

老化作用对巨菌草茎生物炭内源铜镉活性的影响

张雪, 刘笑生, 沈露露, 崔红标

引用本文:

张雪, 刘笑生, 沈露露, 等. 老化作用对巨菌草茎生物炭内源铜镉活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(3): 563–571.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1009>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

农业环境科学学报. 2017, 36(12): 2445–2452 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0964>

生物炭老化及其对重金属吸附的影响机制

吴文卫, 周丹丹

农业环境科学学报. 2019, 38(1): 7–13 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0411>

生物炭和猪粪肥对铜污染土壤中蕹菜生长及铜形态的影响

陈璇, 郭雄飞, 陈桂葵, 黎华寿, 贺鸿志

农业环境科学学报. 2016, 35(5): 913–918 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.05.014>

羊栖菜生物炭对镉污染土壤性质及镉形态的影响

汪玉瑛, 计海洋, 吕豪豪, 刘玉学, 杨瑞芹, 杨生茂

农业环境科学学报. 2018, 37(6): 1132–1140 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1501>

生物炭添加对猪粪菌渣堆肥过程中Cu、Zn的钝化作用

王义祥, 李波, 叶菁, 刘岑薇, 林怡

农业环境科学学报. 2019, 38(5): 1176–1184 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0952>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

张 雪, 刘笑生, 沈露露, 等. 老化作用对巨菌草茎生物炭内源铜镉活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(3): 563–571.

ZHANG Xue, LIU Xiao-sheng, SHEN Lu-lu, et al. Effects of ageing on the availability of endogenous copper and cadmium in biochar derived from *Pennisetum* sp. stems[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(3): 563–571.

老化作用对巨菌草茎生物炭内源铜镉活性的影响

张 雪, 刘笑生, 沈露露, 崔红标*

(安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 232001)

摘 要:为明确老化作用如何影响生物炭内源重金属活性,本研究以清洁区(红壤)和重金属污染区(九牛)种植的巨菌草(茎)所制备的生物炭为研究对象,采用 TCLP 和 BCR 连续提取法分析干湿交替(DW)、冻融循环(FT)及酸化(AF)老化前后生物炭内源铜(Cu)、镉(Cd)浸出毒性和形态分布,并运用风险评价指数 RAC 评估其潜在环境风险。结果表明:相较于干湿交替和酸化老化,冻融循环更显著地增加了生物炭内源 Cu、Cd 的浸出毒性,使九牛和红壤生物炭 TCLP-Cu 分别增加了 50.6% 和 571%, TCLP-Cd 增加了 161% 和 620%。三种老化作用促进了九牛和红壤生物炭内源 Cu、Cd 从中间形态向酸溶态转化,增加了两种生物炭内源 Cu、Cd 的 RAC 值,且冻融对生物炭内源 Cu、Cd 的潜在风险影响最为显著。研究表明,老化作用增加了生物炭内源 Cu、Cd 的活性,提高了其潜在的生态风险。

关键词:生物炭;内源重金属;形态;浸出毒性;老化作用

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)03-0563-09 doi:10.11654/jaes.2019-1009

Effects of ageing on the availability of endogenous copper and cadmium in biochar derived from *Pennisetum* sp. stems

ZHANG Xue, LIU Xiao-sheng, SHEN Lu-lu, CUI Hong-biao*

(School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: The effects of ageing on the availability of endogenous heavy metals in biochar are unclear. In this study, two biochars with different concentrations of endogenous Cu and Cd were produced from the stems of *Pennisetum* sp. that were planted in clean soil (Hongrang Station; HR) and polluted soil (Jiuniu Village; JN). After ageing using dry-wet cycles (DW), freeze-thaw cycles (FT), and acidification (AF), the leaching toxicity and speciation distribution of Cu and Cd in the two biochars were investigated using the toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) and the method proposed by the Community Bureau of Reference (BCR), respectively. Meanwhile, the potential ecological risk of endogenous Cu and Cd in the two biochars was assessed using the risk assessment code (RAC). The results showed that the leachability of Cu and Cd in the two biochars after FT ageing were higher than those after DW and AF. The leachable contents of Cu in the JN and HR biochars after FT ageing were increased by 50.6% and 571%, respectively, and those of Cd were increased by 161% and 620%, respectively. Moreover, all the ageing processes promoted the transformation of Cu and Cd from the oxidizable and reducible fractions to the acid-soluble fraction and increased the RAC values of endogenous Cu and Cd in the two biochars. In particular, the FT ageing process was the most effective at increasing the potential risk of endogenous Cu and Cd in the two biochars. This study showed that the ageing processes increased the availability of endogenous Cu and Cd in the two biochars and enhanced their potential ecological risk.

Keywords: biochar; endogenous heavy metal; speciation; leaching toxicity; ageing effect

收稿日期: 2019-09-12 录用日期: 2019-12-17

作者简介: 张 雪(1995—), 女, 安徽滁州人, 硕士研究生, 从事土壤重金属修复研究。E-mail: 905637961@qq.com

*通信作者: 崔红标 E-mail: cuihongbiao0554@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41601340)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41601340)

生物炭作为一种环境友好的产品^[1],其生产主要是利用废弃的生物质在相对低温(<700℃)及限氧条件下热解而形成富碳产物^[2]。生物炭主要由芳香烃和单质碳或者具有石墨结构的碳组成,含有60%以上的碳元素,还包括氧(O)、氢(H)、氮(N)、硫(S)及少量的微量元素^[3],具有较大的比表面积和发达的孔隙度,在土壤中能够吸收更多作物所需的养分,同时生物炭可以提高土壤中阳离子交换量(Cation exchange capacity, CEC),还可以作为微生物生长的载体^[4]。由于生物炭具有高度芳香化和高度羧酸酯化结构,所以可溶性极低^[5]。将生物炭作为土壤改良剂施加到农田中,可以有效改善土壤的理化性质,降低土壤中污染物的有效性,提高农作物产量及品质^[3]。卞荣军^[6]研究发现,城市废弃生物质炭化后还田,能够降低稻麦籽粒中Cd含量及稻麦生态系统温室气体排放。

当前我国土壤污染形势严峻,极有可能将生长于污染土壤上的生物质用作制备生物炭的原料,如我国南方部分重金属污染农田的水稻秸秆、受污染工矿中废弃生长的生物质等。而且在制备生物炭的过程中,原料生物质中的大部分重金属及多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs)等有毒有害物质会以4~6倍的浓缩倍数富集在生物炭中^[7-9],如果高量施用,具有极大的潜在风险。如Shen等^[10]研究表明,富含重金属的生物炭可能增加轻度污染土壤的重金属积累风险。为避免由于生物炭内源污染物含量过高,而在改良土壤过程中产生新的问题,国际上一些权威机构,如:国际生物炭协会(Internet Biochar Initiative, IBI)、欧洲生物炭认证(European Biochar Certificate, EBC)及美国国家环保局(Environmental Protection Agency, EPA)针对生物炭内源污染物限值作出了规定,但是当前不同的标准对同一污染物的限值并不统一,比如:IBI规定生物炭中Cd含量范围为1.40~39.0 mg·kg⁻¹,EBC要求生物炭中Cd含量小于1.50 mg·kg⁻¹^[14],EPA对用于土地处理的生物性固体废弃物中Cd所规定的安全限制为10.0 mg·kg⁻¹^[11]。同时,我国当前尚未有限定生物炭内源污染物的强制标准,导致现在应用于土壤中的生物炭内源重金属含量差异较大。如:仓龙等^[12]在不同温度条件下制备松针、麦秆生物炭内源Cd含量分别为0.38~0.9 mg·kg⁻¹、0.30 mg·kg⁻¹左右。范世锁等^[13]研究300~700℃制备的污泥基生物炭中Cd含量在10 mg·kg⁻¹左右。因此在当前我国尚未有生物炭内源重金属限值标准的背景下,开展生物炭内源重金属的环境风险研究具有重要意义。

生物炭本身具有良好的稳定性,其半衰期长达1400年^[4]。但是一些研究表明,老化过程会对生物炭的元素组成、亲水性、酸碱性等物理化学性质产生显著的影响^[14-18]。水洗和酸化花生壳生物炭会增加含氧官能团,促进较多的碱性元素释放,并破坏生物炭表面微孔结构^[19]。老化过程还会破坏生物炭表面不饱和脂肪烃和芳香环,增加Zeta电位,降低粒子间静电斥力^[20]。此外,老化后的生物炭可提高土壤对重金属的钝化效果^[21]。因此,老化作用也极有可能引起生物炭内源重金属有效性的变化。然而,目前的研究主要关注老化作用对生物炭理化性质的改变及其对污染物固定的影响^[22],鲜有关注在老化作用下,生物炭内源重金属活性的变化。

综上,本文以清洁区(红壤)和重金属污染区(九牛)巨菌草茎制备的两种生物炭为研究对象,考察生物炭内源重金属赋存状态,干湿交替、冻融循环及酸化老化作用对生物炭内源重金属活性的影响及其潜在风险,以期生物炭还田利用的潜在生态风险提供理论基础。

1 材料与方法

本次研究对象选用的巨菌草茎分别采集于江西省鹰潭市刘家站中国科学院红壤生态实验站红壤旱地(28°15′20″N, 116°55′30″E, 清洁区)和我国最大的闪铜冶炼厂(江西省贵溪铜冶炼厂)周边九牛岗区域重金属污染废弃农田土壤(28°19′43″N, 117°12′36″E, 污染区)。刘家站清洁区土壤为第四纪红色黏土(红壤):有机质 17.2 g·kg⁻¹, CEC 12.1 cmol·kg⁻¹, 全量 Cu 32.2 mg·kg⁻¹, 全量 Cd 0.22 mg·kg⁻¹, pH 6.0, 钾肥(K₂O)施加量 80.6 kg·hm⁻²;贵溪市滨江镇九牛岗土壤类型为红砂岩发育的老成土:有机质 40.7 g·kg⁻¹, CEC 9.31 cmol·kg⁻¹, 全量 Cu 981 mg·kg⁻¹, 全量 Cd 0.88 mg·kg⁻¹, pH 5.92, 钾肥(K₂O)施加量 74.1 kg·hm⁻²。

1.1 生物炭的制备

将采集的巨菌草茎于室温下风干,并除去根、叶。然后洗净、烘干,剪至1 cm以下的小段备用。接着将巨菌草茎放入刚玉坩埚并加盖,置于马弗炉中通入高纯度氮气(99.99%)30 min,缺氧状态下以5℃·min⁻¹的升温速率于400℃下热解120 min,冷却后取出,研磨过0.15 mm筛(100目),室温下储存于干燥器备用。两种生物炭分别记为九牛生物炭和红壤生物炭。选择400℃热解的原因一方面是400℃下生物质中的高

聚物(如纤维素、半纤维素和木质素等)会进行脱氢和解聚反应,而低温($\leq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$)时以脱水和脱氢为主,生物质中的高聚物基本未受影响,故低温下生物炭芳香化效果不佳,吸附固定能力低;另一方面,虽然随着热解温度升高($100\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$),H/C、O/C会逐渐降低,杂环的芳香碳增加,官能团种类(酮、醛、羧基等)增加^[23-24],生物炭吸附固定效果好,但高温($\geq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$)热解下生物炭产率较低,400 $^{\circ}\text{C}$ 生物炭的产率最高^[25-27]。

1.2 生物炭理化性质的表征

生物炭pH的测定方法采用固液比1:20,混匀后振荡1.5 h^[28],用pH计测定。生物炭比表面积采用比表面积分析仪(Auto-sorb-iQA3200-4, QUANTAT-ECH, 美国)测定。生物炭的元素组成采用元素分析仪(Vario macro cube, elementar, 德国)进行测定。

采用高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM Quanta 400 FEG, FEI, 美国)对生物炭进行扫描,扫描过程中仪器运行电压为20 kV。生物炭的红外光谱分析采用傅里叶变换红外光谱仪(NEXUS 670, Nicolet, 美国),扫描范围为4000~400 cm^{-1} ,分辨率2 cm^{-1} 。生物炭X射线衍射采用日本理学Ultima IV组合型多功能水平X射线衍射仪进行分析,扫描步长:0.02 $^{\circ}$,扫描速度:2 $^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.3 生物炭的老化试验

人工加速模拟生物炭在自然界中的三种不同老化方式,即干湿交替、冻融循环及酸化,老化时间为25 d^[21],老化结束后将生物炭冷冻干燥,研磨过100目筛,备用。

1.3.1 干湿交替

称取5 g生物炭于250 mL玻璃烧杯中,加入适量纯水保证生物炭100%含水率,试验设置三组重复。样品置于恒温干燥箱中25 $^{\circ}\text{C}$ 下培养16 h后,干燥箱温度提高至60 $^{\circ}\text{C}$ 继续培养8 h(期间确保含水率不低于35%),完成一次干湿交替,如此干湿交替25个周期(天)。

1.3.2 冻融循环

称取5 g生物炭于250 mL玻璃烧杯中,加入适量纯水保持生物炭100%含水率,试验设置三组重复。样品置于冰箱中-20 $^{\circ}\text{C}$ 下培养5 h,置于恒温干燥箱中25 $^{\circ}\text{C}$ 下培养19 h,完成一次冻融交替,如此冻融循环25个周期(d)。

1.3.3 酸化老化

模拟酸雨溶液的配制: H_2SO_4 和 HNO_3 按3:1(摩尔比)混匀稀释后配制成pH=4.73的酸液。

生物炭和酸雨比例的计算:本试验模拟生物炭在

自然界中5年受到酸雨老化的影响。设定耕作层深度为20 cm,土壤容重取1.20 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,生物炭的添加量为3.0%,所以1 cm^2 耕作层施用生物炭量为0.72 g。酸雨量以江西某地区为例,该地区年平均降雨量为1700 mm,酸雨率为70%,将1年分为25个周期(d)模拟,则每个周期降雨量为68 mm,模拟5年,则生物炭与酸液比例为1:33($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)。

酸化试验步骤:称取5 g生物炭于250 mL玻璃烧杯中,按上述比例加入酸雨溶液后,标记溶液液面,并把所有培养样品置于25 $^{\circ}\text{C}$ 下培养,试验设置三组重复。期间观察液面下降情况,当液面最低降至原始标记液面下2.5~3.0 cm时,补充酸液或纯水至原始标记液面,所有样品加酸量保持一致。

1.4 生物炭化学分析

1.4.1 重金属BCR分级

采用欧共体标准物质局(Community Bureau of Reference)提出的BCR连续提取法处理样品^[29],依次采用由弱至强酸性的提取剂进行连续提取,并把提取出的重金属形态分为酸溶态、可还原态、可氧化态及残渣态。离心过滤后的提取液在冰箱中4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,用石墨炉原子吸收光谱仪测定Cu、Cd含量。

1.4.2 重金属TCLP浸提

毒性特征沥滤方法(Toxicity characteristic leaching procedure, TCLP)可确定固体介质中重金属元素的溶出性和迁移性^[30],被认为是一种能简便、快速、有效评价重金属生态风险的方法^[31]。醋酸提取液按一定比例加入生物炭中振荡,离心过滤后的浸提液在冰箱中4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,用石墨炉原子吸收光谱仪测定提取液中Cu、Cd含量。

1.5 生物炭内源重金属风险评价指数

风险评价指数(Risk assessment code, RAC)广泛应用于评价固体物质中重金属污染物潜在环境风险^[32],以此评价生物炭中重金属的环境风险,通过重金属酸溶态占总量的质量分数的高低来评价生物炭内源重金属的有效性^[33]。RAC分为五级,见表1。

1.6 数据处理

采用Excel 2010进行数据处理,SPSS 22.0进行方差分析,Origin 2017进行作图。

2 结果与分析

2.1 生物炭理化性质分析

2.1.1 生物炭基本理化性质

由于两种生物炭原材料均为巨菌草茎,因此两种

表1 风险评价指数分级
Table 1 Index for risk assessment code

RAC/%	重金属风险水平 Risk level of heavy metal
RAC<1	无风险
1<RAC<10	低风险
11<RAC<30	中等风险
31<RAC<50	高度风险
RAC>50	极高风险

生物炭pH差异不大且均为碱性(pH=10~10.5),元素组成相似(C含量63.1%~69.6%,表2)。如图1所示,九牛生物炭具有比较完整的蜂窝状孔隙结构,红壤生物炭多为破碎状态,九牛和红壤生物炭的骨架结构清晰,孔隙发达且比表面积接近(54~61 m²·g⁻¹)。

2.1.2 生物炭的FTIR分析

如图2,FTIR图谱中的峰位置与峰强反映了两种生物炭表面官能团的种类。在波数4000~400 cm⁻¹范围内,两种生物炭的官能团结构相似,主要包括3440、2360、1620、1384、1117、861、750、616 cm⁻¹附近的振动峰,其中3440 cm⁻¹处为羟基(-OH)伸缩振动峰^[34],这些羟基主要来源于生物质中的碳水化合物^[19]。2360 cm⁻¹处为碳碳叁键(C≡C)伸缩振动峰^[34-35],1620 cm⁻¹处为芳香性C=C和C=O伸缩振动峰^[36],1385 cm⁻¹处附近为木质素中的酚羟基伸缩振动峰^[19,35],1117 cm⁻¹处为P-O伸缩振动峰^[34],861 cm⁻¹处为C-O碳酸盐面外变形伸缩振动峰^[36],750 cm⁻¹为C-H弯曲伸缩振动峰^[37],616 cm⁻¹处为C-O伸缩振动峰^[38]。

表2 两种生物炭的基本理化性质

Table 2 Physico-chemical characteristics of two biochars										
样品 Samples	pH	BET/ m ² ·g ⁻¹	元素组成 Component/%					原子比 Atomic ratio		
			C	H	O	N	S	H/C	O/C	(O+N)/C
九牛	10.5	61.0	63.1	2.66	31.45	1.28	1.51	0.51	0.37	0.39
红壤	10.0	54.0	69.6	2.87	25.26	1.11	1.22	0.49	0.27	0.29

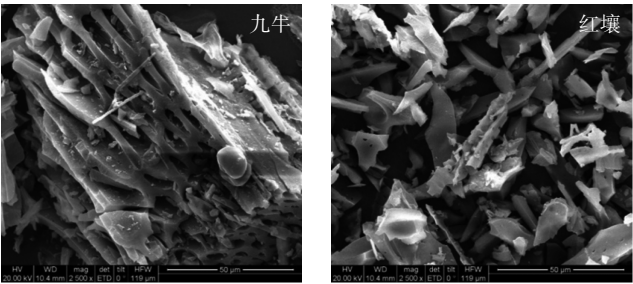


图1 两种生物炭的扫描电镜图(×2500)
Figure 1 Scanning electron micrograph(SEM) of two biochars(×2500 times)

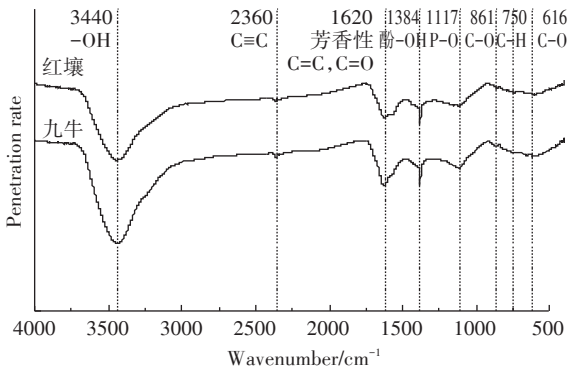


图2 两种生物炭FTIR图谱分析
Figure 2 FTIR spectra of two biochars

2.1.3 生物炭的X射线衍射图谱(XRD)分析

生物炭XRD谱图(图3)分析表明,生物炭中主要存在CaCO₃、K₂SO₄、KCl等矿物,但每种晶体在两种生物炭中的含量存在一定差异。如表3所示,九牛生物炭内源矿物以KCl(49%)和K₂SO₄(41%)为主,其次为CaCO₃(10%),红壤生物炭内源矿物以KCl(70%)为主,其次为K₂SO₄(21%)和CaCO₃(9%)。

2.2 老化作用对生物炭内源Cu、Cd浸出毒性的影响

老化作用显著增加九牛和红壤生物炭内源Cu、Cd的TCLP浸出毒性,其中,冻融循环效果最显著(图4)。干湿和冻融使九牛生物炭内源Cu的TCLP浸出毒性分别增加了46.1%和50.6%;干湿、冻融和酸化使红壤生物炭内源Cu的TCLP浸出毒性分别增加了465%、571%和374%。对于九牛生物炭,冻融和酸化

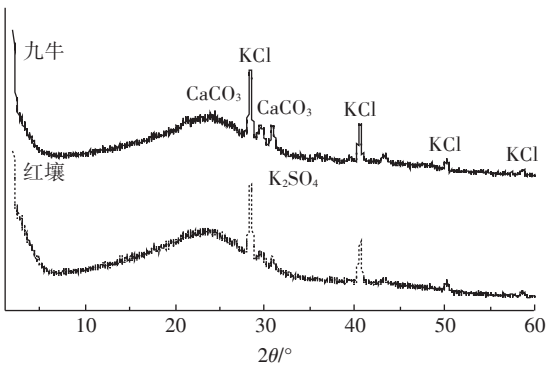


图3 两种生物炭X射线衍射图谱
Figure 3 The X-ray diffraction(XRD)spectra of two biochars

表3 两种生物炭内源矿物百分含量(%)
Table 3 The content of mineral in two biochars(%)

样品 Samples	CaCO ₃	K ₂ SO ₄	KCl
九牛	10	41	49
红壤	9	21	70

使内源 Cd 的 TCLP 浸出毒性分别增加了 161% 和 55.6%;对于红壤生物炭,冻融循环使内源 Cd 的 TCLP 浸出毒性显著增加了 620%。

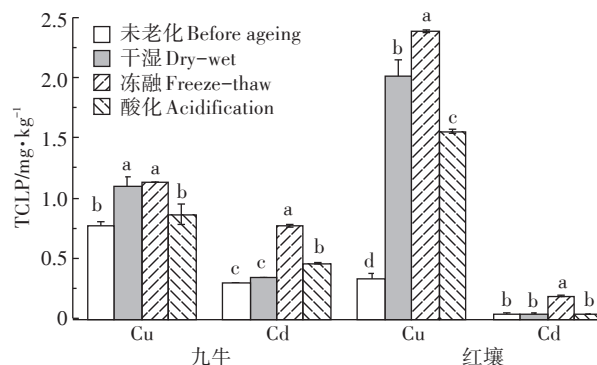
以上结果表明,三种老化方式对两种生物炭内源 Cu 的浸出毒性均表现为:冻融>干湿交替>酸化,对九牛生物炭内源 Cd 的浸出毒性表现为:冻融>酸化>干湿交替,红壤生物炭 Cd 的浸出毒性表现为:冻融>干湿交替=酸化。相较于干湿交替和酸化,冻融循环显著增加了生物炭内源 Cu、Cd 的浸出毒性。

2.3 老化作用对生物炭内源 Cu、Cd 形态的影响

由表 4 可见,老化前,九牛和红壤生物炭内源 Cu 主要为可氧化态(54.7% 和 47.6%)。对于九牛生物炭,三种老化方式较老化前均显著降低了可氧化态 Cu 含量,增加了酸溶态和残渣态 Cu 含量,未对可还原态 Cu 含量产生显著影响,但三种老化方式之间未表现出显著差异。冻融循环使可氧化态 Cu 降低了 82.9%,酸溶态和残渣态 Cu 分别增加了 233% 和 104%。与九牛生物炭类似,老化作用显著降低红壤生物炭可氧化态 Cu 含量,增加了酸溶态 Cu 含量,没有对可还原态 Cu 含量产生显著影响,但是冻融显著降低了残渣态 Cu 含量,冻融循环使红壤生物炭可氧

化态和残渣态 Cu 分别降低了 42.3% 和 34.4%,酸溶态增加了 723%。

与生物炭内源 Cu 形态分布不同,老化前,九牛和红壤生物炭内源 Cd 以可还原态为主(42.0% 和 42.7%)。对于九牛生物炭,干湿和酸化较老化前分别使可还原态 Cd 含量降低 59.0% 和 53.2%,冻融和酸化使酸溶态 Cd 含量增加 29.3% 和 53.7%,但未对可氧化态和残渣态 Cd 含量产生显著影响。对于红壤生物



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

图 4 老化作用对两种生物炭内源 Cu、Cd 的 TCLP 影响

Figure 4 Ageing effects on TCLP toxicity of two biochars

表 4 两种生物炭重金属化学形态分布

Table 4 Chemical speciation distribution of heavy metals in two biochars

元素 Element	样品 Samples	处理 Treatments	酸溶态 Acid-soluble		可还原态 Reducible		可氧化态 Oxidizable		残渣态 Residual		总量 Total amount
			含量 Content/ mg·kg ⁻¹	百分比 Relative percent/%	含量 Content/ mg·kg ⁻¹	百分比 Relative percent/%	含量 Content/ mg·kg ⁻¹	百分比 Relative percent/%	含量 Content/ mg·kg ⁻¹	百分比 Relative percent/%	含量 Content/mg·kg ⁻¹
Cu	九牛	原始	0.98±0.08b	2.45	2.44±0.28a	6.07	22.0±1.10a	54.7	14.8±0.88b	37.3	40.2±4.29
		干湿	3.29±0.38a	8.17	2.19±0.31a	5.44	2.72±0.11b	6.78	32.0±0.80a	79.6	
		冻融	3.26±0.15a	8.10	2.95±0.39a	7.33	3.77±0.07b	9.38	30.2±0.31a	75.2	
		酸化	2.88±0.19a	7.17	1.89±0.22a	4.70	3.04±0.14b	7.56	32.38±0.11a	80.6	
	红壤	原始	0.35±0.05c	3.35	0.21±0.02a	1.94	5.13±0.35a	47.6	5.08±0.27a	47.2	10.8±3.21
		干湿	2.97±0.07a	27.5	1.55±0.62a	14.4	1.82±0.02c	16.9	4.43±0.67ab	41.2	
		冻融	2.88±0.16a	26.7	1.60±0.43a	14.9	2.96±0.15b	27.5	3.33±0.43b	30.9	
		酸化	1.81±0.01b	16.8	1.45±0.90a	13.5	2.36±0.04c	21.9	5.14±0.85a	47.8	
Cd	九牛	原始	0.41±0.03c	7.77	2.22±0.57a	42.0	1.21±0.09a	22.9	1.45±0.63a	27.3	5.29±0.07
		干湿	0.50±0.01bc	9.44	0.91±0.25b	17.1	1.30±0.03a	24.6	2.59±0.28a	48.9	
		冻融	0.53±0.05ab	9.99	1.56±0.28ab	29.5	1.34±0.21a	25.3	1.87±0.01a	35.3	
		酸化	0.63±0.09a	11.9	1.04±0.04b	19.7	1.27±0.12a	24.1	2.35±0.25a	44.3	
	红壤	原始	0.08±0.01c	4.17	0.82±0.03a	42.7	0.41±0.08a	21.4	0.61±0.04b	31.8	1.92±0.35
		干湿	0.12±0.01a	6.25	0.36±0.17a	18.8	0.25±0.01a	13.0	1.19±0.17a	62.0	
		冻融	0.11±0.01ab	5.76	1.07±0.14a	56.0	0.50±0.05a	26.2	0.23±0.07c	12.0	
		酸化	0.09±0.002bc	4.78	0.50±0.01a	26.3	0.28±0.01a	14.9	1.06±0.01a	55.5	

注:不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$);百分比表示不同 BCR 形态重金属占总量的百分比。

Note: The different lowercase letters in a column indicate significant differences among treatments at $P<0.05$; Relative percent indicates the percentage of different forms of heavy metal in total concentration.

炭,干湿和冻融使酸溶态 Cd 含量增加 50.0% 和 37.5%,干湿和酸化使残渣态 Cd 增加 95.1% 和 73.8%,但冻融循环使残渣态 Cd 含量显著降低了 62.3%。

2.4 重金属风险评价指数 RAC

与老化前生物炭相比,老化作用显著增加了九牛和红壤生物炭内源 Cu 和 Cd 的 RAC 风险指数(图 5)。其中干湿、冻融和酸化分别使红壤生物炭 Cu 的 RAC 显著增加 815%、788% 和 458%,从低风险(3.01%)增加至中等风险水平(16.81%~27.54%);干湿、冻融和酸化分别使九牛生物炭 Cu 的 RAC 显著增加了 199%、196% 和 162%,但三种老化方式间无显著性差异。另外,冻融和酸化分别使九牛生物炭内源 Cd 的 RAC 显著增加 29.2% 和 53.4%,由低风险(7.73%)向中等风险(9.99%~11.86%)水平转变;仅有干湿和冻融使红壤内源 Cd 的 RAC 显著增加了 47.4% 和 33.9%。

3 讨论

XRD 分析显示两种生物炭 CaCO_3 含量接近,这可能是由于两者为同一植物基生物炭,且 CaCO_3 主要是存在于固废基生物炭内^[39]。另外,两种生物炭含 K 矿物较多,其原因可能是:首先 KCl 和 K_2SO_4 作为市场上常见的水溶性化肥,易被植物根系吸收利用,进而迁移至植物茎部,使得茎基生物炭富含两种 KCl 和 K_2SO_4 矿物;其次,九牛地区土壤有机质含量接近红壤地区的两倍(九牛 $40.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,红壤 $17.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$),有研究表明,有机质相对缺乏的土壤,K 离子容易流失^[40];最后,两种土壤 CEC 和重金属含量也存在差异,这些因素可能导致两种生物炭中含 K 矿物存在显著差异。尽管如此,其差异机理有待于进一步研究。除此以外,两种生物炭的表面形貌和官能团组成无显著差异。

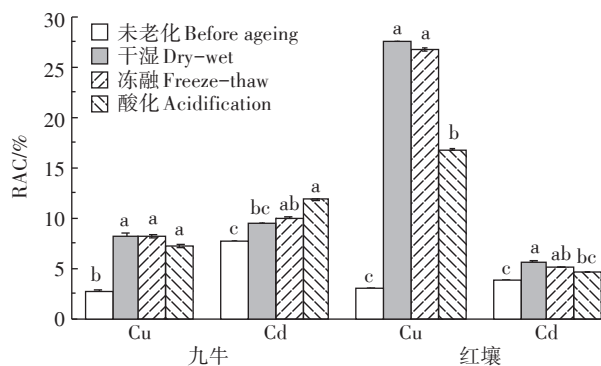


图 5 两种生物炭内源重金属风险评价指数

Figure 5 Risk assessment code of heavy metals in two biochars

本研究中九牛岗巨菌草种植地的土壤重金属污染严重^[41],尽管已经进行钝化修复^[42],但是从该地收获的巨菌草茎所制备的生物炭,其内源 Cu、Cd 的总量显著高于清洁区红壤生物炭(见表 4)。因此,本试验所选择的生物炭符合预期要求:不同污染程度土壤生长的植物制备生物炭,其内源重金属含量差异明显。

TCLP 浸出结果表明,三种老化方式不同程度增加了九牛和红壤生物炭内源 Cu、Cd 的 TCLP 浸出毒性,且冻融老化最为显著。值得注意的是,九牛生物炭内源 Cu 总量虽然是红壤生物炭的 3.72 倍,但是其 TCLP-Cu 浸出浓度显著低于红壤生物炭,表明九牛生物炭内源 Cu 较红壤生物炭结合得更稳定,TCLP 提取液难以有效提取。进一步,BCR 连续提取试验表明三种老化作用均促进了生物炭内源 Cu 和 Cd 从中间形态向易被植物吸收利用的活性较高的酸溶态转化,且九牛生物炭内源 Cu 和 Cd 的酸溶态含量高于红壤生物炭。其主要原因可能是:一方面九牛内源 Cu 和 Cd 的总量高于红壤,另一方面不同老化作用对生物炭物理和化学性质的影响存在显著差异。首先,干湿交替过程中常发生涨缩现象,造成生物炭体积的变化和裂缝的发育。炭粒从吸水到失水的过程中,水分子对炭粒产生压力,增加生物炭颗粒间的内聚力,使生物炭变得紧实,容重增加,比表面积减小,孔隙度变小,渗透性增强^[43],重金属易从中迁移出。其次,干湿交替可改变炭-水环境 pH、Eh 等,从而影响土壤中重金属形态的转变^[44]。如 Xu 等^[21]研究表明,经过干湿交替老化后,牛粪和稻壳生物炭的 pH 分别从 10.5 和 8.0 下降至 9.0 和 7.5。Lim 等^[45]研究表明,pH 变化对铅(Pb)和 Cd 交换形态有重要影响,环境变酸时可能导致重金属离子的释放。在淹水的还原环境中,铁(Fe)、锰(Mn)氢氧化物和氧化物易被还原溶解,使得被其固定的重金属释放出来;其次,冻融循环使得生物炭经过冷热交替的影响,生物炭中的水遇冷冻结冰后体积膨胀,遇热后体积缩小,引起生物炭结构的破坏^[46]。冻融循环还会促进有机质中的水聚合物迁出,改变生物炭的理化性质,破坏生物炭的稳定性,增强渗透性,使生物炭变得疏松,孔隙增大,使得生物炭内源的重金属赋存形态改变^[46-47]。而且温度升高有利于重金属的物理解吸,促进生物炭内源重金属的释放^[48]。最后,对于酸化老化,因硫酸硝酸的混合氧化,生物炭孔壁腐蚀、微孔结构被严重破坏,碱性元素如钾(K)、钙(Ca)、钠(Na)、镁(Mg)等的释放^[19],导致生物炭表面重金属被活化。

另外,三种老化作用均促进了九牛生物炭内源Cu和Cd向残渣态转变,干湿和冻融老化增加了红壤生物炭残渣态Cd的含量,这可能由于老化过程中生物炭吸收了环境中的二氧化碳,其内源的矿物质与二氧化碳反应而形成碳酸盐沉淀^[45],从而使重金属向稳定态转化。但是,冻融循环处理降低了红壤生物炭残渣态Cu和Cd含量,这可能是由于老化作用对生物炭性质产生显著影响,改变了其内源重金属的赋存状态。通过老化前后生物炭内源Cu和Cd的RAC风险评价可知,老化作用显著增加了两种生物炭内源Cu的RAC指数,表明生物炭的短期老化会增加其内源重金属的潜在风险。尽管如此,老化作用也导致部分生物炭内源重金属向稳定态转化,其如何影响生物炭物理和化学性质,改变其内源污染物赋存状态,目前仍不明确,有待进一步研究。

总体上,老化后生物炭内源Cu和Cd的TCLP浸出毒性和酸溶态含量较老化前显著增加。这可能是生物炭对某些微生物或者植物表现出较高的生物毒性的原因。如Liu等^[49]研究了不同温度条件制备的玉米棒生物炭中重金属及PAHs对土壤脲酶(土壤微生物活性指标)活性的影响,表明200℃制备的生物炭中含有的高浓度的Cu($52.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)和PAHs($272\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)可能是导致脲酶活性显著降低的主要原因。稻壳生物炭以5%的施加量添加至土壤后,土壤中检测出高达 $10.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的酸溶态Pb,较对照产生显著的潜在健康风险^[50]。不同温度条件制备的松针生物炭抑制了斜生栅藻叶绿素a合成,破坏细胞的完整性,并导致细胞内活性氧(Reactive oxygen species, ROS)和超氧化物歧化酶(Superoxide dismutase, SOD)活性升高,造成藻细胞的氧化损伤,产生了显著的急性和慢性生物毒性^[51]。

本研究表明,生物炭在土壤改良与修复应用过程中,其内源污染物的潜在环境风险需要引起高度关注。如按照农田土壤通常情况下1%~2%的生物炭施加量,九牛生物炭添加将使土壤总Cu和总Cd增加量分别为 $0.40\sim 0.80\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.05\sim 0.11\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;红壤生物炭添加导致土壤总Cu和总Cd增加量分别为 $0.11\sim 0.22\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.02\sim 0.04\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。理论上,一次添加九牛和红壤两种生物炭对土壤总Cu和总Cd的增加量不会超过GB15618—2018中农用地土壤污染风险筛选标准值($5.5<\text{pH}\leq 6.5$, Cu $150\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cd $< 0.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),基本可以忽略。但是,如果连续多年施加生物炭,这极有可能使重金属含量超过风险筛选

值,如九牛生物炭按照2%用量连续添加4年,可能导致土壤总Cd增加 $0.44\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,超过土壤中总Cd的风险筛选值。由于生物炭在土壤中有长期积累效应,因此,长期施用具有高含量内源污染物的生物炭可能会产生污染物超标的问题^[4]。如仓龙等^[12]研究表明,无论是低施用量(0.32%)还是高施用量(4%),连续施用5年后生物炭中重金属和PAHs在土壤中的积累量具有一定环境风险,两种施用方式下第五年PAHs在土壤中的积累量均是第一年的5倍。尤其值得注意的是我国对于生物炭内源性污染物尚未有强制性标准,极有可能将含有大量内源污染物的生物炭应用于改善清洁土壤结构或提高土壤的肥力等,具有较大的潜在风险。然而,随着土壤环境的变化,含有不同污染物种类和含量的生物炭的应用究竟会给环境带来何种程度的影响,目前仍不明确,因此,未来需要开展进一步的室内和田间应用试验明确其环境风险、阐明活化机制等。

4 结论

本研究表明,干湿、冻融和酸化作用增加了九牛和红壤生物炭内源Cu和Cd的TCLP浸出毒性和酸溶态含量,提高了RAC风险指数。且相较于干湿和酸化,冻融循环更显著地增加了两种生物炭内源Cu和Cd潜在生态风险。因此,后期的研究中需要关注生物炭内源污染物的环境风险,避免因生物炭的应用产生二次污染等新的环境问题。

参考文献:

- [1] Tan X, Liu Y, Zeng G, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2015, 125: 70–85.
- [2] McKendry P. Energy production from biomass (Part 1): Overview of biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83(1): 37–46.
- [3] 陈温福, 张伟明, 孟军, 等. 生物炭应用技术研究[J]. 中国工程科学, 2011, 13(2): 83–89.
CHEN Wen-fu, ZHANG Wei-ming, MENG Jun, et al. Researches on biochar application technology[J]. *Engineering Science*, 2011, 13(2): 83–89.
- [4] 刘笑生, 陆海鹰, 崔红标, 等. 秸秆生物炭还田应用及环境风险综述[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(24): 28–35.
LIU Xiao-sheng, LU Hai-ying, CUI Hong-biao, et al. Field application of straw biochar and its environment risk: A review[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2018, 46(24): 28–35.
- [5] Braida W J, Pignatello J J, Lu Y, et al. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(2): 409–417.
- [6] 卞荣军. 城市和农业废弃物生物质炭的农田环境效应及安全性与

- 可持续性研究[D]. 南京:南京农业大学, 2014.
- BIAN Rong-jun. Sustainable effect of biochar from municipal biowaste and crop straw on land environment and safety[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2014.
- [7] Freddo A, Cai C, Reid B J. Environmental contextualisation of potential toxic elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 171(4): 18–24.
- [8] Koppolu L, Agblevor F A, Clements L D. Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part II: Lab-scale pyrolysis of synthetic hyperaccumulator biomass[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2003, 25(6): 651–663.
- [9] Creamer R E, Rimmer D L, Black H. Do elevated soil concentrations of metals affect the diversity and activity of soil invertebrates in the long-term?[J]. *Soil Use and Manage*, 2008, 24(1): 37–46.
- [10] Shen X, Huang D Y, Ren X F, et al. Phytoavailability of Cd and Pb in crop straw biochar-amended soil is related to the heavy metal content of both biochar and soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 168(1): 245–251.
- [11] National Research Council. Biosolids applied to land: Advancing standards and practices[M]. Washington D. C.: National Academy Press, 2002.
- [12] 仓 龙, 朱向东, 汪 玉, 等. 生物质炭中的污染物含量及其田间施用的环境风险预测[J]. 农业工程学报, 2012, 28(15): 163–167.
- CANG Long, ZHU Xiang-dong, WANG Yu, et al. Pollutant contents in biochar and their potential environmental risks for field application [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012, 28(15): 163–167.
- [13] 范世锁, 汤 婕, 程 燕, 等. 污泥基生物炭中重金属的形态分布及潜在生态风险研究[J]. 生态环境学报, 2015, 24(10): 1739–1744.
- FAN Shi-suo, TANG Jie, CHENG Yan, et al. Investigation of the speciation of heavy metals in sludge-derived biochar and its potential ecological risk[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, 24(10): 1739–1744.
- [14] Cheng C H, Lehmann J. Ageing of black carbon along a temperature gradient[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(8): 1021–1027.
- [15] Cheng C H, Lehmann J, Thies J, et al. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(11): 1477–1488.
- [16] Cheng C H, Lehmann J, Engelhard M H. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(6): 1598–1610.
- [17] Leony Leon C A, Solar J M, Calemma V, et al. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon[J]. *Carbon*, 1992, 30(5): 797–811.
- [18] Lau A C, Furlong D N, Healy T W, et al. The electrokinetic properties of carbon black and graphitized carbon black aqueous colloids[J]. *Colloids & Surfaces*, 1986, 18(1): 93–104.
- [19] 林庆毅. 生物炭老化后理化性质及微观结构的表征[J]. 环境化学, 2017, 36(10): 2107–2114.
- LIN Qing-yi. Characterization of the physical and chemical structures of biochar under simulated aging condition[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(10): 2107–2114.
- [20] 吴文卫. 生物炭老化及其对重金属吸附的影响机制[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(1): 7–13.
- WU Wen-wei. Influence of biochar aging on its physicochemical properties and adsorption of heavy metals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(1): 7–13.
- [21] Xu Z, Xu X, Tsang D C W, et al. Contrasting impacts of pre- and post-application aging of biochar on the immobilization of Cd in contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242(B): 1362–1370.
- [22] 鞠文亮, 荆延德, 刘 兴. 生物炭陈化的研究进展[J]. 土壤通报, 2016, 47(3): 751–757.
- JU Wen-liang, JING Yan-de, LIU Xing. Research progress on biochar aging[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2016, 47(3): 751–757.
- [23] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1247–1253.
- [24] 吴伟祥. 生物质炭土壤环境效应[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 31–33.
- WU Wei-xiang. Environmental effects of biochar in soil[M]. Beijing: Science Press, 2015: 31–33.
- [25] 林贵英, 陈 伟, 刘文质, 等. 热解温度对稻壳生物炭特性的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 2017, 48(4): 456–461.
- LIN Gui-ying, CHEN Wei, LIU Wen-zhi, et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar from rice husk [J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2017, 48(4): 456–461.
- [26] Tsai W, Lee M, Chang Y. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(1): 22–28.
- [27] Heo H S, Park H J, Dong J I, et al. Fast pyrolysis of rice husk under different reaction conditions[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 16(1): 27–31.
- [28] Rajkovich S, Enders A, Hanley K, et al. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2012, 48(3): 271–284.
- [29] Quevauviller P, Rauret G, López-Sánchez J F, et al. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure[J]. *Science of the Total Environment*, 1997, 205(2): 223–234.
- [30] U. S. Environmental Protection Agency. Toxicity characteristic leaching procedure[EB/OL]. (2017-01-19). <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-1311-toxicity-characteristic-leaching-procedure>.
- [31] 高 鹏, 陈 昱, 梁 媛. 老化作用促进生物炭已吸附Cd(II)的进一步稳定化研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(5): 192–199.
- GAO Peng, CHEN Yu, LIANG Yuan. Study of aging effect on the stability of biochar initially adsorbed Cd(II)[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(5): 192–199.
- [32] Shi W, Liu C, Ding D, et al. Immobilization of heavy metals in sewage sludge by using subcritical water technology[J]. *Bioresource Technology*

- gy, 2013, 137:18–24.
- [33] Wang X, Chi Q, Liu X, et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and environmental risk of heavy metals in pyrolyzed biochar made from hydrothermally treated sewage sludge[J]. *Chemosphere*, 2019, 216:698–706.
- [34] 陈昱. 生物炭对重金属的长期稳定性研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2016.
- CHEN Yu. The stability of the biochar on heavy metal remediation [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2016.
- [35] 陈再明, 方远, 徐义亮, 等. 水稻秸秆生物炭对重金属 Pb^{2+} 的吸附作用及影响因素[J]. 环境科学学报, 2012, 32(4):769–776.
- CHEN Zai-ming, FANG Yuan, XU Yi-liang, et al. Adsorption of Pb^{2+} by rice straw derived-biochar and its influential factors[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(4):769–776.
- [36] Kloss S, Zehetner F, Dellantonio A, et al. Characterization of slow pyrolysis biochars: Effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(4):990–1000.
- [37] Wu W, Yang M, Feng Q, et al. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 47:268–276.
- [38] Purakayastha T J, Kumari S, Pathak H. Characterisation, stability, and microbial effects of four biochars produced from crop residues[J]. *Geoderma*, 2015, 239:293–303.
- [39] 王群, 李飞跃, 曹心德, 等. 植物基与固废基生物炭的结构性质差异[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(8):1–5.
- WANG Qun, LI Fei-yue, CAO Xin-de, et al. Difference between characteristics of biochars derived from plant and solid waste[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 36(8):1–5.
- [40] 邓小华, 邓井青, 宾波, 等. 邵阳植烟土壤有机质含量时空特征及与其他土壤养分的关系[J]. 烟草科技, 2014(6):82–86.
- DENG Xiao-hua, DENG Jing-qing, BIN Bo, et al. Organic matter contents in soil of Shaoyang tobacco growing areas, their spatial-temporal characteristics and relations with other soil nutrients[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2014(6):82–86.
- [41] Cui H B, Zhou J, Zhao Q, et al. Fractions of Cu, Cd, and enzyme activities in a contaminated soil as affected by applications of micro- and nanohydroxyapatite[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(4):742–752.
- [42] 周静, 崔红标. 规模化治理土壤重金属污染技术工程应用与展望: 以江铜贵冶周边区域九牛岗土壤修复示范工程为例[J]. 中国科学院院刊, 2014, 29(3):336–343.
- ZHOU Jing, CUI Hong-biao. Engineering and prospect for remediation large-scale arable land contaminated by heavy metals with “demonstration project of soil remediation on the periphery of Guixi smelter” as example[J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*, 2014, 29(3):336–343.
- [43] 张素, 熊东红, 校亮, 等. 干湿交替对土壤性质影响的研究[J]. 土壤通报, 2017, 48(3):762–768.
- ZHANG Su, XIONG Dong-hong, XIAO Liang, et al. Influence of dry-wet cycling on soil properties[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2017, 48(3):762–768.
- [44] 郑顺安. 我国典型农田土壤中重金属的转化与迁移特征研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- ZHENG Shun-an. Studies on the transformation and transport of heavy metals in typical Chinese agricultural soils[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [45] Lim T T, Tay J H, Teh C I. Contamination time effect on lead and cadmium fractionation in a tropical coastal clay[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(3):806–812.
- [46] 陈蕾, 杜延军, 刘松玉, 等. 水泥固化铅污染土的基本应力-应变特性研究[J]. 岩土力学, 2011, 32(3):715–721.
- CHEN Lei, DU Yan-jun, LIU Song-yu, et al. Experimental study of stress-strain properties of cement treated lead-contaminated soils[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2011, 32(3):715–721.
- [47] 王森. 冻融对污染土壤中重金属稳定化性能影响研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2015.
- WANG Seng. The effect of freeze thaw on the stability of heavy metals in contaminated soil[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2015.
- [48] 姚萌. 干湿交替作用下煤矸石中重金属释放的水文地球化学效应[D]. 西安: 长安大学, 2017.
- YAO Meng. Hydrogeochemistry of heavy metals release in coal gangue during dry-wetting processes[D]. Xi'an: Chang'an University, 2017.
- [49] Liu Y, Dai Q, Jin X, et al. The negative impacts of biochars on urease activity: High pH, heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons, or free radicals?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21):12740–12747.
- [50] Yin D, Wang, X, Chen C, et al. Varying effect of biochar on Cd, Pb and As mobility in a multi-metal contaminated paddy soil[J]. *Chemosphere*, 2016, 152:196–206.
- [51] 曹迪. 含环境持久性自由基生物炭的制备及其对斜生栅藻的毒性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- CAO Di. Study on the preparation of environmental persistent free radicals (EPFRs) containing biochar and its toxicity on *Scenedesmus obliquus*[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.