

潘国俊, 卢 信, 杨振泉, 等. 复合改性生物炭的吸附特性及其对轻中度镉污染农田土壤的钝化效应[J]. 江苏农业学报, 2024, 40(3): 457-468.

doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2024.03.008

复合改性生物炭的吸附特性及其对轻中度镉污染农田土壤的钝化效应

潘国俊^{1,2}, 卢 信², 杨振泉¹, 陈丙法², 耿淑芳², 樊广萍², 高 岩², 尹小乐²

(1.扬州大学食品科学与工程学院, 江苏 扬州 225009; 2.江苏省农业科学院农业资源与环境研究所/农业农村部长江下游平原农业环境重点实验室, 江苏 南京 210014)

摘要: 农田土壤中的镉污染会导致作物中的镉过量累积, 而作物中的镉会通过食物链传递给人, 从而严重威胁人体健康, 因此迫切需要采取合理的应对措施。本研究旨在将不同材料[氢氧化钾(K)、凹凸棒土(A)、钙镁磷肥(M)和聚丙烯酰胺(P)]与生物炭混合后进行球磨改性(Q)处理, 通过吸附平衡试验、盆栽试验研究改性生物炭对镉的吸附特性及其对镉污染土壤的钝化效果。结果表明, 与未改性生物炭(YC)相比, 改性生物炭具有更丰富的官能团和矿物元素, 对镉的吸附动力学曲线符合准二级动力学方程, 吸附方式主要表现为单分子层吸附。pH值、温度的升高可以提高生物炭对镉离子的吸附能力。在土壤中添加生物炭可以显著提高土壤的pH值和养分含量, 并且降低土壤有效镉含量, 其中添加氢氧化钾+凹凸棒土+钙镁磷肥+聚丙烯酰胺球磨改性的生物炭(QKAMP)和添加氢氧化钾+凹凸棒土+聚丙烯酰胺球磨改性的生物炭(QKAM)分别可使土壤有效镉含量较对照(CK)显著降低25.5%、23.4% ($P < 0.05$)。与添加未改性生物炭(YC)的处理相比, 添加QKAMP、QKAM处理的土壤有效镉含量分别显著降低了16.84%、14.57% ($P < 0.05$)。此外, 与对照相比, 添加QKAMP、QKAM分别可使小青菜地上部的镉含量显著降低36.1%、33.6%; 与未添加改性生物炭处理(YC)相比, 添加QKAMP、QKAM处理小青菜地上部的镉含量分别显著降低了21.6%、18.6%。由此可见, QKAMP作为一种重金属钝化材料, 可以更好地降低中性(pH值7.07)、轻中度镉污染(≤ 1.75 mg/kg)土壤中镉的生物有效性, 确保农产品安全生产。

关键词: 改性生物炭; 镉; 重金属; 吸附性能; 钝化

中图分类号: S151.9+3 文献标识码: A 文章编号: 1000-4440(2024)03-0457-12

Adsorption characteristics of composite modified biochar and its passivation effect on farmland soil with light to moderate cadmium pollution

PAN Guo-jun^{1,2}, LU Xin², YANG Zhen-quan¹, CHEN Bing-fa², GENG Shu-fang², FAN Guang-ping², GAO Yan², YIN Xiao-le²

(1.College of Food Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225009, China; 2.Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Agricultural Environment in the Lower Yangtze River Plain of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Nanjing 210014, China)

收稿日期: 2024-01-12

基金项目: 江苏省农业科技自主创新基金项目[CX(20)1010]

作者简介: 潘国俊(1993-), 男, 江苏兴化人, 硕士研究生, 从事重金属污染土壤修复方面的研究。(E-mail) 1226416147@qq.com

通讯作者: 卢 信, (E-mail) lxdeng@126.com

Abstract: Cadmium (Cd) pollution in farmland soil leads to excessive Cd in crops, which can be transferred to humans through the food chain, posing a significant threat to human health. Therefore, it is urgent to take reasonable countermeasures. The purpose was to mix dif-

ferent materials (potassium hydroxide: K, attapulgite: A, calcium magnesium phosphate fertilizer: M, polyacrylamide: P) with biochar for ball milling modified (Q) treatment. The Cd adsorption performance of the modified biochar and its passivation effect on Cd-contaminated agricultural soils were investigated through adsorption equilibrium and pot experiments. The results showed that the modified biochar had richer functional groups and mineral elements than the unmodified biochar (YC). The adsorption kinetics curve of Cd adsorption was in accordance with the proposed second-order kinetic equation. The adsorption mode of Cd was mainly monolayer adsorption. The increase of pH value and temperature could improve the adsorption capacity of cadmium ions by biochar. The addition of biochar to the soil significantly increased the soil pH value and nutrient content, and reduced the bioavailable cadmium content in the soil. Among them, the application of biochar + potassium hydroxide + attapulgite + calcium-magnesium-phosphorus fertilizer + polyacrylamide ball-milled modified biochar (QKAMP) and biochar + potassium hydroxide + attapulgite + polyacrylamide ball-milled modified biochar (QKAM) significantly reduced the bioavailable Cd content by 25.5% and 23.4% ($P < 0.05$), respectively, compared with the control (CK), and significantly reduced the bioavailable Cd content by 16.84% and 14.57% ($P < 0.05$), respectively, compared with unmodified biochar (YC) treatment. Meanwhile, the addition of QKAMP and QKAM significantly reduced the cadmium content in *Brassica rapa* var. *chinensis* (Linnaeus) Kitamura aerial part by 36.1% and 33.6%, respectively, compared with the control (CK), and by 21.6% and 18.6%, respectively, compared with the unmodified biochar treatment. It can be seen that, as a heavy metal passivation material, QKAMP is more effective in reducing the bioavailability of cadmium in cadmium-contaminated soils (pH 7.07, cadmium content ≤ 1.75 mg/kg) and ensuring the safe production of agricultural products.

Key words: modified biochar; cadmium; heavy metal; adsorption properties; passivation

随着工业化进程的快速推进,土壤的重金属污染形势日趋严峻^[1]。由《全国土壤污染状况调查公报(2014)》可知,在所有重金属元素中,镉的点位超标率最高^[2]。有研究发现,镉容易通过食物链在人体内富集^[3-4]。偏高的镉含量会胁迫植物生长,降低作物品质,甚至导致植物死亡^[5-7]。此外,镉不是人体必需的元素,当镉通过食物链进入人体后可能会对人體造成严重的损伤^[8]。目前,物理、化学和生物方法是修复重金属污染土壤的主要手段^[9],其中原位修复技术对于轻中度重金属污染农田土壤修复具有良好的效果,因此应用比较广泛^[10]。

生物炭是生物质在限氧或者无氧条件下经过高温裂解形成的富碳多孔材料^[11]。生物炭具有较大的比表面积、发达的孔隙结构和丰富的矿物元素^[12-13],因此生物炭可通过表面阳离子交换、络合反应、静电作用、矿物氧化物和有机物与重金属共沉淀、阳离子- π 键的作用来去除土壤中的重金属^[14]。然而有研究发现,未改性生物炭对重金属的吸附、钝化存在一定的局限性,吸附容量有限^[15],可以通过改性来提升吸附性能。郭丹丹等^[16]用磷酸、氢氧化钾对生物炭进行改性,发现改性后增加了生物炭官能团数量,增强了生物炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附能力。尤凌聪等^[17]通过土培试验发现,添加 2% 生物炭-凹凸棒土复合材料分别可使土壤中的有效锌、有效镉含量降低 83%、

23%,改善了土壤的理化性状。由此可见,改性生物炭在土壤重金属修复方面具有良好的应用前景。

本课题组前期通过对改性剂的比较发现,经氢氧化钾、氢氧化钾+凹凸棒土球磨改性的芦苇秸秆生物炭对土壤中镉的钝化效果较好^[18]。在此基础上,本研究拟通过向芦苇秸秆生物炭中加入更多功能改性剂,进一步进行机械球磨改性优化,探究不同改性生物炭的表面特征、吸附特性及吸附机制;通过盆栽试验阐明添加不同改性生物炭对轻中度镉污染土壤理化性质、镉有效性及作物(小青菜)体内重金属镉积累量的影响,以期改性生物炭在轻中度镉污染土壤修复实践中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备和改性

参照前期研究中的参数制备未改性的芦苇生物炭^[19],先将芦苇秸秆切成若干小段,于 600 °C 炭化 30 min,冷却后研磨并过 60 目筛备用。参照表 1 将生物炭与改性剂按照比例配制后置于球磨仪中,于 300 r/min 研磨 4 h 后装袋备用。

1.2 改性生物炭的表征

分别用全自动比表面积及孔隙度分析仪(V-sorb 2800TP)、扫描电子显微镜(Regulus 8230)、X 射线衍射仪(D8-ADVANCE)和傅里叶变换红外光

谱仪(TENSOR27)测定生物炭的表面矿物种类、孔隙度、表面形貌、主要元素组成和表面官能团,生物炭的比表面积、孔隙容积和孔径采用全自动比表面积及孔隙度分析仪通过 N_2 吸附法测定。

表 1 不同处理试验样品的设置

Table 1 Test sample processing code list

处理代号	处理
CK	未添加生物炭
YC	添加生物炭(未改性)
Q	添加生物炭(球磨改性)
QK	添加生物炭+氢氧化钾(质量比 10.000 : 1.000,球磨改性)
QM	添加生物炭+钙镁磷肥(质量比 10.000 : 1.000,球磨改性)
QKA	添加生物炭+氢氧化钾+凹凸棒土(质量比 10.000 : 0.500 : 0.500,球磨改性)
QKM	添加生物炭+氢氧化钾+钙镁磷肥(质量比 10.000 : 0.500 : 0.500,球磨改性)
QKAM	添加生物炭+氢氧化钾+凹凸棒土+钙镁磷肥(质量比 10.000 : 0.500 : 0.300 : 0.200,球磨改性)
QKAP	添加生物炭+氢氧化钾+凹凸棒土+阴离子聚丙烯酰胺(质量比 10.000 : 0.500 : 0.500 : 0.005,球磨改性)
QKAMP	添加生物炭+氢氧化钾+凹凸棒土+钙镁磷肥+阴离子聚丙烯酰胺(质量比 10.000 : 0.500 : 0.300 : 0.200 : 0.005,球磨改性)

1.3 改性生物炭对镉的吸附特征试验

1.3.1 吸附动力学 准确加入 200 ml 质量浓度为 50 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液于 500 ml 锥形瓶中,再分别称量 0.2 g 不同生物炭加入 Cd^{2+} 溶液(pH 值=6.0)中。将瓶口封好后置于恒温振荡培养箱中,在 25 ℃ 室温条件下于 180 r/min 振荡 24 h,按照设置的时间梯度定时取样,用 0.22 μm 孔径的滤膜过滤,立即测定滤液中的 Cd^{2+} 浓度,每个处理设置 3 个平行。用准一级动力学方程、准二级动力学方程进行拟合,公式如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{准一级动力学}) \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{准二级动力学}) \quad (2)$$

其中, q_t 、 q_e 分别为 t 时刻、吸附平衡时生物炭对重金属的吸附量(mg/g); t 为吸附时间(min); K_1 、 K_2 分别为准一级、准二级动力学方程的反应速率常数,单位分别为 min^{-1} 、 $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$ 。

1.3.2 吸附等温线试验 分别向 50 ml 离心管中加入 20 ml 质量浓度为 5 mg/L、10 mg/L、25 mg/L、50 mg/L、100 mg/L 和 150 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液(pH 值=

6.0),各加入 0.02 g 不同的生物炭,在 25 ℃ 室温条件下于 180 r/min 振荡 24 h,取上清液,过 0.22 μm 微孔滤膜,测定 Cd^{2+} 的质量浓度,每个处理重复 3 次。分别用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合,生成等温吸附曲线,相关公式如下:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_m C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (\text{Langmuir}) \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Freundlich}) \quad (4)$$

式中, q_e 为平衡时的吸附量(mg/g); C_e 为平衡时的溶液质量浓度(mg/L); K_L 为吸附容量参数(mg/g); n 为 Freundlich 常数,表示吸附强度; Q_m 为饱和吸附量(mg/g); K_f 为 Freundlich 系数。

1.3.3 pH 值对改性生物炭吸附量的影响 分别称取 0.02 g 不同处理改性的生物炭于 50 ml 离心管中,加入 20 ml 质量浓度为 50 mg/L 且起始 pH 值分别为 5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00 的 Cd^{2+} 溶液,在 25 ℃ 室温条件下于 180 r/min 振荡 24 h 后取出,用孔径为 0.22 μm 的微孔滤膜过滤,每个处理重复 3 次。

1.3.4 温度对改性生物炭吸附量的影响 分别称取 0.02 g 不同改性处理的生物炭于 50 ml 离心管中,各加入 20 ml 质量浓度为 50 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液(pH 值=6.00),温度分别设置为 10 ℃、20 ℃、30 ℃、40 ℃,恒温振荡 24 h 后过 0.22 μm 孔径的滤膜,每个处理重复 3 次。

1.4 盆栽试验

1.4.1 供试土壤 供试土壤采自江苏省常熟市尚湖镇镉污染麦田 0~20 cm 表层,去除植物残体等杂质后风干、过 10 目筛并研磨备用。土壤的基本性质如下: pH 值 7.07 ± 0.08 , 有机质含量 (24.8 ± 0.56) g/kg, 容重 (1.32 ± 0.03) g/cm³, 碱解氮含量 (41.5 ± 0.84) mg/kg, 有效磷含量 (34.8 ± 0.21) mg/kg, 速效钾含量 (74.00 ± 0.78) mg/kg, Cd 含量 (1.75 ± 0.01) mg/kg。

1.4.2 盆栽试验方案 将不同处理的生物炭按照 2% 的质量分数与 1.5 kg 供试土壤混合均匀后装入塑料盆中,盆底铺 1 层纱布以防止土壤漏出,同时设置对照(CK),每个处理设置 3 个平行。土壤培养 2 周后,向各个盆栽中加入 25 粒大小均匀的小青菜种子,在种子发芽后择优选取 10 株幼苗,根据生长情况定量浇水。在小青菜生长 60 d 后收获,测定完地

上部、地下部鲜质量后,烘干、研磨过 100 目筛备用,盆栽土壤自然风干后过 20 目筛、100 目筛备用。

1.4.3 测定项目和方法

1.4.3.1 土壤性质的测定 按照 1.0 : 2.5 的水土质量配制土壤溶液,用 pH 计测定土壤溶液的 pH 值;土壤有机质含量采用重铬酸钾容量法进行测定,土壤有效磷含量采用钼锑抗比色法进行测定,土壤速效钾含量采用火焰光度法进行测定,具体参照鲍士旦的《土壤农化分析》。土壤有效镉含量参照《土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法》(GB/T 23739-2009)进行测定。

1.4.3.2 植物中重金属镉含量的测定 植物中总镉含量的测定参照《食品安全国家标准 食品中镉的测定》(GB 5009.15-2014),采用压力消解罐消解法测定,具体步骤如下:称取 0.5 g 植物干样品,加入硝酸浸泡过夜后盖好压力罐盖子,放入恒温干燥箱中进行消解,用电感耦合等离子体质谱仪(PerkinElmer Syngistix)测定消解好的样品中的镉含量。

1.5 数据处理

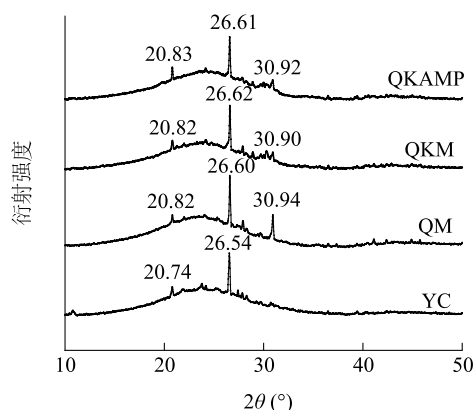
采用 Excel 2019、Origin 2021、Jade6 进行数据处理和制图,采用 SPSS 20.0 进行单因素方差分析。在 0.05 的水平上用 Duncan's 方法对各个处理之间的差异进行统计学分析。

2 结果与分析

2.1 表征结果分析

2.1.1 改性生物炭的多晶衍射(XRD)光谱分析 XRD 光谱分析可以用来研究生物炭内部结晶结构物质^[20]。图 1 中,当 $2\theta = 20.82^\circ$ 、 26.60° 时,对应的特征衍射峰来自 SiO_2 ^[21],可见 4 种生物炭样品中均有矿物质存在。通过与标准衍射卡片对比分析可知, $2\theta = 30.90^\circ$ 处对应的特征衍射峰来自 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$,QM 的衍射峰最明显,这与钙镁磷肥的改性有关。与 QM 相比,QKM、QKAMP 具有更多的特征衍射峰,这是因为氢氧化钾和凹凸棒土能够将更多不同种类金属引入生物炭中。

2.1.2 傅里叶变换红外光谱分析 生物炭表面拥有丰富的官能团,如羧基、羰基、羟基、氨基等,金属离子可以与这些官能团相互作用,具体作用包括静电吸引、离子交换、表面配位和络合反应等^[14]。不同改性生物炭的红外光谱如图 2 所示,其中 3440 cm^{-1} 处特征峰为 H-O 伸缩振动峰^[22]; 2920 cm^{-1} 处特征峰为脂

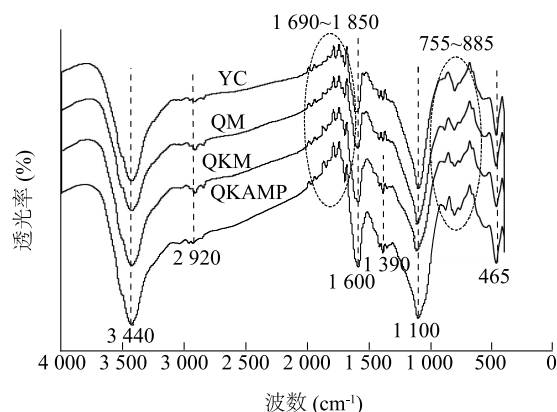


QKAMP、QKM、QM、YC 见表 1。 θ 表示入射线或反射线与反射面的夹角。

图 1 改性生物炭的多晶衍射(XRD)光谱分析结果

Fig.1 X-ray diffraction (XRD) spectrum analysis of modified biochar

肪族 C-H 的伸缩振动峰^[23]; $1690\sim 1850\text{ cm}^{-1}$ 内的强峰值代表 C=O 的拉伸振动,它通过形成表面复合物增强金属的络合吸附作用; 1600 cm^{-1} 处特征峰为 C=O/C=C^[24-25]; 1390 cm^{-1} 处出现的谱峰可能是烯烃的弯曲振动峰; 1100 cm^{-1} 处的峰值可归因于 C-O 的拉伸振动,往往出现在酚类、羟基基团中^[26]; 在 $755\sim 885\text{ cm}^{-1}$ 范围内的强峰值主要为 C-H 变形振动吸收峰; 在 465 cm^{-1} 附近主要为 Si-O-Si 反对称伸缩峰。



QKAMP、QKM、QM、YC 见表 1。

图 2 改性生物炭的红外光谱分析结果

Fig.2 Infrared spectrum analysis of modified biochar

与未改性生物炭相比,QKAMP 在 3440 cm^{-1} 、 1600 cm^{-1} 处的吸收峰明显增强,这是因为球磨处理和改性剂的加入提高了各类官能团的含量。在 $1690\sim 1850\text{ cm}^{-1}$ 、 $755\sim 885\text{ cm}^{-1}$ 区域内,与 YC 相比,QK、QKM、QKAMP 出现了一些新的弱峰,QKA-

MP 的峰最明显,表明 QKAMP 的芳香族组分含量占比较高。研究结果表明,4 种生物炭都有丰富的羰基、羟基和羧基等含氧官能团,为吸附镉提供了活性位点。不同处理生物炭的官能团吸收峰位置基本一致,但与 YC 相比,改性生物炭的吸收强度、吸收峰数量都得到了提高,QKAMP 的提高效果最为明显。

2.1.3 改性生物炭的理化性质分析 由表 2 可知,生物炭的主要组成元素是碳,与 YC 相比,3 种改性生物炭的碳、氮、硫含量都有所下降,这是由于改性剂的加入占据了一定的生物炭表面积。4 组处理生物炭的

比表面积、孔隙容积(孔容)的排序为 $YC > QM > QKM > QKAMP$,这可能是因为改性材料 KOH、凹凸棒土填充到生物炭孔隙内部后,导致孔隙容积明显降低^[27]。QKM、QKAMP 的比表面积较其他 2 组下降幅度较大。尽管改性生物炭的物理吸附能力下降,但是其化学吸附性能可以得到极大提升^[28]。一般可将吸附细孔分为 3 类,孔径 $>50\text{ nm}$ 的为**大孔**,孔径为 $2\sim50\text{ nm}$ 的为**介孔**,孔径 $<2\text{ nm}$ 的为**微孔**,本研究中的 4 种生物炭属于微孔,可以为生物炭提供更大的比表面积和吸附容量。

表 2 改性生物炭的主要元素含量和孔隙结构参数

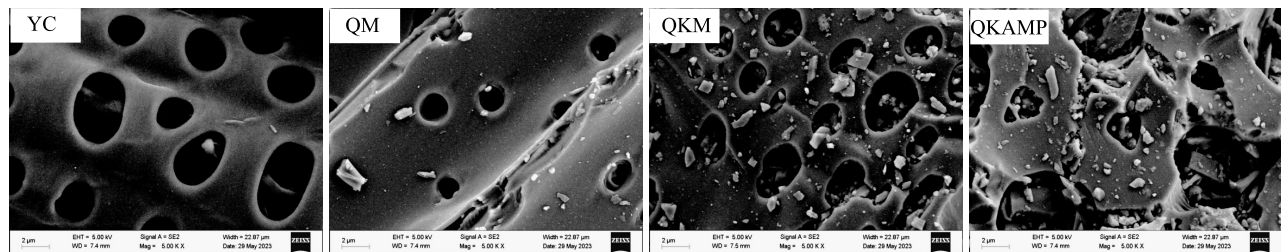
Table 2 The main elemental content and pore structure parameters of modified biochar

处理	氮含量 (%)	碳含量 (%)	氢含量 (%)	硫含量 (%)	比表面积 (m^2/g)	孔隙容积 (cm^3/g)	孔隙直径 (nm)
YC	0.46	67.60	2.104	0.433	197.697	0.132	1.178
QM	0.38	64.82	1.971	0.340	188.983	0.085	1.178
QKM	0.40	63.13	2.039	0.330	97.346	0.065	1.126
QKAMP	0.40	64.87	2.188	0.247	67.833	0.054	1.126

QKAMP、QKM、QM、YC 见表 1。

2.1.4 表面形貌 扫描电子显微镜可以清晰地观察到生物炭表面的形貌,图 3 为未改性生物炭和 QM、QKM、QKAMP 3 种改性生物炭的电镜扫描结果,可见未改性生物炭表面较光滑且存在大小各异的孔洞。改性处理的生物炭表面可以观察到大量不

规则颗粒,QM 生物炭表面的白色物体为钙镁磷肥,主要吸附在生物炭表面,而 QKM、QKAMP 生物炭表面有大量改性剂,其内部孔隙也被小颗粒堵塞,这可能是 YC 的比表面积高于其他改性生物炭的原因。



QKAMP、QKM、QM、YC 见表 1。EHT 表示加速电压(kV);WD 表示工作距离(mm);Signal A=SE2 表示仪器拍摄模式;Mag=5.00 KX 表示放大倍数;Width 表示照片尺寸(μm);Date 表示日期。

图 3 改性生物炭形貌结构的电子显微镜扫描结果

Fig.3 Scanning electron microscopy results of morphology and structure of modified biochar

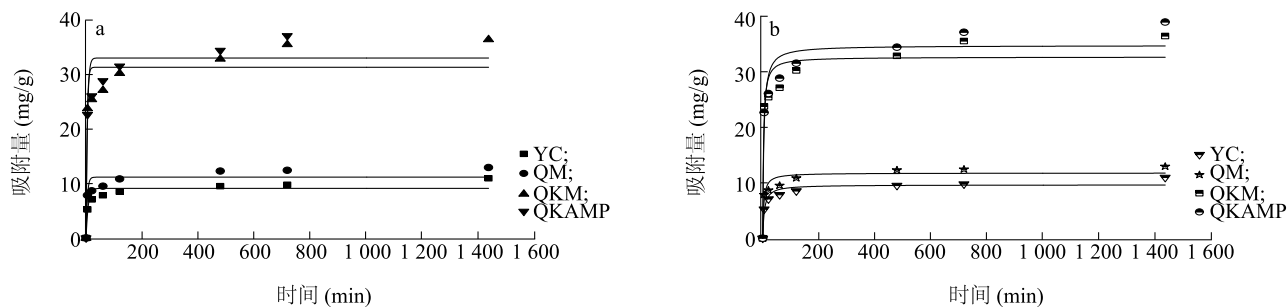
2.2 改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附特征

2.2.1 吸附动力学 改性生物炭的吸附动力学曲线见图 4。最初的 20 min 是 4 种生物炭的快速吸附阶段,这个阶段的生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量随时间的增加而快速增加;20 min 后,生物炭对 Cd^{2+} 的吸附速率逐渐减缓直至平衡。在吸附初始阶段,生物炭

和附着在其表面的改性剂共同作用,为大量 Cd^{2+} 在短时间内吸附到生物炭表面创造了条件,这一过程主要是化学吸附。随着反应的进行, Cd^{2+} 逐步侵占生物炭表面的吸附位点,导致 Cd^{2+} 继续向生物炭内部扩散,与更多活性位点反应,这一吸附过程相对较慢,会随着时间的增加而趋于平衡,这个阶段的吸附

行为主要为物理吸附。在不同时间段,各类生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量排序为 $\text{QKAMP} > \text{QKM} > \text{QM} > \text{YC}$, QKAMP 、 QKM 的吸附能力明显高于 QM 、 YC , 这是因为 KOH 可以快速提高水溶液的 pH 值并给生物炭带来更多吸附位点。通过对 2 种动力学模型拟合

得到表 3, 可见 4 种生物炭的准二级动力学的决定系数 (R^2) (0.925~0.944) 均高于准一级动力学的 R^2 (0.862~0.890), 且理论平衡吸附量更接近试验平衡时的吸附量, 吸附过程为化学吸附。



a: 准一级动力学曲线; b: 准二级动力学曲线。QKAMP、QKM、QM、YC 见表 1。

图 4 改性生物炭的吸附动力学曲线

Fig.4 Adsorption kinetic curve of modified biochar

表 3 改性生物炭的动力学拟合结果

Table 3 Kinetic fitting of modified biochar

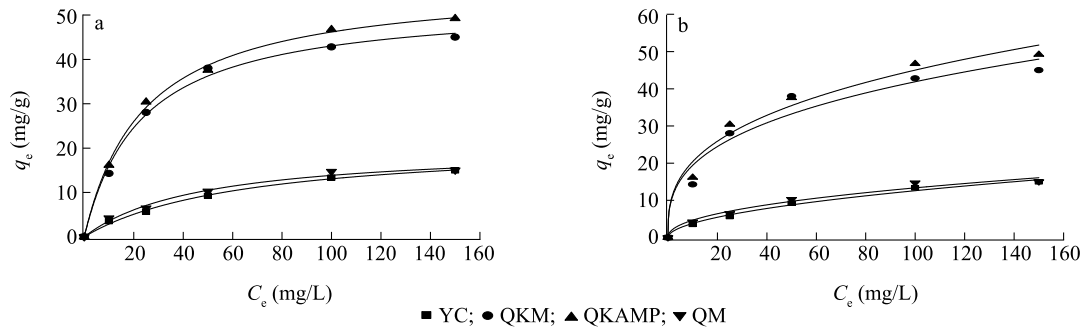
处理	$q_{e \text{ exp}}$	准一级动力学			准二级动力学		
		q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
YC	10.97	9.132	0.134	0.881	9.634	0.019	0.944
QM	12.94	11.177	0.223	0.862	11.768	0.012	0.925
QKM	36.42	31.333	0.274	0.879	32.659	0.116	0.925
QKAMP	38.95	33.699	0.199	0.890	34.724	0.007	0.932

QKAMP、QKM、QM、YC 见表 1。 $q_{e \text{ exp}}$: 平衡吸附量; q_e : 理论平衡吸附量; K_1 : 动力学一级反应速率常数; K_2 : 动力学二级反应速率常数; R^2 : 决定系数。

2.2.2 吸附等温线 目前有多种模型可以描述各类吸附等温线, 不同模型拟合得到的结果可以用来解释生物炭的吸附类型及机制。其中, Langmuir、Freundlich 模型的应用最广泛, 前者的吸附原理以单层吸附为主, 后者的吸附原理以多分子层吸附为主^[29]。在 2 种吸附等温模型中, 常见的等温线有“L”形和“H”形, 本试验中 4 种生物炭对 Cd^{2+} 的吸附曲线均为“L”形, 在相同的质量浓度下, QKAMP、QKM 对 Cd^{2+} 的吸附能力明显强于 QM、YC, 而与 YC 相比, QM 对 Cd^{2+} 的吸附能力更强 (图 5)。

由表 4 可知, 4 组生物炭的 Langmuir 模型的 R^2 分别为 0.998、0.995、0.989、0.996, 均大于 Freundlich 模型的 R^2 , 说明生物炭对 Cd^{2+} 的吸附主要表现为单分子层吸附。结合图 5 可知, 生物炭在低质量浓度条件下对 Cd^{2+} 的吸附能力较强, 随着

质量浓度的升高, 对 Cd^{2+} 的吸附能力逐渐减弱。这是因为材料本身的吸附位点是固定的, 当溶液质量浓度较低时, Cd^{2+} 占据吸附位点; 随着溶液质量浓度的增加, 可依附的位点越来越少, 导致吸附进程变慢。由 Langmuir 模型的拟合结果得出, QKAMP、QKM、QM、YC 对 Cd^{2+} 的饱和吸附量依次为 57.32 mg/g、52.95 mg/g、20.38 mg/g、21.57 mg/g, QKAMP 的饱和吸附量是 YC 的 3 倍左右。通过加入多种改性剂, 改性生物炭 QKAMP 的表面官能团得到极大丰富, 提升了其对 Cd^{2+} 的吸附能力。Freundlich 模型的拟合结果显示, 当 $1/n > 1$ 时, 吸附过程以潜在的物理吸附为主; 当 $1/n < 1$ 时, 以化学吸附为主^[30]。在本研究中, $1/n < 1$, 表明 QKAMP、QKM、QM 和 YC 对 Cd^{2+} 的吸附过程主要依赖于化学吸附。



a: 基于 Langmuir 模型的等温吸附曲线; b: 基于 Freundlich 模型的等温吸附曲线。QKAMP、QKM、QM、YC 见表 1。 q_e : 平衡时的吸附量; C_e : 平衡时溶液的质量浓度。

图 5 改性生物炭的等温吸附曲线

Fig.5 Isothermal adsorption curve of modified biochar

表 4 改性生物炭的等温线拟合结果

Table 4 Isothermal fitting results of modified biochar

处理	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	Q_m	K_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
QKAMP	57.32	0.024	0.998	9.24	0.344	0.978
QKM	52.95	0.023	0.995	8.98	0.334	0.961
QM	20.38	0.047	0.989	1.62	0.458	0.979
YC	21.57	0.065	0.996	1.14	0.521	0.992

QKAMP、QKM、QM、YC 见表 1。 Q_m : 饱和吸附量; K_L : Langmuir 模型常数; K_f 、 n : Freundlich 模型常数; R^2 : 决定系数。

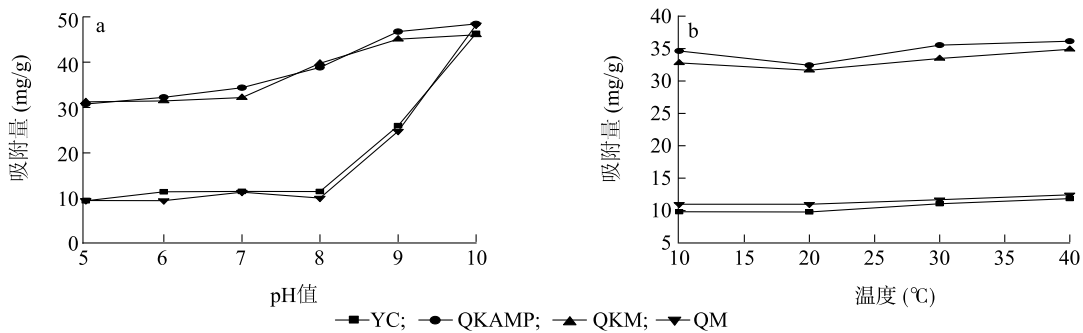
2.2.3 pH 值对改性生物炭吸附 Cd^{2+} 的影响 pH 值是影响不同材料吸附重金属能力的关键因子^[31]。如图 6a 所示, QKAMP、QKM 对 Cd^{2+} 的吸附量随着 pH 值的升高而增加, 当 pH 值由 7 升高到 9 时, 其对 Cd^{2+} 的吸附量的增量最大。相比之下, 当 pH 值由 7 升高到 8 时, QM、YC 对溶液中 Cd^{2+} 的吸附量出现了一定下降; 而当 pH 值由 8 升高至 10 时, QM 和 YC 对 Cd^{2+} 的吸附量迅速增加, 当 pH 值达到 10 时, QM、YC 对 Cd^{2+} 的吸附量甚至与 QKAMP、QKM 相当。通常情况下, 当 pH 值较低时, H^+ 会与 Cd^{2+} 竞争吸附点位^[32], 此时生物炭对重金属的吸附能力并不强; 当 pH 值为 5~7 时, QKAMP、QKM 对 Cd^{2+} 的吸附量明显高于 QM、YC 对 Cd^{2+} 的吸附量, 这是因为碱性改性剂的加入提高了溶液 pH 值。随着 pH 值的升高, H^+ 浓度逐渐降低, 生物炭对 Cd^{2+} 的吸附能力得以提高。当 pH 值为 8~10 时, 生物炭释放出的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子也随之减少, 可以为 Cd^{2+} 提供更多活性点位。在这个阶段, 生物炭材料本身对

Cd^{2+} 的吸附能力明显提升, QM、YC 的吸附量在吸附作用和沉淀作用下迅速增多。当 pH 值为 10 时, 4 组生物炭的吸附量全部接近试验设置的最大吸附量, 说明此时生物炭的吸附位点仍未饱和。

2.2.4 温度对改性生物炭吸附 Cd^{2+} 的影响 如图 6b 所示, 在不同温度条件下, QKAMP、QKM 对 Cd^{2+} 的吸附量随着温度的升高表现出先下降后升高的趋势, QM、YC 对 Cd^{2+} 的吸附量较初始温度有小幅上升。在不同温度条件下, QKAMP、QKM 对 Cd^{2+} 的吸附总量是 QM、YC 对 Cd^{2+} 的吸附总量的 3 倍左右, 其中 QKAMP 对 Cd^{2+} 的吸附能力优于 QKM。上述结果表明, 在较高温度条件下, 生物炭对 Cd^{2+} 的吸附有一定的促进作用。

2.3 施用改性生物炭对土壤理化性质及镉有效性的影响

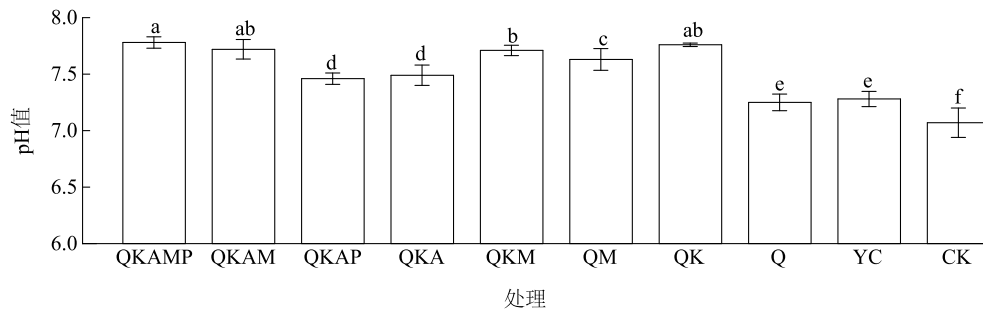
2.3.1 施用改性生物炭对土壤 pH 值的影响 pH 值是土壤最基本的理化指标之一, 对重金属的赋存形态有重要影响^[33], 本研究所用土壤呈中碱性 (pH 值为 7.0~7.5)。如图 7 所示。与 CK 相比, 所有添加生物炭处理土壤的 pH 值均显著提高 ($P < 0.05$), 其中添加 QKAMP、QKAM、QKM 和 QK 组土壤的 pH 值分别比 CK 提高了 0.71、0.65、0.63 和 0.69。添加球磨改性生物炭土壤的 pH 值显著高于添加 Q、YC 的土壤 pH 值 ($P < 0.05$)。与 CK 相比, 不同处理组土壤的 pH 值升高是因为生物炭、改性剂为供试土壤提供了大量碱性官能团和盐基离子, 使土壤中的 OH^- 含量增高, 由于土壤中的 OH^- 可以与镉发生沉淀反应, 从而降低了镉的可迁移性和生物毒性^[34]。



a: pH 值对改性生物炭吸附 Cd²⁺ 的影响; b: 温度对改性生物炭吸附 Cd²⁺ 的影响。QKAMP、QKM、QM、YC 见表 1。

图 6 pH 值和温度对改性生物炭对 Cd²⁺ 吸附性能的影响

Fig.6 Effects of pH and temperature on the adsorption of Cd²⁺ by modified biochar



QKAMP、QKAM、QKAP、QKA、QKM、QM、QK、Q、YC、CK 见表 1。不同处理间标有不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

图 7 施用改性生物炭对土壤 pH 值的影响

Fig.7 Effects of modified biochar on soil pH

2.3.2 施用改性生物炭对土壤有机质含量的影响

图 8 显示了施用不同改性生物炭土壤中有有机质含量的变化情况。CK 的有机质含量为 30.6 g/kg, 与其相比, 添加生物炭处理组的有机质含量显著提高 ($P < 0.05$), 其中添加 QM 的土壤有机质含量最高, 但部分处理间的差异不显著 ($P > 0.05$), 表明加入改性剂对生物炭提高土壤有机质含量无明显作用。整体而言, 添加生物炭对于提高土壤有机质含量有明显效果, 主要原因是生物炭本身富含有机质且不易被降解, 同时在生物炭表面可以通过催化作用使土壤中的有机分子形成有机质。王建乐等^[35]研究发现, 生物炭和改性剂共同添加到土壤中后, 土壤的有机质含量较 CK 明显提升。

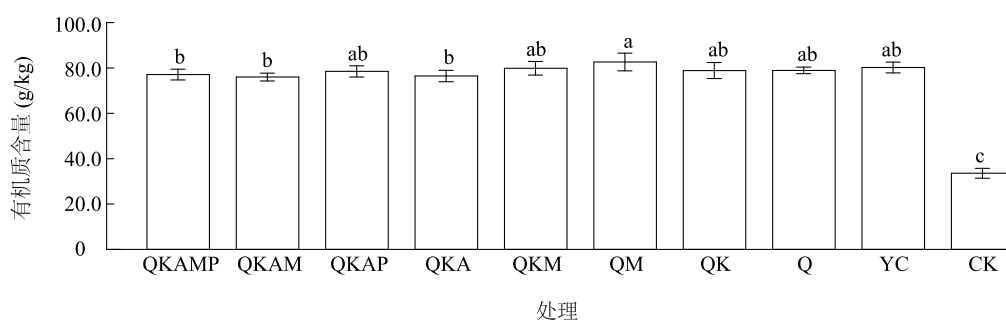
2.3.3 施用改性生物炭对土壤有效磷、速效钾含量的影响 如图 9a 所示, CK 的土壤有效磷含量为 34.86 mg/kg, 添加 YC、Q 的土壤有效磷含量分别为 35.05 mg/kg、35.82 mg/kg, 将未经改性处理的生物炭、球磨改性的生物炭加入到土壤中并不能显著提高土壤的有效磷含量, 这可能与生物炭材料的选取

有关。添加 QM、QKM、QKAM 和 QKAMP 的土壤有效磷含量分别较未添加生物炭的土壤有效磷含量提高了 66.9%、49.9%、22.3% 和 20.3%, 这与改性剂中添加的磷素有关。

图 9b 为加入不同改性生物炭的土壤中速效钾含量的变化情况, 与 CK 相比, 添加不同生物炭的土壤速效钾含量都得到提升, YC 处理土壤的速效钾含量 91 mg/kg, 比 CK 提高了 23.0%, QK 处理土壤速效钾含量是 CK 的 4.9 倍, QKM、QKAM 和 QKAMP 处理土壤速效钾含量差异不大, 为 CK 的 3~4 倍, 主要原因是改性剂 KOH 提供了大量的钾元素, 这与前人的研究结果^[36-37]一致。

2.3.4 施用改性生物炭对土壤有效镉含量的影响

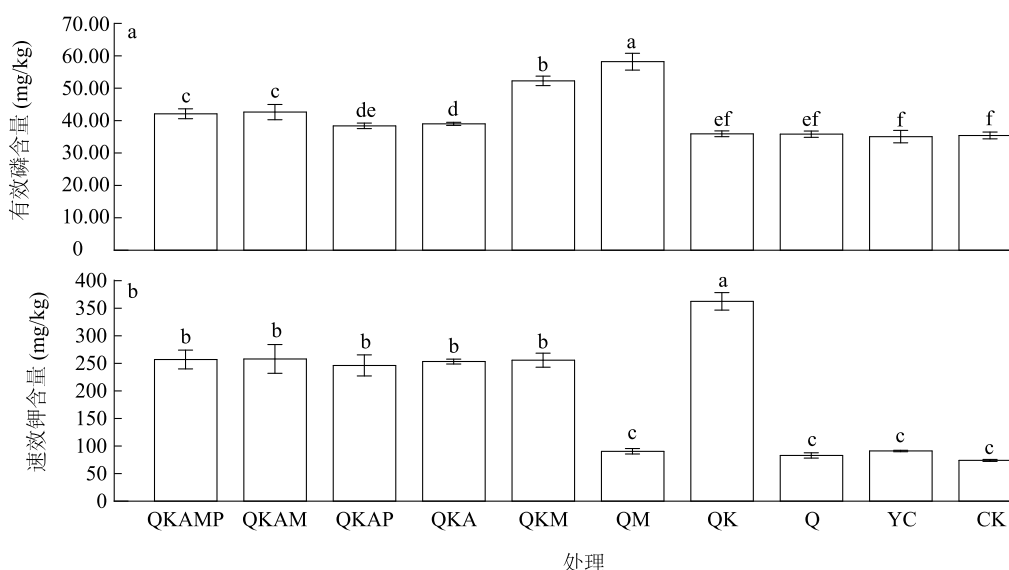
土壤中有有效态(水溶态和交换态)重金属具有迁移性强、生物毒性大的特点, 且易被植物吸收。因此, 有效态重金属含量可以指示土壤受重金属污染的状况^[38]。与对照组相比, 添加生物炭后, 土壤中的有效镉含量明显降低(图 10), 这与前人的研究结果^[39-41]一致。与 CK 相比, 未改性生物炭处理(YC)



QKAMP、QKAM、QKAP、QKA、QKM、QM、QK、Q、YC、CK 见表 1。不同处理间标有不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

图 8 施用改性生物炭对土壤有机质含量的影响

Fig.8 Effects of modified biochar on soil organic matter content



a: 有效磷含量; b: 速效钾含量。QKAMP、QKAM、QKAP、QKA、QKM、QM、QK、Q、YC、CK 见表 1。不同处理间标有不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

图 9 施用改性生物炭对土壤有效磷含量、速效钾含量的影响

Fig.9 Effects of modified biochar on available phosphorus content and available potassium content in soil

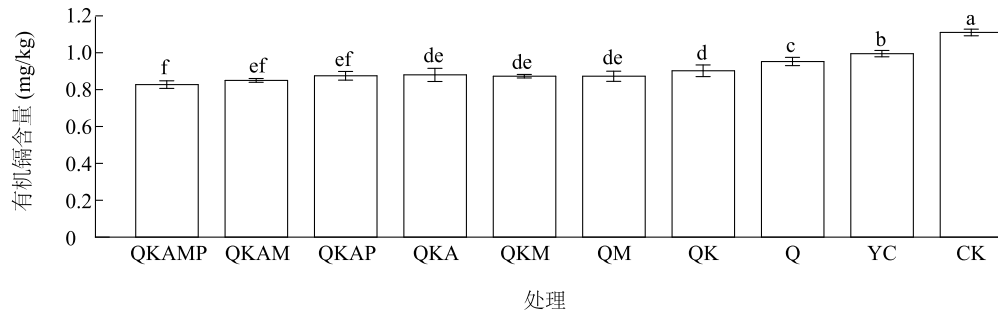
土壤有效镉含量显著降低了 10.4% ($P < 0.05$)。生物炭经改性之后对土壤中有效镉含量的降低作用更为显著,其中添加 QKAMP、QKAM 的效果最优,这 2 个处理的有效镉含量分别较 CK 显著降低了 25.5%、23.4% ($P < 0.05$)。与添加未改性生物炭 (YC) 的处理相比,添加 QKAMP、QKAM 处理的土壤中有有效镉含量分别显著降低了 16.84%、14.57% ($P < 0.05$)。由前述表征和吸附试验结果可知,在土壤中加入生物炭和改性剂为 Cd^{2+} 提供了大量吸附位点,并且可使土壤 pH 值显著升高,这些都是土壤镉含量降低的主要原因。

2.3.5 施用改性生物炭对植物体内镉富集的影响

如图 11 所示,与对照组相比,在重金属镉污染土壤中添加 2% 生物炭可有效降低植物地上部、地下部对镉的吸收。其中,在土壤中添加 QKAMP、QKAM 后,小青菜地上部镉含量分别比对照显著降低 36.1%、33.6% ($P < 0.05$),分别比未改性生物炭处理 (YC) 显著降低 21.6%、18.6% ($P < 0.05$)。相比之下,在土壤中添加 QKAMP、QKAM 后,小青菜地下部镉含量分别比对照显著降低 32.8%、34.5% ($P < 0.05$),分别比未改性生物炭处理 (YC) 显著降低 19.5%、21.5% ($P < 0.05$)。刘慧等^[42]向 Cd 污染土壤中添加 2% 生物炭后,韭菜各部位的镉含量显著降低。有研究发现,当生物炭添加量达到 5% 时,

对抑制土壤中的镉向作物体内转移、累积具有较好的效果^[43]。本试验中,在土壤受到镉中轻度污染(1.75 mg/kg)的情况下,在中碱性土壤中添加 QKAMP 会使小青菜地上部分、地下部分累积的镉

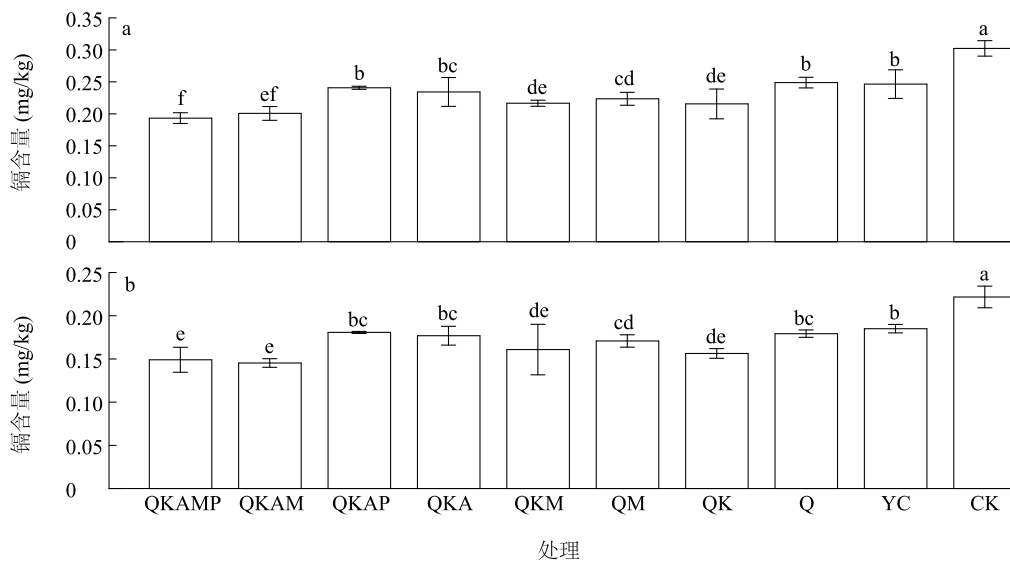
含量低于 0.20 mg/kg,符合《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762-2017)中对叶菜类蔬菜中镉含量的限量要求,能够确保蔬菜的安全生产。



QKAMP、QKAM、QKAP、QKA、QKM、QM、QK、Q、YC、CK 见表 1。不同处理间标有不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

图 10 施用改性生物炭对土壤有效镉含量的影响

Fig.10 Effects of modified biochar on available cadmium content in soil



a:地上部分;b:地下部分。QKAMP、QKAM、QKAP、QKA、QKM、QM、QK、Q、YC、CK 见表 1。不同处理间标有不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

图 11 施用改性生物炭对小青菜中镉含量的影响

Fig.11 Effects of modified biochar on cadmium content in *Brassica rapa* var. *chinensis* (Linnaeus) Kitamura

3 结论

经改性处理的生物炭表面拥有更丰富的矿物元素和表面官能团^[44-46],虽然改性剂的加入会导致生物炭内部孔隙堵塞、比表面积下降,削弱了 Cd^{2+} 物理吸附性能,但会极大增强生物炭的化学吸附性能。在土壤中添加 QKAMP、QKM 后,其对 Cd^{2+} 的吸附能力明显高于 QM、YC。Langmuir 模型更适用于拟合

4 组生物炭对 Cd^{2+} 的吸附,且吸附过程以单分子层吸附为主。化学吸附是改性生物炭吸附 Cd^{2+} 的主要过程,随着 pH 值和温度升高,生物炭吸附的 Cd^{2+} 量增加。在土壤中施用改性生物炭可显著提高土壤的 pH 值、有机质含量和速效养分含量,降低土壤中镉的有效性和栽培作物体内重金属镉的累积量,其中添加 QKAMP 的效果最佳,可实现中性 (pH 值 7.07)、轻中度镉污染 ($\leq 1.75 \text{ mg/kg}$) 土壤中小青

菜的安全生产。

参考文献:

- [1] 孙铁珩,周启星. 污染生态学的研究前沿与展望[J]. 农村生态环境,2000(3):42-45,50.
- [2] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业,2014(5):10-11.
- [3] 李 岭,刘 冬,吕银斐,等. 生物炭施用对镉污染土壤中烤烟品质和镉含量的影响[J]. 华北农学报,2014,29(2):228-232.
- [4] 杨亚丽,李友丽,陈青云,等. 土壤铅、镉、铬对蔬菜发育影响及迁移规律的研究进展[J]. 华北农学报,2015,30(增刊1):511-517.
- [5] BOZKURT S, MORENO L, NERETNIEKS I. Long-term processes in waste deposits[J]. Science of the Total Environment,2000,250(1/2/3):101-121.
- [6] GUPTA D K, HUANG H G, CORPAS F J. Lead tolerance in plants: strategies for phytoremediation[J]. Environmental Science and Pollution Research,2013,20(4):2150-2161.
- [7] 赵本行,陈康姜,何楚斌,等. 大豆作物对污染土壤中重金属镉的富集研究[J]. 天津农业科学,2013,19(11):15-17.
- [8] 李 婧,周艳文,陈 森,等. 我国土壤镉污染现状、危害及其治理方法综述[J]. 安徽农学通报,2015,21(24):104-107.
- [9] 曹心德,魏晓欣,代革联,等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报,2011,5(7):1441-1453.
- [10] GARAU G, CASTALDI P, SANTONA L, et al. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil[J]. Geoderma,2007,142(1/2):47-57.
- [11] TAN X F, LIU Y G, ZENG G M, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions[J]. Chemosphere,2015,125:70-85.
- [12] LIU Z G, ZHANG F S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,167(1/2/3):933-939.
- [13] YAASHIKAA P R, KUMAR P S, VARJANI S, et al. A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy[J]. Biotechnology Reports,2020,28:e00570.
- [14] 陈再明,方 远,徐义亮,等. 水稻秸秆生物炭对重金属 Pb^{2+} 的吸附作用及影响因素[J]. 环境科学学报,2012,32(4):769-776.
- [15] WU J W, WANG T, WANG J W, et al. A novel modified method for the efficient removal of Pb and Cd from wastewater by biochar: enhanced the ion exchange and precipitation capacity[J]. Science of the Total Environment,2021,754:142150.
- [16] 郭丹丹,翟小伟. 改性生物炭对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附性能及机理研究[J]. 应用化工,2023,52(3):769-774.
- [17] 尤凌聪,汪玉瑛,刘玉学,等. 生物炭-凹凸棒土复合材料对水稻土锌镉的钝化及土壤养分和酶活性的影响研究[J]. 核农学报,2021,35(7):1717-1723.
- [18] 孙家婉. 改性生物炭对土壤中镉的钝化效果及机理研究[D]. 淮安:淮阴工学院,2022.
- [19] 占国艳,陈振宁,童 非,等. 不同秸秆材料与制备工艺下生物炭性质及对土壤重金属的钝化效应[J]. 生态与农村环境学报,2021,37(1):86-95.
- [20] 郑庆福,王志民,陈保国,等. 制备生物炭的结构特征及炭化机理的 XRD 光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析,2016,36(10):3355-3359.
- [21] TAN L S, MA Z H, YANG K Q, et al. Effect of three artificial aging techniques on physicochemical properties and Pb adsorption capacities of different biochars[J]. Science of the Total Environment,2020,699:134223.
- [22] ZHU S H, ZHAO J J, ZHAO N, et al. Goethite modified biochar as a multifunctional amendment for cationic $Cd(II)$, anionic $As(III)$, roxarsone, and phosphorus in soil and water[J]. Journal of Cleaner Production,2020,247:119579.
- [23] CHEN B L, ZHOU D D, ZHU L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. Environmental Science & Technology,2008,42(14):5137-5143.
- [24] QIU Y P, CHENG H Y, XU C, et al. Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead (II) adsorption[J]. Water Research,2008,42(3):567-574.
- [25] KEILUWEIT, NICO P S, JOHNSON M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. Environmental Science & Technology,2010,44(4):1247-1253.
- [26] TANG J C, LV H H, GONG Y Y, et al. Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and mercury removal[J]. Bioresource Technology,2015,196:355-363.
- [27] LI T T, TONG Z H, GAO B, et al. Polyethyleneimine-modified biochar for enhanced phosphate adsorption[J]. Environmental Science and Pollution Research,2020,27(7):7420-7429.
- [28] 鲁秀国,郑宇佳,武今巾. 改性核桃壳生物炭对模拟水样中 $Pb(II)$ 的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附,2021,37(1):26-41.
- [29] 周其文. 生物炭-铁锰氧化物复合材料调控稻田土壤镉有效性机制[D]. 长沙:中南林业科技大学,2019.
- [30] ZHOU Q W, LIAO B H, LIN L N, et al. Adsorption of $Cu(II)$ and $Cd(II)$ from aqueous solutions by ferromanganese binary oxide-biochar composites[J]. Science of the Total Environment,2018,615:115-122.
- [31] 杜文慧,朱维琴,潘晓慧,等. 牛粪源蚓粪及其生物炭对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附特性[J]. 环境科学,2017,38(5):2172-2181.
- [32] 徐楠楠,林大松,徐应明,等. 玉米秸秆生物炭对 Cd^{2+} 的吸附特性及影响因素[J]. 农业环境科学学报,2014,33(5):958-964.
- [33] REES F, SIMONNOT M O, MOREL J L. Short-term effects of

- biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase[J]. *European Journal of Soil Science*, 2014, 65(1): 149-161.
- [34] 李飞跃, 沈皖豫, 吴旋, 等. 生物炭复配矿物质钝化修复重金属复合污染土壤的研究[J]. *土壤通报*, 2020, 51(1): 195-200.
- [35] 王建乐, 谢仕斌, 涂国权, 等. 多种材料对铅镉污染农田土壤原位修复效果的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(2): 325-332.
- [36] 曾爱, 廖允成, 张俊丽, 等. 生物炭对壤土土壤含水量、有机碳及速效养分含量的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(5): 1009-1015.
- [37] 库涵璐. 改性生物炭及其老化对土壤重金属钝化效应的影响[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
- [38] 高琳琳, 鲍广灵, 张宁, 等. 土壤重金属有效态纳入农田土壤环境质量标准探讨[J]. *安徽农学通报*, 2021, 27(10): 105-109, 114.
- [39] 赵莎莎, 肖广全, 陈玉成, 等. 不同施用量石灰和生物炭对稻田镉污染钝化的延续效应[J]. *水土保持学报*, 2021, 35(1): 334-340.
- [40] WAGNER A, KAUPENJOHANN M. Suitability of biochars (pyro- and hydrochars) for metal immobilization on former sewage-field soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 2014, 65(1): 139-148.
- [41] BIAN R J, JOSEPH S, CUI L Q, et al. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 272: 121-128.
- [42] 刘慧, 孙秀兰. 生物炭对土壤镉的固化效果及韭菜生长的影响[J]. *中国瓜菜*, 2023, 36(12): 113-119.
- [43] ABBAS T, RIZWAN M, ALI S, et al. Effect of biochar on cadmium bioavailability and uptake in wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in a soil with aged contamination[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 140: 37-47.
- [44] 孙家婉, 张振华, 赵玉萍, 等. 生物炭改性及其在农田土壤重金属修复中的应用研究进展[J]. *江苏农业科学*, 2022, 50(10): 9-15.
- [45] 顾鑫才, 陈丙法, 刘宏, 等. 改良生物炭吸附/降解水中有机污染物研究进展[J]. *江苏农业学报*, 2023, 39(3): 873-880.
- [46] 黄安香, 柏文恋, 王忠伟, 等. 壳聚糖改性竹生物炭对土壤外源污染镉形态分布的影响[J]. *江苏农业科学*, 2022, 50(15): 195-202.

(责任编辑: 徐艳)