

生物炭和腐植酸类对猪粪堆肥重金属的钝化效果

侯月卿^{1,2,3}, 赵立欣^{1,2}, 孟海波^{1,2}, 沈玉君^{1,2*}, 程红胜^{1,2}

(1. 农业部规划设计研究院, 北京 100125; 2. 农业部农业废弃物资源化利用重点实验室, 北京 100125;
3. 河北农业大学资源与环境科学学院, 保定 071000)

摘要: 为深入了解农业固体废弃物资源化、无害化利用的发展前景, 探讨不同钝化材料对畜禽粪便堆肥过程中重金属钝化效果的影响规律, 该文利用猪粪和秸秆进行高温好氧堆肥, 研究生物炭(木屑炭、玉米秸秆炭、花生壳炭)和腐植酸(福建(fujian, FJ)生物腐植酸、嘉博文(jiabowen, JBW)生物腐植酸、草炭)等不同钝化材料对猪粪堆肥发酵效果及重金属 Cu、Pb、Zn、Cd 形态的影响。试验结果表明: 添加花生壳炭、玉米秸秆炭、JBW 腐植酸以及木屑炭分别对重金属 Cu、Pb、Zn 和 Cd 表现为相对较好的钝化能力。添加花生壳炭(F3)对重金属 Cu 的钝化效果为 65.79%; 添加玉米秸秆炭处理(F2)对重金属 Pb 的钝化效果为 57.2%; 添加 JBW 生物腐植酸处理(F5)对重金属 Zn 的钝化效果为 64.94%; 添加木屑炭处理(F1)对 Cd 的钝化效果为 94.67%; 并且, 针对不同重金属的钝化效果, 此 4 个处理均明显高于不添加钝化材料的对照处理($P < 0.05$)。添加花生壳炭虽然对重金属 Cu 具有较好的钝化效果, 但其堆肥物料的最高发酵温度仅为 45.14℃、pH 值为 5.41、电导率为 9.48 mS/cm、种子发芽率指数为 0.47%, 无法达到堆肥无害化标准。基于以上试验结果, 综合考虑堆肥发酵效果及重金属钝化效果认为, 木屑炭、JBW 生物腐植酸是 2 种较理想的钝化材料, 该研究结果为畜禽粪便堆肥过程中重金属钝化技术研发、生物炭和腐植酸改良土壤结构的特性推广及有机肥规模化应用提供参考。

关键词: 堆肥; 钝化; 重金属; 猪粪; 生物炭; 腐植酸

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2014.11.026

中图分类号: S141.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2014)-11-0205-11

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—215.

Hou Yueqing, Zhao Lixin, Meng Haibo, et al. Passivating effect of biochar and humic acid materials on heavy metals during composting of pig manure[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2014, 30(11): 205—215. (in Chinese with English abstract)

0 引言

近年来, 中国畜牧业的发展已步入规模化、产业化发展阶段, 规模化养殖生产过程中排放大量粪污, 2010 年中国畜禽粪便产生量为 22.35 亿 t, 目前, 畜禽养殖污染物排放已位居全国重点排放领域之首^[1-3]。由于养殖方式的改变及商家对利益的追求, 一些重金属元素如 Cu、Zn、As、Cr、Pb 等被广泛应用于饲料添加剂, 随之进入到畜禽粪便中, 因此, 畜禽粪便的重金属污染问题变得十分严重, 调查表明, 畜禽粪便中重金属 Cu、Pb、Zn 等元素普遍超过排放标准^[4]。堆肥是实现畜禽粪便重

金属钝化的有效途径^[5], 其主要原理是利用畜禽废弃物有机物形态变化络合固定重金属, 使堆肥物料中重金属活性被钝化, 生物有效性降低^[6]。然而, 堆肥化过程仍存在重金属钝化率不高的问题^[7], 不同学者通过添加钝化材料进一步降低畜禽粪便中的重金属生物活性, 杨坤等^[8]研究表明, 添加膨润土对 As、Pb 的钝化效果为 31.92%、61.94%, 硅藻土对 Cd 的钝化效果为 56.72%; 龚浩如等^[9]研究表明, 添加 2.5%沸石+2.5%粉煤灰对 As、Cu、Zn 的钝化效果为 81.31%、69.56%、75.64%; 荣湘民等^[10]研究发现添加 5%的钙镁磷肥对 Zn 的钝化效果为 50%。不同的钝化材料均起到了一定的重金属钝化作用, 然而仍存在成本较高或不易获得等问题, 且目前仍未有关于生物炭和生物腐植酸对重金属形态影响的研究, 本研究以生物炭和生物腐植酸等农业废弃物转化产品作为钝化材料, 研究其对畜禽粪便堆肥化过程中重金属形态的影响, 选取普遍超标的 Cu、Pb、Zn、Cd 元素研究钝化材料对重金属的钝化效果, 可为畜禽粪便堆肥过程中重金属的钝化技术研发提供理论依据, 也为利用生物炭和生物腐

收稿日期: 2014-02-14 修订日期: 2014-04-22

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201203045)

作者简介: 侯月卿, 女, 河北石家庄人, 主要从事土壤环境质量控制与评价、农业废弃物资源化的研究。北京 农业部规划设计研究院农村能源与环保研究所, 100125。Email: houyueqing321@163.com。

*通信作者: 沈玉君(1984—), 女, 河北邯郸人, 工程师, 博士, 主要从事农业废弃物资源化研究。北京 农业部规划设计研究院农村能源与环保研究所, 100125。Email: shenyj09b@gmail.com

植酸改良土壤结构的研究以及为推广有机肥的规模化应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试验于 2013 年 7 月在北京市大兴区青云店镇

农业部规划设计研究院试验基地进行。供试猪粪取自大兴区某养猪场；玉米秸秆取自大兴区孝义营村周围农田，经过粉碎机切割为 1cm 左右的小段；生物炭均于河南商丘三利公司购得，腐植酸均于北京嘉博文生物科技有限公司购得。供试材料的基本性状见表 1。

表 1 供试材料的理化性质
Table 1 Physical and chemical 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)	Pb 质量分数 Mass fraction of Pb/ (mg·kg ⁻¹)	Zn 质量分数 Mass fraction of Zn/ (mg·kg ⁻¹)	Cd 质量分数 Mass fraction of Cd/ (mg·kg ⁻¹)
猪粪 Pig manure	66.33	8.22	0.57	14.42	89.28	64.13	214.64	0.44
秸秆 Straw	13.37	42.43	0.82	51.74	4.15	3.42	12.22	0.07
木屑生物炭 Wood biochar	7.53	58.42	0.60	97.37	0.12	0.14	0.17	0.01
玉米秸秆炭 Corn stalks biochar	7.33	40.79	1.22	33.43	0.159	0.179	0.287	0.01
花生壳生物炭 Peanut shell biochar	9.98	61.38	1.82	33.73	0.15	0.14	0.24	0.01
福建 (Fujian, FJ) 生物腐植酸 Fujian biological humic acid	10.10	43.83	1.93	22.73	22.39	2.50	61.10	0.15
嘉博文 (Jiabowen, JBW) 生物腐植酸 Jiabowen biological humic acid	7.83	43.63	1.93	22.61	12.39	1.50	52.00	0.10
草炭 Peat	13.49	22.80	1.34	16.96	15.12	116.72	47.84	0.18

1.2 试验设计

试验以猪粪为原料，粉碎成 1cm 长玉米秸秆为调理剂，调节物料 C/N 为 25:1，钝化材料添加量按猪粪干物质质量的 2.5%，含水率控制在 65%~70%，在室温 25℃ 下堆置 30d。试验共设 7 个处理，分别为：F1：猪粪+秸秆+木屑炭；F2：猪粪+秸秆+玉米秸秆炭；F3：猪粪+秸秆+花生壳炭；F4：猪粪+秸秆+福建 (Fujian) FJ 生物腐植酸；F5：猪粪+秸秆+嘉博文 (Jiabowen) JBW 生物腐植酸；F6：猪粪+秸秆+草炭；CK：猪粪+秸秆。各处理原料使用量如表 2 所示。

表 2 试验所需原料质量
Table 2 Quality of raw material for experiment

处理 Treatment	猪粪 Pig manure	秸秆 Straw	钝化材料 Passivation material
F1	26.00	4.76	0.54
F2	23.90	4.64	0.45
F3	24.00	1.64	0.45
F4	23.60	2.04	0.45
F5	23.60	2.04	0.45
F6	23.60	2.04	0.45
CK	23.50	2.14	-

注：F1、F2、F3、F4、F5、F6 分别为添加木屑炭，玉米秸秆炭，花生壳炭，FJ 生物腐植酸，JBW 生物腐植酸，草炭处理，CK 为不添加钝化材料处理，下同。
Note: F1, F2, F3, F4, F5, F6 were added wood biochar, corn stalks biochar, peanut shell biochar, FJ biological humic acid, JBW biological humic acid and peat treatments, CK was not added passivation material treatment, the same below.

1.3 试验装置

堆肥设备为密闭化堆肥反应器，由不锈钢制成

双层圆筒状结构，顶部密封，反应器内径 39 cm，高 46 cm，管壁厚 5 cm，容积为 60 L。本试验采用鼓风机进行曝气供氧，通风量控制在 0.1 m³/(min·m³) 左右，每个处理中央布设专用温度传感器连续监测堆体温度。根据经验参数对发酵罐进行曝气时长、间隔和频率设置，采用时间反馈控制好氧发酵，如图 1 所示。

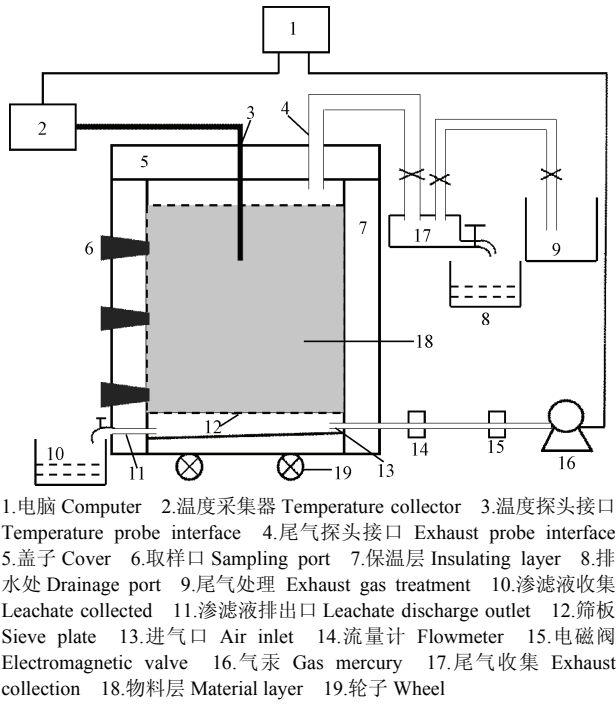


图 1 强制通风静态堆肥反应器示意图
Fig.1 Sketch map of static pile composting reactor with mandatory ventilation

1.4 样品采集

堆制期间，利用温度反馈自动控制系统每 15 min 自动记录堆体温度，分别在堆肥开始、升温期（1~3 d）、高温前期（4~10 d）、高温后期（11~20 d）、降温期（21~29 d）、堆肥结束（30 d）6 个阶段监测堆肥过程中 pH 值、电导率的变化及堆肥结束后测定应用有机肥产品时的种子发芽率。堆肥前后采集固体样品 200 g，样品分成 2 份，一份为鲜样储存 4℃ 冰箱中待用，另一份自然风干，测定重金属 Cu、Zn、Pb、Cd 等总量及形态变化。上述各个指标的测定设置 3 次重复。

1.5 分析方法

1) 堆肥温度：由发酵罐反应装置温度传感实时监测记录；

2) pH 值、电导率 (electrical conductivity, EC)、种子发芽率指数 (germination index, GI)：用水浸提鲜样，固液质量比为 1：10，过滤后滤液保存于

4℃ 冰箱中待测。pH 值用上海雷磁仪器厂制造的 PHS-3C 型 pH 计，EC 用 DDS-307A 型电导率仪（同一厂家生产）测定。GI 的测定方法为取上述浸提液 8 mL 于垫有滤纸的培养皿中，取 20 粒小白菜种子在 (20±1)℃ 恒温恒湿培养箱中培养 72 h 测定发芽率，用发芽率指数 GI 评价堆肥毒性，GI(%) 由下式确定^[11]：

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

3) 重金属各形态采取欧洲共同体参考物机构 (European Communities Bureau of Reference) 改进的三步提取法测定，简称 BCR 法^[12] (表 3)，重金属含量委托中国科学院地理科学与资源研究所环境修复中心测试，Cd 采用原子吸收法测定 (ContrAA700 型原子吸收光谱仪)，Cu、Pb、Zn 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 (Optima 5300DV 型光谱仪)。

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 Exchangeable state	0.11 mol/L HAc	固液比 1：40(g/mL)，(22±5)℃，振荡 16 h，3 000 r/min 离心分离 20 min
还原态 Reduction state	0.50 mol/L NH ₂ OH 和 HCl，HNO ₃ 调节 pH 值至 1.5	固液比 1：40(g/mL)，(22±5)℃，振荡 16 h，3 000 r/min 离心分离 20 min
氧化态 Oxidation state	8.8 mol/L H ₂ O ₂ ，pH 值 2~3；1mol/L NH ₄ Ac，HNO ₃ 调节 pH 值至 2	固液比 1：40 (g/mL)，加入 8.8 mol/L H ₂ O ₂ ，85℃ 水浴蒸干消化 2 次(偶尔震荡)，再按固液比 1：50 (g/mL)加入 1 mL/L NH ₄ Ac，(22±5)℃，振荡 16 h，3 000 r/min 离心分离 20 min
残渣态 Residual state	5 mL 16mol/L HNO ₃ +1 mL 12mol/L HClO ₄	消解残余固体，过滤分离

4) 质控方法：试验设置 5% 的平行样和标准样品 GSV-2 进行质量控制，质控数据见表 4。

表 4 质量控制数据

Table 4 Data of quality control

样品 Samples	Cd	Cu	Pb	Zn
标准样品 1 质量分数 Standard sample 1 mass fraction/(mg·kg ⁻¹)	0.33	6.56	46.97	55.25
标准样品 2 质量分数 Standard sample 2 mass fraction/(mg·kg ⁻¹)	0.33	6.55	47.81	55.97
标准回收率 Standard recovery/%	86.8	99.3	100.8	101.1
平行样标准偏差 Parallel sample standard deviation/%	0.30~9.00	0.50~3.70	1.10~3.20	0.31~5.80

5) BCR 法测定重金属 4 种形态：可交换态、还原态、氧化态、残渣态。重金属不同形态分配率为该形态重金属质量分数占重金属总的质量分数的比值，由对植物毒性最大的可交换态钝化效果检验重金属的钝化情况，分配率及钝化效果分别由下式计算^[8]：

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

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

1.6 数据处理

采用 Origin8.0 软件对不同堆肥处理的理化性质作图分析，采用 SPSS Statistics 17.0 软件对不同重金属可交换态进行 LSD 多重比较。

2 结果与分析

2.1 重金属质量分数变化分析

各处理重金属 Cu、Pb、Zn、Cd 质量分数变化如表 5 所示，在堆肥过程中，由于有机质降解，CO₂ 及挥发性物质损失，堆体体积减小，重金属质量分数会升高，表现为“相对浓缩效应”^[5]，在本研究中重金属 Cu、Pb、Zn、Cd 的质量分数有降低现象，并未表现出普遍的浓缩效应，这是因为在堆肥过程中会有渗滤液产生并流出，与此同时重金属也有流失，因此有些试样重金属质量分数会呈现减少现象，但总体质量分数变化不大，这与曾正中等^[13] 研究结果一致。

表 5 不同钝化材料处理堆肥前后 4 种重金属质量分数的变化

Table 5 Changes of total heavy mental changes in different passive material treatments before and after composting

处理 Treatment	取样时期 Sampling period	Cu 质量分数 Mass fraction/(mg·kg ⁻¹)	Pb 质量分数 Mass fraction/(mg·kg ⁻¹)	Zn 质量分数 Mass fraction/(mg·kg ⁻¹)	Cd 质量分数 Mass fraction/(mg·kg ⁻¹)
F1	堆前	161.22	31.95	332.65	0.10
	堆后	148.45	30.04	380.43	0.10
F2	堆前	615.64	23.44	510.97	0.12
	堆后	612.39	26.67	719.93	0.12
F3	堆前	391.53	15.31	451.35	0.13
	堆后	393.96	16.02	471.36	0.13
F4	堆前	522.84	20.06	611.20	0.11
	堆后	518.80	19.32	604.74	0.12
F5	堆前	158.96	18.68	637.62	0.17
	堆后	183.13	18.46	647.82	0.16
F6	堆前	103.61	29.95	586.51	0.11
	堆后	105.92	26.19	511.72	0.11
CK	堆前	172.65	8.10	508.23	0.14
	堆后	157.99	11.28	562.19	0.14

2.2 不同钝化材料对堆肥过程中重金属 Cu 的影响

表 6 为不同处理堆肥前后重金属 Cu 的形态变化。从重金属 Cu 的各形态质量分数变化来看,堆肥前后各处理可交换态 Cu 质量分数均有不同程度的降低,其中 F3 处理的降幅达 65.59%,而 CK 降幅为 4.95%;各处理除 F3 外,其余处理还原态 Cu

的质量分数有所下降,这可能是由于 F3 处理添加花生壳生物炭对可交换态 Cu 表现出强烈的钝化效果后,使可交换态向其他 3 种形态转化所致;各处理氧化态 Cu 质量分数均有增加;残渣态 Cu 质量分数有增有减。

表 6 不同钝化材料处理堆肥前后重金属 Cu 的形态变化

Table 6 Morphological changes of Cu in different passive material treatments before and after composting

处理 Treatment	取样时期 Sampling period	可交换态 Exchangeable speciation			还原态 Reduction state		氧化态 Oxidation state		残渣态 Residual state	
		质量分数	分配率	钝化效果	质量分数	分配率	质量分数	分配率	质量分数	分配率
		Mass fraction/ (mg·kg ⁻¹)	Distribution ratio/%	Passivation effect/%	Mass fraction/ (mg·kg ⁻¹)	Distribution ratio/%	Mass fraction/ (mg·kg ⁻¹)	Distribution ratio/%	Mass fraction/ (mg·kg ⁻¹)	Distribution ratio/%
F1	堆前	18.51	11.48	-	91.72	56.89	36.95	22.92	3.50	2.17
	堆后	17.04	11.48	0f	85.96	57.90	48.00	32.33	3.98	2.68
F2	堆前	102.56	16.66	-	232.80	37.82	210.08	34.13	33.15	5.39
	堆后	77.20	12.61	24.31cd	97.52	15.92	366.56	59.86	32.89	5.37
F3	堆前	163.20	41.68	-	166.92	42.63	79.88	20.40	2.57	0.66
	堆后	56.16	14.26	65.79a	203.08	51.55	165.92	42.12	2.65	0.67
F4	堆前	160.44	30.69	-	176.84	33.82	123.32	23.59	36.44	6.97
	堆后	135.80	26.18	14.70de	158.96	30.64	231.52	44.63	8.80	1.70
F5	堆前	18.64	11.72	-	80.36	50.55	36.22	22.79	7.16	4.50
	堆后	11.21	6.12	47.78b	21.47	11.72	143.36	78.28	8.36	4.57
F6	堆前	8.87	8.56	-	66.24	63.93	22.19	21.41	8.03	7.75
	堆后	6.77	6.39	25.35bc	45.68	43.13	63.64	60.08	4.95	4.67
CK	堆前	13.34	7.73	-	60.92	35.29	87.95	50.94	8.98	5.20
	堆后	12.68	8.02	-3.75ef	35.66	22.57	96.28	60.94	9.32	5.90

注:处理间无共同小写字母者表示差异达到 5%显著水平,下同
Note: Values followed by different letters are statistically significantly different ($p<0.05$), the same below.

分配率是评价重金属环境风险的一项重要指标^[14]。从表 6 可以看出,添加不同钝化材料处理堆肥前后,可交换态 Cu 的分配率均有所下降;还原态 Cu 除 F1、F3 外,其余处理均有下降;氧化态 Cu 均有所增加,残渣态 Cu 除 F2 处理略有降低外其余处理均增加。说明堆肥处理能有效降低猪粪堆肥

重金属 Cu 活性和移动性,进而抑制其生物有效性。由不同钝化材料处理的钝化效果可以看出,CK 处理对 Cu 的钝化效果为-3.75%,F3 处理对可交换态 Cu 的钝化效果最好(65.79%),其次为 F5 处理(47.78%),说明不添加钝化材料处理的猪粪堆肥对重金属 Cu 具有活化作用。通过对可交换态 Cu

的钝化效果进行 SPSS 统计 LSD 检验可知, F2、F3、F5 和 F6 与 CK 差异显著 ($P<0.05$), 说明 F2、F3、F5、F6 4 个处理对重金属 Cu 的钝化效果较好, 其钝化能力依次为 F3>F5>F6>F2, LSD 方差分析结果表明, F3 的钝化效果显著高于 F5 ($P<0.05$), 故添加花生壳炭的 F3 处理对重金属 Cu 表现出了相对较强的钝化能力。

2.3 不同钝化材料对堆肥过程中重金属 Pb 的影响

在猪粪样品中均未检测到可交换态 Pb, 故本次猪粪样品中活性最高、最易被植物吸收的 Pb 形态为还原态, Pb 的钝化效果以还原态计算。从表 7 中可知, 从重金属 Pb 的质量分数变化来看, 添加不同钝化材料处理堆肥结束后, 还原态 Pb 均有所下降, 氧化态和残渣态总体呈现此消彼长的趋势, 说明添加钝化材料处理后, 可使还原态 Pb 向着对植物生长没有毒性的氧化态和残渣态转化。

从重金属 Pb 的分配率看, 堆肥后各处理还原

态 Pb 的分配率除 F4 外, 其余处理均有不同程度的下降, 这可能与 F4 处理添加的 FJ 生物腐植酸的比表面积、离子交换能力有关, 堆肥结束后, F2 处理的残渣态分配率达到 75.58%, 而 CK 处理堆肥结束后残渣态分配率仅为 28.44%;

从可还原态 Pb 的钝化效果看, 添加不同钝化材料处理后, 只有 F2、F3、F5 处理的还原态的钝化效果高于 CK, 其钝化效果依次为 F2>F5>F3>CK, F1、F4、F6 处理的钝化效果并未高于 CK, 这可能与添加钝化材料本身的吸附性能、离子交换能力及其在堆肥过程中可能引起的生物反应有关^[8]。通过对可交换态 Pb 的钝化效果进行 SPSS 统计 LSD 检验可知, F3、F5 与 CK 之间钝化效果差异不显著, F2 与 CK 之间差异显著 ($P<0.05$), 且 F2 的钝化效果显著高于 CK ($P<0.05$), 故添加玉米秸秆炭的 F2 处理对重金属 Pb 表现出相对较强的钝化能力。

表 7 不同钝化材料处理堆肥前后重金属 Pb 的形态变化

Table 7 Morphological changes of Pb in different passive material treatments before and after composting

处理 Treatment	取样时期 Sampling period	可交换态 Exchangeable speciation	还原态 Reduction state			氧化态 Oxidation state		残渣态 Residual state	
		质量分数 Mass fraction/ (mg·kg ⁻¹)	质量分数 Mass fraction/ (mg·kg ⁻¹)	分配率 Distribution ratio/%	钝化效果 Passivation effect/%	质量分数 Mass fraction/ (mg·kg ⁻¹)	分配率 Distribution ratio/%	质量分数 Mass fraction/ (mg·kg ⁻¹)	分配率 Distribution ratio/%
F1	堆前	N.D	6.32	19.78	-	7.31	22.88	20.18	63.15
	堆后	N.D	5.16	17.19	13.09c	7.16	23.82	18.82	62.66
F2	堆前	N.D	4.42	18.88	-	4.64	19.81	16.36	69.8
	堆后	N.D	2.16	8.08	57.20a	3.75	14.07	20.16	75.58
F3	堆前	N.D	4.48	29.24	-	3.59	23.44	8.26	53.96
	堆后	N.D	2.52	15.73	46.20ab	5.46	34.08	7.45	46.52
F4	堆前	N.D	4.51	22.47	-	3.06	15.25	10.89	54.29
	堆后	N.D	4.40	22.75	-1.25c	5.89	30.47	11.17	57.81
F5	堆前	N.D	3.80	20.36	-	5.05	27.02	11.15	59.67
	堆后	N.D	1.97	10.68	47.54ab	5.45	29.51	12.13	65.72
F6	堆前	N.D	6.01	20.57	-	6.52	21.77	17.82	59.5
	堆后	N.D	5.17	19.73	4.08c	6.79	25.93	16.95	64.72
CK	堆前	N.D	3.39	47.63	-	2.39	33.63	1.72	24.18
	堆后	N.D	2.21	27.25	42.79b	4.59	56.63	2.30	28.44

注: N.D 表示未检测出该形态。

Note: N.D represents the shape was not detected.

2.4 不同钝化材料对堆肥过程中重金属 Zn 的影响

不同处理条件下堆肥前后重金属 Zn 的形态发生了较大变化 (表 8)。从重金属 Zn 的各形态的质量分数变化看, 可交换态 Zn 质量分数在堆肥结束后有增有减, F2、F4、CK 处理质量分数略有上升, 增幅分别为 15.34%、15.90%、10.84%; 其余处理均有所降低, 其中 F5、F6 降幅达到 50%以上, 分别降低 64.45%、56.63%。从 Zn 的分配率看, 不同处理堆肥前后, 可交换态 Zn 的分配率 (除 F4、CK 外) 均有所下降; 毒性次之的还原态 Zn 的分配率有所增加; 氧化态和残渣态有增有减。

由各处理可交换态 Zn 的钝化效果看, 堆肥结束后, 添加 FJ 生物腐植酸的 F4 处理和 CK 处理对 Zn 不具有钝化作用, 其余钝化材料处理对可交换态 Zn 表现出不同程度的钝化效果, 其中 F1、F5、F6 处理对 Zn 的钝化效果达 50%以上, 分别为 55.42%、64.94%、50.28%; 通过对可交换态 Zn 的钝化效果进行 SPSS 统计 LSD 检验可知, 除 F4 外, 其余各处理与 CK 之间差异显著 ($P<0.05$)。综合分析可以看出, 说明添加 JBW 生物腐植酸的 F5 处理对重金属 Zn 表现出相对较强的钝化能力。

表 8 不同钝化材料处理堆肥前后重金属 Zn 的形态变化

Table 8 Morphological changes of Zn in different passive material treatments before and after composting

处理 Treatment	取样时期 Sampling period	可交换态 Exchangeable speciation			还原态 Reduction state		氧化态 Oxidation state		残渣态 Residual state	
		质量分数 Mass fraction/ (mg·kg ⁻¹)	分配率 Distribution ratio/%	钝化效果 Passivation effect/%	质量分数 Mass fraction/ (mg·kg ⁻¹)	分配率 Distribution ratio/%	质量分数 Mass fraction/ (mg·kg ⁻¹)	分配率 Distribution ratio/%	质量分数 Mass fraction/ (mg·kg ⁻¹)	分配率 Distribution ratio/%
F1	堆前	84.16	25.30	-	199.60	60.03	26.54	7.98	20.22	6.08
	堆后	42.92	11.28	55.42ab	247.36	65.02	43.40	11.41	18.82	4.95
F2	堆前	36.17	7.08	-	309.56	60.58	40.56	7.94	78.48	15.36
	堆后	41.72	5.80	18.08c	445.60	61.90	99.44	13.81	79.36	11.02
F3	堆前	156.32	34.63	-	208.76	46.25	32.26	7.15	29.42	6.52
	堆后	140.96	29.90	13.66c	289.48	61.41	57.36	12.17	22.17	4.70
F4	堆前	133.12	21.78	-	314.08	51.39	103.66	16.96	34.89	5.71
	堆后	154.28	25.51	-17.13d	378.40	62.57	77.16	12.76	43.02	7.11
F5	堆前	56.60	8.87	-	318.12	49.89	119.40	18.73	70.33	11.03
	堆后	20.12	3.11	64.94a	492.00	75.59	125.00	19.30	48.15	7.43
F6	堆前	31.75	5.41	-	324.88	55.39	85.64	14.60	57.82	9.86
	堆后	13.77	2.69	50.28b	380.96	74.45	65.08	12.72	56.95	11.13
CK	堆前	28.41	5.59	-	299.88	59.00	76.67	15.09	65.69	12.92
	堆后	31.49	5.60	-0.18d	356.32	63.38	114.24	20.32	39.94	7.10

2.5 不同钝化材料对堆肥过程中重金属 Cd 的影响

不同钝化材料处理条件下堆肥前后重金属 Cd 的形态发生了较大变化(表 9)。从 Cd 的质量分数变化来看,添加不同钝化材料处理与 CK 表现出大致相同的变化趋势,即堆肥结束后,可交换态 Cd 的质量分数除 F6 外其余处理均有所下降,与之相应的还原态、氧化态、残渣态 Cd 质量分数总体上有所增加。

从各形态 Cd 的分配率看,堆肥腐熟后,除 F6 外其余各处理可交换态 Cd 分配率全部降低,其中 F1 处理的降幅最大,达 32.7 个百分点;F2 处理的还原态分配率降低 12.79 个百分点。氧化态、残渣

态分配率有所上升。

从可交换态 Cd 的钝化效果看,只有 F1、F5 的钝化效果(分别为 94.67%、87.36%)高于 CK 处理(73.07%),而 F6 处理对可交换态 Cd 的钝化效果为-6.90%,说明添加草炭的 F6 处理对可交换态 Cd 具有活化作用。通过对可交换态的钝化效果进行 SPSS 统计 LSD 检验, F1 与 F5 之间差异不显著,且 F1 与 CK 差异显著, F5 与 CK 差异不显著($P < 0.05$),其钝化能力依次为 F1>F5>CK。LSD 方差分析结果表明, F1 的钝化效果显著高于 CK($P < 0.05$),故添加木屑炭的 F1 处理对重金属 Cd 表现出相对较强的钝化能力。

表 9 不同钝化材料处理堆肥前后重金属 Cd 的形态变化

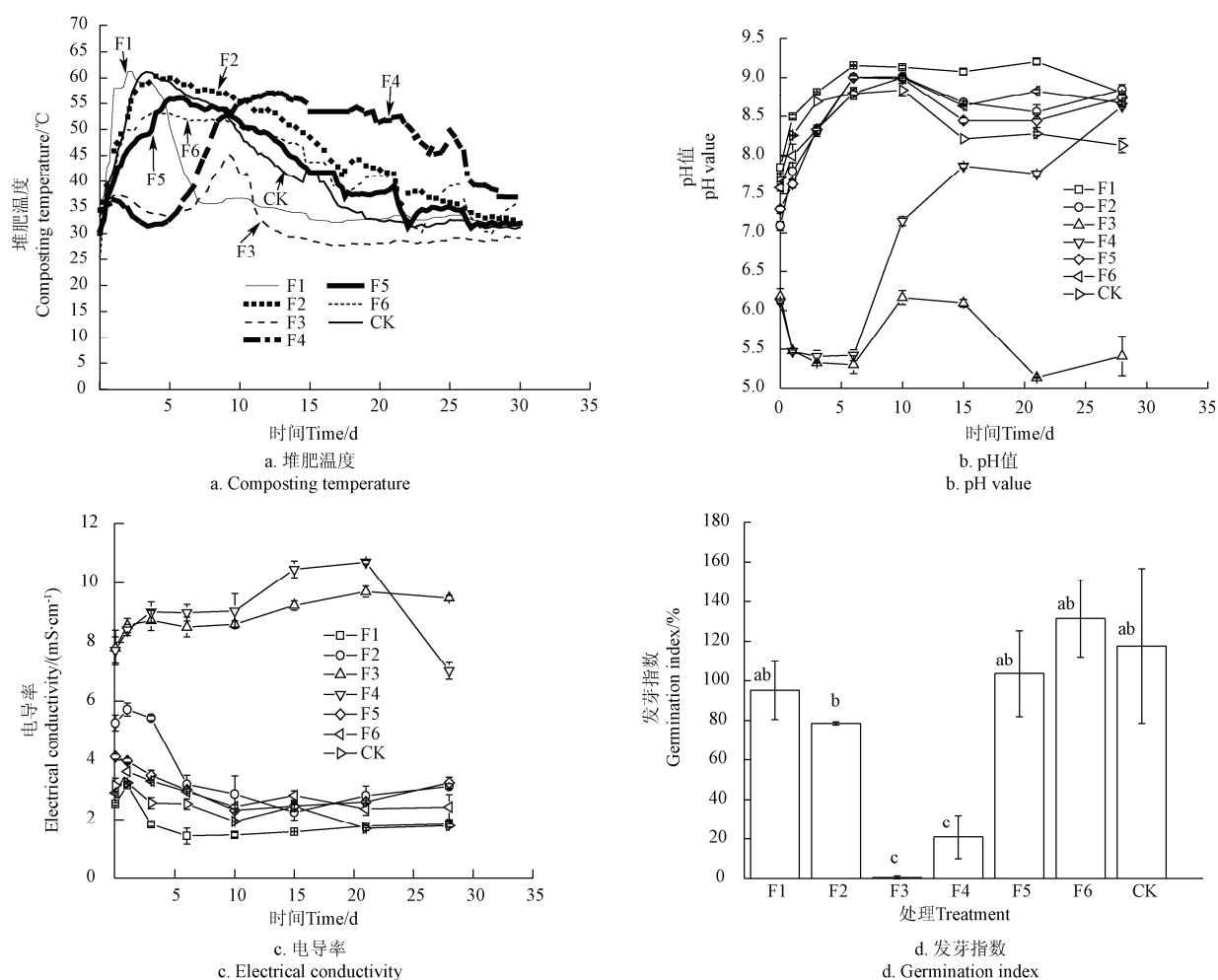
Table 9 Morphological changes of Cd in different passive material treatments before and after composting

处理 Treatment	取样时期 Sampling period	可交换态 Exchangeable speciation			还原态 Reduction state		氧化态 Oxidation state		残渣态 Residual state	
		质量分数 Mass fraction/ (mg·kg ⁻¹)	分配率 Distribution ratio/%	钝化效果 Passivation effect/%	质量分数 Mass fraction/ (mg·kg ⁻¹)	分配率 Distribution ratio/%	质量分数 Mass fraction/ (mg·kg ⁻¹)	分配率 Distribution ratio/%	质量分数 Mass fraction/ (mg·kg ⁻¹)	分配率 Distribution ratio/%
F1	堆前	0.035	34.54	-	0.03	31.22	0.01	10.76	0.02	18.19
	堆后	0.002	1.84	94.67a	0.06	62.43	0.02	16.69	0.03	25.01
F2	堆前	0.008	7.43	-	0.07	56.67	0.02	13.37	0.02	14.37
	堆后	0.004	3.72	49.93c	0.05	43.88	0.03	28.84	0.02	15.09
F3	堆前	0.082	61.78	-	0.04	33.32	0.01	6.20	0.01	4.68
	堆后	0.060	46.28	25.09d	0.07	51.70	0.01	6.36	0	3.52
F4	堆前	0.030	27.39	-	0.04	38.54	0.01	11.70	0.02	16.87
	堆后	0.018	14.41	47.39c	0.07	53.53	0.03	25.50	0.02	14.36
F5	堆前	0.028	16.69	-	0.08	45.74	0.03	16.38	0.03	15.24
	堆后	0.003	2.11	87.36ab	0.08	48.79	0.05	33.90	0.03	17.24
F6	堆前	0.004	4.06	-	0.05	50.21	0.02	20.19	0.03	27.04
	堆后	0.005	4.34	-6.90e	0.07	63.73	0.03	28.70	0.03	28.31
CK	堆前	0.011	8.17	-	0.06	45.93	0.03	20.12	0.02	15.86
	堆后	0.003	2.20	73.07b	0.08	57.62	0.04	28.78	0.03	18.30

2.6 不同钝化材料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,除 F3 外,其余各处理均可达到高温($\geq 50^{\circ}\text{C}$),且高温持续时间在 5 d 以上,堆肥可达无害化标准。直至堆肥结束, F3 的 pH 值始终处于较低水平,严重影响堆肥产品品质。处理 F4 的 pH 值在发酵第 6 天开始上升,至发酵结束时上升至 8.5,其他处理 pH 值在堆肥结束均达到 8.0~9.0 之间(图 2b)。从图 2c 可以看出,处理 F3、F4 的电导率一直处于较高水平,分别为 9.48、7.02 mS/cm,不利于堆肥腐熟,但其

余各处理至堆肥结束均稳定在 1.72~3.24 mS/cm 之间,未超过抑制作物生长的电导率限制值 4.0 mS/cm^[15]。未腐熟的堆肥含有植物毒性物质,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说堆肥已达腐熟状态^[16]。本试验中除 F2、F3、F4 外(图 2d),其余处理发芽率指数达到 95.11%~131.49% 之间,依次为 F6>CK>F5>F1,此 4 个处理之间差异不显著($P<0.05$)。



注: F1、F2、F3、F4、F5、F6 分别为添加木屑炭,玉米秸秆炭,花生壳炭, FJ 生物腐殖酸, JBW 生物腐殖酸, 草炭处理, CK 为不添加钝化材料处理。
Note: F1, F2, F3, F4, F5, F6 were added wood biochar, corn stalks biochar, peanut shell biochar, FJ biological humic acid, JBW biological humic acid and peat treatments, CK was not added passivation material treatment.

图 2 不同钝化材料处理对堆肥理化性质的影响

Table 2 Effect of different passive materials compost on its physical and chemical characteristics

3 讨论

堆肥过程中物料理化性质的变化是评价堆肥腐熟度的重要参考。研究显示,堆肥高温期温度达到 50°C 以上且持续时间在 5~7 d,堆肥结束 pH 值稳定在 8.0~9.0,不超过电导率限值 4.0 mS/cm,且

种子发芽率指数达 80%,即认为堆肥达腐熟标准^[17]。本试验中 F3 处理未达高温期,最高温度仅为 45.14°C ,且 pH 值至发酵结束为 5.41; F3、F4 处理的电导率至堆肥结束稳定在 7.02~9.48 mS/cm 之间,超过电导率限值;处理 F2、F3、F4 的种子发芽率指数未达到 80% 以上,其中 F3 处理仅为

0.47%，说明此 3 种处理堆肥结束后仍对植物具有毒性，抑制植物生长。综合考虑来看，添加不同钝化材料处理后，F1、F5、F6 和 CK 处理可达到堆肥腐熟标准。

堆肥中重金属的生物毒性与其形态分布密切相关^[10]。不同的形态产生不同的环境效应，直接影响到重金属的毒性、迁移及其在自然界的循环^[18-20]。重金属的形态即某一重金属元素在环境中以某种离子或分子存在的实际形式^[21]。欧洲参考交流局将重金属的形态分为 4 种，即可交换态（如碳酸盐结合态）、还原态（如铁锰氧化物态）、氧化态（如有机态）和残渣态，各形态重金属生物活性大小顺序依次为：可交换态>还原态>氧化态>残渣态^[22]。研究表明，在重金属各形态分级中，前 2 种形态重金属活性较高，较易被植物吸收，后 2 种形态其生物毒性较弱，在自然界正常条件下不易释放，能长期稳定在沉积物中，不易被植物吸收^[23]。

已有研究表明，生物炭和腐植酸类物质能显著影响土壤中重金属形态和迁移行为^[24]。生物炭具有较大孔隙度和比表面积，表面各种基团和表面离子发生配位和离子交换反应^[25]，对重金属有很强的吸附能力，降低土壤中重金属可交换态含量，因而降低重金属的生物有效性^[26-28]。腐植酸含有多种功能基，如羧基、醇羟基、酚羟基、甲氧基、醛、酮、醚等，因此具有很高的反应活性，能与环境中的重金属离子发生吸附、络合等作用，所形成的有机-金属络合物及吸附物的稳定性对重金属离子的迁移转化、生物活性具有很大影响^[29]。不同钝化材料种类对不同重金属有不同程度的影响，最佳钝化材料因重金属种类而异。本研究中，添加花生壳炭的 F3 处理对重金属 Cu 的钝化效果最好，达 65.79%；添加玉米秸秆炭的 F2 处理对重金属 Pb 的钝化效果最好，达 57.2%；添加 JBW 腐植酸的 F5 处理对重金属 Zn 的钝化效果最好，达 64.94%；添加木屑炭的 F1 对 Cd 的钝化效果较好，达 94.67%。

实际生产和应用中，除了考虑钝化材料对堆肥腐熟度及重金属钝化效果外，钝化材料的来源及成本也是重要影响因素之一。生物炭的利用消除了因农业固体废物焚烧、腐烂对环境造成的污染，生物炭随有机肥进入土壤后能增加土壤有机物质、提高土壤肥力、使作物增产，同时还可降低土壤重金属和农药污染^[30-34]；JBW 生物腐植酸的制备以餐厨垃圾为生产原料^[35]，丰富的资源量为其获得提供了充足的制备条件，同时有效解决餐厨废弃物因焚烧或填埋造成的资源浪费和环境污染问题。从成本考虑，生物炭、JBW 腐植酸成本约为 1 500~2 000 元/t，与市面上一般的沸石、海泡石等钝化材料价格相

当，处理 1 t 猪粪（含水率 80%）仅需添加钝化材料 5 kg（干基的 2.5%），因此，这类钝化材料具有较好的产业化应用前景。

综合来看，针对猪粪所含的不同重金属，可分别选择木屑炭、玉米秸秆炭和 JBW 生物腐植酸作为猪粪堆肥重金属钝化材料，由于添加玉米秸秆炭的处理未达到腐熟标准，因此选择木屑炭和 JBW 生物腐植酸是切实可行的。

4 结 论

1) 猪粪和秸秆堆肥处理时，本文 6 种钝化材料中重金属 Cu 的最佳钝化剂为花生壳生物炭，其钝化效果为 65.79%；Pb 的最佳钝化剂为玉米秸秆炭，其钝化效果为 57.2%；Zn 的最佳钝化剂为嘉博文(Jiabowen, JBW)腐植酸，其钝化效果为 64.94%；Cd 的最佳钝化剂为木屑生物炭，其钝化效果为 94.67%；4 种钝化剂处理对交换态重金属的钝化效果均显著好于对照。

2) 从添加 6 种钝化材料后对堆肥的品质效果来看，只有木屑炭、JBW 腐植酸和草炭能达到腐熟的标准。

3) 综合而言，可根据猪粪中所含重金属情况，有针对性的选择木屑炭和 JBW 腐植酸，也可适当选择玉米秸秆炭、花生壳生物炭、草炭优组，上述几种可选钝化剂，3 种为农业废弃物，不仅为其资源化再利用创造了条件，同时有利于降低畜禽粪便有机肥施用中重金属污染的环境风险。

[参 考 文 献]

- [1] 田宜水. 中国规模化养殖场畜禽粪便资源沼气生产潜力评价[J]. 农业工程学报, 2012, 28(8): 230—234.
Tian Yishui. Potential assessment on biogas production by using livestock manure of large-scale farm in China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(8): 230—234. (in Chinese with English abstract)
- [2] 耿维, 胡林, 崔建宇, 等. 中国区域畜禽粪便能源潜力及总量控制研究[J]. 农业工程学报, 2013, 29(1): 171—179.
Geng Wei, Hu Lin, Cui Jianyu, et al. Biogas energy potential for livestock manure and gross control of animal feeding in region level of China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(1): 171—179. (in Chinese with English abstract)
- [3] 郭薇. 畜禽养殖业污染防治技术政策[EB/OL]. 2011-02-28[2014-02-24]. http://www.mep.gov.cn/zhxx/hjyw/201102/t20110228_201237.htm.

- [4] 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—208.
Wang Fei, Zhao Lixin, Shen Yujun, et al. Analysis of heavy metal contents and source tracing in organic fertilizer from Livestock manure in North China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(Transactions of the CSAE), 2013, 29(19): 202—208. (in Chinese with English abstract)
- [5] 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 Guodi, Chen Tongbin, Gao Ding, et al. Influence of high temperature aerobic composting treatment on the form of heavy metals in pig manure[J]. China Environment Science, 2005, 25(1): 6—9. (in Chinese with English abstract)
- [6] 沈秀丽, 杨增玲, 韩鲁佳. 畜禽粪便引发的重金属污染的研究现状[C]//中国农业工程学会 2011 年学术年会论文集, 2011.
- [7] Veken A H M, Hamelers H V M. Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acid[J]. Water Science Technology, 1999, 40(1): 129—136.
- [8] 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 Junying, Yang Yuhong, et al. Effect of passivator on form transformation of heavy metal in composting of pig manure[J]. China Soil and Fertilizer, 2011(6): 43—48. (in Chinese with English abstract)
- [9] 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[J]. 湖南农业科学, 2012(9): 69—71.
Gong Haoru, Han Yongliang, Wang Jie, et al. Passivation effect of different passivating agents on heavy metals in composting of pig manure[J]. Hunan Agricultural Sciences, 2012(9): 69—71. (in Chinese with English abstract)
- [10] 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 Xiangmin, Song Haixing, He Zengming, 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 compositing[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2009, 23(4): 136—140. (in Chinese with English abstract)
- [11] 沈玉君, 李国学, 任玉梅, 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 Yujun, Li Guoxue, Ren Yumei, 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. (in Chinese with English abstract)
- [12] 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]. 分析实验室, 2007, 26(增刊 1): 17—20.
- [13] 曾正中, 张贺飞, 潘玉, 等. 污泥添加粉煤灰堆肥化对 Cu、Zn、Pb 形态的影响[J]. 水土保持学报, 2011, 25(5): 144—153.
Zeng Zhengzhong, Zhang Hefei, Pan Yu, et al. Effect of fly ash to status on Cu、Zn、Pb during composting of sewage sludge[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2011, 25(5): 144—153. (in Chinese with English abstract)
- [14] 何增明, 刘强, 谢桂先, 等. 好氧高温猪粪堆肥中重金属砷、铜、锌的形态变化及钝化剂的影响[J]. 应用生态学报, 2010, 21(10): 2659—2665.
He Zengming, Liu Qiang, Xie Guixian, et al. Changes of heavy metals form during aerobic high temperature composting of pig manure and the effects of passivators[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2010, 21(10): 2659—2665. (in Chinese with English abstract)
- [15] 鲍仕旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [16] Zucconi F, Pera A, Forte M, et al. Evaluating toxicity of immature compost[J]. Biocycle, 1981, 22(2): 54—57.
- [17] 宋彩红, 贾旋, 李明晓, 等. 沼渣与畜禽粪便混合堆肥发酵效果的综合评价[J]. 农业工程学报, 2013, 29(24): 227—234.
Song Caihong, Jia Xuan, Li Mingxiao, et al. Comprehensive evaluation of co-composting fermentation effect of biogas residue mixed with livestock manure[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(24): 227—234. (in Chinese with English abstract)
- [18] 钱进, 王子健, 单孝全, 等. 土壤中微量金属元素的植物可给性研究进展[J]. 环境科学, 1995, 16(6): 73—75.
Qian Jin, Wang Zijian, Shan Xiaoquan, et al. Progress in the investigation on plant availability of soil trace metals[J]. Environmental Sciences, 1995, 16(6): 73—75. (in Chinese with English abstract)
- [19] 符建荣. 土壤中铅的积累及污染的农业防治[J]. 农业环境保护, 1993, 12(5): 223—232.

- Fu Jianrong. Agricultural prevention of accumulation and pollution on heavy metal Pb in soil[J]. *Agro-environmental Protection*, 1993, 12(5): 223—232. (in Chinese with English abstract)
- [20] 隆茜, 张经. 陆架区沉积物中重金属研究的基本方法及其应用[J]. *海洋湖沼通报*, 2002, 3(3): 25—35.
- Long qian, Zhang jing. The basic method and application of heavy metals research in continental shelf sediments[J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2002, 3(3): 25—35. (in Chinese with English abstract)
- [21] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. *生态学杂志*, 2005, 24(12): 1499—1502.
- Han Chunmei, Wang Linshan, Gong Zongqiang, et al. Chemical forms of soil heavy metals and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24(12): 1499—1502. (in Chinese with English abstract)
- [22] 陈世俭, 胡蔼堂. 土壤铜形态及有机质的影响[J]. *长江流域资源与环境*, 1995, 4(4): 367—369.
- Chen Shijian, Hu Aitang. Effects of organic matter on fractionation and availability of copper in soil[J]. *Resources and Environment of Yangtze River Basin*, 1995, 4(4): 367—369. (in Chinese with English abstract)
- [23] 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 Shengrong, Xu Ying, Wei Xiaoyun, et al. Morphological distribution and correlation of heavy metals in sediment of typical urban polluted water bodies[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(6): 2066—2070. (in Chinese with English abstract)
- [24] 丁文川, 田秀美, 王定勇, 等. 腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI) 的影响机制研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(11): 3847—3853.
- Ding Wenchuan, Tian Xiumei, Wang Dingyong, et al. Mechanism of Cr(VI) removal from aqueous solution using biochar promoted by humic acid[J]. *Environment Sciences*, 2012, 33(11): 3847—3853. (in Chinese with English abstract)
- [25] 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]. *农业环境与发展*, 2013, 30(4): 29—34.
- Xu Nannan, Lin Dasong, Xu Yingming, et al. Application of biochar on soil improvement and heavy metal pollution abatement[J]. *Agro-Environment & Development*, 2013, 30(4): 29—34. (in Chinese with English abstract)
- [26] 朱庆祥. 生物炭对 Pb、Cd 污染土壤的修复试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011.
- [27] Fellet G, Marchiol L, Delle Vedove G, et al. Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(9): 1262—1267.
- [28] 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.
- [29] 李光林. 腐殖酸与几种重金属离子的相互作用及影响因素研究[D]. 重庆: 西南农业大学, 2002.
- [30] Laird D A, Fleming P, Davis D D, et al. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil[J]. *Geoderma*, 2010, 158(3): 443—449.
- [31] Haefelea S M, Konboonc Y, Wongboonc W, et al. Effects and fate of biochar from rice residues in rice-based systems[J]. *Field Crops Research*, 2011, 121(3): 430—440.
- [32] Asai H, Samson B K, Stephan H M, et al. Biochar amendment techniques for upland rice production in Northern Laos: 1. Soil physical properties, leaf SPAD and grain yield[J]. *Field Crops Research*, 2009, 111(1/2): 81—84.
- [33] Wei Zheng, Ming Xinguo, Teresa Chow, et al. Sorption properties of green waste biochar for two triazine pesticides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1-3): 121—126.
- [34] Jones D L, Edwards Jones G, Murphy D V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2011, 43(4): 804—813.
- [35] 黄谦. 采用餐厨废弃物作为制作生化腐殖酸的技术与工艺[P]. 中国: 201010269356.7, 2010-08-31.

Passivating effect of biochar and humic acid materials on heavy metals during composting of pig manure

Hou Yueqing^{1,2,3}, Zhao Lixin^{1,2}, Meng Haibo^{1,2}, Shen Yujun^{1,2*}, Cheng Hongsheng^{1,2}

(1. Chinese Academy of Agricultural Engineering, Beijing 100125, China; 2. China Key Laboratory of Energy Resource Utilization From Agriculture Residue, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China; 3. Agricultural University of Hebei, College of Resources and Environment Science, Baoding 071000, China)

Abstract: With the rapid development of animal husbandry in China, proportion of large-scale farms is increasing. At the same time, animal manure has largely produced. The soil heavy metal pollution caused by use of manure as organic fertilizer, has seriously affected the quality of the soil and agricultural products. Some of the passivation materials can play a role to immobilize heavy metals. But, issues on use of the passivation material exist, those such as relatively high cost, difficult to obtain, low passivation rate. To better use animal manure as a resource and reduce its environmental impact, and to explore different passivation materials on the influence of passivation effect of heavy metals during manure composting process, a series of composting tests were conducted to study the effect of passivating agents including biochar (wood biochar, corn stalks charcoal, peanut shell biochar) and humic acid (FJ biological humic acid, JBW biological humic acid, peat) on the status of heavy metals through composting. Seven manure mixtures (including a blank) were composted over a 30-day period in an aerobic composting tank using the same source of pig manure but with different bulking agents. Parameters monitored over this period included temperature, pH, electric conductivity (EC) and germination index (GI) to evaluation the compost maturity. The content of heavy metals in various forms before and after the composting was also determined. The results showed that peanut shell biochar (F3), corn stalks charcoal (F2), JBW biological humic acid (F5) and wood biochar (F1) were the best passivation for Cu, Pb, Zn and Cd, respectively when exchangeable heavy metals were used as an indicator. The passivation effect on exchangeable heavy metals (Cu, Pb, Zn and Cd) as compared with the control was reduced 65.79%, 57.2%, 64.94%, 94.67%, respectively. The effect of these four passivation treatments on exchangeable heavy metals was significantly better than the control treatment ($p < 0.05$). On the other hand, the treatment of peanut shell biochar as a passivation material (F3) did not reach the standard of compost maturity. The value of highest temperature in the compost pile of peanut shell biochar treatment (F3) was 45.14°C, and at the end of the composting, the value of pH was 5.41, EC was 9.48 mS/cm, GI was 0.47%. The low germination index indicated that immature compost may contain phytotoxic materials preventing seed from germination. In this experiment, JBW biological humic acid treatment (F5) not only showed better passivation effect on Zn, but also exhibited good passivation effect on Cu, Pb, Cd (47.78%, 47.54%, 87.36%, respectively). In all, taking into account of the effects of compost maturity, compost quality, and different heavy metals, wood biochar, corn stalks charcoal, and JBW biological humic acid can be used as heavy metal passivation material for pig manure composting. The use of these passivation materials created conditions for use of the manure as a resource. This will help to reduce the environmental risks of heavy metal pollution when using the manure as a source of organic fertilizer.

Key words: composting; passivation; heavy metals; pig manure; biochar; humic acid