



农业资源与环境学报

中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

小麦秸秆生物质炭对碱性土壤中油菜生长和镉吸收的影响

任心豪, 陈乔, 李锦, 贺飞, 吴思沛, 郭军康

引用本文:

任心豪, 陈乔, 李锦, 等. 小麦秸秆生物质炭对碱性土壤中油菜生长和镉吸收的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(1): 119–126.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0012>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

施用生物质炭5年后夏玉米土壤呼吸研究

马雯琪, 蒋靖佰伦, 李典鹏, 唐光木, 徐万里, 贾宏涛

农业资源与环境学报. 2021, 38(1): 111–118 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0044>

两种生物炭对污染土壤铜有效性的影响

王晓琦, 唐琦, 黄一帆, 林丽娜, 邹洪涛, 宋正国

农业资源与环境学报. 2016, 33(4): 361–368 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0123>

外加镉处理下秸秆生物质炭对土壤酶活性的影响

尚艺婕, 王海波, 史静

农业资源与环境学报. 2015(1): 22–27 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2014.0266>

生物炭与肥料复配对土壤重金属镉污染钝化修复效应

王期凯, 郭文娟, 孙国红, 林大松, 徐应明, 刘静茹, 于士雷

农业资源与环境学报. 2015(6): 583–589 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2015.0149>

氮肥对油菜在不同土壤中吸收积累Cd的影响

张琦, 杨洋, 涂鹏飞, 谭可夫, 罗艳丽, 曾清如

农业资源与环境学报. 2019, 36(1): 43–52 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0053>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

任心豪, 陈乔, 李锦, 等. 小麦秸秆生物质炭对碱性土壤中油菜生长和镉吸收的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(1): 119–126.

REN Xin-hao, CHEN Qiao, LI Jin, et al. Effect of wheat straw-derived biochar on rape growth and cadmium uptake in an alkaline soil[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2021, 38(1): 119–126.



开放科学 OSID

小麦秸秆生物质炭对碱性土壤中油菜生长和镉吸收的影响

任心豪, 陈乔, 李锦, 贺飞, 吴思沛, 郭军康

(陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安 710021)

摘要:为探讨小麦秸秆生物质炭对镉(Cd)污染碱性土壤的修复效果,采用序批式吸附试验和Cd污染土壤盆栽试验,研究了小麦秸秆生物质炭施用(1%, m/m)对碱性土壤吸附Cd的影响,以及对Cd污染土壤中油菜生长和Cd吸收的影响。结果表明: Cd在生物质炭上的吸附等温线非线性较强,生物质炭对Cd的表面吸附起主导作用, Cd在生物质炭上的分配系数(K_d)是在土壤上的1.5~3.0倍。生物质炭施用可促进土壤对低浓度Cd的吸附, 0.1 mg·L⁻¹平衡浓度下 K_d 值提高了19.5%; 生物质炭施用可抑制土壤对高浓度Cd的吸附, 在10 mg·L⁻¹条件下 K_d 值降低了37.2%。生物质炭施用对土壤pH值影响不显著, 但缓解了Cd污染对油菜生长的抑制作用, 油菜生物量最高提高了45.0%, 也抑制了油菜对Cd的富集, 油菜富集Cd的量最高降低了40.6%; CaCl₂、Mg(NO₃)₂、NH₄OAC、HCl、DTPA和BCR1作为提取剂提取出土壤中Cd的量与油菜地上部分吸收Cd的量相关性较强(线性回归方程决定系数 $R^2 > 0.8$), 而Mg(NO₃)₂萃取出土壤中Cd的量更能预测油菜地上部分吸收Cd的量。研究表明, 小麦秸秆生物质炭有利于降低碱性土壤中Cd的生物有效性, 但并非通过提高土壤pH值和吸附能力来实现。

关键词: 生物质炭; 碱性土壤; 镉; 油菜

中图分类号: X53; S565.4 文献标志码: A 文章编号: 2095-6819(2021)01-0119-08 doi: 10.13254/j.jare.2020.0012

Effect of wheat straw-derived biochar on rape growth and cadmium uptake in an alkaline soil

REN Xin-hao, CHEN Qiao, LI Jin, HE Fei, WU Si-pei, GUO Jun-kang

(School of Environment Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: We explored the effect of wheat straw-derived biochar on remediation of alkaline cadmium (Cd) contaminated soil by conducting the sequential batch adsorption experiment and pot experiment. The results showed that the sorption isotherm of Cd on biochar was highly nonlinear, indicating that the surface sorption of Cd on biochar was dominant. The distribution coefficient (K_d) of Cd on biochar was 1.5~3.0 times more than that on soil. Biochar application (1%, m/m) to soil promoted the sorption of low-concentration Cd by soil and increased the K_d value by 19.5% at the equilibrium concentration of 0.1 mg·L⁻¹. In contrast, biochar inhibited the sorption of high-concentration Cd by soil and decreased the K_d value by 37.2% at the equilibrium concentration of 10 mg·L⁻¹. Biochar application to soil had no significant effect on soil pH. Biochar alleviated the inhibitory effect of Cd on rape growth, which biomass in rape was increased by 45.0%. In addition, biochar application decreased the uptake of Cd by 40.6% in rape. There was a strong correlation between the amount of Cd extracted by CaCl₂, Mg(NO₃)₂, NH₄OAC, HCl, DTPA, and BCR1, and the amount of Cd in the aboveground part of rape ($R^2 > 0.8$). In conclusion, wheat straw-derived biochar is beneficial in reducing the Cd bioavailability in alkaline soil; however, this effect is not achieved via increasing soil pH and adsorption capacity.

Keywords: biochar; alkaline soil; cadmium; rape

收稿日期: 2020-01-06 录用日期: 2020-03-19

作者简介: 任心豪(1987—), 男, 河南新乡人, 博士, 副教授, 从事土壤污染修复研究。E-mail: renxinhao88@163.com

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(41703106); 陕西科技大学研究基金(2016BJ-37); 陕西省重点研发计划重点项目(2018ZDXM-SF-022)

Project supported: The Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (41703106); The Shaanxi University of Science & Technology Research Foundation (2016BJ-37); The Key Program of the Shaanxi Key Research and Development Plan (2018ZDXM-SF-022)

土壤是由固、液、气三相组成的复杂体系,是人类赖以生存和发展的最主要自然资源之一。随着人类社会经济的发展,受人类活动如污水灌溉、农药和化肥大量使用、采矿和冶炼等影响,我国土壤污染日趋严重。原环境保护部和国土资源部官方公布,我国约有1/5耕地受到不同程度污染,其中镉为主要污染物^[1]。土壤污染已对我国粮食安全造成严重威胁,若不合理控制,则污染物可通过食物链传递,给人体健康带来巨大风险^[2]。为保障农产品质量安全,我国出台了《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018),其中规定了农用地土壤污染风险筛选值和管制值,当土壤中重金属含量高于风险筛选值而低于风险管制值时,可采用农艺调控等措施保障农产品质量安全。

生物质炭是由农业废弃物在厌氧条件下经高温热解产生的一类富含碳的高聚物^[3]。由于其具有较大的比表面积、较高的有机碳含量、丰富的极性官能团和高灰分含量等性质,生物质炭添加到土壤中可显著改变土壤理化性质,增加作物产量,并对土壤中重金属表现出较强的吸附作用^[2,4-8]。大量研究表明,生物质炭添加到土壤中可在一定程度上降低土壤中重金属的生物有效性,进而降低作物对土壤中重金属的富集量^[2,9-11]。因此,生物质炭作为土壤改良剂既可提高作物产量,又可提高农产品质量安全,被认为是一种良好的重金属污染土壤的钝化剂。生物质炭主要通过两种途径降低土壤中重金属的生物有效性:一是生物质炭具有较强碱性,添加到中性或酸性土壤中可提高土壤pH值^[2,6],进而增强土壤对重金属的吸附能力,增加重金属氢氧化物沉淀的量;二是生物质炭对重金属具有较强的吸附能力,添加到土壤中可提高土壤对重金属的吸附能力^[2,6,12]。但是,以往关于生物质炭钝化土壤中重金属的研究多集中在酸性土壤^[2,6]。而关于生物质炭对碱性土壤中重金属的钝化效果研究较少。仅少数研究结果表明生物质炭可降低碱性土壤(pH=7.96~8.04)中重金属(如Cd、Cu、Ni、Pb等)的生物可利用性^[13-14]。Zhang等^[13]研究发现,生物质炭可显著降低碱性土壤(pH=8.23)中黑麦草富集Cd的量,但是在添加相同生物质炭量的条件下,黑麦草吸收Cd的量并未随着生物质炭的碱性增强而降低。

陕西省地理位置独特,拥有丰富的矿产资源,其中陕南地区金属矿产资源尤其丰富。矿产资源开发的同时,也导致了周边农田重金属污染严重,部分点位重金属含量超过《土壤环境质量 农用地土壤污染

风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)的筛选值甚至管制值^[15]。虽然土壤具有较强碱性,但是土壤重金属含量较高,部分农作物重金属含量严重超标,因此,对这部分重金属污染土壤进行修复具有重要意义。本研究以Cd污染的碱性土壤为受试对象,向污染土壤中添加商品化生物质炭,采用盆栽试验,研究生物质炭对Cd污染程度不同的碱性土壤的钝化效果。此外,采用化学提取法,研究不同提取剂对碱性土壤中Cd生物有效性的预测效果,以期为生物质炭修复碱性土壤提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自陕西科技大学园林绿化带表层(0~20 cm),质地为砂质黏壤土,pH值为8.7,有机质含量为2.23%,Cd含量为0.214 mg·kg⁻¹,自然风干后过2 mm筛,待用。生物质炭购自河南商丘三利新能源有限公司,由小麦秸秆在450℃限氧热解2 h制得,pH值为10.4,其他理化性质见文献[16]。油菜种子购自河北冀农种业有限公司,品种为“上海青”。

1.2 土壤染毒

取部分清洁土壤,加入一定浓度Cd(NO₃)₂溶液,搅拌均匀,自然晾干后与剩余未染毒土壤混匀,定期浇水搅拌,老化30 d^[12]。依据土壤环境质量标准(GB 15618—2018),土壤染毒浓度分别为筛选值的2、3、4、5倍和7倍,即浓度分别为1.2、1.8、2.4、3.0 mg·kg⁻¹和4.2 mg·kg⁻¹,对应的土壤分别标记为S1、S2、S3、S4和S5。

1.3 试验设计

试验设置空白组、对照组和试验组三组。其中不添加生物质炭的清洁土壤设为空白组,标记为S0,未添加生物质炭的染毒土壤设为对照组(S1、S2、S3、S4和S5),添加1%(m/m)生物质炭的染毒土壤设为试验组,分别标记为S1-BC、S2-BC、S3-BC、S4-BC和S5-BC。

将各处理土壤和生物质炭混匀后装入塑料盆中(盆口直径为15 cm,高20 cm),每盆中土净质量5 kg,每个处理设置3次重复,随机排列于温室中。

油菜种子经95%乙醇浸泡后育苗,待长出真叶后,选取长势相近、生长状态良好的油菜幼苗移栽到各盆中,每盆10颗幼苗,植株定期浇水,肥料(磷酸二氢钾,添加量为1.8 g·kg⁻¹土壤)作基肥一次性施入,生长50 d后收获。油菜分成地上和地下两部分,清洗干净并在-20℃下冷冻,置于冷冻干燥机中进行冷冻

干燥,至样品质量恒定。称取地上部分质量,计算每株油菜干物质生物量并测定油菜地上(可食用)部分Cd含量。

1.4 测定项目与方法

1.4.1 土壤指标

土壤pH值:利用pH计(PHS-3C,雷磁,上海精密科学仪器有限公司)分别测定空白组、对照组和试验组土壤pH值,固液比为1:2.5。

土壤Cd形态分布:利用BCR提取法对土壤中Cd进行形态分析,将Cd形态分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态四种形态,具体操作方法参考文献[10,17]。

1.4.2 植物中Cd含量测定

准确称取0.300 g植物样品于消解管中,采用优级纯HNO₃-H₂O₂(7:2)加热消解后,利用原子吸收分光光度计(ZEEnit 700P, Analytik Jena)测定。

1.4.3 吸附实验

采用序批式吸附平衡法研究生物质炭对土壤吸附能力的影响。以土壤和生物质炭-土壤混合物为吸附剂。取一定质量吸附剂加入到40 mL样品瓶中,同时加入40 mL 5 mmol·L⁻¹ CaCl₂溶液作为吸附背景液,旋紧盖子,置于摇床中,振荡条件为20 ℃、150 r·min⁻¹,连续振荡12 h后,加入一定量Cd储备液,使Cd初始浓度为0.2~35 mg·L⁻¹。旋紧盖子,继续恒温振荡24 h,之后于3 000 r·min⁻¹条件下常温离心30 min,取上清液,利用原子吸收分光光度计测定溶液中Cd含量。每个试验点均做3个平行。通过质量平衡法计算Cd的吸附量。利用Freundlich和Langmuir模型对吸附等温线数据进行拟合。

1.4.4 土壤中有效态Cd含量测定

利用文献报道比较多的提取剂提取土壤中有效态Cd^[9,18]。采用的提取剂分别为1 mol·L⁻¹ NH₄OAC、

0.05 mol·L⁻¹ CaCl₂、0.5 mol·L⁻¹ Mg(NO₃)₂、0.1 mol·L⁻¹ HCl和DTPA复合试剂(0.005 mol·L⁻¹ DTPA+0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂+0.1 mol·L⁻¹ 三乙醇胺)。

具体操作:分别准确称取2.50 g土样和25 mL某种提取剂于100 mL锥形瓶中,混匀,置于25 ℃、180 r·min⁻¹条件下水平振荡2 h,之后过滤,利用原子吸收分光光度计测定上清液中Cd含量,即为土壤中有效态Cd含量。另外,采用BCR法第一步提取出的量作为土壤中有效态Cd进行对比研究。

1.5 数据统计与分析

试验数据分析采用Excel 2010,数据间多重比较采用SPSS 17.0,作图采用Origin 8.5。

2 结果与分析

2.1 土壤中Cd形态分布

由表1可知,染毒后土壤Cd含量明显增加,而且染毒后土壤Cd含量与理论染毒浓度相差不大,S1~S3实际染毒浓度与理论染毒浓度无显著差异($P>0.05$),而S4和S5实际染毒浓度与理论染毒浓度存在显著差异($P<0.05$)。未染毒土壤Cd含量低于农用地土壤污染风险筛选值(0.6 mg·kg⁻¹,pH>7.5),染毒后土壤Cd含量是筛选值的2.2~8.5倍,其中S1~S4土壤中Cd含量低于农用地土壤污染风险管制值(4 mg·kg⁻¹,pH>7.5),而S5土壤Cd含量高于管制值。此外,S0土壤中Cd主要以弱酸提取态和残渣态存在,分别占总量的64.9%和25.0%;染毒土壤中Cd主要形态为弱酸提取态,占总量的75%以上。弱酸提取态主要指可交换态和碳酸盐结合态这两种形态。

2.2 生物质炭对土壤pH和吸附Cd能力的影响

由表2可知,本研究所用土壤的pH值为8.7,属于碱性土壤。外源Cd添加到土壤显著提高了土壤pH值,增加0.2~0.4个单位。生物质炭pH值为10.4,

表1 土壤中Cd含量及其形态分布(mg·kg⁻¹)
Table 1 Concentration and fractions of Cd in soils(mg·kg⁻¹)

土壤 Soil	理论浓度 Theoretical concentration	Cd总量 Total Cd	弱酸提取态 Acid soluble fraction	可还原态 Reducible fraction	可氧化态 Oxidizable fraction	残渣态 Residual fraction
S0	—	0.214±0.056	0.139±0.017	0.010 7±0.003 5	0.022 3±0.008 4	0.0535±0.024 1
S1	1.20	1.32±0.13	1.11±0.02	0.104±0.030	0.054 8±0.002 0	0.046 2±0.001 5
S2	1.80	1.92±0.32	1.47±0.13	0.267±0.024	0.098 3±0.001 2	0.083 3±0.012 3
S3	2.40	2.57±0.27	1.92±0.11	0.353±0.017	0.147±0.037	0.146±0.068
S4	3.00	3.42±0.13*	2.64±0.46	0.317±0.067	0.315±0.054	0.152±0.081
S5	4.20	5.07±0.41*	4.17±0.25	0.436±0.071	0.268±0.015	0.198±0.072

注:Cd含量数据为平均值±标准差;*表示实际染毒浓度(Cd总量)与理论浓度存在显著差异($P<0.05$)。下同。
Note:Cd concentration is Mean±SD; * indicates significant difference between theoretical concentration and total Cd amount ($P<0.05$). The same below.

表2 外源添加Cd和生物质炭对土壤pH值的影响
Table 2 Effects of application Cd and biochar on soil pH

S0	S1	S2	S3	S4	S5	S1-BC	S2-BC	S3-BC	S4-BC	S5-BC
8.7±0.1b	8.9±0.1a	9.0±0.1a	9.0±0.0a	9.0±0.1a	9.1±0.1a	8.7±0.1b	8.7±0.2b	8.7±0.1b	8.6±0.1b	8.7±0.1b

注:不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Different letters indicate significant difference among treatments ($P<0.05$). The same below.

按照1%(m/m)比例添加到Cd污染土壤后,降低了污染土壤的pH值,不同处理间不存在显著差异,而且与未染毒土壤(S0)pH值差异不显著。

Cd在土壤和生物质炭上的吸附等温线和相关拟合参数如图1和表3所示。Cd在生物质炭上的吸附等温线符合Freundlich模型($R^2>0.92$),而在土壤以及土壤-生物质炭混合体系上的吸附等温线符合Langmuir模型($R^2>0.99$)。生物质炭对Cd的吸附能力强于土壤对Cd的吸附能力。不同平衡浓度下,Cd在生物质炭上的 K_d 值是在土壤上的1.5~3.0倍。与土壤相比,生物质炭添加到土壤后,生物质炭和土壤混合体系对中高浓度Cd的吸附能力降低,而对低浓度Cd的吸附能力提高。如在 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 平衡浓度下,生物质炭添加到土壤后, K_d 值由 $555\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下降至 $434\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$,降幅为

21.8%;在较低平衡浓度下(如 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)生物质炭添加到土壤后,生物质炭和土壤混合体系对Cd的吸附能力提高了19.5%(K_d 值由 $1.23\times 10^3\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 提高至 $1.47\times 10^3\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

2.3 生物质炭对油菜生长和吸收Cd的影响

由图2A可知,与未污染土壤相比,Cd污染土壤中油菜生物量显著降低,最高降幅约25%。但Cd污染的5个处理(S1~S5)油菜生物量并不具有显著差异($P>0.05$)。与未添加生物质炭的Cd污染土壤相比,添加生物质炭的Cd污染土壤中油菜生物量有所增加。与S1相比,S1-BC油菜生物量增长了45.0%;而与S5相比,S5-BC油菜生物量仅提高了9.9%,两者差异不显著($P>0.05$)。这表明生物质炭添加到土壤中可在一定程度上缓解Cd污染对油菜生长的抑制作用。

由图2B可知,油菜地上部分吸收Cd的量随着土壤中Cd含量的增大而增高。与S0油菜吸收Cd的量($0.094\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)相比,S1~S5油菜吸收Cd的含量分别为0.362、0.621、0.712、1.13、1.34 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别增加了2.85、5.61、6.57、11.02、13.26倍。生物质炭添加到土壤中可在一定程度上降低油菜富集Cd的量,尤其是对低浓度Cd污染的土壤。与未添加生物质炭的土壤相比,添加生物质炭后油菜地上部分吸收Cd的量从 $0.362\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (S1)和 $0.621\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (S2)降低至 $0.215\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.511\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别下降了40.6%和17.7%。但对高浓度Cd污染土壤来说,如S3~S5,与

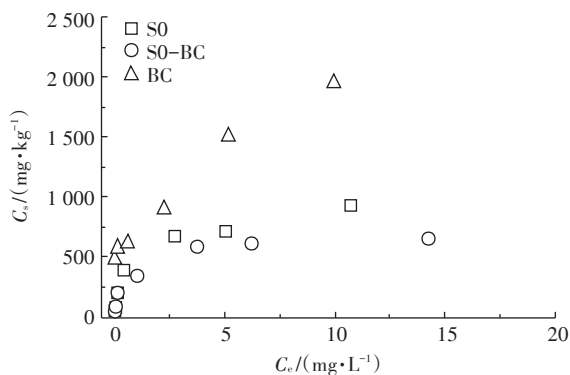


图1 Cd在土壤和生物质炭上的吸附等温线

Figure 1 Sorption isotherm of Cd on soil and biochar

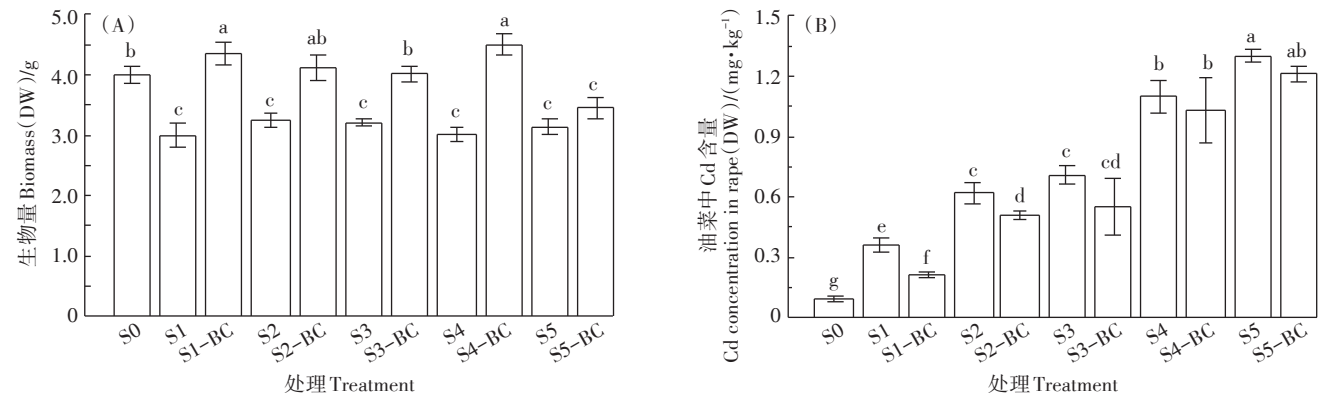
表3 Cd在不同吸附剂上的吸附等温线拟合参数

Table 3 The regression parameters of Cd sorption to different sorbents

吸附剂 Sorbent	Freundlich 方程 Freundlich equation			Langmuir 方程 Langmuir equation			$K_d/(\text{L}\cdot\text{kg}^{-1})$			
	n	K_f	R^2	$Q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	b	R^2	$0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
BC	0.351	825	0.922 2	1 000	16.7	0.552 8	3.67×10^3	1.49×10^3	825	185
S0	0.351	422	0.956 0	909	1.57	0.998 3	1.23×10^3	876	555	86
S0-BC	0.291	341	0.926 0	555	3.6	0.993 4	1.47×10^3	819	434	54
S0+BC	—	—	—	—	—	—	1.25×10^3	882	558	87

注:S0+BC对应的 K_d 值为Cd在S0-BC上的预测分配系数,即99%×Cd在S0上的 K_d +1%×Cd在BC上的 K_d ;Cd在BC上的 K_d 值利用Freundlich模型计算,在S0以及S0-BC上的 K_d 值利用Langmuir计算。

Notes: The K_d value of Cd to S0+BC is the predicted distribution coefficient by summing 99% of the K_d to S0 and 1% of the K_d to BC; The K_d of Cd to BC is calculated by Freundlich model, while the K_d of Cd to S0 and S0-BC are calculated by Langmuir model.



不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)
Different letters indicate significant difference among treatments ($P<0.05$)

图2 不同处理土壤中油菜生物量(A)和油菜地上部分Cd含量(B)

Figure 2 Effects of different treatments on rape biomass(A) and Cd concentration in ground part of rape(B)

未添加生物质炭相比,生物质炭的添加并未对油菜地上部分吸收Cd的量产生显著影响。

2.4 不同提取剂对碱性土壤中Cd的有效性预测对比

6种不同提取剂对土壤中Cd的提取结果见表4。总的来说,随着土壤中Cd含量的增加,不同提取剂提取Cd的量也在增加。酸性提取剂(如HCl、DTPA和BCR1)提取出Cd的量高于中性提取剂[如 NH_4OAC 、 CaCl_2 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$]。HCl提取出Cd的量高于DTPA,而且HCl和DTPA提取出Cd的量分别约占土壤总量的79%~85%和62%~79%。所研究的三种中性提取剂中, NH_4OAC 对土壤中Cd的提取能力最强,其次为 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 提取能力最弱。 NH_4OAC 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 CaCl_2 提取出Cd的量分别约占土壤总量的56%~70%、34%~39%、12.8%~31.2%。

根据提取态Cd含量与油菜吸收Cd含量之间的相关性(表4)可知,所研究的6种提取剂均可预测土壤中

Cd的生物有效性($R^2>0.80$),而且 CaCl_2 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 对土壤中Cd生物有效性的预测能力更强($R^2>0.95$)。但是除了 CaCl_2 ,其他提取剂提取出Cd的量均高于油菜地上部分吸收Cd的量(线性方程斜率 >1),而 CaCl_2 提取出Cd的量低于油菜地上部分吸收Cd的量。这表明利用这几种提取剂虽然能预测土壤中Cd的生物有效性,但是利用所研究的提取剂可能会高估(NH_4OAC 、BCR1、HCl和DTPA)或低估(CaCl_2)油菜吸收土壤中Cd的量。在所研究的6种提取剂中, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 提取出土壤中Cd的量与油菜吸收Cd的量更接近(线性方程为 $Y=1.23X+0.0167$, $n=4$, $R^2=0.9535$, $P=0.03$)。

3 讨论

根据《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018),土壤染毒后,S1~S4

表4 不同提取剂提取土壤中Cd含量及其与油菜地上部分富集Cd含量的相关性分析

Table 4 Results of extractable Cd in soils, and the linear correlation equation between extractable Cd concentrations in soils and Cd concentrations in the ground part of rape

提取剂 Extractant	土壤中提取态Cd含量 Concentration of extractable Cd in soil/(mg·kg ⁻¹)					线性回归方程 Linear regression equation	R ²
	S1	S2	S3	S4	S5		
NH_4OAC	0.751±0.021c	1.34±0.03b	1.57±0.41c	1.94±0.17c	3.23±0.32c	$Y=2.26X+0.0671$	0.893 6
CaCl_2	0.412±0.011e	0.464±0.11d	0.513±0.03e	0.560±0.030e	0.650±0.050e	$Y=0.242X+0.319$	0.962 9
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0.467±0.051d	0.756±0.01c	0.889±0.14d	1.21±0.46d	1.74±0.18d	$Y=1.23X+0.0167$	0.953 5
BCR1	1.11±0.02a	1.47±0.13a	1.92±0.11ab	2.64±0.46ab	4.17±0.25ab	$Y=2.97X+0.147$	0.903 1
HCl	1.15±0.01a	1.52±0.10a	2.12±0.20a	2.81±0.21a	4.31±0.37a	$Y=3.08X+0.119$	0.914 8
DTPA	1.02±0.02b	1.19±0.31b	1.78±0.24b	2.23±0.15b	4.02±0.24b	$Y=2.83X+0.253$	0.833 7

注:同列不同字母表示差异显著 ($P<0.05$)。
Note: Different letters in the same column indicate significant difference ($P<0.05$).

土壤中Cd含量低于农用地土壤污染风险管制值($4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{pH} > 7.5$), 而S5土壤Cd含量高于管制值, 这表明S1~S4土壤理论上可通过采用农艺调控措施保障农产品质量安全。由于所研究土壤为西北地区干旱土壤, pH值为8.7, 为典型的石灰性土壤, 因此, 土壤高pH值和高碳酸盐含量可能是导致土壤中Cd以弱酸提取态形式存在的主要原因。与未污染土壤相比, 外源Cd添加到土壤后土壤pH值显著升高(表2), 这可能是因为外源Cd进入到土壤中, 通过离子交换作用将土壤颗粒表面盐基离子(如 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)置换到土壤溶液中, 从而增加了土壤溶液的pH值。

生物质炭对溶液中Cd具有较强的吸附能力(图2和表3), 而且Cd在生物质炭上的吸附等温线非线性较强($n=0.351 < 1$, 表3), 表明生物质炭在Cd吸附过程中表面吸附占主要作用。研究表明生物质炭可通过离子交换作用、配位作用、Cd- π 等作用吸附溶液中的Cd^[7, 19-20]。但生物质炭添加到土壤后, 可提高混合体系(S0-BC)对低浓度Cd的吸附能力, 而降低对高浓度Cd的吸附能力(表3)。假设生物质炭和土壤混合后不发生相互作用, 混合体系对Cd的吸附作用应该是土壤和生物质炭对Cd吸附作用的加和。由表3可以看出, 当生物质炭与土壤不发生相互作用时, Cd在混合体系(S0+BC)上的分配系数(K_d)的预测值, 在低浓度时(如 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)低于实测值, 而在高浓度时(如 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)高于实测值, 这可能是由于生物质炭与土壤混合后发生了相互作用, 而且这种相互作用可促进生物质炭-土壤混合体系对低浓度Cd的吸附, 但可抑制对高浓度Cd的吸附。预测土壤中Cd生物有效性的提取剂能够较好反映植物利用Cd的难易程度, 也可在一定程度上反映根际溶液中Cd的可能浓度。结合表4, 不同提取剂提取出的土壤中Cd的量均超过 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而在该平衡浓度下, Cd在S0上的 K_d 值高于Cd在S0-BC上的 K_d 值, 表明与未添加生物质炭的土壤相比, 生物质炭-土壤体系中油菜吸收Cd的量降低, 并不是由于生物质炭添加促进了土壤对Cd吸附能力。此外, 由表2可以看出, 生物质炭添加到Cd污染土壤中不同程度地降低了土壤的pH值。由于碳酸盐结合态对土壤pH值变化敏感, 降低土壤pH可导致该部分重金属重新释放而被作物吸收^[21]。因此, 生物质炭降低碱性土壤中油菜吸收Cd的量并非通过提高土壤pH值和吸附能力实现的, 这与文献中报道的生物质炭降低中性或酸性土壤中Cd有效性的作用机理不同^[2, 6]。

植物对土壤中重金属的吸收能力与土壤中重金属的存在形态密不可分, 减少重金属由土壤溶液向土壤颗粒迁移是降低重金属植物有效性的前提。生物质炭添加到土壤中, 可通过吸附作用显著降低土壤溶液中重金属含量, 导致重金属水溶态或弱酸提取态含量降低, 这是生物质炭影响重金属形态分布的直接作用, 但是生物质炭在降低土壤中重金属弱酸提取态含量的同时, 也不同程度地降低或提高了重金属的可还原态、可氧化态或残渣态的含量^[9, 22-24]。通过计算发现生物质炭上吸附的重金属的量低于重金属弱酸提取态降低的量^[9], 这表明生物质炭对重金属吸附的直接作用难以解释对重金属形态转化的机理。因此, 生物质炭可能主要通过两个途径影响重金属的形态转化: ①生物质炭通过吸附直接作用于土壤溶液中的重金属; ②生物质炭通过影响土壤颗粒性质间接作用于土壤颗粒上的重金属, 使其释放到土壤溶液中而重新分布。控制重金属在土壤固-液相间平衡的因子十分复杂, 研究表明土壤pH值、有机质含量与结构、氧化还原电位、矿物成分与类型以及其他可溶性成分的浓度等都会影响土壤重金属的固-液平衡和植物有效性^[25]。而且大量研究表明生物质炭添加到土壤中能对土壤理化性质、微生物群落结构和矿物转化造成影响^[26-29]。土壤胶体表面的电荷密度和电荷数直接影响重金属可交换态的含量与结合的强度, 而胶体表面电荷数与土壤的pH值和有机质含量密切相关^[25], 因此, 生物质炭通过影响土壤pH值和有机质含量间接影响了土壤胶体特性; 土壤中碳酸盐的转化本质上是化学沉淀与溶解过程, 而土壤微生物和土壤空气含量影响着这种化学过程的平衡^[25]。许仁智^[30]研究发现淡灰钙土壤中添加生物质炭后土壤中碳酸盐含量发生变化, 而且土壤碳酸盐含量与生物质炭类型和生物质炭处理水平有关。土壤中铁锰氧化物由于具有较大的比表面积和较多活性点位, 对土壤中重金属具有吸附和转化功能。土壤中铁和锰价态之间的相互转化除了与土壤Eh有关外, 还与微生物活动密切相关。当土壤处于富氧状态时, Fe(II) 转化为 Fe(III) , Fe(III) 以无定型铁矿物或水铁矿形式存在, 对重金属有较强的吸附作用。因此, 生物质炭改变土壤理化性质, 如pH值、有机质含量、微生物群落结构、土壤通气性能等, 从而对土壤中重金属的迁移转化造成影响, 进而影响土壤中重金属的生物有效性。可见, 需要进一步研究生物质炭对影响重金属结合的关键组分(如有机质、铁锰氧化物等)的转化作用。

4 结论

(1) 生物质炭对Cd具有较强的吸附能力,添加到碱性土壤后,可增强土壤对低浓度Cd的吸附,但抑制了土壤对高浓度Cd的吸附。

(2) 生物质炭添加到Cd污染土壤中提高了油菜的生物量,而且对低浓度Cd污染土壤中油菜生物量的提升作用更显著。

(3) 生物质炭添加到土壤后,生物质炭和土壤混合体系中油菜富集Cd的量显著降低,但随着土壤中Cd浓度的提高,生物质炭对油菜富集Cd的抑制作用逐渐下降。

(4) 所研究的6种提取剂均能有效预测土壤中有有效态Cd的量,其中 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 提取出Cd的量与油菜富集Cd的量最接近。

(5) 综合来看,生物质炭可降低碱性土壤中油菜吸收Cd的量,但并非通过提高土壤pH值和吸附能力来实现。

参考文献:

- [1] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京: 环境保护部,国土资源部, 2014. Ministry of Environment Protection of the PRC, Ministry of Land and Resources of PRC. Bulletin of the national survey of soil pollution[R]. Beijing: Ministry of Environment Protection of the PRC, Ministry of Land and Resources of PRC, 2014.
- [2] Hamid Y, Tang L, Sohail M, et al. An explanation of soil amendments to reduce cadmium phytoavailability and transfer to food chain[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 660:80–96.
- [3] Xiao X, Chen B L. A direct observation of the fine aromatic clusters and molecular structures of biochars[J]. *Environment Science & Technology*, 2017, 51(10):5473–5482.
- [4] Li H Y, Ye X X, Geng Z G, et al. The influence of biochar type on long-term stabilization for Cd and Cu in contaminated paddy soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304:40–48.
- [5] Melo L C A, Puga A P, Coscione A R, et al. Sorption and desorption of cadmium and zinc in two tropical soils amended with sugarcane-straw-derived biochar[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(1):226–234.
- [6] Zhu X M, Chen B L, Zhu L Z, et al. Effects and mechanisms of biochar-microbe interactions in soil improvement and pollution remediation: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227:98–115.
- [7] Xia Y, Yang T X, Zhu N M, et al. Enhanced adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$ onto modified hydrochar: Modeling and mechanism analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 288:121593.
- [8] Trakal L, Bingol D, Pohorely M, et al. Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: Engineering implications[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 171:442–451.
- [9] Bian R J, Joseph S, Cui L Q, et al. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 272:121–128.
- [10] Cui L Q, Pan G X, Li L Q, et al. Continuous immobilization of cadmium and lead in biochar amended contaminated paddy soil: A five-year field experiment[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 93:1–8.
- [11] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99:19–33.
- [12] Xu P, Sun C X, Ye X Z, et al. The effect of biochar and crop straws on heavy metal bioavailability and plant accumulation in a Cd and Pb polluted soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 132:94–100.
- [13] Zhang G X, Guo X F, Zhao Z H, et al. Effects of biochars on the availability of heavy metals to ryegrass in an alkaline contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218:513–522.
- [14] Janus A, Waterlot C, Heymans S, et al. Do biochars influence the availability and human oral bioaccessibility of Cd, Pb, and Zn in a contaminated slightly alkaline soil?[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2018, 190(4):218.
- [15] 王力, 杨亚提, 王爽, 等. 陕西省采矿业污染农田土壤中Cd、Pb的释放特征[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2015, 43(7):192–200. WANG Li, YANG Ya-ti, WANG Shuang, et al. Release characteristics of Cd and Pb from mining contaminated farmland soil in Shaanxi[J]. *Journal of Northwest A&F University (Nat Sci Ed)*, 2015, 43(7):192–200.
- [16] 悦飞雪, 李继伟, 王艳芳, 等. 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[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(10):2118–2126. YUE Fei-xue, LI Ji-wei, WANG Yan-fang, et al. Effects of soil amendments with stalk-derived biochar and chicken manure on the growth and Cd uptake of maize under Cd stress[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(10):2118–2126.
- [17] Mi Y Z, Zhan F D, Li B, et al. Distribution characteristics of cadmium and lead in particle size fractions of farmland soils in a lead-zinc mine area in southwest China[J]. *Environmental Systems Research*, 2018, 7(1):14.
- [18] 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, 168:245–251.
- [19] Cui X Q, Fang S Y, Yao Y Q, et al. Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by *Canna indica* derived biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 562:517–525.
- [20] Li B, Yang L, Wang C Q, et al. Adsorption of $\text{Cd}(\text{II})$ from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes[J]. *Chemosphere*, 2017, 175:332–340.
- [21] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 二版. 北京: 科学出版社, 2010:187–203. CHEN Huai-man. Environmental soil science[M]. 2nd Edition. Beijing: Science Press, 2010:187–203.

- [22] 安梅, 董丽, 张磊, 等. 不同种类生物炭对土壤重金属镉铅形态分布的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(5):892-898. AN Mei, DONG Li, ZHANG Lei, et al. Influence of different kinds of biochar on Cd and Pb forms in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(5):892-898.
- [23] 高瑞丽, 朱俊, 汤帆, 等. 水稻秸秆生物炭对镉、铅复合污染土壤中重金属形态转化的短期影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(1):251-256. GAO Rui-li, ZHU Jun, TANG Fan, et al. Fractions transformation of Cd,Pb in contaminated soil after short-term application of rice straw biochar[J]. *Journal of Environmental Science*, 2016, 36(1):251-256.
- [24] 王海波, 尚艺婕, 史静. 生物质炭对土壤镉形态转化的影响[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(4):22-26. WANG Hai-bo, SHANG Yi-jie, SHI Jing, et al. Influence of biochar on the transformation of soil cadmium form[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 39(4):22-26.
- [25] 张乃明. 重金属污染土壤修复理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2019:82-85. ZHANG Nai-ming. Theory and practice of remediation of heavy metal contaminated soil[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2019:82-85.
- [26] Sun F F, Lu S G. Biochars improve aggregate stability, water retention, and pore-space properties of clayey soil[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2014, 177(1):26-33.
- [27] Muhammad N, Dai Z M, Xiao K C, et al. Changes in microbial community structure due to biochars generated from different feedstocks and their relationships with soil chemical properties[J]. *Geoderma*, 2014, 226/227:270-278.
- [28] Kelly C N, Peltz C D, Staton M, et al. Biochar application to hardrock mine tailings: Soil quality, microbial activity, and toxic element sorption[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 43:35-48.
- [29] Hardie M, Clothier B, Bound S, et al. Does biochar influence soil physical properties and soil water availability? [J]. *Plant and Soil*, 2013, 376(1/2):347-361.
- [30] 许仁智. 生物炭对Cd/Pb污染淡灰钙土土壤特性、重金属形态及生物有效性的影响及其机制[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2016:5-12. XU Ren-zhi. Effects of biochars on soil properties, form speciation and phytovailability of heavy metals in Cd/Pb contaminated light sierozem and mechanisms[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2016:5-12.