

污泥生物炭基堆肥对锰污染土壤性质及其修复的影响

张翔¹, 余真¹, 张耿峻^{1,2}, 汪印^{1*}

(1.中国科学院城市环境研究所 中国科学院城市污染物转化重点实验室, 福建 厦门 361021; 2.广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510641)

摘要: 城镇化快速发展迫切要求对日益增加的城市污泥进行有效处理, 为此尝试将其通过热解工艺制成生物炭, 作为有机肥料添加剂来改善有机肥品质, 通过考察污泥生物炭对猪粪堆肥的影响, 并在锰污染土中施加肥料栽培白菜, 重点探究 500 °C 热解污泥生物炭肥料对土壤物理化学和微生物性质以及白菜产量的影响。结果表明, 热解能增加污泥生物炭的比表面积和提高 pH; 生物炭的添加能加快堆肥速度, 提高堆肥品质; 生物炭肥料在盆栽过程中能有效改善土壤性质(如提高 pH 和电导率, 增加细菌和真菌群落总数, 使脱氢酶和脲酶活性增强, 提高氨氧化古菌和氨氧化细菌的浓度), 增加白菜产量, 同时降低重金属锰的有效性, 将部分酸溶态锰转化为残渣态。

关键词: 水热污泥; 生物炭; 堆肥; 微生物; 重金属有效性

中图分类号: X705 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2015)07-1277-10 doi:10.11654/jaes.2015.07.008

Effects of Sludge Biochar Based Compost on Properties and Remediation of Soil Contaminated by Manganese

ZHANG Xiang¹, YU Zhen¹, CHANG Ken-lin^{1,2}, WANG Yin^{1*}

(1. Key laboratory of Urban Pollutant Conversion, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: With the rapid urbanization, sewage sludge, an inevitable major byproduct of wastewater treatment, is being produced massively with dramatic increase and is thus required to be treated effectively. In this work, sewage sludge was converted into biochar through pyrolysis and then composted into a compost fertilizer with pig manure. Effects of sludge biochar on the composting and of sludge biochar based compost on the physico-chemical and microbial properties of a manganese-contaminated soil were investigated. Results show that the BET-surface and pH of sewage sludge biochar largely increased after pyrolysis. Addition of sludge biochar accelerated the composting process and improved the quality of the compost. Sludge biochar based composts significantly improved soil pH and electrical conductivity, increased bacterial and fungal community population, and enhanced activities of dehydrogenase and urease. Quantities of ammonia-oxidizing archaea and ammonia-oxidizing bacteria in soil were also increased by applying sludge biochar based composts. Applying sludge biochar based compost caused the partial conversion of acid-soluble manganese into residual fraction, decreasing the bioavailability of soil manganese, and in turn increased cabbage yield greatly.

Keywords: hydrothermal treated sludge; biochar; composting; microorganism; heavy metal bioavailability

污泥作为污水处理过程中一种不可避免的主要副产物, 其产量随城镇化的快速发展而日益增加, 迫

切需要填埋和焚烧利用之外的更加有效的处理方法。污泥热解制备生物炭因在能量消耗、养分回收、重金属溢出控制方面优于传统的焚烧过程而受到关注^[1-3]。大部分污泥热解研究关注于能量和燃料品质^[4]、热解行为^[5-6]、固态炭作为吸附剂去除水体污染物性能^[7-8]等方面, 也有学者直接将污泥生物炭添加到土壤中探究其对作物的产量和土壤性质的影响^[9-10]。然而, 关于污泥生物炭对堆肥质量的影响及堆肥成品对作物和土

收稿日期: 2015-02-04

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51176197), 中国科学院重点部署项目(KZZD-EW-16), 厦门市科技创新平台项目(3502Z2013018)

作者简介: 张翔(1989—), 男, 硕士研究生, 研究方向为有机废弃物资源化利用。E-mail: xiangzhang@iue.ac.cn

* 通信作者: 汪印 E-mail: yinwang@iue.ac.cn

壤性质影响的研究很少。

堆肥是一种广泛使用的有机废弃物农用技术,它能够通过减小体积,降解有毒物质和杀死部分病原体的方式解决废弃物治理带来的相关环境问题^[11]。有研究表明,生物炭由于具有丰富的孔结构和表面官能团,在作为堆肥添加剂时能减少氮和其他营养元素从堆肥混合物中损失^[12],增加有机物质的腐殖程度来增强堆肥质量^[13]。蘑菇培养土生物炭堆肥肥料能有效提高水稻的产量^[14]。Jindo 等^[15]曾发现将硬木制备的生物炭添加到堆肥混合物中后,能引起微生物群落的变化。本文利用热解技术将污泥转化为污泥生物炭,将其添加到猪粪中进行共堆肥,并将堆肥成品施加到锰污染土中进行白菜温室栽培,考察热解过程对污泥性质的影响以及污泥生物炭的添加对堆肥质量的影响,着重探究盆栽过程中污泥生物炭肥料对作物产量、土壤物化性质、微生物性质及锰污染修复的影响。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备

污泥样品取自某城市污水处理厂的传统活性污泥法污泥,经过 160 ℃ 水热处理 60 min,再压滤自然干燥,粉碎研磨后储存。水热污泥的含水率为 5.24%。

生物炭制备过程如下:水热污泥置于实验室固定床热解器中进行热解,热解过程中通入纯氮以确保为无氧条件。热解器以 5 ℃·min⁻¹ 的恒定升温速率加热到 500 ℃,维持 3 h 后在氮气流中降至室温。热解得到的生物炭保存于真空干燥器中。水热污泥及其制备的生物炭性质见表 1。

1.2 生物炭堆肥

堆肥在体积为 100 L 的高密度聚乙烯反应器中进行,反应器下方配置一个阀门,便于渗滤液和浓缩物流出。水热污泥和污泥生物炭均以湿质量 10%(2.0

kg)质量比加入堆肥样品中。每个反应器中猪粪添加量为 16 kg,植种添加量为 0.5 kg,植种选自上一批堆肥成品。反应器中加入 1.0 kg 的秸秆作为膨松剂,堆肥过程持续约 60 d。另外,设置一组不添加生物炭或污泥作为对照组。单因子随机分组设计设置以上 3 组实验,并设置 3 组重复。所得肥料分别记为一般肥料(对照组,NF:Normal Fertilizer)、污泥肥料(SF:Sludge Fertilizer)和生物炭肥料(BF:Biochar Fertilizer)。堆肥完成后三种肥料分别进行发芽率实验。

1.3 白菜栽培实验

实验用土取自福建省龙岩市某废弃锰矿附近的污染农田。土样剔除较大石块、杂草、根系后研磨过筛,储存待用。其基本性质见表 2。

盆栽实验在高为 15 cm、直径为 20 cm 的圆柱体聚乙烯盆中进行。添加 5% 和 10% 的一般肥料、污泥肥料和生物炭肥料,分别记为 5%NF、10%NF、5%SF、10%SF、5%BF、10%BF,同时设置不添加肥料的对照组,记为 CT。每个条件进行 4 个重复,共计 28 个处理,每个处理的肥料与土壤总重为 5.0 kg。

选取优质早熟 5 号白菜种子进行温室栽培。播撒种子后进行两次间种以保证每盆一颗白菜,并进行日常浇水,种植 50 d 后收割。地上部分称重并记录,在 80 ℃ 下干燥以去除水分防止腐烂,随后研磨存储用于后续分析。盆栽前后分别采集土样,用于后续分析。

表 2 污泥、污泥生物炭及盆栽土壤物化性质

Table 2 Physical and chemical properties of sludge, biochar and soil

物化指标	污泥	污泥生物炭	土壤
pH	7.50±0.02	10.00±0.04	5.32±0.03
电导率 EC/μS·cm ⁻¹	524.67±1.78	871.33±3.78	203.67±2.22
比表面积 BET/m ² ·g ⁻¹	0.60±0.02	13.05±0.04	
N/%	0.696±0.002	0.337±0.001	0.261±0.004
C/%	14.841±0.098	7.841±0.015	3.078±0.023
H/%	2.205±0.020	0.626±0.032	1.038±0.034
S/%	4.097±0.063	3.818±0.081	3.960±0.038
K/mg·g ⁻¹	9.82±0.03	20.33±0.06	8.37±0.05
Na/mg·g ⁻¹	4.61±0.02	10.57±0.05	0.86±0.01
P/mg·g ⁻¹	4.53±0.08	7.28±0.05	1.51±0.02
Ca/mg·g ⁻¹	6.78±0.02	39.66±0.11	0.03±0.00
Ni/mg·kg ⁻¹	31.34±1.17	30.97±0.74	19.82±0.52
Cr/mg·kg ⁻¹	69.02±1.12	97.98±1.60	57.50±0.81
Mn/mg·kg ⁻¹	403.21±0.21	565.69±0.61	3 629.81±25.48
Cd/mg·kg ⁻¹	1.15±0.09	0.85±0.05	
Pb/mg·kg ⁻¹	43.98±3.03	28.92±7.56	
Cu/mg·kg ⁻¹	90.17±0.02	122.10±1.51	

表 1 实时荧光定量 PCR 扩增引物

Table 1 PCR primers for real-time PCR assay

目标基因	引物名称	序列(5' - 3')
Bacterial 16S rRNA	58F	CCTACGGGAGGCAGCAG
	517R	ATTCCGCGGCTGCTGGCA
Fungi 18S rRNA	ITS3	GCATCGATGAAGAACGCAGC
	ITS4	TCCTCCGCTTATTGATATGC
AOB <i>amoA</i>	<i>amoA</i> -1F	GGGGTTTCTACTGCTGCT
	<i>amoA</i> -2R	CCCCTCKGSAAAGCCTTCTTC
AOA <i>amoA</i>	Arch- <i>amoA</i> F	STAATGCTCTGGCTTAGACG
	Arch- <i>amoA</i> R	GCGGCCATCCATCTGTATGT

1.4 分析方法

1.4.1 物化分析

pH 值和电导率分别应用 pH 计 UB-7(Ultra Basic, US)和电导计 Cond 3110(Tetracon 325, Germany)对液态提取物进行测定。液态提取物为样品与去离子水按 1:5(W/V)配制,在 $240\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下机械振动 60 min,静置 30 min 后的上层清液。C、N、H、S 含量使用元素分析仪(VarioMax CNS, Germany)通过干式燃烧法测得。比表面积用 BET-N₂ 法使用全自动比表面积、微孔孔隙和化学吸附仪(ASAP 2020M+C, US)测定。盐分(Salinity, S)的测定采用土壤监测标准(NY/T 1121.16—2006)土壤水溶性盐总量的测定方法。

土壤重金属总量采用微波消解法测定。微波消解管中加入约 0.2 g 样品和 10 mL 消解液(其组成为浓硝酸、双氧水和氢氟酸),置于微波消解仪(CEM Mars 6, US)中消解。土壤重金属 Mn 有效态提取采用二乙基三胺五乙酸(Diethylene triamine pentacetate acid: DTPA)提取法^[16],采用 BCR 连续提取法测定不同形态锰的含量。使用 ICP-OES(Perkin-Elmer Optima 7000 DV, US)或 ICP-MS(Agilent 7500CX, US)测定重金属浓度。

1.4.2 微生物分析

脱氢酶活性(Dehydrogenase activity: DHA)采用 TTC 分光光度法以每克土生成的三苯基甲月替(IPTF)表示^[17-18]。脲酶活性(Urease activity)用奈氏比色法测定,以 $\mu\text{g NH}_3\text{-N}\cdot\text{g}^{-1}$ 为单位^[19]。

土壤总 DNA 使用土壤 DNA 试剂盒(Mo-Bio Laboratories Inc., US)从 0.5 g 土样中提取,提取物存储于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 用于后续分析。采用实时荧光定量 PCR 法测定种植前后土壤中真菌、细菌、氨氧化古菌(Ammonia-oxidizing archaea: AOA)和氨氧化细菌(Ammonia oxidizing bacteria: AOB)浓度。扩增体系为 20 μL ,配置如下:SYBY Premix exTaq 酶 10 μL , 1 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 扩增引物(见表 1), 1 μL DNA 模板。PCR 反应条件为: $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预变性 2 min; $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 变性 10 s, $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 30 s, $72\text{ }^{\circ}\text{C}$ 延伸 1 min, 40 个循环; $72\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 min。AOA 和 AOB 的标准曲线通过将 pGEM-Teasy 载体(Promega, Madison, US)插入土壤样品扩充得到的 *amoA* 基因。总细菌 16S rRNA 和真菌 18S rRNA 的标准曲线通过 DNA 基因提取剂分别从 *Escherichia coli* 和酵母提取获得。每一个基因都能获得较高的扩大效率(91%~98%), R^2 大于 0.992, 并且在负控制中没有观察到信号。

1.5 统计分析

实验所得数据用 Origin 8.0 软件作图并用 SPSS 19.0 进行统计分析,采用 Turkey($P<0.05$)法进行统计检测。

2 结果与分析

2.1 热解过程对污泥性质的影响

表 2 显示热解后的生物炭主要含有 C 和 S 元素,少部分 N 和 H 元素。污泥热解过程中 H 元素含量变化最大,但是 C/N 仅从 21.32 升至 23.27,污泥的 pH 由 7.50 升至 10.00。电导率的改变量为 66.07%,由 $524.67\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 增至 $871.33\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。热解过程使污泥的孔结构得到显著改善,其比表面积由 $0.60\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增至 $13.05\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。热解前后重金属 Ni 含量基本不变, Pb 和 Cd 含量降低,其他元素含量均增加。

2.2 生物炭的添加对堆肥成品的影响

表 3 为堆肥完成后三种肥料的性质。三种肥料的 pH 相近,均接近于中性;电导率按一般肥料、污泥肥料、生物炭肥料的顺序依次增大;三种肥料的 C/N 相近,约为 12;营养元素 Ca、Na、K 和 P 的含量按照一般肥料、污泥肥料、生物炭肥料的顺序增加;三种肥料的发芽率分别为 $75\%\pm 5\%$ 、 $87.5\%\pm 5\%$ 和 $95\%\pm 5\%$ 。

2.3 生物炭肥料对土壤理化性质的影响

图 1a 为不同处理种植前后土壤 pH 的变化。由于添加肥料的种类和量不同,所以种植前土壤 pH 不同,添加三种肥料的 pH 均高于对照组。种植后土壤的 pH 均高于种植前,且除对照组外其他处理组均接近于中性。图 1b 为不同处理种植前后土壤电导率的变化。肥料的添加增加了种植前土壤的电导率,种植后各处理组的电导率均高于种植前,除对照组外均高

表 3 三种肥料的物化性质

Table 3 Physical and chemical properties of fertilizers used

物化指标	一般肥料	污泥肥料	生物炭肥料
pH	6.80±0.00	6.86±0.00	6.88±0.01
电导率 EC/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	3 370.00±6.67	1 218.67±3.56	1 806.00±1.33
C/N	11.60	11.78	11.59
发芽率 GI/%	75±5	87.5±4.5	95±5
K/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	9.84±0.21	13.61 ±0.03	15.97 ±0.08
Na/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	1.76±0.01	4.29 ±0.01	5.25 ±0.02
P/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	8.44±0.33	8.80 ±0.45	9.83 ±0.40
Ca/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	3.85±0.04	17.06 ±0.13	21.10± 0.01
Ni/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	8.31±0.51	11.30±0.78	40.29±1.65
Cr/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	12.41±0.13	30.37±0.26	41.16±0.37
Mn/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	476.00±0.92	463.91±0.81	551.91±4.55

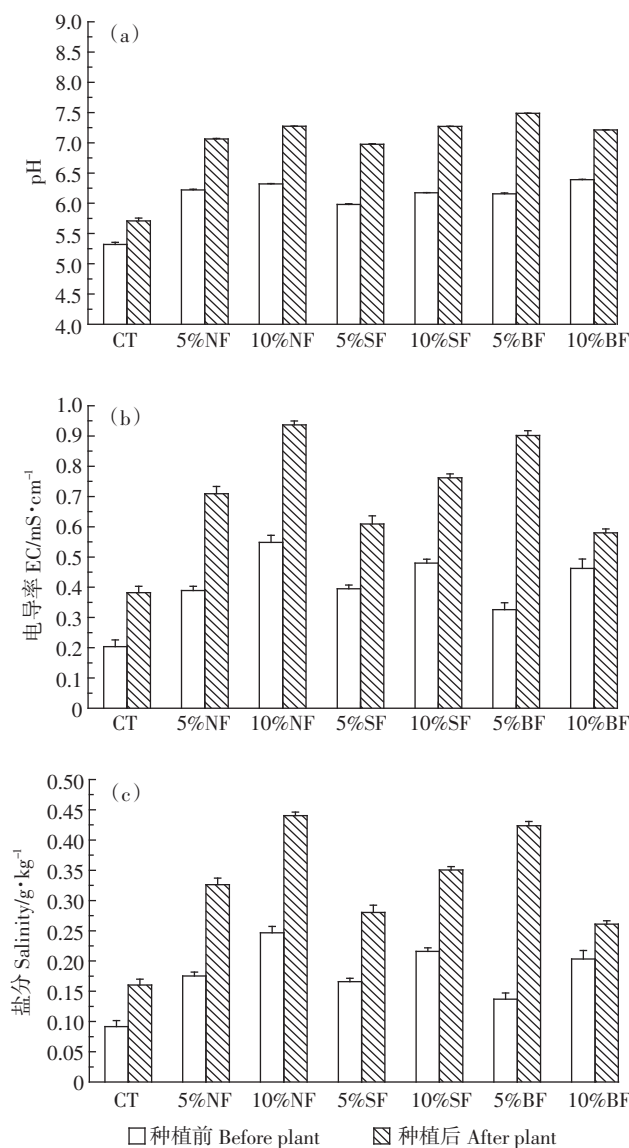


图1 不同处理种植前后土壤pH、电导率及盐分的变化

Figure 1 Soil pH, EC and salinity before and after plant under different treatments

于 $0.5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。图 1c 为不同处理种植前后土壤盐分的变化。与 pH 和电导率的变化相似,盐分在种植后得到增加,且由于肥料种类和添加量不同,土壤起始与最终盐分均不同,盐分的改变量也具有差异,其中 10%NF 与 5%BF 处理组的盐分在种植后高于其他处理组,最高达到 $0.44 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

表 4 为种植前后土壤中有效态锰和白菜中锰的含量。所有处理条件下土壤中有效态锰在种植后均下降,但是下降幅度随肥料的种类和添加量不同而异。污泥肥料处理组对锰的有效性降低作用最大,5%添加量时为 40.77%,10%添加量时为 42.73%,污泥肥料的添加量对其改变量没有显著影响。虽然生物炭肥料在 5%添加量下改变量只有 19.75%,但当添加量增加一倍时,其改变量达到 32.25%,增幅为 63.30%,表明生物炭肥料的添加量对其降低有效态锰含量具有显著影响。白菜地上部分锰的含量不随添加剂种类和用量的改变而改变,但是白菜根中锰的含量与种植后土壤中有效态锰含量具有显著的相关性 ($P < 0.05$),种植后土壤中有效态锰含量越高根系中锰含量越高。

图 2 为盆栽土种植前后不同形态锰的含量变化。表 4 中有效态锰含量是指酸溶态锰、少量的可还原态锰和少量的可氧化态锰。由图 2 可知,对照组在种植前后各个形态锰含量变化不大,而在其他处理组中,酸溶态含量减少,残渣态含量增加,可还原态和可氧化态含量变化不大。这说明,虽然堆肥的添加并不能减少土壤中锰的总含量,但添加肥料后土壤中锰形态主要由酸溶态转化为残渣态,进而使有效态锰含量降低、减少植物对锰的吸收。

2.4 生物炭肥料对土壤微生物性质的影响

2.4.1 生物炭肥料对土壤细菌和真菌的影响

图 3a 为盆栽土种植前后细菌总数的变化。未添

表 4 不同处理下种植前后土壤有效态锰和白菜中锰的含量

Table 4 Bioavailable Mn in soil and total Mn in cabbage before and after plant under different treatments

处理	土壤中锰有效态			白菜中锰含量	
	种植前/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	种植后/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	改变量 /%	地上部分/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	地下部分/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
CT	0.35 ± 0.02	0.34 ± 0.02	1.94	0.52 ± 0.03	2.48 ± 0.18
5%NF	0.42 ± 0.02	0.30 ± 0.02	28.40	0.39 ± 0.03	1.30 ± 0.03
10%NF	0.42 ± 0.03	0.31 ± 0.00	26.92	0.45 ± 0.07	1.32 ± 0.09
5%SF	0.37 ± 0.02	0.22 ± 0.01	40.77	0.53 ± 0.05	1.32 ± 0.02
10%SF	0.37 ± 0.02	0.21 ± 0.02	42.73	0.51 ± 0.01	1.02 ± 0.00
5%BF	0.41 ± 0.02	0.33 ± 0.02	19.75	0.50 ± 0.03	1.96 ± 0.03
10%BF	0.38 ± 0.01	0.26 ± 0.02	32.25	0.47 ± 0.03	1.28 ± 0.01

注: * 改变量 = $[(\text{种植前} - \text{种植后}) / \text{种植前}] \times 100\%$

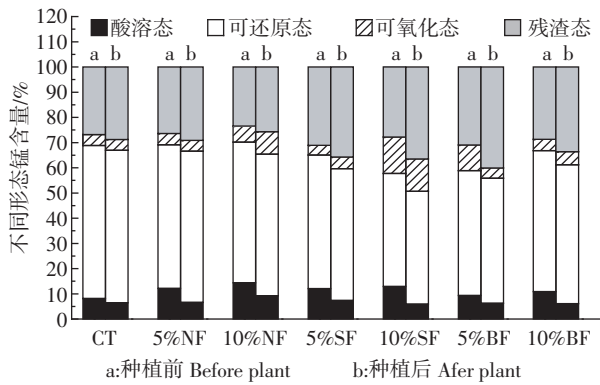


图2 不同处理种植前后土壤中不同形态锰含量的变化

Figure 2 The change of different species manganese in soil before and after plant under different treatment conditions

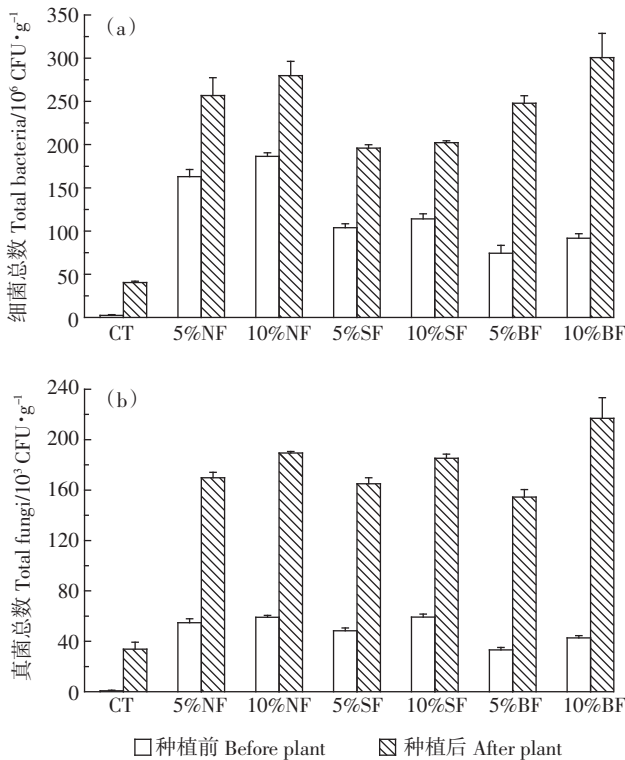


图3 不同处理种植前后土壤细菌和真菌总数的变化

Figure 3 Population of total bacteria and fungi in soil before and after plant under different treatments

加肥料的对照组在种植之前细菌总数浓度很低,经过栽培后,浓度稍有增加。种植前土壤的细菌总数因肥料而异,一般肥料组浓度最高,污泥肥料和生物炭肥料组相近。收割后的土壤细菌总数均增加,并且随肥料添加量的增加,细菌浓度增加,其中生物炭添加组的效果最明显,10%BF处理组的细菌浓度在收割后达到最高,为 $300.73 \times 10^6 \text{ CFU} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图3b为盆栽土种植前后真菌总数的变化,其变

化趋势与细菌相似。盆栽过程明显增加了土壤中真菌的浓度,三种肥料相对于对照组具有明显的调节效果。真菌浓度随肥料添加量的增加而增加,10%BF处理组的最终真菌浓度最高,为 $217.03 \times 10^3 \text{ CFU} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其他五个肥料添加组浓度相差不大。

2.4.2 生物炭肥料对土壤脱氢酶和脲酶的影响

图4a为盆栽土种植前后脱氢酶浓度的变化。对照组的脱氢酶起始浓度很低,仅有 $3.83 \mu\text{g IPTF} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,经过盆栽过程后有所增加,但效果不明显。肥料的添加对于脱氢酶的起始浓度具有明显的调节效果,10%NF处理组起始浓度最高,达到 $16.07 \mu\text{g IPTF} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,脱氢酶起始浓度随肥料添加量的增加而增加。白菜收获后所有处理组的脱氢酶浓度均上升,但肥料添加组的最终脱氢酶浓度差别不大,均达到 $30 \mu\text{g IPTF} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上。

图4b为盆栽土种植前后脲酶浓度的变化,其变化趋势与脱氢酶稍有不同。未添加肥料的对照组脲酶浓度在种植后得到增加,达到 $21.37 \mu\text{g NH}_3\text{-N} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。一般肥料和污泥肥料处理组的初始脲酶浓度随添加量的增加而显著增加,不同的是生物炭处理组的初始脲酶浓度由5%添加量时的 $39.30 \mu\text{g NH}_3\text{-N} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

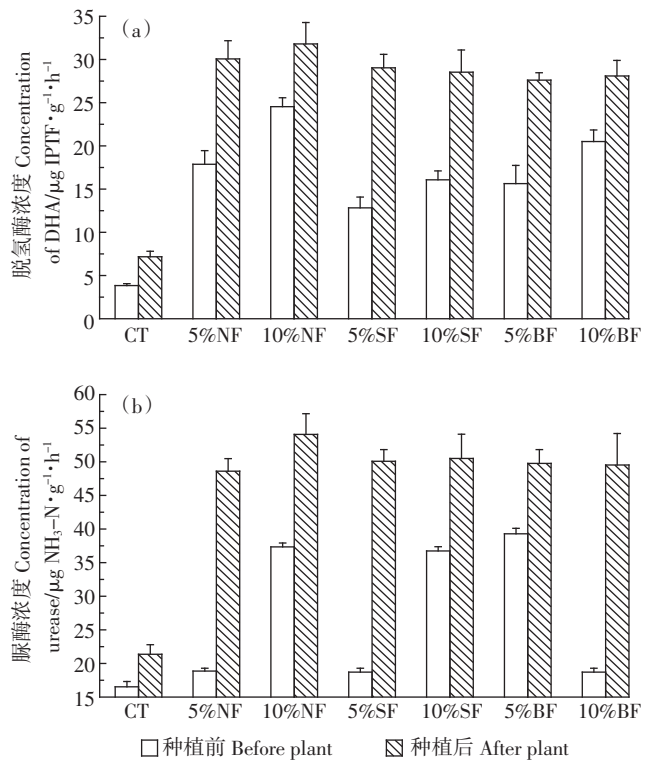


图4 不同处理种植前后土壤脱氢酶和脲酶浓度的变化

Figure 4 Activities of DHA and urease in soil before and after plant under different treatments

降低为 10%添加量时的 $18.71 \mu\text{g NH}_3\text{-N}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。但种植后肥料添加组的脲酶浓度差别不大,均较控制组有明显增加。

2.4.3 生物炭肥料对土壤氨氧化古菌和氨氧化细菌的影响

图 5a 为盆栽土种植前后氨氧化古菌浓度的变化。肥料的添加对土壤氨氧化古菌的初始浓度和最终浓度分别具有较好的调节作用,并且均随添加量的增加而增加。三种肥料在相同添加量时的最终浓度相似,最大浓度 $21.27\times 10^6 \text{CFU}\cdot\text{g}^{-1}$ 土出现在 10%BF 处理组。

图 5b 为盆栽土种植前后氨氧化细菌浓度变化。氨氧化细菌的初始浓度在对照组中很低,同时肥料添加组的初始浓度并未因肥料的种类和添加量的不同而有很大的差异,均在 $6\times 10^5 \text{CFU}\cdot\text{g}^{-1}$ 土左右。在一般肥料处理组中的浓度由于添加量的添加具有轻微减小的趋势,这种现象在污泥肥料处理组中更加明显。与之不同的是,生物炭肥料处理组的最终浓度随添加量具有明显的增加。

2.5 生物炭肥料对白菜生长的影响

图 6 为不同处理组白菜地上部分的重量。添加 5% 的 NF 能使白菜地上部分重量增加,使其生长效果

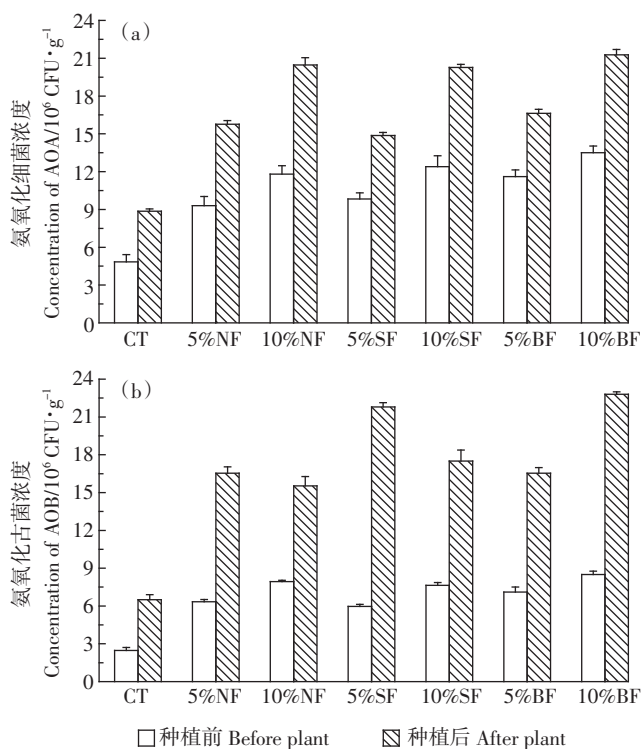


图 5 不同处理种植前后土壤氨氧化古菌和氨氧化细菌浓度的变化

Figure 5 Quantities of AOA and AOB in soil before and after plant under different treatments

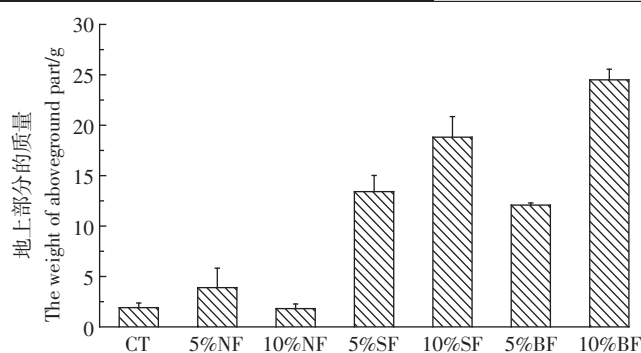


图 6 不同肥料条件下白菜地上部分的质量

Figure 6 Weight of aboveground parts of cabbage under different treatments

好于对照组,但效果不明显。增加一般肥料的添加量抑制了白菜的生长,使其产量降低,并低于对照组。添加污泥肥料和生物炭肥料能有效增加白菜的产量,并且随添加量的增加,产量呈增加趋势。此外,添加 5% 生物炭肥料的白菜产量稍低于添加 5% 污泥肥料的处理,但随着生物炭肥料添加量的增加,其产量显著增加。最大产量出现在 10%BF 处理组,约为对照组的 12 倍。

3 讨论

3.1 热解工艺对生物炭性质的影响

生物炭的得率和物性受热解条件的影响,如温度、停留时间和升温速率等^[3]。本文中水热污泥在 500 °C 下进行相对低温热解。污泥生物炭 pH 的升高可能是由于热解过程中碱金属的脱离^[21]。热解过程中挥发性物质的挥发导致氮、碳、氢三种元素含量的降低,同时也使钾、钠、磷、钙四种元素的含量增加,但是硫元素含量基本保持不变。导致物质表面碱度上升的原因可能是以胺官能团形式存在于炭化料中的有机氮在低温炭化的过程中逐渐转化为类吡啶化合物^[22]。生物炭具有较大的比表面积,这得益于热解过程中原料化学结构的改变。生物炭的比表面积不仅与热解温度、停留时间和升温速率有关,同时也受热解材料的性质影响。

3.2 生物炭的添加对堆肥过程的影响

堆肥是无氧条件下有大量微生物群落参与的一种有机废弃物的生物转化技术。堆肥成品肥料的品质与许多因素有关,如物料的 C/N、温度、含水率、有机质含量等^[23]。

电导率是反应肥料肥性的重要指标,可以反应肥料的品质及其物理性质等丰富信息^[24]。电导率值反应

了肥料的盐度,从而表明其在施用到土壤中时对植物生长可能存在的毒性或抑制作用^[25]。一般认为,基质提取液[样品:去离子=1:5(W/V)]电导率在 0.5~1.5 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 范围内盐度合适,在 1.5~2.0 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 范围内为高盐度,大于 2.0 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时对大部分植物来说盐度过高^[22]。一般肥料属于盐度过高,污泥肥料处于盐度合适范围内,生物炭肥料为高盐度。种植前肥料的添加对于土壤电导率具有初始的调节作用,均高于对照组,为土壤中微生物提供合适的栖息场所,从而促进植物的生长。

绝大多数所测金属元素的浓度按照一般肥料、污泥肥料、生物炭肥料的顺序呈现增加的趋势。实际上,堆肥过程中元素总浓度的增加是不可避免的,因为金属元素是不可降解性的,有机物降解的同时金属元素进行累积。生物炭肥料中金属总浓度高于其他组,表明生物炭的添加增加了有机物的损失和微生物活动的剧烈性,这可能是因为生物炭丰富的多孔结构为微生物生长提供了良好的环境。同时,钾、钠、磷、钙四种元素浓度的上升增加了肥料的肥效。

由于初始物料的不同,肥料固相的 C/N 不能当做一个衡量堆肥腐熟度的绝对指标,但 C/N 低于 20 左右可以作为一个参考值^[26]。三种不同添加剂堆肥的肥料 C/N 相似,约为 12,均低于参考值。发芽率是一个综合的生物学指标,被当作评价堆肥毒性和腐熟度的最敏感指标^[27],能反映某些与腐殖化无关的化学因素(如电导率)对植物生长可能存在的累积效果^[28]。一般认为,发芽率大于 50%表明堆肥无毒性,所有的处理组均高于这个阈值,并且生物炭处理组表现出了更高的腐熟度和更低的毒性,表明生物炭的添加能够更加有效地加速堆肥过程。

3.3 生物炭肥料对土壤理化性质的影响

添加肥料对于盆栽土的初始 pH、电导率及盐分具有调节作用,这主要是因为肥料的 pH 和电导率均高于土壤,而每个处理土的总重相同。土壤初始物化性质的改善为微生物的新陈代谢提供了良好的条件,使微生物的数量和活性均增加。添加剂在盆栽过程中进一步改善了土壤的性质,使其 pH 上升至中性,调节土壤盐度到达适合植物生长的范围,为微生物提供良好的栖息环境,从而促进植物的生长。

锰元素是植物生长的一种必需元素,但是随着土壤中锰含量的增加,由植物转移到人体的可能性也增加,可能会对人和动物造成锰中毒或帕金森病,对植物造成危害^[29]。土壤中锰主要以完全水解的 Mn^{2+}

存在^[30],并成为植物主要吸收的形式^[31]。土壤中有有效性的 $\text{Mn}(\text{II})$ 转化为不具有有效性的 $\text{Mn}(\text{IV})$ 这一过程不是自发的,主要由相关的无机化能营养细菌主导。锰的减少量不仅与化学和微生物反应有关^[32],同时也受如土壤温度和潮湿度这样的气候条件的影响^[33],但是植物吸收锰元素具体机理的相关信息并不多。土壤种植之后锰元素有效性的降低可能主要是由于有效态锰的氧化和沉淀。相关研究表明,在极其低($<3\text{ }^{\circ}\text{C}$)和高($>52\text{ }^{\circ}\text{C}$)的温度下并不会发生锰的自氧化^[34],锰的自氧化作用只会在 $\text{pH}>8$ 时发生,而这一 pH 对于大多数肥沃的农用土壤来说非常高^[35]。锰元素在典型的 pH 范围内(pH 5~8)具有很高的氧化还原敏感性和氧化还原电位($-0.3\sim-0.7\text{ V}$)^[36],所有处理组的土壤 pH 均达到了这一范围,添加剂能与土壤中丰富的配体反应,如矿物离子、螯合物、腐植酸和部分能驱动锰循环的微生物^[34]。pH 是影响金属离子吸附与脱附的重要因素^[37],pH 在影响表面电荷和化学吸附过程的同时能改变土壤中微量元素的离子化过程^[38]。有研究发现,生物炭表面的阳离子交换强度随 pH 的增加而增加,从而反过来增强微量元素的吸附,使其有效性降低^[39]。同时,生物炭的含氧官能团在与金属离子形成复合物的过程中具有重要作用^[40-41]。

3.4 生物炭肥料对土壤微生物性质的影响

土壤微生物是土壤养分转化与腐殖质形成过程的重要参与者,而土壤酶活性反映土壤微生物的活性,代表土壤中物质代谢的旺盛程度,在一定程度上可反映作物对养分的吸收利用与生长发育状况,是土壤肥力的重要指标^[42]。研究表明,土壤微生物量及其酶的活性较其他土壤性质更迅速地响应施肥管理、种植体系以及土地利用方式的变化^[43-44]。

3.4.1 生物炭肥料对土壤细菌和真菌的影响

土壤微生物参与土壤众多生物化学过程,包括有机残留物的降解、有机质的转化、营养物质的矿化和固定以及土壤团聚体的形成和稳定,同时也是土壤养分的储存库和植物生长可利用养分的一个重要来源^[45]。细菌在土壤有机物和无机物转化过程中起着重要作用,真菌在土壤碳素和能源循环过程中起着巨大作用。一般肥料添加初期,其细菌和真菌浓度均较高,但随着植物的生长,生物炭肥料组的细菌和真菌数量显著增加,并高于一般肥料组。生物炭独特的表面特性使其对土壤水溶液中不同形态存在的元素有很强的吸附作用,同时,土壤的持水能力和供水能力得到提高。生物炭减少水溶性营养离子的溶解迁移,

避免营养元素的淋失,并在土壤中持续而缓慢地释放,相当于营养元素的缓释载体,从而达到保持肥力的效果^[46]。另一方面,一般肥料和污泥肥料在堆肥过程中可能存在的如重金属、部分病原体和堆肥过程中产生的有害中间产物在种植过程中慢慢显现对植物生长的抑制作用。

3.4.2 生物炭肥料对土壤脱氢酶和脲酶的影响

脱氢酶是有氧呼吸作用中的一种催化剂,作为电子传递体系中催化有机质脱氢作用的第一个酶,它在有机质的分解过程中具有关键作用,可以作为评价细胞总氧化活性的指标,因此脱氢酶活性可以用来表征土壤微生物活性的强度^[17,47]。种植初期脱氢酶活性的增加表明肥料的添加对土壤具有良好的调节作用,促进微生物活动;种植完成后土壤脱氢酶活性均得到增加,其中5%SF处理组达到了最大改变量126.23%。

脲酶活性可表征土壤氮素供应强度,土壤中的脲酶可以转化尿素释放 NH_4^+ 。种植初期,一般肥料和污泥肥料中脲酶浓度随添加量的增加而增加,一方面可能是因为堆肥中本身携带了大量菌群,另一方面可能是因为原料中有机质含量高,营养丰富,促进了耗氧微生物的生长和酶的合成。生物炭肥料添加量的增加反而降低脲酶活性,可能是因为生物炭对酶分子的吸附保护酶促反应结合位点,从而抑制了酶促反应的进行^[48]。种植之后脲酶浓度的增加表明土壤性质的改善,微生物活动的增强,但各添加组的最终脲酶浓度差异不大,可能是因为白菜收割时微生物的各种代谢条件均适宜,正处在生长期,抑制作用并未显现出来。

3.4.3 生物炭肥料对土壤氨氧化古菌和氨氧化细菌的影响

将氨氧化成亚硝酸盐再进一步氧化成硝酸盐的硝化反应是氮元素地球化学循环中的一个重要部分,氨氧化细菌和氨氧化古菌是硝化作用中重要的两类微生物^[49]。土壤中这两种菌含量越高,硝化作用越强,说明转化成可利用态氮的能力越强,植物可吸收的氮越多。无论是种植初期还是种植完成时,肥料的添加均能有效增加土壤硝化作用相关微生物的浓度。这种增强作用是由于土壤整体性质的改善,如营养成分、酸碱度、盐度、持水能力、微生物数量等。

3.5 生物炭肥料对白菜生长的影响

一般肥料添加量的增加并没有相应地使白菜产量增加,反而使其下降。这可能是因为添加量增加的同时也使有害物质的量增加,如重金属、部分病原体

和堆肥过程中产生的有害物质^[50]。另一方面,作物的生长需要土壤的盐分处于合适的范围,肥料的添加会改变土壤盐分的含量进而影响作物的生长。过高的盐分将起到一定的抑制作用,如10%NF和5%BF处理组等,过低的盐分则无法为植物生长提供足够的有机营养物质,如对照组。白菜的产量随污泥肥料和生物炭肥料的增加而增加,表明污泥肥料和生物炭肥料对植物生长具有促进作用。三种肥料重金属含量差别不大,而堆肥温度相近,可能主要是堆肥过程中产生的有害物质对植物的生长产生了抑制。这与发芽率实验的结果一致,说明污泥和生物炭的添加更有利于堆肥成品的无害化,且生物炭的效果更好。理想产量的取得与许多因素有关,如初始时土壤合适的pH和电导率、充足的营养物质、丰富的微生物种类和较高的微生物活性。

施加污泥生物炭堆肥肥料对土壤及作物的长期影响需要进一步研究,对土壤微生物性质改善的具体机理也有待开展更深层次的探究。

4 结论

(1)添加污泥生物炭能够加快猪粪的堆肥进程,降低堆肥成品的有害性并提高堆肥品质。

(2)无论在盆栽的初期还是种植完成时,污泥生物炭肥料的添加都能够有效改善污染土壤的物化性质,如调节土壤pH和电导率。

(3)污泥生物炭肥料的添加能够有效改善土壤微生物性质,如通过增加土壤微生物种群数量、提高相关反应酶的活性来增强土壤的硝化能力、改善土壤肥力,并促进养分转化及作物对养分的吸收利用,进而改善生长发育状况。

(4)白菜栽培结果表明,污泥生物炭肥料的添加一方面能有效增加作物产量,其中10%BF处理组较对照组增产约20倍,另一方面能够降低污染土壤中锰的有效性,将部分酸溶态锰转化为残渣态。

参考文献:

- [1] Kistler W F, Brunner P H. Behavior of chromium, nickel, copper, zinc, cadmium, mercury, and lead during the pyrolysis of sewage sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 1987, 21(7):704-708.
- [2] Karayildirim T, Yanik J, Yuksel M, et al. Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges[J]. *Fuel*, 2006, 85(10-11):1498-1508.
- [3] Agrafioti E, Bouras G, Kalderis D, et al. Biochar production by sewage sludge pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 101:72-78.

- [4] Fonts I, Azuara M, Gea G, et al. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85(1-2):184-191.
- [5] Gasco G, Blanco C G, Guerrero F, et al. The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 74:413-420.
- [6] Sanchez M E, Menendez J A, Dominguez A, et al. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2009, 33(6-7):933-940.
- [7] Mendez A, Gasco G. Optimization of water desalination using carbon-based adsorbents[J]. *Desalination*, 2005, 183(1-3):249-255.
- [8] Wang X J, Xu X M, Liang X, et al. Adsorption of copper(II) onto sewage sludge-derived materials via microwave irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3):1226-1233.
- [9] Khan S, Chao C, Waqas M, et al. Sewage sludge biochar influence upon rice(*Oryza sativa* L.) yield, metal bioaccumulation and greenhouse gas emissions from acidic paddy soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15):8624-8632.
- [10] Andrey B, Teresa J, David C L. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer[J]. *Carbon*, 2001, 39(13):1971-1979.
- [11] Rio S, Faur-brasquet C, Le L, et al. Structure characterization and adsorption properties of pyrolyzed sewage sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(11):4249-4257.
- [12] Petric I, Sestan A, Ssetan I. Influence of wheat straw addition on composting of poultry manure[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2009, 87(3):206-212.
- [13] Dias B O, Silva C A, Higashikawa F S, et al. Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure:Effect on organic matter degradation and humification[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(4):1239-1246.
- [14] 张翔, 张耿峻, 汪印, 等. 蘑菇培养土生物炭堆肥化利用及其对水稻生长的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(10):2036-2041. ZHANG Xiang, ZHANG Ken-lin, WANG Yin. Influence of biochar from spent mushroom substrate on properties of pig manure compost and rice growth[J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2014, 33(10):2036-2041.
- [15] Jindo K, Sanchez-monedero M A, Hernandez T, et al. Biochar influences the microbial community structure during manure composting with agricultural wastes[J]. *The Science of the Total Environment*, 2012, 416(1):476-481.
- [16] Lindsay W L, Norvell W A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1978, 42(3):421-428.
- [17] Casida D A, Santoro T. Soil dehydrogenase activity[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1964, 98(6):371-376.
- [18] Singh J, Singh D K. Dehydrogenase and phosphomonoesterase activities in groundnut(*Arachis hypogaea* L.) field after diazinon, imidacloprid and lindane treatments[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(1):32-42.
- [19] Ohlinger R, Kandeler E, Margesin R. Methods in soil biology[M]. New York:Springer-Verlag, 1996:301-304.
- [20] Shinogi Y, Yoshida H, Koizumi T, et al. Basic characteristics of low-temperature carbon products from waste sludge[J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, 7(3):661-665.
- [21] Bagreev J. Efficient hydrogen sulfide adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge derived fertilizer modified with spent mineral oil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(1):345-351.
- [22] Lou R, Wu S, LV G, et al. Energy and resource utilization of deinking sludge pyrolysis[J]. *Applied Energy*, 2012, 90(1):46-50.
- [23] Gaskin J W, Steiner C, Harris K, et al. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use[J]. *Transactions of the ASABE*, 2008, 51(6):2061-2069.
- [24] Huang G F, Wong J W, Wu Q T, et al. Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust[J]. *Waste Management*, 2004, 24(8):805-813.
- [25] Hirai M F, Chanyasak V, Kubota H. A standard measurement for compost maturity[J]. *Biocycle*, 1983, 24(6):54-56.
- [26] Zucconi F, Fortw M, Monac A, et al. Evaluating toxicity of immature compost[J]. *Biocycle*, 1981, 22(2):54-57.
- [27] Zeng F, Ali S, Zhang H, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(1):84-91.
- [28] Vattanian M, Henry M. Manganese cations increase the mutation rate of human immune deficiency virus type 1 *ex vivo*[J]. *Journal of General Virology*, 1999, 80(8):1983-1986.
- [29] Tong Y, Rengel Z, Graham R D. Effects of temperature on extractable manganese and distribution of manganese among soil fractions[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1995, 26(11-12):1963-1977.
- [30] Pittman J K. Managing the manganese: Molecular mechanisms of manganese transport and homeostasis[J]. *New Phytologist*, 2005, 167(3):733-742.
- [31] Uren N C. Chemical-reduction of an insoluble higher oxide of manganese by plant-roots[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 1981, 4(1):65-71.
- [32] Hebborn C A, Pedas P, Schjoerring J K, et al. Genotypic differences in manganese efficiency:Field experiments with winter barley(*Hordeum vulgare* L.)[J]. *Plant and Soil*, 2005, 272(1-2):233-244.
- [33] Thompson I A, Huber D M, Guest C A, et al. Fungal manganese oxidation in a reduced soil[J]. *Environmental Microbiology*, 2005, 7(9):1480-1487.
- [34] Graham R D, Hannam R J, Uren, N C. Manganese in soils and plants [M]. Dordrecht:Kluwer Academic Publishers, 1988:101-106.
- [35] Delaune R D, Reddy K R. Encyclopedia of soils in the environment[M]. Amsterdam:Elsevier Ltd, 2005:234-235.
- [36] Zheng R L, Cai C, Liang J H, et al. The effects of biochars from rice residue on the formation of iron plaque and the accumulation of Cd, Zn, Pb, As in rice(*Oryza sativa* L.) seedlings[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(7):856-862.
- [37] Kolodnynska D, Wnetrzak R, Leahy J J, et al. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197:295-305.

- [38] Harvey O R, Herbert B E, Rhue R D, et al. Metal interactions at the biochar-water interface: Energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5550-5556.
- [39] Uchimiya M, Bannon D I, Wartelle L H. Retention of heavy metals by carboxyl functional groups of biochars in small arms range soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(7): 1798-1809.
- [40] Jiang J, Xu R K. Application of crop straw derived biochars to Cu(II) contaminated Ultisol: Evaluating role of alkali and organic functional groups in Cu(II) immobilization[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 133: 537-545.
- [41] 马晓霞, 王莲莲, 黎青慧, 等. 长期施肥对玉米生育期土壤微生物量碳氮及酶活性的影响[J]. *生态学报*, 2012, 32(17): 5505-5511.
- MA Xiao-xia, WANG Lian-lian, LI Qing-hui, et al. Effects of long-term fertilization on soil microbial biomass carbon and nitrogen and enzyme activities during maize growing season[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2012, 32(17): 5505-5511.
- [42] 贾伟, 周怀平, 解文艳, 等. 长期有机无机肥配施对褐土微生物生物量碳、氮及酶活性的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2008, 14(4): 700-705.
- JIA Wei, ZHOU Huai-ping, XIE Wen-yan, et al. Effects of long-term in organic fertilizer combined with organic manure on microbial biomass C, N and enzyme activity in cinnamon soil[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2008, 14(4): 700-705.
- [43] Liu E K, Zhao B Q, Mei X R, et al. Effects of no-tillage management on soil biochemical characteristics in Northern China[J]. *Journal of Agricultural Science*, 2010, 148(2): 217-223.
- [44] Pignataro M C, Mocali S. Assessment of soil microbial functional diversity in a coppiced forest system[J]. *Applied Soil Ecology*, 2012, 62: 115-123.
- [45] 韩光明, 孟军, 曹婷, 等. 生物炭对菠菜根际微生物及土壤理化性质的影响[J]. *沈阳农业大学学报*, 2012, 43(5): 515-520.
- HAN Guang-ming, MENG Jun, CAO Ting, et al. Effect of biochar on microorganisms quantities and soil physicochemical property in rhizosphere of spinach[J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2012, 43(5): 515-520.
- [46] Chendrayan K, Adhya T K, Sethunathan N. Dehydrogenase and invertase activities of flooded soils[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 1980, 12(3): 271-273.
- [47] Czimczik C I, Masiello C A. Controls on black carbon storage in soils[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2007, 21(3): GB3005.
- [48] Luo J F, Lin W T. Research progress of ammonia-oxidizing archaea[J]. *Journal of South China University of Technology*, 2013, 41(12): 107-114.
- [49] McBride M B. Toxic metals in sewage sludge-amended soils: Has promotion of beneficial use discounted the risks?[J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, 8(1): 5-19.