

安梅,董丽,张磊,等.不同种类生物炭对土壤重金属镉铅形态分布的影响[J].农业环境科学学报,2018,37(5):892–898.

AN Mei, DONG Li, ZHANG Lei, et al. Influence of different kinds of biochar on Cd and Pb forms in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(5): 892–898.

## 不同种类生物炭对土壤重金属镉铅形态分布的影响

安梅,董丽,张磊\*,孙崇海,夏培玉

(青岛农业大学资源与环境学院,山东青岛266109)

**摘要:**为探讨不同生物炭对土壤镉(Cd)、铅(Pb)复合污染的钝化修复效果,在Cd、Pb复合污染的土壤中施加不同种类、添加量的常见农业废弃物与城市污泥制备的生物炭,分析了土壤中Cd、Pb形态分配的变化,结果表明,添加生物炭可以改变土壤的理化性质,4种生物炭均显著提高了土壤的pH值、阳离子交换量和有机质的含量,与1%添加量相比,4%添加量增加幅度更大,pH、阳离子交换量和有机质含量分别比对照增加了2.7%~11.6%、12.7%~54.3%和252.0%~594.8%。4种生物炭不同程度地降低了重金属的弱酸提取态和可还原物质结合态含量,增加了可氧化物质结合态和残渣态的含量。不同种类生物炭相比,棉花秸秆炭对Cd的钝化效果最佳,其次为玉米秸秆、小麦秸秆和污泥生物炭,其中4%棉花秸秆炭处理下弱酸提取态、可还原物质结合态含量分别下降5.2%、25.5%,可氧化物质结合态、残渣态含量分别增加177.8%、166.7%。生物炭添加同样对土壤中Pb表现出了不同程度的钝化效果,不同生物炭对土壤中Pb的钝化能力表现为玉米秸秆炭>小麦秸秆炭>棉花秸秆炭>污泥生物炭。相关分析表明,添加生物炭导致的土壤理化性质的变化可能是导致土壤重金属形态变化的重要原因。本研究结果表明,施用生物炭可有效改变土壤Cd、Pb赋存形态,促进Cd、Pb由生物有效性高的弱酸提取态、可还原物质结合态,向生物有效性低的可氧化物质结合态、残渣态转化,降低其生物可利用性,从而减轻土壤重金属污染危害。

**关键词:**生物炭,镉,铅,钝化修复,生物有效性

**中图分类号:**X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2018)05-0892-07 **doi:**10.11654/jaes.2017-1388

### Influence of different kinds of biochar on Cd and Pb forms in soil

AN Mei, DONG Li, ZHANG Lei\*, SUN Chong-hai, XIA Pei-yu

(College of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

**Abstract:** The bioavailability of heavy metals in soils is closely related to their chemical fractions. In this study, four kinds (made from the common wastes of urban sludge and maize, cotton, and wheat straws) and two levels of biochar were added to soil contaminated with Cd and Pb to investigate their effects on the chemical fractions of Cd and Pb and to further analyze the immobilization and remediation of heavy metals in soil. The results showed that the physical and chemical properties of the soil were changed by biochar application and the pH, CEC, and SOM were significantly improved, especially with the 4% application treatments, with increases of 2.7%~11.6%, 12.7%~54.3%, and 252.0%~594.8%, respectively. Overall, adding the four kinds of biochar reduced the weak-acid-extractable and reducible fractions, whereas the oxidation and residue fractions increased. Regarding the immobilizing effect of soil Cd pollution, the cotton straw biochar showed the best passivation, followed by corn straw, wheat straw, and sludge biochar. When the cotton straw biochar was added at a rate of 4%, the weak-acid-extractable and reducible fractions of Cd decreased by 5.2% and 25.5%, respectively, and the oxidation and residue fractions increased by 177.8% and 166.7%, respectively. Similarly, adding the biochars showed passivation effects at different levels of the soil Pb pollution. Among the four kinds of biochars, the sequence of immobilizing effect was corn straw>wheat straw>cotton straw>sludge. Correlation analysis showed that the changes in soil physical and chemical properties were likely to be important factors that induced the changes in

收稿日期:2017-10-15 录用日期:2017-12-13

作者简介:安梅(1993—),山东青岛人,本科生,从事土壤污染控制研究。E-mail:2840817701@qq.com

\*通信作者:张磊 E-mail:zhanglei\_zhxy@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41101472,41101094);国家级大学生创新训练计划项目(200610435024)

**Project supported:** The National Natural Science Foundation of China (41101472, 41101094); National Innovation Training Program for Undergraduates (200610435024)

the heavy metal forms of the soil. The results implicated that applying biochar can effectively change the chemical fractions of heavy metals in soil and reduce bioavailability, thus can be used as a solution to soil heavy metal pollution.

**Keywords:** biochar; Cd; Pb; immobilization; bioavailability

重金属因其毒性与持久性,被认为是环境中最严重的污染物质之一<sup>[1]</sup>。全国污染调查公报显示,我国土壤环境质量总体堪忧,其中以重金属为代表的无机污染物超标点位占全部超标点位的82.8%。土壤-植物系统中的重金属过量积累可导致土壤质量退化、农作物产量和品质降低,最终给人体健康造成威胁<sup>[2-3]</sup>。钝化修复是目前广泛采用的土壤重金属污染的修复方式,向土壤中添加的钝化材料,可通过吸附、螯合、沉淀、氧化还原等作用,使土壤中重金属由活性态向难利用态转化,从而达到污染土壤的安全利用<sup>[4-7]</sup>。该技术具有时间短、成本低、适用范围广等优点<sup>[8]</sup>。生物炭是生物质在限氧、高温慢热解条件下生产的炭化物质,具有多孔、比表面积大且富含各种官能团等特性<sup>[9-11]</sup>,在治污、增产、固氮及缓解全球气候变化方面均具有较好的应用<sup>[12-16]</sup>。已有研究表明,生物炭同样可以作为修复土壤重金属污染的良好材料,近年来国内外学者围绕生物炭材料的特性表征、重金属污染修复效果与吸附固持机制方面进行了大量的研究<sup>[17-19]</sup>。

目前在生物炭修复土壤重金属污染方面,对于单一生物炭的研究较多,但关于不同种类生物炭影响重金属形态变化及其钝化效果比较研究仍然较为缺乏。制备生物炭的材料来源广泛,不同种类生物炭可能具有不同特性,从而表现出不同的钝化效果。本研究选取北方石灰性潮土,以北方地区3种产量较高农业废弃物小麦秸秆、玉米秸秆和棉花秸秆以及城市污泥为材料制备生物炭,研究不同生物炭处理对土壤镉(Cd)、铅(Pb)复合污染条件下重金属形态的影响,以期能为土壤重金属污染的修复提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 供试土壤

本研究所采用的土壤为潮土,取自青岛市城阳区棘洪滩街道的农田表层土壤。其理化性质:pH为6.52,有机质为7.01 g·kg<sup>-1</sup>,CEC为22.35 cmol·kg<sup>-1</sup>,全氮量为0.04%,速效磷为5.5 mg·kg<sup>-1</sup>,Cd含量为0.03 mg·kg<sup>-1</sup>,Pb含量为163.00 mg·kg<sup>-1</sup>。为研究生物炭对较严重污染土壤中重金属的钝化效果,添加外源Cd、Pb,使其含量达到《国家土壤环境质量》(GB 15618—

1995)Ⅲ级标准(1、500 mg·kg<sup>-1</sup>)的3倍。土壤风干过20目筛后,添加CdSO<sub>4</sub>、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液,使土壤中Cd、Pb浓度分别达到3 mg·kg<sup>-1</sup>和1500 mg·kg<sup>-1</sup>,保持田间持水量稳定30 d,风干、磨碎、过20目筛后置于干燥处保存备用。

#### 1.1.2 生物炭制备

供试生物炭原材料选取北方地区常见的有机废弃物,分别为小麦秸秆、玉米秸秆、棉花秸秆和城市污泥,其中植物秸秆取自青岛市城阳区农田,污泥来源于城阳污水处理厂。将材料采用“高温限氧法”,在450℃缺氧环境下炭化4 h进行高温裂解,完全炭化,过100目筛后保存备用。供试生物炭理化性质如表1所示。

表1 生物炭的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of biochars

生物炭种类	pH	阳离子交换量/ cmol·kg <sup>-1</sup>	全Cd/ mg·kg <sup>-1</sup>	全Pb/ mg·kg <sup>-1</sup>
玉米	9.81	39.46	0.02	9.93
小麦	9.78	16.21	0.05	12.51
棉花	9.98	19.46	0.09	4.94
污泥	6.89	14.38	1.12	197.31

### 1.2 试验方案

设置小麦、玉米和棉花秸秆及城市污泥生物炭4个种类,生物炭添加量设置为0、1%、4%3个水平,每个处理3次重复。

添加重金属的土壤加入不同处理的生物炭,混匀,在人工气候箱内进行培养,温度设置白天25±1℃,晚上15±1℃,每日光照时间12 h。培养过程中采用称重法浇水,去离子水的添加频率为每周2~3次,保持土壤湿度约为田间持水量的60%左右。培养50 d后结束,所有土样全部取出,在室内自然环境下风干后用木锤粉碎,过2 mm筛混合均匀后装入自封袋中置于干燥处保存,用于土壤pH值、有机质、阳离子交换量及重金属形态的测定。

### 1.3 指标测定方法

土壤理化性质参考鲁如坤的方法进行测定<sup>[20]</sup>,pH值采用玻璃电极法测定(土水比为1:2.5),阳离子交换量采用乙酸铵交换法测定,土壤有机质采用重铬酸钾容量法测定。土壤样品中Cd、Pb的浓度采用原子吸收光谱仪测定,其中土壤Cd、Pb全量采用HCl—

$\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$  消解; 土壤 Cd、Pb 的形态采用欧共体标准物质局提出的 BCR 连续提取法, 将金属的赋存形态分为弱酸提取态、可还原物质结合态、可氧化物结合态及残渣态, 消解液和提取液中的 Cd、Pb 含量用电感耦合等离子光谱仪 (optima 8000 型, PE 美国) 测定。

所得数据使用 Excel 2007 进行数据处理、Origin 进行图表制作, 用 SPSS 23.0 统计软件对试验数据进行统计分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物炭微观结构与形态特征

取适量水热生物炭样品分散于含有导电胶的铜柱表面, 对样品表面进行喷金处理, 然后用扫描电镜 (SEM) (S-3500N, 日立公司, 日本) 进行表面形貌分析。

由图 1~图 4 可以观察到, 玉米、棉花、小麦秸秆生物质炭化后的骨架结构变得更加清晰, 孔隙结构丰富, 但污泥炭骨架结构清晰度并不明显, 未观察到其孔径。由 SEM 电镜分析可知, 平均孔径大小顺序为玉米秸秆炭 ( $6.5\ \mu\text{m}$ ) > 棉花秸秆炭 ( $4.2\ \mu\text{m}$ ) > 小麦秸秆炭 ( $2.1\ \mu\text{m}$ ) > 污泥炭 (未检测出)。生物炭具有较大的比

表面积、较高的孔隙率和丰富的含氧官能团, 对水、土壤或沉积物中重金属有较好的吸附固定作用, 在降低土壤重金属生物有效性等方面也具有良好的应用<sup>[19, 21-22]</sup>。

### 2.2 不同生物炭处理下土壤理化性质

表 2 反映了不同生物炭对土壤理化性质的影响, 除棉花秸秆生物炭外, 其他生物炭均提高了土壤的 pH 值 ( $P < 0.05$ ), 且不同生物炭对土壤 pH 值的影响存在差异。总体来看表现为玉米秸秆炭 > 污泥生物炭 > 小麦秸秆炭 > 棉花秸秆炭。生物质热解后, 其残留灰分中含有大量以氧化物或碳酸盐的形式存在的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等盐基离子, 在土壤溶液中会有所释放, 与土壤中的酸性离子发生交换作用, 使土壤 pH 升高<sup>[23]</sup>。生物炭添加均极显著增加了土壤有机质含量, 与对照相比, 4% 添加处理的增加幅度更大, 有机质增加了 252.0%~594.8%。不同种类生物炭相比, 小麦秸秆炭提升效果最大, 其次为玉米秸秆炭。生物炭本身较为稳定, 不宜分解, 可提高土壤有机质的积累, 其多孔结构、较大的比表面积能够吸附富含官能团的有机分子<sup>[24]</sup>, 生物炭形成的有机质与矿物质的复合体可减少土壤有机质的淋失。不同种类生物炭的自身结构以及官能团的差异, 可能是其导致有机质的增幅存在显

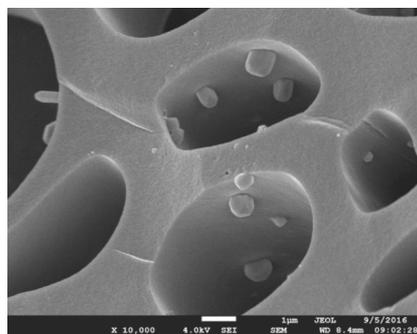


图 1 玉米秸秆炭微观表面扫描

Figure 1 SEM micrographs of the corn straw biochar

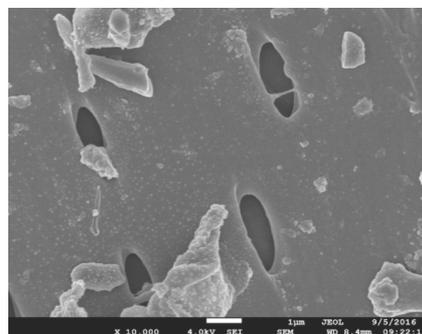


图 2 棉花秸秆炭微观表面扫描

Figure 2 SEM micrographs of the cotton straw biochar

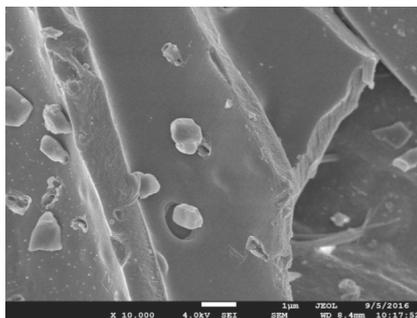


图 3 小麦秸秆炭微观表面扫描

Figure 3 SEM micrographs of the wheat straw biochar

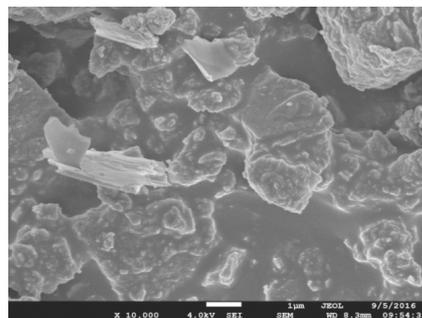


图 4 污泥生物炭微观表面扫描

Figure 4 SEM micrographs of the sludge biochar

表2 不同生物炭对土壤理化性质的影响

Table 2 Effect of various biochars on physicochemical properties of soil

生物炭种类	添加量/%	pH	有机质/ g·kg <sup>-1</sup>	阳离子交换量/ cmol·kg <sup>-1</sup>
CK	0	6.66±0.02ef	9.74±1.24f	25.02±1.30f
小麦	1	7.04±0.02d	28.93±0.37d	32.36±1.20c
	4	7.17±0.03c	67.67±1.19a	38.61±1.17a
污泥	1	7.16±0.03c	27.87±0.51d	25.54±1.22f
	4	7.18±0.03c	62.92±1.27a	28.21±0.76e
棉花	1	6.72±0.01e	23.77±1.23e	28.94±1.15e
	4	6.84±0.02de	34.28±2.11c	34.96±0.24b
玉米	1	7.32±0.03b	26.83±1.43de	28.46±1.04e
	4	7.43±0.03ab	59.07±1.11b	30.83±1.02d

注:同列的不同字母表示在  $P<0.05$  水平上差异显著,下同。

Note: Different letters at the same column indicate significant difference at  $P<0.05$  level. The same below.

著差异的重要原因。除 1% 污泥生物炭处理外,其他生物炭处理均不同程度地提高了土壤阳离子交换量,其中小麦秸秆炭的提升幅度最大,在 1% 和 4% 添加量水平下较 CK 提高了 29.3% 和 54.3%。生物炭本身含有大量有机官能团,施入土壤后官能团表面与外界发生强烈氧化反应,形成大量羰基、酚基、醌基<sup>[25]</sup>,或是生物炭本身丰富的有机质表面、孔隙会吸附一些阳离子,从而造成土壤 CEC 的增加<sup>[26]</sup>。

### 2.3 不同生物炭对土壤中 Cd、Pb 形态的影响

#### 2.3.1 不同生物炭处理对土壤中 Cd、Pb 赋存形态的影响

表 3 为不同生物炭处理对于土壤中 Cd 形态的影响,反映了生物炭对土壤中重金属 Cd 的钝化效果。在重金属的化学形态中,弱酸提取态迁移性强,易被生物直接利用;可还原物质结合态和可氧化物质结合态在适当的环境条件下转化为弱酸可提取态,可间

接被植物利用;残渣态最稳定,即不能被植物利用,迁移性小<sup>[27-28]</sup>。结果显示,4 种不同生物炭对 Cd 均有一定的钝化效果,相比于对照处理,1% 添加处理下弱酸提取态 Cd 含量降低了 0%~3.9%,残渣态则增加了 16.7%~66.7%。其中棉花秸秆炭对 Cd 的钝化效果最好,在 4% 添加量水平下弱酸提取态、可还原物质结合态含量分别下降 5.2%、25.5%,可氧化物质结合态、残渣态含量分别增加 177.8%、166.7%。生物炭由于具有高孔隙率、比表面积大等特性,对重金属有较好的吸附作用<sup>[29]</sup>。此外,生物炭含有的较多盐基离子,可提高土壤的盐基离子饱和度,促进重金属的离子交换,进而提高生物炭对重金属的吸附。生物炭表面结构扫描电镜的结果显示,棉花秸秆炭孔隙度较好、平均孔径较大,能提供大量的吸附位点和生存空间,可能是其对土壤 Cd 的钝化效果最佳的原因。污泥生物炭中孔隙较少,比表面积最小,导致其钝化效果较差。此外,试验所用污泥生物炭本身 Cd 含量较高,也是导致弱酸提取态和可还原物质结合态 Cd 含量增加的原因。

4 种生物炭对于重金属 Pb 均有一定的钝化效果(表 4)。随施炭量的增加,重金属 Pb 的弱酸提取态、可还原物质结合态含量下降幅度以及可氧化物质结合态、残渣态含量的增加幅度均有所提升;不同种类生物炭对于土壤 Pb 形态的影响差异较大,与对照相比,玉米秸秆炭处理下的 Pb 形态变化最为明显,4% 添加处理下,弱酸提取态和可还原物质结合态含量分别下降了 4.85%、3.50%;可氧化物质结合态和残渣态含量分别增加了 4.53%、3.82%。玉米秸秆炭的平均孔径、比表面积最大,能够提供最大量的吸附位点,以吸附固定最大量的重金属,降低土壤中 Pb 的活性;另一方面,生物炭对理化性质的改变,可促进土壤中 Pb 向残渣态转化,也会导致玉米秸秆炭对土壤中 Pb 的钝化效果较好<sup>[30]</sup>。

表3 不同生物炭处理下土壤 Cd 形态/mg·kg<sup>-1</sup>Table 3 Effect of biochars on soil Cd forms/mg·kg<sup>-1</sup>

生物炭种类	添加量/%	弱酸提取态	可还原物质结合态	可氧化物质结合态	残渣态
CK	0	2.33±0.35ab	0.51±0.04a	0.09±0.02d	0.06±0.02ef
棉花	1	2.25±0.13c	0.45±0.07bc	0.19±0.03b	0.10±0.03d
	4	2.21±0.11d	0.38±0.05ef	0.25±0.02a	0.16±0.06ab
玉米	1	2.24±0.13bc	0.48±0.06b	0.19±0.02b	0.09±0.02de
	4	2.22±0.16d	0.40±0.03d	0.24±0.04a	0.14±0.06c
污泥	1	2.33±0.32ab	0.50±0.10ab	0.10±0.03d	0.07±0.02e
	4	2.31±0.22b	0.47±0.07b	0.15±0.06c	0.07±0.01e
小麦	1	2.29±0.32b	0.50±0.03ab	0.13±0.03cd	0.08±0.12de
	4	2.25±0.10c	0.44±0.05bc	0.19±0.04b	0.12±0.02cd

表 4 不同生物炭处理下土壤 Pb 形态/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$   
Table 4 Effect of biochars on soil Pb forms/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

生物炭种类	添加量/%	弱酸提取态	可还原物质结合态	可氧化物质结合态	残渣态
CK	0	270.03±11.7a	1 049.99±14.00ab	89.99±2.67f	90.00±1.26f
棉花	1	219.76±6.67c	1 044.23±9.31b	127.30±0.73d	108.71±2.67e
	4	216.24±4.30d	1 044.51±3.74b	128.84±3.87d	110.41±2.30e
玉米	1	228.77±5.83b	1 001.13±6.12ef	140.05±7.09bc	140.22±2.59b
	4	197.31±7.39f	997.52±5.14f	157.90±1.28a	147.27±1.27a
污泥	1	228.77±4.84b	1 046.95±9.96b	104.57±4.14e	119.72±3.19d
	4	225.55±2.09bc	1 036.81±8.4c	111.99±2.60de	125.65±2.61cd
小麦	1	208.48±4.04de	1 023.04±2.87cd	133.51±2.63c	134.96±6.58c
	4	200.81±5.35e	1 016.23±7.13de	144.52±4.49b	138.44±1.16bc

### 2.3.2 不同生物炭处理对土壤中 Cd、Pb 形态转化的影响

由于所用不同生物炭自身的重金属含量差异较大,研究不同生物炭处理下重金属各形态比例的变化,能更直观反映生物炭对重金属形态转化的影响。图 5、图 6 分别表示了 1%、4% 添加量 4 种生物炭处理下重金属 Cd 的形态比例。研究表明,土壤中的 Cd 主要以弱酸提取态存在,占 70% 以上,其次为可还原物质结合态,可氧化物质结合态与残渣态比例很小。4 种生物炭在 4% 添加量下 Cd 的弱酸提取态和可还原物质结合态的比例分别下降了 0.96%~4.03% 和 1.38%~4.57%,可氧化物质结合态和残渣态的比例分别增加了 1.91%~5.23% 和 0.42%~3.3%。Uchimiya 等<sup>[30]</sup>发现,生物炭具有较大的比表面积、较高的 pH 值和阳离子交换量,可以增加土壤对重金属的静电吸附量;此外,生物炭表面含有丰富的含氧官能团,可通过与重金属形成表面络合物增加土壤对重金属的专性吸附量,降低重金属迁移。本研究中生物炭添加主要导致 Cd 形态由弱酸提取态和可还原物质结合态向

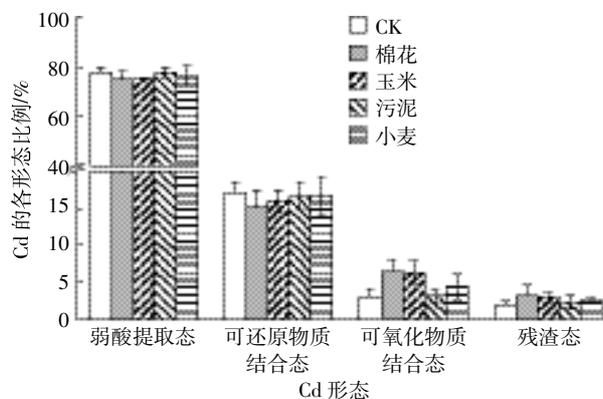


图 5 1% 生物炭处理下 Cd 的形态分布

Figure 5 Cd fractionation in treatment of 1% biochar application

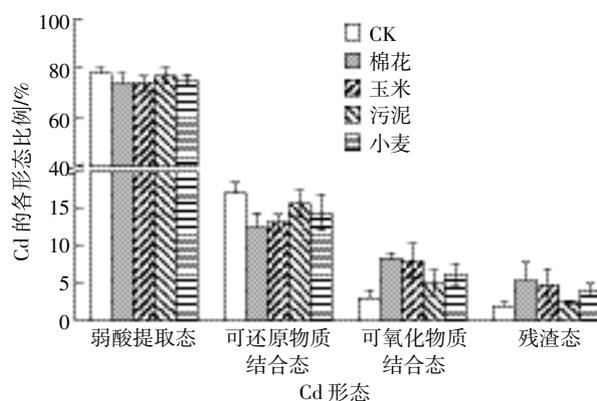


图 6 4% 生物炭处理下 Cd 的形态分布

Figure 6 Cd fractionation in treatment of 4% biochar application

可氧化物质结合态和残渣态转化,从而降低其生物有效性,这也与许超等<sup>[31]</sup>的研究相一致。

图 7、图 8 分别表示了生物炭 1%、4% 添加量处理下,重金属 Pb 的形态比例变化幅度。与 CK 相比,施加生物炭后重金属弱酸提取态和可氧化物质结合态的比例明显下降,可氧化物质结合态和残渣态比例显著上升。土壤中 Pb 的形态主要以可还原物质结合态存在,占 60% 以上,其次为弱酸提取态,可氧化物质结合态与残渣态比例较小。4 种生物炭在 4% 添加量水平下,Pb 的弱酸提取态和可还原物质结合态的比例分别下降了 2.96%~4.85% 和 0.37%~3.5%,可氧化物质结合态和残渣态的比例分别增加了 1.47%~4.53% 和 1.36%~3.82%。生物炭对 Pb 赋存形态的影响,一方面与生物炭中碳酸盐、磷酸盐和硫酸盐等所释放离子的吸附-沉淀作用有关<sup>[32]</sup>,另一方面也与其改变土壤的理化性质,导致 Pb 在土壤固相结合能力增强,促进其由有效态向惰性态转化有关<sup>[27]</sup>。

### 2.4 重金属 Cd、Pb 形态与土壤理化性质的相关分析

将添加生物炭后 Cd 的不同形态与土壤的 pH、

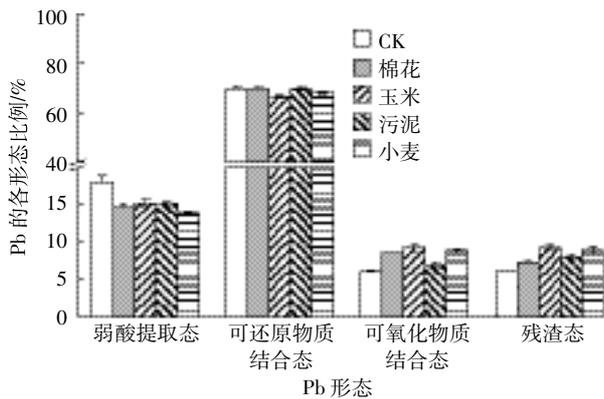


图7 1%生物炭处理下Pb的形态分布

Figure 7 Pb fractionation in treatment of 1% biochar application

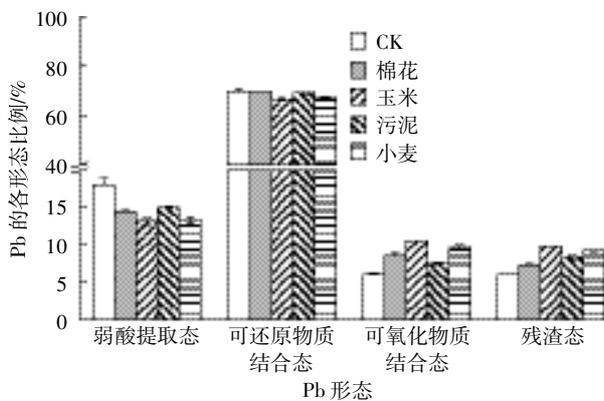


图8 4%生物炭处理下Pb的形态分布

Figure 8 Pb fractionation in treatment of 4% biochar application

CEC 和有机质含量之间进行了相关分析。结果显示(表5),可还原物质结合态Cd与pH和有机质含量呈显著( $P<0.05$ )或极显著( $P<0.01$ )负相关,而可氧化物质结合态与pH和有机质含量呈现极显著正相关( $P<0.01$ )。表6表明,弱酸提取态Pb与CEC呈显著负相关( $P<0.05$ ),可氧化物质结合态和残渣态则与CEC呈极显著正相关( $P<0.01$ ),而弱酸提取态、可还原物质结合态与可氧化物质结合态Pb则分别与有机质呈极显著负相关、极显著负相关和正相关( $P<0.01$ )。pH、有机质含量的增加降低了可利用态Cd的含量,增加了难利用态含量;CEC和有机质的提高导致可利用态Pb含量降低,难利用态含量增加。这表明添加生物炭引起的土壤理化性质的变化可能是导致重金属生物可利用性发生改变的重要因素<sup>[14,23]</sup>。

### 3 结论

4种生物炭均提高了土壤的pH值、有机质和阳离子交换量,在培养时间内,较高的生物炭添加量增加幅度更大。4种生物炭对土壤Cd、Pb均有较好的钝

表5 Cd的化学形态与土壤性质的相关性分析

Table 5 Correlation analysis between chemical forms of Cd and soil properties

镉形态	pH	阳离子交换量	有机质
弱酸提取态	-0.298	-0.298	-0.283
可还原物质结合态	-0.465*	-0.014	-0.521**
可氧化物质结合态	0.539**	0.009	0.646**
残渣态	0.013	0.184	0.253

注:\*和\*\*分别表示达到显著相关性( $P<0.05$ )和极显著相关性( $P<0.01$ )水平,下同。

Note:\* and \*\* indicate the level of  $P<0.05$  and  $P<0.01$ , respectively. The same below.

表6 Pb的化学形态与土壤性质的相关性分析

Table 6 Correlation analysis between chemical forms of Pb and soil properties

铅形态	pH	阳离子交换量	有机质
弱酸提取态	-0.338	-0.432*	-0.719**
可还原物质结合态	-0.289	-0.376	-0.866**
可氧化物质结合态	0.226	0.591**	0.619**
残渣态	0.287	0.608**	0.375

化效果,促进其生物可利用态(弱酸提取态、可还原物质结合态)向生物难利用态(可氧化物质结合态、残渣态)转化,不同生物炭对土壤中Cd的钝化能力为棉花秸秆炭>玉米秸秆炭>小麦秸秆炭>污泥生物炭,对土壤中Pb的钝化能力为玉米秸秆炭>小麦秸秆炭>棉花秸秆炭>污泥生物炭。不同添加量对重金属的钝化效果存在一定的差异,一定范围内,较高添加量更能有效降低重金属的生物有效性。相关性分析表明,施加生物炭导致的土壤理化性质的变化可能是导致土壤重金属形态变化的重要原因。

### 参考文献:

- [1] Nyark B J B, Dampare S B, Serfor-Armah Y, et al. Biomonitoring in the forest zone of Ghana: The primary results obtained using neutron activation analysis and lichens[J]. *International Journal of Environmental Pollution*, 2011, 2(4):467-476.
- [2] 周启星,宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京:科学出版社, 2004:317-319.  
ZHOU Qi-xing, SONG Yu-fang. Remediation of contaminated soils: Principles and methods[M]. Beijing: Science Press, 2004:317-319.
- [3] 肖青青,王宏斌,赵 宾,等. 云南个旧市郊农作物重金属污染现状与健康风险[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(2):271-281.  
XIAO Qing-qing, WANG Hong-bin, ZHAO Bin, et al. Heavy metal pollution in crops growing in suburb of Gejiu City, Yunnan Province, China: Present situation and health risk[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(2):271-281.
- [4] 伍 钧,孟晓霞,李 昆. 铅污染土壤的植物修复研究进展[J]. 土壤, 2005, 37(3):258-264.  
WU Jun, MENG Xiao-xia, LI Kun. Phytoremediation of soils contami-

- nated by lead[J]. *Soils*, 2005, 37(3):258–264.
- [5] 许超, 夏北成, 吴海宁. 尾矿库尾砂及周边农田土壤重金属形态分布及其生物有效性[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(11):2293–2296.
- XU Chao, XIA Bei-cheng, WU Hai-ning. Speciation and bioavailability of heavy metals in tailings and agricultural soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11):2293–2296.
- [6] 周贵宇, 姜慧敏, 杨俊诚, 等. 几种有机物料对设施菜田土壤 Cd、Pb 生物有效性的影响[J]. *环境科学*, 2016, 37(10):4011–4019.
- ZHOU Gui-yu, JIANG Hui-min, YANG Jun-cheng, et al. Effects of different organic materials on bio-availability of Cd, Pb in a contaminated greenhouse soil[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(10):4011–4019.
- [7] 戴静, 刘阳生. 生物炭的性质及其在土壤环境中应用的研究进展[J]. *土壤通报*, 2013, 44(6):1520–1525.
- DAI Jing, LIU Yang-seng. Review of research on the properties of biochar and its applications in soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44(6):1520–1525.
- [8] 袁金华, 徐仁扣. 生物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 Jin-hua, XU Ren-kou. Progress of the research on the properties biochars and their influence on soil environmental functions[J]. *Ecology and Environmental Science*, 2011, 20(4):779–785.
- [9] 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. Fractions transformation of heavy metals in compound contaminated soil treated with biochar, montmorillonite and mixed addition[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(1):361–367.
- [10] Laird D A. The charcoal vision: A win-win-win scenario for simultaneously producing bioenergy, permanently sequestering carbon, while improving soil and water quality[J]. *Agronomy Journal*, 2008, 100(1):178–181.
- [11] 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.
- [12] Tagoe S O, Horiuchi T, Matsui T. Effects of carbonized and dried chicken manures on the growth, yield, and N content of soybean[J]. *Plant and Soil*, 2008, 306(1):211–220.
- [13] Van Zwieten L, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of paper mill waste on agronomic performance and soil fertility[J]. *Plant and Soil*, 2010, 327(1):235–246.
- [14] Forbes M S, Raison R J, Skjemstad J O. Formation, transformation and transport of black carbon in terrestrial and aquatic ecosystems[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 370(1):190–206.
- [15] 孟梅, 华玉妹, 朱端卫, 等. 生物炭对重金属污染沉积物的修复效果[J]. *环境化学*, 2016, 35(12):2543–2552.
- MENG Mei, HUA Yu-mei, ZHU Duan-wei, et al. Remediation effect of biochar on sediment contaminated by heavy metals[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(12):2543–2552.
- [16] 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(3):19–33.
- [17] Park J H, Choppala G, Lee S J, et al. Comparative sorption of Pb and Cd by biochars and its implication for metal immobilization in soils[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2013, 224(12):1711–1722.
- [19] 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附性研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(9):3716–3721.
- GUO Wen-jun, LIANG Xue-feng, LIN Da-song, et al. Adsorption of Cd<sup>2+</sup> on biochar from aqueous solution[J]. *Environment Science*, 2013, 34(9):3716–3721.
- [20] 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, 2000:146–195.
- LU Ru-kun. Analytical methods for soils and agricultural chemistry [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000:146–195.
- [21] Cao X D, Ma L N, Liang Y, et al. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar[J]. *Environment Science and Technology*, 2011, 45(11):4884–4889.
- [22] Beesley L, Moreno-Jimenez E, Gomez-Eyles J L, et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12):3269–3282.
- [23] 袁金华, 徐仁扣. 稻壳制备的生物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, 15(5):472–476.
- YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. Effects of rice-hull-based biochar regulating acidity of red soil and yellow brown soil[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2010, 15(5):472–476.
- [24] Barrow C J. Biochar: Potential for countering land degradation and for improving agriculture[J]. *Applied Geography*, 2012, 34:21–28.
- [25] Glaser B, Lehmann J, Zech W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal: A review[J]. *Biology Fertility of Soils*, 2002, 35:219–230.
- [26] Atkinson C J, Fitzgerald J D, Hipps N A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soil: A review[J]. *Plant and Soil*, 2010, 337:1–18.
- [27] Markus J, Mc Bratney A B. A review of the contamination of soil with lead: Spatial distribution and risk assessment of soil lead[J]. *Environment International*, 2001, 27(5):399–411.
- [28] Melgar M J, Alonso J, Garcia M A. Mercury in edible mushrooms and underlying soil: Bio-concentration factors and toxicological risk[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407:5328–5334.
- [29] 高瑞丽, 朱俊, 汤帆, 等. 水稻秸秆生物炭对镉、铅复合污染土壤中重金属形态转化的短期影响[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(1):251–256.
- GAO Rui-li, ZHU Jun, TANG Fan, et al. Fractions transformation of Cd, Pb in contaminated soil after short-term application of rice straw biochar[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(1):251–256.
- [30] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, 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.
- [31] 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 and Water Conservation*, 2012, 26(6):194–198.
- [32] Park J H, Choppala G K, Bolan N S, et al. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals[J]. *Plant and Soil*, 2011, 348(1/2):439–451.