

改性纳米炭黑对生活垃圾堆肥重金属不同形态的影响

贺璐, 多立安, 赵树兰*

(天津市动植物抗性重点实验室, 天津师范大学生命科学学院, 天津 300387)

摘要:垃圾堆肥富含 N、P、K、有机质等植物所需的营养物质,但同时也含有大量的重金属,需要钝化处理。纳米炭黑具有吸附性,在钝化修复重金属方面具有应用前景;但纳米炭黑是疏水性的非极性吸附剂,为了提高其钝化能力,需进行改性处理。本实验采用 2 种氧化性无机酸、酸性高锰酸钾、3 种无机碱对纳米炭黑进行了改性处理,并按 5% 的比例添加到垃圾堆肥产品中,研究了改性纳米炭黑对堆肥重金属不同形态含量的影响。结果表明,改性纳米炭黑均可显著降低重金属的可交换态及碳酸盐结合态比例,其中, KMnO₄ 改性纳米炭黑对 Cr、Pb 最为有效,分别比对照降低了 71.13% 和 73.48%;而 HNO₃ 改性纳米炭黑使 Cu 和 Zn 的可交换态及碳酸盐结合态比例分别比对照降低了 67.67% 和 74.33%。另外,3 种氧化改性纳米炭黑降低了 Fe/Mn 氧化物结合态重金属含量,增加有机物及硫化物结合态含量,而 3 种碱改性纳米炭黑的结果正好相反。改性纳米炭黑明显降低了堆肥结合态重金属的总含量,增加了残渣态重金属的含量,使重金属从植物易吸收态向不易吸收态转化。

关键词:垃圾堆肥;改性纳米炭黑;重金属;重金属形态

中图分类号:X705 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)03-0508-06 doi:10.11654/jaes.2014.03.016

Effects of Modified Nanoparticle Carbon Black on Heavy Metal Forms in Municipal Solid Waste Compost

HE Lu, DUO Li-an, ZHAO Shu-lan*

(Tianjin Key Laboratory of Animal and Plant Resistance, College of Life Sciences, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Composting has been proved to be an effective way to reduce the amount of municipal solid wastes (MSW) and to recycle MSW. Composted MSW contains abundant nutrients such as organic matter, N, P and K. It is not only a fertilizer but also a soil conditioner. However, toxic metals in MSW composts have limited its agricultural use. Nanoparticle carbon black (nano-CB) has showed a potential to remediate soil heavy metal pollution. Nano-CB, a nonpolar and hydrophobic sorbent, needs to be modified to enhance its adsorption of heavy metals. In this study, nano-CB modified by KMnO₄, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, Na₂CO₃ and NH₃·H₂O was added into MSW compost at a rate of 5% and the composts were then incubated for 45 d. Heavy metal forms in the MSW composts were extracted with the BCR sequential extraction procedures. The modified nano-CB significantly reduced exchangeable and carbonate fractions of heavy metals. Compared with the control, KMnO₄ modified nano-CB decreased exchangeable and carbonate fractions of Cr and Pb by 71.13% and 73.48%, respectively. HNO₃ modified nano-CB respectively reduced exchangeable and carbonate fractions of Cu and Zn by 67.67% and 74.33%. Nano-CB modified by three oxidizing agents lowered Fe-Mn oxide fractions but increased organic/sulphide fractions, while nano-CB modified with three alkali agents yielded contrary results. Adding modified nano-CB to composts enhances transformation of heavy metals from loosely- into tightly- absorbed forms and reduces heavy metal bioavailability.

Keywords: municipal solid waste compost; modified nano-particle carbon black; heavy metals; heavy metal fractions

随着我国经济的快速发展和人民生活水平的提高,城市生活垃圾的产生量与日俱增。如何处理大量

的生活垃圾成为亟待解决的环境问题之一^[1-2]。堆肥法是实现生活垃圾减量化和资源化的有效方式。垃圾堆肥不仅可作为肥料用于农业增产增收,还可作为改良剂改善土壤性质与结构^[3]。然而,垃圾堆肥中含有一定量的重金属,长期施用会导致土壤重金属含量增加^[4],最终通过食物链给人类健康造成威胁。因此,很有必要开展垃圾堆肥重金属的修复研究。传统的土壤

收稿日期:2013-09-27

基金项目:天津市科技支撑计划重点项目(13ZCZDNC00200)

作者简介:贺璐(1988—),女,天津市人,在读硕士研究生,研究方向为环境修复与污染生态。E-mail:525464329@qq.com

*通信作者:赵树兰 E-mail:zhaosl_tjnu@126.com

重金属修复方法如客土法、淋洗法、热处理等因成本较高而受到限制,而原位固定是一种经济可行的方法,即向土壤中加入各种添加剂,如生石灰、污泥等,通过改变重金属形态,使其可移动性和可利用性降低^[5-6]。

炭黑是生物体或化石原料的挥发成分在不完全燃烧或高温热解时转化而成的,是气态过程的产物^[7]。通常情况下,炭黑为多孔性的纳米材料,直径为30~50 nm,具有大的比表面积和高的活性点位,对重金属有着较强的吸附能力^[8]。吴成等研究发现,炭黑能强烈吸附 Hg^{2+} 、 As^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} ,且对 Pb^{2+} 的吸附量最大^[9]。由于纳米炭黑是疏水的非极性吸附剂,为了提高其吸附重金属离子的能力,需对其进行改性处理^[8]。研究表明,炭黑经氧化改性后可明显增强其对 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 等的吸附^[10]。王汉卫等研究发现,土壤中添加5%的 HNO_3 改性纳米炭黑后,土壤有效态 Cu、Zn 含量分别降低了80.89%、43.61%^[11]。

迄今为止,纳米炭黑作为修复材料治理环境污染的研究还不是很多,在钝化土壤重金属方面仅有少量报道^[11]。另外,由于不同形态的重金属会表现出不同的活性和生物毒性,所以,纳米炭黑对于垃圾堆肥重金属化学形态的影响研究值得探讨。本试验以垃圾堆肥为实验材料,并采用6种不同方式对纳米炭黑进行改性,通过室内培养,研究添加不同改性纳米炭黑后垃圾堆肥重金属各形态的变化,为改性纳米炭黑在钝化垃圾堆肥重金属的应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

生活垃圾堆肥,来自天津市小淀垃圾堆肥处理厂。实验前对垃圾堆肥进行预处理,去除其中的塑料薄膜、砖瓦、石块和玻璃等大块杂物,风干后,过2 mm筛,备用。堆肥理化性质为:pH 7.62,有机质含量 $221.25 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全氮 $13.48 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,有效磷 $0.078 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,C/N 是8.37,饱和含水量 $0.76 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,容重 $0.85 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$;重金属(Cr、Cu、Pb、Zn)含量分别为67.00、238.73、172.11、496.38 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

供试纳米炭黑购于天津市秋实炭黑厂,粒径20~70 nm,比表面积为 $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,pH 值为7,施用前对其进行改性。

1.2 改性纳米炭黑的制备

KMnO₄ 改性:称取纳米炭黑10 g于250 mL锥形瓶中,加入100 mL $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液,静置

10 min后,放于万用电热器上沸腾回流1 h。冷却后,用去离子水反复冲洗,使溶液不再浑浊,且pH稳定为6.76。转移至烧杯,110℃条件下烘干至恒重^[12]。

H₂SO₄ 改性:称取10 g纳米炭黑加入到250 mL 20%的 H_2SO_4 溶液中,在110℃条件下加热90 min。冷却后,用去离子水反复冲洗,使溶液不再浑浊,且pH稳定为6.13。在110℃条件下烘干至恒重^[13]。

HNO₃ 改性:称取10 g纳米炭黑加入到150 mL 65%的硝酸溶液中,置于通风橱的加热板上110℃氧化反应2 h。冷却后,用去离子水反复冲洗,使溶液不再浑浊,且pH稳定为6.24。在110℃条件下烘干至恒重^[14]。

NaOH 改性:称取纳米炭黑30 g加入到250 mL 10%的 NaOH 溶液中,室温条件下振荡浸泡3 h。用去离子水反复冲洗,使溶液不再浑浊,且pH稳定为7.61。110℃条件下烘干至恒重^[15]。

Na₂CO₃ 改性:称取纳米炭黑30 g加入到250 mL 10%的 Na_2CO_3 溶液中,室温条件下振荡浸泡3 h。用去离子水反复冲洗,使溶液不再浑浊,且pH稳定为7.55。110℃条件下烘干至恒重^[15]。

氨水改性:称取纳米炭黑30 g加入到250 mL 25%的氨水溶液中,室温条件下振荡浸泡3 h,用去离子水反复冲洗,使溶液不再浑浊,且pH稳定为7.43。110℃条件下烘干至恒重^[15]。

1.3 实验设计

实验共设7个处理:对照(CK),不加改性纳米炭黑;按质量比加入5% KMnO_4 改性纳米炭黑(I);加入5% H_2SO_4 改性纳米炭黑(II);加入5% HNO_3 改性纳米炭黑(III);加入5% Na_2CO_3 改性纳米炭黑(IV);加入5% NaOH 改性纳米炭黑(V);加入5%氨水改性纳米炭黑(VI)。每处理3次重复。实验容器为直径3 cm、高25 cm的PVC管,下端封以一层棉布和尼龙网,将堆肥与各改性纳米炭黑按比例混合均匀,每根管中装入混合材料150 g,对照为150 g堆肥。实验期间温度为19~27℃,相对湿度为60%~72%,每天给堆肥补充水分,使堆肥水分达到田间持水量70%左右。在补充水分的过程中,为防止有渗漏液流出造成重金属损失,采用分批分量浇水,并用滴定管控制加入。培养45 d后取样,进行重金属形态分析。

1.4 分析方法

堆肥中重金属形态分级采用欧洲共同体标准物质局提出的BCR三步提取法^[16],共分为可交换态和碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物及硫化物

表 1 堆肥重金属的 BCR 提取方法

Table 1 BCR sequential extraction procedures for fractionation of heavy metals in composts

重金属形态	提取方法
可交换态及碳酸盐结合态	称样品 0.8 g, 用 32 mL 0.11 mol·L ⁻¹ 的醋酸在室温下振荡 16 h 提取
Fe/Mn 氧化物结合态	上述提取后的残物用 32 mL 0.1 mol·L ⁻¹ 的盐酸羟胺(HNO ₃ 酸化, pH2)室温下振荡 16 h 提取
有机物及硫化物结合态	上述提取后的残物中, 加入 8 mL 8.8 mol·L ⁻¹ 的 H ₂ O ₂ (HNO ₃ 酸化, pH2), 室温下放置 1 h, 加热至 85 ℃(1 h), 再加 8 mL H ₂ O ₂ 继续在 85 ℃下加热 1 h。之后用 40 mL 1 mol·L ⁻¹ 的醋酸铵(HNO ₃ 酸化, pH2)振荡 16 h 提取
残渣态	上述提取后的残物用 10 mL HF+1 mL HClO ₄ 消煮, 方法同全量的测定

结合态和残渣态 4 种组分。

实验所用试剂均为分析纯, 所用器皿用 2 mol·L⁻¹ 的硝酸清洗, 并用去离子水清洗 3 遍, 然后在通风橱内晾干。滤液中重金属(Cr、Cu、Pb 和 Zn)含量采用 TAS-990 原子吸收仪测定。

1.5 数据处理

文中数据为 3 次重复的平均值以及标准差, 采用 SPSS 11.5 软件对所得数据进行比较均值中的单因素 ANOVA 统计分析。

2 结果与讨论

2.1 改性纳米炭黑对堆肥重金属可交换态及碳酸盐结合态的影响

重金属的生物有效性与其赋存状态有关, 可交换态及碳酸盐结合态重金属对环境而言, 相对活性最高, 是植物最容易直接吸收利用的形态^[7]。由表 2 可见, 堆肥重金属可交换态及碳酸盐结合态以 Zn 为最大, 在全量中占 8.26%, 而最低的是 Cr, 仅占全量的 2.91%。6 种改性纳米炭黑均可降低 Cr、Cu、Pb、Zn 的可交换态及碳酸盐结合态比例, 除了处理 V 中 Cr 与处理 IV 中 Zn 的比例外, 其他处理重金属比例与对照间存在显著差异。对于重金属 Cr、Pb 而言, 处理 I (KMnO₄ 改性纳米炭黑) 的效果最好, Cr 和 Pb 的可交换态及碳酸盐结合态比例分别比对照降低了 71.13% 和 73.48%; 而处理 III (HNO₃ 改性纳米炭黑) 使 Cu、Zn 的可交换态及碳酸盐结合态比例分别比对照降低了 67.67% 和 74.33%, 这与王汉卫等研究发现 HNO₃ 改性纳米炭黑可以有效降低 Cu 和 Zn 的可交换态及碳酸盐结合态的结果相一致^[11]。

可交换态及碳酸盐结合态重金属与土壤结合力较弱, 最易被释放, 有较大的可移动性, 是重金属对植物产生污染的主要形态^[18]。由此可见, 虽然重金属的可交换态及碳酸盐结合态含量只占其总量的一小部分, 但却是对植物毒性最大的成分。因此, 堆肥重金属的可交换态及碳酸盐结合态含量不容忽视^[19]。改性纳

表 2 改性纳米炭黑对重金属可交换态及碳酸盐结合态的影响(%)

Table 2 Effects of modified nano-CB on exchangeable and carbonate fractions of heavy metals in composts(%)

处理	Cr	Cu	Pb	Zn
CK	2.91±0.25a	5.97±0.44a	4.94±0.58a	8.26±1.71a
处理 I	0.84±0.09d	3.46±0.39cd	1.31±0.17c	3.93±0.71bc
处理 II	1.88±0.12bc	2.45±0.44de	3.33±0.10b	2.32±0.71c
处理 III	1.97±0.39bc	1.93±0.41e	4.13±0.67b	2.12±0.14c
处理 IV	2.04±0.06bc	3.52±0.36cd	1.40±0.10c	5.84±0.23ab
处理 V	2.39±0.54ab	4.67±0.38b	1.99±0.19c	3.12±0.14bc
处理 VI	1.69±0.12c	2.89±0.41de	3.62±0.35b	3.63±0.85bc

注: 表中的数值代表各重金属的可交换态及碳酸盐结合态所占堆肥中此种重金属总量的比例。同列数据中不同字母表示差异显著 $P<0.05$ 。

米炭黑的加入, 使植物最易吸收态重金属比例显著降低, 对于堆肥重金属的修复非常有意义。

2.2 改性纳米炭黑对堆肥重金属 Fe/Mn 氧化物结合态的影响

Fe/Mn 氧化物结合态和有机物及硫化物结合态重金属较为稳定, 但在土壤环境条件发生变化时亦可被释放出来, 为生物所吸收。Fe/Mn 氧化物结合态是植物较易利用的形态, 在还原条件下具有较高的生物有效性^[20-21]。由表 3 可见, 与重金属可交换态及碳酸盐结合态含量相反, 堆肥重金属 Fe/Mn 氧化物结合态所占比例以 Cr 为最大, Zn 为最小。改性纳米炭黑对 Fe/Mn 氧化物结合态的影响总体规律表现为, 3 种氧化改性纳米炭黑降低了 Fe/Mn 氧化物结合态比例, 而 3 种碱改性纳米炭黑的结果正好相反。处理 II 显著降低了 Cr 的 Fe/Mn 氧化物结合态比例, 和对照相比, 下降了 34.89%; 其他处理与对照无显著差异。处理 V 显著增加了 Cu 和 Pb 的 Fe/Mn 氧化物结合态比例, 分别比对照高出 62.25% 和 67.18%。对于 Zn 而言, Fe/Mn 氧化物结合态比例在处理 III 的作用下为最低, 相比 CK 降低了 86.27%; 在处理 IV 的作用下为最高, 相比 CK 增加了 60.78%。由此结果表明, 氧化改性处理过的炭黑有利于堆肥重金属的钝化修复。

表 3 改性纳米炭黑对重金属 Fe/Mn 氧化物结合态的影响(%)

Table 3 Effects of modified nano-CB on Fe-Mn oxide fractions of heavy metals in composts(%)

处理	Cr	Cu	Pb	Zn
CK	3.21±0.19ab	2.49±0.15cd	1.95±0.41bc	0.51±0.13c
处理 I	2.97±0.33abc	2.24±0.68d	1.34±0.1c	0.45±0.1cd
处理 II	2.09±0.27c	2.32±0.09d	1.82±0.48bc	0.25±0.03de
处理 III	2.58±0.07bc	1.51±0.24d	1.91±0.6bc	0.07±0.01e
处理 IV	3.73±0.34a	3.64±0.74abc	2.37±0.25ab	0.82±0.04a
处理 V	3.24±0.21ab	4.04±0.74a	3.26±0.33a	0.56±0.17bc
处理 VI	3.72±0.93a	3.73±0.47ab	2.48±0.45ab	0.78±0.04ab

注:表中的数值代表各重金属的 Fe/Mn 氧化物结合态所占堆肥中此种重金属总量的比例。同列数据中不同字母表示差异显著 $P<0.05$ 。

2.3 改性纳米炭黑对堆肥重金属有机物及硫化物结合态的影响

重金属有机物及硫化物结合态是植物较难利用的形态,在氧化条件下具有较高的生物有效性^[20-21]。由表 4 可见,堆肥重金属有机物及硫化物结合态含量以 Cr 为最大,在全量中占 3.19%;以 Cu 为最小,占全量的 1.63%。添加改性纳米炭黑后,各处理的影响不尽相同,大致表现为在酸性/氧化改性纳米炭黑作用下,重金属有机物及硫化物结合态比例增加,而在碱性改性纳米炭黑作用下结果则相反,这是因为有机物及硫化物结合态重金属在氧化条件下更容易释放出来。处理 V 和 VI 显著降低了 Cr 的有机物及硫化物结合态比例,以处理 V 为最低,相比 CK 降低了 26.96%;各处理对 Cu 的有机物及硫化物结合态含量的影响无显著差异;在处理 II 和处理 III 作用下,Pb 的有机物及硫化物结合态比例显著增加,和对照相比,处理 III 增加了 52.80%;而对于 Zn 而言,有机物及硫化物结合态最低值为处理 IV,相比 CK 降低了 20.94%,最高值出

表 4 改性纳米炭黑对重金属有机物及硫化物结合态的影响(%)

Table 4 Effects of modified nano-CB on organic/sulphide fractions of heavy metals in composts(%)

处理	Cr	Cu	Pb	Zn
CK	3.19±0.33abc	1.63±0.05abc	2.86±0.79bcd	2.34±0.08bc
处理 I	3.64±0.19a	1.94±0.16a	3.89±0.6ab	2.33±0.26bc
处理 II	3.64±0.34a	1.78±0.13ab	4.09±0.13a	2.52±0.07b
处理 III	3.33±0.09ab	1.91±0.03a	4.37±0.81a	3.44±0.1a
处理 IV	2.78±0.31bcd	1.35±0.4bc	2.78±0.46bcd	1.85±0.09d
处理 V	2.33±0.06d	1.63±0.21abc	2.07±0.09d	2.02±0.03cd
处理 VI	2.58±0.24d	1.29±0.04c	2.61±0.16cd	2.26±0.3bc

注:表中的数值代表各重金属的有机物及硫化物结合态所占堆肥中此种重金属总量的比例。同列数据中不同字母表示差异显著 $P<0.05$ 。

现在处理 III,相比 CK 增加了 47.01%。

2.4 改性纳米炭黑对堆肥重金属残渣态的影响

残渣态重金属一般存在于原生矿物和次生矿物的晶格中,性质稳定,自然环境条件下不易释放,能长期稳定在土壤中,在整个土壤-植物系统对食物链影响较小,一般称为非有效态^[17,20]。由表 5 可见,堆肥重金属主要以残渣态的形式存在,最高的为 Pb,超过 90%,而最低的 Zn 也在 88%以上。改性纳米炭黑的加入,均增加了残渣态重金属的含量,效果最为显著的是处理 I 对 Cr 和 Pb 残渣态比例及处理 II 对 Zn 残渣态比例的影响,绝对增加量均在 4%以上,若与其他形态重金属的绝对含量相比,则变化很大。土壤重金属各形态中,残渣态是不可利用的形态,对生物无效,而非残渣态的总量可以作为活性态重金属的一种指标,在一定程度上表示重金属对作物的有效性^[17]。添加改性纳米炭黑处理后,堆肥各重金属残渣态所占比例明显上升,结合前面数据,说明改性纳米炭黑促进了堆肥重金属由非残渣态向残渣态的转化,使堆肥重金属的生物有效性明显降低。

表 5 改性纳米炭黑对重金属残渣态的影响(%)

Table 5 Effects of modified nano-CB on residual fractions of heavy metals in composts(%)

处理	Cr	Cu	Pb	Zn
CK	89.72±2.33b	89.98±10.07a	91.64±5.91c	88.27±0.65b
处理 I	93.72±4.43a	92.47±4.47a	96.05±6.25a	92.79±2.88ab
处理 II	93.27±10.34a	93.56±5.92a	94.12±4.03b	94.99±4.23a
处理 III	91.19±21.1ab	94.81±2.01a	93.75±0.49b	94.27±1.75b
处理 IV	91.4±2.54ab	91.65±5.92a	93.88±0.78b	90.71±0.46ab
处理 V	91.58±16.87ab	89.99±6.34a	93.13±2.38b	94.08±3.08a
处理 VI	92.78±19.84ab	91.76±0.95a	91.67±8.83c	92.97±2.56ab

注:表中的数值代表各重金属的残渣态所占堆肥中此种重金属总量的比例。同列数据中不同字母表示差异显著 $P<0.05$ 。

2.5 改性纳米炭黑对不同形态重金属含量的综合影响分析

土壤重金属各形态中,非残渣态是指可交换态及碳酸盐结合态、Fe/Mn 氧化物结合态、有机物及硫化物结合态,它们是原生矿物经风化破坏,重金属被释放后,在地表环境中通过各种物理化学作用与土壤各相重新结合而成的^[22]。由表 6 可以看出,改性纳米炭黑的加入,使堆肥重金属非残渣态总量都出现了不同程度的下降,效果最为明显的是,处理 I 使重金属 Cr 和 Pb 的非残渣态总量分别比对照降低了 19.98%和 32.92%;处理 III 使重金属 Cu 的非残渣态总量降低了

46.98%;处理Ⅱ使重金属 Zn 的非残渣态总量降低了 54.91%。

炭黑是疏水性的非极性吸附剂,对非极性有机物具有较强的亲和力,而对极性物质的吸附性较弱。而纳米炭黑经过氧化改性后,可以在炭黑表面引入大量的含氧基团,如-COOH、-OH 等,使纳米炭黑表面的极性增大,有利于对带正电荷物质的吸附^[8,14];而经碱性溶液改性后,炭黑比表面积增大,也会提高炭黑的吸附性能^[15]。改性纳米炭黑明显降低了堆肥非残渣态重金属的总量,说明改性纳米炭黑的加入明显增强了对堆肥重金属的吸附能力,降低重金属的生物有效性,而且氧化改性纳米炭黑的效果更好。

重金属的各个形态之间处于动态平衡状态,其植物易吸收态和植物不易吸收态之间会相互转化^[23]。改性纳米炭黑的加入,可以促进堆肥重金属由植物易吸收态向不易吸收态转化,对堆肥重金属起到钝化作用。

表 6 改性纳米炭黑对堆肥重金属非残渣态总量的影响(%)

Table 6 Effects of modified nano-CB on total amounts of extractable heavy metals(%)

处理	Cr	Cu	Pb	Zn
CK	9.31	10.09	9.75	11.11
处理 I	7.45	7.64	6.54	6.71
处理 II	7.61	6.55	9.24	5.09
处理 III	7.88	5.35	10.41	5.63
处理 IV	8.55	8.51	6.55	8.51
处理 V	7.96	10.34	7.32	5.70
处理 VI	7.99	7.91	8.71	6.67

3 结论

(1)改性纳米炭黑均可显著降低堆肥重金属可交换态和碳酸盐结合态的含量,KMnO₄ 改性纳米炭黑对于 Cr、Pb 的效果最好,而 HNO₃ 改性纳米炭黑对于 Cu、Zn 的效果最佳。

(2)3 种氧化改性纳米炭黑降低了堆肥重金属 Fe/Mn 氧化物结合态的含量,增加了有机物及硫化物结合态的含量,而 3 种碱改性纳米炭黑的结果正好相反。

(3)改性纳米炭黑明显降低了堆肥重金属非残渣态的总量,氧化改性纳米炭黑的作用要大于碱改性纳米炭黑。

(4)改性纳米炭黑的加入,增加了残渣态重金属的含量,促进了堆肥重金属从植物易吸收态向不易吸收态的转化,降低了堆肥重金属的生物有效性。

参考文献:

- [1] Zhang Y, Shang X, Li K, et al. Technologies status and management strategies of municipal solid waste disposal in China[J]. *Ecol Environ Sci*, 2011, 20:389-396.
- [2] 王爱莲,李少东.我国城市生活垃圾现状及处理技术研究[J]. 西安石油大学学报(社会科学版), 2012, 21(2):58-63.
WANG Ai-lian, LI Shao-dong. Research on the status and treatment technologies of city life wastes in China[J]. *Journal of Xi'an Shiyou University(Social Science Edition)*, 2012, 21(2):58-63.
- [3] Montemurro F, Maiorana M. Nitrogen utilization, yield, quality and soil properties in a sugarbeet crop amended with municipal solid waste compost[J]. *Compost Sci Util*, 2007, 15:84-92.
- [4] Achiba W B, Gabteni N, Lakhdar A, et al. Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil[J]. *Agr Ecosyst Environ*, 2009, 130:156-163.
- [5] Geeblen W, Adriano D C, van der Lelie D, et al. Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilization of lead in soil[J]. *Plant and Soil*, 2003, 249:217-228.
- [6] Farfel M R, Orlova A O, Chaney R L, et al. Bio-solids compost amendment for reducing soil lead hazards: A pilot study of Orgro(R) amendment and grass seeding in urban yards[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 340:81-95.
- [7] Yuan M. Experimental studies on the formation of soot and carbon nano tubes in hydrocarbon diffusion flames[D]. University of Kentucky, 2002.
- [8] 成杰民. 改性纳米炭黑应用于钝化修复重金属污染土壤中的问题探讨[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(1):7-13.
CHENG Jie-min. Discussion on application of modified nano-particle black carbon for the remediation of soil heavy metals pollution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(1):7-13.
- [9] 吴成, 张晓丽, 李关宾. 黑炭吸附汞砷铅镉离子的研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2):770-774.
WU Cheng, ZHANG Xiao-li, LI Guan-bin. Sorption of Hg²⁺, As³⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ by black carbon[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2):770-774.
- [10] 范延臻, 王宝贞, 王琳, 等. 改性活性炭的表面特性及其对金属离子的吸附性能[J]. 环境化学, 2001, 20(5):437-443.
FAN Yan-zhen, WANG Bao-zhen, WANG Lin, et al. Surface characteristics of modified activated carbons and its adsorption performance of heavy metal ions[J]. *Environmental Chemistry*, 2001, 20(5):437-443.
- [11] 王汉卫, 王玉军, 陈杰华, 等. 改性纳米炭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-partical black carbon for the remediation of soil heavy metal pollution[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(4):431-436.
- [12] 丁春生, 诸钱芬, 卢敬科, 等. 高锰酸钾改性活性炭的制备、表征及其吸附 Pb²⁺ 的特性[J]. 城市环境与城市生态, 2011, 24(1):42-46.
DING Chun-sheng, ZHU Qian-fen, LU Jing-ke, et al. Preparation and

- characterization of activated carbon modified by KMnO_4 and its Pb^{2+} adsorption capability[J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 2011, 24(1):42–46.
- [13] Borah D, Saokawa S. Surface-modified carbon black for As(V) removal[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 319:53–62.
- [14] 肖英, 李兰英, 张瑞, 等. 获取优良分散性炭黑的表面硝酸氧化[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(1):75–78.
- XIAO Ying, LI Lan-ying, ZHANG Rui, et al. The nitric acid oxidation of carbon black surface to obtain the good dispersion[J]. *Materials Science & Technology*, 2005, 13(1):75–78.
- [15] 李英, 张承中, 张英, 等. 酸碱溶液改性竹基活性炭生物降解 H_2S [J]. 环境工程学报, 2012, 6(12):4591–4595.
- LI Ying, ZHANG Cheng-zhong, ZHANG Ying, et al. Biodegradation of H_2S with modified bamboo activated carbon soaked with alkaline and acid solution[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(12):4591–4595.
- [16] 刘恩峰, 沈吉, 朱育新, 等. 重金属元素 BCR 提取法及在太湖沉积物研究中的应用[J]. 环境科学研究, 2005, 18(2):57–60.
- LIU En-feng, SHEN Ji, ZHU Yu-xin, et al. Determination of heavy metal chemical forms by BCR method for Taihu Lake sediments[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, 18(2):57–60.
- [17] 王昌全, 代天飞, 李冰, 等. 稻麦轮作下水稻土重金属形态特征及其生物有效性[J]. 生态学报, 2007, 27(3):889–897.
- WANG Chang-quan, DAI Tian-fei, LI Bing, et al. The speciation and bioavailability of heavy metals in paddy soils under the rice-wheat cultivation rotation[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(3):889–897.
- [18] 吴新民, 潘根兴. 影响城市土壤重金属污染因子的关联度分析[J]. 土壤学报, 2003, 40(6):921–929.
- WU Xin-min, PAN Gen-xing. The correlation analysis between the content of heavy metals and the factors influencing the pollution of heavy metals in urban soils in Nanjing City[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(6):921–929.
- [19] 高秀红, 刘子明, 滕洪辉, 等. 城市污泥堆肥过程中重金属形态变化研究[J]. 辽宁化工, 2013, 42(2):123–125.
- GAO Xiu-hong, LIU Zi-ming, TENG Hong-hui, et al. The form change of the heavy metals in municipal sludge compost[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2013, 42(2):123–125.
- [20] 智颖颢, 王再岚, 马中, 等. 鄂尔多斯地区公路沿线土壤重金属形态与生物有效性[J]. 生态学报, 2007, 27(5):2030–2039.
- ZHI Ying-biao, WANG Zai-lan, MA Zhong, et al. The speciation and bioavailability of heavy metals pollutants in soil along highway in Erdos[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(5):2030–2039.
- [21] 许超, 夏北成, 吴海宁. 尾矿库尾砂及周边农田土壤重金属形态分布及其生物有效性[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11):2293–2296.
- XU Chao, XIA Bei-cheng, WU Hai-ning. Speciation and bioavailability of heavy metals in tailings and agricultural soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11):2293–2296.
- [22] 钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 土壤重金属形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4):1266–1273.
- ZHONG Xiao-lan, ZHOU Sheng-lu, HUANG Ming-li, et al. Chemical form distribution characteristic of soil heavy metals and its influencing factors[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(4):1266–1273.
- [23] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12):1499–1502.
- HAN Chun-mei, WANG Lin-shan, GONG Zong-qiang, et al. Chemical forms of soil heavy metal and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24(12):1499–1502.