

杨婷, 王守红, 马林杰, 等. 好氧堆肥对生物炭理化性质及吸附 Cd<sup>2+</sup> 稳定性的影响[J]. 江苏农业学报, 2024, 40(1): 75-82.  
doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2024.01.008

# 好氧堆肥对生物炭理化性质及吸附 Cd<sup>2+</sup> 稳定性的影响

杨婷<sup>1</sup>, 王守红<sup>1</sup>, 马林杰<sup>1</sup>, 张诚信<sup>1</sup>, 寇祥明<sup>1</sup>, 张家宏<sup>1,2</sup>, 杨军<sup>1</sup>, 袁秦<sup>1,2</sup>, 徐荣<sup>1</sup>

(1. 江苏里下河地区农业科学研究所, 江苏扬州 225007; 2. 江苏省生态农业工程技术研究中心, 江苏扬州 225009)

**摘要:** 生物炭可作为畜禽粪污好氧堆肥中去除重金属的功能材料, 但堆体内部复杂的环境变化会影响生物炭的理化性质, 从而影响其对重金属吸附的稳定性。将普通秸秆生物炭(BC)和磁性秸秆生物炭(FBC)置于牛粪中进行 30 d 好氧堆肥试验, 研究两种生物炭基本理化性质及对 Cd<sup>2+</sup> 吸附稳定性的影响。结果表明: 堆肥处理使 BC 和 FBC 的比表面积分别增加 20.56% 和 76.64%, 总孔容分别下降 2.36% 和 3.70%, 平均孔径分别下降 19.17% 和 46.54%, 表面官能团发生变化, FBC 的饱和磁化强度下降 43.67%。堆肥后, 饱和吸附 Cd<sup>2+</sup> 的两种生物炭 BC 和 FBC 的 TCLP 提取态 Cd (TCLP-Cd) 占比和 TCLP 提取液 pH (TCLP-pH) 均呈下降趋势, 其中 TCLP-Cd 占比分别从 28.31% 和 22.85% 显著下降至 26.76% 和 13.85% ( $P < 0.05$ ), TCLP-pH 分别从 3.66 和 3.29 显著下降至 3.51 和 3.14。综上, 堆肥老化改变了两种生物炭的理化性质, 降低了其酸可提取态 Cd 的含量, 提高了其吸附 Cd<sup>2+</sup> 的稳定性, 且 FBC 中 Cd<sup>2+</sup> 的稳定性更强。

**关键词:** 生物炭; 镉(Cd<sup>2+</sup>); 堆肥; 吸附稳定性

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2024)01-0075-08

## Effects of aerobic composting on physicochemical properties of biochar and the adsorption stability of Cd<sup>2+</sup>

YANG Ting<sup>1</sup>, WANG Shou-hong<sup>1</sup>, MA Lin-jie<sup>1</sup>, ZHANG Cheng-xin<sup>1</sup>, KOU Xiang-ming<sup>1</sup>, ZHANG Jia-hong<sup>1,2</sup>, YANG Jun<sup>1</sup>, YUAN Qin<sup>1,2</sup>, XU Rong<sup>1</sup>

(1. Institute of Agricultural Sciences of the Lixiahe District in Jiangsu Province, Yangzhou 225007, China; 2. Jiangsu Research & Engineering Center for Ecological Agriculture, Yangzhou 225009, China)

**Abstract:** Biochar can be used as a functional material for removing heavy metals in aerobic composting of livestock manure. But the complex environmental changes inside the pile will affect the physical and chemical properties of biochar, thus affecting its adsorption stability of heavy metals. A 30-day aerobic composting experiment was conducted by placing ordinary straw biochar (BC) and magnetic straw biochar (FBC) in cow manure to study the basic physicochemical properties of the two types of biochar and the impact on the adsorption stability of Cd<sup>2+</sup>. The results showed that composting treatment increased the specific surface area of BC and FBC by 20.56% and 76.64%, respectively, decreased the total pore volume by 2.36% and 3.70%, and decreased the average pore size by 19.17% and 46.54%, respectively. Moreover, the surface functional groups

收稿日期: 2023-01-18

基金项目: 江苏省“六大人才高峰”培养基金项目(NY-244); 扬州市重点研发计划项目(YZ2022064); 江苏里下河地区农业科学研究所科研专项基金项目[SJ(21)303]

作者简介: 杨婷(1994-), 女, 甘肃兰州人, 硕士, 研究实习员, 主要研究方向为农业废弃物资源化利用。(E-mail) yt15295166601@163.com

通讯作者: 徐荣, (E-mail) 20132402@jaas.ac.cn

adsorption stability of Cd<sup>2+</sup>. The results showed that composting treatment increased the specific surface area of BC and FBC by 20.56% and 76.64%, respectively, decreased the total pore volume by 2.36% and 3.70%, and decreased the average pore size by 19.17% and 46.54%, respectively. Moreover, the surface functional groups

changed, and the saturation magnetization of FBC decreased by 43.67%. After composting, the proportion of TCLP extractable Cd (TCLP-Cd) and the pH of TCLP extraction solution (TCLP-pH) of BC and FBC with saturated adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  showed a decreasing trend. The proportion of TCLP-Cd significantly decreased from 28.31% and 22.85% to 26.76% and 13.85% ( $P < 0.05$ ), respectively, and TCLP-pH significantly decreased from 3.66 and 3.29 to 3.51 and 3.14 ( $P < 0.05$ ), respectively. In summary, the composting aging changed the physical and chemical properties of BC and FBC, reduced the content of extractable Cd, and improved the stability of  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption, and the stability of  $\text{Cd}^{2+}$  in FBC was better.

**Key words:** biochar; cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ); composting; adsorption stability

生物炭因其具有较大的比表面积、丰富的表面活性官能团和发达的孔隙结构等特点成为一种环境友好、稳定性强的功能材料,被广泛应用于重金属污染修复<sup>[1-2]</sup>。但是由于生物炭粒径较小,难以从吸附体系中被有效分离,限制了其实际应用效果。研究发现,对生物炭进行负磁改性可解决生物炭的分离问题,同时提高对重金属的吸附性能<sup>[3-4]</sup>。针对生物炭多种的优异特性,研究者将堆肥和生物炭相结合,用以增强堆肥过程中的微生物活性、钝化或去除潜在有毒重金属和有机化合物、增加高温阶段的积温和持续时间<sup>[5]</sup>。研究发现,生物炭长时间暴露在环境中受到光、湿度、温度、化学氧化和微生物等影响,其理化性质会发生变化,这一变化被称为生物炭的老化作用<sup>[6-8]</sup>,老化作用的发生最终会影响到生物炭的应用效果。Xing 等<sup>[9]</sup>指出,生物炭在土壤中发生自然陈化,其 pH 值、阳离子交换量和比表面积降低,含氧官能团峰强度减弱,Zeta 电位升高,其对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附能力下降。与在土壤中的老化作用类似,生物炭在堆肥过程中也会发生老化作用,且主要是由微生物分解有机质驱动的生化过程产生<sup>[10]</sup>。相较于土壤环境,好氧堆肥体系环境变化更为剧烈,但对生物炭的理化性质及其与污染物结合稳定性的影响鲜有研究。本试验以普通秸秆生物炭(BC)和磁性生物炭(FBC)为研究对象,将其置于牛粪中 30 d 进行好氧堆肥,研究生物炭性质和对重金属吸附长期稳定性在堆肥过程中的变化,以期为生物炭在畜禽粪污重金属去除和好氧堆肥资源化处理等方面的应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 生物炭的制备方法

生物炭(BC)的制备:将水稻秸秆洗净、烘干至恒质量后置于马弗炉中,在  $\text{N}_2$  氛围下以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $500\text{ }^\circ\text{C}$  后继续热解 2 h,自然冷却至室

温后取出,研磨过 80 目筛。

磁性生物炭(FBC)的制备:称取上述生物炭 10 g,加入 100 ml 铁盐溶液(3.66 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和 6.66 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  配置),持续搅拌 30 min,逐滴加入 5 mol/L NaOH 调节 pH 值至 10~11,  $65\text{ }^\circ\text{C}$  超声分散 2 h,静置过夜,将沉淀物用蒸馏水和乙醇分别清洗 3 次,烘干备用<sup>[11]</sup>。

饱和吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的生物炭的制备:根据预试验中所测定的 BC 和 FBC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的平衡吸附时间和最大吸附量,分别称取 BC 和 FBC 各 5.0 g 于三角瓶中,加入 5 g/L 的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液 200 ml,振荡 48 h 以保证生物炭饱和吸附  $\text{Cd}^{2+}$ 。样品离心、过滤后于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  烘干备用。

### 1.2 试验设计

堆肥原料为干湿分离后的新鲜牛粪,初始 pH 值 7.6,含水率 62.95%,碳氮比 22.84%,无需添加辅料即可快速升温、发酵、腐熟。堆肥试验于反应器中进行,反应器设置参考王海候等<sup>[12]</sup>的方法,反应器每层的空间均用牛粪填充。每 3 d 人工翻堆充氧,将反应器中的物料全部取出,充分混合后再次装入。所有样品均装于尼龙网袋后置于反应器中,尼龙网袋不会影响溶液自由移动和微生物自由活动<sup>[13]</sup>。

试验 1:分别将 2 g BC 和 2 g FBC 装入 120 目  $6\text{ cm} \times 8\text{ cm}$  的小尼龙网袋中,各 24 袋,分别置于已装有新鲜牛粪的反应器的上、中、下三层,即为 3 个重复,用以分析堆肥前后 BC 和 FBC 的理化性质。

试验 2:将饱和吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的 BC 和 FBC 各 10 g 置于小尼龙网袋中,再将小尼龙网袋至于装有新鲜牛粪的大尼龙网袋中,两种材料添加质量为牛粪干基质量的 10%。将大尼龙网袋置于反应器的上、中、下三层,以分析堆肥过程中 BC 和 FBC 吸附重金属的稳定性。新鲜牛粪中的  $\text{Cd}^{2+}$  含量为  $0.68\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  含量远低于饱和吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的两种生物炭

中 Cd<sup>2+</sup> 的浓度。

### 1.3 分析方法

分别于第 0 d、5 d、10 d、15 d、20 d、25 d、30 d、35 d 采集反应器上、中、下三层尼龙网袋中的牛粪、生物炭样品带回实验室。将样品分成两部分,一部分保存于-4℃冰箱内用于新鲜样品测定,另一部分风干、粉碎备用。新鲜堆肥样品与去离子水按固液比 1:10(质量比)混合后振荡 2 h 离心,取上清液用 pH 计测定。

生物炭中可提取态 Cd(TCLP-Cd)的测定:分别在好氧堆肥的不同时间取饱和和吸附 Cd<sup>2+</sup> 的 BC 和 FBC 样品各 5 g,风干后采用 TCLP 提取法测定其可提取态 Cd 的含量。具体步骤为:准确称取 0.25 g 样品,加入 10 ml 0.1 mol/L 醋酸提取液(pH 值为 2.88±0.05),200 r/min 振荡 18 h,过 0.45 μm 滤膜,测定提取液中的 Cd<sup>2+</sup> 浓度,同时用 pH 计测定提取液的 pH 值<sup>[14]</sup>。

$$\text{Cd 提取率} = \frac{\text{醋酸提取 Cd 的量}}{\text{生物炭饱和和吸附 Cd 的总量}} \times 100\%$$

生物炭的基本性质测定:采用扫描电镜[日本日立(HITACHI)公司产品,型号 Regulus8100]观察表面形貌特征,采用吸附仪(美国麦克仪器公司产品,型号 ASAP2460 3.01)测定其比表面积和介孔结构,采用傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司产品,型号 Nicolet8700)进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析,扫描范围为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。采用振动样品磁强计(美国 LakeShore 公司产品,型号 LakeShore7404)测定其磁化强度。

### 1.4 数据处理

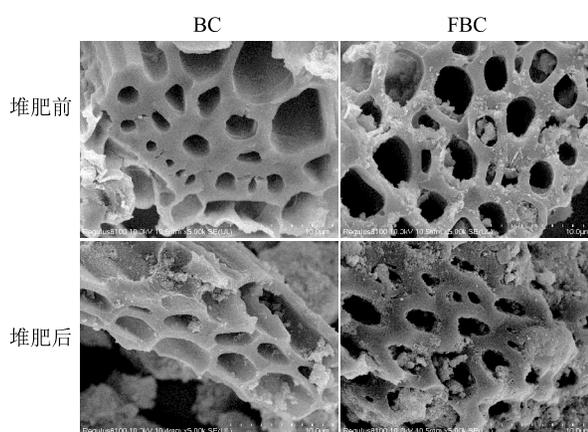
采用 Microsoft Excel 2010 对数据进行初步整理汇总以及处理,SPSS 21.0 和 Origin8.6 对数据进行单因素方差分析、相关性分析以及作图。

## 2 结果与分析

### 2.1 好氧堆肥对生物炭基本性质的影响

2.1.1 表面形态 运用扫描电镜分析 2 种生物炭在好氧堆肥前后表面形态的变化(图 1)。普通生物炭(BC)在堆肥前表面光滑,孔隙清晰可见且内部无任何杂质,堆肥后其孔道结构仍清晰可见,但表面局部发生了断裂,且有更多颗粒物附着在孔道表面。磁性生物炭(FBC)堆肥前的表面较 BC 略粗糙,表面和通道内分布了碎屑和细小颗粒物,推测为负磁

过程所形成的铁氧化物<sup>[15]</sup>,经好氧堆肥后,FBC 的孔道和表面更加粗糙,几乎被细小颗粒物完全占据,较 BC 孔道堵塞严重,这与其在堆肥之前表面已经搭载的铁氧化物有关。分析认为堆肥后两种生物炭孔道堵塞的原因如下:一是生物炭丰富的孔道结构为微生物的附着提供了更多的空间和位点,大量的微生物附着其中;二是堆肥过程产生的腐殖酸等有机物被生物炭吸附<sup>[16]</sup>。此外,FBC 在堆肥之前表面已经搭载铁氧化物,因此 FBC 较 BC 孔道堵塞更为严重。



BC:普通生物炭;FBC:磁性生物炭。

图 1 堆肥前后两种生物炭的扫描电镜图

Fig.1 Scanning electron microscope images of two types of biochar before and after composting

2.1.2 比表面积和孔径大小 与 BC 相比,磁改性后的 FBC 具有更大的比表面积、孔容和孔径,堆肥前 FBC 比表面积是 BC 的 10.55 倍,总孔容是 BC 的 12.74 倍。负磁能改变生物炭的结构,其外表面富集的大量铁氧化物颗粒大幅增加生物炭的外表面面积,进而实现整个生物炭比表面积的显著增加(表 1)。此外,研究结果表明负磁还具有扩孔作用,增加生物炭的孔容,尤其是增加中孔(孔径 2~50 nm)的数量,进而扩大生物炭对重金属吸附位点,提高吸附性能<sup>[17]</sup>。堆肥前 BC 的比表面积为 7.20 m<sup>2</sup>/g,其中外比表面积对总比表面积的贡献达 71.80%,堆肥后 BC 微孔比表面积减小,外比表面积增大,外比表面积对总比表面积的贡献达 89.52%),堆肥后 BC 比表面积增加至 8.68 m<sup>2</sup>/g。在堆肥前 FBC 微孔比表面积和外比表面积分别为 4.16 m<sup>2</sup>/g 和 71.81 m<sup>2</sup>/g,堆肥后 FBC 微孔比表面积和外比表面

积分别增加至  $7.50 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $126.68 \text{ m}^2/\text{g}$ , 进而导致 FBC 比表面积从  $75.97 \text{ m}^2/\text{g}$  增加至  $134.19 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

堆肥后 BC 和 FBC 的总孔容和平均孔径均较堆肥前下降(表 1)。堆肥前, BC 微孔孔径为  $1\sim 45 \text{ nm}$ , 在  $4 \text{ nm}$  处出现 1 个峰值, 堆肥后 BC 孔径  $< 5 \text{ nm}$  的微孔数量较堆肥前增加, 孔径在  $2.6 \text{ nm}$  处出现 1 个窄峰, 孔径  $4 \text{ nm}$  的微孔数量也较堆肥前增加, 而

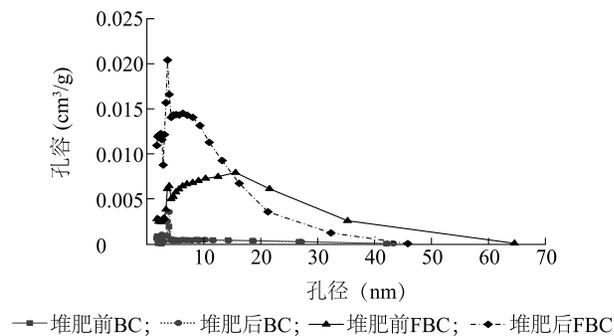
孔径  $> 5 \text{ nm}$  的微孔数量较堆肥前基本一致(图 2)。堆肥前 FBC 的微孔孔径为  $1\sim 65 \text{ nm}$ , 在孔径  $4 \text{ nm}$  处出现 1 个峰值, 堆肥后 FBC 的微孔孔径为  $1\sim 46 \text{ nm}$ , 其中孔径  $< 15 \text{ nm}$  的微孔数量增加, 且在孔径为  $2\sim 3 \text{ nm}$  处出现 1 个峰值, 孔径  $> 15 \text{ nm}$  的微孔数量较堆肥前减少。这可能是因为大量微生物附着在 FBC 的微孔中, 微孔被填充导致孔径减小。

表 1 堆肥前后两种生物炭的比表面积和微孔孔径大小

Table 1 The specific surface area and micropore size of two types of biochar before and after composting

生物炭	取样时期	总比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	微孔比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	外比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	总孔容 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	平均孔径 ( $\text{nm}$ )
BC	堆肥前	7.20	2.03	5.17	0.021 2	11.79
	堆肥后	8.68	0.91	7.77	0.020 7	9.53
FBC	堆肥前	75.97	4.16	71.81	0.27	14.31
	堆肥后	134.19	7.50	126.69	0.26	7.65

BC: 普通生物炭; FBC: 磁性生物炭。



BC: 普通生物炭; FBC: 磁性生物炭。

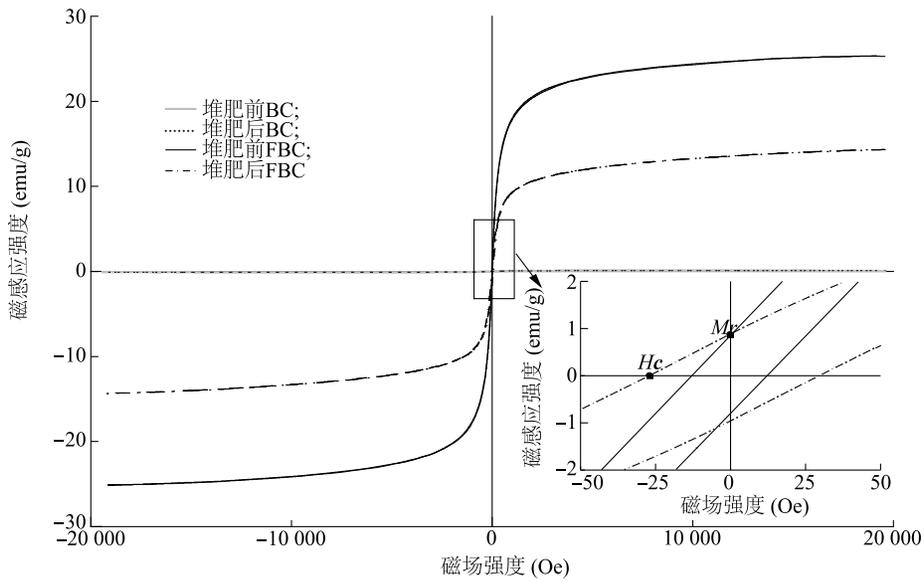
图 2 堆肥前后两种生物炭微孔孔径分布曲线

Fig.2 Pore size distribution curves of two types of biochar before and after composting

2.1.3 磁力 利用 VSM 分析生物炭的磁学性能, 磁滞回线如图 3 所示。饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 是指磁性材料在外加磁场中被磁化时所能达到的最大磁化强度, 其值越大, 材料的磁性越强。磁滞回线与纵坐标的截距即为剩余磁感应强度值 ( $M_r$ ), 反映了物体磁化到饱和状态后外磁场降为零时材料所保留的磁感应强度。磁滞回线与横坐标的截距为矫顽力 ( $H_c$ ), 反映了交变电场下的磁滞损耗, 一般情况下磁性材料的  $M_r$  和  $H_c$  值越小越好<sup>[18]</sup>。如图 3 所示, 堆肥前后 BC 的磁滞曲线始终与横轴重合, 说明其磁学性能未发生变化, 仍不具有磁性。但堆肥后 FBC 磁力下降,  $M_s$  由堆肥前的  $25.31 \text{ emu/g}$  下降至

$14.26 \text{ emu/g}$ , 磁滞回线穿过原点且以原点呈中心对称,  $M_r$  数值未发生变化, 为  $0.848 \text{ emu/g}$ ,  $H_c$  由堆肥前的  $11.75 \text{ Oe}$  增加至  $29.80 \text{ Oe}$ 。说明好氧堆肥在一定程度上降低了磁性生物炭的饱和磁化强度, 增加其矫顽力, 使其磁学性能有所下降。

2.1.4 表面官能团 图 4 为普通生物炭 (BC) 和磁性生物炭 (FBC) 堆肥前后的红外光谱图。在  $3424 \text{ cm}^{-1}$  处出现了羟基 ( $-\text{OH}$ ) 的伸缩振动峰<sup>[19]</sup>,  $1604\sim 1609 \text{ cm}^{-1}$  处出现了芳香碳结构中  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动峰或羧基 ( $\text{COO}-$ ) 的反对称伸缩振动吸收峰<sup>[20]</sup>。  $1425 \text{ cm}^{-1}$  处为芳香碳结构中  $\text{C}-\text{C}$  的伸缩振动峰<sup>[21]</sup>,  $1025\sim 1029 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1089\sim 1093 \text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的伸缩振动峰,  $800\sim 806 \text{ cm}^{-1}$  处为芳香碳结构中  $\text{C}-\text{H}$  的平面弯曲振动峰<sup>[22]</sup>。堆肥后 BC 的所有特征峰均向小波数方向发生少许偏移,  $-\text{OH}$  的伸缩振动由堆肥前的  $3425 \text{ cm}^{-1}$  偏移至堆肥后的  $3406 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{COO}-$  的伸缩振动吸收峰由  $1604 \text{ cm}^{-1}$  偏移至  $1596 \text{ cm}^{-1}$ , 芳香碳结构中  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动峰由  $1425 \text{ cm}^{-1}$  偏移至  $1418 \text{ cm}^{-1}$ , 且上述峰强均有不同程度的增强, 说明堆肥后 BC 的表面官能团发生变化。而 FBC 堆肥前后均在  $575 \text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{Fe}-\text{O}$  的特征峰<sup>[23]</sup>, 说明磁性前驱体-铁氧化物成功负载在生物炭上, 且在生物炭表面稳定存在<sup>[24]</sup>。FBC 经好氧堆肥后, 除  $\text{Fe}-\text{O}$  特征峰的峰强有减弱趋势外, 其余特征峰的位置和强度变化不明显。说明经过 30 d 的短期好氧堆肥过程, FBC 表面官能团的变化不明

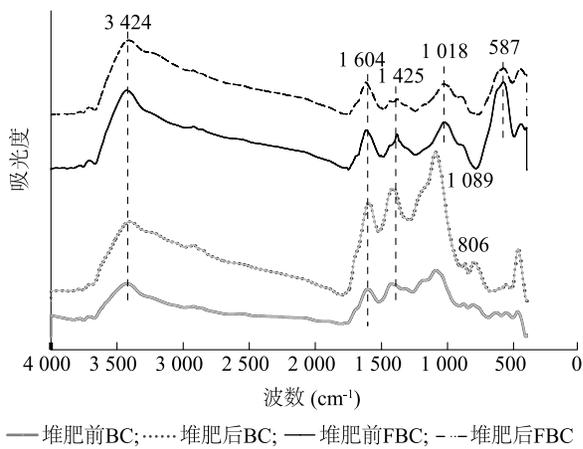


BC:普通生物炭;FBC:磁性生物炭。

图3 堆肥前后两种生物炭的磁滞曲线

Fig.3 Hysteresis curves of two types of biochar before and after composting

显。



BC:普通生物炭;FBC:磁性生物炭。

图4 堆肥前后两种生物炭的红外光谱图

Fig.4 FTIR spectrum of two types of biochar before and after composting

## 2.2 好氧堆肥对生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 稳定性的影响

2.2.1 好氧堆肥对磁性生物炭 TCLP-Cd 含量的影响 表2显示饱和和吸附 Cd<sup>2+</sup> 的 BC 和 FBC 中可提取态 Cd(TCLP-Cd) 含量占总 Cd 含量的比例随堆肥时长的变化。堆肥前 BC 和 FBC 饱和吸附 Cd<sup>2+</sup> 的含量分别是 119.98 mg/g 和 123.76 mg/g, 说明 FBC 较 BC 具有更高的 Cd<sup>2+</sup> 吸附量。堆肥前(0 d), BC 饱和

吸附 Cd<sup>2+</sup> 含量中 TCLP-Cd 含量占比为 28.31%, 随着堆肥时间的延长, TCLP-Cd 含量占比呈降低趋势, 至堆肥 20 d 时 TCLP-Cd 含量占比最低, 为 25.82%; 至堆肥 30 d 时 TCLP-Cd 含量占比略有提高, 为 26.76%。总体上, 堆肥使 TCLP-Cd 含量占比下降。堆肥前(0 d) FBC 中 TCLP-Cd 含量占比为 22.85%, 堆肥 10 d 时 TCLP-Cd 含量占比降低至 14.77%, 至堆肥 20 d 时, TCLP-Cd 含量占比提高至 16.21%, 后又下降; 堆肥 30 d 时 FBC 中 TCLP-Cd 含量占比为 13.85%, 较堆肥前(0 d) 显著下降。FBC 中可提取态 Cd 含量占总 Cd 含量的比例随堆肥时间的延长呈下降趋势。堆肥过程中, 两种生物炭的 TCLP-Cd 含量占比均显著下降, 说明堆肥过程可提高生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的稳定性。

2.2.2 好氧堆肥对饱和吸附 Cd<sup>2+</sup> 生物炭 TCLP 提取液 pH(TCLP-pH) 的影响 表3为 TCLP-pH 随堆肥进程的变化。堆肥前 BC 的 TCLP-pH 为 3.66, 堆肥 5 d, TCLP-pH 较堆肥前显著下降; 堆肥 30 d, TCLP-pH 较堆肥 5 d 显著下降。堆肥前 FBC 的 TCLP-pH 为 3.29, 堆肥 5 d, TCLP-pH 较堆肥前显著下降; 堆肥 30 d, TCLP-pH 较堆肥 5 d 显著下降。整个堆肥阶段, BC 的 TCLP-Cd 和 TCLP-pH 值均显著高于 FBC, 这可能是与堆肥过程中堆体呈碱性, 在潮湿环境下 OH<sup>-</sup> 与 FBC 中的铁氧化物形成无定型铁

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 其表面化学性能强且比表面积较大, 易水解形成  $\text{OH}^-$  并与重金属离子发生配位反应, 形成单

原子螯合物, 单原子螯合物与羟基再次发生交换配位反应形成络合物有关<sup>[25]</sup>。

表 2 堆肥过程两种生物炭 TCLP-Cd 的动态变化

Table 2 The dynamic changes of TCLP-Cd of two types of biochar during composting

生物炭	TCLP-Cd 含量占比 (%)						
	0 d	5 d	10 d	15 d	20 d	25 d	30 d
BC	28.31±0.61a	26.92±0.42b	27.35±0.39b	26.92±0.25b	25.82±0.47c	25.85±0.30c	26.76±0.43b
FBC	22.85±0.60a	15.23±0.06c	14.77±0.53c	15.12±0.25c	16.21±0.33b	15.41±0.23c	13.85±0.14d

BC: 普通生物炭; FBC: 磁性生物炭。同一行数据后不同字母表示差异达显著水平 ( $P < 0.05$ )。

表 3 堆肥过程两种生物炭 TCLP-pH 的动态变化

Table 3 The dynamic changes of TCLP-pH of two types of biochar during composting

生物炭	饱和吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 生物炭的 TCLP 提取液 pH 值						
	0 d	5 d	10 d	15 d	20 d	25 d	30 d
BC	3.66±0.0a	3.55±0.01b	3.57±0.01bc	3.54±0.01c	3.53±0.01cd	3.52±0.0de	3.51±0.01e
FBC	3.29±0.02a	3.16±0.01b	3.16±0.01b	3.16±0.01b	3.17±0.02b	3.16±0.02b	3.14±0.02c

BC: 普通生物炭; FBC: 磁性生物炭。同一行数据后不同字母表示差异达显著水平 ( $P < 0.05$ )。

### 3 讨论

在本研究中, 经过 30 d 的堆肥处理后, BC 和 FBC 的比表面积增大, 孔径减小。有研究者指出, 生物炭的比表面积会因老化而增加或减少, 这与生物质的原材料、热解温度以及老化方式和周期等有关, 通常老化的生物炭比表面积与新鲜生物炭的比表面积之比为 0.5 : 1.0 ~ 2.0 : 1.0<sup>[26]</sup>, 在本研究中, 堆肥处理后 BC 和 FBC 的比表面积均呈增加趋势, 堆肥前后的比表面积之比分别为 0.62 : 1.00 和 0.57 : 1.00。堆肥过程是一个腐殖化过程, 期间会产生包括富里酸、胡敏酸等大量腐殖质<sup>[27-32]</sup>, 在共堆肥的微碱性环境中, 其中部分有机物质易被生物炭吸附, 从而导致生物炭比表面积增大<sup>[13]</sup>。此外, 堆肥后生物炭孔容和孔径的变化也与生物炭的原料类型有关, Khan 等<sup>[13]</sup>的研究结果表明, 不同类型的生物炭经过与鸡粪共堆肥后, 其孔容和孔径变化不同。FBC 在堆肥后饱和磁化强度降低, 同时 Fe-O 特征峰强度有减弱趋势, 这可能是由于堆肥体系中铁呼吸微生物的同化作用<sup>[33]</sup>导致 Fe-OH 与 C-OH 结合程度减弱, 负磁物质铁氧化物数量减少。尽管 FBC 饱和磁化强度较堆肥前有所下降, 但仍然可通过外加磁场方式将其从堆体中进行吸附、回收。堆肥会增加生物炭

表面含氧官能团的数量, 并且随着堆肥时间的延长而增加, 这可能与生物炭表面和孔隙中吸附了堆肥产生的新鲜有机质以及有机质在堆肥过程中被微生物氧化有关<sup>[34]</sup>。在本研究中, BC 表面含氧官能团峰强均有不同程度的增强, 其表面官能团变化明显, FBC 特征峰峰强变化不明显, 但其 TCLP-pH 的下降, 表明在堆肥过程中表面发生了生物/非生物的氧化过程, 使其酸性增强。含氧官能团尤其是酸性含氧官能团数量增多, 会为  $\text{Cd}^{2+}$  提供更多的吸附位点, 提高生物炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附稳定性<sup>[35-36]</sup>。此外, 在堆肥过程中, 生物炭通过对表面官能团进行表面改性, 增加其阳离子交换量, 可作为一种 pH 缓冲剂<sup>[37]</sup>。沈杭<sup>[16]</sup>的研究结果表明, 与堆肥初期相比, 堆肥结束后生物炭总酸性含氧官能团数量显著增加, 生物炭的芳香性、亲水性和极性均增强, Xu 等<sup>[38]</sup>的研究结果表明, 原本饱和吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的猪粪生物炭和秸秆生物炭在经过反复干湿交替老化和冻融老化后, 表面含氧官能团种类和数量均增加, 对  $\text{Cd}^{2+}$  的络合能力增强, 因此可作为一种土壤改良剂提高其对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附固定能力, 这与陈昱<sup>[35]</sup>的研究结果一致。本研究中 BC 和 FBC 的 TCLP-Cd 含量在堆肥后呈下降趋势, 这说明堆肥过程虽然改变了生物炭的理化性质, 但生物炭吸附  $\text{Cd}^{2+}$  具有更强的稳定性。生物炭吸附

Cd<sup>2+</sup>稳定性增强的原因:一是生物炭 pH 值的降低有利于生物炭中铁(Fe)、锰(Mn)、钙(Ca)等元素的溶解释放,其与 Cd<sup>2+</sup> 发生络合、沉淀等作用,促进 Cd<sup>2+</sup> 的吸附稳定性<sup>[35]</sup>;二是堆肥过程中微生物的氧化作用及有机物料的腐殖化作用使生物炭表面含氧官能团数量增加,一些原本静电吸附在生物炭表面的 Cd<sup>2+</sup> 与这些官能团形成难以被提取的络合态,降低其可迁移性和生物有效性<sup>[13]</sup>;三是堆肥过程中生物炭和畜禽粪污混合后其表面会带有更多的负电荷,提高了其与带正电的重金属离子的静电吸引力,从而降低重金属的可提取态含量<sup>[26,39]</sup>。

## 4 结 论

本研究结论如下:(1)经过 30 d 的好氧堆肥后,普通生物炭(BC)和磁性生物炭(FBC)的比表面积增大,孔容、孔径减小,表面官能团发生变化,FBC 的饱和磁化强度降低。(2)好氧堆肥使吸附 Cd<sup>2+</sup> 的 BC 和 FBC 中的 TCLP-Cd 含量占比显著减低,即堆肥处理促进了两种生物炭吸附 Cd 的稳定性,其中 FBC 吸附 Cd 的稳定性更强。

### 参考文献:

- [1] FOONG S Y, CHAN Y H, CHIN B L F, et al. Production of biochar from rice straw and its application for wastewater remediation-an overview [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 360: 127588.
- [2] 白 珊,倪 幸,杨媛羽,等. 不同原材料生物炭对土壤重金属 Cd、Zn 的钝化作用[J]. *江苏农业学报*, 2021, 37(5): 1199-1205.
- [3] HASSAN M, NAIDU R, DU J H, et al. Critical review of magnetic biosorbents: their preparation, application, and regeneration for wastewater treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 702: 134893.
- [4] 胡龙龙,曹 勇,胡友彪. 改性生物炭的制备及其环境应用进展[J]. *江苏农业科学*, 2020, 48(21): 46-52.
- [5] KAMMANN C I, SCHMIDT H P, MESSERSCHMIDT N, et al. Plant growth improvement mediated by nitrate capture in co-composted biochar[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 11080.
- [6] LIU L, YUAN M, WANG X, et al. Biochar aging: properties, mechanisms, and environmental benefits for adsorption of metolachlor in soil[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 24: 101841.
- [7] YUAN C P, GAO B L, PENG Y T, et al. A meta-analysis of heavy metal bioavailability response to biochar aging: importance of soil and biochar properties[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 756: 144058.
- [8] 孙晓芳,刘志伟,来 祺,等. 生物炭及其老化对土壤中多菌灵吸附和降解的影响[J]. *江苏农业科学*, 2021, 49(18): 228-234.
- [9] XING D, CHENG H G, NING Z P, et al. Field aging declines the regulatory effects of biochar on cadmium uptake by pepper in the soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 321: 115832.
- [10] HAGEMANN N, JOSEPH S, SCHMIDT H P, et al. Organic coating on biochar explains its nutrient retention and stimulation of soil fertility[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1089.
- [11] WANG L, LI Z, WANG Y, et al. Performance and mechanisms for remediation of Cd(II) and As(III) co-contamination by magnetic biochar-microbe biochemical composite: competition and synergy effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 750: 141672.
- [12] 王海候,何 胥,陶玥玥,等. 添加不同粒径炭基辅料改善猪粪好氧堆肥质量的效果[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(9): 224-232.
- [13] KHAN N, CLARK I, SÁNCHEZ-MONEDERO M A, et al. Physical and chemical properties of biochars co-composted with bio-wastes and incubated with a chicken litter compost [J]. *Chemosphere*, 2016, 142: 14-23.
- [14] 高 鹏,陈 昱,梁 媛. 老化作用促进生物炭已吸附 Cd(II) 的进一步稳定化研究[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(5): 1877-1884.
- [15] LIANG H G, ZHU C X, JI S, et al. Magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/biochar composite prepared in a molten salt medium for antibiotic removal in water[J]. *Biochar*, 2022, 4(1): 13.
- [16] 沈 杭. 生物炭对猪粪及城市污泥好氧堆肥过程的影响及其理化性质变化[D]. 重庆:西南大学,2018.
- [17] 花 响,刘 杨,冯彦房,等. 微生物陈化可提升麦秆水热炭对 Cd<sup>2+</sup> 吸附性能[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(7): 1613-1622.
- [18] 魏园园. 软磁铁素体不锈钢的成分设计及性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2017.
- [19] 彭红宇,聂兆君,刘红恩,等. 施用低温生物炭对土壤镉、铅生物有效性的影响[J]. *江苏农业学报*, 2022, 38(6): 1524-1531.
- [20] HE X, JIANG J, HONG Z N, et al. Effect of aluminum modification of rice straw-based biochar on arsenate adsorption[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, 20(8): 3073-3082.
- [21] 谭连师. 陈化作用对生物炭理化性质及 Pb(II) 吸附性能的影响研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2020.
- [22] 韦思业. 不同生物质原料和制备温度对生物炭物理化学特征的影响[D]. 北京:中国科学院大学,2017.
- [23] GUPTA V K, NAYAK A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 180: 81-90.
- [24] CHEN B L, CHEN Z M, LV S F. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate [J]. *Bioresource*

- Technology, 2011, 102(2): 716-723.
- [25] 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.
- [26] WANG L W, O'CONNOR D, RINKLEBE J, et al. Biochar aging: Mechanisms, physicochemical changes, assessment, and implications for field applications[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(23): 14797-14814.
- [27] 汤韵涵, 刘岩松, 高豪, 等. 厨余垃圾厌氧消化合成高附加值化学品的研究进展[J]. 生物加工过程, 2023, 21(2): 153-163, 175.
- [28] 古君禹, 王秋君, 孙倩, 等. 农林废弃物堆肥产物复配黄瓜育苗基质配方筛选[J]. 江苏农业学报, 2022, 38(5): 1238-1247.
- [29] 董丽艳, 朱军保, 虎海波. 碳氮比对芒果树剪枝堆肥的影响[J]. 南方农业学报, 2022, 53(10): 2963-2970.
- [30] 刘欣宇, 曹盼, 林永锋, 等. 餐厨堆肥对水稻产量、稻米品质及水土环境的影响[J]. 江苏农业科学, 2022, 50(20): 253-257.
- [31] 王子睿, 方昭, 林永锋, 等. 餐厨废弃物堆肥不同施用水平下的水稻田应用适宜性研究[J]. 江苏农业科学, 2022, 50(11): 238-244.
- [32] 黎妍妍, 彭五星, 张婷, 等. 万寿菊秸秆堆肥在缓解烟草连作障碍中的作用[J]. 南方农业学报, 2022, 53(2): 451-459.
- [33] 司友斌, 王娟. 异化铁还原对土壤中重金属形态转化及其有效性影响[J]. 环境科学, 2015, 36(9): 3533-3542.
- [34] GOÑI-URTIAGA A, COURTIER-MURIAS D, PICCA G, et al. Response of water-biochar interactions to physical and biochemical aging[J]. Chemosphere, 2022, 307: 136071.
- [35] 陈昱. 生物炭对重金属的长期稳定性研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2016.
- [36] 孙家婉, 张振华, 赵玉萍, 等. 生物炭改性及其在农田土壤重金属修复中的应用研究进展[J]. 江苏农业科学, 2022, 50(10): 9-15.
- [37] JOSEPH S, KAMMANN C I, SHEPHERD J G, et al. Microstructural and associated chemical changes during the composting of a high temperature biochar: mechanisms for nitrate, phosphate and other nutrient retention and release[J]. Science of the Total Environment, 2018, 618: 1210-1223.
- [38] XU Z B, XU X Y, TSANG D C W, et al. Contrasting impacts of pre- and post-application aging of biochar on the immobilization of Cd in contaminated soils[J]. Environmental Pollution, 2018, 242: 1362-1370.
- [39] TANG J C, ZHU W Y, 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.

(责任编辑: 成纾寒)