

郭娟, 罗小丽, 姚爱军, 等. 模拟酸雨条件下铁硅材料和生物炭对土壤镉砷形态及生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1495–1502.

GUO Juan, LUO Xiao-li, YAO Ai-jun, et al. Effects of iron-silicon material and biochar on soil Cd and As speciation and vegetable uptake under simulated acid rain condition[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1495–1502.

模拟酸雨条件下铁硅材料和生物炭对土壤镉砷形态及生物有效性的影响

郭娟¹, 罗小丽¹, 姚爱军^{1*}, 袁鸣², 刘冲², 汤叶涛^{2,3}, 仇荣亮^{2,3}

(1. 中山大学地理科学与规划学院, 广州 510275; 2. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275; 3. 中山大学广东省环境污染控制与修复重点实验室, 广州 510275)

摘要: 采用温室盆栽实验, 研究了模拟酸雨条件下铁硅材料、鸡粪及其高温裂解生物炭单施或复配对土壤Cd、As形态及生物有效性的影响。结果表明: 酸雨导致土壤pH值显著降低, 并提高土壤有效态Cd、As含量, 几种钝化剂的添加能提高土壤pH值0.41~1.34个单位, 铁硅材料与生物炭组合能显著降低土壤Cd、As有效态含量。酸雨对蔬菜的生长有显著抑制作用, 并促进重金属在蔬菜体内积累, 且显著增加铁硅材料和生物炭单一处理蔬菜对Cd、As的吸收, 而铁硅材料与生物炭复合处理可以有效抵御酸雨的不良影响。土壤重金属的化学形态分析显示, 酸雨处理显著提高土壤中水溶交换态Cd($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MgCl}_2$ 提取)比例, 降低有机硫化物态和残渣态Cd比例。铁硅材料与生物炭复合处理(IS+BC700)土壤中水溶交换态Cd显著降低, 土壤中Cd形态主要向铁-锰氧化物结合态和有机硫化物结合态转化且土壤中残渣态Cd比例升高, 从而显著降低其生物有效性。IS+BC350组合处理显著降低土壤中非专性吸附态As比例。本研究表明铁硅材料与生物炭的组合可以有效缓解酸化条件下镉砷复合污染农田土壤重金属对作物的毒害作用。

关键词: 铁硅材料; 生物炭; 酸雨; 镉砷; 形态; 生物有效性

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2018)07-1495-08 **doi:** 10.11654/jaes.2018-0363

Effects of iron-silicon material and biochar on soil Cd and As speciation and vegetable uptake under simulated acid rain condition

GUO Juan¹, LUO Xiao-li¹, YAO Ai-jun^{1*}, YUAN Ming², LIU Chong², TANG Ye-tao^{2,3}, QIU Rong-liang^{2,3}

(1. School of Geography and Planning, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A greenhouse pot experiment was conducted to study the effects of individual or combined treatments of iron-silicon material (IS), chicken manure (CM) and its biochar pyrolyzed at 350 °C (B350) and 700 °C (B700) on the soil Cd and As speciation and vegetable uptake under simulated acid rain condition. The results showed that the simulated acid rain led to a significant decrease in soil pH and increase in bioavailable Cd and As content in soil. The addition of amendments increased soil pH of 0.41~1.34 unit. Combined treatments of IS and biochar decreased soil bioavailable Cd and As contents significantly. The simulated acid rain significantly inhibited the growth of vegetable and promoted the accumulation of As and Cd in the edible parts of the vegetable. The simulated acid rain also caused adverse effect on the remediation of individual IS, CM and biochar, while combined treatments of IS and biochar could effectively resist the adverse effect

收稿日期: 2018-03-19 录用日期: 2018-06-19

作者简介: 郭娟(1991—), 女, 湖南邵阳人, 硕士研究生, 主要从事重金属污染农田土壤修复研究。E-mail: 1017713239@qq.com

*通信作者: 姚爱军 E-mail: yaoaijun@mail.sysu.edu.cn

基金项目: 国家科技支撑计划“珠三角镉铅超标农田安全利用技术集成与示范”(2015BAD05B05)

Project supported: The National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China “Integration and Demonstration of Safe Use of Cadmium and Lead in Farmland in the Pearl River Delta”(2015BAD05B05)

of acid rain. Chemical speciation analysis of heavy metals in soil showed that acid rain treatment significantly increased the water soluble and exchangeable Cd, reduced the organic-bound/sulfide Cd and residual Cd. With the addition of combined treatment of IS and BC700, the soil water soluble and exchangeable Cd decreased significantly, while the iron-manganese oxide-bound, organic sulfide-bound Cd and the residual Cd increased, resulting in a significant decrease in Cd bioavailability. Combined treatment of IS and BC350 can significantly reduce the proportion of non-specifically adsorbed As in soil. The combined treatments of iron-silicon and biochar can effectively mitigate the toxic effects of As and Cd in farmland soils under acid rain or acidified conditions.

Keywords: iron-silicon material; biochar; acid rain; cadmium and arsenic; speciation, bioavailability

我国金属矿区周边农田土壤Cd、As超标问题突出,由此导致的农产品重金属超标事件已引起社会的强烈关注。同时,我国南方农田土壤酸化形势严峻,特别是南方酸雨地区,酸雨的强度、频率和酸度在近年有所提高,部分地区的酸雨频率达到100%,pH明显下降^[1]。酸雨以及土壤酸化对土壤重金属的环境活性和生物有效性的影响都进一步加剧污染农田安全生产的风险^[2-3]。

土壤原位化学钝化技术通过添加化学钝化剂,使污染土壤中的重金属发生沉淀、吸附、离子交换、络合及氧化还原等反应,改变重金属在土壤中的赋存形态,降低重金属在土壤环境中的迁移性、生物有效性和毒性^[4],可以在修复土壤的同时进行农业生产活动,因而对于我国大面积的中轻度污染农田土壤的修复尤为适用。由于土壤中Cd、As化学性质迥异,目前,能同时钝化农田土壤Cd、As的修复材料并不多见,铁硅材料和生物炭是目前较有潜力的两类钝化剂。其中铁硅材料是一类新型的碱性富铁硅钙型的钝化重金属材料,研究发现,铁硅材料可以降低土壤As有效性和土壤中可交换态Cd含量,能提高酸性土壤中的pH,对重金属的修复机制以化学沉淀为主^[5-6]。生物炭是生物质在完全或部分缺氧情况下经热解产生的高度芳构化的碳质材料^[7],主要呈碱性,具有多孔性结构和巨大的比表面积。研究表明,生物炭对重金属有吸附作用^[8]。生物炭的制备条件,如原料、热解温度和热解时间等都会显著影响生物炭的修复功效^[9]。

酸雨条件下这两类钝化剂对Cd、As复合污染土壤中重金属的形态及生物有效性的影响及酸化条件下的修复稳定性差异仍然不清楚。因此,本研究针对南方矿区常见Cd、As复合污染酸性土壤,选用铁硅材料、鸡粪及其不同温度裂解制成的生物炭作为供试钝化剂,以对重金属敏感的叶菜类蔬菜上海青为指示作物,通过温室盆栽试验及土壤Cd、As形态分析探讨两类有机、无机钝化剂及其组合在酸雨条件下对土壤中

重金属Cd、As生物有效性的影响差异,以期为酸雨区和酸化农田Cd、As复合污染修复及安全生产提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

土壤:供试土壤采自广东省某矿区流域的重金属污染农田表层土(0~20 cm),自然风干后研磨,分别过10目、20目、100目尼龙筛备用。供试土壤pH 4.53,为强酸性土壤,Cd、As含量见表1,分别是国家土壤环境质量二级标准(GB 15618—1995)的1.4倍和2.41倍。

钝化剂:本实验供试铁硅材料,标记为IS,鸡粪为市售,标记为CM。生物炭为实验室制备,将干燥后研磨过60目的鸡粪填满于密闭坩埚中,放入预热的马弗炉,分别在350℃下厌氧加热2 h和700℃下厌氧加热1.5 h,获得350℃和700℃生物炭样品,标记为BC350、BC700。所有钝化剂均磨细过60目尼龙筛。三种供试钝化剂基本理化性质见表1。

供试作物:上海青幼苗。

1.2 试验设计

钝化剂施加及酸雨配制:按表2所列的钝化剂和处理水平分别往盆栽土中添加钝化剂。不添加任何钝化剂的空白处理为对照CK。酸雨配制依据华南地

表1 供试土壤和钝化剂基本性质

Table 1 Properties of the tested soil and amendments

供试材料 Material	比表面积 Specific surface area/m ² ·g ⁻¹	pH	总As Total As/ mg·kg ⁻¹	总Cd Total Cd/ mg·kg ⁻¹
供试土壤 Soil tested	—	4.53±0.01	96.46	0.42
CM	3.81	8.05±0.05	ND	ND
B350	4.02	8.52±0.01	ND	ND
B700	15.27	10.13±0.04	ND	ND
IS	7.99	12.53±0.04	ND	0.27

注:ND 未检出。

Note:ND not detected.

区现有的酸雨类型,把浓硫酸:硝酸按3:1(摩尔比)混合后稀释配制成pH=4.5的酸液^[10]。华南地区年降雨量在927.9~2678.9 mm之间,本实验取年降雨量2400 mm作为盆栽酸雨年浇灌量,在一季生长期(酸雨浇灌条件下,上海青生长迟缓,生长期80 d),每盆共浇灌600 mL的酸量,每次每盆浇15 mL酸液,与一定量水混合,施入土中。间隔1 d浇一次,使盆栽土壤水分保持在田间持水量的60%。前期研究结果表明,钝化剂修复效应受灌溉水pH显著影响。钝化剂分别在酸雨和纯水浇灌条件下对重金属生物有效性影响迥异。本研究侧重比较以铁硅材料为主的不同钝化剂在模拟酸雨条件下对蔬菜吸收Cd、As的影响差异,仅对空白组和铁硅材料组设置等量纯水浇灌对照处理,其余为酸雨处理。整个盆栽试验共设置12个处理(表2),每个处理三次重复。

表2 盆栽试验钝化剂及浇灌处理

Table 2 pot test amendments and watering treatments

钝化剂 Amendments	简称 Abbreviation	处理水平 Treatments	浇灌方式 Irrigation
对照 Control	CK纯	无	纯水
对照 Control	CK酸	无	酸液
铁硅材料 Fe-Si material	0.3%IS纯	3 g·kg ⁻¹	纯水
铁硅材料 Fe-Si material	0.3%IS酸	3 g·kg ⁻¹	酸液
铁硅材料 Fe-Si material	0.6%IS纯	6 g·kg ⁻¹	纯水
铁硅材料 Fe-Si material	0.6%IS酸	6 g·kg ⁻¹	酸液
生物炭 Biochar	BC350酸	20 g·kg ⁻¹	酸液
生物炭 Biochar	BC700酸	20 g·kg ⁻¹	酸液
鸡粪 Chicken manure	CM酸	20 g·kg ⁻¹	酸液
铁硅材料+生物炭 Fe-Si material + Biochar	IS+BC350酸	6 g·kg ⁻¹ IS+20 g·kg ⁻¹ BC350	酸液
铁硅材料+生物炭 Fe-Si material + Biochar	IS+BC700酸	6 g·kg ⁻¹ IS+20 g·kg ⁻¹ BC700	酸液
铁硅材料+鸡粪 Fe-Si material + Chicken manure	IS+CM酸	6 g·kg ⁻¹ IS+20 g·kg ⁻¹ CM	酸液

盆栽试验方法:随机区组设计,于温室内进行,将每盆1 kg供试土壤分别与不同钝化剂(表2)及施加量为1.5 g·kg⁻¹土的氮磷钾复合肥充分混合均匀后装入容积为1.7 L的塑料盆,土壤水分保持在田间持水量的60%,平衡2周。播种前先将上海青种子浸泡在浓度为1%的H₂O₂中杀菌,10 min后捞出种子,将其平铺于湿润的营养土内培养发芽,当幼苗长到3叶时选择均匀一致幼苗移栽到平衡后的土壤中,每盆移入3株,保持苗间距基本一致,按设计的浇灌处理方式进行浇灌,在整个种植周期均使土壤水分保持在田间持

水量的60%。每单盆为一处理(小区),每一处理重复三次,随机区组排列。上海青种植80 d收获,植株洗净擦干后测定鲜重、可食部分重金属Cd、As含量。土样自然晾干后分别过20目、60目、100目筛,测定土壤pH值和土壤有效态Cd、As含量,土壤Cd、As总量及形态等。

1.3 分析方法

用电位法测定土壤pH值(水土比为2.5:1)。植物样品Cd、As含量采用HNO₃:HClO₄(V:V=4:1)的混合酸消解法(GB/T 5009.15—1996)。土壤重金属全量采用王水-HClO₄消解法(NY/T 1121.11—2006),土壤有效态Cd、As含量测定以1 mol·L⁻¹ NH₄COOH浸提,水土比为5:1^[11]。土壤Cd形态分析采用Tessier五步提取法(Tessier et al, 1979),土壤As形态分析采用Wenzel提出的连续提取方法^[12]。以石墨炉原子吸收分光光度计(Hitachi Z-2000)测定溶液中Cd含量,以电感耦合等离子体发射光谱仪ICP-OES (Optima 5300DV, PE, USA)测定溶液中As含量。

1.4 分析质量控制

样品测定均设置两个平行样,平行相对误差<20%;测定植物、土样中的重金属时,以标准样品[土壤标准物质GBW07443(GSF-3),植物标准物质GBW10052(GSB-30)]进行质量控制,标样回收率在85%~110%。样品测定同时设置空白实验确定试剂背景含量。实验过程中使用的玻璃仪器全部经10%的硝酸溶液浸泡过夜,以自来水和纯水清洗后干燥备用。

1.5 数据分析

实验结果均以平均值±标准差表示。以SPSS 20进行数据分析,处理间差异以Duncan多重比较法进行检验,当P<0.05时为差异显著。以SPSS 20计算Pearson相关系数,当P<0.05时相关性达到显著水平。采用Origin 8.0进行作图。

2 结果与讨论

2.1 土壤pH及有效态Cd、As含量的变化

钝化剂对盆栽土壤pH的影响如图1(a)所示。酸雨导致土壤酸化趋势明显,CK(酸处理)土壤pH值比CK(纯水处理)降低1.2个单位。与CK(酸处理)相比,各钝化剂均显著提高土壤pH,各钝化剂处理土壤pH提高幅度依次为IS+BC700>IS+BC350>IS+CM>BC700>0.6%IS>BC350>0.3%IS>CM,复合钝化剂对土壤pH提升的能力显著优于单一钝化剂处理,铁硅材

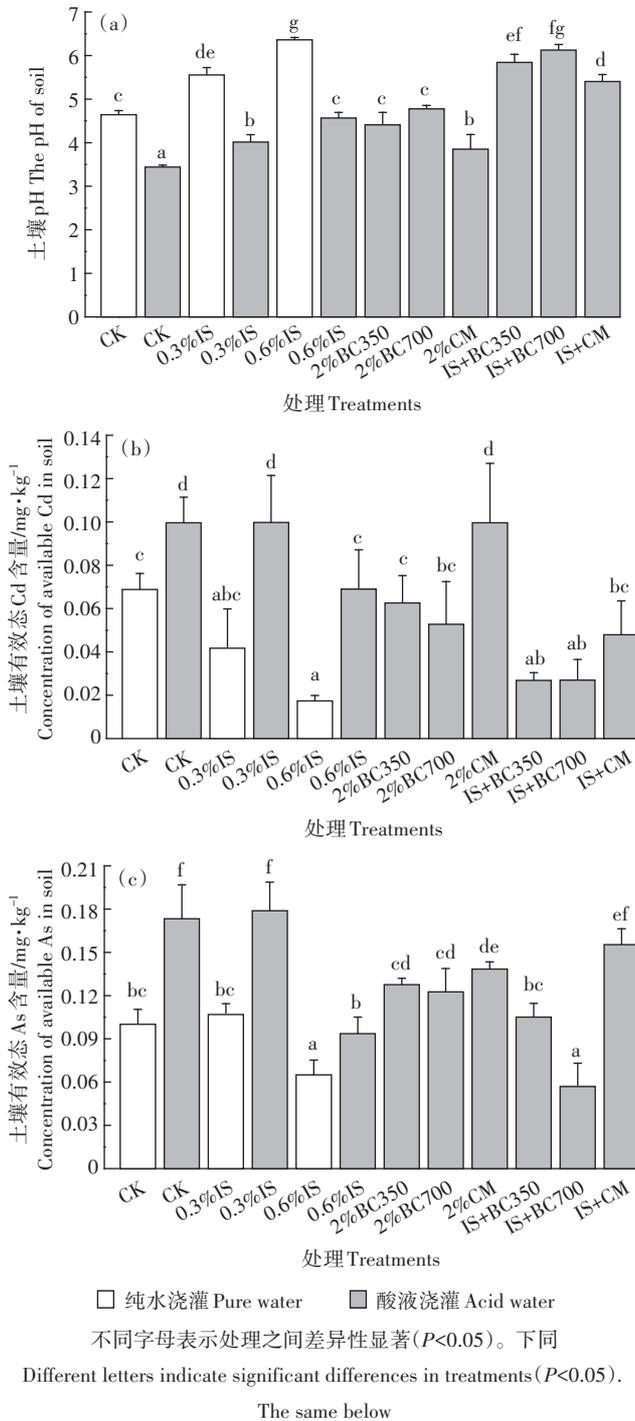


图1 各处理对土壤pH及土壤有效态Cd、As含量的影响
Figure 1 Effects of treatments on soil pH and soil available Cd and As contents

料在几种单一钝化剂中pH最高、BC700次之,两者的配合施用使土壤pH提升最大,单一施加鸡粪对土壤pH的提升作用最弱。

土壤pH是土壤中重金属生物有效性的一个重要影响因素,一般来说,随pH升高,土壤对金属阳离子

的吸附能力会明显增强,土壤中重金属生物可利用态含量降低,重金属的生物活性下降^[13]。图1(b)显示,酸雨处理显著提升CK(酸处理)土壤中的有效态Cd含量。单施低剂量水平(3 g·kg⁻¹)铁硅材料和高剂量水平(20 g·kg⁻¹)鸡粪对该效应无改善作用,其他钝化处理均使土壤有效态Cd含量显著降低,降幅达30%~70%,降幅最大的是IS+BC350和IS+BC700这两种复合处理,土壤有效态Cd含量相比CK(酸处理)降低了70%,说明单施高剂量铁硅材料和生物炭以及铁硅材料与生物炭复配的钝化处理可以有效地降低酸雨条件下Cd、As复合污染菜地土壤中Cd的有效性,其中复配效果显著优于单施。这可能与各钝化处理不同程度促进土壤Cd形态发生改变有关。

由图1(c)可见,酸雨处理土壤有效态As含量较对照升高。单施铁硅材料对土壤有效态As的影响与施用量有关,低剂量处理提高土壤有效态As含量,可能原因是低剂量铁硅材料一定程度提升土壤pH,土壤负电荷增加,使有效态As提高。其他各处理都不同程度降低了土壤有效态As的含量,降低幅度为5.9%~64.7%,各处理降低幅度依次为IS+BC700>0.6%IS>IS+BC350>BC700>BC350>CM>IS+CM。总体上,在酸雨条件下铁硅材料与生物炭复合钝化剂以及高剂量铁硅材料对土壤有效态As含量的降低效果较佳,前者可能与铁硅物质与生物炭复合处理对AsO₄³⁻的专性吸附作用增强有关,后者则可能跟高剂量铁硅材料富含的铁氧化物和丰富的钙含量引起的专性吸附和共沉淀有关。

2.2 上海青可食部分生物量分析

由图2看出,酸雨对蔬菜的生长有明显抑制作用。CK(酸处理)、低水平(0.3%)铁硅材料(IS)组、鸡粪(CM)组的上海青植株不能正常生长,至收获时已死亡,无生物量。可能原因是单独施加低水平(3 g·kg⁻¹)铁硅材料与20 g·kg⁻¹鸡粪不能有效地提升土壤pH值,从而无法抵御强酸性环境对植物生长的抑制作用。其他各处理组地上部(可食部分)生物量的大小排序为IS+CM>IS+BC350>IS+BC700>BC700>0.6%IS>BC350,单一钝化剂处理中,鸡粪经过高温裂解成生物炭后,有利于上海青在酸性土壤中存活,并提高地上部生物量,且随裂解温度提高,促进作用增强。复合钝化剂处理都促进了酸性土壤中上海青的生长,其中施加IS+CM处理的地上部生物量剧增,分别是IS+BC700组、IS+BC350组的2.91倍和2.71倍,与其他各组对比具有显著性差异,说明在与铁硅

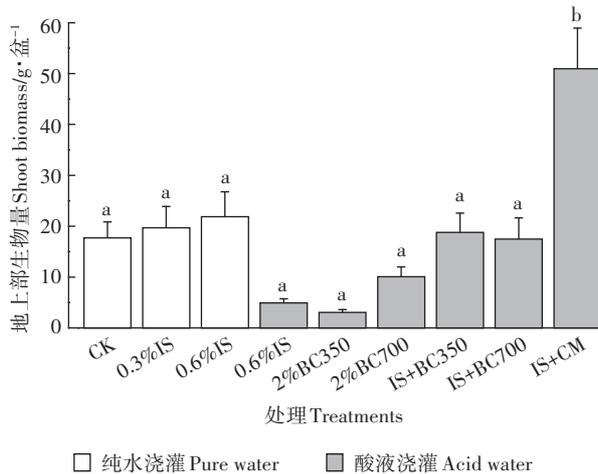


图2 各处理对上海青地上部生物量的影响

Figure 2 Effects of different treatments on biomass of edible part of *Brassica chinensis* L.

材料复合处理中,鸡粪相较于高温裂解生物炭在提高上海青可食部分生物量上有着更好的表现。推测一方面因为鸡粪、铁硅材料提供了相对充足的营养元素,铁硅材料将土壤酸度调整到适合植物生长的范围,同时降低土壤有效态重金属含量,削弱了强酸性及重金属Cd、As对植物的毒害作用,因而施加IS+CM处理的地上部生物量剧增。另一方面可能随着热解的进行,鸡粪中的有机质不断分解为无机化合物,鸡粪原有的肥力大幅度下降,导致鸡粪高温裂解生物炭与铁硅材料复合施加对植物生物量提高作用相对减弱。

2.3 上海青地上部Cd、As含量分析

图3(a)是酸雨处理条件下钝化剂对盆栽上海青地上部吸收Cd的影响。酸雨条件下,CK(酸处理)、低剂量铁硅材料和鸡粪处理上海青无法正常生长并全部死亡。高剂量铁硅材料酸雨处理比纯水处理地上部Cd含量提升17倍,表明酸雨促进重金属在蔬菜体内积累,并对单一铁硅基材料和鸡粪抑制Cd生物吸收有极显著不利影响。酸雨条件下各处理对上海青地上部Cd含量抑制效应的大小依次为IS+BC700>IS+BC350>BC350>IS+CM>BC700>0.6%IS。酸雨条件下铁硅材料与两种不同温度裂解的生物炭组合施加对地上部Cd含量的抑制效果最好。随裂解温度的提高,生物炭对上海青地上部Cd含量的降低作用减弱。这与Ehsan等^[14]研究结果一致。

由图3(b)可知,酸雨极大促进单一铁硅材料和生物炭处理蔬菜对As的吸收,各处理地上部As含量

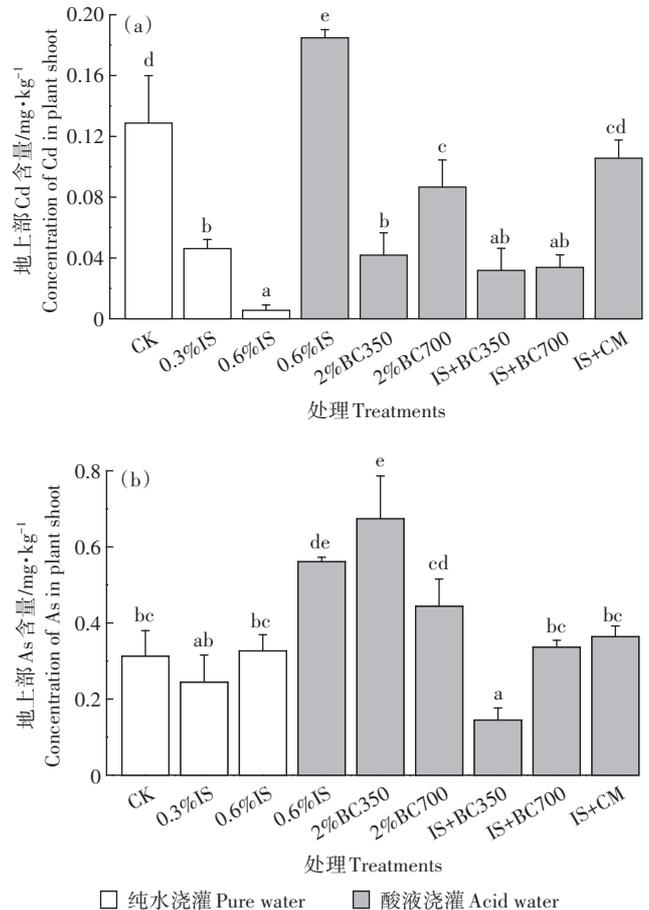


图3 各处理对上海青地上部Cd、As含量的影响

Figure 3 Effect of treatments on Cd and As contents in edible part of *Brassica chinensis* L.

大小为IS+BC350 < IS+BC700 < IS+CM < BC700 < 0.6%IS < BC350, 根据我国现行食品安全国家标准(GB 2762—2017),新鲜蔬菜中As限量为0.5 mg·kg⁻¹,除0.6%IS和BC350组外,其他各组均低于国家食品安全限量。酸雨条件下,铁硅材料与BC350、BC700的复合处理蔬菜可食部分As含量低于单一处理组,尤其铁硅材料与BC350复合处理能极显著抑制蔬菜对As的吸收,说明铁硅材料和生物炭可能在抑制植物地上部吸收As方面存在协同作用,且这种协同作用随着生物炭裂解温度的提升而减弱,推测这与铁硅材料和低温生物炭共存时,促进了无定形铁的生成及对As的专性吸附有关。值得一提的是,单施生物炭时,与对照相比,BC350处理增加了植株地上部对As的吸收。有研究也发现添加生物炭可以提高土壤孔隙水中As的含量,增强As的溶解性和移动性^[15]。该现象可能的机制是生物炭的投加导致土壤pH升高,土壤负电荷增加,提高了带负电的AsO₄⁻的

溶解性和活性。另外一个可能原因是生物炭的投加使得土壤中 PO_4^{3-} 浓度增加,与 AsO_4^{3-} 竞争吸附位点,导致土壤As活性提高,生物吸收增加^[15]。

2.4 土壤Cd、As形态分布变化

不同钝化剂处理对蔬菜吸收土壤Cd、As产生不同程度的影响,可能与其对土壤Cd、As形态分布的影响有关。不同处理方式下土壤中Cd、As各形态所占百分比结果如图4、图5所示。

从图4可看出,酸雨处理显著提高CK(酸处理)土壤中水溶交换态Cd占比并降低有机硫化物态Cd和残渣态Cd比例。添加不同钝化剂后土壤中水溶交换态Cd比例显著降低,降幅为28.36%~52.76%,各处理水溶交换态Cd占比大小依次为CK(酸处理)>2%CM>0.3%IS>0.6%IS>2%BC350>IS+CM>2%BC700>IS+BC350>IS+BC700,这与上海青生长情况大致一致。CK(酸处理)土壤碳酸盐结合态Cd所占比例最低,仅为0.66%,这可能是由于酸液浇灌下土壤pH降低,使碳酸盐在土壤中溶解,并向水溶交换态Cd转化,因而其土壤中水溶态Cd所占比例最高而碳酸盐结合态Cd最低。与CK(酸处理)相比,添加各钝化剂后土壤中碳酸盐结合态Cd、铁-锰氧化物结合态Cd、有机硫化物结合态Cd和残渣态Cd比例均在一定程度上增加,说明酸雨条件下几种钝化剂的添加可促使土壤中的Cd从活性较高的形态转化为活性较低的形态,在一定程度上稳定了土壤中的Cd,降低了土壤中Cd的生物有效性和蔬菜吸收。尤其经IS+BC350、IS+

BC700处理后,铁-锰氧化物结合态Cd、有机硫化物结合态Cd和残渣态Cd是土壤中Cd存在的主要形态,表明添加生物炭与铁硅基复合材料可以协同促进酸雨条件下土壤中生物可利用态Cd向专性吸附态和残渣态转化。

Wenzel分步提取法将土壤As形态分为非专性吸附态、专性吸附态、无定形铁铝氧化物结合态、晶型铁铝氧化物结合态和残渣态五种形态,其中非专性吸附态被认为是土壤As五个形态中相对活跃的形态。

从图5可以看出,酸雨处理下,土壤中晶型铁铝氧化物结合态As与残渣态As占绝对优势,其他形态所占比例均很小。除0.3%IS(酸处理)和2%BC350处理土壤中可交换As没有下降,其它钝化剂尤其是铁硅材料与生物炭复合处理土壤中非专性吸附态As比例都有所下降,并向稳定态转化。

2.5 上海青地上部重金属含量与土壤性质及重金属形态的相关性分析

将上海青地上部Cd含量与土壤性质及土壤Cd形态之间的相关性进行分析,结果如表3所示。

上海青地上部Cd含量、水溶交换态Cd含量、土壤有效态Cd含量均与土壤pH值呈显著负相关,有机硫化物态Cd含量、残渣态Cd含量与土壤pH值呈显著正相关,与地上部Cd含量呈显著负相关,表明铁硅材料和生物炭通过提高土壤pH,有效降低土壤中有效态Cd,并向有机硫化物态Cd和残渣态Cd转化,从而减少上海青地上部Cd含量。

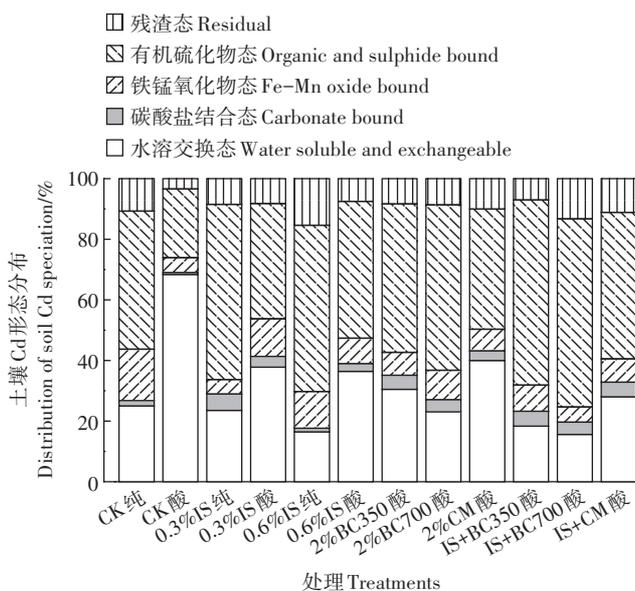


图4 各处理对土壤Cd形态分布的影响

Figure 4 Effects of different treatments on Cd speciation in soil

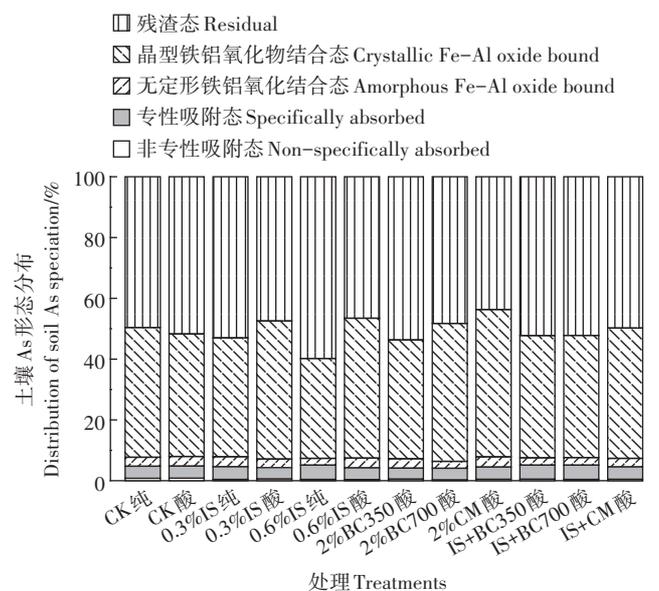


图5 各处理对土壤As形态分布的影响

Figure 5 Effects of treatments on As speciation in soil

表4是上海青地上部As含量与土壤性质及土壤As形态之间的相关性分析结果。专性吸附态As含量与地上部As含量、有效态As含量呈显著负相关,说明专性吸附态As含量增加能有效降低土壤中有效态As含量从而使上海青地上部As含量下降,也进一步证明钝化剂尤其是铁硅材料与生物炭复合处理主要通过促进对As的专性吸附作用,降低植物对As的

吸收。

3 结论

(1)酸雨导致土壤pH显著降低,有效态Cd、As含量增加。铁硅材料与生物炭复合钝化剂提高土壤pH的效果显著优于单一钝化剂,且能显著降低土壤有效态Cd、As含量。

表3 上海青地上部Cd含量与土壤性质及土壤Cd形态的相关性

Table 3 Correlation between shoot Cd content and soil pH / speciation of soil Cd

	土壤pH Soil pH	地上部Cd含量 Cd content in shoot	有效态Cd含量 Available Cd content	水溶交换态 Water soluble and exchangeable form	碳酸盐结合态 Carbonate bound form	铁锰氧化物态 Fe-Mn oxide bound form	有机硫化物态 Organic-sulfide bound form	残留态 Residual
土壤pH Soil pH	1							
地上部Cd含量 Cd content in shoot	-0.684*	1						
有效态Cd含量 Available Cd content	-0.966**	0.802**	1					
水溶交换态 Water soluble and exchangeable form	-0.712*	0.770**	0.738*	1				
碳酸盐结合态 Carbonate bound form	-0.045	0.247	-0.135	-0.067	1			
铁锰氧化物结合态 Fe-Mn oxide bound form	-0.129	0.216	0.146	0.009	-0.793**	1		
有机硫化物 Organic/ sulfide bound form	0.738*	-0.597*	-0.816**	-0.477	0.267	-0.163	1	
残留态 Residual form	0.687*	-0.425	-0.678*	-0.439	0.424	-0.326	0.841**	1

注:*表示显著相关($P<0.05$);**表示极显著相关($P<0.01$)。下同。

Note: *Indicates significant differences among treatments ($P<0.05$); ** Indicates great significant differences among treatments ($P<0.01$). The same below.

表4 上海青地上部As含量与土壤性质及土壤As形态之间的相关性

Table 4 Correlation between shoot As content and soil pH/speciation of soil As

	土壤pH Soil pH	地上部As含量 As content in shoot	有效态As含量 Available As content	非专性吸附态 Non-specifically sorbed phase	专性吸附态 Specifically sorbed phase	无定形铁铝结合态 Amorphous iron- aluminum oxide bound phase	晶型铁铝结合态 Crystalline Fe/Al oxide bound phase	残渣态 Residual form
土壤pH Soil pH	1							
地上部As含量 As content in shoot	-0.686*	1						
有效态As含量 Available As content	-0.532	0.234	1					
非专性吸附态 Non-specifically sorbed phase	-0.177	-0.168	0.054	1				
专性吸附态 Specifically sorbed phase	0.891**	-0.685*	-0.629*	0.084	1			
无定形铁铝结合态 Amorphous iron-aluminum oxide bound phase	-0.528	0.329	0.275	0.317	-0.447	1		
晶型铁铝结合态 Crystalline Fe/Al oxide bound phase	-0.607*	0.225	0.380	0.008	-0.367	0.323	1	
残渣态 Residual form	0.675*	-0.275	-0.442	0.226	0.659*	-0.310	-0.828**	1

(2)酸雨对蔬菜的生长有显著抑制作用,并促进重金属在蔬菜体内积累,且极大促进单一铁硅材料和生物炭处理蔬菜对Cd、As的吸收,而铁硅材料与生物炭复配处理可以有效抵御酸雨的不良影响。

(3)酸雨处理显著提高土壤中水溶态Cd占比并降低有机硫化物态Cd和残渣态Cd比例。铁硅材料与BC700生物炭的组合钝化剂能显著降低土壤中水溶交换态Cd,并向稳定态转化,显著降低Cd生物有效性。铁硅材料与BC350生物炭组合投加能显著增强对As的专性吸附,降低土壤中非专性吸附态As比例,显著降低As生物有效性。

(4)铁硅材料-生物炭组合钝化剂可有效缓解酸雨条件下或酸化的Cd、As复合污染农田土壤重金属对作物的毒害作用,可保障中轻度污染农田土壤的蔬菜安全生产。

参考文献:

- [1] Larssen T, Lydersen E, Tang D, et al. Acid rain in China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(2):418-425.
- [2] Elzahabi M, Yong R N. pH influence on sorption characteristics of heavy metal in the vadose zone[J]. *Engineering Geology*, 2001, 60(1): 61-68.
- [3] Qureshi S, Richards B K, Steenhuis T S, et al. Microbial acidification and pH effects on trace element release from sewage sludge[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 132(1):61-71.
- [4] 王立群, 罗磊, 马义兵, 等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. *应用生态学报*, 2009, 20(5):1214-1222.
WANG Li-qun, LUO Lei, MA Yi-bing, et al. In situ obilization remediation of heavy metals contaminated soils: A review[J]. *Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(5):1214-1222.
- [5] Kumpiene J, Fitts J P, Mench M. Arsenic fractionation in mine spoils 10 years after aided phytostabilization[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 166(11):82-88.
- [6] 殷飞, 王海娟, 李燕燕, 等. 不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(3):438-448.
YIN Fei, WANG Hai-juan, LI Yan-yan, et al. Remediation of multiple heavy metal polluted soil using different immobilizing agents[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(3):438-448.
- [7] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对Cd(II)的吸附机理研究[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(11):2277-2283.
LI Li, LU Yu-chao, LIU Ya, et al. Adsorption mechanisms of cadmium (II) on biochars derived from corn straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2277-2283.
- [8] 王林, 徐应明, 梁学峰, 等. 生物炭和鸡粪对镉低积累油菜吸收镉的影响[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(11):2851-2858.
WANG Lin, XU Ying-ming, LIANG Xue-feng, et al. Effects of biochar and chicken manure on cadmium uptake in pakchoi cultivars with low cadmium accumulation[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(11): 2851-2858.
- [9] Lahori A H, Guo Z Y, Zhang Z Q, et al. Use of biochar as an amendment for remediation of heavy metal-contaminated soils: Prospects and challenges[J]. *Pedosphere*, 2017, 27(6):991-1014.
- [10] 林琳, 章家恩, 徐华勤, 等. 模拟酸雨淋溶对赤红壤团聚体稳定性的影响[J]. *土壤通报*, 2013, 44(4):799-806.
LIN Lin, ZHANG Jia-en, XU Hua-qin, et al. The impact of simulated acid rain leaching on aggregate stability of the latosolic red soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44(4):799-806.
- [11] 樊广萍, 朱海燕, 郝秀珍, 等. 不同的增强试剂对重金属污染场地土壤的电动修复影响[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(5):1458-1465.
FAN Guang-ping, ZHU Hai-yan, HAO Xiu-zhen, et al. Electrokinetic remediation of an electroplating contaminated soil with different enhancing electrolytes[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(5): 1458-1465.
- [12] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 436(2):309-323.
- [13] 王宇霞, 郝秀珍, 苏玉红, 等. 不同钝化剂对Cu、Cr和Ni复合污染土壤的修复研究[J]. *土壤*, 2016, 48(1):123-130.
WANG Yu-xia, HAO Xiu-zhen, SU Yu-hong, et al. Remediation of heavy metal contaminated soil with different amendments[J]. *Soils*, 2016, 48(1):123-130.
- [14] Ehsan M, Barakat M A, Husein D Z, et al. Immobilization of Ni and Cd in soil by biochar derived from unfertilized dates[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2014, 225(11):2123-2132.
- [15] Beesley L, Marmiroli M, Pagano L, et al. Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants (*Solanum lycopersicum* L.)[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 454/455:598-603.