

## 核桃壳和花生壳在铅污染土壤治理中的应用

钱翌,褚兴飞

(青岛科技大学环境与安全工程学院,山东青岛 266042)

**摘要:**以生态友好材料核桃壳和花生壳为修复材料,以铅污染的土壤为供试土壤,采用人工模拟土壤污染的方法,通过投加不同比例的修复材料,用土壤重金属的有效态比率变化作为评价指标,对修复效果做出科学评价,以期为农林废弃物在铅污染土壤治理中的应用提供科学依据。试验结果表明:(1)核桃壳和花生壳对轻度Pb污染土壤的修复效果比较理想,在模拟的污染水平下,Pb的有效态下降范围为17.59%~19.22%;(2)对于同一污染水平,投加核桃壳和花生壳比例不同,修复效果不同,在给定的投加范围内,核桃壳和花生壳的最佳投加比例为5%;(3)核桃壳和花生壳对于严重铅污染土壤的修复效果不理想;(4)花生壳对铅的修复效果要好于核桃壳。

**关键词:**核桃壳;花生壳;铅污染;土壤

中图分类号:S-3

文献标志码:A

论文编号:2010-3728

### Application of Walnut Shell and Peanut Hull in Dealing Soil Contaminated by Pb

Qian Yi, Chu Xingfei

(College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology,  
Qingdao Shandong 266042)

**Abstract:** In order to study repairing methods for soil contaminated by Pb, eco-friendly material walnut shell and peanut hull were used to remedy soil contaminated by Pb. By artificial methods of soil pollution and adding different proportions of repairing material, the ratio changes of active state of heavy metals were evaluated and a scientific assessment was made to provide a scientific basis for restoration of soil contaminated by Pb. The results showed that: (1)walnut shell and peanut hull were applicable to the light soil contaminated by Pb, in the simulation the decreased range of effective state of Pb was 17.59%~19.22%; (2)for the same pollution level, different proportion of walnut shell and peanut hull had different effects in repairing, at the given dosage range, the best ratio was 5%; (3)walnut shell and peanut hull were not applicable to serious soil contaminated by Pb; (4) peanut hull had a better repair effect on lead contaminated soil than walnut shell's effect.

**Key words:** walnut shell; peanut hull; Pb pollution; soil

### 0 引言

核桃和花生在中国广为种植,据统计中国每年核桃产量约50万t<sup>[1]</sup>,花生产量约1500万t<sup>[2]</sup>,随着核桃和花生深加工规模的不断扩大,大量集中的核桃壳和花生壳被丢弃或焚烧,造成资源极大浪费的同时,也易产生环境污染。目前,核桃壳和花生壳在环境方面的应用主要集中在污水处理方面<sup>[3]</sup>,用核桃壳和花生壳处理重金属污染土壤的研究报道较少。

据分析,核桃壳的成分包括木质素38.05%,纤维素30.88%,半纤维素27.26%,水分9.59%,苯醇抽出物3.71%,灰分0.663%<sup>[4]</sup>。花生壳含有粗纤维素65.7%~79.3%,碳水化合物10.6%~21.2%,粗蛋白4.8%~7.2%,粗脂肪1.2%~2.8%和其他化合物<sup>[5]</sup>。纤维素在酸的作用下水解成单糖,每个单糖有3个醇羟基,醇羟基上的氢原子具有活泼性,因而具有脱除重金属离子的能力,某些纤维素还具有螯合金属离子的作用<sup>[6]</sup>。李荣华等<sup>[7]</sup>

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40601062)。

第一作者简介:钱翌,男,1962年出生,浙江建德人,教授,硕士,研究方向:环境生态学和环境经济学。在国内外学术期刊上发表论著50余篇,获得省部级科技进步三等奖2项。通信地址:266042 青岛科技大学环境与安全工程学院, Tel: 0532-84022016, E-mail: qianyi@qust.edu.cn。

收稿日期:2010-12-23,修回日期:2011-02-27。

用核桃壳粉对Cr(VI)的吸附特征进行了研究,发现核桃壳粉对Cr(VI)的吸附是一个包含氧化还原的极其复杂的反应过程,核桃壳粉是具有吸附污水中铬的能力和潜在利用价值的生物质吸附剂。王湖坤等<sup>[9]</sup>用ZnCl<sub>2</sub>溶液活化法制备核桃壳质活性炭及处理印染废水,COD<sub>Cr</sub>去除率最高达到79.0%,处理后的水质达到国家1级排放标准。洪礼法等<sup>[9]</sup>将花生壳在乙醇和醋酸混合液作用下分离出黄色素后,利用剩余残渣对含铅废水进行处理,可使废水中铅浓度由915 mg/L降至0.21 mg/L以下,且不存在二次污染。廖朝东等<sup>[10]</sup>将花生壳改性后对重金属的吸附能力进行了研究,结果发

现,改性花生壳对水中重金属离子Pb的吸附去除率达80%以上。笔者采用人工模拟污染土壤的试验方法,研究了核桃壳和花生壳对土壤中重金属Pb的固定和修复,并通过有效态比率的变化对修复效果进行评价,以期花生壳和核桃壳在土壤污染治理方面的应用提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

1.1.1 供试土壤 供试土壤于2009年11月采自青岛市郊上王埠村0~20 cm农田土。土壤的基本理化性质见表1。

表1 供试土壤的理化性质

测定项目	pH	有机质/%	速效磷/(mg/kg)	速效钾/(mg/kg)	速效氮/(mg/kg)	重金属含量(全铅)/(mg/kg)
测定值	5.75	0.5	84.6	23.6	17.6	111.12

1.1.2 供试材料 修复材料为天然核桃壳和花生壳,材料处理步骤为:洗净→烘干→磨碎→过100目筛。

### 1.2 试验方法

1.2.1 试验设计 核桃壳和花生壳分别设4个处理水平,投加比例分别为0、1%、3%、5%,每个处理设3次重复。同时,根据中国污灌区土壤污染现状和国家土壤环境质量标准,采用人工模拟土壤污染的方法,加入Pb外源性重金属,外源重金属Pb以Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的形式加入,其浓度水平见表2。

表2 土壤中投加Pb质量浓度水平的设计 mg/kg

编号	外源Pb投入	土壤总Pb含量
1	500	611.12
2	1000	1111.12

1.2.2 处理方法与测定 污染物和修复材料均一次性均匀拌入土壤中<sup>[11]</sup>,考虑到作物正常生长的墒情范围,按

相对含水量的80%浇水,置于(25±1)℃恒温光照培养箱中平衡2周<sup>[12]</sup>。

采用单因子污染指数评价法<sup>[13]</sup>,并以国家土壤环境质量标准(GB15618—1995)作为评价标准。按照土壤分级标准,以上人为模拟的2种Pb污染土壤浓度分别属于中度和重度污染。将平衡好的土壤风干、碾碎过100目筛后,采用Tessier五步法对土壤中铅做形态分析,各形态含量通过石墨炉和火焰原子吸收分光光度计测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 核桃壳粉与花生壳粉对背景土壤Pb形态的影响

Tessier<sup>[14]</sup>法将重金属赋存形态分为:可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态(本研究中重金属有效态特指前2种),植物吸收的主要是重金属的有效态。在受到铅轻度污染的背景土壤中投加核桃壳粉和花生壳粉后土壤中铅形态含量变化见表3。

表3 核桃壳粉与花生壳粉对背景土壤中Pb形态的影响

处理水平	mg/kg				
	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化态	有机结合态	残渣态
ws(CK)-Pb	9.12±0.22a	2.20±0.05a	23.60±0.58a	5.76±0.32a	70.44±0.41a
ws(1%)-Pb	4.15±0.20b	2.05±0.08b	26.13±1.57b	5.87±0.04a	72.92±1.23b
ws(3%)-Pb	4.07±0.09b	2.05±0.05b	26.43±0.90b	5.92±0.04a	72.65±0.95b
ws(5%)-Pb	4.05±0.11b	2.06±0.05b	26.40±1.78b	5.97±0.30a	72.64±0.66b
ph(CK)-Pb	9.12±0.22a	2.20±0.05a	23.60±0.58a	5.76±0.32a	70.44±0.41a
ph(1%)-Pb	3.84±0.07b	2.09±0.06b	27.35±1.47b	5.95±0.17a	71.89±1.28a
ph(3%)-Pb	3.80±0.09b	2.07±0.05b	27.30±1.52b	6.06±0.21a	71.89±0.41a
ph(5%)-Pb	3.80±0.16b	2.08±0.02b	27.33±0.91b	6.11±0.13a	71.80±1.92a

注:表中数据为平均数±标准差,每一列中以相同污染组不同处理水平进行比较,不同小写字母表示在P<0.05水平上差异显著,下同。ws代表核桃壳,ph代表花生壳。下同。

由表3可知,背景土壤投加不同比例的核桃壳粉后,可交换态铅的含量显著下降,与CK(未投加核桃壳粉)相比,其质量分数分别下降了54.50%、55.37%、55.59%;铁锰氧化态铅含量增加较明显,其质量分数分别增加了10.72%、11.99%、11.86%;投加核桃壳粉后,碳酸盐结合态铅含量略有降低,有机结合态铅变化不明显,残渣态铅含量略有增加。

背景土壤投加不同比例的花生壳粉后,可交换态铅的含量显著降低,与CK(未投加花生壳粉)相比,其质量分数分别下降了57.89%、58.33%、58.33%;铁锰氧化态铅含量显著增加,与CK相比,其质量分数分别增加了15.89%、15.68%、15.81%;投加花生壳粉后,碳酸盐结合态铅含量略有降低,有机态结合态铅、残渣态铅含量略有增加。

综上所述,可以看出核桃壳粉和花生壳粉拌入土壤后对铅轻度污染的土壤修复效果比较理想。由于青岛市的土壤主要类型是黄棕壤土,且大部分土壤呈酸性或者微酸性<sup>[5]</sup>,有利于纤维素在酸性条件下水解成单糖,利用单糖醇羟基上的氢原子脱除重金属铅。因此,对于受到较轻铅污染的土壤,在耕作时拌入核桃壳

粉与花生壳粉来降低铅的有效态含量是切实可行的。由于花生壳粉中碳纤维含量比核桃壳粉中多,在修复效果上要略好于核桃壳粉的修复效果。

### 2.2 核桃壳粉对人工模拟污染土壤中Pb形态的影响

在人工模拟Pb污染土壤中投加核桃壳粉后,土壤中铅形态含量变化见表4。

由表4可知,在铅中度污染的情况下,与CK相比,投加核桃壳粉为1%、3%、5%时,可交换态铅的含量分别降低了5.21%、14.00%、18.30%;铁锰氧化态铅含量显著增高,分别增加了10.14%、20.69%、28.49%;碳酸盐结合态铅变化不明显;残渣态铅含量略有增加。这说明核桃壳粉的加入使有效态铅发生了氧化还原反应,促进了有效态铅向铁锰氧化态铅的转化。并且土壤中铅的有效态含量与核桃壳粉的施用量呈显著负相关。

在铅重度污染的情况下,投加核桃壳粉后,土壤中可交换态铅含量显著降低,与CK相比,投加核桃壳粉为1%、3%、5%时,可交换态铅的含量分别降低了12.70%、17.22%、19.40%;铁锰氧化态铅含量显著增高,分别增加了16.31%、21.01%、23.69%;碳酸盐结合态铅变化不明显,残渣态铅含量略有增加。

表4 核桃壳粉对人工模拟污染土壤中Pb形态的影响

处理水平	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化态	有机结合态	残渣态
ws(CK)-Pb <sub>500</sub>	277.49±3.35a	13.76±0.93a	123.13±3.11a	11.25±0.89a	185.48±7.61a
ws(1%)-Pb <sub>500</sub>	263.04±5.27b	12.76±0.53a	135.62±4.25b	11.80±0.38ab	187.90±7.35a
ws(3%)-Pb <sub>500</sub>	238.64±3.39c	12.72±0.72a	148.60±1.24c	12.08±0.60ab	199.08±3.10b
ws(5%)-Pb <sub>500</sub>	226.72±4.22d	12.56±0.57a	158.21±3.06d	12.88±0.18b	200.75±0.69b
ws(CK)-Pb <sub>1000</sub>	459.36±9.63a	57.87±2.47a	238.33±2.55a	33.17±0.56a	322.39±4.66a
ws(1%)-Pb <sub>1000</sub>	401.05±4.56b	56.11±1.43a	277.20±2.78b	33.20±0.29a	343.56±2.06b
ws(3%)-Pb <sub>1000</sub>	380.24±2.05c	56.08±1.57a	288.40±2.02c	33.95±1.74a	352.45±5.34bc
ws(5%)-Pb <sub>1000</sub>	370.25±2.23c	56.00±0.32a	294.80±8.08c	34.19±2.52a	355.88±7.65c

### 2.3 花生壳粉对人工模拟污染土壤中Pb形态的影响

在人工模拟Pb污染土壤中投加花生壳粉后,土壤中铅形态含量变化见表5。由表5可知,在铅中度污染的情况下,与CK相比,投加花生壳粉为1%、3%、5%时,可交换态铅的含量分别降低了6.29%、14.36%、19.38%;铁锰氧化态铅含量显著增高,分别增加了7.69%、16.62%、22.80%;碳酸盐结合态铅变化不明显,残渣态铅含量略有增加。并且土壤中Pb的有效态含量与花生壳粉的施用量呈显著负相关。

在铅重度污染的情况下,投加花生壳粉后,土壤中可交换态铅含量显著降低,与CK相比,投加花生壳粉为1%、3%、5%时,可交换态铅的含量分别降低了

14.22%、17.66%、20.49%;铁锰氧化态铅含量显著增高;碳酸盐结合态铅变化不明显,残渣态铅含量略有增加。

核桃壳粉和花生壳粉对于受到严重铅污染的土壤,虽然有一定的修复效果,但由于天然核桃壳粉和花生壳粉本身的吸附容量有限,修复严重铅污染土壤的效果并不理想,这需要对核桃壳粉和花生壳粉进行改性(炭化改性、酸改性等),增大其吸附容量来达到理想的修复效果。

### 3 结论

(1)核桃壳粉和花生壳粉对土壤中可交换态铅和碳酸盐结合态铅均有一定程度的吸附钝化作用,能促

表5 花生壳粉对人工模拟污染土壤中Pb形态的影响

处理水平	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化态	有机结合态	残渣态
ph(CK)-Pb <sub>:500</sub>	277.49±3.35a	13.76±0.93a	123.13±3.11a	11.25±0.89a	185.48±7.61a
ph(1%)-Pb <sub>:500</sub>	260.04±4.08b	12.23±0.55ab	132.60±2.87b	11.27±1.27a	194.98±4.63a
ph(3%)-Pb <sub>:500</sub>	237.64±2.99c	11.92±1.37ab	143.60±4.08c	12.15±0.91a	206.35±6.23b
ph(5%)-Pb <sub>:500</sub>	223.72±6.92d	11.56±0.85b	151.20±3.07d	13.03±0.60a	211.61±4.62b
ph(CK)-Pb <sub>:1000</sub>	459.36±9.63a	57.87±2.47 a	238.33±2.55a	33.17±0.56a	322.39±4.66a
ph(1%)-Pb <sub>:1000</sub>	394.05±7.83b	55.11±1.10a	279.21±3.37b	34.22±0.65ab	348.53±2.84b
ph(3%)-Pb <sub>:1000</sub>	378.24±2.62c	54.78±1.86a	292.41±2.85c	34.25±1.32ab	351.44±0.52b
ph(5%)-Pb <sub>:1000</sub>	365.25±8.89c	54.62±0.69a	299.82±4.02d	35.19±1.15b	356.24±5.77b

进有效态铅向铁锰氧化态铅转化,但对不同程度铅污染土壤的钝化效果不同,核桃壳粉和花生壳粉对低浓度铅污染土壤的钝化效果更为明显。

(2)核桃壳粉和花生壳粉对铅轻度污染的土壤修复效果比较理想,可以考虑在耕作时随化肥拌入对土壤进行修复,但由于其本身吸附容量有限,对于严重铅污染的土壤修复效果并不理想。

(3)花生壳对铅污染土壤的修复效果要好于核桃壳的。

#### 4 讨论

(1)本研究设计了土壤铅污染的3种水平,并在此基础上通过分别投加1%、3%、5%的核桃壳粉和花生壳粉来检验修复效果。为进一步探讨核桃壳和花生壳对铅污染土壤的修复效果,有必要在已有基础上设置更高的投加比例,以确定最佳修复效果下的最佳投加量。

(2)本研究所获得的结论是在试验室条件下取得,为推广应用,有必要在大田开展田间试验研究,以掌握实施修复工程所需的最佳农艺条件的各项参数和测算投入成本。

(3)目前,中国土壤重金属污染比较严重,许多学者在物理修复、化学修复、生物修复等方面做了大量的有价值的探讨,已有的研究成果在推广实施时,普遍面临投入成本较高、所用材料可能产生二次污染或者修复周期较长等问题,但是利用成本低、无污染的核桃壳和花生壳作为修复材料有可能克服上述缺点,同时探讨利用核桃壳和花生壳作为修复材料也能实现农林废弃物的资源再利用。

#### 参考文献

- [1] 中国新闻网.中国核桃种植面积和产量居世界第一[EB/OL].Http://news.sohu.com/20091014/n267331968.shtml,2009-10-14.
- [2] 大众网.我国花生生产量、出口贸易量居世界首位[EB/OL].Http://nc.mofcom.gov.cn/news/5767151.html,2008-9-19.
- [3] 封莉,石杨,陈文兵,等.核桃壳粉滤料用于处理含油、含浊废水的试验研究[J].安全与环境学报,2003,3(4):35-37.
- [4] 李海潮,刘守新.高得率果壳活性炭的研制[J].林业科技,2001,26(5):42-44.
- [5] 杨性坤,钟黎,井强山.浅谈花生壳的综合开发利用[J].信阳师范学院学报:自然科学版,1998,11(2):188-192.
- [6] 刘志翱.食品营养学[M].北京:中国轻工业出版社,1991.
- [7] 李荣华,张院民,张增强,等.农业废弃物核桃壳粉对Cr(VI)的吸附特征研究[J].农业环境科学学报,2009,28(8):1693-1700.
- [8] 王湖坤,陈绍华.核桃壳粉质活性炭的制备及处理印染废水的研究[J].印染助剂,2008,25(8):13-15.
- [9] 洪礼法,郭玮伟,许春风.提取黄色素后的花生壳在金属废水处理中的应用[J].苏州科技学院学报:工程技术版,2003,16(1):44-48.
- [10] 廖朝东,廖正福.花生壳的综合利用研究(一)[J].广西师范学院学报,2004,1(21):68-70.
- [11] 罗小玲,李淑仪,蓝佩玲,等.硅酸盐及腐植酸对Cr-Pb污染土壤中小白菜的生长和生理的影响[J].农业环境科学学报,2008,27(6):2338-2344.
- [12] 陈杰华,王玉军,周东美,等.基于TCLP法研究纳米羟基磷灰石对污染土壤重金属的固定[J].农业环境科学学报,2009,28(4):645-648.
- [13] 张超兰,白厚义.南宁市郊部分菜区土壤和蔬菜重金属污染评价[J].广西农业生物科学,2001,20(3):186-200.
- [14] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M, et al. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J].Analytical Chemistry,1979,51(7):844-851.
- [15] 钱翌,赵世刚.青岛市不同生态功能区表层土壤重金属污染初步评价[J].中国农学通报,2010,26(9):352-356.