

## 畜禽粪便生物炭的二维红外光谱分析

桂向阳<sup>1,2</sup>, 刘晨<sup>3</sup>, 许吉宏<sup>1</sup>, 段方蕾<sup>1</sup>, 方书伟<sup>1</sup>, 李飞跃<sup>1\*</sup>

1. 安徽科技学院资源与环境学院,安徽凤阳 233100
2. 上海交通大学中英国际低碳学院,上海 200240
3. 上海第二工业大学环境与材料工程学院,上海 201209

**摘要** 生物炭作为一种新型的环境功能材料,由于其特殊的结构和理化性质,具有修复污染、改良土壤、固碳减排等多重环境效益,越来越受到人们的关注,已经成为一个新的研究热点。生物炭表面官能团的种类及分布,决定其理化性质。而热解温度和原料类型是影响生物炭官能团的两个重要因素。以鸡粪、牛粪和猪粪为原料,在不同温度(200~700 °C)下热解制备畜禽粪便生物炭。在一维红外光谱分析的基础上,通过傅里叶变换红外光谱技术结合二维相关分析方法,揭示畜禽粪便生物炭的官能团随着热解温度升高的变化规律,为更好的研究生物炭的构效关系提供理论基础。结果表明:随着热解温度的升高,在3 600~2 800 cm<sup>-1</sup>波段,3种畜禽粪便生物炭的官能团变化主要体现在醇、酚—OH和脂肪族—CH<sub>2</sub>峰减弱,其中,鸡粪生物炭的醇、酚—OH和脂肪族—CH<sub>2</sub>峰变化最明显。此外,—OH峰的变化强度高于—CH<sub>2</sub>并且先于—CH<sub>2</sub>变化。在1 800~800 cm<sup>-1</sup>波段,鸡粪、牛粪和猪粪生物炭受响应的特征峰数目分别为6,5和6个,各特征峰的变化强度顺序分别为鸡粪生物炭:芳环 C=C > C=O > C—O/Si—O>P—O/C—H;牛粪生物炭: C=O > C=C 和 P—O/C—H>C—OH 和 C—O/Si—O;猪粪生物炭: C=O > C=C >COO<sup>-</sup>>羧酸C—OH> P—O/C—H=C—O /Si—O。3种畜禽粪便生物炭的部分官能团变化相似:即 C=O 和 C=C官能团均发生了断裂及重组,且 C=O 断裂先于 C=C。然而,不同粪便生物炭的官能团变化也存在差异,主要表现在鸡粪生物炭中 C—O/Si—O 变化先于 P—O/C—H,牛粪生物炭中 P—O/C—H 变化先于 C—O/Si—O,猪粪生物炭中 C—O/Si—O 与 P—O/C—H 变化同时发生。

**关键词** 畜禽粪便;生物炭;红外光谱;二维相关分析;官能团

**中图分类号:** O657.3   **文献标识码:** A   **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)11-3606-07

## 引言

我国是畜禽养殖大国,每年畜禽粪便排放量高达3.8×10<sup>9</sup> t,然而有效处理率却不足50%<sup>[1]</sup>。若粪污随意排放,其携带的病原菌、滤液和异味等会给人类生存和环境带来巨大危害<sup>[2]</sup>。传统的处理畜禽粪便的方法主要有:堆肥发酵<sup>[3]</sup>、生产沼气<sup>[4]</sup>等,然而这些处理方法面临二次污染问题。因此,亟需研发畜禽粪便处理新技术。

近年来,通过低温热解方法将畜禽粪便制备成生物炭,不仅可以减少粪便直接排放带来的环境危害,还可以提高废物利用效率<sup>[5]</sup>,受到广泛关注。此外,生物炭施入土壤后,

还能够提高土壤肥力,改善土壤环境,促进作物增产<sup>[6]</sup>。大量研究表明,热解温度和原材料是影响生物炭性质最关键的因素<sup>[7]</sup>,特别是生物炭官能团的变化,直接决定生物炭在环境中的功能和效应。因而,明确生物炭官能团随热解温度的变化规律,为人工设计“功能性”生物炭提供理论基础,具有十分重要的研究意义。

傅里叶变换红外光谱技术被广泛应用于生物炭表面官能团的表征与分析。郑庆福等研究了随热解温度升高玉米秸秆的官能团变化,发现高温使得—OH, —CH<sub>3</sub>, —CH<sub>2</sub> 和—C=O 之间发生了缔合或脱落,从而使得—OH, —CH<sub>2</sub> 以及—C=O 等的吸收峰均有减弱的趋势,反之,芳香族基团吸收峰逐渐增强。李飞跃等<sup>[8-9]</sup>在研究不同热解温度下核

收稿日期:2019-09-09,修订日期:2020-01-16

基金项目:国家自然科学基金项目(21607002),国家重点研发计划项目(2017YFD0200808),安徽省自然科学基金项目(1708085QD85),高校优秀青年骨干人才国外访问研修项目(gxgwfxf2019048),安徽科技学院稳定人才项目资助

作者简介:桂向阳,1995年生,安徽科技学院资源与环境学院硕士研究生 e-mail: 304134321@qq.com

\*通讯联系人 e-mail: lifeiyue0523@163.com

桃壳和花生壳的结构变化时也发现随着温度的升高生物炭的烷基、羧基和羟基等基团均逐渐减少，芳香化程度逐渐升高。这些研究集中体现在各官能团的自身变化特性上，不能将官能团之间的变化联系起来，导致其应用时具有局限性<sup>[10]</sup>。

Noda 等<sup>[11-12]</sup>弥补了上述的缺陷，提出二维红外相关光谱技术 (two-dimensional perturbation correlation infrared spectroscopy, 2D-PCIS)，不仅可以提高红外光谱图识别，还可以将分子内或分子间的相互作用及变化趋势很好的显现出来<sup>[12]</sup>，受到越来越多研究者的青睐。刘标等<sup>[10]</sup>分析了低灰竹材 250~600 ℃热解过程中焦炭化学成分及结构演变过程，发现氢键与烷基 C—H 变化趋势一致，并早于自由羟基与芳烃 C—H 发生变化。醚类 C—O—C、酮类 C=O、羟基、烷基等不断脱除，期间伴随着官能团间的相互转化，芳环稠环化大量发生。Chen 等<sup>[13]</sup>利用 2D-PCIS 研究了烟茎炭在 250~950 ℃的结构变化，结果表明，脱甲基早于脱羟基作用，C=C 和 C=O 的拉伸早于 C—H 的变化。然而，将 2D-PCIS 应用于不同温度下制备的粪便生物炭官能团变化的研究还很少。为此，本文采用 2D-PCIS，探究不同热解温度 (200~700 ℃) 下畜禽粪便(鸡粪，牛粪，猪粪)生物炭的官能团变化规律，为全面认识生物炭的构效关系积累数据支持。

## 1 实验部分

### 1.1 畜禽粪便原材料

鸡粪、牛粪和猪粪原料取自安徽省凤阳县某养殖场。采集来的畜禽粪便原料置于烘箱中 105 ℃烘干，然后粉碎过 60 目筛，混匀后装袋备用。

### 1.2 生物炭的制备

称取一定质量的鸡粪、牛粪和猪粪原料分别装于 50 mL 坩埚中，填满压实后，用锡纸封口，并用注射器针头在锡箔纸上扎上均匀的小孔(利于热解过程中气体的排出)，置于马弗炉中，当热解温度到达设定温度时(200~700 ℃)保留 2 h，关闭马弗炉，待其冷却后，获得的黑色固体粉末即为生物炭，鸡粪、牛粪和猪粪生物炭分别记为 JF200—JF700(字母代表生物质种类，数字代表热解温度)，NF200—NF700 和 ZF200—ZF700，生物炭过 100 目筛，混匀后装袋备用。

### 1.3 方法

将生物炭粉末与溴化钾粉末(光谱纯)按质量比 1:100 混合，研磨均匀，压制成片，再置于傅里叶红外变换光谱仪(Nicolet is10)中进行分析测试。光谱扫描范围 400~4 000 cm<sup>-1</sup>，分辨率 4 cm<sup>-1</sup>，扫描次数 64 次。将红外光谱数据导入 2D-shige 软件进行分析，最后将分析结果导入 Origin 2017 软件绘制二维红外相关同异步谱图和自动峰强度图。各官能团的相对峰强度变化为  $I_v/I_{\max}$ ，其中  $I_v$  表示该官能团在相应温度下的特征峰强度， $I_{\max}$  为该特征官能团在所有热解温度下的最大吸收峰强度<sup>[14]</sup>。

### 1.4 二维红外相关光谱

Noda<sup>[11-12]</sup>提出了二维相关光谱的数值计算。首先，明确一种扰动(温度，时间，浓度等)所引起的光谱强度  $y(v, t)$  在

时间  $T_{\min}$  和  $T_{\max}$  之间变化，其中  $v$  和  $t$  分别代表波数和扰动。该变化可通过式(1)表示

$$\bar{y}(v, t) = \begin{cases} y(v, t) - \bar{y}(v) & T_{\min} \leq t \leq T_{\max} \\ 0 & \text{其他} \end{cases} \quad (1)$$

其中， $\bar{y}(v)$  定义为

$$\bar{y}(v) = \frac{1}{T_{\max} - T_{\min}} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} y(v, t) dt \quad (2)$$

因此，二维相关光谱  $X(v_1, v_2)$  可以被表示为

$$X(v_1, v_2) = \langle \bar{y}(v_1, t) \cdot \bar{y}(v_2, t) \rangle \quad (3)$$

其中  $X(v_1, v_2)$  表示在固定的外部扰动区间内，不同的波长  $v_1$  和  $v_2$  上所测量到的光谱强度变化  $\bar{y}(v_1, t)$ 。符号  $\langle \rangle$  表示用于比较光谱强度  $\bar{y}(v_1, t)$  变化的相关性函数。为了更好地运用于数值计算，Noda 将式(3)改为复数形式

$$X(v_1, v_2) = \Phi(v_1, v_2) + i\Psi(v_1, v_2) \quad (4)$$

根据 Noda 规则，同步谱中位于对角线上的峰称为自相关峰，一般为正值，其峰值大小可用来反映受外界扰动的作用下该基团受影响程度，表明不同波数  $\Phi(v_1, v_2)$  之间的基团变化；非对角线上的峰称为交叉峰，其值有正有负，交叉峰为正表明两不同波数光谱强度的相似性变化，即同增或同减，交叉峰为负表明光谱强度变化的不一致性。异步谱  $\Psi(v_1, v_2)$  代表了光谱强度的相异性变化，用以区分谱峰来源和区别被掩盖的重叠峰；此外，如表 1 所示，交叉峰还可以用来反映不同波数基团的变化先后顺序，当同步谱和异步谱中交叉峰信号一致时，表明  $v_1$  对应的基团变化先于  $v_2$ ，不一致时  $v_2$  先于  $v_1$ ，当同步谱交叉峰存在但异步谱为 0 时， $v_1$  和  $v_2$  同时变化，当仅存在异步交叉峰时， $v_1$  和  $v_2$  的变化无法确定。

表 1 谱峰分析规则

Table 1 Noda's rules for peaks analysis

$\Phi(v_1, v_2)$	$\Psi(v_1, v_2)$	规则
+	none	$v_1, v_2$ 变化趋势一致(同增或同减)
-	none	$v_1, v_2$ 变化趋势不一致
none	+	无法判断
+	+	$v_1$ 变化先于 $v_2$
+	-	$v_1$ 变化晚于 $v_2$
-	+	$v_1$ 变化晚于 $v_2$
-	-	$v_1$ 变化先于 $v_2$

注： $\Phi(v_1, v_2)$  和  $\Psi(v_1, v_2)$  分别表示同步光谱和异步光谱的特征峰强度， $v_1$  和  $v_2$  分别表示不同波数。

Note:  $\Phi(v_1, v_2)$ ,  $\Psi(v_1, v_2)$  indicated the intensity of characteristic peaks in synchronous and asynchronous spectrum respectively,  $v_1$  and  $v_2$  represent two different wavenumbers.

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物炭的一维红外谱图分析

图 1 中为 3 种生物炭的一维红外谱图。其主要的特征峰如下：3 600~3 300 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为醇酚羟基存在的缔

合—OH 伸缩振动，随着热解温度升高，3 种生物炭的羟基峰强度均显著下降，这可能是由于 3 种生物炭在热解过程中伴随着结合水的脱离，导致羟基键逐渐断裂<sup>[15]</sup>。2 970~2 860 cm<sup>-1</sup> 处为脂肪族 C—H 的伸缩振动或—CH<sub>2</sub> 烷烃的对称、反对称伸缩<sup>[16]</sup>，当热解温度超过 400 °C 时，3 种生物炭中该峰强度均明显减弱直至消失，可见，随着热解温度升高，3 种粪便生物炭的脂肪族烷基烃逐渐消失，粪便生物炭的芳香性增强；1 750~1 600 cm<sup>-1</sup> 处为羧基、醛、酮和醌等

的 C=O 伸缩振动<sup>[8]</sup>，其峰强度也随着温度升高而逐渐减弱，其原因可能是随着热解温度的升高，会伴随更多的生物油和热解气体的产出，而 C=O 的不饱和状态较易生成气体或液体副产物，因此 C=O 键显著减少；1 100~1 030 cm<sup>-1</sup> 处为多糖物质 C—O 键或硅酸盐杂质的 Si—O 键伸缩振动<sup>[17~18]</sup>；1 500~1 400 cm<sup>-1</sup> 处的 C=C 伸缩振动以及 1 000~700 cm<sup>-1</sup> 波段的 C—H 伸缩振动<sup>[16]</sup>，表明 3 种生物炭中均含有一定的芳香结构，一维体系中其变化不明显。

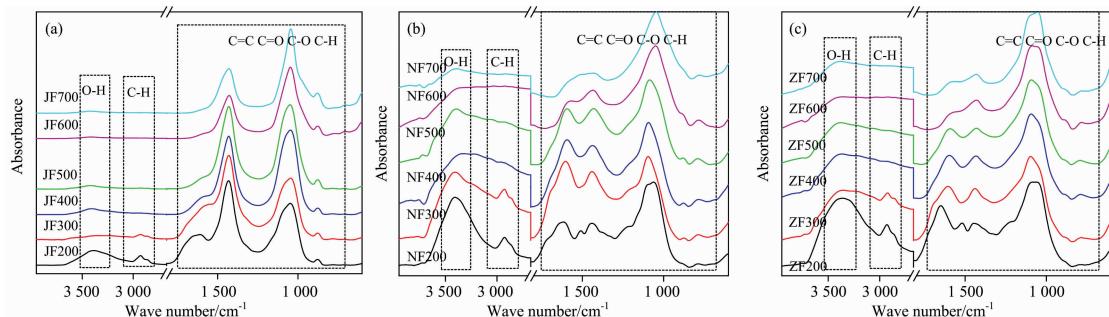


图 1 生物炭的红外光谱图

(a): 鸡粪；(b): 牛粪；(c): 猪粪

Fig. 1 Infrared spectra of biochars

(a): Chicken manure; (b): Dairy manure; (c): Pig manure

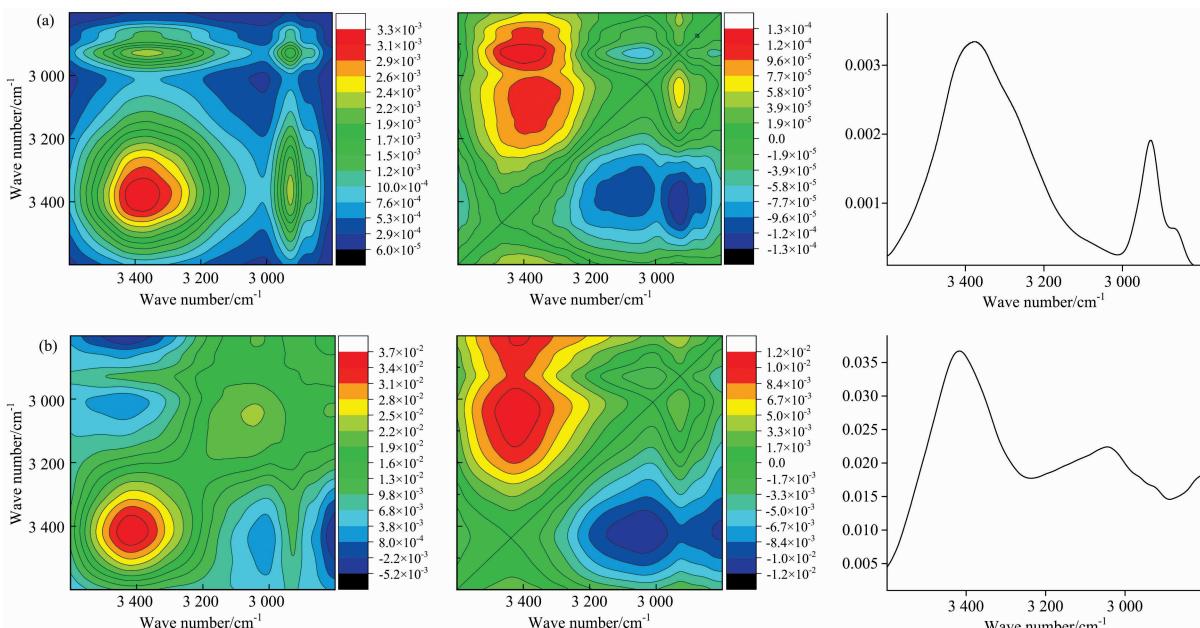
## 2.2 生物炭的 2D-PCIS 分析

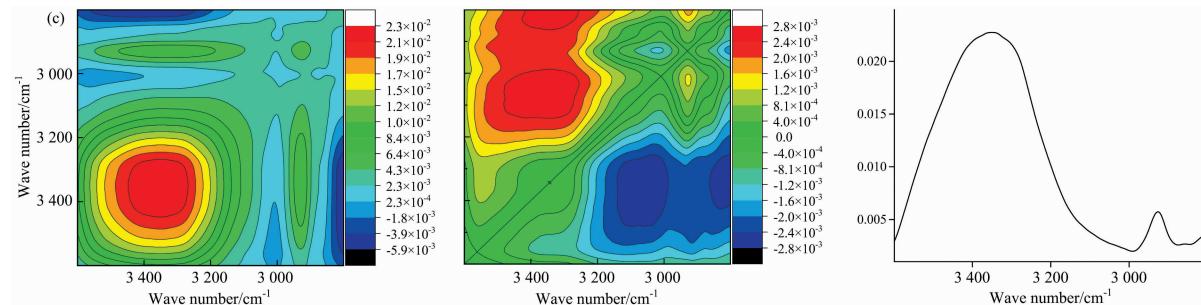
为了更好的分析生物炭官能团受温度的影响，利用一维红外数据进行相关分析并扩展到二维，得到二维红外相关同步、异步谱图及自动峰强度图。由图 1 所知，3 种生物炭的红外光谱图变化主要发生在 3 600~2 800 及 1 800~800 cm<sup>-1</sup> 波段，因此，将 FTIR 光谱分别在 3 600~2 800 及 1 800~800 cm<sup>-1</sup> 波段做二维相关分析。

### 2.2.1 3 种生物炭在 3 600~2 800 cm<sup>-1</sup> 波段的 2D-PCIS 分析

图 2 为 JF, NF 和 ZF 在 3 600~2 800 cm<sup>-1</sup> 波段的二维红外相关谱图。JF 出现 2 个自相关峰，分别位于 3 375 和

2 930 cm<sup>-1</sup> 处；NF 出现 3 个自相关峰，分别位于 3 415, 3 045 和 2 930 cm<sup>-1</sup> (肩峰) 处，而在一维图谱中 [图 1(b)] 3 045 cm<sup>-1</sup> 处的基团未被识别出来，可见，2D-PCIS 更加有利于将 NF 与其他粪便区分出来；ZF 出现 2 个自相关峰，分别位于 3 350 和 2 927 cm<sup>-1</sup> 处。不同波数对应的基团归属如表 2 所示。3 种生物炭在 3 600~2 800 cm<sup>-1</sup> 波段的自动峰变化强度高低，均为—OH 伸缩振动>—CH<sub>2</sub> 的 C—H 反对称伸缩。此外，NF 出现的烯烃 =C—H 伸缩振动介于—OH 伸缩振动和—CH<sub>2</sub> 的 C—H 反对称伸缩之间。



图 2 生物炭在 3 600~2 800 cm<sup>-1</sup> 波段的相关谱图

(a): 鸡粪生物炭; (b): 牛粪生物炭; (c): 猪粪生物炭

左: 同步谱图; 中: 异步谱图; 右: 自相关峰强度图

Fig. 2 Correlation spectra of biochars in 3 600~2 800 cm<sup>-1</sup> band

(a): Chicken manure biochar; (b): Cow dung biochar; (c): Pig manure biochar

left: synchronous spectrum; middle: asynchronous spectrum; right: auto-correlation peak intensity graph

表 2 生物炭谱峰的基团归属

Table 3 Group identification of biochar peak

峰位置/cm <sup>-1</sup>	基团归属	参考文献
3 415, 3 375, 3 350	醇、酚—OH	
3 045	烯烃=C—H	[20]
2 930	—CH <sub>2</sub> 反对称伸缩	[16]
1 705, 1 655, 1 614, 1 605	C=O	[8]
1 448, 1 440, 1 434	C=C	[16]
1 380	COO <sup>-</sup>	[21]
1 265, 1 235	羧酸 C—OH	[17]
1 108, 1 085, 1 045, 1 038	多糖 C—O 或 Si—O	[17-18]
976, 965, 957	P—O/C—H	[22]
880	C—H	[16]

3 种生物炭的—OH 和—CH<sub>2</sub> 在同步谱图中形成的交叉峰  $\Phi(3 375, 2 930)$ ,  $\Phi(3 415, 2 930)$  和  $\Phi(3 350, 2 927)$  均为正值, 表明羟基和亚甲基基团呈一致性变化, 即随着热解温度增加, 羟基和亚甲基峰强度减弱, 这和图 1 分析结果相符。异步谱图中 3 种生物炭—OH 和—CH<sub>2</sub> 形成的交叉峰  $\Psi(3 375, 2 930)$ 、 $\Psi(3 415, 2 930)$  和  $\Psi(3 350, 2 927)$  均为正值, 与同步谱图中的符号相同, 表明随着热解温度的升高, 畜禽粪便生物炭脱羟基先于脱亚甲基。此外, NF 在  $\Phi(3 045, 2 930)$  处的交叉峰为正, 而  $\Psi(3 045, 2 930)$  处的交叉峰符号为负, 表明亚甲基变化先于烯烃 =C—H。

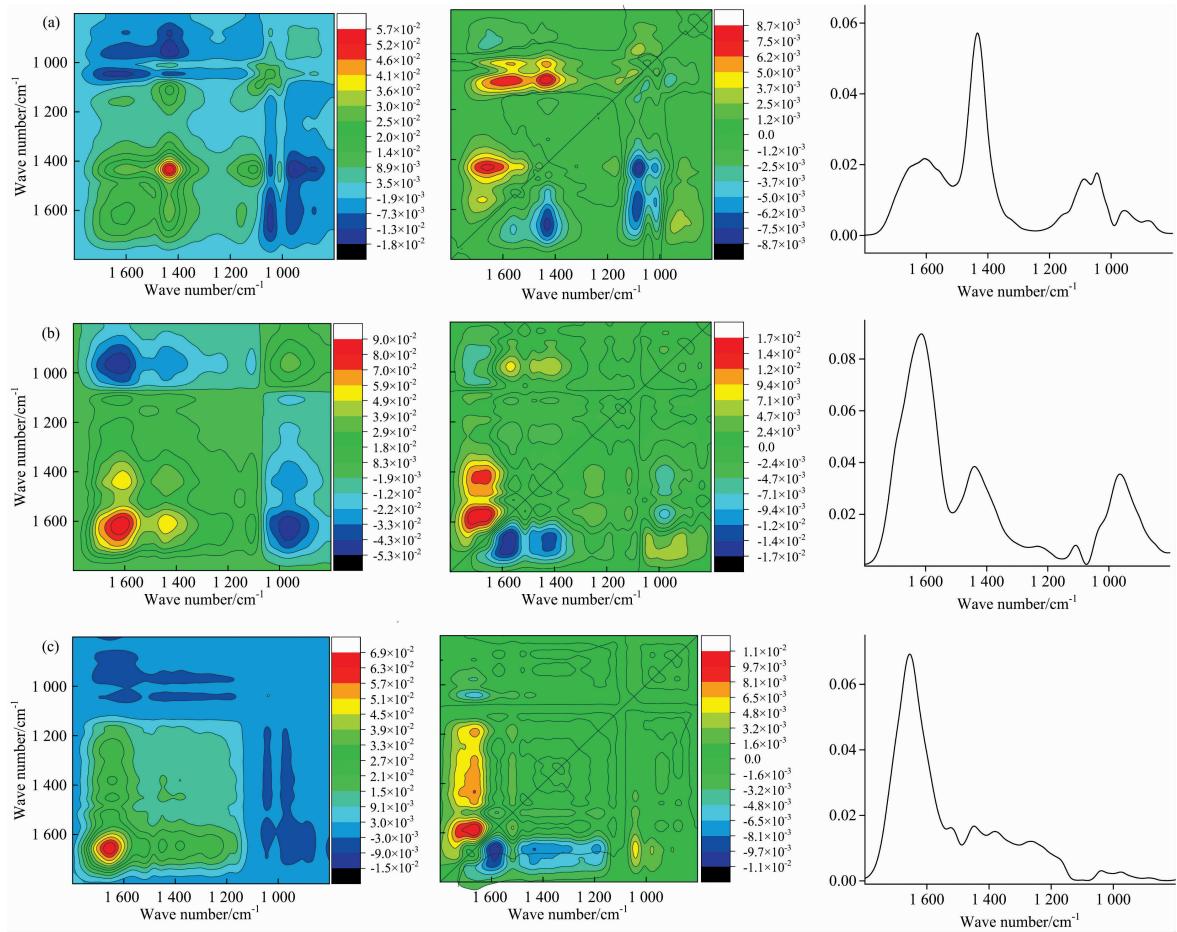
图 4(a, b, c) 分别为 JF, NF 和 ZF 的羟基和亚甲基的相对峰强度变化趋势图, 3 种生物炭的羟基均有显著降低。同时, JF 的羟基降低程度明显高于 NF 和 ZF, 这可能由于 NF 和 ZF 中含有的部分伯醇基(C—OH)在生物质水分脱除过程中具有一定贡献<sup>[19]</sup>, 因此, 自由羟基的下降程度相对 JF 较低。此外, JF 和 NF 分别在 400 和 500 °C 有上升的趋势, 这可能是因为该温度下生物炭芳环发生断裂导致更多的羟基暴露出来。JF 的亚甲基变化趋势和羟基相同, 随着热解温度升高呈指数式降低。不同的是, 随着热解温度升高, NF 和 ZF 的亚甲基先增加, 均在 300 °C 达到最大, 随着热解温度进一步升高, 吸收峰强度逐渐下降。

2.2.2 3 种生物炭在 1 800~800 cm<sup>-1</sup> 波段的 2D-PCIS 分析

图 3 为 JF, NF 和 ZF 在 1 800~801 cm<sup>-1</sup> 波段的二维红外相关谱图。从自相关峰强度图中可以看出 JF 升温过程中出现 6 个主要自相关峰, 分别位于 1 605, 1 434, 1 085, 1 045, 957 和 880 cm<sup>-1</sup>; NF 升温过程中出现 5 个主要自相关峰, 分别位于 1 614, 1 440, 1 235, 1 108 和 965 cm<sup>-1</sup> 处; ZF 出现了 6 个自相关峰, 分别位于 1 655, 1 448, 1 380, 1 265, 1 038 和 976 cm<sup>-1</sup> 处。不同波数对应的基团归属如表 2 所示。3 种生物炭在升温过程中引起的官能团变化相似, 但各官能团的变化强度有所不同, 其中, JF 官能团变化强度依次为芳环 C=C > C=O > Si—O 或 C—O>P—O>C—H; NF 为 C=O > C=C 和 P—O/C—H > C—OH 和 C—O/Si—O; ZF 为 C=O > C=C > COO<sup>-</sup> > 羧酸 C—OH > P—O/C—H, C—O/Si—O。

同步谱图中交叉峰符号可以得出官能团之间是否存在相同或相异的变化趋势, 由图 3(左)可知, JF 的 C=C, C=O, C—O/Si—O 峰与其 P—O/C—H 的峰强变化相反。NF 的 C=C, C=O, C—O/Si—O 和羧酸 C—OH 峰的变化与其 P—O/C—H 峰变化相反。ZF 的 C=C, C=O, COO<sup>-</sup> 和羧酸 C—OH 峰与 P—O/C—H, C—O/Si—O 的峰强变化相反。根据图 3 同步谱和异步谱图中的交叉峰符号, 得出生物炭官能团变化的先后顺序。JF 中 C—O/Si—O 最先发生变化, 其次是 C=O 断裂, 再是 C=C 断裂, 最后发生 C—H/P—O 的变化; NF 中 C=O 断裂先于 P—O/C—H 先于 C—OH 先于 C—O/Si—O, 最后是 C=C 断裂; ZF 先发生 C=O 断裂, 其次是 C=C, COO<sup>-</sup> 和羧酸 C—OH 的变化, 最后是 C—O/Si—O 和 P—O/C—H 的增加。

图 4(d, e, f) 分别为 JF, NF 和 ZF 的 C=O, C=C 等特征峰的相对峰强度变化趋势图, 与亚甲基的 C—H 变化相反, JF 的芳环 C—H 逐渐升高, NF 和 ZF 先减低, 在 300 °C 后逐渐增加, 芳环稠化开始发生。在整个热解过程中, JF 和 NF 的羧基 C=O 在 300 °C 前均有上升, 这可能是在低温热解下部分含氧官能团向羧基 C=O 转化, 之后被取代、聚合而逐渐降低<sup>[20]</sup>。相应的, JF 和 NF 的 C—O 官能团在 300 °C 之后均有增加, 在 500 °C 之后因 C—O 开始生成醚类结构

图 3 生物炭在 1800~800 cm<sup>-1</sup> 范围内的相关谱图

(a): 鸡粪生物炭; (b): 牛粪生物炭; (c): 猪粪生物炭; 左: 同步谱图; 中: 异步谱图; 右: 自相关峰强度图

Fig. 3 Correlation spectra of biochars in 1800~800 cm<sup>-1</sup> band

(a): Chicken manure biochar; (b): Cow dung biochar; (c): Pig manure biochar

left: synchronous spectrum; middle: asynchronous spectrum; right: auto-correlation peak intensity graph

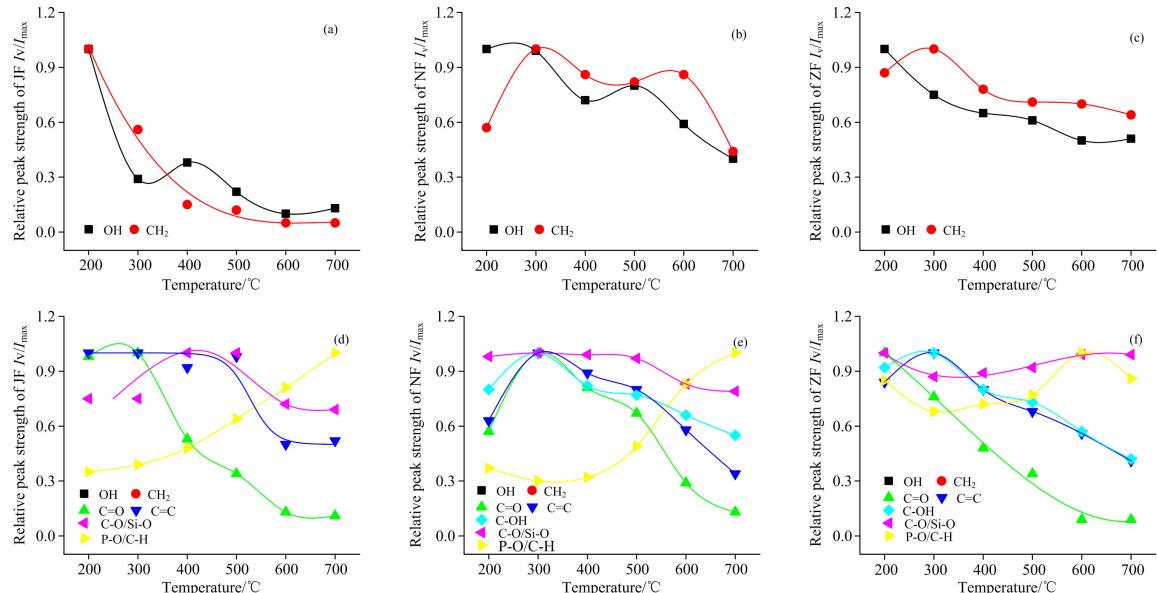


图 4 相对峰强度变化趋势图

Fig. 4 Variation in relative intensities of groups

而降低<sup>[9]</sup>。ZF 在不断升温过程中, C=O 持续降低, 其 C—O 含量在 300 ℃之后也在持续增加。此外, JF 的芳环结构在 500 ℃遭到显著破坏, 而 NF 和 ZF 在 300 ℃就已经被破坏。

### 3 结 论

(1) 3 种生物炭在 3 600~2 800 cm<sup>-1</sup> 波段的二维红外相关光谱中羟基吸收峰最强, 亚甲基次之。此外, 羟基和亚甲基变化趋势一致(均降低), 但随着热解温度升高, 脱羟基先于脱亚甲基。

(2) 3 种生物炭在 1 800~800 cm<sup>-1</sup> 波段的二维红外相关光谱中的相关峰主要由 C=O, C=C, C—O, P—O/C—H 等的变化引起, 其中 C=O 和 C=C 基团变化较为强烈,

且 3 种生物炭 C=O 断裂均先于 C=C。JF 的 C—O/Si—O 变化先于 P—O/C—H, NF 的 P—O/C—H 变化先于 C—O/Si—O, 而 ZF 的 C—O/Si—O 与 P—O/C—H 变化同时发生。

(3) 随着热解温度的升高, 3 种生物炭的羟基逐渐降低。JF 的亚甲基含量于 200 ℃开始逐渐降低, 而 C=O 在 300 ℃时才发生明显的缩合破裂, C—O/Si—O 于 300 ℃后出现升高并于 500 ℃显著降低, 同时, 其芳香化程度逐渐增强, 芳环结构于 500 ℃后破坏显著。而 NF 和 ZF 的亚甲基、C=C, C—OH 先升高, 300 ℃达到最大, 之后逐渐减弱, 它们的 P—O/C—H 则先降低, 300 ℃之后逐渐增大。ZF 和 NF 的 C=O 分别从 200 和 300 ℃发生断裂。

### References

- [1] WANG Tie-ling(王铁灵). China Animal Industry(中国畜牧业), 2016, (21): 38.
- [2] Cantrell K B, Hunt P G, Uchimiya M, et al. Bioresource Technology, 2012, 107(2): 419.
- [3] Jiang Z Y, Yin W, Sui-Cheng H E. Phosphate & Compound Fertilizer, 2008, 23(4): 37.
- [4] ZHANG Tian, BU Mei-dong, GENG Wei(张田, 卜美东, 耿维). Chinese Journal of Ecology(生态学杂志), 2012, 31(5): 1241.
- [5] Ro K S, Cantrell K B, Hunt P G. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(20): 10125.
- [6] Arif M, Ali K, Jan M T, et al. Field Crops Research, 2016, 195: 28.
- [7] Tang J, Li X, Luo Y, et al. Chemosphere, 2016, 152: 399.
- [8] LI Fei-yue, TAO Jin-guo, WANG Jian-fei, et al(李飞跃, 陶进国, 汪建飞, 等). Chinese Journal of Environmental Engineering(环境工程学报), 2017, (6): 390.
- [9] LI Fei-yue, WANG Jian-fei, XIE Yue, et al(李飞跃, 汪建飞, 谢越, 等). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2015, 31(4): 266.
- [10] LIU Biao, DONG Ya-bin, HE Tao, et al(刘标, 董亚斌, 何涛, 等). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2016, 32(10): 232.
- [11] Noda I. Vibrational Spectroscopy, 2012, 60(5): 146.
- [12] Noda I. Journal of Molecular Structure, 2006, 799(1): 2.
- [13] Chen H, Lin G, Wang X, et al. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2016, 8(1): 013112.
- [14] Chen Y, Liu B, Yang H, et al. Fuel, 2014, 137: 41.
- [15] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4): 1247.
- [16] Yang H, Yan R, Chen H, et al. Fuel, 2007, 86(12): 1781.
- [17] YU Zi-xuan, YANG Jing-jing, WANG Yu-yan, et al(于子旋, 杨静静, 王语嫣, 等). Chinese Journal of Applied Ecology(应用生态学报), 2016, 27(6): 2015.
- [18] Meng J, Feng X, Dai Z, et al. Environmental Science & Pollution Research International, 2014, 21(11): 7035.
- [19] Xin S, Yang H, Chen Y, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, (16): 263.
- [20] Harvey O R, Herbert B E, Kuo L J, et al. Environmental Science & Technology, 2012, 46(19): 10641.
- [21] XIAO He-lan, SUN Su-qin, ZHOU Qun, et al(肖和兰, 孙素琴, 周群, 等). Journal of Atomic and Molecular Physics(原子与分子物理学报), 2003, 20(2): 211.
- [22] Jiang W, Saxena A, Song B, et al. Langmuir, 2004, 20(26): 11433.

## Two-Dimensional Perturbation Correlation Infrared Spectroscopy Analysis of Animal Manure Biochar

GUI Xiang-yang<sup>1,2</sup>, LIU Chen<sup>3</sup>, XU Ji-hong<sup>1</sup>, DUAN Fang-lei<sup>1</sup>, FANG Shu-wei<sup>1</sup>, LI Fei-yue<sup>1\*</sup>

1. College of Resource and Environment, Anhui Science and Technology University, Fengyang 233100, China

2. China-UK Low Carbon College, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China

3. School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209, China

**Abstract** More attention has been paid to biochar which has been hot research area as a novel environmental functional material due to its special structure and physicochemical properties, it has multiple environmental benefits such as pollution remediation, soil improvement, carbon sequestration and emission reduction. The physicochemical properties of biochar were determined by the types and distribution of surface functional groups. Pyrolysis temperature and material type are two important factors affecting functional groups of biochar. In this article, animal manure biochars were prepared under different temperature from 200 °C to 700 °C with the materials of chicken manure, dairy manure and pig manure. On the basis of traditional one-dimensional infrared spectrum analysis, the change tendency of functional groups of animal manure biochars with the increase of pyrolysis temperature was revealed using the method of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) combined with two-dimensional correlation analysis, providing a theoretical basis for better research on structure-activity relationship of biochar. The results showed that with the increase of pyrolysis temperature, which variations mainly existed in the unceasing weakening of alcohols and phenols —OH peak and aliphatic —CH<sub>2</sub> peak of manure biochar, among which the changes of chicken manure were the most obvious. Furthermore, the changing intensity of —OH was higher than —CH<sub>2</sub> and was removed before —CH<sub>2</sub> in the range of 3 600~2 800 cm<sup>-1</sup>. The number of auto-peaks was 6, 5, 6 respectively in the two-dimensional perturbation correlation infrared spectroscopy of chicken, dairy and pig manure biochar. The changing intensity of each auto-peak was (chicken manure biochar) aromatic C=C > C=O > Si—O/C—O>P—O/C—H; (dairy manure biochar) C=O > C=C and P—O/C—H>C—OH, C—O/Si—O; (pig manure biochar) C=O > C=C >COO<sup>-</sup> >Carboxylic C—OH>P—O/ C—H=C—O /Si—O. The groups of C=O and C=C broke and reconstituted, and C=O broke ahead of C=C. However, there were differences in the functional groups of different animal manure biochars, mainly the change of C—O/Si—O was prior to P—O/C—H in chicken manure biochar, while P—O/C—H in dairy manure biochar changed earlier than C—O/Si—O, and C—O/Si—O and P—O/C—H in pig manure biochar occurred simultaneously in the range of 1 800~800 cm<sup>-1</sup>.

**Keywords** Animal manure; Biochar; Fourier transform infrared spectroscopy; Two-dimensional correlation analysis; Functional groups

(Received Sep. 9, 2019; accepted Jan. 16, 2020)

\* Corresponding author