李洪达,李 艳,周 薇,等. 稻壳生物炭对矿区重金属复合污染土壤中Cd、Zn形态转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(9): 1856-1865. LI Hong-da, LI Yan, ZHOU Wei, et al. Effects of rice-husk-derived biochar on the morphological transformation of Cd and Zn in mining area soils polluted by heavy metals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(9): 1856-1865.

稻壳生物炭对矿区重金属复合污染土壤中 Cd、Zn 形态转化的影响

李洪达1,李 艳2,周 薇1,吕家珑1*

(1.西北农林科技大学资源环境学院,农业部西北植物营养与农业环境重点实验室,陕西 杨凌 712100;2.陕西省农业环境保护监测站,西安 710003)

摘 要:明确稻壳生物炭的农业生态效应对合理利用其修复矿区重金属复合污染土壤具有重要意义。通过盆栽试验,研究了稻壳 生物炭不同施用量(0、5、10、20、50、100g·kg⁻¹)对重金属复合污染土壤pH、CEC和Cd、Zn赋存形态转化的影响。结果表明:与对照 相比,稻壳生物炭的添加使土壤pH升高0.18~0.29个单位,CEC提高32.89%(5.68 cmol·kg⁻¹);同时,重金属复合污染土壤中弱酸提 取态Cd、Zn分别降低21.88%、19.63%,氧化态Cd、Zn分别降低24.12%、18.62%,可还原态Cd、Zn分别降低13.72%、8.97%;而使残渣 态Cd、Zn分别升高115.56%、39.45%。综上所述,稻壳生物炭的添加提高了矿区重金属复合污染土壤的pH和CEC,促进了重金属 复合污染土壤中Cd、Zn的弱酸提取态、可氧化态和可还原态向化学性质稳定的残渣态转化,降低了土壤重金属的有效性,实现了对 重金属复合污染土壤的修复。

关键词:稻壳生物炭;重金属复合污染;Zn;Cd;化学形态

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)09-1856-10 doi:10.11654/jaes.2018-0167

Effects of rice-husk-derived biochar on the morphological transformation of Cd and Zn in mining area soils polluted by heavy metals

LI Hong-da¹, LI Yan², ZHOU Wei¹, LÜ Jia-long^{1*}

(1.College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-Environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, China; 2. Agricultural Environmental Protection Monitoring Station, Xi' an 710003, China)

Abstract: Understanding the agroecological effects of rice-husk-derived biochar would provide a reference for its rational application in the remediation of heavy-metal-contaminated soil in mining areas. In the present study, a pot trial was carried out to study the effect of the addition of different concentrations of rice-husk-derived biochar(0, 5, 10, 20, 50, 100 $g \cdot kg^{-1}$) on the pH and CEC levels and the morphological transformation of Cd and Zn in heavy-metal-polluted soil. The results indicated that the addition of rice-husk-derived biochar elevated the soil pH and CEC levels by 0.18~0.29 units and 32.89% (5.68 cmol $\cdot kg^{-1}$), respectively. In addition, the weak-acid-extractable Cd and Zn were reduced by 21.88% and 19.63%, respectively, and the oxidation states of Cd and Zn were reduced by 24.12% and 18.62%, respectively. The reducible fractions of Cd and Zn decreased by 13.72% and 8.97%, respectively, but the residual fractions of Cd and Zn increased by 115.56% and 39.45%, respectively, compared to those of the control treatments. Overall, the application of rice-husk-derived biochar ele-

收稿日期:2018-01-30 录用日期:2018-04-27

作者简介:李洪达(1993—),男,内蒙古赤峰市人,硕士研究生,主要从事土壤重金属污染及修复研究。E-mail:18247158654@163.com *通信作者:吕家珑 E-mail:ljlll@nwsuaf.edu.cn

基金项目:陕西省科技统筹创新工程计划项目(2016KTZDNY03-01);陕西省水利科技项目(2016slkj-15)

Project supported: The Key Science and Technology of Co-ordination and Innovation Program of Shaanxi Province, China(2016KTZDNY03-01); The Key Science and Technology of Water Conservancy Program of Shaanxi Province, China(2016slkj-15)

vated the soil pH and CEC and promoted transformation of the weak-acid-extractable, oxidizable, and reducible fractions of Cd and Zn into chemically stable residual fractions, which could positively reduce the bioavailability of heavy metals in heavy-metal-polluted soil near mining areas.

Keywords: rice-husk-derived biochar; heavy metal contamination; Zn; Cd; chemical form

土壤是人类赖以生存的基础,但随着城市化进程 的加快和工业的快速发展,土壤污染问题日益突出, 特别是重金属污染日趋严重[1-3]。重金属污染已遍及 世界各地,特别是中国等发展中国家,由于社会经济 发展的需要,中国大力发展金属矿业开采与冶炼,已 经成为全球最大的重金属、类金属生产国和消费国之 一個。已有矿产资源有171个,矿产资源储量占世界 矿产资源总量的12%55。矿物开采、冶炼往往会造成 重金属的复合污染,而且具有污染范围广、持续时间 长、污染隐蔽性强、无法被生物降解等特点[6-9]。其 中,Cd因具有高毒性、非生物降解性和潜在致癌性, 对生态环境和人体健康构成严重威胁^[10];Zn是生物必 需的营养元素,但土壤中的Zn含量过高会抑制生物 生长,并通过食物链危害人类健康^[11]。因此,矿区Cd、 Zn重金属污染土壤的修复具有重要的现实意义。

生物炭是指生物质在高温限氧条件下热裂解而 形成的稳定的富碳产物,制备原料来源广泛,生产工 艺简单[12]。具有高度发达的孔隙、较大的比表面积、 丰富的表面活性官能团、较高的有机质及植物生长所 需的营养元素[13-15]。施用生物炭可提高土壤pH值、 增加土壤的阳离子交换量(CEC)及有机质含量,有效 降低土壤中重金属和农药对植物的毒害,还可以调节 土壤的孔隙度和提高其保水能力,促进土壤养分循环 和植物生长[16-17]。另外,生物炭对重金属具有显著的 吸附性能[18-19]。目前,生物炭作为一种对环境友好的 新型吸附材料在提高重金属稳定性、控制污染和修复 土壤等方面具有非常广阔的发展前景,也倍受研究人 员的关注^[20-22]。Beesly等^[23]研究发现,添加硬木生物 炭到污染土壤后,Zn和Cd的浓度显著降低,尤其是 Cd,其在土壤孔隙水中的浓度为原来的1/10。周建斌 等[24]研究了棉秆炭对Cd污染土壤的修复,发现以微 孔为主的棉秆炭能够通过吸附或共沉淀作用降低土 壤中Cd的生物有效性。Houben等^[25]研究发现,芒草 生物炭施于被污染土壤中会降低Cd、Pb、Zn的生物有 效性。王丹丹等^[26]研究发现,添加10g·kg⁻¹牛粪生物 炭,土壤pH值升高了0.1,土壤残渣态Cd含量升高 77.71%,牛粪生物炭对土壤Cd具有良好的钝化作用。

张伟明等四研究发现,生物炭对土壤中有效态Cd的 影响从开始的活化作用,逐渐转变为固化作用。王 晨^[28]研究了不同原料制备的生物炭对土壤Zn、Cd形 态的影响,结果表明,土壤中Zn、Cd能被生物炭有效 固定,且生物炭添加量越大,固定效果越好。根据生 物炭种类的不同,研究结果也不尽相同。目前生物炭 对重金属影响的相关研究较多,而关于生物炭对矿区 复合污染土壤的重金属形态转化的研究报道有限。

另外,适用于土壤重金属形态分析的诸多方法 中,以Tessier和BCR法最为权威,应用广泛。Tessier 法有一定的代表性,但实验周期长,提取过程中容易 受多种条件的制约。BCR法采用大量的提取液,与 Tessier法等相比,提取流程更简便,更适宜于高灵敏 度的分析仪器^[29]。研究人员发现BCR法在测定土壤 重金属方面具有明显优势,效果明显优于Tessier法, 建议今后在土壤重金属全量测定与土壤环境效应评 价方面可以选用BCR法^[30-31]。

鉴于此,本文拟以稻壳生物炭为实验材料,以矿 区重金属复合污染土壤中的Cd和Zn为研究对象,进 行盆栽试验,选用BCR法对土壤中不同形态的Cd、Zn 进行提取,探讨不同添加量的稻壳生物炭对土壤中重 金属Cd、Zn形态变化以及土壤pH、CEC的影响,从而 探究其对重金属Cd、Zn的钝化效果,为稻壳生物炭在 重金属复合污染土壤修复中的应用提供试验基础和 数据支撑,也为矿区土壤重金属污染控制技术研发开 拓新的思路。

材料与方法 1

1.1 供试材料

供试土壤来源于中国四大Pb、Zn矿基地之一的 陕西凤县Zn冶炼厂周边。土壤类型属于砂砾质褐 土。取样深度为0~20 cm。样品经风干处理后,混合 均匀,挑去肉眼可见细根,过筛备用。土壤的基本理 化性质见表1。

生物炭为一级稻壳生物炭,购买于浙江国美园艺 有限公司。其基本理化性质见表2。

小白菜品种为金旱生,购买于陕西秦兴种苗有限

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested soils	
测定项目	数值
pH	8.5
全氮/g·kg ⁻¹	1.06
有效磷/mg·kg ⁻¹	17.50
有效钾/mg·kg ⁻¹	295.53
阳离子交换量(CEC)/cmol·kg ⁻¹	17.25
全镉/mg·kg ⁻¹	23.50
全锌/mg·kg ⁻¹	2 229.45
全铜/mg·kg ⁻¹	39.16
全铅/mg·kg⁻¹	271.86
全镍/mg·kg ⁻¹	39.78

表2 稻壳生物炭基本理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of husk-based biochar

测定项目	数值
рН	9.10
全氮/g·kg ⁻¹	1.76
有效磷/mg·kg ⁻¹	290.75
速效钾/mg·kg ⁻¹	2 349.49
阳离子交换量(CEC)/cmol·kg ⁻¹	12.77
钾/g・kg ⁻¹	13.20
钠/g・kg ⁻¹	2.01
钙/g·kg ⁻¹	9.80
镁/g•kg ⁻¹	4.05
比表面积(BET)/m ² ·g ⁻¹	108.15
孔隙度/cm ³ ·g ⁻¹	16.5
总碳量/g·kg ⁻¹	586
全镉/mg·kg ⁻¹	—
全锌/mg·kg ⁻¹	_
全铜/mg·kg ⁻¹	—
全铅/mg·kg⁻¹	—
全镍/mg·kg ⁻¹	—

注:"一"代表低于检出限。

Note: "-"means lower than the detection limit.

公司。

1.2 试验处理

试验于2017年在西北农林科技大学南校区科研 教学网棚试验区进行。按照试验目的共设6个处理, 采用随机区组设计,每个处理3个重复。生物炭用量 分别为5、10、20、50、100g·kg⁻¹,分别标记为T1、T2、 T3、T4、T5,并以不施稻壳生物炭(T0)作为对照,每盆 (口径25 cm,高20 cm)装土2.0 kg。于2017年7月15 日播种,每盆3穴,每穴种子3粒,定苗1株,至2017 年9月1日收获,生长周期为45 d。种植小白菜前两

农业环境科学学报 第37卷第9期

个星期,先将生物炭按试验设置的用量与土壤混合均 匀平衡老化两个星期后播种。肥料用量为:N 200 mg·kg⁻¹、P₂O₅ 200 mg·kg⁻¹、K₂O 150 mg·kg⁻¹,分别以尿 素、磷酸氢二铵和硫酸钾施入。根据植物生长需要浇 蒸馏水,全生育期保持土壤质量含水量为田间最大持 水量的60%,浇水流出来的水和洗托盘的水收集后倒 在对应的花盆中,适时进行杀虫、除草。收获后,采集 盆内土壤,于室温风干后分别过20目和100目筛,用 于理化性质的测定以及重金属Cd、Zn形态的分析。

1.3 分析与测定方法

土壤和生物炭pH值、有机质(OM)、阳离子交换量(CEC)、全氮、有效磷、有效钾、钠、镁、钾、钙的测定参照《土壤农化分析》³²¹,采用BCR连续提取法^[33]测定 土壤中Zn、Cd不同化学形态的含量,提取顺序为弱酸 提取态、可还原态、可氧化态3种类型。将提取后的 土壤残渣用去离子水清洗,采用HCl-HNO₃-HClO₄法 消解后测定残渣态。重金属全量采用HCl-HNO₃-HF-HClO₄消煮法;土壤重金属全量以及各形态Zn、 Cd含量用火焰原子吸收分光光度计测定。

1.4 数据统计

测定数据采用 Microsoft Excel 2007 软件进行数据录入和整理,利用 SPSS 17.0、Origin 2015 软件进行统计分析和做图。处理间方差分析采用 Duncan 法在 0.05 水平下进行。

2 结果与讨论

2.1 对复合污染土壤 pH 的影响

土壤pH值是影响土壤中重金属活性的关键因素。 图1显示了添加稻壳生物炭后各处理pH的变化。可 见,当稻壳生物炭用量≤10g·kg⁻¹时,各处理土壤pH较 对照处理(T0)相比无显著差异;在稻壳生物炭用量≥ 20g·kg⁻¹时达显著差异,与对照处理(T0)相比,T3、 T4、T5显著提高了土壤pH,使其提高了0.18~0.29个 单位,T3与T4之间、T4与T5之间没有显著差异,T5提 高幅度最大。

2.2 对复合污染土壤CEC的影响

作物收获后,对土壤阳离子交换量(CEC)进行测 定分析,结果如图2所示,可见,随着生物炭的添加, 土壤的CEC出现先增高后降低的趋势,与对照处理 (T0)相比,T1、T2、T3、T4、T5处理分别升高了 12.22%、15.87%、32.89%、28.43%、18.53%,最高值是 T3处理的22.95 cmol·kg⁻¹,比T0处理提高了32.89%。 由此可以看出,添加稻壳生物炭可显著提高土壤CEC



图1 生物炭对土壤 pH 值的影响

Figure 1 Influence of biochar additions on soil pH



Figure 2 Influence of biochar additions on soil CEC

含量。

2.3 对复合污染土壤中Cd、Zn形态的影响

2.3.1 对复合污染土壤弱酸提取态 Cd、Zn 的影响

图 3、图 4 显示了添加稻壳生物炭后土壤弱酸提 取态 Cd、Zn 的含量变化,由图 3 可见,相较于对照处 理(11.97 mg·kg⁻¹),弱酸提取态 Cd 含量降低 1.75% ~ 21.88%,稻壳生物炭用量越高,弱酸提取态 Cd 含量降 低幅度越大,当稻壳生物炭用量≥10 g·kg⁻¹时,各处理 与对照处理相比达显著差异,当稻壳生物炭用量≥50 g·kg⁻¹时,随着稻壳生物炭用量的增加 T4、T5 处理之 间没有显著差异。

由图4可见,当稻壳生物炭添加量≥20g·kg⁻¹时, 弱酸提取态Zn较对照处理(543.90 mg·kg⁻¹)相比达显 著差异,T3、T4、T5分别降低12.39%、16.51%、 19.63%;随着稻壳生物炭用量的增加T4、T5处理之间 没有显著差异。

由弱酸提取态Cd、Zn含量变化可以看出,在稻壳



图3 生物炭对弱酸提取态Cd的影响

Figure 3 Influence of biochar additions on weak acid extracted Cd



Figure 4 Influence of biochar additions on weak acid extracted Zn

生物炭用量≥50 g·kg⁻¹时,各处理之间无显著差异,由 此可以推测,污染土壤中弱酸提取态 Cd、Zn含量并不 是随着稻壳生物炭添加量的增加无限降低,当稻壳生 物炭添加量达到一定量时,弱酸提取态 Cd、Zn含量降 低幅度会缩小或趋于恒定。在稻壳生物炭用量达 10 g·kg⁻¹时,弱酸提取态 Cd含量与对照处理相比达显著 差异而且降低幅度(11.52%)高于弱酸提取态 Zn的降 低幅度(9.60%)。由此可见,稻壳生物炭的添加均降 低了复合污染土壤中弱酸提取态 Cd、Zn的含量,对弱 酸提取态 Cd的降低效果要稍优于 Zn。可能是由于复 合污染土壤中残渣态 Zn 高于残渣态 Cd所占总量的 比例,Zn 的存在形式更加稳定,残渣态含量较高,从 而导致稻壳生物炭对 Cd 的修复效果优于 Zn。

2.3.2 对复合污染土壤可还原态、可氧化态 Cd、Zn 的影响

土壤中可还原态 Cd、Zn 含量的变化如图 5、图 6 所示。由图 5 可见,当稻壳生物炭用量≤20 g·kg⁻¹时, 相较于对照处理(1.60 mg·kg⁻¹),各处理可还原态 Cd 含量差异不显著,当稻壳生物炭用量≥50 g·kg⁻¹时,各 1860

处理与对照相比达显著差异,稻壳生物炭用量越高, 弱酸提取态 Cd含量降低幅度越大,T4、T5处理可还 原态 Cd分别降低8.26%、13.72%。

由图6可见,当稻壳生物炭用量≤50g·kg⁻¹时,相 较于对照处理(775.20mg·kg⁻¹),各处理可还原态Zn 含量差异不显著,当稻壳生物炭用量达到100g·kg⁻¹ 时,与对照相比达显著差异,降低幅度为8.97%。

图 7、图 8 分别显示了土壤中可氧化态 Cd、Zn 含 量变化,由图 7 可见,随着稻壳生物炭添加量的增加, 土壤可氧化态 Cd 含量呈现降低的趋势,当稻壳生物 炭添加量≥20 g·kg⁻¹时,相较于对照处理(7.87 mg· kg⁻¹),各处理达显著差异,T3处理可氧化态 Cd 含量降 低 13.75%;当稻壳生物炭添加量为 100 g·kg⁻¹时,可 氧化态 Cd 含量降低程度达到最大为 24.12%。

由图 8 可以看出,稻壳生物炭的施用能显著降低 土壤可氧化态 Zn 含量,当稻壳生物炭添加量≥20 g· kg⁻¹时,各处理较对照处理(108.52 mg·kg⁻¹)相比达显 著差异,T3、T4、T5 处理可氧化态 Zn 含量分别降低 13.10%、11.83%、18.62%。



Figure 5 Influence of biochar additions on reducible Cd







图7 生物炭对可氧化态Cd的影响







由此可知,稻壳生物炭的施用可有效降低复合污 染土壤中可氧化态 Cd、Zn 的含量,且当稻壳生物炭添 加量≥20g·kg⁻¹时,各处理可氧化态 Cd、Zn 的含量与 对照相比达显著差异。可氧化态 Cd、Zn 相比,可氧化 态 Zn 含量降低幅度仍低于可氧化态 Cd。

2.3.3 对复合污染土壤残渣态Cd、Zn的影响

图 9、图 10 为添加稻壳生物炭后,土壤中残渣态 Cd、Zn 的含量变化。由图 9 可见,添加稻壳生物炭后, 各处理土壤残渣态 Cd较对照处理(0.45 mg·kg⁻¹)均有 不同程度的升高,各处理之间差异显著;残渣态 Cd含 量增加幅度为 15.56%~115.56%。可见,添加稻壳生 物炭对污染土壤中残渣态 Cd含量的影响显著。

由图10可见,随稻壳生物炭添加量的增加,土壤中 残渣态Zn含量明显增加,增加幅度为10.47%~39.45%, 其中T2、T3、T4、T5处理与对照(567.20 mg·kg⁻¹)处理 相比达显著差异;而当稻壳生物炭添加量在10~100 g·kg⁻¹时,各处理残渣态Zn含量随稻壳生物炭添加量 的增加并无显著差异。

由此可知,稻壳生物炭的施用可有效提高复合污





Figure 9 Influence of biochar additions on residual Cd

染土壤中残渣态 Cd、Zn的含量,并随着稻壳生物炭添加量的增加而逐渐升高,在添加量为100g·kg⁻¹时,残 渣态 Cd、Zn的含量最高,与对照处理相比分别增加 115.56%、39.45%。

本试验中,稻壳生物炭的添加提高了土壤pH和 CEC含量,主要原因是由于稻壳生物炭本身呈碱性 (pH=9.10), 施入土壤后, 对土壤酸度起到中和作 用^[34]。同时,稻壳生物炭中灰分含有较多的钙、镁、 钾、钠等盐基离子,且都呈可溶态,施入土壤后提高了 土壤的盐基饱和度,盐基离子进行交换反应,降低土 壤H⁺及交换性Al³⁺水平,从而使土壤pH升高^[35]。土壤 CEC是指一定条件下,单位质量土壤吸附全部可交换 阳离子的物质的量,是衡量和评价土壤保肥能力的重 要指标之一,同时也是衡量土壤吸附或固定活性重金 属能力的重要参考[36]。同时土壤胶体表面的可变电 荷受土壤pH的影响极大,稻壳生物炭作为土壤改良 剂添加到土壤中,通过改变土壤 pH和有机质而引起 土壤CEC的变化^[37]。相关研究人员发现,随着生物炭 滞留土壤时间的延长,其表面在生物氧化和非生物氧 化共同作用下,会形成更多的含氧官能团,增加其表 面电荷量,而且生物炭具有微孔结构和较强的吸附作 用,使其能够吸收更多的矿物元素,其在土壤中存在 自由颗粒,也易与土壤胶体中颗粒形成的有机、无机 复合体以及土壤团聚体,同时,有机-无机复合矿物的 形成导致了生物炭的缓慢氧化,土壤胶粒表层的阳离 子吸附位点也因此增多,从而导致土壤CEC值的升 高[38-39]。然而,生物炭由于材料的不同,其施入土壤 后对土壤 CEC 的影响程度也不尽相同,还有待进一 步研究。

重金属以不同形态存在于土壤中,不同形态的迁





Figure 10 Influence of biochar additions on residual Zn

移能力和生物毒性差异较大^[40]。根据BCR顺序提取 法将土壤重金属的形态分为弱酸提取态、可还原态、 可氧化态和残渣态四种形态^[41]。弱酸提取态具有较 强的迁移性而且能被植物直接吸收利用;可还原态和 可氧化态在一定条件下可以转化为弱酸提取态,间接 被植物吸收利用^[42]。一般来说,这三种形态之和的质 量分数越高,其生物有效性就越大,污染程度就越 大^[43]。残渣态固定在土壤晶格中,很难被生物利用, 因此被认为是无效态^[44]。有效态所占比例越多,土壤 重金属越活跃,重金属的生物有效性越高;相反,存在 的残渣态越多,重金属的生物利用度越低^[45-46]。

本实验中复合污染土壤中Cd、Zn各形态含量均 不同,Cd各形态含量由高到低依次为弱酸提取态>可 还原态>可氧化态>残渣态;Zn各形态含量由高到低 依次为可还原态>弱酸提取态>残渣态>可氧化态;实 验结果表明,稻壳生物炭的不同处理对污染土壤中 Cd、Zn 的不同形态影响不同。稻壳生物炭的施入可 明显降低污染土壤中Cd、Zn的弱酸提取态、可还原 态和可氧化态,并使残渣态Cd、Zn含量明显升高。 因此,生物炭可以促进其他三种形态向残渣态的转 化[47]。这是因为生物炭的应用可以改变土壤的理化 性质,尤其是对土壤pH的影响,土壤pH可以决定土 壤矿物的溶解-沉淀、吸附-解吸等反应过程[48];pH对 土壤矿物溶解度的影响大于其他因素[49]。同时,生物 炭比表面积大、具有多孔性,可通过吸附作用降低重 金属的溶解、迁移、转化和生物毒性[50-51]。而且,生物 炭硅含量高,施入土壤后增加了土壤有效硅含量,硅 酸根离子与土壤 Cd、Zn 离子形成性质稳定的硅酸盐 沉淀,促进其向残渣态Cd、Zn的转化,从而增加残渣 态 Cd、Zn 的含量^[52]。前人的研究也指出,生物炭本

农业环境科学学报 第37卷第9期

身含有碱性物质,大量添加使用后有利于提高土壤 pH值,生物炭表面有更加发达的孔隙结构,可通过 物理吸附或表面官能团吸附截留土壤中溶解态的 重金属^[42];生物质炭具有相对较高的比表面积,可以 提高生物质炭与重金属离子的接触面积,固定游离的 重金属离子^[53]。

许超等^[54]研究表明,生物炭的应用可以提高土壤 pH值和CEC含量,可促进重金属的有效态向残渣态 转化,这与本文的研究结果类似。这主要是因为部分 土壤酸性物质被生物炭中和,土壤溶液中的碱性基团 如OH⁻,SiO²₃和CO²₃逐渐增加,促进了氢氧化物、硅酸 盐沉淀的生成,然后减少有效态重金属的含量^[55-56]。 同时,随着土壤pH值、CEC的增加,土壤黏粒矿物、水 合氧化物和土壤有机质表面负电荷增加,因此提高了 土壤中重金属离子的电吸附能力^[57];随着土壤pH的 增加,土壤重金属的阳离子逐渐转化为羟基,增强了 重金属离子与土壤吸附位点的结合,因此,重金属离 子可以被吸收并通过土壤胶体固定^[58]。此外,生物炭 直接参与重金属离子的固定,即羧基、酚羟基等含氧 官能团与生物炭表面结合,有助于通过螯合作用与重 金属离子形成不溶性包合物和复合物^[59]。

此外,生物炭的施用会影响土壤微生物群落结构,进而影响土壤重金属形态的变化^[60]。生物炭的孔 隙结构可以吸收大量有机物质、气体、土壤养分、土壤 水分等,为微生物提供更好的生长环境^[61];另一方面, 生物炭可以与土壤结合,改变土壤通气结构,促进土 壤团聚体形成,增加土壤温度^[62],从而促进一些土壤 微生物的生长和繁殖,尤其是土壤丛枝菌根(AM)和 外生菌根(EM)可以与重金属结合,抑制重金属的迁 移,降低其毒性作用^[63-64]。此外,生物炭的施用可显 著增加土壤脲酶、过氧化氢酶和酸性磷酸酶的活性, 从而诱发重金属离子螯合,降低重金属活性,减少其 对生态环境的危害^[65-66]。

本研究通过施用稻壳生物炭后,土壤中Cd和Zn 的化学形态响应状况不同。这种差异可能和土壤环 境,如土壤pH和土壤重金属污染状况有关;此外,生 物炭自身特性及其施用对土壤环境影响的差异可能 会导致不同生物炭的施用效应不尽相同。生物炭对 土壤重金属形态迁移转化的影响作用机制需进一步 研究,同时,应增加生物炭对土壤重金属污染长期定 位实验,进一步阐述生物炭对土壤重金属污染治理机 制,以便在综合分析土壤污染状况以及考虑不同原料 制备生物炭的成本的前提下,选择最优的修复材料及 施用方案。

3 结论

(1)稻壳生物炭的施加能有效提高矿区重金属复 合污染土壤的pH和CEC含量;

(2)在重金属复合污染土壤中,稻壳生物炭施加 可促进复合污染土壤中部分Cd、Zn的弱酸提取态、可 氧化态和可还原态向化学性质稳定的残渣态转化;

(3)相比较而言,稻壳生物炭的施用对重金属复 合污染土壤中Cd的修复效果优于Zn的修复效果。

参考文献:

张连科,刘心宇,王维大,等.两种油料作物秸秆生物炭对土壤中铅的钝化修复[J].生态环境学报,2018,27(1):166-173.
 ZHANG Lian-ke, LIU Xin-yu, WANG Wei-da, et al. Passivation and remediation of lead in soil by biochar from two oil crops[J]. Journal of Ecology and Environment, 2018, 27(1):166-173.

[2] 王 红,夏 雯,卢 平,等.生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附 特性[J].环境科学,2017,38(9):3944-3952.
WANG Hong, XIA Wen, LU Ping, et al. Adsorption characteristics of biochar on lead and zinc in soils[J]. Journal of Environmental Science.

2017, 38(9): 3944-3952. [3] 代允超, 吕家珑, 曹莹菲, 等. 石灰和有机质对不同性质镉污染土壤 中镉有效性的影响[J]. 农业环境科学报, 2014, 33(3): 514-519.

DAI Yun-chao, LÜ Jia-long, CAO Ying-fei, et al. Effects of lime and organic matter on cadmium availability in cadmium contaminated soils of different nature[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33 (3):514-519.

- [4] Li Z, Ma Z, van der Kuijp T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2014, 468–469:843–853.
- [5] Hu X, Zhang Y, Ding Z, et al. Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM2.5 in Nanjing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 57(57): 146–152.
- [6] Acosta J A, Faz A, Martínez-Martínez S, et al. Multivariate statistical and GIS-based approach to evaluate heavy metals behavior in mine sites for future reclamation[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2011, 109(1);8-17.
- [7] 胡振琪, 凌海明. 金属矿山污染土地修复技术及实例研究[J]. 金属 矿山, 2003(6):53-56.

HU Zhen-qi, LING Hai-ming. Remediation techniques and examples of contaminated land in metal mines[J]. *Journal of Metal Mine*, 2003 (6):53–56.

[8] 侯艳伟, 池海峰, 毕丽君. 生物炭施用对矿区污染农田土壤上油菜 生长和重金属富集的影响[J]. 生态环境学报, 2014(6):1057-1063. HOU Yan-wei, CHI Hai-feng, BI Li-jun. Effects of biochar application on rape growth and heavy metal accumulation in contaminated farmland soils in mining areas[J]. Journal of Ecology and Environment, 2014(6):1057-1063.

- [9] Bozkurt S, Moreno L, Neretnieks I. Long-term processes in waste deposits[J]. Science of the Total Environment, 2000, 250(1):101-121.
- [10] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, et al. Remediation of heavy metal (loid)s contaminated soils—to mobilize or to immobilize
 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 266(4):141-166.
- [11] Chasapis C T, Loutsidou A C, Spiliopoulou C A, et al. Zinc and human health: An update[J]. Archives of Toxicology, 2012, 86(4):521.
- [12] Jeffery S, Verheijen F G A, van der Velde M, et al. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using metal-analysis[J]. Agriculture Ecosystems & Environment, 2011, 144(1):175-187.
- [13] 郑庆福, 王永和, 孙月光, 等. 不同物料和炭化方式制备生物炭结构性质的FTIR研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(4):962–966.
 ZHENG Qing-fu, WANG Yong-he, SUN Yue-guang, et al. FTIR study on the structure of biochar prepared by different materials and carbonization[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(4): 962–966.
- [14] 姚红宇, 唐光木, 葛春辉, 等. 炭化温度和时间与棉杆炭特性及元素组成的相关关系[J]. 农业工程学报, 2013, 29(7):199-206.
 YAO Hong-yu, TANG Guang-mu, GE Chun-hui, et al. Correlationship between charring temperature and time and carbon characteristics and elemental composition of cotton stalk[J]. *Journal of Agricultural Engineering*, 2013, 29(7):199-206.
- [15] 朱继荣, 韦绪好, 祝鹏飞, 等. 施用生物炭抑制塌陷区复垦土壤硝化作用[J]. 农业工程学报, 2015, 31(7):264-271.
 ZHU Ji-rong, WEI Xu-hao, ZHU Peng-fei, et al. Application of biochar in inhibiting nitrification in reclaimed soil in subsidence area[J]. *Journal of Agricultural Engineering*, 2015, 31(7):264-271.
- [16] 王维锦,李 彬,李恋卿,等. 低温热裂解处理对猪粪中重金属的 钝化效应[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(5):994-1000.
 WANG Wei-jin, LI Bin, LI Lian-qing, et al. Valice passivation effect of heavy pyrolysis of pig manure treated by low temperature pyrolysis
 [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(5):994-1000.
- [17] 张阿凤, 潘根兴, 李恋卿. 生物黑炭及其增汇减排与改良土壤意义
 [J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(12):2459-2463.
 ZHANG A-feng, PAN Gen-xing, LI Lian-qing. Biological black charcoal and its additional sinks to reduce emissions and improve soil significance[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(12): 2459-2463.
- [18] Zheng R L, Cai C, Liang J H, et al. The effects of biochars from rice residue on the formation of iron plaque and the accumulation of Cd, Zn, Pb, As in rice(*Oryza sativa* L.) seedlings[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(7):856-862.
- [19] Yang X, Liu J, Mcgrouther K, et al. Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil[J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2016, 23(2):974-984.
- [20] Saito Y, Mori M, Shida S, et al. Formaldehyde adsorption and desorption properties of wood-based charcoal[J]. Journal of the Japan Wood Research Society, 2000, 46:596-601.

- [21] Mohan D, Pittman C U, Steele P H. Pyrolysis of wood/biomass for biooil: A critical review[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(3):848-889.
- [22] Kramer R W, Kujawinski E B, Hatcher P G. Identification of black carbon derived structures in a volcanic ash soil humic acid by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(12):3387-3395.
- [23] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(6):2282-2287.
- [24] 周建斌, 邓丛静, 陈金林, 等. 棉秆炭对 Cd 污染土壤的修复效果[J]. 生态环境学报, 2008, 17(5):1857-1860. ZHOU Jian-bin, DENG Cong-jing, CHEN Jin-lin, et al. Effect of cotton stalks on Cd contaminated soils[J]. Journal of Ecology and Environment, 2008, 17(5):1857-1860.
- [25] Houben D, Evrard L, Sonnet P. Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.) [J]. *Biomass* & *Bioenergy*, 2013, 57(11):196-204.
- [26] 王丹丹, 林静雯, 张 岩, 等. 牛粪生物炭对 Cd^{*t}的吸附影响因素及 特性[J]. 环境工程学报, 2015, 9(7):3197-3203.
 WANG Dan-dan, LIN Jing-wen, ZHANG Yan, et al. An influencing factors and characteristics of biosorption of cattle manure on Cd²⁺[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(7):3197-3203.
- [27] 张伟明, 孟 军, 王嘉字, 等. 生物炭对水稻根系形态与生理特性 及产量的影响[J]. 作物学报, 2013, 39(8):1445-1451. ZHANG Wei-ming, MENG Jun, WANG Jia-yu, et al. Effects of biochar on root morphological and physiological characteristics and yield of rice[J]. Journal of Crop, 2013, 39(8):1445-1451.
- [28] 王 晨.4种原料制备的生物炭对土壤Zn、Cd形态及土壤酶活性的影响[D].泰安:山东农业大学,2016.
 WANG Chen. Effects of biochar prepared from four kinds of raw materials on soil Zn and Cd forms and soil enzyme activities[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2016.
- [29] 张 羽. 土壤中重金属钒生物有效性的分析方法研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2014.

ZHANG Yu. Study on the analytical method of bioavailability of heavy metal vanadium in soil[D]. Ji'nan: Shandong Normal University, 2014.

[30] 王 鹏.北京某公路两侧土壤重金属污染现状及风险评价研究
 [D].北京:北京建筑大学, 2014.
 WANG Peng. Study on the status and risk assessment of soil pollution by heavy metals on both sides of a highway in Beijing[D]. Beijing; Bei-

jing University of Civil Engineering and Architecture, 2014.

- [31] 王国莉, 陈孟君, 范红英, 等. 四种土壤重金属形态分析方法的对比研究[J]. 浙江农业学报, 2015, 27(11):1977-1983.
 WANG Guo-li, CHEN Meng-jun, FAN Hong-ying, et al. Comparative study on speciation analysis of four heavy metals in soils[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2015, 27(11):1977-1983.
- [32] 鲍士旦. 土壤农化分析. 3版[M]. 北京:中国农业出版社, 2000.
 BAO Shi-dan. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. 3rd Edition. Beijing: China Agricultural Press, 2000.

农业环境科学学报 第37卷第9期

- [33] Quevauviller P, Rauret G, López-Sánchez J F, et al. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure[J]. *Science of the Total Environment*, 1997, 205(2-3):223-234.
- [34] 袁金华, 徐仁扣. 稻壳制备的生物质炭对红壤和黄棕壤酸度的改良效果[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(5):472-476.
 YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. Effects of biomass carbon prepared from rice husk on acidity of red soil and yellow brown soil[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2010, 26(5):472-476.
- [35] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3):3488-3497.
- [36] 陈红霞, 杜章留, 郭 伟, 等. 施用生物炭对华北平原农田土壤容 重、阳离子交换量和颗粒有机质含量的影响[J]. 应用生态学报, 2011, 22(11):2930-2934.

CHEN Hong-xia, DU Zhang-liu, GUO Wei, et al. Effects of biochar application on soil bulk density, cation exchange capacity, and particulate organic matter content of farmland in the North China Plain[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2011, 22(11):2930-2934.

[37] 李衍亮,黄玉芬,魏 岚,等.施用生物炭对重金属污染农田土壤 改良及玉米生长的影响[J].农业环境科学学报,2017,36(11): 2233-2239.

LI Yan-liang, HUANG Yu-fen, WEI Lan, et al. Effects of biochar application on soil improvement and corn growth in farmland contaminated with heavy metals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(11):2233-2239.

- [38] Cui L, Pan G, Li L, et al. Continuous immobilization of cadmium and lead in biochar amended contaminated paddy soil: A five-year field experiment[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 93:1–8.
- [39] 杨惟薇, 张超兰, 潘丽萍, 等. 水稻秸秆和蚕沙生物炭对玉米植株 镉累积的影响[J]. 西南农业学报, 2017, 30(5):1115-1120. YANG Wei-wei, ZHANG Chao-lan, PAN Li-ping, et al. Effects of biochars from rice straw and silkworms on Cd accumulation in maize plants[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2017, 30 (5):1115-1120.
- [40] Khan S, Chao C, Waqas M, et al. Sewage sludge biochar influence upon rice (*Oryza sativa* L) yield, metal bioaccumulation and greenhouse gas emissions from acidic paddy soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15):8624–8632.
- [41] Wali A, Colinet G, Ksibi M. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction in soils contaminated by phosphogypsum in sfax, tunisia[J]. Environmental Research Engineering & Management, 2015, 70(4):14-26.
- [42] 刘晶晶,杨 兴,陆扣萍,等.生物质炭对土壤重金属形态转化及 其有效性的影响[J].环境科学学报,2015,35(11):3679-3687.
 LIU Jing-jing, YANG Xing, LU Kou-ping, et al. Effects of biomass carbon on the transformation and availability of heavy metals in soil
 [J]. Journal of Environmental Science, 2015, 35(11):3679-3687.
- [43] 于瑞莲, 胡恭任. 土壤中重金属污染源解析研究进展[J]. 有色金属 工程, 2008, 60(4):158-165.

YU Rui-lian, HU Gong-ren. Research progress of analytical ap-

proaches for heavy metal pollution in soils[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2008, 60(4):158-165.

- [44] 陈茂林, 胡 忻, 王 超. 我国部分城市污泥中重金属元素形态的 研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(6):1102-1105. CHEN Mao-lin, HU Xin, WANG Chao. Fraction and bioavailability of heavy metal elements in sewage sludges[J]. Journal of Agro-environmental Science, 2004, 23(6):1102-1105.
- [45] O' Dell R, Silk W, Green P, et al. Compost amendment of Cu-Zn minespoil reduces toxic bioavailable heavy metal concentrations and promotes establishment and biomass production of *Bromus carinatus* (Hook and Arn.) [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148 (1): 115– 124.
- [46] Reeves R D, Baker A J M. Metal-accumulating plants[M]//Raskink, B D Ensley. Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean up the environment. New York: John Wilcy & Sons, 2000.
- [47] Ahmad M, Soo L S, Yang J E, et al. Effects of soil dilution and amendments (mussel shell, cow bone, and biochar) on Pb availability and phytotoxicity in military shooting range soil[J]. *Ecotoxicology & Envi*ronmental Safety, 2012, 79(4):225-231.
- [48] Motto H L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils[J]. Environmental Pollution, 2000, 107(1):153–158.
- [49] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, et al. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(8):935–940.
- [50] Chen Z, Yuan F, Yiliang X U, et al. Adsorption of Pb²⁺ by rice straw derived-biochar and its influential factors[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(4):769-776.
- [51] Neumann D, zur Nieden U. Silicon and heavy metal tolerance of higher plants[J]. *Phytochemistry*, 2001, 56(7):685–692.
- [52] 高瑞丽,唐 茂,付庆灵,等.生物炭、蒙脱石及其混合添加对复合 污染土壤中重金属形态的影响[J].环境科学,2017,38(1):361-367.

GAO Rui-li, TANG Mao, FU Qing-ling, et al. Effect of biochar, montmorillonite and their mixture on the form of heavy metals in soils contaminated by compound[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(1):361– 367.

- [53] Cui H, Zhou J, Zhao Q, et al. Fractions of Cu, Cd, and enzyme activities in a contaminated soil as affected by applications of micro-and nanohydroxyapatite[J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2013, 13 (4) : 742-752.
- [54] 许 超, 林晓滨, 吴启堂, 等. 淹水条件下生物炭对污染土壤重金 属有效性及养分含量的影响[J]. 水土保持学报, 2012, 26(6):194-198.

XU Chao, LIN Xiao-bin, WU Qi-tang, et al. Impacts of biochar on availability of heavy metals and nutrient content of contaminated soil under waterlogged conditions[J]. *Journal of Soil & Water Conservation*, 2012, 26(6): 194–198.

[55]杨惟薇,张超兰,曹美珠,等.4种生物炭对镉污染潮土钝化修复效 果研究[J].水土保持学报,2015,29(1):239-243.

YANG Wei-wei, ZHANG Chao-lan, CAO Mei-zhu, et al. Immobilization and remediation of cadmium contaminated soil with four kinds of biochars[J]. Journal of Soil & Water Conservation, 2015, 29(1):239-243.

- [56] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, et al. Cadmium sorption and desorption in soils: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2012, 42(5):489–533.
- [57] Salt D E, Blaylock M, Kumar N P, et al. Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants[J]. *Bio/technology*, 1995, 13(5):468-474.
- [58] 侯艳伟,曾月芬,安增莉.生物炭施用对污染红壤中重金属化学形态的影响[J].内蒙古大学学报(自然科学版),2011,42(4):460-466.

HOU Yan-wei, ZENG Yue-fen, AN Zeng-li . Effects of the application of biochar on the chemical fraction of heavy metals in polluted red soil[J]. *Journal of Inner Mongolia University (Natural Science Edition)*, 2011, 42(4):460-466.

- [59] Caporale A G, Pigna M, Sommella A, et al. Effect of pruning-derived biochar on heavy metals removal and water dynamics[J]. *Biology & Fertility of Soils*, 2014, 50(8):1211-1222.
- [60] 黄代宽, 李心清, 董泽琴, 等. 生物炭的土壤环境效应及其重金属 修复应用的研究进展[J]. 贵州农业科学, 2014(11):159-165.
 HUANG Dai-kuan, LI Xin-qing, DONG Ze-qin, et al. Soil environmental influence of biochar and its application in soil heavy metal res-

toration[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2014(11):159-165.

- [61] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M, et al. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems: A review[J]. *Mitigation & Adaptation Strategies* for Global Change, 2006, 11(2):403-427.
- [62] Grossman J, O' Neill B E, Tsai S M, et al. Amazonian anthrosola support similar microbial communities that differ distinctly from those extant in adjacent, unmodified soils of the same mineralogy[J]. *Microbial Ecology*, 2012, 60:192–205.
- [63] Gaur A, Adholeya A. Prospects of arbuscular mycorrhizal fungi in phytoremediation of heavy metal contaminated soils[J]. *Current Science*, 2004, 86(4):528-534.
- [64] Rufyikiri G, Declerck S, Thiry Y. Comparison of ²³³U and ³³P uptake and translocation by the arbuscular mycorrhizal fungus Glomus intraradices in root organ culture conditions[J]. *Mycorrhiza*, 2004, 14(3): 203-207.
- [65] Lehmann J, Rillig M C, Thies J, et al. Biochar effects on soil biota: A review[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2011, 43(9):1812–1836.
- [66] 徐楠楠,林大松,徐应明,等. 玉米秸秆生物炭对 Cd²⁺的吸附特性及 影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5):958-964.
 - XU Nan nan, LIN Da-song, XU Ying-ming, et al. Adsorption of aquatic Cd²⁺ by biochar obtained from corn stover[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5):958–964.