

杨晓庆,侯仔尧,常梦婷,等. 生物炭对镉污染土壤的修复研究[J]. 江苏农业科学,2015,43(6):335-337.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.06.110

生物炭对镉污染土壤的修复研究

杨晓庆¹, 侯仔尧¹, 常梦婷¹, 方正¹, 张晋华²

(1. 南京理工大学泰州科技学院, 江苏泰州 225300; 2. 南京理工大学环境与生物工程学院, 江苏南京 210094)

摘要:将自制生物炭作为改良剂投入镉污染土壤中培养 42 d 后进行分析对比,研究镉的形态以及土壤 pH 值的变化情况,探讨制备条件、投加条件对生物炭修复重金属污染土壤效果的影响及其修复机理。结果表明:400 ℃热解制备的松木生物炭以 2.0% 的投加量加入 1 mg/kg 镉污染土壤,培养 42 d 可使土壤中可交换态镉含量降低 13.52 百分点,残留态镉含量升高 18.80 百分点。

关键词:镉污染;土壤修复;改良剂;生物炭

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2015)06-0335-03

土壤重金属污染是指人类活动超出土壤背景承受值或者质量标准影响下的土壤中的重金属含量,导致农业生态环境恶化的现象。重金属长时间在土壤中滞留,使得土壤中不可降解的结构和功能发生变化,土壤中微生物受到抑制作用,重金属在土壤中逐渐累积,最终通过各种途径来危害人体健康。铜、镉、锌、铬、铅、镍、汞等是农田中的主要重金属,其中镉因移动性大、污染面积广、毒性强的特点而成为国内外研究的重点^[1-3]。

生物炭是由生物质或化石燃料等不完全燃烧产生的含碳混合物。近年来,生物炭作为一类新型炭质材料引起广泛关注,主要是因为其在土壤改良、温室气体减排以及受污染环境修复上都展现出应用潜力。生物炭在环境中具有高度稳定

性,有很大的比表面积、孔隙率和良好的离子交换能力,使得生物炭作为改良剂具有可行性。生物炭还能保留土壤养分,影响土壤的物理性质,改善土壤。生物炭作为一种具有高度稳定性的富碳物质,能够留存至少 40% 的有机碳,从而有效发挥土壤碳汇的作用,起到了增汇减排、影响气候变化的积极作用。生物炭原料是来源广泛的生物质,其热解制备过程还能产生气、油等具有前景的替代能源^[4-7]。因此,将生物炭作为改良剂吸附固定土壤中的重金属是一项具有广泛应用前景的技术。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤取自南京理工大学泰州科技学院周边农田,其基本理化性质如表 1 所示。

表 1 供试土壤理化性质

pH 值	全氮含量 (g/kg)	全磷含量 (g/kg)	总铅含量 (mg/kg)	总镉含量 (mg/kg)
6.44	2.330	0.313	97.32	0.102

收稿日期:2014-07-15

基金项目:2014 年江苏省大学生实践创新训练计划(编号:201413842011Y)。

作者简介:杨晓庆(1982—),女,江苏泰州人,硕士,讲师,主要从事土壤金属污染的教学与研究工作。E-mail:yangxq0214@163.com。

通信作者:张晋华,博士,副教授,主要从事水污染控制工程的教学与研究工作。E-mail:jhzhang_123@yahoo.com.cn。

类、桡足类,获得足够的饵料。相关分析表明,枝角类、桡足类与环境因子存在一定的相关性,但相关性不显著。施有机肥、投加大草是发塘池培育生物饵料的传统方法^[11]。本次发塘过程中施加有机肥促进了轮虫增殖,但施肥频度过低;投加大草对枝角类、桡足类增殖有一定促进作用。

参考文献:

- [1] 李敏,安苗,叶逢春,等. 草鱼发塘池浮游生物的测定与分析[J]. 水利渔业,2008,28(1):88-90.
- [2] 国家环境保护局编辑委员会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2002:243-281.
- [3] 王家楫. 中国淡水轮虫志[M]. 北京:科学出版社,1961:1-288.
- [4] 胡鸿钧,魏印心. 中国淡水藻类:系统生态及分类[M]. 北京:科学出版社,2006.
- [5] 章宗涉,黄祥飞. 淡水浮游生物研究方法[M]. 北京:科学出版

社,1991:333-344.

- [6] 唐汇娟. 武汉东湖浮游植物生态学研究[D]. 武汉:中国科学院水生生物研究所,2002.
- [7] 刘霞,陆晓华,陈宇炜. 太湖北部隐藻生物量时空动态[J]. 湖泊科学,2012,24(1):142-148.
- [8] Nagata T, Hanazato T. Different predation impacts of two cyclopoid species on a small-sized zooplankton community: an experimental analysis with mesocosms[J]. Hydrobiologia, 2006, 556(1): 233-242.
- [9] 侯磊,王庆,杨宇峰. 珠江广州河段轮虫群落结构特征与水质生态学评价[J]. 暨南大学学报:自然科学与医学版,2011,32(3):311-318.
- [10] 陈光荣,钟萍,张修峰,等. 惠州西湖浮游动物及其与水质的关系[J]. 湖泊科学,2008,20(3):351-356.
- [11] 成永旭. 生物饵料培养学[M]. 北京:中国农业出版社,2005:121-136.

以小麦秸秆、牛粪、松木为原料热解自制生物炭作为土壤改良剂。

1.2 生物炭的制备

本试验制备生物炭采用低温限氧升温方法。取适量预处理后的材料,填入密闭容器,充满后密封,置于马弗炉中缺氧炭化,设置马弗炉温度分别为 200、400、600 ℃,达到最终温度后继续加热炭化 4 h,待冷却至室温后取出,用 1 mol/L 的稀硝酸洗去灰分,再用蒸馏水洗涤至中性,100 ℃ 下烘 12 h,密闭保存。

1.3 修复方法

将供试土壤风干、粉碎后过 40 目筛,加入镉原液进行污染处理,形成镉单一污染土壤,其中镉的施加量为 1 mg/kg。稳定平衡 2 周后装杯,每杯 500 g。

以秸秆、松木、牛粪为原料,热解制备生物炭作为改良剂,投入供试土壤中培养,每隔 1 d 给土壤补充水分,保持土壤湿润,在室温下平衡,分别在 7、21、42 d 时取样测定土壤的镉总量和各形态含量。

1.4 分析方法

土壤 pH 值采用 pH 计测定;土壤镉总量采用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 消煮法测定;土壤镉化学形态采用 Tessier 的 5 步连续提取法测定。

2 结果与分析

2.1 制备材料对镉污染土壤修复的影响

2.1.1 对土壤 pH 值的影响 以 2.0% 的投加量将秸秆生物炭、松木生物炭、牛粪生物炭分别加入供试土壤中,在 7、21、42 d 时取样测定土壤 pH 值,结果如图 1 所示。

分别加入 400 ℃ 下制备的松木、秸秆、牛粪 3 种生物炭(分别以 400 ℃ 松木生物炭、400 ℃ 秸秆生物炭、400 ℃ 牛粪生物炭表示,下文同),培养 7、21、42 d 后,土壤的 pH 值均有所上升。培养 42 d 后,与对照(pH 值 = 6.44)相比,加入松木、秸秆、牛粪生物炭的土壤 pH 值分别提高了 0.67、0.50、0.44。随着时间的变化,不同改良剂对土壤 pH 值的影响各不相同。投加松木生物炭后的 pH 值变化比较明显,从培养 7 d 时测定的 6.57 至培养 42 d 时的 7.11,提高了 0.54;其次是秸秆、牛粪生物炭,培养 42 d 测定值比培养 7 d 均提高了 0.36。

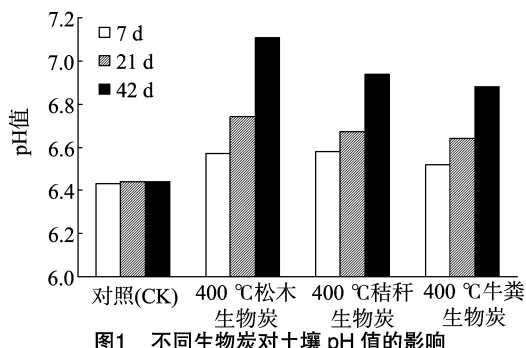


图1 不同生物炭对土壤 pH 值的影响

由 3 种改良剂对土壤 pH 值影响的对比可知,3 种改良剂对土壤 pH 值的影响由大到小为:松木生物炭 > 秸秆生物炭 > 牛粪生物炭。松木生物炭改良剂可以最大化地通过升高

土壤的 pH 值来固定土壤中的镉。在加入松木生物炭改良剂后,土壤 pH 值虽然增长较快,但培养 42 d 时土壤 pH 值并没有超过 7.5。须要继续取样测定其变化,防止土壤变得过于碱性,而不适合植物生长。

2.1.2 对土壤中镉形态变化的影响 以 2.0% 的投加量将秸秆生物炭、松木生物炭、牛粪生物炭分别加入供试土壤中,在培养 42 d 时取样测定土壤中镉的各形态含量。

图 2 显示了在镉污染土壤中加入制备的松木生物炭、秸秆生物炭、牛粪生物炭后,污染土壤中镉形态分布的变化。与对照相比,投加松木生物炭、秸秆生物炭、牛粪生物炭培养 42 d 后,土壤中镉的可交换态含量分别降低了 13.52、9.98、10.82 百分点,投加松木生物炭的土壤可交换态镉降低的幅度最大。投加松木、秸秆、牛粪 3 种生物炭后,土壤中残留态镉含量都呈明显的上升趋势,分别增长了 18.80、10.46、7.71 百分点。由此可见,对镉污染土壤修复效果最好的是松木生物炭,秸秆生物炭与牛粪生物炭修复效果相当,这与以往的研究报道相类似。

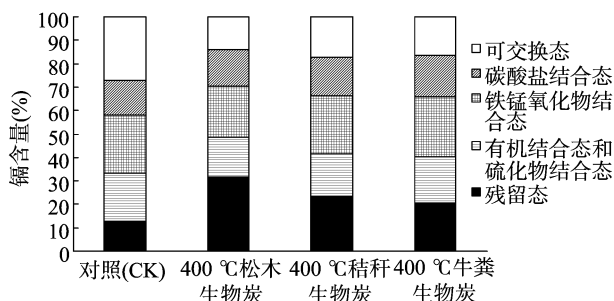


图2 不同生物炭对镉污染土壤中镉形态变化的影响

生物炭含有大量碱性物质(碳酸盐类和氧化物类),使土壤微域 pH 值增加,在本试验中松木生物炭使土壤 pH 值提高了 0.67(培养 42 d),使得镉通过配位、沉淀等作用被固定下来,降低了土壤中镉的活性,从而固定了土壤中的镉。生物炭具有较大的比表面积和很强的吸附能力,可以直接吸附污染土壤中的镉。生物炭还含有大量有机官能团,可与金属离子发生配位,能够螯合土壤中的镉,降低土壤中镉的活性。生物炭的施用改变了原有土壤和镉的平衡,活性镉被生物炭吸附、钝化,从而减少了土壤中活性镉源,达到钝化修复重金属污染土壤的目的。

2.2 制备温度对镉污染土壤修复的影响

将 200、400、600 ℃ 下热解制得的松木生物炭以 2.0% 的投加量投入镉污染土壤中,培养 42d 后取样测定镉的各形态含量,分析对比不同制备温度下松木生物炭对镉污染土壤的修复效果。

由图 3 可见,添加不同热解温度下制备的松木生物炭都能够明显降低镉污染土壤中可交换态镉的含量。添加松木生物炭培养 42 d 后,土壤中可交换态镉的含量较对照下降了 10.92 ~ 13.52 百分点;残留态含量则较对照上升了 15.64 ~ 18.80 百分点。其中 400 ℃ 下制备的松木生物炭对土壤中镉的形态变化影响最大,残留态镉含量较对照上升了 18.80 百分点,可交换态镉含量较对照下降了 13.52 百分点。这可能是由于不同温度制得的生物炭产率和灰分含量不同,导致生物炭的 pH 值和表面结构不同,进而影响了修复效果。随着

温度的升高,原材料进行炭化,物质内部发生孔熔产生较多的孔隙,生物炭吸附性能提高,因此 400 ℃ 松木生物炭修复效果优于 200 ℃ 松木生物炭;但随着温度的增高,会使得原来生成的孔隙不断扩大,物质内部熔化现象加剧,堵塞部分孔隙,烧失率和灰分增加,使得产物产率和吸附性能降低,因此 400 ℃ 松木生物炭修复效果优于 600 ℃ 松木生物炭。

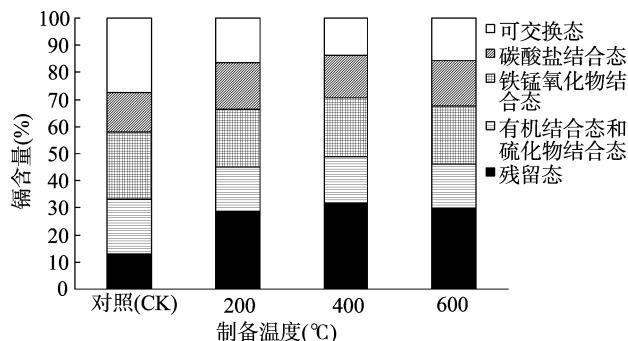


图3 松木生物炭制备温度对镉污染土壤修复的影响

比较 3 个温度制备的松木生物炭对镉污染土壤的修复效果表明:400 ℃ 松木生物炭 > 600 ℃ 松木生物炭 > 200 ℃ 松木生物炭,400 ℃ 生物炭拥有大的孔隙率和比表面积,对镉污染土壤的修复效果最好。

2.3 投加量对镉污染土壤修复的影响

将 400 ℃ 热解制得的松木生物炭分别以 0.2%、2.0%、5.0% 的投加量投入镉污染土壤中,培养 42 d 后取样测定镉的各形态含量,分析对比松木生物炭不同投加量对镉污染土壤的修复效果。

由图 4 可知,400 ℃ 松木生物炭不同投加量对镉污染土壤的修复效果不同。按 0.2%、2.0%、5.0% 的投加量分别培养 42 d 后,土壤中可交换态镉的含量较对照下降了 8.28 ~ 14.50 百分点,残留态含量则较对照上升了 15.11 ~ 18.89 百分点。添加 5.0% 的松木生物炭对土壤中镉的形态变化影响最大,残留态镉含量较对照提高了 18.89 百分点,可交换态镉含量较对照下降了 14.50 百分点,这说明添加 5.0% 松木生物炭后,土壤中的镉活性大大降低。

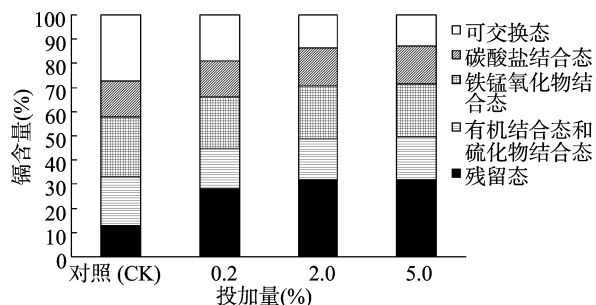


图4 生物炭投加量对镉污染土壤修复的影响

比较 3 个投加量的松木生物炭对镉污染土壤的修复效果,结果表明:5.0% 投加量 > 2.0% 投加量 > 0.2% 投加量,即生物炭的投加量越大,土壤中镉被吸附固定的量就越多,土壤中镉的活性降低,土壤修复效果越好。2.0% 投加量与 5.0% 投加量的固定效果差距不是很大,对于低浓度的土壤镉污染修复,投加 2.0% 的松木生物炭已经可以取得较好的土壤修复效果。

2.4 修复时间对镉污染土壤修复的影响

将 400 ℃ 热解制得的松木生物炭分别以 2.0% 的投加量投入镉污染土壤中,培养 7、21、42 d 后取样测定镉的各形态含量,分析对比不同修复时间对镉污染土壤的修复效果。

如图 5 可知,施入松木生物炭后,随着时间的增加,可交换态镉含量不断降低,残留态镉含量则不断升高,碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和硫化物结合态镉含量则变化不大,呈波动状或基本持平。表明在短期的培养过程中,镉在土壤中的形态转化主要是由可交换态镉向碳酸盐结合态镉及残留态镉转化。

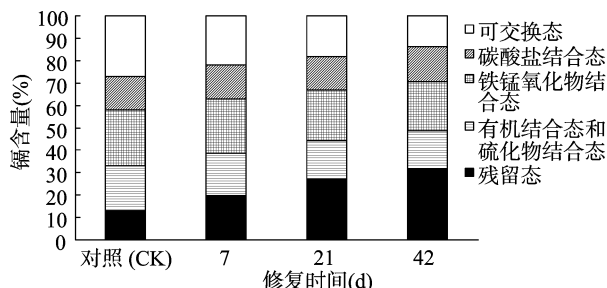


图5 修复时间对镉污染土壤修复的影响

培养 21 d 与培养 7 d 相比,松木生物炭使土壤中可交换态镉含量降低了 3.64 百分点,残留态镉含量升高了 7.73%;培养 42 d 与培养 21 d 相比,土壤中可交换态镉含量降低了 4.34 百分点,残留态镉含量升高了 4.36 百分点。数据显示,随着时间的增加,松木生物炭改良剂能够持续对镉污染土壤进行修复,且投加时间越久,修复效果越好。

3 结论

分析不同条件下松木生物炭对镉污染土壤的修复效果表明,松木生物炭修复镉污染土壤的最佳修复方案是:400 ℃ 热解制备的松木生物炭以 2% 的投加量加入镉污染土壤,培养 42 d,可使土壤中可交换态镉含量降低 13.52 百分点,残留态镉含量升高 18.80 百分点。用松木生物炭作为改良剂修复土壤镉污染,不但能够长时间有效地固定土壤中的镉,同时还能够改善表土中的营养成分,影响土壤的物理性质,减少种植作物对化肥的需求,降低农业成本,具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 康 浩,石贵玉,潘文平,等. 镉对植物毒害的研究进展[J]. 安徽农业科学,2008,36(26):11200-11201,11204.
- [2] 罗绪强,王世杰,张桂玲. 土壤镉污染及其生物修复研究进展[J]. 山地农业生物学报,2008,27(4):357-361.
- [3] 郑喜坤,鲁安怀,高 翔,等. 土壤中重金属污染现状与防治方法[J]. 土壤与环境,2002,11(1):79-84.
- [4] 何绪生,张树清,余 雕,等. 生物炭对土壤肥料的作用及未来研究[J]. 中国农学通报,2011,27(15):16-25.
- [5] 安增莉,侯艳伟,蔡 超,等. 水稻秸秆生物炭对 Pb(II) 的吸附特性[J]. 环境化学,2011,30(11):1851-1857.
- [6] Woolf D. Biochar as a soil amendment: a review of the environmental implications[M]. Swansea: Swansea University, 2008:132-139.
- [7] 袁金华,徐仁扣. 稻壳制备的生物质炭对红壤和黄棕壤酸度的改良效果[J]. 生态与农村环境学报,2010,26(5):472-476.