

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2022.05.019

何娴, 徐仁扣. 添加 H₂O₂ 改性和 HNO₃/H₂SO₄ 改性生物质炭对一种酸性水稻土吸附 Cd(II) 的影响. 土壤, 2022, 54(5): 1016–1023.

添加 H₂O₂ 改性和 HNO₃/H₂SO₄ 改性生物质炭对一种酸性水稻土吸附 Cd(II) 的影响^①

何 娴^{1,2}, 徐仁扣^{1,2*}

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 选择稻草、玉米秸秆和油菜秸秆作为制备生物质炭的原料, 分别用 H₂O₂ 和 HNO₃/H₂SO₄ 对生物质炭进行改性处理, 以未改性的生物质炭和 HCl 处理的生物质炭作为对照。按土重 3% 的比例向采自安徽郎溪的酸性水稻土中添加上述生物质炭, 在经历一个干湿交替周期后, 进行 Cd(II) 吸附/解吸试验, 研究添加生物质炭对水稻土吸附 Cd(II) 的影响及其机制。结果表明, 两种改性方法均有效增加了生物质炭表面的质子结合位点数, 且 HNO₃/H₂SO₄ 改性对生物质炭表面羧基官能团的扩增效果更显著。官能团的增加使得添加了 HNO₃/H₂SO₄ 改性生物质炭的水稻土对 Cd(II) 的专性吸附能力显著增强。因此, 添加 HNO₃/H₂SO₄ 改性生物质炭可作为酸性水稻土吸附固定重金属 Cd 的一种新型方法。

关键词: H₂O₂ 改性; HNO₃/H₂SO₄ 改性; 生物质炭; 酸性水稻土; Cd 吸附

中图分类号: S156.2 文献标志码: A

Effects of H₂O₂ and HNO₃/H₂SO₄ Modified Biochars on Adsorption of Cd(II) by an Acidic Paddy Soil

HE Xian^{1,2}, XU Renkou^{1,2*}

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The straws of rice, maize and rape were selected as raw materials for preparing biochars. The biochars were modified with H₂O₂ and HNO₃/H₂SO₄, respectively, and the unmodified biochar and HCl treated biochar were used as control. The above biochars were added to an acidic paddy soil from Langxi, Anhui Province at the rate of 3%. The mixed soil samples were submerged for one month at 25 °C, and then dried naturally. After a wet/dry cycle, Cd(II) adsorption/desorption experiments were carried out. Results indicate that the modifications of H₂O₂ and HNO₃/H₂SO₄ increase the number of proton binding sites on biochars and HNO₃/H₂SO₄ modification leads to greater increase in the number of proton binding sites due to the greater increase of carboxyl functional groups than H₂O₂ modification. The addition of modified biochars improve the adsorption capacity of the acidic paddy soil for Cd(II), especially the addition of HNO₃/H₂SO₄ modified biochar. Therefore, adding HNO₃/H₂SO₄ modified biochar could be used as a new method for adsorption and immobilization of Cd in acidic paddy soils.

Key words: H₂O₂ modified; HNO₃/H₂SO₄ modified; Biochar; Acidic paddy soil; Cd adsorption

2014 年《全国土壤污染状况调查公报》^[1]显示, 我国耕地土壤镉(Cd)污染严重, 样点超标率达到了 7%。Cd 在土壤中的迁移能力较强, 因此易被水稻等作物吸收, 最终通过食物链进入人体^[2-3]。研究表明稻米对膳食 Cd 摄入量的贡献为 56%^[4]。长期食用 Cd 污染的稻米会导致肾损伤、骨质疏松和软化以及“痛痛病”等健康问题^[5-7], 因此水稻土 Cd 污染引起了社

会各界的广泛关注。

在我国南方地区, 土壤酸化是导致稻米 Cd 超标的一个主要因素^[5,8]。土壤酸化能够提高 Cd 的活性和生物有效性, 使其更易被植物吸收累积^[9-10]。针对重金属污染的酸性水稻土, 目前常用的修复方法是施用土壤调理剂和钝化剂^[11-14]。水稻土种稻期间由于频繁灌溉和排水, 会导致土壤中碱性物质消耗和流失, 施

①基金项目: 国家自然科学基金项目(41877036)资助。

* 通讯作者(rkxu@issas.ac.cn)

作者简介: 何娴(1995—), 女, 安徽安庆人, 博士研究生, 主要从事酸性水稻土改良研究。E-mail: xianhe@issas.ac.cn

用调理剂后土壤再酸化现象还会发生,故其对重金属的钝化修复是短期有效的^[15]。因此在施用调理剂和钝化剂的同时,如能有效提高土壤的 pH 缓冲容量,则可以缓解土壤的再酸化,从而增加重金属钝化效果的长效性。

生物质炭不仅能够有效提高酸性土壤 pH,还能提高土壤的 pH 缓冲容量(pHBC),减缓土壤酸化^[16]。此外,Shi 等^[17]发现生物质炭表面羧基质子化作用是其提高土壤抗酸化能力的主要机制,如果能通过一定的技术手段扩增生物质炭表面羧基官能团数量,则可以有效增强生物质炭对土壤酸化的缓冲效果,进而促进土壤对重金属的吸附固定作用。目前常用的提高生物质炭表面官能团的改性方法有添加 H₂O₂、KMnO₄ 等氧化剂或使用 HNO₃、H₂SO₄ 等强酸活化^[18-21]。Wang 和 Liu^[22]用 H₂O₂ 对生物质炭进行改性处理,改性后的生物质炭氧含量和羧基含量分别增加了 63% 和 101%,对 Pb²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 的吸附能力也显著增强。研究表明,KMnO₄ 改性不仅能增加生物质炭表面含氧官能团的数量,还能增大生物质炭的表面积,从而有效提高生物质炭对 Pb、Cu 和 Cd 的吸附性能^[21]。Uchimiya 等^[23]分别用浓 H₂SO₄/HNO₃ 混合液和 30% HNO₃ 氧化生物质炭,结果显示与未改性生物质炭相比,酸改性生物质炭表面富含更多的羧基官能团,因此对 Pb、Cu 和 Zn 的固定能力更强。通过氧化剂、强酸等改性,有效增加了生物质炭表面官能团数量,这些官能团离解产生的有机阴离子与重金属离子缔合成稳定的表面络合物,这是促进重金属在生物质炭表面吸附的主要机制^[24-26]。但目前的研究大多数是关于改性生物质炭对溶液中重金属的吸附固定,添加改性生物质炭的土壤,尤其是酸性水稻土,

对 Cd 吸附的提升效果仍有待试验验证。

基于以上几点分析,本研究选择 3 种不同物料制备的生物质炭,分别用 H₂O₂ 和 HNO₃/H₂SO₄ 对其进行改性处理,比较添加不同改性生物质炭对一种酸性水稻土吸附 Cd 的提升效果,并探讨其相应机制,研究结果将为 Cd 污染水稻土的钝化修复提供一个新思路。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试酸性水稻土采自安徽郎溪(31°3'N, 119°5'E),为 0~20 cm 表层土,由第四纪红黏土发育而来。取部分土壤样品风干磨细过 60 目筛,测定其基本理化性质。用 pH 复合电极(Orion Star A211, Thermo Fisher Scientific Inc., USA)测定土壤 pH,用激光粒度分析仪(LS13320, Beckman Coulter Inc, USA)测定土壤颗粒粒径分布并计算黏粒(<2 μm)、粉粒(2~20 μm)和砂粒(>20 μm)含量^[27]。土壤 pHBC、有机质和 CEC 分别用酸碱滴定法、重铬酸钾法和醋酸铵取代法测定^[27]。用 DCB 法和草酸铵法分别提取游离氧化铁和无定形氧化铁,邻菲罗啉比色测定铁含量;用醋酸铵提取土壤交换性盐基离子,火焰光度计(Sherwood M410, Sherwood Scientific Ltd, UK)测定提取液中的 K⁺ 和 Na⁺,火焰原子吸收分光光度计(novAA350, Analytik, Germany)测定提取液中的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺;用氯化钾浸提土壤样品,NaOH 直接滴定测定土壤交换性酸,NaF 络合 Al³⁺ 后再用 NaOH 滴定测定交换性氢,两者差值即为交换性铝^[27]。将土壤样品用 HF-HClO₄-HNO₃ 消化,液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪(7700x, Agilent, USA)测定土壤 Cd 背景值。供试土壤的基本理化性质见表 1。

表 1 安徽酸性水稻土基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of acidic paddy soil from Anhui Province

pH	pHBC (mmol/kg·pH)	有机质	游离态		黏粒	粉粒	砂粒	CEC	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	交换 性氢	交换 性铝	Cd 背景值 (mg/kg)
			氧化铁	氧化铁											
		(g/kg)		(%)			(cmol/kg)								
4.90	21.84	26.1	16.97	6.93	38.2	38.7	23.1	11.2	0.31	0.17	1.16	0.43	5.11	2.85	0.11

1.2 生物质炭的制备及其性质表征

稻草、玉米秸秆和油菜秸秆均采自江苏连云港,将其磨细后装入陶瓷坩埚中,在 300 °C 的马弗炉中厌氧热解 3 h^[28]。热解产物磨细过 60 目筛以备用。取一定量的生物质炭用 1 mol/L HCl 处理去除碳酸盐,另取一定量的生物质炭分别用 15% H₂O₂ 和 1:1 HNO₃/H₂SO₄ 混合酸进行改性处理,具体的改性方法如下:将生物质炭与 H₂O₂ 或混合酸溶液按照

1 g/10 ml 的比例混合,期间持续搅拌,反应 6 h 后,用去离子水洗涤至电导<10 μS^[29]。将制备好的 HCl 处理炭和 HNO₃/H₂SO₄ 改性炭用碱调节至 pH 6.0 左右。

生物质炭表面官能团含量用 Bohem 滴定法测定^[29];用 HF-HClO₄-HNO₃ 消化生物质炭样品,液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪(7700x, Agilent, USA)测定生物质炭中的 Cd 含量。表 2 的结果表明,稻草炭、玉米秸秆炭及油菜秸秆炭自身 Cd 含量均较低,

分别为 2.13、0.48 和 0.54 mg/kg; 3 种生物质炭经 HCl 处理及 H₂O₂ 改性和 HNO₃/H₂SO₄ 改性后, Cd 含量均有所降低。

为了测定生物质炭上的质子结合位点数, 称取 0.6 g 生物质炭置于 100 ml 滴定杯中, 加入 60 ml 去离子水, 室温下用磁力搅拌器搅拌 2 h 后, 通过自动滴定仪用 0.2 mol/L HCl 溶液将悬液 pH 滴定至 2.0, 然后继续用 0.2 mol/L NaOH 将悬液 pH 滴定至 12.0, 根据 NaOH 消耗量计算得到质子结合位点数。以不加生物质炭的去离子水作为对照, 滴定过程中持续通入 N₂ 以驱赶 CO₂, 滴定最大速率设置为 0.5 ml/min, 最小速率设置为 25 μl/min^[17]。

1.3 安徽酸性水稻土对 Cd 吸附解吸试验

为了比较添加不同物料来源及改性方法制备的生物质炭对酸性水稻土吸附重金属 Cd(II) 提升效果的差异。称取一定量的土壤样品, 按土壤质量的 3% 分别添加稻草炭、玉米秸秆炭、油菜秸秆炭及其相应的 HCl 处理炭、H₂O₂ 改性炭和 H₂SO₄/HNO₃ 改性炭, 混合均匀后按 1:1 的土水比(质量比)置于 25 °C 恒温培养箱中淹水培养 1 个月, 后期自然落干, 以不添加生物质炭的水稻土作为对照。培养结束后将土壤磨细过 60 目筛, 用于吸附/解吸试验。用 CdCl₂ 配制 2 mmol/L Cd(II) 溶液, 以 0.1 mol/L NaCl 溶液作为背景电解质用于吸附试验, 同时配制 0.05 mol/L EDTA(pH=6.0) 溶液用于解吸试验^[30-31]。

称取 1.0000 g 土壤样品置于 50 ml 塑料离心管中, 将土和离心管一起称重记为 W₁(g)。加入 20 ml Cd(II) 溶液, 调节悬液 pH 至 4.0、4.5、5.0、5.5、6.0,

待 pH 稳定后, 离心过滤得吸附平衡液。将含有土样和残留液的离心管再次称重记为 W₂(g)。加入 20 ml EDTA 溶液解吸吸附的 Cd(II), 调节 pH, 平衡 48 h, 离心过滤得到解吸液。用火焰原子吸收分光光度计 (novAA350, Analytik, Germany) 测定吸附平衡液和解吸液中的 Cd(II) 浓度, 根据差减法计算土壤对 Cd(II) 的吸附量, Cd(II) 的解吸量用以下公式计算:

$$M_{des} = [C_{EDTA} \times (20 + W_2 - W_1) - C_{ad} \times (W_2 - W_1)] \times 1000$$

式中: M_{des} 为 Cd(II) 的解吸量 (mmol/kg), C_{EDTA} 为解吸液中 Cd(II) 的浓度 (mmol/L), C_{ad} 为吸附平衡液中 Cd(II) 的浓度 (mmol/L)。

1.4 数据处理

试验数据用 SPSS 20.0 软件进行统计分析, 各处理间差异性用单因素和多因素方差分析 (ANOVA) 进行检测, 差异显著性由最小显著性差异法 (LSD) 进行检验 ($P < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 生物质炭表面质子结合位点数

生物质炭表面质子结合位点数能更直观地反映羧基、酚羟基等官能团离解后形成的有机阴离子在质子化过程中与 H⁺ 的结合情况^[32-33]。从表 2 中可以看出, 虽然 3 种原始生物质炭表面总官能团含量差异性不大, 但它们的质子结合位点数存在显著差异, 油菜秸秆炭表面质子结合位点数明显高于其他两种生物质炭, 分别是稻草炭和玉米秸秆炭的 1.86 倍和 2.17 倍。经 H₂O₂ 改性后, 稻草炭和玉米秸秆炭表面质子结合位点数均有所增加, 而油菜秸秆炭表面质子结合

表 2 不同生物质炭表面质子结合位点数
Table 2 Proton binding sites on surfaces of different biochars

生物质炭	质子结合位点	羧基	总官能团	Cd 含量 (mg/kg)
		(mol/kg)		
稻草炭	1.69 ± 0.02 ef	1.00 ± 0.01 c	2.11 ± 0.02 de	2.13
H ₂ O ₂ -稻草炭	1.83 ± 0.09 e	1.24 ± 0.02 b	2.26 ± 0.03 c	0.46
HCl-稻草炭	1.38 ± 0.00 gh	1.25 ± 0.00 b	2.27 ± 0.01 c	0.22
HNO ₃ /H ₂ SO ₄ -稻草炭	2.48 ± 0.00 d	1.77 ± 0.20 a	2.54 ± 0.01 b	0.10
玉米秸秆炭	1.47 ± 0.00 g	0.30 ± 0.02 de	2.03 ± 0.03 e	0.48
H ₂ O ₂ -玉米秸秆炭	1.67 ± 0.00 f	0.34 ± 0.04 de	2.13 ± 0.01 de	0.44
HCl-玉米秸秆炭	1.30 ± 0.03 h	0.36 ± 0.03 de	2.04 ± 0.04 e	0.23
HNO ₃ /H ₂ SO ₄ -玉米秸秆炭	1.76 ± 0.06 ef	0.42 ± 0.05 d	1.22 ± 0.06 g	0.08
油菜秸秆炭	3.14 ± 0.07 b	0.17 ± 0.08 e	2.16 ± 0.02 d	0.54
H ₂ O ₂ -油菜秸秆炭	2.65 ± 0.07 c	0.15 ± 0.09 e	2.10 ± 0.03 de	0.44
HCl-油菜秸秆炭	2.58 ± 0.01 cd	0.83 ± 0.03 c	2.66 ± 0.04 a	0.48
HNO ₃ /H ₂ SO ₄ -油菜秸秆炭	4.60 ± 0.07 a	0.90 ± 0.04 c	1.93 ± 0.05 f	0.21

注: 同列数据小写字母不同表示不同生物质炭间差异显著 ($P < 0.05$), 下同。

位点数有所下降,这与他们总官能团的数量变化基本保持一致, H₂O₂ 改性后稻草炭和玉米秸秆炭总官能团数量分别增加了 7.11% 和 4.93%, 而油菜秸秆炭总官能团数量下降了 2.78%。与 HCl 处理的生物质炭相比, HNO₃/H₂SO₄ 改性的生物质炭表面质子结合位点数更多, 表 2 的结果显示, HNO₃/H₂SO₄ 改性稻草炭、玉米秸秆炭和油菜秸秆炭的质子结合位点数分别是其相应 HCl 处理炭的 1.80 倍、1.35 倍和 1.78 倍, 这可能是由于羧基官能团的大量增加所致。以上结果说明生物质炭表面质子结合位点数不仅与官能团总量有关, 还受官能团种类影响, 羧基官能团的增加能有效促进生物质炭结合更多的外源质子^[34-35]。

2.2 添加不同生物质炭对水稻土吸附 Cd(II) 的影响

吸附试验的结果表明(图 1), 生物质炭的添加有效增加了安徽酸性水稻土对 Cd 的吸附量。与未改性生物质炭相比, 添加 H₂O₂ 改性生物质炭对水稻土 Cd 的吸附增加更多; 与 HCl 处理的生物质炭相比, 添

加 HNO₃/H₂SO₄ 改性生物质炭对水稻土 Cd 的吸附增加更多。以 pH 5.5 为例, 添加 H₂O₂ 改性的稻草炭、玉米秸秆炭和油菜秸秆炭的水稻土对 Cd 的吸附量分别比添加稻草炭、玉米秸秆炭和油菜秸秆炭的水稻土增加了 24.3%(图 1A)、27.0%(图 1B)和 23.0%(图 1C)。类似地, 添加 HNO₃/H₂SO₄ 改性的稻草炭、玉米秸秆炭和油菜秸秆炭的水稻土对 Cd 的吸附量分别比添加 HCl 处理的稻草炭、玉米秸秆炭和油菜秸秆炭的水稻土增加了 52.6%(图 1A)、43.5%(图 1B)和 65.5%(图 1C)。以上结果表明改性生物质炭对提升水稻土 Cd 吸附的效果更为显著。此外, 同一 pH 条件下, 添加 HNO₃/H₂SO₄ 改性生物质炭的水稻土对 Cd 的吸附量均高于添加 H₂O₂ 改性生物质炭的水稻土。当 pH 为 5.5 时, 添加 HNO₃/H₂SO₄ 改性的稻草炭、玉米秸秆炭和油菜秸秆炭的水稻土对 Cd 的吸附量分别是未添加生物质炭的对照组的 1.62 倍、1.54 倍和 1.87 倍, 而添加 H₂O₂ 改性的稻草炭、玉米秸秆炭和油菜秸秆

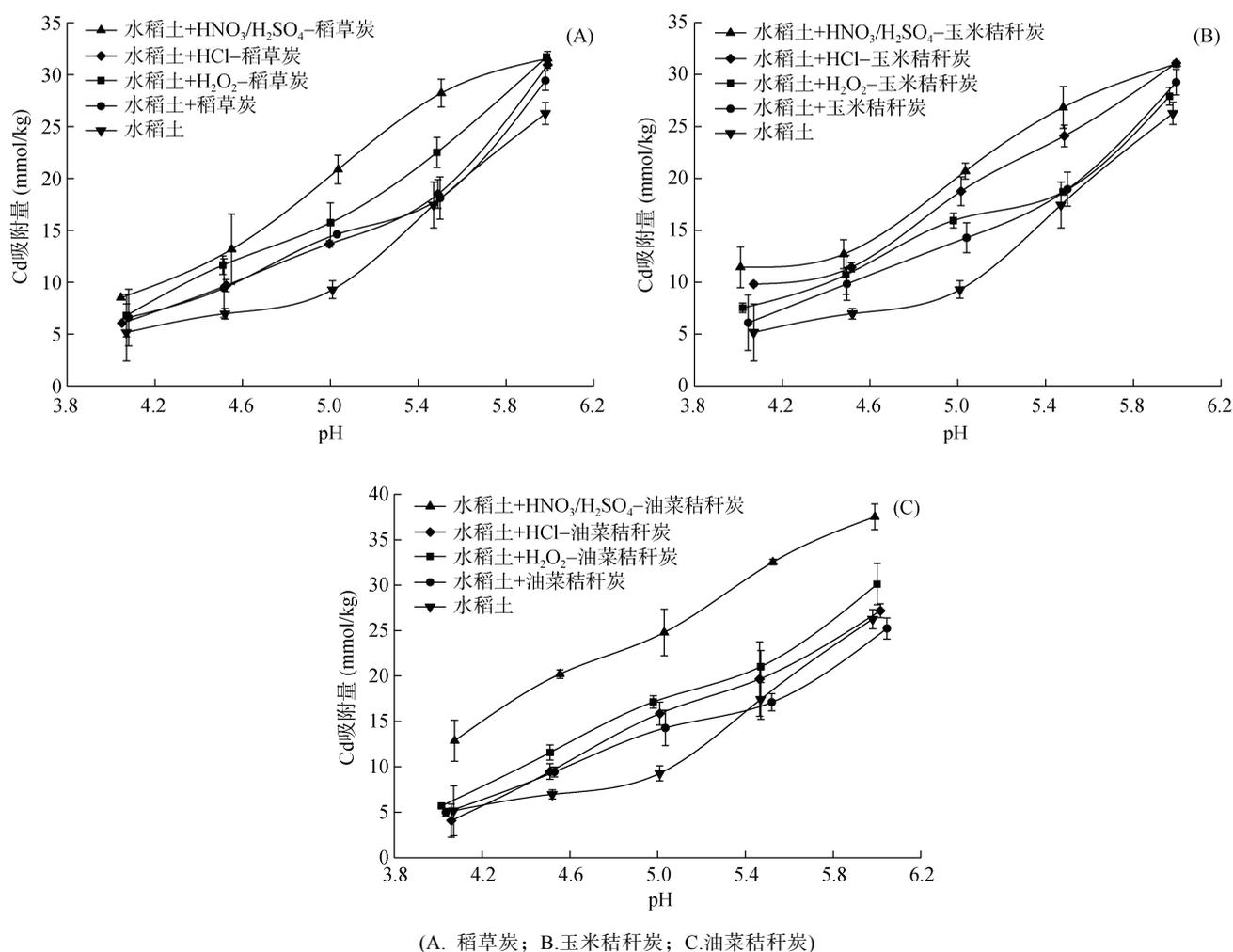


图 1 添加不同生物质炭的酸性水稻土淹水落干后对 Cd 的吸附量

Fig. 1 Adsorption of Cd by acidic paddy soil with different biochars after wet/dry incubation

炭的水稻土对 Cd 的吸附量分别是未添加生物质炭的对照组的 1.29 倍、1.38 倍和 1.21 倍。以上结果进一步说明添加 H₂O₂ 改性和 HNO₃/H₂SO₄ 改性生物质炭均能有效提高酸性水稻土对重金属 Cd 的吸附, 且 HNO₃/H₂SO₄ 改性生物质炭的提升效果更好。为了分析不同处理及不同 pH 对水稻土 Cd 吸附量的影响, 进行多因素方差分析, 结果见表 3。如表所示, 不同处理和不同 pH 对水稻土 Cd 吸附量均有显著影响, 两者之间的交互效应也达到显著, 这有效验证了吸附试验的结果。

表 3 吸附/解吸试验中不同处理和 pH 对 Cd 吸附量和解吸量的统计分析

Table 3 Statistical analysis of different treatments and pH on adsorption and desorption of Cd in adsorption/desorption experiment

	Cd 吸附量	Cd 解吸量
处理	**	**
pH	**	**
处理×pH	**	**

注: **表示影响达 $P < 0.01$ 显著水平。

多项研究^[31,36-37]表明, 生物质炭促进重金属在土

壤表面的吸附机制主要有 3 个方面: ①生物质炭通过增加土壤表面负电荷促进土壤对重金属的静电吸附; ②生物质炭表面官能团与重金属离子络合促进了土壤对重金属的专性吸附; ③生物质炭提高土壤 pH 促进重金属离子形成表面沉淀。本研究中, 吸附试验所用的 Cd(II) 溶液以 0.1 mol/L 的 NaCl 作支持电解质, 高浓度的钠盐抑制了土壤对 Cd 的静电吸附, 因此本文中 Cd 的吸附机制主要涉及专性吸附和表面沉淀^[30-31]。此外试验过程中以 EDTA 作为解吸剂, 其解吸的 Cd 主要为土壤专性吸附的 Cd^[31]。解吸试验的结果表明(图 2), 在 pH 4.0~6.0 的范围内, 添加生物质炭的水稻土中 Cd 的解吸量基本高于未添加生物质炭的水稻土, 解吸量的提高证明了生物质炭的添加促进了水稻土对 Cd 的专性吸附。与添加 HCl 处理的生物质炭的水稻土相比, 添加 HNO₃/H₂SO₄ 改性生物质炭的水稻土中 Cd 的解吸量更大; 而添加 H₂O₂ 改性生物质炭的水稻土中 Cd 的解吸量略高于添加未改性生物质炭的水稻土。以上结果与改性前后生物质炭表面质子结合位点数的变化规律基本保持一致(表 2), 说明了官

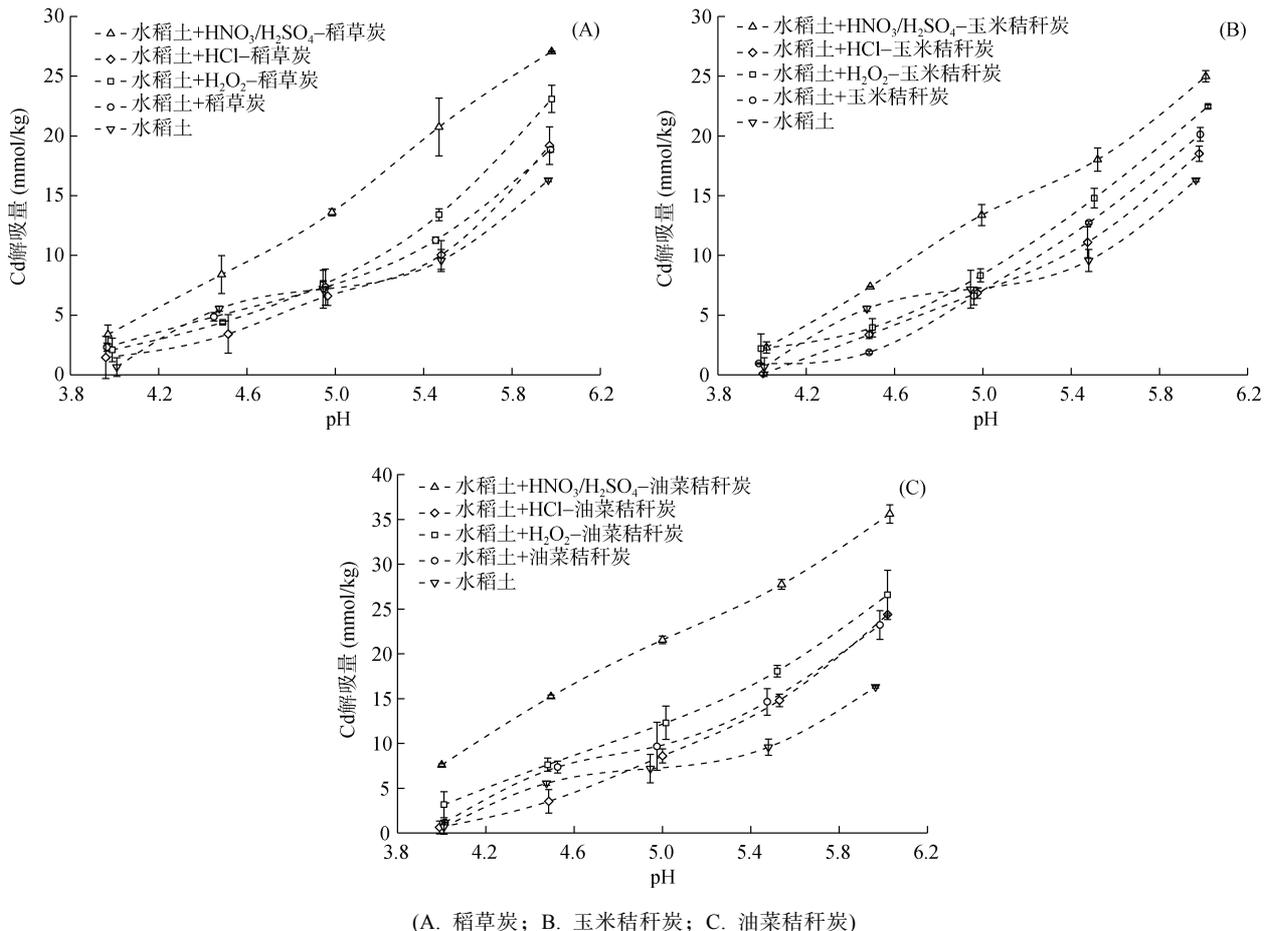


图 2 添加不同生物质炭的酸性水稻土淹水落干后对 Cd 的解吸量

Fig. 2 Desorption of Cd by acidic paddy soil with different biochars after wet/dry incubation

能团的增加是改性生物质炭提升水稻土对 Cd 专性吸附的主要原因。随着 pH 升高, 不同生物质炭处理的安徽酸性水稻土中 Cd 的解吸量均呈现一个增加的趋势, 这可能是因为生物质炭表面羧基、羟基等官能团的离解度随 pH 的升高而增大, 在较高的 pH 条件下这些官能团离解产生更多的有机阴离子, 络合更多的重金属离子, 从而增加了专性吸附^[35,38]。此外, 对于同一物料制备的生物质炭在相同 pH 条件下, 经 HNO₃/H₂SO₄ 改性的生物质炭对水稻土中 Cd 解吸量的增加最大。以 pH 5.5 为例, 在添加了 HNO₃/H₂SO₄ 改性的稻草炭、玉米秸秆炭和油菜秸秆炭后, 酸性水稻土中 Cd 的解吸量为 20.74、18.02 和 27.74 mmol/kg, 分别是不添加生物质炭的对照组的 2.17 倍、1.88 倍和 2.90 倍。如表 2 所示, HNO₃/H₂SO₄ 改性显著增加了生物质炭表面羧基官能团数量, 而专性吸附主要来自于生物质炭表面官能团与重金属离子的络合, 因此将 HNO₃/H₂SO₄ 改性生物质炭添加到安徽酸性水稻土中, 有效增强了土壤对 Cd 的专性吸附。多重方差分析的结果(表 3)反映了不同处理及不同 pH 对水稻土 Cd 解吸量的影响, 与解吸试验的结果一致, 不同处理和不同 pH 对水稻土 Cd 解吸量的影响显著, 两者之间的交互效应也达到显著。

本文中 EDTA 解吸的是在土壤表面专性吸附的

重金属络合物, 因此解吸试验的结果可区分专性吸附和沉淀作用的相应贡献^[31,39-40]。根据水稻土对 Cd 的吸附量和解吸量, 计算得到 Cd 的解吸率。表 4 的结果表明, 随着 pH 升高, 添加了生物质炭的酸性水稻土中 Cd 的解吸率基本上呈现一个增加的趋势, 说明随着 pH 增加专性吸附增强, 而沉淀作用相应减弱。此外, 从表 4 中可以看出, 在 pH 5.5 和 pH 6.0 时, 不同处理的水稻土对 Cd 的解吸率均大于 55%, 说明在较高 pH 条件下, 相比于沉淀作用, 专性吸附对土壤吸附重金属 Cd 的贡献更大。与未添加生物质炭的对照组相比, 添加 H₂O₂ 改性生物质炭的水稻土对 Cd 的解吸率有所提高, 以 pH 5.5 为例, 添加了 H₂O₂ 改性的稻草炭、玉米秸秆炭和油菜秸秆炭后, 酸性水稻土中 Cd 的解吸率分别提高了 5.78%、8.70% 和 53.69%, 说明在较高 pH 下, 添加 H₂O₂ 改性生物质炭能有效提高酸性水稻土对 Cd 的专性吸附, 从而减少了土壤表面的重金属沉淀。对于添加了 HNO₃/H₂SO₄ 改性生物质炭的水稻土, Cd 的解吸率均显著高于未添加生物质炭的对照组, 其中添加 HNO₃/H₂SO₄ 改性油菜秸秆炭的水稻土中 Cd 的解吸率均达到了 60% 以上, 这一结果表明在酸性水稻土吸附 Cd 的过程中, 添加 HNO₃/H₂SO₄ 改性生物质炭能显著提升专性吸附的相对贡献。

表 4 添加不同生物质炭的酸性水稻土淹水落干后吸附 Cd 的解吸率(%)

Table 4 Desorption rates of acidic paddy soil incorporated with different biochars after wet/dry incubation

处理	pH 4.0	pH 4.5	pH 5.0	pH 5.5	pH 6.0
对照	6.40 ± 0.12 i	79.69 ± 0.03 a	76.28 ± 0.10 b	56.44 ± 0.12 k	62.20 ± 0.24 l
稻草炭	44.80 ± 0.12 c	55.28 ± 0.13 g	50.26 ± 0.10 h	62.89 ± 0.06 g	64.11 ± 0.01 k
H ₂ O ₂ -稻草炭	28.93 ± 0.09 e	37.87 ± 0.02 h	48.96 ± 0.08 i	59.70 ± 0.02 i	72.85 ± 0.03 g
HCl-稻草炭	23.28 ± 0.28 f	34.39 ± 0.15 k	48.10 ± 0.05 j	55.10 ± 0.11 l	62.10 ± 0.06 l
HNO ₃ /H ₂ SO ₄ -稻草炭	39.58 ± 0.09 d	64.84 ± 0.05 e	65.61 ± 0.06 e	73.28 ± 0.05 d	85.78 ± 0.02 e
玉米秸秆炭	20.05 ± 0.10 h	19.84 ± 0.04 m	46.24 ± 0.01 k	67.69 ± 0.06 e	69.00 ± 0.05 i
H ₂ O ₂ -玉米秸秆炭	22.72 ± 0.13 g	34.84 ± 0.08 j	44.83 ± 0.06 l	61.35 ± 0.01 h	72.20 ± 0.01 h
HCl-玉米秸秆炭	1.21 ± 0.02 j	31.83 ± 0.03 l	43.17 ± 0.05 m	59.36 ± 0.07 j	66.34 ± 0.00 j
HNO ₃ /H ₂ SO ₄ -玉米秸秆炭	19.90 ± 0.01 h	58.75 ± 0.06 f	64.81 ± 0.07 f	67.26 ± 0.01 f	80.56 ± 0.02 f
油菜秸秆炭	23.74 ± 0.01 f	77.72 ± 0.02 b	66.34 ± 0.10 d	85.38 ± 0.04 ab	91.86 ± 0.02 b
H ₂ O ₂ -油菜秸秆炭	54.95 ± 0.25 b	66.65 ± 0.11 d	72.27 ± 0.14 c	86.74 ± 0.10 a	88.08 ± 0.03 d
HCl-油菜秸秆炭	28.94 ± 0.30 e	36.23 ± 0.11 i	54.16 ± 0.01 g	77.84 ± 0.13 c	89.76 ± 0.03 c
HNO ₃ /H ₂ SO ₄ -油菜秸秆炭	61.06 ± 0.12 a	75.32 ± 0.01 c	87.64 ± 0.07 a	85.25 ± 0.01 ab	95.12 ± 0.06 a

3 结论

外源添加生物质炭提高了酸性水稻土对 Cd 的吸附, 特别是添加改性生物质炭的效果更为显著, 且 HNO₃/H₂SO₄ 改性生物质炭对水稻土 Cd 吸附的提升

效果强于 H₂O₂ 改性生物质炭。解吸试验的结果表明生物质炭的添加促进了酸性水稻土对 Cd 的专性吸附, 而添加改性生物质炭的水稻土对 Cd 的解吸量更大。这是因为 H₂O₂ 改性和 HNO₃/H₂SO₄ 改性有效提高了生物质炭表面羧基等官能团的含量, 增加了生物

质炭表面质子结合位点,使得生物质炭能够络合更多的重金属离子,从而增加了土壤对 Cd 的专性吸附。由于 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 改性生物质炭表面含有更多的羧基官能团,故将其添加到酸性水稻土中,能有效提高土壤对重金属 Cd 的专性吸附,同时降低了沉淀作用的相对贡献。因此,添加 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 改性生物质炭可作为一种有效方法提高水稻土对重金属 Cd 的吸附固定。

参考文献:

- [1] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报 [EB/OL]. (2014-04-17). <https://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/W020140417558995804588.pdf>.
- [2] 崔玉静, 张旭红, 王丽明. 广西某污染区金属元素在土壤-植物系统中的迁移规律[J]. 生态学杂志, 2008, 27(10): 1822-1825.
- [3] Meharg A A, Norton G, Deacon C, et al. Variation in rice cadmium related to human exposure[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(11): 5613-5618.
- [4] Song Y, Wang Y, Mao W F, et al. Dietary cadmium exposure assessment among the Chinese population[J]. PLoS One, 2017, 12(5): e0177978.
- [5] 赵方杰, 谢婉滢, 汪鹏. 土壤与人体健康[J]. 土壤学报, 2020, 57(1): 1-11.
- [6] Jin T Y, Nordberg G, Ye T T, et al. Osteoporosis and renal dysfunction in a general population exposed to cadmium in China[J]. Environmental Research, 2004, 96(3): 353-359.
- [7] Zhang W L, Du Y, Zhai M M, et al. Cadmium exposure and its health effects: A 19-year follow-up study of a polluted area in China[J]. Science of the Total Environment, 2014, 470/471: 224-228.
- [8] 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]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1689-1692.
- [9] 郑涵. 稻田土壤中 Cd 形态与有效性主要影响因子与调控关键技术[D]. 北京: 中国农业科学院, 2020.
- [10] 钟晓兰, 周生路, 李江涛, 等. 模拟酸雨对土壤重金属镉形态转化的影响[J]. 土壤, 2009, 41(4): 566-571.
- [11] 曹胜, 周卫军, 罗思颖, 等. 酸碱度调节剂对稻田土壤中有效态镉的影响研究[J]. 中国农学通报, 2017, 33(30): 97-102.
- [12] 董海霞, 唐守寅, 叶少强, 等. 石灰对 Cd、Pb 在土壤-水稻体系中转移和累积的影响[J]. 安全与环境学报, 2016, 16(2): 226-231.
- [13] 吴霄霄, 曹榕彬, 米长虹, 等. 重金属污染农田原位钝化修复材料研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2019, 36(3): 253-263.
- [14] 曾希柏, 徐建明, 黄巧云, 等. 中国农田重金属问题的若干思考[J]. 土壤学报, 2013, 50(1): 186-194.
- [15] Hu Y A, Cheng H F, Tao S. The challenges and solutions for cadmium-contaminated rice in China: A critical review[J]. Environment International, 2016, 92/93: 515-532.
- [16] 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.
- [17] Shi R Y, Hong Z N, Li J Y, et al. Mechanisms for increasing the pH buffering capacity of an acidic ultisol by crop residue-derived biochars[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(37): 8111-8119.
- [18] 蒋渊, 李坤权, 杨美蓉, 等. 硝酸改性对不同介孔结构生物质炭铅吸附的影响[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9): 4887-4894.
- [19] Qian L B, Chen B L. Interactions of aluminum with biochars and oxidized biochars: Implications for the biochar aging process[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(2): 373-380.
- [20] Xue Y W, Gao B, Yao Y, et al. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 200/201/202: 673-680.
- [21] Wang H Y, Gao B, Wang S S, et al. Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO_4 treated hickory wood[J]. Bioresource Technology, 2015, 197: 356-362.
- [22] Wang Y, Liu R H. H_2O_2 treatment enhanced the heavy metals removal by manure biochar in aqueous solutions[J]. Science of the Total Environment, 2018, 628/629: 1139-1148.
- [23] Uchimiya M, Bannon D I, Wartelle L H. Retention of heavy metals by carboxyl functional groups of biochars in small arms range soil[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(7): 1798-1809.
- [24] 黄安香, 杨定云, 杨守禄, 等. 改性生物质炭对土壤重金属污染修复研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(12): 5266-5274.
- [25] Wang J L, Wang S Z. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 227: 1002-1022.
- [26] Wang L W, Ok Y S, Tsang D C W, et al. New trends in biochar pyrolysis and modification strategies: feedstock, pyrolysis conditions, sustainability concerns and implications for soil amendment[J]. Soil Use and Management, 2020, 36(3): 358-386.
- [27] He X, Hong Z N, Shi R Y, et al. The effects of H_2O_2 - and $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -modified biochars on the resistance of acid paddy soil to acidification[J]. Environmental Pollution, 2022, 293: 118588.
- [28] 袁金华. 秸秆生物质炭的性质及对红壤酸度的改良作用[D]. 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2011.
- [29] He X, Hong Z N, Jiang J, et al. Enhancement of Cd(II) adsorption by rice straw biochar through oxidant and acid modifications[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021, 28(31): 42787-42797.

- [30] 蒋田雨, 姜军, 徐仁扣, 等. 稻草生物质炭对 3 种可变电荷土壤吸附 Cd(II) 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(6): 1111–1117.
- [31] Xu R K, Zhao A Z. Effect of biochars on adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by three variable charge soils from Southern China[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2013, 20(12): 8491–8501.
- [32] 刘荣琴, 钱林波, 晏井春, 等. pH 及共存金属离子对生物质炭吸附铅稳定性的影响[J]. 土壤, 2017, 49(3): 467–475.
- [33] 刘振刚, 夏宇, 孟芋含, 等. 生物质炭材料修复重金属污染土壤的研究进展: 修复机理及研究热点分析[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1140–1148.
- [34] 徐仁扣. 秸秆生物质炭对红壤酸度的改良作用: 回顾与展望[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(4): 303–309.
- [35] 赵震杰, 方迪, 董颖, 等. 秸秆生物质炭对淹水砖红壤中 Cu²⁺钝化效果的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2018, 34(7): 636–642.
- [36] 郝金才, 李柱, 吴龙华, 等. 铅镉高污染土壤的钝化材料筛选及其修复效果初探[J]. 土壤, 2019, 51(4): 752–759.
- [37] Uchimiya M, Chang S, Klasson K T. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1/2/3): 432–441.
- [38] 佟雪娇, 李九玉, 姜军, 等. 添加农作物秸秆炭对红壤吸附 Cu(II) 的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2011, 27(5): 37–41.
- [39] 徐婷婷, 余秋平, 漆培艺, 等. 不同淋洗剂对矿区土壤重金属解吸的影响[J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2019, 37(2): 188–193.
- [40] 周东美, 郑春荣, 陈怀满. 镉与柠檬酸、EDTA 在几种典型土壤中交互作用的研究[J]. 土壤学报, 2002, 39(1): 23–30.