

金属氧化物改性生物炭对镉污染土壤菠菜生长和镉积累的影响

范贝贝, 赵磊, 刘建军, 崔世豪, 彭宇涛, 慕康国, 陈清

引用本文:

范贝贝, 赵磊, 刘建军, 崔世豪, 彭宇涛, 慕康国, 陈清. 金属氧化物改性生物炭对镉污染土壤菠菜生长和镉积累的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2022, 41(6): 1261–1270.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1047>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

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>

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, 罗小丽, 姚爱军, 袁鸣, 刘冲, 汤叶涛, 仇荣亮

农业环境科学学报. 2018, 37(7): 1495–1502 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0363>

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>

施用秸秆生物炭和鸡粪对镉胁迫下玉米生长及镉吸收的影响

悦飞雪, 李继伟, 王艳芳, 刘领

农业环境科学学报. 2018, 37(10): 2118–2126 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0242>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

范贝贝, 赵磊, 刘建军, 等. 金属氧化物改性生物炭对镉污染土壤菠菜生长和镉积累的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1261–1270.

FAN B B, ZHAO L, LIU J J, et al. Effects of metal oxide modified biochar on spinach growth and cadmium accumulation in Cd-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(6): 1261–1270.



开放科学 OSID

金属氧化物改性生物炭对镉污染土壤菠菜生长和镉积累的影响

范贝贝¹, 赵磊², 刘建军², 崔世豪¹, 彭宇涛^{1,3}, 慕康国^{1*}, 陈清¹

(1. 中国农业大学 农田土壤污染防治与修复北京市重点实验室/资源与环境学院, 北京 100193; 2. 山东招远市农业技术推广中心, 山东 招远 265400; 3. 中山大学农学院, 广东 深圳 523758)

摘要:对重金属具有良好吸附能力的金属氧化物改性生物炭材料是近年来热门的土壤修复材料,然而关于不同金属氧化物改性生物炭对土壤中Cd钝化的研究较少。本研究采用Cd污染农田土壤开展菠菜盆栽试验,研究了铁氧体改性生物炭、磁铁矿改性生物炭和水滑石改性生物炭对菠菜生长和Cd积累的影响。结果表明:在施用量均为 $5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的条件下,金属氧化物改性生物炭处理可显著提高土壤pH和有机质含量。与对照相比,铁氧体改性生物炭、磁铁矿改性生物炭和水滑石改性生物炭使土壤DTPA-Cd含量分别降低了23.4%、24.8%和37.1%,生物富集系数降低了4.00%、13.3%和65.0%。此外,水滑石改性生物炭使植株干质量增加4.27倍,显著降低了Cd积累量(59.5%)。金属氧化物改性生物炭能提高土壤pH,增加土壤有机质含量,降低土壤Cd的有效性和移动性,提高土壤质量,进而促进菠菜的生长和抑制菠菜对Cd的积累。研究表明,水滑石改性生物炭在促进菠菜生长和钝化土壤Cd方面具有较大优势。

关键词:金属氧化物改性生物炭; Cd; 生物量; 生物富集系数

中图分类号: S636.1; X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2022)06-1261-10 doi:10.11654/jaes.2021-1047

Effects of metal oxide modified biochar on spinach growth and cadmium accumulation in Cd-contaminated soil

FAN Beibei¹, ZHAO Lei², LIU Jianjun², CUI Shihao¹, PENG Yutao^{1,3}, MU Kangguo^{1*}, CHEN Qing¹

(1. Beijing Key Laboratory of Farmland Soil Pollution Prevention and Remediation/College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2. Zhaoyuan Agricultural Technology Promotion Center, Zhaoyuan 265400, China; 3. School of Agriculture, Sun Yat-sen University, Shenzhen 523758, China)

Abstract: Metal oxide-modified biochar materials with good adsorption capacity for heavy metals have become popular soil remediation materials in recent years. However, there are few studies on the immobilization of Cd in soil using different metal oxide-modified biochars. In this study, the effects of ferrite-modified, magnetite-modified, and hydrotalcite-modified biochars on the growth and Cd accumulation in spinach were studied. The results demonstrated that under the application rate condition of $5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, metal oxide-modified biochar treatment could significantly improve soil pH and organic matter content. Compared with the control, treatment with ferrite-modified, magnetite-modified, and hydrotalcite-modified biochars reduced the DTPA-Cd content by 23.4%, 24.8%, and 37.1%, and the enrichment coefficients by 4.00%, 13.3%, and 65.0%, respectively. In addition, hydrotalcite-modified biochar increased the plant dry weight by 4.27 times and significantly reduced Cd accumulation (59.5%). In conclusion, a metal oxide-modified biochar can increase soil pH and soil organic matter content, reduce the availability and mobility of soil Cd, and improve soil quality, thereby promoting the growth of spinach and inhibiting the accumulation of Cd in spinach. Hydrotalcite-modified biochar performs significant advantages in promoting the growth of spinach and inactivating the soil Cd.

Keywords: metal oxide modified biochar; cadmium; biomass; bioconcentration factor

收稿日期: 2021-09-09 录用日期: 2022-01-29

作者简介: 范贝贝(1997—), 男, 河南驻马店人, 硕士研究生, 从事新材料与土壤重金属修复研究。E-mail: beifanbei123@163.com

*通信作者: 慕康国 E-mail: kgmu@cau.edu.cn

基金项目: 现代农业产业技术体系专项(CARS-23-B15); 中央高校基本科研业务费专项资金(2021TC117)

Project supported: China Agriculture Research System(CARS-23-B15); Chinese Universities Scientific Fund(2020TC117)

农田土壤镉(Cd)累积导致农产品产量和质量下降,严重威胁着我国农业生产^[1-2]。《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国农田Cd点位超标率为7%,为无机污染物首位^[3]。植物易从Cd污染的土壤中吸收Cd并积累在其可食用部分,通过食物链直接或间接在人体中积累,对人体造成危害^[4]。研究表明,叶菜富集Cd的风险最高^[5]。农田土壤Cd污染修复一般选用低累积作物结合土壤改良剂来降低土壤Cd的生物有效性。黏土矿物^[6]、赤泥^[7]、羟基磷灰石^[8]、石灰^[9]、硅肥^[10]等是常用的土壤改良剂。这些改良剂能在一定程度上钝化土壤重金属,但效率不稳定和成本高等缺点仍制约其大规模应用。因此,寻找绿色、高效的材料是非常必要的。

生物炭作为一种低成本、多孔、富碳的材料,被广泛应用于重金属污染土壤的修复^[11-12]。MUHAMMAD等^[13]发现施用 $50\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 生物炭能显著降低小麦根、茎、叶和籽粒对Cd的积累及人体健康风险指数。LI等^[14]发现施用 $50\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 秸秆生物炭能促进东南景天的生长,同时使土壤有效Cd降低60.0%。然而,生物炭在实际农田污染土壤中的修复作用受土壤环境、污染物种类等多种因素的限制,使其对土壤重金属的钝化效果不理想^[9,15]。

相关文献表明改性生物炭具有更优异的吸附性能和钝化效率。金属负载法是将金属或金属氧化物负载在生物炭上,增加复合材料的表面积和官能团种类,增强其钝化能力^[16]。例如,GAO等^[17]发现镁铁氧体生物炭复合材料比纯生物炭和镁铁氧材料具有更好的钝化性能,在 $20\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 施用量下,土壤有效态Cd降低98.0%。KONG等^[15]发现水滑石/生物炭复合材料对水体中 Cd^{2+} 的吸附量达到 $592\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,3 a田间试验结果表明,在 $3\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 施用量下,土壤有效态Cd从 $0.018\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降到 $0.008\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。此外,1%铁基生物炭施用3 a后,土壤 CaCl_2 -Cd降低率仍保持在45.0%以上,表明铁基生物炭对土壤重金属Cd具有长期的钝化效果^[18]。因此,金属氧化物改性生物炭有利于提高其对土壤中重金属的钝化效率,增加长期修复的可能性,适用于农田重金属污染土壤的修复。

本研究制备了铁氧体改性生物炭、磁铁矿改性生物炭和水滑石改性生物炭,通过盆栽试验研究金属氧化物改性生物炭施用对菠菜生长、Cd积累量、生物富集系数和土壤有效态Cd的影响,筛选适用于Cd污染土壤的金属氧化物改性生物炭材料,以期金属氧化物改性生物炭的应用提供科学依据和理论支撑。

1 材料与方 法

1.1 供试土壤与作物

供试土壤采集自山东省某Cd污染的农田土壤,土壤类型为棕壤。取0~20 cm表层土,将土样混合均匀后按四分法取1/2土壤样品,带回实验室内自然风干,挑出土壤中的石块和植物根系等杂物,用研钵研磨后过0.15 mm和2 mm尼龙筛备用。供试土壤理化性质如下:pH 4.85,电导率(EC)0.09 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,有机质 $16.5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,有效磷 $49.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,速效钾 $232\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,碱解氮 $145.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,总Cd含量 $4.42\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,有效态Cd含量 $1.26\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,超出《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)规定的风险筛选限值 $0.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\text{pH}\leq 5.5$)。

供试植物为菠菜,由哈里姆种子(天津)有限公司生产。生物炭制备原料小麦秸秆采自中国农业大学(北京)上庄试验站。磁铁矿材料来自河北承德三佳超细粉体有限责任公司。制备金属氧化物改性生物炭的化学试剂为分析纯,分析土壤样品和植物样品的化学试剂为优级纯。

1.2 生物炭材料的制备

1.2.1 原始生物炭(BC)

将收集到的小麦秸秆经自然风干,预处理后在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥1.5 h,粉碎,过20目筛,然后将小麦秸秆置于马弗炉,控制升温速率达到规定的热解温度 $500\text{ }^\circ\text{C}$,在缺氧条件下热解3 h。冷却后粉碎、过筛备用。

1.2.2 铁氧体改性生物炭(FB)

将混合10.0 g生物炭和400 mL去离子水的溶液超声30 min,然后将含有 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的100 mL混合溶液加入,搅拌6 h,用NaOH溶液调节悬浮液pH至10.0。通过真空过滤得到沉淀,洗涤、干燥后转移到马弗炉中,在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下保存2 h。最后,洗涤、干燥、过筛,得到铁氧体改性生物炭^[17]。

1.2.3 磁铁矿改性生物炭(MB)

将磁铁矿、生物炭、乙醇以 $m:m:V$ 为75:15:10的比例加入到球磨罐中(球料比为100:1),然后在 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下球磨12 h,即得到磁铁矿改性生物炭^[19]。

1.2.4 镁铝水滑石改性生物炭

将混合2.7 g生物炭与50 mL去离子水的溶液超声30 min,然后将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 添加至生物炭悬浊液中,搅拌并用NaOH溶液调节混合溶液pH至高于10.0,静置沉淀12 h。随后洗涤、干

燥、粉碎、过筛,得到镁铝水滑石改性生物炭^[20]。

1.3 盆栽试验

盆栽试验共设4个处理:不添加任何材料的对照(CK);5 g·kg⁻¹铁氧化物改性生物炭处理(T1);5 g·kg⁻¹磁铁矿改性生物炭处理(T2);5 g·kg⁻¹镁铝水滑石改性生物炭处理(T3)。每个处理设置3个重复,随机摆放在玻璃温室中。由于供试土壤的养分含量高,考虑到菠菜的生长期较短和养分吸收量较低,因此不再施用底肥。

将金属氧化物改性生物炭与土壤样品充分混匀,并将1 000 g混合样品装入育苗盆。装样过程中不断振动塑料桶使土壤填充充实,桶口盖一张滤纸以减少灰尘落入,于室温静置培养7 d。培养期间,根据土壤干湿情况和质量变化及时补充去离子水,保持土壤含水量为田间持水量的60%左右。培养试验结束后,将稳定化处理后的土壤破碎并平整,然后将3株长势相同的菠菜苗移植到培养土壤的表层土中。菠菜生长期间每天浇水,保持土壤含水量为田间持水量的60%左右。2021年5月6日在育苗盆中定植菠菜苗,生长25 d后收获,采集土壤样品并收获植株。

1.4 测定项目与方法

采用SEM扫描电镜(日立S-4800型)观察不同金属氧化物改性生物炭的表面形态;采用傅里叶红外光谱仪(PerkinElmer,美国铂金埃尔默)测定金属氧化物改性生物炭表面化学官能团的组成,FTIR的扫描范围内为500~4 000 cm⁻¹;采用元素分析仪(Vario MACRO Cube,德国)测定原始生物炭的碳、氢、氮、硫元素含量;采用JED-2300型X射线能量散射仪(日本JEOL)分析生物炭的表面元素组成;采用全自动比表面积及孔隙度分析仪(BET, Malvern Zetasizer Nano ZS)测定原始生物炭的比表面积和孔径分布。原始生物炭的元素组成、比表面积和孔体积如表1所示。

土壤理化性质的测定参考《土壤农业化学分析方法》^[21],pH采用酸度计测定(上海雷磁pH500型),水土比为2.5:1;EC值采用EC计测定(上海雷磁DDSJ-308A型),水土比为5:1;有机质采用重铬酸钾容量法-外加热法测定;有效磷测定采用0.5 mol·L⁻¹碳酸氢钠浸提-钼锑抗比色法测定;速效钾采用1 mol·L⁻¹乙酸铵浸提-火焰光度法测定;碱解氮采用碱解扩散法测定。土壤全Cd含量采用HNO₃-HF消解,土壤有效态Cd采用DTPA溶液提取(GB/T 23739—2009),消煮液和浸提液的Cd含量采用火焰原子吸收分光光度法测定(PinAAcle900T,美国铂金埃尔默)。

菠菜植株样品在收获后分为地上部和地下部两部分,在烘箱中105℃杀青30 min后,再65℃烘干至恒定质量。用不锈钢研磨机粉碎后分别装入自封袋中,采用HNO₃消解,火焰原子吸收分光光度法测定植株Cd含量(PinAAcle900T,美国铂金埃尔默)。菠菜重金属富集系数采用以下公式计算:

重金属富集系数(BCF)=植株Cd含量(mg·kg⁻¹)/土壤Cd含量(mg·kg⁻¹)。

表1 原始生物炭的元素组成、比表面积和孔体积

Table 1 Elemental composition, specific surface area, and pore volume of initial biochar

元素组成 Elemental composition/%				原子比 Atomic ratio		比表面积 $S_{BET}/$ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积 $V/$ (cm ³ ·g ⁻¹)
N	C	H	S	C/N	C/H		
0.237	11.5	1.17	0.904	49.1	9.85	122	0.108

1.5 数据处理

试验数据以3次重复的平均值±标准差表示,利用Excel 2016和Origin 2018进行数据分析和做图,利用SPSS 22.0进行单因素方差分析,用LSD法进行多重比较,显著性水平设置为P<0.05;用双变量相关性进行不同指标间的相关性分析。

2 结果与讨论

2.1 金属氧化物改性生物炭的表征

利用扫描电镜(SEM)观察了不同金属氧化物改性生物炭的表面结构形貌。由图1可知,原始生物炭形状不规则,表面粗糙且伴随一定的孔隙结构;改性后,铁氧化物改性生物炭、磁铁矿改性生物炭和水滑石改性生物炭的表面由更多的小颗粒组成。这表明采用共沉淀和球磨工艺可以将金属元素负载到生物炭表面,增加改性生物炭的表面粗糙度,提供了大量吸附位点,有利于提高其对金属离子的吸附能力^[19-20]。生物炭改性前后表面化学官能团的变化如图2所示。与原始生物炭相比,铁氧化物改性生物炭和水滑石改性生物炭在3 400~3 600 cm⁻¹出现了较宽的O—H伸缩振动吸收峰^[22];此外,铁氧化物改性生物炭、磁铁矿改性生物炭和水滑石改性生物炭在500~700 cm⁻¹出现了金属氧化物的吸收峰,这进一步表明金属离子成功负载到生物炭的表面,这些官能团有助于提高改性生物炭对土壤重金属的固定^[17,23]。XRD特征图谱分析(图3)表明,原始生物炭和磁铁矿改性生物炭出现了二氧化硅的强衍射峰,这与以前的研究结果一致^[17]。相比

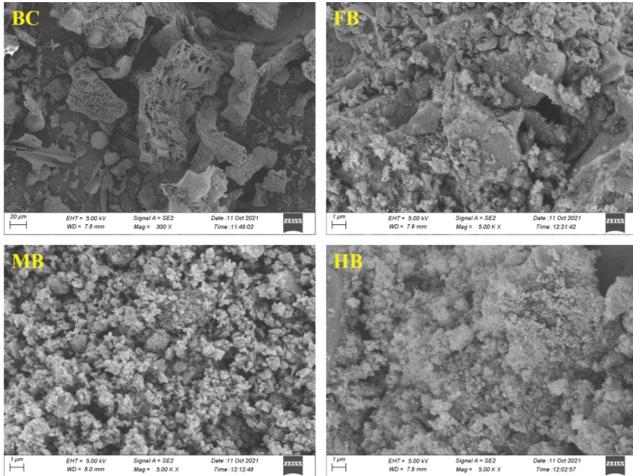


图1 生物炭、铁氧化物改性生物炭、磁铁矿改性生物炭和水滑石改性生物炭的扫描电镜图

Figure 1 Scanning electron micrograph (SEM) images of BC, FB, MB and HB

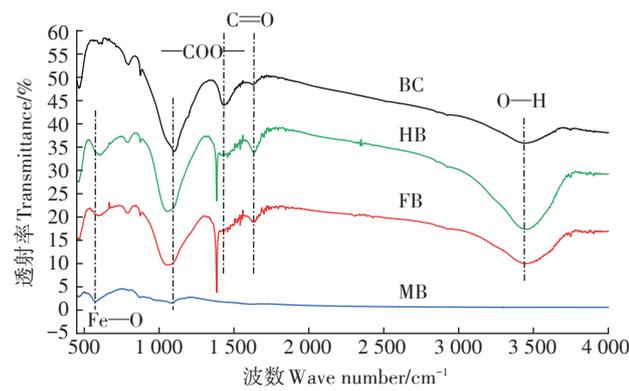


图2 生物炭、铁氧化物改性生物炭、磁铁矿改性生物炭和水滑石改性生物炭的红外光谱图

Figure 2 Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) spectra of BC, FB, MB and HB

于原始生物炭的XRD特征图谱,磁铁矿改性生物炭出现了较强的 Fe_3O_4 特征衍射峰,表明磁铁矿中的金属铁被成功引入到原始生物炭中^[17,19]。

2.2 土壤pH和EC

金属氧化物改性生物炭材料对土壤pH和EC的影响如图4所示。与对照相比,改性生物炭能显著增加土壤pH,各处理间不存在明显差异。铁氧化物改性生物炭、磁铁矿改性生物炭和水滑石改性生物炭处理分别使土壤pH增加1.15、0.82和1.15,铁氧化物生物炭材料和水滑石复合材料的效果优于磁铁矿生物炭材料。研究表明生物炭和金属氧化物可以提高土壤pH^[24-25],这可能有以下原因:一方面生物炭复合材料

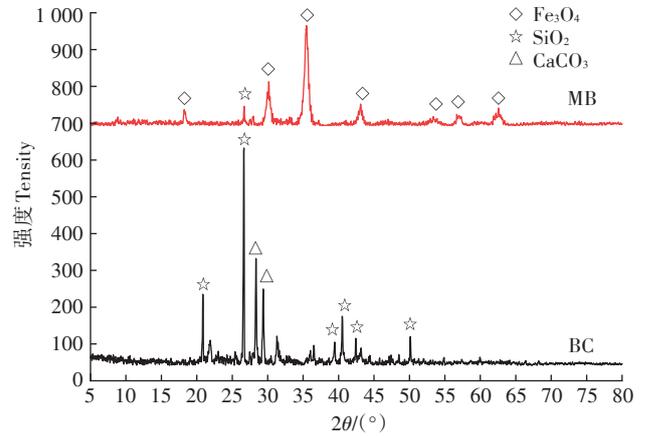
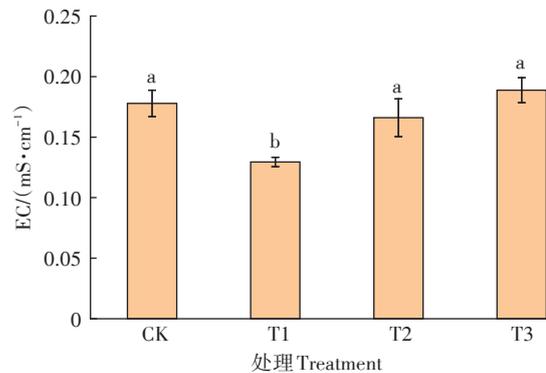
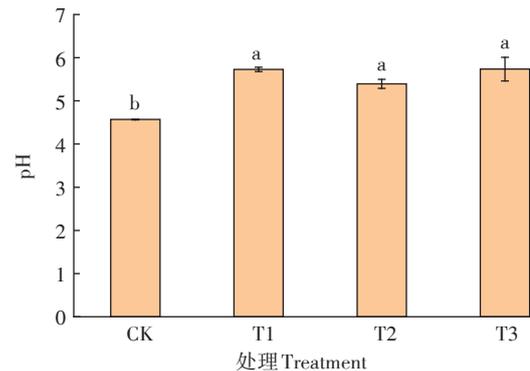


图3 生物炭和磁铁矿改性生物炭的X射线衍射图谱

Figure 3 X-ray diffraction (XRD) patterns of BC and MB



不同小写字母代表处理间差异显著($P < 0.05$)。下同
Different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P < 0.05$). The same below

图4 金属氧化物改性生物炭对土壤pH和EC的影响

Figure 4 The effect of metal oxide modified biochar on soil pH and EC

呈碱性,所含碱性物质的释放促使土壤pH增加^[26];另一方面,铁基材料氧化产生的酸催化作用加速了土壤酸中和过程^[17,27]。相比于对照处理,铁氧化物改性生物炭和磁铁矿改性生物炭处理降低了土壤EC值,铁氧化物改性生物炭处理降低的幅度最大,达到27.2%。

2.3 土壤养分

如图5所示,与对照相比,不同金属氧化物改性生物炭施用均能增加土壤有机质含量,铁氧体改性生物炭、磁铁矿改性生物炭和水滑石改性生物炭处理分别使土壤有机质增加33.9%、22.9%和24.6%。高温热解制备的秸秆生物炭具有稳定的化学性质和高含碳量,施用生物炭增加的土壤有机质可以在土壤中稳定存在。王艳红等^[28]发现稻壳生物炭能增加土壤有机质含量,且与稻壳生物炭的用量呈显著正相关。然而,不同金属氧化物改性生物炭处理均降低了土壤有效磷、速效钾和碱解氮的含量,其中速效钾和碱解氮的降低幅度较大。与对照相比,有效磷降低了1.6%~12.3%,速效钾降低了12.6%~17.1%,碱解氮降低了31.1%~37.0%;除有效磷外,各金属氧化物改性生物炭处理间差异不显著。

大量研究表明,生物炭能显著提高酸性土壤pH,提高土壤速效养分^[29]。但本研究表明,不同金属氧化物改性生物炭降低了土壤有效磷、碱解氮和速效钾的含量。SEM图像表明不同金属氧化物改性生物炭具有较大的比表面积,可以增强对土壤磷酸根的吸附,

降低土壤有效磷的含量^[30]。此外,金属氧化物改性生物炭表面的金属官能团(Fe—O等)和氢氧化物能通过吸附作用增强土壤磷素的固定,降低土壤有效磷的含量^[31]。本研究也发现,不同金属氧化物改性生物炭能吸附土壤中的 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 等离子,加强对土壤养分的固定,提高植物对养分的利用率。赵殿峰等^[32]发现施用生物炭会提高土壤碳氮比,增强微生物对土壤有效氮的固定,从而降低土壤碱解氮的含量。此外,NOVAK等^[33]发现生物炭施用土壤能促进植物根系对土壤钾的吸收,从而降低土壤的钾含量,这与本试验的结果一致。不同处理间菠菜的生物量存在明显差异,对营养元素的吸收量不同,也可能导致养分存在差异。总体上看,铁氧体改性生物炭更有利于提高土壤有机质含量,固持土壤养分。

2.4 土壤有效态Cd含量的变化

菠菜收获后各金属氧化物改性生物炭处理的土壤总Cd含量达到3.125~3.875 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,施加金属氧化物改性生物炭的各处理土壤总Cd含量均低于对照处理。土壤有效态Cd含量反映了土壤中Cd迁移转化能力的强弱,是植物吸收Cd的主要来源,DTPA提取

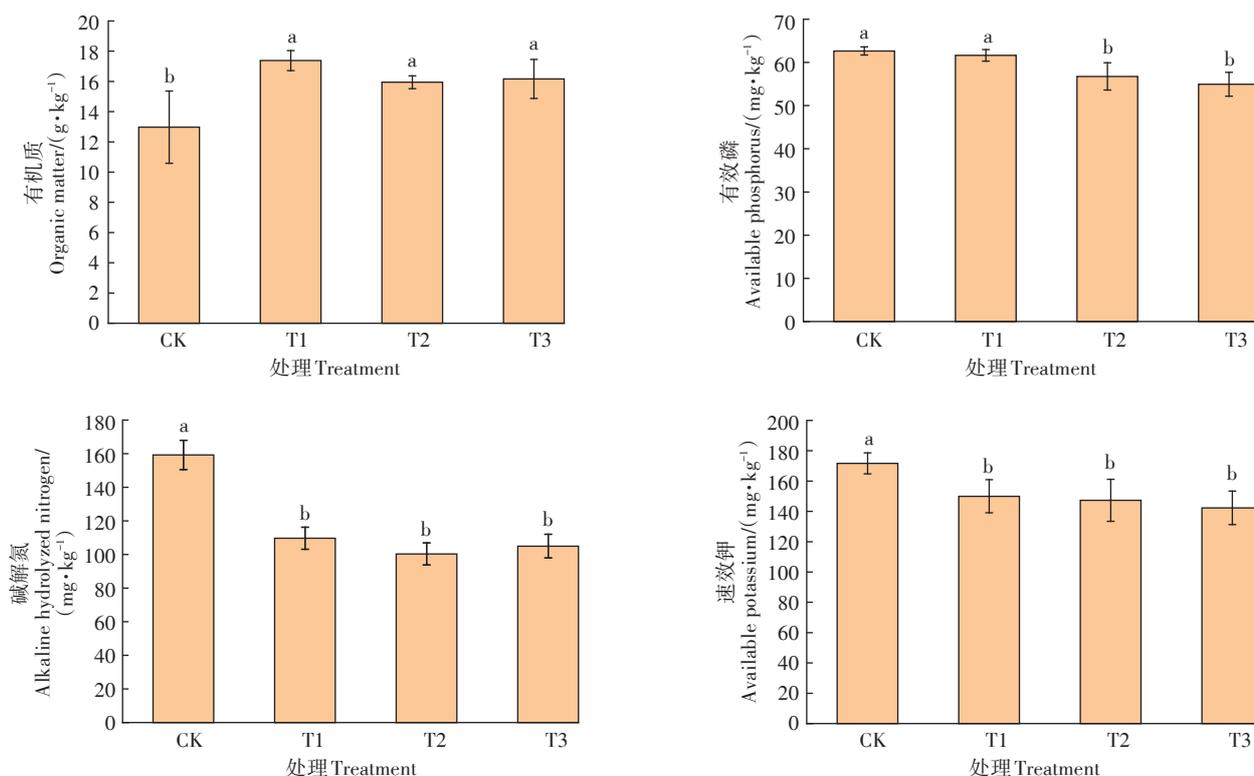


图5 金属氧化物改性生物炭对土壤有机质、有效磷、碱解氮和速效钾的影响

Figure 5 The effect of metal oxide modified biochar on soil organic matter, available phosphorus, alkali hydrolyzed nitrogen and available potassium

态Cd(DTPA-Cd)能较好地反映土壤中Cd的生物有效性^[34]。不同金属氧化物改性生物炭施用对土壤有效态Cd含量的影响如图6所示。与对照相比,铁氧化物改性生物炭、磁铁矿改性生物炭和水滑石改性生物炭处理使土壤DTPA-Cd含量降低了23.4%、24.8%和37.1%,水滑石改性生物炭的钝化效果最为显著。金属氧化物改性生物炭显著提高了酸性土壤的pH,导致有效态重金属转化为氢氧化物和碳酸盐沉淀,降低了土壤Cd的生物有效性和移动性^[9]。由图4和图6可知,不同金属氧化物改性生物炭使土壤pH升高了0.82~1.15,同时显著降低了土壤有效态Cd含量23.4%~37.1%,说明土壤pH升高可以显著降低可提取态Cd含量。相关性分析结果也表明(表2),土壤pH和DTPA-Cd含量呈明显负相关,表明土壤pH升高是土壤有效态Cd含量降低的重要原因。从SEM图像可以看出,金属氧化物表面具有发达的孔隙结构,对金属离子具有较强的吸附能力。ZHANG等^[35]指出,锰铁氧化物生物炭材料对Cd和Pb的最大吸附量分别为73.3 mg·g⁻¹和253.2 mg·g⁻¹。FTIR图像和XRD

图谱表明金属氧化物改性生物炭表面含有大量的羟基、羧基、金属氧键等,能通过表面络合、共沉淀等途径来钝化土壤Cd,降低土壤Cd的生物有效性^[19,35]。CUI等^[19]发现采用球磨法制备的镁铝水滑石改性生物炭材料具有更多的含氧官能团和较高的吸附容量。此外,金属氧化物改性生物炭含有大量的有机质,使土壤中有机质含量增加,提高土壤肥力的同时增强了金属氧化物改性生物炭对重金属的吸附和固定^[36]。

2.5 菠菜的生物量

不同金属氧化物改性生物炭对菠菜生物量的影响如图7所示。与对照相比,金属氧化物改性生物炭促进了菠菜的生长,鲜质量和干质量呈增加的趋势。其中,铁氧化物改性生物炭、磁铁矿改性生物炭处理和水滑石改性生物炭处理菠菜鲜质量分别是对照处理的8.55、1.50倍和7.80倍,干质量是对照处理的5.27、1.43倍和5.14倍。铁氧化物改性生物炭和水滑石改性生物炭能显著促进菠菜的生长。研究表明,金属氧化物改性生物炭施用能够提高土壤有机质的含量,促进土壤团聚体的形成,提高植物根系和土壤微生物的活性,增强植物对养分和土壤矿物元素的利用^[31]。此外,金属氧化物较大的比表面积可以吸附土壤养分,加强对养分的固定,有利于植物根系和微生物对养分的利用。由图5可知,金属氧化物改性生物炭降低了土壤速效养分的含量,这与菠菜生长对养分利用率提高是密切相关的。另一方面,金属氧化物改性生物炭降低了土壤Cd的生物有效性和移动性,缓解了Cd对菠菜的生长胁迫^[36]。然而,磁铁矿改性生物炭促生效果显著低于铁氧化物改性生物炭和水滑石改性生物炭,可能有以下原因:从FTIR图中可以看出,球磨制备的磁铁矿改性生物炭仅在500~700 cm⁻¹出现了金属氧化物的吸收峰,其他特征峰(O—H、C—O、C=O等)消失。这可能会降低磁铁矿改性生物炭对土壤Cd的

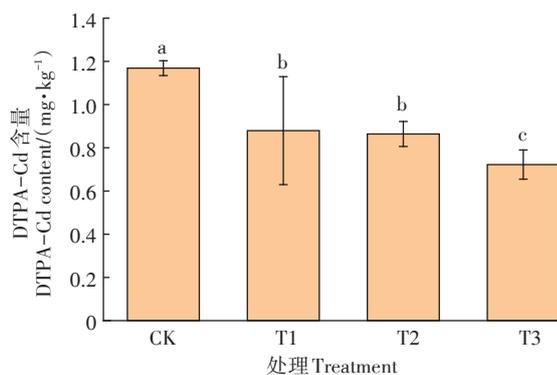


图6 金属氧化物改性生物炭对土壤有效态Cd的影响
Figure 6 The effect of metal oxide modified biochar on soil available cadmium

表2 植株干质量、土壤pH、DTPA-Cd含量、富集系数与菠菜植株Cd含量之间相关性

Table 2 Correlation between plant dry weight, soil pH, DTPA-Cd content, BCF and cadmium content in spinach plants

指标 Index	植株Cd含量 Plant Cd content	植株干质量 Plant dry weight	土壤pH Soil pH	土壤DTPA-Cd Soil DTPA-Cd	富集系数 BCF
植株Cd含量	1				
植株干质量	-0.338	1			
土壤pH	-0.626*	0.832**	1		
土壤DTPA-Cd	0.557	-0.705*	-0.850**	1	
富集系数	0.957**	-0.360	-0.579*	0.495	1

注:*表示不同处理间显著相关(P<0.05),**表示不同处理间极显著相关(P<0.01)。n=15。
Note:* indicate significance at 0.05 levels,** indicate significance at 0.01 levels. n=15.

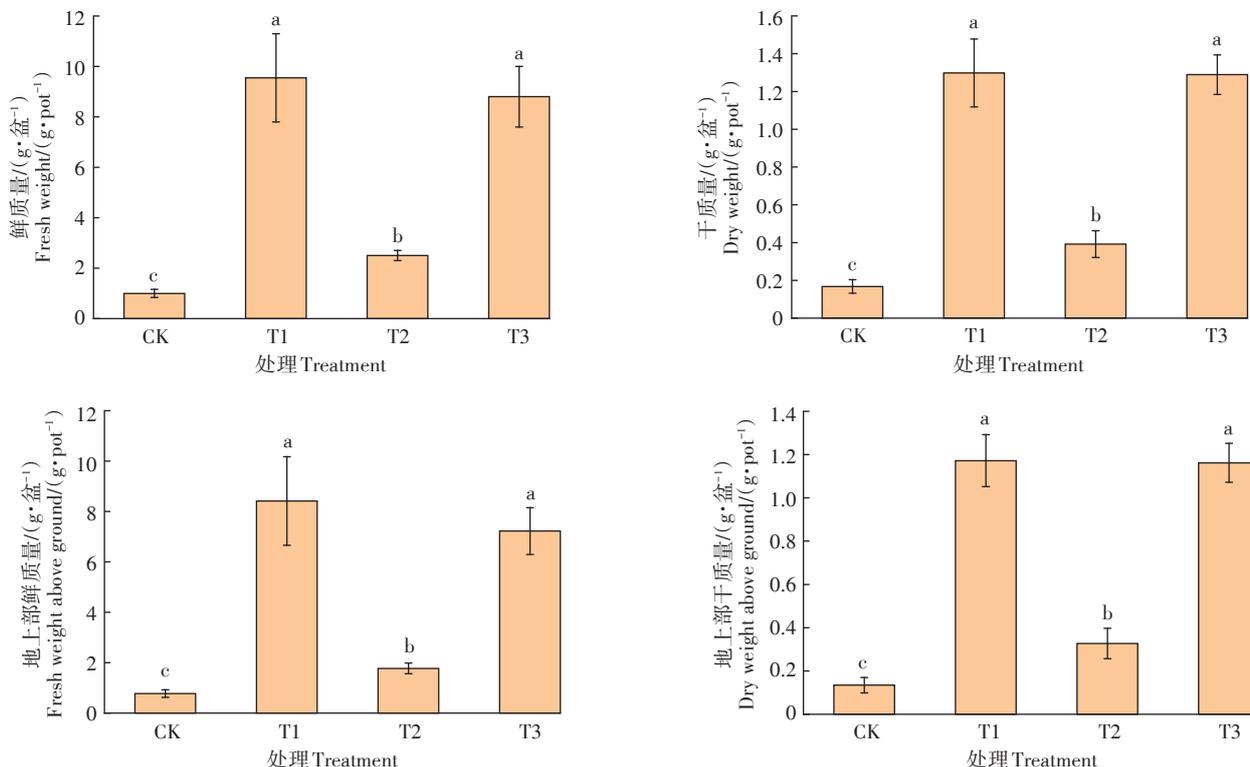


图7 金属氧化物改性生物炭对菠菜生物量的影响

Figure 7 The effect of metal oxide modified biochar on the biomass of spinach

固定,增强菠菜生长的Cd胁迫,影响菠菜根系的发育和营养物质的吸收。此外,土壤偏碱性有利于菠菜的生长,但磁铁矿改性生物炭处理下土壤pH为5.39,处于强酸性,抑制了菠菜的生长^[37]。相关性分析发现,土壤pH与菠菜植株干质量之间呈极显著的正相关(表2),这表明在山东酸性棕壤上pH对菠菜的生长有重要的影响。

2.6 菠菜Cd积累和富集系数

金属氧化物改性生物炭对菠菜Cd积累的影响如图8所示。与对照相比,磁铁矿改性生物炭处理和水

滑石改性生物炭处理降低了菠菜对Cd的积累,水滑石改性生物炭的效果最显著,使菠菜Cd积累量降低59.5%。生物炭是一种多孔的富碳材料,FTIR图像表明改性能增加生物炭表面官能团的数量和种类。金属氧化物改性生物炭可以通过表面吸附、离子交换、络合沉淀等机制钝化土壤重金属,降低土壤重金属的活性,从而抑制植物对重金属的积累^[17,19]。而采用共沉淀法和球磨法制备的金属氧化物改性生物炭具有更大的比表面积,且引入了新的官能团,增强了金属氧化物改性生物炭对Cd的钝化效果^[38-40]。然而,铁氧

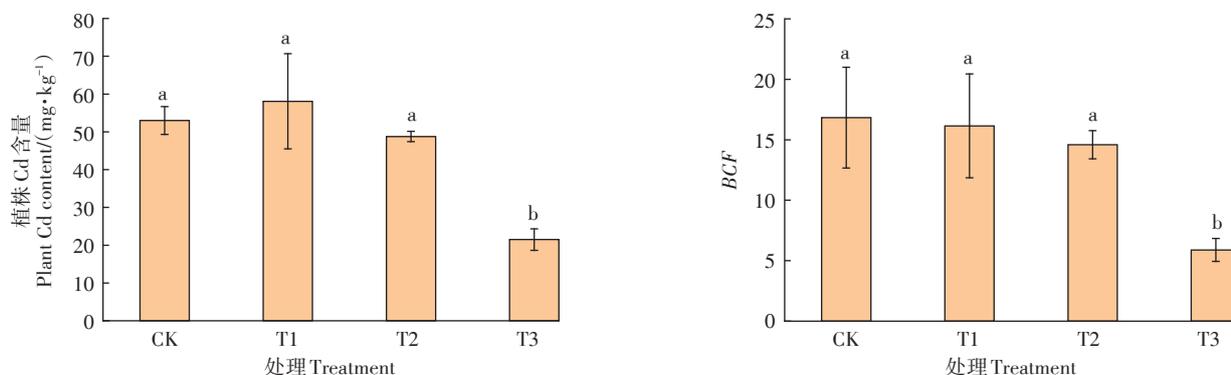


图8 金属氧化物改性生物炭对菠菜Cd富集能力的影响

Figure 8 The effect of metal oxide modified biochar on the cadmium accumulation capacity of spinach

体改性生物炭处理增加了菠菜对Cd的积累,可能与菠菜生物富集系数和生物量的升高相关。此外,相关性分析表明菠菜植株Cd含量与土壤DTPA-Cd呈正相关,与富集系数呈极显著正相关。与对照相比,铁氧体改性生物炭降低了土壤DTPA-Cd的含量,但仍增加了菠菜体内的Cd浓度,表明其可能促进了菠菜对Cd的富集。在本研究中,水滑石改性生物炭能显著抑制菠菜对Cd的积累,生物炭会对负载的镁铝水滑石起支撑作用,减少水滑石在生物炭表面的团聚,提高复合材料的比表面积,从而增强复合材料对重金属的吸附能力^[19,40]。

生物富集系数被认为是评价植物从土壤中积累重金属能力的关键因子之一。金属氧化物改性生物炭处理均能降低菠菜的生物富集系数(图8),铁氧体改性生物炭、磁铁矿改性生物炭和水滑石改性生物炭处理下分别降低了4.0%、13.3%和65.0%。这与菠菜Cd积累量的变化趋势一致,张璐等^[41]对荞麦Cd积累特性的研究也得到了相似结果。总的来说,水滑石改性生物炭能显著抑制菠菜对Cd的积累,降低菠菜的重金属富集系数。

土壤pH和有机质是影响土壤重金属Cd形态分布的重要因素。本研究中,金属氧化物改性生物炭提高了土壤有机质含量和土壤pH,降低了土壤DTPA-Cd的含量,从而降低了土壤Cd的生物有效性(图4~图6)。由于Cd生物有效性的降低,不同金属氧化物改性生物炭均能增加菠菜的生物量和降低菠菜的生物富集系数。此外,菠菜植株干质量与土壤pH呈极显著正相关,与土壤DTPA-Cd呈显著负相关,表明在酸性棕壤中土壤pH和DTPA-Cd含量是影响菠菜生长的重要因素(表2)。值得注意的是,铁氧体改性生物炭处理促进了菠菜对Cd吸收,这与土壤pH变化和DTPA-Cd含量变化的结果相反。刘源鑫等^[42]发现有机肥施用初期会导致可溶性有机碳增加,与Cd形成可溶性配合物,提高了Cd的生物有效性,促进植物的吸收。总的来说,水滑石改性生物炭能显著提高土壤pH,降低土壤有效态Cd含量,抑制菠菜对Cd的积累,更有利于土壤重金属污染修复。

3 结论

(1)在Cd污染土壤中施用金属氧化物改性生物炭,可以提高土壤pH,增加土壤有机质含量,提高土壤质量。

(2)在 $5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的施用量下,金属氧化物改性生物炭可以促进菠菜对土壤养分的利用,显著提高Cd污染土壤中菠菜的生物量,铁氧体改性生物炭和水滑石改性生物炭使植株鲜质量分别提高了7.55倍和6.80倍。

(3)土壤有效态Cd含量和菠菜植株Cd含量呈正相关。水滑石改性生物炭显著降低土壤有效态Cd含量,菠菜的Cd含量也随之降低,富集能力下降。因此,水滑石改性生物炭具有良好的修复Cd污染土壤的潜力。

参考文献:

- [1] HUANG Y, WANG L, WANG W, et al. Current status of agricultural soil pollution by heavy metals in China: A meta-analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 3034-3042.
- [2] MA C, CI K, ZHU J, et al. Impacts of exogenous mineral silicon on cadmium migration and transformation in the soil-rice system and on soil health[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 759: 143501.
- [3] 高鑫, 曾希柏, 陈清, 等. 利用富Cd基质栽培快速比较不同叶菜Cd累积能力的差异[J]. *应用生态学报*, 2020, 31(8): 2740-2748. GAO X, ZENG X B, CHEN Q, et al. Comparison in cadmium accumulation capacities of different leafy vegetables through cadmium-rich substrate cultivation[J]. *Journal of Applied Ecology*, 2020, 31(8): 2740-2748.
- [4] MAHAR A, PING W, RONGHUA L I, et al. Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: A review[J]. *Pedosphere*, 2015, 25(4): 555-568.
- [5] ALBERT H A, LI X, JEYAAKUMAR P, et al. Influence of biochar and soil properties on soil and plant tissue concentrations of Cd and Pb: A meta-analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 755: 142582.
- [6] YI X U, LIANG X F, XU Y M, et al. Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: A review[J]. *Pedosphere*, 2017, 27(2): 193-204.
- [7] LI H, LIU Y, ZHOU Y, et al. Effects of red mud based passivator on the transformation of Cd fraction in acidic Cd-polluted paddy soil and Cd absorption in rice[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 640: 736-745.
- [8] FENG Y, YANG J, LIU W, et al. Hydroxyapatite as a passivator for safe wheat production and its impacts on soil microbial communities in a Cd-contaminated alkaline soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124005.
- [9] HAMID Y, TANG L, HUSSAIN B, et al. Efficiency of lime, biochar, Fe containing biochar and composite amendments for Cd and Pb immobilization in a co-contaminated alluvial soil[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257: 113609.
- [10] ZHOU J, ZHANG C, DU B, et al. Soil and foliar applications of silicon and selenium effects on cadmium accumulation and plant growth by modulation of antioxidant system and Cd translocation: Comparison of soft vs. durum wheat varieties[J]. *Journal of Hazardous Materi-*

- als, 2021, 402:123546.
- [11] WANG Y, ZHENG K, ZHAN W, et al. Highly effective stabilization of Cd and Cu in two different soils and improvement of soil properties by multiple-modified biochar[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 207:111294.
- [12] YIN D, WANG X, PENG B, et al. Effect of biochar and Fe-biochar on Cd and As mobility and transfer in soil-rice system[J]. *Chemosphere*, 2017, 186:928-937.
- [13] MUHAMMAD N, NAFESS M, KHAN M H, et al. Effect of biochars on bioaccumulation and human health risks of potentially toxic elements in wheat (*Triticum aestivum* L.) cultivated on industrially contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260:113887.
- [14] LI Z, JIA M, CHRISTIE P, et al. Use of a hyperaccumulator and biochar to remediate an acid soil highly contaminated with trace metals and/or oxytetracycline[J]. *Chemosphere*, 2018, 204:390-397.
- [15] KONG X, GE R, LIU T, et al. Super-stable mineralization of cadmium by calcium-aluminum layered double hydroxide and its large-scale application in agriculture soil remediation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407:127178.
- [16] 张倩茹, 冀琳宇, 高程程, 等. 改性生物炭的制备及其在环境修复中的应用[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(5):913-925. ZHANG Q R, JI L Y, GAO C C, et al. Preparation of modified biochar and its application in environmental remediation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(5):913-925.
- [17] GAO X, PENG Y, ZHOU Y, et al. Effects of magnesium ferrite biochar on the cadmium passivation in acidic soil and bioavailability for pakcoi (*Brassica chinensis* L.)[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 251:109610.
- [18] 郭华, 陈振焱, 胡超, 等. 铁基生物炭对镉污染农田土壤的修复作用研究[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(5):195-202. GUO H, CHEN Z Y, HU C, et al. Remediation effect of Fe-based biochar on cadmium contaminated farmland soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(5):195-202.
- [19] CUI S H, ZHANG R, PENG Y T, et al. New insights into ball milling effects on MgAl-LDHs exfoliation on biochar support: A case study for cadmium adsorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021:126258.
- [20] GAO X, PENG Y, GUO L, et al. Arsenic adsorption on layered double hydroxides biochars and their amended red and calcareous soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 271:111045.
- [21] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000. LU R K. Soil agrochemical analysis method[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [22] AYAD Z, HUSSEIN H Q, AL-TABBAKH B A. Synthesis and characterization of high silica HY zeolite by basicity reduction[C]//AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC, 2020, 2213(1):020168.
- [23] GE Y, WANG Z, YI M, et al. Fabrication and magnetic transformation from paramagnetic to ferrimagnetic of ZnFe₂O₄ hollow spheres[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(7):1503-1509.
- [24] 彭亚茹, 吴维隆, 郭智强, 等. 磷强化米饭残渣生物炭对土壤中 Cd 的稳定化[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(2):338-346. PENG Y R, WU W L, GUO Z Q, et al. Potential of phosphorus enhanced cooked rice waste biochar on Cd stabilization in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(2):338-346.
- [25] 罗洋, 高晋, 罗绪强, 等. 木炭施用对镉污染土壤小白菜生长及 Cd 吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(8):1676-1682. LUO Y, GAO J, LUO X Q, et al. Effects of charcoal on growth and Cd uptake by *Brassica chinensis* in Cd-contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(8):1676-1682.
- [26] AN X, WU Z, YU J, et al. Coprolysis of biomass, bentonite, and nutrients as a new strategy for the synthesis of improved biochar-based slow-release fertilizers[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(8):3181-3190.
- [27] CUI J, JIN Q, LI Y, et al. Oxidation and removal of As(III) from soil using novel magnetic nanocomposite derived from biomass waste[J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6(2):478-488.
- [28] 王艳红, 李盟军, 唐明灯, 等. 稻壳基生物炭对生菜 Cd 吸收及土壤养分的影响[J]. 中国生态农业学报, 2015, 23(2):207-214. WANG Y H, LI M J, TANG M D, et al. Effect of rice husk biochar on lettuce Cd uptake and soil fertility[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2015, 23(2):207-214.
- [29] 李昌娟, 杨文浩, 周碧青, 等. 生物炭基肥对酸化茶园土壤养分及茶叶产质量的影响[J]. 土壤通报, 2021, 52(2):387-397. LI C J, YANG W H, ZHOU B Q, et al. Effects of biochar based fertilizer on soil nutrients, tea output and quality in an acidified tea field[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2021, 52(2):387-397.
- [30] 史思伟, 姜翼来, 杜章留, 等. 生物炭的 10 年土壤培肥效应[J]. 中国土壤与肥料, 2018(6):16-22. SHI S W, LOU Y L, DU Z L, et al. A 10-year field experiment on biochar amendment: Effects on soil fertility[J]. *China Soil and Fertilizer*, 2018(6):16-22.
- [31] STEINER C, GLASER B, GERAIDES T W, et al. Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferralsol amended with compost and charcoal[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2008, 171(6):893-899.
- [32] 赵殿峰, 徐静, 罗璇, 等. 生物炭对土壤养分、烤烟生长以及烟叶化学成分的影响[J]. 西北农业学报, 2014, 23(3):85-92. ZHAO D F, XU J, LUO X, et al. Effect of biochar on soil nutrients, growth and chemical composition of tobacco[J]. *Acta Agriticulturae Boreali-occidentalis Sinica*, 2014, 23(3):85-92.
- [33] NOVAK J M, BUSSCHAR W, LAIRD D L, et al. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil[J]. *Soil science*, 2009, 174(2):105-112.
- [34] 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.
- [35] ZHANG Z, WANG T, ZHANG H, et al. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) by magnetic activated carbon and its mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 757:143910.

- [36] 李松, 孙向阳, 李素艳, 等. 改良剂对镉污染土壤上小白菜镉积累转运及生理特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(6): 1229-1235. LI S, SUN X Y, LI S Y, et al. Effects of amendments on cadmium accumulation and transport and the physiological characteristics of pakchoi cabbage in cadmium-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(6): 1229-1235.
- [37] 王润海. 菠菜高产栽培技术[J]. 现代农业, 2021(3): 26-27. WANG R H. High-yield cultivation techniques of spinach[J]. *Modern Agriculture*, 2021(3): 26-27.
- [38] TAN Y, YIN X, WANG C, et al. Sorption of cadmium onto Mg-Fe layered double hydroxide(LDH)-Kiwi branch biochar[J]. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 2019, 31(1): 189-197.
- [39] XIAO J, HU R, CHEN G. Micro-nano-engineered nitrogenous bone biochar developed with a ball-milling technique for high-efficiency removal of aquatic Cd(II), Cu(II) and Pb(II) [J]. *Journal of hazardous materials*, 2020, 387: 121980.
- [40] CHENG X, DENG J, LI X, et al. Layered double hydroxides loaded sludge biochar composite for adsorptive removal of benzotriazole and Pb(II) from aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 131966.
- [41] 张璐, 何录秋, 杨学乐. 不同镉背景值农田中芥麦镉积累转运特性研究[J]. 中国农学通报, 2021, 37(23): 77-83. ZHANG L, HE L Q, YANG X L. Cadmium of buckwheat in farmland: Accumulation and transport characteristics with different cadmium background values[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2021, 37(23): 77-83.
- [42] 刘源鑫, 李维庭, 孙向阳, 等. 园林废弃物堆肥对铅镉污染土壤的修复效果[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(4): 802-810. LIU Y X, LI W T, SUN X Y, et al. Pb and Cd-polluted soil remediation effect by green waste compost[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(4): 802-810.

(责任编辑:宋潇)