

朱园芳,朱华军,刘玉学,等. 2种生物炭对复合污染土壤中重金属形态的影响[J]. 江苏农业科学,2020,48(5):255-258.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.05.050

2种生物炭对复合污染土壤中重金属形态的影响

朱园芳¹,朱华军¹,刘玉学²,林德坡¹,马力¹,张志鹏¹

(1. 浙江绿垚生态环境有限公司,浙江杭州 310000; 2. 浙江省农业科学院,浙江杭州 310000)

摘要:采用五步连续提取法研究了2种生物炭对复合污染土壤中Cu、Pb、Zn和Cd的化学提取态的影响。结果表明,施加2种生物炭后,土壤中4种重金属生物有效态的含量均下降。对照处理中4种重金属主要以残渣态的形式存在,其中Zn、Pb、Cd和Cu所占的比例分别为79.0%、77.5%、75.0%和63.0%。施加猪粪生物炭后,Zn、Pb和Cd水溶态与交换态占总含量的比例下降,Pb、Cu和Cd的残渣态所占比例增加。施加稻壳生物炭后,Pb和Cd的残渣态所占比例增加,碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、水溶态与交换态比例均下降;Zn和Cu的碳酸盐结合态比例下降,残渣态比例增加。添加猪粪生物炭和稻壳生物炭后Pb、Cu的残渣态比例分别增加了8.4%、5.8%和7.9%、9.5%;表明添加2种生物炭可以降低Pb、Cu的有效性,但比例相差不大。

关键词:生物炭;污染土壤;重金属;形态

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)05-0255-04

生物炭(biochar)是指在氧气供应不足的条件
下,生物残体在高温下缓慢热解产生的一类不易溶
解、稳定度高且碳素含量比较丰富的物质,是黑炭
的一种^[1]。目前最常见的生物炭有稻壳炭、猪粪炭
和秸秆炭等^[2],其主要组成元素为大量元素C、H、O
等,最大的特点是含C量极高,烷基和芳香结构也
是生物炭中最重要的组成成分^[3]。与其他材料相
比,生物炭的比表面积相对较大、容重较小、稳定性
强以及对重金属的吸收能力强^[4],现已应用在土壤
修复、水体净化等领域^[5-7]。作为一种土壤添加剂,
生物炭不但可以改善土壤问题、提高农作物产量还
有提高土壤碳库的作用^[8],同时还可以降低土壤中

的重金属含量和有机污染物浓度等^[9]。生物炭的
来源广,是一种成本低、效益高的环保材料,有益于
其在生态修复中推广应用^[10]。

原材料、热解温度、时间等条件的不同导致生
物炭的结构、比表面积等理化性质呈现多样性,因
此其对重金属的吸附效果也会有较大区别。Xu等
的试验结果表明,牛粪生物炭对去除重金属Cu、Pb、
Zn、Cd比稻壳炭的效果更好^[11]。刘莹莹等通过对
不同种类生物炭在溶液中对Cd²⁺和Pb²⁺的吸附效
果进行了研究,试验结果显示,玉米秸秆炭能更有
效地吸附水溶液中的Cd²⁺和Pb²⁺^[12]。但现有的研
究多集中在选择单一材料在不同温度条件下制备
的生物炭对重金属的钝化效果或者对单一污染的
土壤修复方面,而对重金属复合污染土壤的修复研
究较少。本试验以水稻壳和猪粪生物炭为研究材
料,在400℃下制备生物炭,研究生物炭对土壤重
金属形态的影响及不同种类生物炭对污染土壤的
修复效果,

收稿日期:2019-02-22

基金项目:国家自然科学基金(编号:41701334)。

作者简介:朱园芳(1991—),女,河南周口人,硕士,助理工程师,主要
从事土壤重金属污染的修复研究。E-mail: 1358273512@
qq.com。

[23] 谢国兴,陈正锦,鲍胜华,等. 河蟹生态健康养殖池塘中水草的栽培[J]. 水产养殖,2013,34(12):45-47.

[24] 纪连元,王建民,王桂民,等. 蟹塘伊乐藻高效、生态管护技术[J]. 水产养殖,2017,38(2):40-41.

[25] 淡水池塘养殖水排放要求:SC/T 9101—2007[S].

[26] 生活饮用水水源水质标准:CJ 3020—1993[S].

[27] Chu L, Wang J. Denitrification of groundwater using PHBV blends in packed bed reactors and the microbial diversity [J]. Chemosphere, 2016, 155:463-470.

[28] Yang Z, Yang L, Wei C, et al. Enhanced nitrogen removal using solid carbon source in constructed wetland with limited aeration [J]. Bioresource Technology, 2018, 248(B):98-103.

[29] 李谷,吴振斌,侯燕松,等. 养殖水体氮的生物转化及其相关微生物研究进展[J]. 中国生态农业学报,2006,14(1):11-15.

[30] 徐帅琳. 微生物对水产养殖水质调控作用研究[J]. 中国水产, 2016(10):112-115.

[31] 张信娣,陈瑛. 光合细菌对养殖水体的调节作用[J]. 水利渔业, 2007, 27(1):80-82.

探究生物炭在复合污染土壤修复方面的潜能。

1 材料与方法

1.1 试验材料及处理

试验所用土壤来自浙江杭州某厂,取 0~20 cm 的表层土,将采集的土壤去除碎石和树枝等,放置于阴凉处风干,粉碎后过 5 mm 筛,备用。取适量风干土壤样品,测定其基本理化性质,其 pH 值为 7.41,有机碳含量为 38.46 mg/kg,Cu、Cd、Pb、Zn 的含量分别为 3 551.53、27.19、762.66、1 785.07 mg/kg。

试验设置 3 个处理,各处理设置 3 个平行。取适量的污染土分别装入体积为 2.0 L 的塑料盆中,自然老化 30 d。然后分别添加 2% (质量分数) 的水稻壳生物炭和猪粪生物炭,对照处理为不添加生物炭。将生物炭与土壤均匀混合后放置于温室中培养 30 d,每隔 1 d 浇 1 次水,使其含水量保持在 25%~30% 之间^[13]。取适量培养后的土,自然风干后磨细过筛,测定土壤 pH 值和各种形态的重金属含量。

1.2 生物炭的制备

本试验所用的水稻壳采集自浙江省农业科学院。首先将收获的水稻壳用自来水清洗干净,再用超纯水冲洗。擦干表面水分后剪碎,然后将洗净的样品在 105 °C 下杀青 30 min,70 °C 烘干 48 h 至恒质量,磨碎,过 2 mm 筛,备用。猪粪采集自浙江省杭州市某大型养猪场。将猪粪风干,磨碎,过 2 mm

筛,备用。具体制备过程如下:称取适量过筛后的水稻壳和猪粪,分别转入广口陶瓷烧杯中,然后将广口陶瓷烧杯装入真空管式炉的炉管内,设置好参数,以 10 °C/min 的速率升温至 400 °C,热解 3 h,自然冷却至室温后取出,存放于干燥器内。

1.3 样品分析

通过生物炭制备前后的质量差计算生物炭的产率。灰分含量的测定参照 GB/T 17664—1999《木炭和木炭试验方法》进行。通过材料的产率和灰分含量计算原材料用于制备生物炭这一过程的净产率^[14]。土壤样品重金属用 HNO₃+HClO₄ 湿消化法消解后,用 ICP-OES 法测定重金属浓度。土壤重金属形态用 Tessier 五步连续提取法测定^[15]。

1.4 数据分析

试验数据采用 3 个平行样的平均值±标准偏差表示。用 Origin 8.0 软件作图。

2 结果与分析

2.1 2 种生物炭的基本性质

由表 1 中的数据可以看出,2 种生物炭的 pH 值均大于 7,呈碱性。从灰分含量看,水稻壳生物炭的灰分含量较低,仅为 29.30%,而猪粪生物炭的灰分含量比水稻壳生物炭高了 41.11 百分点;产率也呈现出了相似的趋势。比较 2 种材料下的净产率,存在水稻壳生物炭>猪粪生物炭,说明用水稻壳为原材料可以制备更多的含碳材料。

表 1 2 种生物炭的性质

类型	pH 值	产率 (%)	灰分含量 (%)	净产率 (%)
水稻壳	10.53 ± 0.30	34.23 ± 0.44	29.30 ± 0.54	0.24 ± 0.01
猪粪	9.51 ± 0.24	59.14 ± 0.56	70.41 ± 0.20	0.17 ± 0.01

2.2 2 种生物炭对 4 种重金属有效态含量的影响

从表 2 可以得出,添加不同种类生物炭后,土壤中有效态 Zn、Pb、Cu 和 Cd 的含量与对照相比均呈现出下降的趋势。在 2% 的添加水平下,猪粪生物炭使 Zn、Pb、Cu 和 Cd 的有效态含量分别下降了 35.47%、72.42%、16.24% 和 64.02%;水稻壳生物

炭使其分别下降了 37.33%、59.70%、15.63% 和 57.20%。由此可以看出,施加猪粪生物炭后重金属的有效态含量下降得较多。

2.3 2 种生物炭对 Cu 化学形态的影响

从图 1 可以发现,土壤中的 Cu 主要以残渣态、有机结合态和铁锰氧化物结合态为主,在 3 个处理

表 2 培养 30 d 后不同处理对土壤重金属有效态含量的影响

处理	Zn 有效态含量 (mg/kg)	Pb 有效态含量 (mg/kg)	Cu 有效态含量 (mg/kg)	Cd 有效态含量 (mg/kg)
对照	46.24 ± 2.31	8.81 ± 0.57	29.81 ± 1.52	2.64 ± 0.31
稻壳生物炭	28.98 ± 1.03	3.55 ± 0.30	25.15 ± 0.98	1.13 ± 0.09
猪粪生物炭	29.84 ± 1.00	2.43 ± 0.21	24.97 ± 1.03	0.95 ± 0.12

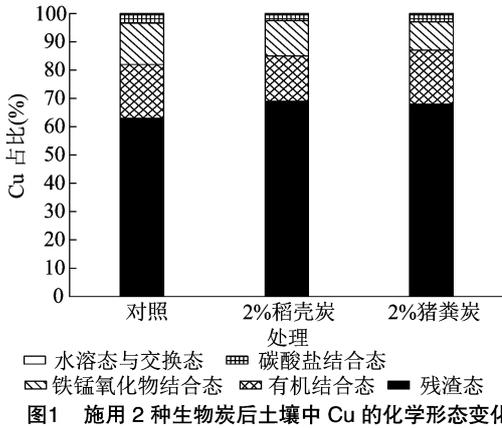


图1 施用2种生物炭后土壤中Cu的化学形态变化

中所占的比例均高于95%。对照处理中,铁锰氧化物结合态占的比例在4种重金属中最高,为14.5%,且水溶态与交换态和残渣态的比例均低于其他重金属。添加生物炭后,稻壳生物炭、猪粪生物炭处理后的土壤残渣态的比例均高于对照组(未添加生物炭),其中,添加稻壳生物炭后,残渣态比例增加了6%,而其他4种形态所占的比例均低于对照处理。

2.4 2种生物炭对Zn化学形态的影响

如图2所示,对照组中,土壤中的Zn主要以残渣态和铁锰氧化物结合态为主,超过总Zn含量的90%。其中残渣态Zn占的比例为79.0%,高于其他重金属对照组此形态的比例;但碳酸盐结合态比例低于其他3种重金属,仅为1%。添加生物炭后,铁锰氧化物结合态和有机结合态Zn的比例均高于对照组,其中添加猪粪生物炭增长的速度大于稻壳生物炭。

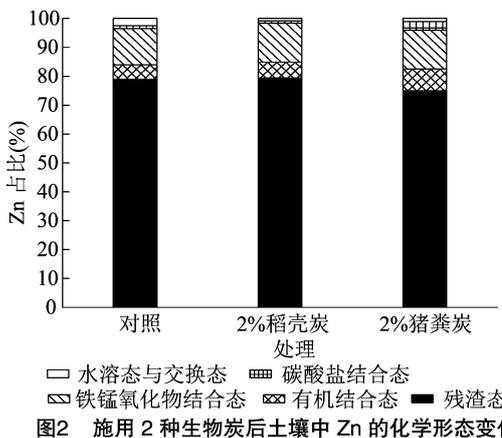


图2 施用2种生物炭后土壤中Zn的化学形态变化

2.5 2种生物炭对Cd化学形态的影响

如图3所示,对照组中Cd主要以残渣态、铁锰氧化物结合态和水溶态与交换态为主,占总Cd含量的95%以上。其中,残渣态Cd占的比例为75%;

水溶态和交换态Cd的比例为12%,高于其他重金属此形态的比例。与对照相比,添加2种生物炭后,水溶态和交换态、有机结合态Cd的比例均有所减少,残渣态Cd的比例增加,说明添加生物炭后,土壤中Cd的生物有效性下降。

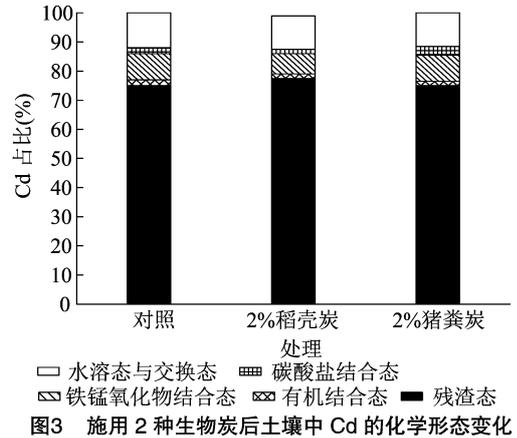


图3 施用2种生物炭后土壤中Cd的化学形态变化

2.6 2种生物炭对Pb化学形态的影响

如图4所示,在对照处理中,Pb主要以残渣态和铁锰氧化物结合态为主,约占总Pb量的85%,和Zn的形态分布相似;碳酸盐结合态占的比例为4.5%,高于其他3种重金属此形态的比例。添加2种生物炭后,残渣态比例上升,且猪粪生物炭增加的比例大于稻壳生物炭,碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、水溶态与交换态的比例降低,表明添加2种生物炭后,土壤中Pb的生物可利用率降低,迁移性降低,且猪粪生物炭的效果优于稻壳生物炭。

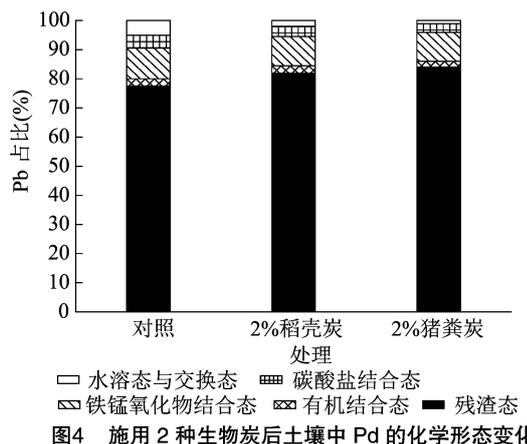


图4 施用2种生物炭后土壤中Pd的化学形态变化

3 讨论与结论

重金属在土壤中的形态不同导致其活性也会有所差别,其对土壤造成的的影响和毒性也不相同。Singh等的研究表明,水溶态与可交换态重金属的活性最大^[16]。此外,重金属的形态不同,其在土

壤中的稳定性与迁移性也不同。如水溶态与交换态重金属在土壤中的移动性强,很容易被生物吸收利用,最终导致植物重金属中毒;碳酸盐结合态重金属则不易与土壤结合,但容易从土壤中释放出来,移动能力强;而残渣态的迁移能力则很弱,不易被生物吸收利用^[17]。本试验通过五步连续提取法对4种重金属形态进行分析。结果表明,对照处理中4种重金属主要以残渣态的形式存在,其中Zn、Pb、Cd和Cu所占的比例分别为79.0%、77.5%、75.0%和63.0%。添加2种不同生物炭后4种重金属的形态均发生了变化。施加2种生物炭后,Pb、Cu残渣态占的比例增加,表明添加2种生物炭可以降低Pb、Cu的生物有效性,其中Pb增加的比例较大;Cd的残渣态比例变化不大;Zn的残渣态所占比例减少,增加了Zn的生物有效性,但施加猪粪生物炭降低的比例大于稻壳生物炭。

Lehmann等的研究表明,重金属有效态占的比例越多,生物有效性越高,重金属返溶的概率就越大,越易造成二次污染^[18]。本试验结果表明,对照处理组中水溶态和交换态比例的顺序为Cd > Pb > Zn > Cu,说明本区域污染土壤中Cd的危害性较大,风险较高。添加生物炭后,重金属Zn的铁锰氧化物结合态和有机结合态比例均上升,而其他3种重金属比例均出现了不同程度的下降,这可能与土壤的pH值和有机质含量等有关。此外,不同种类生物炭对土壤重金属形态的影响也不同。交换态和碳酸盐结合态的重金属与土壤的结合比较弱,容易被释放出来,移动性比较大^[19]。本研究发现,施加猪粪生物炭后Pb的交换态和碳酸盐结合态的比例低于稻壳生物炭,表明施加猪粪生物炭对Pb的活化作用强于稻壳生物炭,而稻壳生物炭对Zn、Cu和Cd的活化作用强于猪粪生物炭。如果将生物炭和植物修复技术联合起来,就可能有效去除土壤中的重金属。目前生物炭与黑麦草联合修复技术已有初步研究,还有待进行进一步深入研究。

参考文献:

[1]李力,刘娅,陆宇超,等. 生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J]. 环境化学,2011,30(8):1411-1421.
 [2]卜晓莉,薛建辉. 生物炭对土壤生境及植物生长影响的研究进展[J]. 生态环境学报,2014(3):535-540.
 [3]戴静,刘阳生. 生物炭的性质及其在土壤环境中应用的研究进

展[J]. 土壤通报,2013,44(6):1520-1525.
 [4]武玉,徐刚,吕迎春,等. 生物炭对土壤理化性质影响的研究进展[J]. 地球科学进展,2014,29(1):68-79.
 [5]周尊隆,卢媛,孙红文. 菲在不同性质黑炭上的吸附动力学和等温线研究[J]. 农业环境科学学报,2010,29(3):476-480.
 [6]Ahmad M, Lee S S, Dou X M, et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell- derived biochar properties and TCE adsorption in water [J]. Bioresource Technology, 2012, 118: 536-544.
 [7]Kramer R W, Kujawinski E B, Hatcher P G. Identification of black carbon derived structures in a volcanic ash soil humic acid by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. Environmental science & technology, 2004, 38(12):3387-3395.
 [8]吴成,张晓丽,李关宾. 黑碳吸附汞砷铅镉离子的研究[J]. 农业环境科学学报,2007,26(2):770-774.
 [9]Laird D A, Fleming P, Davis D D, et al. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil [J]. Geoderma, 2010, 158(3/4):443-449.
 [10]Denyes M J, Langlois V S, Rutter A, et al. The use of biochar to reduce soil PCB bioavailability to *Cucurbita pepo* and *Eisenia fetida* [J]. Science of the Total Environment, 2012, 437(20):76-82.
 [11]Xu X Y, Cao X D, Zhao L. Comparison of rice husk- and dairy manure- derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions; role of mineral components in biochars [J]. Chemosphere, 2013, 92(8):955-961.
 [12]刘莹莹,秦海芝,李恋卿,等. 不同作物原料热裂解生物质炭对溶液中Cd²⁺和Pb²⁺的吸附特性[J]. 生态环境学报,2012,21(1):146-152.
 [13]侯艳伟,曾月芬,安增莉. 生物炭施用对污染红壤中重金属化学形态的影响[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版),2011,42(4):460-466.
 [14]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.
 [15]Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particle trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7):844-851.
 [16]Singh A K, Hasnain S I, Banerjee D K. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River — A tributary of the lower Ganga, India [J]. Environmental Geology, 1999, 39(1):90-98.
 [17]韩春梅,王林山,巩宗强,等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志,2005,24(12):1499-1502.
 [18]Lehmann J, Pereira Da Silva J J, Steiner C, et al. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments [J]. Plant and Soil, 2003, 249(2):343-357.
 [19]吴新民,潘根兴. 影响城市土壤重金属污染因子的关联度分析[J]. 土壤学报,2003,40(6):921-928.