

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2023.05.018

赵文瑞, 张文娟, 胡慧, 等. 海鲜壳生物质炭对酸性土壤的改良效果与机制探究. 土壤, 2023, 55(5): 1080–1087.

# 海鲜壳生物质炭对酸性土壤的改良效果与机制探究<sup>①</sup>

赵文瑞, 张文娟, 胡慧, 宋钰洁, 王海厚, 杨莹莹, 卞子怡, 王聪, 赵宽\*

(安庆师范大学资源环境学院, 耕地质量智慧监测与地力提升安徽省重点实验室, 安徽安庆 246133)

**摘要:** 以花甲、扇贝、生蚝、青口贝 4 种市场产量大且壳生物量高的海鲜壳为原材料厌氧热解制备生物质炭作为改良剂, 以我国南方红黏土、红砂土、砖红壤 3 种主要典型酸性土壤为供试土壤, 探究海鲜壳炭最佳制备条件及其对我国酸性土壤的改良效果与机制。结果表明: 高温条件下制备的海鲜壳炭主要成分是 CaO 和 CaCO<sub>3</sub>, 同时含有 NaO、MgO 等碱性物质, 碱含量极高。热解温度对 4 种海鲜壳炭碱含量影响巨大。800℃是制备海鲜壳炭的最佳温度, 此时其碱含量已达到甚至超过石灰的水平, 同时保留部分-OH 等多种官能团, 比石灰更稳定, 且含有比石灰更少的致酸物质。800℃制备的海鲜壳炭可以大幅度提高我国南方酸性土壤 pH、固相吸附态羟基铝含量、阳离子交换量和酸缓冲容量, 降低土壤溶液铝和交换态铝含量, 土壤固相有机结合态铝含量呈上升趋势。800℃制备的海鲜壳炭是可以替代传统石灰的理想酸性土壤改良剂, 可以有效缓解石灰资源压力并降低改良成本。本研究成果对于酸性土壤改良成本降低及海鲜壳废弃物资源化利用均具有重要指导意义。

**关键词:** 酸性土壤; 海鲜壳炭; 土壤铝形态; 土壤 pH

**中图分类号:** X53      **文献标志码:** A

## Improvement Effects and Mechanisms of Seafood Shell Biochars on Acidic Soils

ZHAO Wenrui, ZHANG Wenjuan, HU Hui, SONG Yujie, WANG Haihou, YANG Yingying, BIAN Ziyi, WANG Cong, ZHAO Kuan\*  
(College of Resources and Environment, Anqing Normal University, Anhui Key Laboratory of Cultivated Land Quality Intelligent Monitoring and Land Productivity Improvement, Anqing, Anhui 246133, China)

**Abstract:** In this study, four kinds of seafood shells were used as raw materials by anaerobic pyrolysis to produce biochars and three typical acidic soils in south China were used as test soils to explore the best preparation conditions of seafood shell biochars and their improvement effects and mechanisms on acidic soil. The results showed that the main components of seafood shell biochars prepared at high temperature were CaO and CaCO<sub>3</sub>, and simultaneously containing alkaline substances such as NaO and MgO, meanwhile the alkali content were very high. Pyrolysis temperature had great influence on the alkali content in the biochars, 800℃ was the best temperature for preparing the biochars, at this time the alkali content reached or even exceeded lime, while retaining some of the functional groups such as -OH, which was more stable than lime, and containing less acid substances than lime. The biochars prepared at 800℃ significantly promoted acidic soil pH, solid phase adsorbed hydroxyl Al, cation exchange capacity and acid buffer capacity, decreased the contents of soil solution Al and exchange Al, and increased the contents of soil solid phase organically bound Al, which is an ideal acid soil amendment replacing traditional lime, can effectively relieve the pressure of lime resources and reduce the improvement cost. The results of this study have important guiding significance for reducing the cost of acid soil improvement and resource utilization of seafood shell waste.

**Key words:** Acid soil; Seafood shell biochars; Soil Al form; Soil pH

土壤酸化限制了作物产量的增加和农业生产的可持续性发展<sup>[1-2]</sup>。据报道, 我国大约有 2.04 亿 hm<sup>2</sup> 的酸性土壤, 约占耕地面积的 22.7%<sup>[3]</sup>, 并且近些年

由于人为活动的影响, 导致我国土壤酸化状况呈现进一步加剧的趋势<sup>[4]</sup>。因此, 急需对我国南方酸性土壤进行有效改良。

①基金项目: 安徽高校自然科学基金项目(KJ2021A0654), 安徽省高校优秀人才支持计划项目(gxyq2021193)和安徽省大学生创新创业训练计划项目(120230123)资助。

\* 通讯作者(zhaokuan@aqnu.edu.cn)

作者简介: 赵文瑞(1991—), 男, 陕西咸阳人, 博士, 讲师, 研究方向为土壤退化与污染防治。E-mail: wrzhao@aqnu.edu.cn

在酸性土壤的所有问题中,铝毒害是限制作物生长的主要因素<sup>[1, 5]</sup>。铝是地壳中含量最丰富的金属元素,也是土壤矿物的重要组成元素。但是铝不是植物和动物必需的营养元素。一般情况下,土壤中的铝主要以铝硅酸盐矿物和氧化物等固相形态存在<sup>[6]</sup>,对植物无毒。随着土壤酸度的增加,土壤固相铝释放进入土壤溶液,变成活性铝,对植物产生毒害。

随着社会经济的发展,海鲜类食物产量在最近20年逐年快速增长,其中产生的废弃物也日益增多。2021年我国贻贝年产量超过100万t,扇贝年产量190.05万t,花甲年产量400万t,生蚝年产量582万t;2022年,我国以6500万t的海鲜消耗量,占据全球海鲜消费量的45%<sup>[7-8]</sup>。庞大的海鲜壳废弃物对环境产生了巨大压力<sup>[7]</sup>。海鲜壳主要成分是碳酸钙,并富含植物生长所需多种营养元素,是一种几乎不含重金属的绿色材料<sup>[8-9]</sup>,这使其成为开发酸性土壤改良剂的潜在优质材料。一些研究也已经证实海鲜壳粉可以有效提高土壤肥力<sup>[9-11]</sup>。因此,如果可以将海鲜壳材料开发成酸性土壤改良剂,可以大大降低酸性土壤改良成本,并解决壳废弃物处理问题,大大缓解环境压力。

基于以上,本研究以花甲、扇贝、生蚝、青口贝4种市场产量大且壳生物量高的海鲜壳为原材料,在不同温度(400~1000℃)下厌氧热解制备海鲜壳炭,探究热解温度对海鲜壳炭产物特性的影响,并以我国南方红黏土、红砂土、砖红壤3种典型酸性土壤为供试土壤,探究海鲜壳炭对我国酸性土壤的改良效果与机制,以期降低酸性土壤改良成本以及海鲜壳废弃物的资源化利用提供有益参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 海鲜壳炭制备及特性表征

海鲜壳炭制备:分别从市场购买扇贝、生蚝、花甲和青口贝,去肉留壳,清洗干净后50℃烘干并粉碎,装于坩埚中压实盖盖,放入马弗炉,以20℃/min的升温速率上升至目标温度(400、500、600、700、

800、900、1000℃)后保持2h。之后冷却至室温,研磨过1mm筛备用。

改良剂特性表征:采用同步热分析仪(美国,PerkinElmer STA 8000)对海鲜壳粉进行热重(TGA)分析,升温速率为10℃/min,升温范围从室温到1000℃,试验用空气流速为70 mL/min,在氮气保护条件下冷却。采用荷兰Panalytical Axios的X射线荧光光谱仪(XRF)对海鲜壳炭中无机组分进行定性和定量分析。采用德国Bruker D8 Advance的X射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析,扫描步宽为0.02°,扫描范围为10°~80°。采用美国Thermo Scientific Nicolet iS20的傅里叶红外光谱仪(FTIR)对生物质炭官能团进行分析,扫描光谱范围为400~4000 cm<sup>-1</sup>。pH使用Orion720pH计测定( $m_{\pm} : V_{\text{水}} = 1 : 2.5$ )。碱性物质含量测定:将海鲜壳炭加入pH4的硝酸溶液( $m_{\text{炭}} : V_{\text{溶液}} = 1 : 5$ )平衡24h后测定其溶液pH。海鲜壳炭酸碱滴定曲线:取0.25g海鲜壳炭置于100 mL滴定杯中,加入25 mL去离子水,在室温下通入氮气并磁力搅拌2h;然后使用自动滴定仪(T50 Titrator, Mettler Toledo, Urdorf, Switzerland)将悬液在磁力搅拌和通氮气的条件下用0.3 mol/L硝酸以0.2 mL/min的速度滴定至pH2.0。以滴定至pH2.0所消耗的H<sup>+</sup>量作为改良剂碱含量。

### 1.2 供试土壤及培养试验

以我国南方3种典型酸性土壤为供试土壤,分别为安徽郎溪(31°3'N, 119°5'E)红黏土、江西鹰潭(28°15'N, 116°51'E)红砂土和广州徐闻(20°34'N, 110°02'E)砖红壤,且均为0~20cm的表层土壤。土样经自然风干后,研磨并过2mm孔径筛用于培养试验;另取部分土样过60目孔径筛,根据常规方法<sup>[12]</sup>测定土壤基本性质(表1)。

培养试验中,称取酸性土壤300g,分别添加0(空白对照)、1、2、3、4和5g/kg海鲜壳炭和生石灰,充分混匀后装入塑料杯中;然后用去离子水将土壤含水量调节至田间持水量的70%,塑料杯用塑料保鲜膜封口,塑料膜中间留有小孔,以便气体交换并防止水

表1 供试南方酸性土壤基本性质  
Table 1 Basic properties of tested acidic soils in Southern China

采样地点	土壤	母质	pH	黏粒 (g/kg)	粉粒 (g/kg)	砂粒 (g/kg)	有机质 (g/kg)	阳离子交换量 (cmol/kg)
安徽郎溪	红黏土	第四纪红黏土	4.38	305	201	494	18.3	13.3
江西鹰潭	红砂土	第三纪红砂岩	4.49	200	169	631	10.1	6.49
广东徐闻	砖红壤	玄武岩	4.20	694	70	236	24.8	10.7

分损失过大,将塑料杯置于 25℃ 的恒温培养箱中恒温培养,每 3 d 称重 1 次并补充水分,保证土壤含水量恒定。培养 60 d 后将土壤样品风干,研磨过筛备测。

### 1.3 土壤参数测定

土壤 pH: 使用 Orion720pH 计测定( $m_{\pm} : V_{\text{水}} = 1 : 2.5$ )。

土壤铝形态:①土壤溶液铝。取部分土壤过 1 mm 筛,使用去离子水按照土水比 1 : 2( $m : V$ )的比例浸提土壤获得土壤水溶液,采用 ICP-AES 测定提取液铝含量。②土壤固相活性铝。使用连续提取的方法对土壤固相活性铝进行逐级提取<sup>[13]</sup>:分别依次使用 1.0 mol/L KCl、0.1 mol/L CuCl<sub>2</sub> + 0.5 mol/L KCl 和 1.0 mol/L NH<sub>4</sub>OAc(pH 4.0)溶液连续提取土壤样品,分别得到交换态铝(Al-Ex)、固相有机结合态铝(Al-Or)和固相吸附态羟基铝(Al-Hy)。土壤固相活性铝库 = Al-Ex + Al-Or + Al-Hy。提取液中铝浓度采用 ICP-AES 检测。

土壤阳离子交换量(CEC): 采用醋酸铵取代法测定(pH 7.0)<sup>[12]</sup>。

土壤酸缓冲容量(pHBC): 通过酸碱滴定法测定<sup>[14]</sup>,即在保持土液比 1 : 5( $m : V$ )条件下,添加递增的 HCl 或 NaOH 建立滴定曲线。具体为:在多个聚乙烯离心管中加入 4 g 土样并添加一定量的去离子水,确保添加 0.04 mol/L HCl 或 NaOH 后的液体体积为 20 mL。一般酸碱添加量为 0、0.5、1.0、2.0、3.0、5.0、7.0 mL,为使酸碱滴定曲线位于 pH 4.0 ~ 7.0,酸碱添加量随土壤初始 pH 调整。为减小离子强度变异,添加 1.0 mL 0.04 mol/L CaCl<sub>2</sub>。此外,每支离心管中添加 0.25 mL 的氯仿以抑制微生物活性。悬液在 25℃ 下振荡 24 h,平衡 6 d,每天振荡 2 min。结束后测定悬液 pH,计算土壤 pH 缓冲容量。

### 1.4 数据分析

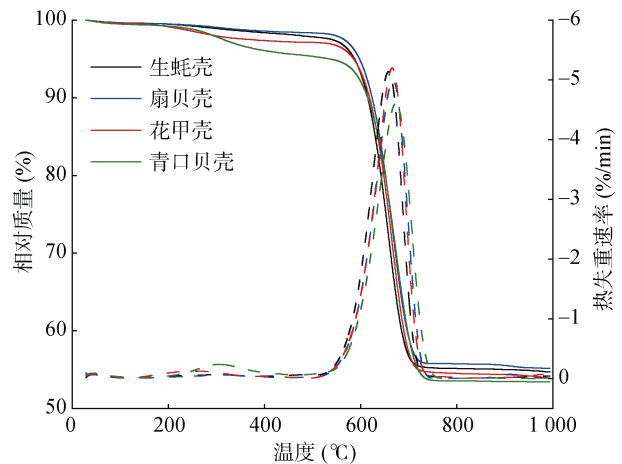
使用 SPSS 22.0 软件进行方差分析(ANOVA),并使用邓肯法检验处理间的差异性,使用 Pearson 法判断不同参数之间的相关性。

## 2 结果与分析

### 2.1 海鲜壳的热解特性

4 种海鲜壳粉热失重结果如图 1 所示,可以看出,4 种海鲜壳粉在持续升温的情况下,呈现出相似的热解特性。海鲜壳是由约为 95% 的 CaCO<sub>3</sub> 和 5% 的有机质构成<sup>[9-10]</sup>。4 种海鲜壳粉失重过程分为 3 个阶段。第一阶段:200 ~ 550℃,缓慢失重。550℃时,青口

贝、扇贝、生蚝和花甲壳粉失重率分别为 4.51%、1.60%、1.75%、2.89%。该阶段主要为水分的流失及有机物质的分解。第二阶段:550 ~ 750℃,快速失重。750℃时,青口贝、扇贝、生蚝和花甲壳粉失重率分别为 42.04%、43.21%、43.53%、43.17%。该阶段主要为碳酸盐类的分解,分解方程式为  $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{550-750^\circ\text{C}} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ 。第三阶段:高于 750℃,无明显失重,比较稳定,失重率 < 3%。4 种海鲜壳粉在 550 ~ 750℃ 快速释放其碱性物质,在 750℃ 左右绝大多数碱性物质释放完毕并逐渐趋于稳定。4 种海鲜壳粉在 800℃ 之后无明显失重。这与之之前类似的研究结果一致<sup>[15-16]</sup>。由此可见,不同温度下制备的海鲜壳炭碱含量差异必然很大。



(实线为相对质量,虚线为热失重速率)

图 1 供试海鲜壳粉热重分析

Fig. 1 Thermogravimetric analysis of seafood shell powders

### 2.2 热解温度对海鲜壳炭酸中和能力的影响

基于图 1 结果及目前土壤酸化状况,将不同温度制备的海鲜壳炭加入到 pH 4 的酸性溶液中平衡 24 h 后测定其溶液 pH(表 2)。由表 2 数据可以看出,由海鲜壳粉高温厌氧热解制备而成的生物质炭具有极强的酸中和能力,是改良酸性土壤的优良材料;但热解温度对海鲜壳炭酸中和能力具有极大的影响,这与其热重分析数据对应(图 1)。热解温度低于 550℃ 时,主要为水分的流失及有机物质的分解,该温度范围内制备的生物质炭酸中和能力较低且随热解温度变化不大;热解温度在 550 ~ 750℃ 时,随着热解温度的提高,碳酸盐逐渐分解,该温度范围内制备的海鲜壳炭酸中和能力明显增加且随热解温度的升高大幅度增加;热解温度高于 750℃ 时,碳酸盐分解完毕,该温度范围内制备的生物质炭碱含量接近峰值并保持稳定。可见,热解温度在 800℃ 左右时,海鲜壳炭碱

含量接近峰值，并且可以达到与石灰相同甚至超越石灰的效果，是替代传统石灰的理想新材料。基于能源、成

本和效果的综合考虑，本研究认为 800℃是海鲜壳热解制备生物质炭的最佳温度。

表 2 不同温度海鲜壳炭添加至酸性溶液后溶液 pH  
Table 2 pH of acidic solution after seafood shell biochars added

热解温度(℃)	扇贝壳炭	生蚝壳炭	花甲壳炭	青口贝壳炭	石灰
400	9.41	9.54	10.89	10.36	
500	9.43	9.57	11.10	10.79	
600	10.21	10.86	11.42	10.96	
700	10.96	11.52	11.72	11.75	12.60
800	12.62	12.64	12.65	12.67	
900	12.63	12.66	12.66	12.62	
1 000	12.69	12.70	12.70	12.71	

### 2.3 海鲜壳炭(800℃制备)的光谱分析

**2.3.1 XRF 分析** 由表 3 可以看出，800℃制备的 4 种海鲜壳炭主要成分均为 CaO(≥900 g/kg)，同时含有 Na<sub>2</sub>O、MgO 等碱性物质，可以消耗大量 H<sup>+</sup>，这是其酸中和能力(表 2)极强并达到甚至超越石灰效果的主要原因，这与叶昆等<sup>[15]</sup>对牡蛎壳煅烧研究结果一致。5 种材料中 CaO 含量依次为：青口贝壳炭>扇贝壳炭>花甲壳炭>生蚝壳炭>石灰。但和石灰相比，海鲜壳炭在改良酸性土壤方面还具有更多优点：①石

灰中含有较多的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SO<sub>3</sub>，这些物质水解均会产生大量 H<sup>+</sup>，而海鲜壳炭中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SO<sub>3</sub> 含量极低；②海鲜壳炭中 CaO 含量远高于石灰，这归因于石灰中 CaO 快速吸水变成 Ca(OH)<sub>2</sub>(图 2)，说明海鲜壳炭中的 CaO 更加稳定，这样可以在农田中缓慢发挥作用，可以避免石灰在农田中使用产生的烧苗等情况<sup>[17]</sup>；③石灰属于不可再生资源，在农田中大面积使用会造成资源浪费，而海鲜壳本身属于废弃物，并且属于快速再生资源，在农田中大面积使用不会挤占社会资源。

表 3 海鲜壳炭的 XRF 分析  
Table 3 XRF analysis of seafood shell biochars

材料	单质(g/kg)													
	Ca	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Fe	Ti	Zr	Sr	Ba
生蚝壳炭	492.5	15.2	5.5	1.5	3.5	0.9	2.3	1.1	0.8	0.8	-	-	2.0	1.3
扇贝壳炭	507.8	12.0	2.7	0.5	0.7	0.8	3.0	0.4	0.2	0.4	-	-	2.2	1.5
花甲壳炭	458.5	22.4	0.7	0.5	0.8	0.6	1.0	0.5	0.4	0.4	-	-	3.0	2.0
青口贝壳炭	659.3	16.0	2.9	0.5	0.8	1.5	1.3	0.7	0.2	0.9	-	-	3.4	-
石灰	447.4	3.9	20.9	26.0	42.8	8.8	14.5	0.2	2.1	19.6	1.5	1.4	2.3	1.7
材料	氧化物(g/kg)													
	CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	BaO	ZrO <sub>2</sub>	SrO	
生蚝壳炭	914.9	25.6	11.4	1.5	3.4	9.5	2.6	6.3	1.6	-	2.8	-	3.0	
扇贝壳炭	948.5	20.2	5.7	0.7	1.1	1.8	2.3	7.4	0.8	-	2.3	-	3.7	
花甲壳炭	938.4	39.8	1.5	0.9	1.2	2.4	1.7	3.5	1.0	-	3.4	-	4.0	
青口贝壳炭	961.0	19.9	4.5	0.6	0.9	0.8	3.0	2.9	0.9	-	-	-	4.3	
石灰	696.9	5.7	37.5	2.7	54.7	98.2	21.9	39.6	31.6	2.8	2.1	2.1	3.1	

**2.3.2 XRD 分析** 800℃厌氧制备的 4 种海鲜壳炭的 XRD 分析结果如图 2 所示，可以看出，4 种海鲜壳炭的矿物质组成相似，以 CaO 和 CaCO<sub>3</sub> 为主。生石灰经高温处理后，在 2θ 为 18.19°、29.28°、32.15°、34.25°、37.4°、53.99°等处有衍射峰，其中 18.19°、32.15°为与 Ca(OH)<sub>2</sub> 相关的衍射峰。青口贝壳炭、扇贝壳炭、生蚝壳炭和花甲壳炭分别在 2θ 为 22.97°、

29.28°、32.15°、37.4°、53.99°等处有衍射峰，其中 29.28°为 CaCO<sub>3</sub>(方解石型碳酸钙)特征衍射峰，32.15°、37.4°、53.99°为与 CaO 相关的衍射峰；青口贝壳炭在 2θ 为 18.19°、32.15°出现了微弱的衍射峰，说明有部分 CaO 吸水变成 Ca(OH)<sub>2</sub>。由此可以看出，石灰中有不少 CaO 变成了 Ca(OH)<sub>2</sub>，而 4 种海鲜壳炭中只有青口贝壳炭有少量 Ca(OH)<sub>2</sub> 生成。说明石灰

中的 CaO 活性较强, 而海鲜壳炭中的 CaO 较稳定, 这与 XRF 分析结果(表 3)一致, 并验证了其结论, 也与石灰的基本特性吻合。海鲜壳炭中 CaO 较强的稳定性可以使其缓慢发挥作用, 这样可以有效避免反应过激而破坏土壤和植被根系。

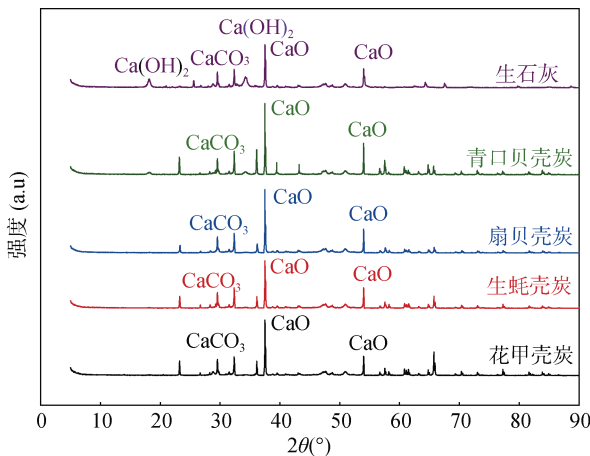


图 2 800°C 制备的海鲜壳炭 XRD 分析

Fig. 2 XRD analysis of seafood shell biochars prepared at 800°C

**2.3.3 FTIR 分析** FTIR 是灵敏度高、无破坏性的定性分析化合物官能团的主要手段, 可根据红外吸收曲线的峰位、峰强以及峰形来判断化合物是否存在某些官能团。800°C 厌氧制备的 4 种海鲜壳炭的红外光谱图如图 3 所示。在 4 种海鲜壳炭中, 由于 C-H 键的振动和 CaCO<sub>3</sub> 的不对称伸缩, 在 1 400 cm<sup>-1</sup> 附近形成主峰, 同时次峰出现在 870 cm<sup>-1</sup>, 主要是由于醛类中的 C-H 键弯曲振动以及 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 对称伸缩振动。4 种海鲜壳炭均在 3 400 cm<sup>-1</sup> 左右处出现极微弱的峰, 主要是由于酚类或者醇类 -OH 振动所致。在青口贝壳炭的 3 641.47 cm<sup>-1</sup> 处的峰是由于酚类或者醇类中 -OH 振动所致。与石灰相比, 4 种海鲜壳炭在 2 870 cm<sup>-1</sup> 左右处的峰是醛类 C-H 振动所致。在高温煅烧下, -COOH 裂解为 -OH 和 C=O, 即在 2 500 cm<sup>-1</sup> 左右形成的峰是羧酸中的 -OH 所致, 在 1 800 cm<sup>-1</sup> 左右形成的峰是 C=O 伸缩振动所致, 在 710 cm<sup>-1</sup> 左右形成的峰是 N-H 键伸缩振动所致。

#### 2.4 海鲜壳炭(800°C 制备)的酸碱滴定曲线

4 种海鲜壳炭的酸碱滴定曲线如图 4 所示, 可以看出, 4 种海鲜壳炭滴定至 pH 2 后总的碱含量与石灰相似, 这与表 2 结果也一致, 这也进一步证实 800°C 制备的海鲜壳炭是替代石灰的良好材料。另外, 虽然总的碱含量相似, 但是海鲜壳炭和石灰对酸的缓冲区间完全相反(图 4)。花甲壳炭和扇贝壳炭在起始时悬液 pH 快速下降, 而青口贝壳炭和生蚝壳炭在起始

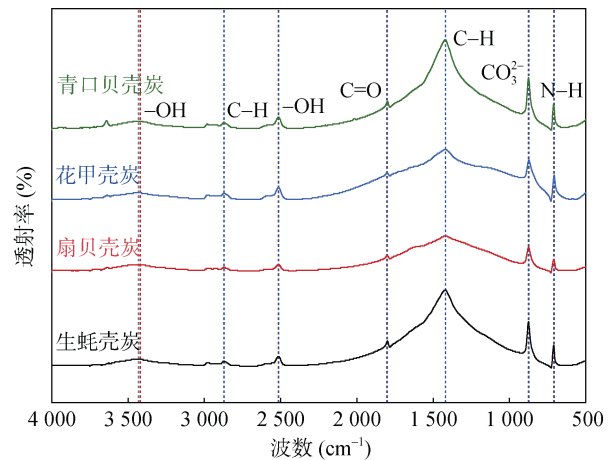


图 3 800°C 制备的海鲜壳炭 FTIR 分析

Fig. 3 FTIR analysis of seafood shell biochars prepared at 800°C

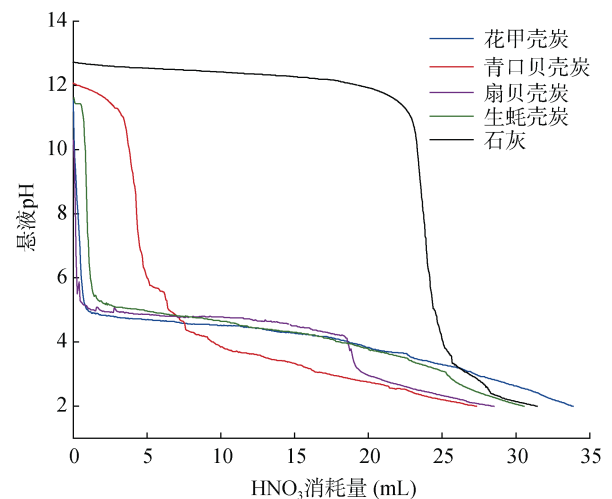


图 4 不同海鲜壳炭的酸碱滴定曲线

Fig. 4 Acid-base titration curves of seafood shell biochars

时出现短期平缓变化, 随后快速下降; 当悬液 pH 下降至 5 左右时, 随着 H<sup>+</sup> 的增加, 悬液 pH 始终保持极小的变化。说明海鲜壳炭对酸的缓冲区间主要集中在 pH<5.0。而石灰与之相反, 其对酸的缓冲主要集中在加入初期, 这也与其较高的活性相符, 因此, 农田中大量使用石灰会导致烧苗等现象。石灰本质上对酸性土壤中酸的缓冲能力较弱, 因为石灰中的碱会在加入酸性土壤后短期内全部、快速释放消耗, 这也导致其后劲不足, 土壤快速复酸化<sup>[17-18]</sup>。而海鲜壳炭中的碱性物质比较稳定, 释放缓慢, 这也与其 XRD 分析(图 2)结果相符。二者的表现不同也可能与其热解温度及时间等因素有关, 实际生产中石灰的热解温度大多超过 1 000°C, 热解时间也超过 2 h。另外, 厌氧热解产生的碳膜也会对海鲜壳炭中的碱性物质溶解释放起到一定的屏蔽作用。并且, 海鲜壳作为有机物料, 其有机成分和无机成分的复杂结合也会增强其无机组

分的稳定性。比如,有研究发现,骨头中的无机成分与胶原蛋白等有机组分以氢键等多种方式黏合在一起<sup>[19]</sup>。与石灰相比,这也是海鲜壳炭另一优点,即在碱含量相当的情况下,海鲜壳炭对 H<sup>+</sup> 的消耗更“温和”、“持久”。基于此,海鲜壳炭是比石灰更好的酸性土壤改良剂。

## 2.5 海鲜壳炭(800℃制备)对酸性土壤的改良效果与机制

### 2.5.1 对酸性土壤酸度的改良效果

由图 5 可以看出,添加 800℃厌氧热解制备的海鲜壳炭可以明显降低不同类型酸性土壤酸度,降低效果与添加量显著正相关( $P<0.5$ )。在相同添加量下,4 种海鲜壳炭对 3 种酸性土壤酸度的改善效果有差异,但未达显著水平,这一方面归因于试验误差,一方面与 4 种海鲜壳炭碱含量几乎一致所对应(表 2),也说明海鲜壳炭对酸性土壤酸度的改良效果主要取决于其碱含量。虽然 4 种海鲜壳炭碱含量均不低于石灰,但是相同添加量下 4 种海鲜壳炭对 3 种土壤酸度的改善效果整体略低于石灰,这可能是海鲜壳炭中的碱性物质释放缓慢所致,这也与 XRF、XRD 和滴定分析结果一致(表 3、图 4)。此外,海鲜壳炭作为有机物料,含有大量-OH

等有机官能团(图 2),也是重要的 H<sup>+</sup> 缓冲物质,这些“隐藏”的碱会以“缓冲剂”的形式缓慢释放或者在土壤复酸化时释放阻止土壤复酸化。

Zhang 等<sup>[20]</sup>发现,添加虾壳炭(800℃)可显著提高土壤 pH,其增幅随虾壳炭添加量的增加而增大,本研究结果与之相似。曹英兰等<sup>[10]</sup>在酸性土壤中添加 5% 牡蛎壳粉(750℃)后,土壤 pH 由 5.56 提高至 7.74,其效果远低于本试验 800℃制备的 4 种海鲜壳炭结果,这可能是由于其热解温度不够高所致。虽然与本试验制炭温度仅相差 50℃,但 750℃时仍有较多 CaCO<sub>3</sub> 未充分分解,其碱含量有显著差异(表 2)。从本试验结果看,4 种海鲜壳炭对不同类型酸性土壤酸度的改良效果均已接近石灰,是石灰较好的替代材料。

### 2.5.2 对土壤阳离子交换量和酸缓冲容量的影响

选择添加 4 g/kg 海鲜壳炭和石灰的江西红砂土作为研究对象,考察土壤阳离子交换量(CEC)和酸缓冲容量(pHBC)的变化。由表 4 可以看出,江西红砂土中添加 4 g/kg 的 4 种海鲜壳炭可以显著提高土壤 CEC 和 pHBC( $P<0.05$ )。土壤 CEC 的提高主要归因于添加海鲜壳炭后土壤 pH 和有机官能团数量的增加(图 2)。随着土壤溶液中 H<sup>+</sup> 浓度的降低,土壤羟基、羧基等官能团发生去质子化作用,从而导致土壤表面负电荷增加<sup>[21]</sup>,使土壤可以吸附固定更多阳离子。海鲜壳炭所携带的大量有机官能团也可以提供更多的吸附位点<sup>[22-23]</sup>。土壤 CEC 的提高可以更好地保持养分、吸附固定更多的 Al<sup>3+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 等毒性金属离子,这对于缓解酸性土壤铝和重金属毒害以及养分贫瘠具有多重功效,可以有效提高农作物产量、品质及养分利用效率,减少化学肥料的施用。海鲜壳炭中 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(表 3)及-OH(图 2)等众多无机和有机官能团组成了一个复杂的酸缓冲体系,进而提高了土壤 pHBC。土壤 pHBC 的提高可以进一步抑制土壤改良后的复酸化。这一结果与秸秆生物质炭添加一致<sup>[22, 24]</sup>。

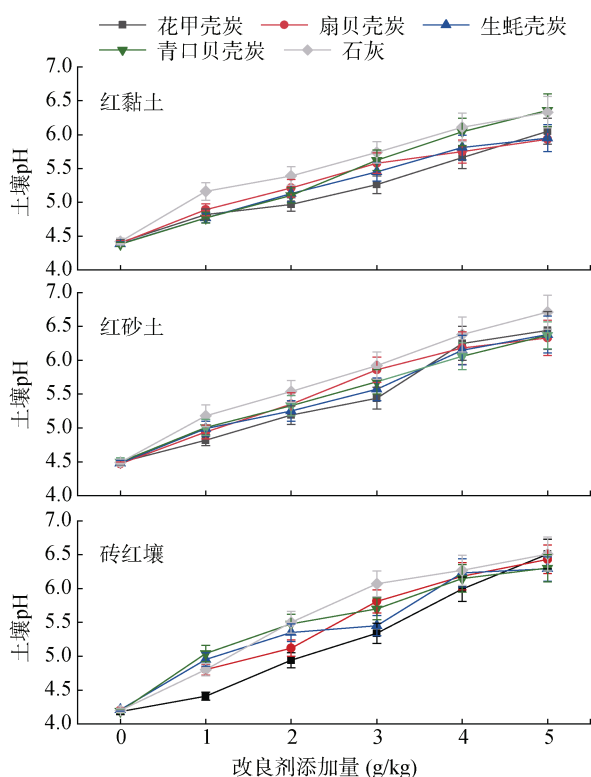


图 5 添加海鲜壳炭(800℃制备)对不同酸性土壤酸度的影响

Fig. 5 Effects of seafood shell biochars (prepared at 800℃) on pH of different acidic soils

表 4 添加 4 g/kg 海鲜壳炭(800℃制备)对江西红砂土 CEC 和 pHBC 的影响

Table 4 Effects of adding 4 g/kg seafood shell biochars (prepared at 800℃) on soil CEC and pHBC

处理	pH	CEC(cmol/kg)	pHBC(mmol/(kg·pH))
空白对照	4.49 b	6.51 b	12.13 b
扇贝壳炭	6.18 a	8.72 a	15.39 a
花甲壳炭	6.25 a	8.39 a	14.54 a
生蚝壳炭	6.15 a	8.46 a	14.98 a
青口贝壳炭	6.06 a	8.86 a	15.65 a
石灰	6.38 a	8.05 a	13.77 ab

注: 同列数据后小写字母不同表示处理间差异在( $P<0.05$ )水平显著。

**2.5.3 对酸性土壤铝形态的影响** 土壤溶液铝是土壤铝中最活跃的部分,是对植物产生直接毒害作用的铝,是酸性土壤中制约作物产量的主要形态铝。它们也是酸性地表水中铝的主要来源,直接影响水生生物的生长,从而威胁人类身体健康<sup>[5]</sup>。选择添加 2 g/kg 海鲜壳炭和石灰的江西红砂土作为研究对象,由表 5 可以看出,花甲壳炭、扇贝壳炭、生蚝壳炭、青口贝壳炭、石灰处理土壤溶液铝浓度分别比对照降低了 81%、74%、63%、76%、84%,说明海鲜壳炭可以有效地降低酸性土壤铝毒害,并且其效果与石灰接近。4 种海鲜壳炭降低酸性土壤铝毒害的效果依次为:石灰≈花甲壳炭>扇贝壳炭、生蚝壳炭、青口贝壳炭。

**表 5 添加 2 g/kg 海鲜壳炭(800℃制备)对江西红砂土铝形态影响**

Table 5 Effects of adding 2 g/kg seafood shell biochars (prepared at 800°C) on Al species in Jiangxi soil

处理	土壤溶液铝		土壤固相铝(mg/kg)		
	(μg/L)	交换态铝	有机态铝	羟基态铝	总活性铝
空白对照	122 a	333 a	78 ab	344 b	754 a
花甲壳炭	23 c	54 bc	89 ab	480 a	623 b
扇贝壳	32 bc	52 c	95 a	472 a	620 b
生蚝壳炭	45 b	51 c	87 ab	479 a	618 b
青口贝壳炭	29 bc	78 b	90 a	464 a	633 b
石灰	20 c	45 c	66 b	460 a	571 c

交换性铝在很大程度上制约着土壤酸度,是铝溶解快反应阶段主要的铝释放源<sup>[6]</sup>,也是土壤中各种形态铝转化的重要纽带。固相有机结合态铝是铝与土壤不可溶态有机物质结合形成的络合物,为无定形铝,是游离态铝转化过程中必不可少的一种形态<sup>[13, 25]</sup>。固相吸附态羟基铝是吸附在土壤矿物表面的不可溶态羟基铝<sup>[6, 25]</sup>,它一般通过交换态铝聚合或矿物中的铝在氢离子作用下转化形成,是铝形态转化的产物。江西酸性红砂土中添加 2 g/kg 的 4 种海鲜壳炭后,土壤总活性铝含量显著降低( $P<0.05$ ),4 种海鲜壳炭在降低土壤总活性铝效果上无明显差异。说明添加海鲜壳炭后导致部分活性铝变成更加稳定的固相铝(晶态  $\text{Al}(\text{OH})_3$  等),这主要是土壤 pH 的大幅度提升导致非晶态  $\text{Al}(\text{OH})_3$  转化成晶态  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

花甲壳炭、扇贝壳炭、生蚝壳炭、青口贝壳炭、石灰处理土壤交换性铝含量分别比对照降低了 84%、84%、85%、77%、86%,羟基态铝含量分别比对照增加了 40%、37%、39%、35%、34%。土壤固相羟基态铝和交换性铝作为铝转化过程中的紧密两环相

互响应。添加海鲜壳炭后导致土壤活性铝向羟基态铝转化,这主要是由于土壤 pH 的增加促进了  $\text{Al}^{3+}$  的水解和土壤矿物对羟基态铝的吸附<sup>[23, 26]</sup>。Zhao 等<sup>[23]</sup>也报道了在酸性土壤中施用作物秸秆炭后,黏土矿物表面也形成和保留大量的羟基铝聚合物。添加 4 种海鲜壳炭后,土壤固相有机态铝含量均高于对照,但差异性不显著( $P>0.05$ ),这可能归因于较低的添加量。但添加海鲜壳炭后土壤活性铝有向固相有机结合态铝转化的趋势,可能与海鲜壳炭丰富的官能团为铝离子提供了更多的吸附位点有关<sup>[6, 17]</sup>。

综上,800℃制备的海鲜壳炭可以有效地降低酸性土壤铝毒害,其效果与石灰接近,但机制有所不同。海鲜壳炭和石灰均具有极高的碱含量,酸性土壤中添加二者后铝毒害缓解的主要机制是土壤酸度的降低。但海鲜壳炭作为有机物料除具有极高的碱含量外,其丰富的官能团也可以增加对毒性铝离子的吸附固定。此外,土壤水溶态有机质的增加也会导致土壤液相有机结合态铝增加,进一步降低铝毒性<sup>[5, 27]</sup>,这是无机改良剂所不具备的特点。

### 3 结论

1)花甲、扇贝、生蚝、青口贝壳经过高温厌氧热解制备而成的生物质炭主要成分为较为稳定的  $\text{CaO}$ 、 $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  等碱性物质,同时富含钾、镁、磷、氮等植物生长所必需的营养物质以及羟基、羰基等多种官能团,是非常优质的酸性土壤改良剂。综合效果及成本等多方面因素,本研究认为 800℃是制备海鲜壳炭的最佳温度。

2)800℃厌氧热解制备的海鲜壳炭碱含量达到和石灰相同甚至更高。该海鲜壳炭在降低我国南方酸性红黏土、红砂土、砖红壤酸度及毒性铝活性方面均达到和石灰相似的效果。但海鲜壳炭中的碱性物质比石灰更稳定,具有比石灰更强的酸缓冲能力、更少的致酸物质,具有无机和有机改良剂的双重特性,是可以替代传统石灰作为酸性农田土壤改良剂的优质材料。

### 参考文献:

- [1] 徐仁扣,李九玉,周世伟,等.我国农田土壤酸化调控的科学问题与技术措施[J].中国科学院院刊,2018,33(2):160-167.
- [2] Wan W J, Tan J D, Wang Y, et al. Responses of the rhizosphere bacterial community in acidic crop soil to pH: Changes in diversity, composition, interaction, and function[J]. The Science of the Total Environment, 2020, 700: 134418.

- [3] 熊毅, 李庆逵. 中国土壤[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [4] 张福锁. 我国农田土壤酸化现状及影响[J]. 民主与科学, 2016, 17(6): 26–27.
- [5] Singh S, Tripathi D K, Singh S, et al. Toxicity of aluminium on various levels of plant cells and organism: A review[J]. Environmental and Experimental Botany, 2017, 137(8): 177–193.
- [6] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [7] 万桃红. 2023—2029年中国海鲜行业市场全景调查及竞争战略分析报告[OL]. 2023. [https://www.sohu.com/a/636583229\\_120956897](https://www.sohu.com/a/636583229_120956897).
- [8] 费文绪. 海产品废弃物的未来[J]. 世界科学, 2015, 16(11): 42–43.
- [9] 高秀君, 闫培生. 海产品加工废弃物再利用研究进展[J]. 生物技术进展, 2014, 4(5): 346–354.
- [10] 曹英兰, 陈丽娜, 张金丽, 等. 牡蛎壳粉对酸性土壤的修复及其对镉的钝化作用研究[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(1): 178–182.
- [11] Tefera W, Seifu W, Tian S. Coconut shell-derived biochar and oyster shell powder alter rhizosphere soil biochemical properties and Cd uptake of rice (*Oryza sativa* L.)[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2022, 32(11): 1–12.
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [13] Soon Y K. Fractionation of extractable aluminum in acid soils: A review and a proposed procedure[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1993, 24(13/14): 1683–1708.
- [14] Xu R K, Zhao A Z, Yuan J H, et al. pH buffering capacity of acid soils from tropical and subtropical regions of China as influenced by incorporation of crop straw biochars[J]. Journal of Soils and Sediments, 2012, 12(4): 494–502.
- [15] 叶昆, 吴卫红, 姚志通, 等. 煅烧牡蛎壳粉对水体中  $Pb^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  的吸附研究[J]. 杭州电子科技大学学报(自然科学版), 2018, 38(5): 72–78.
- [16] 赵玉英, 王颖莉. 热解温度对牡蛎壳物理化学特性的影响[J]. 化工进展, 2014, 33(5): 1247–1251.
- [17] 徐仁扣. 酸化红壤的修复原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [18] 来宏伟, 倪妮, 时仁勇, 等. 生物质炭和  $Ca(OH)_2$  缓解土壤酸化过程中植物铝毒性的模拟对比研究. 土壤学报, 2023, 60(4): 1017–1025.
- [19] 阮孝慈, 张贵芳, 邓宇. 牛骨成分的综合表征分析[J]. 中国科技论文, 2017, 12(6): 712–715.
- [20] Zhang J, Hu X, Yan J, et al. Crayfish shell biochar modified with magnesium chloride and its effect on lead removal in aqueous solution[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(9): 23–31.
- [21] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [22] Shi R Y, Li J Y, Jiang J, et al. Incorporation of corn straw biochar inhibited the re-acidification of four acidic soils derived from different parent materials[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(10): 9662–9672.
- [23] Zhao W R, Li J Y, Deng K Y, et al. Effects of crop straw biochars on aluminum species in soil solution as related with the growth and yield of canola (*Brassica napus* L.) in an acidic Ultisol under field condition[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(24): 30178–30189.
- [24] 袁金华, 徐仁扣, 俄胜哲, 等. 生物质炭中盐基离子存在形态及其与改良酸性土壤的关系[J]. 土壤, 2019, 51(1): 75–82.
- [25] 邵宗臣, 何群, 王维君. 红壤中铝的形态[J]. 土壤学报, 1998, 35(1): 38–48.
- [26] Rutkowska B, Szulc W, Hoch M, et al. Forms of Al in soil and soil solution in a long-term fertilizer application experiment[J]. Soil Use and Management, 2015, 31(1): 114–120.
- [27] Haynes R J, Mokolobate M S. Amelioration of Al toxicity and P deficiency in acid soils by additions of organic residues: A critical review of the phenomenon and the mechanisms involved[J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2001, 59(1): 47–63.