

白 珊,倪 幸,杨媛羽,等. 不同原材料生物炭对土壤重金属 Cd、Zn 的钝化作用[J]. 江苏农业学报, 2021, 37(5): 1199-1205.  
doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2021.05.015

## 不同原材料生物炭对土壤重金属 Cd、Zn 的钝化作用

白 珊<sup>1</sup>, 倪 幸<sup>1,2</sup>, 杨媛羽<sup>1</sup>, 方先芝<sup>1</sup>, 柳 丹<sup>1</sup>, 叶正钱<sup>1</sup>

(1. 浙江省土壤污染生物修复重点实验室, 浙江农林大学, 浙江 杭州 311300; 2. 浙江省金华市女埠街道办事处, 浙江 金华 321100)

**摘要:** 以质量分数 0.1%、1.0% 不同原料的生物炭( 稻糠炭、木炭、竹炭) 作为化学钝化修复材料, 以空白土壤(CK) 和钙镁磷肥作为对照, 通过为期 90 d 的土壤培养试验, 研究不同钝化材料及施用量对降低农田土壤重金属镉(Cd) 和锌(Zn) 污染风险的效果。结果表明, 相同施用量的钙镁磷肥比生物炭更有利于酸性土壤改良; 各处理中 1.0% 木炭对土壤有机质含量提升效果最好( $P<0.05$ ); 与空白对照相比, 各处理对土壤 Cd、Zn 均表现出显著的钝化作用, 相同施用量的木炭、稻糠炭比钙镁磷肥的效果更好, 其中 0.1% 木炭钝化效果最佳。在相同施用量下, 生物炭整体上更有利于降低土壤酸可提取态 Cd、酸可提取态 Zn 含量, 而钙镁磷肥更有利于增加残渣态 Cd、残渣态 Zn 含量。

**关键词:** 生物炭; 钝化修复; 镉; 锌

**中图分类号:** X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2021)05-1199-07

## Immobilization of soil cadmium and zinc by different raw material derived biochars

BAI Shan<sup>1</sup>, NI Xing<sup>1,2</sup>, YANG Yuan-yu<sup>1</sup>, FANG Xian-zhi<sup>1</sup>, LIU Dan<sup>1</sup>, YE Zheng-qian<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Soil Contamination Bioremediation of Zhejiang Province, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China; 2. Nvbu Neighbourhood Office of Jinhua City in Zhejiang Province, Jinhua 321100, China)

**Abstract:** Biochars made from different materials (husk charcoal, wood charcoal, bamboo charcoal) with mass fractions of 0.1%, 1.0% were used as chemical immobilization materials, blank soil (CK) and calcium-magnesium phosphate fertilizer (CaMgP) were used as comparisons to investigate the effect of different biochar materials and their dosages on reducing the risk of cadmium (Cd) and zinc (Zn) pollutions in the farmland soil, by an incubation experiment for 90 d. The results showed that, CaMgP was more suitable for the improvement of acid soil than biochar under the same application amount. Treatment of 1.0% wood charcoal showed the best effect on increasing soil organic matter content among all the treatments ( $P<0.05$ ). All the treatments showed significant immobilization effects on Cd and Zn in the soil compared with the blank control. The effects of wood charcoal, husk charcoal were more effective than CaMgP under the same dosages, among which 0.1% wood charcoal had the best immobilization effect. Biochar showed a better effect on reducing the acid extractable Cd and Zn contents in the soil with the same dosage as other materials, while CaMgP was more suitable for increasing residual Cd and Zn contents.

**Key words:** biochar; immobilization remediation; cadmium; zinc

收稿日期: 2021-02-03

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2018C03028)

作者简介: 白 珊(1995-), 女, 四川德阳人, 硕士研究生, 主要从事  
污染控制与场地修复研究。(E-mail) 289280107@qq.com

通讯作者: 叶正钱, (E-mail) yezhq@zafu.edu.cn

耕地土壤重金属污染是危害生态环境及人类健康的重大环境问题之一, 威胁着中国农业生态环境安全。相关报道显示, 全国污染土地面积累计约 2 000 hm<sup>2</sup>, 几乎涵盖了所有省(区、市)<sup>[1]</sup>。与其他重金属元素相比, 土壤镉(Cd) 表现出更强的毒性,

且更易在土壤中溶解、迁移,在食物链中富集<sup>[2]</sup>。土壤中锌(Zn)是营养元素,但浓度过高时则是重金属污染元素<sup>[3]</sup>。为了保障农产品质量安全,目前普遍采用的化学钝化修复技术,被认为是土壤重金属污染治理最经济有效的修复方法之一,即通过添加钝化剂,调节污染土壤重金属赋存形态,促进植物可吸收的不稳定形态向稳定态转化,降低重金属污染风险<sup>[4-5]</sup>。常用钝化剂如生石灰、钙镁磷肥等可通过提升土壤 pH 值,促使重金属  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  向结合态发生转化,并且钙离子、镁离子与重金属离子存在一定的拮抗作用<sup>[6]</sup>。实际生产中,为了达到良好的钝化效果,往往需要加大钝化剂用量,由此又会带来次生风险,如土壤磷积累易引起富营养化,施用生石灰易引起土壤板结及微量元素营养失调等问题<sup>[7]</sup>。

近年来,生物炭在耕地土壤修复方面表现出极大的潜力,可以降低重金属在土壤中的富集量,因此常将生物炭作为钝化材料<sup>[8]</sup>。木材、果壳、秸秆等农林废弃物(AFW)均可作为生物炭的原材料,这些原材料种类多、来源广、成本低,更适合大规模推广应用。AFW 中常含有相当可观的纤维素和半纤维素,经炭化改性,能极大地提高其对重金属的吸附效率,这种处理方式不仅能够减轻废弃物处理的环境压力,更有利于提升农林废弃物的利用效率。生物炭钝化效果受原料类型、土壤特性、施加量及污染程度等因素影响<sup>[9]</sup>。岳建芝等<sup>[10]</sup>的研究结果显示,不同施用量的花生壳炭对污泥中铜、锌钝化效果差异较大,30%花生壳炭能显著减少铜可利用态含量,但对锌作用效果较差。李双丽等<sup>[11]</sup>

的研究结果显示,等量稻壳炭对铅(Pb)、Cd 高污染土壤修复能力有限,而对低污染土壤修复效果良好。周强等<sup>[3]</sup>采用 350 ℃、550 ℃ 热解温度制得稻壳炭,以 1%、3%、5% 质量分数施入 Zn 污染土壤中,结果显示,稻壳炭对 Zn 的吸附固定能力以及自身稳定性随施用量和制得温度不同而有较大差异。

考虑到材料资源、投入成本及次生风险,本研究以 Cd、Zn 复合污染农田土壤为研究对象,添加不同用量的生物炭(砻糠炭、木炭、竹炭),探究不同原材料生物炭对土壤理化性质的影响及其对重金属污染土壤修复效果的差异,以期探索 Cd、Zn 污染土壤最佳钝化材料及其施用量,为耕地土壤污染治理提供理论依据和材料。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤样品

供试土壤样品采自温州市农业科学院试验基地种植小麦和蔬菜的旱地 0~20 cm 表层土壤,属轻黏土,在阴凉处风干后,捣碎、研磨过 10 目筛备用。土壤 pH 值为 6.16,有机质、碱解氮、速效钾、有效磷含量分别为 50.23 g/kg, 355.98 mg/kg、170.76 mg/kg、31.43 mg/kg,全 Cd、全 Zn 含量分别为 3.43 mg/kg、228.15 mg/kg,有效态 Cd、有效态 Zn 含量分别为 0.49 mg/kg、39.01 mg/kg。

### 1.2 供试材料

供试材料共 4 种,钙镁磷肥、木炭、砻糠炭、竹炭均为市售,其理化性质如表 1 所示。

表 1 供试材料的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested materials

供试材料	pH 值	有机碳含量 (g/kg)	全氮含量 (g/kg)	全钾含量 (g/kg)	全磷含量 (g/kg)	镉含量 (mg/kg)	锌含量 (mg/kg)
钙镁磷肥	8.60	9.08	0.32	5.68	12.96	0.22	288.04
木炭	7.40	840.38	6.13	4.71	0.40	—	61.27
砻糠炭	10.69	170.76	0.50	18.16	0.60	—	15.52
竹炭	9.41	595.21	8.06	4.50	0.62	—	33.45

—表示未检出。

### 1.3 试验设计

1.3.1 土壤培养试验 按质量分数 0、0.1%、1.0% 将上述不同种类钝化剂分别添加至供试土壤中,进行土壤培养试验,共设 9 个处理:不添加钝化剂(CK)、0.1% 钙镁磷肥(T1)、1.0% 钙镁磷肥(T2)、0.1% 砻糠炭(T3)、1.0% 砻糠炭(T4)、0.1% 木炭

(T5)、1.0% 木炭(T6)、0.1% 竹炭(T7)、1.0% 竹炭(T8),每个处理重复 3 次。将 600 g 风干土壤与钝化剂混合均匀后,置于 1.5 L 的塑料盆中,塑料盆放置在 25 ℃ 的恒温培养箱中,每 7 d 称质量并补充水分,调节并保持土壤含水量在田间持水量的 70%。使用带小孔的保鲜膜和橡皮筋将塑料盆封口,培养

90 d。样品风干、研磨后,分别过孔径为 2 mm 和 0.149 mm(100 目)筛供分析测定。

**1.3.2 分析方法** 土壤理化性质采用常规分析方法测定<sup>[12]</sup>。土壤 pH 值使用酸度计法(水:土=2.5:1.0,质量比)测定,土壤有机质含量采用重铬酸钾外加热法测定,土壤有效态重金属含量采用 0.1 mol/L 盐酸浸提法测定,土壤全量 Cd 含量用硝酸-高氯酸-氢氟酸消煮法测定,土壤重金属形态分级采用 BCR 三步连续提取法<sup>[13]</sup>测定,所得待测液重金属浓度用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES7000DV)测定。

#### 1.4 数据分析

利用 Excel 2016、SPSS 20.0、Origin 8.5 进行数据统计分析及图表绘制,采用双因素方差分析(Two-way ANOVA)、单因素方差分析(One-way ANOVA)、Spearman 相关性分析、Duncan's 法检验差异显著性。

重金属钝化效率计算公式<sup>[14]</sup>为:

$$\eta = [(C_{OT} - C_{ST}) / C_{OT}] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\eta$  为钝化效率,%; $C_{OT}$  为空白土壤样品重金属有效态含量,mg/kg; $C_{ST}$  为加入钝化剂的土壤样品重金属有效态含量,mg/kg。

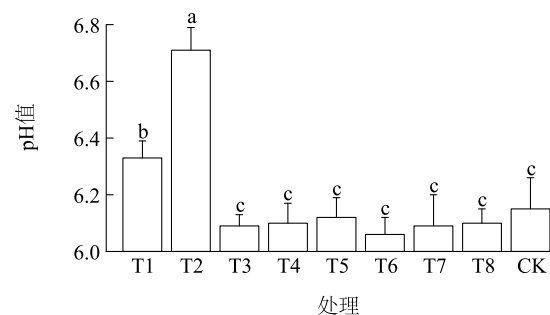
## 2 结果与分析

### 2.1 施加不同钝化剂对土壤 pH 值的影响

由图 1 可知,培养至 90 d,0.1%、1.0% 钙镁磷肥均能显著提升土壤 pH 值( $P < 0.05$ ),pH 值分别达到 6.33、6.71。且不同施用量间 pH 值差异较大,T2 处理显著高于 T1 处理( $P < 0.05$ )。除木炭外,同一生物炭处理下 1.0% 施用量的土壤 pH 值均高于 0.1% 施用量处理。综上,钙镁磷肥对土壤 pH 值提升效果明显较生物炭更好,且随施用量增加作用更显著。

### 2.2 施加不同钝化剂对土壤有机质含量的影响

由图 2 可知,不同钝化剂及其不同的施用量对土壤有机质含量的影响不同,与 CK 相比,T6 处理显著增加土壤有机质含量( $P < 0.05$ ),土壤有机质含量达 60.56 g/kg,增幅达 20.61%。T3、T4、T5、T8 处理的土壤有机质含量略有增加,但与对照无显著差异。钙镁磷肥处理的有机质含量与对照无显著差异。综上,在相同的施用量下,与施用钙镁磷肥相比,施用生物炭对土壤有机质的提升效果更佳,其中

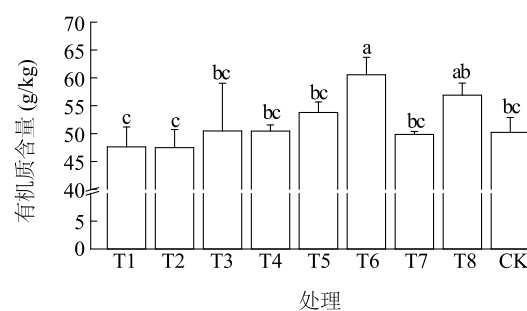


CK:不添加钝化剂;T1:0.1% 钙镁磷肥;T2:1.0% 钙镁磷肥;T3:0.1% 砒糠炭;T4:1.0% 砒糠炭;T5:0.1% 木炭;T6:1.0% 木炭;T7:0.1% 竹炭;T8:1.0% 竹炭。不同小写字母表示处理间差异显著( $P < 0.05$ )。

图 1 不同处理对土壤 pH 值的影响

Fig.1 Effect of different treatments on soil pH

1.0% 木炭处理的土壤有机质含量显著增加( $P < 0.05$ )。



CK、T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7、T8 见图 1 注。不同小写字母表示处理间差异显著( $P < 0.05$ )。

图 2 不同处理对土壤有机质含量的影响

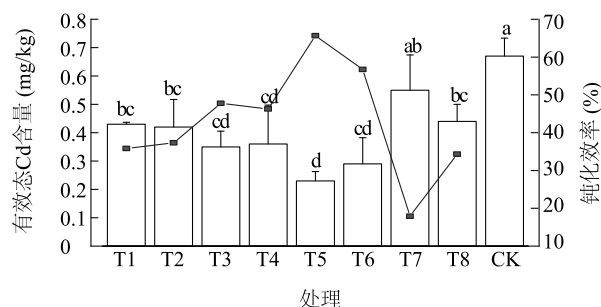
Fig.2 Effect of different treatments on soil organic matter content

### 2.3 施加不同钝化剂对土壤有效态 Cd 含量的影响

由图 3 可知,在相同用量下,不同钝化剂的效果表现为:木炭>砒糠炭>钙镁磷肥>竹炭;而在不同施用量下,同一材料对土壤有效态 Cd 含量的影响无显著差异。长期(90 d)培养后,与 CK 相比,除 T7 处理外其他处理的土壤有效态 Cd 含量均显著下降( $P < 0.05$ ),其中 T5 处理的钝化效果最好,土壤有效态 Cd 含量降至 0.23 mg/kg,钝化率高于其他处理,其次为 T6、T3、T4 处理,钝化率显著提高( $P < 0.05$ )。T1、T2 以及 T8 处理的钝化率有所提高。综上,木炭降低土壤有效态 Cd 含量的效果最佳,砒糠炭次之,再次为钙镁磷肥、竹炭。

### 2.4 施加不同钝化剂对土壤有效态 Zn 含量的影响

由图 4 可知,不同处理对土壤有效态 Zn 含量起

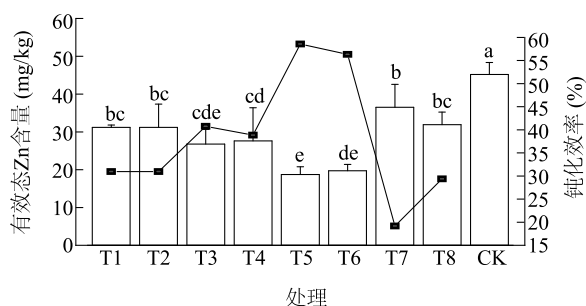


CK、T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7、T8 见图 1 注。不同小写字母表示处理间差异显著 ( $P < 0.05$ )。柱状: 土壤有效态镉含量; 折线: 钝化效率。

图 3 不同处理对土壤 Cd 有效态含量及钝化效率的影响

Fig.3 Effect of different treatments on soil available cadmium contents and immobilization efficiency

到不同程度的钝化作用。Cd 与 Zn 的化学性质相似, 各处理对土壤中 Zn 的钝化作用表现与 Cd 相似, 不同钝化材料对土壤有效态 Zn 含量的影响有显著差异 ( $P < 0.05$ )。与 CK 相比, 不同钝化剂及其不同施用量处理均显著降低了土壤有效态 Zn 含量 ( $P < 0.05$ ), 其中施加木炭 (T5、T6) 降低土壤有效态 Zn 含量的效果最好, 有效态 Zn 含量分别下降至 18.72 mg/kg、19.73 mg/kg, 钝化率分别为 58.57%、56.34%, 其次为砻糠炭、钙镁磷肥、竹炭处理。综上, 木炭降低有效态 Zn 含量的效果最好, 砻糠炭、钙镁磷肥、竹炭效果次之。



CK、T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7、T8 见图 1 注。不同小写字母表示处理间差异显著 ( $P < 0.05$ )。柱状: 土壤有效态锌含量; 折线: 钝化效率。

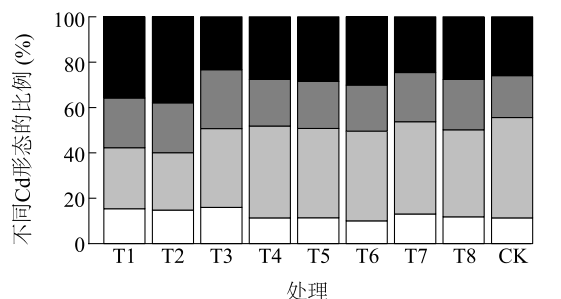
图 4 不同处理对土壤 Zn 有效态含量及钝化效率的影响

Fig.4 Effect of different treatments on soil available zinc contents and immobilization efficiency

## 2.5 施加不同钝化剂对土壤 Cd 形态转化的影响

如图 5 所示, CK 中可还原态和残渣态是土壤中 Cd 的主要存在形态, 分别占 44.25%、25.92%, 其次为可氧化态, 占比为 18.47%, 酸可提取态占比最

低, 为 11.36%。钙镁磷肥和生物炭处理使土壤 Cd 形态分别产生不同的变化趋势。钙镁磷肥处理 (T1、T2) 的土壤中各形态 Cd 的占比表现为: 残渣态 > 可还原态 > 可氧化态 > 酸可提取态。与 CK 相比, T1、T2 处理的可还原态 Cd 比例明显减少, 而酸可提取态、可氧化态、残渣态 Cd 占比均呈现上升趋势, 其中以残渣态 Cd 占比增幅最大。3 种生物炭对土壤 Cd 转化的影响趋势表现一致, 砻糠炭、木炭和竹炭处理各形态 Cd 的占比均表现为: 可还原态 > 残渣态 > 可氧化态 > 酸可提取态。与 CK 相比, 施用生物炭促进了可还原态 Cd 向其他形态转化, 整体上看, 1.0% 用量比 0.1% 用量更有利于残渣态增加。其中 1.0% 木炭处理 (T6) 的残渣态 Cd 占比最高, 达到 30.11%, 酸可提取态占比较对照略有降低。由此可见, 施加钙镁磷肥和生物炭对土壤 Cd 形态转化影响不同。相同用量下, 钙镁磷肥比生物炭更有利于土壤 Cd 向残渣态转化, 而生物炭比钙镁磷肥更有利于降低酸可提取态 Cd 的占比。



CK、T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7、T8 见图 1 注。

图 5 不同处理对土壤 Cd 形态转化的影响

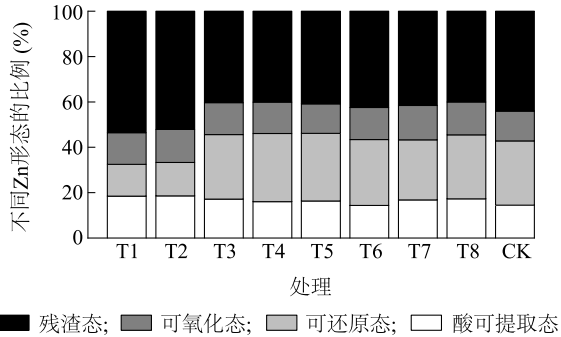
Fig.5 Effect of different treatments on soil cadmium transformation

## 2.6 施加不同钝化剂对土壤 Zn 形态转化的影响

如图 6 所示, CK 中各形态的 Zn 占比由大到小依次为: 残渣态 > 可还原态 > 酸可提取态 > 可氧化态。不同用量钙镁磷肥均促进可还原态 Zn 向残渣态、酸可提取态转化, T1、T2 处理的残渣态 Zn 的占比较 CK 提升 3.96 个、4.05 个百分点, 可还原态 Zn 所占比例分别降低 14.27 个、13.57 个百分点。生物炭处理中可还原态和残渣态是 Zn 的主要存在形态。其中 1.0% 木炭处理的酸可提取态 Zn 的比例最低, 残渣态含量最高。同一用量下生物炭处理与钙镁磷



肥处理相比,酸可提取态 Zn 的占比、残渣态 Zn 的占比降低。综上,与 CK 相比,各处理整体上提升了酸可提取态 Zn 的占比,降低了可还原态 Zn 的占比,相同用量的钙镁磷肥与生物炭相比,更有利于残渣态 Zn 积累。



CK、T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7、T8 见图 1 注。

图 6 不同处理对土壤 Zn 形态转化的影响

Fig.6 Effect of different treatments on soil zinc transformation

## 2.7 土壤 pH 值与不同形态重金属含量的相关性分析

基于 Spearman 相关系数分析土壤 pH 值和有机质含量与不同形态的重金属 Cd、Zn 含量之间的相关性。由表 2 可知,土壤 pH 值与残渣态 Zn 含量呈极显著正相关 ( $P<0.01$ ),与可还原态 Cd 含量、全 Zn 含量和有机质含量则呈显著负相关 ( $P<0.05$ )。有机质含量与酸可提取态 Cd 含量、酸可提取态 Zn 含量均呈显著负相关 ( $P<0.05$ ),与可还原态 Cd 含量、可氧化态 Cd 含量则呈显著正相关 ( $P<0.05$ )。有效态 Cd 含量与不同形态的 Cd 含量、有效态 Zn 含量与不同形态的 Zn 含量均无显著性相关,但是有效态 Cd 含量和有效态 Zn 含量呈极显著正相关 ( $P<0.01$ )。酸可提取态 Cd 含量与可还原态 Cd 含量、酸可提取态 Zn 含量与可还原态 Zn 含量均呈极显著负相关 ( $P<0.01$ ),酸可提取态 Cd 含量与残渣态 Zn 含量呈显著正相关 ( $P<0.05$ ),可还原态 Zn 含量与残渣态 Cd 含量呈显著负相关 ( $P<0.05$ )。

表 2 土壤不同形态重金属 Cd、Zn 含量与理化性质的相关性分析

Table 2 Correlation analysis between different soil cadmium, zinc forms and physiochemical properties of soil

指标	有机质含量	pH 值	有效态 Cd 含量	酸可提取态 Cd 含量	可还原态 Cd 含量	可氧化态 Cd 含量	残渣态 Cd 含量	全 Cd 含量	有效态 Zn 含量	酸可提取态 Zn 含量	可还原态 Zn 含量	可氧化态 Zn 含量	残渣态 Zn 含量
pH 值	-0.47 *												
有效态 Cd 含量	-0.30	0.06											
酸可提取态 Cd 含量	-0.49 *	0.45	0.19										
可还原态 Cd 含量	0.43 *	-0.50 *	0.10	-0.72 **									
可氧化态 Cd 含量	0.42 *	-0.27	-0.16	0.21	-0.17								
残渣态 Cd 含量	-0.13	0.33	-0.02	0.36	-0.31	0.08							
全 Cd 含量	-0.29	-0.21	0.26	0.17	0.05	-0.27	-0.22						
有效态 Zn 含量	-0.36	0.08	0.98 **	0.22	0.03	-0.18	-0.07	0.29					
酸可提取态 Zn 含量	-0.44 *	0.45	0.31	0.95 **	-0.70 **	0.21	0.34	0.08	0.34				
可还原态 Zn 含量	0.32	-0.44	-0.03	-0.75 **	0.88 **	-0.23	-0.45 *	0.12	-0.08	-0.73 **			
可氧化态 Zn 含量	0.17	-0.09	0.37	0.06	0.11	0.22	0.10	0.09	0.31	0.11	-0.01		
残渣态 Zn 含量	-0.30	0.60 **	0.37	0.42 *	-0.26	-0.15	0.22	0.02	0.36	0.37	-0.33	0.31	
全 Zn 含量	0.07	-0.48 *	-0.25	0.23	-0.24	0.35	0.05	0.17	-0.19	0.24	-0.26	-0.08	-0.22

\* 表示显著相关 ( $P<0.05$ ); \*\* 表示极显著相关 ( $P<0.01$ )。

## 3 讨论

经过 90 d 的土壤培养试验,结果显示,钙镁磷肥和生物炭均能降低 Cd、Zn 的有效性,但作用机制有较大差异。与生物炭处理相比,不同施用量的钙

镁磷肥均能显著提升镉污染土壤的 pH 值。pH 值是土壤重金属含量的重要影响因子,通常情况下,与土壤重金属离子有效性呈负相关<sup>[15]</sup>。pH 值升高能引起氧化物、矿物等表面电荷特性改变,促进胶体与黏粒对重金属离子的吸附,有利于形成金属氢氧化

物和碳酸结合态沉淀<sup>[16]</sup>。本研究中,不同用量钙镁磷肥对 Cd 和 Zn 的钝化率均达到 30% 以上,且 pH 值显著高于其他处理。其中含有 1.0% 钙镁磷肥的土壤 pH 值显著高于 0.1% 用量,但钝化效率差异不显著。此外钙镁磷肥中水溶性磷酸根可与  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  形成难溶性化合物,表面络合和吸附作用增强<sup>[17]</sup>。由表 1 可知,钙镁磷肥中全磷含量是生物炭的 20 倍以上,材料本身含磷量可直接影响  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的吸附量<sup>[18]</sup>。陈乐等<sup>[9]</sup>发现,材料中的磷含量与其重金属吸附量间表现出极显著正相关性。Agbenin<sup>[19]</sup>的研究结果显示,磷可与土壤黏粒边缘、氧化物类等矿物发生专性吸附而占据相应吸附位点,提高静电作用下  $\text{Cd}^{2+}$  吸附量。黄洋等<sup>[20]</sup>研究发现,施用生物炭、钙镁磷肥和粉煤灰均显著提升了土壤磷含量,有效磷含量和有效态 Cd 含量间存在较强的负相关关系,这种负相关关系在施用钙镁磷肥处理中表现得更为明显。此外,钙镁磷肥释放出大量的 Ca、Mg 等营养元素,可与土壤中  $\text{Cd}^{2+}$  产生拮抗作用<sup>[21]</sup>,降低植物对 Cd 的吸收量。

生物炭降低重金属有效性主要通过以下途径:(1)改变土壤理化性质,间接影响重金属有效性;(2)提高土壤碳含量,增强土壤表面对重金属的静电吸附;(3)生物炭与表面基团结合,产生金属配位体<sup>[8]</sup>。本研究中,施加生物炭处理的有机质含量略有增加,这是由于生物炭中简单有机物质的分解及对土壤原有有机质矿化作用的影响<sup>[22-23]</sup>,经过一段时间后,施用少量生物炭对土壤有机质含量无显著增加效果,可能与所用土壤本身有机质含量高而生物炭施用量较低有关。倪幸等<sup>[24]</sup>施用不同量(0.1%、1.0%、5.0%)的竹炭,结果发现只有 5.0% 的竹炭施用量可以显著提升有机质含量。郑慧杰等<sup>[25]</sup>研究发现,4% 的木炭处理有机质含量高于 2% 的木炭处理,并且培养 180 d 期间生物炭处理有机质含量呈下降趋势。本研究中,生物炭对重金属有效性的影响,更可能是通过增强对重金属的吸附作用,而非通过提升土壤 pH 值对其产生间接作用。除 0.1% 竹炭处理钝化作用稍次,其他生物炭处理均对土壤 Cd、Zn 表现出较好的钝化效果,钝化率均达到 30% 以上,特别是 0.1% 木炭处理钝化效果明显,由此可推测,较高碳含量显著增强了土壤重金属吸附能力<sup>[26]</sup>。此外生物炭巨大的比表面积也是影响吸附性能的重要指标<sup>[8]</sup>。殷飞等<sup>[27]</sup>利用 X 射线

衍射得出木炭主要成分为含碳无晶物质,有较大的比表面积以及孔容。竹材<sup>[28]</sup>和谷壳<sup>[29]</sup>含有丰富的纤维素、半纤维素,炭化后孔隙发达、比表面积较大,对重金属离子吸附效果好。木炭和砗糠炭均由废弃物在缺氧条件下通过热裂解制得,能显著钝化土壤 Cd、Zn 且钝化效果的持续性较好,可应用在 Cd、Zn 污染土壤治理中。

土壤重金属有效性主要受其在土壤中的赋存形态影响<sup>[30-34]</sup>。与 CK 相比,其他处理酸可提取态 Cd 含量虽略有增加,但可还原态 Cd 含量降低,较稳定的可氧化态和残渣态 Cd 含量增加。Zn 是与 Cd 化学性质相似的伴生元素<sup>[35]</sup>,各处理对 Cd、Zn 的钝化效应基本一致:表现为木炭>砗糠炭>钙镁磷肥>竹炭。相同施用量下,生物炭更有利于降低土壤酸可提取态 Cd 含量、酸可提取态 Zn 含量,施加钙镁磷肥更有利于增加残渣态 Cd 含量、残渣态 Zn 含量,这可能是因为磷和 Zn 之间拮抗作用的影响<sup>[18]</sup>。而可溶性有机质含量的增加,一定量胡敏酸和富里酸的积累可能促进土壤酸可提取态 Cd 含量、酸可提取态 Zn 含量提升<sup>[27]</sup>。

综上所述,相同施用量的木炭、砗糠炭钝化效果好于钙镁磷肥,各材料对土壤 Cd、Zn 钝化效果依次为:木炭>砗糠炭>钙镁磷肥>竹炭,其中 0.1% 木炭效果最佳。与 CK 相比,各处理下可还原态 Cd、Zn 含量均降低,施加生物炭更有利于减少酸可提取态 Cd、Zn 含量,施加钙镁磷肥则更有利于增加残渣态 Cd、Zn 含量。但钙镁磷肥不宜大量施用,否则会带来其他环境风险,如导致磷富营养化<sup>[7]</sup>。此外,制备钙镁磷肥的原料中本身含有一定量 Cd、Zn,实际应用中过量施用可能不仅不能降低 Cd 含量,还会加剧 Cd 污染等<sup>[36]</sup>次生风险。

## 参考文献:

- [1] 化勇鹏. 污染场地健康风险评价及确定修复目标的方法研究[D]. 武汉:中国地质大学, 2012.
- [2] 罗洋,高晋,罗绪强,等. 木炭施用对镉污染土壤小白菜生长及镉吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(8): 1676-1682.
- [3] 周强,李嘉雨,黄兆琴,等. 培养条件下生物炭对土壤锌的吸附作用[J]. 土壤通报, 2017, 48(4): 969-974.
- [4] NORINI M, THOUIN H, MIARD F, et al. Mobility of Pb, Zn, Ba, As and Cd toward soil pore water and plants (willow and ryegrass) from a mine soil amended with biochar[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 232: 117-130.

- [5] WANG S, GAO B, ZIMMERMAN A R, et al. Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass[J]. *Chemosphere*, 2015(134): 257-262.
- [6] 宋正国,徐明岗,丁永祯,等. 共存阳离子(Ca、Zn、K)对土壤镉有效性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(3): 485-489.
- [7] GUO F Y, DING C F, ZHOU Z G, et al. Stability of immobilization remediation of several amendments on cadmium contaminated soils as affected by simulated soil acidification[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 161: 164-172.
- [8] 赵青青,陈蕾伊,史 静. 生物炭对重金属土壤环境行为及影响机制研究进展[J]. *环境科学导刊*, 2017, 36(2): 12-18.
- [9] 陈 乐,周乾聪,刘梦洁,等. 不同原料和热解条件制备的生物炭的性质对其 Cu<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 的吸附效果[J]. *江西农业大学学报*, 2018, 40(5): 1068-1077.
- [10] 岳建芝,常兴涛,李 辉,等. 花生壳炭对污泥堆肥营养元素和重金属动态变化的影响[J]. *河南农业大学学报*, 2019, 53(6): 950-958.
- [11] 李双丽,王豪吉,王昆艳,等. 稻壳炭对铅和镉污染的青菜种植土壤的修复效果研究[J]. *云南师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 39(6): 33-38.
- [12] 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.
- [13] BRANQUINHO C, BROWN D H, CATARINO F. The cellular location of Cu in lichens and its effects on membrane integrity and chlorophyll fluorescence[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 1997, 38(2): 165-179.
- [14] 谢伟强,李小明,陈 灿,等. 土壤中铅锌的稳定化处理及机制研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(12): 4609-4614.
- [15] ISLAM M S, CHEN Y, WENG L, et al. Watering techniques and zero-valent iron biochar pH effects on As and Cd concentrations in rice rhizosphere soils, tissues and yield[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 100: 144-157.
- [16] 罗远恒,顾雪元,吴永贵,等. 钝化剂对农田土壤镉污染的原位钝化修复效应研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(5): 890-897.
- [17] 黄化刚,李廷强,朱治强,等. 可溶性磷肥对重金属复合污染土壤东南景天提取锌/镉及其养分积累的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2012, 2(18): 382-389.
- [18] 史吉平,张夫道,林 葆. 长期定位施肥对土壤中、微量营养元素的影响[J]. *土壤肥料*, 1999(1): 3-6.
- [19] AGBENIN J O. Phosphate-induced zinc retention in a tropical semiridsoil[J]. *European Journal of Soil Science*, 1998, 49(4): 693-700.
- [20] 黄 洋,胡学玉,曹坤坤,等. 调理剂对磷镉富集土壤中两种元素交互作用的影响[J]. *环境科学*, 2020, DOI:10.13227/j.hj.kx.202010040.
- [21] 张海勃,李相奎,白瑞琴,等. 硅肥和钙镁磷肥对作物吸收重金属镉的抑制作用研究[J]. *内蒙古农业科技*, 2013(4): 54-55.
- [22] KUZUYAKOV Y. Interactions between living and dead organic matter[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2010, 42: 1363-1371.
- [23] 潘少彤. 含生物质炭土壤中底物矿化过程及其物理与生物机理[D]. 杭州:浙江大学, 2019.
- [24] 倪 幸,黄其颖,叶正钱. 竹炭施用对土壤镉形态转化和小麦镉积累的影响[J]. *江苏农业学报*, 2019, 35(4): 818-824.
- [25] 郑慧杰,徐豪东,王学良,等. 不同生物质材料对蕉园土壤有机质组成的影响[J]. *中国土壤与肥料*, 2019(3): 36-41.
- [26] 陈 芳,张康康,谷思诚,等. 不同种类生物质炭及施用量对水稻生长及土壤养分的影响[J]. *华中农业大学学报*, 2019, 38(5): 57-63.
- [27] 殷 飞,王海娟,李燕燕,等. 不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(3): 438-448.
- [28] 周建斌. 竹炭环境效应及作用机理的研究[D]. 南京:南京林业大学, 2005.
- [29] 邓贵友. 磁性炭化谷壳对水体中砷的去除效果及机理研究[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2015.
- [30] 朱 侠. 铅锌矿区及农田土壤中重金属的化学形态与生物有效性研究[D]. 烟台:中国科学院烟台海岸带研究所, 2019.
- [31] 王玉雪,童菊秀,李壁君. 土壤中 Cr(VI) 吸附规律试验研究[J]. *排灌机械工程学报*, 2020, 38(11): 1167-1173.
- [32] 莫小荣,李素霞,吴烈善,等. 不同稳定剂对砷污染土壤的稳定效果及抗酸雨淋溶能力[J]. *南方农业学报*, 2020, 51(6): 1360-1368.
- [33] 朱园芳,朱华军,刘玉学,等. 2 种生物炭对复合污染土壤中重金属形态的影响[J]. *江苏农业科学*, 2020, 48(5): 255-258.
- [34] 吴正卓,刘桂华,柴冠群,等. 不同调理剂对黄壤重金属形态的影响[J]. *南方农业学报*, 2020, 51(4): 822-828.
- [35] 郑瑞伦,石 东,刘文菊,等. 两种能源草田间条件下对镉和锌的吸收累积[J]. *环境科学*, 2021, 42(3): 1158-1165.
- [36] 鄢德梅,郭朝晖,黄凤莲,等. 钙镁磷肥对石灰\_海泡石组配修复镉污染稻田土壤的影响[J]. *环境科学*, 2020, 41(3): 1491-1497.

(责任编辑:陈海霞)