

DOI:10.13869/j.cnki.rswc.2023.02.042.

汪洋, 艾艳梅, 陈泓璐, 等. 生物炭对铜矿区排土场污染土壤理化性质和重金属形态的影响[J]. 水土保持研究, 2023, 30(2): 444-450.

WANG Yang, AI Yanmei, CHEN Honglu, et al. Effects of Biochar on the Physical and Chemical Properties and Heavy Metal Forms of Polluted Soil in the Dump of Copper Mining Area[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2023, 30(2): 444-450.

生物炭对铜矿区排土场污染土壤理化性质和 重金属形态的影响

汪洋, 艾艳梅, 陈泓璐, 张辰阳, 徐晓阳, 冯今萍, 周际海

(安徽师范大学 生态与环境学院 皖江流域退化生态系统的恢复与重建省部共建协同创新中心, 安徽 芜湖 241002)

摘要:为了探讨在重金属胁迫下,不同用量(0, 1%, 2%, 4%)生物炭对土壤 pH、有机碳、全氮、全磷以及重金属形态的影响,以铜矿区排土场污染土壤为研究对象,开展室内盆栽试验。结果表明:与对照 K 相比,在不同剂量生物炭处理下,土壤 pH、有机碳、全 N 和全 P 增幅分别为 3.5%~23.0%、5.6%~13.2%、2.9%~6.8% 和 3.4%~9.5%, 酸溶态 Cd、Pb、Cu 和 Zn 含量降幅分别为 65.5%~71.2%、49.9%~71.5%、34.6%~50.6% 和 45.3%~52.1%, 可还原态 Cd、Pb、Cu 和 Zn 含量降幅分别为 71.5%~74.3%、44.4%~63.6%、38.5%~57.8% 和 29.1%~39.1%, 可氧化态 Cd 含量降幅为 15.6%~36.9%, 可氧化态 Pb、Cu 和 Zn 含量增幅分别为 16.9%~20.5%、3.9%~26.0% 和 18.8%~55.9%, 残渣态 Cd、Pb、Cu 和 Zn 含量增幅分别为 42.4%~44.2%、11.0%~23.5%、15.0%~37.9% 和 20.0%~41.9%。添加生物炭可以提高土壤 pH, 增加土壤有机碳和全氮含量, 对土壤全磷含量也略有增加, 但无显著性影响, 降低酸溶态和可还原态 Cd、Pb、Cu 和 Zn 含量, 降低可氧化态 Cd 含量, 增加可氧化态 Pb、Cu 和 Zn 含量及残渣态 Cd、Pb、Cu 和 Zn 含量。因此,生物炭可改善红壤矿区污染土壤的理化性质,并明显影响土壤重金属形态,是红壤矿区重金属污染土壤修复的一种理想调理剂。

关键词:环境学; 生物炭; 重金属污染; 土壤理化性质; 重金属形态

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2023)02-0444-07

Effects of Biochar on the Physical and Chemical Properties and Heavy Metal Forms of Polluted Soil in the Dump of Copper Mining Area

WANG Yang, AI Yanmei, CHEN Honglu, ZHANG Chenyang,

XU Xiaoyang, FENG Jinping, ZHOU Jihai

(Collaborative Innovation Center of Recovery and Reconstruction of Degraded Ecosystem in Wanjiang Basin Co-founded by Anhui Province and Ministry of Education, School of Ecology and Environment, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241002, China)

Abstract: In order to study the effects of different doses (0, 1%, 2%, 4%) of biochar on soil pH, organic carbon, total nitrogen, total phosphorus and heavy metal morphology under heavy metal stress, an indoor pot experiment was conducted by using the polluted soil in the dump of copper mining area. The results showed that under different doses of biochar treatment, compared with the control K, soil pH, organic carbon, total N and total P increased by 3.5%~23.0%, 5.6%~13.2%, 2.9%~6.8% and 3.4%~9.5%, respectively, and acid soluble Cd, Pb, Cu and Zn contents decreased by 65.5%~71.2%, 49.9%~71.5%, 34.6%~50.6% and 45.3%~52.1%, respectively, the reducible Cd, Pb, Cu and Zn contents decreased by

收稿日期: 2022-02-07

修回日期: 2022-02-27

资助项目: 国家自然科学基金项目“秸秆及其生物质炭还田提升旱地红壤地力的差异与机理研究”(41661065); 安徽省科技厅自然科学资助项目“生物质炭—微生物—水稻联合修复与高效利用富硒高镉土壤研究”(2108085MD128); 安徽高校协同创新项目“皖江流域重点河湖水生动物多样性分布格局”(GXXT-2020-075)

第一作者: 汪洋(1997—), 女, 安徽宿州人, 在读硕士研究生, 主要从事重金属污染土壤修复研究。E-mail: wangyangl_2@163.com

通信作者: 周际海(1973—), 男, 安徽和县人, 博士, 教授, 主要从事环境污染修复研究。E-mail: zhoujihai2006@163.com

<http://stbcj.paperonce.org>

71.5%~74.3%, 44.4%~63.6%, 38.5%~57.8% and 29.1%~39.1%, respectively, the oxidizable Cd content decreased by 15.6%~36.9%, and the oxidizable Pb, Cu and Zn contents increased by 16.9%~20.5%, 3.9%~26.0% and 18.8%~55.9%, respectively, and the residual Cd, Pb, Cu and Zn contents increased of by 42.4%~44.2%, 11.0%~23.5%, 15.0%~37.9% and 20.0%~41.9%, respectively; the addition of biochar could increase soil pH, soil organic carbon and total nitrogen content, and also slightly increased but did not significantly affect soil total phosphorus content; it could also reduce acid-soluble and reducible Cd, Pb, Cu and Zn contents, decrease the oxidizable Cd content, increase the oxidizable Pb, Cu and Zn contents and the residue Cd, Pb, Cu and Zn contents. Addition of biochar can improve the physical and chemical properties of contaminated soil, significantly affect the forms of heavy metals in red soil mining areas. Biochar is an ideal conditioner for the remediation of heavy metal contaminated soil in red soil mining areas.

Keywords: environmental science; biochar; heavy metal pollution; soil physical and chemical properties; forms of heavy metals

人类为了改善自身生活条件而不断开发地球资源,在工农业生产总值快速增长的同时,我们的生存环境(包括水、土、气、生等)也在不断的恶化。土壤作为人类生活福祉的主要依靠,在人类活动中占据着重要地位,也是人类生存的基础。工业“三废”的排放、城市生活污水和垃圾的产生以及含重金属农药、化肥的不合理使用,都导致了土壤环境的恶化。重金属污染是土壤环境恶化原因之一,重金属通常是指比重在 4 以上的金属,有 Pb, Ni, Hg, Zn, Cd, As, Cr 等,其中 Cd, Hg, Ni, Cu 和 Pb 是影响农用地质量的主要污染物^[1]。粗略统计,我国大约有 330 个重金属重度污染区,其土壤中的重金属含量已经严重超出正常水平。研究表明^[2],造成土壤重金属污染的主要原因是采矿。江西城门山铜矿场地大量矿石的采集与堆积,经风化侵蚀作用,在土壤中产生大量重金属。这些重金属不仅会被植物吸收进入食物链循环,还会随着扬尘、雨水进入大气、土壤和水体,造成土壤酸化,最终导致土壤中大量营养元素流失,同时还会释放、迁移和活化更多的重金属^[3]。土壤重金属污染具有隐蔽性、持久性和不可逆性等特点,重金属污染不仅会导致作物减产,同时也会随着食物链累积,对人体健康产生不可忽视的影响^[4]。因此重金属污染土壤的修复是一项具有挑战性的任务。常用的污染土壤修复技术主要分为三大类:物理修复、化学修复和生物修复^[5]。其中原位钝化修复重金属污染土壤技术因其成本低廉、操作简单、易于推广等诸多优点而被众多科学家广泛研究。钝化修复中钝化剂的选择也是土壤修复的关键环节,钝化剂分为无机类钝化剂和有机类钝化剂,有机废物和生物炭是目前使用最广泛的有机类钝化剂。

生物炭作为一种极具潜力的改良剂,具有价格低廉、原料易得、功能全面、污染较低等多种优点,其可

通过改善土壤理化性质、增强土壤肥力、修复重金属污染土壤等多种途径对土壤进行修复和改良^[6]。生物炭(biochar)是由农作物秸秆、各类木屑、动物粪便等,在完全或不完全缺氧的条件下,以及相对较高的温度下经热解炭化形成的一种含碳量非常丰富的、性质特别稳定的固体物质^[7]。生物炭具有非常丰富的孔隙结构,可给微生物提供更多的栖息地,当其施入土壤时,还可以改善土壤理化性质。多数学者研究表明,生物炭在改善微生物生存环境的同时,还会增强微生物活性、增加微生物群落丰度和多样性^[8]。但也有研究发现,生物炭在高温裂解的过程中会产生多环芳烃、挥发性有机物和环境持久性自由基^[9],这些物质都会随着生物炭的施加进入土壤,对土壤微生物产生毒害作用。生物炭还具有强烈的吸附作用,不仅可以吸附养分,还可以吸附重金属,因此可用于重金属污染土壤的修复^[10]。

目前生物炭对重金属污染土壤的修复功能已经得到了学者们的认可,并且在学术界得到了重视。例如,王昆艳等^[11]研究表明施加生物炭可降低三七连作土壤中有效态的铅含量,增加稳定态的铅含量,同时还可缓解三七连作障碍。朱一丹^[12]发现生物炭的添加可提高土壤对 Cd^{2+} 的吸附能力,且随着 pH 的上升,对 Cd^{2+} 的吸附量逐渐增加,当 pH 到达 8 时,可达最大吸附量。徐振涛等^[13]发现生物炭的施加不仅可降低土壤中 77.5%~87.1% 有效态汞的含量,还可抑制水稻各部位对汞的积累,降低水稻对土壤中汞的富集能力。Mansoor 等^[14]研究表明,生物炭可通过影响土壤 pH, CEC, 有机质和矿物组成来增加对重金属的吸附能力。Alam 等^[15]研究表明,在矿区污染土壤中施加不同剂量的生物炭(3%, 6%, 9%)并种植番茄,不仅促进了番茄植株的生长,也减少了番茄果实对重金属的积累,其中 6% 生物炭处理的番茄

果实的重金属积累量最低。基于此,本研究采用室内培养的方式,利用江西城门山铜矿污染土壤作为研究对象,添加不同剂量的生物炭,研究不同剂量生物炭对污染土壤理化性质、重金属形态及含量的影响,以期为合理利用生物炭对矿区废弃场地的治理提供理论基础和实践指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤(0—20 cm)取自于江西城门山铜矿排土场,其基本理化性质如下:pH 为 3.85,有机碳含量为 10.79 g/kg,全 N 含量为 0.94 g/kg,全 P 含量为 1.17 g/kg。Cd、Pb、Cu、Zn 含量分别为 4.41 mg/kg, 122.53 mg/kg, 372.44 mg/kg, 328.57 mg/kg,均高于农用地土壤污染风险管制值^[16]。

生物炭购于河南省商丘三利新能源公司。以小麦秸秆为原料,于 350~500℃ 厌氧条件下制得。生物炭的基本理化性质如下:pH 为 10.35,有机碳含量为 467.20 g/kg,全 N 含量为 5.90 g/kg,全 P 含量为 14.43 g/kg,全 K 含量为 11.56 g/kg。Cd、Pb、Cu、Zn 含量分别为 8.75 mg/kg, 17.63 mg/kg, 24.75 mg/kg, 52.79 mg/kg。

1.2 试验设计

以江西城门山铜矿排土场污染土壤为研究对象,共设置 4 个不同剂量生物炭处理,即 K(矿区污染土壤)作为对照, KC₁(矿区污染土壤 + 1% 生物炭), KC₂(矿区污染土壤 + 2% 生物炭)和 KC₃(矿区污染土壤 + 4% 生物炭)。根据试验设计将生物炭一次性施入土壤混匀后,取 1 kg 置于盆内。每个处理设置 5 个重复,共 20 盆。每天通过称重法用超纯水调节土壤含水量为饱和含水量的 60%,培养 180 d 后,采集土壤分析土壤理化性质、重金属形态及含量。

1.3 测定方法

1.3.1 土壤理化性质的测定 土壤 pH 采用电位法,有机碳采用重铬酸钾氧化—外加热法,全 N 采用半微量凯氏法,全 P 采用碱熔融—钼锑抗比色法测定^[17]。

1.3.2 重金属形态及含量的测定 土壤重金属形态及其含量采用改进后的 BCR 顺序提取法提取并用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测定^[18]:称量 1.00 g 土样于 50 ml 离心管内,酸溶态重金属采用 0.11 mol/L 乙酸提取;可还原态重金属采用 0.5 mol/L 盐酸羟胺(NH₂OH·HCl) (pH=2.0)提取;可氧化态重金属采用 30% 双氧水和 1 mol/L 的醋酸铵提取;残渣态重金属采用 6 mol/L 盐酸和 14 mol/L 硝酸提取。

1.4 数据统计与分析

数据采用 Microsoft Excel 2013 进行数据整理并作图,不同处理间差异采用 SPSS 19.0 进行单因素(One-way ANOVA)方差分析,利用 LSD 法进行显著性差异检验 ($p < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 对排土场污染土壤理化性质的影响

各处理土壤的 pH 大小顺序为 KC₃ > KC₁ > K > KC₂(图 1A)。KC₁ 的土壤 pH 比对照 K 增加了 3.5%, KC₂ 的土壤 pH 比对照 K 降低了 0.9%, KC₃ 的土壤 pH 比对照 K 显著增加了 21.9% ($p < 0.05$)。KC₃ 的土壤 pH 比 KC₂ 显著增加 23.0% ($p < 0.05$)。中低剂量(1%, 2%)生物炭的施加对土壤 pH 的提升不显著,高剂量(4%)生物炭的施加显著提升了土壤 pH,达到改善酸性土壤的目的。

各处理土壤有机碳含量大小顺序为 KC₂ > KC₃ > KC₁ > K(图 1B)。KC₁、KC₂ 和 KC₃ 的土壤有机碳含量比对照 K 分别显著增加了 5.6%, 13.2% 和 13.1% ($p < 0.05$)。KC₂ 的土壤有机碳含量比 KC₁ 显著增加了 7.2% ($p < 0.05$)。生物炭的施加可以提高土壤有机碳含量,中高剂量生物炭(2%, 4%)的施加对土壤有机碳含量的增加作用更大。

各处理土壤全 N 含量的大小顺序为 KC₃ > KC₂ > KC₁ > K(图 1C)。KC₁、KC₂ 和 KC₃ 的土壤全 N 含量比对照 K 分别显著增加了 2.9%, 3.2% 和 6.8% ($p < 0.05$)。KC₃ 的土壤全 N 含量比 KC₂ 显著增加了 3.5% ($p < 0.05$)。生物炭的施加可以显著增加土壤全 N 含量,其中高剂量生物炭(4%)对土壤全 N 含量的提升效果更佳。

各处理土壤全 P 含量大小顺序为 KC₃ > KC₂ > K > KC₁(图 1D),但 KC₁、KC₂ 和 KC₃ 与对照 K 间的土壤全 P 含量并无显著差异, KC₁ 的土壤全 P 含量比对照 K 降低了 4.45%, KC₂ 和 KC₃ 的土壤全 P 含量比对照 K 分别增加了 3.4% 和 9.5%。生物炭的施加对土壤全 P 含量无显著促进或抑制作用。

2.2 对排土场污染土壤中重金属形态和含量的影响

对照 K 土壤的酸溶态 Cd 含量最高,生物炭的施加降低了土壤酸溶态 Cd 含量(表 1), KC₁、KC₂ 和 KC₃ 土壤酸溶态 Cd 含量比对照 K 分别显著降低了 71.2%, 65.6% 和 65.5% ($p < 0.05$);对照 K 土壤可还原态 Cd 含量最高,生物炭的施加降低了土壤可还原态 Cd 含量, KC₁、KC₂ 和 KC₃ 土壤可还原态 Cd 的含量比对照 K 分别显著降低了 74.2%, 71.5% 和 72.3% ($p < 0.05$);对照 K 土壤可氧化态 Cd 含量最高, KC₁ 和 KC₂ 土壤可氧化态 Cd 含量比对照 K 分别显著降

低了 36.9%和 21.9% ($p<0.05$); KC_1 土壤残渣态 Cd 含量最高,生物炭的添加增加了土壤残渣态 Cd 含

量, KC_1 、 KC_2 和 KC_3 土壤残渣态 Cd 含量比对照 K 分别显著升高了 44.2%,42.4%和 43.2% ($p<0.05$)。

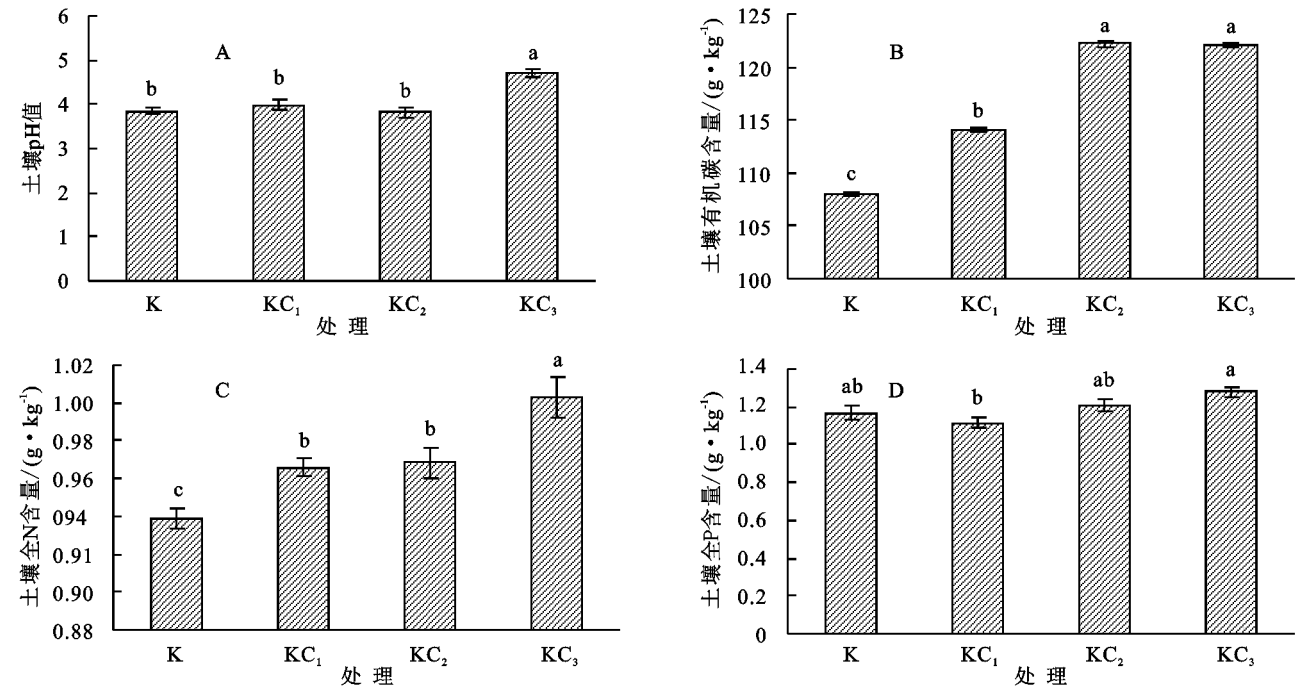


图 1 生物炭对排土场污染土壤 pH、有机碳、全 N、全 P 含量的影响

表 1 生物炭对排土场污染土壤中重金属形态和含量的影响

重金属	处理	酸溶态/(mg·kg ⁻¹)	可还原态/(mg·kg ⁻¹)	可氧化态/(mg·kg ⁻¹)	残渣态/(mg·kg ⁻¹)
Cd	K	0.750±0.011a	0.820±0.014a	0.160±0.002a	2.522±0.040b
	KC ₁	0.216±0.011c	0.212±0.008c	0.101±0.003b	3.635±0.026a
	KC ₂	0.258±0.009b	0.234±0.017bc	0.125±0.007b	3.590±0.019a
	KC ₃	0.259±0.009b	0.227±0.013bc	0.135±0.004ab	3.610±0.063a
Pb	K	0.461±0.058a	22.494±0.828a	3.337±0.100b	29.662±0.569b
	KC ₁	0.132±0.022b	10.544±0.349c	3.932±0.102a	32.916±0.811ab
	KC ₂	0.176±0.056b	12.498±0.401b	3.902±0.182a	36.645±0.657a
	KC ₃	0.231±0.036b	8.194±0.440d	4.022±0.099a	35.153±0.570a
Cu	K	52.308±0.466a	55.905±1.285a	109.090±9.613b	121.080±4.081c
	KC ₁	25.850±0.803c	29.276±1.213bc	137.440±4.523a	139.180±4.546b
	KC ₂	32.367±1.635b	34.390±1.938b	113.310±5.802b	161.700±3.726a
	KC ₃	34.191±1.816b	23.576±3.203c	101.190±2.946b	166.910±7.745a
Zn	K	80.143±0.319a	32.625±0.783a	17.438±0.469d	72.715±2.601c
	KC ₁	38.596±0.326c	19.877±0.411c	20.707±0.159c	87.260±2.223b
	KC ₂	43.833±0.997b	21.106±0.268bc	23.498±0.667b	95.670±0.996ab
	KC ₃	38.356±1.465c	23.141±0.924b	27.192±0.251a	103.210±3.689a

注:不同字母表示处理间存在显著性差异($p<0.05$),样品重复数 $n=5$ 。

对照 K 土壤酸溶态 Pb 含量最高,生物炭的施加降低了酸溶态 Pb 含量(表 1)。 KC_1 、 KC_2 和 KC_3 土壤酸溶态 Pb 含量比对照 K 分别显著降低了 71.5%, 61.8%和 49.9% ($p<0.05$);对照 K 土壤可还原态 Pb 含量最高,生物炭的施加降低了可还原态 Pb 含量, KC_1 、 KC_2 和 KC_3 土壤可还原态 Pb 含量比对照 K 分别显著降低了 53.1%,44.4%和 63.6% ($p<0.05$)。

KC_3 土壤可氧化态 Pb 含量最高, KC_1 、 KC_2 和 KC_3 土壤可氧化态 Pb 含量比对照 K 分别显著增加了 17.8%,16.9%和 20.5% ($p<0.05$)。 KC_2 土壤残渣态 Pb 含量最高,对照 K 土壤残渣态 Pb 含量最低, KC_2 和 KC_3 土壤残渣态 Pb 含量比对照 K 分别显著增加了 23.5%和 18.5% ($p<0.05$)。

对照 K 土壤酸溶态 Cu 含量最高, KC_1 、 KC_2 和

KC₃土壤酸溶态 Cu 含量比对照 K 分别显著降低了 50.6%, 38.1% 和 34.6% ($p < 0.05$) (表 1); 对照 K 土壤可还原态 Cu 含量最高, KC₁, KC₂ 和 KC₃ 土壤可还原态 Cu 含量比对照 K 分别显著降低了 47.6%, 38.5% 和 57.8% ($p < 0.05$)。KC₁ 土壤可氧化态 Cu 含量最高, KC₁ 土壤可氧化态 Cu 含量比对照 K 显著增加了 26.0% ($p < 0.05$), KC₂ 土壤可氧化态 Cu 含量比对照 K 增加了 3.9%, KC₃ 土壤可氧化态 Cu 含量比对照 K 降低了 7.2%; KC₃ 土壤残渣态 Cu 含量最高, KC₁, KC₂ 和 KC₃ 土壤残渣态 Cu 含量比对照 K 分别显著增加了 15.0%, 33.6% 和 37.9% ($p < 0.05$)。

对照 K 土壤酸溶态 Zn 含量最高, KC₁, KC₂ 和 KC₃ 土壤酸溶态 Zn 含量比对照 K 分别显著降低了 51.8%, 45.3% 和 52.1% ($p < 0.05$) (表 1); 对照 K 土壤可还原态 Zn 含量最高, KC₁, KC₂ 和 KC₃ 土壤可还原态 Zn 含量比对照 K 分别显著降低了 39.1%, 35.3% 和 29.1% ($p < 0.05$); KC₃ 土壤可氧化态 Zn 含量最高, 生物炭的施加增加了可氧化态 Zn 含量, KC₁, KC₂ 和 KC₃ 土壤可氧化态 Zn 含量比对照 K 分别显著增加 18.8%, 34.8% 和 55.9% ($p < 0.05$); KC₃ 土壤残渣态 Zn 含量最高, KC₁, KC₂ 和 KC₃ 土壤残渣态 Zn 含量比对照 K 分别显著增加 20.0%, 31.6% 和 41.9% ($p < 0.05$)。

3 讨论

土壤的不同 pH 会影响土壤阳离子交换量, 进一步影响土壤缓冲能力, 生物炭被视作是酸性土壤的改良剂, 可提高土壤 pH。韩邵强等^[19]在江苏典型潮土中施用不同质量的生物炭发现生物炭有中和土壤酸度的能力, 可达到提高酸性土壤 pH 的目的。本研究结果同样表明, 生物炭可以提高土壤 pH, 这与目前的主流观点一致。一方面是因为生物炭自身呈碱性 (pH=10.35), 施入土壤时, 会提高酸性土壤的 pH。另一方面是因为生物炭自身含有磷酸盐和各种官能团, 与土壤中的 H⁺ 发生化学作用, 降低土壤中 H⁺ 浓度, 提高了土壤 pH^[20]。研究表明^[21], 随着生物炭施入土壤时间的增加, pH 有下降的趋势, 这说明生物炭的施入短时间可以达到降低土壤 pH、缓解土壤酸化的问题, 但生物炭调控 pH 的有效时限还存在争议, 需要进行长期定位试验进一步研究。

生物炭的施用能够增加土壤养分含量。一方面, 生物炭进入土壤后会一定程度地释放自身含有的矿物质营养元素, 进而增加了土壤中养分含量。另一方面, 生物炭具有保持土壤养分的能力, 通过氢键、范德

华力和表面库仑力与土壤中的养分离子结合, 降低土壤养分的淋失^[22]。有机碳矿化在土壤中是一个重要的生化过程, 且有机碳也关系着土壤养分的释放和肥力保持, 因此是评价土壤质量和健康的重要指标之一。本研究结果表明, 添加生物炭可以显著增加土壤有机碳含量, 这与 Eykelbosh 等^[23]的研究结果一致。一方面是因为生物炭自身含碳量丰富, 通过微生物的分解作用, 转移至土壤内, 提升土壤碳含量; 另一方面是因为生物炭强烈的吸附作用, 可以减少土壤可溶性有机碳的淋溶, 进而增加土壤有机碳的含量。

土壤全 N、全 P 含量是土壤肥力的重要指标, 其中土壤全 N 可以衡量土壤基础肥力水平, 常被用来指导农田的施肥量。氮素也是植物生长的一个重要营养成分, 尤其在农田中, 它的多少关系着农作物产量的高低。闫翠萍等^[24]研究表明, 在土壤中施加秸秆可以增加土壤中氮素含量, 减少外源氮肥的用量, 同时也会提高土壤水肥利用率。本研究结果表明, 施加生物炭在一定程度上促进了重金属污染土壤中全 N 含量的增加。一方面可归因为生物炭表面含有负电荷, 可以吸附土壤中的 NH₄⁺, 减少氮素流失; 另一方面是因为生物炭施加可以增强土壤微生物活性, 加快土壤微生物固氮速度, 增加土壤内氮素的含量^[25], 最终提高了土壤全 N 含量。本研究结果表明, 生物炭的施加对重金属污染土壤中全 P 含量无显著影响, 这与邓建强^[25]的研究结果一致。韩光明^[26]的研究结果同样表明不同类型土壤施用生物炭后土壤全 P 含量的变化趋势不一致, 有的土壤类型随着生物炭施加量的增加而增加, 有的土壤类型随着生物炭施加量的增加先降低后增加, 这可能是因为不同土壤类型对生物炭的添加响应不同。

重金属不仅包括生物毒性显著的元素 (Hg, Cd, Pb, Cr 等), 还包括生物毒性一般的元素 (Zn, Cu, Co, Sn 等)。有研究表明, 污染土壤内重金属的迁移性、毒性和生物利用性的大小不仅与重金属总量有关, 还与重金属形态分布有关。根据改进的 BCR 提取法^[27]将土壤中重金属分为酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态 4 种形态。酸溶态包括可交换态和碳酸盐结合态, 容易被植物吸收, 危害性较大; 可还原态即为铁锰氧化物结合态, 较易被植物吸收; 可氧化态即为有机物和硫化物结合态, 较难被植物利用; 残渣态即为与矿物晶格强烈结合态, 几乎不能被植物利用, 危害性较小。其中酸溶态和可还原态被视为有效态, 两者含量越高, 对环境的污染性就越大。本研究

结果表明,生物炭的施加可降低酸溶态和可还原态 Cd,Pb,Cu 和 Zn 含量及可氧化态 Cd 含量,并可增加可氧化态 Pb,Cu 和 Zn 含量及残渣态 Cd,Pb,Cu 和 Zn 含量,说明生物炭的添加可以达到钝化重金属的目的,这与诸多研究结果相似^[28-29]。主要可归因为生物炭具有的丰富孔隙结构、含氧官能团和强大的吸附作用,使其在土壤内有较强的吸附和固定重金属离子的能力,进而对重金属有钝化效果^[28]。Ahmad 等^[29]的研究结果更深入,认为生物炭对重金属的作用不仅是物理吸附,还有络合、沉淀和离子交换等各种化学反应,这些物理作用和化学反应相互作用,最终改变了重金属的形态。同时,生物炭还能够促进重金属形成可沉淀盐,这些都会降低重金属的生物有效性并钝化重金属,抑制重金属从土壤到植物的转移和在环境中的扩散与富集,降低重金属对环境的危害。

4 结 论

在矿区污染土壤中添加不同剂量生物炭,可使土壤 pH、有机碳、全 N 和全 P 含量分别增加 3.5%~23.0%、5.6%~13.2%、2.9%~6.8%和 3.4%~9.5%,酸溶态 Cd,Pb,Cu 和 Zn 含量分别降低 65.5%~71.2%、49.9%~71.5%、34.6%~50.6%和 45.3%~52.1%,可还原态 Cd,Pb,Cu 和 Zn 含量分别降低 71.5%~74.3%、44.4%~63.6%、38.5%~57.8%和 29.1%~39.1%,可氧化态 Cd 含量降低 15.6%~36.9%,可氧化态 Pb,Cu 和 Zn 含量分别增加 16.9%~20.5%、3.9%~26.0%和 18.8%~55.9%,残渣态 Cd,Pb,Cu 和 Zn 含量分别增加 42.4%~44.2%、11.0%~23.5%、15.0%~37.9%和 20.0%~41.9%。生物炭的施加提高了土壤 pH,改善了土壤酸性,提高了土壤有机碳与全 N 含量,对土壤全 P 含量略有增加,但无显著影响。生物炭的施加降低了酸溶态和可还原态 Cd,Pb,Cu 和 Zn 含量,降低了可氧化态 Cd 含量,增加可氧化态 Pb,Cu 和 Zn 含量及残渣态 Cd,Pb,Cu 和 Zn 含量。将生物炭作为改良剂施入重金属污染土壤,不仅可以改善土壤酸化问题,提高土壤养分含量,还可以钝化重金属,降低重金属有效性,减少重金属对环境与生物的危害,有利于污染土壤的生物修复。

参考文献:

[1] 朱迪,张朝晖,王智慧.农田一泥炭藓系统重金属富集特征与生态风险评价[J].环境科学,2022,43(4):2115-2123.

[2] 顾会,赵涛,高月,等.贵州省典型铅锌矿区土壤重金属污染特征及来源解析[J].地球与环境,2022,50(4):506-515.

[3] 廖月清,陈明,郑小俊,等.模拟酸雨条件下生物炭配施

沸石对江西某钨矿区 Pb, Cd, W 的淋溶效应[J].水土保持学报,2021,35(6):319-326.

[4] 王俊楠.生物炭在土壤重金属污染修复中的应用[J].科技创新与应用,2019,273(17):162-163.

[5] 王慧芳,李轶成,杨雪,等.土壤重金属污染现状及修复技术研究[J].种子科技,2021,39(20):81-82.

[6] 张标,陈丽莹,韩兰芳,等.改性生物质炭钝化修复土壤重金属污染的研究进展[J].环境化学,2021,40(9):2693-2703.

[7] 魏忠平,朱永乐,赵楚峒,等.生物炭吸附重金属机理及其应用技术研究进展[J].土壤通报,2020,51(3):741-747.

[8] Siedt M, Schaffer A, Smith K E C, et al. Comparing straw, compost, and biochar regarding their suitability as agricultural soil amendments to affect soil structure, nutrient leaching, microbial communities, and the fate of pesticides [J]. Science of the Total Environment, 2021,751:19-28.

[9] Tao W M, Duan W Y, Liu C B, et al. Formation of persistent free radicals in biochar derived from rice straw based on a detailed analysis of pyrolysis kinetics[J]. Science of the Total Environment, 2020,715:136575.

[10] 李军佐.生物炭对优质粳稻秋田小町生理特性的影响[D].沈阳:沈阳农业大学,2017.

[11] 王昆艳,王豪吉,李双丽,等.施加生物炭对三七连作土壤铅有效态含量的影响[J].云南师范大学学报,2019,39(5):53-57.

[12] 朱一丹.多孔介质中土壤胶体与生物质炭对镉的吸附和迁移影响研究[D].长春:吉林大学,2020.

[13] 徐振涛.生物质炭对水稻富集汞的效应研究[D].杭州:浙江农林大学,2019.

[14] Mansoor S, Kour N, Manhas S, et al. Biochar as a tool for effective management of drought and heavy metal toxicity [J]. Chemosphere, 2020, 271 (4): 129458.

[15] Alam I, Alam M, Khan A, et al. Biochar supplementation regulates growth and heavy metal accumulation in tomato grown in contaminated soils[J]. Physiologia Plantarum, 2021,173(1):340-351.

[16] 生态环境部. GB15618-2018 土壤环境质量-农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].北京:中国标准出版社,2018: 2-3.

[17] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科学技术出版社,1999.

[18] 王鹏,贾学秀,涂明,等.北京某道路外侧土壤重金属形态特征与污染评价[J].环境科学与技术,2012,35(6):165-172.

[19] 韩召强,陈效民,曲成闯,等.生物质炭施用对潮土理化

- 性状、酶活性及黄瓜产量的影响[J].水土保持学报, 2017, 31(6): 272-278.
- [20] 郜茹茹.花生壳及其生物质炭施用对旱地红壤肥力及红薯产量的影响[D].南昌:南昌工程学院, 2020.
- [21] Spokas K A. Impact of biochar field aging on laboratory greenhouse gas production potentials [J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2012, 5(2): 165-176.
- [22] 靖彦,陈效民,李秋霞,等.生物质炭对红壤中硝态氮和铵态氮的影响[J].水土保持学报, 2013, 27(6): 265-269.
- [23] Eykelbosh A J, Johnson M S, Couto E G. Biochar decreases dissolved organic carbon but not nitrate leaching in relation to vinasse application in a Brazilian sugarcane soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 149: 9-16.
- [24] 闫翠萍,裴雪霞,王姣爱,等.秸秆还田与施氮对冬小麦生长发育及水肥利用率的影响[J].中国生态农业学报, 2011, 19(2): 271-275.
- [25] 邓建强.鄂西南土地整治区水土流失阻控及生物质炭改土效应研究[D].南京:南京农业大学, 2017.
- [26] 韩光明.生物炭对不同类型土壤理化性质和微生物多样性的影响[D].沈阳:沈阳农业大学, 2013.
- [27] 杨少斌,孙向阳,张骏达,等.北京市五环内绿地土壤4种重金属的形态特征及其生物有效性[J].水土保持通报, 2018, 38(3): 79-85, 93.
- [28] Igalavithana A D, Lee S E, Lee Y H, et al. Heavy metal immobilization and microbial community abundance by vegetable waste and pine cone biochar of agricultural soils[J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 593-603.
- [29] Ahmad M, Ok Y S, Kim B Y, et al. Impact of soybean stover and pine needle-derived biochar on Pb and As mobility, microbial community, and carbon stability in a contaminated agricultural soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 166: 131-139.
- ~~~~~
- (上接第443页)
- [27] 刘鹄,孟婷,程文,等.汤浦水库沉积物碳、氮、磷的分布与评价[J].水土保持通报, 2017, 37(2): 333-338.
- [28] 杨洋,刘其根,胡忠军,等.太湖流域沉积物碳氮磷分布与污染评价[J].环境科学学报, 2014, 34(12): 3057-3064.
- [29] 胡强,吴晓彬,王姣,等.江西省典型水库沉积物碳·氮·磷分布及污染评价[J].江西水利科技, 2021, 47(3): 214-218.
- [30] Carneiro L M, Zucchi M D, de Jesus T B, et al. $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and TOC/TN as indicators of the origin of organic matter in sediment samples from the estuary of a tropical river[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 172: 112857.
- [31] 祁闯,方家琪,张利民,等.太湖藻型湖区沉积物中生物易降解物质组成及分布规律[J].湖泊科学, 2019, 31(4): 941-949.
- [32] 朱晓磊,张洪,雷沛,等.官厅水库沉积物中大量元素的历史分布特征[J].环境科学学报, 2016, 36(2): 442-449.
- [33] 张智博,刘涛,曹起孟,等.东平湖沉积物—菹草系统碳、氮、磷空间分布及化学计量特征[J].环境化学, 2020, 39(8): 2263-2271.
- [34] 闫兴成,王明玥,许晓光,等.富营养化湖泊沉积物有机质矿化过程中碳、氮、磷的迁移特征[J].湖泊科学, 2018, 30(2): 306-313.
- [35] Tian H Q, Chen G S, Zhang C, et al. Pattern and variation of C:N:P ratios in China's soils: a synthesis of observational data[J]. *Biogeochemistry*, 2010, 98: 139-151.
- [36] Zhang J H, Li M X, Xu L, et al. C:N:P stoichiometry in terrestrial ecosystems in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 795: 148849.
- [37] 向速林,吴涛哲,龚聪远,等.鄱阳湖沉积物与水界面氮的迁移特征及污染评价[J].生态环境学报, 2021, 30(4): 781-786.
- [38] 张紫霞,刘鹏,王妍,等.不同类型岩溶湿地表层沉积物碳氮磷生态化学计量学特征时空分布[J].水土保持研究, 2020, 27(4): 23-30.
- [39] 苗慧,沈峥,蒋豫,等.巢湖表层沉积物氮、磷、有机质的分布及污染评价[J].生态环境学报, 2017, 26(12): 2120-2125.
- [40] 杜奕衡,刘成,陈开宁,等.白洋淀沉积物氮磷赋存特征及其内源负荷[J].湖泊科学, 2018, 30(6): 1537-1551.