王义祥, 李 波, 叶 菁, 等. 生物炭添加对猪粪菌渣堆肥过程中Cu、Zn的钝化作用[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(5): 1176-1184.
WANG Yi-xiang, LI Bo, YE Jing, et al. Passivating effect of biochar on heavy metals (Cu and Zn) during composting of pig manure and mushroom residues [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(5): 1176-1184.

生物炭添加对猪粪菌渣堆肥过程中Cu、Zn的钝化作用

王义祥, 李 波, 叶 菁, 刘岑薇, 林 怡

(福建省农业科学院农业生态研究所, 福建省红壤山地农业生态过程重点实验室, 福州 350013)

摘 要: 为探讨生物炭对猪粪堆肥过程中重金属钝化效果的影响,利用强制通风静态堆肥技术研究不同生物炭添加量对猪粪菌渣好氧堆肥发酵效果及重金属Cu、Zn形态的影响。结果表明:与未添加生物炭堆肥处理相比,添加生物炭处理提高堆肥pH值0.2~0.3个单位,至堆肥结束时提高堆肥含水率15.6%~20.0%。添加生物炭改善了通气条件、pH、含水率等堆肥性质,加速了堆肥进程,其中6%和9%生物炭添加处理高温持续期显著高于未添加生物炭处理。堆肥处理后,猪粪、菌渣等混合物料中交换态Cu、Zn含量分别下降了4.25%~12.06%和2.83%~20.87%;堆肥处理能促进堆肥中Zn、Cu的形态向活性低的方向转化,降低重金属的生物有效性。堆肥物料中适量添加花生壳生物炭可提高对重金属Cu、Zn的钝化作用,其中6%生物炭添加处理对重金属Cu、Zn的钝化效果最好,分别为18.84%和11.55%。适量添加生物炭可加速猪粪菌渣堆肥进程和降低堆肥中Cu、Zn有效性,其中以6%生物炭添加量的钝化效果最好。

关键词: 猪粪;堆肥;钝化;重金属;生物炭

中图分类号: X713 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2019)05-1176-09 doi:10.11654/jaes.2018-0952

Passivating effect of biochar on heavy metals (Cu and Zn) during composting of pig manure and mushroom residues

WANG Yi-xiang, LI Bo, YE Jing, LIU Cen-wei, LIN Yi

(Agricultural Ecology Institute, FAAS, Fujian Key Laboratory of Agricultural Ecological Process of Red Soil Mountain, Fuzhou 350013, China)

Abstract: With the rapid development of animal husbandry in China, the proportion of large-scale farms is increasing. Simultaneously, animal manure has largely been produced. Reusing animal manure as a resource and reducing its environmental adverse impact, are problems that need to be solved urgently. To explore the influence of biochar on the passivation effect of heavy metals during manure composting process, a series of composting tests were conducted to study the effect of different biochar applications on the status of heavy metals by using static forced-air composting boxes. The results showed that compared with the traditional compost control, the pH values of the composts with different biochar application increased by 0.2 to 0.3 pH units, and that the moisture contents of them increased by 15.6% to 20.0% at the end of the composting. It indicated that the addition of biochar improved the physiochemical characteristics of mixtures, such as the ventilation conditions, pH and the moisture content, and accelerated the composting process. The high-temperature durations of the treatments with 6% and 9% biochar application by weight were significantly higher than that of the treatment without biochar application. After aerobic composting with biochar, the concentrations of exchangeable Cu and Zn in the mixtures of pig manure and mushroom residues decreased by 4.25% to 12.06% and 2.83% to 20.87%, respectively. Moderate rate of biochar application could improve the passivation effect on Cu and Zn. The best estimated passivation effects on Cu and Zn were 18.84% and 11.55%, respectively, with 6% biochar application. These results suggest that the appropriate application of biochar can accelerate the composting process of pig manure and mushroom residues and reduce the effectiveness of Cu and Zn in composts.

Keywords: pig manure; composting; passivation; heavy metals; biochar

收稿日期: 2018-07-23 **录用日期:** 2018-11-02

作者简介: 王义祥(1978—),男,山东泰安人,研究员,主要从事循环农业与碳氮循环方面研究。E-mail:sd_wolong@163.com

基金项目: 国家重点研发计划课题(2016YFD0501404-3);福建省科技重大专项(2017NZ0001-1);福建省发改委五新项目

Project supported: The National Key R&D Program of China(2016YFD0501404-3); The Key Science and Technology Program of Fujian Province, China (2017NZ0001-1); Five New Program of Fujian Provincial Development and Reform Commission

随着我国养殖业的快速发展，畜禽养殖方式从传统的分户零散养殖向规模化、集约化的大型养殖转变，养殖基地也由农村、牧区向城郊转移，导致畜禽粪便等养殖废弃物的局部大量集中，存在一定的环境污染风险[1]。据报道，当前全国畜禽粪污年产生量约38亿t，其中生猪粪污年产生量约18亿t，占总量的47%[2]。畜禽粪便含有植物所需的各种营养物质，是土壤有机质的重要来源之一。Cu、Zn等重金属元素是常见的饲料添加剂，而畜禽对微量元素的利用率较低，大量的重金属元素随粪便排出体外[3-4]，进而带来一定程度的重金属污染风险。好氧堆肥作为将农业废弃污染物转化成可利用有机肥的重要途径，被认为是固体废弃物资源化、无害化、减量化的有效手段之一，具有良好的生态效益、经济效益和社会效益[5]。同时堆肥能够通过有机物络合-螯合、静电吸附等形式固定重金属，降低堆肥物料中重金属的生物有效性，而且通过添加适当的钝化材料可以进一步提高堆肥过程重金属的钝化效果[6]。由此，选择高效低成本的钝化材料十分迫切。

目前对堆肥化过程中重金属钝化技术研究多集中在污泥堆肥，对畜禽粪便堆肥过程重金属钝化研究还相对较少[6-7]。钝化剂的种类也很多，如石灰、粉煤灰、磷矿粉、膨润土、海泡石、沸石等均能有效降低堆肥中的Cu、Zn等元素的生物有效性[7]；其中粉煤灰和熟石灰是最常规的钝化材料，在畜禽粪便、污泥、土壤的重金属钝化研究中应用较多[8]。生物炭是一种难溶的、稳定的、高度芳香化的、含碳量在70%以上的黑色蓬松状固体物质，属黑炭范畴[9]，具有丰富的孔隙结构和较大的比表面积，吸附能力强[10]。作为一种高效且廉价的添加剂，生物炭具有优良的重金属钝化和保氮功能[11]。周楫等[12]研究表明，添加生物炭能显著降低重金属有效态含量，并具有显著的钝化效果，钝化率达到16.39%~43.10%，其中Zn、Ni的钝化效果最好。Zhou等[13]研究发现木屑炭和麦草炭对猪粪堆肥中的Pb、Cu具有一定的钝化效果。Chen等[14]发现在猪粪堆肥中加入竹炭对Cu和Zn具有较好的钝化效果。这些研究表明生物炭添加对堆肥中重金属形态变化具有一定的影响，但生物炭用量对堆肥过程中重金属钝化影响的定量研究还未见报道。因此，本文以猪粪和菌渣为原料，通过添加不同用量的生物炭进行堆肥试验，研究生物炭对堆肥过程中重金属形态变化的影响，为生物炭在农业废弃物堆肥过程中重金属钝化应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

生猪新鲜粪便和菌渣采自福建福清市某猪场，不同物料的基本性质见表1。花生壳生物炭购自河南商丘三利新能源有限公司，500 ℃下高温裂解制备；其pH 9.31，C/N比55.5，全氮10.2 g·kg^{-1}，全磷2.5 g·kg^{-1}，比表面积5.37 m^2·g^{-1}，孔径5.87 mm，Cu含量9.86 mg·kg^{-1}，Zn含量87.56 mg·kg^{-1}。

1.2 试验设计

试验以猪粪和菌渣为堆肥原料，共设4个处理，将各处理猪粪与菌渣（重量比5∶2）混匀后C/N相同，然后按质量百分比添加0（对照，T1）、3%（T2）、6%（T3）、9%（T4）的生物炭，将生物炭与堆料充分混匀，调节初始含水率在50%~55%，重复3次。堆肥利用自制的强制通风静态反应箱进行好氧发酵，该反应箱由主体发酵箱、通风口、进料口、排水管、筛板、鼓风机等组成，箱高120 cm、长100 cm、宽100 cm，总体积1200 L，箱体用PVC板制成（图1）。在前期预备试验的基础上，根据堆体内氧气浓度变化确定了堆肥通风控制条件。通风采用时间控制法，800 L·min^{-1}的鼓风量从箱体底部透过筛板向箱内通风。堆肥前1~7 d，风机每隔30 min启动鼓风30 min；第8~25 d鼓风机每隔1 h，鼓风30 min；第26~40 d，鼓风机每隔75 min，鼓风15 min。

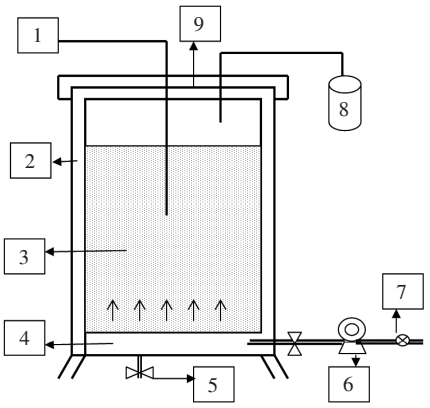
1.3 取样方法

每日利用数显温度计测定并记录空气环境和料堆温度的变化，测定3次取平均值。在堆肥过程的0、5、10、15、20、25、30、35、40 d采集堆肥样品。每个箱子沿堆体对角线位置选取5个点，利用直径为7.5 cm PVC取样器采集整个堆体厚度的样品，充分混匀后四分法取样，一份新鲜样品用于pH和含水率测定，另一份样品65 ℃烘干、研磨过100目尼龙筛后备用。

表1 供试物料基本性质

Table 1 The properties of composting materials

原料 Material	有机碳 Organic carbon/%	全氮 Total nitrogen/%	C/N	全磷 Total phosphorus/%	pH值 pH Value
猪粪 Pig manure	28.92	1.71	16.91	1.95	7.23
菌渣 Mushroom residues	32.01	1.41	22.7	1.19	7.73



1.温度采集器Temperature collector；2.保温层Insulating layer；3.填料箱Stuffing box；4.缓冲区 Buffer；5.排水口Drainage port；6.鼓风机Blower；7.电磁阀Electromagnetic valve；8.废气收集装置Exhaust gas collection device；9.密封盖Sealing cap

图1 强制通风静态堆肥反应箱示意图

Figure 1 Schematic diagram of a lab-scale composting reactor

1.4 测定内容与方法

含水率测定采用65 ℃恒温干燥失重法，pH值采用电极法（鲜样与蒸馏水体积比为1∶10，赛多利斯PB-10型酸度计），有机碳含量测定采用重铬酸钾外加热法，全氮测定采用凯氏定氮法，全磷测定采用钼锑抗比色法[7]，重金属形态参照欧盟改进BCR连续提取法[15]，各形态重金属含量采用ICP-MS（美国，Agilent 7500）测定，具体操作见表2。

1.5 数据分析

采用Microsoft Excel 2010进行试验数据分析；采用SPSS 19.0进行单因素方差分析，显著性水平定为0.05。

2 结果与分析

2.1 温度的变化

不同堆肥处理温度的变化如图2所示。整个堆肥过程由升温期、高温持续期、降温期、低温持续期4个阶段组成，堆肥时长为40 d。以气温作为对照（CK），各堆肥处理温度均呈先升高后降低的变化趋势，温度变化幅度在34.1~69.3 ℃之间。各处理堆温在50 ℃以上的天数均高于7 d，均达到堆肥无害化标准。但不同生物炭添加处理高温期（50 ℃以上）存在一定的差异，其中以T3处理高温期最长（15 d），显著高于T1处理（$P<0.05$）；T4处理（12 d）与T1处理间亦存在显著性差异（$P<0.05$），但T2处理（10 d）与T1处理间无显著性差异（$P>0.05$）。

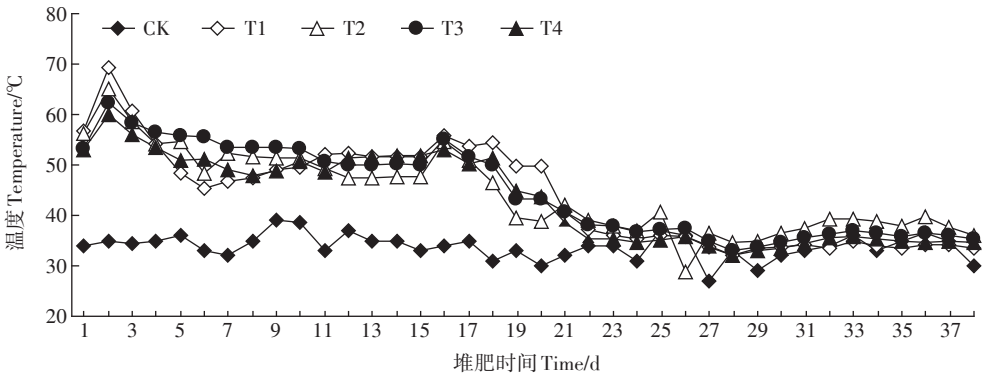
2.2 pH值的变化

不同堆肥处理pH值的变化如图3所示。添加生

表2 改进BCR顺序提取法具体操作方法

Table 2 Modified BCR sequential extraction method

形态Morphology	提取试剂Extractant	操作步骤Operation method
可交换态Exchangeable form	0.11 mol·L^{-1} CH_3COOH	取0.5 g样品，加入20 mL 0.11 mol·L^{-1} CH_3COOH，22±5 ℃，振荡16 h，4000 r·min^{-1}离心20 min，取上清液待测
还原态Reducible form	0.5 mol·L^{-1} $NH_2OH·HCl$	取上步残余物，加入20 mL 0.5 mol·L^{-1} $NH_2OH·HCl$，其他步骤同上
氧化态Oxidizable form	8.8 mol·L^{-1} H_2O_2+1 mol·L^{-1} NH_4OAc	取上步残余物，按1∶10加入5 mL H_2O_2，室温反应1 h，间歇振荡，后水浴1 h，蒸发至近干，重复两次；冷却按1∶50（g·mL^{-1}）加入NH_4OAc，其他步骤同上
残渣态Residual form	10 mL HNO_3+5 mL HF+2.5 mL $HClO_4$	烘干后消解，过滤待测



CK代表堆肥期间的气温

CK denotes the environmental temperature during the composting

图2 不同堆肥处理温度的变化

Figure 2 Changes of temperature in different composting treatments

物炭可不同程度地提高堆料的pH值，其中堆肥初始时T2、T3和T4处理与T1处理间的差异均达到显著性水平（$P<0.05$）。各堆肥处理pH值均随堆肥时间呈先增加后逐渐降低的趋势。与堆肥初始值相比，4个处理至堆肥第5 d时，pH值显著增加（$P<0.05$）。至堆肥结束时，T2、T3和T4处理pH值显著高于T1处理（$P<0.05$），但T2、T3和T4处理间没有显著性差异。

2.3 含水率的变化

不同堆肥处理含水率的变化如图4所示。各堆肥处理含水率均表现为随堆肥时间延长而降低的趋势，在堆肥第20 d时，各处理含水率比堆肥初始时显著降低（$P<0.05$），且T1处理含水率显著低于其他3个处理（$P<0.05$）。与堆肥初期相比，堆肥结束时各处理含水率分别下降29.6%、19.7%、19.6%、17.2%，T2、T3和T4处理含水率的降幅均低于T1处理。

2.4 重金属Cu、Zn含量的变化

堆肥前后重金属Cu、Zn含量的变化见图5。堆肥前后Cu含量有增有减，其中T1、T2和T4处理堆肥后Cu含量分别比堆肥前降低了1.4%、3.1%和0.1%，除T3处理外，T1、T2和T4处理堆肥前后间的差异亦不显著（$P>0.05$）。与堆肥前相比，堆肥后T1、T2、T3和T4处理Zn含量分别提高了11.27%、2.06%、7.74%和6.93%，堆肥前后间无显著性差异（$P>0.05$）。

2.5 重金属Cu形态变化

堆肥前后，各处理均以氧化态Cu含量最高，其次是残渣态、可交换态和还原态。由图6可知，与堆肥前相比，堆肥后T1、T2、T3和T4处理可交换态Cu含量分别降低了4.25%、8.97%、9.99%和12.06%。与堆肥初期相比，各处理可交换态Cu含量均达到显著性差异（$P<0.05$）。就不同处理而言，堆肥前后各处理还原态Cu含量表现为有增有减，其中T2和T4处理还原态Cu含量堆肥前后存在显著性差异（$P<0.05$），T1和T3处理堆肥前后无显著性差异（$P>0.05$）。氧化态Cu和残渣态Cu含量均T3处理增幅最大，分别为10.37%和24.64%，且堆肥前后间的差异达显著性水平（$P<0.05$），而T1、T2和T4处理堆肥前后差异不显著。

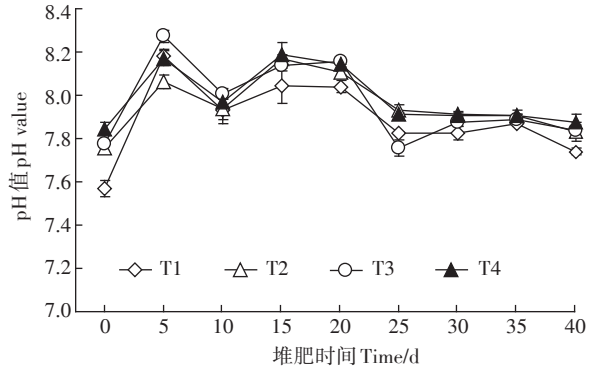


图3 不同堆肥处理pH值的变化

Figure 3 Changes of pH in different composting treatments

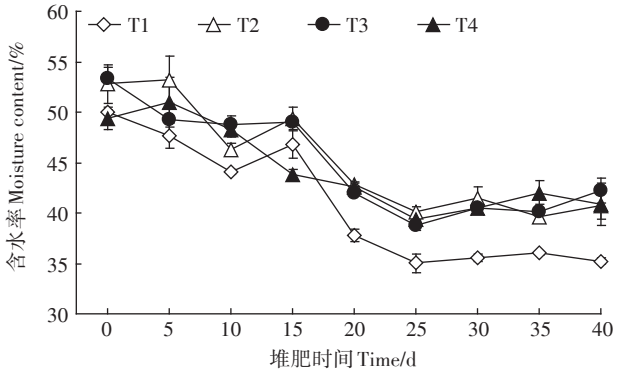
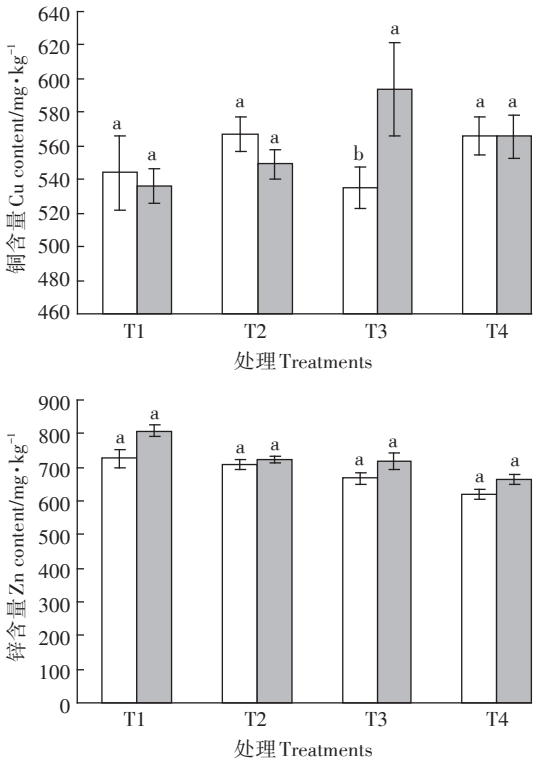


图4 不同堆肥处理含水率的变化

Figure 4 Changes of moisture content in different composting treatments



不同小写字母表示同一处理堆肥前后存在显著性差异（$P<0.05$），下同

Significant differences before and after composting for the same treatment were showed by different small letters（$P<0.05$）. The same below

图5 堆肥前后重金属Cu、Zn含量的变化

Figure 5 The variation of Cu and Zn contents before and after composting

堆肥前后不同形态重金属Cu的分配率如图7所示。与堆肥前相比，各处理可交换态Cu的分配率均有不同程度的增加，其中以T3处理的增幅最大，其次是T4>T2>T1。除T3处理外，T1、T2和T4处理还原态Cu分配率均有不同程度的增加，其中T2处理的增幅最大，其与T1和T4处理间的差异达显著性水平（$P<0.05$）。4个处理氧化态Cu分配率有增有减，但各处理堆肥前后无显著性差异。堆肥后T2和T3处理残渣态Cu分配率分别提高了13.2%和12.4%，与堆肥前相比存在显著性差异（$P<0.05$），但T1和T4处理堆肥前后无显著性差异。可交换态Cu钝化效果依次为T3>T4>T2>T1（图8），其中T3处理与T1、T2处理间的差异达到显著性水平（$P<0.05$）。

2.6 重金属Zn形态变化

由图9可知，堆肥前，各处理可交换态Zn含量由大到小为T2>T1>T3>T4，其中T2处理含量最高，分别

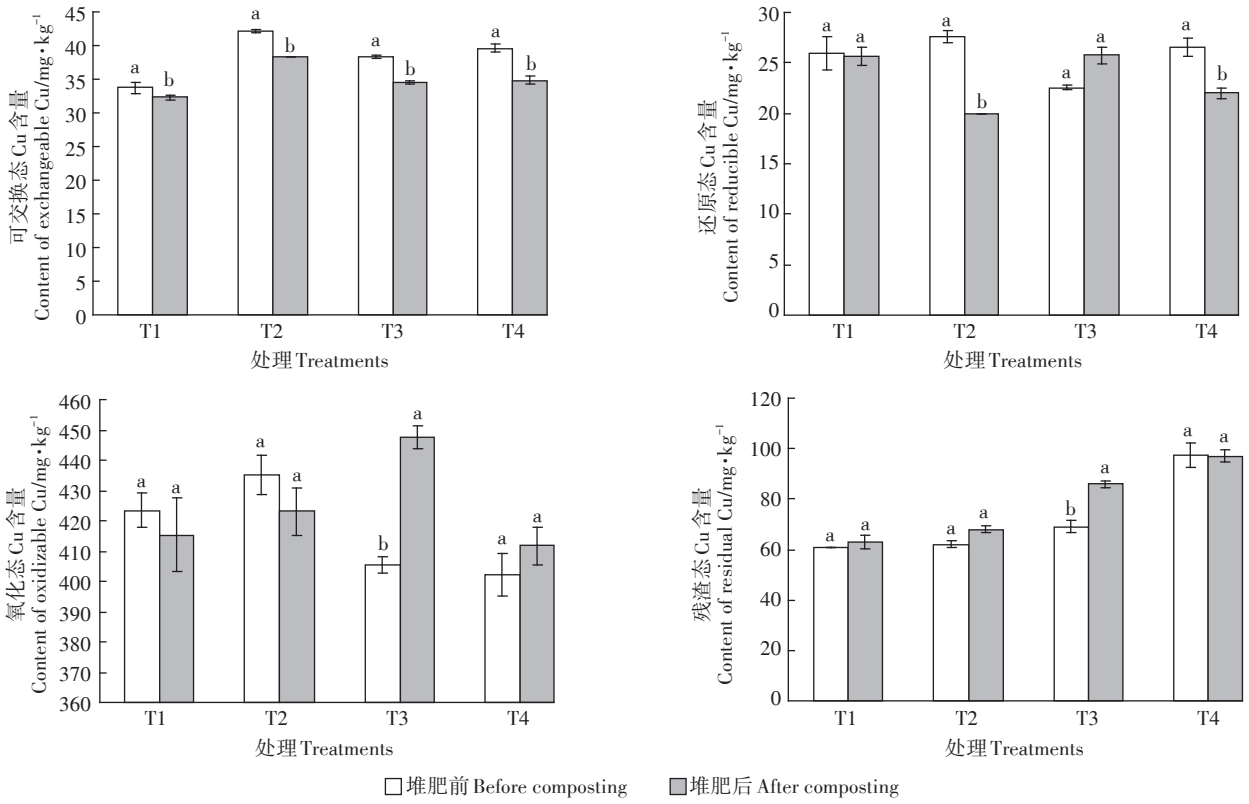


图6 堆肥前后重金属Cu的形态变化

Figure 6 The variation in form of Cu before and after composting

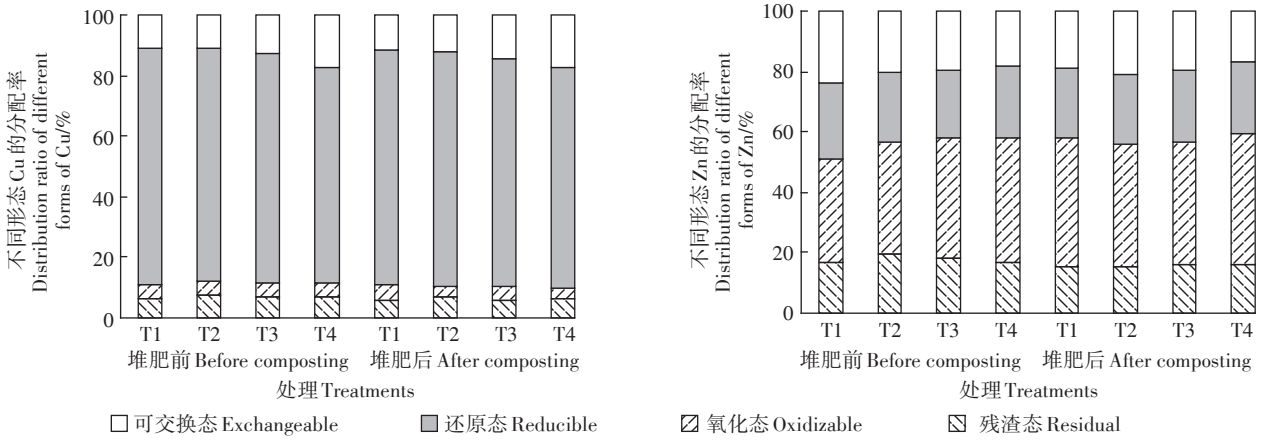
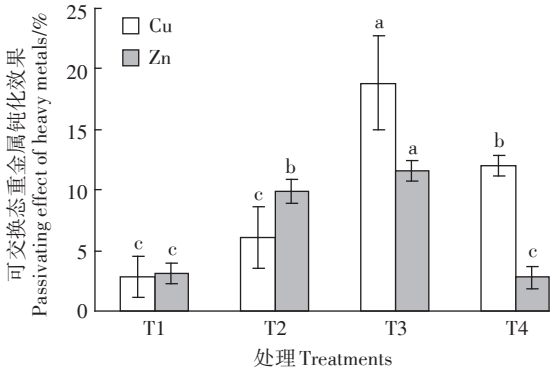


图7 堆肥前后不同形态重金属分配比例

Figure 7 Different forms of heavy metals distribution ratio before and after composting



不同小写字母表示同一重金属元素不同处理间存在显著性差异（$P<0.05$）

Different lowercase letters indicate significant differences among different treatments for the same heavy metal（$P<0.05$）

图8 堆肥前后交换态重金属分配比例

Figure 8 The proportion of exchangeable heavy metals before and after composting

比T1、T3和T4处理高16.11%、16.47%和37.33%，其与T1、T3和T4处理间的差异达显著性水平（$P<0.05$）。至堆肥结束，T2处理可交换态Zn含量降低了20.89%，显著高于T1、T3和T4处理（$P<0.05$）。与堆肥前相比，堆肥后各处理还原态Zn含量增加了9.27%~36.70%。就不同处理而言，堆肥后还原态Zn含量以T1处理最高，分别比T2、T3和T4处理高15.43%、17.55%和18.40%，其与T2、T3和T4处理间的差异达显著性水平（$P<0.05$）。与堆肥前相比，堆肥后各处理氧化态Zn含量增加了0.74%~12.43%，但各处理堆肥前后无显著性差异（$P>0.05$）。堆肥后T2和T3处理残渣态Zn含量分别增加了5.9%和8.9%，其中T3处理堆肥前后存在显著性差异（$P<0.05$）；而与堆肥前相比，堆肥后T1处理残渣态Zn含量显著性降低。随着生物炭添加量的增加，堆肥前后各种形态Zn的含量呈现降低的趋势。各处理不同形态Zn含量的大小顺序为还原态>氧化态>残渣态>可交换态。

堆肥前后不同形态重金属Zn的分配率见图7。不同生物炭添加处理堆肥前后，各处理可交换态Zn分配率降幅分别为3.08%、9.88%、11.55%、2.77%。还原态Zn分配率均有不同程度增加，其中以T1处理增幅最大，其与T2、T3和T4处理间的差异达显著性水平（$P<0.05$）。氧化态Zn和残渣态Zn分配率变化有增有减；其中T3处理氧化态Zn和残渣态Zn分配率均表现为增加的趋势，增幅分别为4.36%和1.09%。交换态Zn钝化效果依次为T3>T2>T1>T4（图8），其中T3

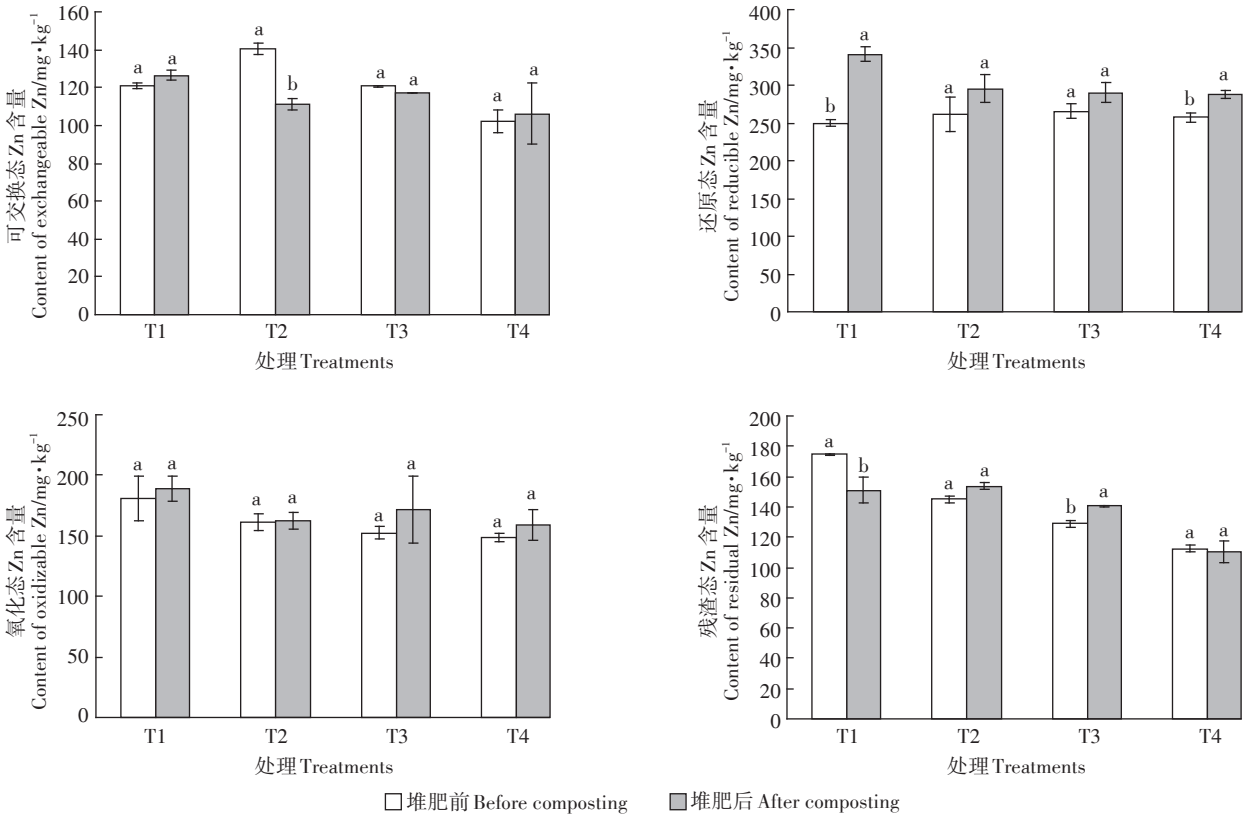


图9 堆肥前后重金属Zn的形态变化

Figure 9 The variation in forms of Zn before and after composting

处理与T1、T3和T4处理间的差异达到显著性水平（$P<0.05$）。

3 讨论

堆肥温度是评价堆肥腐熟与无害化的关键指标，能够准确反映堆肥体系中微生物代谢活动的强弱与产热散热的平衡[16]。本研究发现，各处理堆温50 ℃以上持续时间均超过7 d，符合中国粪便无害化卫生要求[17-18]，其中3%和9%添加生物炭的处理高温持续期均显著高于对照处理，这与Liu等[19]和Jindo等[20]的研究结果一致。已有研究认为，生物炭本身特有的孔隙结构增加了堆肥的氧气传输，改善了堆肥的通气状况，且其表面附着的微生物提高了代谢活动和产热[21-22]。此外，本研究发现，堆肥20 d后，添加生物炭的堆肥处理含水率均显著高于未添加生物炭处理，这可能是因为生物炭对水分子具有一定的固定作用[23]，使堆肥中后期仍保持相对较高的含水率，从而有利于微生物的代谢活动，这可能也是添加生物炭处理高温持续期相对较长的一个原因。pH值的变化是揭示堆肥化过程重要的直观参数，是显著影响好氧堆肥进程的影响因子[1]。本研究结果表明，各处理堆肥pH值呈先升高后降低并趋于稳定的趋势；堆肥结束时添加生物炭的T2、T3、T4处理pH值显著高于T1处理，这可能是由于生物炭本身呈碱性，添加生物炭可提高堆肥pH值，在一定程度上影响堆肥的进程[24-25]。

堆肥是一个减量化的过程，在整个堆肥过程中，由于有机质的降解，CO_2和氨气等物质的挥发，水分的蒸发损失，堆肥体积缩减，堆体中重金属质量分数提高，表现出“相对浓缩效应”[26-27]。本研究中各处理堆肥后重金属Zn含量呈现增加趋势，而Cu含量部分有降低现象，但总体变化不大[6,28]，这可能是因为在堆肥过程中堆体会有渗滤液流出，致使部分可溶性重金属随之流失，本研究试验过程中也发现发酵箱底部存有少量的渗滤液，这与侯月卿等[6]的研究结果相似。荣湘民等[29]研究指出，重金属的生物毒性不仅与总量有关，还与其形态分布密切相关。研究指出，在重金属的几种形态中，可交换态（如离子交换态和碳酸盐结合态）属于活性相对较高的部分，称为重金属的生物有效态；可还原态（如铁锰氧化态）、可氧化态（如有机结合态）和残渣态是属于相对稳定的部分[30]。本研究结果显示，与堆肥前相比，各堆肥处理交换态Cu、Zn的含量和分配率均降低，说明好氧堆肥对重金属具有一定的钝化作用，这主要因为堆肥物料中有机物形态变化络合固定重金属，使重金属活性被钝化，生物有效性降低[6]。

生物炭具有孔隙度丰富、比表面积大、呈碱性、吸附能力强等特点[31]，能够显著影响重金属的形态和生物有效性[32]。有研究表明，生物炭能够通过调节土壤pH值降低重金属活性[33]，此外生物炭表面还含有丰富的含氧基团（如羧基、羟基、酚羟基等），具有较高的反应活性，能够与重金属离子发生络合或螯合反应，对环境中重金属离子的迁移转化和有效性具有显著影响[34]。本研究结果发现，相对未添加生物炭堆肥处理，添加适量生物炭可进一步提高对重金属Cu、Zn的钝化效果，其中以6%添加量处理对交换态重金属Cu、Zn的钝化效果最佳，钝化率分别为18.84%和11.55%；而9%生物炭添加量处理对Cu、Zn的钝化效果低于6%的添加量处理。已有研究表明，堆肥过程中腐殖质的形成对降低重金属的有效性具有重要作用，其中水溶态腐殖质与重金属离子发生络合反应，固相腐殖质主要与重金属离子发生吸附反应，以此降低堆肥产品中重金属的活性[35]。李波等[36]研究发现，堆肥中生物炭添加量与腐殖质碳及组分含量成反比。本研究发现，9%生物炭添加量处理对Cu、Zn的钝化效果低于6%的添加量处理，这可能与过量添加生物炭不利于堆肥中腐殖质形成有关。

4 结论

（1）添加生物炭可提高猪粪、菌渣堆肥pH值和增加高温持续期，其中6%生物炭添加量的高温持续期最长达到15 d；因生物炭独特的孔隙结构可以固定和保存更多的水分，添加生物炭处理的堆肥含水率均显著高于未添加生物炭处理。

（2）堆肥前后，各处理交换态Cu和Zn的含量和分配率均降低，说明好氧堆肥不同程度地降低重金属生物活性。堆肥物料中适量添加生物炭可显著提高对交换态Cu、Zn的钝化效果，其中6%生物炭添加量对重金属Cu、Zn的钝化效果最佳，钝化效率达到18.84%和11.55%。

参考文献：

[1] 李荣华, 张广杰, 秦　睿, 等. 添加钝化剂对猪粪好氧堆肥过程中理化特性的影响[J]. 环境科学学报, 2012, 32(10):2591-2599.
LI Rong-hua, ZHANG Guang-jie, QIN Rui, et al. Influence of heavy metal passive agents on the compost physicochemical properties during the swine manure composting[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(10):2591-2599.

[2] 全国每年38亿吨畜禽废弃物综合利用率只有6成[J]. 家禽科学, 2018(3):5.
The comprehensive utilization rate of 3. 8 billion tons of livestock and poultry waste per year in China is only 60%[J]. *Poultry Science*, 2018(3):5.

[3] 黄治平, 徐 斌, 张克强, 等. 连续四年施用规模化猪场猪粪温室土壤重金属积累研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(11):239-244.
HUANG Zhi-ping, XU Bin, ZHANG Ke-qiang, et al. Accumulation of heavy metals in the four years′ continual swine manure-applied greenhouse soils[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2007, 23(11):239-244.

[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 Li-xin, SHEN Yu-jun, 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*, 2013, 29(19):202-208.

[5] 姜继韶, 黄懿梅, 黄 华, 等. 猪粪秸秆高温堆肥过程中碳氮转化特征与堆肥周期探讨[J]. 环境科学学报, 2011, 31(11):2511-2517.
JIANG Ji-shao, HUANG Yi-mei, HUANG Hua, et al. Carbon and nitrogen dynamics and stabilization time of a swine manure-straw compost[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(11):2511-2517.

[6] 侯月卿, 赵立欣, 沈玉君, 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 Yue-qing, ZHAO Li-xin, SHEN Yu-jun, 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*, 2014, 30(11):205-215.

[7] 毛 晖, 李荣华, 黄懿梅, 等. 添加剂对猪粪好氧堆肥过程锌和铜形态的影响[J]. 农业机械学报, 2013, 44(10):164-171, 202.
MAO Hui, LI Rong-hua, Huang Yi-mei, et al. Effect of additives on forms of Zn and Cu during aerobic composting of pig manure[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013, 44(10):164-171, 202.

[8] 李文姣, 张 丽, 刘东方, 等. 不同钝化剂对猪粪中重金属Cu Zn Mn钝化效果的研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6):1262-1269.
LI Wen-jiao, ZHANG Li, LIU Dong-fang, et al. Impact of different passivating agents on heavy metals Cu, Zn and Mn in pig manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(6):1262-1269.

[9] 林雪原, 荆延德, 巩 晨, 等. 生物炭吸附重金属的研究进展[J]. 环境污染与治, 2014, 36(5):83-87.
LIN Xue-yuan, JING Yan-de, GONG Chen, et al. Research progress on the sorption of heavy metals by biochar[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2014, 36(5):83-87.

[10] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 102(3):3488-3497.

[11] Hu A L, Chen Y, Wu W. Impacts upon soil quality and plant growth of bamboo charcoal addition to composted sludge[J]. *Environmental Technology*, 2012, 33(1):61-68.

[12] 周 楫, 余亚伟, 蒋 越, 等. 生物炭对污泥堆肥及其利用过程重金属有效态的影响[J/OL]. 环境科学, 2019(2):1-9.
ZHOU Ji, YU Ya-wei, JIANG Yue, et al. Effect of biochar on available heavy metals during sewage sludge composting and land application of compost[J/OL]. *Environmental Science*, 2019(2):1-9.

[13] Zhou H B, Meng H B, Zhao L X, et al. Effect of biochar and humic acid on the copper, lead, and cadmium passivation during composting[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 258:279-286.

[14] Chen Y X, Huang X D, Han Z Y, et al. Effects of bamboo charcoal and bamboo vinegar on nitrogen conservation and heavy metals immobility during pig manure composting[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(9):1177-1181.

[15] 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.

[16] 张 翔, 张耿崚, 汪 印, 等. 蘑菇培养土生物炭堆肥化利用及其对水稻生长的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(10):2036-2041.
ZHANG Xiang, ZHANG Geng-ling, WANG Yin, et al. Influence of biochar from spent mushroom substrate on properties of pig manure compost and rice growth[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(10):2036-2041.

[17] 姜继韶, 尧 倩. 酸性物质对猪粪秸秆堆肥过程中氮素转化的影响[J]. 环境科学, 2017, 38(3):1272-1278.
JIANG Ji-shao, YAO Qian. Effects of acidic materials on the N transformations during the composting of pig manure and wheat straw[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(3):1272-1278.

[18] Zhang L, Sun X Y. Changes in physical, chemical, and microbiological properties during the two-stage co-composting of green waste with spent mushroom compost and biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 171(11):274-284.

[19] Liu W, Wang S T, Zhang J, et al. Biochar influences the microbial community structure during tomato stalk composting with chicken manure[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 154(2):148-154.

[20] Jindo K, Suto K, Matsumoto K, et al. Chemical and biochemical characterization of biochar-blended composts prepared from poultry manure[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110(4):396-404.

[21] 张继宁, 吕 凡, 何品晶, 等. 木炭对污泥堆肥有机质减量和腐熟度的影响[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2014, 42(4):577-581.
ZHANG Ji-ning, LÜ Fan, HE Pin-jing, et al. Impact of wood biochar on organics degradation and maturity of sewage sludge[J]. *Journal of Tongji University*, 2014, 42(4):577-581.

[22] Chen Y X, Huang X D, Han Z Y, et al. Effects of bamboo charcoal and bamboo vinegar on nitrogen conservation and heavy metals immobility during pig manure composting[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(9):1177-1181.

[23] 李映廷. 低碳氮比下生物质炭对高温好氧堆肥的影响[D]. 重庆:西南大学, 2012:18.
LI Ying-ting. The influence of biomass carbon to low C/N in high tem-

perature aerobic composting[D]. Chongqing: Southwest University, 2012:18.

[24] Steiner C, Das K C, Melear N, et al. Reducing nitrogen loss during poultry litter composting using biochar[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(4):1236-1242.

[25] Gajalakshmi S, Abbasi S A. Soil waste management by composting: State of the art[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2008, 38(5):311-400.

[26] 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):7-10.
ZHENG Guo-di, CHEN Tong-bin, GAO Ding, et al. Influence of high temperature aerobic composting treatment on the form of heavy metals in pig manure[J]. *China Environmental Science*, 2005, 25(1):7-10.

[27] 常瑞雪, 甘晶晶, 陈　清, 等. 碳源调理剂对黄瓜秧堆肥进程和碳氮养分损失的影响[J]. 农业工程学报, 2016, 32(增刊2):254-259.
CHANG Rui-xue, GAN Jing-jing, CHEN Qing, et al. Effect of carbon resources conditioner on composting process and carbon and nitrogen loss during composting of cucumber stalk[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(Suppl 2):254-259.

[28] 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):144-146, 153.
ZENG Zheng-zhong, ZHANG He-fei, PAN Yu, et al. Effect of fly ash to status on Cu, Zn, Pb during composting of sewage sludge[J]. *Journal of Soil & Water Conservation*, 2011, 25(5):144-146, 153.

[29] 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, 160.
RONG Xiang-min, SONG Hai-xing, HE Zeng-ming, et al. Effect of some heavy metal passivation and its appending proportion on form transformation of heavy metal(As, Cu and Zn) in pig manure compositing[J]. *Journal of Soil & Water Conservation*, 2009, 23(4):136-140, 160.

[30] 崔邢涛, 王学求, 栾文楼. 河北中南部平原土壤重金属元素存在形态及生物有效性分析[J]. 中国地质, 2015, 42(2):655-663.
CUI Xing-tao, WANG Xue-qiu, LUAN Wen-lou. An analysis of modes of occurrence and biological availability of the heavy metal elements in soil of the central and southern plain in Hebei[J]. *Geology in China*, 2015, 42(2):655-663.

[31] Pietikinen J, KiikkilA O, Fritze H. Charcoal as a habitat for microbes and its effect on the microbial community of the underlying humus[J]. *Oikos*, 2000, 89(2):231-242.

[32] 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 Wen-chuan, TIAN Xiu-mei, WANG Ding-yong, et al. Mechanism for Cr(Ⅵ) remove from aqueous solution using biochar promoted by humic acid[J]. *Environmental Science*, 2012 , 33 (11) :3847-3853.

[33] Van Zwieten L, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility[J]. *Plant Soil*, 2010, 327(1/2):235-246.

[34] Chen B, Zhou D, Zhu L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. *Environment Science and Technology*, 2008, 42(14):5137-5143.

[35] 熊　雄, 李艳霞, 韩　杰, 等. 堆肥腐殖质的形成和变化及其对重金属有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6):2137-2142.
XIONG Xiong, LI Yan-xia, HAN Jie, et al. Formation and transformation of humus in composting and its impacts on bioavailability of toxic metals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(6):2137-2142.

[36] 李　波, 叶　菁, 刘岑薇, 等. 生物炭添加对猪粪堆肥过程碳素转化与损失的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 37(9):3511-3518.
LI Bo, YE Jing, LIU Cen-wei, et al. Effects of biochar addition on carbon transformation during composting of pig manure[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(9):3511-3518.