

低温热裂解处理对猪粪中重金属的钝化效应

王维锦, 李 彬, 李恋卿*, 潘根兴, 俞欣妍, 王家芳

(南京农业大学农业资源与生态环境研究所, 南京 210095)

摘 要:随机采集全国 11 个大型猪场猪粪样品, 进行重金属 (As、Cu、Zn、Cd、Pb、Ni) 含量的分析, 并分别设置 350、400、450 °C 三个热裂解温度, 将猪粪进行限氧热裂解炭化, 分析热裂解后猪粪中重金属的含量变化。结果表明: 猪粪样品中重金属 Zn、Cu、Ni、As、Pb、Cd 含量的变化范围分别为 261.6~2 564.5、87.98~700.6、2.19~7.17、0.45~19.57、1.69~4.02、0.10~0.17 mg·kg⁻¹, 平均含量分别为 928.2、294.7、4.80、3.60、2.39、0.12 mg·kg⁻¹, 其中以 Zn、Cu 含量最高, Cd 含量最低, 不同猪场间重金属残留量的变异性以 As 为最大, 变异系数达到 155.7%; 经不同温度热裂解处理后的猪粪生物质炭中重金属 Ni、Cu、Zn、Pb、Cd 和 As 含量较猪粪原样分别提高了 57.7%~104.4%、59.7%~99.4%、50.7%~94.0%、47.1%~73.5%、30.8%~61.5% 和 17.1%~30.5%, 而猪粪生物质炭中 Cu、Ni、Zn、Pb、As 的重金属有效态含量较猪粪原样分别显著下降 94.4%~95.4%、91.9%~95.1%、91.3%~92.5%、80.4%~81.0%、76.6%~84.0%。由此可见, 猪粪限氧低温热裂解炭化可对重金属起到良好的钝化效果。

关键词:猪粪; 热裂解; 猪粪生物质炭; 重金属; 钝化; 有效性

中图分类号:X713 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2015)05-0994-07 doi:10.11654/jaes.2015.05.024

Influence of Low-temperature Pyrolysis Treatment on Bioavailability of Heavy Metals in Pig Manure

WANG Wei-jin, LI Bin, LI Lian-qing*, PAN Gen-xing, YU Xin-yan, WANG Jia-fang

(Institute of Resource, Ecosystem and Environment of Agriculture, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Animal wastes often contain heavy metals, thus posing environmental risks. Carbonization by pyrolysis is an important approach to reusing waste biomass. In this study, an experiment was designed to investigate the influence of low-temperature pyrolysis treatment on bioavailability of heavy metals in pig manure. Pig manure samples, collected from commercial pig farms across the China, were analyzed for heavy metal contents (arsenic, copper, zinc, cadmium, lead and nickel) and also subjected to pyrolysis at 350 °C, 400 °C or 450 °C. The ranges and averages of heavy metal content (mg·kg⁻¹) in pig manure were 261.6~2 564.5 and 928.2 for Zn, 87.98~700.6 and 294.7 for Cu, 2.19~7.17 and 4.80 for Ni, 0.45~19.57 and 3.60 for As, 1.69~4.02 and 2.39 for Pb, and 0.10~0.17 and 0.12 for Cd. The greatest variation was 155.7% for As. Metal content in the pig manure-derived biochar was increased by 57.7%~104.4% (Ni), 59.7%~99.4% (Cu), 50.7%~94.0% (Zn), 47.1%~73.5% (Pb), 30.8%~61.5% (Cd) and 17.1%~30.5% (As). However, the bioavailability of metals in the biochars decreased greatly. DTPA-extractable metals in the biochars were decreased by 94.4%~95.4% for Cu, 91.9%~95.1% for Ni, 91.3%~92.5% for Zn, 80.4%~81.0% for Pb and 76.6%~84.0% for As, as compared with the pig manures. It suggests that low-temperature pyrolysis could reduce the environmental risks of heavy metals in pig manures.

Keywords: pig manure; pyrolysis; pig manure-derived biochar; heavy metal; immobilization; bioavailability

随着我国畜禽养殖业的快速发展, 畜禽粪便产生量日益增加, 对环境构成一定的威胁^[1]。据估计, 我国

畜牧业每年产生的畜禽粪便约 26 亿 t, 由于缺乏有效的管理和处理利用技术, 畜禽粪便已经成为主要的污染源之一^[2]。在畜禽养殖过程中为了提高饲料的利用率、促进畜禽的生长, 大量重金属制剂被用作生长促进剂添加到畜禽饲料中^[3]。这不仅会使畜禽产品中的重金属含量残留超标^[4], 而且因动物的吸收率很低, 畜禽粪便中重金属的含量随添加量的增加而增高^[3,5]。研

收稿日期: 2014-12-13

基金项目: 农业科技成果转化资金项目 (2013GB23600666)

作者简介: 王维锦 (1986—), 男, 江苏宿迁人, 硕士研究生, 主要从事农业废弃物的资源化利用研究。E-mail: wwjsdg@126.com

* 通信作者: 李恋卿 E-mail: lqli@njau.edu.cn

究显示,猪粪中重金属含量较高,As、Cu、Zn 的含量最高分别可达 373.8、1 310.6、14 679.8 mg·kg⁻¹^[6],因而对畜禽粪便进行无害化处理和资源化利用已迫在眉睫。目前,畜禽粪便常通过堆肥处理制成有机肥后农用,堆肥处理能够在一定程度上降低猪粪中重金属的有效性。郑国砥等^[7]研究表明猪粪堆肥后 Pb、Cu、Cr 有效态含量降低 20%~40%,荣湘民等^[8]研究发现猪粪堆肥过程使用重金属钝化剂对交换态 Zn、As 的钝化效果分别可达 50.0%和 51.4%,但依然存在农田环境重金属污染的风险^[9],而且钝化剂(如粉煤灰)的添加可能还会造成农田的二次污染^[10]。因此,探索畜禽粪便中重金属高效钝化技术仍是目前研究的热点。

近年来,生物质热裂解炭化成为生物质原料资源化利用的重要途径^[11-14]。有研究表明,生活污水通过热裂解处理制备生物质炭后重金属含量有所增加,但与污泥原样相比,污泥炭中有效态重金属含量显著降低,热解过程有效地降低了有毒重金属的活性,从而减小了有毒重金属的环境风险^[15-16]。对以畜禽粪便为原材料的生物质炭研究显示,其富含大量 P、K、Ca、Mg 等矿质营养元素,能够明显提高土壤肥力^[17-18]。针对畜禽粪便炭化后重金属的残留及生物有效性的变化研究鲜见报道,本研究收集我国不同地区的猪粪原料,分析猪粪中重金属的残留状况,探讨限氧低温热裂解炭化处理对猪粪中重金属的钝化效应,以期对猪粪农业安全利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 猪粪样品的采集、处理及猪粪生物质炭的制备

随机选取全国 9 个地区(山西运城、山东德州、河南南阳、江苏盐城、江苏南京、安徽池州、重庆黔江、四川内江、福建漳州)11 个大型猪场,采集有代表性的混合新鲜猪粪样品,自然风干后粉碎待用。根据生物质炭的炭化过程,选取一定的热裂解温度(350、400

℃和 450℃),设置 3 个处理,将自然风干粉碎后的猪粪样品置于特制容器内,压实加盖后用马弗炉进行热裂解,当达到目标温度后继续保持 1 h 使得样品热裂解完全。将猪粪及制备的生物质炭样品粉碎、研磨,分别过 20、100 目尼龙筛后置于密封袋中储存备用。

1.2 测定与分析方法

重金属元素的测定包括全量和速效态的测定:全量 Cu、Zn、Cd、Pb、Ni 的测定采用 HNO₃-HClO₄ (4:1, V/V)混合酸消化^[6],使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES, Agilent 710)进行分析;全量 As 的测定采用 1:1 王水沸水浴消化^[19],使用原子荧光光谱仪(AF-610A, 北京瑞利)进行分析;速效态 Cu、Zn、Cd、Pb、Ni 的测定采用 DTPA-TEA 浸提(固液比为 1:10)^[20],通过 ICP-OES 进行分析;速效态 As 的测定采用 0.5 mol·L⁻¹NaHCO₃ 浸提(固液比为 1:10)^[21],使用 AF-610A 进行分析。每个样品做 3 个平行样。

猪粪炭化回收率(%)=猪粪热裂解后制备的生物质炭的质量/热裂解前所加烘干猪粪质量×100%

重金属损失率(%)=(猪粪原样中重金属含量-生物质炭中重金属含量×热裂解回收率)/猪粪原样中重金属含量×100%。

1.3 数据统计分析

数据采用 SPSS 17.0 和 Excel 2007 进行统计分析,并采用最小显著差数法(LSD)进行不同处理间差异显著性检验分析($P<0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 猪粪样品中重金属的残留

采集的猪粪原样中 As、Cd、Cu、Pb、Zn、Ni 等重金属含量见表 1。猪粪原样中的 Cu、Zn 残留含量最高,检出浓度范围分别为 87.98~700.6 mg·kg⁻¹和 261.6~2 564.5 mg·kg⁻¹,其平均含量分别达 294.7 mg·kg⁻¹和 928.2 mg·kg⁻¹;As、Pb 和 Ni 的残留相对较低,含量范

表 1 猪粪样品中重金属的含量
Table 1 Content of heavy metals in pig manures

项目		As	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni
本次试验	含量范围/mg·kg ⁻¹	0.45~19.57	87.98~700.6	261.6~2 564.5	0.10~0.17	1.69~4.02	2.19~7.17
	平均含量/mg·kg ⁻¹	3.60	294.7	928.2	0.12	2.39	4.80
	变异系数/%	155.7	75.28	71.00	34.20	33.75	35.93
刘荣乐等 ^[22] (2005) $n=29$ /mg·kg ⁻¹		5.02	452.2	656.2	4.6	17.4	16
董占荣等 ^[23] (2006) $n=20$ /mg·kg ⁻¹		59.96	1018	1064	1.2	9.75	9.98
邢英文等 ^[24] (1999)/mg·kg ⁻¹		1.1	37.6	137.2	0.9	13.2	12.7

注:表中重金属含量以烘干基重为计算基础。下同。

围分别为 0.45~19.57、1.69~4.02 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 2.19~7.17 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均含量分别为 3.60、2.39 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 4.80 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;Cd 的残留含量最低, 其含量范围为 0.10~0.17 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均值仅为 0.12 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

与刘荣乐等^[22]于 2005 年检测的 14 个省份的猪粪样品相比, 本研究中除 Zn 含量提高外, 其他元素含量均有不同程度的降低; 与董占荣等^[23]2006 年检测的浙江省猪粪样品相比, 本文重金属检测结果亦呈现不同幅度的下降。这可能与近几年国家对畜禽粪便污染的重视以及加大对饲料添加剂用量的控制有关。但与邢英文等^[24]于 1999 年对我国猪粪样品相比, 本研究所测定的 Cu、Zn、As 含量分别提高 683.7%、576.5%、227.3%, 说明目前我国猪粪中重金属的含量尚处于较高水平, 仍需引起重视。

由表 1 也可以看出, 猪粪中不同重金属的残留量在不同猪场间存在较大的差异。全 As 残留含量的变异性最大, 变异系数达到了 155.7%; Cu、Zn 次之, 变异系数分别达到了 75.3% 和 71.0%; 而 Pb、Cd、Ni 的变异性较小, 均在 40% 以下。潘寻等^[6]对山东省 20 余家规模化养猪场猪粪重金属含量测定分析结果表明, 重金属 As、Zn、Cu、Cd、Pb 在猪粪中的含量存在较大差异, 通过计算可得变异系数依次为 189.3%、160.4%、63.8%、22.2%、20.7%, 而且与其在配合饲料

中的检测结果一致。闫秋良等^[25]和 Nahm^[5]认为猪粪中重金属元素主要来源于饲料中重金属添加剂, 其中 As、Cu、Zn 是常用的饲料添加物质^[26-27]。本文结果表明 As、Cu、Zn 变异系数相对较大, 也说明因饲料添加量不同而导致猪粪中重金属含量存在较大的差异。

2.2 低温热裂解炭化对猪粪生物质炭重金属含量的影响

不同低温热裂解处理后猪粪生物质炭中重金属全量列于表 2。猪粪经低温热裂解处理后, 重金属在猪粪生物质炭中浓度均普遍升高, Ni、Cu、Zn、Pb、Cd 和 As 较热裂解前分别提高了 57.7%~104.4%、59.7%~99.4%、50.7%~94.0%、47.1%~73.5%、30.8%~61.5% 和 17.1%~30.5%, 而且随着热裂解温度的升高, 猪粪生物质炭中 Cu、Zn、Cd、Pb、Ni 的平均含量与最大含量均呈现递增的变化趋势。这主要是由于热裂解过程本质上是生物质在限氧条件下热裂解产生合成气、生物油和有机液体及较多的炭质固体的过程, 虽然生物质中不同的物质成分如半纤维素、纤维素和木质素分解所需温度不同^[28], 但随着热裂解温度的升高, 不同物质在不同温度下受热逐步分解, 或产生气体或生成焦油, 使得生物质炭本身所占的比例下降, 即表现为回收率随热解温度升高而降低(表 3); 而重金属一般为灰分物质^[29], 在热裂解过程中不易进入气

表 2 不同热裂解温度条件下猪粪生物质炭中重金属含量

Table 2 Content of heavy metals in pig manure-derived biochars by pyrolysis at different low-temperatures

元素	项目	原样	T350 °C	T400 °C	T450 °C
As	含量范围/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.45~19.57	0.75~22.40	0.84~24.40	0.86~22.64
	均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	3.60b	6.77a	7.32a	6.57a
	变异系数/%	155.7	150.7	141.2	132.3
Cu	含量范围/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	87.98~700.6	106.66~1 049.33	113.93~1 306.02	142.53~1 449.73
	均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	294.7b	468.1a	533.8a	584.4a
	变异系数/%	75.28	74.43	78.83	79.72
Zn	含量范围/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	261.6~2 564.5	349.61~3 289.09	367.56~4 856.34	426.05~5 197.45
	均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	928.2b	1 388.3a	1 682.2a	1 787.0a
	变异系数/%	71.00	64.63	77.33	77.47
Cd	含量范围/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.10~0.17	0.12~0.28	0.12~0.33	0.15~0.33
	均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.13b	0.17a	0.20a	0.21a
	变异系数/%	34.20	28.31	28.44	25.45
Pb	含量范围/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1.69~4.02	2.35~5.61	2.99~6.10	2.64~5.80
	均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	2.39b	3.50a	3.95a	4.13a
	变异系数/%	33.75	28.26	25.24	25.79
Ni	含量范围/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	2.19~7.17	3.68~11.77	4.10~14.28	4.29~16.26
	均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	4.80b	7.49a	8.70a	9.71a
	变异系数/%	35.93	31.47	36.03	39.14

注: 表中同一行不同小写字母代表处理之间存在显著性差异($P<0.05$)。下同。

相或液相,一般保留在炭化固体物质中,从而导致重金属占生物质炭的比例随着炭化温度的升高呈现一定的增加。不同猪场间重金属含量存在较大差异,也导致了不同温度间猪粪生物质炭中重金属含量递增的变化趋势并不显著。

表 3 不同热裂解温度条件下猪粪炭化的回收率(%)
Table 3 Recoveries of carbon in pig manures after pyrolysis at different low-temperatures(%)

项目	T350 ℃	T400 ℃	T450 ℃
回收率范围	50.83~69.88	41.74~64.46	38.81~60.22
均值	58.57a	50.06b	45.74b
变异系数	11.32	13.98	14.40

低温热裂解猪粪制备猪粪生物质炭的过程中重金属存在一定的损失现象。猪粪热解过程中As、Cd、Pb、Zn、Cu、Ni 损失率依次为 23.71%~29.41%、17.93%~23.75%、12.27%~20.10%、11.95%~18.15%、7.91%~14.16%和 6.63%~9.82%。总体看来,As 的损失最大,Ni 的损失最小,可能与不同重金属具有的不同性质(如挥发性)有关^[30]。比较不同热裂解温度下损失率发现,猪粪生物质炭中 As、Cd、Ni、Pb 的损失随热裂解温度的变化较小,但 Cu、Zn 的损失随热裂解温度的升高而增加(表 4)。

表 4 猪粪经不同低温热裂解后重金属的损失率(%)
Table 4 Loss percentages of heavy metals in pig manures after pyrolysis at different low-temperatures(%)

元素	热裂解温度		
	T350 ℃	T400 ℃	T450 ℃
As	29.41±14.15a	23.71±11.57a	28.40±11.39a
Cu	7.91±4.43b	12.81±5.01ab	14.16±8.28a
Zn	11.95±8.69b	13.75±5.04ab	18.15±4.92a
Cd	19.40±11.40a	17.93±14.04a	23.75±14.03a
Ni	6.63±2.94a	8.67±3.59a	9.82±5.58a
Pb	12.27±11.95a	14.58±13.25a	20.10±14.60a

参照我国腐熟堆肥中重金属限量标准(表 5),在本研究供试的猪粪样品炭化后所有重金属含量的平均值均未超出国家标准,但由于 Cu、Zn 是猪粪中含量最高的重金属元素,在无害化处理过程中易发生超标现象^[6,8]。因此,猪粪生物质炭中 Cu、Zn 的最高检出值出现超标现象,而且随热裂解温度的升高,超标风险增大(表 2)。

有研究者认为,通过重金属总量往往很难反映重金属的活性和毒性,而重金属有效态含量能够更好地

表 5 我国腐熟堆肥中重金属限量标准(mg·kg⁻¹)
Table 5 Heavy metal limits in matured compost in China(mg·kg⁻¹)

项目	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Ni
A	50	10	500	—	150	—	200
B	50	—	—	800	—	2700	—
C	30	3	300	—	100	—	—

注:A《有机-无机复混肥国家标准》(GB 18877—2009)以土壤 pH 6.5~7.5 为例;B《畜禽粪便安全使用准则》(NY-T 1334—2007);C《城镇废弃物农用标准》(GB 8172—1987)。

反映植物对重金属吸收和污染状况^[7,31],降低有效态含量是降低重金属毒性的重要途径^[32]。猪粪原样与猪粪生物质炭的重金属有效态含量如表 6 所示。猪粪原样中重金属 Cu、Zn、Ni、As、Cd、Pb 的有效态含量分别为 148.0、375.6、2.28、1.15、0.04、0.36 mg·kg⁻¹,而经过低温热裂解处理后,猪粪生物质炭 Cd 的有效态未检出,其他 5 种重金属的有效态含量显著降低 76.6%~95.4%,其中 Cu、Ni、Zn、Pb、As 降低幅度依次为 94.4%~95.4%、91.9%~95.1%、91.3%~92.5%、80.4%~81.0%、76.6%~84.0%。由此可见,猪粪经过低温热裂解处理虽然会导致重金属的总量有所提高,但热解过程可显著降低猪粪生物质炭中重金属的生物有效性。马涛等^[33]通过对污泥的热裂解炭化研究也发现类似的结果,污泥经热裂解炭化处理后,重金属有效态含量大幅度降低,热裂解处理对有毒重金属表现出了显著的钝化效果。一般情况下,炭化温度越高,生成的生物质炭的孔隙结构越发达,比表面积越大,芳香化程度越深,其吸附能力越强^[34-35],而且形成的含氧官能团越多,这些含氧官能团使生物质炭的表面带有负电荷,可以使其具有较高的阳离子交换能力,促进了对重金属等物质的吸附^[36]。这可能都是高温炭化进一步降低猪粪生物质炭中重金属有效性的原因之一。

由此可见,热裂解炭化作用对猪粪中的重金属起到很好的钝化效应。这一方面可能是由于在猪粪热裂解过程中,有机物质在高温下脱水分解加强了与重金属的螯合或形成难溶性的磷酸盐,从而大大降低猪粪中重金属的生物有效性^[37];另一方面也可能是由于重金属的氢氧化物在加热时易脱水转化为金属氧化物,其溶解度显著减小,导致重金属活性的下降。卢再亮等^[15]研究发现污泥生物质炭与直接污泥农用相比不但没有增加酸性土壤重金属的活性和生物有效性,而且有效地改善了酸性土壤的性质。Song 等^[38]研究也表明,土壤中添加 450 ℃下制备的污泥生物质炭不仅可以抑制大蒜对重金属元素的吸收,而且污泥生物质炭

表 6 猪粪及猪粪生物质炭中重金属的有效态含量

Table 6 Concentrations of available heavy metals in pig manure and its biochars obtained at different low-temperatures

元素	项目	原样	T350 ℃	T400 ℃	T450 ℃
As	含量范围/mg·kg ⁻¹	0.19~5.34	0.07~0.95	0.02~0.67	0.04~0.80
	均值/mg·kg ⁻¹	1.15a	0.27b	0.18b	0.21b
	变异系数/%	127.99	93.26	97.18	95.71
Cu	含量范围/mg·kg ⁻¹	19.45~300.8	0.73~19.52	0.36~14.16	0.57~22.80
	均值/mg·kg ⁻¹	148.0a	7.71b	6.84b	8.24b
	变异系数/%	59.91	76.80	74.60	83.85
Zn	含量范围/mg·kg ⁻¹	126.7~518.5	6.71~44.60	6.90~56.19	6.93~97.81
	均值/mg·kg ⁻¹	375.6a	29.99b	28.05b	32.67b
	变异系数/%	53.88	39.80	50.92	75.30
Cd	含量范围/mg·kg ⁻¹	0.02~0.11	0.00~0.01	0.00~0.01	0.00~0.01
	均值/mg·kg ⁻¹	0.04a	0.00b	0.00b	0.00b
	变异系数/%	58.42	76.30	81.15	67.56
Pb	含量范围/mg·kg ⁻¹	0.23~0.58	0.04~0.11	0.03~0.12	0.03~0.12
	均值/mg·kg ⁻¹	0.36a	0.07b	0.07b	0.07b
	变异系数/%	30.72	34.56	40.45	35.84
Ni	含量范围/mg·kg ⁻¹	1.02~3.85	0.05~0.90	0.05~0.19	0.06~0.16
	均值/mg·kg ⁻¹	2.28a	0.19b	0.11b	0.11b
	变异系数/%	42.10	130.24	40.69	31.34

的添加促进了大蒜的生长,提高了大蒜最终的干物质产量。因此,猪粪低温限氧热裂解处理可有效降低猪粪重金属农用的环境风险,进一步加强猪粪资源化利用的安全性。

3 结论

(1)猪粪中重金属 Zn、Cu、As、Pb、Ni、Cd 的平均残留含量依次为 928.2、294.7、3.60、2.39、4.80、0.12 mg·kg⁻¹;猪粪中重金属含量的变异性较大,变异范围为 33.8%~155.7%,其中 As 的变异性最大,变异系数达 155.7%,而 Pb 变异性最小,仅为 33.8%。

(2)经低温热裂解处理后的猪粪生物质炭中重金属 As、Cu、Zn、Cd、Pb、Ni 的含量普遍升高,其中 Cu、Zn 含量提高幅度较大,但重金属的有效态含量显著降低 76.6%~95.4%。因此,低温热裂解处理可对猪粪中的重金属起到良好的钝化效果,但对低温热裂解钝化重金属的机理有待进一步深入研究。

参考文献:

[1] Huang Y, Dong H, Shang B, et al. Characterization of animal manure and cornstalk ashes as affected by incineration temperature[J]. *Applied Energy*, 2011, 88(3):947-952.

[2] 黄叶飞,董红敏,朱志平,等. 畜禽粪便热化学转换技术的研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2008, 10(4):22-27.

HUANG Ye-fei, DONG Hong-min, ZHU Zhi-ping, et al. A review on thermo-chemistry conversion of animal manure[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2008, 10(4):22-27.

[3] 林葆. 化肥与无公害农业[M]. 北京:中国农业出版社, 2003:86-95.

LIN Bao. Chemical fertilizers and nuisanceless agriculture[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2003: 86-95.

[4] Lasky T, Sun W, Kadry A, et al. Mean total arsenic concentrations in chicken 1989—2000 and estimated exposures for consumers of chicken [J]. *Environ Health Perspect*, 2004, 112(1):18-21.

[5] Nahm K H. Efficient feed nutrient utilization to reduce pollutants in poultry and swine manure[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2002, 32(1):1-16.

[6] 潘寻,韩哲,袁伟伟. 山东省规模化猪场猪粪及配合饲料中重金属含量研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(1):160-165.

PAN Xun, HAN Zhe, BEN Wei-wei. Heavy metal contents in pig manure and pig feeds from intensive pig farms in Shandong Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(1):160-165.

[7] 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.

[8] 荣湘民,宋海星,何增明,等. 几种重金属钝化剂及其不同添加比例对猪粪堆肥重金属(As, Cu, Zn)形态转化的影响[J]. 水土保持学报, 2009, 23(4):136-140.

RONG Xiang-min, SONG Hai-xing, HE Zeng-ming, et al. Effect of some heavy mental passivation and its appending proportion on form transformation of heavy mental(As, Cu and Zn) in pig manure composi-

- ing[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009, 23(4):136-140.
- [9] 李书田, 刘荣乐. 国内外关于有机肥料中重金属安全限量标准的现状与分析[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(增刊):777-782.
- LI Shu-tian, LIU Rong-le. Establishment and evaluation for maximum permissible concentrations of heavy metals in biosolid wastes as organic manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(Suppl): 777-782.
- [10] 胡振琪, 戚家忠, 司继涛. 不同复垦时间的粉煤灰充填复垦土壤重金属污染与评价[J]. 农业工程学报. 2003, 19(2):214-218.
- HU Zhen-qi, QI Jia-zhong, SI Ji-tao. Contamination and assessment of heavy metals in fly ash reclaimed soil[J]. *Transactions of the CSAE*, 2003, 19(2):214-218.
- [11] Duku M H, Gu S, Hagan E B. Biochar production potential in Ghana: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(8): 3539-3551.
- [12] Nunes A A, Franca A S, Oliveira L S. Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(5):1786-1792.
- [13] 陈心想, 耿增超. 生物质炭在农业上的应用[J]. 西北农林科技大学学报, 2013, 41(2):1-4.
- CHEN Xin-xiang, GENG Zeng-chao. Application of biochar in agriculture[J]. *Journal of Northwest A&F University(Nat, Sci, Ed)*, 2013, 41(2):1-4.
- [14] 李保强, 刘 钧, 李瑞阳, 等. 生物质炭的制备及其在能源与环境领域中的应用[J]. 生物质化学工程, 2012, 46(1):34-38.
- LI Bao-qiang, LIU Jun, LI Rui-yang, et al. Biochars preparation and its applications in energy and environment field[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2012, 46(1):34-38.
- [15] 卢再亮, 李九玉, 姜 军, 等. 生活污水污泥制备的生物质炭对红壤酸度的改良效果及其环境风险[J]. 环境科学, 2012, 33(10):3585-3591.
- LU Zai-liang, LI Jiu-yu, JIANG Jun, et al. Amelioration effects of wastewater sludge biochars on red soil acidity and their environmental risk[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(10):3585-3591.
- [16] Méndez A, Gómez A, Paz-Ferreiro J, et al. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(11):1354-1359.
- [17] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4):779-785.
- YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. Progress of the research on the properties of biochars and their influence on soil environmental functions[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(4):779-785.
- [18] Sfinchez M, Gonzfilez J L. The fertilizer value of pig slurry: I. Values depending on the type of operation[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(10):1117-1123.
- [19] 徐玉梅, 李 春, 褚敬东, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定肥料中砷[J]. 光谱仪器与分析, 2003(2):31-34.
- XU Yu-mei, LI Chun, CHU Jing-dong, et al. Determination of arsenic in fertilizer by hydride-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Spectrum Instrument and Analysis*, 2003(2):31-34.
- [20] 贺建群, 许嘉琳, 杨居荣, 等. 土壤中有态 Cd, Cu, Zn, Pb 提取剂的选择[J]. 农业环境保护, 1994, 13(6):246-251.
- HE Jian-qun, XU Jia-lin, YANG Ju-rong, et al. Study of the extractions for available Cd, Cu, Zn and Pb in soils[J]. *Agro-environmental Protection*, 1994, 13(6):246-251.
- [21] 肖 玲, 赵允格. 石灰性土壤中有效砷提取剂的选择[J]. 陕西环境, 1996, 3(3):17-21.
- XIAO Ling, ZHAO Run-ge. The choice of effective arsenic extraction agent in calcareous soil[J]. *Shaanxi Environmental*, 1996, 3(3):17-21.
- [22] 刘荣乐, 李书田, 王秀斌, 等. 我国商品有机肥料和有机废弃物中重金属的含量状况与分析[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2):392-397.
- LIU Rong-le, LI Shu-tian, WANG Xiu-bin, et al. Contents of heavy metal in commercial organic fertilizers and organic wastes[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(2):392-397.
- [23] 董占荣. 猪粪中的重金属对菜园土壤和蔬菜重金属积累的影响[D]. 杭州:浙江大学, 2006:21-23.
- DONG Zhan-rong. Effects of swine manure-born heavy metals on accumulation of heavy metals in vegetable soil and vegetables[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006: 21-23.
- [24] 刑英文, 李 荣. 中国有机肥料养分数据库[M]. 北京:科学出版社, 1999.
- XING Ying-wen, LI Rong. The nutrient database of China organic fertilizer[M]. Beijing: Science Press, 1999.
- [25] 闫秋良, 刘福柱. 通过营养调控缓解畜禽生产对环境的污染[J]. 家禽生态, 2002, 23(3):68-72.
- YAN Qiu-liang, LIU Fu-zhu. Reduction environmental pollution of animal production by adjustment of nutrition[J]. *Ecology of Domestic Animal*, 2002, 23(3):68-72.
- [26] 王 飞, 赵立欣, 沈玉君, 等. 华北地区畜禽粪便有机肥中重金属含量及溯源分析[J]. 农业工程学报, 2013, 29(19):202-207.
- WANG Fei, ZHAO Li-xin, SHEN Yu-jun, et al. Analysis of heavy metal contents and source tracing in organic fertilizer from livestock manure in North China[J]. *Transactions of the CSAE*, 2013, 29(19): 202-207.
- [27] 柏云江. 铜锌砷等过量对饲料安全的影响及对策[J]. 现代畜牧兽医, 2010(3):55-56.
- BAI Yun-jiang. Excessive copper, zinc, arsenic on the effect of feed safety and countermeasures[J]. *Modern Animal Husbandry and Veterinary Medicine*, 2010(3):55-56.
- [28] 王伟文, 冯小芹, 段继海. 秸秆生物质热裂解技术的研究进展[J]. 中国农学通报, 2011, 27(6):355-361.
- WANG Wei-wen, FENG Xiao-qin, DUAN Ji-hai. Research progress on biomass pyrolysis techniques of straw[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011, 27(6):355-361.
- [29] 李春萍. 垃圾 RDF 中重金属高温挥发特性[J]. 环境工程, 2013, 31(6):134-137.
- LI Chun-ping. High-temperature volatile characteristics of heavy metals in MSW RDF[J]. *Environmental Engineering*, 2013, 31(6):134-137.
- [30] 韩 军, 徐明厚, 姚 洪, 等. 污泥焚烧中重金属和碱金属气固转变区域[J]. 华中科技大学学报:自然科学版, 2006, 34(6):106-110.

- HAN Jun, XU Ming-hou, YAO Hong, et al. Study of partition of heavy and alkali metals during sewage sludge incineration[J]. *J Huazhong Univ of Sci & Tech(Nature Science Edition)*, 2006, 34(6):106-110.
- [31] 纪淑娟, 王俊伟, 王颜红, 等. 土壤有效态 Pb 和 Cd 与大蒜吸收 Pb 和 Cd 的关系[J]. 沈阳农业大学学报, 2008, 39(2):237-239.
- JI Shu-juan, WANG Jun-wei, WANG Yan-hong, et al. Relationship between available Pb, Cd in soil and garlic absorption[J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2008, 39(2):237-239.
- [32] 杨国义, 李芳柏, 万洪富, 等. 猪粪混合堆肥过程中重金属含量的变化[J]. 生态环境, 2012(4):412-414.
- YANG Guo-yi, LI Fang-bai, WAN Hong-fu, et al. Changes in the contents of heavy metals in pig manure composting[J]. *Ecology and Environment*, 2012(4):412-414.
- [33] 马涛, 宋元红, 李贵桐, 等. 市政污泥生物质炭重金属含量及其形态特征[J]. 中国农业大学学报, 2013, 18(2):189-194.
- MA Tao, SONG Yuan-hong, LI Gui-tong, et al. Characteristics of the form and concentration of heavy metals in the biochar made from municipal sewage sludge[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2013, 18(2):189-194.
- [34] 吴成, 张晓丽, 李关宾. 黑碳制备的不同热解温度对其吸附菲的影响[J]. 中国环境科学, 2007, 27(1):125-128.
- WU Cheng, ZHANG Xiao-li, LI Guan-bin. Effect of pyrolytic temperature of phenanthrene on its adsorption to black carbon[J]. *China Environmental Science*, 2007, 27(1):125-128.
- [35] 王英惠, 杨旻, 胡林潮, 等. 不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳矿化及腐殖质组成的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(8):1585-1591.
- WANG Ying-hui, YANG Min, HU Lin-chao, et al. Effects of biochar amendments synthesized at varying temperatures on soil organic carbon mineralization and humus composition[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(8):1585-1591.
- [36] 俞花美, 陈森, 邓惠, 等. 蔗渣基生物质炭的制备、表征及吸附性能[J]. 热带作物学报, 2014, 35(3):595-602.
- YU Hua-mei, CHEN Miao, DENG Hui, et al. Preparation, characterization and adsorption performance of bagasses-based biochar[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2014, 35(3):595-602.
- [37] 孙雪萍, 王安亭, 李新豪, 等. 热水解法处理污泥过程中重金属的迁移规律[J]. 中国给水排水, 2010, 26(17):66-72.
- SUN Xue-ping, WANG An-ting, LI Xin-hao, et al. Migration of heavy metals in sludge treatment by thermalhydrolysis process[J]. *China Water & Wastewater*, 2010, 26(17):66-72.
- [38] Song X D, Xue X Y, Chen D Z, et al. Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation; Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation[J]. *Chemosphere*, 2014, 109:213-220.