

文章编号: 1000-8608(2019)04-0343-07

海带水热碳化产物改良滨海盐碱土壤研究

吴昊, 王奉博, 王竞*, 顾晨, 韩莹

(大连理工大学环境学院, 辽宁大连 116024)

摘要: 针对滨海盐碱土壤营养贫瘠的问题, 利用海带水热碳化后的水热炭和水热碳化液改良土壤。水热炭最佳预处理工艺条件为温度 50 °C、洗涤时间 5 min、料液比 1:10, 经过此水洗工艺后的水热炭对种子发芽指数有明显的提升。水热碳化液经过 5 种不同方式发酵产生发酵液, 确定流加 10 次的发酵液对土壤肥力提升效果最佳。结果表明: 单独添加水热炭能明显提升土壤的速效氮、有效磷的含量, 但是对速效钾的含量提升无明显作用, 而单独添加发酵液可以同时提升土壤的速效氮、有效磷和速效钾的含量。通过考察土壤的蔗糖酶、脲酶和脱氢酶活性, 说明水热炭和发酵液联合使用明显强于单独施用水热炭或发酵液的肥力效果。

关键词: 海带; 水热炭; 发酵液; 土壤肥力

中图分类号:X53

文献标识码:A

doi:10.7511/dllgxb201904003

0 引言

盐碱土壤具有有机质含量低、pH 高的特点, 会影响微生物活性, 降低土壤的生产力, 破坏生态系统。目前盐碱土壤改良常采用客土法、淡水淋洗法等, 但是这些方法具有成本高、实施难的缺点。近年来, 通过添加不同改良剂来改善土壤的营养状况, 成为盐碱土壤改良研究者关注的焦点^[1]。而生物炭因其携带的丰富官能团和碳含量, 可以改善土壤有机质、调节 pH, 从而被认为是一种较好的土壤改良材料。Zhang 等向土壤中添加生物炭, 发现可以刺激微生物活性, 改良土壤的理化性质^[2], 而生物炭对土壤的改良受制备原料及热解条件等因素的影响^[3]。目前, 制备生物炭的原料大多采用陆地生物质(如稻壳、秸秆等), 而对于海洋生物质的关注相对较少。Bird 等研究发现大型海藻的氮、磷和其他营养物质含量往往高于陆地生物质, 可以为土壤提供直接的营养, 从而提高作物产量^[4]。

生物炭的制备方式有高温热解法和水热碳化法等。常用的高温热解法所产生的生物炭大多呈碱性, 且随着热解温度的升高, 碱度会逐步增加。因此, 目前高温热解法制备的生物炭更适合修复

酸性土壤^[5]。不同于高温热解法, 水热碳化法是在较温和的温度(180~260 °C)下进行, 同时对原材料不需要进行脱水处理, 因此得到广泛关注^[6]。生物质在水热碳化后会产生水热炭和液态产物。水热炭往往具有酸性的特点, 对调节盐碱土壤碱度有较大优势。目前, 利用水热碳化后的水热炭和液态产物进行土壤改良的研究鲜有报道。

大型海藻产量巨大, 不占用耕地, 极具资源化利用潜力, 且对滨海盐碱土壤的修复有一定的地理优势。其中, 海带作为大型海藻的典型代表, 在加工过程中约有 30% 被当作废弃物处理, 给环境带来较大影响。因此, 本研究选择海带作为原料进行水热碳化, 收集水热碳化产物, 对水热炭的预处理工艺进行探究, 并对水热碳化液进行不同方式发酵, 基于种子发芽指数(germination index, GI)及土壤理化性质的变化探究土壤改良效果。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验滨海盐碱土壤采自辽宁省大连市甘井子区营城子镇西, 土壤经自然风干后, 除去杂物, 过

收稿日期: 2019-01-27; 修回日期: 2019-05-17。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21876018)。

作者简介: 吴昊(1993-), 男, 硕士生, E-mail: wuhao0108@mail.dlut.edu.cn; 王竞*(1967-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: jwang@dlut.edu.cn。

20 目筛,于 4 ℃冰箱保存。土壤基本理化性质如表 1 所示。

表 1 盐碱土壤基本理化性质

Tab. 1 Physical and chemical properties of saline-alkali soil

pH	有机质含量/ 速效氮含量/ (g · kg ⁻¹)	有效磷含量/ (mg · kg ⁻¹)	速效钾含量/ (mg · kg ⁻¹)
8.67	11.36	103.80	7.62
			94.62

海带收集于大连近海,去离子水洗涤去除表面泥沙后,自然晾晒 2 d,于 105 ℃烘箱中烘干,经粉碎机粉碎,过 100 目筛,备用。

1.2 水热炭及发酵液的制备

将海带粉与水以 1 : 20 的固液比进行混合,在温度 220 ℃、时间 120 min 的条件下于反应釜中进行水热反应。将反应后的固体产物进行抽滤,

水洗后烘干,即为水热炭。海带和水热炭的元素组成如表 2 所示。

表 2 海带和水热炭元素组成

Tab. 2 Elemental composition of kelp and hydrochar

名称	元素含量/%				
	C	N	H	O	灰分
海带	26.63	2.24	4.53	30.28	36.22
水热炭	45.85	3.59	6.25	34.19	9.41

海带水热碳化液进行发酵处理。水热碳化液用水稀释,COD 控制 2 000~5 000 mg · L⁻¹,pH 在 5.0~6.2,曝 N₂(5 min)后用蠕动泵投加到厌氧反应器中,反应器污泥浓度控制在 10 g · L⁻¹ 左右,水力停留时间为 18 h,出水 COD 在 500~1 500 mg · L⁻¹,pH 在 7.5~9.0。不同发酵液的成分分析如表 3 所示。

表 3 发酵液的成分分析

Tab. 3 Composition analysis of fermentation liquid

类别	总氮含量/ (mg · L ⁻¹)	总磷含量/ (mg · L ⁻¹)	蛋白质含量/ (mg · L ⁻¹)	多糖含量/ (mg · L ⁻¹)	电导率/ (mS · cm ⁻¹)
发酵液(未加炭)	42.39	175.13	336.50	19.07	4.47
发酵液(添加炭)	45.90	103.36	351.50	25.83	4.38
流加 5 次发酵液(添加炭)	283.28	1 329.25	962.50	40.92	11.09
流加 10 次发酵液(添加炭)	319.69	1 370.70	1 522.50	73.32	18.46
流加 20 次发酵液(添加炭)	1 068.60	171.49	4 420.00	208.80	55.90

1.3 种子发芽实验

白菜种子经 96% 的酒精消毒后,超纯水冲洗 3 次,均匀撒在 20 g 土壤中,每个培养皿播种 20 粒种子,25 ℃避光培养 48 h,记录种子的发芽和根伸长情况。种子发芽指数 G=(样品土壤种子发芽率 × 种子平均根长)/(对照组种子发芽率 × 种子平均根长) × 100%。

1.4 土壤的改良

将预处理后的水热炭及发酵液按照不同比例(其中水热炭的比例 c 为水热炭与土壤质量比,发酵液的比例 r 为原始发酵液与用水稀释后的发酵液体积比)加入土壤中,保持含水率在 50% 左右并避光保存,在自动培养箱中于 25 ℃温育 40 d。

1.5 分析方法

土壤有机质采用重铬酸钾容量法(外加热法)进行测定,土壤速效氮采用碱解扩散法测定,土壤

有效磷及速效钾采用联合浸提比色法测定。土壤蔗糖酶活性采用水杨酸比色法测定,脱氢酶活性采用 TTC 分光光度法测定,脲酶活性采用苯酚钠-次氯酸钠比色法测定。

发酵液中的蛋白质采用福林-酚试剂法测定,多糖采用苯酚-硫酸比色法测定,总磷采用钼锑抗分光光度法测定,总氮采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 海带水热炭的预处理

制得的水热炭未经处理直接加入土壤中,对种子发芽指数呈抑制作用,不适宜直接投入土壤中进行改良。鉴于此,本实验拟构建水热炭预处理工艺以减轻水热炭对种子发芽的抑制性。

选取常温水对水热炭进行多次洗涤,不同次

数(t)洗涤后的水热炭对土壤种子发芽指数的影响如图1所示。以水热炭投加比例2%为基准,仅常温水洗1次后的水热炭,对种子发芽指数有较大提升,从39.56%提升至77.55%。增加水洗次数不能完全去除水热炭对种子发芽的抑制性。

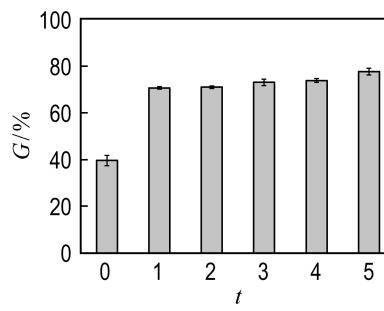


图1 常温水洗次数对种子发芽指数的影响

Fig. 1 Effect of the number of washing at room temperature on seed GI

由于温度可以影响分子布朗运动,改变物质的溶解度,实验通过种子发芽指数考察洗涤温度、洗涤时间以及料液比对水热炭的综合影响,正交实验方案及结果见表4。经过极差分析后确定:最佳水洗工艺条件为温度50℃、时间5 min、料液比1:10,对海带水热炭的抑制性去除效果最好,具有的肥力最高。

表4 正交实验方案

Tab. 4 Orthogonal experimental protocol

编号	温度/℃	时间/min	料液比	种子发芽指数/%
1	50	3	1:10	192
2	50	5	1:20	177
3	50	10	1:30	126
4	75	3	1:20	117
5	75	5	1:30	145
6	75	10	1:10	152
7	100	3	1:30	112
8	100	5	1:10	148
9	100	10	1:20	140

预处理前后水热炭的红外光谱分析如图2所示。预处理前后水热炭吸收峰相似,说明官能团基本相同。预处理后水热炭的峰强度明显减弱。 3420 cm^{-1} 处的吸收峰是羟基峰(O—H)伸缩振动, 2920 cm^{-1} 处的吸收峰为C—H伸缩振动,水洗后的水热炭该波长峰强减弱,说明经过预处理后部分有机质减少。 1600 和 1450 cm^{-1} 两个吸收

峰为苯环结构的特征峰,峰强减弱,说明部分芳香族物质减少。而海带水热碳化过程中, $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下主要是海藻酸、褐藻多糖硫酸酯进行分解,产生部分芳香烃、糠醛,会对种子产生抑制性^[7]。以上结果表明水热炭中的有害芳香物质经温水洗涤后,含量减少,从而可以去除水热炭对种子发芽的抑制性。

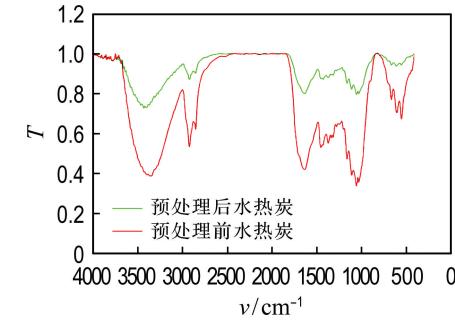


图2 预处理前后水热炭的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of hydrochars before and after pretreatment

后续实验对比了预处理前后水热炭的用量对种子发芽指数的影响,如图3所示。洗涤后的水热炭对种子发芽指数呈促进作用,投加比例为2%时促进效果最为明显。

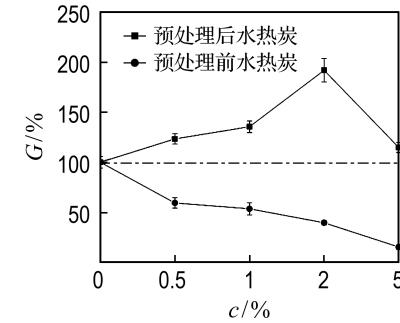


图3 水热炭预处理前后对种子发芽指数的影响

Fig. 3 Effect of pretreatment of hydrochars on seed GI

2.2 海带水热碳化液的甲烷发酵处理

将水热碳化液进行以下两种方式发酵:(1)水热碳化液不添加水热炭发酵;(2)水热碳化液添加水热炭进行发酵。将上述发酵液经不同程度的稀释,加入土壤中,对种子发芽指数的影响如图4所示。实验结果表明:两种形式的发酵液对种子发芽指数呈促进作用,当稀释至COD为 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,具有最强的促进效果。未加炭发酵液施入土壤

后,种子发芽指数最高可提升 20%. 加入水热炭后产生的发酵液对种子发芽指数有进一步提升。分析原因可能是添加水热炭使发酵液有更多的溶解性营养物质,如蛋白质、多糖等,与表 3 中发酵液的营养元素变化相符。

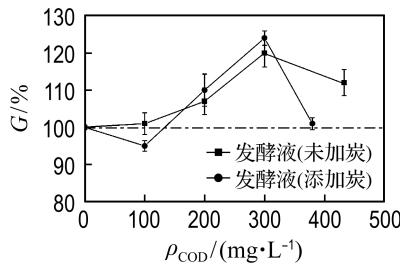


图 4 不同发酵方式产生的发酵液对种子发芽指数的影响

Fig. 4 Effect of fermentation liquid produced by different fermentation methods on seed GI

为使营养物质进一步富集在液相中,基于添加水热炭产生的发酵液采用流加发酵工艺,选取流加次数 5、10 和 20 次产生的发酵液进行不同程度的稀释,对种子发芽指数的影响如图 5 所示。流加发酵 5 次和 10 次后的发酵液对种子发芽指数有明显提高。将流加 10 次的发酵液稀释至 COD 为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,种子发芽指数提高 44%,肥力效果最好。流加次数达到 20 次产生的发酵液,对种子发芽指数的影响明显下降,呈现抑制性。因此选用添加水热炭产生的发酵液流加 10 次发酵为最佳方式,对土壤肥力有明显促进效果。以上结果表明,随着流加次数的增加,总氮、蛋白质和多糖含量不断增加,可溶性营养物质可以刺激胚和胚乳中酶的活性,从而提升土壤种子发芽指数。流

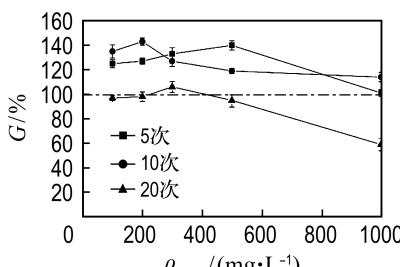


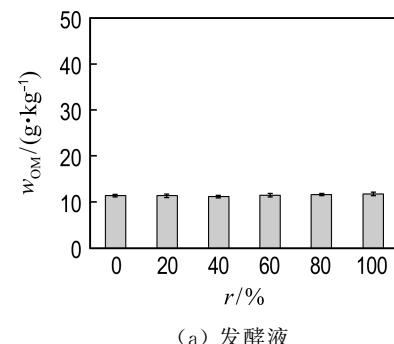
图 5 不同流加次数产生的发酵液对种子发芽指数的影响

Fig. 5 Effect of fermentation liquid produced with different times of liquid amendment on seed GI

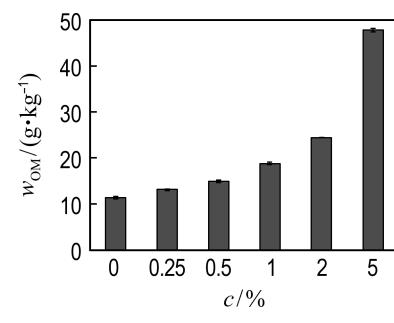
加 20 次对种子发芽产生的抑制作用可能是发酵液中盐度提高的结果。因为高浓度可溶性盐会抑制多种酶活性,阻碍种子生长的水合作用,对作物产生毒害作用^[8]。

2.3 水热炭与发酵液对盐碱土壤理化性质的影响

水热炭和发酵液加入盐碱土壤中,均可降低土壤 pH,增加土壤有机质含量。图 6 显示了水热炭及发酵液对土壤有机质的影响。当添加水热炭含量至 5% 时,土壤中有机质含量提升至 4.2 倍,远大于未稀释的发酵液加入土壤中有机质提升的 3.5%。分析认为是海带水热碳化过程中,炭的芳香性增强,增加了水热炭中碳的比例;而发酵液中含有一定的多糖、蛋白质等有机物,是有机质提高的主要原因。有机质的提高可以弥补盐碱土壤有机质含量少、结构不稳定的缺陷。



(a) 发酵液



(b) 水热炭

图 6 水热炭及发酵液对土壤有机质的影响对比

Fig. 6 Comparison of the effects of hydrochar and fermentation liquid on soil organic matter

土壤中速效氮(AN)和有效磷(AP)含量均随着水热炭或发酵液添加量的提高而增加,此外,发酵液会显著提升土壤速效钾(AK)含量,而水热炭对土壤速效钾含量无显著影响(见图 7)。当向土壤中添加未经稀释的发酵液时,土壤的速效氮、有效磷、速效钾含量分别提升至 1.39、2.25、3.46

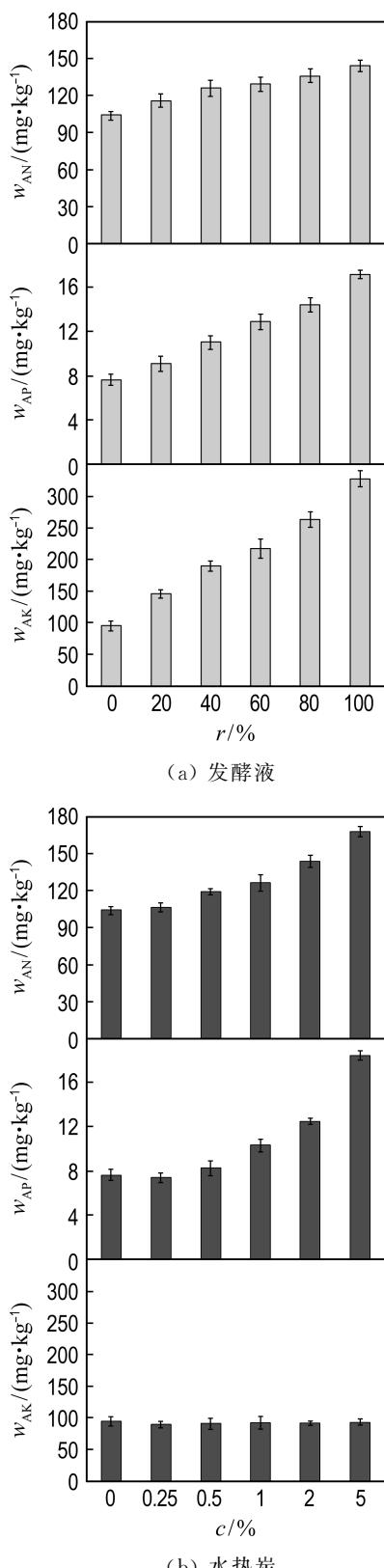


图 7 水热炭和发酵液对土壤速效氮、有效磷和速效钾的影响

Fig. 7 Effects of hydrochar and fermentation liquid on soil available nitrogen, phosphorus and potassium

倍。当向土壤中加入水热炭含量达到 5% 时,土壤中的速效氮、有效磷含量分别提升至 1.62 和 2.42 倍。综上,水热炭与发酵液均可提供矿质氮进入土壤中,加快土壤中氮的同化与转化,同时均可作为磷源调节土壤有效磷含量。原因是添加物质刺激土壤中有机质的分解从而导致土壤中的速效养分含量提高。同时,水热炭的添加增加了土壤中碳氮比例,使得土壤对氮素和其他营养物质吸持能力增加^[9]。此外,发酵液和水热炭促进了磷酸盐向土壤微生物生物量磷和其他非无机固态磷转化,提升易溶态无机磷组分,使土壤有效磷含量提高^[10]。海带水热碳化过程中,钾元素主要浓缩于液相中,与 Anastasakis 等^[11]报道相一致。因此与水热炭对比,发酵液可以更好地提升土壤中速效钾含量。

2.4 水热炭与发酵液对盐碱土壤酶活性的影响

土壤酶活性是土壤改良、土壤肥力分析的重要指标。蔗糖酶(SUC)能增加易溶性营养物质于土壤中,是表征肥力的重要指标;脱氢酶(DHA)可以作为土壤微生物活性指标;脲酶(URE)是参与土壤氮循环的一种酶。选取上述 3 种酶活性来评估水热炭、发酵液及两者同时施用于土壤中对土壤的改良效果,如图 8 所示。

与对照组 CK(不添加水热炭或发酵液的土壤)对比,水热炭和发酵液加入土壤中对蔗糖酶、脱氢酶、脲酶活性均有明显促进作用。水热炭和发酵液对蔗糖酶活性最高分别可提升至 1.43 和 1.39 倍,对脱氢酶活性最高分别可提升至 4.26 和 2.02 倍,对脲酶活性最高分别可提升至 1.63 和 1.40 倍。水热炭和发酵液联合使用加入土壤中时,对土壤的蔗糖酶、脱氢酶和脲酶活性有更好的提升作用,最高分别可提升至 2.01、8.86、2.70 倍。

水热炭对土壤酶活性促进作用强于发酵液,主要原因可能是水热炭中含有更多的有机质,大量、次要和微量营养素^[12],有机质的分解导致土壤中的速效养分含量提高和土壤中碳源增加,为酶促反应提供充分的底物。同时,水热炭由于具有一定的孔隙,可以提高土壤的含水率,作为微生物栖息、繁殖的场所。当水热炭添加到土壤的体系中后,微生物能更好地利用土壤的碳水化合物进行生长,从而刺激酶活性。发酵液中富含营养物质和

活性物质,是增强酶活性的主要原因^[13]。水热炭和发酵液联合配施可以更好地提升土壤肥力,因为二者为微生物提供了充足的碳和氮,刺激土壤微生物活性,使脲酶、蔗糖酶活性增加,导致代谢过程中有效氮和可溶性营养物质含量增加。土壤微生物活性的增强使其可以释放有机酸或大分子降解酶缓冲土壤盐度和碱度^[14]。鉴于此,在今后的研究中可增加多种类型海藻对不同土壤的改良实验探究,确定该改良技术的广谱性。

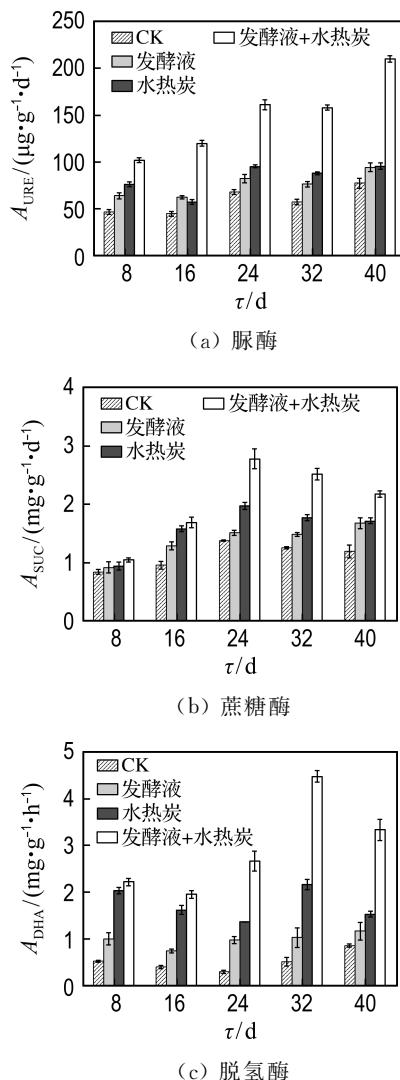


图 8 水热炭、发酵液、发酵液 + 水热炭对土壤脲酶、蔗糖酶、脱氢酶活性的影响

Fig. 8 Effects of hydrochar, fermentation liquid, fermentation liquid + hydrochar on soil urease, sucrase and dehydrogenase activities

3 结语

在温度 50 °C、料液比 1 : 10 的条件下水洗

5 min 后的水热炭和经过流加 10 次发酵的发酵液对土壤理化性质均具有积极作用,均可提升土壤中速效氮和有效磷的含量。发酵液对土壤中速效钾含量的提升作用明显,而水热炭对土壤有机质的提升作用明显。二者联合使用可以更好提升土壤的酶活性,蔗糖酶活性提升至 2.01 倍,脱氢酶活性提升至 8.86 倍,脲酶活性提升至 2.70 倍。

参考文献:

- [1] WU Yupeng, LI Yafei, ZHENG Chunyan, et al. Organic amendment application influence soil organism abundance in saline alkali soil [J]. European Journal of Soil Biology, 2013, 54:32-40.
- [2] ZHANG Rui, ZHANG Yongling, SONG Lili, et al. Biochar enhances nut quality of *Torreya grandis* and soil fertility under simulated nitrogen deposition [J]. Forest Ecology and Management, 2017, 391:321-329.
- [3] JEFFERY S, VERHEIJEN F, VAN DER VELDE M, et al. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2011, 144(1):175-187.
- [4] BIRD M I, WURSTER C M, SILVA P H, et al. Algal biochar - production and properties [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(2):1886-1891.
- [5] YUAN Jinhua, XU Renkou, ZHANG Hong. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3):3488-3497.
- [6] REN Jie, WANG Fenghua, ZHAI Yunbo, et al. Effect of sewage sludge hydrochar on soil properties and Cd immobilization in a contaminated soil [J]. Chemosphere, 2017, 189:627-633.
- [7] ANASTASAKIS K, ROSS A B, JONES J M. Pyrolysis behaviour of the main carbohydrates of brown macro-algae [J]. Fuel, 2011, 90(2):598-607.
- [8] 李端生. 滨海盐碱地土壤水盐对棉花功能叶生理特性及产量品质的影响 [D]. 南京:南京农业大学, 2016.
- LI Duansheng. Effects of different moisture and salinity in soil on physiological characteristics in cotton and yield and fiber quality in coastal saline and alkali land [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural

- University, 2016. (in Chinese)
- [9] 王凡,屈忠义.生物炭对盐渍化农田土壤的改良效果研究进展[J].北方农业学报,2018,46(5):68-75.
- WANG Fan, QU Zhongyi. Progress research on the improvement effect of biochar on salinized farmland soil [J]. **Journal of Northern Agriculture**, 2018, **46**(5):68-75. (in Chinese)
- [10] 余薇薇,谢明扬,朱家悦,等.沼灌负荷对紫色土土壤酶活性及氮、磷迁移的影响[J].河南农业科学,2018,47(5):48-52.
- YU Weiwei, XIE Mingyang, ZHU Jiayue, et al. Effects of biogas slurry irrigation loading on purple soil enzyme activities and migration of nitrogen and phosphorus [J]. **Journal of Henan Agricultural Sciences**, 2018, **47**(5):48-52. (in Chinese)
- [11] ANASTASAKIS K, ROSS A B. Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga *Laminaria Saccharina*: Effect of reaction conditions on product distribution and composition [J]. **Bioresource Technology**, 2011, **102**(7):4876-4883.
- [12] CONTI F, TOOR S S, PEDERSEN T H, et al. Biocrude production and nutrients recovery through hydrothermal liquefaction of wastewater irrigated willow [J]. **Biomass and Bioenergy**, 2018, **118**:24-31.
- [13] DU Zhenjie, XIAO Yatao, QI Xuebin, et al. Peanut-shell biochar and biogas slurry improve soil properties in the North China plain: a four-year field study [J]. **Scientific Reports**, 2018, **8**:13724.
- [14] WEI Yi, ZHANG Shihong. Abiotostress resistance and cellulose degradation abilities of haloalkaliphilic fungi: applications for saline-alkaline remediation [J]. **Extremophiles**, 2018, **22**(2):155-164.

Research on improvement of coastal saline-alkali soil by products from kelp via hydrothermal carbonization

WU Hao, WANG Fengbo, WANG Jing*, GU Chen, HAN Ying

(School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Aiming at the problem of poor nutrition in coastal saline-alkali soil, hydrochar and hydrothermal carbonization liquid produced by hydrothermal carbonization of kelp are used to improve the fertility of soil. The optimum process conditions for pretreatment technology of hydrochar are as follows: temperature is 50 °C, washing time is 5 min, and the ratio of solid to liquid is 1 : 10. After the water washing process, the amendment of hydrochar can significantly increase the seed germination index. Fermentation liquid is generated from hydrothermal carbonization liquid via five different fermentation ways, and 10 times of liquid amendment exhibits the best soil fertility improvement effect. Results show that the addition of hydrochar alone can obviously increase the available nitrogen and phosphorus content of soil, whereas the improvement of available potassium content is negligible; however, the addition of fermentation liquid alone can simultaneously increase the available nitrogen, phosphorus and potassium content in soil. Based on soil enzymatic activities of sucrase, urease and dehydrogenase, it is found that the use of hydrochar or fermentation liquid alone shows weaker fertility effect than that when hydrochar is used in combination with fermentation liquid.

Key words: kelp; hydrochar; fermentation liquid; soil fertility