

生物炭与沸石混施对不同污染土壤镉形态转化的影响

吴岩, 杜立宇, 梁成华, 张盼, 王沛文, 郭炜辰

(沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110866)

摘要: 采用室内培养模拟了低(1.0 mg/kg)、高(10 mg/kg)镉污染的土壤, 通过向镉污染土壤中添加 0.4%, 2%, 10% 的 1:1 的生物炭和沸石的混合物, 探究了生物炭及沸石混施对不同程度镉污染土壤的 pH 和镉形态变化的影响。结果表明: 2 种不同程度镉污染土壤的 pH 均较 CK 有所提高, 且随钝化剂用量的增加而增大。随着培养时间的延长, 低污染土壤 pH 呈现降低趋势, 而高污染土壤 pH 先升高后降低最后趋于稳定。培养后期, 低污染和高污染土壤在混合物添加量分别为 2% 和 10% 时有效态镉降低比例最大, 降低比例分别为 56.78% 和 27.33%。各处理土壤随生物炭和沸石混合物添加量的增加交换态镉降低比例逐渐增大, 培养后期, 低污染土壤的交换态镉较 CK 分别降低 8.35%, 13.81%, 20.65%, 高污染土壤的交换态镉较 CK 分别降低 10.02%, 22.34%, 33.01%。各处理的钝化剂能够明显的降低交换态镉的含量, 增加碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态镉的含量, 低污染土壤的有机结合态明显高于高污染土壤。由此可见, 生物炭与沸石混施能够降低土壤重金属的生物有效性, 为农田土壤修复奠定了理论基础。

关键词: 生物炭; 沸石; 镉污染土壤; pH; 镉形态

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2242(2018)01-0286-05

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcbx.2018.01.045

Influence of Fixed Addition of Biochar and Natural Zeolite on the Fraction Transform of Cadmium in Different Contaminated Soil

WU Yan, DU Liyu, LIANG Chenghua, ZHANG Pan, WANG Peiwen, GUO Weichen

(College of Soil and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866)

Abstract: The different cadmium (Cd) contaminated (1.0 and 10.0 mg/L) soils were simulated in laboratory. And the effects of fixed addition of biochar and zeolite (1:1) on soil pH and the changes of Cd morphology were studied. The addition amounts of the mixture were low (0.4%), medium (2%) and high (10%), respectively. Results showed that the values of pH were higher in the contaminated soil than the control, and increased with the increasing addition amount of mixture. With the increasing incubation time, the value of pH was gradually decreased in the lowly contaminated soil, whereas increased earlier, then decreased, and finally stable in the highly contaminated soil. In the late stages of incubation, the decreased percentages of effective Cd with the mixture addition of 2% and 10% were highest for the lowly contaminated and highly contaminated soil respectively, i. e. 56.78% and 27.33%. The exchangeable Cd percentage was gradually increased with the addition of biochar and zeolite mixture in soil. The percentages of exchangeable Cd were reduced by 8.35%, 13.81% and 20.65%, respectively, compared with the control soil in the lowly contaminated soil, and by 10.02%, 22.34% and 33.01%, respectively in the highly contaminated soil. The contents of exchangeable Cd could be reduced in soil with the passivation agent, through increasing the Cd contents of Carbonate bound, Fe-Mn oxide-bound, organic-bound and residual Cd. The Cd content of organic-bound Cd was higher in the lowly contaminated soil than the highly contaminated soil. Thus, the fixed addition of biochar and zeolite could reduce the bioavailability of heavy metals in soil, providing a theoretical foundation for farmland soil remediation.

Keywords: biochar; zeolite; Cd contaminated soil; pH; Cd form

收稿日期: 2017-08-25

资助项目: 沈阳农业大学青年基金项目; 国家重点研发计划项目(2016YFC0501205-04); 国家科技支撑计划项目(2015BAD05B00)

第一作者: 吴岩(1983-), 女, 硕士, 实验师, 主要从事重金属污染与修复利用研究。E-mail: wyfish@163.com

通信作者: 杜立宇(1974-), 女, 博士, 副教授, 主要从事土壤肥力提升及重金属污染与修复利用研究。E-mail: duliyu74@163.com

由于城市化发展和人类活动,农田重金属污染情况日益严重。国家环保部和国土资源部 2014 年《全国土壤污染状况调查公报》指出,我国耕地土壤点位超标率达 19.4%,主要污染物是重金属镉^[1],我国有 12 000 hm² 农田受到镉污染^[2]。镉(Cd)为“五毒元素”之一,它通过食物链进入人体,可引发多种疾病。在众多修复镉污染土壤的方法中,向土壤中添加改良剂进行原位修复被认为是一种成本较低且行之有效的办法^[3]。

生物炭是一种具有发达的空隙结构、很大的比表面积及丰富官能团的碱性物质,对重金属镉和铅均有很好的吸附效果^[4]。生物炭不仅能通过提高土壤 pH 来降低重金属有效性,还可以通过阳离子吸附作用降低土壤重金属迁移率,并且生物炭中丰富的官能团还能与重金属形成表面络合物而增加土壤对重金属的专性吸附,同时,生物炭还能通过改善和提高土壤肥力降低重金属对植物的伤害^[5-7]。沸石是硅氧四面体和铝氧四面体构成的三维框架结构,比表面积大,对离子的吸附能力强,常被用作土壤重金属的改良剂^[8],Gworek^[9]将合成沸石加到 Cd 污染土壤中,明显降低了莴苣、燕麦和黑麦草根、茎中 Cd 的浓度,李国学等^[10]研究发现沸石能在一定程度上改变重金属的形态。生物炭对重金属的吸附作用主要通过提高介质 pH 和增大对重金属的吸附作用来完成,但其对重金属离子的吸附作用结合力较弱,容易解吸下来,修复作用的持久性相对于沸石较弱。沸石对于重金属离子的吸附能力更强,但其对土壤 pH 的影响较弱。因此,本文选取了生物炭和沸石按 1:1 配合施用,希望在 pH 和吸附性能上对重金属离子的影响能达到二者互补,增大对重金属离子的修复效果。通过实验室模拟不同镉污染程度的土壤,研究了混施不同剂量生物炭和沸石后土壤中 pH、有效态镉的含量以及镉的形态转化,为农田土壤镉污染土壤原位钝化修复提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

1.1.1 供试土壤 供试土壤于 2014 年 6 月采自沈阳市于洪区彰驿县,土壤质地为草甸土。采样深度为 0—20 cm,将采集土样风干、磨细过 20 目后待用。按照鲍士旦的方法测定土壤基本理化性质^[11],其土壤 pH 为 4.95,有机质含量为 16.58 g/kg,碱解氮、速效磷和速效钾含量分别为 25.38,7.18,84.12 mg/kg,土壤阳离子交换量为 17.5 cmol/kg,全镉含量为 0.258 mg/kg。

1.1.2 供试生物炭 供试生物炭由辽宁省生物炭工程技术研究公司提供,是利用玉米秸秆经过缺氧条

件下热解制备而成的,其 pH 为 9.7,灰分为 11.1%,比表面积为 350 m²/g。将生物炭过 100 目筛去除灰分后备用。

1.1.3 供试沸石 供试沸石采自辽宁省法库县沸石矿,沸石的主要成分为片斜发沸石,还有少量的长石和其他矿物成分。沸石的 pH 为 8.04,CEC 为 161.3 cmol/kg,总比表面积为 569.6 m²/g,全镉含量为 0.030 4 mg/kg。

1.2 试验处理

向风干后过 20 目筛的土壤中加入 CdCl₂ 制备成不同程度镉污染土壤,Cd 的施加量分别为 1,10 mg/kg,污染土壤稳定平衡 2 周后,按每瓶 50 g 土装入瓶中。将磨碎过 100 目的生物炭和沸石以 1:1 混合后施入两种不同污染程度土壤中,施加水平分为低、中、高 3 个剂量,添加量分别为 0.4%,2%,10%,低污染土壤的处理用 LM1、LM2、LM3 表示,高污染土壤的处理用 HM1、HM2、HM3 表示。2 种污染的土壤均设置未添加生物炭和沸石混合物的土壤为对照,分别用 LCK 和 HCK 表示。试验共 8 个处理,每处理重复 3 次,用称重法维持土壤含水量为田间持水量的 70%,在(25±2) °C 下恒温培养,分别在 7,15,30,60 d 4 个时期取样,样品自然风干、过筛备用。

1.3 测定项目与方法

土壤基本理化性质的测定参照鲍士旦的方法^[12],土壤 pH 用 pH 计测定(土水比为 1:2.5);土壤有机质用重铬酸钾外加热法测定;土壤碱解氮用碱解扩散法测定;土壤速效磷用 HCl—H₂SO₄ 浸提—钼蓝比色法测定;土壤速效钾用 NH₄OAC 浸提火焰光度法测定;土壤阳离子交换量采用乙酸铵交换法测定;土壤全镉采用王水—高氯酸消煮法测定;土壤镉形态分析采用 Tessier 连续提取法测定^[13];土壤有效态镉采用 DTPA 法提取,消煮液及浸提液中的镉含量均采用 ICP 进行测定。

1.4 数据统计分析

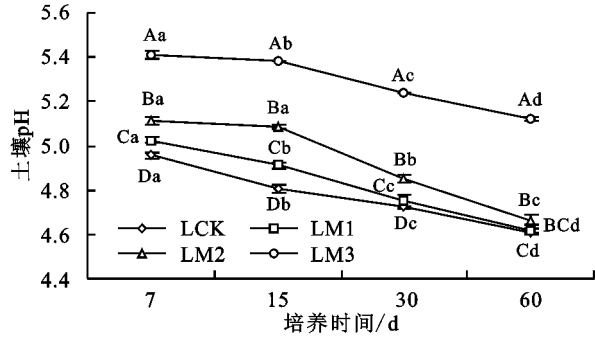
采用 Excel 和 SPSS 17.0 统计软件进行相关统计分析。

2 结果与分析

2.1 生物炭与沸石混施对土壤 pH 的影响

由图 1、图 2 可知,生物炭和沸石混施后使各采样期的 pH 均提高,且随着混合物添加量的增加 pH 呈升高趋势。LM3 和 HM3 处理作用土壤 pH 升高效果明显好于其他两组添加量的处理。低污染土壤的 pH 随着时间的增加呈现降低趋势,而高污染土壤的 HM1 和 HM2 处理 pH 随着时间的增加呈现先升高

后降低再升高的趋势,只有 HM3 处理表现为土壤 pH 随着时间的增加一直升高。



注:不同大写字母代表同一时期不同剂量间的显著差异($p < 0.05$);不同小写字母代表相同剂量不同时间期间的显著差异($p < 0.05$)。下同。

图 1 生物炭与沸石混施对低污染土壤 pH 的影响

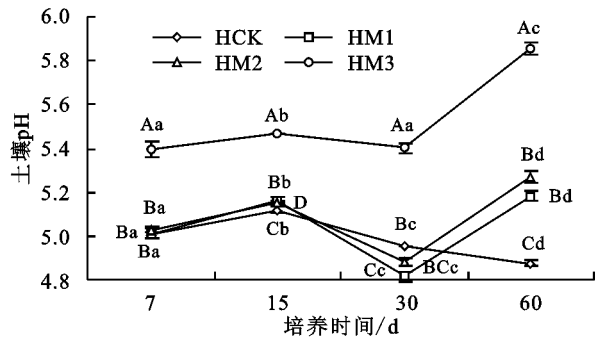


图 2 生物炭与沸石混施对高污染土壤 pH 的影响

在培养 7 d 时,LM1、LM2、LM3 与 LCK 相比,土壤 pH 分别提高 1.14%,3.23%,9.18%,HM1、HM2、HM3 与 HCK 相比,土壤 pH 分别提高 0.10%,0.50%,7.79%。培养 60 d 时 LM1、LM2、LM3 与 LCK 相比,土壤 pH 分别提高 0.33%,1.30%,11.29%,HM1、HM2、HM3 与 HCK 相比,土壤 pH 分别提高 6.26%,8.10%,20.10%。由此可见,在生物炭和沸石中低量施用的低污染土壤中,随着培养时间的延长 pH 升高的幅度略有降低,但是差异不显著,而在高污染土壤中 pH 持续升高,说明其在高污染土壤中修复效果会比较明显,这可能是由于重金属的大量存在较大程度上影响了土壤的缓冲性能,例如重金属离子对于土壤有机质的络合点位产生较大的占用,减弱了土壤的缓冲性能,进而容易使土壤的 pH 发生明显的变化。而在生物炭和沸石高剂量施用的处理中,无论是在低污染还是高污染土壤中,均表现出 pH 随着培养时间的延长明显升高的趋势,这说明高剂量生物炭和沸石的施用,其修复材料本身性能特别是生物炭本身的碱性特质,已经在与土壤的相互作用中占据主导地位,凸显了材料本身对 pH 的直接作用。

添加生物炭和沸石之所以使土壤 pH 升高,是因为

这两种钝化剂本身是碱性物质,沸石孔隙通道中存在大量的可交换阳离子(如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等),易与土壤溶液中 H^+ 、 Al^{3+} 等离子发生置换,导致水解性酸、代换性酸的下降,土壤 pH 上升,而生物炭的灰分中含 Na、K、Ca、Mg 等的氧化物或碳酸盐,其在水溶液中呈碱性,施入土壤后可提高土壤 pH^[14]。

2.2 生物炭与沸石混施对土壤有效态镉含量的影响

生物炭和沸石 1:1 混合施入污染土壤中,生物炭和沸石自身性质相近都有较大的比表面积,能够很好地滞留土壤中的重金属离子,但施入土壤中后其对不同镉污染程度土壤的影响并不相同。由图 3、图 4 可知,低污染土壤和高污染土壤均表现为对照的有效态镉含量保持稳定状态,而添加钝化剂后明显降低了土壤有效镉含量。

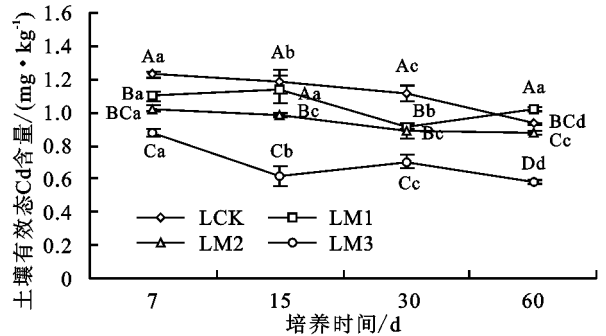


图 3 生物炭与沸石混施对低污染土壤有效态镉含量的影响

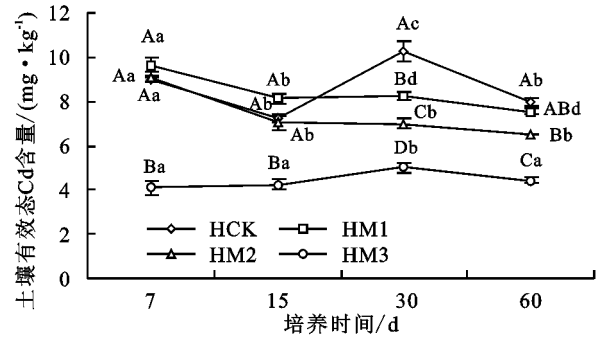


图 4 生物炭与沸石混施对高污染土壤有效态镉含量的影响

培养初期 7 d 时,低污染土壤的 LM1、LM2、LM3 与 LCK 相比,土壤有效态镉分别降低 10.44%,16.56%,44.53%,随钝化剂量的增加,降低的比例迅速增大,表明低污染土壤在培养初期就能明显的降低土壤有效镉含量。而高污染土壤的 HM1、HM2 与 HCK 相比,土壤有效态镉分呈现微弱的上升趋势,HM3 的剂量比 HCK 下降了 31.5%,表明高污染时,除高剂量的 HM3,培养初期并不能降低土壤有效态镉的含量。

培养后期 60 d 时,低污染土壤 LM1 与 LCK 相比出现了升高现象,而 LM2、LM3 与 LCK 相比,土壤有效态镉分别降低 56.78%和 45.15%。中剂量

LM2 的土壤有效态镉随时间的延长降低比例一直增大,但高剂量 LM3 的降低比例随时间先增加后降低。高污染土壤 HM1、HM2、HM3 与 HCK 相比,土壤有效态镉分别降低 5.15%,18.56%,27.33%,3 个剂量的土壤有效态镉降低比例均随着培养时间的增加呈现先升高后降低的趋势。

生物炭和沸石混施后,由于其巨大的表面积能够吸附重金属。添加生物炭后,土壤会随着生物炭的老化而增加土壤 CEC^[15],而沸石本身就具有较高的 CEC,添加到土壤中后同样会影响土壤的 CEC,这对土壤吸附重金属离子就起到了促进作用。

2.3 生物炭与沸石混施对土壤交换态镉含量的影响

重金属自由离子的活跃程度决定了土壤中其生物有效性及对生物的毒害性,而交换态的可转移性和生物有效性是最强的,是评价土壤重金属污染的重要指标之一。添加生物炭和沸石会影响土壤理化性质,从而影响交换态组分在土壤环境中的移动和转变。

由图 5、图 6 可知,各处理均降低了土壤交换态 Cd 含量,且随添加量的增加,降低趋势愈明显。整个培养阶段对照 LCK 和 HCK 的土壤交换态镉含量比较稳定,低污染土壤各个处理的土壤交换态镉随时间的增加一直呈降低的趋势,而高污染土壤交换态镉呈现先升高后降低的趋势。对于低污染土壤,培养 7 d 时土壤交换态镉相对于 LCK 的降低并不明显,LM1、LM2、LM3 与 LCK 相比土壤交换态镉分别降低 1.20%,3.09%,10.84%,培养后期降低较明显,培养 60 d 时,各处理较 LCK 分别降低 8.35%,13.81%,20.65%。高污染土壤在培养初期就明显降低了交换态镉含量,培养 7 d 时,HM1、HM2 和 HM3 与 HCK 相比,交换态镉含量分别下降了 13.33%,22.87%,36.95%,培养 60 d 时,HM1、HM2 和 HM3 较 HCK 分别降低 10.02%,22.34%,33.01%,由此可见,高污染土壤中交换态镉的降低幅度在培养后期与前期无明显差异,这可能是由于培养前期镉就已经完全占据了生物炭和沸石的吸附点位,后期交换态镉部分发生了解吸。

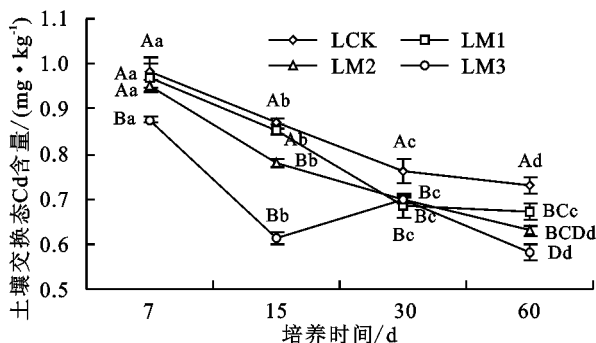


图 5 生物炭与沸石混施对低污染土壤交换态镉含量的影响

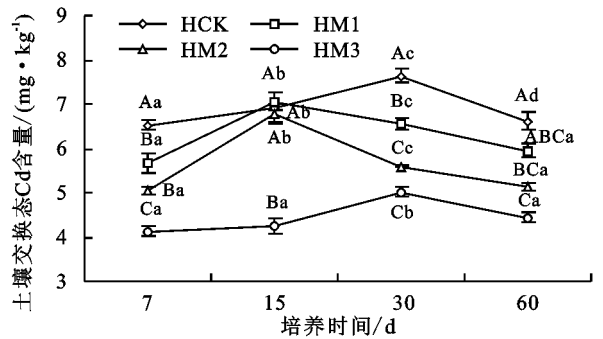


图 6 生物炭与沸石混施对高污染土壤交换态镉含量的影响

2.4 生物炭与沸石混施对土壤 Cd 在不同形态之间的分配的影响

生物炭、沸石施入土壤后,可以调节土壤的基本理化性质,产生沉淀、吸附、络合等一系列反应,改变重金属在土壤中的化学形态,从而降低其在土壤中的可移动性。由图 7 可知,培养 60 d 后,各处理均表现为随钝化剂添加量的增加,土壤中交换态镉含量逐渐降低,而其他各形态逐渐增加,土壤交换态镉向其他 4 个形态转化,变化趋势基本一致,添加量最大的处理转化效果最明显。

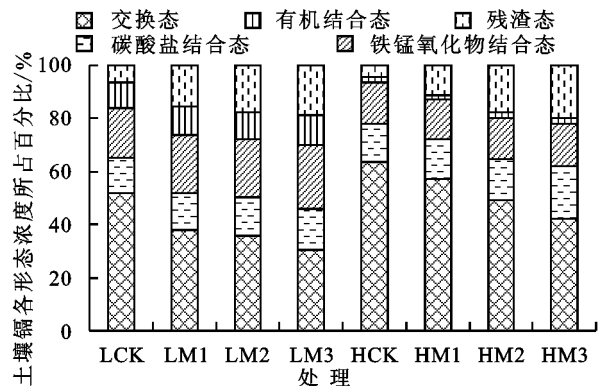


图 7 生物炭与沸石混施对土壤镉各形态转化的影响

低污染土壤未添加钝化剂的镉以交换态为主,所占比例 51.66%,其次是铁锰氧化物结合态,占 18.71%,碳酸盐结合态为 13.71%,有机结合态为 9.70%,残渣态最少,占 6.21%。加入生物炭与沸石后,交换态镉含量明显降低且随着钝化剂添加量的增加,降低的比例增大。未添加钝化剂的碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态与 LCK 相比均增大,且随着添加剂量的增加而增大。未添加钝化剂的高污染土壤中,镉也以交换态为主,占 63.44%,其次是铁锰氧化物结合态(15.24%)、碳酸盐结合态(14.89%)、残渣态(4.40%)和有机结合态(2.02%)。加入钝化剂后随添加量的增加,交换态镉降低的比例增大,其他 4 种形态与对照相比呈增加趋势,但有机结合态的变化不明显。低污染土壤比高污染土壤的交换态降低比例更大,碳酸盐结合态基本接近,但低污染土壤的有机

结合态明显高于高污染土壤。

植物主要吸收土壤中交换态镉,交换态镉被认为是生物可利用态,而碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态镉和有机结合态在比较强的酸性介质以及适当的环境条件下可以释放出来,成为生物可利用态,为生物潜在可利用态,残渣态重金属比较稳定,对土壤中重金属的迁移和生物可利用性贡献不大,为生物不可利用态^[16]。土壤中镉的迁移转化受土壤 pH、有机质含量等因素的影响。添加生物炭和沸石后,提高了土壤 pH,重金属逐渐以难溶的氢氧化物形式存在,有机质、铁锰氧化物等作为吸附重金属的重要载体,与重金属结合的更牢固,因此土壤中生物可利用的重金属形态含量降低,从而降低了重金属的污染风险^[17]。

3 结论

(1)生物炭和沸石按 1:1 混合加入镉污染的草甸土中,能够提高土壤的 pH。培养初期,低污染土壤的 pH 提高比例优于高污染土壤,而培养后期,高污染土壤的 pH 提高比例优于低污染土壤。培养 60 d、钝化剂添加量为 10% 时,低污染土壤 pH 提高 11.29%,高污染土壤 pH 提高 20.10%。

(2)添加生物炭和沸石能够降低污染土壤中有效态镉和交换态镉含量,培养后期高污染土壤的有效态镉降低比例低于低污染土壤,而交换态镉的降低比例高于低污染土壤。

(3)添加生物炭和沸石能够使土壤中镉的碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态含量增加,表明钝化剂的施入促进了交换态向其他各个形态的转化,从而降低了镉的生物毒性,是土壤镉污染修复行之有效的办法。

参考文献:

[1] 朱德强,梁成华,杜立宇,等.含方解石物质对土壤镉赋存形态的影响[J].水土保持学报,2016,30(1):326-330.

[2] 王凯荣.我国农田镉污染现状及其治理利用对策[J].农业环境保护,1997,16(6):274-278.

[3] 朱奇宏,黄道友,刘国胜,等.石灰和海泡石对镉污染土壤的修复效应与机理研究[J].水土保持学报,2009,23(1):111-116.

[4] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, et al. Immo-

lization of heavy metal ions (Cu II, Cd II, Ni II, and Pb II) by broiler litter-derived biochars in water and soil [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2010, 58(9): 5538-5544.

- [5] 李江遐,吴春林,张军,等.生物炭修复土壤重金属污染的研究进展[J].生态环境学报,2015,24(12):2075-2081.
- [6] Chen B, Zhou D, Zhu L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures [J]. Environment Science and Technology, 2008, 42(14): 5173-5413.
- [7] 王萌萌,周启星.生物炭的土壤环境效应及其机制研究[J].环境化学,2013,32(5):768-780.
- [8] 郝秀珍,周东美.沸石在土壤改良中的应用研究进展[J].土壤,2003,35(2):103-106.
- [9] 宋和付,夏畅斌,何湘柱,等.天然沸石对 Pb(II) 和 Ni(II) 离子的吸附作用研究[J].矿产与地质,2000,14(4):276-278.
- [9] Gworek B. Inactivation of cadmium in contaminated soils using synthetic zeolites [J]. Environmental Pollution, 1992, 75(3): 269-271.
- [10] 李国学,孟凡乔,姜华,等.添加钝化剂对污泥堆肥处理中重金属(Cu,Zn,Mn)形态影响[J].中国农业大学学报,2000,5(1):105-111.
- [11] 詹少军,喻华,冯文强,等.有机物料与石灰对 pH 和镉有效性的影响[J].西南农业学报,2011,24(3):990-1003.
- [12] 鲍士旦.土壤农化分析[M].3版.北京:中国农业科学出版社,2000.
- [13] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [14] Martinez C E, Motto H L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils [J]. Environmental Pollution, 2000, 107(1): 153-158.
- [15] 李瑞美,王果,方玲.钙镁磷肥与有机物料配施对作物镉铅吸收的控制效果[J].土壤与环境,2002,11(4):348-351.
- [16] 李晓晴,苗明升,陈虎,等.改变镉生物有效性对植物吸收积累镉的影响[J].山东师范大学学报,2012,27(4):126-132.
- [17] 丁凌云,蓝崇钰,林建平,等.不同改良剂对重金属污染农田水稻产量和重金属吸收的影响[J].生态环境,2006,15(6):1204-1208.