

# 磁性生物炭对土壤 Cd 的钝化性能研究

杜成琼<sup>1</sup> 肖武<sup>1</sup> 肖劲光<sup>2</sup> 王薇<sup>2</sup> 白治军<sup>1</sup> 张义<sup>2</sup>

1 中国电建中南勘测设计研究院 2 中电建环保科技有限公司

DOI:10.32629/eep.v3i1.620

**[摘要]** 本文选用玉米秸秆为原材料,利用  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和羟基磷灰石(HAP)对生物质原材料进行改性,获得磁性生物炭。在长沙县北山镇镉污染农田中,研究施加不同比例的磁性生物炭对土壤 pH 值、土壤有效态 Cd 的影响,并探讨钝化机制。其中当投加量为 6.3t/ha,12.6t/ha 及 25.2t/ha 时,pH 分别提高 0.32,0.60 和 0.90,有效态 Cd 分别降低-0.007mg/kg,0.07mg/kg 和 0.18mg/kg,线性拟合发现 pH 和有效态之间存在明显的负相关关系,结果表明磁性生物炭能有效的提高土壤 pH 值,降低镉生物有效性,实现重金属镉的钝化。

**[关键词]** 磁性生物炭; 土壤; 镉; pH; 重金属生物有效性

随着我国工业进程的迅速发展,人们在增长经济的同时,排放了大量不达标的工业废水,对土壤环境造成了严重影响,如今,重金属污染问题已经成为危害人类生存发展及全球环境的主要问题之一<sup>[1]</sup>。土壤重金属污染是一个不可逆的过程,进入环境中的重金属不能被微生物降解,可通过食物链作用积累到人体,对人体健康造成严重的危害。2014年《全国土壤调查报告》显示我国土壤重金属污染超标率高达16.1%,其中镉污染超标竟达7%<sup>[2]</sup>,镉是一类有剧毒的重金属,可造成骨质疏松、“痛痛病”等,因此,治理土壤镉污染迫在眉睫。

我国人多地少,通过休耕来修复污染土壤是不切实际的,钝化法是通过投加化学药剂来降低土壤中重金属的生物有效性,从而降低植物对重金属的吸收<sup>[3]</sup>。市面上流行的钝化剂主要是石灰、黏土矿物,含磷材料等,然而该类钝化剂容易对环境造成二次污染,导致作物减产<sup>[4]</sup>。因此,开发经济,绿色,高效的原位钝化剂成为了该领域的热点。

生物炭是由生物质在绝氧的调节下经高温热解形成,由于生物炭本身呈碱性,且具有孔隙丰富,官能团多,比表面积大等特点,因此,对重金属具有很强的吸附能力。在农田中施加能有效的钝化重金属<sup>[5]</sup>。本文选用玉米秸秆作为生物质原料,利用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和羟基磷灰石(HAP)对生物质原材料进行改性,使生物炭呈碱性,同时对重金属Cd有很强的吸附作用。研究在镉污染试验田中,施加不同比例的磁性生物炭对土壤pH值、土壤有效态Cd的影响,并探讨钝化机制。以期对农业废弃物的回收再利用及土壤镉污染治理提供新的思路。

## 1 实验

### 1.1 中试背景

试验小区地点位于湖南省长沙县北山镇某重金属中度污染农田,土壤重金属浓度为1.1mg/kg,地理位置为(28.43852°N,113.057859°E),年平均气温为20℃左右,该地区由于80,90年代上游化工厂废水的不达标排放,导致土壤重金属镉污染。该地区主要种植作物为水稻,一年两季。

### 1.2 原料及试剂

玉米秸秆购自河南省巩义市,羟基磷灰石购自武汉远城科技发展有限公司,硫酸亚铁购自济南盛世创富化工有限公司,生物炭热解厂家在江苏省溧阳市海佐机械制造有限公司。

### 1.3 生物炭的制备

购买300kg的玉米秸秆破碎粒径为2mm左右,每次取50kg破碎的玉米秸秆于40L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液(50mM)中浸渍,然后用5M的NaOH调pH到11,人工搅拌,加入100.4gHAP纳米颗粒形成HAP溶液(5mM),继续人工搅拌,使其分散均匀,过滤,晒干,将材料放于热解罐中,盖好炉盖,隔绝氧气,600℃热解,获得磁性生物炭。

### 1.4 供试土壤

试验前采集农田表层土壤(0~15cm),风干,研磨,过筛,用于分析土壤pH、有机质、有效磷、速效钾、碱解氮等理化性质,同时测定土壤总Cd中有效态Cd,结果见表1。

表1 土壤基本性质的测定

理化性质	总 Cd	有效 Cd (mg/kg)	pH	碱解氮 (mg/kg)	有效磷 (mg/kg)	速效钾 (mg/kg)	有机质 (mg/kg)
	0.74	0.34	5.1	182	15.9	91.0	36400

### 1.5 实验设计

按照试验目的,共设4个处理组,每个处理2个重复,共8个小区,生物炭的施加量分别为CK,6.3t/ha,12.6t/ha,25.2t/ha。种植水稻前1个月,先将生物炭按试验设置用量均匀的撒于小区农田土壤表层,并使用农田翻耕机翻耕表层土壤,使得生物炭与污染土壤充分混合,老化一个月后测定土壤pH值,土壤有效态的变化。

### 1.6 分析方法

土壤pH测定采用《土壤pH的测定》NY/T1121.2-2006,重金属有效态的处理方法参考《土壤8种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法》HJ804-2016<sup>[6]</sup>。

### 1.7 数据处理

采用Microsoft Excel 2010进行数据处理,图形采用Origin 9.1进行处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 生物炭对土壤pH的影响

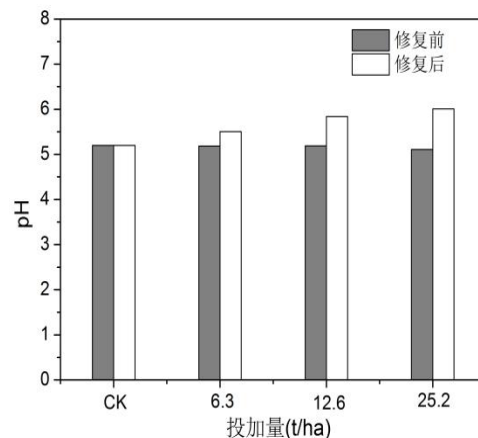


图1 磁性生物炭对土壤pH的影响

土壤pH是土壤重要的理化性质指标之一,对土壤重金属的有效性有关键的影响,当土壤pH较低时,往往能促进更多的重金属由稳定态活化,从而导致植物的富集更多的重金属<sup>[7]</sup>。从图1可以看出,施加生物炭对土壤pH有重要的影响,与对照相比,随着投加量的增加,pH值也随之增加。当投加量为6.3t/ha时,pH分别上升0.32个单位,当投加量分别为12.6t/ha和25.2t/ha时,pH分别上升0.60和0.90个单位。说明磁性生物炭能显著的增加土壤pH值,可能由于生物炭本身是碱性,中和土壤。

### 2.2 生物炭对土壤有效态Cd的影响

土壤重金属的有效态含量决定植物对重金属的可利用性,有时候虽然土壤总Cd含量偏低,但是土壤重金属有效态含量过高也可引起植物体内重金属含量超标,研究表明生物炭可以和重金属发生沉淀、吸附、离子交换等反应,降低土壤重金属有效性<sup>[8]</sup>。从图2可以看出,与对照相比,随着投加量的增加,有效态明显降低。当投加量为6.3t/ha时,有效态Cd变化不明显,当投加量分别为12.6t/ha和25.2t/ha时,有效态Cd分别下降0.08mg/kg和0.17mg/kg。说明磁性生物炭能显著的降低土壤有效态Cd,与土壤Cd发生化学反应,使得Cd形态更稳定。

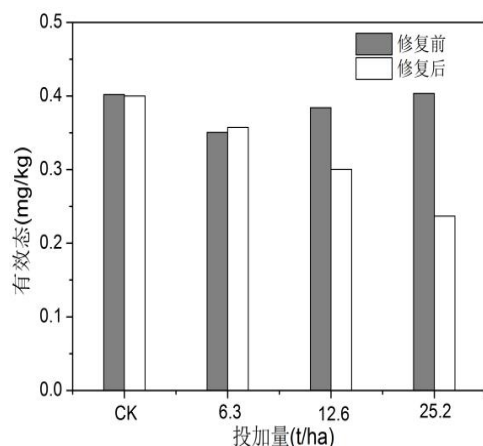


图2 磁性生物炭对土壤有效态Cd的影响

### 2.3 pH与有效态的关系

施用改良剂的目的一般都是通过改良剂来改变土壤的物理、化学性质来改变土壤重金属元素的活化、迁移。一般来说,土壤pH与重金属有效态有重要的相关性,刘晓月等施加了4种调理剂研究稻田土壤pH与有效态Cd之间的关系,发现土壤pH与有效态存在明显的负相关关系,由于pH的升高促进了Cd的沉淀研究<sup>[9]</sup>。本文对pH值及有效态Cd作了相关关系分析(图3),随着pH的升高,土壤Cd的有效态不断降低,pH与土壤Cd存在明显的负相关关系, $R=0.94$ 。说明了磁性生物炭能有效的提高土壤pH,降低重金属镉有效性,可能是由于碱性条件下促进了Cd的沉淀。

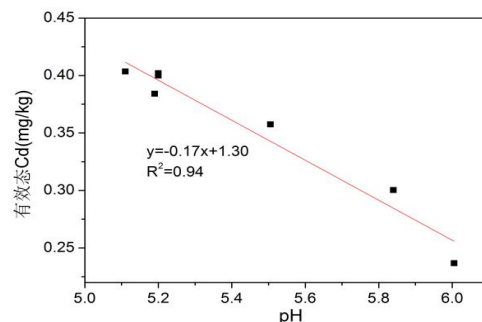


图3 pH与有效态Cd的关系

## 3 结论

(1)磁性生物炭能显著提高土壤pH,降低土壤重金属镉生物有效性,并且土壤pH和土壤有效态Cd呈负相关关系。

(2)随着磁性生物炭投加量增多,有效态能明显降低,但是在实际情况中需要结合农田土壤的实际污染状况和成本来决定具体用量。

## 【参考文献】

- [1]徐磊,周静,崔红标,等.重金属污染土壤的修复与修复效果评价研究进展[J].中国农学通报,2014,30(20):161-167.
- [2]陈能场,郑煜基,何晓峰,等.《全国土壤污染状况调查公报》探析[J].中国环保产业,2014,36(5):1689-1692.
- [3]王丹丹,林静雯,丁海涛,等.牛粪生物炭对重金属镉污染土壤的钝化修复研究[J].环境工程,2016,34(12):183-187.
- [4]李衍亮,黄玉芬,魏岚,等.施用生物炭对重金属污染农田土壤改良及玉米生长的影响[J].农业环境科学学报,2017,36(11):2233-2239.
- [5]郭文娟,梁雪峰,林大松,等.土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J].环境科学,2013,34(9):3716-3721.
- [6]官彦章,刘月秀,刘姝媛,等.广东省林地土壤有效态锌、镉含量及其与有机质和pH的关系[J].华南农业大学学报,2011,32(1):15-18.
- [7]牛晓丛,何益,金晓丹,等.酵素渣和秸秆生物炭钝化修复重金属污染土壤[J].环境工程,2018,36(10):118-123.
- [8]杨惟薇,张超兰,曹美珠,等.4种生物炭对镉污染潮土钝化修复效果研究[J].水土保持学报,2015,29(1):239-243.
- [9]刘晓月,张燕,李娟,等.4种土壤调理剂对稻田土壤pH值及有效态Cd含量的影响[J].湖南农业科学,2017,(10):28-31.

## 作者简介:

杜成琼(1970—),男,湖南省新田县人,汉族,本科,正高级工程师,主要研究土壤污染修复,水污染治理。

## 基金项目:

湖南省重点研发计划项目(2016SK2057)。