



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202105149

中图分类号 S141.3

文献标识码 A

秦红益, 杨焱堃, 施雅洁, 等. 热解温度对鸡粪生物炭磷形态及磷淋失的影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15(9): 3007-3014.

QIN Hongyi, YANG Yankun, SHI Yajie, et al. Effects of pyrolysis temperature on phosphorus speciation and phosphorus leaching loss of chicken manure biochar[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(9): 3007-3014.

## 热解温度对鸡粪生物炭磷形态及磷淋失的影响

秦红益<sup>1,2,\*</sup>, 杨焱堃<sup>1</sup>, 施雅洁<sup>1</sup>, 肖颖<sup>1</sup>, 姚海唯<sup>1</sup>, 邹欣奕<sup>1</sup>, 邓欢<sup>3</sup>

1. 南京师范大学中北学院工学系, 丹阳 212300

2. 南京师范大学中北学院环境生物技术研究中心, 丹阳 212300

3. 南京师范大学环境学院, 南京 210023

第一作者: 秦红益(1988—), 男, 博士, 讲师。研究方向: 土壤及沉积物环境氮磷转化。E-mail: qinhongyii@163.com

\*通信作者

**摘要** 针对粪肥施用时的磷(P)污染风险, 采用高温热解技术制备生物炭进行P固定, 以降低其淋失风险。通过P分级法研究了生物炭中P形态随热解温度的变化规律, 并通过土柱淋溶实验研究了5次模拟降水下鸡粪或生物炭中的P淋失率。结果表明, 鸡粪生物炭中P的固定规律是: 随热解温度升高, 稳定态HCl提取态磷(HCl-P)不断增加, 成为生物炭中P稳定化的最主要去向。低温(300℃)热解条件下, 不稳定的H<sub>2</sub>O-P是HCl-P增加的主要贡献者; 而高温(600℃以上)条件下, 中度稳定的NaOH-P和NaHCO<sub>3</sub>-P是主要贡献者。随着降水次数的增加, 鸡粪和生物炭处理的土壤中总磷(TP)和无机磷(Pi)的淋失率均不断增加。相比于鸡粪, 所有生物炭处理经5次降水后的TP、Pi、有机磷(Po)的总淋失率依次降低了56.62%~67.74%、45.18%~64.15%、82.32%~92.82%。综合能耗考虑, 300℃是制备鸡粪生物炭的理想温度并可防止P的淋失。本研究结果可为粪肥农用过程中土壤P污染控制提供参考。

**关键词** 鸡粪; 热解温度; 生物炭; Hedley分级提取; 磷损失; 淋溶; 旱地土壤

禽粪污染是我国农村面临的主要污染之一<sup>[1]</sup>。据统计, 我国每年家禽存栏量约为 $60 \times 10^8$ 只, 以粪排泄系数 $0.125 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ 计, 每年禽类粪污产量高达 $2.7 \times 10^8 \text{ t}$ 。由于禽类粪便综合利用率低, 其大量流入环境对生态环境具有极大威胁<sup>[2]</sup>。目前, 全国约25个省份的耕地均面临着粪便磷(P)污染风险, 其中3省市因粪便P超标, 农地污染风险指数达到最高等级<sup>[3-4]</sup>。就总磷(TP)而言, 禽类粪尿平均达 $5.37 \sim 6.20 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ , 远高于牲畜类( $0.52 \sim 3.41 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ )<sup>[2]</sup>。因降水、灌溉的冲刷淋洗作用, 粪尿P大量流失, 进而带来土壤面源污染、地下水污染及水体富营养化等一系列环境问题<sup>[5-6]</sup>。

近年来, 热解处理技术在粪便<sup>[7]</sup>、污泥<sup>[8]</sup>、作物秸秆<sup>[9]</sup>等固废资源化利用方面备受关注。一方面, 随着热解温度的提高, 生物炭中TP含量不断增加<sup>[10]</sup>, 植物营养得到富集; 另一方面, 在热解过程中, 高温使得生物炭P的水溶性降低, P的稳定性明显增加<sup>[11]</sup>。高温热解会导致植源生物炭中P由不稳定态向稳定态转变, 形成更稳定的含P矿物, 如纤磷钙铝石( $\text{CaAl}_3(\text{OH})_5(\text{PO}_4)_2$ )和银星石( $\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[12]</sup>。在污泥生物炭中, 相比低温, 更高温度促使更多缓释P的形成<sup>[13]</sup>。在鸡粪生物炭中, 随着热解温度的升高, P的形态也由植酸( $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$ )依次向磷镁石( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ )、

收稿日期: 2021-05-26; 录用日期: 2021-08-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0200302); 江苏省大学生创新创业训练计划项目(202013906021Y)

方解石转化, 水溶态 P 不断降低<sup>[7]</sup>。总之, 热解温度会显著影响 P 形态<sup>[14]</sup>, 但鲜见有关借用 Hedley 分级方法探究生物炭中 P 的生物有效性及其形态动态变化的报道<sup>[12]</sup>。

畜禽粪便制备生物炭后再进行农业利用能有效降低土壤中 TP 的淋失<sup>[6,15]</sup>, 淋失量除受生物炭来源、生物炭表面性质<sup>[16]</sup>等本身的性质影响外, 还受生物炭添加量<sup>[17]</sup>、降水<sup>[18]</sup>、淋溶强度<sup>[19]</sup>等因素影响。本研究以不同热解温度制备畜禽粪便生物炭, 并将生物炭中 P 按 Hedley 连续提取法进行分级; 同时, 探讨 5 次降水对施加生物炭的淋溶柱中 P 损失的影响, 以期生物炭应用于农田后地下径流中 P 污染风险控制提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料及装置

1) 鸡粪生物炭的制备。供试鸡粪于 2020 年 6 月采自江苏丹阳某蛋鸡养殖场。将剔除鸡毛、小石块等杂物后的鲜鸡粪于 105 °C 烘干 2 h, 经研钵磨碎过 2 mm 筛, 混匀后标记为 CM。将干燥的鸡粪紧实装填于具盖坩埚中, 分别于 300、400、500、600 和 700 °C 限氧热解 2 h(程控箱式电炉, 型号 SXL-1016, 上海精宏实验设备有限公司), 冷却后即为鸡粪生物炭, 依次按热解温度编号为 BC300、BC400、BC500、BC600、BC700。

2) 供试土壤样品采集与处理。供试土壤于 2020 年 7 月采自江苏丹阳某有 20 a 种植史的农家菜地(东经 119.673 128°, 北纬 32.021 353 1°), 采集深度为 0~20 cm。土壤样品采集后, 剔除作物根系等非土壤组分, 自然风干后经磨细过 2 mm 筛, 充分混匀后用塑料密封袋密封、分装并储存于 4 °C 专用冰柜中备用。风干后土样 pH 4.78、电导率 121.5  $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、含水率 13.48%。

3) 淋溶装置为圆柱形淋溶柱( $\Phi$  8 mm×500 mm), 底部预铺 5 cm 厚石英砂(见图 1)。

### 1.2 实验方法

1) 用改进后的 Hedley 分级法测定生物炭中各 P 形态的质量分数<sup>[12]</sup>。依次采用去离子水( $\text{H}_2\text{O}$ )、碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、盐酸( $\text{HCl}$ )溶液浸提生物炭, 并采用  $\text{HClO}_4$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  完全消解残渣, 测定上清液及消解液中 P 浓度。生物炭 pH、电导率分别按国家标准 GB/T 12496.7-1999 和 LY/T 1616-2004 测定<sup>[20-21]</sup>。生物炭中无机磷(Pi)和 TP 质量分数分别经硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )浸提和  $\text{HClO}_4$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  消解预处理后经钼锑抗比色法测定<sup>[22]</sup>; 有机磷质量分数为 TP 和 Pi 质量分数之差。

2) 土柱淋溶实验。向土样中添加 5% 的生物炭或鸡粪进行土柱淋溶实验。模拟降雨共进行 5 次, 每次模拟降雨强度(暴雨)为 70  $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ , 持续 30 min, 收集淋出液。淋出液 Pi、TP 浓度分别采用钼锑抗比色法、过硫酸钾氧化-钼锑抗比色法测定<sup>[23]</sup>。

### 1.3 分析方法

淋失率计算公式见式(1)。

$$L_i = \frac{C_i \cdot V_i}{m}, \quad (1)$$

式中:  $L_i$  为第  $i$  次淋出液中 P(指 TP 或 Pi) 的淋失率;  $C_i$  为第  $i$  次淋出液中 P 的质量浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V_i$  为第  $i$  次淋出液体积, mL;  $m$  为添加生物炭或鸡粪中 P 的质量, mg。

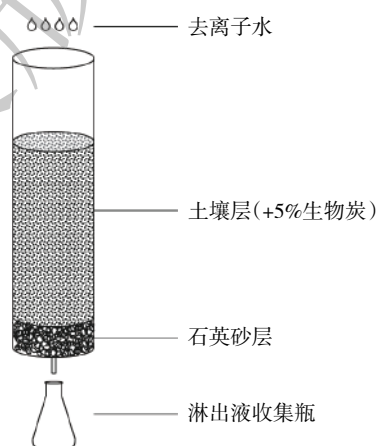


图 1 淋溶装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of leaching device

## 2 结果与讨论

### 2.1 热解温度对生物炭 P 组分和 pH 的影响

不同温度热解的生物炭理化性质见表 1。由表 1 可知，相比 CM，热解提高了生物炭的 TP、Pi 质量分数(均以干重计)和 pH，降低了其电导率；且随着热解温度增加，TP 质量分数和 pH 不断增加(TP 的 BC700 处理除外)，生物炭得率不断降低，Pi 质量分数和电导率呈现波动性变化。随着热解温度的提高，生物炭中 TP 质量分数增加的现象，普遍存在于畜禽粪便<sup>[10,24]</sup>、植物秸秆<sup>[25]</sup>等热解过程中。平均每升高 100 °C，生物炭 TP 质量分数便增加 2~3 g·kg<sup>-1</sup><sup>[26]</sup>。这归因于：随着温度提高，生物炭的得率降低导致的 P 浓缩作用<sup>[27]</sup>。畜禽粪便中，有机碳质量分数约为 TP 的 19 倍<sup>[28]</sup>，有机碳会因热解产生 H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 等主要气体而大量损失<sup>[29]</sup>，导致生物炭得率降低。例如，在 700 °C 下热解的生物炭中，挥发性有机物减少了 80%<sup>[30]</sup>。值得注意的是，尽管 Pi 是 TP 中最主要的 P 形态，但本研究发现，生物炭中 Pi 质量分数随热解温度变化而波动，表明其变动可能受 P 形态的影响，因而需要进一步细化研究。

表 1 鸡粪生物炭得率、pH、电导率及 P 组分

Table 1 Properties of chicken manure biochar: yield, pH, electric conductivity and P speciation

处理组	生物炭得率/%	pH	电导率/( $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	TP质量分数/(g·kg <sup>-1</sup> )	Pi质量分数/(g·kg <sup>-1</sup> )	Po质量分数/(g·kg <sup>-1</sup> )
CM	—	8.1±0.1f	4 568.0±1 368.2a	22.59±2.30d	15.26±1.53d	7.33±2.04a
BC300	73.8±2.9a	9.5±0.0e	1 269.3±131.2c	29.78±2.53cd	20.02±0.68c	9.75±2.62a
BC400	58.6±1.9b	10.0±0.0d	1 488.0±24.1b	36.09±2.47bc	32.30±2.57ab	3.79±0.28a
BC500	56.9±0.7b	10.4±0.1c	1 266.7±2.5c	37.27±3.00bc	31.36±1.33b	5.91±2.03a
BC600	52.2±0.6c	10.5±0.0b	1 345.7±3.2bc	45.09±6.98a	35.24±2.09a	9.85±8.84a
BC700	50.6±1.0c	10.9±0.1a	1 032.0±17.8d	42.56±4.84ab	33.11±2.57ab	9.44±4.68a

注：表中TP、Pi和Po分别代表总磷、无机磷和有机磷；表中数据以平均值±标准偏差表示；表中同列标有不同小写字母表示各处理间差异显著( $P<0.05$ )。

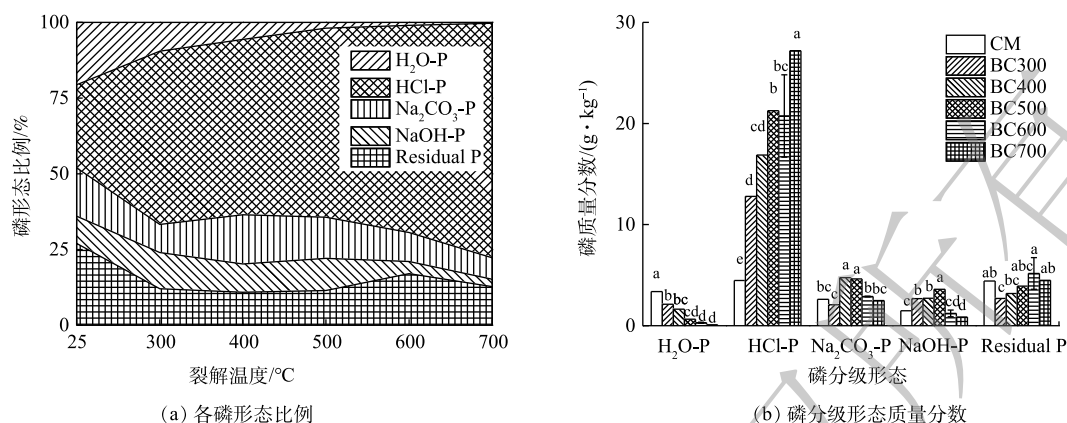
生物炭 pH 的变化规律与生物炭来源(如植物、动物粪便等)和热解时长无关<sup>[31-32]</sup>，而与生物炭中主要碱性物质(如矿物、有机官能团等)的赋存形态随热解温度的变化有关。一方面，随热解温度的升高，生物炭中含氧有机官能团(如羧基)因分解挥发而降低，甚至消失，从而导致了生物炭碱性的增加<sup>[11,31]</sup>；另一方面，生物炭中碳酸盐质量分数随着热解温度的升高而增加，对碱性物质的贡献也不断增加<sup>[33]</sup>。据统计，鸡粪生物炭和农作物的 pH(9.4 和 9.5)比林木(8.2)、草本(8.7)、污泥(8.7)等其他来源的生物炭更高<sup>[28]</sup>，可应用于改良酸性土壤<sup>[34-36]</sup>。综合以上结果可知，相比于鸡粪原料，鸡粪生物炭具有高 P 和偏碱性的特点，对酸性土壤在酸土改良与 P 肥供给方面可能更具优势。

### 2.2 热解温度对鸡粪生物炭 P 形态转化的影响

鸡粪生物炭各 P 形态比例随热解温度的变化见图 2(a)。由图 2(a)可知，随着热解温度的升高，鸡粪生物炭中 H<sub>2</sub>O-P 的占比不断减少；而生物炭中 HCl-P 占比逐渐增加并成为最主要的 P 形态；随热解温度的升高，NaHCO<sub>3</sub>-P 和 NaOH-P 占比之和呈现先增加后降低的趋势，峰值出现时的热解温度在 400~500 °C；生物炭中 Residual-P 比例随温度升高的变化很小。

Hedley 分级法是国际上认可度较高的 P 分级方法之一<sup>[37]</sup>。本实验借鉴 Hedley 分级法，将生物炭 P 形态区分为 H<sub>2</sub>O-P、NaHCO<sub>3</sub>-P、NaOH-P、HCl-P 和 Residual-P。H<sub>2</sub>O-P 是最易随水迁移的 P 形态，是评价粪肥 P 淋失风险的指标之一<sup>[38]</sup>。生物炭 H<sub>2</sub>O-P 比例随着热解温度升高而减少的规律在粪肥的热解过程中很常见<sup>[39]</sup>。因此，相比粪肥直接施用，热解处理能降低生物炭中水溶性 P 浓





注：图(b)中标出的不同小写字母表示同一磷形态下不同温度处理间存在差异显著( $P < 0.05$ )。

图2 鸡粪生物炭磷形态随热解温度的变化

Fig. 2 P fractions transformation in chicken manure biochar for different pyrolysis temperature

度和比例，可降低P的淋溶风险。 $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 和 $\text{NaOH-P}$ 分别是不稳定和中度稳定的P素形态，是可被植物生长利用的形态<sup>[40]</sup>。鸡粪生物炭 $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 和 $\text{NaOH-P}$ 占比之和随热解温度的升高呈现先增后减的趋势，在使用作物秸秆制备生物炭时，也具有类似的趋势<sup>[12]</sup>。JIANG等<sup>[7]</sup>指出，较低温度热解适用于农田土壤修复，高温热解更适合于P的资源回收。因此，在鸡粪生物炭作为P肥施用资源化时，应当选择较低的热解温度以保留更多的植物可用态P。

鸡粪生物炭各P形态质量分数随热解温度的变化见图2(b)。由图2(b)可知，鸡粪生物炭中 $\text{HCl-P}$ 是占绝对优势(占TP比例超50%)的稳定P形态。随着热解温度的升高，缓释磷 $\text{HCl-P}$ 是生物炭中P转化的最主要去向。在低温(300 °C)热解条件下，不稳定的 $\text{H}_2\text{O-P}$ 是 $\text{HCl-P}$ 增加的主要贡献者；而在高温(600 °C以上)条件下，中度稳定的 $\text{NaOH-P}$ 和 $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 是主要贡献者。与本研究结果一致的是，更高的热解温度确实会有使生物炭P由不稳定形态向稳定形态转化的趋势<sup>[7, 13]</sup>。XU等<sup>[12]</sup>对农作物秸秆来源的生物炭分析的结果表明，随着热解温度的升高，P形态由 $\text{H}_2\text{O-P}$ 转化先为弱稳定性的 $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 或 $\text{NaOH-P}$ ，然后再转化为稳定态的 $\text{HCl-P}$ 和 $\text{Residual-P}$ ；经与秸秆来源的生物炭比较，可推断鸡粪生物炭P的形态组成的温度可控性更好， $\text{Residual-P}$ 更少，在控制农业污染方面可能更具有潜力。

### 2.3 降水对生物炭P淋失的影响

降水引起的不同生物炭处理P淋失率见表2、表3和表4。相比CM处理，添加鸡粪生物炭均降低了土壤TP(表2)、 $\text{Pi}$ (表3)和 $\text{Po}$ (表4)的淋失率，依次降低了56.62%~67.74%、45.18%~64.15%、82.32%~92.82%。这说明，经热解处理后的鸡粪生物炭对土壤中P的迁移具有抑制作用<sup>[41]</sup>。LI等<sup>[15]</sup>发现，添加生物炭确实能显著降低土壤TP溶出量，这与本研究结果一致。其可能的原因是：1) 动物粪便热解转化生物炭的过程促使了低溶解性磷矿石 $[(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2]$ 的形成，增加了生物炭本身P的稳定性<sup>[6]</sup>，不同于粪肥的快速解吸P释放过程，生物炭中磷矿石的P释放过程是稳定而缓慢的<sup>[6]</sup>；2) 热解过程能增加鸡粪生物炭比表面积，其表面又存在大量的胶体和纳米 $\text{MgO}$ 晶体，能将土壤间隙水中的P通过非均质吸附而固定<sup>[41]</sup>；3) 土壤中的铁铝元素也会影响磷酸盐化合物的移动性<sup>[42]</sup>。但土壤本身性质与生物炭对P迁移的贡献大小需进一步研究。与本研究类似，NOVAK等<sup>[43]</sup>发现，增加淋溶次数会导致鸡粪和植物源生物炭处理的土壤中TP和 $\text{Pi}$ 的淋失率均不断增加。即使粪便来源比植物来源的生物炭通常含P量更高、释放更少<sup>[44]</sup>，但如果是在田间施用时，应当充分考虑多次高强度降水可能会造成的淋失问题。

此外，表3显示，添加生物炭后，鸡粪生物炭的 $\text{Pi}$ 累计淋失率，随着热解温度(300~700 °C)的

表 2 不同处理土柱 TP 淋失率

Table 2 Total phosphorus loss rate in soil columns with different treatments

‰

处理组	1次降水后淋失率	2次降水后淋失率	3次降水后淋失率	4次降水后淋失率	5次降水后淋失率	累计淋失率
BC300	1.59±0.17b	2.18±0.34b	2.76±0.32b	3.74±0.36c	4.67±0.27c	14.94±0.96b
BC400	1.95±0.22b	2.04±0.32b	3.01±0.75b	4.00±0.95c	5.97±1.97bc	16.97±3.41b
BC500	1.56±0.18b	2.19±0.34b	3.10±0.73b	6.02±0.23b	7.23±0.74b	20.09±1.42b
BC600	1.20±0.02b	1.83±0.21b	2.60±0.53b	4.70±0.53bc	4.98±0.19c	15.31±0.82b
BC700	1.01±0.25b	1.52±0.07b	2.75±0.52b	4.80±0.11bc	5.03±0.32c	15.12±0.44b
CM	7.74±2.69a	9.29±2.14a	8.92±1.40a	9.94±1.31a	10.43±1.35a	46.32±7.49a

注：同一列数据后字母不同表示处理间差异达到显著水平( $P<0.05$ )。

表 3 不同处理土柱 Pi 淋失率

Table 3 Inorganic phosphorus loss rate in soil columns with different treatments

‰

处理组	1次降水后淋失率	2次降水后淋失率	3次降水后淋失率	4次降水后淋失率	5次降水后淋失率	累计淋失率
BC300	1.32±0.19b	1.71±0.33b	2.61±0.38b	3.54±0.53d	4.18±0.54c	13.36±1.24c
BC400	1.58±0.29b	1.86±0.37b	2.94±0.53b	4.19±1.11cd	5.97±1.41b	16.54±3.61c
BC500	1.49±0.18b	2.09±0.19b	2.97±0.83b	5.76±0.36b	8.11±0.30a	20.43±1.34b
BC600	1.06±0.05b	1.46±0.11b	2.53±0.33b	4.55±0.61cd	5.72±0.07b	15.33±0.66c
BC700	1.00±0.17b	1.23±0.18b	3.05±0.21b	4.80±0.45bc	5.01±0.18b	15.10±0.48c
CM	6.11±1.96a	7.42±1.26a	7.38±0.66a	7.94±0.28a	8.42±0.75a	37.27±3.41a

注：同一列数据后字母不同表示处理间差异达到显著水平( $P<0.05$ )。

表 4 不同处理土柱 Po 淋失率

Table 4 Organic phosphorus loss rate in soil columns with different treatments

‰

处理组	1次降水后淋失率	2次降水后淋失率	3次降水后淋失率	4次降水后淋失率	5次降水后淋失率	累计淋失率
BC300	0.26±0.04b	0.46±0.39b	0.15±0.06b	0.24±0.22b	0.49±0.35b	1.60±0.82b
BC400	0.37±0.28b	0.36±0.36b	0.11±0.18b	0±0b	0.42±0.37b	1.26±0.64b
BC500	0.12±0.11b	0.14±0.12b	0.13±0.12b	0.26±0.18b	0±0b	0.65±0.29b
BC600	0.14±0.05b	0.37±0.13b	0.10±0.17b	0.14±0.09b	0±0b	0.76±0.25b
BC700	0.04±0.04b	0.29±0.11b	0.06±0.10b	0.18±0.17b	0.11±0.19b	0.67±0.09b
CM	1.62±1.57a	1.87±1.11a	1.54±0.79a	2.00±1.35a	2.02±0.64a	9.05±4.69a

注：同一列数据后字母不同表示处理间差异达到显著水平( $P<0.05$ )。

升高，呈现先增加后降低的趋势，BC500 处理中 Pi 淋失率最大，BC300 处理中 Pi 淋失率最小。不仅土壤性质如 pH、阴阳离子等均会影响 P 素的释放<sup>[44]</sup>，而且生物炭本身吸附容量的差异也可能是影响 P 固持与释放的重要因素<sup>[45]</sup>。另外，本实验尚未考虑作物特征及表面径流对 P 素淋失的影响。综上所述，依据 TP 和 Pi 淋失情况，并考虑制备生物炭过程中的能源损耗，300 °C 是较为理想的热解温度。

### 3 结论

1) 鸡粪经热解制备生物炭后，TP 质量分数提高了 31.8%~99.6%；随着热解温度的升高，生物炭中 TP 质量分数亦相应增加。

2) 随着热解温度的升高, 鸡粪生物炭 P 分级形态的变化规律是: HCl-P 是生物炭中 P 素转化的最主要去向; 低温 (300 °C) 热解条件下, 水溶性的 H<sub>2</sub>O-P 是 HCl-P 增加的主要贡献者; 而高温 (600 °C 以上) 条件下, 中度稳定的 NaOH-P 和 NaHCO<sub>3</sub>-P 是主要贡献者。

3) 相比 CM 处理, 所有添加鸡粪生物炭处理 (BC300~BC700) 均降低了土壤 TP、Pi 和 Po 的总淋失率, 依次降低了 56.62%~67.74%、45.18%~64.15%、82.32%~92.82%。随着热解温度 (300~700 °C) 的升高, TP 和 Pi 的总淋失率呈现先增加后降低的趋势, 500 °C 下制备的生物炭总淋失率最大。从防止 P 损失和节约能耗角度综合考虑, 300 °C 是最佳热解温度。

4) 随着降水次数的增加, 添加鸡粪生物炭的土壤中 TP 和 Pi 的淋失率亦不断增加。

## 参 考 文 献

- [1] 王方浩, 马文奇, 窦争霞, 等. 中国畜禽粪便产生量估算及环境效应[J]. *中国环境科学*, 2006, 26(5): 614-617.
- [2] 吴浩玮, 孙小淇, 梁博文, 等. 我国畜禽粪便污染现状及处理与资源化利用分析[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(6): 1168-1176.
- [3] 金磊, 王立志. 畜禽粪便磷排放减少的措施研究进展[J]. *饲料工业*, 2020, 41(9): 58-63.
- [4] 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.
- [5] GAGNON B, DEMERS I, ZIADI N, et al. Forms of phosphorus in composts and in compost-amended soils following incubation[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 2012, 92: 711-721.
- [6] LIANG Y, CAO X D, ZHAO L, et al. Phosphorus release from dairy manure, the manure-derived biochar, and their amended soil: effects of phosphorus nature and soil property[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2014, 43: 1504-1509.
- [7] JIANG Y B, REN C, GUO H Y, et al. Speciation transformation of phosphorus in poultry litter during pyrolysis: insights from X-ray diffraction, fourier transform infrared, and solid-state NMR spectroscopy[J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53: 13841-13849.
- [8] 李智伟, 王兴栋, 林景江, 等. 污泥生物炭制备过程中氮磷钾及重金属的迁移行为[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(3): 1392-1399.
- [9] DAI L C, LI H, TAN F R, et al. Biochar: a potential route for recycling of phosphorus in agricultural residues[J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2016, 8: 852-858.
- [10] 王焯平, 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.
- [11] 王立华, 林琦. 热解温度对畜禽粪便制备的生物炭性质的影响[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 2014, 41(2): 185-190.
- [12] XU G, ZHANG Y, SHAO H B, et al. Pyrolysis temperature affects phosphorus transformation in biochar: chemical fractionation and (31)P NMR analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 569-570: 65-72.
- [13] QIAN T T, JIANG H. Migration of phosphorus in sewage sludge during different thermal treatment processes[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2014, 2: 1411-1419.
- [14] GHANIM B M, WITOLD K, LEAHY J J. Speciation of nutrients in hydrochar produced from hydrothermal carbonization of poultry litter under different treatment conditions[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2018, 6: 11265-11272.
- [15] LI Z G, GU C M, ZHANG R H, et al. The benefic effect induced by biochar on soil erosion and nutrient loss of slopping land under natural rainfall conditions in central China[J]. *Agricultural Water Management*, 2017, 185: 145-150.
- [16] 刘玉学, 吕豪豪, 石岩, 等. 生物炭对土壤养分淋溶的影响及潜在机理研究进展[J]. *应用生态学报*, 2015, 26(1): 304-310.
- [17] HOSSEINI S H, LIANG X Q, NIYUNGEKO C, et al. Effect of sheep manure-derived biochar on colloidal phosphorus release in soils from various land uses[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26: 36367-36379.

- [18] LU Y Y, SILVEIRA M L, O'CONNOR G A, et al. Biochar impacts on nutrient dynamics in a subtropical grassland soil: 1. Nitrogen and phosphorus leaching[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2020, 49: 1408-1420.
- [19] 王忠江, 张正, 刘卓, 等. 生物炭配施沼液对淋溶状态下土壤养分的影响[J]. *农业机械学报*, 2018, 49(11): 260-267.
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 木质活性炭试验方法pH值的测定: GB/T 12496.7-1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999
- [21] 中华人民共和国国家林业局, 中国国家标准化管理委员会. 活性炭水萃取电导率测定方法: LY/T 1616-2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004
- [22] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 168-169
- [23] 中华人民共和国国家环境保护局, 中国国家标准化管理委员会. 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法: GB/T 11893-1989[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989
- [24] ZUO L Q, LIN R P, SHI Q, et al. Evaluation of the bioavailability of heavy metals and phosphorus in biochar derived from manure and manure digestate[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2020, 231: 553.
- [25] UCHIMIYA M, HIRADATE S. Pyrolysis temperature-dependent changes in dissolved phosphorus speciation of plant and manure biochars[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62: 1802-1809.
- [26] LIANG X Q, JIN Y, HE M M, et al. Phosphorus speciation and release kinetics of swine manure biochar under various pyrolysis temperatures[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 25780-25788.
- [27] HOSSAIN M Z, BAHAR M M, SARKAR B, et al. Biochar and its importance on nutrient dynamics in soil and plant[J]. *Biochar*, 2020, 2: 379-420.
- [28] 邱良祝, 朱脩玥, 马彪, 等. 生物质炭热解炭化条件及其性质的文献分析[J]. *植物营养与肥料学报*, 2017, 23(6): 1622-1630.
- [29] 尚斌, 董红敏, 朱志平, 等. 畜禽粪便热解气体的红外光谱分析[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(4): 259-263.
- [30] WEBER K, QUICKER P. Properties of biochar[J]. *Fuel*, 2018, 217: 240-261.
- [31] 单瑞峰, 宋俊瑶, 邓若男, 等. 不同类型生物炭理化特性及其对土壤持水性的影响[J]. *水土保持通报*, 2017, 37(5): 63-68.
- [32] 周强, 黄代宽, 余浪, 等. 热解温度和时间对生物炭pH的影响[J]. *地球环境学报*, 2015, 6(3): 195-200.
- [33] 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*, 2011, 102: 3488-3497.
- [34] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭对酸性土壤改良作用的研究进展[J]. *土壤*, 2012, 44(4): 541-547.
- [35] GONDE K, MIERZWA-HERSZTEK M, KOPEĆ M, et al. Influence of biochar application on reduced acidification of sandy soil, increased cation exchange capacity, and the content of available forms of K, Mg, and P[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2019, 28(1): 103-111.
- [36] CH'NG H Y, AHMED O H, MAJID N M A. Improving phosphorus availability, nutrient uptake and dry matter production of *Zea Mays* L. on a tropical acid soil using poultry manure biochar and pineapple leaves compost[J]. *Experimental Agriculture*, 2016, 52(3): 447-465.
- [37] 孙桂芳, 金继运, 石元亮. 土壤磷素形态及其生物有效性研究进展[J]. *中国土壤与肥料*, 2011, 2: 1-9.
- [38] SHARPLEY A, MOYER B. Phosphorus forms in manure and compost and their release during simulated rainfall[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2000, 29: 1462-1469.
- [39] CANTRELL K B, HUNT P G, UCHIMIYA M, et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 107: 419-428.
- [40] NEGASSA W, LEINWEBER P. How does the Hedley sequential phosphorus fractionation reflect impacts of land use and management on soil phosphorus: a review[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2009, 172: 305-325.



- [41] YANG L, WU Y, WANG Y, et al. Effects of biochar addition on the abundance, speciation, availability, and leaching loss of soil phosphorus[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 758: 143657.
- [42] JOSEPH S D, CAMPS-ARBESTAIN M, LIN Y, et al. An investigation into the reactions of biochar in soil[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48(6/7): 501-515.
- [43] NOVAK J M, JOHNSON M G, SPOKAS K A. Concentration and release of phosphorus and potassium from lignocellulosic- and manure-based biochars for fertilizer reuse[J]. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 2018, 2: 54.
- [44] SUN K, QIU M Y, HAN L F, et al. Speciation of phosphorus in plant- and manure-derived biochars and its dissolution under various aqueous conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 634: 1300-1307.
- [45] MIN X, WU J, GANG Y, et al. Biochar addition to soil highly increases P retention and decreases the risk of phosphate contamination of waters[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17: 533-541.

(责任编辑: 金曙光)

## Effects of pyrolysis temperature on phosphorus speciation and phosphorus leaching loss of chicken manure biochar

QIN Hongyi<sup>1,2,\*</sup>, YANG Yankun<sup>1</sup>, SHI Yajie<sup>1</sup>, XIAO Ying<sup>1</sup>, YAO Haiwei<sup>1</sup>, ZOU Xinyi<sup>1</sup>, DENG Huan<sup>3</sup>

1. Department of Engineering, Nanjing Normal University Zhongbei College, Danyang 212300, China

2. Center for Environmental Biotechnology Research, Nanjing Normal University Zhongbei College, Danyang 212300, China

3. School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China

\*Corresponding author, E-mail: qinhongyii@163.com

**Abstract** For the phosphorus (P) pollution risk of manure application, manure-derived biochar was prepared by pyrolysis technology for stabilizing P and reducing its leaching risk. This paper studied P form variation of the biochar at different pyrolysis temperature by the P grading method, and P leaching from soil column with chicken manure or biochar addition under five simulated rainfalls. The results showed that with the increasing pyrolysis temperature, the HCl-P kept increasing and became the main destination of P stabilization in chicken manure biochar. The soluble H<sub>2</sub>O-P was the main contributor to the increase of HCl-P at low temperature (300 °C), while the moderately stable NaOH-P and NaHCO<sub>3</sub>-P were the main contributors at high temperature (above 600 °C). With the increasing rainfall times, the leaching loss of TP and Pi in all treatments increased continuously. As compared with chicken manure, the total leaching rates of TP, Pi and Po in biochar treatments decreased by 56.62%~67.74%, 45.18%~64.15% and 82.32%~92.82%, respectively. Considering energy consumption, 300 °C is the ideal temperature for preparing chicken manure biochar to prevent phosphorus leaching. This research provides reference for the control of soil P pollution in manure fertilization.

**Keywords** Chicken manure; Pyrolysis temperature; Biochar; Hedley extraction; Phosphorus loss; Leaching; Upland soil