

改性生物炭对农田土壤铬形态分布和酶活性的影响

陈艺杰, 吴伟健, 李高洋, 张伟健, 卫婷, 蔺中, 甄珍

引用本文:

陈艺杰, 吴伟健, 李高洋, 等. 改性生物炭对农田土壤铬形态分布和酶活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 313-324.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0606>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附研究

蒋子昀, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876-883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

光合细菌和生物炭对污染土壤中铬的稳定化效果及小白菜生长的影响

任晓斌, 白红娟, 卫燕红, 马瑞, 贾万利, 杨官娥

农业环境科学学报. 2021, 40(10): 2141-2149 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0162>

生物炭折流湿地对生活污水的净化效果

王若凡, 汪文飞, 王煜钧, 孙鹤洲, 刘傲展

农业环境科学学报. 2020, 39(9): 2001-2007 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0258>

玉米生物炭和改性炭对土壤无机氮磷淋失影响的研究

王静, 付伟章, 葛晓红, 郑书联, 薄录吉

农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2810-2820 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0030>

模拟酸雨下生物炭添加对土壤盐基离子淋失的影响

郑梅迎, 彭玉龙, 刘明宏, 李彩斌, 胡贲, 耿伟, 张久权, 杨继鑫, 郭先锋, 张继光

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 163-173 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0622>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

陈艺杰, 吴伟健, 李高洋, 等. 改性生物炭对农田土壤铬形态分布和酶活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 313–324.
CHEN Y J, WU W J, LI G Y, et al. Effects of modified biochar on Cr speciation and enzyme activity in farmland soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(2): 313–324.



开放科学 OSID

改性生物炭对农田土壤铬形态分布和酶活性的影响

陈艺杰¹, 吴伟健¹, 李高洋¹, 张伟健¹, 卫婷¹, 蔺中², 甄珍^{1*}

(1. 广东海洋大学滨海农业学院, 广东 湛江 524088; 2. 广东海洋大学化学与环境学院, 广东 湛江 524088)

摘要:为研究改性牛粪生物炭对土壤铬形态分布和酶活性的影响,以HNO₃改性牛粪生物炭、FeCl₃改性牛粪生物炭和原始牛粪生物炭为研究对象,研究3种改性生物炭对农田土壤铬形态分布、土壤理化特性和酶活性的影响。结果显示:HNO₃改性牛粪生物炭和FeCl₃改性牛粪生物炭相比于原始牛粪生物炭,比表面积、总孔容、微孔比表面积分别提升了2.86 m²·g⁻¹、0.004 cm³·g⁻¹、0.01 m²·g⁻¹和11.09 m²·g⁻¹、0.013 cm³·g⁻¹、2.20 m²·g⁻¹,但平均孔径分别下降了1.28 nm和3.86 nm。与未改性生物炭相比,改性生物炭官能团种类没有变化,但羟基(—OH)、羧基(—COOH)和羰基(C=O)均得到强化。Cr(VI)吸附试验中,3种生物炭均表现出良好的吸附效果,尤其是FeCl₃改性牛粪生物炭的吸附效果最优,最大吸附量达到15.90 mg·g⁻¹。土壤培养试验结束时(60 d),添加生物炭的土壤酸可溶态、可还原态和可氧化态铬含量分别比未添加生物炭土壤降低0.97%~2.15%、0.28%~0.94%、4.70%~9.40%。而在添加改性生物炭的土壤中残渣态铬含量(42.3%~45.2%)显著高于添加未改性生物炭的土壤(38.6%)和对照土壤(32.8%)。相关性分析结果表明,生物炭主要通过提高土壤pH、阳离子交换量和有机质含量,促进土壤中的酸可溶态铬向残渣态转化,其中FeCl₃改性牛粪生物炭的促进效果最优。生物炭的添加降低了土壤中铬的毒害作用,同时提升了土壤中脲酶、蔗糖酶和脱氢酶的活性,其中改性生物炭对土壤酶的促进效果优于原始生物炭。研究结果证明改性生物炭可以作为一种低成本、环保的吸附剂来有效修复Cr(VI)污染土壤。

关键词:土壤;改性生物炭;六价铬;形态分布;酶活性

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)02-0313-12 doi:10.11654/jaes.2021-0606

Effects of modified biochar on Cr speciation and enzyme activity in farmland soil

CHEN Yijie¹, WU Weijian¹, LI Gaoyang¹, ZHANG Weijian¹, WEI Ting¹, LIN Zhong², ZHEN Zhen^{1*}

(1. College of Coastal Agricultural Sciences, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China; 2. College of Chemistry and Environmental Sciences, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: In order to study the effects of the modified cow dung biochar on Cr speciation and enzyme activity in soil, we investigated the effects of HNO₃-modified biochar, FeCl₃-modified biochar, and unmodified cow manure biochar on Cr morphology and distribution, soil physicochemical properties, and enzyme activities. The results showed that external surface area, total pore volume, and micropore surface area of HNO₃-modified biochar were 2.86 m²·g⁻¹, 0.004 cm³·g⁻¹, and 0.01 m²·g⁻¹ and those of FeCl₃-modified biochar were 11.09 m²·g⁻¹, 0.013 cm³·g⁻¹, and 2.20 m²·g⁻¹ higher than those of unmodified biochar, respectively. However, the average pore size decreased by 1.28 nm and 3.86 nm for HNO₃-modified biochar and FeCl₃-modified biochar, respectively. Modified biochars had similar types of functional groups, with an increased abundance of hydroxyl(—OH), carboxyl(—COOH), and carbonyl(C=O). Batch sorption experiments revealed that all biochars had remarkable sorption performance; the highest Cr(VI) reduction was observed with FeCl₃-modified biochar application (up to 15.90 mg·g⁻¹). After a soil incubation test (60 d), the acid soluble, reducible, and oxidizable fractions of Cr(VI) in soil amended with added biochar were approximately 0.97%~2.15%, 0.28%~0.94% and 4.70%~9.40%, respectively, lower than the values for the

收稿日期:2021-05-25 录用日期:2021-09-02

作者简介:陈艺杰(1997—),男,广东汕头人,硕士研究生,主要从事土壤污染修复研究。E-mail:cyj1250264142@163.com

*通信作者:甄珍 E-mail:zz19830302@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41977125,41907033);广东省自然科学基金项目(2019A1515011948,2018A030313131,2018A030307054)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41977125,41907033); The Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (2019A1515011948,2018A030313131,2018A030307054)

controlled study. The residue fraction (approximately 42.3%~45.2%) of Cr(VI) was significantly ($P<0.05$) higher in soil amended with modified biochar than in soil amended with unmodified biochar (38.6%) and not amended with biochar (32.8%). Correlation analysis results show that biochar remarkably changed soil physiochemical properties by increasing soil pH, organic matter, and cation exchange capacity and promoted the conversion of Cr(VI) from an acid soluble state to a residue state in soil; these are the greatest effects of FeCl_3 -modified biochar. The added biochar in soil caused a significant increase in the levels of urease, sucrase, and dehydrogenase in soil and reduced the toxicity of Cr(VI). Furthermore, soil enzyme activity with modified biochar was significantly higher than that of the controlled study and that with unmodified biochar. Our findings prove that modified biochar can be used as a low-cost and environment-friendly adsorbent to effectively remediate soils contaminated with Cr(VI).

Keywords: soil; modified biochar; Cr(VI); speciation distribution, enzyme activity

重金属超标已成为民众普遍关注的环境污染问题。重金属因无法降解等特点,已对人类和自然环境构成严重威胁,成为迫切需要解决的环境污染问题^[1]。铬具有致癌、致畸和致突变的特点,被称为最危险的重金属元素之一^[2]。工业电镀、制革、化工、冶金等行业的“三废”排放是造成农田铬污染的主要原因。据统计我国农田铬污染浓度可高达 $820 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远超《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)^[3]。粤西地区的砖红壤是由铬含量较高的玄武岩或蛇纹石发育而来,这类土壤的总铬含量接近 $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[4]。土壤环境中铬大多以 Cr(III) 和 Cr(VI) 的形式存在, Cr(VI) 毒性远高于 Cr(III), 对人体健康更具危害^[5]。Cr(VI) 能够进入细胞内部,破坏细胞的遗传基因,较低浓度的 Cr(VI) 即可对人体造成严重危害,而 Cr(III) 在皮肤表面即与蛋白质发生络合,形成稳定的蛋白质配合物,不易被人体吸收^[6]。因此, Cr(VI) 的去除备受学者关注。近年来,土壤铬污染事件被频繁报道,例如河南六城市铬污染事件^[7],严重危害了当地人民的生命安全。

生物炭孔隙结构良好、比表面积大且含有丰富的极性官能团,已广泛用于重金属污染农田的土壤修复^[8]。然而,生物炭对重金属污染的修复效果受到原料特性和制备条件的制约。与植物源生物炭(秸秆、稻壳等)相比,动物粪源生物炭具有较高的极性和灰分含量,具有更高的重金属吸附能力^[9]。此外,传统生物炭对污染物的吸附容量较低,限制了生物炭的推广和应用。为进一步提高生物炭的吸附性能,通常需要对其进行改性处理。目前,常见的改性方法有酸碱改性、负载金属离子改性和磁性纳米改性^[10]。酸碱改性是将生物炭浸泡在酸碱溶液中,经洗涤干燥后获得的生物炭,该方法可以改变原始生物炭的比表面积和官能团等。负载金属离子改性是指将金属盐溶液或金属氧化物与生物炭反应,从而增加生物炭中金属元素的含量和表面正电荷,增强极性,改变官能团种类

和数量^[11]。UCHIMIYA 等^[12]对棉花壳炭进行 3:1 的 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 的酸改性处理后,棉花壳炭的比表面积减小,含氧官能团增加,对重金属离子的吸附效果显著增加。AGRAFIOTI 等^[13]发现,对稻壳生物炭进行 CaO 和 FeCl_3 改性处理后,铬的去除率高达 89.0%。酸碱改性和负载金属离子改性均可有效提高生物炭的吸附性能,且操作简单、成本低廉,在环境修复领域中具有巨大的应用潜力。现阶段,已有许多学者在改性生物炭制备、表征特性和对废水中重金属的吸附性能等方面做了大量研究^[14-15]。但关于改性生物炭对土壤中重金属的形态转化及对土壤理化特性的影响等方面的研究仍非常有限。

随着物质生活水平的提高,奶牛养殖业迅猛发展,不能及时处理的牛粪造成水土严重污染。合理利用禽畜粪便,减少环境污染是维持养殖业可持续发展的重要因素。针对这一问题,本试验以 Cr(VI) 为研究对象,以牛粪制备的粪源生物炭为原材料,使用 HNO_3 (酸改性) 和 FeCl_3 (负载金属改性) 溶液进行改性,采用扫描电子显微镜、氮气吸脱附法、X 射线能谱和傅里叶变换红外光谱技术对原始生物炭及两种改性生物炭的理化特性及结构进行表征,以明确不同改性方法对生物炭特性的影响。通过水相吸附试验,结合吸附动力学模型和等温吸附模型研究改性生物炭对重金属 Cr(VI) 的吸附机理。通过土壤试验,进一步探讨改性生物炭添加对农田土壤中 Cr(VI) 污染形态分布、土壤理化特性和酶活性的影响。本试验所采用方法廉价、环保,可实现农业资源废弃物利用和改良土壤重金属污染的双重作用,并可为粤西地区生物炭修复重金属铬污染农田提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

本试验以牛粪为原材料制备生物炭,所用牛粪采集自广东省湛江市广东海洋大学动物农场。采集的

牛粪自然风干后,采用粉碎机粉碎,再研磨过20目筛备用。将研磨的牛粪洗干净后压实置于不锈钢反应容器,放入马弗炉中,温度调至350℃,马弗炉升温速率为10.0℃·min⁻¹,保温2h,待冷却至室温后取出,装入棕色瓶保存。标签注明原材料、制备日期,得到牛粪生物炭。

HNO₃改性牛粪生物炭:称取10.0g制备好的牛粪生物炭加入250mL锥形瓶中,再加入100mL 8.00 mol·L⁻¹的HNO₃溶液。待溶液与生物炭反应一段时间后,用保鲜膜将锥形瓶瓶口密封,并用牙签在保鲜膜上扎一些小洞,置于振荡器中振荡6h。然后用真空抽气泵和布氏漏斗组合成抽滤装置对硝酸-牛粪生物炭混合液进行抽滤,得到HNO₃改性生物炭,随后用超纯水反复清洗,直至滤液为中性。将改性生物炭转移至烧杯,置于105℃烘箱中烘干,冷却后装入棕色瓶保存。标签注明原材料、改性试剂、制备日期,得到HNO₃改性牛粪生物炭。

FeCl₃改性牛粪生物炭:称取10.0g制备好的未改性牛粪生物炭加入250mL锥形瓶中,再加入100mL 1.00 mol·L⁻¹的FeCl₃溶液。在磁性搅拌器上搅拌2h后,将锥形瓶置于水浴锅中,80.0℃水浴蒸干锥形瓶中的水分,后置于电热鼓风干燥箱中,105℃烘干。将烘干的牛粪生物炭用超纯水反复清洗,用真空抽气泵和布氏漏斗组合成的抽滤装置进行抽滤,直至滤液为中性。将改性生物炭转移至烧杯,置于105℃烘箱中烘干,冷却后装入棕色瓶保存。标签注明原材料、改性试剂、制备日期,得到FeCl₃改性牛粪生物炭。

供试土壤为未受重金属污染的土壤,土壤类型为砖红壤,采自湛江市广东海洋大学校外试验农田。将采集的农田土壤剔除表面杂物以及大颗粒石粒,放于阴凉处自然风干,研磨过20目筛,装培养瓶备用。

试验过程中采用的所有试剂均为分析纯。

1.2 试验设计

试验分为水相吸附试验和土壤老化试验两部分。

1.2.1 水相吸附试验

吸附动力学试验:配制初始浓度为50.0 mg·L⁻¹、pH 5.00的Cr(VI)溶液。依次称取0.100g的牛粪生物炭(CB)、HNO₃改性牛粪生物炭(HCB)和FeCl₃改性牛粪生物炭(FCB)到不同的广口瓶中,按照固液比1:250添加50.0 mg·L⁻¹的Cr(VI)溶液,置于振荡器中振荡(25.0℃、180 r·min⁻¹)。取样时间分别为0.25、0.5、1、2、3、6、8、10、12、24 h和36 h,按对应时间取样测定

Cr(VI)的残留量,每个处理设置3个平行重复。

等温吸附特征试验:配制初始浓度为10、20、30、40、50、100、200、300、400 mg·L⁻¹和500 mg·L⁻¹的Cr(VI)溶液,调节溶液pH=5.00。依次称取0.100g的CB、HCB和FCB到不同的广口瓶中,按照固液比1:250添加50.0 mg·L⁻¹的Cr(VI)溶液,置于振荡器中振荡(25℃、180 r·min⁻¹)。24 h后取样测定Cr(VI)的残留量,每个处理设置3个平行重复。

1.2.2 土壤老化试验

试验设置4个处理:CK处理,土壤+Cr(VI);CB处理,土壤+Cr(VI)+牛粪生物炭;HCB处理,土壤+Cr(VI)+HNO₃改性牛粪生物炭;FCB处理,土壤+Cr(VI)+FeCl₃改性牛粪生物炭。每个处理设置3个平行重复。用K₂Cr₂O₇配制Cr(VI)浓度为1.00 mg·mL⁻¹的储备溶液。使用3.00 L培养瓶,每瓶装土2.00 kg,将200 mL储备溶液均匀喷洒到培养瓶中的土壤上,摇晃并充分搅拌,得到100 mg·kg⁻¹的Cr(VI)污染土壤,将其静置沉淀30 d。随后根据试验设计按5%的生物炭添加比例,每瓶添加100 mg生物炭^[16],再次搅拌混匀,以不加生物炭处理的土壤作为对照。定期用去离子水给土壤补充水分,保持在田间持水量的60.0%左右,分别于培养0、30 d和60 d时取样,测定样品土壤pH、有机质、腐殖质、阳离子交换量(CEC)、脲酶活性、蔗糖酶活性、脱氢酶活性以及土壤中铬的不同形态含量。

1.3 生物炭理化性质的测定

试验通过扫描电子显微镜(SEM)观察生物炭表面的微观形貌等信息。采用酸碱电位滴定法测定生物炭的等电点。采用氮气吸脱附法对生物炭的比表面积和孔径分布进行分析。采用X射线能谱(EDS)对生物炭进行化学成分分析。采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测定生物炭的表面官能团。

1.4 土壤理化性质的测定

采用电位法^[17]测定土壤pH。采用重铬酸钾容量法^[18]测定土壤有机质。采用振荡交换-蒸馏滴定法^[19]测定土壤CEC。采用焦磷酸钠-氢氧化钠混合溶液提取法(LY/T 1238—1999)测定土壤腐殖质含量。

1.5 酶活性的测定

本试验土壤酶活性根据关松荫^[20]的《土壤酶及其研究方法》进行测定。采用3,5-二硝基水杨酸比色法测定蔗糖酶活性。采用靛酚蓝比色法测定脲酶活性。采用氯化三苯基四氮唑(TTC)还原法测定脱氢酶活性。

1.6 Cr(VI)残留量的测定

试验采用二苯碳酰二肼紫外分光光度法^[21]测定

溶液中Cr(VI)浓度,采用BCR三步连续提取法^[22]测定土壤中铬不同形态含量。

1.7 数据统计与分析

试验数据采用SPSS 23.0统计软件进行单因素方差分析(One-way ANOVA),不同处理之间采用Duncan's法进行多重比较($P < 0.05$)。利用Origin 2021软件进行柱形图的绘制。同时采用SPSS 23.0统计软件对重金属形态和环境因子进行相关性分析。

2 结果与分析

2.1 生物炭的表征

2.1.1 扫描电镜分析

图1为改性前、后牛粪生物炭放大2 000倍时的表征图片。从图1(a)可以明显看出,未改性牛粪生物炭表面粗糙且无明显的孔道结构,外壁富含较多小颗粒杂质。从图1(b)和图1(c)可以看出,HNO₃改性牛粪生物炭和FeCl₃改性牛粪生物炭表面变得光滑且存在较多不规则圆孔和孔结构,这使得生物炭具有了更大的比表面积和丰富的多孔结构。

2.1.2 物理化学性质

改性处理对牛粪生物炭的理化性质有显著的影响。从表1可以看出,CB、HCB和FCB的pH_{PZC}分别为7.48、5.23和8.21,CB和FCB的pH_{PZC}明显高于HCB,这与CB和FCB的pH高于HCB相符。与CB相比,HCB和FCB的平均孔径分别减小1.28 nm和3.86 nm,而HCB和FCB的比表面积分别增加2.86 m²·g⁻¹和

11.09 m²·g⁻¹,总孔容分别增加0.004 cm³·g⁻¹和0.013 cm³·g⁻¹,两种改性方法均有效改善了生物炭的物理性质。与CB相比,HCB和FCB的微孔比表面积分别增加0.01 m²·g⁻¹和2.20 m²·g⁻¹,微孔孔容分别增加0.000 1 m²·g⁻¹和0.001 0 m²·g⁻¹。这可能是因为改性能够促进生物炭微孔的形成,从而提升微孔的丰富度,其中FCB的促进效果更为明显。

2.1.3 能谱分析

从表2可以看出,不同改性处理对牛粪生物炭的基本元素组成有一定的影响。牛粪生物炭改性前后基本元素组成变化差异较小,主要元素组成均为C和O元素,但是3种生物炭的主要元素占比有所差异。与CB相比,HCB元素组成中C元素下降4.70个百分点,O元素上升4.30个百分点。FCB元素组成中C和O元素均有所下降,分别下降1.60个和0.70个百分点,但是FCB的元素组成中Fe元素占比明显增加,所占比例为2.07%,说明经FeCl₃改性后的生物炭成功引入了目标物质——Fe元素。

2.1.4 红外图谱分析

图2为3种生物炭的一维红外光谱图,3 345.58 cm⁻¹处具有的比较明显的特征峰,是由样品中—OH官能团伸缩振动形成,这表明3种生物炭表面均有羟基官能团。2 364.68 cm⁻¹处的吸收峰可能是空气中的CO₂吸附到生物炭上所引起。1 631.75 cm⁻¹处的吸收峰是由羧酸酯类、酮类或芳香族化合物的C=O伸缩振动产生。1 450.44 cm⁻¹处的吸收峰为羧基(—COOH)的

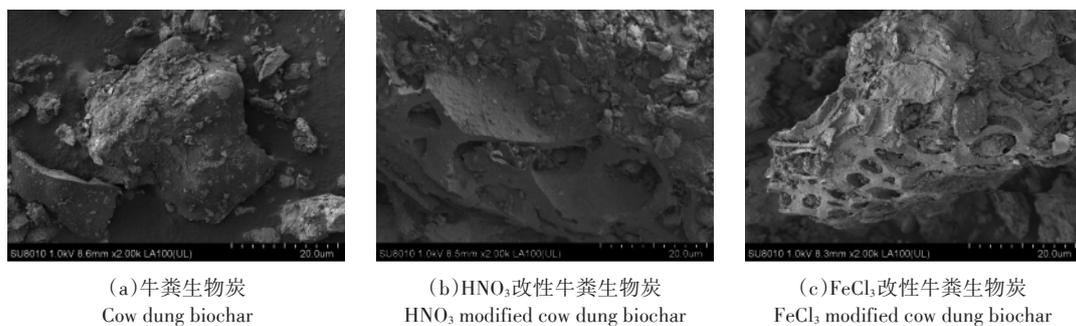


图1 牛粪生物炭扫描电镜图(×2 000倍)

Figure 1 The SEM characterization of the cow dung biochar(×2 000 times)

表1 牛粪生物炭改性前后的基本物理化学性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the cow dung biochar before and after modification

生物炭 Biochar	pH	pH _{PZC}	比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	总孔容 Total pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 Average pore size/nm	微孔比表面积 Specific surface area of micropores/(m ² ·g ⁻¹)	微孔孔容 Micropore area/(m ² ·g ⁻¹)
CB	7.53	7.48	8.88	0.027	11.94	2.59	0.001 3
HCB	4.62	5.23	11.74	0.031	10.66	2.60	0.001 4
FCB	7.74	8.21	19.97	0.040	8.08	4.79	0.002 3

表2 牛粪生物炭改性前后基本元素组成(%)

Table 2 The basic elements of the cow dung biochar before and after modification(%)

生物炭 Biochar	C	O	Si	Na	Ca	Mg	Al	P	S	K	Fe
CB	75.20	23.40	0.37	0.06	—	0.33	0.13	0.09	0.06	0.09	0.03
HCB	70.50	27.70	1.18	—	0.03	0.09	0.39	—	0.04	0.05	0.05
FCB	73.60	22.70	0.72	—	—	0.47	0.18	0.12	0.03	0.10	2.07

伸缩振动。1 037.38 cm^{-1} 处的吸收峰为多糖物质C—O键或硅酸盐杂质的Si—O键伸缩振动。在785.01 cm^{-1} 波长附近的峰是由芳香化合物和杂环化合物中C—H弯曲振动产生。从图中可以看出,3种生物炭的官能团种类没有明显变化,但HCB和FCB的红外光谱在1 037.38、1 450.44、1 631.75 cm^{-1} 和3 345.58 cm^{-1} 处的吸收峰强度明显增大,这说明改性后HCB和FCB的C—O、—COOH、C=O和—OH数量有所增加。

2.2 生物炭对溶液中Cr(VI)的吸附特性

2.2.1 吸附动力学模型

为了研究生物炭的吸附过程,分别采用 Lagergren 准一级动力学模型和 Lagergren 准二级动力学模型^[23]对试验数据进行拟合。二者表达式为:

$$\text{准一级动力学方程: } Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

$$\text{准二级动力学方程: } Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t}$$

式中: Q_e 为吸附平衡时吸附的重金属量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; t 为吸附过程所对应的时间,h; Q_t 为 t 时刻吸附的重金属量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级动力学速率常数, h^{-1} ; k_2 为准二级动力学速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

吸附动力学模型描述吸附物的传质与吸附过程中时间的关系。图3和表3分别列出了3种牛粪生物炭对Cr(VI)的动力学参数。由图3可知,3种牛粪生物炭对Cr(VI)的吸附在初始阶段迅速增加,之后逐渐减缓并趋于吸附平衡。由表3数据可以看出,CB

两种动力学模型的相关系数分别为0.984和0.978,均呈现出较高的拟合度,但是通过准一级动力学模拟得到的理论平衡吸附量($3.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)与实际Cr(VI)的平衡吸附量($3.51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)更为接近。结果表明,准一级动力学模型更适合用于拟合CB对Cr(VI)的吸附过程,根据准一级动力学模型的假设,吸附过程中吸附速率的控制主要取决于物理吸附^[24]。而HCB和FCB两种动力学模型的相关系数均大于0.970,但是准一级动力学模拟得到的理论平衡吸附量($4.07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)更接近于实际平衡吸附量($4.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。由此可知,HCB和FCB两种生物炭对Cr(VI)的吸附同样符合准一级动力学模型。

2.2.2 等温吸附模型

为了研究3种生物炭的等温吸附特征,采用两种常用的热力学吸附模型对吸附数据进行拟合,即Langmuir热力学模型和Freundlich热力学模型^[19]。前者是单分子层吸附,后者是多分子层吸附。二者表达式为:

$$\text{Langmuir方程: } Q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e}$$

$$\text{Freundlich方程: } Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

式中: Q_e 为吸附平衡时吸附的重金属量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_m 为吸附剂对重金属的最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时溶液中的重金属浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_L 为Langmuir吸附平衡常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_F 为Freundlich吸附平衡常数,

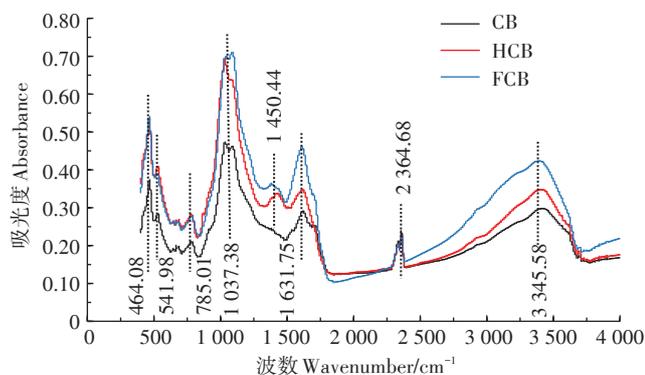


图2 牛粪生物炭改性前后的红外光谱图

Figure 2 FTIR spectra of the cow dung biochar before and after modification

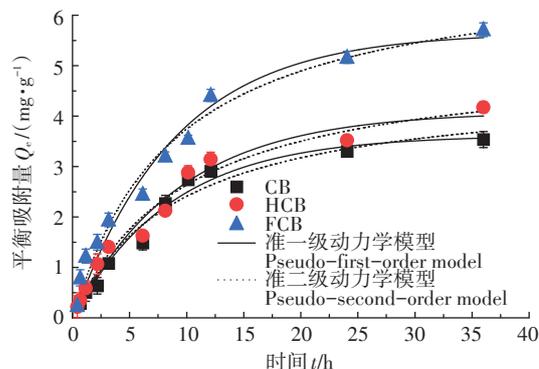


图3 生物炭对Cr(VI)的吸附动力学曲线

Figure 3 The adsorption kinetic curves of Cr(VI) onto three kind of biochar

表3 生物炭对Cr(VI)吸附的准一级动力学和准二级动力学模型参数

Table 3 Pseudo-first-order and pseudo-second-order model parameters of Cr(VI) adsorption onto three kind of biochar

生物炭 Biochar	准一级动力学模型 Pseudo-first-order model			准二级动力学模型 Pseudo-second-order model		
	$Q_{e1}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/h^{-1}	R^2	$Q_{e2}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	R^2
CB	3.58±0.15	0.116±0.011	0.984	4.62±0.34	0.023±0.005	0.978
HCB	4.07±0.21	0.107±0.012	0.978	5.19±0.36	0.020±0.004	0.981
FCB	5.63±0.30	0.112±0.014	0.974	7.01±0.44	0.016±0.003	0.981

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-n}$; n 为与吸附强度有关的常数, $n < 1$ 说明吸附难以进行, $1 < n < 2$ 说明吸附较难进行, $2 < n < 10$ 则吸附强度大, 吸附容易进行。

3种生物炭对Cr(VI)的吸附等温线如图4, 拟合参数见表4。可以看出, 三种生物炭的Langmuir热力学模型和Freundlich热力学模型都能较好地拟合试验吸附数据, 但3种生物炭Langmuir热力学模型的相关系数均优于Freundlich热力学模型, 说明Langmuir等温模型对平衡数据的拟合较好, 更适合描述吸附剂对Cr(VI)的吸附过程。同时也说明吸附剂对Cr(VI)的吸附过程为单分子层吸附。Freundlich等温模型是非均质表面吸附系统的经验方程。从表中可以看出, Freundlich模型拟合得到的3种生物炭(CB、HCB、FCB)的吸附强度常数 n 值分别为2.48、2.64和2.43, 处于 $2 < n < 10$, 说明吸附剂与金属离子之间存在较强的相互作用, 反应容易进行。同时从表4可以看出, CB、HCB和FCB对Cr(VI)的理论最大吸附量 Q_m 分别为9.92、11.00 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和15.90 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中FCB表现出更优异的吸附性能。

2.3 生物炭对土壤中Cr(VI)的吸附效果分析

2.3.1 不同改性生物炭对Cr(VI)污染土壤重金属形态的影响

Cr(VI)污染土壤中添加不同改性生物炭后重金属形态变化见图5。与CK相比, 添加生物炭显著改变了土壤中铬的形态。在培养周期内, CB、HCB和FCB处理中酸可溶态、可还原态和可氧化态铬呈显著下降的趋势 ($P < 0.05$)。与培养0 d相比, 培养周期结束(60 d)时, CB、HCB和FCB处理酸可溶态铬分别减少了11.3%、15.4%和23.1%, 可还原态铬分别下降了

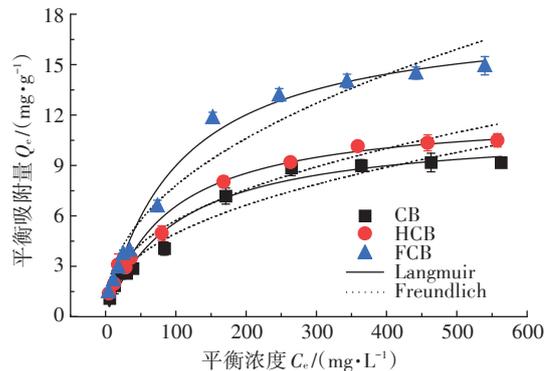


图4 生物炭对Cr(VI)的吸附等温线

Figure 4 The sorption isotherms of Cr(VI) onto three kind of biochar

2.3%、5.8%和9.8%, 可氧化态铬减少了9.7%、15.7%和19.5%。与CB相比, FCB处理对酸可溶态、可还原态和可氧化态铬影响最为显著, 其次为HCB。图5(d)结果显示, 残渣态铬的含量呈显著上升趋势。与培养0 d相比, 培养结束时CB、HCB和FCB处理残渣态铬分别增加了18.5%、29.6%和38.8%, FCB处理残渣态铬含量显著升高 ($P < 0.05$)。

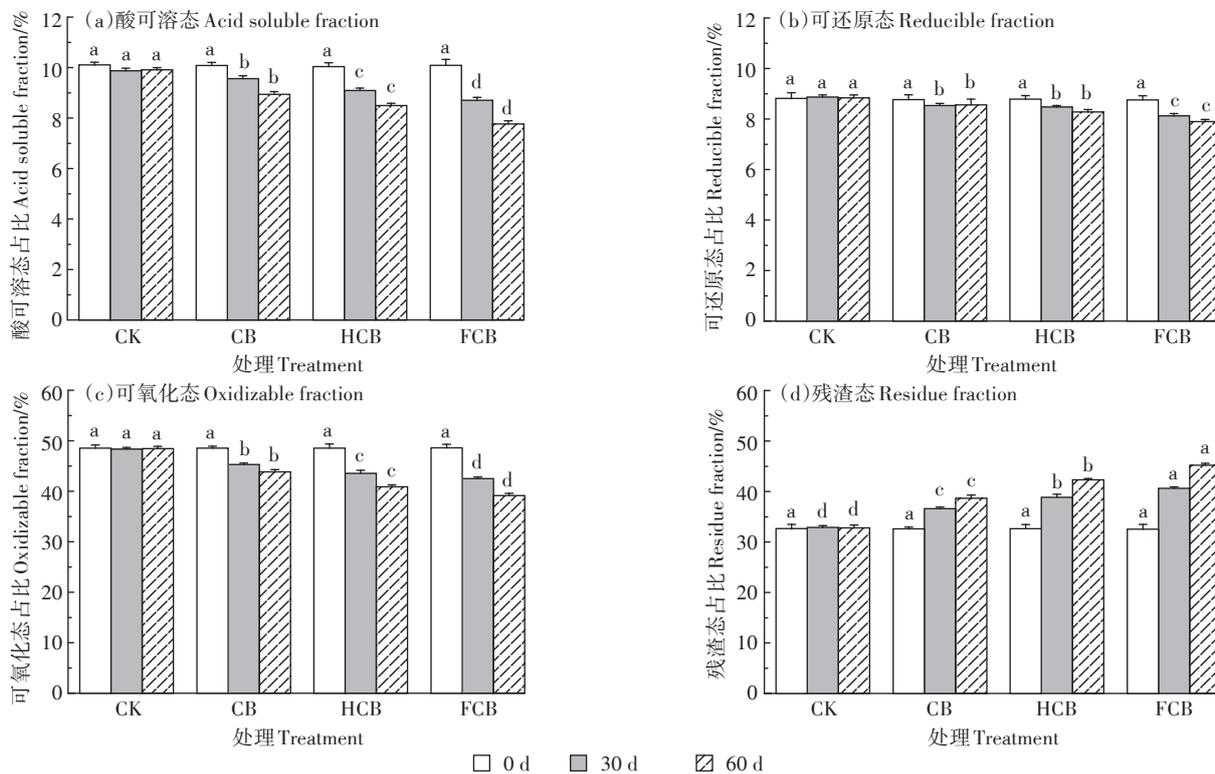
2.3.2 不同改性生物炭对Cr(VI)污染土壤理化性质的影响

各处理间的pH如图6(a)所示, 在培养周期内, pH整体呈逐步上升趋势。试验结束时, 与CK处理相比, CB、HCB、FCB处理使土壤pH增加0.43~0.78, 且均表现出显著性差异。图6(b)和图6(c)的结果显示, 生物炭的添加能够显著提高CEC和土壤有机质含量。与CK相比, 试验结束时, CB、HCB和FCB处理土壤CEC分别增加5.22、14.40 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和22.90 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 有机质含量分别增加3.06、10.32 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和

表4 生物炭对Cr(VI)吸附的Langmuir和Freundlich等温模型参数

Table 4 Constants and correlation coefficients of Langmuir and Freundlich models for Cr(VI) adsorption onto three kind of biochar

处理 Treatment	Langmuir模型 Langmuir model			Freundlich模型 Freundlich model		
	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/[\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-n}]$	n	R^2
CB	9.92±0.465	0.011 5±0.001 8	0.974	0.722±0.119	2.48±0.03	0.972
HCB	11.0±0.456	0.014 0±0.002 0	0.976	0.967±0.169	2.64±0.03	0.963
FCB	15.9±0.688	0.011 9±0.001 7	0.981	1.130±0.307	2.43±0.05	0.933



不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$)。下同
 Different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P < 0.05$). The same below

图5 生物炭对Cr(VI)污染土壤重金属形态的影响

Figure 5 The effect of biochar on heavy metal speciation in Cr(VI) contaminated soil over time

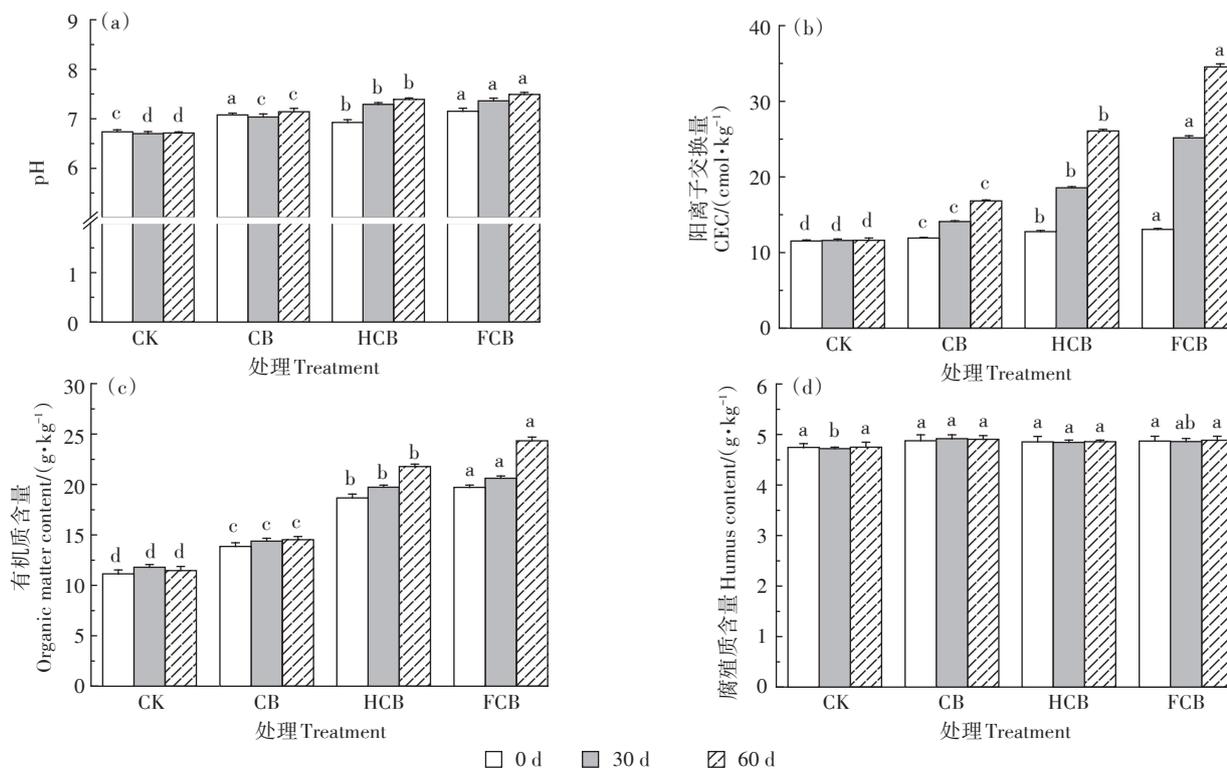


图6 生物炭对土壤理化性质的影响

Figure 6 The effect of biochar on soil physical and chemical properties

12.87 g·kg⁻¹。其中,FCB对Cr(VI)污染土壤pH、CEC和有机质提升更为显著。如图6(d)所示,试验结束时,各处理腐殖质含量变化差异不显著,培养60 d后,CK、CB、HCB和FCB处理的腐殖质含量分别为4.75、4.90、4.86 g·kg⁻¹和4.89 g·kg⁻¹。

2.3.3 不同改性生物炭对Cr(VI)污染土壤中酶活性的分析

从图7(a)中可以看出,在培养周期内CK处理脱氢酶活性呈现先下降后回升的趋势,在培养第30 d,脱氢酶活性由培养0 d的79.2 μg·g⁻¹·d⁻¹降至75.1 μg·g⁻¹·d⁻¹,在60 d时酶活性回升。CB、HCB和FCB处理的脱氢酶活性在培养周期内呈现逐渐上升的趋势。

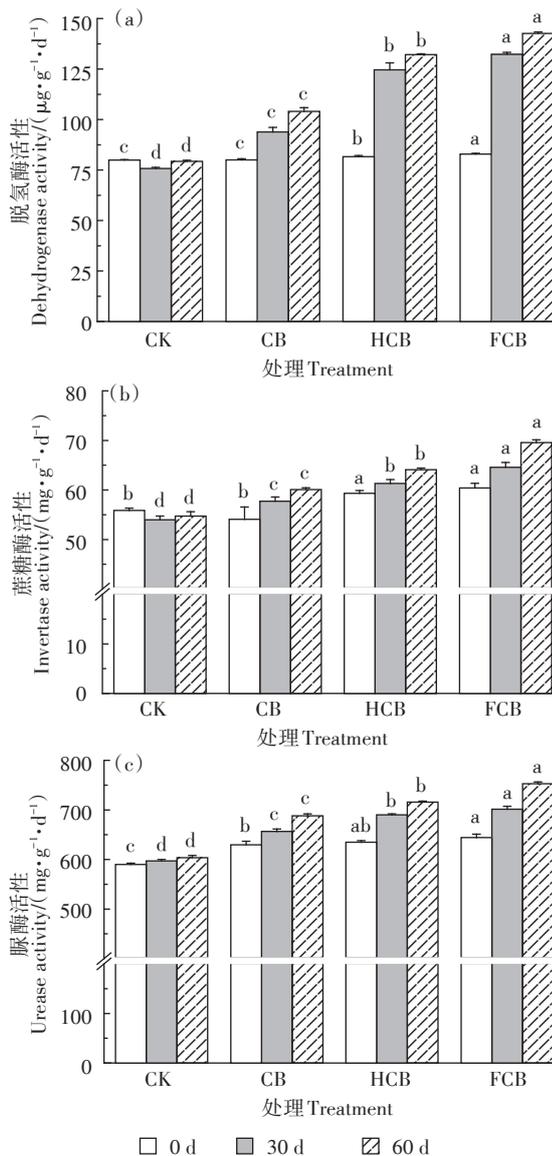


图7 生物炭对Cr(VI)污染土壤酶活性的影响

Figure 7 The effect of biochar on soil enzyme activity in Cr(VI) contaminated soil

与CK处理相比,试验结束时(60 d),CB、HCB和FCB处理对脱氢酶活性的影响差异显著($P < 0.05$),与0 d相比,CB、HCB和FCB处理分别提升了30.1%、61.9%和72.1%,HCB和FCB处理提升明显。这可能是由于添加生物炭改善了土壤环境,使微生物代谢能力变强,从而促使土壤中脱氢酶活性增强。图7(b)中显示,在培养周期内CK处理蔗糖酶活性变化幅度较小,而CB、HCB和FCB处理蔗糖酶活性均有缓慢上升的趋势。培养周期结束时,CB、HCB和FCB处理的蔗糖酶活性分别为59.7、63.7、69.1 mg·g⁻¹·d⁻¹,均显著高于CK处理(54.4 mg·g⁻¹·d⁻¹)。图7(c)表明,试验结束时,CK处理的脲酶活性略有增长,相比0 d时提高了2.35%。添加生物炭处理的脲酶活性变化明显,与CK处理相比,在培养周期内,CB、HCB和FCB处理使脲酶活性分别提高了6.7%~13.9%、7.6%~18.4%、9.2%~24.6%。试验结束后,CB、HCB和FCB处理的脲酶活性分别是685、710、752 mg·g⁻¹·d⁻¹,显著高于CK,其中FCB处理的提升效果最佳。由此可见,添加生物炭可以使脲酶活性提高,有利于尿素转化,可促进氮素利用,其中FCB处理促进效果较为明显。

2.4 相关性分析

实验结束时(60 d),通过分析土壤不同重金属形态与理化性质之间的相关性(表5)发现,酸可溶态铬与土壤pH、CEC、有机质呈极显著负相关关系($P < 0.01$),与土壤腐殖质无显著相关性。可还原态铬与土壤pH呈显著负相关关系,CEC、有机质呈极显著负相关关系。可氧化态铬与土壤pH、CEC、有机质呈极显著负相关关系。可还原态铬和可氧化态铬均与腐殖质相关性不显著。然而,残渣态铬与pH、CEC和有

表5 土壤铬形态与理化性质之间的相关性分析
Table 5 Correlation between soil Cr speciation and soil physical and chemical properties

项目 Item	pH	有机质 Organic matter	腐殖质 Humus	阳离子交换量 CEC
酸可溶态 Acid soluble fraction	-0.771**	-0.951**	-0.319	-0.951**
可还原态 Reducible fraction	-0.665*	-0.806**	-0.077	-0.837**
可氧化态 Oxidizable fraction	-0.764**	-0.902**	-0.217	-0.923**
残渣态 Residue fraction	0.764**	0.902**	0.217	0.923**

注:“*”表示在0.05水平上显著相关;“**”表示在0.01水平上极显著相关。

Note: “*” means the correlation is significant at 0.05 level; “**” means the correlation is significant at 0.01 level.

机质含量呈极显著正相关关系($P<0.01$),但与土壤腐殖质相关性不显著。

3 讨论

3.1 不同改性方法对生物炭理化性质的影响

生物炭具有独特的理化性质和良好的吸附能力,改性对生物炭的理化性质有明显的影响^[25]。本研究发现,改性后牛粪生物炭表面变得光滑,具有明显的孔道结构,同时改性生物炭比表面积、总孔容和微孔比表面积增加,平均孔径减小。已有研究表明,比表面积、总孔体积的增加以及平均孔径的减小均对吸附Cr(VI)有积极作用^[26]。牛粪生物炭经过HNO₃改性后比表面积和总孔容增大而平均孔径减小,是由于HNO₃洗去了生物炭表面冗杂的吸附物质,疏导了生物炭表面一些闭塞的孔隙。而且酸化过程会使部分小的生物炭破碎或造成微孔道坍塌,从而导致比表面积和总孔容增大以及平均孔径减小^[27]。而牛粪生物炭经过FeCl₃改性后,其表面会附着大量铁氧化颗粒,少部分铁氧化颗粒进入孔隙,增加了炭的孔隙结构,导致比表面积和总孔容的增加以及平均孔径的减小^[28]。这也与X射线能谱分析结果一致,即经FeCl₃改性后,FCB中铁元素含量增加。同时,通过图2中生物炭红外光谱对比可知,生物炭经改性后,羟基(-OH)、羧基(-COOH)、羰基(C=O)和碳氧键(C-O)均有所强化。其中,-OH和-COOH能与H⁺发生质子作用,形成正电性官能团(-OH²⁺、-COOH²⁺),通过静电作用结合阴离子(HCrO₄⁻和Cr₂O₇²⁻),C=O也能与HCrO₄⁻和Cr₂O₇²⁻以氢键形式结合,从而将大量Cr(VI)吸附在生物炭表面。由此可得,-OH、-COOH和C=O在Cr(VI)的吸附去除过程中发挥着重要作用^[29]。

3.2 不同改性生物炭在不同条件下对溶液中Cr(VI)去除率的影响

通过吸附动力学模型(图3)可以看出,3种生物炭对溶液中Cr(VI)的吸附量均随时间的延长先增加,而后逐渐趋于平缓。这是由于溶液中Cr(VI)与生物炭表面传质动力较大,Cr(VI)优先吸附于生物炭颗粒的表面,该过程较快,效果也较为明显;而随着吸附过程的进行,生物炭表面的吸附趋于平衡,传质动力不断减小,Cr(VI)开始渗透到颗粒物内部的孔隙结构中,生物炭表面的吸附位点与Cr(VI)接触时间延长,所以该过程相对较缓慢^[30]。这与谢超然等^[31]采用核桃青皮炭吸附溶液中Pb²⁺和Cu²⁺的研究结果一致,

均出现开始时吸附速率提高而后缓慢趋于平衡的趋势。另外,通过等温吸附模型(图4)可以看出,随着平衡浓度的增大,生物炭对Cr(VI)的吸附量逐渐增大后趋于平缓,这是由于溶液浓度较低时,生物炭表面吸附位点充足,能够充分吸附重金属离子,故吸附量逐渐增加;而当溶液达到一定浓度时,生物炭表面可供利用的吸附位点减少,逐渐趋于饱和,因此吸附量趋于稳定^[32]。与CB相比,HCB和FCB均表现出较好的吸附效果,其中FCB吸附性能最优,原因可能是:相对于HCB和CB,FCB含有更大的比表面积和总孔体积,且表面形成的铁氧化物对Cr(VI)具有更多的选择性和倾向性^[33]。此外,改性过程中铁的引入,使得-OH、-COOH和C=O的强化效果优于HCB和CB,更有利于Cr(VI)的吸附。

3.3 不同改性生物炭的添加对Cr(VI)污染土壤理化性质的影响

本次研究结果显示,生物炭添加后土壤中pH、CEC和有机质含量均有明显提高。土壤pH对重金属的存在形态、迁移、固定有很大的影响^[34]。土壤pH和有机质含量升高的主要原因是生物炭制备过程产生的灰分物质^[35]。同时,LIANG等^[36]的研究表明添加生物炭能提升土壤中有机质含量,一方面是由于生物炭中有机质含量较高,另一方面是生物炭能吸附土壤中的有机分子,通过表面催化活性促进小分子聚合形成土壤有机质。生物炭自身分解速率缓慢,这可能是腐殖质变化不明显的原因。土壤CEC是各种阳离子可被土壤胶体吸收的总量。本次研究结果显示,随着培养时间的增加,添加生物炭的土壤中CEC均显著提升,这与袁金华等^[37]的研究结果相一致,即生物炭能够提高土壤CEC,改善土壤理化性质。这是由于生物炭颗粒能与土壤中颗粒形成有机、无机复合体及土壤团聚体。同时,随生物炭与土壤作用时间的增加,其与生物和非生物发生反应,产生大量含氧官能团,促使土壤中CEC的增加^[38]。本试验中,HCB、FCB处理土壤理化性质的提升显著高于CB处理,其中,FCB处理对土壤理化性质的影响最为显著。

3.4 不同改性生物炭的添加对Cr(VI)污染土壤中酶活性的影响

土壤是一个复杂的动态体系,土壤中的各因子有着复杂的相互作用,这些作用大部分有土壤酶的参与^[39],土壤酶在土壤修复过程中也扮演着重要的角色。本试验中,Cr(VI)污染抑制了土壤酶活性,因此土壤酶活性可以作为衡量生物炭对Cr(VI)污染土壤

修复效果的指标之一^[40]。脱氢酶活性可直接反映微生物活性^[41],是衡量微生物活性的直接指标。已有研究表明,脱氢酶含量越低,土壤中铬污染程度越高^[42]。蔗糖酶是糖类生理代谢的重要酶,能够促进土壤中蔗糖水解成单糖,增加土壤中的易溶性物质,为土壤中微生物提供营养物质,是重金属污染程度的间接生物指示剂^[43]。脲酶对土壤中的尿素水解起重要作用,其水解产物是植物生长发育的氮源之一^[44]。土壤酶的分解转化受到土壤微生物的控制,其对土壤酶的种类和活性起着决定性作用^[45]。生物炭施加到土壤后,其丰富的多孔结构能够为土壤微生物的生长繁殖提供良好的生存空间^[46]。已有研究表明生物炭参与调节土壤生态系统质量和功能多样化,加速微生物的功能代谢,从而引起土壤酶活性的变化^[47]。由此可得,与CK处理相比,添加生物炭能够促进土壤微生物活性的提升,降低土壤中Cr(VI)对微生物的毒害,从而促使土壤中脱氢酶、蔗糖酶、脲酶活性的提高。同时HCB、FCB能更好地促进土壤理化性质变化(图6),促进土壤微生物活性,间接促使酶活性增强,进而缓解Cr(VI)对土壤酶活性的抑制作用,其中FeCl₃改性牛粪生物炭对缓解Cr(VI)对土壤酶活性的抑制作用最为显著。

3.5 不同改性生物炭的添加对土壤中Cr(VI)形态的影响

重金属铬在土壤中存在酸可溶态、可还原态、可氧化态和残渣态4种形态,其中酸可溶态被认为是最具生物活性和生物有效性的形态^[48];可还原态和可氧化态的活性较弱,但在酸性等条件下会转化为更活泼的酸可溶态;残渣态在土壤中不活泼,通常固定在土壤中,不易被生物利用^[49]。相关性分析结果显示(表5),土壤理化性质与残渣态铬含量呈正相关关系,而与酸可溶态、可还原态、可氧化态铬含量呈负相关关系。这与大多数研究结果一致,即土壤pH、CEC和有机质含量的提升,有利于促进土壤胶体对重金属离子的吸附^[50-51]。同时,生物炭中含有较多的盐基离子,它们在炭化过程中会转化为氢氧化物等形式,通过吸附作用降低土壤中氢离子和铝离子水平^[52],从而为重金属离子提供更多的吸附位点,降低土壤中酸可溶态重金属含量使酸可溶态重金属转化为残渣态,这与本试验研究结果相一致。生物炭表面存在丰富的多孔结构以及吸附位点,能够有效吸附重金属离子,同时其表面官能团也能加强其吸附能力。李衍亮等^[53]的研究表明,生物炭灰分中存在的某些元素能够有效地

促使重金属在土壤中钝化,形成稳定化合物。HOUBEN等^[51]认为生物炭的特定组分能与重金属相结合,降低重金属在土壤中的毒性。由此可得,添加生物炭能够有效促进酸可溶态铬向残渣态转化,进而将其固定在土壤中,降低其毒害,这与HMID等^[54]的研究结果相一致。试验结果表明,与CB处理相比,HCB、FCB对土壤理化性质和土壤酶活性影响显著,更有利于酸可溶态铬向残渣态的转化,其中FCB处理效果更为明显。

4 结论

(1)经HNO₃、FeCl₃改性后,生物炭理化性质得到显著优化,而平均孔径下降;官能团种类没有变化,但羟基(—OH)、羧基(—COOH)和羰基(C=O)均得到强化,其中FeCl₃改性牛粪生物炭强化效果最佳。

(2)Cr(VI)吸附试验中,3种生物炭对Cr(VI)的吸附主要以物理吸附为主,属于单分子层吸附。其中,FeCl₃改性牛粪生物炭对Cr(VI)的吸附效果最佳,最大吸附量达到15.90 mg·g⁻¹。

(3)土壤培养试验中,生物炭主要通过提高土壤pH、有机质含量和阳离子交换量,促进土壤中酸可溶态铬向残渣态的转化,其中FeCl₃改性牛粪生物炭促进效果最优,残渣态高达45.2%。同时,改性生物炭提升土壤中酶活性效果优于原始牛粪生物炭,可显著降低土壤中Cr(VI)的毒害作用。

参考文献:

- [1] 马继. 重金属污染现状及新形势下的环境污染治理方法研究[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(10): 148-150. MA J. Research on the current situation of heavy metal pollution and the method of environmental pollution control under the new situation[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2019, 37(10): 148-150.
- [2] MCDOWELL R W, LARNED S T, HOULBROOKE D J. Nitrogen and phosphorus in New Zealand streams and rivers: Control and impact of eutrophication and the influence of land management[J]. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 2009, 43(4): 985-995.
- [3] LI X Y, ZHANG J R, MA J, et al. Status of chromium accumulation in agricultural soils across China (1989—2016)[J]. *Chemosphere*, 2020, 256: 127036.
- [4] 钟来元, 钟燕彬, 杨杰文. 六价铬在砖红壤中淋溶特征的模拟研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5): 901-906. ZHONG L Y, ZHONG Y B, YANG J W. Characteristics of Cr(VI) leaching in oxisol under simulated column experiment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(5): 901-906.
- [5] QIAN J, ZHOU J M, WANG L L, et al. Direct Cr(VI) bio-reduction with organics as electron donor by anaerobic sludge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 330-338.

- [6] WANG Y Y, LIU Y X, LU H H, et al. Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II), and Zn(II) ions onto hydroxyapatite-biochar nanocomposite in aqueous solutions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 261: 53-61.
- [7] 庞博. 重大环境污染事件铬污染土壤萃取修复技术研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2011. PANG B. Study on the extraction of chromium from contaminated soil in serious pollution events[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2011.
- [8] ANTÓN-HERRERO R, GARCÍA-DELGADO C, ALONSO-IZQUIERDO M, et al. Comparative adsorption of tetracyclines on biochars and stevensite: Looking for the most effective adsorbent[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 160: 162-172.
- [9] WANG F, JIN L, Guo C, et al. Enhanced heavy metals sorption by modified biochars derived from pig manure[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 786: 147595.
- [10] 孙彤, 李可, 付宇童, 等. 改性生物炭对弱碱性Cd污染土壤钝化修复效应和土壤环境质量的影响[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(7): 2571-2580. SUN T, LI K, FU Y T, et al. Effect of modified biochar on immobilization remediation of weakly alkaline Cd contaminated soil and environmental quality[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(7): 2571-2580.
- [11] 孙建财, 周丹丹, 王薇, 等. 生物炭改性及其对污染物吸附与降解行为的研究进展[J]. *环境化学*, 2021, 40(5): 1503-1513. SUN J C, ZHOU D D, WANG W, et al. Research progress on modification of biochar and its adsorption and degradation behavior[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(5): 1503-1513.
- [12] UCHIMIYA M, BANNON D I, WARTELE L H. Retention of heavy metals by carboxyl functional groups of biochars in small arms range soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(7): 1798-1809.
- [13] AGRAFIOTI E, KALDERIS D, DIAMADOPOULOS E. Ca and Fe modified biochars as adsorbents of arsenic and chromium in aqueous solutions[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 146: 444-450.
- [14] 曾子鸿, 田晓洁, 王允圃, 等. 生物炭负载金属催化剂的制备及其应用的研究进展[J]. *功能材料*, 2021, 52(4): 4054-4061. ZENG Z H, TIAN X J, WANG Y P, et al. Research progress on preparation and application of biochar supported metal catalysts[J]. *Journal of Functional Materials*, 2021, 52(4): 4054-4061.
- [15] 王晟, 冯翔, 李兵, 等. 多种铁改性和未改性生物炭对模拟地下水中六价铬的去除[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2021, 51(1): 247-255. WANG S, FENG X, LI B, et al. Removal of hexavalent chromium from simulated groundwater by variety of iron-modified and unmodified biochars[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2021, 51(1): 247-255.
- [16] 余高, 陈芬, 张红丽, 等. 生物炭基复合材料对酸性污染土壤汞钝化的初探[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2021, 49(6): 104-113, 121. YU G, CHEN F, ZHANG H L, et al. Effect of biochar-based composite materials on mercury passivation in contaminated acidic soils[J]. *Journal of Northwest A&F University(Natural Science Edition)*, 2021, 49(6): 104-113, 121.
- [17] 王瑞琨. 用电位法测定土壤pH值[J]. *山西化工*, 2018, 38(3): 64-65, 76. WANG R K. Determination of soil pH by potentiometry[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2018, 38(3): 64-65, 76.
- [18] 李国栋, 解成岩, 赵永哲. 土样制备对土壤有机质测定的影响[J]. *黑龙江环境通报*, 2018, 42(3): 16-18. LI G D, JIE C Y, ZHAO Y Z. Influence of soil sample preparation on soil organic matter determination[J]. *Heilongjiang Environmental Journal*, 2018, 42(3): 16-18.
- [19] 肖洁, 黄瑞成, 周琦, 等. 振荡交换-蒸馏滴定法测定土壤中阳离子交换量[J]. *资源环境与工程*, 2020, 34(4): 632-634, 651. XIAO J, HUANG R X, ZHOU Q, et al. Determination of cation exchange in soil by oscillatory exchange-distillation titration method[J]. *Resources Environment & Engineering*, 2020, 34(4): 632-634, 651.
- [20] 关松荫. 土壤酶及其研究方法[M]. 北京: 农业出版社, 1986. GUAN S Y. Soil enzyme and its research methods[M]. Beijing: Agriculture Press, 1986.
- [21] 甘超. 改性生物炭的表征特性及其对Cr(VI)的吸附性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016. GAN C. The characterizations of the modified biochar and its adsorption capacity for chromium(VI)[D]. Changsha: Hunan University, 2016.
- [22] 黄思宇, 彭晓春, 吴彦瑜, 等. 土壤中重金属形态分析研究进展[J]. *广东化工*, 2012, 39(2): 86-87, 97. HUANG S Y, PENG X C, WU Y Y, et al. Advancement in the analysis of heavy metals forms in soil[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2012, 39(2): 86-87, 97.
- [23] WANG Z Y, LIU G C, ZHENG H, et al. Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 177: 308-317.
- [24] SALEHI R, ARAMI M, MAHMOODI N M, et al. Novel biocompatible composite(Chitosan-zinc oxide nanoparticle): Preparation, characterization and dye adsorption properties[J]. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2010, 80(1): 86-93.
- [25] GALHETAS M, MESTRE A S, PINTO M L, et al. Chars from gasification of coal and pine activated with K₂CO₃: Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 433(11): 94-103.
- [26] 万燕. 铁改性稻草秸秆生物炭制备及其对水体中六价铬的吸附研究[D]. 成都: 四川农业大学, 2019. WAN Y. Preparation of iron modified straw biochar and its adsorption for hexavalent chromium in aqueous solution[D]. Chengdu: Sichuan Agricultural University, 2019.
- [27] 周立扬. 酸化生物炭配施皂化渣对苏打碱土的改良效果研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2020. ZHOU L Y. Study on the improvement effect of acidified biochar combined with saponification residue on soda alkaline soil[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2020.
- [28] WANG P, TANG L, WEI X, et al. Synthesis and application of iron and zinc doped biochar for removal of p-nitrophenol in wastewater and assessment of the influence of co-existed Pb(II)[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 391-401.
- [29] BADRUDDOZA A Z M, SHAWON Z B Z, TAY W J D, et al. Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 91(1): 322-332.
- [30] KAVEESHWAR A R, PONNUSAMY S K, REVELLAME E D, et al. Pecan shell based activated carbon for removal of iron(II) from fracking wastewater: Adsorption kinetics, isotherm and thermodynam-

- ic studies[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 114(1):107–122.
- [31] 谢超然, 王兆炜, 朱俊民, 等. 核桃青皮生物炭对重金属铅、铜的吸附特性研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(4):1190–1198. XIE C R, WANG Z W, ZHU J M, et al. Adsorption of lead and copper from aqueous solutions on biochar produced from walnut green husk[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(4):1190–1198.
- [32] 刘莹莹, 秦海芝, 李恋卿, 等. 不同作物原料热裂解生物质炭对溶液中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(1):146–152. LIU Y Y, QIN H Z, LI L Q, et al. Adsorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} in aqueous solution by biochars produced from the pyrolysis of different crop feedstock[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(1):146–152.
- [33] TZOU Y M, WANG M K, LOEPPERT R H. Sorption of phosphate and Cr(VI) by Fe(III) and Cr(III) Hydroxides[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, 44(4):445–453.
- [34] ALI A, GUO D, MAHAR A, et al. Phytoextraction of toxic trace elements by *Sorghum bicolor* inoculated with *Streptomyces pactum* (Act12) in contaminated soils[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 139:202–209.
- [35] TANG J C, ZHU W Y, KOOKANA R, et al. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2013, 116(6):653–659.
- [36] LIANG B Q, LEHMANN J, SOHI S P, et al. Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 41(2):206–213.
- [37] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(4):779–785. YUAN J H, XU R K. Progress of the research on the properties of biochars and their influence on soil environmental functions[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(4):779–785.
- [38] ATKINSON C J, FITZGERALD J D, HIPPS N A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: A review[J]. *Plant and Soil*, 2010, 337(1/2):1–18.
- [39] 罗舒文, 甄珍, 李文清, 等. 两种生态型蚯蚓对四环素污染土壤中酶活性和细菌群落结构的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(2):321–330. LUO S W, ZHEN Z, LI W Q, et al. Ecological effects of two earthworms on the enzymic activity and bacterial community structure in tetracycline contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(2):321–330.
- [40] 邓代莉. 重金属污染对土壤酶活性和微生物群落结构的影响研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2019. DENG D L. Effect of heavy metal contamination on soil enzyme activity and microbial communities[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2019.
- [41] 滕应, 黄昌勇, 龙健, 等. 铜尾矿污染区土壤酶活性研究[J]. *应用生态学报*, 2003, 14(11):1976–1980. TENG Y, HUANG C Y, LONG J, et al. Enzyme activities in soils contaminated by abandoned copper tailings[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(11):1976–1980.
- [42] RAZAVI B S, ZAREBANADKOUKI M, BLAGODATSKAYA E, et al. Rhizosphere shape of lentil and maize: Spatial distribution of enzyme activities[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2016(96):229–237.
- [43] SPOHN M, KUZYAKOV Y. Spatial and temporal dynamics of hot-spots of enzyme activity in soil as affected by living and dead roots: A soil zymography analysis[J]. *Plant and Soil*, 2014, 379(1/2):67–77.
- [44] TENG Y, ZHOU Q X. Response of soil enzymes, functional bacterial groups, and microbial communities exposed to sudan I–IV[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 166:328–335.
- [45] BURNS R G, DEFOREST J L, MARXSEN J, et al. Soil enzymes in a changing environment: Current knowledge and future directions[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2013, 58:216–234.
- [46] 张继旭, 张继光, 张忠锋, 等. 秸秆生物炭对烤烟生长发育、土壤有机碳及酶活性的影响[J]. *中国烟草科学*, 2016, 37(5):16–21. ZHANG J X, ZHANG J G, ZHANG Z F, et al. Effects of straw biochar on tobacco growth, soil organic carbon and soil enzyme activities[J]. *Chinese Tobacco Science*, 2016, 37(5):16–21.
- [47] BEESLEY L, MORENO-JIMENEZ E, GOMEZ-EYLES J L. Effects of biochar and green waste 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.
- [48] JIANG J, XU R K, JIANG T Y, et al. Immobilization of Cu(II) , Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229/230:145–150.
- [49] HU Y J, CHEN G Y, MA W C, et al. Distribution and contamination hazards of heavy metals in solid residues from the pyrolysis and gasification of wastewater sewage sludge[J]. *Journal of Residuals Science & Technology*, 2016, 13(4):259–268.
- [50] 任春燕. 基于猕猴桃木生物炭的土壤重金属修复效果评价[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2020. REN C Y. Evaluation of soil heavy metal remediation based on kiwi wood biochar[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2020.
- [51] HOUBEN D, EVRARD L, SONNET P. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(11):1450–1457.
- [52] EVANISE S P, GABRIEL C M, THIAGO B M M, et al. Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 172:326–333.
- [53] 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 Y L, HUANG Y F, WEI L, et al. Impacts of biochar application on amelioration of heavy metal-polluted soil and maize growth[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(11):2233–2239.
- [54] HMID A, CHAMI Z A, SILLEN W, et al. Olive mill waste biochar: A promising soil amendment for metal immobilization in contaminated soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(2):1444–1456.