

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 Ran, MENG Hai-bo, SHEN Yu-jun, 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.

改性生物炭对猪粪堆肥过程重金属钝化效果研究

李冉^{1,2,3}, 孟海波^{2,3}, 沈玉君^{2,3}, 周海宾^{2,3}, 张曦^{2,3}, 文宏达^{1*}

(1. 河北农业大学资源与环境科学学院, 河北保定 071001; 2. 农业部规划设计研究院农村能源与环保研究所, 北京 100125; 3. 农业部资源循环利用技术与模式重点实验室, 北京 100125)

摘要:为进一步提高猪粪堆肥中重金属钝化效果,以猪粪和玉米秸秆为原料,以未改性处理、NaOH改性处理和FeCl₃改性处理等3种生物炭为钝化剂进行堆肥试验,以未添加生物炭的处理作为对照(CK),研究不同改性生物炭对猪粪堆肥效果及重金属Cu、Zn、Pb形态的影响。试验结果表明:四个处理堆肥高温期维持天数及种子发芽指数达到无害化要求,腐熟堆肥均呈碱性(8.0~9.0),堆肥结束后添加未改性生物炭和NaOH改性生物炭的处理EC值略高于4 mS·cm⁻¹,分别为4.06 mS·cm⁻¹和4.04 mS·cm⁻¹。添加生物炭的处理重金属钝化效果均显著高于CK,添加FeCl₃改性生物炭对重金属Cu、Zn、Pb表现出相对较好的钝化能力,钝化效果分别为78.70%、43.53%、66.45%。综合分析,在堆肥过程中添加FeCl₃改性生物炭(添加比例为干物质的24%)更有利于实现堆肥过程中重金属钝化,提升堆肥产品质量。

关键词:堆肥;改性生物炭;重金属;钝化

中图分类号:X71 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)10-2304-08 doi:10.11654/jaes.2017-1734

Immobilization of heavy metals by modified biochar during composting of pig manure

LI Ran^{1,2,3}, MENG Hai-bo^{2,3}, SHEN Yu-jun^{2,3}, ZHOU Hai-bin^{2,3}, ZHANG Xi^{2,3}, WEN Hong-da^{1*}

(1. College of Resources and Environment Science, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China; 2. Institute of Energy and Environmental Protection, Chinese Academy of Agricultural Engineering, Beijing 100125, China; 3. Key Laboratory of Technologies and Models for Cyclic Utilization from Agricultural Resources, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Abstract: Residual heavy metals in pig manure compost are a potential risk to soil and food security. Three kinds of biochar: unmodified biochar, NaOH-modified biochar, and FeCl₃-modified biochar were added during pig manure composting to illustrate their heavy metals immobilization effect. The temperature, pH values, and EC values of the compost were determined. The distribution of different phases of Cu, Zn, and Pb was detected by modified BCR sequential extraction method, and their immobilization rate was determined. The results showed that all four treatments met the requirements of harmless treatment when the temperature was maintained above 55 °C for over 5 d, and the seed germination index reached 80%~85%. The pH values of the four composts were 8.0~9.0. The EC value of composts treated with FeCl₃-modified biochar was 3.53 mS·cm⁻¹, while the EC values was just above 4.0 mS·cm⁻¹ in the compost treated with unmodified biochar and NaOH-modified biochar. The immobilization rate of heavy metals was significantly higher in biochar treated compost than in the control. Furthermore, the immobilization rate of Cu, Zn, and Pb (78.70%, 43.53%, and 66.45%, respectively) was the highest in the compost treated with FeCl₃-modified biochar among the three kinds of biochar. These results suggest that modified biochar can improve immobilization in pig compost, and indicate its potential to alleviate the risk of heavy metals contamination of pig manure treatment and disposal.

Keywords: composting; modified biochar; heavy metal; immobilization

收稿日期:2017-12-19 录用日期:2018-02-08

作者简介:李冉(1993—),女,河北保定人,硕士研究生,主要从事农业废弃物资源化利用技术研究。E-mail:zran66@163.com

*通信作者:文宏达 E-mail:2804529324@qq.com

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFD08006030):好氧发酵过程重金属钝化及高效生物除臭关键技术与设备研究

Project supported: The National Key Research and Development Program of China (2016YFD0800603): Technology and Equipment of Heavy Metals Immobilization and Biological Deodorization During Composting

为增强畜禽抗病能力,一些重金属元素如铜(Cu)、锌(Zn)、镉(Cd)、铅(Pb)、砷(As)等被广泛应用于饲料添加剂中^[1]。研究显示,畜禽粪便有机肥的施用已逐渐成为部分地区农田重金属的主要来源之一^[2]。在堆肥过程中添加钝化材料,降低畜禽粪便中重金属活性,是降低重金属污染风险的一种常用方法^[3-5]。在堆肥过程中,物料中有机物的积累和有机肥物料中的腐殖化进程有助于重金属向稳定形态转化^[6-8],而微生物对腐殖质的形成起重要作用,因此在堆肥过程中添加微生物也会有效促进堆肥过程中重金属迁移性和生物有效性的降低^[9]。生物炭由于具有多孔、比表面积大、重金属吸附能力强等特点而被广泛应用于受污染土壤的修复^[10-11]。其对重金属的钝化是以物理吸附与化学吸附方式结合进行,包括直接的物理吸附、与生物炭表面官能团或离子结合或交换反应以及一些静电吸附等^[12]。大多数研究都是单一生物炭处理单一重金属,且不同的改性方法对重金属的吸附固定能力也不同。侯月卿等^[13]在猪粪堆肥发酵中添加生物炭和腐植酸等不同钝化材料,研究了对发酵效果及重金属Cu、Pb、Zn、Cd形态的影响,结果表明,对四种重金属的最佳钝化剂分别为花生壳生物炭、玉米秸秆炭、生物腐植酸、木屑炭,其钝化效果分别为65.79%、57.2%、64.94%、94.67%。研究表明,通过酸处理、碱处理、胺化、表面活性剂改性、磁性改性等改性方法处理生物炭较未改性的生物炭具有更好的吸附性能。采用碱改性可增加生物炭表面含氧官能团的数量,含氧官能团的表面络合和离子交换作用有利于固定重金属离子^[14]。采用磁性改性方法改性后的生物炭吸附活性位点和酸性官能团含量增加,表面极性增强,有利于吸附重金属^[15]。已有文献报道了两种改性处理的生物炭用于对水中目标污染物的去除,但尚无将这类改性生物炭应用于堆肥过程中对重金属的钝化效应研究。本试验以猪粪为例,研究了NaOH和FeCl₃改性生物炭在堆肥过程中对重金属Cu、Zn、Pb钝化效果的影响,可为提高畜禽粪便堆肥过程中重金属钝化效果以及提升有机肥品质提供技术指导。

表1 供试材料的理化性质

Table 1 Physicochemical characteristics of compost materials

物料 Material	含水率 Water content/%	总碳质量分数 Total carbon mass fraction/%	总氮质量分数 Total nitrogen mass fraction/%	碳氮比 C/N ratio	Cu质量分数 Mass fraction of Cu/mg·kg ⁻¹	Zn质量分数 Mass fraction of Zn/mg·kg ⁻¹	Pb质量分数 Mass fraction of Pb/mg·kg ⁻¹
猪粪 Pig manure	69.16±1.23	9.04±0.11	0.56±0.12	16.14	1 070.45±33.45	1 456.55±51.32	120.14±11.63
秸秆 Straw	11.75±0.41	42.17±2.34	0.76±0.12	55.49	3.44±0.31	15.25±0.32	2.61±0.03
生物炭 Biochar	6.77±0.23	69.32±2.63	1.01±0.22	68.63	0.09±0.01	0.51±0.07	0.33±0.03

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试猪粪取自于北京某养猪场;玉米秸秆取自北京顺义赵全营周边农田,粉碎至1 cm左右的小段;生物炭以花生壳为原料,采用生物质连续热解炭化设备,在500 ℃、热解30 min条件下制得,生物炭过60~80目筛;微生物菌剂购于山东亿安生物科技有限公司。供试材料的基本性状见表1。

1.2 生物炭改性方法

NaOH改性方法:生物炭用去离子水清洗后煮沸2 h,去除表面杂质,105 ℃干燥4 h后,置于干燥器中备用;将40 g生物炭置于聚四氟乙烯烧杯中,加入150 mL 2 mol·L⁻¹ NaOH,70 ℃下反应2 h后,置于摇床中35 ℃、100 r·min⁻¹反应24 h,用去离子水清洗至水为中性,置于干燥器内备用^[16]。

FeCl₃改性方法:取FeCl₃·6H₂O溶于一定体积的蒸馏水中,按生物炭:FeCl₃·6H₂O为20:1(以纯铁质量计)的比例加入生物炭搅拌均匀,于80 ℃恒温水浴锅中蒸干,置于恒温烘箱中80 ℃烘至恒质量,转移至密封罐中于马弗炉内升温至500 ℃恒温1 h制得^[17]。

生物炭理化性质见表2。

1.3 实验设计

以猪粪为原料,以粉碎1 cm长的玉米秸秆为调理剂,将调理剂、菌剂与猪粪混合,调节含水率至65%~70%、C/N比至25:1~30:1,添加生物炭后混合均匀。试

表2 生物炭理化性质

Table 2 Physicochemical properties of biochar

生物炭种类 Biochar species	比表面积 Specific surface area/m ² ·g ⁻¹	孔径 Aperture/μm	孔隙率 Porosity/%	pH值 pH value
未改性 Unmodified	4.12	4.10	71.25	7.92
NaOH改性 NaOH modified	4.33	2.18	70.40	9.74
FeCl ₃ 改性 FeCl ₃ modified	28.39	0.14	78.57	4.53

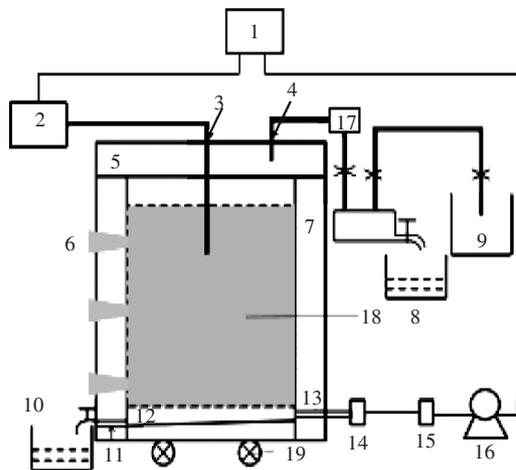
验共设4个处理,即:

- F1:猪粪+秸秆+未改性生物炭+菌剂;
 F2:猪粪+秸秆+NaOH改性生物炭+菌剂;
 F3:猪粪+秸秆+FeCl₃改性生物炭+菌剂;
 CK:猪粪+秸秆+菌剂。

生物炭和菌剂添加量分别为猪粪干物质的量的24%和1.5%。混合物料置于自主研发的好氧发酵装置(容积为60 L,图1)中进行发酵,采用鼓风机进行曝气供气,通风量控制在 $0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ [18]。

1.4 样品采集与保存

分别于第0、1、3、5、8、12、16、20、30 d采集堆体上、中、下三层物料,制备混合样品,每次采样200 g左右,鲜样置于储存冰箱4℃备用。测定样品含水率、



1. 电脑 Computer; 2. 温度采集器 Temperature collector; 3. 温度探头接口 Temperature probe interface; 4. 尾气探头接口 Exhaust probe interface;
 5. 盖子 Cover; 6. 取样口 Sampling port; 7. 保温层 Insulating layer;
 8. 排水处 Drainage port; 9. 尾气处理 Exhaust gas treatment;
 10. 渗滤液收集 Leachate collected; 11. 渗滤液排出口 Leachate discharge outlet; 12. 筛板 Sieve plate; 13. 进气口 Air inlet;
 14. 流量计 Flowmeter; 15. 电磁阀 Electromagnetic valve;
 16. 气泵 Gas mercury; 17. 尾气传感器 Exhaust gas sensor;
 18. 物料层 Material layer; 19. 轮子 Wheel

图1 强制通风静态堆肥反应器示意图

Figure 1 Sketch map of static pile composting reactor with mandatory ventilation

pH值、电导率(EC)。第0 d和第30 d的部分样品于冷冻干燥机内冻干,用于测定混合物料中重金属Cu、Zn、Pb形态变化。上述各指标测3次重复。

1.5 分析方法

本实验中温度采用发酵罐内温度探头实时进行监测。生物炭、秸秆、猪粪等样品的碳氮含量采用元素分析仪(FLASH 2000, Thermo Scientific)分析。比表面积和孔径,采用比表面仪(JW-DA, 精微高博科技有限公司)测定。将堆肥样品和水按固液比为1:10 (m:V)混合,200 r·min⁻¹振荡浸提1 h,4000 r·min⁻¹离心10 min,过滤得到上清液,测定pH值和EC。GI的测定为取上述浸提液10 mL至垫有滤纸的玻璃皿中,均匀排列20粒白菜种子后放置在25℃恒温培养箱中,同时以蒸馏水作为空白试验,培养48 h后,测定种子发芽数量和发芽种子的根长,并计算种子发芽指数,用于堆肥结束后表征有机肥样品毒性,GI(%)由公式(1)计算[19]:

$$GI = \frac{\text{浸提液种子发芽率} \times \text{根长}}{\text{对照种子发芽率} \times \text{根长}} \times 100\% \quad (1)$$

重金属各形态采取改进的BCR法[20](表3)提取后消解,采用电感耦合等离子体原子发射仪(ICPE-2000, 日本岛津)进行分析。

重金属不同形态分配率由公式(2)计算,采用可交换态分配率的变化作为重金属的钝化效果检验指标,由公式(3)计算[21]:

$$\text{分配率} = \frac{\text{不同形态该重金属质量分数}}{\text{该重金属总质量分数}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{可交换态钝化效果} = \frac{\text{堆前分配率} - \text{堆后分配率}}{\text{堆前分配率}} \times 100\% \quad (3)$$

试验中用标准样品GSS-6进行质量控制,将改进BCR连续测定各形态质量分数之和与国家标准土壤物质中重金属总量进行了比较[22],计算出回收率如表4。由表4可知,各重金属元素的回收率在90.02%~96.81%之间。

表3 改进的BCR顺序提取方法

Table 3 Modified BCR(European Communities Bureau of Reference) sequential extraction method

形态 Morphology	提取剂 Extractant	操作方法 Operation method
可交换态 EXCH(Exchangeable form)	0.11 mol·L ⁻¹ 冰醋酸	固液比1:40(g·mL ⁻¹), 22±5℃, 振荡16 h, 3000 r·min ⁻¹ 离心20 min
还原态 RF(Reducible form)	0.5 mol·L ⁻¹ 盐酸羟胺溶液, 2 mol·L ⁻¹ 的硝酸溶液调节pH值至1.5	固液比1:40(g·mL ⁻¹), 22±5℃, 振荡16 h, 3000 r·min ⁻¹ 离心20 min
氧化态 OF(Oxidizable form)	8.8 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ , 硝酸调节pH值至2~3; 1 mol·L ⁻¹ 醋酸铵, 硝酸调节pH值至2	固液比1:50(g·mL ⁻¹), 加入8.8 mol·L ⁻¹ 双氧水, 85℃水浴至近干消化2次(偶尔振荡), 加入1 mol·L ⁻¹ 醋酸铵, 振荡16 h, 3000 r·min ⁻¹ 离心20 min
残渣态 RESI(Residual form)	8 mL王水+3~5滴双氧水+1 mL硝酸	消解残余固体, 过滤分离定容至50 mL

表4 质量控制数据

Table 4 Data of quality control

元素 Element	BCR连续测定各形态之和 Sum of various fractions/ mg·kg ⁻¹	标准值 Standard value/ mg·kg ⁻¹	回收率 Recovery rate/%
Cu	377.56±14.24	390.00±14.00	96.81±3.65
Zn	97.32±3.94	97.00±6.00	90.02±4.06
Pb	293.52±16.63	314.00±13.00	93.48±5.29

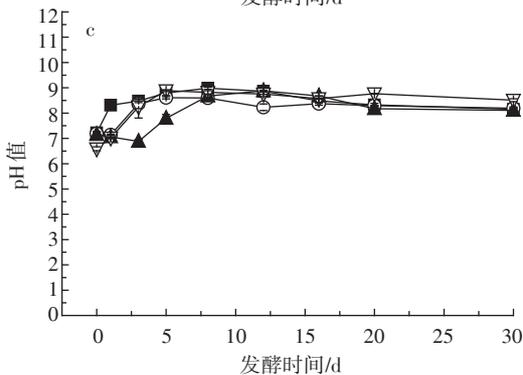
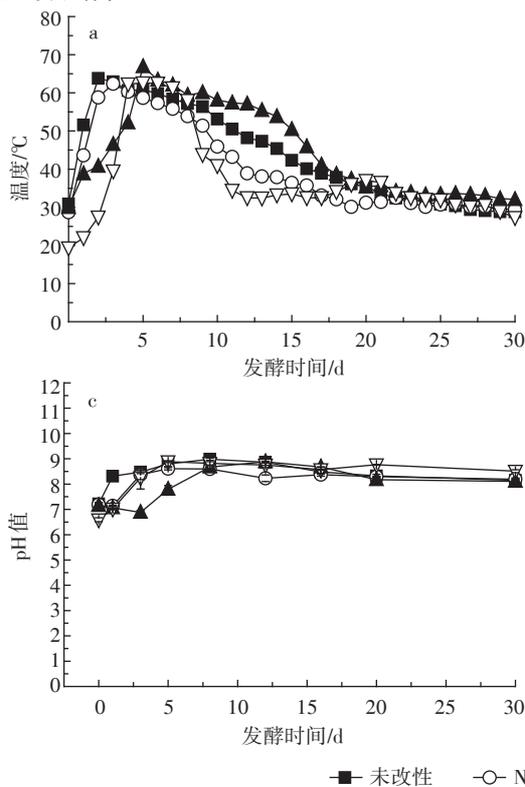
1.6 数据处理

数据作图采用 Origin 9.0, LSD 差异性检验采用 SPSS 19.0。

2 结果与分析

2.1 不同处理对堆肥理化性质的影响

不同处理堆肥温度变化如图2a所示,各处理均顺利升温进入高温期($\geq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$),高温持续时间分别达到11、8、12 d和5 d。根据《粪便无害化卫生标准》(GB 7959—2012)的要求,堆肥温度达到50~55 $^{\circ}\text{C}$ 持续5~7 d,或在55 $^{\circ}\text{C}$ 以上持续3 d即可达到无害化标准。四个处理均达到此要求,实现无害化。堆肥含水率是堆肥过程的重要参数,由图2b可以看出,各处理含水率呈现逐渐下降的趋势,四个处理的含水率在堆肥后分别降至29.84%、28.96%、39.84%、27.3%。堆



■ 未改性 ○ NaOH改性 ▲ FeCl₃改性 ▽ CK

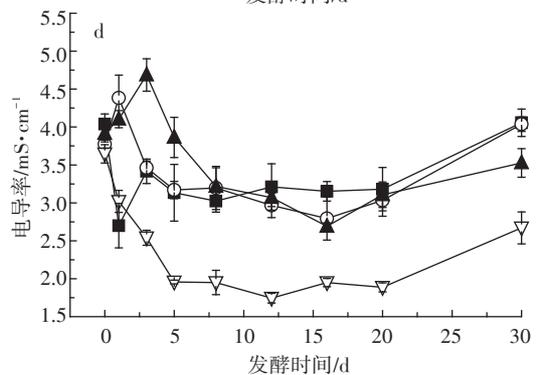
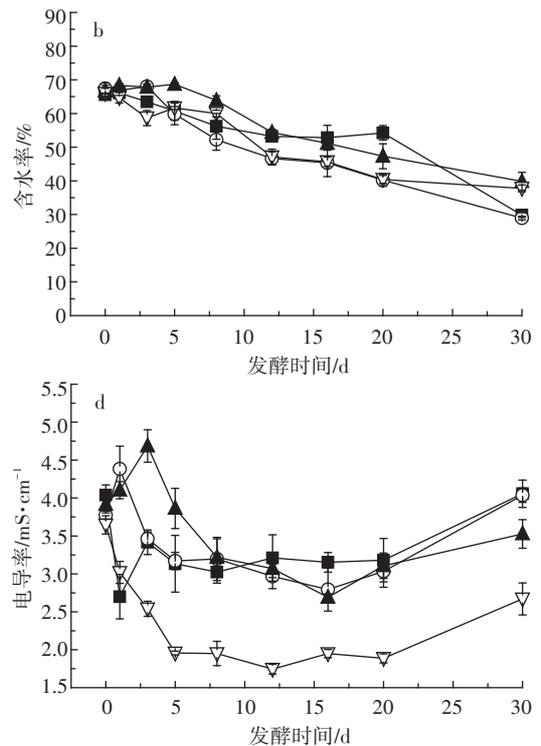
图2 不同处理对堆肥理化性质的影响

Figure 2 Effect of different treatments on its physical and chemical characteristics

肥初始阶段,各处理pH值相近,均接近7(图2c),随着堆肥过程的进行,先上升后下降再趋于稳定(除FeCl₃改性处理外),至堆肥结束各处理pH值稳定在8.0~9.0之间。堆肥的电导率是用于评价堆肥施用对植物生长可能造成毒害或抑制效应的重要指标。由图2d可以看出,各处理EC总体呈现先下降后上升的规律,F2和F3处理堆肥开始呈现先上升的趋势,可能是因为堆肥物料被微生物剧烈分解产生较多的小分子有机酸、HCO₃⁻、HSO₄⁻、NH₄⁺和磷酸盐等,导致EC上升。至堆肥结束未改性和NaOH改性处理的EC略大于4 mS·cm⁻¹,分别为4.06 mS·cm⁻¹和4.04 mS·cm⁻¹。FeCl₃改性处理稳定在4 mS·cm⁻¹以内,即未超过抑制作物生长的电导率限制值,CK的电导率一直处于较低水平。堆肥未达到腐熟条件会对植物的生长发育产生不良影响,当发芽指数GI达到80%~85%时,这种堆肥就可以认为是没有植物毒性或者堆肥已达到腐熟状态。本试验四个处理,发芽率指数达到80%~110.87%(图3),依次为F1>CK>F2>F3,即认为四个处理至堆肥结束均可达腐熟状态。

2.2 改性生物炭对重金属Cu的钝化效果

分配率是评价重金属环境风险的一项重要指标。从Cu各形态分配率变化看(图4),堆肥过程中重金属



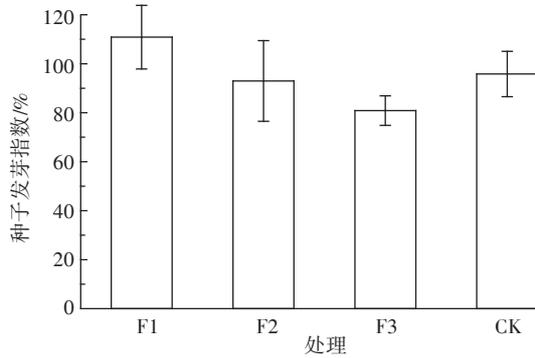


图3 堆肥后不同处理种子发芽指数

Figure 3 Seed germination index of different treatments after composting

Cu 以氧化态 (OF) 为主, 各处理堆肥后可交换态 (EXCH) Cu 均有不同程度的下降, 还原态 (RF) Cu 除 CK 外均下降, 氧化态和残渣态 (RESI) Cu 均有所增加, 4 个处理中还原态和残渣态 Cu 分配率之和分别从堆肥前的 60.52%、73.69%、71.80%、70.77% 增至堆肥后的 83.57%、82.03%、88.59%、82.68%, 说明堆肥处理能有效降低猪粪堆肥中重金属活性和移动性, 进而抑制其生物有效性。从可交换态 Cu 的钝化效果看, 4 种处理对 Cu 的钝化效果依次为 FeCl₃ 改性生物炭 > NaOH 改性生物炭 > 未改性生物炭 > CK。添加 FeCl₃ 改性生物炭的钝化效果达到 78.70%, 钝化能力显著高于其他三个处理 ($P < 0.05$)。

2.3 改性生物炭对重金属 Zn 的钝化效果

从重金属 Zn 的分配率来看 (图 5), 堆肥前重金属 Zn 的形态均以可交换态和还原态为主, 残渣态含量较低, 在堆肥完成后, 残渣态含量变化不显著, 四个处理氧化态均有不同程度的增加, 说明改性生物炭处理使重金属 Zn 的形态向有效性较低的方向转化。堆肥后, 可交换态 Zn 均有下降, 分别下降 12.27%、13.62%、14.49%、14.41%, 氧化态 Zn 均有增加, 分别增加 3.91%、11.34%、9.85%、7.71%。从可交换态 Zn 的钝化效果看, 添加 FeCl₃ 改性生物炭对重金属 Zn 的钝化效果最好。四种处理对重金属 Zn 的钝化效果依次为 F3 > F2 > CK > F1 处理, 通过对可交换态 Zn 的钝化效果进行 SPSS 统计 LSD 检验可知, FeCl₃ 改性生物炭处理钝化效果 (43.53%) 与 NaOH 改性处理钝化效果 (40.68%) 无显著性差异 ($P > 0.05$), 二者均显著高于未改性生物炭处理和 CK ($P < 0.05$)。

2.4 改性生物炭对重金属 Pb 的钝化效果

从重金属 Pb 的分配率来看 (图 6), 可交换态 Pb 在堆肥后均下降, 分别从堆肥前的 31.13%、32.96%、

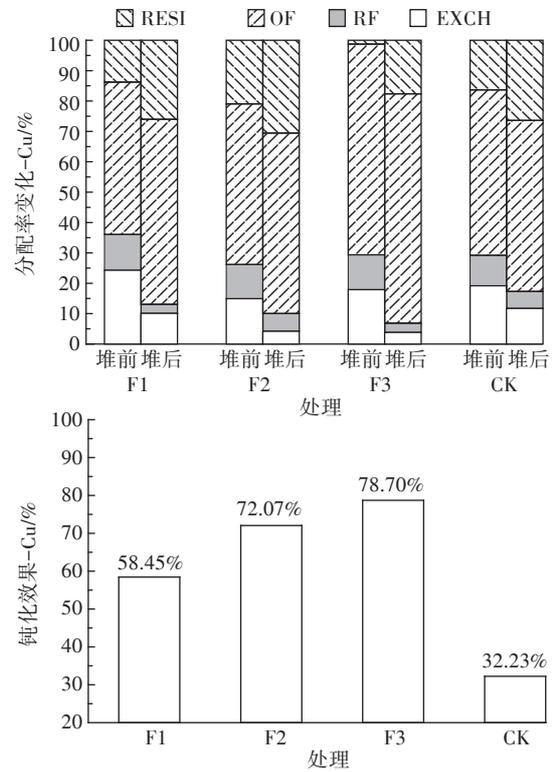


图4 不同处理堆肥前后重金属 Cu 的形态变化

Figure 4 Chemical fraction changes of Cu in different treatments before and after composting

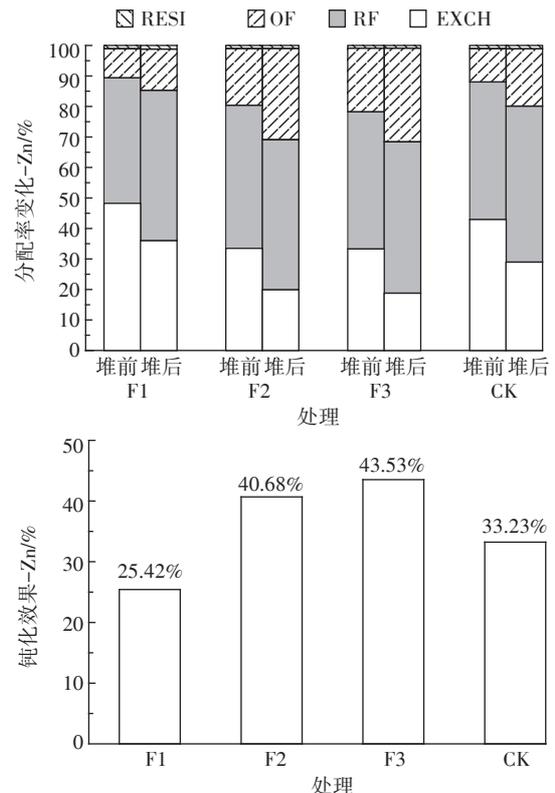


图5 不同处理堆肥前后重金属 Zn 的形态变化

Figure 5 Chemical fraction changes of Zn in different treatments before and after composting

28.35%、24.21% 降至堆肥后的 20.43%、15.91%、9.51%、18.01%,还原态 Pb 除 F2 处理上升外,其余略微下降,氧化态 Pb 分配率均有不同程度的上升,F1 处理残渣态下降,其余三个处理均上升,但氧化态和残渣态之和均有不同程度的增加,至堆肥结束四个处理分别增加 8.69%、10.99%、21.20% 和 11.02%。通过对可交换态 Pb 的钝化效果进行 SPSS 统计 LSD 检验可知,添加 FeCl₃ 改性生物炭对重金属 Pb 的钝化效果最好,达 66.45%,显著高于其他三个处理 ($P < 0.05$),在猪粪堆肥过程中添加 24% 的 FeCl₃ 改性生物炭对重金属 Pb 起到了较好的钝化效果。

3 讨论

3.1 改性生物炭对堆肥腐熟的影响

温度是堆肥过程中生物能量积累的重要标志,本研究表明,添加生物炭有利于堆肥温度提升和无害化,堆肥高温期持续时间由 5 d 增加到 8~12 d。添加生物炭的各处理在高温期的维持时间有明显的延长,可能是由于生物炭具有丰富的孔隙结构,有利于氧气在堆体中的传输和分布,为微生物提供了充足的氧气,同时,生物炭具有多孔结构,能减少因水分挥发引

起热量的损失而起到保温作用^[23]。堆肥是利用土著微生物或人工接种,人为地促进可生物降解的有机物向稳定的腐殖质生化转化的过程。接种复合微生物菌剂后,对堆肥过程温度的上升和持续时间均有利。在堆肥初期,堆料中的有机质在微生物的作用下释放出大量热能促使堆体温度快速上升,由于在堆料中添加了复合微生物菌剂,增加了微生物的总数,由于各菌种间的协同作用,形成了复杂而稳定的生态系统,使堆体中高温微生物快速繁殖,堆体快速达到高温期^[24-25]。

堆肥中微生物生长的最适 pH 值一般呈中性或弱碱性,本实验 pH 值在整个堆肥进程中始终维持在 7~9 之间,比较符合微生物生长需求。F3 处理中 pH 值呈下降后上升再趋于稳定的趋势,这可能与添加的 FeCl₃ 改性生物炭有关,生物炭经 FeCl₃ 改性呈酸性,其 pH 值为 2~5。EC 与堆肥可溶性盐含量有关,添加生物炭处理电导率较高,可能是生物炭的添加改善了微生物的生存环境,物料被微生物剧烈分解产生较多的小分子有机酸、HCO₃⁻、HSO₄⁻、NH₄⁺ 和磷酸盐等^[26]。

3.2 改性生物炭对重金属钝化的影响

在重金属形态中,重金属活性由大到小依次为可交换态>还原态>氧化态>残渣态,可交换态和还原态重金属活性较高,较易被植物吸收,氧化态和残渣态生物毒性较低,在自然条件下不易释放,能长期稳定在沉积物中,不易被植物吸收^[27],因此本研究将氧化态和残渣态分配率之和作为重金属钝化效果的一个重要参考指标。

生物炭具有较大的静电力和空腔表面,表面各种基团和表面离子发生配位和离子交换反应^[28],能对重金属进行有效吸附,降低其生物有效性。生物炭本身的电动电势为负值,当其与畜禽粪便混合后会带上更多的负电荷,因而带正电的重金属离子与畜禽粪便的静电吸引力会加强,从而降低重金属的移动性^[12,29]。此外,生物炭表面分布着很多含氧官能团(如羧基、羟基),所以畜禽粪便中的重金属离子很容易与这些官能团形成金属络合物^[30-31]。本研究中添加生物炭的 F1、F2、F3 处理对三种重金属钝化效果较 CK 提高 8.73%~46.47%。王期凯等^[32]将生物炭与氮磷钾复合肥、发酵鸡粪复配使用,结果显示可将油麦菜可食部位的 Cd 累积量降低 32.60%~54.80%,土壤有效态 Cd 含量也均显著下降到 7.04%~21.85%。侯月卿等^[13]研究显示,在猪粪好氧发酵过程中添加生物炭对重金属 Cu、Zn、Pb、Cd 的钝化效果分别为 65.79%、64.94%、57.2% 和 94.67%。

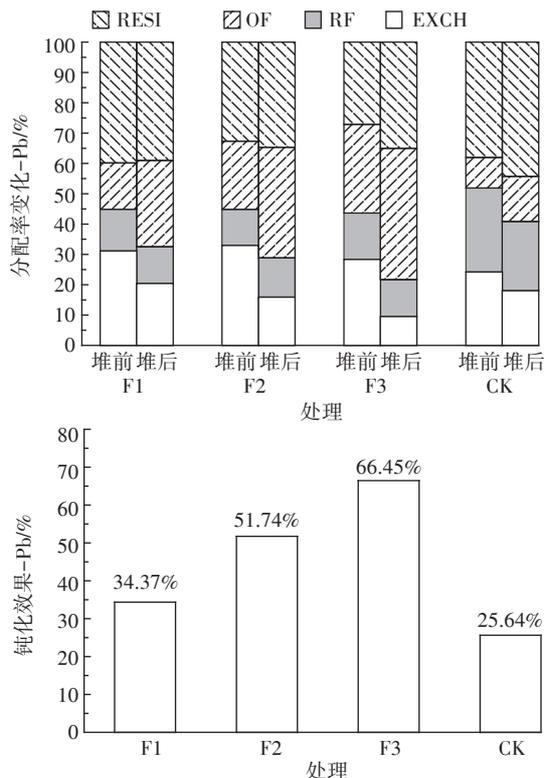


图6 不同处理堆肥前后重金属Pb的形态变化

Figure 6 Chemical fraction changes of Pb in different treatments before and after composting

通过化学等改性处理后的生物炭其比表面积增大、平均孔隙孔径降低、孔隙率增大,从而较未改性的生物炭具有更好的吸附性能。经NaOH改性后生物炭表面将吸附部分NaOH颗粒,导致生物炭的比表面积和孔隙度总孔体积呈下降趋势,因 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 将沉淀在生物炭周围,生物炭比表面积和孔隙率均呈增高的趋势,因此从重金属钝化效果来看,在堆肥过程中添加 FeCl_3 改性生物炭优于添加NaOH改性生物炭。王瑞峰等^[6]研究表明,经NaOH改性后生物炭官能团总数增大约100%,碱性官能团数量增大约400%,碱性基团如-OH等会与重金属离子发生沉淀反应,从而降低重金属活性。在堆肥过程中添加负载 FeCl_3 的生物炭后,由图2c可知,由于堆肥物料呈碱性,在潮湿环境中会形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (为无定形铁),其表面化学性能很强且比表面积较大,易水解形成 OH^- 和 OH_2 等基团与重金属离子发生交换配位反应,形成单原子螯合物,与 OH^- 再次发生交换配位反应,形成络合物^[33]。因此通过以上两种改性方法处理生物炭添加到堆料中对不同重金属的钝化效果均显著高于添加未改性生物炭的处理($P < 0.05$)。一般随着pH的增大,络合能力增强,络合物稳定性增强。但在碱性条件下,各腐殖质-金属离子能力均有所下降,主要是由于多数离子会以沉淀形式存在。由图2c可知,堆肥初期F3处理(添加 FeCl_3 改性生物炭)呈弱酸性,微生物分解有机物转化成稳定的腐殖质,其结合点位与重金属离子发生很强的络合或配位作用,而F1和F2处理在堆肥过程中一直呈碱性,其对重金属的钝化主要以沉淀为主,这可能是导致添加 FeCl_3 改性生物炭对重金属钝化效果高于其他两个处理的主要原因。

4 结论

(1)在猪粪堆肥过程中添加改性生物炭可使重金属Cu、Zn、Pb由活性较高的形态向活性较低的形态转化,其钝化效果较未添加生物炭处理提高1.81~5.76倍,NaOH和 FeCl_3 明显提升了好氧发酵过程重金属钝化效果。

(2)综合来看,在堆肥过程中 FeCl_3 改性生物炭(猪粪干物质量24%)对重金属Cu、Zn、Pb有相对较好的钝化能力,其钝化效果依次为78.70%、43.53%、66.45%。

参考文献:

[1] 侯月卿, 沈玉君, 刘树庆. 我国畜禽粪便重金属污染现状及其钝化

措施研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2014, 16(3):112-118.

HOU Yue-qing, SHEN Yu-jun, LIU Shu-qing. Present status of heavy metal pollution from livestock waste and progress on passivation measures[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2014, 16(3): 112-118.

[2] 崔斌, 王凌, 张国印, 等. 土壤重金属污染现状与危害及修复技术研究进展[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(1):373-375.

CUI Bin, WANG Ling, ZHANG Guo-yin, et al. Status and harm of heavy metal pollution in soil and research progress in remediation technology[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2012, 40(1): 373-375.

[3] Xiao R, Awasthi M K, Li R, et al. Recent developments in biochar utilization as an additive in organic solid waste composting: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246:203-213.

[4] Hagemann N, Subdiaga E, Orsetti S, et al. Effect of biochar amendment on compost organic matter composition following aerobic composting of manure[J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 613-614: 20-29.

[5] 龚浩如, 韩永亮, 王杰, 等. 不同钝化剂对猪粪堆肥中重金属的钝化效果研究[J]. 湖南农业科学, 2012(19):69-70, 71.

GONG Hao-ru, HAN Yong-liang, WANG Jie, et al. Immobilization effect of different passivating agents on heavy metals in composting of pig manure[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2012(19):69-70, 71.

[6] 刘声传, 罗显扬, 赵志清, 等. 茶树对铅、镉、铜的吸收累积特性研究[J]. 西南农业学报, 2011, 24(5):1805-1812.

LIU Sheng-chuan, LUO Xian-yang, ZHAO Zhi-qing, et al. Study on uptake and accumulation of Pb, Cd and Cu in tea plant[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2011, 24(5): 1805-1812.

[7] 王浩, 章明奎. 污染土壤中有机和重金属互相作用的模拟研究[J]. 浙江大学学报, 2009, 35(4):460-466.

WANG Hao, ZHANG Ming-kui. Simulated study on interactions between heavy metals and organic matter in contaminated soil[J]. *Journal of Zhejiang University*, 2009, 35(4):460-466.

[8] 章明奎, 方利平, 周翠. 污染土壤中有有机质结合态重金属的研究[J]. 生态环境, 2015, 14(5):650-653.

ZHANG Ming-kui, FANG Li-ping, ZHOU Cui. Study on organic matter-bound heavy metals in polluted soil[J]. *Ecology and Environment*, 2015, 14(5):650-653.

[9] 吕金妹. 崇明东滩沉积物腐殖酸与重金属生物地球化学研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2008:4.

LÜ Jin-mei. The research to humic acid and heavy metal geochemistry in sediments of eastern Chongming tidal flat[D]. Shanghai: East China Normal University, 2008:4.

[10] Godlewska P, Schmidt H P, Ok Y S, et al. Biochar for composting improvement and contaminants reduction: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246:193-202.

[11] Agegnehu G, Srivastava A K, Bird M I. The role of biochar and biochar-compost in improving soil quality and crop performance: A review[J]. *Applied Soil Ecology*, 2017, 119:156-170.

[12] Tang J, Zhu W, Kookana R, et al. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2013, 116(6):653-659.

[13] 侯月卿, 赵立欣, 孟海波, 等. 生物炭和腐植酸类对猪粪堆肥重金属的钝化效果[J]. 农业工程学报, 2014, 30(11):205-214.

HOU Yue-qing, ZHAO Li-xin, MENG Hai-bo, et al. Passivating ef-

- fect of biochar and humic acid materials on heavy metals during composting of pig manure[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2014, 30(11):205-214.
- [14] 朱银涛, 李业东, 王明玉, 等. 玉米秸秆碱化处理制备的生物炭吸附锌的特性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(1):179-185.
ZHU Yin-tao, LI Ya-dong, WANG Ming-yu, et al. Adsorption characteristics of biochar prepared by corn stalk alkalization on zinc[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(1):179-185.
- [15] 刘立. 改性生物炭吸附固定重金属的研究进展[J]. *绿色科技*, 2017(16):81-84, 87.
LIU Li. The research progress of modified biochar adsorption fixed heavy metals[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2017(16):81-84, 87.
- [16] 王瑞峰, 周亚男, 孟海波, 等. 不同改性生物炭对溶液中Cd的吸附研究[J]. *中国农业科技导报*, 2016, 18(6):103-111.
WANG Rui-feng, ZHOU Ya-nan, MENG Hai-bo, et al. Adsorption of Cd in solution by different modified biochar[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2016, 18(6):103-111.
- [17] 董双快, 徐万里, 吴福飞, 等. 铁改性生物炭促进土壤砷形态转化抑制植物砷吸收[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(15):204-212.
DONG Shuang-kuai, XU Wan-li, WU Fu-fei, et al. Fe-modified biochar improving transformation of arsenic form in soil and inhibiting its absorption of plant[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(15):204-212.
- [18] Shen Y, Zhao L, Meng H, et al. Effect of aeration rate, moisture content and composting period on availability of copper and lead during pig manure composting[J]. *Waste Management & Research*, 2016, 34(6):578-583.
- [19] 沈玉君, 李国学, 任丽梅, 等. 不同通风速率对堆肥腐熟度和含氮气体排放的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(9):1814-1819.
SHEN Yu-jun, LI Guo-xue, REN Li-mei, et al. The impact of composting with different aeration rates on maturity variation and emission of gas concluding N[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(9):1814-1819.
- [20] 刘甜田, 何滨, 王亚韩, 等. 改进BCR法在活性污泥样品重金属形态分析中的应用[J]. *分析试验室*, 2007(增刊1):17-20.
LIU Tian-tian, HE Bin, WANG Ya-han, et al. Application of improved BCR method in speciation analysis of heavy metals in activated sludge samples[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2007(Suppl 1):17-20.
- [21] 杨坤, 李军营, 杨宇虹, 等. 不同钝化剂对猪粪堆肥中重金属形态转化的影响[J]. *中国土壤与肥料*, 2011(6):43-48.
YANG Kun, LI Jun-ying, YANG Yu-hong, et al. Effect of different passivators on transformation of heavy metals in pig manure compost[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2011(6):43-48.
- [22] 张朝阳, 彭平安, 宋建中, 等. 改进BCR法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(11):1881-1884.
ZHANG Chao-yang, PENG Ping-an, SONG Jian-zhong, et al. Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(11):1881-1884.
- [23] 徐灵, 王成端, 姚岚. 污泥堆肥过程中主要性质及氮素转变[J]. *生态环境*, 2008, 17(2):602-605.
XU Ling, WANG Cheng-duan, YAO Lan. Sludge compost in the main process and nitrogen transformation[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(2):602-605.
- [24] 徐智, 张隲利, 张发宝, 等. 接种内外源微生物菌剂对堆肥效果的影响[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(8):856-860.
XU Zhi, ZHANG Long-li, ZHANG Fa-bao, et al. Effects of indigenous and exogenous microbial inocula on composting in a bioreactor[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(8):856-860.
- [25] 王岩, 李玉红, 李清飞. 添加微生物菌剂对牛粪高温堆肥腐熟的影响[J]. *农业工程学报*, 2006(增刊2):220-223.
WANG Yan, LI Yu-hong, LI Qing-fei. Effect of microbial additives on composting of cow dung at high temperature[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2006(Suppl 2):220-223.
- [26] Huang G F, Wong J W C, Wu Q T, et al. Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust[J]. *Waste Management*, 2004, 24(8):805-813.
- [27] 方盛荣, 徐颖, 魏晓云, 等. 典型城市污染水体底泥中重金属形态分布和相关性[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(6):2066-2070.
FANG Sheng-rong, XU Ying, WEI Xiao-yun, et al. Distribution and correlation of heavy metals in sediments of typical urban polluted water[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(6):2066-2070.
- [28] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 生物炭在土壤改良和重金属污染治理中的应用[J]. *农业资源与环境学报*, 2013, 30(4):29-34.
XU Nan-nan, LIN Da-song, XU Ying-ming, et al. Application of biochar on soil improvement and heavy metal pollution abatement[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2013, 30(4):29-34.
- [29] Peng X, Ye L L, Wang C H, et al. Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an ultisol in southern China[J]. *Soil and Tillage Research*, 2011, 112(2):159-166.
- [30] Jiang T Y, Jiang J, Xu R K, et al. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(3):249-256.
- [31] Egene C E, Van Poucke R, Ok Y S, et al. Impact of organic amendments(biochar, compost and peat) on Cd and Zn mobility and solubility in contaminated soil of the campine region after three years[J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 626:195-202.
- [32] 王期凯, 郭文娟, 孙国红, 等. 生物炭与肥料复配对土壤重金属镉污染钝化修复效应[J]. *农业资源与环境学报*, 2015, 32(6):583-589.
WANG Qi-kai, GUO Wen-juan, SUN Guo-hong, et al. Combined effects of biochar and fertilizer on cadmium contaminated soil remediation[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2015, 32(6):583-589.
- [33] 朱瑾, 楼子墨, 王卓行, 等. 铁锰氧化物/碳基复合材料的制备及其对水中砷的去除[J]. *化学进展*, 2014, 26(9):1551-1561.
ZHU Jin, LOU Zi-mo, WANG Zhuo-xing, et al. Preparation of iron and manganese oxides/carbon composite materials for arsenic removal from aqueous solution[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(9):1551-1561.