

虾壳生物炭对Cd-As复合污染土壤修复效应及土壤可溶性有机碳含量的影响

孙涛, 孙约兵, 贾宏涛, 吴泽赢

引用本文:

孙涛, 孙约兵, 贾宏涛, 等. 虾壳生物炭对Cd-As复合污染土壤修复效应及土壤可溶性有机碳含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(8): 1675-1685.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0056>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

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

农业环境科学学报. 2018, 37(5): 892-898 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1388>

生物炭施用对棕壤重金属镉赋存形态及油菜吸收镉的影响

王风, 王梦露, 许堃, 董旭, 虞娜, 张玉龙, 党秀丽

农业环境科学学报. 2017, 36(5): 907-914 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1599>

生物炭对土壤-植物体系中铅镉迁移累积的影响

黄连喜, 魏岚, 刘晓文, 吴颖欣, 李翔, 黄玉芬, 黄庆, 刘忠珍

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2205-2216 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0740>

生物炭固定化微生物对U、Cd污染土壤的原位钝化修复

戚鑫, 陈晓明, 肖诗琦, 张祥辉, 田甲, 勾佳磊, 卓驰夫, 罗学刚

农业环境科学学报. 2018, 37(8): 1683-1689 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0233>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

孙涛, 孙约兵, 贾宏涛, 等. 虾壳生物炭对Cd-As复合污染土壤修复效应及土壤可溶性有机碳含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(8): 1675–1685.

SUN T, SUN Y B, JIA H T, et al. Effects of crayfish shell biochar on remediation of Cd-As contaminated soil and soil dissolved organic carbon[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(8): 1675–1685.



开放科学 OSID

虾壳生物炭对Cd-As复合污染土壤修复效应及土壤可溶性有机碳含量的影响

孙涛^{1,2}, 孙约兵^{2*}, 贾宏涛^{1*}, 吴泽赢³

(1. 新疆农业大学草业与环境科学学院, 乌鲁木齐 830052; 2. 农业农村部环境保护科研监测所, 农业农村部产地环境污染防控重点实验室/天津市农业环境与农产品安全重点实验室, 天津 300191; 3. 农业农村部农业生态与资源保护总站, 北京 100125)

摘要:为探究虾壳生物炭对Cd、As复合污染土壤的修复效果和作用机制,将小龙虾壳厌氧热解制备成生物炭,通过土壤静态培养实验,在广东酸性和新疆碱性Cd、As复合污染土壤中添加不同剂量的虾壳生物炭(质量比为0.5%、1%和3%),研究虾壳生物炭对土壤理化性质、Cd-As有效性和形态分布特征的影响,同时分析其对土壤可溶性有机碳的影响。结果表明:施加虾壳生物炭可显著提高土壤pH、有机碳、碱解氮、铵态氮、硝态氮、速效磷、速效钾、全氮和全磷含量($P<0.05$),增幅随生物炭添加量的增加而增大。与不加生物炭的对照相比,添加0.5%~3%虾壳生物炭可使酸性土壤有效态Cd含量显著降低15.76%~26.50%,却使有效态As含量增加11.64%~24.53%;而生物炭添加可显著降低碱性土壤中有效态As、Cd含量($P<0.05$),降幅分别为3.51%~8.12%和4.43%~28.90%。在土壤As、Cd形态分布上,添加虾壳生物炭增加了土壤中钙结合态As的比例,促进了土壤Cd由可交换态向残渣态转化。此外,添加虾壳生物炭显著提高了土壤可溶性有机碳含量,且土壤可溶性有机物的紫外光区吸收强度和芳香化程度有所增强。研究表明,虾壳生物炭可降低碱性土壤中Cd、As有效性,同时提高土壤养分含量,是一种绿色可持续的土壤钝化修复材料,具备碱性土壤Cd、As复合污染修复的潜在应用价值。

关键词: 虾壳生物炭; Cd; As; 土壤修复; 可溶性有机物

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2021)08-1675-11 doi:10.11654/jaes.2021-0056

Effects of crayfish shell biochar on remediation of Cd-As contaminated soil and soil dissolved organic carbon

SUN Tao^{1,2}, SUN Yuebing^{2*}, JIA Hongtao^{1*}, WU Zeying³

(1. College of Grassland and Environment Sciences, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China; 2. Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs/Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Agro-Product Safety, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 3. Rural Energy and Environment Agency, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China)

Abstract: This study aimed to explore the remediation effect and mechanism of crayfish shell biochar (CSBC) on cadmium (Cd)- and arsenic (As)- combined contaminated soils. More precisely, the soil incubation experiment was conducted to investigate that the effect of biochar prepared from crayfish shell by anaerobic pyrolysis with different dosages (0.5%, 1% and 3%) on soil physicochemical properties, the availability and fraction of Cd and As, and the content of dissolved organic matter in acidic soil in Guangdong and alkaline soil in Xinjiang. The results showed that CSBC application significantly increased the pH value and the contents of organic carbon, alkali-

收稿日期: 2021-01-14 录用日期: 2021-04-25

作者简介: 孙涛(1995—), 男, 江苏盐城人, 硕士研究生, 主要从事农业资源与环境相关研究。E-mail: stao1211@163.com

*通信作者: 孙约兵 E-mail: sunyuebing@aepi.org.cn; 贾宏涛 E-mail: jht@xjau.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800105, 2018YFD0800300); 国家自然科学基金项目(31971525); 中国农科院基本科研业务费专项院级统筹项目(Y2020PT03)

Project supported: National Key R&D Program of China (2018YFD0800105, 2018YFD0800300); The National Natural Science Foundation of China (31971525); Central Public-Interest Scientific Institution Basal Research Fund (Y2020PT03)

hydrolyzable nitrogen, ammonium nitrogen, nitrate nitrogen, available phosphorus and potassium, and total nitrogen and phosphorus in soils ($P < 0.05$). The CSBC treatments at dosages of 0.5%~3% in the acidic soil could increase the content of available As by 11.64%~24.53% compared to the control groups (CK), whereas it decreased the amount of available Cd by 15.76%~26.50% in acidic soils. The concentration of available As and Cd in alkaline soil significantly decreased ($P < 0.05$) by 3.51%~8.12% and 4.43%~28.90%, respectively, compared with CK. The fraction of calcium-bound As was increased after applying CSBC and the fractionation of exchange Cd was converted to residue fraction. Compared with the CK, CSBC increased the concentration of soil dissolved organic carbon by 255.57% and 111.65% in acidic and alkaline soils, respectively. Moreover, the characteristic absorption of soil dissolved organic matter in the ultraviolet region and the dissolved organic matter aromaticity were enhanced. In summary, CSBC is a green and sustainable candidate with promising application potential in Cd and As remediation in alkaline soil as it not only effectively reduces the availability of heavy metals in soil, but also improves soil nutrient qualities.

Keywords: crayfish shell biochar; cadmium; arsenic; soil remediation; dissolved organic matter

随着工业化的快速发展,矿物资源开发、金属加工和冶炼、工厂排放和污水灌溉等人为活动导致大量的重金属被排放到环境中。2014年公布的《全国土壤污染调查公报》显示,我国土壤污染较为严重,土壤重金属总体超标率为16.1%,其中镉(Cd)、砷(As)污染排名第一和第三,土壤点位超标率分别为7.0%和2.7%。陈文轩等^[1]的调查显示,我国广西、贵州、云南三省交界地区和湖南、新疆等地区土壤Cd和As含量均较高,这表明我国有些地区可能正出现不同程度的Cd、As复合污染问题。Cd和As进入土壤后,会降低植物产量和品质,同时会通过食物链进入人体,严重危害到人类的生命与健康^[2]。同时,我国“十四五”规划中也明确提出“要深入打好污染防治攻坚战”。因此,寻求有效、可持续的方法来修复土壤Cd、As污染迫在眉睫。重金属钝化修复因其成本较低、效果快速、操作简单,在重金属污染治理中得到了广泛应用^[3]。目前应用于Cd、As复合污染的土壤修复剂主要包括:生物炭、磷酸盐、金属及其氧化物、含硅材料和黏土矿物等^[4]。

生物炭是生物质材料在厌氧或限氧条件下热解制备的一种富碳、多孔材料^[5]。由于生物炭孔隙结构发达、比表面积大、表面官能团种类丰富,已被广泛应用于重金属污染土壤修复中^[6]。但是不同土壤环境下Cd、As污染状况较为复杂,进而导致生物炭的修复效果也存在差异。陈楸健等^[7]使用芦苇生物炭修复碱性土壤中Cd-As复合污染,发现添加5%的芦苇生物炭可以使土壤中TCLP提取态Cd降低28.23%,而TCLP提取态As未有显著变化。Li等^[8]在中性Cd、As污染土壤中添加3% 350℃制备的污泥生物炭、大豆秸秆生物炭、花生壳生物炭和水稻秸秆生物炭后,土壤可溶性有机物提取液中有效态As、Cd含量降低了

16.8%~42.2%和48.1%~65.7%。吴萍萍等^[9]发现在酸性土壤中添加5%小麦秸秆生物炭可以钝化土壤中的Cd,但会活化土壤中的As。同种生物炭对酸性和碱性土壤中Cd、As的修复效应尚不明确。同时在碱性土壤中添加高pH值的钝化剂,可能会导致土壤板结、土壤肥力下降等负面效应。因此,成功的重金属钝化材料不仅能降低土壤重金属的生物有效性,还能改善土壤肥力、促进作物生长。

龙虾壳的主要成分有碳酸钙、甲壳素和少量的蛋白质,其中碳酸钙和甲壳素可以用于重金属污染修复中^[10-11],但利用龙虾壳作为原料制备生物炭应用于土壤重金属污染修复的研究还较少。2019年,我国龙虾年产量高达208.96万t^[12],餐饮消费后会产生大量的废弃虾壳。目前,只有少量的龙虾壳用于提取甲壳素,大多数虾壳未得到妥善的处理,进而会对环境和人类健康构成潜在危险。因此,本研究以龙虾壳为原材料,热解制备虾壳生物炭,通过静态培养实验,探究虾壳生物炭对酸性、碱性土壤中Cd-As的修复效应及对土壤养分的影响,以期能为Cd-As复合污染土壤修复提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试酸性土壤采自广东韶关地区,土壤类型为红壤。供试碱性土壤采自新疆克拉玛依地区,土壤类型为栗钙土。供试土壤经混匀风干后,研磨、过2 mm尼龙筛,备用。供试土壤的基本理化性质如表1所示。

虾壳生物炭的制备:将收集的小龙虾壳去除杂质、洗净、干燥、粉碎后放入坩埚中,置于马弗炉中。设置升温速率为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、热解温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 N_2 保护下热解2 h。待热解完成后,自然冷却至室温。

将虾壳生物炭研磨、过 100 目筛,备用。虾壳生物炭基本理化性质本课题组前期已有报道^[13]。虾壳生物炭 pH 为 10.57,等电点为 9.76,C、H、O 和灰分含量分别为 27.15%、2.17%、0.49% 和 67.82%,全氮、全磷、全钾含量分别为 2.36%、1.35% 和 0.80%,总 Cd 和总 As 含量分别为 0.22 mg·kg⁻¹和 9.69 mg·kg⁻¹,有效态 Cd 和有效态 As 含量分别为 0.01 mg·kg⁻¹和 0.11 mg·kg⁻¹。按照水炭比 100:1,在 25 °C 下 250 r·min⁻¹ 振荡 2 h,4 000 r·min⁻¹ 离心 20 min,过 0.45 μm 滤膜,使用紫外可见分光光度计在 200~600 nm 范围测定生物炭可溶性有机物的紫外可见吸收光谱(图 1)。

1.2 土壤培养实验

分别将 100 g 酸性土壤和碱性土壤装入培养瓶中(高度 14.3 cm、直径 7.7 cm),并向土壤中添加质量分数分别为 0.5%、1% 和 3% 的虾壳生物炭,充分混匀,

表 1 土壤理化性质

Table 1 Physicochemical property of the soil

| 性质 Properties | 酸性土壤 Acid soil | 碱性土壤 Alkaline soil |
|---------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------|
| pH | 4.74 | 7.81 |
| 有机碳 Organic carbon/(g·kg ⁻¹) | 13.82 | 18.00 |
| 碱解氮 Alkali-hydrolyzable nitrogen/(mg·kg ⁻¹) | 134.56 | 64.77 |
| 铵态氮 Ammonium nitrogen/(mg·kg ⁻¹) | 94.11 | 27.99 |
| 硝态氮 Nitrate nitrogen/(mg·kg ⁻¹) | 80.56 | 113.79 |
| 速效磷 Available phosphorus/(mg·kg ⁻¹) | 61.91 | 139.52 |
| 速效钾 Available potassium/(mg·kg ⁻¹) | 111.67 | 283.93 |
| 全氮 Total nitrogen/(g·kg ⁻¹) | 1.20 | 1.48 |
| 全磷 Total phosphorus/(g·kg ⁻¹) | 0.90 | 1.35 |
| 全钾 Total potassium/(g·kg ⁻¹) | 16.38 | 10.21 |
| 总 As Total arsenic/(mg·kg ⁻¹) | 198.39 | 910.15 |
| 总 Cd Total Cd/(mg·kg ⁻¹) | 0.58 | 1.90 |

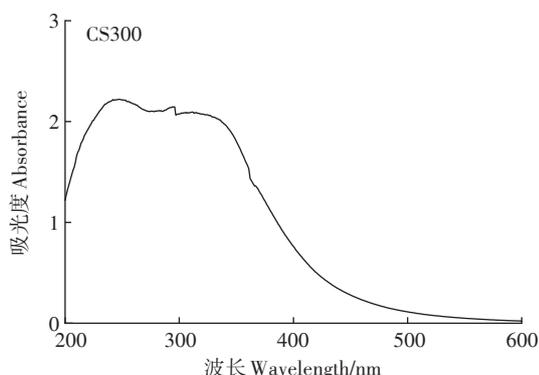


图 1 虾壳生物炭可溶性有机物的紫外可见吸收光谱

Figure 1 The UV-vis spectrum of DOM derived from crayfish shell biochar

并设置不添加生物炭的对照组,每个处理 3 次重复,添加去离子水保持田间持水量为 60%。将培养瓶放置在恒温培养箱中,25 °C 培养 15 d,每 3 d 通过称重法补充水分,培养结束后,收集样品测定相关指标。

1.3 土壤样品分析

1.3.1 土壤理化性质测定

土壤理化性质测定参照《土壤农业化学分析方法》^[14]。土壤 pH 值采用 pH 计测定(水土比 2.5:1)。土壤有机碳含量采用高温外加热重铬酸钾氧化-容量法测定。土壤碱解氮采用碱解扩散法测定。土壤全氮、铵态氮和硝态氮采用全自动流动注射分析仪测定(FIA-6000+)。土壤全磷采用酸溶-钼锑抗比色法测定。土壤速效磷采用碳酸氢钠浸提比色法测定。土壤全钾采用酸溶-火焰光度计法测定。土壤速效钾采用乙酸铵浸提-火焰光度计法测定。

1.3.2 土壤 As、Cd 有效态及形态测定

土壤有效态 As 含量采用 0.05 mol·L⁻¹ 磷酸二氢铵溶液提取^[15],土壤 As 形态测定参照董双快等^[16]的连续提取法,采用原子荧光光谱仪(AFS-8520,北京海光仪器)进行测定。土壤 As 价态用 1 mol·L⁻¹ 磷酸和 0.5 mol·L⁻¹ 抗坏血酸混合溶液进行三步微波消解法提取^[17],采用液相色谱-原子荧光联用仪(LC-AFS 9770,北京海光仪器)进行测定。土壤有效态 Cd 含量采用 DTPA 浸提法提取,土壤 Cd 形态分布采用 Tessier 连续提取法提取^[18],使用电感耦合等离子体质谱仪(iCAP Q, Thermo Scientific)进行测定。

1.3.3 土壤可溶性有机物的提取、测定及光谱表征

称取新鲜土样 5 g,按照水土比 5:1 加入超纯水,25 °C 下 250 r·min⁻¹ 振荡 2 h,4 000 r·min⁻¹ 离心 20 min,过 0.45 μm 滤膜,取上清液。用 TOC 分析仪(Multi N/C 3000,德国耶拿)测定土壤可溶性有机碳含量。用紫外-可见分光光度计(TU-1810,北京普析),以超纯水为空白,用 1 cm 的石英比色皿在 200~600 nm 范围内,扫描间隔为 1 nm,测定可溶性有机物(DOM)的紫外可见吸收光谱曲线。相关指标计算方法如表 2 所示。

1.4 数据处理及分析

使用 Excel 2019、Origin 2019 和 SPSS 25.0 进行数据整理、绘图与统计分析。采用单因素方差分析对不同处理进行差异分析,利用 LSD 进行多重比较。

2 结果与分析

2.1 施用虾壳生物炭对土壤理化性质的影响

表 3 为虾壳生物炭对酸性、碱性土壤理化性质的

表2 相关指标计算方法

Table 2 Calculation method of relevant indexes

| 指标 Indexes | 计算方法 Calculation method |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 土壤可溶性有机碳 Soil dissolved organic carbon (SDOC) | $C_{SDOC} = V \times C_{DOC} / M$, 式中: V 代表提取液体积, mL; C_{DOC} 为可溶性有机碳含量, $mg \cdot L^{-1}$; M 为干土质量, g |
| 吸收系数 Absorption coefficient (a_{254}) / m^{-1} | $a_{254} = 2.303 \times UV_{254} / r$, 式中: UV_{254} 为波长 254 nm 处的吸光度; r 为光程路径, m |
| 光谱斜率比 Spectral slope ratio (S_R) | $S_R = S_{275-295} / S_{350-400}$, $a(\lambda) = a(\lambda_0) \times \exp[S \times (\lambda_0 - \lambda)]$ 式中: S 为光谱斜率; $a(\lambda)$ 是波长为 λ 时的吸收系数, m^{-1} ; λ_0 为参照波长, nm |
| $SUVA_{254} / (L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1})$ | $SUVA_{254} = a_{254} / C_{DOC}$ |

影响。与对照相比,添加虾壳生物炭显著增加了酸性和碱性土壤 pH 值 ($P < 0.05$),酸性土壤 pH 值增加了 1.55~3.21 个单位,而碱性土壤 pH 值仅提高了 0.14~0.31 个单位。

添加虾壳生物炭能够显著增加酸性土壤和碱性土壤中有有机碳、碱解氮、铵态氮、硝态氮、速效磷、速效钾、全氮和全磷含量 ($P < 0.05$),且土壤养分含量随生物炭添加量的增加呈现出剂量效应。在酸性土壤中,土壤有机碳含量较对照(S0)相比增加了 16.35%~40.23%;速效氮、磷、钾含量分别增加了 0.76%~14.91%、21.29%~364.04% 和 19.22%~139.72%;铵态氮和硝态氮含量分别提高了 20.91~162.09 $mg \cdot kg^{-1}$ 和 19.31~25.35 $mg \cdot kg^{-1}$;全量氮、磷、钾含量分别增长了 0.25~0.52、0.07~0.21 $g \cdot kg^{-1}$ 和 0.09~1.02 $g \cdot kg^{-1}$,其增幅表现为全氮>全磷>全钾。

在碱性土壤中,添加虾壳生物炭也表现出一定的土壤培肥作用,其中土壤有机碳含量与对照(J0)相比增加了 9.79%~32.22%;速效氮、磷、钾含量分别增加

了 34.15%~58.98%、41.05%~172.82% 和 9.44%~34.32%;铵态氮和硝态氮含量分别增加了 16.88~164.36 $mg \cdot kg^{-1}$ 和 13.44~28.66 $mg \cdot kg^{-1}$;全量氮、磷、钾含量分别提高了 0.11~0.76、0.07~0.15 $g \cdot kg^{-1}$ 和 0.31~0.75 $g \cdot kg^{-1}$ 。

2.2 添加虾壳生物炭后土壤 Cd、As 有效态和形态分布特征

2.2.1 土壤有效态 Cd 含量与形态分布

广东韶关酸性土壤总 Cd 含量为 0.58 $mg \cdot kg^{-1}$,土壤有效态 Cd 含量为 0.21 $mg \cdot kg^{-1}$,占总量的 36.21%。新疆克拉玛依碱性土壤总 Cd 含量为 1.90 $mg \cdot kg^{-1}$,土壤有效态 Cd 含量为 0.66 $mg \cdot kg^{-1}$,占总量的 34.74%。施用虾壳生物炭降低了土壤 Cd 的活性,且土壤有效态 Cd 含量随生物炭添加量的增加而降低(图 2)。添加 0.5%、1% 和 3% 的虾壳生物炭后,酸性土壤中有效态 Cd 含量较对照处理分别降低了 15.76%、23.51% 和 26.50%;碱性土壤中有效态 Cd 含量分别降低了 0.03、0.07 $mg \cdot kg^{-1}$ 和 0.19 $mg \cdot kg^{-1}$,其钝化率分别为 4.43%、

表3 虾壳生物炭对土壤理化性质的影响

Table 3 Effects of crayfish shell biochar on soil physicochemical property

| 处理 Treatments | pH | 有机碳 Organic carbon/ ($g \cdot kg^{-1}$) | 碱解氮 Alkali-hydrolyzable nitrogen/ ($mg \cdot kg^{-1}$) | 铵态氮 Ammonium nitrogen/ ($mg \cdot kg^{-1}$) | 硝态氮 Nitrate nitrogen/ ($mg \cdot kg^{-1}$) | 速效磷 Available phosphorus/ ($mg \cdot kg^{-1}$) | 速效钾 Available potassium/ ($mg \cdot kg^{-1}$) | 全氮 Total nitrogen/ ($g \cdot kg^{-1}$) | 全磷 Total phosphorus/ ($g \cdot kg^{-1}$) | 全钾 Total potassium/ ($g \cdot kg^{-1}$) |
|---------------|------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| S0 | 4.74±0.09d | 13.82±0.35c | 134.56±2.23c | 94.11±2.24d | 80.56±2.91b | 61.91±0.50d | 111.67±8.56d | 1.20±0.09c | 0.90±0.01c | 16.38±0.69a |
| S0.5 | 6.29±0.01c | 16.08±0.59b | 135.58±2.28c | 115.02±2.40c | 99.87±6.63a | 75.09±0.86c | 133.13±3.41c | 1.45±0.03b | 0.97±0.03b | 16.47±0.68a |
| S1 | 7.18±0.05b | 16.13±0.55b | 143.91±3.89b | 163.80±9.75b | 102.55±7.32a | 104.30±3.10b | 238.87±8.32b | 1.52±0.03b | 0.99±0.01b | 16.92±0.28a |
| S3 | 7.95±0.04a | 19.38±0.47a | 154.62±2.47a | 256.20±7.41a | 105.91±3.22a | 287.29±3.10a | 267.70±2.45a | 1.72±0.05a | 1.11±0.01a | 17.40±1.27a |
| J0 | 7.81±0.02d | 18.00±1.01c | 64.77±2.85d | 27.99±2.76d | 113.79±4.42c | 139.52±6.49d | 283.93±10.63c | 1.48±0.02d | 1.35±0.04c | 10.21±0.5a |
| J0.5 | 7.95±0.02c | 19.76±0.68b | 86.89±2.80c | 44.87±0.68c | 127.23±5.47b | 196.79±8.65c | 310.73±5.31b | 1.59±0.04c | 1.42±0.03b | 10.52±0.41a |
| J1 | 8.02±0.01b | 20.17±0.53b | 94.87±2.61b | 77.73±4.57b | 136.59±1.19a | 224.57±3.10b | 376.27±12.50a | 1.74±0.07b | 1.46±0.02ab | 10.56±0.39a |
| J3 | 8.12±0.01a | 23.80±0.69a | 102.97±2.47a | 192.35±22.51a | 142.45±3.88a | 380.64±1.31a | 381.37±10.10a | 2.24±0.09a | 1.50±0.01a | 10.96±0.21a |

注:S和J分别表示酸性土壤和碱性土壤,数字表示生物炭添加量。不同小写字母表示处理间存在显著差异 ($P < 0.05$)。

Note: S and J represent acidic soil and alkaline soil, respectively, and the numbers after letter indicate the dosage of biochar. Different lowercase letters indicate significance differences among treatments at the 0.05 level.

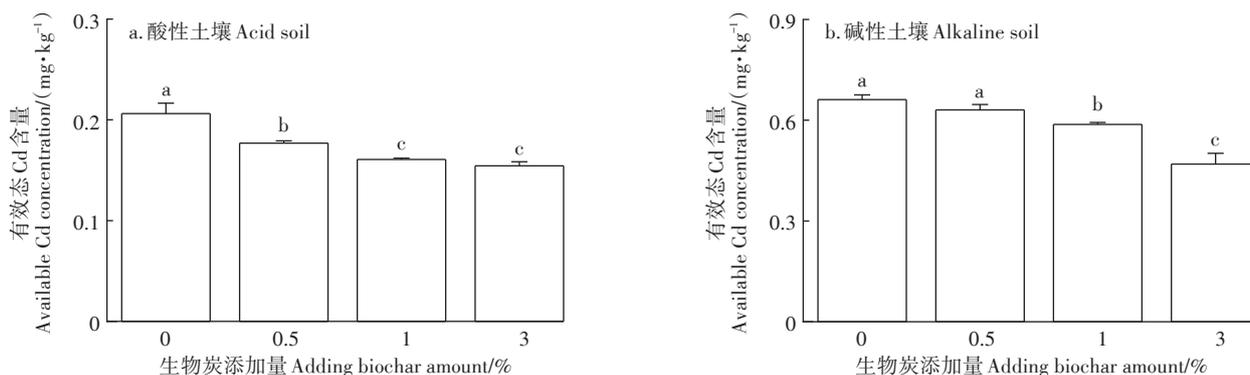
10.96%和28.90%。在生物炭添加量 $\geq 1\%$ 时,土壤有效态Cd含量显著降低($P < 0.05$)。

未添加生物炭时,酸性土壤Cd形态分布特征表现为残渣态(33.26%)>可交换态(31.59%)>有机结合态(13.40%)>铁锰氧化物结合态(13.19%)>碳酸盐结合态(8.56%)(图3)。碱性土壤Cd形态分布特征为碳酸盐结合态(25.76%)>残渣态(25.47%)>可交换态(23.47%)>铁锰氧化物结合态(21.71%)>有机结合态(3.58%)。添加虾壳生物炭后,与对照相比,酸性土壤可交换态Cd含量降低了8.72~18.66个百分点,碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态则分别增加了2.90~6.19、0.61~1.88个和5.91~12.89个百分点;碱性土壤中可交换态Cd含量降低了1.58~11.16个百分点,碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态则分别增加了0.88~2.47、2.06~2.55个和1.41~7.45个百分点。

2.2.2 土壤有效态As含量与形态分布

广东韶关酸性土壤中,有效态As含量为 $7.42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,占总As含量的3.74%。新疆克拉玛依碱性土壤中,有效态As含量为 $74.14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,有占总As含量的8.15%。添加虾壳生物炭降低了碱性土壤中有效态As含量,却提高了酸性土壤中有效态As含量(图4)。和对照相比,添加虾壳生物炭使酸性土壤中有效态As含量增加了11.64%~24.53%。在碱性土壤中,添加0.5%、1%和3%生物炭,土壤有效态As含量降低至 71.54 、 $71.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $68.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,添加3%虾壳生物炭对碱性土壤As的钝化率最大可达8.12%。

As在土壤中主要以有机As和无机As两种形式存在,其中无机As的毒性要远大于有机As。无机As主要以As(III)和As(V)存在,其中As(III)的迁移性和毒性均要显著高于As(V)。本研究的两种土壤中均未检测到有机As,同时土壤As主要以As(V)存



不同小写字母表示处理间存在显著差异($P < 0.05$)。下同
Different lowercase letters indicate significance differences among treatments ($P < 0.05$). The same below

图2 虾壳生物炭对土壤中有有效态Cd含量的影响

Figure 2 Effects of crayfish shell biochar on available Cd concentration in soils

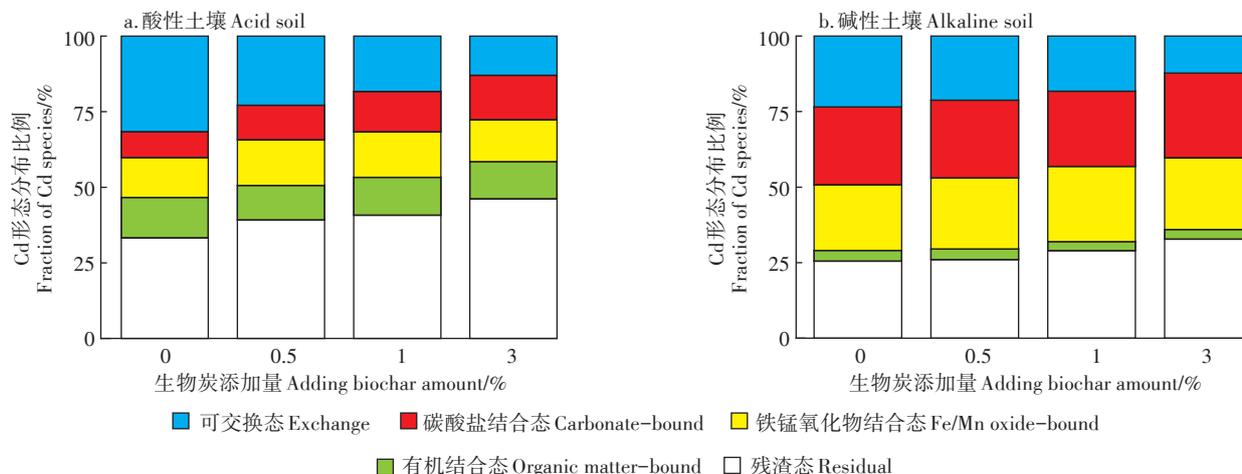


图3 虾壳生物炭对土壤Cd形态分布的影响

Figure 3 Effects of crayfish shell biochar on fraction of Cd species distribution in soils

在。如图5所示,未添加生物炭处理中,酸性土壤中As(Ⅲ)和As(V)的比例分别为16.00%和84.00%,碱性土壤中As(Ⅲ)和As(V)的比例分别为20.95%和79.05%。添加虾壳生物炭后,酸性土壤和碱性土壤中As形态比例的变化响应不同。在酸性土壤中,添加0.5%虾壳生物炭,土壤中As价态比例并无明显变化,而随着虾壳生物炭添加量的增加(1%~3%),土壤中As(Ⅲ)的比例增加了2.30~2.82个百分点。在碱性土壤中,随着虾壳生物炭添加量的增加(0.5%~3%),土壤中As(V)的比例增加了0.55~3.38个百分点。

土壤中As的形态可以分为水溶态、可交换态、铝结合态、铁结合态、钙结合态和残渣态。其中水溶态As和可交换态As表现较为活跃,易被植物吸收利用。未添加生物炭处理中,酸性土壤中残渣态As含量最高,占总As的62.10%。其次是铝结合态As,占总As的31.52%;铁结合态As和钙结合态As占比相对较低,分别为3.42%和2.27%;而水溶态As和可交换态As占比总和仅为0.69%。碱性土壤中铝结合态As为

主导形态,所占比例为63.83%;残渣态As、钙结合态As和铁结合态As分别占土壤总As的28.39%、4.78%和1.04%;较为活跃的水溶态As和可交换态As仅占总As的0.66%和1.31%。添加虾壳生物炭对土壤As形态的影响如图6所示,与对照相比,添加虾壳生物炭后,酸性土壤和碱性土壤中钙结合态As比例有所升高,铝结合态As和残渣态As为主要As形态,活性较高的水溶态As和可交换态As占比较低。

2.3 土壤可溶性有机碳含量及光谱特征分析

未添加虾壳生物炭处理中,碱性土壤可溶性有机碳含量(0.37 g·kg⁻¹)大于酸性土壤(0.29 g·kg⁻¹)。施加虾壳生物炭后,酸性土壤和碱性土壤中可溶性有机碳含量均显著提高(P<0.05),同时酸性土壤可溶性有机碳含量响应程度要大于碱性土壤(图7)。当虾壳生物炭添加量从0.5%增加到3%时,酸性土壤可溶性有机碳含量增加了54.59%~255.57%,碱性土壤可溶性有机碳含量增加了14.11%~111.65%。

酸性、碱性土壤可溶性有机物紫外可见吸收光谱

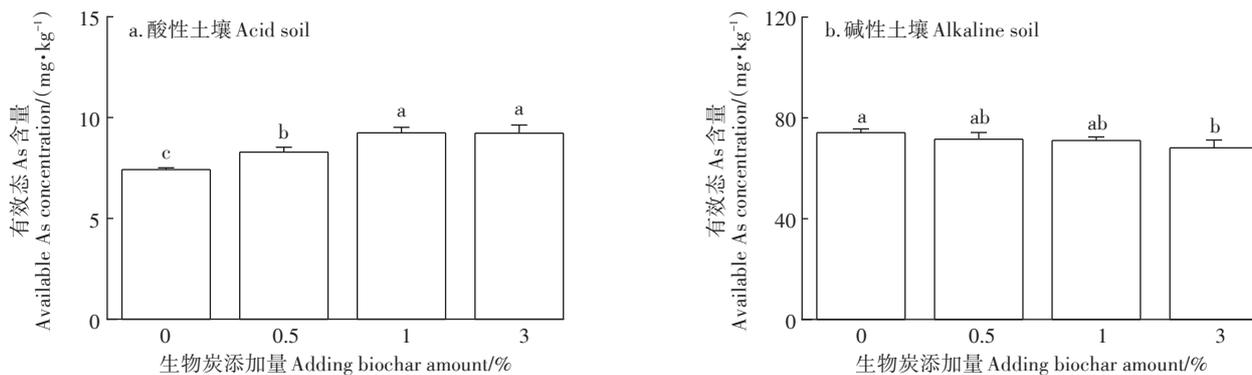


图4 虾壳生物炭对土壤中有有效态As含量的影响

Figure 4 Effects of crayfish shell biochar on available As concentration in soils

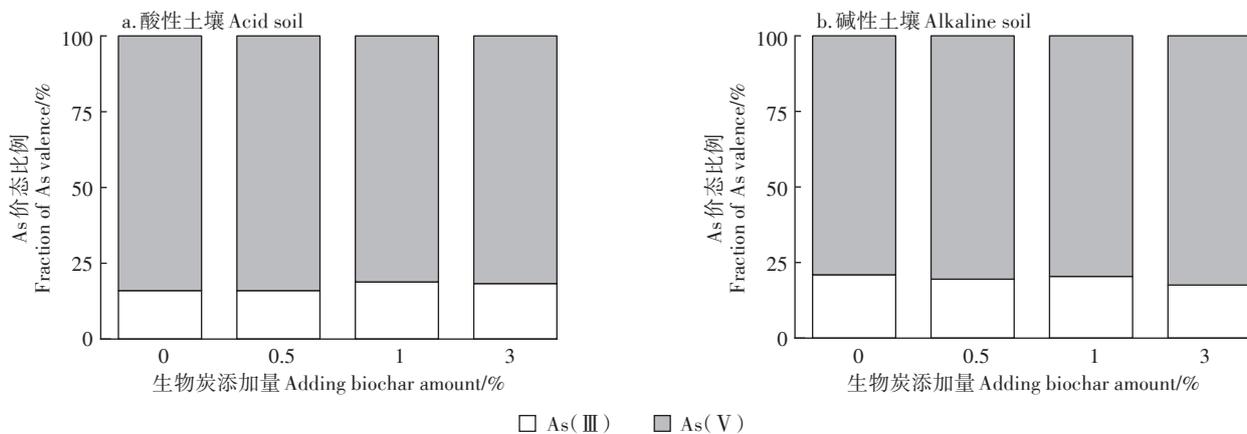


图5 虾壳生物炭对土壤As价态的影响

Figure 5 Effects of crayfish shell biochar on fraction of As valence in soils

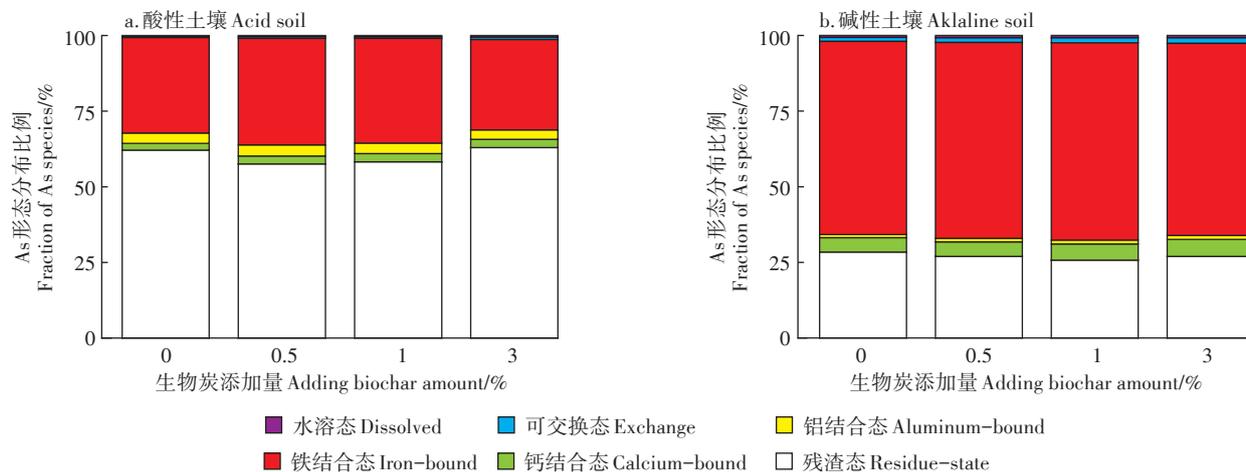


图6 虾壳生物炭对土壤As形态分布的影响

Figure 6 Effects of crayfish shell biochar on fraction of As species distribution in soils

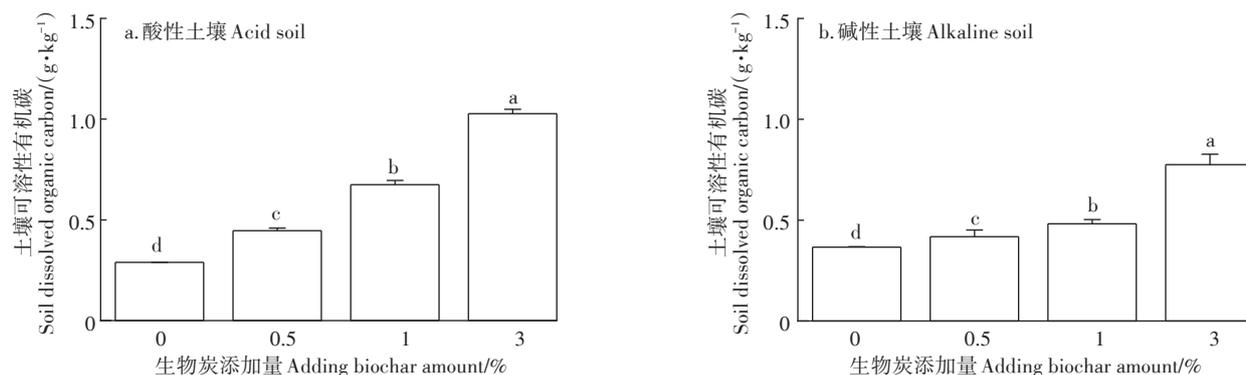


图7 虾壳生物炭对土壤可溶性有机碳含量的影响

Figure 7 Effects of crayfish shell biochar on the content of dissolved organic carbon in soils

如图8a和图8e所示。从图中可以看出,在紫外光的波长范围内,当波长从200 nm增加至240 nm时,各处理吸光度值迅速下降;当波长从240 nm增加至400 nm时,各处理吸光度值缓慢降低。在400~600 nm可见光波长范围内,各处理吸光度值均无明显变化。在酸性土壤中,与对照相比,添加虾壳生物炭增加了土壤可溶性有机物在紫外光谱区的吸光度值,且随着虾壳生物炭添加量的增加,土壤可溶性有机物的吸光度值逐渐升高。在碱性土壤中,与对照相比,仅有添加3%虾壳生物炭处理对土壤可溶性有机物的吸光度值有明显提高。

为进一步分析虾壳生物炭添加后对土壤可溶性有机物的影响,本研究计算了紫外-可见吸收光谱特征参数(S_R 、 a_{254} 和 $SUVA_{254}$)。与对照相比,在酸性土壤中,添加虾壳生物炭显著增加了 S_R 值($P<0.05$),而在碱性土壤中,添加虾壳生物炭显著降低了 S_R 值($P<$

0.05)(图8b和图8f)。随着虾壳生物炭添加量的增加,酸性土壤DOM的 S_R 值并无显著变化,而碱性土壤DOM的 S_R 值则显著降低。这表明生物炭添加后,酸性土壤DOM分子量降低,但剂量效应并不明显;碱性土壤DOM分子量增加,同时随生物炭添加量的增加,DOM分子量逐渐提高。当生物炭添加量为3%时,酸性土壤DOM的 S_R 值(0.58)与碱性土壤DOM的 S_R 值(0.54)相近。添加虾壳生物炭后,酸性土壤和碱性土壤DOM的 a_{254} 较对照处理均显著增加($P<0.05$)(图8c和图8g)。当添加量从0.5%增高到3%时,酸性土壤DOM的 a_{254} 从 31.52 m^{-1} 增加到 88.71 m^{-1} ,碱性土壤DOM的 a_{254} 从 13.99 m^{-1} 增加到 43.39 m^{-1} 。生物炭添加量为3%时,土壤DOM的 a_{254} 增加量最为明显,酸性土壤增加了627.25%,碱性土壤增加了408.37%。图8d和图8h为添加生物炭后,酸性土壤和碱性土壤中DOM的 $SUVA_{254}$ 值。与对照相比,添加生物炭后,酸性

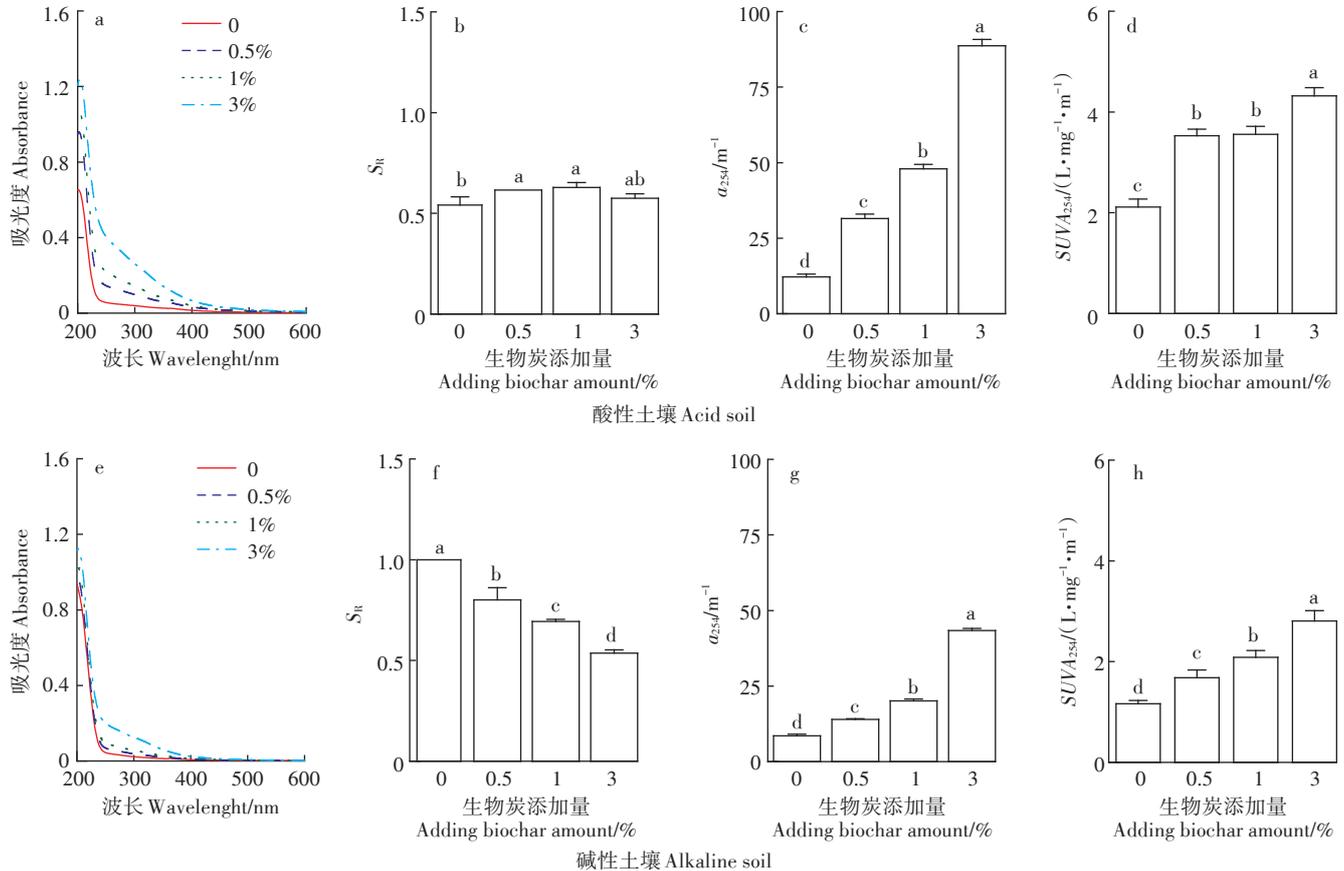


图8 虾壳生物炭对土壤可溶性有机物紫外-可见吸收光谱及光谱参数的影响

Figure 8 Effects of crayfish shell biochar on UV-vis spectrum of soil DOM and spectral parameters

土壤DOM的 $SUVA_{254}$ 增加了1.42~2.21 $L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$,碱性土壤DOM的 $SUVA_{254}$ 增加了0.52~1.65 $L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$ 。相较于碱性土壤,酸性土壤DOM的 $SUVA_{254}$ 对生物炭添加的响应更为敏感。

3 讨论

添加虾壳生物炭后,显著提高了土壤pH。这主要是因为供试虾壳生物炭pH为10.57,且含有较高的灰分(67.82%),施入土壤后,生物炭中碱性物质的水解,增加了土壤中OH⁻浓度;同时生物炭释放出的盐基离子(如Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺)可以通过离子交换降低土壤中氢离子含量,增加土壤盐基离子的饱和度,进而提高了土壤pH^[19]。然而,在碱性土壤中添加生物炭对土壤pH增加幅度较小,闫翠侠等^[20]也发现在碱性土壤中施加鸡粪生物炭,土壤pH增加范围仅为0.08~0.32个单位。施加虾壳生物炭能够提高酸性、碱性土壤的有机碳、速效和全量养分,一方面是由于生物炭自身含有丰富的营养元素,可直接提高土壤养分含量,同时生物炭孔隙结构发达可吸附持留养分元

素;另一方面,生物炭改善了土壤结构,促进了相关微生物的活性,从而提高了土壤中养分含量^[21]。

添加虾壳生物炭对酸性土壤和碱性土壤可溶性有机碳含量具有提高作用。这主要是因为生物炭添加到土壤后,生物炭中活性有机碳组分释放到土壤中,进而导致土壤可溶性碳含量的升高^[22]。同时有研究表明土壤pH的升高,会导致可溶性有机碳分子中的弱酸性官能团发生去质子化过程,土壤可溶性有机碳分子表面电荷密度增加,亲水性增强,进而促进了土壤可溶性有机碳的溶解^[23]。本研究也有同样的发现,与碱性土壤相比,在酸性土壤中添加虾壳生物炭后,土壤pH提高更为明显,土壤可溶性有机碳的增加量也更多。紫外可见吸收光谱中,添加生物炭显著增加了土壤DOM在紫外波段特征峰的强度。这主要是因为生物炭中氨基酸类和一些其他的酚醛类物质中共轭C=O、C=C键在紫外波段有较强的吸收,生物炭添加后,向土壤中输送了大量的有机生色团,从而提高了可溶性有机物的吸光度值^[24]。 S_R 与DOM的相对分子量成反比^[25]。酸性土壤和碱性土壤DOM的

S_R 值对生物炭添加的响应不同,这可能是由于生物炭加入酸性土壤后,生物炭中蛋白类、可溶性糖类等物质分解产生大量的氨基酸类、单糖等小分子有机物,减少了土壤DOM的分子量,进而增加了DOM的 S_R 值^[26];而生物炭加入碱性土壤后,土壤中腐植酸类等分子量较大的物质增加,进而降低了DOM的 S_R 值^[27]。同时添加虾壳生物炭显著提高了土壤 a_{254} 和 $SUVA_{254}$,这表明添加生物炭后,土壤芳香化和腐殖化程度增高^[8],这也与林颖等^[28]的研究结果相同。这主要是因为生物炭添加后,提高了土壤类腐植酸和类富里酸物质。

虾壳生物炭添加到酸性土壤后,土壤中有效态As含量显著增加。通过相关性分析可以发现(图9),土壤pH与有效态As含量存在显著的正相关关系($P < 0.05$)。这主要是因为土壤pH的升高导致土壤中 OH^- 浓度增加,使得土壤颗粒表面的正电荷数减少,这促进了As在土壤表面的解吸,从而导致了土壤有效态As浓度的增加^[29]。同时,土壤可溶性有机碳含量与有效态As含量间也存在显著的正相关关系($P < 0.05$)。土壤可溶性有机碳的增加会络合阳离子重金属,或与砷酸根/亚砷酸根竞争吸附位点,从而增加其有效性。从土壤As价态变化中可以发现,虾壳生物炭的添加使土壤中As(III)浓度有所增加,这可能是由于DOM中类富里酸物质可以作为电子传递体将砷酸盐还原为亚砷酸盐^[30],增强其有效性。而虾壳生物炭添加到碱性土壤后,土壤中有效态重金属含量降低,这与本研究中生物炭应用于酸性土壤的结果相反。尽管生物炭施用显著增加了碱性土壤的pH,但增幅很小,仅增加了1.81%~3.94%,这可能并未促进土壤中As的解吸。本研究中虾壳生物炭的等电点为9.76,在土壤 $pH < 9.76$ 时,生物炭表面的正电荷可通过静电吸引吸

附土壤中的As,降低其有效性。同时,虾壳生物炭中碳酸钙含量较多^[13],施入土壤后,增加了土壤中钙结合态As的含量。这与焦常锋等^[31]施用碳酸钙和壳聚糖修复高pH石灰性土壤As污染的结果相一致。且虾壳生物炭的添加提高了土壤中As(V)的含量,这可能是DOM中类腐植酸物质的半醌自由基对As(III)的氧化作用^[32]。与此同时,添加虾壳生物炭可显著降低酸性土壤和碱性土壤中有效态Cd含量。这与闫翠侠等^[20]施用鸡粪生物炭修复土壤Cd污染的研究结果相一致。虾壳生物炭中含有较多的 CO_3^{2-} 和 OH^- ,可能会通过沉淀作用固定土壤中的Cd。本研究中,施用虾壳生物炭后,土壤碳酸盐结合态、残渣态Cd含量增加也证实了这一假设。同时,虾壳生物炭比表面积较大并含有较多的盐基离子,可以通过物理吸附和离子交换作用将Cd固定在生物炭中^[33];此外,虾壳生物炭表面含有丰富的官能团,可通过络合作用提高土壤对Cd的专性吸附能力^[34],进而提高土壤中残渣态Cd含量,降低其有效性。

4 结论

(1)施加虾壳生物炭,显著增加了土壤pH($P < 0.05$)。随着虾壳生物炭添加量的增加,酸性土壤pH增加了1.55~3.21个单位,而碱性土壤pH仅提高了0.14~0.31个单位。添加虾壳生物炭后土壤有机碳与养分含量显著增加($P < 0.05$)。

(2)添加虾壳生物炭可以显著降低土壤中Cd有效性以及碱性土壤中As的有效性,然而虾壳生物炭会提高酸性土壤有效态As含量。虾壳生物炭能够增加土壤中钙结合态As含量,并促进可交换态Cd向残渣态转化。

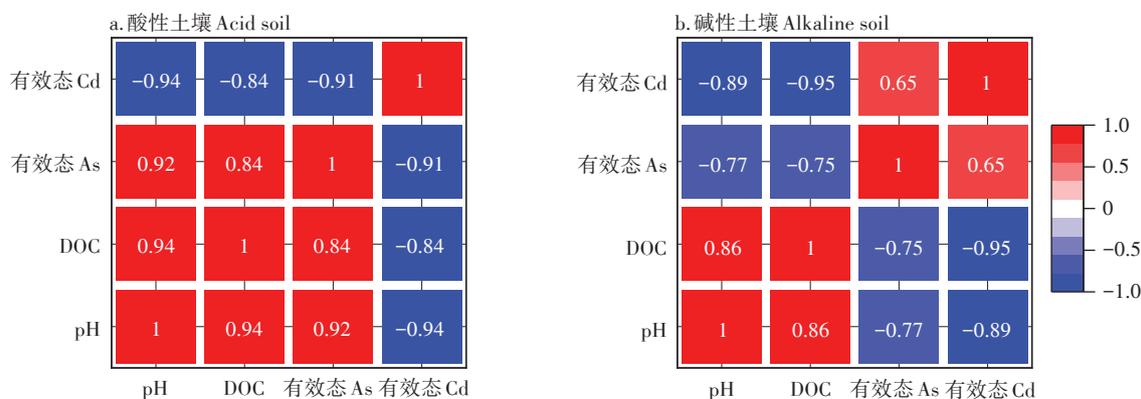


图9 土壤pH、可溶性有机碳与重金属有效性之间的相关性分析

Figure 9 Correlation analysis of soil pH, DOC and the available of heavy metal

(3)添加0.5%~3% 虾壳生物炭后,酸性和碱性土壤可溶性有机碳含量分别增加了54.59%~255.57%和14.11%~111.65%。随着生物炭添加量的增加,土壤DOM在紫外光区的特征吸收逐渐增强,芳香化程度增强;碱性土壤DOM分子量逐渐提高,酸性土壤DOM分子量则逐渐降低。

参考文献:

- [1] 陈文轩, 李茜, 王珍, 等. 中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价[J]. 环境科学, 2020, 41(6): 2822-2833. CHEN W X, LI Q, WANG Z, et al. Spatial distribution characteristics and pollution evaluation of heavy metals in arable land soil of China[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(6): 2822-2833.
- [2] ZHAO F, MA Y, ZHU Y, et al. Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(2): 750-759.
- [3] GONG Y, ZHAO D, WANG Q. An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade[J]. *Water Research*, 2018, 147: 440-460.
- [4] 李英, 商建英, 黄益宗, 等. 镉砷复合污染土壤钝化材料研究进展[J/OL]. 土壤学报, 2021: 1-12. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.P.20201022.1110.002.html>. LI Y, SHANG J Y, HUANG Y Z, et al. Research progress on passivation materials for cadmium-arsenic co-contamination in soil[J/OL]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021: 1-12. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.P.20201022.1110.002.html>.
- [5] 孙涛, 朱新萍, 李典鹏, 等. 不同原料生物炭理化性质的对比分析[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(6): 543-549. SUN T, ZHU X P, LI D P, et al. Comparison of biochars characteristics from different raw materials[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(6): 543-549.
- [6] LI H B, DONG X L, DA SILVA E B, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 466-478.
- [7] 陈楸健, 牛晓丛, 梁媛. 芦苇生物炭对镉砷复合污染土壤的修复及对上海青生长的影响[J]. 苏州科技大学学报(自然科学版), 2020, 37(4): 59-63, 84. CHEN Q J, NIU X C, LIANG Y. Effects of reed biochar on Cd-As co-contaminated soil remediation and greengrocery growth[J]. *Journal of Suzhou University of Science and Technology(Natural Science)*, 2020, 37(4): 59-63, 84.
- [8] LI G, KHAN S, IBRAHIM M, et al. Biochars induced modification of dissolved organic matter(DOM) in soil and its impact on mobility and bioaccumulation of arsenic and cadmium[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 348: 100-108.
- [9] 吴萍萍, 李录久, 李敏. 生物炭负载铁前后对复合污染土壤中Cd、Cu、As淋失和形态转化的影响研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(10): 3959-3967. WU P P, LI L J, LI M. Effects of biochar and Fe-loaded biochar on the leaching and fraction transformation of Cd, Cu and As in multi-contaminated soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(10): 3959-3967.
- [10] 陈杰, 张晶, 王鑫, 等. 不同物料对污染土壤中铅的钝化[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(9): 1674-1678. CHEN J, ZHANG J, WANG X, et al. Immobilization of soil Pb by different amendments[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(9): 1674-1678.
- [11] JEON C. Adsorption characteristics of waste crab shells for silver ions in industrial wastewater[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2014, 31(3): 446-451.
- [12] 2020中国小龙虾产业发展报告[J]. 中国水产, 2020(7): 8-17. Report on the industrial development of crayfish in China (2020)[J]. *Chinese Aquatic Products*, 2020(7): 8-17.
- [13] SUN T, XU Y, SUN Y, et al. Crayfish shell biochar for the mitigation of Pb contaminated water and soil: Characteristics, mechanisms, and applications[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 271: 116308.
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000. LU R K. Agriculture chemical analysis methods of soil[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [15] YANG Y, WANG P, YAN H, et al. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -extractable arsenic provides a reliable predictor for arsenic accumulation and speciation in pepper fruits (*Capsicum annuum* L.) [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251: 651-658.
- [16] 董双快, 徐万里, 吴福飞, 等. 铁改性生物炭促进土壤砷形态转化抑制植物砷吸收[J]. 农业工程学报, 2016, 32(15): 204-212. DONG S K, XU W L, WU F F, et al. Fe-modified biochar improving transformation of arsenic form in soil and inhibiting its absorption of plant[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(15): 204-212.
- [17] 钱晓燕, 马杰, 雷梅, 等. 微波三步提取-高效液相色谱-原子荧光法测定土壤中砷形态[J]. 化学分析计量, 2018, 27(6): 5-10. QIAN X Y, MA J, LEI M, et al. Determination of arsenic species in soils by three-step microwave extraction-HPLC-AFS[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2018, 27(6): 5-10.
- [18] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51: 844-851.
- [19] VAN ZWIETEN L, KIMBER S, MORRIS S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility[J]. *Plant Soil*, 2010, 327(1/2): 235-246.
- [20] 闫翠侠, 贾宏涛, 孙涛, 等. 鸡粪生物炭表征及其对水和土壤镉铅的修复效果[J]. 农业工程学报, 2019, 35(13): 225-233. YAN C X, JIA H T, SUN T, et al. Characteristics of chicken manure biochars and its effect on Cd and Pb remediation in water and soil[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019, 35(13): 225-233.
- [21] 武玉, 徐刚, 吕迎春, 等. 生物炭对土壤理化性质影响的研究进展[J]. 地球科学进展, 2014, 29(1): 68-79. WU Y, XU G, LV Y C, et al. Effects of biochar amendment on soil physical and chemical properties: Current status and knowledge gaps[J]. *Advances in Earth Science*, 2014, 29(1): 68-79.
- [22] 吉春阳, 冯竞仙, 何云华, 等. 退化设施蔬菜地修复过程中土壤可溶性有机碳与无机氮动态[J]. 生态学杂志, 2020, 39(5): 1575-1582. JI C Y, FENG J X, HE Y H, et al. Dynamics of soil dissolved

- organic carbon and inorganic nitrogen during remediation of degraded facility vegetable soil[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2020, 39(5): 1575-1582.
- [23] SMEBYE A, ALLING V, VOGT R D, et al. Biochar amendment to soil changes dissolved organic matter content and composition[J]. *Chemosphere*, 2016, 142: 100-105.
- [24] 赵敏, 陈丙法, 冯慕华, 等. 不同裂解温度下生物炭释放溶解性有机质的光谱特征分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(8): 2505-2511. ZHAO M, CHEN B F, FENG M H, et al. Spectral characteristics of dissolved organic matter released from biochar at different pyrolysis temperatures[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(8): 2505-2511.
- [25] JOHN R H, STUBBINS A, RITCHIE J D, et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 54(3): 955-969.
- [26] RAJAPAKSHA A U, OK Y S, EL-NAGGAR A, et al. Dissolved organic matter characterization of biochars produced from different feedstock materials[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 233: 393-399.
- [27] LUO L, CHEN Z, LV J, et al. Molecular understanding of dissolved black carbon sorption in soil-water environment[J]. *Water Research*, 2019, 154: 210-216.
- [28] 林颖, 索慧慧, 王坤, 等. 生物炭添加对旱作农田土壤溶解性有机质及其动态影响的定位研究[J]. *水土保持学报*, 2018, 32(6): 149-155. LIN Y, SUO H H, WANG K, et al. Effect of biochar on soil dissolved organic matter and its dynamics studied by located experiment in dryland[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2018, 32(6): 149-155.
- [29] 徐文义, 谢爱军, 李敏, 等. pH和磷的交互作用对稳定化土壤砷释放的影响[J]. *土壤*, 2019, 51(1): 113-120. XU W Y, XIE A J, LI M, et al. Interaction effect of pH and phosphorus on arsenic release from stabilized soil[J]. *Soils*, 2019, 51(1): 113-120.
- [30] KUIKARNI H V, MLADENOV N, MCKNIGHT D M, et al. Dissolved fulvic acids from a high arsenic aquifer shuttle electrons to enhance microbial iron reduction[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 1390-1395.
- [31] 焦常锋, 常会庆, 王启震, 等. 碳酸钙和壳聚糖联用对高pH值石灰性土壤砷污染的钝化[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(11): 234-240. JIAO C F, CHANG H Q, WANG Q Z, et al. Passivation effects of calcium carbonate and chitosan on arsenic pollution in high pH calcareous soil[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(11): 234-240.
- [32] BUSCHMANN J, CANONICA S, LINDAUER U, et al. Photoirradiation of dissolved humic acid induces arsenic(III) oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(24): 9541-9546.
- [33] 陈乔, 任心豪, 贺飞, 等. 定量分析秸秆和猪粪生物炭对镉的吸附作用[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(3): 668-676. CHEN Q, REN X H, HE F, et al. Quantitative analysis of the adsorption of cadmium on wheat straw and pig manure biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(3): 668-676.
- [34] INYANG M I, GAO B, YAO Y, et al. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, 46(4): 406-433.