

# 稻壳灰作为海水硅酸盐肥料的肥效和安全性研究

吕静静<sup>1,2,3</sup>, 张光涛<sup>1,3</sup>

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 增加硅酸盐供给可缓解海域硅酸盐相对缺乏现象, 稻壳灰中含有大量无定形态  $\text{SiO}_2$ , 是一种理想的海水硅酸盐肥料。为验证稻壳灰的硅酸盐释放性能以及在环境中应用时的安全性, 我们在实验室内将稻壳灰添加到海水中测定了 Si、P、N 营养盐的释放能力及释放周期, 并将稻壳灰放于自然海域浸泡一段时间后测定其 4 种重金属及 Mg 元素含量的变化。实验结果表明, 稻壳灰在海水中可持续缓慢地释放硅酸盐, 释放周期可达 3 个月以上, 同时释放少量磷酸盐, 不会增加水体中无机氮营养盐含量; 稻壳灰向海水中释放极少量的 Cd, 但不易造成重金属污染, 而对海水中的 Cu、Pb、Hg 有一定地吸附效果, 吸附量远小于 Mg 离子。

**关键词:** 稻壳灰; 硅限制; 硅酸盐肥料; 重金属

**中图分类号:** P76 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2019)07-0053-08

**DOI:** 10.11759/hyxx20190414001

随着海洋中 N、P 陆源输送量的增加和 Si 的输送量减少, 全球越来越多的近岸海域被发现存在硅限制现象<sup>[1]</sup>。海水硅酸盐的相对缺乏会造成水体中浮游植物群落的优势种由硅藻类向非硅藻类演替<sup>[2]</sup>, 并导致一系列的负面生态后果。在生理水平上, 硅限制会提升饵料硅藻中程序死亡基因表达<sup>[3]</sup>, 在有害种类中则会导致藻毒素水平升高<sup>[2]</sup>。增加硅酸盐供给可以作为富营养化治理的一种选择<sup>[4]</sup>, 在自然海域硅酸盐泵(Silicate pump)的存在能够增加多余无机氮的吸收并且不会出现富营养化的生态效应<sup>[5]</sup>, 而在缺乏天然硅酸盐泵的富营养化海域只能依靠人工添加。虽然纯化的硅酸盐可以实现刺激饵料硅藻生长并消耗多余无机氮的目的<sup>[4]</sup>, 但是制造和施用的成本都比较高, 目前还没有找到一种经济有效的硅酸盐肥料。

稻壳是稻谷加工过程中的副产品, 将稻壳燃烧得到的稻壳灰中无定形态  $\text{SiO}_2$  含量可达到 90%以上<sup>[6]</sup>。稻壳灰释放可溶性硅酸盐的能力在农业生产上已经得到广泛应用, 可以用作浸种剂促进种子萌发<sup>[7]</sup>, 也可以用作农业硅肥防止作物倒伏和提高产量<sup>[8]</sup>。作者考虑将稻壳灰作为一种天然缓释硅酸盐肥料, 但是除了释放可溶性硅酸盐, 作为一种用于海水富营养化治理的肥料还应该具备低 N、P 的特性, 避免引入已经浓度过高的营养盐。

另外, 水稻在生长过程中除了从土壤中吸收大量的硅等营养物质以外, 还会从土壤中吸收一定量的重金属而在各个器官累积<sup>[9]</sup>, 因此稻壳灰中除了  $\text{SiO}_2$  外还含有少量的重金属元素, 应用于环境中时需验证其环境安全性。稻壳灰具有很大的比表面积, 空隙结构丰富, 而且有极性基团存在表面, 具有良好的阳离子交换能力<sup>[10]</sup>, 传统上被认为是一种很好的天然吸附材料。已有大量研究表明稻壳灰对水体中的重金属离子具有较好的吸附效果<sup>[11-14]</sup>, 但大都是在实验室内控制 pH、温度等条件进行的, 而且溶液中重金属离子浓度较高。稻壳灰在自然海水中用作硅酸盐肥料时能否同时作为吸附剂吸附海水中的重金属有待调查。

为验证稻壳灰的肥力、缓释能力和安全性, 本研究选择市场上最容易获得的产品, 在实验室内将稻

收稿日期: 2019-04-14; 修回日期: 2019-06-03

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA23050401); 中国科学院科技服务网络计划(Y82346101L); 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2015CB452903)

[Foundation: the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences, No. XDA23050401; the Science and Technology Service Network Initiative, No. Y82346101L; National Program on Key Basic Research Project (973 Program), No. 2015CB452903]

作者简介: 吕静静(1994-), 女, 山东青岛人, 硕士研究生, 主要从事海洋生态学研究, 电话: 15762254205, E-mail: lvjingjing16@mails.ucas.edu.cn; 张光涛, 通信作者, E-mail: gtzhang@qdio.ac.cn

壳灰添加到海水中验证其营养盐释放能力,以及释放的速率和持续时间。从安全性的角度,本实验选择海泊河口和青岛国际邮轮母港两个地点进行实验,通过浸泡在自然海水中的稻壳灰重金属含量的变化,揭示其作为海水硅酸盐肥料的安全性,以及在低重金属环境浓度下的吸附性能。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

稻壳灰:市售,购于河南省西峡县西远冶金材料有限公司。实验开始前将全部稻壳灰样品搅拌均匀,取样测定稻壳灰中目标元素含量,其余备用。测定时, Si 元素用 X 射线荧光光谱仪(Shimadzu LABXRF 1800)测定; N 元素元素分析仪(PerkinElmer 2400)测定; Hg、As 元素用原子荧光光谱仪(吉天)测定; P、Al、Pb、Cd、Cr、Cu、Fe、Zn 元素用电感耦合原子发射光谱仪(PerkinElmer 7300DV)测定。

棉布袋:自制,用于营养盐溶解和重金属吸附实验,目的是防止稻壳灰漏出,便于实验结束后稻壳灰的回收并保证不会阻碍水体中离子的自由扩散。

### 1.2 肥效验证

在实验室内向去除浮游植物的海水中添加稻壳灰,测定稻壳灰在海水中释放  $\text{SiO}_3^{2-}$  的速率。用天平称取 2.5 g 稻壳灰装于自制棉布袋添加到 5 L 水体中,以不添加稻壳灰为对照组。实验所用海水取自青岛市第一海水浴场,混匀后用 0.45  $\mu\text{m}$  醋酸纤维滤膜过滤后煮沸冷却分装到 5 L 塑料烧杯中,以保证每个实验组初始营养盐浓度一致并去除水体中的浮游植物等生物的影响。实验过程中将烧杯用锡纸包裹,使水体保持密封避光状态,并保持静置。每隔一周取 50 mL 海水样品用 GF/F 膜过滤装于塑料瓶中放于冰箱-20℃ 冷冻保存,之后用营养盐自动分析仪(QuAAtro, Bran+Luebbe GmbH Co.)测定  $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  的变化,验证稻壳灰释放硅酸盐能力以及对海

水中 N、P 营养盐的影响。实验持续 13 周,实验第 8 周时换水 1 次,以防止实验水体减少或者硅酸盐浓度升高影响稻壳灰中硅酸盐的释放速率。

### 1.3 安全性分析

因天然海域水体太大,无法通过测定水体中重金属离子浓度的变化来评估稻壳灰在海水水中释放或吸附重金属的能力,因此我们测定不同浸泡时间后稻壳灰的元素含量来对其进行评估。用天平称取稻壳灰分装到自制棉布袋中,每个棉布袋中稻壳灰质量为 200 g,放于自然海域表层海水以下。分别于第 1、3、7、21 天取出 1 只棉布袋测定稻壳灰中的重金属和 Mg 含量变化来评估其吸附能力。实验开始前测定稻壳灰样品元素含量初始值,每次取样及实验开始时同时取海水样品测定环境中重金属和 Mg 元素本底值。实验时间为 2018 年 7 月 17 日~2018 年 8 月 7 日,测定的重金属有 Cu、Cd、Pb、Hg。在海泊河口每次取样时间选择高潮时,因为在河口处涨潮时和落潮时海水和河水混合程度不同,水质不稳定,取样误差大。

海水样品的采集、储存和运输参照 GB 17378.4-2007<sup>[15]</sup>。稻壳灰样品取回后用超纯水冲洗掉海水后于烘箱中 105℃ 烘干,干燥保存。

## 2 结果

### 2.1 稻壳灰的元素组成

稻壳灰的元素组成如表 1 所示,其中 Si 元素含量最高,质量百分比可达到 43.70%,换算成  $\text{SiO}_2$  为 93.64%,达到了以前的研究中在实验室内制得稻壳灰中  $\text{SiO}_2$  水平。N、P 元素的含量不到 Si 元素的 1%,两者的质量比约为 2:1,换算成原子比约为 4.72,小于海水营养盐的 Redfield 比。除此之外,稻壳灰中含量相对较高的还有 Fe 和 Al,这两种元素也是海洋生物地球化学循环中的重要组份。重金属含量在 0.01~2.12mg/kg,低于近岸沉积物中浓度水平。

表 1 稻壳灰的主要化学元素的含量

Tab. 1 Chemical components of RHA

| Si (%) | N (%) | P (%) | Fe (%) | Al (%) | As (mg/kg) | Cd (mg/kg) | Cr (mg/kg) | Cu (mg/kg) | Pb (mg/kg) | Zn (mg/kg) | Hg (mg/kg) |
|--------|-------|-------|--------|--------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 43.70  | 0.32  | 0.15  | 0.32   | 0.07   | 0.65       | 0.03       | 1.13       | 1.52       | 1.84       | 2.12       | 0.01       |

### 2.2 稻壳灰的肥力和缓释性能

从可溶性营养盐的释放能力上看,硅酸盐释放

量最大,磷酸盐浓度也有显著增加(Paired *t*-test,  $P<0.01$ ),但是添加稻壳灰后总无机氮浓度甚至低

于不添加稻壳灰的对照组(图 1)。这一趋势与稻壳灰的元素组成比例略有差异。在 13 周的培养周期内,硅酸盐释放量(相对于第 0 和 8 周的初始浓度)为 255.31  $\mu\text{mol}$ , 相当于稻壳灰中硅元素总量的 0.65%。磷酸盐浓度在第二周达到最高, 相对于初始浓度和

空白对照的释放量为 7.52  $\mu\text{mol}$  和 9.57  $\mu\text{mol}$ , 相当于稻壳灰中磷元素总量 6.22% 和 7.92%。总无机氮中, 铵盐在初期有升高的趋势, 硝酸盐呈降低的趋势, 而亚硝酸盐在初期保持稳定, 在培养末期浓度迅速升高。

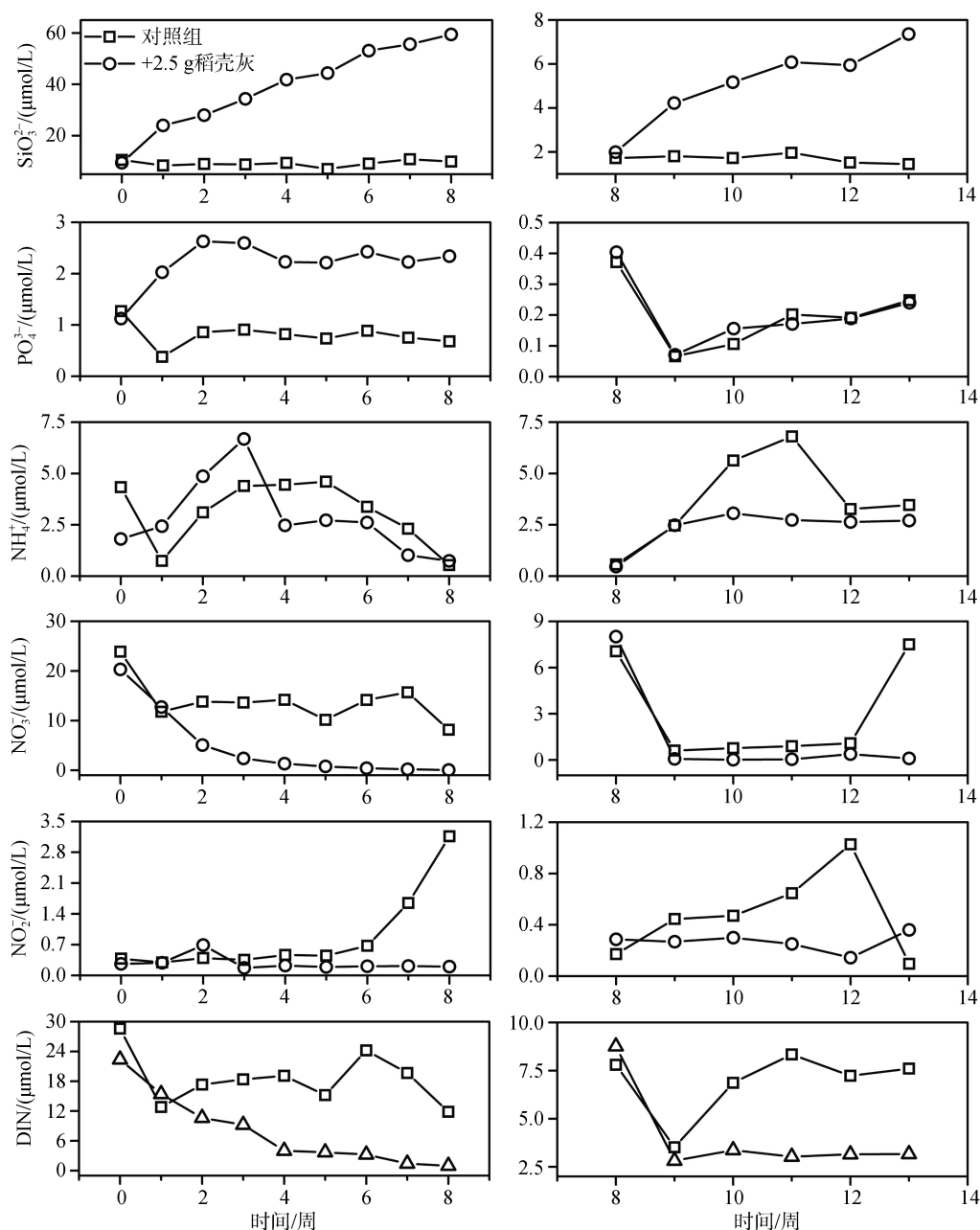


图 1 稻壳灰在海水中营养盐释放速率和持续时间

Fig. 1 Nutrient release rates and duration of RHA in seawater

从实验结果上看, 稻壳灰释放硅酸盐的能力可以持续 3 个月以上, 但是释放速率随着时间是逐渐降低的。第 1 周时水体中  $\text{SiO}_3^{2-}$  浓度从初始的 9.46  $\mu\text{mol/L}$  迅速增加至 23.98  $\mu\text{mol/L}$ , 随后稻壳灰在海水中每

周约释放 5.07  $\mu\text{mol/L}$  硅酸盐, 到第 8 周以后, 硅酸盐释放量减小至 1.07  $\mu\text{mol/L/周}$ 。截至实验结束, 硅酸盐的释放速率只有实验开始的 1/10。磷酸盐的释放也持续了两周的时间,  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度在前 2 周从初始的

1.13  $\mu\text{mol}$ /增加至 2.63  $\mu\text{mol/L}$ , 之后维持一个相对稳定的状态。在 8 周换水之后  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度与对照组变化趋势一致, 说明稻壳灰中的 P 在 2 周时间内释放殆尽。对于 N 营养盐, 除了不同赋存形态之间的转换外, 添加稻壳灰后水体中总无机氮浓度显著低于对照组(Paired  $t$ -test,  $P < 0.01$ )。

表 2 调查期间海水中重金属浓度和 Mg 离子浓度

Tab. 2 Concentrations of heavy metals in natural seawater during the sampling period

|          | Cd( $\mu\text{g/L}$ ) | Cu( $\mu\text{g/L}$ ) | Pb( $\mu\text{g/L}$ ) | Hg( $\mu\text{g/L}$ ) | Mg(mg/L)            |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| 海泊河口     | $0.13 \pm 0.05$       | $1.22 \pm 0.52$       | $0.10 \pm 0.12$       | $0.05 \pm 0.002$      | $1198.25 \pm 76.63$ |
| 青岛国际邮轮母港 | $0.12 \pm 0.05$       | $3.10 \pm 1.23$       | $0.28 \pm 0.08$       | $0.05 \pm 0.002$      | $1156.50 \pm 42.32$ |

稻壳灰在海水中浸泡一段时间后中重金属含量变化如图 2 所示, 两组实验结果相似, 只有 Cd 的含量降低, 而 Cu、Pb 和 Hg 都有不同程度地增加。图 2a 为海泊河口实验结果, 到实验结束时稻壳灰中 Cd 含量从初始的  $2.09 \times 10^{-2} \text{ mg/kg}$  降低至  $1.55 \times 10^{-2} \text{ mg/kg}$ 。实验第 7 天稻壳灰吸附 Hg 的量达到最大, 随后发生解吸附, 吸附量略有降低。Cu 的吸附量在第 7 天达到较高水平, 到 21 d 时不再显著增加。Pb 的吸附量在第 3 天时达到最大值, 其后也有所降低。图 2b 为青岛国际邮轮母港实验结果, 稻壳灰中 Cd 的含量从初始的  $2.69 \times 10^{-2} \text{ mg/kg}$  逐渐降低至  $0.98 \times 10^{-2} \text{ mg/kg}$ 。稻壳灰吸附 Hg 和 Pb 的量分别在第 1、7 天达到最大值, 而对于 Cu 直到实验结束其吸附量一直保持增长状态。以实验过程中稻壳灰对海水重金属吸附量的最大值与海水环境重金属本底值相对比, 计算 1 kg 稻壳灰大约能吸附 300 L~9 000 L 海水中 Cu、Pb 和 Hg。

稻壳灰在海水中除了吸附重金属外还吸附了大量的 Mg(图 3)。在海泊河口, 实验第 1 天稻壳灰中 Mg 元素从初始的 272.10 mg/kg 增加至 390.60 mg/kg, 之后基本保持稳定; 而在青岛国际邮轮母港, 实验第 1 天稻壳灰中的 Mg 元素也从初始的 263.80 mg/kg 增加至 435.90 mg/kg, 到第 7 天保持稳定, 而到第 21 天时又增加至 711.80 mg/kg。

### 3 讨论

#### 3.1 适用性分析

针对限制性营养盐的人工施肥当前只有铁添加的先例<sup>[17, 18]</sup>, 但是根据本研究结果稻壳灰可以作为—种富营养化海域的硅酸盐肥料。首先, 从营养盐释放能力上, 其富硅、低磷、无氮的特征与多数富营养

#### 2.3 对海水重金属的选择性吸附

将实验期间每次取样测定的自然海水中重金属和 Mg 元素浓度结果取平均值如表 2 所示。本实验所选的两个地点海水中重金属含量都处于较低水平, 均符合第一类国家海水水质标准(GB 3097-1997)<sup>[16]</sup>。

化海域的实际情况具有很好的互补性。在多数海域, 人类活动导致氮、磷输入增加, 而在二者之间 DIN 被认为是富营养化最主要的因素。从营养盐限制的研究报道来看, 富营养化海域也多数以 Si 和 P 限制为主<sup>[19]</sup>。其次, 从成本的角度, 以稻壳灰作为硅酸盐肥料, 相对于化学纯化的硅酸盐也是有优势的。当前稻壳灰已经有工业化生产, 本研究中采用的就是市售产量, 市场零售价为 1 900 元/t。稻壳在我国也用来做发电燃料, 如果与稻壳发电技术相结合<sup>[20]</sup>, 将发电产生的稻壳灰进一步加工用作硅酸盐肥料, 可极大地降低成本, 使资源得到充分利用。同时, 其天然缓释的性能也大大降低施肥过程的成本。与纯硅酸盐需要机械辅助实现缓释相比, 稻壳灰只要简单包装后投放到目标海域即可, 也方便回收。其超过 3 个月的缓释期也可保证在春季只施放和回收 1 次。有研究表明, 硅酸盐限制导致的硅/甲藻优势转化主要出现 3~5 月间<sup>[19]</sup>, 完全可以通过一次施放解决。从肥效上看, 本研究中每克稻壳灰在 13 周时间内释放的硅酸盐约为 100  $\mu\text{mol}$ 。根据浮游植物吸收营养盐的原子比, 可以增加等量的 DIN 吸收。以硅藻 C/Si 平均为 7.7 计<sup>[21]</sup>, 可以支持约 1 mg 的硅藻碳生物量。而且, 硅酸盐添加可以提升硅藻在总初级生产中比例。有研究表明, 与只添加 N、P 营养盐相比, 同步添加 N、P 和 Si 能够增加硅藻比例, 并且增加有机碳沉降速率降低水体有机颗粒物含量<sup>[4]</sup>。

#### 3.2 安全性分析

作为—种植物来源的物质, 稻壳灰可能的安全性威胁主要来自重金属污染。陆地作物有吸收、富集重金属的能力, 污染主要来源于土壤和灌溉水, 已有研究表明水稻中的重金属含量与土壤重金属含

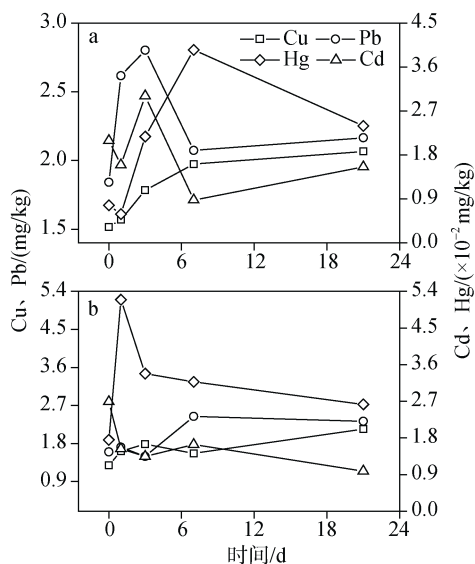


图 2 浸泡海水的稻壳灰中重金属含量变化

Fig. 2 Temporal variation of heavy metal contents in RHA soaked in seawater

a. 海泊河口; b. 青岛国际邮轮母港

a. Haibo river estuary; b. International Cruise port in Qingdao, China

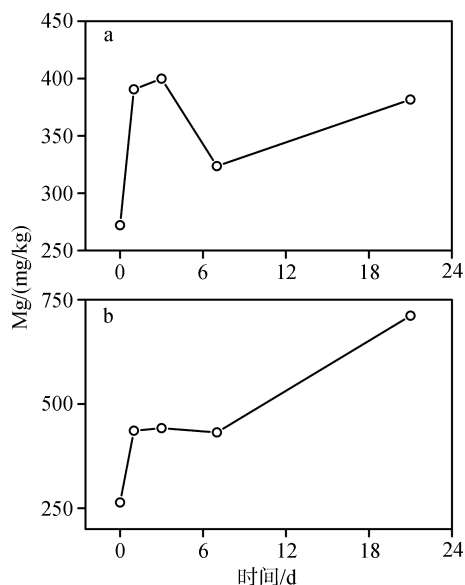


图 3 浸泡海水的稻壳灰中 Mg 元素含量变化

Fig. 3 Temporal variation of Mg contents in RHA soaked in seawater

a. 海泊河口; b. 青岛国际邮轮母港

a. Haibo river estuary; b. International Cruise port in Qingdao, China

量呈显著正相关<sup>[22]</sup>。然而,从元素成分分析结果来看,本实验所用稻壳灰中重金属含量都处于较低水平,多数只有不到 2 mg/kg 的水平。这一浓度远低于近海沉积物中的重金属含量。在胶州湾,湾外大公岛海域沉积物中 Cu、Pb、As、Cd 的浓度在 0.17 mg/kg~20.39 mg/kg,而在海泊河口的浓度范围则高达

1.68 mg/kg ~305.03 mg/kg<sup>[23]</sup>。

稻壳灰在污水处理过程中可以作为重金属吸附剂。稻壳中大部分的二氧化硅是以网状结构分布,经燃烧后这些二氧化硅网络暴露,使稻壳灰具有很好的吸附性能<sup>[24]</sup>。有学者采用稻壳灰吸附水中 Cd、Ni 和 Pb 等重金属取得了较好的效果<sup>[10, 25, 26]</sup>。唐登勇等<sup>[27]</sup>控制适宜的吸附条件,当 Pb 初始浓度为 20 mg/L 时去除率可达 98.1%,稻壳灰对 Pb 的吸附量可达到 10 900 mg/kg。在陈婷婷<sup>[28]</sup>的研究中,当镉离子初始浓度为 20 mg/L 时,在最佳条件下吸附去除率可达 96.9%,稻壳灰对 Cd 的吸附量可达到 970 mg/kg。

本研究的安全性验证实验也证明稻壳灰有吸附重金属的能力,但吸附力较弱,而且具有元素选择性。稻壳灰中的 Cu、Pb 和 Hg 的含量在自然海水中浸泡一段时间后不仅没有降低反而升高,而 Cd 的浓度是降低的。究其原因,上述高去除率都是在淡水中极高浓度条件下得到的,海水的理化性质是制约其吸附能力的主要因素。首先, Mg 等电解质离子的存在是制约稻壳灰对天然海水中重金属离子吸附能力最重要的因素<sup>[29]</sup>。本研究中稻壳灰对 Mg 的吸附量可达到 448 mg/kg(图 3), Mg 离子占据稻壳灰大量的吸附位点,限制了稻壳灰对海水中重金属离子的吸附能力。研究表明,溶液中离子强度增大一方面会减弱吸附质与吸附剂之间的静电作用,另一方面电解质离子能与吸附质离子产生离子交换竞争吸附剂的吸附位点从而减弱吸附剂对吸附质的吸附效果<sup>[30, 31]</sup>。唐登勇等<sup>[27]</sup>的研究也发现溶液中 Ca、Na 离子强度增大时会减少 Pb 的离子交换量,从而使吸附量降低。其次,稻壳灰的吸附能力还受溶液 pH 的影响,董亚文<sup>[32]</sup>和左海强<sup>[33]</sup>的研究分别验证了在弱酸性条件下稻壳灰对 Cr、Hg 和 Cu 的吸附效果最佳,而天然海水为弱碱性环境。

根据我们的结果,虽然从单位质量的吸附能力来看稻壳灰作为吸附剂的应用潜力极小,但产生重金属污染的可能性同样极小。在我们的研究中即便以最大吸附量计算,每 kg 稻壳灰也只能吸附 0.96 mg 的 Pb,投入产出比极低。将稻壳灰浸泡于海水中一段时间后,实验中测定的 4 种重金属元素中只有 Cd 含量降低,21 d 时间内 Cd 元素含量减少了 0.017 mg/kg。以此计算,即便在封闭的水体中,只要投加量低于 50 g 稻壳灰/L 海水,水体中 Cd 的溶解量便不会超过国家第一类海水水质标准(GB 3097-1997)<sup>[16]</sup>。而根据稻壳灰的硅酸盐溶解速率结果显示,其施用量控制

在 0.24 g 稻壳灰/L 海水时足以使海域中硅酸盐缺乏现象得到有效改善, 因此其环境安全性是可以保证的。

### 3.3 局限性分析

在一些硅限制明显且已经导致甲藻水华等不良生态效应的海域, 稻壳灰可以作为生态系统修复的一种主导或者辅助技术。从已有研究报道来看, 虽然硅限制和甲藻水华之间还没有必然的因果关系, 但是在某些种类(棕囊藻属(*Phaeocystis*))上相关性还是比较明显<sup>[2]</sup>。在养殖海域, 也有研究发现硅限制是春季浮游植物群落由硅藻占优势向甲藻主导转换的主要诱因<sup>[19]</sup>。在浮游植物生理方面, 硅限制可以导致玛氏骨条藻(*Skeletonema marino*)程序死亡基因表达水平升高<sup>[3]</sup>, 以及拟菱形藻属(*Pseudo-nitzschia*)藻毒素产量增加<sup>[2]</sup>。

但是与铁施肥不同, 硅在海洋初级生产中的需求量较高, 因此人工施肥的添加量极大。以獐子岛海域为例, 根据本实验测得的硅酸盐释放速率, 按 1 000 km<sup>2</sup> 养殖水域<sup>[34]</sup>的总水体约为 10.05×10<sup>9</sup> m<sup>3</sup><sup>[35]</sup>计算, 每升水体增加 1 μmol 的硅酸盐约需 1×10<sup>5</sup> t 的稻壳灰。这主要是因为稻壳灰中的无定形硅只有极小一部分以可溶性硅酸盐的形式释放到了水中。如果能够使这些无定形硅的一半释放到水中, 则可以将上述施用量降低到 1 500 t。虽然中国稻壳年产量 5×10<sup>7</sup> t 以上, 可生产稻壳灰近 5×10<sup>6</sup> t, 但大规模用作硅酸盐肥料还需要极大地提升其肥力。

大量研究表明烧制温度影响稻壳灰中 SiO<sub>2</sub> 的含量以及存在形态<sup>[36]</sup>, 燃烧前用酸<sup>[37]</sup>或者碱预处理<sup>[38]</sup>也可提高稻壳灰纯度。作者考虑在后续研究中通过控制稻壳灰的烧制温度并选择一种经济合理的预处理方式优化稻壳灰肥力。

## 4 结论

本实验探究稻壳灰在海水中硅酸盐释放性能以及将其应用于天然海水中做硅酸盐肥料时的环境安全性, 得到的结论如下:

稻壳灰在海水中可持续缓慢释放硅酸盐, 前 7 d 其释放速率可达到 4.15 μmol/(g 稻壳灰·d), 随着时间的推移其释放速率逐渐降低, 释放周期可达 3 个月以上。计算实际应用时稻壳灰施用量为 0.24 g 稻壳灰/L 海水时, 可为海域供给 1 μmol/(L·d)的硅酸盐。

稻壳灰在能够水体中释放少量磷酸盐, 释放周期持续 2 周, 释放 Si : P 比从 16.09 降低至 8.43, 不

会增加水体中 N 营养盐含量。

稻壳灰对海水中的 Cu、Zn、Pb、Hg 具有一定的吸附作用, 但海水中含有大量 Mg 离子占据稻壳灰大部分吸附位点, 不适合用作吸附剂处理海水中重金属污染问题。稻壳灰中的 Cd 会少量的释放到海水中, 实际应用时水体中稻壳灰的投加量控制在正常所需范围内时其环境安全性是可以保障的。

稻壳灰中的硅只有 0.65%以可溶性硅酸盐的形式释放到海水中, 以此计算, 在自然海域实际应用时肥料的投加量极大。为控制施用成本我们可以通过控制烧制温度以及预处理手段提高稻壳灰纯度或者进一步研究稻壳灰做硅酸盐肥料的重复利用潜力。

### 参考文献:

- [1] 杨东方, 高振会, 秦洁, 等. 地球生态系统的营养盐硅补充机制[J]. 海洋科学进展, 2006, 24(4): 568-576. Yang Dongfang, Gao Zhenhui, Qin Jie, et al. Complementary mechanism of nutrient silicon in earth ecosystem[J]. Advances in Marine Science, 2006, 24(4): 568-576.
- [2] Davidson K, Gowen R J, Tett P, et al. Harmful algal blooms: How strong is the evidence that nutrient ratios and forms influence their occurrence?[J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 2012, 115(S1): 399-413.
- [3] Wang H L, Mi T Z, Zhen Y, et al. Metacaspases and programmed cell death in *Skeletonema marinoi* in response to silicate limitation[J]. Journal of Plankton Research, 2017, 39(4): 729-743.
- [4] Wassmann P, Egge J K, Reigstad M, et al. Influence of dissolved silicate on vertical flux of particulate biogenic matter[J]. Marine Pollution Bulletin, 1996, 33(1-6): 10-21.
- [5] DeMaster D J. The accumulation and cycling of biogenic silica in the Southern Ocean: revisiting the marine silica budget[J]. Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography, 2002, 49(16): 3155-3167.
- [6] Salas A, Delvasto S, de Gutierrez R M, et al. Comparison of two processes for treating rice husk ash for use in high performance concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(9): 773-778.
- [7] 李玉梅, 杜秋红, 于洪久, 等. 稻壳灰提取硅对水稻种子萌发的影响初探[J]. 华北农学报, 2012, 27(S1): 198-201. Li Yumei, Du Qihong, Yu Hongjiu, et al. Effects of extracted silicon from rice hull ash on rice seed germination[J]. Cata Agriculturae Boreali-Sinica, 2012, 27(S1): 198-201.
- [8] 丁明. 稻壳硅及其应用[J]. 安徽化工, 1991, 4: 31-36. Ding Ming. Rice husk silicon and its application[J]. Anhui Chemical Industry, 1991, 4: 31-36.
- [9] Li J X, Yang X E, He Z L, et al. Fractionation of lead in

- paddy soils and its bioavailability to rice plants[J]. *Geoderma*, 2007, 141(3-4): 174-180.
- [10] Srivastava V C, Mall I D, Mishra I M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 134(1-3): 257-267.
- [11] Foo K Y, Hameed B H. Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: A judicious recycling of the colloidal agricultural waste[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 152(1-2): 39-47.
- [12] Zhao P, Guo X, Zheng C. Removal of elemental mercury by iodine-modified rice husk ash sorbents[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(10): 1629-1636.
- [13] 范春辉, 张颖超, 张颖, 等. 低成本吸附剂稻壳灰对 Cr(VI) 去除机制的谱学表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(10): 2752-2757.
- Fan Chunhui, Zhang Yingchao, Zhangying, et al. Spectroscopic characterization analysis on Cr (VI) removal mechanism by low-cost adsorbent of rice husk ash[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(10): 2752-2757.
- [14] 王磊, 邓卓宝, 韦中悬. 改性稻壳灰对汞的吸附性的实验研究及电镜分析[J]. *广东化工*, 2011, 38(7): 33-34, 31.
- Wang Lei, Deng Zhuobao, Wei Zhongxuan. Experimental study on the adsorption of mercury with modification treatment rice husk ashes and scanning electron microscope analysis[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2011, 38(7): 33-34, 31.
- [15] GB/T 17378.4-2007. 海洋监测规范第 4 部分: 海水分析[S].
- GB/T 17378.4-2007. The specification for marine monitoring-Part 4 Seawater analysis[S].
- [16] GB/T 3097-1997. 海水水质标准[S].
- GB/T 3097-1997. Sea water quality standard[S].
- [17] Martin J H, Coale K H, Johnson K S, et al. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial pacific-ocean[J]. *Nature*, 1994, 371(6493): 123-129.
- [18] Coale K H, Johnson S E, Fitzwater S E, et al. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean[J]. *Nature*, 1996, 383(6600): 495-501.
- [19] Liang Y, Zhang G T, Wan A Y, et al. Nutrient-limitation induced diatom-dinoflagellate shift of spring phytoplankton community in an offshore shellfish farming area[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 141: 1-8.
- [20] 周肇秋, 马隆龙, 李海滨, 等. 中国稻壳资源状况及其气化/燃烧发电前景[J]. *可再生能源*, 2004, 6: 7-9.
- Zhou Zhaoqiu, Ma Longlong, Li Haibin, et al. Biomass resources of rice husks in China and promising power generation from husks through gasification/combustion[J]. *Renewable Energy*, 2004, 6: 7-9.
- [21] Officer C B, Ryther J H. The possible importance of silicate in marine eutrophication[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1980, 3(1): 83-91.
- [22] 甘国娟. 土壤—水稻系统重金属迁移特征与区域污染风险评价[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2013.
- Gan Guojuan. Transfer characteristic of heavy metals in soil-rice system and regional pollution risk assessment[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2013.
- [23] 孟可, 孙廷智. 胶州湾东岸沉积物重金属含量分布与污染源判别[J]. *曲阜师范大学学报(自然科学版)*, 1996, 1: 77-81.
- Meng Ke, Sun Tingzhi. Content distribution of heavy metals in sediment at east coast of the Jiaozhou Bay and differentiation of pollution sources[J]. *Journal of Qufu Normal University*, 1996, 1: 77-81.
- [24] 刘妍. 稻壳灰资源化综合利用[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- Liu Yan. Comprehensive utilization of rice husk ash[D]. Changchun: Jilin University, 2013.
- [25] Wang L H, Lin C I. Adsorption of lead(II) ion from aqueous solution using rice hull ash[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(14): 4891-4897.
- [26] Wang L H, Lin C I. Adsorption of chromium (III) ion from aqueous solution using rice hull ash[J]. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 2008, 39(4): 367-373.
- [27] 唐登勇, 胥瑞晨, 张聪, 等. 稻壳灰对水中低浓度 Pb(II) 的吸附特性[J]. *中国农村水利水电*, 2017, 11: 68-72.
- Tang Dengyong, Xu Ruichen, Zhang Cong, et al. Adsorption characteristics of low concentration Pb (II) from water to rice husk ash[J]. *China Rural Water and Hydropower*, 2017, 11: 68-72.
- [28] 陈婷婷. 稻壳灰及改性稻壳灰吸附性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
- Chen Tingting. Study of adsorption property about rice husk ash and modified rice husk ash[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [29] Guo X Y, Zhang S Z, Shan X Q. Adsorption of metal ions on lignin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(1): 134-142.
- [30] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. *环境化学*, 2010, 29(6): 997-1003.
- Wu Zhijian, Liu Haining, Zhang Huifang. Research progress on mechanisms about the effect of ionic strength on adsorption.[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(6): 997-1003.

- [31] Lutzenkirchen J. Ionic strength effects on cation sorption to oxides: Macroscopic observations and their significance in microscopic interpretation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 195(1): 149-155.
- [32] 董亚文. 改性稻壳灰对水中重金属铬和汞的吸附作用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2016.  
Dong Yawen, The adsorption of modified rice husk ash to heavy metal chromium and mercury in water[D]. Harbin: Harbin University of Commerce, 2016.
- [33] 左海强, 刘艳, 张彦博, 等. 稻壳灰吸附剂对重金属铜离子的吸附性能研究[J]. *工业用水与废水*, 2012, 43(4): 58-61.  
Zuo Haiqiang, Liu Yan, Zhang Yanbo, et al. Adsorption capability of rice husk ash adsorption on  $\text{Cu}^{2+}$ [J]. *Industrial Water and Wastewater*, 2012, 43(4): 58-61.
- [34] 段丽琴, 宋金明, 袁华茂, 等. 北黄海獐子岛养殖海域营养盐水平与虾夷扇贝增殖渔获量评估[J]. *生态学报*, 2015, 35(4): 1004-1013.  
Duan Liqin, Song Jinming, Yuan Huamao, et al. Estimation of nutrient level and fishery yield of *Patinopecten yessoensis* in mariculture area near the Zhangzidao Island of the north Yellow Sea[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2015, 35(4): 1004-1013.
- [35] 张继红, 方建光, 王诗欢. 大连獐子岛海域虾夷扇贝养殖容量[J]. *水产学报*, 2008, 32(2): 236-241.  
Zhang Jihong, Fang Jianguang, Wang Shihuan. Carrying capacity for *Patinopecten yessoensis* in Zhang Zidao Island, China[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2008, 32(2): 236-241.
- [36] Nakata Y, Suzuki M, Okutani T, et al. Preparation and properties of  $\text{SiO}_2$  from rice hulls[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1989, 97(8): 842-849.
- [37] Chakraverty A, Mishra P, Banerjee H D. Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica[J]. *Journal of Materials Science*, 1988, 23(1): 21-24.
- [38] Yalçın N, Sevinç V. Studies on silica obtained from rice husk[J]. *Ceramics International*, 2001, 27(2): 219-224.

## Effectiveness and safety of rice husk ash as a seawater silicate fertilizer

LV Jing-jing<sup>1, 2, 3</sup>, ZHANG Guang-tao<sup>1, 3</sup>

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China. 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China. 3. Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China)

**Received:** April 14, 2019

**Key words:** rice husk ash; silicate deficiency; silicate fertilizer; heavy metal

**Abstract:** Rice husk ash (RHA) has the potential to be used as a silicate fertilizer to alleviate silicate deficiency in seawater. This study was conducted to evaluate the fertility and environmental safety of RHA by analyzing the macronutrient-releasing capability and the duration of RHA in seawater in the laboratory and by investigating the temporal variation of heavy metals and Mg content in RHA at two coastal sites in the Jiaozhou Bay. In the laboratory, RHA released the dissolved silicate content continuously for more than 3 months, with rates ranging from 0.31 to 4.15  $\mu\text{mol/g/d}$ . Phosphate release was observed only during the initial 2 weeks, whereas changes in dissolved inorganic nitrogen concentration were not detected. Soaking in natural seawater for 3 weeks increased the concentrations of Cu, Pb, and Hg of RHA but slightly decreased the Cd concentration. This suggested that heavy metal absorptivity of RHA was outcompeted by other metal ions present in large amount in seawater such as Mg. Our results confirmed the potential of RHA as a suitable silicate fertilizer for silicate-limited eutrophicated waters; however, the possibility to use it as either an efficient heavy metal absorber or a releaser could not be confirmed.

(本文编辑: 谭雪静)