

汪宜敏, 唐豆豆, 张晓辉, 等. 玉米秸秆炭对红壤镉吸附及养分含量、赋存形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(12): 2445–2452.

WANG Yi-min, TANG Dou-dou, ZHANG Xiao-hui, et al. Effects of corn-straw biochar on cadmium adsorption, nutrient contents, and chemical forms in red soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(12): 2445–2452.

玉米秸秆炭对红壤镉吸附及养分含量、赋存形态的影响

汪宜敏, 唐豆豆, 张晓辉, 袁旭音*, 徐 兰

(河海大学环境学院, 南京 210098)

摘 要:为明确玉米秸秆炭添加对土壤重金属镉(Cd)的吸附固持及主要养分元素 N、P 形态转化的影响,以土壤质量 0%、2%、4% 和 8% 的比例向红壤中加入玉米秸秆生物质炭材料,混合后培养 35 d,通过等温吸附实验探究玉米秸秆炭施加对红壤中 Cd²⁺ 吸附的影响及其作用机制,并结合逐级化学提取法对红壤养分元素 N、P 和 K 的生物可利用性及其赋存形态变化进行研究。结果表明,玉米秸秆炭的施加能增加红壤 pH 值和有机碳总量,并显著提高红壤上 Cd²⁺ 的吸附量, Freundlich 和 Langmuir 方程均能够较好拟合该等温吸附过程($R^2 > 0.90$); SEM-EDAX 分析表明生物质炭吸附了部分土壤中的 Cd²⁺, 在 pH 4~8 范围内, 土壤 pH 值的增大促进了红壤对 Cd²⁺ 的吸附; 土壤悬液 Zeta 电位结果表明玉米秸秆炭的施加增加了土壤表面的负电荷量, 使得红壤通过静电吸附作用结合更多的 Cd²⁺。此外, 生物质炭的施加提高了土壤中离子交换态磷(KCl-P)、离子交换态氮(IEF-N)和速效钾含量, 土壤中不同形态磷(Ca-P、Fe-P)含量随着生物质炭的增加均呈现上升趋势, 而土壤中总可转化态氮(TTN)的含量则变化不明显。以上结果表明, 玉米秸秆炭的施用能有效降低重金属污染土壤的环境风险, 提高土壤质量。

关键词:红壤; 玉米秸秆炭; 镉; 养分元素; 等温吸附

中图分类号: X712 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2017)12-2445-08 doi:10.11654/jaes.2017-0964

Effects of corn-straw biochar on cadmium adsorption, nutrient contents, and chemical forms in red soil

WANG Yi-min, TANG Dou-dou, ZHANG Xiao-hui, YUAN Xu-yin*, XU Lan

(College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: To better understand the effects of corn-straw biochar on soil cadmium (Cd) adsorption, and chemical forms of nitrogen (N) and phosphorus (P) and their transformation in soil, we performed an incubation experiment with the addition of different biochar levels. Red soil samples were mixed with corn-straw biochar, at a ratio of 0%, 2%, 4%, and 8% soil weight. These mixtures were cultivated in an incubator for 35 days. We explored the effects and mechanisms of biochar addition on soil Cd²⁺ adsorption, and the bioavailability and chemical forms of nutrient elements [N, P, and potassium (K)] in red soil using isothermal adsorption and chemical extraction methods. Results showed that biochar addition increased the soil pH and organic matter content, and enhanced the Cd²⁺ adsorption capacities in soil. These adsorption behaviors were well fitted with both Freundlich and Langmuir equations ($R^2 > 0.90$). The results of SEM-EDAX indicated that the biochar had adsorbed some Cd²⁺ in the studied soil. Owing to soil pH changes by biochar addition, we explored the role of different pH values on red soil Cd²⁺ adsorption behavior. At pH 4~8, Cd²⁺ adsorption by red soil was enhanced with increasing pH. Zeta potential results of soil suspension showed that biochar application could increase the amount of negative charge in soil, thus proving that more Cd²⁺ would be adsorbed in red soil through the electrostatic effect. In addition, the chemical forms of the nutrient elements varied in response to biochar application in red soil. Specifically, the bioavailable forms of P (KCl-P), N (IEF-N), and K in red soil significantly increased with biochar addition.

收稿日期: 2017-07-08 录用日期: 2017-09-12

作者简介: 汪宜敏(1988—), 女, 安徽安庆人, 博士, 讲师, 从事土壤重金属污染修复及毒理学研究。E-mail: wangym@hhu.edu.cn

* 通信作者: 袁旭音 E-mail: yxy_hjy@hhu.edu.cn

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2015B12314); 江苏省自然科学基金(BK20160859); 国家自然科学基金(41601540); 国家重点研发计划专项(2017YFD0800302)

Project supported: The Fundamental Research for the Central Universities (2015B12314); The Foundation Research Project of Jiangsu Province (BK20160859); The National Natural Science Foundation of China (41601540); The National Key Research and Development Program of China (2017YFD0800302)

The P forms (Ca-P, Fe-P) were also enhanced by biochar addition, but no significant changes in total transferable N (TTN) content was observed. Based on the above results, we concluded that corn-straw biochar application could decrease the environmental risk of heavy metal contaminated soil, and significantly improve the quality of soil fertility.

Keywords: red soil; corn-straw biochar; cadmium; nutrient elements; isothermal adsorption

重金属镉(Cd)是我国土壤重金属污染的主要污染物之一,其超标点位占到了全国土壤调查点位的7%^[1]。Cd是一种生物毒性极强的重金属元素^[2-3],低浓度的Cd能够抑制小麦、甘蓝型油菜(*Brassica napus* L.)等植物的根系生长,增加植物地下和地上组织中Cd的积累。当植物体中Cd含量达到5~10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (干质量)即会引起生物体毒性效应,带来严重的农产品安全问题^[4]。Cd污染不仅会降低农作物产量和品质,还会影响土壤养分元素循环,导致土壤退化。研究^[5-6]表明,外源Cd、Cu的加入能够显著降低土壤对养分元素K的吸附,增加土壤中可提取态K的含量;相反地,重金属污染物的存在增加了土壤对养分元素P的固持,降低土壤中P的生物有效性。然而,重金属污染物对土壤N循环过程影响的研究结果却不尽相同,这与土壤氮素矿化、硝化/反硝化等过程的复杂性相关。红壤风化程度高,养分(如N、P等)含量低,并且呈强酸性($\text{pH}\approx 4.5$),重金属污染物,尤其是具有较强生物富集性和毒性的Cd进入红壤后,其重金属活性较高,对土壤养分元素循环的影响更为显著,还将会进一步增加Cd通过植物体富集进入食物链的风险^[7]。因此,有必要开展红壤上Cd污染的修复研究工作。

研究^[8-9]表明,生物质炭具有较为发达的微孔结构和巨大的比表面积,其表面丰富的含氧官能团和较高的电荷密度能够增强土壤对重金属污染物的吸附固持能力,从而降低重金属元素在土壤中的移动性和生物有效性,已经被广泛应用于土壤重金属钝化修复中。蒋田雨等^[10]研究发现,土壤质量5%添加量的稻草生物质炭能显著增加酸性土壤(广西柳州红壤、海南昆仑红壤和海南澄迈砖红壤)的表面负电荷量,土壤上 Cd^{2+} 的吸附量也随生物质炭添加量的增加而增大。稻草生物质炭的添加不仅促使土壤中酸溶态Cd和Cu向低生物有效性的还原态和可氧化态转化,还显著提高了土壤有效态磷的含量,这与生物质炭本身携带丰富的营养元素关系密切^[11]。尽管越来越多的研究^[9-10]已经表明生物质炭的添加能够影响土壤上重金属的赋存形态和养分元素的生物可利用性,但不同量的生物质炭影响土壤上重金属元素生物有效性和养

分元素形态转化的效力是存在差异的,这些差异及其内在作用机制仍亟待研究。

本研究以典型Cd污染红壤为供试土样,通过添加不同量的玉米秸秆炭,研究其对红壤上主要理化性质(pH、有机碳含量等)和Cd吸附固持能力的影响,通过zeta电位的变化来探讨静电效应在土壤-生物质炭-重金属系统中的作用,明确不同量生物质炭的加入对红壤中主要养分元素(N、P、K)赋存形态的影响,以期为合理评价生物质炭修复土壤重金属污染,降低环境风险提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试生物质炭与土壤

供试生物质炭材料来自于玉米秸秆,将玉米秸秆用自来水和去离子水洗净后放入105℃烘箱中烘干7h,用粉碎机粉碎后过0.250mm筛保存,以备生物质炭烧制使用。玉米秸秆采用中国科学院南京土壤研究所的ZBX1型炭化炉进行厌氧烧制,操作过程参考文献^[12-13]方法:抽真空,充氮气至仪器压力为1~3MPa,在无氧条件下缓慢升温至400℃(升温速率为20℃·min⁻¹),并保持该温度8h后缓慢降温,待仪器冷却后开启,取出制备好的生物质炭材料,研磨后过0.250mm筛备用。生物质炭pH值按照炭:水=1:20搅拌均匀后,采用复合pH电极测定为pH=8.71;生物质炭样品的C、H、O元素的质量分数采用Vario MICRO型元素分析进行测定,分别为80.8%、1.05%和11.9%;生物质炭样品经HF-HNO₃-HClO₄三酸消解后经ICP-OES测定,其总Cd含量均低于检测限。

供试红壤采自于安徽省宣城市,为自然植被覆盖下的底层土壤,采样层为表层0~20cm。土壤样品剔除植物根系等杂物后自然风干、研磨过0.250mm筛备用。土样的主要理化性质参照《土壤农业化学分析方法》^[14]测定;土壤有机质含量、CEC和养分元素含量等性质送至南京土壤研究所红壤站分析中心进行检测,土壤基本理化性质如表1所示。称取500g红壤样品于烧杯,分别加入质量分数为0%、2%、4%和8%的玉米秸秆炭,混和均匀后用去离子水将土壤含水量调至田间最大持水量的50%。在25℃下培养35d后取

表 1 供试土壤基本理化性质
Table 1 Physico-chemical properties of test soil

采样点	pH	CEC/cm $\cdot$ kg $^{-1}$	有机碳/g $\cdot$ kg $^{-1}$	总氮/g $\cdot$ kg $^{-1}$	总磷/g $\cdot$ kg $^{-1}$	总钾/g $\cdot$ kg $^{-1}$	总 Cd/mg $\cdot$ kg $^{-1}$
安徽宣城	5.45	15.9	1.69	2.11	0.25	12.7	0.13

出土壤样品^[10,15],自然风干后磨细过 0.250 mm 筛保存,用于后续土壤重金属 Cd 吸附实验。

1.2 土壤上 Cd²⁺的吸附实验

等温吸附实验:配制 Cd²⁺浓度为 0、0.1、0.25、0.5、1.0、1.5 mmol $\cdot$ L $^{-1}$ 的 CdCl₂ 溶液,支持电解质选择 1 mmol $\cdot$ L $^{-1}$ NaCl。称取质量为 1.000 g 的混合了玉米秸秆炭的土壤样品(见 1.1)于 80 mL 塑料离心管中,分别加入 25 mL 上述浓度的 Cd²⁺溶液,用 HCl 和 NaOH 调节土壤悬液 pH 值为 5.5(接近土壤本身 pH 值),每个处理组重复 3 次。封盖,25 ℃恒温振荡(250 r $\cdot$ min $^{-1}$) 24 h 后以 4500 r $\cdot$ min $^{-1}$ 离心 10 min,上清液过 0.45 μ m 滤膜后得到吸附平衡液。

红壤上 Cd²⁺的吸附量(q_e , mmol $\cdot$ kg $^{-1}$)可通过以下公式计算。

$$q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中: C_i 和 C_e 分别为 Cd²⁺在初始溶液和吸附平衡溶液中的浓度, mmol $\cdot$ L $^{-1}$; V 为平衡溶液的体积, mL; m 为土壤质量, kg。

不同 pH 影响下红壤上 Cd²⁺的吸附实验: Cd²⁺溶液浓度设定为 1.0 mmol $\cdot$ L $^{-1}$, 目标 pH 值选为 4.0、5.0、6.0、7.0、7.5, 加入 4 mmol $\cdot$ L $^{-1}$ 的 MES 或 MOPS 控制溶液 pH 值。吸附过程同上,经恒温振荡离心后得到不同 pH 处理下土壤 Cd²⁺的吸附浓度并计算吸附量。

SEM-EDAX 样品准备: 配制 Cd²⁺浓度为 0、1.5 mmol $\cdot$ L $^{-1}$ 的 CdCl₂ 溶液, 支持电解质选择 1 mmol $\cdot$ L $^{-1}$ NaCl。称取质量为 1.000 g 的玉米秸秆炭样品于 80 mL 塑料离心管中,通过等温吸附实验获得吸附溶液^[10],倒掉上清液,剩下的溶液在 70 ℃条件下烘干 8 h 后研磨,样品送至河海大学环境学院分析中心测定 (Hitachi, S-4800; Octane Plus)。

1.3 Zeta 电位测定

称取 0.050 g 过 0.053 mm 筛的混合了玉米秸秆炭的土壤样品(见 1.1)于 250 mL 聚乙烯白色塑料瓶,加入 1 mmol $\cdot$ L $^{-1}$ 的 NaCl 作为支持电解质。将配制的悬液超声波分散 1 h, 在 25 ℃恒温培养箱中静置 1 d 后用 HNO₃ 和 NaOH 调节至不同的目标 pH 值,继续静置平衡 2 d 后用 JS94H 微电泳仪测定胶体土壤悬

液的 Zeta 电位。每个处理设置 3 个平行。

1.4 等温吸附模型

为研究 Cd 在土壤上的吸附特性,采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附等温线进行拟合。公式分别表示如下。

$$\text{Langmuir: } q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich: } q_e = K_f C_e^n \quad (3)$$

式中: q_e 和 q_m 分别是红壤上 Cd²⁺的平衡吸附量和最大吸附量, mmol $\cdot$ kg $^{-1}$, C_e 为 Cd²⁺在吸附平衡溶液中的浓度, mmol $\cdot$ L $^{-1}$, K_L 、 K_f 、 n 均为吸附常数。

1.5 土壤主要养分元素形态分析

称取 500 g 自然风干、研磨过 0.250 mm 筛的红壤样品于 1 L 大塑料杯中,人为添加 CdCl₂ 溶液后均匀搅拌使得土壤保持较高的 Cd 污染水平,混和均匀后用去离子水将土壤含水量调节至实际田间持水量的 70%,恒温培养箱中 25 ℃下培养 1 个月(每隔 2 d 检查并调整土壤含水量),培养结束后测定土壤中总 Cd 含量为 3.1 mg $\cdot$ kg $^{-1}$ 。向该污染土壤中分别加入质量分数为 0%、2%、4%和 8%的玉米秸秆炭,混和后用去离子水将土壤含水量调节至实际田间持水量的 50%,25 ℃下培养 35 d 后取出样品(参看 1.1),自然风干,研磨过 0.150 mm 孔径筛备用。

土壤中总磷含量采用钼锑抗比色法测定,氮含量采取紫外分光光度法测定,速效钾含量通过醋酸铵提取法测定,具体可参照《土壤农业化学分析方法》^[14]。总可转化态氮(TTN)主要包括四种形态:离子交换态氮(IEF-N)、弱酸可浸取态氮(WAEF-N)、强碱可提取态氮(IMOF-N)和强氧化剂可提取态氮(OSF-N)。土壤中可转化态氮形态的分析方法参考沉积物中氮的逐级浸取分离法^[16]。土壤中磷的分级提取方法主要参照张雷等^[17]的研究。

1.6 数据处理与分析

实验数据主要通过 SPSS 18.0 进行单因素方差分析,比较不同处理组对土壤基本理化性质和养分元素含量影响的差异,文中不同小写字母表示差异具有统计学意义($P < 0.05$);通过 Sigmaplot 10.0 进行数据拟合和作图。

2 结果与讨论

2.1 生物质炭对红壤 pH 和有机碳含量的影响

培养 35 d 后土壤 pH 值随着生物质炭添加量的增加而增大,如图 1a 所示。与对照相比,4%和 8%玉米秸秆炭的添加均能显著提高土壤 pH, 分别比对照增加了 57.4%和 59.8%。这主要由于生物质炭材料表面丰富的碱性含氧基团($-\text{COO}^-$ 和 $-\text{O}^-$ 等)和养分元素,使得生物质炭通常呈碱性,能够有效降低红壤上交换性酸的含量,提高土壤 pH 值。此外,生物质炭材料大多制备于富含碳、氮、氧等元素的有机物料,如玉米秸秆,其输入能够显著地增加土壤有机碳含量,提升土壤碳库。如图 1b 所示。当生物质炭添加量为 2%时,红壤有机碳含量从 $1.69 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $4.73 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$;而当添加量为 4%和 8%时,有机碳含量分别为 $7.78 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $13.7 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤 pH 和有机碳含量的快速增加不仅与玉米秸秆炭的添加量有关,还与培养时间、培养条件等密切相关。研究^[12,18]发现,向水稻土中添加 1%(质量分数)玉米秸秆炭,培养初期 pH 上升较快,但随着培养时间的增加土壤 pH 不断降低,在培养 135 d 后土壤 pH 值和有机碳含量分别较对照增加了 0.16 个单位和 26.1%。而一次性施用小麦秸秆

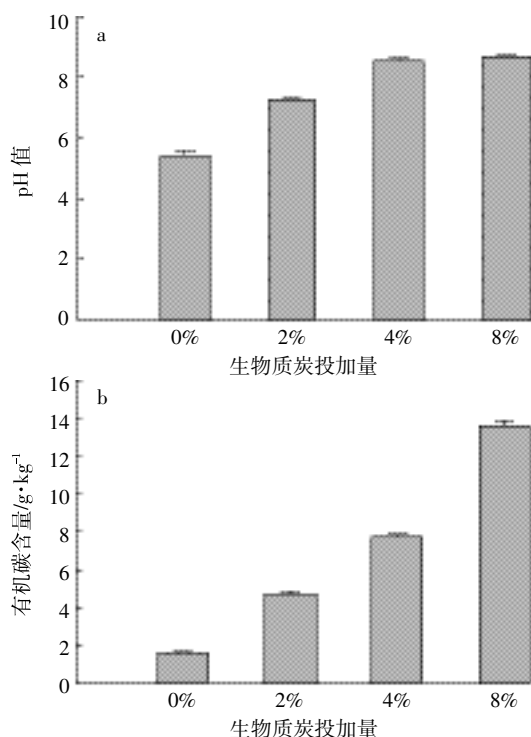


图 1 不同量生物质炭处理下土壤 pH(a)和有机碳含量(b)

Figure 1 Effect of biochar addition on soil pH values(a) and organic carbon contents(b)

生物质炭 3 年后,尽管土壤有机碳含量随施用量的增加而增大,但活性有机碳比例呈下降趋势^[19]。这可能与土壤缓冲性能、微生物活动、水分条件等因素相关。

2.2 红壤上 Cd^{2+} 的等温吸附过程

生物质炭的添加不仅能够影响土壤基本理化指标,如 pH、有机碳含量,还能够对土壤中重金属污染物的迁移、吸附解吸等行为产生影响。如图 2 所示,随着玉米秸秆炭添加量的增大,红壤上吸附 Cd^{2+} 的量不断增加。这与蒋田雨等^[10]关于稻草生物质炭影响三种可变电荷土壤上 Cd^{2+} 吸附量变化的研究结果相一致。与对照相比,在 Cd^{2+} 的初始浓度为 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,2%的生物质炭添加使得红壤上 Cd^{2+} 的吸附量增加了 9.56%;当生物质炭添加量分别为 4%、8%时,红壤上 Cd^{2+} 的吸附量较对照分别增加了 18.8%和 20.2%。分别通过 Freundlich 和 Langmuir 方程对吸附等温线进行了拟合,如表 2 所示,两个方程拟合的决定系数 R^2 均在 0.92 以上,且 Freundlich 方程拟合 R^2 为 0.97~0.99 之间。从方程拟合的相关参数也可以发现,Langmuir 方程中 Cd^{2+} 的最大吸附量(q_m)从 $29.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $32.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,表明玉米秸秆炭的添加显著增大了红壤上 Cd^{2+} 的最大吸附量; K_L 是与吸附容量相关的参数^[20],随着玉米秸秆炭添加量的增大, K_L 值从 6.91 增加到 17.5。钱林波^[8]通过元素分级、红外光谱技术表征以及 Zeta 电位测定技术研究发现,生物质炭不仅能够通过释放无机组分,如 PO_4^{3-} 对重金属离子产生络合作用,固定重金属污染物,还能够通过其表面丰富的芳环结构和含氧官能团,如 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{COH}$ 等增加土壤上的离子交换位点,提高土壤 CEC 水平,增加土壤表面负电荷数量,进而通过静电吸附作用提高土壤对 Cd^{2+} 的吸附量。此外,通过 SEM-EDAX 分析发现玉米秸秆炭表面富有褶皱和孔隙,粒径大约在 0.15~0.25 mm,能够吸附和负载环境中的重金属污染物(图 3a、图 3b)。其能谱结果表明一部分 Cd^{2+} 的确被负载在生物质炭材料中,如图 3c 所示。这表明生物质炭不仅能够增强土壤对 Cd^{2+} 的吸附能力,还能够通过自身的截留作用^[21],降低土壤上 Cd^{2+} 的生物有效性和环境风险,起到修复重金属污染土壤的作用。

土壤重金属污染一方面能够直接产生生态环境毒性,危害生物生长;另一方面能够通过影响土壤养分元素的生物有效性,进而产生间接危害。研究表明,重金属 Cu、Cd、Zn 等的硫酸盐污染物进入到土壤环境中能够通过竞争吸附效应显著降低土壤上 Al-P、Fe-P 的含量,导致植物生长过程中出现缺磷的症状^[5]。

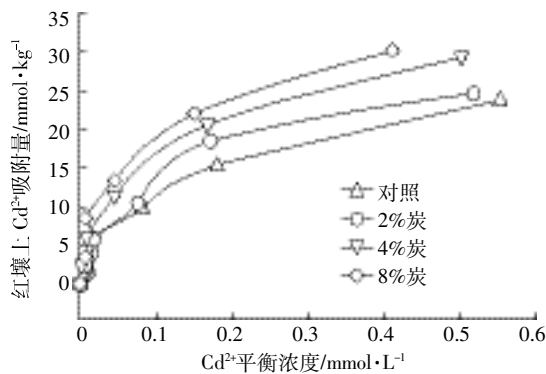
图 2 不同量生物质炭处理对土壤上 Cd^{2+} 吸附的影响

Figure 2 Adsorption isotherms of Cd^{2+} on soil with different levels of biochar addition

表 2 生物质炭影响下土壤上 Cd^{2+} 等温吸附方程的拟合参数

Table 2 Isotherm parameters of different isotherm equations for Cd^{2+} adsorption by soil

生物质炭 添加量	Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	K_f	n	R^2	$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$q_m/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	R^2
0%	31.1	0.44	0.98	6.91	29.2	0.96
2%	33.9	0.43	0.97	8.93	29.8	0.98
4%	39.1	0.39	0.99	11.9	32.3	0.97
8%	43.1	0.38	0.97	17.5	32.7	0.95

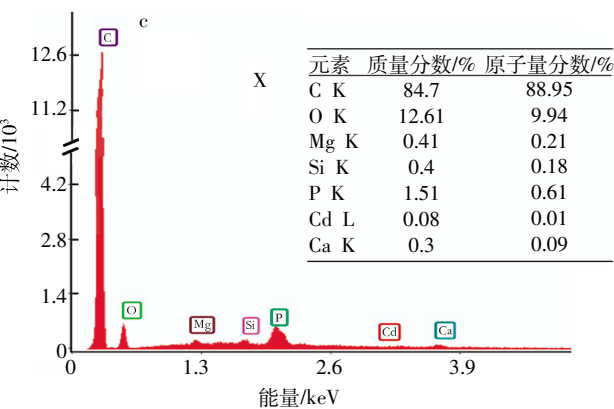
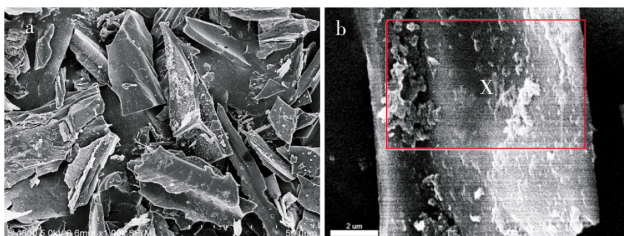
图 3 玉米秸秆生物质炭负载 Cd^{2+} 后电镜扫描(a,b)及 b 图在 X 区域的图谱(c)

Figure 3 The scanning electron microscope(a,b) and the EDAX map(c) of the corn-straw biochar loaded Cd^{2+} in the X area of (b)

此外,土壤上高浓度的重金属胁迫还能够降低生物体内与养分元素吸收、运输相关的酶活性,从而抑制生物体对养分元素的利用,影响作物的生长^[22]。而生物质炭因其自身富含养分元素,如 Mg、Si、P 和 Ca 等(图 3c),在降低重金属污染物生物有效性的同时,还能够缓解重金属污染物胁迫对土壤养分元素循环所造成的影响,改善土壤质量。

2.3 pH 影响下 Cd^{2+} 的吸附行为

在上述研究中发现,生物质炭的加入显著地增加了土壤 pH 值。众多研究^[10,23]表明,pH 是影响土壤中重金属吸附行为的重要因素,这不仅表现为 pH 影响了 Cd^{2+} 在红壤上的静电吸附过程,还与土壤中 Cd 的赋存形态改变有关。因此,进一步针对不同 pH 下生物质炭影响土壤上 Cd^{2+} 的吸附行为展开了研究。通过 Visual Minteq 3.0 软件计算了模拟土壤溶液体系中,不同 pH 值对 Cd 赋存形态的影响(图 4),结果表明,pH<8.0 时,Cd 主要是以 Cd^{2+} 的形式存在于环境中。当 pH>8.0 时,溶液中 $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2$ 和 CdCO_3 所占百分比开始上升,而 Cd^{2+} 含量则开始下降。因此,我们主要针对 pH 为 4.0~7.5 的情况,开展了不同 pH 值影响下 Cd^{2+} 的吸附解吸行为研究。

如图 5a 所示,随着玉米秸秆炭添加量的增加,红壤上 Cd^{2+} 的吸附量不断增大;与此同时,pH 升高促进了红壤上 Cd^{2+} 吸附量的增加。与对照相比,pH 4.0 时 2%、4%和 8%玉米秸秆炭的施加使得红壤上 Cd^{2+} 吸附量分别增加了 0.36、0.44、0.83 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。而 pH 7.0 时红壤上 Cd^{2+} 吸附量分别增加了 2.94、3.62、6.62 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。pH 升高导致土壤上表面负电荷量增加,提高了土壤对 Cd^{2+} 的静电吸附能力;同时,土壤上较

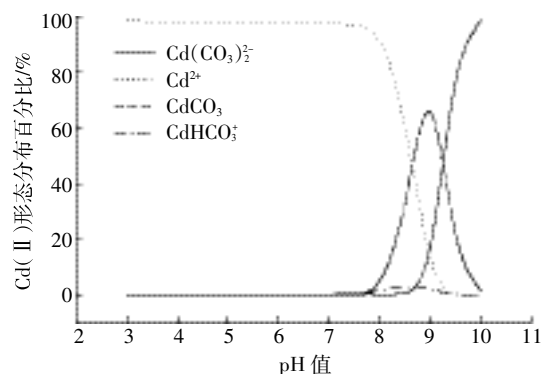
图 4 不同 pH 值条件下模拟土壤溶液($0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2, 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl} + \text{KCl}$)中 Cd 的形态分布

Figure 4 Fraction distribution of Cd speciation in the simulated soil solution containing $0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ and $\text{MgCl}_2, 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ and KCl , with different pH series

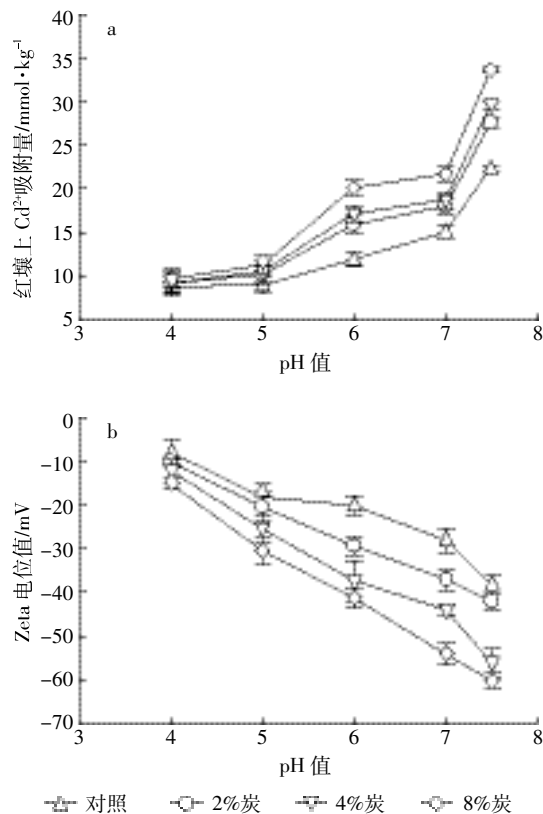


图 5 不同 pH 处理下生物质炭对土壤上 Cd²⁺ 吸附(a)和 Zeta 电位值(b)的影响

Figure 5 Effect of different pH values on soil Cd²⁺ adsorption(a) and zeta potential variations(b), with biochar addition

高的 pH 值能够促进玉米秸秆炭表面含氧官能团-COOH、-OH 等的解离,从而增加土壤的表面负电荷量,使得土壤通过静电吸附结合更多的 Cd²⁺[10]。土壤悬液 Zeta 电位值的变化为土壤固体颗粒表面所带电荷的数量和性质提供了直接的证据,如图 5b 所示。当 pH 为 4.0 时,土壤悬液电负性能够从-10.2 mV 增加到-15.2 mV;而当 pH 增加到 7.0 时,土壤悬液电负性能够从-28.3 mV 增加到-56.2 mV。由此可见,生物质炭作为一种来源广泛的有机钝化剂,其在修复土壤重金属污染,尤其是降低南方酸性红壤重金属生物有效性上具有巨大的应用潜力。

2.4 生物质炭对红壤主要养分元素含量及其形态的影响

土壤养分元素含量及有效性的变化是污染土壤治理效果的重要指标之一。向 Cd 污染土壤中施加玉米秸秆炭培养 35 d 后,红壤中主要养分元素无机磷、氮和速效钾含量及赋存形态随生物质炭添加量的变化而改变,如表 3 及图 6 所示。总磷含量随生物质炭添加量的增加而增大(表 3)。与对照相比,8%玉米秸

秆炭的添加使得土壤总磷的含量增加了 121%。这与生物质炭本身含有丰富的磷元素关系密切。Biederman 等^[24]通过 Metal-analysis 统计学分析也发现,土壤磷和钾含量均会随着生物质炭输入的增加而增大,而生物质炭上大量可溶性磷的释放还能够在短期内增加土壤中可溶性磷(KCl-P)的含量,提高磷的生物有效性。从图 6a 中可以看出,铁结合态磷(Fe-P)、钙结合态磷(Ca-P)和 KCl-P 含量均随着生物质炭添加量的增加而增大,且在 8%添加量下生物可利用态磷含量最高。土壤中铝结合态磷(Al-P)含量在 4%生物质炭添加量时开始下降,与 2%添加量相比,Al-P 含

表 3 红壤中生物质炭不同添加量对土壤总磷和速效钾含量的影响

Table 3 Effect of different biochar addition rates on total phosphorus and available potassium contents in the soil

生物质炭添加量/%	总磷含量/mg·kg ⁻¹	土壤速效钾含量/mg·kg ⁻¹
0	254	92.5
2	348	488
4	440	975
8	562	1968

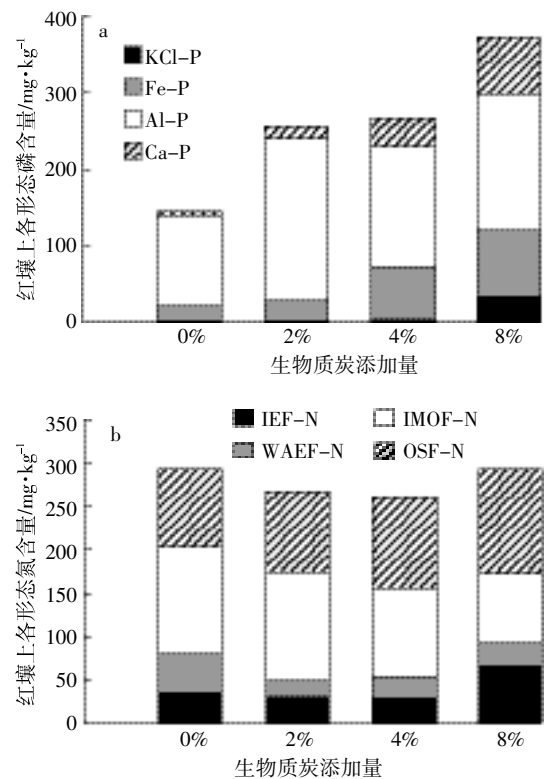


图 6 不同量生物质炭处理下土壤中磷(a)和可转化态氮(b)的赋存形态

Figure 6 Effect of different biochar addition rates on forms of phosphorus(a) and nitrogen(b) in the soil

量降低了26%。土壤中不同形态无机磷的含量大小依次为 $\text{Al-P} > \text{Fe-P} > \text{Ca-P} > \text{KCl-P}$ 。一方面,生物质炭的添加降低了土壤中Cd的生物有效性,减轻了Cd对不同磷形态的胁迫。另一方面,生物质炭的加入能够通过影响磷在土壤上的吸附-解吸行为,从而改变磷的赋存形态及其环境行为^[5]。尽管有研究发现^[24],生物质炭通过吸附土壤中的大量阳离子,如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 等,能够阻碍磷与这些金属氧化物的结合,增加其生物有效性;然而,在本研究发现随着玉米秸秆炭添加量的增加,土壤中 Ca-P 、 Fe-P 的含量均呈现增大的趋势,而 Al-P 含量则先增加后降低。Xu 等^[25] 的研究也发现了类似的现象。其原因可能是(1)生物质炭的添加尽管提高了土壤 pH 值,导致土壤溶液中的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 以沉淀态存在,但这些沉淀态金属化合物表面仍然存在结合磷的位点^[26];(2)生物质炭本身含大量的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 等金属阳离子,能够为磷的吸附结合提供充足的位点^[25]。

与磷形态变化相比,土壤中 TTN 含量随生物质炭输入的变化趋势不明显(图 6b)。TTN 是土壤中氮素的重要存在形式,能在适宜的环境条件下向水体或土壤中释放氮素营养^[16]。其中,IMOF-N 和 OSF-N 为主要赋存形态,IEF-N 含量高于 WAEF-N 含量。玉米秸秆炭 4% 添加量下,IMOF-N 含量从 $123 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低到 $103 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,但 OSF-N 和 IEF-N 含量则分别从 89.1 、 $35.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到 105 、 $40.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。WAEF-N 含量则呈现先降低后稳定的趋势。其中,IEF-N 作为一种吸附态氮,是土壤中最活跃的氮素形态,一般占土壤总氮的比例较低^[16]。随着外源生物质炭材料的加入,红壤上 IEF-N 的含量呈现不断增加的趋势,这与生物质炭本身含有较高的可交换态氮有关,能够有效补充土壤氮素养分,改良土壤养分营养^[12]。与 IFE-N 类似,WAEF-N 也是土壤活性氮的来源之一,能够在酸性条件下向土壤间隙水中转移,被作物吸收和利用。然而,随着玉米秸秆炭添加量的增大,土壤 pH 值增加,WAEF-N 含量也随之减少。此外,有研究^[27]表明,生物质炭的输入能够提高土壤通透性,降低土壤厌氧还原水平,从而有利于 IMOF-N 的稳定存在。土壤中 OSF-N 含量则主要受土壤氧化还原水平、有机质含量等的影响。随着生物质炭的输入,土壤各形态氮之间存在一定的相互转化,但主要以 IFE-N 和 WAEF-N 两种形态的转化最为活跃,进而影响土壤环境中氮的生物可利用性。随着生物质炭添加量的增大,红壤中速效钾含量也显著增加(表 3)。与对照相

比,8% 玉米秸秆炭的添加使得速效钾含量从 $92.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到 $1968 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。究其原因,一方面,生物质炭的添加提高了土壤 pH 值,增加了土壤阳离子交换性,从而增加 H^{+} 或 NH_4^{+} 的含量,促进土壤缓效钾转化成速效钾^[28];另一方面,生物质炭添加还可能提高与钾素释放相关的微生物如解钾细菌(Potassium bacteria)的活性,促进土壤速效钾的释放^[29]。

3 结论

(1)玉米秸秆炭表面丰富的表面含氧官能团和特殊的形貌结构促进了土壤对 Cd^{2+} 的吸附,其表面负电荷能够显著提高土壤胶体的电负性,从而使得土壤通过静电吸附作用结合更多的 Cd^{2+} ,有效降低重金属污染土壤的生态环境风险。

(2)玉米秸秆炭材料富含碱性含氧基团和碳、氮、氧等元素,向 Cd 污染红壤中添加不同百分含量玉米秸秆炭能够有效提高土壤 pH 值和有机碳含量,增加土壤中磷、氮和钾的生物可利用性,改善土壤养分条件。

参考文献:

- [1] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京: 环境保护部,国土资源部, 2014.
Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. National survey of soil pollution[R]. Beijing: Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources, 2014.
- [2] Carrier P, Baryl A, Havaux M. Cadmium distribution and microlocalization in oilseed rape (*Brassica napus*) after long-term growth on cadmium-contaminated soil[J]. *Planta*, 2003, 216(6): 939-950.
- [3] Abbas T, Rizwan M, Ali S, et al. Effect of biochar on alleviation of cadmium toxicity in wheat (*Triticum aestivum* L.) grown on Cd-contaminated saline soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017. doi: 10.1007/s11356-017-8984-4.
- [4] White P J, Brown P H. Plant nutrition for sustainable development and global health[J]. *Annals of Botany*, 2010, 105(7): 1073-1080.
- [5] 涂 从,郑春荣,陈怀满. 土壤-植物系统中重金属与养分元素交互作用[J]. 中国环境科学, 1997, 17(6): 526-529.
TU Cong, ZHENG Chun-rong, CHEN Huai-man. Advances on interaction of heavy metals and nutrient elements in soil-plant system[J]. *China Environmental Science*, 1997, 17(6): 526-529.
- [6] Thakur S, Singh L, Wahid Z A, et al. Plant-driven removal of heavy metals from soil: Uptake, translocation, tolerance mechanism, challenges, and future perspectives[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188(4): 206.
- [7] Chang C Y, Yu H Y, Chen J J, et al. Accumulation of heavy metals in leaf vegetables from agricultural soils and associated potential health risks in the Pearl River Delta, South China[J]. *Environmental Monitoring*

- and Assessment, 2014, 186(3):1547–1560.
- [8] 钱林波. 生物炭对酸性土壤中有害金属植物毒性缓解及阻控机理[D]. 杭州:浙江大学, 2014.
- QIAN Lin-bo. The phytotoxicity alleviation and adsorption mechanism of toxic metals of acidic soil by biochar amendment[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [9] Uchimiya M, Lima I M, Thomas Klasson K, et al. Immobilization of heavy metal ions (Cu II, Cd II, Ni II, and Pb II) by broiler litter-derived biochars in water and soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(9):5538–5544.
- [10] 蒋田雨, 姜军, 徐仁扣, 等. 稻草生物炭对3种可变电荷土壤吸附Cd(II)的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(6):1111–1117.
- JIANG Tian-yu, JIANG Jun, XU Ren-kou, et al. Effect of biochar from rice straw on adsorption of Cd(II) by variable charge soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(6):1111–1117.
- [11] 刘晶晶, 杨兴, 陆扣萍, 等. 生物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. Effect of bamboo and rice straw biochars on the transformation and bioavailability of heavy metals in soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(11):3679–3687.
- [12] 李明, 李忠佩, 刘明, 等. 不同秸秆生物炭对红壤性水稻土养分及微生物群落结构的影响[J]. 中国农业科学, 2015, 48(7):1361–1369.
- LI Ming, LI Zhong-pei, LIU Ming, et al. Effects of different straw biochar on nutrient and microbial community structure of a red paddy soil[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2015, 48(7):1361–1369.
- [13] Qayyum M F, Abid M, Danish S, et al. Effects of various biochars on seed germination and carbon mineralization in an alkaline soil[J]. *Pakistan Journal of Agricultural Sciences*, 2015, 51:977–982.
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000.
- LU Ru-kun. Analysis methods of soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science Press, 2000.
- [15] Jiang T Y, Jiang J, Xu R K, et al. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(3):249–256.
- [16] 刘丹, 罕丽华, 谭伟, 等. 云南红壤氮素形态分布研究[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2014, 23(2):94–98.
- LIU Dan, HAN Li-hua, TAN Wei, et al. Study on the distribution of nitrogen formation in the red soil of Yunnan[J]. *Journal of Yunnan Nationalities University(Natural Sciences Edition)*, 2014, 23(2):94–98.
- [17] 张雷, 秦延文, 贾静, 等. 三峡入库河流澎溪河回水区消落带与岸边土壤磷形态及其分布特征研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(9):1999–2007.
- ZHANG Lei, QIN Yan-wen, JIA Jing, et al. Phosphorus forms and its distribution characteristics in soils of water-level-fluctuating zone of the backwater reach of Pengxi River, imput river of the Three Gorges Reservoir[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(9):1999–2007.
- [18] Yuan J H, Xu R K. Effects of rice-hull-based biochar regulating acidity of red soil and yellow brown soil[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2010, 26(5):472–476.
- [19] 付琳琳, 蔺海红, 李恋卿, 等. 生物质炭对稻田土壤有机碳组分的持效影响[J]. 土壤通报, 2013, 44(6):1379–1384.
- FU Lin-lin, LIN Hai-hong, LI Lian-qing, et al. Persistent effects of biochar application on organic carbon fractions of paddy soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44(6):1379–1384.
- [20] Park J H, Ok Y S, Kim S H, et al. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2016, 142:77–83.
- [21] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99:19–33.
- [22] Yang X, Liu J 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 and Pollution Research*, 2016, 23(2):974–984.
- [23] Rees F, Simonnot M O, Morel J L. Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase[J]. *European Journal of Soil Science*, 2014, 65(1):149–161.
- [24] Biederman L A, Harpole W S. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: A meta-analysis[J]. *GCB Bioenergy*, 2013, 5(2):202–214.
- [25] Xu G, Sun J N, Shao H B, et al. Biochar had effects on phosphorus sorption and desorption in three soils with differing acidity[J]. *Ecological Engineering*, 2014, 62:54–60.
- [26] Murphy P N, Stevens R J. Lime and gypsum as source measures to decrease phosphorus loss from soils to water[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2010, 212(1/2/3/4):101–111.
- [27] Li S, Li H, Fang X, et al. Biochar input to reduce trace greenhouse gas emission in paddy field[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2014, 30(21):234–240.
- [28] Mia S, van Groenigen J W, van de Voorde T F J, et al. Biochar application rate affects biological nitrogen fixation in red clover conditional on potassium availability [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2014, 191:83–91.
- [29] Oram N J, van de Voorde T F J, Ouweland G J, et al. Soil amendment with biochar increases the competitive ability of legumes via increased potassium availability[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2014, 191:92–98.