

# 畜禽粪便生物炭内源重金属在酸性土壤中的迁移转化

沈秀丽<sup>1</sup>, 燕海朋<sup>1</sup>, 曾剑飞<sup>2</sup>, 沈玉君<sup>1</sup>, 孟海波<sup>1\*</sup>, 丁京涛<sup>1</sup>, 周海宾<sup>1</sup>

(1. 农业农村部规划设计研究院, 农业农村部农业废弃物资源化利用重点实验室, 北京 100125; 2. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081)

**摘要:**为探究生物炭内源重金属在酸性土壤中的迁移转化规律, 科学指导畜禽粪便生物炭农田应用, 该研究以猪粪生物炭为研究对象, 开展土壤培养试验, 利用扫描电镜、物理吸附、X 射线衍射物相分析、X 射线光电子能谱和电感耦合等离子体质谱等方法表征不同培养时间生物炭表面形貌、孔隙结构、元素分布的变化规律, 以及土壤孔隙溶液中重金属、磷酸盐等组分的变化规律。结果显示生物炭内源重金属 Cu、Zn 主要存在形态为氧化提取态, Cu、Zn 氧化提取态比例分别为 79.37% 和 53.43%, 生物炭矿物质元素主要以氧化物形式存在于生物炭颗粒表面, 施入酸性土壤后, 生物炭比表面积及孔隙增加, 颗粒表面 Cu、P、K 等元素含量降低, 土壤孔隙溶液中 pH 值、EC、Cu 与  $\text{PO}_4^{3-}$  含量显著升高,  $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度范围为 2.26~298.00 mg/L, Cu 的浓度范围为 1.81~2.86  $\mu\text{g/L}$ , 生物炭颗粒粒径越小,  $\text{PO}_4^{3-}$  和 Cu 溶出率越高, 生物炭施入土壤 30 d 时, 土壤孔隙溶液中  $\text{PO}_4^{3-}$  和 Cu 的浓度最高。研究表明酸性土壤可促进以碳酸盐、磷酸盐氧化物形式存在的 Cu 以及被碳酸根与磷酸根沉淀的 Cu 不断释放进入土壤, 但生物炭内源 Zn 在酸性土壤环境不易释放, 且生物炭可吸附土壤中的 Zn, 降低 Zn 的生物有效性。

**关键词:** 生物炭; 重金属; 畜禽粪便; 酸性土壤; 迁移转化

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.08.024

中图分类号: S216

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2022)-08-0209-09

沈秀丽, 燕海朋, 曾剑飞, 等. 畜禽粪便生物炭内源重金属在酸性土壤中的迁移转化[J]. 农业工程学报, 2022, 38(8): 209-217. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.08.024 http://www.tcsae.org

Shen Xiuli, Yan Haipeng, Zeng Jianfei, et al. Migration and transformation of endogenous heavy metals from animal manure biochar in acid soil[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 38(8): 209-217. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.08.024 http://www.tcsae.org

## 0 引言

随着集约化养殖业的快速发展, 中国年产畜禽粪便约 38 亿 t, 位居世界之首<sup>[1]</sup>。大量畜禽粪便排放进入农业生态系统, 对生态环境提出了巨大的挑战。热化学转化技术因可高温杀灭畜禽粪便中病原菌及虫卵, 彻底分解抗生素及其他有机污染物, 减少废弃物体积及  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$  排放, 获得附加值较高的生物炭及清洁能源受到广泛关注, 为畜禽粪便资源化利用提供了一条绿色安全的途径<sup>[2-6]</sup>。生物炭是畜禽粪便热解的固体产物, 含有丰富的作物生长所需的氮、磷、钾等营养元素, 且具有复杂的孔隙结构、良好的表面特性和较高的阳离子交换能力<sup>[7-8]</sup>, 对土壤养分保持、水分利用、土壤团粒结构都可产生重要影响, 在农业<sup>[9-12]</sup>、环境<sup>[13-15]</sup>等领域中的应用已引起了科学家的高度关注。

畜禽粪便生物炭含有大量的碱性物质(有机官能团

和碳酸盐), pH 值一般在 9~11, 施入土壤后自身碱性物质可与土壤中  $\text{H}^+$  发生中和反应<sup>[15]</sup>。因此, 大量研究开始利用畜禽粪便生物炭对酸性土壤进行改良<sup>[16-18]</sup>。然而, 集约化畜禽养殖过程中, 为改善动物生长机能, 饲料中大量添加铜、锌、硒等微量元素, 导致大量重金属富集到畜禽粪便中<sup>[19-22]</sup>。同时畜禽粪便热解过程中由于有机物不断裂解挥发, 促使重金属在生物炭中进一步富集和浓缩, 导致畜禽粪便生物炭自身重金属的含量过高<sup>[23-25]</sup>, 限制其农田应用。已有研究表明热解可促使重金属由弱酸提取态与还原提取态转化为自由度相对较低的氧化提取态与残渣态, 从而钝化重金属, 降低重金属生物有效性<sup>[23]</sup>, 但值得注意的是畜禽粪便生物炭施入酸性土壤后, 较低的 pH 值会消弱生物炭自身碱性物质对重金属的钝化作用, 促进生物炭内源重金属的形态转变和释放, 如碳酸盐结合态重金属由于碳酸盐与酸化土壤中  $\text{H}^+$  发生化学反应, 重金属向可交态转变, 从而提高重金属的生物可利用性<sup>[26]</sup>。此外, 畜禽粪便生物炭内源重金属还可通过沉淀、凝聚、络合吸附等各种物理化学反应向土壤迁移<sup>[27]</sup>。可以看出, 畜禽粪便生物炭修复酸性土壤的过程中, 其内源重金属可能造成潜在的生态环境风险。

孟俊<sup>[28]</sup>在利用猪粪生物炭改良酸性土壤的研究中发现, 猪粪生物炭的添加提高了土壤重金属 Cu、Zn 和 Mn 的含量, 在 3% 的添加水平下, 土壤 Cu 含量超过食用农产品产地环境质量评价标准限量值(HJ/T332-2006)(pH

收稿日期: 2021-08-12 修订日期: 2022-02-24

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2019GSF110017); 国家现代农业产业技术体系小麦体系秸秆综合利用岗位科学家项目(CARS-03-41); 国家自然科学基金(51706127)

作者简介: 沈秀丽, 博士, 研究方向为农业废弃物资源开发与利用。

Email: shenxiuli111@163.com

\*通信作者: 孟海波, 研究员, 研究方向为农业废弃物资源开发与利用。

Email: newmhb7029@163.com

值<6.5), 土壤 pH 值与有效态 Cu 和 Zn 呈线性相关, 即土壤 pH 值的变化影响 Cu、Zn 的生物有效性。Khan 等<sup>[29]</sup>研究发现河底污泥生物炭修复土壤过程增加了土壤中 Cu 和 Cd 的含量。Méndez 等<sup>[30]</sup>将重金属含量较高的河底污泥生物炭添加到土壤后, 土壤重金属的生物可利用性和移动性增强。侯艳伟等<sup>[31]</sup>研究发现施用鸡粪生物炭可降低土壤可还原提取态 Cu 的比例, 增加酸可提取态和氧化提取态的比例。Beesley 等<sup>[32-33]</sup>研究发现生物炭施入土壤后, 土壤孔隙溶液中可交换态 Cu 和 As 的浓度显著增加。国内外研究结果均表明重金属含量较高的固体废弃物生物炭, 如畜禽粪便和河底污泥, 修复土壤的过程中其内源重金属形态均发生转变并释放进入土壤, 重金属释放主要依赖于环境媒介的 pH 值, 生物炭施入酸性土壤后, 发生一系列的化学反应, 如  $\text{Cd}(\text{OH})_2 = \text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^-$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  离子溶出, 重金属毒性增大。当农田长期大量施用含有高浓度重金属的生物炭来改良土壤时, 势必造成土壤重金属的积累, 并促进生物炭中重金属在土壤环境中发生迁移转化, 对生态安全造成威胁。因此, 探究畜禽粪便内源重金属在酸性土壤中的界面反应过程, 对于解析重金属迁移转化规律, 指导畜禽粪便生物炭作为酸性土壤改良剂的农田应用, 以及畜禽粪便无害化处理和资源化利用具有重要的科学意义。

本文选取重金属含量较高的猪粪生物炭为研究对象, 开展土壤培养试验, 系统表征了生物炭施入酸性土壤前后生物炭颗粒表面形貌、物相结构和元素分布等的变化规律, 以及土壤溶液中重金属及磷酸盐等组分的变化规律, 揭示了酸性土壤环境下畜禽粪便生物炭内源重金属在酸性土壤的迁移转化过程, 以期为畜禽粪便生物炭作为酸性土壤改良剂的科学应用提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验原料

供试酸性土壤样本来自中国酸性土壤典型区域江西黎川县农田 0~20 cm 的表层土壤, 将土壤中砂石、杂草、树叶、树根等杂质挑拣干净, 室温风干, 过 1 mm 筛备用, 此样品为酸性土壤原样。

供试生物炭采用烘干猪粪为原料, 于管式炉 (GSL-1700X, 合肥科晶) 中 500 °C 缓慢热解制取, 热解过程升温速率为 10 °C/min, 氮气流量为 100 mL/min, 保温时间 2 h, 冷却后过筛并选取粒径 <1 mm 以及 1~2 mm 的颗粒, 置于干燥器中保存备用, 此样品为猪粪生物炭原样。酸性土壤及猪粪生物炭原样基础理化特性见表 1。

### 1.2 土壤培养试验方法

先在收纳箱中将 200 g 供试酸性土壤 (干基质量, 过 1 mm 筛) 与 10 g 猪粪生物炭 (5%, 质量分数) 人工混匀, 继而转移至圆柱形聚氯乙烯盆钵中 (85 mm 高, 底部直径 85 mm), 压实后加入去离子水使土壤水分保持在最大持水量的 60%。土壤培养试验分为 1~2 mm 生物炭与 <1 mm 生物炭 2 个处理组, 培养时间分别设置为 5、15、30 与 60 d, 酸性土壤原样为空白对照组。采用 Rhizon

MOM 土壤孔隙水取样器提取土壤液体 (即为第 5、15、30、60 d 土壤孔隙水样本), 溶液冷藏保存后用于物理化学特性 (pH 值、EC、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、Cu、Zn) 的测定分析。

表 1 酸性土壤与猪粪生物炭原样基础理化特性  
Table 1 Basic physiochemical properties of original acid soil and pig manure biochar

| 基础理化特性<br>Basic properties                     | 酸性土壤<br>Acid soil | 生物炭原样<br>Original Biochar |
|--|-------------------|---------------------------|
| 碳 C /%   | 0.44              | 35.21                     |
| 氢 H /%   | 0.23              | 0.42                      |
| 氮 N /%   | 0.02              | 2.63                      |
| 硫 S /%   | 0.22              | 0.01                      |
| pH 值 pH value                                  | 4.88              | 10.56                     |
| 电导率 EC /( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )   | 26.95             | 2 205.00                  |
| 可溶性有机碳 DOC /( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | 33.92             | 427.00                    |
| 铜 Cu /( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )       | 8.99              | 306.35                    |
| 锌 Zn /( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )       | 91.95             | 2 656.50                  |

### 1.3 不同培养时间生物炭颗粒的提取

<1 mm 土壤培养试验组中生物炭颗粒与土壤颗粒粒径相近, 无法分离提取, 生物炭与酸性土壤共培养时间较短时生物炭颗粒内部及表面元素迁移变化相对较弱, 且生物炭颗粒分离提取操作难度较大, 参考 Hagemann 等<sup>[34]</sup>试验方法, 本文选择提取 1~2 mm 生物炭土壤培养试验组第 30、60 d 生物炭颗粒用于探究生物炭颗粒元素分布、结构特征等在酸性土壤中的变化规律。土壤培养试验结束后, 将 1~2 mm 生物炭土壤培养试验组 30、60 d 生物炭与土壤混合物风干, 首先筛取大于 1 mm 的颗粒, 然后人工挑选生物炭颗粒, 获得 30、60 d 生物炭颗粒样本 (即为 30、60 d 生物炭), 用于表面形貌、比表面积、孔径结构、物相结构、元素含量等特性分析。为深入研究元素在生物炭与土壤颗粒的界面过程, 选取部分挑选出的 30、60 d 生物炭颗粒经过反复震荡后用去离子水清洗 3 次, 获得 30、60 d 生物炭颗粒的洗脱土样本 (即为 30、60 d 洗脱土), 烘干保存, 用于物相结构、元素含量等特性分析。

### 1.4 物理化学特性测定分析

#### 1.4.1 基础特性测定

采用德国 Elementar 大进样量元素分析仪 (Vario Macro Elementar, 德国 Elementar 公司) 测定碳 (C)、氢 (H)、氮 (N) 和硫 (S) 的含量; 将制备的生物炭按照样本量: 水=1:100 比例稀释, 置于 500 mL 锥形瓶中振荡混合 2 h (100 r/min), 过滤获得上清液, 测定电导率和 pH 值; 采用德国 Elementar TOC 分析仪 (Vario EL II, 德国 Elementar 公司) 测定可溶性有机碳 (Dissolved Organic Carbon, DOC) 含量。

#### 1.4.2 生物炭表面形貌及物相结构分析

采用扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) (Apreo 型, 美国赛默飞) 对生物炭颗粒表面进行扫描分析, 观察生物炭颗粒表面结构特征, 结合能谱仪 (Energy Disperse Spectroscopy, EDS) 分析生物炭颗粒微区元素种类与含量; 采用孔径分布仪 (Micromeritics-ASAP2020, 美国麦克公司) 测定生物炭 Brunner-Emmet-Teller (BET)

比表面积、孔容及孔径；采用 X 射线光电子能谱 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) (Themo escalab 250Xi, 美国赛默飞) 测定生物炭颗粒 100 nm 深度元素含量的变化规律。采用 X 射线衍射仪 (X-Ray Diffractomete, XRD) (BRUCKER D8 ADVANCE, 德国布鲁克公司) 测定生物炭颗粒的物相结构。

1.4.3 重金属含量及形态测定分析

采用 HNO<sub>3</sub>:HClO<sub>4</sub>:HF (3:1:1, 体积比) 消解液对土壤及生物炭样本进行微波消解, 利用电感耦合等离子体质谱仪 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) (NexION 300, 美国 PE 公司) 测定消解液中重金属 Cu 与 Zn 的含量。重金属 Cu 与 Zn 形态分析采用 BCR 浸提测定分析法, 具体步骤如图 1 所示。

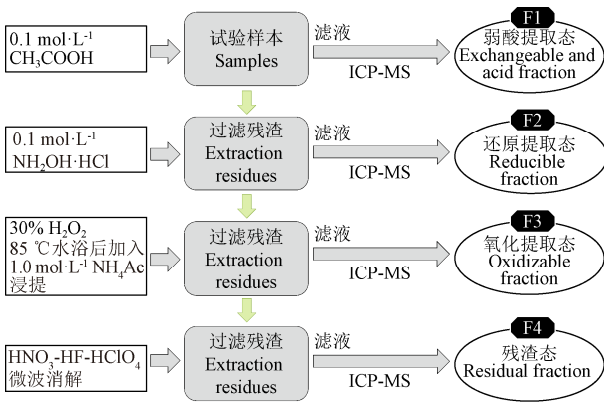


图 1 重金属 BCR 连续浸提测定方法步骤  
Fig.1 BCR sequential extraction procedure scheme

1.5 数据处理

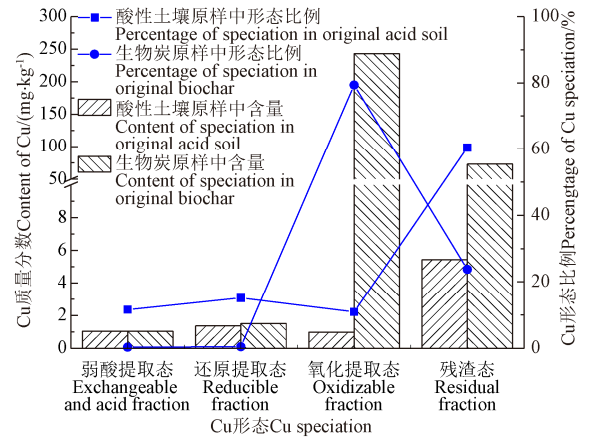
采用 Microsoft Excel 和 SPSS18.0 软件进行数据处理与分析, 采用 OriginPro 8.5 绘图软件作图。

2 结果与分析

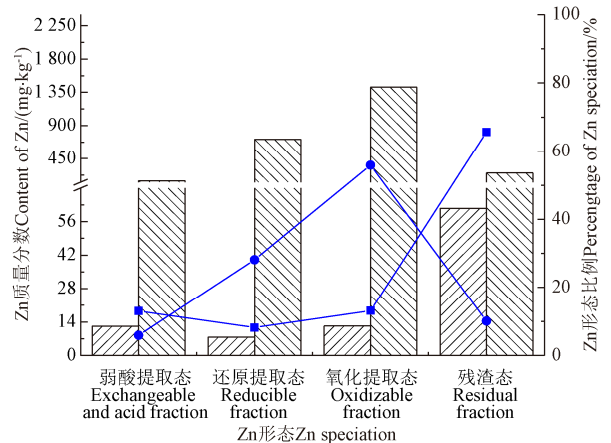
2.1 猪粪生物炭与酸性土壤原样中 Cu、Zn 含量及形态分布

重金属 Cu 与 Zn 的存在形态包括弱酸提取态、还原提取态、氧化提取态与残渣态, 图 2 为猪粪生物炭与酸性土壤原样中 Cu、Zn 的含量及形态分布。由表 1 和图 2 可以看出, 酸性土壤中 Cu 与 Zn 含量较低, 且主要存在形态均以残渣态为主, 残渣态 Cu、Zn 比例分别为 60.40% 与 66.86%, 表明酸性土壤中 Cu 与 Zn 生物有效性较低。因此, 酸性土壤自身 Cu 与 Zn 对土壤培养试验影响可以忽略不计。猪粪生物炭中 Cu 与 Zn 的含量约为酸性土壤的 28 倍以上, 远高于国家标准 GB 15618—2018<sup>[35]</sup>规定的限值, 也超出欧盟有机肥重金属 Cu、Zn 含量的限值<sup>[36]</sup>, 直接施用于土壤容易造成土壤重金属污染。猪粪生物炭中 Cu 的形态主要为氧化提取态与残渣态, 比例分别为 79.37%与 23.77%, Zn 的形态主要为氧化提取态与还原提取态, 比例分别为 53.43%与 26.91%, 可以看出氧化提取态是猪粪生物炭 Cu 与 Zn 主要存在形态, 与 Shen 等<sup>[23]</sup>研究结果一致, 原因主要是热解促使猪粪中重金属由弱

酸提取态与还原提取态转化为氧化提取态与残渣态。猪粪生物炭施入酸性土壤后, 大量氧化提取态 Cu 与 Zn 在酸性环境中可能会发生形态转变, 进而释放进入土壤, 对土壤生态安全构成威胁。



a. 铜  
a. Cu



b. 锌  
b. Zn

图 2 猪粪生物炭与酸性土壤原样中 Cu、Zn 各形态的含量及比例  
Fig.2 Content and percentages of Cu and Zn speciations in orginial pig manure biochar and acid soil

2.2 表面形貌与物相结构分析

2.2.1 生物炭表面形貌与孔隙结构

图 3 为不同培养时间猪粪生物炭颗粒 (1~2 mm) 电镜图。由图 3 可以看出, 猪粪生物炭原样具有丰富的孔隙结构, 表面可以清晰看到圆形晶体物质, 主要是猪粪样本带有的土壤以及饲料中添加的蒙脱石经过高温热解产生的 SiO<sub>2</sub> 晶体。与猪粪生物炭原样相比, 猪粪生物炭与酸性土壤混合培养后, 生物炭表层 SiO<sub>2</sub> 晶体显著减少, 60 d 时生物炭颗粒表层及一部分孔道变得粗糙。表 2 数据显示, 随着培养时间的延长, 生物炭总的比表面积及微孔比表面积升高, 孔径呈减小趋势, 可能是由于生物炭颗粒孔道表面粘附的土壤增加了比表面积, 引起孔径下降。另外生物炭微孔孔容呈现先降低后升高的趋势, 分析原因可能是培养前期土壤进入生物炭孔隙, 引起微孔孔容下降, 随着培养时间增加, 生物炭中的碳酸盐、磷酸盐以及其他碱性盐类被酸性土壤中的 H<sup>+</sup>中和, 促使大量盐类溶解进入土壤溶液, 生物炭内部大量矿物质氧

化物流向土壤溶液，从而引起生物炭微孔孔容升高。

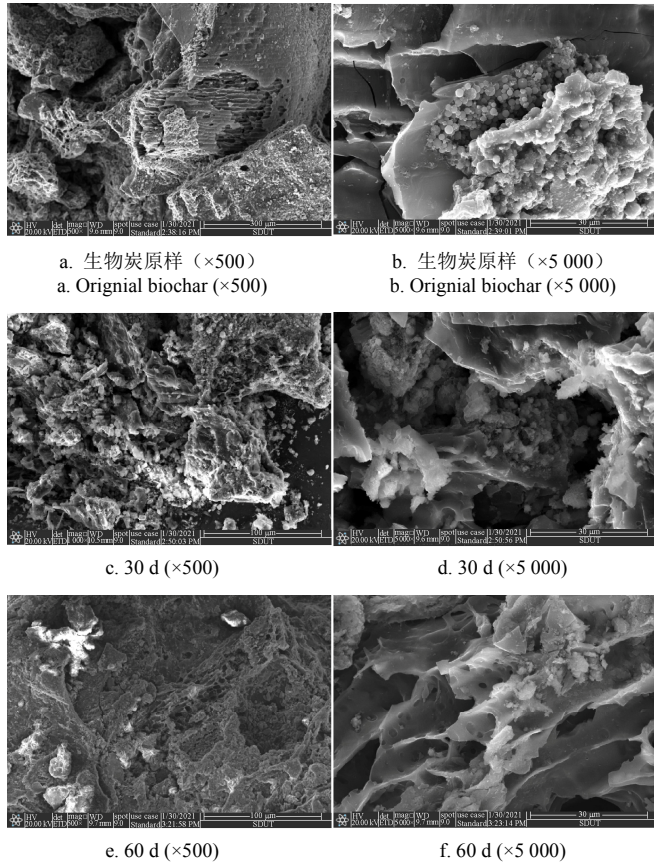


图3 不同培养时间猪粪生物炭颗粒(1~2 mm)电镜图  
Fig.3 SEM images of 1-2mm pig manure biochars under different incubation time

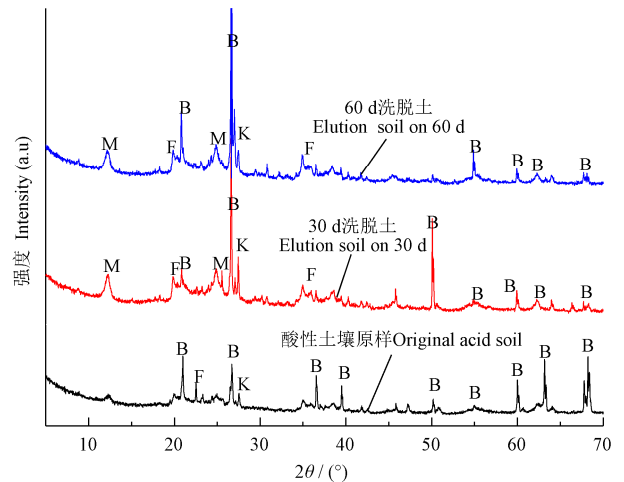
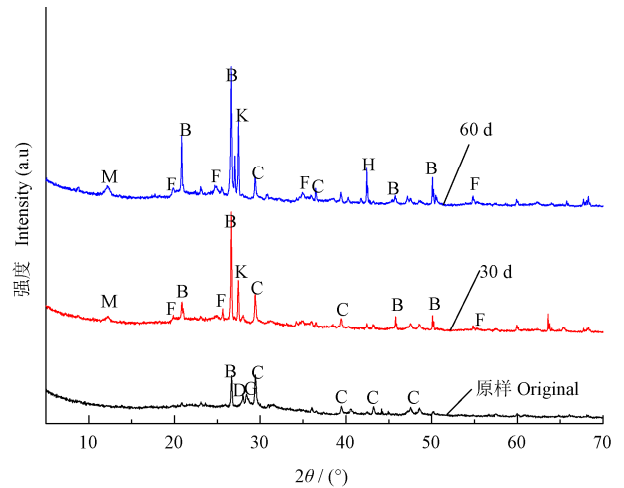
表2 不同培养时间猪粪生物炭(1~2 mm)结构特性  
Table 2 Structural characteristics of 1-2 mm pig manure biochars under different incubation time

| 样品<br>Sample   | 比表面积<br>Brunner-<br>Emmett-Teller<br>Surface area<br>( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | 微孔比表<br>面积<br>Micro-<br>surface area<br>( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | 孔容<br>Pore<br>volume<br>( $cm^3 \cdot g^{-1}$ ) | 微孔孔容<br>Micro-<br>pore<br>volume<br>( $nm$ ) | 孔径<br>Pore<br>size<br>( $nm$ ) | 孔径中<br>位值<br>Med-pore<br>size ( $nm$ ) |
|----------------|---|--|---|--|--------------------------------|--|
| 原样<br>Original | 5.93  | 1.52   | 0.02  | 0.8  | 14.51                          | 0.64                                   |
| 30 d           | 17.39   | 2.41   | 0.05  | 0.17   | 12.28                          | 0.61                                   |
| 60 d           | 26.85   | 8.52   | 0.06  | 0.44   | 9.23                           | 0.58                                   |

### 2.2.2 生物炭表面重金属及矿质元素分布

本文选取第 30、60 d 的生物炭颗粒及其洗脱土作为代表样本，与 1~2 mm 生物炭原样与酸性土壤原样进行对比分析，研究生物炭施入土壤后生物炭颗粒表面元素分布的变化特征及元素在生物炭-土壤的界面过程，如图 4 所示。可以看出，猪粪生物炭原样主要矿物质化合物为  $CaCO_3$ 、KCl、磷酸盐 ( $Ca_9Fe(PO_4)_7$ 、 $Ca_9MgK(PO_4)_7$ ) [12]，与酸性土壤混合培养后， $CaCO_3$ 、KCl 与磷酸盐 ( $Ca_9Fe(PO_4)_7$ 、 $Ca_9MgK(PO_4)_7$ ) 等化合物的 XRD 衍射峰减弱，表明生物炭中碳酸盐、磷酸盐等化合物与酸性土壤中  $H^+$  发生中和反应，促使重金属及矿物质化合物溶解释放。与酸性土壤原样相比，培养 30 d 及 60 d 后生物炭颗粒表层洗脱土中 Cu 的含量显著增加 (图 4b)，表明生物炭内源部分 Cu 在酸性土壤中释放进入土壤。Cao 等 [37]

研究表明碳酸根与磷酸根对重金属具有沉淀作用，且磷酸盐对重金属具有吸附作用，随着生物炭磷酸盐、碳酸盐与  $H^+$  中和反应，以碳酸盐、磷酸盐氧化物形式存在的 Cu 以及被碳酸根与磷酸根沉淀的 Cu 不断释放，同时磷酸盐吸附的 Cu 也随着磷酸盐的溶解进入土壤，并逐渐形成  $Cu_4(SO_4(OH)_6H_2O)H_2O$  和  $Cu(SiO_3)H_2O$  矿物质化合物。随着培养时间的延长，生物炭颗粒表面 Si 元素及洗脱土中  $SiO_2$  的含量增高，表明生物炭与土壤相互融合程度加深。



B: 二氧化硅; C: 碳酸钙; D: 焦磷酸盐; F: 高岭石; G: 氯化钾; K: 钾长石; M: 碱式硫酸铜、硅孔雀石; H: 硅酸铝钙  
B:  $SiO_2$ ; C:  $CaCO_3$ ; D:  $Ca_9Fe(PO_4)_7$  &  $Ca_9MgK(PO_4)_7$ ; F:  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ; G:  $KCl$ ; K:  $KAlSi_3O_8$ ; M:  $Cu_4(SO_4(OH)_6H_2O)H_2O$  &  $Cu(SiO_3)H_2O$ ; H:  $CaAlSi_2O_8 \cdot H_2O$   
注:  $2\theta$ : X 射线衍射角度。  
Notes:  $2\theta$ : X-ray diffraction angle.

图4 不同培养时间猪粪生物炭(1~2 mm)及其洗脱土 XRD 图谱

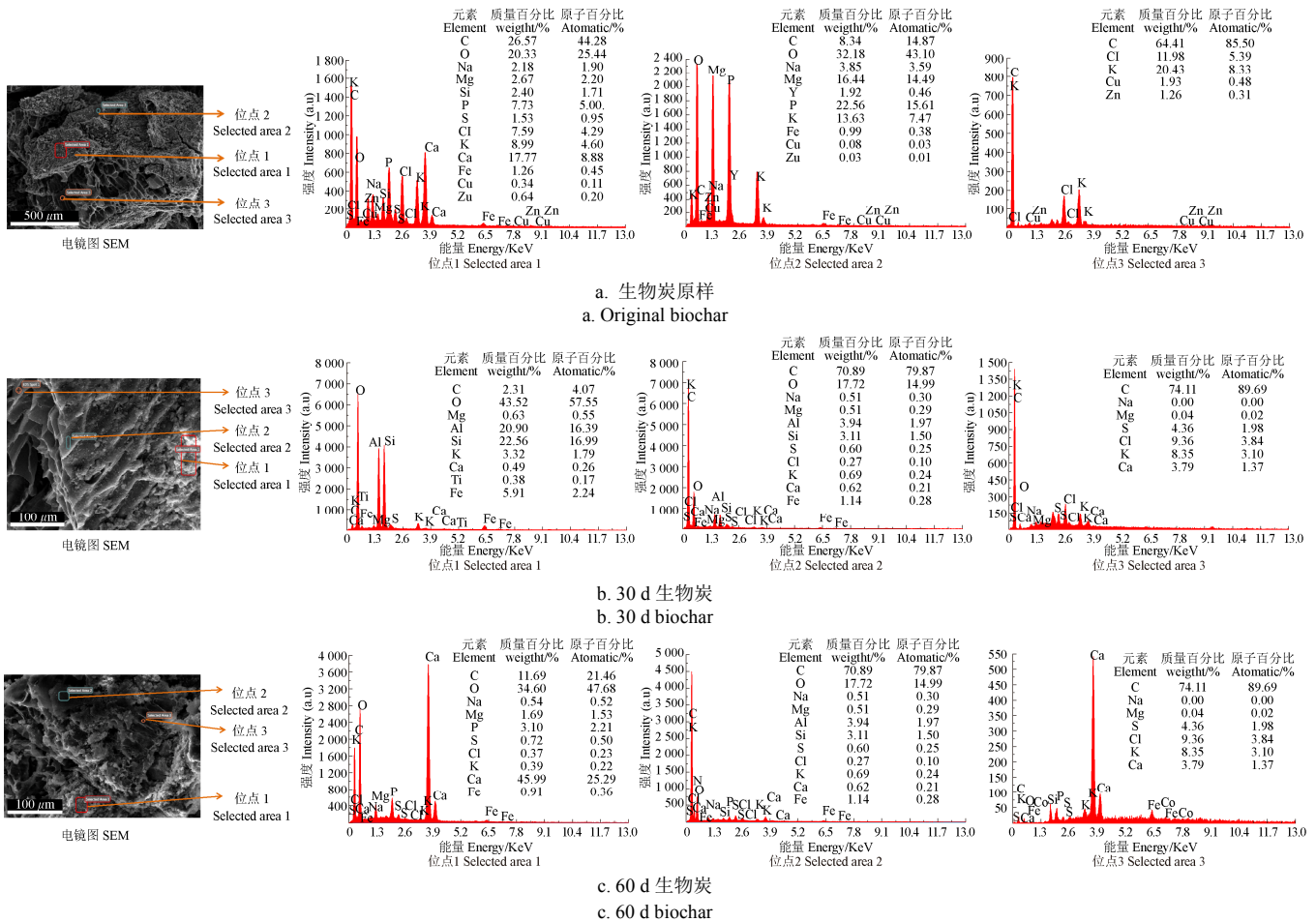
Fig.4 XRD patterns of 1-2 mm pig manure biochars under different incubation time and their elution soils

### 2.2.3 生物炭颗粒不同位点及不同深度元素分布

图 5 为不同培养时间猪粪生物炭 (1~2 mm) SEM-EDS 能谱图。图 6 为不同培养时间猪粪生物炭颗粒 0~100 nm 深度元素分布 XPS 图谱。图 5a 可以看出，生

物炭原始样本颗粒相对光滑的位点主要为 C 元素，炭化程度较高，粗糙位点 O 元素及 Mg、Na、K、Ca、P 等矿质元素含量相对较高，Cu、Zn 主要存在于生物炭表面较粗糙的位点。图 6a 显示生物炭颗粒 C 元素含量随着深度增加而升高，O 元素含量随着深度增加降低，表明重金属及矿质元素氧化物主要集中在生物炭颗粒表面。生物炭与酸性土壤混合共培养 30 d 后，与生物炭原样相比，粗糙的生物炭颗粒表面变得光滑（图 5b），主要原因可能是生物炭表层重金属及矿物质化合物溶解进入土壤溶

液，孔道位点 C 元素含量较高，表明此时土壤还未进入生物炭内部。培养时间为 60 d 时，生物炭颗粒表面又变得粗糙（图 5c），C 元素含量降低，O 元素与 Al 元素含量显著增加（图 6c），土壤组分逐渐进入生物炭颗粒内部。结合前面研究分析可得，生物炭施入酸性土壤后，大约经过 30 d 的时间，生物炭中大部分氧化物通过与 H<sup>+</sup>发生中和反应进入土壤，随着培养时间延长，土壤组分会逐渐被生物炭吸附，进入生物炭孔隙结构，生物炭与土壤深度融合，生物炭进一步吸附土壤中的矿物质化合物。



注：位点 1：粗糙表面；位点 2：光滑表面；位点 3：内部孔道。  
Notes: Selected area 1: Uneven surface; Selected area 2: Smooth surface; Selected area 3: Internal channel.

图 5 不同培养时间猪粪生物炭（1~2 mm）SEM-EDS 能谱图  
Fig.5 SEM-EDS images of 1-2 mm pig manure biochars under different incubation time

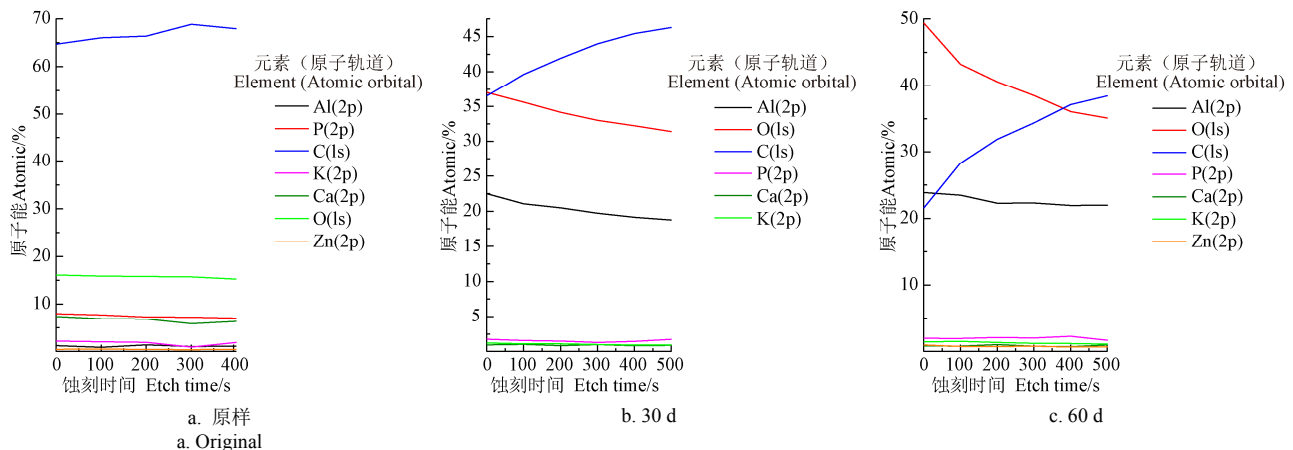


图 6 不同培养时间猪粪生物炭颗粒（1~2 mm）在 0~100 nm 深度元素含量 XPS 谱图  
Fig.6 XPS images of 1-2 mm pig manure biochars under different incubation time at 0-100 nm depth

### 2.3 土壤孔隙溶液基础特性及化学组分的变化规律

图 7 为猪粪生物炭施入后土壤孔隙溶液 pH 值、电导率及其  $\text{PO}_4^{3-}$ 、Cu 与 Zn 含量的变化规律, 酸性土壤原样为对照。如图 7a 和 7b 所示, 猪粪生物炭施入酸性土壤后, 土壤溶液 pH 值与 EC 显著升高, 不同培养时间土壤孔隙溶液 pH 值无显著差异 ( $P < 0.05$ ), 不同粒径生物炭处理组 pH 值无显著差异 ( $P < 0.05$ )。<1 mm 生物炭试验组的土壤孔隙溶液 EC 高于 1~2 mm 生物炭组, 表明生物炭粒径越小, 越利于盐类的溶出。酸性土壤经猪粪生物炭改良后, 生物炭内源碱性氧化物、碳酸盐中和土壤  $\text{H}^+$ , 促使土壤 pH 值由酸性转为中性, 土壤 pH 值提高为 7.15~7.35, 适于植物生长, 猪粪生物炭对于酸性土壤改良作用比较显著, 适宜用于我国酸性土壤区域的 pH 值提升。

由图 7c 与 7d 可见, 生物炭施入酸性土壤后, 土壤溶液中  $\text{PO}_4^{3-}$  与 Cu 的含量显著增加,  $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度范围为 2.26~298.00 mg/L, Cu 的浓度范围为 1.81~2.86  $\mu\text{g/L}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  与 Cu 在酸性环境下溶解并释放进入土壤溶液, <1 mm 生物炭试验组土壤孔隙溶液  $\text{PO}_4^{3-}$  与 Cu 的含量显著高于 1~2 mm 生物炭试验组 ( $P < 0.05$ ), 生物炭颗粒越细越利于磷酸盐及 Cu 的溶出, 随着培养时间延长, 不同粒径生物炭试验组土壤溶液中  $\text{PO}_4^{3-}$ 、Cu 的浓度及 EC 变化趋势一致, 均呈先升高后下降的变化趋势, 在 30 d 时达到最高。生物炭内源 Cu 主要以氧化提取态存在, 在酸性土壤作用下, 被磷酸根沉淀及以磷酸盐氧化物形态存在的 Cu 容易发生形态转变释放进入土壤环境。此外, 酸性土壤中的  $\text{H}^+$  及  $\text{H}_3\text{O}^+$  会与阳离子竞争生物炭表面吸附位点, 从而降低生物炭对重金属 Cu 的吸附作用。随着

培养时间延长, 生物炭自身矿物质氧化物溶解释放, 引起孔隙孔径增加, 生物炭逐渐吸附土壤中的离子, 达到吸附平衡, 因此培养时间达到 60 d 后, 土壤溶液 EC、 $\text{PO}_4^{3-}$  及 Cu 降低。图 7e 显示, 生物炭施入酸性土壤后, 土壤孔隙溶液中 Zn 的浓度显著降低, 表明生物炭施入酸性土壤自身携带的 Zn 没有释放, 同时显著增加对土壤中 Zn 的吸附作用, 降低土壤中 Zn 的可溶性, 其中较细生物炭 (<1 mm) 与酸性土壤混合后, 对酸性土壤中 Zn 的吸附作用更加显著。结合不同培养时间生物炭颗粒扫描电镜、XRD、XPS 分析结果, 可以看出生物炭施入酸性土壤后, 位于生物炭表面的重金属及矿物质氧化物被  $\text{H}^+$  逐渐中和溶解, Cu 会随之释放进入土壤溶液, 促使生物炭内源 Cu 向活性形态转化, 从而提高其生物可利用性, 重金属毒性增强, 容易对土壤造成污染。

可以看出, 猪粪生物炭内源重金属 Cu 与 Zn 在酸性土壤中的环境行为差异较大。猪粪生物炭重金属 Cu 主要存在形态为氧化提取态, Cu 在热解过程中与猪粪自身丰富的磷发生反应, 形成磷酸盐化合物, 其容易在酸性环境中释放。Zn 存在形态主要为还原提取态与氧化提取态, 分析其可能主要为铁锰氧化物, 不容易在酸性环境溶出, 而较易溶出的弱酸提取态含量相对较低。王立华等<sup>[38]</sup>研究表明猪粪及其制备的生物炭中以交换态、碳酸盐结合态以及铁锰氧化物结合态存在的铜在酸雨中几乎能够全部淋溶出来, 但生物炭中 Zn 只有交换态可在酸雨中淋出, 热解后生物炭中 Zn 主要以铁锰氧化物形态存在, 不容易淋溶, 且在酸性环境中不易释放, 相对容易释放的 ZnO 占比较低, 与本文研究结果一致。



注: 柱上不同小写字母表示  $\alpha=0.05$  水平显著差异。

Note: Different small letters above the bars mean significant difference at  $\alpha=0.05$  level.

图 7 猪粪生物炭施入后酸性土壤孔隙溶液 pH 值、电导率及其  $\text{PO}_4^{3-}$ 、Cu 与 Zn 含量的变化

Fig. 7 Changes of pH value, EC and  $\text{PO}_4^{3-}$ , Cu, Zn contents of soil pore water after amending acid soil with pig manure biochar

### 3 结 论

1) 猪粪生物炭内源重金属 Cu 与 Zn 含量较高, 均超过国家标准限值。猪粪生物炭中 Cu 的形态主要为氧化提取态与残渣态, 比例分别为 79.37%与 23.77%, Zn 的形态主要为氧化提取态与还原提取态, 比例分别为 53.43%与 26.91%, 氧化提取态是猪粪生物炭 Cu、Zn 的主要存在形态。

2) 猪粪生物炭中矿物质元素主要以氧化物存在于生物炭颗粒表面。施入酸性土壤后, 猪粪生物炭比表面积及孔容显著增加, 微孔孔容呈现先降低后升高的趋势, 生物炭主要化合物  $\text{CaCO}_3$ 、KCl、磷酸盐 ( $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ 、 $\text{Ca}_9\text{MgK}(\text{PO}_4)_7$ ) 的 XRD 衍射峰减弱, 表明生物炭中碳酸盐、磷酸盐等化合物与酸性土壤中  $\text{H}^+$  发生中和反应溶解释放。

3) 猪粪生物炭施入酸性土壤后, 土壤孔隙溶液中  $\text{PO}_4^{3-}$  与 Cu 的含量显著增加,  $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度范围为 2.26~298.00 mg/L, Cu 的浓度范围为 1.81~2.86  $\mu\text{g/L}$ , 生物炭颗粒粒径越小, Cu 溶出率越高, 培养时间 30 d 时, 生物炭内源  $\text{PO}_4^{3-}$ 、Cu 释放量最大, 但生物炭内源 Zn 在酸性土壤环境不易释放, 且生物炭可吸附土壤中的 Zn, 降低土壤中 Zn 的生物有效性。

#### [参 考 文 献]

- [1] 国家发展改革委员会. 中国资源综合利用年度报告[J]. 中国经贸导刊, 2014(30): 49-56.
- [2] Cantrell K B, Ducey T, Ro K S, Hunt P G. Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 7941-7953.
- [3] Otero M, Lobato A, Cuetos M J, et al. Digestion of cattle manure: Thermogravimetric kinetic analysis for the evaluation of organic matter conversion [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 3404-3410.
- [4] Xu Y, Qi F, Bai T, et al. A further inquiry into co-pyrolysis of straws with manures for heavy metal immobilization in manure-derived biochars[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 380: 120870.
- [5] Shao J, Yuan X, Leng L, et al. The comparison of the migration and transformation behavior of heavy metals during pyrolysis and liquefaction of municipal sewage sludge, paper mill sludge, and slaughterhouse sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 198: 16-22.
- [6] 王煌平, 张青, 章赞德, 等. 不同热解温度限氧制备的畜禽粪便生物炭养分特征[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(20): 233-239.  
Wang Huangping, Zhang Qing, Zhang Zande, et al. Nutrient characteristics of biochar prepared from animal manures at different temperature with limited oxygen[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2018, 34(20): 233-239. (in Chinese with English abstract)
- [7] Touray N, Tsai W, Li M. Effect of holding time during pyrolysis on thermochemical and physical properties of biochars derived from goat manure[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2014, 5: 1029-1033.
- [8] Tsai W T, Huang C N, Chen H R, et al. Pyrolytic conversion of horse manure into biochar and its thermochemical and physical properties[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2015, 6: 975-981.
- [9] Subedi R, Taupe N, Pelissetti S, et al. Greenhouse gas emissions and soil properties following amendment with manure-derived biochars: Influence of pyrolysis temperature and feedstock type[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 166: 73-83.
- [10] Subedi R, Taupe N, Ikoyi I, et al. Chemically and biologically-mediated fertilizing value of manure-derived biochar[J]. *The Science of the Total Environment*, 2016, 550: 924-933.
- [11] Dai L, Li H, Tan F, et al. Biochar: a potential route for recycling of phosphorus in agricultural residues[J]. *GCB Bioenergy*, 2016, 8: 852-858.
- [12] Cao X, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 5222-5228.
- [13] Tsai W T, Liu S C, Chen H R, et al. Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment[J]. *Chemosphere*, 2012, 89: 198-203.
- [14] Tian R, Li C, Xie S, et al. Preparation of biochar via pyrolysis at laboratory and pilot scales to remove antibiotics and immobilize heavy metals in livestock feces[J]. *Journal of Soil Sediments*, 2019, 19(7): 2891-2902.
- [15] 施川. 污泥生物炭作为吸附剂和酸性土壤改良剂的可行性研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2016.  
Shi Chuan. The Feasibility Study of Sewage Sludge Biochar as Adsorbent and Acid Soil Amendment [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2016. (in Chinese with English abstract)
- [16] Hass A, Gonzalez J M, Lima I M, et al. Chicken manure biochar as liming and nutrient source for acid Appalachian soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(4): 1096-1106.
- [17] Biswas B, Pandey N, Bisht Y, et al. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 237: 57-63.
- [18] Subedi R, Taupe N, Pelissetti S, et al. Greenhouse gas emissions and soil properties following amendment with manure-derived biochars: Influence of pyrolysis temperature and feedstock type[J]. *Journal of Environmental Management*,

- 2016b, 166: 73-83.
- [19] Li J, Xu Y, Wang L, et al. Heavy metal occurrence and risk assessment in dairy feeds and manures from the typical intensive dairy farms in China[J]. Environmental science and pollution research international, 2019, 26(7): 6348-6358.
- [20] 魏益华, 邱素艳, 张金艳, 等. 农业废弃物中重金属含量特征及农用风险评估[J]. 农业工程学报, 2019, 35(14): 212-220.  
Wei Yihua, Qiu Suyan, Zhang Jinyan, et al. Characteristic of heavy metal contents in agricultural wastes and agricultural risk assessment [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(14): 212-220. (in Chinese with English abstract)
- [21] 王煌平, 张青, 栗方亮, 等. 热解温度对畜禽粪便生物炭重金属特征变化的影响[J]. 环境科学学报, 38(4): 1598-1605.  
Wang Huangping, Zhang Qing, Jia Fangliang, et al.. Effect of pyrolysis temperature on the characteristics change of heavy metals in biochar derived from animal manure[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(14): 1598-1605. (in Chinese with English abstract)
- [22] Shen X, Huang G, Yang Z, et al. Compositional characteristics and energy potential of Chinese animal manure by type and as a whole[J]. Applied Energy, 2015, 160: 108-119.
- [23] Shen X, Zeng J, Wang F, et al. Effect of pyrolysis temperature on characteristics, chemical speciation and environmental risk of Cr, Mn, Cu, and Zn in biochars derived from pig manure[J]. Science of the Total Environment, 2019, 704: 135283.
- [24] Shen Z, Zhang Y, Jin F, et al. Qualitative and quantitative characterisation of adsorption mechanisms of lead on four biochars[J]. Science of the Total Environment, 2017, 609: 1401-1410.
- [25] Meng J, Wang L, Zhong L, et al. Contrasting effects of composting and pyrolysis on bioavailability and speciation of Cu and Zn in pig manure[J]. Chemosphere, 2017, 180: 93-99.
- [26] He L, Zhong H, Liu G, et al. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China[J]. Environmental Pollution, 2019, 252: 846-855.
- [27] Bolan S, Adriano D, Mahimairaja S. Distribution and bioavailability of trace elements in livestock and poultry manure by-products[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2004, 34(3): 291-338.
- [28] 孟俊. 猪粪堆制、热解过程中重金属形态变化及其产物的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.  
Meng Jun. Change of Heavy Metal Fractions during the Composting and Pyrolysis Process [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014. (in Chinese with English abstract)
- [29] 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: 8624-8632.
- [30] Mendez A, Gomez 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: 1354-1359.
- [31] 侯艳伟, 曾月芬, 安增莉. 生物炭施用对污染红壤中重金属化学形态的影响[J]. 内蒙古大学学报, 2011, 42(4): 460-466.  
Hou Yanwei, Zeng Yuefen, An Zengli. Effect of the application of biochar on the chemical fraction of heavy metals in polluted red soil [J]. Journal of Inner Mongolia University (Nature Science Edition), 2011, 42(4): 460-466. (in Chinese with English abstract)
- [32] Beesley L, Moreno-Jimenez E, Gomez-Eyles J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. Environmental Pollution, 2010, 158: 2282-2287.
- [33] Hartley W, Dickinson N M, Riby P, et al. Arsenic mobility in brownfield soils amended with green waste compost or biochar and planted with *Miscanthus*[J]. Environmental pollution, 2009, 157: 2654-2662.
- [34] Hagemann N, Joseph H S, Schmidt H P, et al. Organic coating on biochar explains its nutrient retention and stimulation of soil fertility[J]. Nature Communications. 2017, 8: 1089. 1-11.
- [35] 生态环境部国家市场监督管理总局, 《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [36] 沈玉君, 李冉, 孟海波, 等. 国内外堆肥标准分析及其对中国的借鉴启示[J]. 农业工程学报, 2019, 35(12): 265-271.  
Shen Yujun, Li Ran, Meng Haibo, et al. Analysis of composting standards at home and abroad and its enlightenment to China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(12): 265-271. (in Chinese with English abstract)
- [37] Cao X, Ma LQ, Gao B, et al. Dairy manure-derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43, 3285-3291
- [38] 王立华. 畜禽固废生物质炭中铜锌形态以及活性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.  
Wang Lihua. The Study on The Speciation and Lability of Cu/Zn in Poultry and Swine Manure-derived Biochar[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013. (in Chinese with English abstract).

## Migration and transformation of endogenous heavy metals from animal manure biochar in acid soil

Shen Xiuli<sup>1</sup>, Yan Haipeng<sup>1</sup>, Zeng Jianfei<sup>2</sup>, Shen Yujun<sup>1</sup>, Meng Haibo<sup>1\*</sup>, Ding Jingtao<sup>1</sup>, Zhou Haibin<sup>1</sup>

(1. Academy of Agricultural Planning and Engineering, Key Laboratory of Energy Resource Utilization from Agriculture Residue, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China; 2. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Animal manure treatment can be widely used a promising pyrolysis technology, due to the complete destruction of pathogens, full decomposition of antibiotics, the value-added energy, and biochar products, heavy metal immobilization, as well as the remarkable reduction in the waste stream volume. Biochar is one type of solid carbon-rich by-product of the animal manure pyrolysis (<800 °C), indicating the abundant porous structure and high levels of mineral elements. The biochar can be used as the soil amendment and fertilizer, in order to improve the uptake of nitrogen, phosphorus, and potassium for the better water-holding capacity and the less susceptibility to erosion. Extensive research has indicated that the biochar can be an effective adsorbent for the contaminants, such as heavy metals and pesticide residues. However, the high levels of heavy metals were the key limiting factor for the application of animal manure. Fortunately, pyrolysis can be expected to concentrate the heavy metals in biochars. In addition, the animal manure biochar can also be alkaline to generally improve the acid soil with high ash contents. Previous studies have demonstrated that the biochar application for the remediation of soils can reduce the bioavailability of heavy metals, thus reducing the potential for the heavy metals to be uptaken by agricultural crops. However, acid soil can increase the bioavailability of heavy metals in biochar. The long-term application of animal manure biochar to the cropland can also increase the heavy metal accumulation in soil, and even enter the food chain as a threat to human health. Therefore, it is essential to evaluate the ecotoxicity of heavy metals in the biochar for scientific utilization. More importantly, the pig production was approximately 0.5 billion heads annually in China, accounting for nearly 1/2 of the global production. The concentrations of heavy metals, especially Cu and Zn in pig manure were significantly higher than those in other animal manure. Taking the pig manure biochar as the research object, this study aims to explore the interfacial behavior of heavy metals at the surface of biochar and soil particles. A pot experiment was conducted using biochar and acid soil in the laboratory. Scanning Electronic Microscope (SEM), physical absorption, X-ray Diffraction Pattern (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) were utilized to identify the morphology, pore structure, crystal composition and elements of acid soil and biochars, respectively. The basic properties (pH, EC, Cu, Zn, and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) of soil pore water were characterized after the experiment. Results showed that the main fraction of Cu and Zn in the pig manure biochar was the oxidizable extraction, accounting for 79.37% and 53.43%, respectively. Mineral elements of biochar were found on the surface of biochar particles as the oxides. The specific surface area and pore volume of biochar increased after incubated with the acid soil. The contents of Cu, P, K on the surface of biochar decreased. There was a significant increase in the pH and EC values, as well as the concentration of Cu, Zn, and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> of soil pore water, after the biochar was applied to the acid soil. The concentrations of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and Cu were in the range of 2.26-298.00 mg/L and 1.81-2.86 μg/L, respectively. Consequently, the carbonate and phosphate alkaline salt in the biochar neutralized the H<sup>+</sup> in the acid soil, and then released into the acid soil, leading to the release of Cu that precipitated and adsorbed by carbonate, phosphate in biochar. Some Cu was released into the soil solution, while another Cu was formed from the mineral compounds (Cu<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O)H<sub>2</sub>O, Cu(SiO<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>O) that combined with the soil components. The smaller particle size of biochar greatly contributed to facilitating the release of Cu. The largest release amounts of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and Cu in the biochar were achieved on the 30<sup>th</sup> day incubated with acid soil. However, the Zn in the biochar was difficult to release in the acidic soil environment, where the biochar adsorbed Zn to reduce the bioavailability after being applied to the acidic soil. The finding can provide a strong reference to better understand the transformation and potential environmental risk of heavy metals in pig manure biochars.

**Keywords:** biochar; heavy metal; animal manure; acid soil; migration and transformation