

稻草生物质炭对3种可变电荷土壤吸附Cd(Ⅱ)的影响

蒋田雨^{1,2}, 姜军¹, 徐仁扣^{1*}, 周立祥²

(1. 土壤与农业可持续发展国家重点实验室 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 2. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘要:按土重的3%和5%向采自海南和广西的3种可变电荷土壤中添加由稻草制备的生物质炭,混合培养30 d后用一次平衡法研究了生物质炭对土壤吸附Cd(Ⅱ)的影响及其与土壤表面电化学性质的关系,旨在阐明生物质炭促进可变电荷土壤吸附和固定Cd(Ⅱ)的机制。结果表明,添加稻草炭显著提高了3种土壤的阳离子交换量(CEC)和土壤pH,并使土壤胶体Zeta电位向负值方向位移。因此,添加稻草炭增加了土壤表面的负电荷量,土壤表面对Cd(Ⅱ)的吸附容量增强,使3种可变电荷土壤对Cd(Ⅱ)的吸附量增加,且Cd(Ⅱ)吸附量的增幅随稻草炭添加水平的提高而增加。Freundlich方程和Langmuir方程可以拟合3种土壤对Cd(Ⅱ)的吸附等温线,但Freundlich方程拟合效果更好,该方程表征吸附容量的参数k也随着稻草炭添加水平提高而增大。研究表明在pH3.0~5.0范围内,稻草炭均增加土壤对Cd(Ⅱ)的吸附量。添加稻草炭提高土壤pH,促进Cd(Ⅱ)的吸附,因为Cd(Ⅱ)的吸附量随pH升高而增加。解吸实验表明,添加稻草炭处理Cd(Ⅱ)的解吸量高于对照处理,说明生物质炭提高了土壤对Cd(Ⅱ)的静电吸附量。

关键词:生物质炭;可变电荷土壤;Cd(Ⅱ);吸附解吸;Zeta电位

中图分类号:X131.3 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2012)06-1111-07

Effect of Biochar from Rice Straw on Adsorption of Cd(Ⅱ) by Variable Charge Soils

JIANG Tian-yu^{1,2}, JIANG Jun¹, XU Ren-kou^{1*}, ZHOU Li-xiang²

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;
2. College of Resource and Environment, Nanjing Agriculture University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Three variable charge soils collected from Hainan and Guangxi Provinces were incubated with biochar from rice straw for 30 days, and then the batch method was used to investigate the effect of the biochar on adsorption of Cd(Ⅱ) by these soils as related to soil surface electrochemical properties to elucidate the mechanisms for the enhancements of adsorption and fixation of Cd(Ⅱ) by the biochar. Results showed that the biochar induced a remarkable increase in soil CEC and pH and shift of soil Zeta potential to negative direction. The adsorption of Cd(Ⅱ) was increased with increasing biochar added. Freundlich and Langmuir equations can be used to fit the adsorption isotherms for Cd(Ⅱ), but Freundlich equation fitted the adsorption isotherms better. The parameter k in Freundlich equation, which was related to adsorption capacity, also increased with increasing biochar added. The adsorption of Cd(Ⅱ) by the soils was increased by the incorporation of the biochar in the pH ranged from 3.0 to 5.0. The addition of biochar increased the soil pH and the adsorption of Cd(Ⅱ) consequently. Results obtained from desorption experiment showed that the amount of Cd(Ⅱ) desorbed for the treatments with biochar added was greater than that for control, suggesting that the biochar increased the electrostatic adsorption of Cd(Ⅱ) by the soils.

Keywords: biochar; variable charge soils; Cd(Ⅱ); adsorption and desorption; Zeta potential

我国南方的热带和亚热带地区分布着大量的可变电荷土壤,由于强烈的风化、淋溶作用,这些土壤中铁/铝氧化物含量较高。一般而言,可变电荷土壤pH值和

CEC较低,因此这类土壤中重金属活性和生物有效性较北方恒电荷土壤高,也更容易受重金属的污染。进入土壤的重金属不能被降解而累积,会对生态环境和人类健康造成威胁。因此,需要对重金属污染土壤进行修复或采取有效措施钝化污染土壤中的重金属。

重金属污染土壤可以采用多种措施进行修复,常用方法有工程治理措施、物理化学方法、电动修复方法和生物修复方法等^[1]。工程治理措施具有修复彻底、

收稿日期:2011-12-26

基金项目:国家科技支撑计划(2012BAJ24B06)资助

作者简介:蒋田雨(1988—),女,硕士研究生,主要从事土壤表面电化学研究。E-mail:2010103083@njau.edu.cn

* 通讯作者:徐仁扣 E-mail:rkxu@issas.ac.cn

稳定的优点,但工程量大、投资费用高,且会引起土壤肥力下降,置换出的污染土壤存在二次污染风险。物理化学修复和电动修复方法修复费用高、操作复杂,难以大面积推广^[1]。生物修复方法有诸多优点,但修复周期长^[2]。施用改良剂增加土壤对重金属的固定能力是修复污染土壤的快速和廉价方法,而且用矿物或有机物作为改良剂降低重金属的活性和生物有效性已开展很多研究。惰性有机碳^[3]、泥炭^[4]、沸石^[5]、赤泥^[6]和鸡粪堆肥^[7]等均对污染土壤中重金属表现出很好的固定和钝化效果,但研发新的修复和钝化材料仍然是目前努力的方向。

农作物秸秆作为一种固体废弃物,收获季节大量焚烧导致空气质量严重恶化^[8-10]。近来的研究表明,将秸秆经过厌氧热解制备的生物质炭具有较高pH、巨大的比表面积和丰富的含氧官能团^[11],对重金属有较强的吸附能力和很高的吸附容量^[12-13]。生物质炭也能促进酸性土壤对Cu(Ⅱ)等重金属的吸附^[14],但其对酸性土壤吸附Cd(Ⅱ)的影响及其机制还有待研究。本文用稻草制备生物质炭,研究生物质炭对可变电荷土壤吸附Cd(Ⅱ)的影响及其与土壤表面电化学性质的关系,阐明生物质炭促进可变电荷土壤吸附和固定Cd(Ⅱ)的机制。由于本文选题有明显创新性,研究结果不仅可为重金属污染土壤新修复方法的建立提供理论依据,还可为农业废弃物处置开辟新途径,具有重要的理论和实际意义。

1 材料和方法

1.1 供试土样

供试土壤分别为采自广西柳州发育于第四纪红黏土的红壤、采自海南澄迈发育于玄武岩的砖红壤和采自海南昆仑由花岗岩发育的红壤,均为自然植被覆盖下的底层土壤。土壤样品经自然风干、磨细过60目筛备用,供试土样的基本性质列于表1。

1.2 生物质炭及其改良土壤样品的制备

生物质炭的制备:将稻草秸秆风干、粉碎、过10目筛,将适量稻草秸秆置于陶瓷坩埚中压实、盖紧,然

后将坩埚置于马弗炉内在300℃下加热4 h^[11]。冷却后取出生物质炭,磨细过60目筛备用。用BET法测得该生物质炭的比表面积为8.0 m²·g⁻¹,用Boehm滴定法^[15]测得其羧基、内酯基和酚羟基的含量分别为9.0、23.7、106.4 cmol·kg⁻¹。

称取土壤样品200、194、190 g,然后分别添加0、6 g和10 g稻草秸秆炭,均匀混合后置于塑料杯中。用去离子水将土壤含水量调节至田间持水量的70%,恒温25℃下培养30 d,将土样风干、磨细过60目筛备用。

1.3 Cd(Ⅱ)的吸附解吸实验

配制0.1 mol·L⁻¹的Cd(NO₃)₂溶液,以此作母液配制浓度为0.1、0.25、0.5、1.0、1.5 mmol·L⁻¹的Cd(Ⅱ)溶液用于等温吸附试验,支持电解质为1 mmol·L⁻¹ NaNO₃。当研究pH对Cd(Ⅱ)吸附影响时,Cd(Ⅱ)溶液浓度为2.0 mmol·L⁻¹。

称取1.000 g土壤样品于80 mL塑料瓶中,将瓶和土一起称重计为W₁(g)。加入25 mL不同浓度的Cd(Ⅱ)溶液,用HNO₃和NaOH将悬液pH调节至目标值,在恒温25℃水浴中振荡1 h,用HNO₃和NaOH再次调节pH至目标值,反复3次后,静置于25℃恒温箱内,72 h后以4 500 r·min⁻¹离心5 min,过滤得吸附平衡液。含有土壤和残留溶液的瓶子再次称重并记为W₂(g),加入25 mL的1 mol·L⁻¹ NaNO₃以解吸吸附的Cd(Ⅱ),将土样与溶液混合均匀后振荡1 h,离心过滤得解吸液。用原子吸收分光光度法测定吸附平衡液和解吸液中Cd(Ⅱ)的含量,用差减法计算土壤对Cd(Ⅱ)的吸附量,用以下公式计算Cd(Ⅱ)的解吸量:

$$\text{Cd(Ⅱ)}_{\text{des}} = [\text{Cd(Ⅱ)}_{\text{Na}} \times (25 + W_2 - W_1) - \text{Cd(Ⅱ)}_{\text{ad}} \times (W_2 - W_1)] \times 1000$$

式中:Cd(Ⅱ)_{Na}为解吸液中Cd(Ⅱ)的浓度(mmol·L⁻¹),Cd(Ⅱ)_{ad}为平衡液中Cd(Ⅱ)的浓度(mmol·L⁻¹)。

1.4 吸附等温线的拟合方程

用Langmuir方程[Q=Q_m/(Q+1/k)]和Freundlich方程(lnQ=lnk+1/nlnC)拟合Cd(Ⅱ)的等温吸附线。两方程中Q为Cd(Ⅱ)吸附量(mmol·kg⁻¹),C为吸附平

表1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of test soils

土壤	pH	Cd背景值/ μg·kg ⁻¹	粘粒含量/ g·kg ⁻¹	有机质含量/ g·kg ⁻¹	游离态氧化物/g·kg ⁻¹		无定形氧化物/g·kg ⁻¹		CEC/ cmol·kg ⁻¹
					Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
海南澄迈砖红壤	4.74	4.46	740	7.9	145.9	23.7	2.9	5.2	5.6
广西柳州红壤	5.15	3.13	619	3.5	104.7	25.3	0.3	2.4	4.5
海南昆仑红壤	4.84	0.69	550	8.4	33.8	12.4	0.7	3.3	5.1

衡液中 Cd(II) 浓度 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), k 为常数; Langmuir 方程中 Q_m 为 Cd(II) 最大吸附量 ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), Freundlich 方程中 n 也为常数。

1.5 Zeta 电位测量

称取过 300 目筛的 0.050 g 土壤样品于 250 mL 锥形瓶中, 加入 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 。将配制的悬液用超声波分散 1 h, 分置于 6 个 80 mL 塑料瓶中, 用 HNO_3 和 NaOH 调节 pH 至所需 pH, 平衡 2 d 后, 用 JS94H 微电泳仪测定胶体悬液的 Zeta 电位。

2 结果与讨论

2.1 稻草炭对土壤 pH 和表面电荷性质的影响

由于秸秆生物质炭一般含一定量的碱性物质^[14], 添加秸秆生物质炭可以中和土壤酸度, 提高土壤 pH^[16]。图 1 结果表明, 添加稻草炭显著提高了本文所用 3 种可变电荷土壤的 pH, 与文献报道结果一致^[14]。当稻草炭的添加量为 3% 时, 海南澄迈砖红壤、广西柳州红壤和海南昆仑红壤 pH 值分别由 4.99、4.91 和 4.82 增加到 5.84、5.52 和 5.57, 分别提高了 0.85、0.61 和 0.75 个 pH 单位; 当稻草炭的添加量提高到 5% 时, 3 种土壤 pH 分别较对照提高 1.14、1.03 和 1.28 个 pH 单位(图 1A)。

添加稻草炭也显著增加了土壤的阳离子交换量 (CEC)。如图 1(B)所示, 当稻草炭添加量为 3% 时, 海南澄迈砖红壤、广西柳州红壤和海南昆仑红壤 CEC 分别比对照提高 14.0%、39.0% 和 68.4%; 当稻草炭添加量提高到 5% 时, 3 种土壤的 CEC 分别比对照提高了 50.0%、72.4% 和 88.3%。CEC 代表 pH 7.0 时土壤表面的负电荷量, 生物质炭表面含有丰富的含氧官能团, 在较高 pH 条件下这些官能团以阴离子形态存在, 使生物质炭表面带负电荷, 这是添加生物炭使可

变电荷土壤 CEC 增加的主要原因。热带、亚热带地区的可变电荷土壤 CEC 较低, 对阳离子的吸附容量较小。随着生物质炭的加入, 土壤 CEC 显著增加, 土壤对阳离子的吸附容量显著提高。

Zeta 电位是胶体滑动面上的电位, 它的正负符号和数值主要决定于胶体的表面电荷。图 2 结果表明, 添加生物质炭使土壤胶体 Zeta 电位向负值方向位移, 且随稻草炭加入量增加位移增大, 说明由于生物质炭的加入土壤表面负电荷增多, 进一步证明添加生物质炭增加了土壤表面负电荷量。

2.2 Cd(II) 的吸附等温线

3 种土壤对 Cd(II) 的吸附等温线如图 3 所示, 结果表明添加稻草炭改良后的土壤对 Cd(II) 的吸附量显著增加。如当 Cd(II) 初始浓度为 1.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 添加 3% 稻草炭使海南澄迈砖红壤、广西柳州红壤和海南昆仑红壤对 Cd(II) 的吸附量分别较对照增加了 6.6%、26.2% 和 18.4%; 当添加稻草炭增加到 5% 时, Cd(II) 吸附量分别较对照增加了 21.1%、38.4% 和 47.5%。图 3 结果还表明, 添加稻草炭也使吸附在土壤表面的 Cd(II) 的解吸量增加, 且添加的生物质炭量越多, Cd(II) 的解吸量越大。这一趋势也与生物质炭对 3 种土壤 CEC 和 Zeta 电位的影响一致(图 1 和图 2)。能被中性盐 NaNO_3 解吸的这部分 Cd(II) 是通过静电吸附机制被土壤所吸附, 添加生物质炭增加了土壤的负电荷量, 增强了土壤表面对阳离子的静电吸引力, 因此增加了 Cd(II) 在可变电荷土壤表面的静电吸附量。当 Cd(II) 初始浓度为 1.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 添加 5% 的稻草炭使海南澄迈砖红壤、广西柳州红壤和海南昆仑红壤对 Cd(II) 的静电性吸附量分别提高了 12.8%、66.7% 和 71.4%。

为了定量表征稻草炭对 Cd(II) 吸附等温线的影

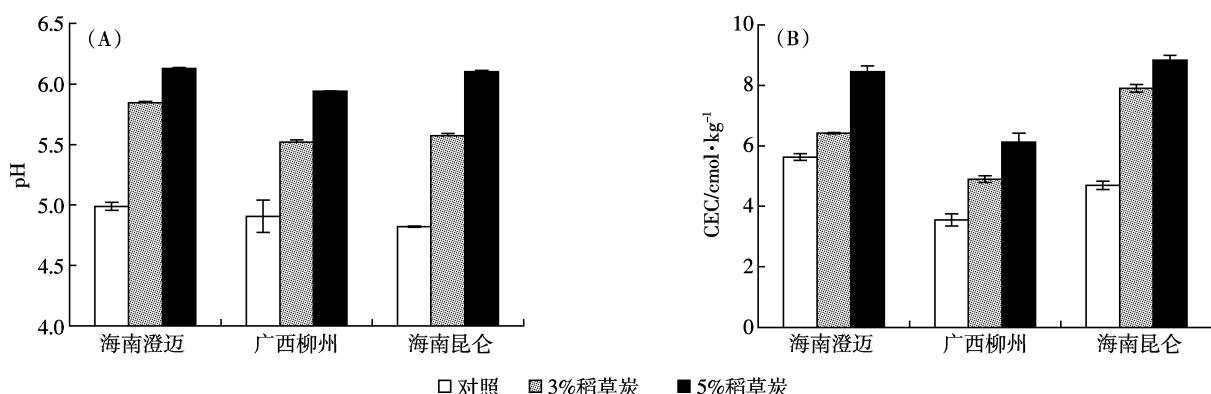


图 1 添加稻草炭对土壤 pH(A)和阳离子交换量(B)的影响

Figure 1 Effect of rice straw biochar on soil pH and cation exchange capacity(CEC)

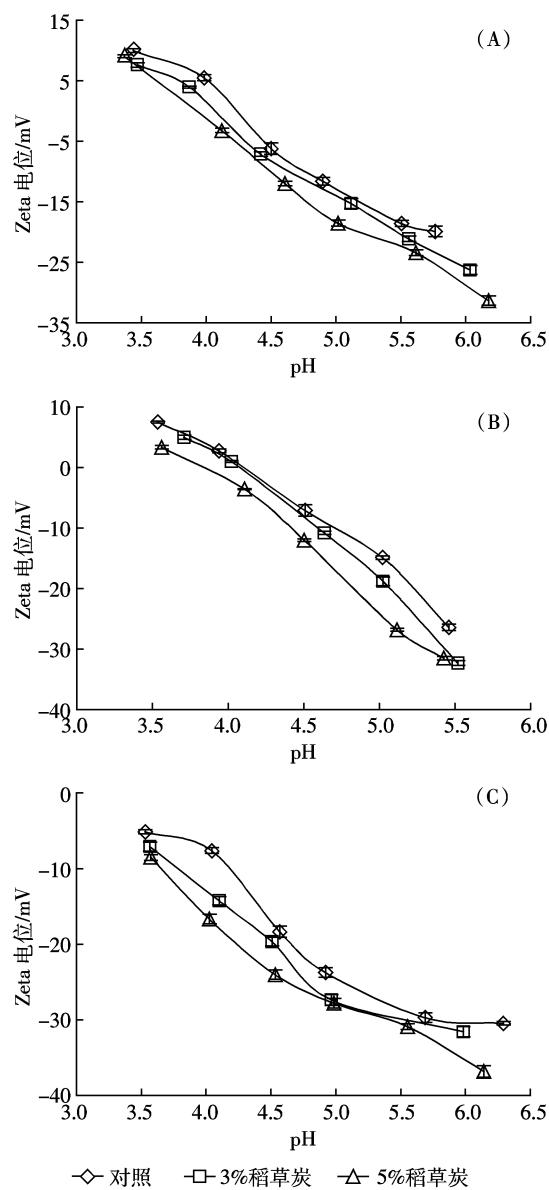


图2 添加稻草炭对海南澄迈砖红壤(A)、广西柳州红壤(B)和海南昆仑红壤(C)Zeta电位的影响

Figure 2 Effect of rice straw biochar on Zeta potential of Oxisol from Hainan (A), Ultisol from Guangxi (B), and Ultisol from Hainan (C)

响,分别用Freundlich和Langmuir方程对吸附等温线进行拟合,所得拟合参数值列于表2中,结果表明Freundlich方程拟合效果更佳, R^2 为在0.91以上;Langmuir方程的拟合效果稍逊,大多数处理拟合的 R^2 在0.82~0.93之间。

Freundlich方程中常数k是与吸附容量有关的参数,根据k值大小可以进一步比较稻草炭对Cd(Ⅱ)吸附容量的影响,结果表明不加稻草炭的对照体系,海南砖红壤和广西红壤k值远高于海南红壤,说明不同可变电荷土壤对Cd(Ⅱ)的吸附容量存在很大差

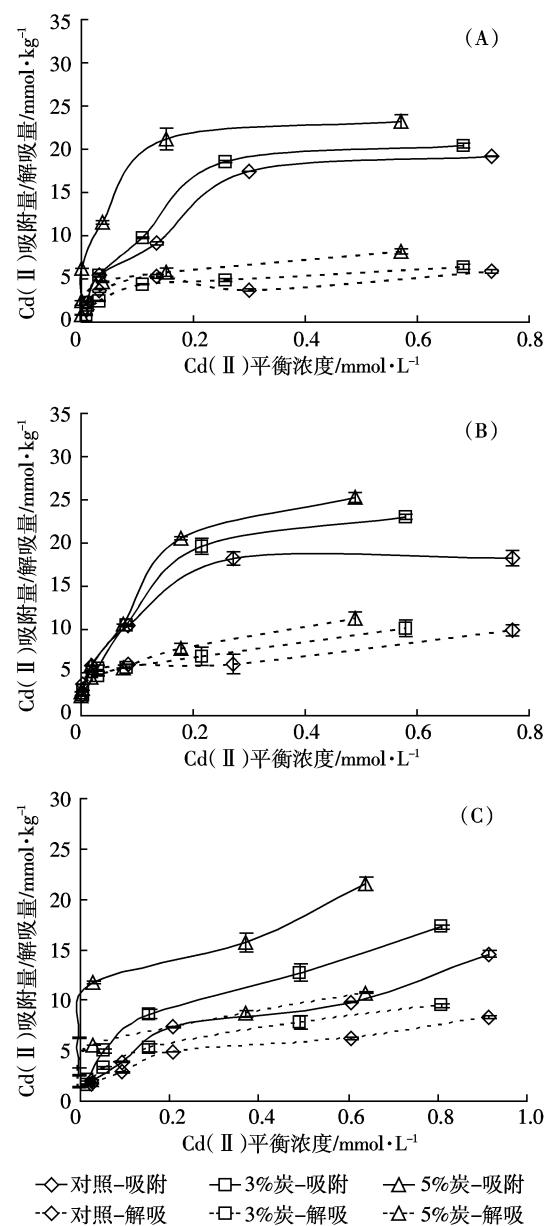


图3 添加稻草炭对Cd(Ⅱ)在海南澄迈砖红壤(A)、广西柳州红壤(B)和海南昆仑红壤(C)上吸附/解吸的影响

Figure 3 Adsorption and desorption isotherms of Cd(Ⅱ) on Oxisol from Hainan (A), Ultisol from Guangxi (B), and Ultisol from Hainan (C) with and without biochar incorporated

异。海南砖红壤和广西红壤分别发育于玄武岩和第四纪红粘土,这2种土壤的粘粒含量高于花岗岩发育的海南红壤(表1),这是后者对Cd(Ⅱ)吸附量低于前者的主要原因,因为土壤粘粒对离子的吸附能力高于大粒径的土壤颗粒^[17]。另一方面,前2种土壤游离氧化铁和氧化铝含量高于后者(表1),铁铝氧化物是可变电荷土壤对重金属发生专性吸附的主要吸附剂^[17],是上述现象产生的另一个重要原因。添加稻草炭使3

表2 Freundlich 和 Langmuir 方程拟合吸附等温线的相关参数

Table 2 Parameters of Freundlich and Langmuir equations for Cd(II) adsorption on different soils

处理	Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	<i>k</i>	<i>n</i>	<i>R</i> ²	<i>k</i>	<i>R</i> ²	<i>Q_m</i>
澄迈砖红壤-对照	21.54	2.27	1.00	10.53	0.86	20.57
澄迈砖红壤-3%稻草炭	26.31	2.08	0.96	10.52	0.86	23.48
澄迈砖红壤-5%稻草炭	54.05	4.76	0.98	20.12	0.86	26.86
柳州红壤-对照	31.19	2.32	0.92	18.73	0.89	20.31
柳州红壤-3%稻草炭	36.60	2.08	0.96	8.08	0.93	28.02
柳州红壤-5%稻草炭	38.47	2.12	0.96	18.14	0.86	28.53
昆仑红壤-对照	14.59	1.88	0.98	7.49	0.82	11.70
昆仑红壤-3%稻草炭	19.89	1.96	0.96	9.10	0.91	18.00
昆仑红壤-5%稻草炭	26.31	2.81	0.91	34.59	0.67	20.89

种土壤的 *k* 值增加,说明土壤对 Cd(II)的吸附容量增加,且添加 5% 处理的 *k* 值高于添加 3% 的相应处理,与土壤对 Cd(II)吸附量的实验结果一致。

2.3 pH 对 Cd(II)吸附的影响

pH 升高导致可变电荷土壤表面负电荷量增加,从而提高了土壤对 Cd(II)静电吸附能力。上述研究结果表明,添加稻草炭增加了 3 种可变电荷土壤的 pH,因此除稻草炭本身增加土壤对 Cd(II)吸附能力的贡献外,生物质炭还可以通过提高土壤 pH 增加土

壤对 Cd(II)的吸附量。

图 4 结果表明在所研究的 pH3.0~5.0 范围内,添加稻草炭均增大了土壤对 Cd(II)的吸附量,且随稻草炭添加水平的增加,Cd(II)吸附量的增幅增加。如 pH4.0 时,3% 稻草炭使海南澄迈、广西柳州和海南昆仑土壤 Cd(II)的吸附量较对照分别提高了 2.44、4.40、1.90 mmol·kg⁻¹;5% 稻草炭处理使土壤对 Cd(II)的吸附量增加了 4.40、9.40、4.00 mmol·kg⁻¹。pH5.0 时,3% 稻草炭使海南澄迈、广西柳州和海南昆仑土壤

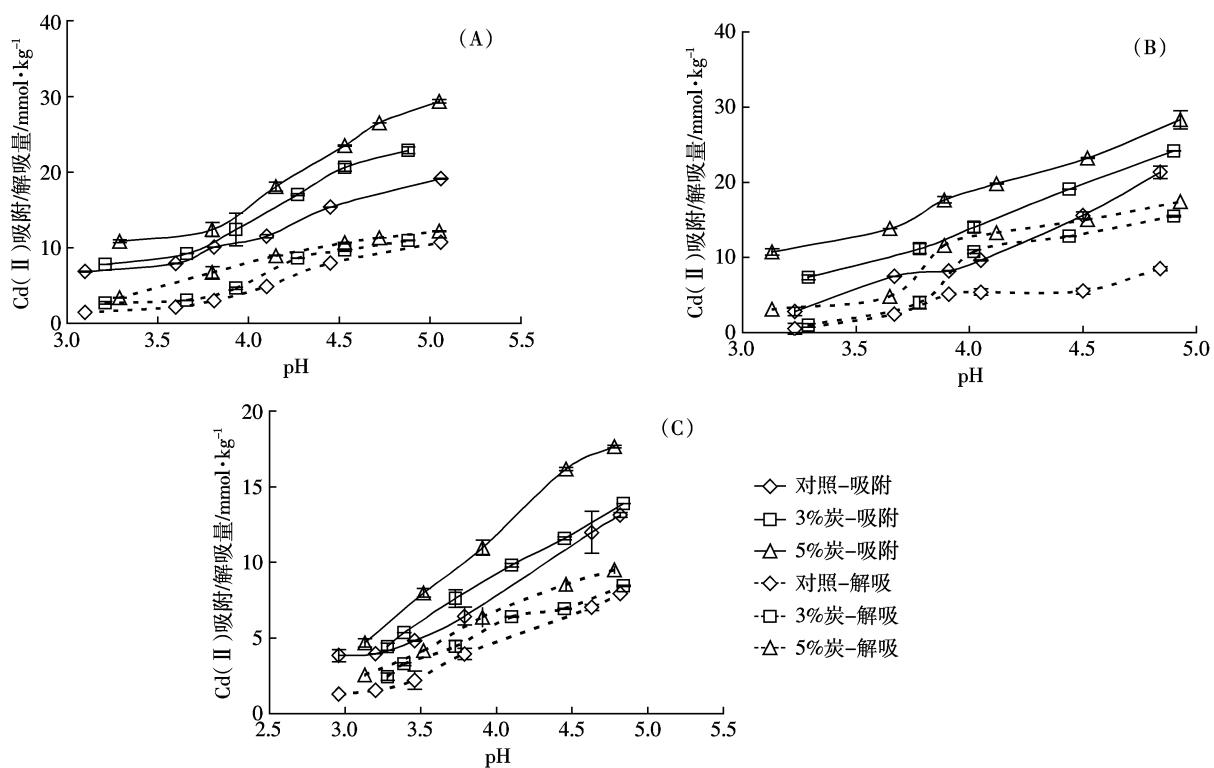


图 4 pH 对 Cd(II)在海南砖红壤(A)、广西红壤(B)和海南红壤(C)表面吸附/解吸的影响

Figure 4 Effect of pH on adsorption and desorption of Cd(II)on Oxisol from Hainan(A), Ultisol from Guangxi(B), and Ultisol from Hainan(C) with and without biochar added

Cd(Ⅱ)的吸附量较对照分别提高了4.69、3.35、2.68 mmol·kg⁻¹,5%稻草炭使土壤对Cd(Ⅱ)的吸附量增加了8.29、5.88、6.93 mmol·kg⁻¹。因此,较高pH下稻草炭对海南砖红壤和红壤吸附Cd(Ⅱ)的促进作用更大。这是因为较高pH下稻草炭表面含氧官能团的离解度增加,表面所带负电荷相应增多。另外,表面阴离子数量增加也提高了生物质炭表面对Cd(Ⅱ)的络合能力。

图4中Cd(Ⅱ)解吸量随pH的变化趋势与吸附量相似,说明随pH升高土壤对Cd(Ⅱ)的静电吸附作用增加。图4中添加生物炭处理Cd(Ⅱ)解吸量-pH曲线位于对照处理之上,且相同pH下Cd(Ⅱ)解吸量随稻草炭添加水平提高而增加,说明添加稻草炭增加了土壤对Cd(Ⅱ)的静电吸附量。

2.4 生物质炭促进可变电荷土壤吸附Cd(Ⅱ)的机制

3种可变电荷土壤在施加稻草炭后对重金属Cd(Ⅱ)的吸附量和解吸量均有所增强。解吸量可以近似代表土壤对Cd(Ⅱ)的静电吸附量,因为以静电方式吸附的离子可被中性盐溶液解吸^[18]。热带、亚热带地区的可变电荷土壤,由于遭受强烈的风化和淋溶作用,土壤发育程度高,土壤呈酸性,且CEC低,对Cd(Ⅱ)等重金属的吸附能力弱^[19]。添加生物质炭增加了土壤的CEC,使土壤表面负电荷数量增加,土壤对Cd(Ⅱ)的静电吸附量增加。另一方面,生物炭表面含有丰富羧基和酚羟基等含氧官能团,随着pH升高这些官能团的离解度增加,表面有机阴离子数量增加,对表面负电荷的贡献增加,导致土壤表面对Cd(Ⅱ)的静电吸附量增加。生物质炭表面的含氧官能团可与Cd²⁺形成络合物,促进土壤对Cd(Ⅱ)的专性吸附。随着pH升高,生物质炭表面阴离子数量增加,对Cd(Ⅱ)的络合能力增强,对土壤专性吸附的促进作用也增加。因此,向可变电荷土壤中添加生物质炭可同时提高Cd(Ⅱ)的静电吸附和专性吸附量,增加土壤对Cd(Ⅱ)的固定能力。生物质炭中和土壤酸度,提高了土壤pH,可进一步增强土壤吸附和固定重金属Cd(Ⅱ)的能力。

当3种土壤比较时,可以发现添加生物炭对海南昆仑红壤吸附Cd(Ⅱ)的促进作用大于对海南砖红壤和广西红壤,这是因为海南昆仑发育于花岗岩,其粘粒和铁铝氧化物含量均低于其他2种土壤,因此该土壤对照体系对Cd(Ⅱ)吸附量低于其他2种土壤。在相似的吸附量的绝对增加幅度下,生物质炭对海南昆仑红壤吸附Cd(Ⅱ)促进作用的相对贡献最大。这说明,对吸附容量相对较小的可变电荷土壤,添加生物

质炭对提高土壤对重金属吸附容量的效果更佳。

3 结论

向3种可变电荷土壤添加稻草炭显著提高土壤pH和CEC,使土壤胶体Zeta电位向负值方向位移,说明稻草炭使土壤表面负电荷增多。生物质炭表面含有羧基和酚羟基等含氧官能团,可以与Cd²⁺发生络合反应。因此,添加生物质炭不仅提高土壤对Cd(Ⅱ)的静电吸附量,也增加了Cd(Ⅱ)的专性吸附量,从而增加土壤对Cd(Ⅱ)的固定作用。添加生物质炭导致土壤pH升高,使其对土壤中Cd(Ⅱ)的静电吸附和专性吸附的促进作用进一步增加。Freundlich方程和Langmuir方程均可用于拟合土壤对Cd(Ⅱ)的吸附等温线,其中Freundlich方程拟合效果更佳。

参考文献:

- [1] 顾继光,林秋奇,胡韧,等.土壤-植物系统中重金属污染的治理途径及其研究展望[J].土壤通报,2005,36(1):128-133.
GU Ji-guang, LIN Qiu-qi, HU Ren, et al. Heavy metal pollution in soil-plant system and its research prospect[J]. *Journal of Soil Science*, 2005, 36(1):128-133.
- [2] 朱永官,陈保冬,林爱军,等.珠江三角洲地区土壤重金属污染控制与修复研究的若干思考[J].环境科学学报,2005,25(12):1575-1579.
ZHU Yong-guan, CHEN Bao-dong, LIN Ai-jun, et al. Heavy metal contaminated in Pear River Delta-Status and research priorities[J]. *Acta Scientiarum Circumstantiae*, 2005, 25(12):1575-1579.
- [3] 孟令阳,辛素贞,苏德纯.不同惰性有机碳物料对土壤中Cd赋存形态和生物有效性的影响[J].农业环境科学学报,2011,30(8):1531-1538.
MENG Ling-yang, XIN Su-zhen, SU De-chun. Inert materials of different soil organic carbon in the form of Cd occurrence and biological effectiveness of impact[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 30(8):1531-1538.
- [4] Iksong Ham,胡林飞,吴建军,等.泥炭对Cd有效性及形态变化的影响[J].土壤通报,2009,40(6):1436-1441.
Iksong Ham, HU Lin-fei, WU Jian-jun, et al. The effectiveness of peat and morphological changes of Cd effects[J]. *Journal of Soil Science*, 2009, 40(6):1436-1441.
- [5] Querol X, Alastuey A, Moreno N, et al. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash[J]. *Chemosphere*, 2006, 62:171-180.
- [6] Gray C W, Dunham S J, Dennis P G, et al. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142:530-539.
- [7] Liu L N, Chen H S, Cai P, et al. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163:563-567.

- [8] 张懿华, 段玉森, 高松, 等. 上海城区典型空气污染过程中细颗粒物污染特征研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(7):1115–1121.
ZHANG Yi-hua, DUAN Yu-sen, GAO Song, et al. Typical urban air pollution in Shanghai during the study of fine particle pollution characteristics[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(7):1115–1121.
- [9] 尹聪, 朱彬, 曹云昌, 等. 稻秆焚烧影响南京空气质量的成因探讨[J]. 中国环境科学, 2011, 31(2):207–213.
YIN Cong, ZHU Bin, CAO Yun-chang, et al. Straw burning causes air quality impact of Nanjing[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(2):207–213.
- [10] 陆炳, 孔少飞, 韩斌, 等. 2007年中国大陆地区生物质燃烧排放污染物清单[J]. 中国环境科学, 2011, 31(2):186–194.
LU Bing, KONG Shao-fei, HAN Bin, et al. Mainland China in 2007 biomass burning emissions inventory of pollutants[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(2):186–194.
- [11] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperature[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102:3488–3497.
- [12] Tong X J, Li J Y, Yuan J H, et al. Adsorption of Cu(Ⅱ) by biochars generated from crop straws[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172:828–834.
- [13] Cao X D, Ma L, GAO B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43:3285–3291.
- [14] 佟雪娇, 李九玉, 姜军, 等. 添加秸秆生物质炭对红壤吸附Cu(Ⅱ)的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2011, 27(5):37–41.
TONG Xue-jiao, LI Jiu-yu, JIANG Jun, et al. Effect of biochars derived from crop straws on Cu(Ⅱ) adsorption by red soils[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2011, 27(5):37–41.
- [15] Boehm H P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment[J]. *Carbon*, 2002, 40(1):145–149.
- [16] Yuan J H, Xu R K. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol[J]. *Soil Use and Management*, 2011, 27(1):110–115.
- [17] Yu T R. Chemistry of variable charge soils[M]. New York:Oxford University Press, 1997.
- [18] Xu R K, Xiao S C, Zhao A Z, et al. Effect of Cr(Ⅵ) on adsorption and desorption behavior of Cu(Ⅱ) in the colloidal systems of two authentic variable charge soils[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284(1):22–29.
- [19] Naidu R, Kookana R S, Sumner M E, et al. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: A review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26:602–617.