

磷强化米饭残渣生物炭对土壤中Cd的稳定化

彭亚茹, 吴维隆, 郭智强, 刘俊汐, 齐伟栋, 张增强, 李荣华

引用本文:

彭亚茹, 吴维隆, 郭智强, 等. 磷强化米饭残渣生物炭对土壤中Cd的稳定化[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(2): 338-346.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1006>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物炭施用对棕壤重金属镉赋存形态及油菜吸收镉的影响

王风, 王梦露, 许堃, 董旭, 虞娜, 张玉龙, 党秀丽

农业环境科学学报. 2017, 36(5): 907-914 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1599>

稻壳生物炭对矿区重金属复合污染土壤中Cd、Zn形态转化的影响

李洪达, 李艳, 周薇, 吕家珑

农业环境科学学报. 2018, 37(9): 1856-1865 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0167>

羊栖菜生物炭对镉污染土壤性质及镉形态的影响

汪玉瑛, 计海洋, 吕豪豪, 刘玉学, 杨瑞芹, 杨生茂

农业环境科学学报. 2018, 37(6): 1132-1140 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1501>

不同种类生物炭对土壤重金属镉铅形态分布的影响

安梅, 董丽, 张磊, 孙崇海, 夏培玉

农业环境科学学报. 2018, 37(5): 892-898 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1388>

模拟酸雨条件下铁硅材料和生物炭对土壤镉砷形态及生物有效性的影响

郭娟, 罗小丽, 姚爱军, 袁鸣, 刘冲, 汤叶涛, 仇荣亮

农业环境科学学报. 2018, 37(7): 1495-1502 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0363>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

彭亚茹, 吴维隆, 郭智强, 等. 磷强化米饭残渣生物炭对土壤中Cd的稳定化[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(2): 338–346.

PENG Ya-ru, WU Wei-long, GUO Zhi-qiang, et al. Potential of phosphorus enhanced cooked rice waste biochar on Cd stabilization in soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(2): 338–346.



开放科学 OSID

磷强化米饭残渣生物炭对土壤中Cd的稳定化

彭亚茹, 吴维隆, 郭智强, 刘俊汐, 齐伟栋, 张增强, 李荣华*

(西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要:为探讨磷强化生物炭材料的环境应用,将餐厨米饭残渣掺杂磷酸二氢钙后在600℃下进行缺氧热解制成磷强化餐厨米饭残渣生物炭(EFB),同时制备未强化生物炭(FB),并对其表征;此后,将两种生物炭分别按0(对照CK)、1%和3%的比例施于Cd污染土壤(总Cd含量14.47 mg·kg⁻¹)中,进行30 d的培养试验和30 d的小芥菜盆栽试验,以探究FB和EFB对污染土壤中Cd稳定化的影响。结果表明:相比于FB,EFB具有较高含量的磷和较多的焦磷酸钙、三斜磷钙石和羟基磷灰石等磷酸盐矿物,且这些磷酸盐矿物能通过表面沉淀的方式降低Cd的迁移能力。相比于CK,添加FB和EFB能提升土壤pH和电导率,降低土壤有效态Cd含量,促使Cd从弱酸提取态和可交换态向可氧化态和残渣态转化,促进土壤磷素供给和小芥菜生长,并以3%EFB处理效果最为显著。盆栽实验中,与CK处理相比,1%FB、3%FB、1%EFB和3%EFB处理使小芥菜茎叶干质量分别提高了44.28%、136.53%、91.88%和189.67%,小芥菜茎叶部位的Cd含量分别降低了38.17%、81.74%、74.59%和91.08%。研究表明,将餐厨米饭残渣制备为生物炭材料FB和EFB,均可促进污染土壤Cd的稳定化,且EFB的应用效果更为显著。

关键词:磷;米饭残渣;生物炭;土壤;Cd;稳定化

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)02-0338-09 doi:10.11654/jaes.2020-1006

Potential of phosphorus enhanced cooked rice waste biochar on Cd stabilization in soil

PENG Ya-ru, WU Wei-long, GUO Zhi-qiang, LIU Jun-xi, QI Wei-dong, ZHANG Zeng-qiang, LI Rong-hua*

(College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: In order to evaluate the potential environmental application of phosphorus enhanced biochar, a mixture of cooked rice waste and Ca(H₂PO₄)₂ was thermally treated under oxygen limited condition at 600 °C to obtain phosphorus enhanced rice food waste biochar (EFB). Pristine cooked rice food waste biochar (FB) was also prepared and subsequently characterized. Then, to investigate the potential of FB and EFB biochars on Cd stabilization in soil, the obtained biochars were added to highly contaminated soil with total Cd content of 14.47 mg·kg⁻¹ at biochar application levels of 0 (CK), 1%, and 3% in weight ratio, for 30 days of incubation with mustard (*Brassica juncea* L.) planting experiments. The results showed that, compared with FB, the prepared carbonaceous EFB has a porous structure, with high content of phosphorus and more phosphate minerals including Ca₂P₂O₇, CaHPO₄, and Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. Furthermore, the newly formed phosphate minerals in biochar could stabilize the Cd in the environment through surface deposition. The soil incubation experiment results showed that, compared with CK, the addition of FB and EFB improved the soil pH and electrical conductivity, reduced the content of bioavailable Cd in the soil, and facilitated transformation of Cd in fractions in weak acid extractable and exchangeable forms to relatively stable fractions of oxidizable and residual forms. It also promoted the supply of phosphorus nutrients in the soil and accelerated the growth of mustard. After

收稿日期:2020-08-28 录用日期:2020-11-02

作者简介:彭亚茹(1998—),女,河南周口人,硕士研究生,从事固体废弃物资源化研究。E-mail:3468394061@qq.com

吴维隆与彭亚茹同等贡献

*通信作者:李荣华 E-mail:rh.lee@nwsuaf.edu.cn

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFD0801101);西北农林科技大学2020年大学生科创计划国家级项目

Project supported: National Key R&D Program of China(2017YFD0801101); NWAUFU Science and Technology Innovation Training Program for College Students in 2020(Key Project)

30 days of planting experiments, compared to CK, the dry mass of stem and leaf of mustard in treatments of 1%FB, 3%FB, 1%EFB, and 3%EFB increased by 44.28%, 136.53%, 91.88%, and 189.67%, respectively; while the content Cd in stem and leaves of mustard in treatments of 1%FB, 3%FB, 1%EFB, and 3%EFB decreased by 38.17%, 81.74%, 74.59%, and 91.08%, respectively. This investigation indicated that the addition of EB and EFB biochars in soil could promote Cd stabilization, and that EFB has more significant effects than FB in environmental application practice.

Keywords: phosphorus; cooked rice waste; biochar; soil; Cd; stabilization

《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国有19.4%的耕地土壤污染超标,其中以Cd为首要污染物。土壤质量关乎社会经济发展和民生问题,治理污染土壤刻不容缓^[1]。将一些修复材料加入到受污染土壤,通过其对污染物的吸附或沉淀作用来降低污染物的生物有效性,即污染土壤稳定化修复,这也是环保部门在土壤修复实践中推荐应用的措施之一。生物炭是生物质原料在 ≤ 700 °C下缺氧热解所得到的多孔固体,具有环境友好、性质稳定、可吸附多种污染物的特点^[2]。生物炭作为一种土壤修复材料,其能有效降低土壤中污染物的迁移性并降低污染物在作物籽粒中的累积,近年已被广泛用于污染土壤的修复和改良^[3-6]。但由于原料和制备条件的差异,生物质直接热解制备的生物炭在物理和化学性质方面常存在较大的不同,因难以拥有较为突出的表面特点和化学功能,而使其在环境应用中仍存在一定的局限性^[7-8]。为提升生物炭材料的环境应用潜力,近年来科学家逐渐将视角聚焦于生物炭的性能强化研究^[7-9]。通过一些物理(矿物掺杂、蒸汽活化、微波/爆破、物理研磨等)或化学(酸碱活化和表面修饰等)方法对常规生物炭进行强化,从而获得具有特定环境功能的新型生物炭材料^[8]。例如,用氯化铁和高锰酸钾修饰的锯末生物炭,对Cd(II)的吸附量可达 $17.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,远高于原始生物炭($3.22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[10];掺杂铁的稻壳生物炭也具有有良好的吸附能力,可用于Cd、Cu、Ni、Pb和Zn等重金属污染土壤的稳定化修复^[11],但研发对重金属污染物具有良好环境亲和力的新型生物炭材料,仍是推进生物炭材料环境应用的关键^[6]。

从生物炭的表面特点和化学组成上看,生物炭作为一种多孔材料,其发达的孔隙结构和丰富的表面官能团对重金属污染物具有良好的吸附和表面络合能力^[6];同时,生物质中所含的大部分矿物质(如Na、K、Ca、Mg、Fe、P等)在热解过程中会被储留在生物炭结构中^[7],其对污染物的环境行为也具有重要影响^[12-17]。为提升生物炭材料的应用性能,一些学者尝试了将有

机废物与外源矿物质进行共热解处理,以有效处置有机废物并制备出富含矿物质的新型生物炭材料。例如,Li等^[17]在200~500 °C热解稻草时发现,相比于对照生物炭及掺杂高岭土和碳酸钙的生物炭,掺杂磷酸二氢钙能使生物炭的环境稳定性显著提高,碳素持留量增加29%;Gao等^[18]将磷矿石和油菜秆于500 °C进行共热解时也发现,磷矿石掺杂能显著提高生物炭的环境稳定性和碳层孔隙度,且所形成的掺杂生物炭对溶液中的Pb离子具有良好的吸附作用。此后,Zhao等^[19]在比较磷酸钙、磷酸二氢钙和骨头等含磷矿物掺杂共热解松树锯末和柳枝稷过程中生物炭的稳定性时发现,3种含磷矿物掺杂能使生物炭的碳素持留量分别增加53.5%~55.0%、68.4%~74.7%和58.5%~59.2%,并以掺杂磷酸二氢钙的生物炭效果最为显著,同时所制备的磷素掺杂生物炭材料还能有效降低Pb、Cu和Cd在土壤中的迁移能力。此外,相比于单一的生物炭和磷酸二氢钙,将生物质和磷酸二氢钙进行共热解所形成的磷酸二氢钙掺杂生物炭作为一种磷缓释炭基材料,其长效的磷素养分缓慢释放能力可显著促进土壤Cd和Pb等污染物的稳定化^[11,19-20]。

同植物残体、粪便和污泥等生物质类似,餐厨食物残渣也是制备生物炭的有效原料^[18,20-21]。据估计,全球每年有1/3的食物被浪费,产生的食物加工剩余物及餐厨废物高达13亿t^[21]。热解作为一种有机废物处理和资源化利用技术,能实现餐厨废物的高效减量化^[22]。Xue等^[23]将多种食物加工剩余物及餐厨废物(猪、牛、鸡、鱼肉和骨头、虾肉虾壳等肉骨类;米饭、面条、馒头、面包及其混合物等淀粉类;包心菜、菜花、油菜、西蓝花等煎炒蔬菜;栗子壳、花生壳、核桃壳、瓜子壳、橘子皮、菠萝皮、甘蔗皮、豆渣和剩茶叶等木素纤维类)分别在300~700 °C成功热解为生物炭,所制备的大部分生物炭对 NH_4^+ 具有良好吸附能力,但淀粉类生物炭则吸附能力较差,究其原因可能与其比表面积较小且自身所含活性矿物质较少有关。Hong等^[24]将餐厨食物残渣和外源 FeCl_3 在300~600 °C进行混合共

热解,可以使餐厨食物残渣生物炭对Se(VI)的吸附量显著提高至 $11.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,并进而指出,在常规生物炭中有目的地引入外源矿物质是提升生物炭材料应用性能的有效途径。由此可推测,针对常规生物炭材料的不足,结合污染物的环境行为和特定污染现场的污染特点,将外源磷酸盐矿物和生物质废物热解相结合,在理论上不但有望提升生物炭的环境应用潜力,促进Cd污染土壤的稳定化修复,还能为植物生长提供磷素缓释肥料^[19]。此外,垃圾分类政策实施后,餐厨食物残渣的资源化利用也是当今所面临的难题。鉴于此,本研究选用餐厨米饭残渣为原料,通过磷酸二氢钙掺杂共热解的方法制备磷强化餐厨米饭残渣生物炭,以期能制备出对污染土壤中Cd具有良好稳定化能力的新型生物炭材料,为我国厨余废物的资源化利用和Cd污染土壤稳定化修复提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

新鲜餐厨米饭残渣采集自西北农林科技大学南校区民族餐厅。磷酸二氢钙(分析纯),购买自西陇化工有限公司。磷强化厨余米饭生物炭材料自行制备,具体方法为:将收集到的米饭残渣置于塑料篮中(孔径约2 mm),用自来水冲洗2次后沥去水分,于55~60℃烘干后粉碎成米饭残渣粉末。然后,将1.5 g磷酸二氢钙和300 g米饭残渣粉末于陶瓷研钵中充分研磨混合,装入刚玉坩锅中压实,转入氮气保护热解炉,于600℃热解2 h。持续氮气保护冷却至室温后,取出黑色炭块,研磨至粒径小于1 mm备用,为便于描述,记作EFB。以同样的方式用米饭残渣粉末制备不掺杂磷酸二氢钙的生物炭(记作FB)。土壤样品为湖南省郴州市某地受污染稻田的0~25 cm表层土壤,挑去碎石和植物残体后,自然风干,研磨并过0.15 mm和2 mm尼龙土壤筛备用。该土壤样品pH 4.61、电导率(EC) $0.10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、有机质 $9.57 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总钾含量 $0.83 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总磷含量 $0.27 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总Cd含量 $14.47 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,超出GB 15168—2018规定的农用地土壤污染风险筛选限值 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\text{pH} \leq 5.5$),属于Cd污染土壤。所用小芥菜种子(俗称包心芥菜 *Brassica juncea* L.)购自武汉某蔬菜种子公司。

1.2 试验方法

1.2.1 土壤培养试验

按生物炭和土壤质量比0(对照CK)、1%和3%的比例,分别将FB和EFB与土壤样品充分混匀,并将

5 kg混合样品装入塑料桶(高20 cm、底部直径18 cm、口部直径24 cm)。装样过程中不断振动塑料桶使土壤填充充实,桶口盖一张滤纸以减少灰尘落入,每处理设置3个重复,于室温静置培养30 d,期间定期采集土壤样品,自然风干后研磨并过0.15 mm和2 mm尼龙土壤筛备用。培养期间,根据土壤干湿情况和质量变化及时补充去离子水,保持土壤水分在60%田间持水量左右。

1.2.2 盆栽试验

试验在网格温室中进行,未施用任何肥料。试验前,将稳定化处理后的土壤取出并破碎,称取3 kg土壤重新装入塑料桶中,播入小芥菜种子15粒,出苗至4叶片时定苗至每盆5株。试验期间,维持土壤水分约为60%田间持水量,每处理设置3个重复。待小芥菜生长30 d后,采集土壤样品并收获植株。

1.2.3 指标测定及数据处理方法

以550℃有氧灼烧失重法测定生物炭的灰分含量。用Philips X'Pert MPDPW 3050型X射线衍射仪(XRD)分析生物炭材料的晶型,以Cu K α 靶为放射源,数据采集范围 $2\theta=20^\circ \sim 60^\circ$ 。用Sorbet2800P型N₂吸附-脱附仪测定生物炭的比表面积和孔体积。用日立S-4800型扫描电子显微镜以喷金法观察生物炭的表面形态,并同步用JED-2300型X射线能量散射仪(日本JEOL)分析生物炭的表面元素组成。用KBr压片法,以美国热电 Nicolet 5700型红外光谱仪(FT-IR)测定生物炭的表面化学官能团组成,测定波数 $500 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。

按水和土壤或生物炭样品质量比5:1,将其混合并振荡3 h后离心过滤,取滤液以电极法测定土壤和生物炭的pH(上海雷磁 PHSJ-4F型)和EC(上海雷磁 DDS-11A型)。土壤和生物炭分别用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 中性醋酸铵溶液和 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟化铵- $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液提取后,测定有效磷和有效钾。土壤和生物炭经 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解后,以钼蓝比色法测全磷,火焰光度法测全钾^[25]。土壤样品中全Cd采用 $\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$ 消解,土壤有效态Cd用DTPA溶液提取(GB/T 23739—2009),石墨炉原子吸收光谱法(日立Z-5000型)测定。土壤Cd形态分析采用BCR顺序浸提法,将土壤Cd分为弱酸提取态和可交换态($0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HOAc溶液提取)、可还原态($0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液提取)、可氧化态($30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 提取)和残渣态^[25]。

收获的小芥菜植株分为根和茎叶,取各器官鲜样

在 105 °C 杀青 20 min, 55~60 °C 烘干后称干质量。小芥菜的茎叶和根部样品分别用 HNO₃-HClO₄ 消解, 以赛默飞 CAP™ PRO X 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定总 Cd 含量(Cd 检测限 1.2 μg·L⁻¹)。

所有指标测定均设 3 次平行。以 GSB04-1721-2004、GBW07408 和 GBW08502 标准物质进行分析质量控制。试验数据用 SPSS 25.0 软件以 Two-side ANOVA 法进行显著性检验 ($P < 0.05$), Origin 2018 软件作图。

2 结果与讨论

2.1 生物炭材料的表征

米饭残渣为富含有机物及 Ca、Mg、K、Na 等碱(碱土)金属的生物质, 其在热解过程中会产生碳酸盐, 从而使得 FB 和 EFB 均呈碱性, 且 EC 值较高(表 1)。相比于 FB, 外源矿物磷酸二氢钙掺杂可能会覆盖生物炭的表面或堵塞孔隙, 从而导致 EFB 的比表面积 (26.76 m²·g⁻¹) 和总孔体积 (0.036 cm³·g⁻¹) 低于 FB (47.34 m²·g⁻¹ 和 0.041 cm³·g⁻¹)。但 FB 和 EFB 仍为多孔碳质材料, 具有粗糙的表面结构(图 1)。相比于 FB, EFB 具有相对较低的碳含量和较高的磷含量, 这一点也在其 EDS 分析结果(图 1)中得到体现。

为探究 FB 和 EFB 在矿物组成和表面官能团上的差异, 对其进行了 XRD 和 FTIR 分析, 结果如图 2 所示。相比于 FB 的 XRD 特征谱图, 经强化的 EFB 中出现了较强的焦磷酸钙、三斜磷钙石和羟基磷灰石特征衍射峰。这一结果和其他学者在进行 Ca(H₂PO₄)₂ 掺

杂柳枝稷和松树锯末^[20]、油菜秆^[9]及猪粪^[25]共热解研究中的发现相印证, 即在 500~650 °C 的热解过程中, Ca(H₂PO₄)₂ 会逐渐向难溶的焦磷酸钙和三斜磷钙石转化, 并且作为前驱物的三斜磷钙石会进一步转化为羟基磷灰石。此外, 相比于 FB 的 FTIR 特征谱图, EFB 在 3 739 cm⁻¹ 处的金属-氧化学键(如 Ca—O 等) 振动特征峰^[25]增强, 表明有较多的磷酸二氢钙被引入。在 1 419 cm⁻¹ 和 1 521 cm⁻¹ 处特征峰的显著增强及 1 615 cm⁻¹ 处振动峰^[25]的被掩盖, 表明 EFB 比 FB 具有更多的 C=C 键存在, 反映了外源矿物掺杂有利于生物炭内部碳层的形成和稳定^[18]。相比于 FB, EFB 在 551、597 cm⁻¹ 和 1 039 cm⁻¹ 处的 P—O 键振动峰显著增强^[25], 暗示磷酸根官能团被成功引入 EFB 材料中。

2.2 土壤稳定化过程中 pH、EC、有效态 Cd 含量及 Cd 化学形态的变化

研究所用土壤采集自受污染稻田, 为酸性土壤。土壤稳定化修复过程中 pH 和 EC 的变化见图 3。在 30 d 的稳定化处理期间, CK 处理的土壤 pH 基本维持在 4.61~4.66 之间, EC 保持在 0.09~0.11 mS·cm⁻¹ 之间, 其余添加生物炭处理的土壤 pH 和 EC 则均呈现出先增加后逐渐平稳的规律。30 d 后, 各处理土壤 pH 和 EC 高低顺序均为 3%EFB > 3%FB > 1%EFB > 1%FB > CK。表明添加生物炭处理的土壤 pH 和 EC 均高于 CK, 这与生物炭本身的特点有关。生物质所含有的有机物和碱(碱土)金属矿物, 会在生物质的热解过程中形成碱性的盐类等, 从而使生物炭呈碱性^[20]。生物炭进入土壤环境后, 碱性盐类的逐渐溶解不但会释放

表 1 供试土壤和生物炭材料样品的基本理化性质

Table 1 The basic physico-chemical properties of collected soil and prepared biochar samples

指标 Parameters	土壤 Soil	FB	EFB
pH(1:5)	4.61±0.14	11.72±0.07	12.22±0.08
EC/(mS·cm ⁻¹)	0.10±0.01	3.21±0.01	4.80±0.02
总 Cd Total Cd content/(mg·kg ⁻¹)	11.47±0.06	—	—
有效 Cd DTPA extractable Cd content/(mg·kg ⁻¹)	4.51±0.12	—	—
有机质 Organic matter content/(g·kg ⁻¹)	9.57±0.11	—	—
全磷 Total phosphorus/(g·kg ⁻¹)	0.27±0.02	27.02±0.11	71.53±2.48
有效磷 Olsen phosphorus/(mg·kg ⁻¹)	9.71±0.30	950.23±20.15	6 572.07±33.17
全钾 Total potassium content/(g·kg ⁻¹)	0.83±0.06	32.76±0.28	26.49±1.81
有效钾 Available potassium content/(mg·kg ⁻¹)	98.34±9.74	2 296.12±146.03	18 980.14±179.51
灰分 Ash content/%	—	44.28	63.39
比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	—	47.34	26.76
孔体积 Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	—	0.041	0.036

注: “—”表示为未测定。

Note: “—” means no detection.

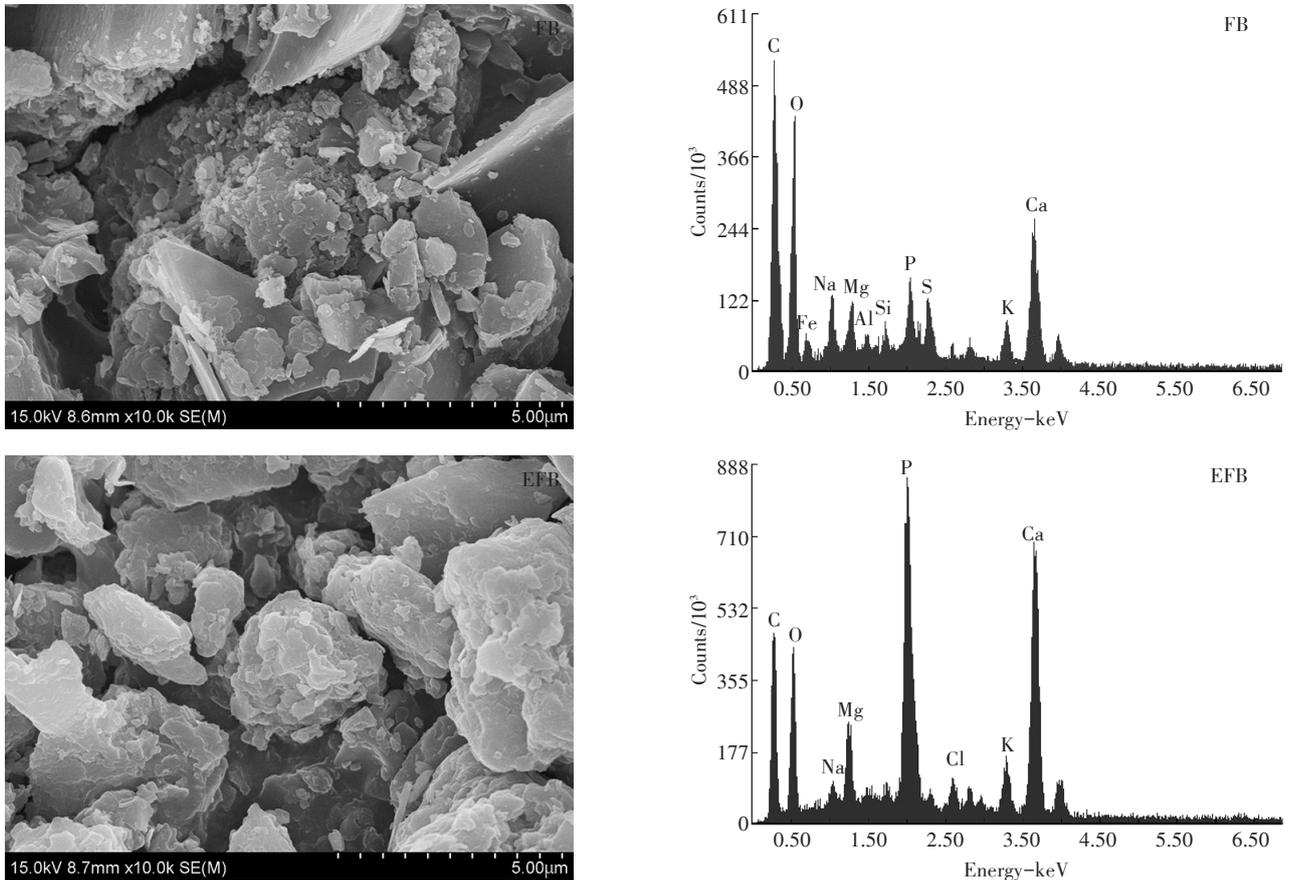


图1 生物炭材料的扫描电子显微镜照片(×10 000倍)和X射线能量散射图

Figure 1 Scanning electron microscopy (SEM) images (×10 000 times) and X-ray energy dispersive spectrometer (EDS) patterns of FB and EFB samples

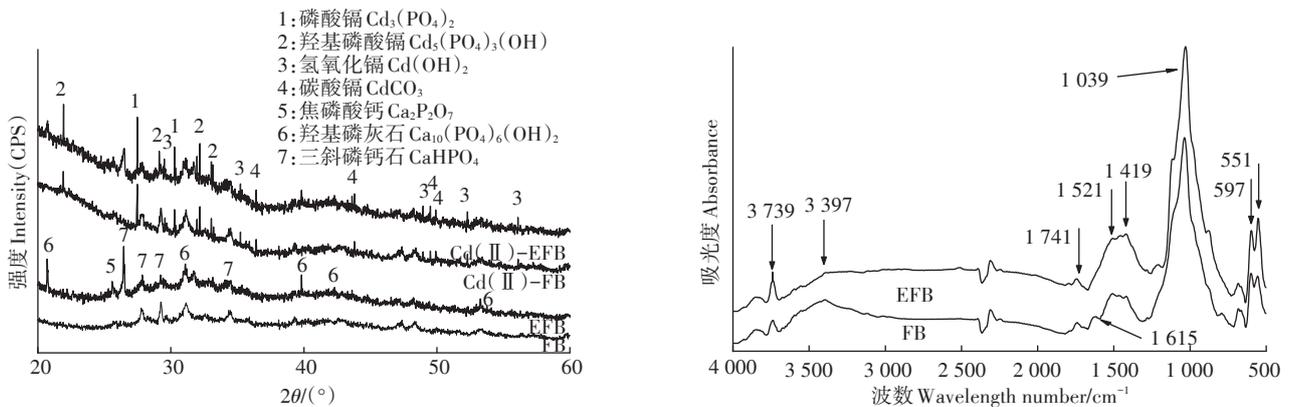


图2 FB和EFB材料的X射线衍射图谱和红外光谱图

Figure 2 X-ray diffraction (XRD) patterns and fourier transform infrared spectrometer (FTIR) spectra of FB and EFB samples

出水溶性盐离子使土壤EC升高,而且会消耗H⁺从而使酸性土壤pH升高^[25-26]。

为评价生物炭对土壤Cd的稳定化作用,分析了土壤有效态Cd(DTPA-Cd)的含量变化(图3)。在30 d的稳定化培养试验中,CK处理的DTPA-Cd含量基本保持在4.62~4.77 mg·kg⁻¹之间,其余添加生物炭处

理的DTPA-Cd含量则随着培养时间的延长而逐渐降低。至30 d试验结束时,1%FB、1%EFB、3%FB和3%EFB处理中DTPA-Cd的含量分别为3.25、2.75、2.33 mg·kg⁻¹和1.29 mg·kg⁻¹。这表明添加生物炭可以有效降低土壤中有效态Cd的含量,EFB的效果优于FB,且增加生物炭使用量对促进Cd的稳定化具有积

极作用。生物炭能促进土壤Cd稳定化的原因包括:一是生物炭作为多孔碳材料对Cd(II)具有较好的吸附能力^[27-28];二是具有碱性的生物炭材料进入土壤后会促进土壤pH升高,使自由的Cd(II)变成难溶的沉淀形式,从而降低其迁移性和有效性^[25];三是生物炭中所含的无机矿物也会通过表面络合、共沉淀或包夹沉淀的方式,来降低环境中Cd(II)的迁移性和有效性^[15,25,29]。例如,在30 d培养试验结束后,土壤Cd化学形态分析表明(图3),在1%FB、1%EFB、3%FB和3%EFB处理中,弱酸提取态和交换态Cd分别为40.25%、32.56%、26.01%和12.39%,显著低于CK处理的53.44% ($P<0.05$);残渣态Cd分别为45.55%、51.18%、55.52%和69.17%,显著高于CK处理的29.60% ($P<0.05$)。即添加生物炭后,土壤中Cd的弱酸提取态和交换态含量显著降低,残渣态含量显著增加($P<0.05$),这表明添加生物炭能使易迁移和易被生物利用的弱酸提取态和交换态Cd转化为难以迁移和难以被利用的残渣态Cd^[25,29-30],且这一作用与生物炭的使用量有关。同时,1%EFB和3%EFB处理中Cd的弱酸提取态和交换态含量,也显著低于相应的FB处

理($P<0.05$),说明EFB对土壤Cd的稳定化作用高于FB。

本研究中,EFB在Cd稳定化方面的效果优于FB,也可能与EFB具有相对较高的磷素含量有关。为进一步探究厨余生物炭材料FB和EFB对环境Cd稳定性的影响机制,分别将FB和EFB样品(0.25 g)与100 mg·L⁻¹的Cd(II)溶液(200 mL, pH 5.96,以10 mmol·L⁻¹ NaNO₃为背景电解质)于500 mL聚乙烯瓶中混合,室温振荡24 h后,小心过滤,收集生物炭残渣并用去离子水淋洗数次,经80 °C真空干燥后进行XRD分析,结果见图2。对比原始FB和EFB样品可以明显看出,吸附Cd(II)后的FB和EFB样品[Cd(II)-FB和Cd(II)-EFB]XRD图谱中出现了包含磷酸镉、羟基磷酸镉、氢氧化镉和碳酸镉等特征谱峰;同时,其中所含的焦磷酸钙、羟基磷灰石和三斜磷钙石的特征谱峰强度也有一定程度的降低,并以EFB样品的谱峰变化尤为明显。这一结果表明,生物炭FB和EFB中的碱性物质和含磷矿物对Cd(II)的吸附稳定化具有重要作用,能以表面沉淀的方式促使Cd迁移性和生物有效性的降低。该研究结果和前人报道的

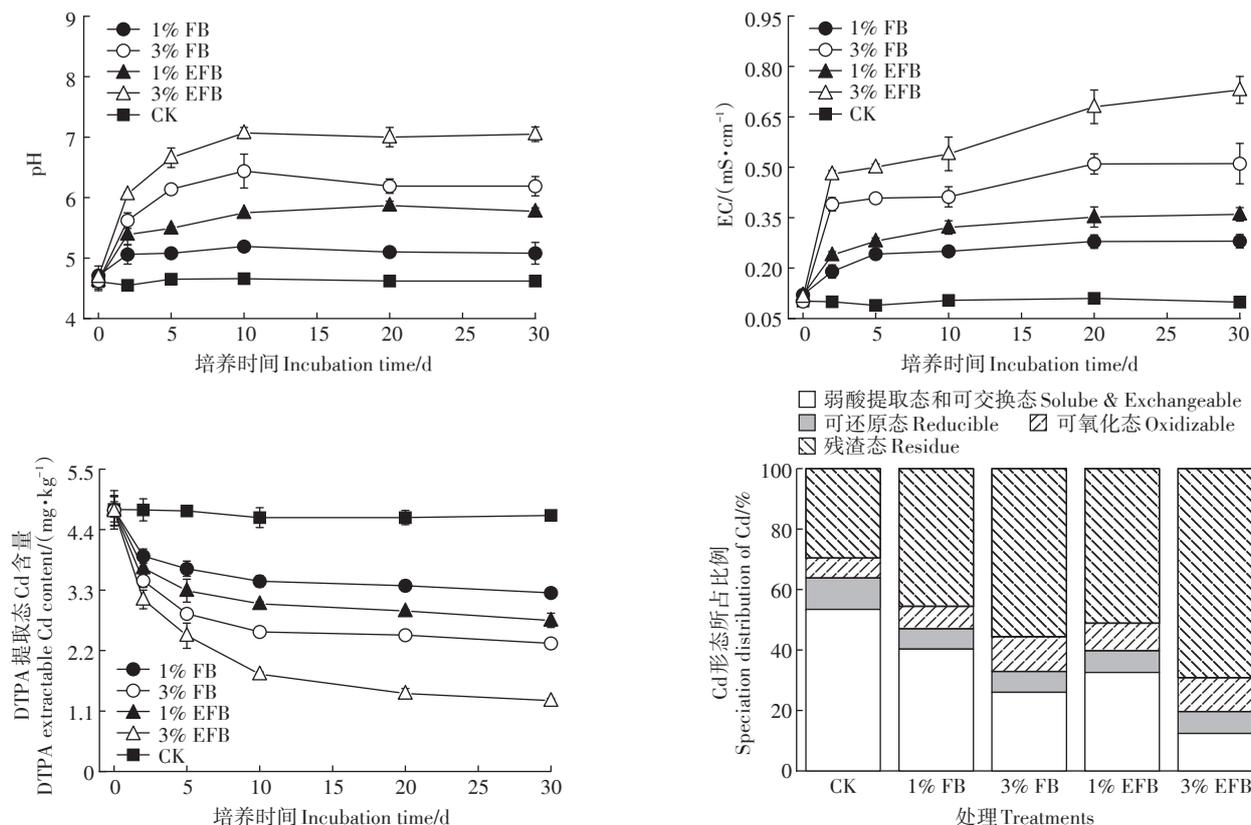


图3 土壤pH、EC、有效态Cd含量和Cd化学形态的变化

Figure 3 Variations of soil pH, electrical conductivity (EC), bioavailable Cd content, and fraction of Cd species in soil

磷矿石强化油菜秆生物炭^[19]、磷酸钙、磷酸二氢钙和骨头等含磷矿物强化松树锯末、柳枝稷生物炭^[20]和猪粪生物炭^[25]对Pb、Cu和Cd等重金属的稳定化作用机制基本吻合,即较高的pH和磷素含量是磷强化生物炭促进环境中阳离子重金属污染物稳定的主要原因。

2.3 土壤有效磷含量的变化及小芥菜生长和植株Cd的累积

在土壤培养试验中,CK土壤的有效磷含量稳定在10.76~10.92 mg·kg⁻¹之间(图4)。添加生物炭后土壤有效磷含量随着培养时间的延长而逐渐降低。经过30 d培养后,在1%FB、3%FB、1%EFB和3%EFB处理中,有效磷含量分别由20.17降低到9.97 mg·kg⁻¹、34.43 mg·kg⁻¹降低到18.78 mg·kg⁻¹、78.93 mg·kg⁻¹降低到44.36 mg·kg⁻¹、209.92 mg·kg⁻¹降低到121.53 mg·kg⁻¹。随着培养时间的延长,有效磷含量逐渐降低,可能是由于磷酸根与其他矿物元素离子(如Ca、Mg、Fe、Al、Cd等)发生反应形成难溶矿物所致^[15-16]。其次,本研究中,添加生物炭的土壤均具有较高的有效磷含量,表明添加生物炭能补充土壤中磷素养分的供给^[25-26]。虽然添加FB和EFB提高了土壤碱性(pH 6.1~7.0),在理论上磷酸根会与其他矿物元素离子结合形成难溶磷酸盐而降低其有效性,但添加的生物炭为具有良好生物相容性的碳质多孔材料且富含养分,其发达的孔隙结构可为溶磷菌等微生物的栖息和繁衍提供生存环境,因而导致土壤中有效磷的含量仍保持在较高水平^[26,31]。

为探究生物炭对土壤养分的供给作用,同时甄别生物炭对土壤Cd的稳定化效果,在稳定化培养后的土壤上开展了小芥菜种植试验,结果见图5。经过30 d的小芥菜生长,1%FB、3%FB、1%EFB和3%EFB处

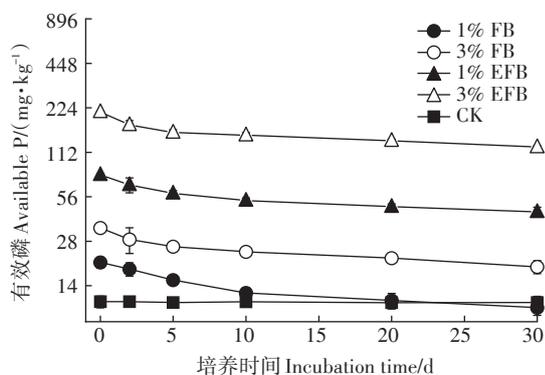


图4 不同处理中土壤的有效磷含量变化

Figure 4 Variations of soil available P content in different treatments

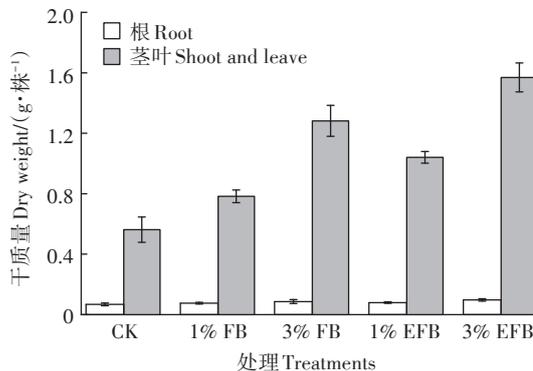


图5 不同处理中小芥菜的干质量

Figure 5 The dry weight yield of mustard in different treatments

理中,小芥菜茎叶干质量分别为0.78、1.28、1.04和1.57 g·株⁻¹,高于CK处理的0.56 g·株⁻¹;小芥菜根部干生物量分别为0.076、0.086、0.080 g·株⁻¹和0.097 g·株⁻¹,也高于CK处理的0.034 g·株⁻¹。表明生物炭处理均能提高小芥菜的茎叶和根系的生物量,其原因可能是:一方面生物炭FB和EFB均能为土壤提供作物生长所需的养分,促进了小芥菜的生长;另一方面,生物炭FB和EFB能减少污染土壤中Cd的生物有效性,减少Cd对小芥菜的植物毒性,从而促进了小芥菜的生长。

分析比较小芥菜茎叶和根部中Cd的含量可知,CK处理的小芥菜茎叶和根的Cd含量(56.40 mg·kg⁻¹和79.48 mg·kg⁻¹)远高于其他添加生物炭的处理(图6)。相比于茎叶,Cd更易于在植株根部富集,其中CK、1%FB、3%FB、1%EFB和3%EFB处理中,小芥菜茎叶和根的Cd含量比值分别为0.71、0.57、0.52、0.43和0.47,均小于1。这与前人^[32]的研究结果部分相似,即芥菜是一种对重金属具有较强吸收能力的植物,但

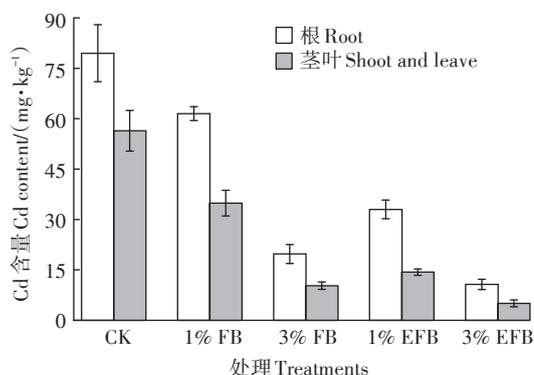


图6 不同处理中小芥菜植株Cd含量

Figure 6 The total concentration of Cd in tissue of mustard in different treatments

不属于Cd超富集植物。小芥菜的茎叶作为可食部位,其Cd含量关系到食品安全。虽然在所有添加生物炭的处理中,小芥菜茎叶部的Cd累积量均显著低于CK处理。例如,经过30 d的生长,1%FB、1%EFB、3%FB和3%EFB处理中,小芥菜的茎叶部位Cd含量分别为34.87、14.33、10.30 mg·kg⁻¹和5.03 mg·kg⁻¹,显著低于CK处理的56.40 mg·kg⁻¹($P<0.05$),但仍然超出了《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB2762—2017)。这可能与本研究所用的供试污染土壤有关,即该污染土壤具有较高的Cd含量(14.47 mg·kg⁻¹),其超出GB 15168—2018规定的农用地土壤污染风险筛选限值0.30 mg·kg⁻¹($pH\leq 5.5$)近47倍,属于重度Cd污染土壤,应限制进行农业生产。但本研究仍证明,添加生物炭可减少Cd在小芥菜中的吸收积累,且EFB具有比FB更为显著的应用效果(表2),具有较好的环境应用潜力。

3 结论

(1)将餐厨米饭残渣与外源矿物磷酸二氢钙进行掺杂后于600 °C缺氧热解,可制备出磷强化餐厨米饭残渣生物炭EFB。相比于未掺杂外源矿物磷酸二氢钙的生物炭FB,EFB具有较高的有效磷含量。

(2)增加FB和EFB材料的施用量能提高土壤pH和EC,降低弱酸提取态和交换态Cd含量,增加可氧化态和残渣态Cd含量,降低土壤Cd生物有效性,促使污染土壤中Cd的稳定。

(3)添加FB和EFB能提高土壤中有效磷含量,促进小芥菜生长,减少Cd在小芥菜植株中的吸收积累,并以添加3%EFB处理的效果尤为显著。生物炭材料EFB具有良好的环境应用潜力。

参考文献:

- [1] Mahar A, Wang P, Li R, et al. Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: A review[J]. *Pedosphere*, 2015, 25(4):555–568.
- [2] Lehmann J. A handful of carbon[J]. *Nature*, 2007, 447:143–144.
- [3] Lahori A H, Guo Z, Zhang Z, et al. Use of biochar as an amendment for remediation of heavy metal-contaminated soils: Prospects and challenges[J]. *Pedosphere*, 2017, 27(6):991–1014.
- [4] Wang M, Zhu Y, Cheng L, et al. Review on utilization of biochar for metal-contaminated soil and sediment remediation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 63:156–173.
- [5] Yu H, Zou W, Chen J, et al. Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 232:8–21.
- [6] Yuan P, Wang J, Pan Y, et al. Review of biochar for the management of contaminated soil: Preparation, application and prospect[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 659:473–490.
- [7] 王汉卫,王玉军,陈杰华,等. 改性纳米碳黑用于重金属污染土壤改良的研究[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(4):431–436. WANG Han-wei, WANG Yu-jun, CHEN Jie-hua, et al. Application of modified nano-particle black carbon for the remediation of soil heavy metal pollution[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(4):431–436.
- [8] Li R, Wang J J, Gaston L A, et al. An overview of carbothermal synthesis of metal-biochar composites for the removal of oxyanion contaminants from aqueous solution[J]. *Carbon*, 2018, 129:674–687.
- [9] 吴鸿伟,陈萌,黄贤金,等. 改性生物炭对水体中头孢噻肟的吸附机制[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(7):2527–2534. WU Hong-wei, CHEN Meng, HUANG Xian-jin, et al. Preparation of modified biochar for adsorption of cefotaxime in solution[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(7):2527–2534.
- [10] 解攀,张言,王雪梅,等. 改性锯末生物炭对水中As(Ⅲ)和Cd(Ⅱ)吸附机制的研究[J]. *应用化工*, 2020, 49(2):296–307. XIE Pan, ZHANG Yan, WANG Xue-mei, et al. Removal characteristics of As(Ⅲ) and Cd(Ⅱ) from aqueous solution by modified sawdust-ash

表2 不同处理各指标的方差分析显著性检验结果

Table 2 Results of the significance test of ANOVA analysis among various treatments with different index

处理 Treatments	数据方差 ANOVA data				数据方差 ANOVA data			
	pH	EC	有效态Cd含量 DTPA-Cd content	有效磷含量 Available P content	根质量 Root weight	茎叶质量 Shoot and leave weight	根中Cd含量 Cd content in root	茎叶Cd含量 Cd content in shoot and leave
CK	3.3×10 ⁻³	8.9×10 ⁻⁵	0.02	0.55	0.002 2	0.17	71.71	36.61
1%FB	0.04	0.004	0.29	15.75	0.000 8	0.04	4.30	14.53
3%FB	0.41	0.021	0.75	158.76	0.000 7	0.04	7.77	1.18
1%EFB	0.19	0.007	0.50	32.80	0.004 5	0.26	8.04	0.89
3%EFB	0.77	0.042	1.53	899.42	0.001 7	0.23	2.33	1.00
临界F值Critical F value			2.48($F_{4,85}$)				3.48($F_{4,10}$)	
F值Calculated F value	31.39	29.33	19.88	297.46	4.65	79.15	132.91	125.11
显著性Significance($P<0.05$)	显著	显著	显著	显著	显著	显著	显著	显著

- biochar[J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(2): 296–307.
- [11] 王俊楠, 程珊珊, 展文豪, 等. 磁性生物炭的合成及对土壤重金属污染的钝化效果[J]. *环境科学*, 2020, 41(5): 2381–2389. WANG Jun-nan, CHENG Shan-shan, ZHAN Wen-hao, et al. Synthesis of magnetic biochar and its application in the remediation of heavy metal contaminated soils[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(5): 2381–2389.
- [12] Matusik J, Bajda T, Manecki M. Immobilization of aqueous cadmium by addition of phosphates[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(3): 1332–1339.
- [13] Lee H H, Owens V N, Park S, et al. Adsorption and precipitation of cadmium affected by chemical form and addition rate of phosphate in soils having different levels of cadmium[J]. *Chemosphere*, 2018, 206: 369–375.
- [14] Zhao Y, Zhang C, Wang C, et al. Increasing phosphate inhibits cadmium uptake in plants and promotes synthesis of amino acids in grains of rice[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257: 113496.
- [15] 梁媛, 李飞跃, 杨帆, 等. 含磷材料及生物炭对复合重金属污染土壤修复效果与修复机理[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(12): 2377–2383. LIANG Yuan, LI Fei-yue, YANG Fan, et al. Immobilization and its mechanisms of heavy metal contaminated soils by phosphate-containing amendment and biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(12): 2377–2383.
- [16] Zheng G, Wang X, Chen T, et al. Passivation of lead and cadmium and increase of the nutrient content during sewage sludge composting by phosphate amendments[J]. *Environmental Research*, 2020, 185: 109431.
- [17] Li F, Cao X, Zhao L, et al. Effects of mineral additives on biochar formation: Carbon retention, stability, and properties[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(19): 11211–11217.
- [18] Gao R, Wang Q, Liu Y, et al. Co-pyrolysis biochar derived from rape straw and phosphate rock: Carbon retention, aromaticity, and Pb removal capacity[J]. *Energy Fuels*, 2019, 33: 413–419.
- [19] Zhao L, Cao X, Zheng W, et al. Phosphorus-assisted biomass thermal conversion: reducing carbon loss and improving biochar stability[J]. *PLoS One*, 2014, 9(12): e115373.
- [20] Zhao L, Cao X, Zheng W, et al. Copyrolysis of biomass with phosphate fertilizers to improve biochar carbon retention, slow nutrient release, and stabilize heavy metals in soil[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(3): 1630–1636.
- [21] Lin C S K, Pfaltzgraff L A, Herrero-Davila L, et al. Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(2): 426–464.
- [22] Elkhalfi S, Al-Ansari T, Macheh H R, et al. Food waste to biochars through pyrolysis: A review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019, 144: 310–320.
- [23] Xue S, Zhang Z, Ngo H H, et al. Food waste based biochars for ammonia nitrogen removal from aqueous solutions[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 121927.
- [24] Hong S-H, Lyonga F N, Kang J-K, et al. Synthesis of Fe-impregnated biochar from food waste for Selenium (VI) removal from aqueous solution through adsorption: Process optimization and assessment[J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126475.
- [25] Ren J, Zhao Z, Ali A, et al. Characterization of phosphorus engineered biochar and its impact on immobilization of Cd and Pb from smelting contaminated soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, 20: 3041–3052.
- [26] Lehmann J, Rillig M C, Thies J, et al. Biochar effects on soil biota: A review[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43: 1812–1836.
- [27] 郜礼阳, 邓金环, 唐国强, 等. 不同温度桉树叶生物炭对 Cd²⁺ 的吸附特性及机制[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3): 1001–1009. GAO Li-yang, DENG Jin-huan, TANG Guo-qiang, et al. Adsorption characteristics and mechanism of Cd²⁺ on biochar with different pyrolysis temperatures produced from eucalyptus leaves[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(3): 1001–1009.
- [28] 杨兰, 李冰, 王昌全, 等. 改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土壤钝化效应[J]. *环境科学*, 2016, 37(9): 3562–3574. YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, et al. Effect of modified biochars on soil cadmium stabilization in paddy soil suffered from original or exogenous contamination[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(9): 3562–3574.
- [29] 周志云, 马文连, 周振, 等. 磷酸改性生物炭和氯混施对土壤铅形态及小麦铅吸收的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(5): 899–906. ZHOU Zhi-yun, MA Wen-lian, ZHOU Zhen, et al. Effects of phosphoric acid-modified biochar combined with chlorine on soil lead form and lead absorption in wheat[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(5): 899–906.
- [30] 卢少勇, 焦伟, 金相灿, 等. 滇池内湖滨带沉积物中重金属形态分析[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(4): 487–492. LU Shao-yong, JIAO Wei, JIN Xiang-can, et al. Speciation of heavy metals in sediments from inner lakeside belt of Lake Dianchi[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(4): 487–492.
- [31] Tu Z, Ren X, Zhao J, et al. Synergistic effects of biochar/microbial inoculation on the enhancement of pig manure composting[J]. *Biochar*, 2019, 1: 127–137.
- [32] 郭瞻宇, 张子杨, 蒋亚辉, 等. 不同品种芥菜对镉胁迫的敏感性分布及抗氧化特征[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(12): 2660–2668. GUO Zhan-yu, ZHANG Zi-yang, JIANG Ya-hui, et al. Assessment of variation in sensitivity and antioxidant characteristics of different mustard cultivars under different Cd stress levels[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(12): 2660–2668.