

彭红宇, 聂兆君, 刘红恩, 等. 施用低温生物炭对土壤镉、铅生物有效性的影响[J]. 江苏农业学报, 2022, 38(6): 1524-1531.
doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2022.06.010

施用低温生物炭对土壤镉、铅生物有效性的影响

彭红宇^{1,2}, 聂兆君^{1,2}, 刘红恩^{1,2}, 李 畅^{1,2}, 秦世玉^{1,2}, 张玉鹏^{1,2}, 刘玄扬^{1,2},
许嘉阳^{1,2}, 赵 鹏^{1,2}

(1. 河南农业大学资源与环境学院, 河南 郑州 450002; 2. 河南省土壤污染防治与修复重点实验室, 河南 郑州 450002)

摘要: 为了研究低温生物炭在土壤污染修复领域的应用潜力, 以玉米秸秆和花生壳为原料, 在厌氧条件下, 分别以 250 °C、450 °C 2 种炭化温度制备 4 种生物炭, 以 1% 和 2% 的生物炭施用量添加至原位镉、铅污染土壤中, 短期培养 30 d 和 60 d, 研究施用低温生物炭对土壤镉、铅生物有效性的影响。结果表明, 施用低温生物炭和高温生物炭均可减少土壤有效性镉、铅含量, 但对 pH 值影响不显著; 就花生壳生物炭而言, 培养 30 d 后, 随着低温生物炭、高温生物炭添加量的增加, 土壤有效态镉、铅含量降低, 生物炭固定重金属的能力提高; 培养 60 d 后随着低温生物炭添加量的增加, 土壤有效态镉、铅含量降低, 生物炭固定重金属的能力增强, 而高温生物炭则相反, 可见培养 30 d 的试验结果与 60 d 相反; 对于玉米秸秆生物炭, 培养 30 d 后, 发现随着低温生物炭添加量的增加, 土壤有效态镉、铅含量增加, 生物炭固定重金属的能力降低, 而高温玉米秸秆生物炭则相反, 30 d 培养结果与 60 d 培养结果一致。

关键词: 生物炭; 生物有效性; 镉; 铅; 土壤培养

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2022)06-1524-08

Effect of low temperature biochar application on the bioavailability of cadmium and lead in soil

PENG Hong-yu^{1,2}, NIE Zhao-jun^{1,2}, LIU Hong-en^{1,2}, LI Chang^{1,2}, QIN Shi-yu^{1,2}, ZHANG Yu-peng^{1,2},
LIU Hai-yang^{1,2}, XU Jia-yang^{1,2}, ZHAO Peng^{1,2}

(1. College of Resources and Environment, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; 2. Key Laboratory for Soil Pollution Prevention and Control and Restoration in Henan Province, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: In order to study the application potential of low temperature biochar in the field of soil pollution remediation, four kinds of biochars were prepared by using corn straw and peanut shell as raw materials under anaerobic conditions at 250 °C and 450 °C, respectively. Moreover, the biochar was added to in-situ cadmium and lead contaminated soil with 1% and 2% biochar application amount for 30 d and 60 d to study the effects of low temperature biochar application on soil cadmium and lead bioavailability. The results showed that low temperature biochar and high temperature biochar could reduce soil available cadmium and lead content, but had no significant effect on pH value. In terms of peanut shell biochar, it was found that after 30 days of culture, with the increase of low temperature biochar and high temperature biochar, the content of available cadmium and lead in soil decreased, and the ability of biochar to fix heavy metals improved. After 60 days of culture, it

收稿日期: 2022-03-07

基金项目: 河南省科技攻关项目(202102110213, 202102110214); 河南省高等学校重点科研项目计划基础研究专项(19zx007)

作者简介: 彭红宇(1994-), 男, 河南南阳人, 硕士研究生, 主要从事低温生物炭农业应用研究。(E-mail) snailboy616@163.com

通讯作者: 聂兆君, (E-mail) nzj0511@126.com; 刘红恩, (E-mail) liuhongen7178@126.com

was found that the content of available cadmium and lead in soil decreased with the increase of the addition amount of low-temperature biochar, and the ability of biochar to fix heavy metals increased, while that of high-temperature biochar was on the contrary. The result of 30 days culture was opposite to that of 60 d culture. For corn stalk biochar, after 30 d of culture, it was found that with the increase of low-temperature biochar addition amount, the content of availa-

ble cadmium and lead in soil increased, and the ability of biochar to fix heavy metals decreased, while the high-temperature corn stalk biochar was opposite, and the 30 d culture result was consistent with the 60 d culture result.

Key words: biochar; bioavailability; cadmium; lead; soil culture

由于工业生产经营活动中排放的废气、废水、废渣以及农业生产活动中污水灌溉,农膜、化肥、农药等过量施用,越来越多的重金属化合物被带入到土壤环境中,造成土壤重金属污染问题。另外在国内收割后的农作物废弃物(花生壳、玉米秸秆等)被就地焚烧,导致大气污染,能源浪费,同样带来的环境问题日益尖锐。一种原料来源广泛且环境友好的修复方法是施用生物炭。生物炭作为一种新型生物质固体材料,是在大约200~700℃缺氧或厌氧条件下^[1]制备所得,因其比表面积较大、容质量小、富含多孔结构和良好的吸附能力等在生态修复、农业生产和环境保护等领域被广泛关注^[2]。

在农业方面,生物炭可以作为一种土壤调理剂,修复土壤重金属污染^[3-6],并且还在改善土壤结构、改善土壤微生物环境、提高土壤肥力、提升作物产量等方面发挥重要作用^[7-8]。生物炭施入土壤中经过一系列反应(包括沉淀、吸附、离子交换)后,使重金属污染物向稳定的形态转化,从而降低有效态重金属污染物的含量,以达到修复受污染土壤的目的。研究发现生物炭也因原材料来源不同、制备条件(温度、炭化时间)不同等导致其特性具有较大区别,对土壤重金属的生物有效性影响也不同^[4]。生物炭结构变化和理化性质与温度和原材料有直接关系^[9]。现阶段传统的秸秆炭化温度多为400℃以上,高温生物炭生产过程中能耗高、产率低、成本高,规模生产前景堪忧^[10]。而要想使其具有大规模生

产的前景,一种有效的方法是对生物质进行低温预处理,制备低温生物炭。温度升高导致产率降低,能耗升高。王贵军等^[10]建议将生物质秸秆预处理温度控制在250℃左右。一方面250℃炭化后可以改善原材料的生物质特性,低温热解制备的生物炭会保留原材料中含有的有机质和部分营养元素,另一方面产率较高,适用于大规模生产。另外也有研究结果表明,过高的热解温度并不一定能够有效提高生物炭对土壤重金属吸附固定能力^[11-13]。因此秸秆等农业废弃物低温生物炭的农业应用效果尚需进一步探索。

目前生物炭用于南方酸性土壤重金属污染农田的研究较多,针对北方偏碱性农田重金属污染土壤施用低温生物炭的研究较少。本试验以河南省济源市农田镉、铅复合污染土壤为研究对象,以农作物废弃物(玉米秸秆、花生壳)为原料制成的低温和高温2种生物炭处理污染土壤,研究2种生物炭对碱性土壤中有效态镉、铅的含量的影响,为在污染农田土壤中施用低温生物炭提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 供试土壤 供试土壤取自济源市某地,污染程度为轻中度污染。将供试土壤在阴凉处自然风干后,将动植物残体等对试验有干扰的杂物剔除,过20目筛。土壤基本理化性质如表1所示。

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested soil

pH	有机质 (g/kg)	碱解氮 (mg/kg)	速效磷 (mg/kg)	速效钾 (mg/kg)	有效态镉 (mg/kg)	有效态铅 (mg/kg)
7.86	14.68	86.45	32.36	186.19	1.26	80.17

1.1.2 供试生物炭的制备 采用限氧升温炭化法^[14]以花生壳、玉米秸秆2种农业废弃物为原料分别在2种炭化温度(250℃、450℃)下制备生物炭。具体分为2个阶段:原料预处理阶段,首先,原材料花生壳、玉米秸秆先用蒸馏水反复洗净后风干2d,然后在70℃烘箱中烘干,花生壳简单破碎,玉米秸

秆用木质剪刀简单剪碎,用粉碎机粉碎过20目筛;生物炭制备阶段,分别称取花生壳粉末、玉米秸秆粉末放入瓷坩锅中,加盖后置于管式马弗炉中,通入氮气10min后在绝氧条件下,分别设置250℃、450℃2种生物质炭化温度,升温加热至设置温度后保温2h,自然冷却至室温后取出磨碎,过100目筛,装于干

净的棕色瓶中备用^[15-16]。以玉米秸秆为原材料的生物炭分别记为 MSB250、MSB450,以花生壳为原材料的生物炭分别记为 PSB250、PSB450。

1.2 试验设计

试验于 2020 年 9 月至 12 月在河南农业大学文化路校区进行。采用室内土壤培养的方法,共设 2 组试验,分别培养 30 d 和 60 d。每组试验设置 9 个处理:以不加生物炭的 100 g 供试土样为对照组(CK);施用质量分数为 1% 的 PSB250(T1);施用质量分数为 2% 的 PSB250(T2);施用质量分数为 1% 的 PSB450(T3);施用质量分数为 2% 的 PSB450(T4);施用质量分数为 1% 的 MSB250(T5);施用质量分数为 2% 的 MSB250(T6);施用质量分数为 1% 的 MSB450(T7);施用质量分数为 2% 的 MSB450(T8)。每个处理设置 3 个重复。培养器皿覆盖保鲜膜并放置于暗处进行培养。整个培养期内各处理土壤湿度保持在田间持水量的 70%,每隔 2~3 d 称量补水。同时,保持培养温度恒定在 25 ℃。培养结束后进行土壤样品的采集,风干,粉碎后过 20 目筛。

1.3 分析方法

1.3.1 生物炭 pH 的测定 测定方法参照《木质活性炭实验方法 pH 值的测定》(GB/T 12496.7-1999)^[17],具体步骤为,在 50 ml 干净的小白瓶中放入 1.25 g 方法 1.2 中的 4 种生物炭样品,然后加入不含二氧化碳的水 25 ml,密封后放入振荡机上以 180 r/min 往复振荡 30 min 后取出,冷却静置。用提前已校正的 pH 计测定生物炭 pH 值,每个生物炭样品设置 3 次重复。

1.3.2 生物炭养分分析 采用 NY/T 525-2012 方法测定 4 种生物炭的碳、氮、磷、钾养分含量。

1.3.3 生物炭比表面积及红外光谱结构的测定 4 种生物炭样品的比表面积采用比表面积测定仪测

定,预处理 6 h 后在 77 K 液氮条件下进行测试。4 种不同生物炭的红外光谱结构采用傅里叶变换红外光谱仪测定,利用溴化钾压片法按生物炭与溴化钾的质量比 1:100 进行压片制样,使用美国赛默飞尼高力红外光谱仪 Nicolet iS5 分析测定^[18]。

1.3.4 土壤 pH 值的测定 在 50 ml 干净小白瓶中放入 10 g 过 20 目筛的风干土样,加蒸馏水 25 ml,放入摇床振荡 5 min,然后静置一段时间后用校正好的 pH 计测定悬液的 pH 值。

1.3.5 土壤有效态镉、铅含量的测定 称取培养 30 d、60 d 的土样 5.00 g 于 100 ml 干净锥形瓶中,加入二乙三胺五乙酸(DTPA)提取剂 25 ml,用保鲜膜和皮筋密封后放入水平式往复振荡器上振荡,振荡时间为 2 h,温度(25±2) ℃,转速(180±20) r/min。提取后静置过滤,弃去 2~3 ml 最初滤液。剩下的滤液用原子分光光度计测定有效态镉、铅含量,载气火焰为乙炔^[19]。

1.4 数据分析

采用 Excel2018、DPS 数据处理系统进行统计分析,使用 Origin 2018 绘图。处理间差异采用单因素方差分析,组间差异采用双因素方差分析,用 LSD 法进行多重比较。

2 结果与分析

2.1 供试生物炭及原材料的理化性质

2 种生物质原料及 4 种生物炭的 pH、大量养分含量如表 2 所示,从表 2 中可以看出随着裂解温度的上升,生物炭的 pH、碳、氮、磷养分含量增加。其中 PSB450 的 pH 值较大,为 9.33,MSB450 次之,为 8.62。2 种材料同一裂解温度下养分含量花生壳均高于玉米秸秆。

表 2 供试生物质和生物炭的元素组成

Table 2 Elemental composition of tested biomass and biochar

样品	pH	元素组成(%)			
		碳	氮	磷	钾
MSB	6.47	18.09	0.63	0.31	0.34
MSB250	6.56	33.07	0.54	0.71	0.41
MSB450	8.62	36.07	0.76	3.93	0.75
PSB	6.08	31.09	0.83	0.50	0.69
PSB250	6.95	57.26	1.08	2.42	0.94
PSB450	9.33	62.25	1.10	5.33	0.84

MSB:玉米秸秆生物质原料;MSB250:玉米秸秆 250 ℃炭化生物炭;MSB450:玉米秸秆 450 ℃炭化生物炭;PSB:花生壳生物质原料;PSB250:花生壳 250 ℃炭化生物炭;PSB450:花生壳 450 ℃炭化生物炭。

由表3可知,高温450℃生物炭的比表面积、总孔容和平均孔径都大于低温250℃生物炭。2种生物炭同一温度下MSB250比表面积略大于PSB250,但PSB450却比MSB450稍高。2种生物炭相同裂解温度下总孔容相同,平均孔径2种温度PSB生物炭均高于MSB生物炭。

表3 不同裂解温度下2种生物炭比表面积

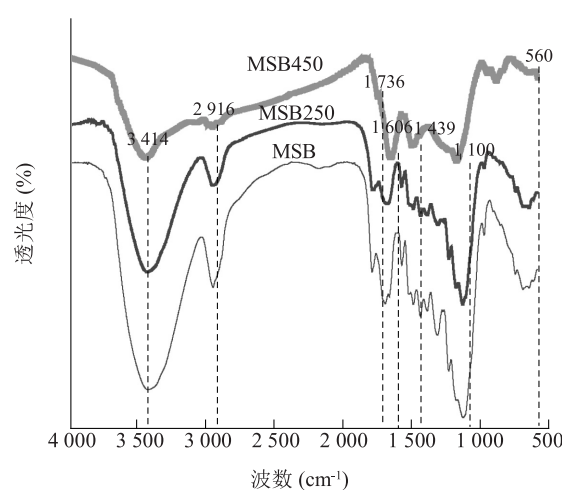
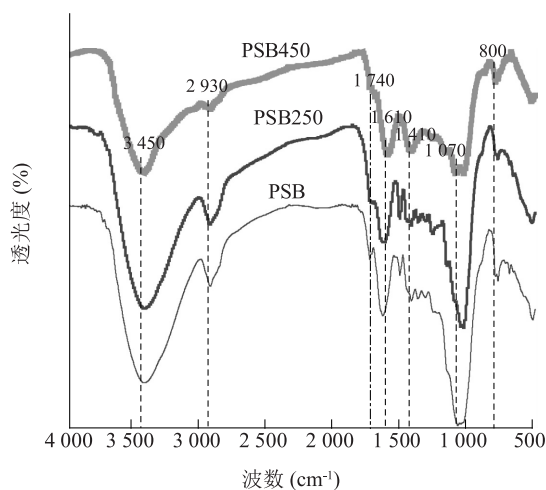
Table 3 Specific surface areas of the two biochars at different pyrolysis temperatures

生物炭	BET 比表面积 (m ² /g)	总孔容 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)
MSB250	2.14	0.01	1.89
MSB450	6.57	0.02	8.97
PSB250	1.80	0.01	5.50
PSB450	6.93	0.02	9.46

MSB250、MSB450、PSB250、PSB450 见表2注。

由图1可知,炭化温度和原材料的不同对生物炭样品表面的官能团产生了重要影响。在官能团区,4种生物炭分别在波数3450 cm⁻¹和3414 cm⁻¹附近出现较为明显的羟基(-OH, 3400 cm⁻¹)伸缩振动峰。温度升高(450℃)时,这2处的振动峰都逐渐减弱。

在2930 cm⁻¹、2916 cm⁻¹出现了亚甲基(-CH₂)或甲基(-CH₃)的振动,温度达到450℃时,伸缩振动峰逐渐减弱,有机质逐渐被分解,2种高温生物炭的芳香化程度得到增强^[18,20]。在双键振动区,C=O键伸缩振动在波数为1740 cm⁻¹、1736 cm⁻¹处产生吸收峰,这表明生物质原料及生物炭样品中可能含有氧官能团(羧基、羰基和酯基),且炭化温度由250℃升到450℃时振动峰逐渐减弱,其中玉米秸秆生物炭温度升到450℃时此峰消失,说明半纤维素在此温度下已经完全分解,这是因为C=O键易断裂形成CO和CO₂所致。花生壳、玉米秸秆原材料及生物炭在1610 cm⁻¹、1606 cm⁻¹附近出现芳香碳结构上的C=C振动吸收峰。在1070 cm⁻¹、1100 cm⁻¹处,花生壳、玉米秸秆生物炭分别出现半纤维素和纤维素脂肪族上C-O-C的伸缩振动,且温度达到450℃时2种高温生物炭C-O-C伸缩振动强度逐渐减弱。2种高温(450℃)生物炭在芳香族C-H(550~885 cm⁻¹)的变形振动峰逐渐出现并增多,说明随着生物炭炭化温度升高,炭化程度加强,非极性脂肪族官能团减少,而芳香化程度增加^[21]。



MSB、MSB250、MSB450、PSB、PSB250、PSB450 见表2注。

图1 不同裂解温度下生物炭样品的傅里叶变换红外光谱曲线

Fig.1 Fourier transform infrared spectra of biochar samples at different pyrolysis temperatures

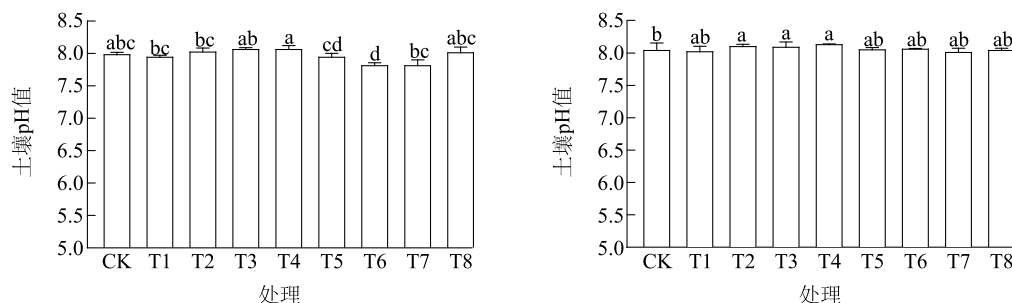
2.2 添加生物炭对土壤pH值的影响

土壤pH对土壤中Cd、Pb生物有效性有直接影响,Cd、Pb的水解平衡受pH值升高的影响,在土壤中经络合、沉淀等被固定,导致其有效性降低^[22-24]。从图2可以看出,不同材料不同温度生物炭添加到土壤中培养30d后对土壤pH的影响不同,添加花生壳生物炭土壤pH变化趋势为T4>T3>T1>T2,相

对于对照组(CK)土壤pH值分别提升0.09、0.06、-0.01、-0.03,玉米秸秆生物炭与花生壳生物炭土壤pH变化趋势相同,为T8>T7>T5>T6,相对于对照组土壤pH值分别提升0.05、-0.04、-0.05、-0.13,说明与其他处理相比,T8(2% MSB450)处理土壤pH值略有升高。当培养60d后,花生壳生物炭处理的土壤pH变化趋势为T3>T4>T2>T1,比CK分别提升

0.15、0.14、0.13、0.07,说明各个处理均能提高土壤 pH,玉米秸秆生物炭各处理也都能提高土壤 pH。与培养 60 d 相比,除对照 CK 略有降低外,培养 30 d 的生物炭处理土壤 pH 均有不同程度的提高,花生壳生物炭的 T1、T2、T3、T4 处理对土壤 pH 提升幅度分别为 0.49%、1.82%、0.99%、0.49%,而玉米秸秆生物炭的 T5、T6、T7、T8 处理对土壤 pH 提升幅度分

别为 1.38%、2.54%、0.82%、0.06%,其中低温 T1、T2、T5、T6 处理对土壤 pH 的提高随着生物炭添加量的增加而增加,而高温 T3、T4、T7、T8 处理则相反。另外经过 60 d 培养后发现 2 种低温生物炭中虽然玉米秸秆生物炭的 T5、T6 处理 pH 值增幅最大,但其 pH 值却小于花生壳生物炭的 T1、T2 处理。



CK:不加生物炭的对照组;T1:施用质量分数为 1%的生物炭 PSB250;T2:施用质量分数为 2%的 PSB250;T3:施用质量分数为 1%的 PSB450;T4:施用质量分数为 2%的 PSB450;T5:施用质量分数为 1%的 MSB250;T6:施用质量分数为 2%的 MSB250;T7:施用质量分数为 1%的 MSB450;T8:施用质量分数为 2%的 MSB450。MSB250、MSB450、PSB250、PSB450 见表 2 注。柱状图上不同字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)。

图 2 培养 30 d (左) 和 60 d (右) 后生物炭对土壤 pH 值的影响

Fig.2 Effects of biochar on soil pH after 30 days (left) and 60 days (right) of culture

2.3 添加生物炭对土壤有效态镉含量的影响

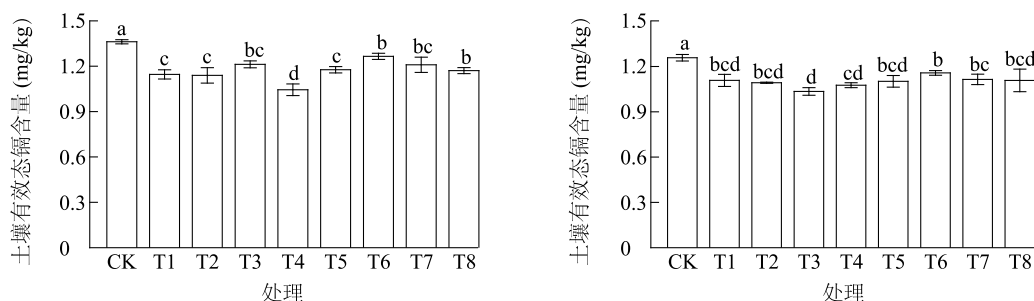
如图 3 所示,施用生物炭培养 30 d 后土壤中有有效态 Cd 含量显著降低,其中 T4 处理降幅最大,为 23.30%。以花生壳为原材料的生物炭添加后,土壤中有有效态 Cd 含量变化趋势为 T4>T2>T1>T3,较空白对照降幅分别为 23.30%、16.35%、15.84%、10.95%,其中低温生物炭平均降幅 16.08%,高温生物炭平均降幅为 17.13%,总平均降幅为 16.60%。可以看出 2%添加量的 PSB450 固定效果最好,但 1%添加量的 PSB450 固定效果相对较差,且 2 种裂解温度下的生物炭对土壤有效态 Cd 固定效果均随着添加量的增加而增强,高温处理生物炭平均固定能力较低温略强。以玉米秸秆为原材料的生物炭处理土壤有效态 Cd 含量变化趋势为 T8>T5>T7>T6,较空白对照降幅分别为 14.01%、13.59%、11.19%、7.07%,其中低温生物炭平均降幅 10.33%,高温生物炭平均降幅为 12.60%,总平均降幅为 11.47%。一方面说明低温生物炭 1%添加量可以达到与高温生物炭 2%添加量相同的效果,但低温生物炭随着添加量的增加效果减弱,高温则相反,另一方面可以看出高温生物炭平均固定能力较低温生物炭略强。

施用生物炭培养 60 d 后土壤中有有效态 Cd 含量同样显著降低,以花生壳为原材料的生物炭添加到土壤中有有效态 Cd 含量变化趋势为 T3>T4>T2>T1,较空白对照降幅分别为 17.74%、14.46%、13.14%、11.92%,低温生物炭平均降幅 12.53%,高温生物炭平均降幅为 16.10%,总平均降幅为 14.31%,说明 PSB450 固定土壤中有有效态 Cd 效果好,且与低温 PSB250 相比随着添加量的增加固定效果降低。以玉米秸秆为原材料的生物炭处理土壤有效态 Cd 含量下降变化趋势为 T5>T8>T7>T6,其降幅分别为 12.41%、11.92%、11.39%、7.98%,低温生物炭平均降幅 10.19%,高温生物炭平均降幅为 11.66%,总平均降幅为 10.93%。可以看出低温生物炭随着添加量的增加固定效果减弱,而高温生物炭则随着添加量的增加固定效果增强,低温生物炭 1%添加量可以达到高温生物炭相同的效果,另一方面也可以看出高温生物炭平均固定能力较低温生物炭略强。

综上所述,培养 30 d、60 d 的土壤添加花生壳生物炭的处理固定效果均比玉米秸秆生物炭好。另外培养 60 d 后除了 T4 处理外其他处理均较培养 30 d 有效态 Cd 含量有不同程度的降低,除 T4 处理外其

余处理平均降低 4.76%。以玉米秸秆为原料的生物炭处理培养 60 d 与培养 30 d 相比,土壤中有效态镉含量平均降低 7.02%。可见经过 60 d 培养后玉

米秸秆生物炭对土壤中有有效镉的固定程度增强,但效果仍没有花生壳生物炭好。



各处理见图 2 注。柱状图上不同字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)。

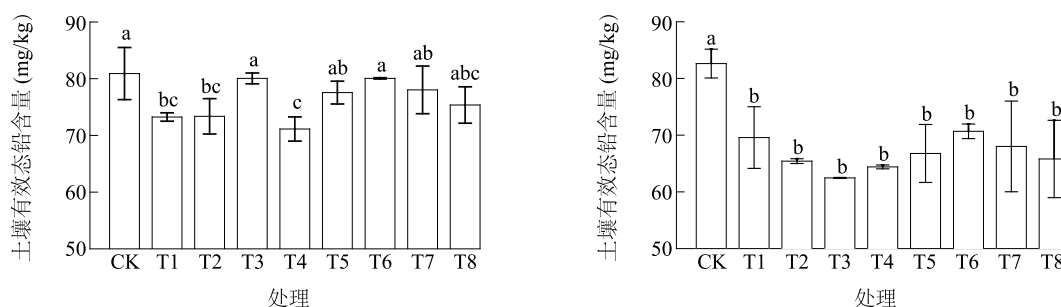
图 3 培养 30 d (左) 和 60 d (右) 生物炭对土壤有效态镉含量的影响

Fig.3 Effect of biochar on soil available cadmium content after 30 days (left) and 60 days (right) of culture

2.4 添加生物炭对土壤有效态铅含量的影响

由图 4 可见,施用生物炭培养 30 d 后土壤中有有效态 Pb 含量 T4 处理降幅最大,为 13.60%,以花生壳为原材料的生物炭添加到土壤中后有效态 Pb 含量下降变化趋势为 $T4 > T2 > T1 > T3$,较空白对照降幅分别为 13.60%、11.81%、10.50%、2.67%,低温生物炭平均降幅 11.16%,高温生物炭平均降幅为 8.14%,总平均降幅为 9.65%。说明 2% 添加量的

PSB450 固定效果最好,1% PSB450 固定效果相对较低,低温生物炭处理降幅较大。以玉米秸秆为原料的生物炭处理土壤有效态 Pb 含量下降变化趋势为 $T8 > T5 > T7 > T6$,其降幅分别为 8.52%、6.28%、4.98%、2.52%,低温生物炭平均降幅 4.40%,高温生物炭平均降幅为 6.75%,总平均降幅为 5.58%。可以看出低温生物炭随着添加量的增加效果减弱,高温生物炭则相反,高温生物炭平均降幅较大。



各处理见图 2 注。柱状图上不同字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)。

图 4 培养 30 d (左) 和 60 d (右) 生物炭对土壤有效态铅含量的影响

Fig.4 Effect of biochar on available lead content in soil after 30 days (left) and 60 days (right) of culture

施用生物炭培养 60 d 可显著降低土壤中有有效态 Pb 含量,以花生壳为原料的生物炭添加到土壤中后有效态 Pb 含量下降变化趋势为 $T3 > T4 > T2 > T1$,较空白对照降幅分别为 29.90%、28.20%、23.85%、15.06%,低温生物炭平均降幅 19.46%,高温生物炭平均降幅为 29.05%,总平均降幅为 24.26%。说明 PSB450 固定土壤中有有效态 Pb 效果好,与低温生物炭 PSB250 相比随着添加量的增加

固定效果有减弱趋势,但处理之间差异不显著。以玉米秸秆为原料的生物炭处理土壤有效态 Pb 含量下降变化趋势为 $T8 > T5 > T7 > T6$,其降幅分别为 23.84%、23.67%、19.81%、16.98%,低温生物炭平均降幅 20.32%,高温生物炭平均降幅为 21.83%,总平均降幅为 21.07%。

总之,培养 30 d、60 d 后花生壳生物炭对有效态铅的固定效果好,培养 60 d 后土壤中有有效铅含量较

培养 30 d 有效态 Pb 含量有不同程度的降低。以花生壳为原料的生物炭固定能力较大,与培养 30 d 处理相比,土壤中有效态铅含量平均降低 12.61%。以玉米秸秆为原料的生物炭培养 60 d 与培养 30 d 处理相比,土壤中有效态铅含量平均降低 12.82%。

3 讨论

在受到重金属污染的偏碱性土壤中短期施用(30 d、60 d)低温生物炭可以提高土壤的 pH 值但并不显著,这是因为通常生物炭中含有大量的碱性物质,施入土壤后可提高土壤的 pH 值^[25],但也因生物炭原料和土壤类型而异。本试验中发现 30 d 培养中 1% MSB250 处理与 CK 相比 pH 值略有下降但并不显著,而 2% MSB250 处理下 pH 下降,可能是因为生物炭 pH 值为弱酸性。悦飞雪等^[26]发现添加 pH 为 6.7 的鸡粪生物炭会降低土壤 pH。说明若制备的生物炭呈酸性可能会在一段时间内降低碱性土壤 pH。另外本试验中制备的低温、高温生物炭都保留了原材料大部分有机官能团,且 2 种材料本身就含有多种植物酸,使原料本身呈酸性,施入弱碱性土壤后对土壤 pH 影响不大,这与 Zhang 等^[27]、Lin 等^[28]研究结果一致。

生物炭施入土壤会从不同的方面影响 Cd、Pb 的有效性,本试验中 2 种材料制备的低温、高温生物炭在短期内都降低了土壤中重金属有效性,这与安梅等^[29]施用 4 种 450 °C 生物炭培养 50 d 后均降低重金属有效性的研究结果一致。高瑞丽等^[12]也发现使用水稻秸秆生物炭在 Pb、Cd 复合污染土壤中培养 30 d 后,可以降低 Pb、Cd 的生物有效性。对于有效态镉来说,30 d 处理中花生壳生物炭低温处理较高温效果略好,可能是因为低温炭化程度低保留了原材料大部分含氧官能团,此结果从傅里叶红外光谱试验结果中得到证实,这些表面官能团可作为吸附位点与重金属结合,降低其有效性^[30],另外生物炭的比表面积也会影响吸附固定土壤重金属能力^[31],低温花生壳生物炭比表面积小,高温花生壳生物炭比表面积大,虽然这种变化主要由于物理作用,没有发生化学变化,对重金属影响较小^[32]。因此低温生物炭施入土壤中在 30 d 过程中起到的作用小,但是高温生物炭由于其较大的比表面积仍然有较好的固定能力,这也可能是导致低温生物炭在 30 d 培养中重金属有效性平均降幅较高温生物炭

处理平均降幅略高但差别不大的原因。低温生物炭的 1%、2% 2 种添加量处理之间没有显著差异,固定有效态 Cd 能力相当,而高温生物炭的 1%、2% 2 种添加量处理差异显著,均随着添加量的增加固定能力增强。对于玉米秸秆生物炭而言,总的来说 30 d 培养中高温生物炭处理重金属有效性平均降幅较低温生物炭处理略高但相差不大,其中低温生物炭处理中 1% 添加量固定效果好,高温生物炭处理中 1%、2% 2 种添加量固定能力相当,但随着添加量的增加固定效果有增强趋势,60 d 培养后各处理变化几乎与 30 d 保持一致。生物炭对有效镉的固定机制同样也表现在有效态铅上,对于有效态铅来说 30 d 处理的花生壳生物炭中低温生物炭处理添加量之间差异不显著,而高温生物炭处理则随着添加量的增加固定效果显著增强。对于玉米秸秆生物炭而言低温生物炭 1% 添加量效果较好,高温生物炭处理随着添加量的增加固定效果有增强趋势,60 d 培养各处理与 30 d 培养各处理相比土壤中有效态铅含量均下降。另外,因为原材料之间的差异,以及复合污染中生物炭、Cd 和 Pb 之间存在相互作用,所以生物炭对重金属吸附能力存在差别,使得在某一阶段出现优先吸附某种金属离子。试验中发现花生壳生物炭中 C、N、P、K 含量均比玉米秸秆生物炭高。徐美丽等^[30]、张迪等^[33]认为生物炭施入土壤中会提高土壤有机质含量,并且有机碳含量的提高可以降低土壤重金属有效态的含量,另外生物炭表面还含有多种营养元素,在降低重金属有效性方面也有重要意义^[34-36]。

参考文献:

- [1] 王璐瑶,谢 潇. 生物炭的制备及应用研究进展[J]. 农业与技术, 2020, 40(22):34-36.
- [2] WARDLE D A, NILSSON M-C, ZACKRISSON O. Fire-derived charcoal causes loss of forest humus [J]. Science, 2008, 320(5876):629-629.
- [3] 朱永琪,董天宇,宋江辉,等. 生物炭影响土壤重金属生物有效性的研究进展[J]. 江苏农业科学, 2018,46(16):9-14.
- [4] 李江遐,吴林春,张 军,等. 生物炭修复土壤重金属污染的研究进展[J]. 生态环境学报, 2015,24(12):2075-2081.
- [5] 刘阿梅,向言词,田代科,等. 生物炭对植物生长发育及重金属镉污染吸收的影响[J]. 水土保持学报, 2013, 27(5):193-198,204.
- [6] 侯艳伟,曾月芬,安增莉. 生物炭施用对污染红壤中重金属化学形态的影响[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版), 2011,42

- (4):460-466.
- [7] 陈温福,张伟明,孟 军. 农用生物炭研究进展与前景[J]. 中国农业科学, 2013, 46(16):3324-3333.
- [8] 张伟明. 生物炭的理化性质及其在作物生产上的应用[D]. 沈阳:沈阳农业大学, 2012.
- [9] 林肖庆,吕豪豪,刘玉学,等. 生物质原料及炭化温度对生物炭产率与性质的影响[J]. 浙江农业学报, 2016, 28(7):1216-1223.
- [10] 王贵军,罗永浩,陆 方,等. 农业生物质秸秆低温热解预处理技术[J]. 工业锅炉, 2010(2):4-9.
- [11] 王 红,夏 雯,卢 平,等. 生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性[J]. 环境科学, 2017, 38(9):3944-3952.
- [12] 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.
- [13] 张 燕,铁柏清,刘孝利,等. 玉米秸秆生物炭对稻田土壤砷、镉形态的影响[J]. 环境科学学报, 2018, 38(2):715-721.
- [14] GLASER B, LEHMANN J, ZECH W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal-a review[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2002, 35(4):219-230.
- [15] 饶潇潇,方 昭,王建超,等. 花生壳生物炭的制备、表征及其吸附性能[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(6):14-18.
- [16] 张 苗,邵彩虹. 不同制备条件下小麦秸秆生物炭性能[J]. 区域治理, 2019(36):115-117.
- [17] 中国林业科学研究院林产化学工业研究所. 木质活性炭试验方法 pH 值的测定:GB/T 12496.7-1999[S]. 北京:国家质量技术监督局, 1999:8.
- [18] 占长林,高 越,詹佳伟,等. 裂解温度对不同原材料生物炭理化特性的影响[J]. 湖北理工学院学报, 2020, 36(1):10-15.
- [19] 刘 铭,刘凤枝,刘保峰. 土壤中有态铅和镉的测定[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(S1):300-302.
- [20] 郑庆福,王永和,孙月光,等. 不同物料和炭化方式制备生物炭结构性质的 FTIR 研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(4):962-966.
- [21] KEILUWEIT M, NICO P S, JOHNSON M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (Biochar)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4):1247-1253.
- [22] 丁文川,朱庆祥,曾晓岚,等. 不同热解温度生物炭改良铅和镉污染土壤的研究[J]. 科技导报, 2011, 29(14):22-25.
- [23] 顾继光,周启星,王 新. 土壤重金属污染的治理途径及其研究进展[J]. 应用基础与工程科学学报, 2003, 11(2):143-151.
- [24] 陈佳生,严植准,李秀霞,等. 水葫芦生物炭的理化特性和养分特征[J]. 广东化工, 2016, 43(6):57-58.
- [25] 杨璋梅,方战强. 生物炭修复 Cd, Pb 污染土壤的研究进展[J]. 化工环保, 2014, 34(6):525-531.
- [26] 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):2118-2126.
- [27] ZHANG D, PAN G, WU G, et al. Biochar helps enhance maize productivity and reduce greenhouse gas emissions under balanced fertilization in a rainfed low fertility inceptisol[J]. *Chemosphere*, 2016, 142:106-113.
- [28] LIN X W. Effects of biochar application on greenhouse gas emissions, carbon sequestration and crop growth in coastal saline soil[J]. *European Journal of Soil Science*, 2015, 66:329-338.
- [29] 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.
- [30] 徐美丽,陈永光,肖荣波,等. 生物炭对土壤有效态重金属的作用机制进展[J]. 环境工程, 2021, 39(8):165-172, 226.
- [31] 胡龙龙,曹 勇,胡友彪. 改性生物炭的制备及其环境应用进展[J]. 江苏农业科学, 2020, 48(21):46-52.
- [32] 梅 闯,王 衡,蔡昆争,等. 生物炭对土壤重金属化学形态影响的作用机制研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(4):421-429.
- [33] 张 迪,吴晓霞,丁爱芳,等. 生物炭和熟石灰对土壤镉铅生物有效性和微生物活性的影响[J]. 环境化学, 2019, 38(11):2526-2534.
- [34] 蒋欣梅,薛冬冬,于锡宏,等. 玉米秸秆生物炭对镉污染土壤中小白菜生长的影响[J]. 江苏农业学报, 2020, 36(4):1000-1006.
- [35] 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.
- [36] 卜晓莉,姬慧娟,马青林,等. 生物炭-泥炭复合基质对马缨杜鹃生长和生理的影响[J]. 植物资源与环境学报, 2021, 30(5):58-68.

(责任编辑:张震林)