

改性生物炭对莴笋吸收镉的阻隔效果研究

喻娇娇^{*}, 吕文强[#], 兰 盼, 何熙熙

贵州师范学院地理与资源学院, 贵州 贵阳

收稿日期: 2024年3月15日; 录用日期: 2024年4月15日; 发布日期: 2024年5月15日

摘要

本研究以镉污染土壤和其上生长莴笋为例, 通过盆栽实验, 施加不同含量锌改性生物炭, 对比分析其对土壤pH、土壤镉形态、含量、莴笋镉含量的影响, 探讨锌改性生物炭阻隔莴笋富集镉的效果。研究结果如下: 1) 在不同水平的锌改性生物炭处理下, 土壤pH值略有上升, 但影响程度较小。2) 空白处理下, 土壤可交换态镉占比为40%, 而锌改性生物炭处理下其占比范围为22%~29%, 相比空白, 不同改性生物炭施加水平下可交换态镉含量有明显下降。3) 锌改性生物炭对阻控莴笋吸收镉有一定效果, 但施加水平并非越高效果越好。研究结果表明, 当施加改性生物炭比例为1%时, 阻控效应达到最佳水平。

关键词

镉, 莴笋, 锌改性生物炭, 阻控效应

Study on the Barrier Effect of Modified Biochar on Cadmium Absorption by Asparagus Lettuce

Jiaojiao Yu^{*}, Wenqiang Lyu[#], Pan Lan, Xixi He

School of Geography and Resources, Guizhou Education University, Guiyang Guizhou

Received: Mar. 15th, 2024; accepted: Apr. 15th, 2024; published: May 15th, 2024

Abstract

This study used cadmium-contaminated soil and lettuce growth as an example. Through pot experiments involving the application of zinc-modified biochar at various levels, the study analyzed the effects on soil pH, soil cadmium forms and contents, and cadmium content in lettuce. The aim was

^{*}第一作者。

[#]通讯作者。

to explore the impact of zinc-modified biochar on inhibiting cadmium accumulation in lettuce. The research results are as follows: 1) under different levels of zinc-modified biochar treatment, soil pH slightly increased, but the impact was relatively small. 2) In the control treatment, the percentage of exchangeable cadmium in the soil was 40%, while under Zinc-modified biochar treatment, the percentage ranged from 22% to 29%. Compared to the control treatment, the exchangeable cadmium content significantly decreased under various levels of modified biochar application. 3) Zinc-modified biochar has a specific impact on limiting cadmium uptake by lettuce, but increased application levels do not always lead to improved outcomes. The study results indicate that the optimal inhibition effect is achieved when the proportion of modified biochar application is 1%.

Keywords

Cadmium, Asparagus Lettuce, Zinc-Modified Biochar, Retarding Effect

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着现代化步伐的日益加快,环境保护问题愈发凸显,其中土壤重金属污染问题尤为引人关注。在众多重金属污染中,镉污染因其潜在的生态风险和对人类健康的威胁,近年来已成为环境保护领域普遍关注的焦点。这一问题的严重性不容忽视,亟待采取科学有效的措施加以应对。全国土壤污染状况调查数据显示,我国农田土壤重金属点位超标率达到19.4%,其中镉污染超标率达到7% [1]。镉作为一种具有高毒性、持久性、“三致作用”(致毒致癌致突变)的剧毒重金属污染物,会通过食物链在人体内富集,过度摄入会引发多种疾病,严重危害人体健康。莴笋(Asparagus Lettuce)作为贵州地区广泛种植的主要食用蔬菜之一,相较于黄瓜、豇豆等常见蔬菜,莴笋在土壤中的镉吸收和积累方面表现出较强的能力[2] [3] [4]。阻控或减少农作物从污染土壤中吸收镉被认为是保障农产品安全的重要途径,其不仅可以维持农产品安全的可持续生产,而且也能够缓解贵州人口-耕地资源矛盾,具有重要的现实意义。

目前,针对土壤镉污染的治理修复,国内外研究主要集中在物理、化学、生物及植物修复技术等方面。然而,这些方法普遍面临着工程量大、费用高昂以及易引发二次污染等挑战,因此在实际应用中受到较大限制。鉴于此,寻求一种更为简单、经济且高效的治理方法成为迫切需求。原位钝化修复技术因具有修复时间短、操作简便及成本效益高等特点[5],在大面积污染土壤处理中展现出较大应用潜力[6]。近年来,生物炭在土壤重金属污染控制领域备受关注。生物炭,作为一种由生物质材料在缺氧或无氧条件下热裂解产生的高度芳香化且富含碳的有机连续体[7] [8],具有比表面积大、孔隙发达、表面含氧官能团丰富及高pH值等特性,具有较强的吸附能力[9],这种特性使得生物炭在改善土壤环境及降低土壤中重金属移动性和有效性方面发挥着重要作用[10] [11] [12]。生物炭对重金属的钝化效果受其粒径分布、孔容、比表面积和表面官能团等表面结构以及pH、挥发分含量、灰分含量和持水性等理化性质影响[13],难以有较突出的化学功能性质,在环境应用中受到了一定的局限性,为进一步提高生物炭对重金属的钝化效果,需要进一步的改进[14] [15]。锌是植物细胞不可或缺的微量元素,在植物生长周期中发挥着重要作用[16]。镉与锌在元素周期表中属同族元素,具有相似的地球化学与环境行为,在土壤中和植物体内常常发生相互的竞争与拮抗作用[17]。研究表明,施加锌肥能减少作物对镉的吸收,但降低效果有限,

如向土壤轻、中度 Cd 污染土壤施加锌肥, 生长的水稻籽粒 Cd 含量相比对照分别下降了 37.04% 和 28.21% [18], 但对于中重度 Cd 污染土壤, 施加锌肥可能难以实现农产品安全利用。因此, 利用锌对镉的拮抗作用和生物炭的吸附性能, 采取合适的处理措施对生物炭进行硫酸锌改性, 能充分发挥二者的协同作用, 进一步提升生物炭对重金属的钝化效果, 而且锌以生物炭为载体, 能提高植物对锌的吸收和长效性。然而, 锌改性生物炭的最佳施加水平受土壤理化性质、镉含量以及作物种类等多种因素影响, 因此, 亟需开展改性生物炭对阻隔莴笋富集镉的相关研究。

本研究以镉污染土壤和其上生长莴笋为例, 通过盆栽实验, 施加不同含量锌改性生物炭, 对比分析其对土壤 pH、土壤镉形态、含量、莴笋镉含量的影响, 探讨锌改性生物炭阻隔莴笋富集镉的效应, 以期开发新的镉污染治理技术, 为土壤镉污染修复提供科技支撑。

2. 材料与方法

2.1. 研究区概况

本研究区材料取于贵州省毕节市威宁县猴场镇($26^{\circ}71'N, 104^{\circ}70'E$), 海拔 2200 米, 该区地形复杂, 气候变化大, 土壤资源数量缺乏, 质量不高。地貌类型为山地区, 西北部为具北亚热带成分的常绿阔叶林带, 多为黄棕壤。高原丘陵顶部为黄棕壤或石质山地和薄层黑色石灰土, 坡地则为土层厚薄不同的棕色石灰土, 铁质黄棕壤、紫色土等旱地和牧地, 局部为种植水稻的梯田。年降雨量 $700\text{ mm}\sim 1000\text{ mm}$ (贵州地面气象监测站数据)。主要种植马铃薯、玉米、莴笋等。

2.2. 实验设计

本项目采用室内盆栽实验。试验设计 4 种处理, 设置改性生物炭 $1:10^4$ 的锌碳比改性, 4 种改性生物炭施加量水平进行全组合实验, 分别为 0%、1%、2%、5% 共 4 处理, 每组处理 3 个重复, 共 12 盆。其中盆栽用的土壤每盆 2 kg 土壤; 4 种改性生物炭施加量水平分别按瓶装用土壤质量的 0%、1%、2%、5% 进行添加。实验于 2021 年 11 月初开始。

生物炭的制备, 本试验用的生物炭为稻壳秸秆生物炭, 锌为分析纯 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 均外购。改性方法为: 取分析纯 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中, 保持锌炭质量比 $1:10^4$, 随后加入低温烘干的生物炭搅拌混匀, 沉淀放置 24 h, 使其充分反应; 之后置于真空干燥箱干燥至恒重, 即得锌改性生物炭成品。莴笋种子属于抗寒品种, 用水浸泡 4 h 后即可进行撒播。

2.3. 样品处理与测定

采样的土壤(根际土壤 1~2 cm)自然风干后(样品含每种处理重复的混合样), 研磨过 10 目(100 g)筛, 装入自封袋, 测定土样中镉的各形态含量。

莴笋成熟时采取茎肉组织烘干磨细后装入自封袋, 密封好待测。把采集的植物各器官样品(根, 叶), 去离子水清洗后, 在烘箱 105°C 下先杀青 30 min, 后 80°C 下烘干 48 h, 样品放于密封袋内保存, 贴好标签, 待测。

土壤 pH: 参照鲍士旦的方法, 用 pH 计测定(水土比为 2.5:1)。

土壤镉形态: 借鉴 Tessier 土壤金属元素 BCR 连续提取法提取重金属 Cd 的形态, 然后用原子吸收分光光度计测定其含量。

土壤全镉含量: 按 GB/T 17141-1997《土壤质量铅、镉的测定》中的方法测定。

莴笋镉含量: 称取固体干样 0.3~0.5 g(精确至 0.1 mg)于瓷坩埚中, 小火炭化至无烟, 移入马弗炉 500°C 灰化 6~8 h, 冷却。用硝酸溶液将灰分溶解, 移入 25 mL 容量瓶中定容, 用原子吸收分光光度计测定。

2.4. 数据处理

使用 Microsoft Excel2010、origin2022 等软件对数据进行前期整理分析和制图, 以生物炭含量作为因子, 分析莴笋、土壤中镉元素含量及各形态。

3. 结果与分析

3.1. 改性生物炭对土壤 pH 值的影响

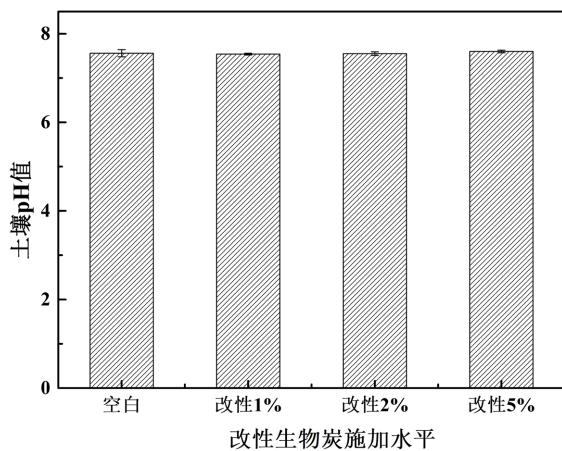


Figure.1. Effect of different modified biochar application levels on soil pH

图 1. 不同改性生物炭施加水平下对土壤 pH 的影响

如图 1 所示, 空白组土壤的 pH 值为 7.56, 当改性生物炭的施加量分别为 1%、2% 和 5% 时, 观察到土壤的 pH 值依次为 7.54、7.55 和 7.60, 随着改性生物炭施加水平的递增, 土壤 pH 值呈现出逐渐上升的趋势。然而, 值得注意的是, 这种上升的趋势并不显著。

3.2. 改性生物炭对土壤 Cd 形态的影响

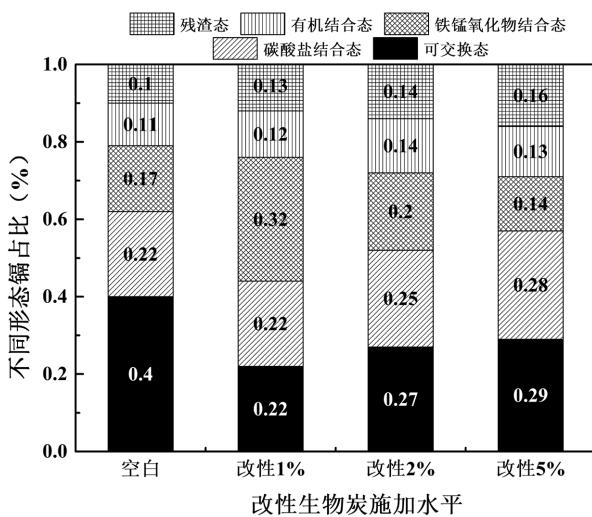


Figure.2. Effect of modified biochar application on different forms of cadmium in soil

图 2. 改性生物炭施加水平对土壤中不同形态镉的影响

图 2 所示为不同改性生物炭施加水平下土壤中镉各形态含量占比。空白组中土壤有机结合态镉占比 11%，1%、2%、5%改性生物炭施加水平下，土壤有机结合态镉含量分别为 12%、14%、13%，与空白组相比差异不显著($P > 0.05$)。空白组中土壤可交换态镉占比 40%，1%、2%和 5%改性生物炭施加水平的条件下可交换态镉占比分别为 22%、27%和 29%，在不同改性生物炭添加水平下可交换态镉含量下降明显($P < 0.05$)。相比空白组，其他形态镉百分比皆呈现不同程度的升高，残渣态镉 1%、2%、5%改性生物炭施加水平下百分比含量为 13%、14%、16%，相对于空白组上升了 3%~6%；铁锰氧化物结合态镉在 1%的施加水平下，上升幅度最大，达到 32%；在 5%施加水平下，其下降至 14%；碳酸盐结合态镉在 1%、2%、5%施加水平下百分比含量分别为 22%、25%、28%。综上所述，施加改性生物炭能改变土壤中镉的形态分布，在较高的生物炭施加量下，镉向更稳定的碳酸盐结合态和残渣态转化的趋势更为明显。

3.3. 改性生物炭对莴笋富集土壤镉阻隔效果

图 3 表明，在未施加改性生物炭的空白组中，莴笋的镉含量达到了最高值，具体为 2.80 mg/kg。然而，当施加改性生物炭后，莴笋中的镉含量呈现出不同程度的降低趋势。这一结果表明，改性生物炭在阻控莴笋吸收重金属镉方面具有良好的效果。特别是在施加水平为 1%时，其阻控效果最为显著。然而，并未显示出施加水平越高，阻控效果越佳的趋势。

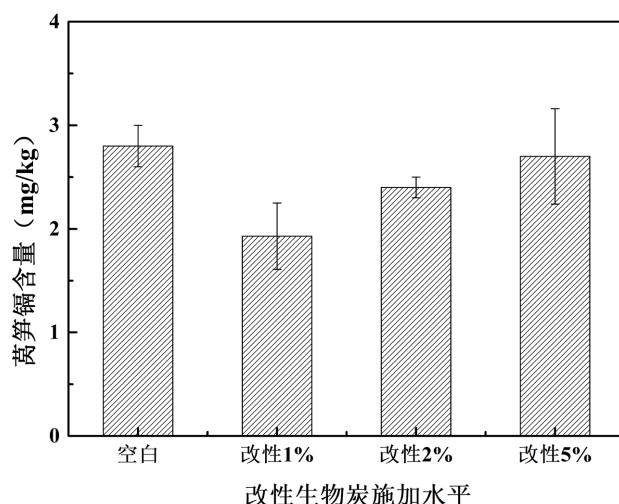


Figure.3. Effects of different application levels of modified biochar on cadmium content of asparagus lettuce

图 3. 改性生物炭不同施加水平对莴笋镉含量的影响

4. 讨论

在施加不同水平的改性生物炭的情况下，土壤的 pH 值仅呈现略微上升，并没有显著高于对照组。这与谢伟芳等人的实验结果有较大差异[18]。根据杨惟薇等人得出的结果可以确定，由于生物炭含有大量的碱性物质，其本身呈现碱性，具有中和土壤酸度的能力，通常能够较大幅度地提升土壤的 pH 值[19]；而硫酸锌的添加能够显著降低土壤 pH 值[20]。该结果应是添加硫酸锌后改性的生物炭，其酸碱度之间发生了中和反应。这种中和作用导致了土壤 pH 值的提升效果相对微弱。因此，观察到的土壤 pH 值变化幅度较小，这可能是由于改性生物炭中硫酸锌的添加与生物炭本身的碱性特性相互抵消的结果。这一发现为理解改性生物炭对土壤 pH 值的影响提供了新的视角，并提示在实际应用中需进一步考虑不同添加剂之间的相互作用及其对土壤性质的综合影响。

在土壤中的不同形态镉含量方面，空白组土壤的可交换态镉含量为 1.93 mg/kg，而残渣态镉含量为 0.65 mg/kg。进一步，当分别施加 1%、2% 和 5% 的改性生物炭处理后，观察到可交换态镉含量显著下降，分别降至 1.24 mg/kg、1.25 mg/kg 和 1.21 mg/kg。与此同时，土壤中的残渣态镉含量则呈现出上升趋势，分别增加至 0.72 mg/kg、0.64 mg/kg 和 0.68 mg/kg。这表明施加改性生物炭能够有效降低被污染土壤中的可交换态镉含量，并促进土壤中残渣态镉含量的增加。值得注意的是，随着生物炭添加量的增加，可交换态镉向残渣态镉的转化效果更为显著，这充分展示了改性生物炭对土壤重金属镉的显著钝化作用，与张迪等人的研究结论相似[21]，进一步验证了改性生物炭在土壤修复中的积极作用。生物炭表面富含的含氧官能团在这一过程中发挥了关键作用。这些官能团能够与镉离子结合，形成稳定的表面络合物，从而增强了土壤对镉离子的专性吸附能力，降低了可交换态镉的比例。在本研究中，还观察到可交换态镉与有机结合态镉主要向铁锰氧化物结合态转化，其次向碳酸盐结合态转化。这一结果与张迪等人的研究结果有所不同[21]，这种差异可能是由于本研究采用了锌改性生物炭，其在锌肥的作用下对镉的转化效果产生了独特的影响。

空白组中的莴笋镉含量相较于施加改性生物炭的其他三组呈现出显著的高水平，具体数值达到 2.8 mg/kg。这一结果清晰地表明，在未施加改性生物炭的情况下，莴笋对重金属镉具有较强的富集能力。当施加 1%、2% 和 5% 的改性生物炭后，莴笋中的镉含量分别下降了 31.1%、14.3% 和 3.6%。这一趋势显示了锌改性生物炭在减少莴笋对土壤中镉的吸收方面具有积极作用，从而有效降低了莴笋茎肉的镉含量。然而，值得注意的是，施加改性生物炭的添加量并不是越高效果越佳。根据相关研究，土壤 Cd 的活化程度在低水平处理时对植物体内 Cd 的富集起着关键作用[22]。当低浓度处理时，改性生物炭中 Zn 和 Cd 会表现出拮抗效应；而在高水平处理情况下，二者则表现出协同效应[23]，这一观察结果也和 McKenna 等人的研究结论相似[24]。因此，锌改性生物炭在控制 Cd 方面的效果确实存在不确定性[20]。

5. 结论

本研究针对单独施加生物炭或锌肥阻止植物对镉的吸收效果可能存在不足，利用锌对镉的拮抗作用和生物炭的吸附性能，采取合适的处理措施对生物炭进行硫酸锌改性，以充分发挥二者的协同作用，以提升生物炭对重金属的钝化效果。研究结果如下：

- 1) 施加锌改性生物炭后，土壤 pH 值确实呈现出一定的上升趋势，但 pH 值变化并不显著。
- 2) 空白处理下，土壤可交换态镉占比为 40%，而锌改性生物炭处理下其占比范围为 22%~29%，相比空白，不同改性生物炭施加水平下可交换态镉含量有明显下降。
- 3) 在未施加改性生物炭的空白组中，莴笋的镉含量达到了最高值，为 2.80 mg/kg。随后，施加不同比例改性生物炭后，莴笋中的镉含量呈现了不同程度的降低趋势。尤其是在施加 1% 改性生物炭时，其阻控效果表现得最为显著。然而，随着改性生物炭用量的增加，阻控效果并未相应增加。

基金项目

省级大学生创新训练项目(S202314223080)、贵州师范学院 2021 年度校级科学基金博士项目(2021BS023)。

参考文献

- [1] 中华人民共和国环境保护部,中华人民共和国国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业, 2014(5): 10-11.
- [2] 李其林, 刘光德, 魏朝富, 等. 重庆市蔬菜区重金属污染现状[J]. 土壤通报, 2005, 36(1): 104-107.
- [3] 李其林, 刘光德, 黄昀, 等. 大田蔬菜 Pb、Cd 污染途径的研究[J]. 中国生态农业学报, 2004, 12(4): 155-158.

- [4] 张宝彬, 汪端华, 张竹青, 等. 不同土壤镉浓度下蔬菜安全性评价[J]. 湖南农业科学, 2019(2): 49-53.
- [5] Liu, L., Li, W., Song, W., *et al.* (2018) Remediation Techniques for Heavy Metal-Contaminated Soils: Principles and Applicability. *Science of the Total Environment*, **633**, 206-219. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.161>
- [6] 王泓博, 荀文贤, 吴玉清, 等. 重金属污染土壤修复研究进展: 原理与技术[J]. 生态学杂志, 2021, 40(8): 2277-2288.
- [7] 姚澄. 锰、锌肥对土壤镉有效性及小麦镉吸收转运的影响研究[D]: [硕士学位论文]. 镇江: 江苏大学, 2023.
- [8] Cheng, C.H., Lehmann, J., Thies, J.E., *et al.* (2006) Oxidation of Black Carbon by Biotic and Abiotic Processes. *Organic Geochemistry*, **37**, 1477-1488. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.06.022>
- [9] 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J]. 环境科学, 2013, 34(9): 3716-3721.
- [10] 宏彦彦, 谭长银, 黄道友, 等. 湘江流域矿区 Cd 污染土壤的修复及其综合利用[J]. 湖南农业科学, 2011(15): 56-59.
- [11] 李小江, 易艳红. 清水塘地区土壤重金属污染现状及修复技术研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(3): 61-62.
- [12] 刘丽娟, 董元华, 刘云, 等. 不同改良剂对污染土壤中 Cd 形态影响的研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(9): 1778-1785.
- [13] 王鑫宇, 孟海波, 沈玉君, 等. 改性生物炭特性表征及对冶炼厂周边农田土壤铜镉形态的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(9): 4441-4451.
- [14] Paria, S. (2008) Surfactant-Enhanced Remediation of Organic Contaminated Soil and Water. *Advances in Colloid and Interface Science*, **138**, 24-58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.11.001>
- [15] Vithanage, M., Rajapaksha, A.U., Ahmad, M., *et al.* (2015) Mechanisms of Antimony Adsorption onto Soybean Stover-Derived Biochar in Aqueous Solutions. *Journal of Environmental Management*, **151**, 443-449. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.11.005>
- [16] Adhikary, S., Mandal, N., Rakshit, R., *et al.* (2020) Field Evaluation of Zincated Nanoclay Polymer Composite (ZNCPC): Impact on DTPA-Extractable Zn, Sequential Zn Fractions and Apparent Zn Recovery under Rice Rhizosphere. *Soil and Tillage Research*, **201**, Article 104607. <https://doi.org/10.1016/j.still.2020.104607>
- [17] 应金耀, 徐颖菲, 杨良觎, 等. 施用锌肥对水稻吸收不同污染水平土壤中镉的影响[J]. 江西农业学报, 2018, 30(7): 51-55.
- [18] 谢伟芳, 程婷, 柳玲玲, 等. 生物炭对黄壤镉污染的缓解作用及普通白菜生长的影响[J]. 中国蔬菜, 2020(7): 45-50.
- [19] 杨惟薇, 潘丽萍, 张超兰, 等. 生物质炭对污染土壤中的镉生物有效性及阿特拉津消解的影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9(12): 6141-6146.
- [20] 姚澄, 周天宇, 樊广萍, 等. 不同锌肥对土壤镉有效性及小麦镉吸收转运的影响[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(1): 19-29.
- [21] 张迪, 胡学玉, 柯跃进, 等. 生物炭对城郊农业土壤镉有效性及镉形态的影响[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(4): 88-94.
- [22] Liu, J., Li, K., Xu, J., *et al.* (2003) Interaction of Cd and Five Mineral Nutrients for Uptake and Accumulation in Different Rice Cultivars and Genotypes. *Field Crops Research*, **83**, 271-281. [https://doi.org/10.1016/S0378-4290\(03\)00077-7](https://doi.org/10.1016/S0378-4290(03)00077-7)
- [23] 牛硕, 王天齐, 杨阳, 等. 田间施用锌肥对小麦籽粒镉累积的影响及施用风险[J]. 环境科学, 2023, 44(2): 984-990.
- [24] McKenna, I.M., Chaney, R.L. and Williams, F.M. (1993) The Effects of Cadmium and Zinc Interactions on the Accumulation and Tissue Distribution of Zinc and Cadmium in Lettuce and Spinach. *Environmental Pollution*, **79**, 113-120. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(93\)90060-2](https://doi.org/10.1016/0269-7491(93)90060-2)