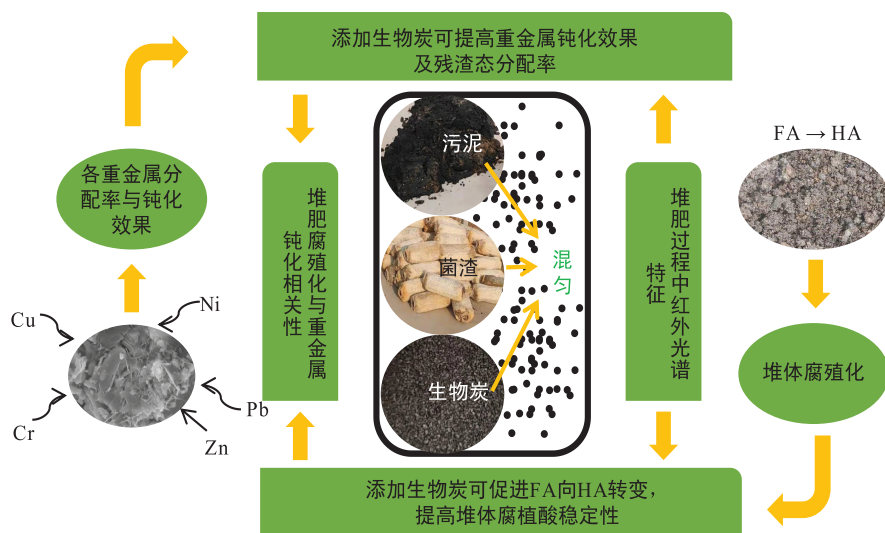
开放科学 OSID

生物炭对污泥-菌渣堆肥腐殖化与重金属钝化的影响

李思敏^{1,2,3}, 张义竞^{1,2,3}, 唐锋兵^{1,2,3}, 李思雨^{1,2,3}, 王彦飞^{1,2,3}, 许铮^{1,2,3}

(1. 河北工程大学河北省水污染控制与水生态修复技术创新中心, 河北 邯郸 056038; 2. 河北工程大学邯郸市城市水利用技术重点实验室, 河北 邯郸 056038; 3. 河北工程大学能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038)

摘要:为探讨生物炭对市政污泥堆肥腐殖化和重金属钝化的影响,将市政污泥和菌渣按照湿质量比 1:0.7 进行混合,设置 3 个堆体进行好氧堆肥:处理组堆体分别添加混料干质量 5% 和 10% 的生物炭(记为 BC5、BC10);对照组(CK)堆体不添加生物炭。结果表明:添加生物炭可延长高温时间,促进堆肥中富里酸向大分子胡敏酸转变,降低水溶性有机物含量,促进堆体腐熟。添加生物炭的堆体对重金属的钝化效果均优于 CK 组,BC5 对可交换态 Cu、Pb 钝化效果较好,钝化率分别为 78.12%、97.82%,BC10 对可交换态 Cr、Ni、Zn 钝化效果较好,钝化率分别为 66.64%、5.88%、19.76%;堆肥后



Cu、Pb、Cr 残渣态分配率增加量大小顺序为 BC10>BC5>CK, Ni、Zn 残渣态分配率增加量大小顺序为 BC5>BC10>CK。Cu、Cr、Pb、Zn 可交换态分配率均与水溶性有机物和富里酸呈极显著正相关($P<0.01$),与胡敏酸呈极显著负相关($P<0.01$)。研究表明,添加生物炭有利于堆体腐殖化和重金属钝化,且两者存在相关性。

关键词:市政污泥;生物炭;好氧堆肥;重金属;钝化;腐殖化

中图分类号:S141.4;X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)07-1565-10 doi:10.11654/jaes.2021-1284

Effects of biochar on humification and heavy metal passivation of sludge-fungus residue compost

LI Simin^{1,2,3}, ZHANG Yijing^{1,2,3}, TANG Fengbing^{1,2,3}, LI Siyu^{1,2,3}, WANG Yanfei^{1,2,3}, XU Zheng^{1,2,3}

(1. Hebei University of Engineering, Hebei Technology Innovation Center of Water Pollution Control and Water Ecological Remediation, Handan 056038, China; 2. Hebei University of Engineering, Handan Key Laboratory of Urban Water Utilization Technology, Handan

收稿日期:2021-11-07 录用日期:2022-02-09

作者简介:李思敏(1968—),男,陕西咸阳人,博士,教授,主要从事城镇污水处理及资源化、市政污泥处理处置及利用研究。E-mail:chyeli@126.com

基金项目:国家自然科学基金项目(52070065);国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07110-002);河北省重点研发计划项目(18273806D);河北省创新能力提升计划项目(20567646H);邯郸市科学技术研究与发展计划项目(20312904004)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (52070065); National Water Pollution Control and Treatment Science and Technology Major Project (2018ZX07110-002); Key Research and Development Program of Hebei Province (18273806D); Innovation Ability Promotion Program of Hebei Province (20567646H); Handan Science and Technology Research and Development Program (20312904004)

056038, China; 3. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: To investigate the effects of biochar on humification and heavy metal passivation of municipal sludge compost, sludge and fungus residue were mixed according to a wet weight ratio of 1:0.7. Next, three piles were set up, no biochar, and biochar with dry weights of 5%, and 10% (denoted as CK, BC5, and BC10, respectively) was added for aerobic composting. The results showed that the addition of biochar to the compost prolonged the high-temperature time and promoted the conversion of fulvic acid to humic acid. Moreover, it reduced the content of water-soluble organic matter and promoted the decomposition of the compost. Of the three dry weight treatments, BC5 had the highest passivation effect on exchangeable Cu and Pb, with passivation rates of 78.12% and 97.82%, respectively. Additionally, BC10 had the highest passivation effect on exchangeable Cr, Ni, and Zn, with rates of 66.64%, 5.88%, and 19.76%, respectively. The increase in Cu, Pb, and Cr residual distribution ratio after composting was in the order of BC10>BC5>CK, and the increase in Ni and Zn residue distribution ratio was in order BC5>BC10>CK. The exchangeable components of Cu, Cr, Pb, and Zn were positively correlated with water-soluble organic compounds and fulvic acid ($P<0.01$) and negatively correlated with humic acid ($P<0.01$). The results indicated that the addition of biochar compost was beneficial for humification and heavy metal passivation, and that these processes were correlated.

Keywords: sludge; biochar; aerobic composting; heavy metal; passivation; humification

市政污泥是城镇污水处理副产物,其产量逐年递增,预计到2022年将达到 $7\times 10^7\sim 1\times 10^8$ t^[1]。目前污泥直接填埋和倾倒现象仍时有发生,但因污泥中含有机污染物和重金属等物质,若处置不当,将产生环境污染^[2]。好氧堆肥是一种可行的资源化方式,由于污泥含水率高、孔隙小、碳氮比低而不利于堆肥,因此在堆肥时常加入秸秆、菌渣、园林废弃物等调理剂^[3]。菌渣是农业废弃物,作为食用菌第一生产国,我国菌渣来源广泛、不受季节影响,将其与市政污泥混合堆肥可达到腐熟标准^[4]。

从源头去除优于污染后治理,污泥处置中的重金属污染问题可通过堆肥缓解。堆肥可钝化重金属,在堆体腐殖化过程中,腐殖质可与重金属络合降低重金属生物毒性^[5]。但传统堆肥重金属钝化效果不明显,并且腐熟不稳定,农业施用后可能导致作物中毒^[6],而投加添加剂是解决传统堆肥问题的有效方法^[5-6]。生物炭是一种土壤改良剂,在提高土壤肥力、固碳减排以及修复土壤污染等多个领域中均表现出极大潜力,近年来也常作为堆肥添加剂使用^[7-8]。将生物炭应用在堆肥上,可提高重金属钝化效果^[9],利于氮素保留^[10],增加微生物量^[11],高效且廉价。王义祥等^[9]的研究表明,在猪粪堆肥中添加总质量为3%、6%、9%的生物炭对Cu、Zn有一定钝化效果,其中添加6%生物炭的钝化效果最佳。吴晓东等^[10]的研究表明,在鸡粪堆肥中添加柠条生物炭可以减少NH₃的挥发,使全氮质量分数提高5.59%~27.38%。JIANG等^[11]在牛粪堆肥过程中发现添加生物炭改变了堆肥真菌群落的组成,其效果在高温期和降温腐熟期更为显著。李太魁等^[12]发现添加生物炭明显降低了堆肥高温期NH₃

挥发速率,王义祥等^[13]发现添加花生壳生物炭降低了堆肥N₂O和CH₄的累积排放量。

现阶段,添加生物炭堆肥的研究大多以减少NH₃排放及氮损失为主^[10,12-14],在重金属钝化规律方面研究较少且不够深入,更鲜有结合腐殖化规律的研究。本研究通过检测堆肥过程中腐殖质组分、重金属形态及堆肥不同时期官能团,探讨添加生物炭对堆肥腐殖化与重金属钝化的影响,分析生物炭作为市政污泥-菌渣堆肥添加剂的可行性,为污泥、菌渣等固体废物利用及生物炭以另一种形式改良土壤提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本研究所用污泥为某污水处理厂氧化沟工艺二级处理后的脱水污泥,堆肥调理剂菌菇渣取自周围农户平菇种植基地,生物炭购自河南星源环保材料有限公司,堆肥物料理化性质见表1。

生物炭为水稻秸秆在绝氧400~600℃下裂解3~4 h制得,其SEM照片如图1所示。

1.2 试验设计

堆肥试验于2021年5—6月进行,堆肥装置采用有机玻璃反应桶,反应桶高65 cm,直径40 cm,有效容积70 L,顶部设置排气孔,沿堆体高度向上均匀设置3个采样口。研究表明,堆肥初始物料含水率应调节为50%~70%,C/N控制在20~30为宜^[15]。本试验控制混料初始含水率在60%~65%之间,C/N在20~25之间,市政污泥与菌菇渣湿质量比为1:0.7,设置3个堆体,其中处理组2个堆体生物炭投加量分别占物料干质量的5%和10%(记为BC5、BC10),对照组(CK)堆

表1 原材料性质

Table 1 Properties of raw materials

材料 Material	含水率 Moisture content/%	烧失量 Ignition loss/%	C/N	Cu/ (mg·kg ⁻¹)	Cr/ (mg·kg ⁻¹)	Ni/ (mg·kg ⁻¹)	Pb/ (mg·kg ⁻¹)	Zn/ (mg·kg ⁻¹)
污泥	79.10	71.31	9.09	180.04	142.76	71.84	36.84	856.11
菌菇渣	46.90	57.70	34.49	11.39	20.42	19.72	9.42	60.60
生物炭	1.39	16.03	71.60	1.14	1.12	1.28	未检出	72.32

注:表中数据为平均值。

Note: The data in the table are average values.

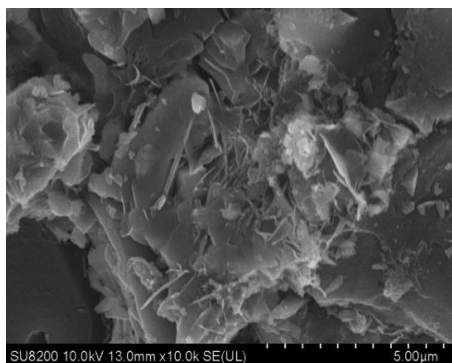


图1 生物炭SEM照片

Figure 1 SEM picture of biochar

体不投加生物炭,物料混合均匀后分别填入堆肥桶进行同步试验。

堆肥过程中,前20 d通风量调节为 $2.8 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$,之后调节通风量至 $2.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 。风机启停由时间控制器自动控制,以开20 min、停40 min的周期运行,堆肥过程中每7 d人工翻堆一次,即将物料全部取出,混合均匀后再次填桶。堆体填充当天记为第1天,分别在堆肥第1、3、5、8、11、14、17、20、23、26天取样。将从上、中、下3个不同高度取样口取得的样品(共约600 g)混合均匀后按四分法留弃,留存样品分成2份:一份鲜样存于4℃冰箱,用于测定pH、电导率(EC);一份鲜样风干后研磨过0.15 mm筛,用于测定堆体的腐殖质组分、重金属含量、红外光谱特征。各项指标测定均重复3次,测定结果取平均值。

1.3 分析方法

温度测定:每天上午9:00定时记录环境和堆体30~40 cm深度处温度,采用长为100 cm的水银温度计测定。

pH、EC测定:将堆肥鲜样品和纯水按照质量比1:10置于离心管中,振荡2 h,离心10 min后,过0.45 μm滤膜,采用便携式水质多参数分析仪(Multi-340i,德国WTW)测定。

腐殖质测定参照KUMADA等^[16]的方法,并改进

提取温度和组分:取2 g过筛样品于50 mL离心管中,加入15 mL去离子水,70℃振荡1 h并离心,上清液倒入50 mL容量瓶定容后,用0.45 μm滤膜过滤,滤液用于测定水溶性有机物(WSS)含量;向离心管留存沉淀中加入15 mL焦磷酸钠和氢氧化钠混合液(两溶液均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,等体积混合),70℃振荡1 h,离心后上清液倒入50 mL容量瓶,重复此操作3次,3次上清液混合后定容过滤,滤液用于测定可提取腐植酸(HE)含量;取20 mL HE至50 mL离心管中,滴加 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸,调节pH为1.0~1.5以促进产生絮状沉淀,80℃水浴1 h,静置10 h以上,离心后上清液转至50 mL容量瓶,定容后过滤,滤液用于测定富里酸(FA)含量。WSS、HE和FA含量均以碳含量计,采用总有机碳分析仪(TOC-L,日本Shimadzu)分析测定,可提取腐植酸与富里酸之差即为胡敏酸(HA)含量。

重金属总量测定参考WANG等^[17]的方法:精确称取风干过筛样品0.2 g于聚四氟乙烯烧杯中,以等质量去离子水作为空白样进行同步消解操作,加入 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF}$ (体积比3:1:1),预消解30 min后放入消解罐,在烘箱中100℃平衡1 h,再升温至180℃消解2.5 h,于电热板上150℃彻底赶酸。用0.5%硝酸转移消解液、洗涤内壁,均转移至100 mL容量瓶,定容后摇匀,过滤,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, XSeries 2,美国Thermo Elemental)测定Cu、Cr、Ni、Pb、Zn含量,以国家标准土样(GSS-8a)回收试验进行质量控制,回收率在90%~108%之间。基于BCR法对样品中重金属按照可交换态、可还原态、可氧化态和残渣态进行顺序提取^[18]。

不同形态重金属分配率、可交换态钝化率根据公式(1)和公式(2)计算^[19]:

不同形态重金属分配率=不同形态重金属质量分数/该重金属总质量分数×100% (1)

可交换态钝化率=(堆肥前可交换态分配率-堆肥后可交换态分配率)/堆肥前可交换态分配率×100% (2)

堆肥样品红外光谱采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, IRAffinity-1S, 日本 Shimadzu)进行定性分析,将1 mg堆肥样品与200 mg 色谱纯溴化钾在玛瑙砂中充分研磨成 $<2\ \mu\text{m}$ 的细粉,混合均匀后压片,测试波数为 $400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 堆体理化性质变化

堆肥过程中堆体温度、pH和EC变化如图2所示。

温度是反映堆肥进程的重要指标,由图2(a)可知,物料混合填桶后3个堆体均迅速升温。CK、BC5、BC10处理下堆体 $55\ ^\circ\text{C}$ 以上和 $50\ ^\circ\text{C}$ 以上天数分别为4 d和10 d、6 d和11 d、5 d和11 d, $55\ ^\circ\text{C}$ 以上持续天数

均大于3 d,符合《城镇污水处理厂污泥好氧发酵技术规程》(T/CECS 536—2018)。与众多添加生物炭堆肥研究结果一致^[9-10],添加生物炭可以延长堆肥高温时间,利于堆肥无害化。

pH是影响酶活性的重要指标,由图2(b)可知,pH的变化趋势为先上升后下降。堆肥前期,氨化细菌为优势菌属,有机氮在氨化细菌作用下分解为铵态氮,促进 NH_3 生成,因此pH升高;堆肥后期,随堆温降低,硝化细菌成为优势菌属,铵态氮含量降低, NH_3 排放减少,且有机酸大量积累致使pH降低^[12-13]。BC5与BC10的pH略高于CK,CK、BC5、BC10的pH均在第14天左右达到最大值,分别为8.56、8.61和8.58,堆肥结束时分别为8.31、8.45和8.42,均在 $8.0\sim 9.0$ 之间,符合有机肥腐熟标准^[10]。

EC代表可溶性盐含量,其过高或过低均不利于堆肥产品施用后植物生长,由图2(c)可知,EC在堆肥过程中呈上升趋势。堆肥是一个不断矿化的过程,在微生物作用下,有机物被矿化分解,EC升高。堆肥结束时,CK、BC5、BC10的EC分别为 $1\ 270$ 、 $1\ 344\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 339\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,是堆肥前的1.19、1.28倍和1.31倍。3个堆体EC均在最佳施用范围内($1\ 000\sim 1\ 500\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$),符合腐熟要求($<4\ 000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[20]。

2.2 堆体腐殖质变化

本试验中,3个堆体WSS、HE、FA、HA和胡富比(HA/FA)变化趋势见图3。

由图3(a)可知,WSS在堆肥过程中的变化趋势为先升后降,堆肥结束后CK、BC5、BC10的堆体WSS含量分别下降了29.96%、60.95%、59.88%。WSS包括有机酸、糖类,是最活泼的有机物组分,易矿化分解。堆肥结束后各处理WSS均不同程度下降,且添加生物炭后WSS下降幅度更大,整个堆肥过程中BC5和BC10中WSS含量均低于CK,在堆肥结束时差异显著。生物炭高度芳香化,不易被分解为WSS^[21];此外,生物炭本身WSS含量很低,其多孔结构也会对WSS产生吸附作用;生物炭添加还可能影响微生物活性,使其对WSS分解效率更高^[22],故添加生物炭的堆体WSS含量低于CK。

图3(b)表明,CK、BC5和BC10处理堆体HE均在堆肥初期呈上升趋势,随后下降,堆肥结束时HE含量分别为 52.21 、 $50.18\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $52.16\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,生物炭添加对堆肥HE含量变化无显著影响。由图3(c)可知,HA在堆肥前期无明显变化,第9天后开始上升并趋于平稳,CK和BC5在第14天达到峰值,分别为 30.84

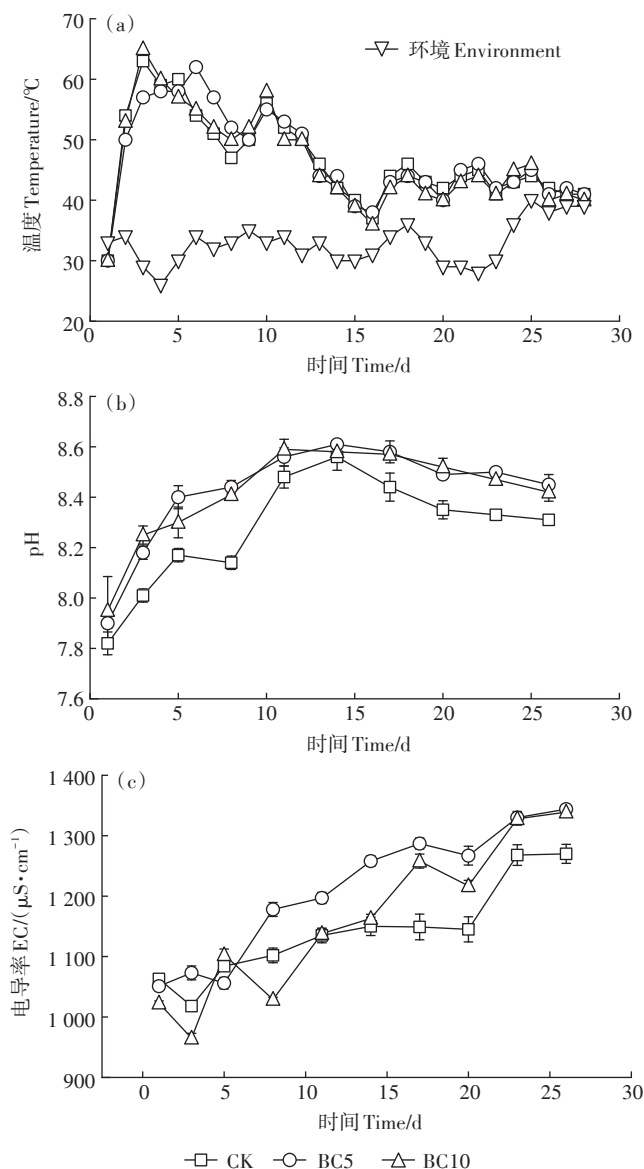


图2 堆肥过程中理化指标变化

Figure 2 Changes of physicochemical indexes during composting

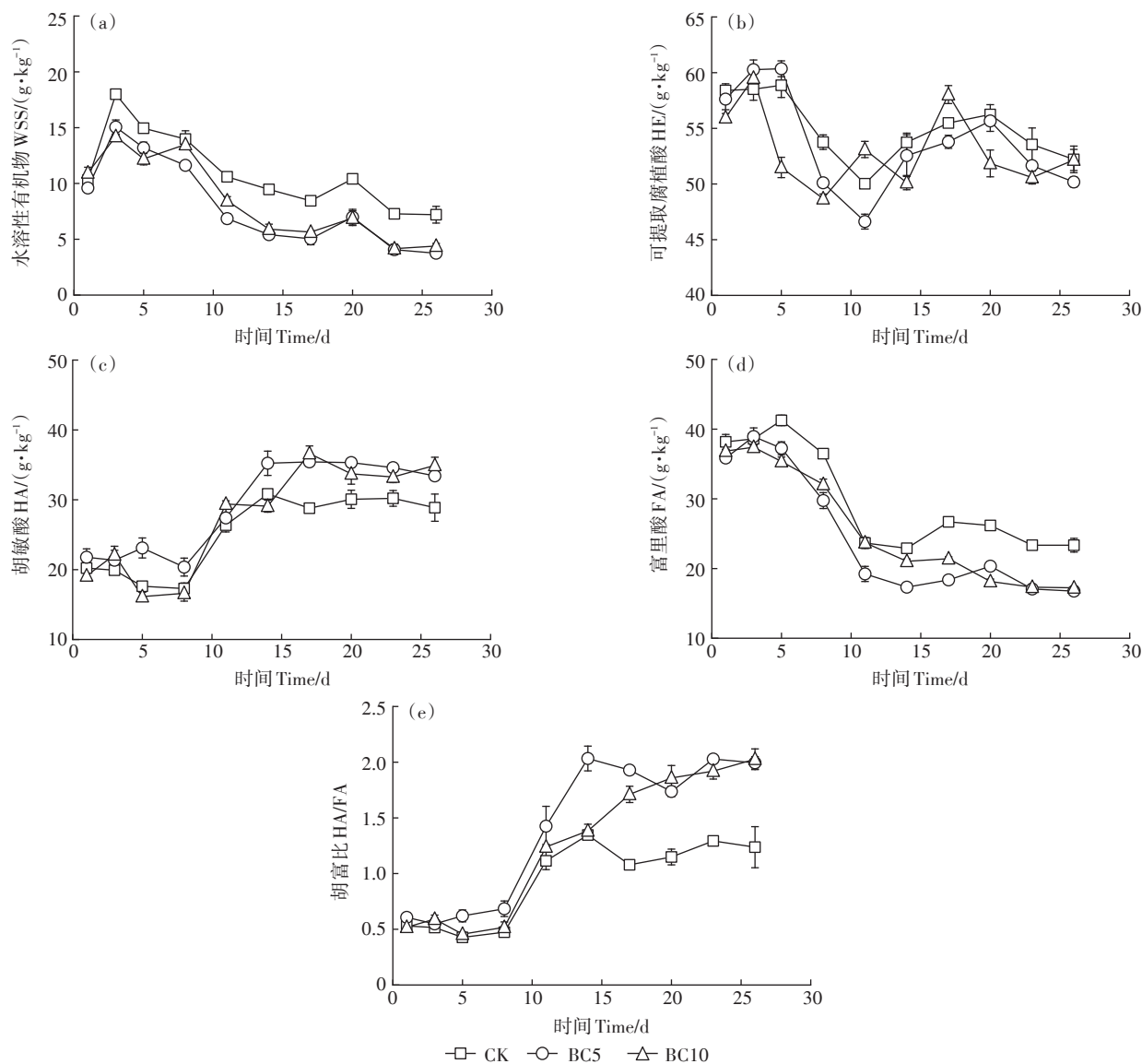


图3 堆肥过程中腐殖质含量的变化

Figure 3 Changes of humus during composting

$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $35.23 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, BC10 在第 17 天达到峰值 $36.63 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 堆肥结束时 CK、BC5、BC10 堆体 HA 含量分别为 28.87 、 $33.42 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $34.93 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。HA 性质稳定, 其含量增加代表腐殖质品质提升^[21], BC5 和 BC10 处理 HA 含量高于 CK, 表明生物炭有助于促进堆肥过程中 HA 生成, 利于好氧堆肥腐殖化。由图 3(d) 可知, FA 变化趋势为先下降后趋于平稳, 堆肥结束时 CK、BC5、BC10 处理堆体 FA 含量分别为 23.34 、 $16.76 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $17.24 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 可能是堆肥过程中小分子 FA 转化成了聚合度高且稳定的 HA^[20]。对于 HE 变化趋势, 不同堆肥研究有不同结论^[21,23-24]。本研究中 FA 与 HA 变化与众多研究类似, 堆肥过程中, 小分子 FA 呈下降趋势, 大分子 HA 呈上升趋势^[20-24]。尤其在添加生物

炭后, 虽然 BC5 和 BC10 对 HE 影响差异不显著, 但 FA 含量显著低于 CK, HA 含量显著高于 CK。

由图 3(e) 可知, 3 个堆体堆肥前期 (前 11 d) HA/FA 无显著差异, 随后 (11~17 d) BC5 显著高于另外两个堆体, 堆肥结束时 BC5 与 BC10 相差较小, 但显著高于 CK。CK、BC5、BC10 堆体 HA/FA 堆肥前分别为 0.53 、 0.60 、 0.52 , 堆肥后分别为 1.24 、 1.99 、 2.03 。HA/FA 作为堆肥腐熟度评价指标之一, 其数值与腐熟程度正相关^[23], 由此表明添加生物炭可以促进堆体腐熟。一般认为, HA/FA > 1.9 时堆体腐熟^[24], 依照此标准, 堆肥 26 d 后 CK 未腐熟, BC5 和 BC10 达到腐熟。生物炭上的基团能与腐殖质基团反应, 促进腐殖化, 有利于堆体腐熟^[21]。此外, 也有研究者认为添加生物

炭会促进堆体腐殖化是因为堆肥中有机碳与生物炭的交互作用和生物炭对微生物活动的影响^[25]。

2.3 堆体重金属变化

2.3.1 重金属含量

堆肥过程中 Cu、Cr、Ni、Pb 及 Zn 5 种重金属的含量变化见表 2。因生物炭添加产生“稀释效应”，初始混料重金属含量 BC10<BC5<CK，Cu、Cr、Ni、Pb 及 Zn 含量在堆肥后增加了 16.74%~26.96%，与 CK 相比，BC10 堆体 Cr 和 Ni 含量堆肥前后均差异显著，Cu 含量在堆肥后差异显著。随着有机物分解，挥发性物质损失，堆体干质量降低，各堆体重金属含量由于“相对浓缩效应”呈增加趋势^[22]。与本研究相似，栾润宇等^[5]在对鸡粪堆肥的研究中也发现各重金属的浓缩现象，重金属含量增幅在 2.3%~39.1% 之间。徐荣等^[6]的研究表明，重金属随渗滤液流出，堆肥后 Pb、Cd 含量有所降低，这与本研究结果不同。本堆肥产品重金属含量远低于《农用污泥污染物控制标准》(GB 4284—2018) 中的 A 级污泥产物(耕地、园地、牧草地)限值。

2.3.2 重金属形态

重金属化学形态根据生物可利用性由易到难依次分为可交换态、可还原态、可氧化态和残渣态^[9]。5 种重金属形态变化如图 4 所示。Cu 残渣态和可氧化态占比较大，堆肥后残渣态 Cu 含量增加，可交换态 Cu 占比减少，堆肥结束后，CK、BC5、BC10 堆体残渣态 Cu 分别增加 17.74、19.61、21.07 个百分点，Cu 可交换态钝化率为 BC5 (78.12%)>BC10 (68.74%)>CK (48.59%)，BC5 和 BC10 对 Cu 的钝化效果均显著优于 CK。堆肥结束时残渣态 Cr 分配率变大，3 个堆体 Cr 分配率均是残渣态和可氧化态占比较大，堆肥促进了残渣态 Cr 的生成和可交换态 Cr 向其他形态的转变；堆肥后残渣态 Cr 分别增加 17.55、18.34、23.30 个百分点，Cr 可交换态钝化率为 BC10 (66.64%)>BC5 (62.57%)>CK (59.11%)，添加生物炭促进了 Cr 的钝

化，但效果不显著。Ni 分配率与 Cu、Cr 不同，其可交换态和可还原态占比稍大且钝化效果较差，依次为 BC10 (5.88%)>BC5 (3.39%)>CK (-6.24%)，各堆体残渣态分配率有所增加，分别增加了 5.47、8.97、8.48 个百分点，CK 对 Ni 钝化起反作用，因此堆肥过程中有必要添加生物炭。Pb 组分百分比大小顺序为可氧化态>残渣态>可还原态>可交换态，堆肥后，CK、BC5、BC10 残渣态 Pb 分别增加 3.00、3.13、12.24 个百分点，Pb 可交换态钝化率为 BC5 (97.82%)>BC10 (82.69%)>CK (69.65%)，添加生物炭对 Pb 钝化效果显著。Zn 的 4 个形态占比与 Ni 相似，各处理堆肥前可交换态占比在 14.93%~15.22% 之间，另 3 种形态占比分别在 26.60%~30.88% 之间。堆肥结束后，残渣态 Zn 分别增加了 8.03、9.62、9.41 个百分点，Zn 可交换态钝化率为 BC10 (19.76%)>BC5 (19.20%)>CK (10.59%)，与 CK 相比，BC5 和 BC10 对 Zn 的钝化效果显著提升，但生物炭添加量的影响不显著。

生物炭会与重金属发生静电吸附、离子交换、络合等反应^[7-8]，且生物炭呈碱性，可通过提高 pH 降低重金属活性^[9]。因此堆肥添加生物炭可通过降低可交换态分配率、提升残渣态分配率来达到降低重金属生物有效性的效果。从钝化率来讲，对 Cu、Pb 可交换态钝化效果为 BC5>BC10>CK，而对 Cr、Ni、Zn 可交换态钝化效果为 BC10>BC5>CK。从残渣态增加量来讲，Ni、Zn 残渣态增加量为 BC5>BC10>CK，而 Cu、Pb、Cr 残渣态增加量为 BC10>BC5>CK。CHEN 等^[26]的研究中，Cu、Zn 钝化作用均随生物炭用量增加而增强。本研究中对重金属钝化从可交换态钝化率和残渣态增加量两方面分析，生物炭添加量为 5% 和 10% 对重金属钝化无显著差别，可能是因为堆肥过程中某些产物(如腐植酸)与重金属络合可起到钝化重金属的作用^[9]，堆肥中期(5~15 d) BC5 堆体 HA 含量略高于 BC10，WSS、FA 含量略低于 BC10，到堆肥后期两处理

表 2 堆肥始末重金属含量的变化(mg·kg⁻¹)

Table 2 Changes of heavy metals contents before and after composting(mg·kg⁻¹)

处理 Treatment	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
CK-始	72.09±1.30c	64.43±1.94c	38.76±0.78c	19.27±1.28bc	346.95±6.66b
BC5-始	70.28±0.06c	61.79±2.00d	36.58±1.91cd	18.38±0.55c	339.82±12.80b
BC10-始	69.68±0.97c	58.70±0.81e	34.99±2.00d	17.55±0.80c	331.28±7.22b
CK-末	86.80±0.98a	77.25±1.01a	46.18±0.84a	23.34±1.67a	440.49±13.74a
BC5-末	83.70±1.02ab	75.45±0.99ab	43.94±0.73ab	22.07±1.16a	427.28±8.53a
BC10-末	81.35±3.99b	73.17±0.21b	41.95±0.88b	21.24±1.25ab	419.45±12.44a

注：同列不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。

Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant difference among treatments ($P<0.05$).

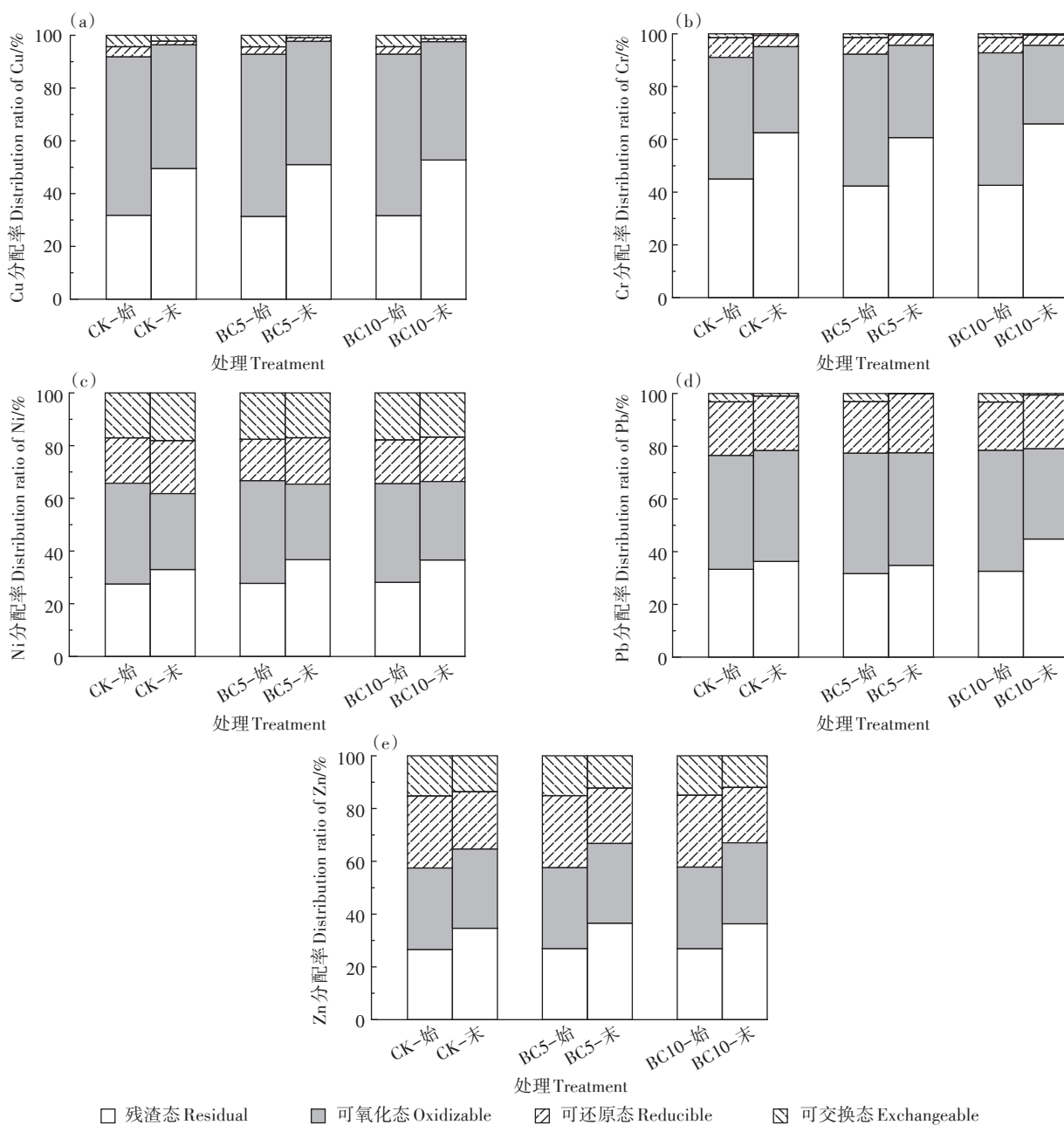


图4 堆肥过程中重金属分配率变化

Figure 4 Changes in the distribution ratio of heavy metals during composting

无明显差异,可见BC5堆肥过程中的腐植酸组分更稳定,与重金属络合能力更强。王义祥等^[9]在研究生物炭添加对猪粪菌渣堆肥过程中Cu、Zn的钝化作用时,发现添加量为6%优于9%,这与本研究结果相似,即合适的生物炭投加量更利于堆肥。李冉等^[27]在猪粪堆肥中添加干质量为24%的不同改性生物炭,发现NaOH改性生物炭对Pb、Zn、Cu可交换态的钝化率分别为51.74%、40.68%、72.07%,FeCl₃改性生物炭对Pb、Zn、Cu可交换态的钝化率分别为66.45%、43.53%、78.70%,均显著优于未添加生物炭处理。谢

胜禹等^[28]在猪粪堆肥中添加10%的污泥生物炭,发现Cr和Cu的残渣态比例增加,但Mn、Ni和Zn的生物可利用态比例也有所提高,与本研究类似。本研究中CK组Ni可交换态钝化率为-6.24%,表明堆肥对Ni钝化效果的提高还有待进一步研究。

2.4 红外光谱分析

官能团对重金属形态分布和生物有效性有重要作用^[29],并且含氧官能团与堆肥促腐作用密切相关^[21]。采用FTIR分析堆肥不同时期(以第3天代表升温期,第8天代表高温期,第20天代表降温腐熟期)官

能团情况,特征峰吸收强度大小反映官能团含量相对数量,不同波段代表不同物质和官能团^[6,30-31],结果见图5。

3组堆肥特征峰出现位置相似,但峰强度存在差异。在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近有一个较强透射峰,该峰属于含有羟基($-\text{OH}$)基团的碳水化合物(如纤维素、半纤维素、单糖和有机酸), $-\text{OH}$ 可与重金属进行离子交换

以降低其迁移性^[8]。堆肥前 $-\text{OH}$ 峰值为 $\text{BC}10>\text{BC}5>\text{CK}$,堆肥过程中峰强度逐渐变小,可能是 $-\text{OH}$ 与重金属反应或是简单有机物被分解, $\text{BC}5$ 、 $\text{BC}10$ 峰强度变化大于 CK ,表明添加生物炭有利于重金属钝化或促进简单有机物分解。堆肥前 $\text{BC}5$ 和 $\text{BC}10$ 在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度显著高于 CK ,进一步证实了生物炭添加能够提高堆体 $-\text{OH}$ 含量, $-\text{OH}$ 与腐殖质基团反应^[21],促进堆体腐熟。

在 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处有两个较小透射峰,归属于脂肪族 $\text{C}-\text{H}$ 伸展, $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 处为芳香族 $\text{C}=\text{C}$ 弯曲,这些峰在堆肥过程中变小,羧酸分子中 $\text{COO}-$ ($1\,430\text{ cm}^{-1}$)伸缩峰强度有所增加,表明在堆肥过程中,饱和烃向不饱和烃(如醌基和羧基)转化^[30],羧基($-\text{COOH}$)可与重金属络合^[31],达到钝化效果。 $1\,321\text{ cm}^{-1}$ 为纤维素 $\text{C}-\text{H}$ 振动峰和丁香基衍生物中 $\text{C}-\text{O}$ 振动峰,在堆肥降温期峰消失,可能是纤维素在降温期之前被分解。 CK 堆肥过程中芳香基团($1\,020\text{ cm}^{-1}$)未明显变化, $\text{BC}5$ 和 $\text{BC}10$ 峰强变小,可能是由于生物炭的加入有利于复杂芳香族化合物分解;堆肥后期在 879 cm^{-1} 附近出现的振动峰,是碳酸盐 $\text{C}-\text{O}$ 面外弯曲振动或金属氧化物中 $\text{Me}-\text{O}$ 伸缩振动,证明堆肥对重金属离子有吸附潜力^[32]。

2.5 堆肥腐殖化与重金属钝化的相关性

堆肥是一个腐殖化过程,在此过程中,有机酸与不稳定的金属阳离子结合,聚合成稳定的腐殖物质^[33]。腐植酸具有大量羧基、羟基等官能团,容易与重金属形成稳定络合物,降低其迁移性^[34]。为探究堆肥重金属钝化与腐植酸是否相关,用SPSS 24.0统计软件对堆肥中腐殖质与重金属可交换态分配率的相关性进行分析,结果见表3。

WSS可以通过与重金属形成可溶性螯合物来提高重金属迁移率和生物利用率^[35]。由表3可知,WSS与 Cr 、 Pb 、 Cu 、 Zn 可交换态分配率均呈极显著正相关($P<0.01$),表明堆体WSS降低可以减小重金属迁移风险。 Cr 、 Pb 、 Cu 、 Zn 可交换态分配率与FA均呈极显著正相关,与HA呈极显著负相关($P<0.01$),表明FA对重金属钝化起抑制作用,大分子HA对重金属钝化起促进作用。

3 结论

(1)添加生物炭可以延长堆肥高温时间,提高堆体pH、EC,促进大分子胡敏酸生成,降低水溶性有机物和富里酸含量,促进堆体腐熟;堆肥结束后, CK 、

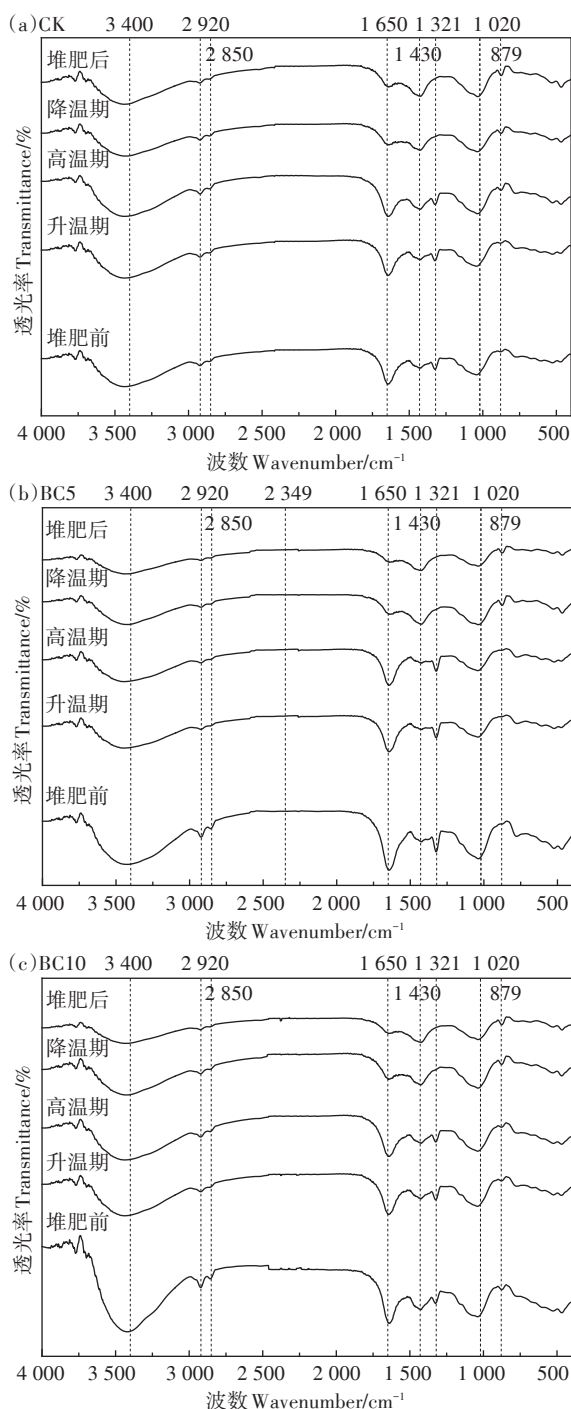


图5 堆肥过程中红外光谱特征

Figure 5 Changes of FTIR during composting

表3 堆肥中腐殖质与可交换态分配率之间的皮尔森相关系数

Table 3 Pearson's correlation coefficient between humus and exchangeable state partition rates in composting

项目 Item	WSS	FA	HA	Cr	Ni	Pb	Cu	Zn
WSS	1	0.979**	-0.986**	0.938**	0.503	0.969**	0.980**	0.976**
FA		1	-0.990**	0.987**	0.360	0.991**	0.995**	0.984**
HA			1	-0.970**	-0.446	-0.973**	-0.980**	-0.981**
Cr				1	0.245	0.984**	0.978**	0.954**
Ni					1	0.321	0.389	0.480
Pb						1	0.995**	0.960**
Cu							1	0.981**
Zn								1

注:*代表在0.05级别(双尾)相关性显著;**代表在0.01级别(双尾)相关性显著。

Note:* indicates the correlation was significant at 0.05 level (double-tailed); ** indicates the correlation was significant at 0.01 level (two-tailed).

BC5、BC10的胡富比分别增至1.24、1.99和2.03。

(2) BC5对Cu、Pb可交换态钝化率分别为78.12%、97.82%, BC10对Cr、Ni、Zn可交换态钝化率分别为66.64%、5.88%、19.76%;堆肥后Cu、Pb、Cr残渣态分配率增加量均表现为BC10>BC5>CK, Ni、Zn残渣态分配率增加量均表现为BC5>BC10>CK, 建议根据所含重金属情况选择合适的生物炭添加比例。

(3) FTIR分析结果表明, 堆肥促进有机物分解, 添加生物炭组分解效率高, 且官能团(如—OH、芳香族C=C)含量高, 有利于堆肥腐殖化与重金属钝化。

(4) Cu、Cr、Pb及Zn可交换态组分含量均与水溶性有机物呈极显著正相关($P<0.01$), 与胡敏酸呈极显著负相关($P<0.01$), 与富里酸呈极显著正相关($P<0.01$)。

参考文献:

- [1] 辛文才, 陈蒙, 陈屹林, 等. 高湿高黏固体废弃物干化减量设备研究进展[J]. 环境工程, 2021, 39(3): 178-182. XIN W C, CHEN M, CHEN Y L, et al. Research progress of drying and reduction equipment for high-humidity and high-viscosity solid waste[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(3): 178-182.
- [2] 戴晓虎. 城镇污水处理厂污泥稳定化处理的必要性和迫切性的思考[J]. 给水排水, 2017, 53(12): 1-5. DAI X H. Urgency and necessity of urban sewage treatment plant sludge stabilization treatment of thinking[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2017, 53(12): 1-5.
- [3] 孟国欣, 查同刚, 巩潇, 等. 污泥添加园林废弃物堆肥过程参数变化及腐熟度综合评价[J]. 生态环境学报, 2018, 27(8): 1538-1546. MENG G X, ZHA T G, GONG X, et al. Parameter changes and comprehensive evaluation of maturity during the composting process of adding garden waste to sewage sludge[J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2018, 27(8): 1538-1546.
- [4] 李思敏, 赵阳悦, 唐锋兵. 辅料配比对市政污泥堆肥效果的影响[J]. 当代化工, 2020, 49(4): 564-567, 571. LI S M, ZHAO Y Y, TANG F B. Influence of additive ratio on municipal sludge composting effect [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2020, 49(4): 564-567, 571.
- [5] 栾润宇, 高珊, 徐应明, 等. 不同钝化剂对鸡粪堆肥重金属钝化效果及其腐熟度指标的影响[J]. 环境科学, 2020, 41(1): 469-478. LUAN R Y, GAO S, XU Y M, et al. Effect of different passivating agents on the stabilization of heavy metals in chicken manure compost and its maturity evaluating indexes[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 469-478.
- [6] 徐荣, 朱凌宇, 王守红, 等. 添加剂对好氧堆肥过程氮素固持和重金属钝化过程的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2021(3): 308-317. XU R, ZHU L Y, WANG S H, et al. Effect of additives on the nitrogen retention and the heavy metal passivation during aerobic compost[J]. *Soils and Fertilizers Sciences in China*, 2021(3): 308-317.
- [7] BELURI K, PULLAGURALA V L R, BOJEONG K, et al. Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 227: 146-154.
- [8] ERIC F, BRIAN J, HANS P H, et al. Advances in research on the use of biochar in soil for remediation: A review[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18(7): 2433-2450.
- [9] 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.
- [10] 吴晓东, 邢泽炳, 何远灵, 等. 添加生物炭对鸡粪好氧堆肥过程中养分转化的研究[J]. 中国土壤与肥料, 2019(5): 141-146. WU X D, XING Z B, HE Y L, et al. Nutrient transformation during chicken manure composting with biochar under aerobic conditions[J]. *Soils and Fertilizers Sciences in China*, 2019(5): 141-146.
- [11] JIANG X, DENG L T, MENG Q X, et al. Fungal community succession under influence of biochar in cow manure composting[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(19): 9658-9668.
- [12] 李太魁, 王小非, 郭战玲, 等. 添加生物炭对猪粪好氧堆肥过程氮素转化与氨挥发的影响[J]. 生态环境学报, 2021, 30(4): 874-879. LI T K, WANG X F, GUO Z L, et al. Effects of biochar on nitrogen transformation and ammonia emissions during pig manure composting [J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2021, 30(4): 874-879.

- [13] 王义祥, 叶菁, 林怡, 等. 花生壳生物炭用量对猪粪堆肥温室气体和 NH_3 排放的影响[J]. 中国农业大学学报, 2021, 26(6): 114–125. WANG Y X, YE J, LIN Y, et al. Effects of peanut shell biochar on greenhouse gas and NH_3 emissions during swine manure composting[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2021, 26(6): 114–125.
- [14] 刘宁, 周嘉良, 马双双, 等. 生物炭对鸡粪好氧堆肥主要氮素形态含量影响与保氮机制[J]. 农业机械学报, 2016, 47(12): 233–239. LIU N, ZHOU J L, MA S S, et al. Impacts of biochar on major forms contents and conservation mechanism of nitrogen during aerobic composting of chicken manure[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2016, 47(12): 233–239.
- [15] JIANG T, SCHUCHARDT F, LI G X, et al. Effect of C/N ratio, aeration rate and moisture content on ammonia and greenhouse gas emission during the composting[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(10): 1754–1760.
- [16] KUMADA K, SATO O, OHSUMI Y, et al. Humus composition of mountain soils in central Japan with special reference to the distribution of P type humic acid[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1967, 13(5): 151–158.
- [17] WANG B, XIA D, YU Y, et al. Detection and differentiation of pollution in urban surface soils using magnetic properties in arid and semi-arid regions of northwestern China[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184: 335–346.
- [18] RAURET G, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1): 57–61.
- [19] 刘艳婷, 郑莉, 宁寻安, 等. 微生物菌剂对畜禽粪便好氧堆肥过程中重金属钝化与氮转化的影响[J]. 环境科学学报, 2020, 40(6): 2157–2167. LIU Y T, ZHENG L, NING X A, et al. Effects of microbial agents on heavy metal passivation and nitrogen transformation in aerobic composting of livestock manure[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(6): 2157–2167.
- [20] 白玲, 李倩, 邓芸, 等. 沼渣与餐厨废弃物、牛粪联合堆肥的腐殖化进程研究[J]. 农业机械学报, 2019, 50(8): 331–338. BAI L, LI Q, DENG Y, et al. Humification process of biogas residue combined with food waste and cattle manure co-composting[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2019, 50(8): 331–338.
- [21] 李波, 叶菁, 刘岑薇, 等. 生物炭添加对猪粪堆肥过程碳素转化与损失的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 37(9): 3511–3518. LI B, YE J, LIU C W, et al. Effects of biochar addition on carbon transformation during composting of pig manure[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(9): 3511–3518.
- [22] NASER K, IAN C, MIGUEL A, et al. Maturity indices in co-composting of chicken manure and sawdust with biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 168: 245–251.
- [23] 王良梅, 黄松杉, 王良桂, 等. 菌渣好氧堆肥过程中腐熟度指标及红外光谱的动态变化[J]. 生态环境学报, 2019, 28(12): 2416–2424. WANG G M, HUANG S S, WANG L G, et al. Dynamics of maturity indexes and fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy during mushroom residue composting[J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2019, 28(12): 2416–2424.
- [24] YING Z, SELVAM A, JONATHAN W W. Evaluation of humic substances during co-composting of food waste, sawdust and Chinese medicinal herbal residues[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 168: 229–234.
- [25] BRUNO O D, CARLOS A S, MIGUEL A, et al. Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: Effect on organic matter degradation and humification[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 101(4): 1239–1246.
- [26] CHEN Y, XU Y P, QU F J, et al. Effects of different loading rates and types of biochar on passivations of Cu and Zn via swine manure composting[J]. *Journal of Arid Land*, 2020, 12(6): 1056–1070.
- [27] 李冉, 孟海波, 沈玉君, 等. 改性生物炭对猪粪堆肥过程重金属钝化效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(10): 2304–2311. LI R, MENG H B, SHEN Y J, et al. Immobilization of heavy metals by modified biochar during composting of pig manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(10): 2304–2311.
- [28] 谢胜禹, 余广炜, 潘兰佳, 等. 添加生物炭对猪粪好氧堆肥的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(6): 1365–1372. XIE S Y, YU G W, PAN L J, et al. Influence of biochar on the aerobic compost of pig manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(6): 1365–1372.
- [29] 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]. *Soils and Fertilizers Sciences in China*, 2020(2): 232–240.
- [30] SMIDT E, ECKHARDT K U, LECHNER P, et al. Characterization of different decomposition stages of biowaste using FTIR spectroscopy and pyrolysis-field ionization mass spectrometry[J]. *Biodegradation*, 2005, 16(1): 67–79.
- [31] 徐玉坤, 孙向阳, 栾亚宁, 等. 园林废弃物堆肥红外光谱特性分析[J]. 土壤通报, 2014, 45(5): 1071–1076. XU Y K, SUN X Y, LUAN Y N, et al. Analysis of infrared spectral characteristics in green waste composting[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2014, 45(5): 1071–1076.
- [32] 王峰, 缪丽娟, 张明月, 等. 牛粪矿物混合蚯蚓堆肥中堆制物Pb和Cd吸附性能变化[J]. 农业工程学报, 2021, 37(6): 197–204. WANG F, MIAO L J, ZHANG M Y, et al. Adsorption property of Pb and Cd by substrate residues after vermicomposting of cow dung mixed with minerals[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2021, 37(6): 197–204.
- [33] SHAN G H, XU J Q, JIANG Z W, et al. The transformation of different dissolved organic matter subfractions and distribution of heavy metals during food waste and sugarcane leaves co-composting[J]. *Waste Management*, 2019, 87: 636–664.
- [34] WANG L X, LI Y X, YAN B Y, et al. Organic matter, a critical factor to immobilize phosphorus, copper, and zinc during composting under various initial C/N ratios[J]. *Bioresour Technol*, 2019, 289: 121745.
- [35] ZHOU T, WU L H, LUO Y M, et al. Effects of organic matter fraction and compositional changes on distribution of cadmium and zinc in long-term polluted paddy soils[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 232: 514–522.

(责任编辑:宋潇)