

4 种不同原料生物炭对镉污染土壤的钝化效果与稳定性比较

周 宽^{1,2}, 刘熙杨¹, 钟艺天¹, 黄金辉¹, 龙新宪^{1,2}

(1.华南农业大学资源环境学院,广州 510642;2.广东省农业农村污染治理与环境安全重点实验室,广州 510642)

摘要: 生物炭的性质与老化作用是影响生物炭钝化修复 Cd 污染土壤效果的重要因素。比较研究 4 种不同原料生物炭(污泥类、秸秆类、动禽粪便类和木本类)对 Cd²⁺ 吸附作用和 Cd 污染土壤的钝化修复效果的差异。结果表明:施用生物炭显著提升土壤孔隙水 pH(棕榈丝生物炭除外),降低孔隙水 DOC 和 Cd 浓度,从而减少水稻根系对孔隙水中 Cd 的吸收。同时,4 种生物炭提高土壤 pH,降低土壤有效态 Cd、水稻根系和籽粒 Cd 含量。老化作用减弱稻秆生物炭的钝化效果,显著增强棕榈丝生物炭对土壤 Cd 的钝化作用,然而,老化作用对富含灰分的猪粪生物炭和污泥生物炭的影响较小。因此,选择生物炭钝化修复 Cd 污染稻田土壤时,必须考虑生物炭的原料及其老化作用。

关键词: 生物炭; Cd 污染土壤; 钝化作用; 水稻

中图分类号:X53

文献标识码:A

文章编号:1009-2242(2023)04-0351-12

DOI:10.13870/j.cnki.stbcxb.2023.04.043

Comparison of the Immobilization Effect and Stability of Four Different Raw Materials Biochar on Cadmium-Contaminated Soil

ZHOU Kuan^{1,2}, LIU Xiyang¹, ZHONG Yitian¹, HUANG Jinhui¹, LONG Xinxian^{1,2}

(1.School of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642;

2.Guangdong Key Laboratory of Agricultural and Rural Pollution Management and Environmental Safety, Guangzhou 510642)

Abstract: The properties and aging of biochar are important factors affecting the remediation effect of biochar in immobilizing Cd-contaminated soil. The differences of Cd²⁺ adsorption and Cd-contaminated soil immobilization efficiency of four different types biochar materials (sludge-based, straw-based, animal and poultry manure-based and wood-based) were comparatively investigated. The results showed that the application of biochar significantly increased the pH of soil pore-water (except palm fibers biochar), and decreased the concentrations of DOC and Cd in pore-water, and thus reduced the Cd uptake of rice roots in pore-water. At the same time, the application of four kinds of biochar increased soil pH value, but decreased soil available Cd, rice root and grain Cd content. However, aging weakened the immobilization effect of rice straw biochar and significantly enhanced the immobilization effect of palm fibers biochar on soil Cd, while aging had little effect on ash rich pig manure biochar and sludge biochar. Therefore, the raw materials and aging effects of biochar must be considered when choosing biochar immobilization to remediate Cd contaminated paddy soil.

Keywords: biochar; Cd-contaminated soils; immobilization; paddy

我国耕地土壤污染严重,点位超标率高达 19.4%,尤以镉(Cd)为首要污染物,点位超标率达 7.0%^[1]。与其他作物相比,水稻具有更强的根系吸收土壤 Cd、并向籽粒转运的能力,导致食用“Cd 米”是人体 Cd 风险的最主要暴露途径^[2-3]。因此,以农产品安全为目标,以定向调控土壤 Cd 的生物有效性、阻隔 Cd 向地上部转移的阻控技术,是 Cd 污染耕地治理与安全利用的新思

路,对保障我国粮食安全具有重大意义^[4]。

Cd 从土壤颗粒表面向水稻根表的迁移过程,是决定籽粒中 Cd 积累的关键环节之一,这一过程与土壤中 Cd 的赋存形态密切相关,且受土壤 pH、CEC、有机质含量等影响^[5-6]。已有研究^[7]表明,含磷类物料、黏土矿物、生物炭、含钙碱性材料、含硅类、金属氧化物、有机物料等钝化剂能够与土壤中 Cd 发生吸

收稿日期:2022-11-12

资助项目:国家自然科学基金项目(4217070510)

第一作者:周宽(1998—),男,在读硕士研究生,主要从事土壤重金属污染修复研究。E-mail:2297768162@qq.com

通信作者:龙新宪(1975—),女,副教授,硕士生导师,主要从事重金属污染土壤的生态效应与修复研究。E-mail:longxx@scau.edu.cn

附、络合、沉淀、离子交换等一系列物理化学反应,从而改变土壤中 Cd 的赋存形态,降低其生物有效性。

生物炭是生物质在限氧或缺氧条件下热解形成的芳香化程度高、孔隙结构发达、比表面积大、表面富含羧基、羟基和羰基等含氧官能团的碱性富碳物质^[8-9]。已有研究^[10-12]表明,生物炭是一种 Cd 污染土壤的绿色钝化剂,可以有效降低土壤 Cd 生物有效性和稻米 Cd 含量。生物炭对土壤 Cd 的钝化机制包括直接作用和间接作用,直接作用是指生物炭通过静电吸引、离子交换、络合作用和共沉淀作用等吸附土壤溶液的 Cd,间接作用是指生物炭通过提高土壤 pH、CEC、有机质含量等而增强土壤组分对 Cd 的固持作用^[13-15]。通常采用土壤孔隙水中的 Cd 含量、pH 和 DOC 浓度,土壤 pH、Cd 有效态含量与赋存形态,植物组织(籽粒、根系、地上部等)Cd 含量等指标来评价生物炭对 Cd 污染土壤的钝化效果^[16]。

生物炭原材料来源广泛,但不同原料制备的生物炭性质及其钝化修复 Cd 污染土壤的效果存在显著差异^[16-17]。同时,土壤理化性质(pH、CEC、Cd 浓度与赋存形态等)^[18]和生物炭的物理、化学及生物老化^[19-20]都影响生物炭对 Cd 污染土壤的钝化效果与稳定性。因此,根据 Cd 污染土壤性质,选择合适原料生物炭是决定钝化修复效果的关键。此外,生物炭施入土壤中后,受到土壤环境、植物和微生物等因素共同作用,导致其比表面积、官能团、元素组成等发生明显变化,对其钝化效果产生影响,即“老化作用”。生物炭的在土壤中老化主要受植物根际效应、土壤微生物、土壤的氧化还原电位(oxidation-reduction potential)和 pH 等因素的影响。

本研究以 2 种 Cd 污染土壤为供试土壤,连续开展 3 茬水稻盆栽试验,比较 4 种原料生物炭(稻秆生物炭、污泥生物炭、猪粪生物炭和棕榈丝生物炭)对第 1 茬水稻不同生育期的土壤孔隙水性质(pH、DOC、Cd²⁺ 含量)、收获每茬水稻后的土壤 pH 和 Cd 有效性、水稻根系和稻米 Cd 含量的影响,以期为我国 Cd 污染水稻土壤的钝化修复选择合适的原料生物炭提供指导。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 生物炭 本研究选用 4 种不同原料生物炭分别代表农业废弃物、城市固体废物、粪肥和园林木质原料生物炭。稻秆生物炭、污泥生物炭和猪粪生物炭委托河南洛阳众信蓝天环保设备有限公司制取,限氧条件下 500 °C 热解 3 h。棕榈丝生物炭由北京永邦科技有限公司赠送,500 °C 热解 2 h。4 种生物炭的基本理化性质见表 1,FT-IR 图谱见图 1。

表 1 4 种生物炭的基本理化性质

指标	污泥生物炭	稻秆生物炭	猪粪生物炭	棕榈丝生物炭
比表面积/(m ² ·kg ⁻¹)	60.92	10.24	112.4	10.07
孔隙体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.05	0.03	0.05	0.02
平均孔径/nm	4.62	11.15	3.16	7.94
C/(g·kg ⁻¹)	8.46	49.96	50.64	54.22
H/(g·kg ⁻¹)	0.51	1.94	1.76	1.83
O/(g·kg ⁻¹)	1.50	16.34	24.44	0.92
N/(g·kg ⁻¹)	0.76	2.94	1.13	2.48
H/C	0.72	0.47	0.42	0.41
O/C	0.13	0.25	0.36	0.01
pH	8.61	10.01	9.70	8.27
灰分含量/%	88.77	28.84	22.03	40.55

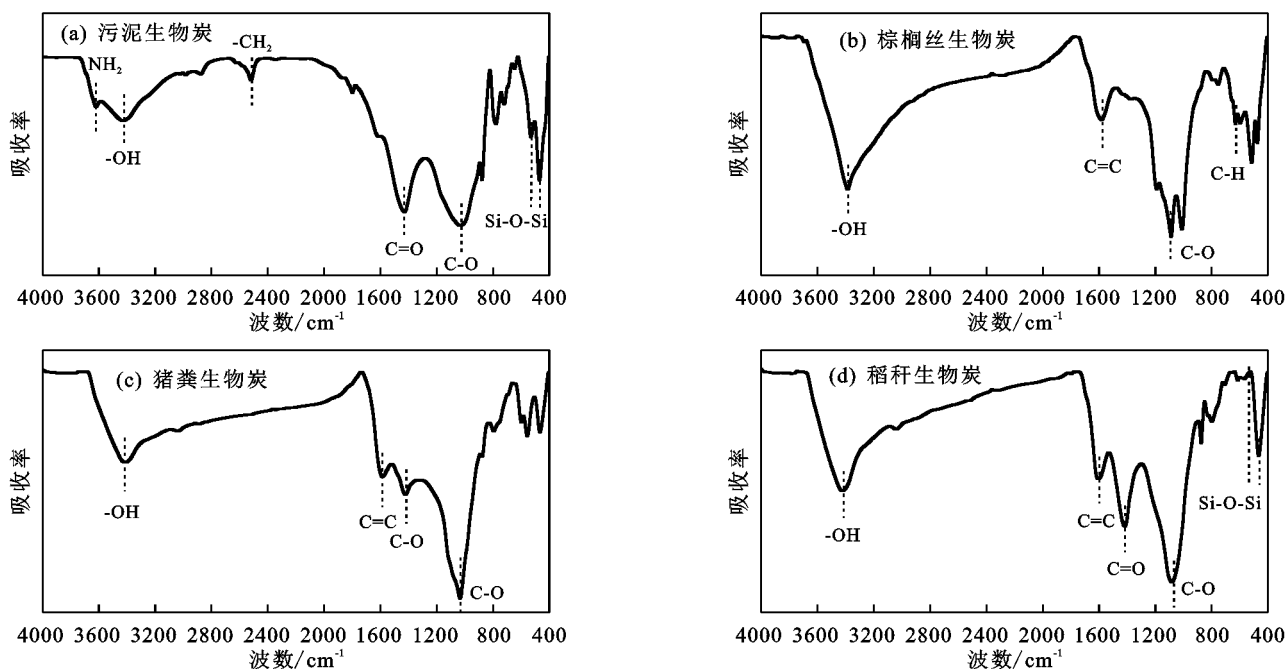


图 1 4 种生物炭的 FT-IR 图谱

1.1.2 供试土壤 本研究以 2 种 Cd 污染土壤为供试土壤。第 1 种 Cd 污染土壤采自广东省韶关市水文村(113°33′34.440″E,24°41′45.014″N)的水稻土(S1),该地块长期受到大宝山矿山废水污染。第 2 种 Cd 污染土壤是采

自广东省韶关市仁化县(113°45′19.636″E,25°05′54.160″N)的农田土壤(S2),该地块长期采用重金属冶炼废水的灌溉。土壤自然风干后,去除砂砾和植物残体,过 5 mm 的筛,用于盆栽试验。2 种土壤的基本性质见表 2。

表 2 2 种供试土壤的理化性质

供试土壤	全氮/ (g·kg ⁻¹)	全磷/ (g·kg ⁻¹)	全钾/ (g·kg ⁻¹)	碱解氮/ (mg·kg ⁻¹)	有效磷/ (mg·kg ⁻¹)	速效钾/ (mg·kg ⁻¹)	阳离子交换量/ (cmol·kg ⁻¹)	pH	有机质/ (g·kg ⁻¹)	Cd 全量/ (mg·kg ⁻¹)
S1	1.81	0.70	16.76	214.25	16.02	109.41	12.86	5.81	52.69	3.59
S2	2.08	0.77	8.58	192.89	24.43	72.85	13.08	5.90	29.17	3.79

1.1.3 供试水稻 本研究以水稻为供试植物,品种为“华航 31 号”,种子购自广东省广州市天河区先科联种子公司。水稻种子首先用 30% H₂O₂ 浸泡 15 min,然后用灭菌的去离子水洗干净,置于湿润干净纱布上,盖上湿纱布,待到种子发芽之后,将种子转入基质育苗钵中,适当浇水,当幼苗长出 3~4 片叶子时,选择长势均匀一致的幼苗进行移栽。

1.2 试验方法

1.2.1 4 种生物炭对 Cd 的吸附作用 用去离子水配制 1 000 mg/L 的 Cd²⁺ 标准溶液(CdCl₂),将 Cd²⁺ 标准溶液分别稀释为 10,25,50,75,100,125,150,175,200 mg/L。分别称取 50 mg 供试生物炭若干份,装入 100 mL 三角瓶中,加入 50 mL 不同浓度的 Cd²⁺ 溶液(初始 pH 为 5.5),每个浓度梯度重复 3 次。25℃ 恒温振荡箱中以 180 r/min 的振荡 8 h 后,定量滤纸过滤,将滤液与吸附前 Cd²⁺ 原液各滴加 1 滴优级纯浓硝酸保存,用火焰原子吸收光谱仪(Z-2300)测定滤液中的 Cd²⁺ 浓度^[21]。采用质量平衡公式(1)计算生物炭对溶液中 Cd²⁺ 的吸附量:

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \tag{1}$$

式中: q_e 为平衡时 Cd²⁺ 吸附量(mg/g); C_0 为 Cd²⁺ 初始浓度(mg/L); C_e 为平衡时 Cd²⁺ 浓度(mg/L); V 为溶液体积(L); m 为生物炭质量(g)。

采用 Langmuir 吸附等温模型(2)和 Freundlich 吸附等温模型(3)对吸附结果进行拟合,分析不同模型的拟合效果。

Langmuir 吸附模型: $q_e = (q_m k_L C_e) / (1 + k_L C_e)$ (2)

Freundlich 吸附模型: $q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$ (3)

式中: C_e 为平衡时 Cd²⁺ 浓度(mg/L); q_e 为平衡时 Cd²⁺ 吸附量(mg/g); q_m 为 Cd²⁺ 饱和和吸附量(mg/g); k_L 为 Langmuir 模型吸附平衡常数; k_F 为 Freundlich 模型吸附平衡常数; n 为 Freundlich 常数。

2.2.2 4 种生物炭对 Cd 污染水稻土壤的钝化作用

(1) 试验设计。采用双因素完全随机区组试验设计,因素 1 为土壤类型,共设 2 个水平(即土壤 S1、S2);

因素 2 为生物炭的种类,共设 5 个水平(即不加生物炭、水稻秸秆生物炭、污泥生物炭、猪粪生物炭和棕榈丝生物炭)。根据已有研究^[9],生物炭的施加量常为 1%~5%或相当于(1.5~40.0 t/hm²);在实际土壤修复时,只有生物炭的用量低于 5%时,才可以避免对土壤性质产生负面影响,费用可被接受。因此,本研究设置生物炭的添加水平为 3%,使用的生物炭未经过任何的前处理,直接与土壤混合后开展盆栽试验。

根据试验设计,在 30 L 棕色塑料桶(桶口直径 32 cm,高 24 cm,桶底直径 23 cm),分别加入 4 kg 风干土壤和 120 g 过 20 目的生物炭,将生物炭和土壤混合均匀。每个处理重复 4 次,一共 60 盆。然后,每盆加入溶于自来水的基肥(尿素 0.107 g/kg,磷酸二氢钾 0.191 g/kg,氯化钾 0.022 g/kg),加自来水至土壤表面 1~2 cm,平衡 1 周。在每个盆栽中心安装 1 个 Rhizon SMS 采样器(Netherlands),用于收集土壤孔隙水。

(2) 水稻种植与管理。在华南农业大学校内 10 号网室种植水稻。2020 年 9 月 3 日移栽第 1 茬水稻,每盆移栽 3 株水稻;7 天后施返青肥(尿素 0.060 g/kg),14 天后追施保穗肥(尿素 0.060 g/kg),30 天后施穗肥(尿素 0.080 g/kg,氯化钾 0.123 g/kg);水稻生长期间,定期补加自来水,使土壤一直保持淹水(水面高出土壤 2 cm),直到收获前 14 天;2020 年 12 月 11 日收获第 1 茬水稻(99 天)。第 2 茬水稻的种植时间从 2021 年 3 月 31 日至 7 月 3 日(94 天),第 3 茬水稻的种植时间从 2021 年 8 月 6 日至 11 月 10 日(100 天),施肥和水分管理均同第 1 茬水稻。

(3) 土壤孔隙水的采集与分析。在第 1 茬水稻的分蘖期、孕穗期、抽穗期、灌浆期和成熟期采集土壤孔隙水,每次采集 30 mL,立刻用 0.45 μm 滤头过滤。玻璃电极法测定土壤孔隙水的 pH,TOC 分析仪(Vario TOC)测定 DOC 含量,ICP-MS(710-ES)测定 Cd²⁺ 含量,紫外可见分光光度计(SPECORD 250 plus)在 200~600 nm 的光谱范围内测定 DOC 的比吸光度^[22],采用公式(4)和公式(5)计算 SUVA₂₅₄ [L/(mg·m)]:

$$SUNVA_{254} = \frac{a_{254}}{DOC} \tag{4}$$

$$a_{254} = UV_{254} \times 2.303 \times 100 \quad (5)$$

式中: a_{254} 为波长 254 处的吸收系数, 表示 DOC 的芳香性; UV_{254} 为 254 nm 波长处的 UV-vis 吸收值。此外, 采用三维荧光光谱仪(spectrometer)测定灌浆期孔隙水样品的荧光 EEM 光谱(激发波长范围 300~500 nm, 递增量为 5 nm, 发射波长范围为 200~400 nm, 递增量为 0.5 nm, 双蒸水用作空白)。

(4) 水稻样品的预处理与 Cd 含量分析。水稻成熟后, 将整株水稻拔出, 分为根、根头、稻秆和稻谷, 先后用自来水和去离子水将植株冲洗干净, 75 °C 下烘干至恒重, 记录各部位的生物量。稻谷烘干后, 用砻谷机将籽粒脱壳。不锈钢粉碎机(DFY-1000D)将样品粉碎、过 100 目筛, 自封袋密封保存。根系和稻谷 Cd 含量的测定方法为微波消煮—火焰原子吸收光度法^[3], 消煮每批样品时, 做 1 个空白样品和标准样品(GSB-27)进行质控, 标准样品的准确率为 90%~103%。

(5) 土壤样品的预处理与分析。收获每一茬水稻后, 采用抖根法收集根际土壤样品(用自封袋套住带有土壤的水稻根系, 不停抖动, 使附着在根上的土壤落入自封袋)。土壤自然风干后, 研磨, 过 20 目筛。土壤 pH 的测定采用玻璃电极法, 土: 液比为 1: 2.5。土壤有效态 Cd 含量采用 0.01 mol/L $CaCl_2$ 溶液提取, 土液比为 1: 5, 火焰原子吸收光度法^[3]测定 Cd 浓度。

1.3 数据处理及统计方法

使用 SPSS 18.0 软件、Origin 2022 软件进行数

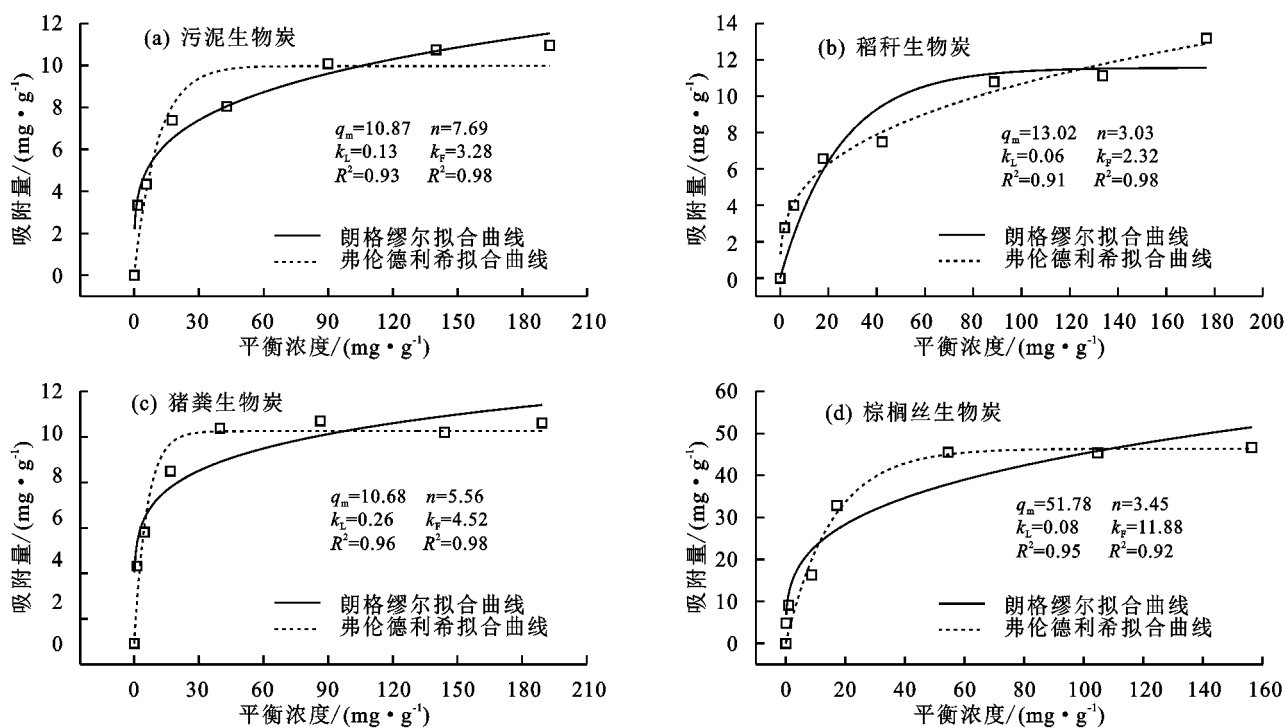
据统计分析与作图。采用 ANOVA 单因素方差分析及多重比较(multiple comparison)方法对数据进行差异显著性分析, Origin 2022 软件进行相关性分析。

2 结果与分析

2.1 4 种生物炭对 Cd 的吸附作用

当溶液 Cd^{2+} 浓度较低时(0~40 mg/L), 4 种生物炭对 Cd 的吸附量均随着溶液 Cd^{2+} 浓度的增加而急剧增加; 当溶液 Cd^{2+} 浓度从 40 mg/L 增加到 180 mg/L 时, 4 种生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量缓慢增加, 这可能使生物炭表面的吸附位点逐渐达到饱和(图 2)。虽然 4 种生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量随着溶液 Cd^{2+} 浓度增加而升高, 但是吸附 Cd^{2+} 的拐点浓度有差异, 分别为 30 mg/L(稻秆生物炭)、90 mg/L(棕榈丝生物炭)、90 mg/L(猪粪生物炭)、120 mg/L(污泥生物炭)。在拐点浓度之后, 吸附量逐渐趋于稳定, 即吸附反应达到平衡。

由 Langmuir 模型拟合预测得到的污泥生物炭、稻秆生物炭、猪粪生物炭和棕榈丝生物炭对 Cd^{2+} 的饱和吸附量分别为 10.87, 51.78, 10.68, 13.02 mg/g。因此, 4 种生物炭中, 稻秆生物炭对 Cd^{2+} 的吸附能力最强, 棕榈丝生物炭和猪粪生物炭次之, 污泥生物炭的吸附能力最差。吸附平衡常数(k_L 、 k_F)可以表征生物炭的吸附能力强弱, 数值越高其能力越强。稻秆生物炭对 Cd^{2+} 的吸附平衡常数也显著高于棕榈丝生物炭、猪粪生物炭和污泥生物炭(图 2)。



注: q_m 为朗格缪尔曲线拟合的最大吸附量(mg/g); k_L 为朗格缪尔吸附常数; n 为弗伦德利希拟合曲线表示吸附强度的常数; k_F 为弗伦德利希吸附常数。

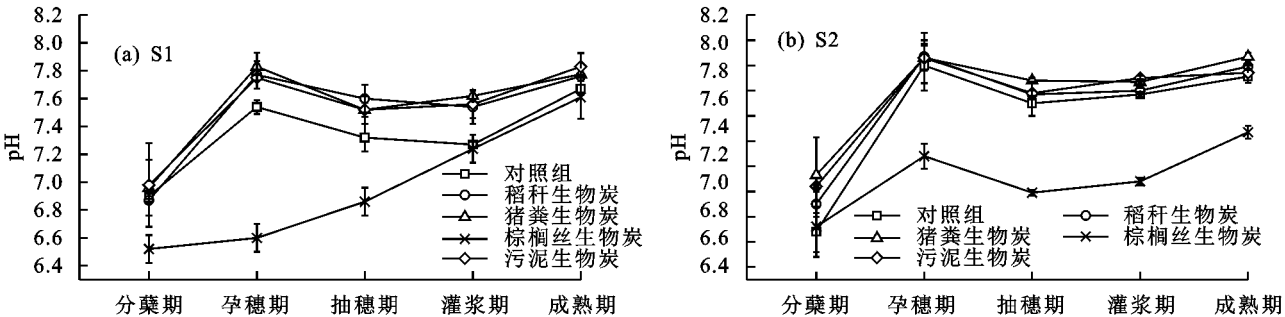
图 2 4 种生物炭对 Cd^{2+} 等温吸附作用

2.2 4 种生物炭对第 1 茬水稻土壤孔隙水的性质影响

2.2.1 孔隙水的 pH 由图 3 可知,在第 1 茬水稻的生长期间,稻秆生物炭、猪粪生物炭、污泥生物炭与对照组的土壤孔隙水 pH 变化趋势大致相同,即从分蘖期到孕穗期,孔隙水 pH 快速上升;从孕穗期到成熟期,孔隙水 pH 逐渐趋于稳定。到孕穗期,猪粪生物炭、稻秆生物炭、污泥生物炭、对照组的土壤 S1 的孔隙水 pH 分别比分蘖期增加 1.07,0.90,0.77,0.64 个单位,土壤 S2 的孔隙水 pH 分别增加 0.93,1.17,1.04,1.32 个单位。

在土壤 S1 中,稻秆生物炭、猪粪生物炭和污泥生物炭处理的孔隙水 pH 始终显著高于对照组(分蘖期除外);而对于土壤 S2,稻秆生物炭、猪粪生物炭和污泥生物炭处理的土壤孔隙水的 pH 略高于对照处理,

且处理之间的差异随着水稻的生长逐渐减少。这说明稻秆生物炭、猪粪生物炭和污泥生物炭能够持续增加土壤 S1 孔隙水 pH,但其对土壤 S2 孔隙水 pH 的影响短暂,随着水稻的生长,其对土孔隙水 pH 的影响逐渐减弱。然而,棕榈丝生物炭处理的 2 种土壤的孔隙水 pH 变化规律与其他 3 种生物炭具有明显差异。在土壤 S1 中,棕榈丝生物炭处理的土壤孔隙水的 pH 随着水稻的生长持续增加,分蘖期、孕穗期和抽穗期孔隙水的 pH 均低于对照处理,直到灌浆期后才上升到对照组水平;S2 土壤中棕榈丝生物炭处理的孔隙水 pH 随着水稻的生长也有增加趋势,但始终显著低于对照组,尤其是在抽穗期和灌浆期分别比对照组低 0.71,0.69 个单位。



注:图中数据为平均值±标准差(n=4),误差线为标准偏差。下同。

图 3 第 1 茬水稻土壤孔隙水的 pH 变化

2.2.2 孔隙水的 Cd 浓度 由图 4 可知,在土壤 S1 中,5 个处理组的孔隙水 Cd 含量的峰值均出现在水稻灌浆期;在分蘖期,4 种生物炭处理的孔隙水 Cd 含量与对照处理间没有差异;在孕穗期,除棕榈丝生物炭处理使孔隙水 Cd 含量比对照组高 147.83%,其他 3 种生物炭均显著降低孔隙水 Cd 含量。对于土壤 S2,稻秆生物炭、污泥生物炭和对照组的孔隙水 Cd 含量从水稻分蘖期到灌浆期持续增加,灌浆期达到峰值,但从灌浆期到成熟期,孔隙水 Cd 含量显著降低;猪粪生物炭处理的孔隙水 Cd 含量随着水稻生长缓慢上升,成熟期达到峰值;棕榈丝生物炭处理组的孔

隙水 Cd 含量在水稻生育期内基本上没有显著变化。在分蘖期和孕穗期,稻秆生物炭、污泥生物炭和猪粪生物炭处理的孔隙水 Cd 含量与对照组之间没有显著差异,但棕榈丝生物炭处理组的孔隙水 Cd 含量分别比对照增加 66.67%和 81.16%。

综上所述,在土壤 S1 中,孔隙水 Cd 含量从抽穗期到成熟期,猪粪生物炭、稻秆生物炭、污泥生物炭和棕榈丝生物炭均降低分别比对照组降低 3.85%~44.83%, 19.70%~44.94%, 20.69%~40.47%, 17.73%~42.59%;在土壤 S2 中分别降低 9.09%~77.17%, 27.27%~65.91%, 29.80%~59.09%, 20.70%~76.22%。

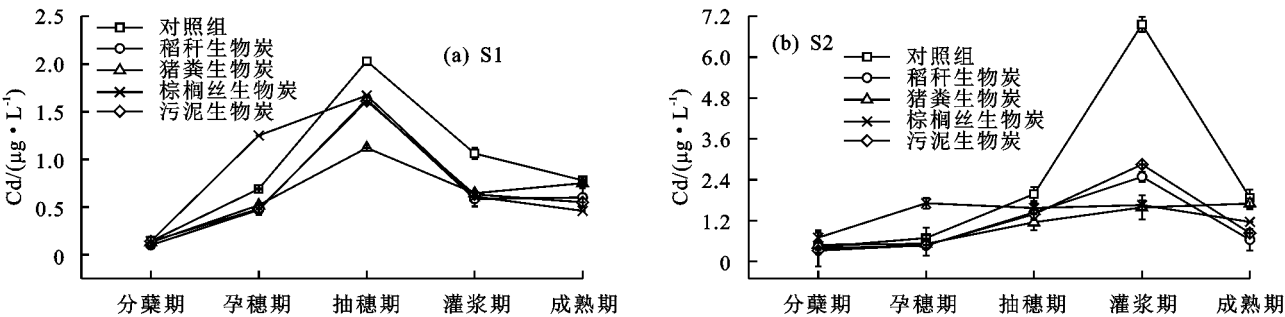


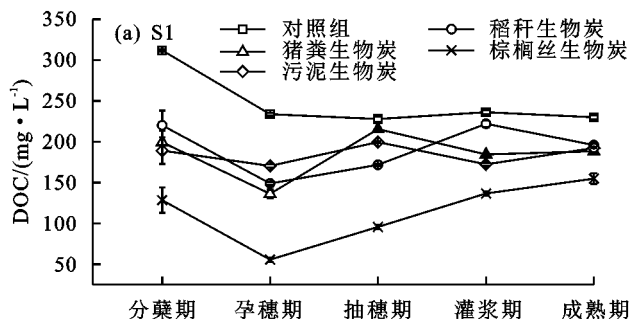
图 4 第 1 茬土壤孔隙水的 Cd 含量变化

2.2.3 土壤孔隙水 DOC 含量与光谱性质 由图 5 可知,4 种生物炭显著降低 2 种土壤的孔隙水 DOC 含量。与对照相比较,稻秆生物炭、猪粪生物炭、棕榈丝生物炭和污泥生物炭处理组的土壤 S1 地孔隙水

DOC 含量分别降低 6.03%~24.58%, 5.44%~21.88%, 32.72%~57.96%, 12.41%~27.00%;土壤 S2 地孔隙水 DOC 含量分别降低 5.98%~47.02%, 11.77%~25.90%, 55.43%~76.15%, 3.72%~17.15%(图 5)。

因此,4 种生物炭比较来看,棕榈丝生物炭对孔隙水 DOC 含量的影响最大。

进一步分析发现,生物炭对水稻不同生育期的孔隙水 DOC 的影响存在差异,且 2 种土壤之间也存在差异。



在土壤 S1 中,稻秆生物炭、猪粪生物炭和棕榈丝生物炭对孔隙水 DOC 含量影响最大的是孕穗期,而污泥生物炭在灌浆期的影响最大,但在 S2 中,4 种生物炭对孔隙水 DOC 含量影响最大的分别是抽穗期、分蘖期、灌浆期和抽穗期(图 5)。

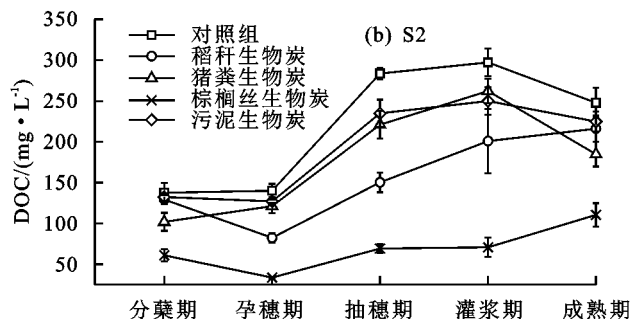


图 5 第 1 茬土壤孔隙水的 DOC 含量变化

土壤孔隙水 DOC 地荧光 EEM 光谱显示 2 个主要的峰,峰 1 的激发/发射波长(Ex/Em)为 309~318 nm/410~423 nm,属于类腐植酸物质;峰 2 的 Ex/Em 为 255 nm/425~445 nm 属于类黄腐酸物质。生物炭处理组和对照组的孔隙水 DOC 地 EEM 光谱发射波长都在 410 nm 以上,且峰 2 强度高于峰 1(表 3),说明 DOC 中的腐殖质以疏水部分比较多,

具有高度的芳香性^[22]。SUVA₂₅₄ 值是一种表征 DOC 芳香性指标,该值越大,代表芳香性越高。除棕榈丝生物炭,其他 3 种生物炭处理的孔隙水 DOC 地 SUVA₂₅₄ 值都低于对照组(表 3),说明只有棕榈丝生物炭增加土壤孔隙水 DOC 的芳香性,这可能是由于棕榈丝生物炭在制作过程中热解时间较短,有机质没有完全碳化。

表 3 孔隙水 DOC 地 EEM 光谱峰值及 SUVA₂₅₄ 值(孕穗期)

供试土壤	生物炭处理	峰 1		峰 2		峰 1/峰 2	SUVA ₂₅₄
		Ex/Em	强度	Ex/Em	强度		
S1	对照	318/420	49527	255/432	77052	0.64	2.98
	污泥生物炭	317/420	43939	255/435	67823	0.65	2.63
	稻秆生物炭	315/423	48450	255/438	73209	0.66	2.43
	猪粪生物炭	320/425	16530	255/445	26004	0.64	2.25
	棕榈丝生物炭	310/421	61363	255/440	87295	0.70	3.37
S2	对照	314/424	49734	255/440	76545	0.65	2.18
	污泥生物炭	310/417	40029	255/440	60861	0.66	1.75
	稻秆生物炭	310/422	51418	255/435	79006	0.65	1.96
	猪粪生物炭	313/418	27385	255/440	37957	0.72	2.07
	棕榈丝生物炭	310/415	57489	255/435	84703	0.68	2.87

2.3 生物炭对土壤 pH 和有效 Cd 含量的影响

2.3.1 土壤 pH 4 种生物炭对土壤 S1 的 pH 影响存在差异(表 4)。收获第 1 茬水稻后,稻秆生物炭和猪粪生物炭处理的土壤 pH 分别比对照增加 0.29, 0.27 个单位,污泥生物炭没有产生明显影响,但棕榈丝生物炭处理的土壤 pH 比对照土壤低 0.50 个单位;收获第 2 茬水稻后,棕榈丝生物炭处理的土壤 pH 比对照土壤低 0.19 个单位,其他 3 种生物炭处理的土壤 pH 与对照土壤之间没有显著差异;收获第 3 茬水稻后,污泥生物炭、稻秆生物炭、猪粪生物炭和棕榈丝生物炭处理的土壤 pH 分别比对照土壤高 0.16, 0.37, 0.47, 0.31 个单位。

同样,4 种生物炭影响土壤 S2 的 pH,并且随着时间的延长,变化趋势有所不同(表 4)。第 1 茬后,

除施加棕榈丝生物炭的试验组外(降低 0.82 个单位),其他 3 种生物炭没有对土壤 pH 产生显著影响;第 2 茬后,除施加污泥生物炭外(增加 0.44 个单位),其余 3 种生物炭对土壤 pH 没有显著影响;收获第 3 茬水稻后,4 种生物炭均显著提升土壤的 pH,其中稻秆生物炭、猪粪生物炭、棕榈丝生物炭和污泥生物炭处理的土壤 pH 分别比对照土壤增加 0.32, 0.43, 0.26, 0.12 个单位(表 4)。

随着时间的延长,棕榈丝生物炭处理的 2 种土壤(S1 和 S2)的 pH 均表现为增加趋势,稻秆生物炭处理的 2 种土壤的 pH 均表现为明显的降低趋势,污泥生物炭和猪粪生物炭处理的土壤 pH 略有降低(表 4)。因此,稻秆生物炭在短期内提升土壤 pH 的效果显著,但老化作用显著降低其对土壤的“石灰性效

应”;相反,棕榈丝生物炭在短期内增加土壤 pH,但和污泥生物炭对土壤 pH 的影响比较小,且老化作用老化作用增强其对土壤的“石灰性效应”;猪粪生物炭的影响也小。

表 4 生物炭对土壤 pH 的影响

处理	土壤 S1			土壤 S2		
	第 1 茬	第 2 茬	第 3 茬	第 1 茬	第 2 茬	第 3 茬
对照组	6.64±0.21Ba	6.70±0.08Aa	6.38±0.12Db	7.09±0.12ABa	6.67±0.04Bb	6.41±0.08ABc
污泥生物炭	6.63±0.09Ba	6.63±0.03ABa	6.54±0.04Ca	6.99±0.06Bb	6.64±0.04Aa	6.53±0.04BCc
稻秆生物炭	6.93±0.10Ab	6.69±0.03Aa	6.75±0.14ABa	7.25±0.20Aa	6.80±0.19Bb	6.73±0.14ABCb
猪粪生物炭	6.91±0.06Aa	6.74±0.17Aa	6.85±0.07Aa	7.08±0.10ABa	6.73±0.01Bb	6.84±0.05Ab
棕榈丝生物炭	6.14±0.10Cc	6.51±0.03Bb	6.67±0.08BCa	6.27±0.08Cb	6.72±0.05Ba	6.77±0.09Ca

注:表中数据为平均值±标准偏差($n=4$);同列不同大写字母表示不同处理间差异显著($p<0.05$);同列不同小写字母表示同一处理的不同时间差异显著($p<0.05$)。下同。

2.3.2 土壤有效态 Cd 的变化 由表 5 可知,在土壤 S1 和 S2 中施加 4 种生物炭后,土壤有效态 Cd 含量均降低。

与对照相比较,稻秆生物炭、猪粪生物炭、棕榈丝生物炭和污泥生物炭处理的土壤 S1 的有效态 Cd 含量分别降低 55.87%~73.34%(平均 64.51%),29.85%~52.79%(平均 41.97%),7.31%~37.55%(平均 18.93%),37.98%~55.19%(平均 48.94%);土壤 S2 分别降低 42.17%~84.50%(平均 59.00%),42.83%~59.82%(平均 53.42%),11.29%~21.20%(平均 17.50%),52.95%~75.78%(平均 35.33%)。

随着时间的延长,污泥生物炭处理的土壤 S2 的有效态 Cd 含量没有明显变化,稻秆生物炭处理的土壤 S2 的有效态 Cd 含量呈现出增加趋势,其他 2 种生物炭处理土壤的有效态 Cd 含量均呈现出下降趋势。因此,在短期内(收获第 1 茬水稻),稻秆生物炭对 2 种土壤有效 Cd 含量的降低效果最好。

从长期来看(收获第 3 茬水稻),除棕榈丝生物炭处理的土壤 S2 外,4 种生物炭均显著降低土壤有效态 Cd 含量,且 4 种生物炭之间没有显著差异。

表 5 生物炭对土壤有效态 Cd 的影响 单位:mg/kg

处理	土壤 S1			土壤 S2		
	第 1 茬	第 2 茬	第 3 茬	第 1 茬	第 2 茬	第 3 茬
对照组	0.73±0.16Aa	0.25±0.08Ab	0.13±0.03Ac	0.80±0.38ABa	0.56±0.09Aa	0.60±0.06Aa
污泥生物炭	0.33±0.05Ba	0.12±0.03Bb	0.08±0.01Ab	0.27±0.03Ca	0.26±0.03BCa	0.28±0.05Ba
稻秆生物炭	0.19±0.01Ba	0.09±0.02Bb	0.06±0.01Ac	0.17±0.03Cb	0.32±0.07ABCa	0.30±0.02Ba
猪粪生物炭	0.34±0.10Ba	0.18±0.03ABb	0.07±0.01Ac	0.47±0.16BCa	0.23±0.18Cb	0.34±0.09Ba
棕榈丝生物炭	0.68±0.18Aa	0.16±0.08ABb	0.11±0.10Ab	0.90±0.16Aa	0.50±0.24ABb	0.47±0.04Ab

2.4 4 种生物炭对稻谷产量的影响

由表 6 可知,在土壤 S1 中,棕榈丝生物炭处理组的第 1 茬稻谷产量比对照组显著降低 33.89%,其余 3 种生物炭没有显著影响;稻秆生物炭处理组的第 2 茬稻谷产量比对照组显著降低 45.56%,其余 3 种生物炭没有显著影响;4 种生物炭对第 3 茬稻谷产量均没有产生显著影响。

在土壤 S2 上,污泥生物炭和猪粪生物炭对第 1 茬稻谷产量没有显著影响,但稻秆生物炭和棕榈丝生物炭处理的第 1 茬稻谷产量分别比对照组降低 31.29%和 34.34%;从第 2 茬和第 3 茬水稻的结果来看,只有棕榈丝生物炭处理组的稻谷产量分别比对照组显著降低 43.87%和 39.22%,其余 3 种生物炭对稻谷生物量没有显著影响。

表 6 稻谷的生物量 单位:g/盆

处理	土壤 S1			土壤 S2		
	第 1 茬	第 2 茬	第 3 茬	第 1 茬	第 2 茬	第 3 茬
对照组	30.72±1.19a	18.22±2.17a	17.80±2.39a	30.20±9.37ab	32.47±6.91a	28.56±5.21a
污泥生物炭	26.23±9.11ab	15.83±3.18ab	24.83±8.85a	33.14±5.92ab	24.94±5.82ab	28.48±3.65a
稻秆生物炭	27.73±2.07ab	10.83±3.10b	17.37±5.21a	20.75±3.51bc	32.67±6.64a	22.11±3.42ab
猪粪生物炭	23.40±4.60ab	15.90±6.22ab	17.15±3.64a	24.99±7.11abc	26.32±1.55ab	27.62±5.80a
棕榈丝生物炭	20.31±2.97b	15.29±2.00ab	21.14±9.01a	19.83±3.31c	18.22±2.17b	17.36±4.80b

2.5 4 种生物炭对水稻根系和稻米 Cd 含量的影响

2.5.1 根系 Cd 含量 由表 7 可知,总体来看,4 种生物炭均抑制水稻根系对的 Cd 吸收。在土壤 S1 上,污泥生物炭对水稻根系 Cd 含量降低效果显著优于其他 3 种生物炭($p<0.05$),该处理的根系 Cd 含量比对照降低 36.36%~66.25%(平均为 55.66%)。对于土壤 S2,污泥

生物炭和猪粪生物炭降低根系 Cd 含量的效果显著高于其他 2 种生物炭,3 茬水稻根系 Cd 含量分别比对照处理降低 23.71%~49.55%(平均 24.42%)和 11.01%~42.66%(平均 27.67%),稻秆生物炭和棕榈丝生物炭使根系 Cd 含量分别比对照降低 0.80%~27.60%(平均 14.20%)和 5.18%~22.64%(平均 13.91%)。

随着时间的延长,4 种生物炭仍然有抑制根系吸收 Cd 的作用,但不同生物炭处理组的根系 Cd 含量变化趋势不一致。在土壤 S1 上,猪粪生物炭和棕榈丝生物炭处理的根系 Cd 含量以第 1 茬>第 2 茬>第 3 茬,且与同一茬水稻的对照处理之间差异显著,说明这 2 种生物炭抑制根系吸收 Cd 的效果随着时间的延长而加强;相反,污泥生物炭和稻秆生物炭处理的水稻根系 Cd 含量以第 1 茬<第 2 茬<第 3 茬,尤其是稻秆生物炭处理的第 2 茬根系 Cd 含量显著高于对照组,说明老化作用减弱稻秆生物炭对根系吸收 Cd 的抑制效果。土壤 S2 中所有生物炭处理的根系 Cd 含量均以第 2 茬水稻最低;猪粪生物炭和污泥生物炭处理的第 3 茬水稻根系 Cd 含量显著低于第 1 茬

水稻,但稻秆生物炭、棕榈丝生物炭和对照组的第 1 茬水稻和第 3 茬水稻根系 Cd 含量没有显著差异。因此,随着生物炭在土壤中老化,猪粪生物炭和棕榈丝生物炭对抑制水稻根系吸收 Cd 的效果不断增强,而稻秆生物炭和污泥生物炭的抑制效果逐渐减弱。

2.5.2 稻米 Cd 含量 在未加生物炭(对照)的土壤 S1 上,第 1 茬、第 2 茬水稻的稻米 Cd 平均含量分别为 0.45, 0.22 mg/kg,超过《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[23-24]的标准限值(0.2 mg/kg);施加 4 种生物炭后,稻米 Cd 含量显著降低,且均低于 0.2 mg/kg,其中猪粪生物炭、污泥生物炭、稻秆生物炭和棕榈丝生物炭分别使第 1、第 2 茬稻米 Cd 含量比对照处理降低 60.37%~81.70%(平均 71.04%),31.25%~71.72%(平均 51.49%), 14.49%~63.44%(平均 38.97%)和 21.12%~43.35%(平均 32.24%)(表 7)。所有处理组的第 3 茬稻米 Cd 含量均低于食品卫生限值。与对照处理相比较,污泥生物炭和稻秆生物炭对第 3 茬稻米 Cd 含量没有明显影响,但是猪粪生物炭和棕榈丝生物炭处理组的稻米 Cd 平均含量比对照组高 75%和 87.5%(表 7)。

表 7 水稻根系和稻米 Cd 含量

单位:mg/kg

测定部位	处理	土壤 S1			土壤 S2		
		第 1 茬	第 2 茬	第 3 茬	第 1 茬	第 2 茬	第 3 茬
根系	对照组	5.55±0.46Aa	5.31±0.53Aa	4.32±0.70Aa	6.28±0.88Aa	4.01±0.26Ab	4.40±0.37Ab
	污泥生物炭	1.87±0.27Cb	1.89±0.23Db	2.75±0.24BCa	3.17±1.02Ca	3.06±0.58Ba	3.52±0.49Ba
	稻秆生物炭	3.58±0.35Bb	4.11±0.17Ba	4.13±0.19Aa	4.55±1.44BCa	3.21±0.79Ba	4.37±0.44Aa
	猪粪生物炭	4.70±0.58Aa	3.93±0.46Ba	2.98±0.60Bb	3.60±0.15BCa	2.83±0.44Bb	2.51±0.21Cb
	棕榈丝生物炭	4.98±0.74Aa	3.38±0.28Cb	2.16±0.29Cc	4.78±1.32Ba	3.11±0.39Bc	4.17±0.32Ab
稻米	对照组	0.45±0.03Aa	0.22±0.0Ab	0.08±0.02Bc	0.10±0.03Ba	0.13±0.01Aa	0.08±0.05ABb
	污泥生物炭	0.13±0.01Ca	0.15±0.02Ba	0.06±0.0Bb	0.09±0.02Ba	0.06±0.01Cb	0.04±0.02Bc
	稻秆生物炭	0.16±0.04Ca	0.19±0.02Aa	0.08±0.05Bb	0.09±0.01Ba	0.09±0.03BCa	0.07±0.02ABa
	猪粪生物炭	0.08±0.01Db	0.09±0.03Cb	0.14±0.05Aa	0.11±0.01Aa	0.10±0.02Ba	0.09±0.02Aa
	棕榈丝生物炭	0.25±0.04Ba	0.18±0.01Ba	0.15±0.42Ab	0.09±0.01Ba	0.08±0.01BCa	0.06±0.02ABb

在土壤 S2 上(表 7),所有处理的 3 茬稻米 Cd 含量均低于食品卫生限值。与对照处理相比较,4 种生物炭对第 1 茬稻米 Cd 含量没有显著影响,但是显著降低第 2 茬稻米 Cd 含量,其中污泥生物炭和棕榈丝生物炭处理的第 2 茬稻米 Cd 含量分别比对照处理降低 53.81%和 42.50%,效果优于稻秆生物炭(降幅为 34.17%)和猪粪生物炭(降幅为 21.65%);污泥生物炭、稻秆生物炭和污泥生物炭处理的第 3 茬稻米 Cd 含量分别比对照处理降低 51.49%,17.70%,22.88%,但猪粪生物炭没有显著影响。

3 讨论

3.1 4 种生物炭对 Cd 污染土壤的钝化作用

生物炭通过直接吸附 Cd 或者改善土壤性质(尤其是增加酸性土壤 pH 和有机质)的途径降低土壤 Cd 的生物有效性,减少农作物对 Cd 的吸收和积累,

从而达到钝化修复 Cd 污染土壤的目标^[20]。土壤—植物系统中 Cd 的生物有效性包括:(1)土壤—土壤溶液界面 Cd 的可供性;(2)土壤溶液—植物根系表面的 Cd 的可利用性;(3)Cd 在植物体内的迁移、积累与分布^[5,25]。

有效态 Cd 是指能对植物产生毒性效应和被生物吸收的 Cd^[26-27]。本研究发现,4 种生物炭均有效地降低 2 种土壤的有效态 Cd 含量(表 5)。众所周知,pH 是控制土壤中 Cd 的植物有效性的重要因素^[28-29]。当土壤 pH 升高时,Cd²⁺ 与土壤中 OH⁻ 结合而降低 Cd 的移动性;同时,土壤 pH 增加可减少 H⁺ 与 Cd²⁺ 的竞争置换作用,增加土壤胶体表面的负电荷,从而促进土壤有机质和黏土矿物对 Cd²⁺ 的吸附和络合作用^[30]。本研究发现,4 种生物炭均不同程度地提升土壤的 pH(表 4),相关性分析结果(图 5)也表明,土壤有效 Cd 含量与

pH 呈显著负相关。因此,提高土壤 pH 可能是 4 种生物炭降低土壤 Cd 的生物有效性的重要机制之一^[27]。生物炭的直接吸附作用也能降低土壤有效态 Cd 含量,尤其是吸附土壤溶液中的 Cd^[31]。

土壤孔隙水是土壤—植物系统中重金属迁移和转化的关键介质,因为植物根系直接暴露于孔隙水环境中,并从孔隙水中吸收溶解态的重金属^[32]。因此,土壤孔隙水 Cd 含量变化也可以评估生物炭对土壤 Cd 的钝化效果^[33]。Wang 等^[34]通过建立线性方程发现,土壤孔隙水 Cd 含量是施加生物炭的土壤—植物系统中 Cd 生物有效性的理想预测因子。孔隙水 pH 对土壤溶液中 Cd 化学形态和生物有效性起关键调控作用^[32]。Norini 等^[32]研究发现,施加生物炭显著增加了孔隙水 pH,从而降低了土壤 Cd 的移动性。本研究发现,第 1 茬水稻抽穗期的孔隙水 Cd 含量与孔隙水 pH 呈显著负相关,水稻根系 Cd 含量与孔隙水 Cd 含量呈显著的正相关(图 6),说明稻秆生物炭、猪粪生物炭和污泥生物炭通过增加土壤孔隙水的 pH 来降低孔隙水中的 Cd 含量,从而抑制水稻根系对孔隙水中 Cd 的吸收,这与陈晨等^[35]的研究一致。然而,棕榈丝生物炭处理组的孔隙水 pH 低于对照,但随着水稻生长,孔隙水 pH 逐渐增加。其原因可能是棕榈丝生物炭的表面富含—OH、—C—H、—COOH 以及酚醛—OH 的官能团^[32],在水稻生长早期,棕榈丝生物炭可能主要通过表面官能团络合吸附孔隙水中的 Cd²⁺而释放出 H⁺,但是在水稻生长后期,其主要是通过阳离子交换作用吸附 Cd²⁺,释放出的碱性阳离子又导致孔隙水的 pH 升高。先前研究^[36]发现,生物炭能够吸附孔隙水中的 DOC,形成“生物炭—DOC”复合体,从而增加对其 Cd²⁺的吸附效果。本研究还发现,4 种生物炭显著降低孔隙水的 DOC 含量(图 3),且孔隙水 DOC 含量与孔隙水 Cd 含量呈显著正相关(图 5)。因此,生物炭吸附孔隙水中的 DOC,进一步增加其表面对 Cd 的吸附位点,这也是导致生物炭降低孔隙水 Cd 含量机制之一。

本研究发现(表 7),在对照土壤 S1 上(未加生物炭),施加 4 种生物炭后,第 1,2 茬稻米 Cd 含量均低于《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[24]中的标准。虽然生长在土壤 S2 上的所有处理组的三茬水稻稻米 Cd 含量均低于食品卫生标准限值,但是从第 2 茬水稻的结果来看,生物炭处理组的稻米 Cd 含量还是略低于对照组(表 7)。因此,在 2 种重度 Cd 污染土壤上施用 4 种生物炭后,可以达到水稻安全生产的目标。

3.2 4 种生物炭钝化修复 Cd 污染土壤的差异

本研究发现,4 种原料生物炭钝化修复 Cd 污染

土壤的效果存在显著差异,并且随着时间的延长,其稳定性也存在差异(表 5,表 7)。

从短期钝化效果来看(种植 1 茬水稻),稻秆生物炭对土壤有效态 Cd 含量的降低效果最好,其次是污泥生物炭和猪粪生物炭,棕榈丝生物炭没有作用(表 5);污泥生物炭对根系 Cd 含量降低效果最好,稻秆生物炭、猪粪生物炭和棕榈丝生物炭的效果一般,且这 3 种生物炭之间的差异不显著(表 7),这说明稻秆生物炭和污泥生物炭对于土壤有效态 Cd 和根系 Cd 含量控制效果较好。其原因可能为:(1)稻秆生物炭对 Cd²⁺的饱和吸附量最大(图 2),施入土壤后,迅速吸附土壤溶液中游离态 Cd,导致降低孔隙水 Cd 浓度和土壤有效 Cd 含量降低,从而减少水稻根系吸收 Cd。(2)稻秆生物炭的 pH 最高(表 1),施入土壤后,其“石灰效应”提升土壤 pH(表 4),进一步促进土壤矿物和有机组分对 Cd 的吸附和络合作用。(3)虽然污泥生物炭对 Cd²⁺饱和吸附量低于其他 3 种生物炭,但其控制土壤有效态 Cd 的效果仅次于稻秆生物炭,抑制根系吸收 Cd 的效果优于其他 3 种生物炭,这可能是污泥生物炭的灰分含量显著最高(表 1),施入土壤后,污泥生物炭中的碱性金属(K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺等)释放出来,与土壤溶液和胶体表面的 Cd 发生离子交换作用,从而降低土壤有效态 Cd 含量。此外,污泥生物炭释放的可溶性阴离子(CO₃²⁻、OH⁻、PO₄³⁻等)与土壤溶液 Cd²⁺结合形成沉淀,从而降低土壤溶液 Cd 浓度^[37-39]。

从较长期效果来看(种植 3 茬水稻),4 种生物炭对 2 种重度 Cd 污染土壤的钝化效果发生不同变化,且在 2 种土壤也存在一定的差异,说明生物炭性质和土壤环境影响生物炭的老化及其对土壤 Cd 的钝化作用。随着时间的延长,稻秆生物炭处理的 2 种土壤的 pH 均表现出逐渐降低的趋势(表 4),土壤有效 Cd 含量(表 5)和水稻根系 Cd 含量(表 7)表现出增加趋势,这说明老化作用减弱了稻秆生物炭的“石灰效应”,导致原来被钝化的 Cd 发生再释放^[40-41]。Xie 等^[42]研究发现,玉米秸秆生物炭在农田土壤中老化 7 年后,pH 减少 3 个单位。过氧化氢化学氧化抑制稻壳生物炭和玉米秸秆生物炭对 Cd²⁺的吸附能力^[43-44]。随着老化时间延长,棕榈丝生物炭处理的 2 种 Cd 污染土壤的 pH 逐渐增加,土壤有效态 Cd 含量、根系 Cd 含量和稻米 Cd 含量均表现为降低趋势。4 种生物炭中,棕榈丝生物炭的 C 含量最高,在老化过程中,溶解性碳发生溶解作用,脂肪族碳发生化学/生物降解,导致其表面积、孔隙度、碱度和含 O 官能团增加^[40],这可能是老化作用增强棕榈丝生物炭对土壤 Cd 的钝化作用的原因,但具体机制还有待于进一步研究。

Xu 等^[45]研究也发现,老化作用增强木屑生物炭对 Cd 的固定作用,原因是其表面含氧官能团的增加,对 Cd 的络合作用增强。种植 3 茬水稻后,猪粪生物炭处理的 2 种土壤的 pH 略有降低,但是土壤有效态 Cd 和根系 Cd 含量呈现降低的趋势,稻米 Cd 含量没有显著变化(表 4、表 5、表 7)。然而,污泥生物炭也富含无机矿物质,老化的影响在 2 种土壤中表现略有不同,其中土壤 S1 的 pH 无显著变化,土壤有效态 Cd 含量降低;土壤 S2 的 pH 表现为降低趋势,但土壤有效态 Cd 含量无显著(表 4、表 5)。与稻秆生物炭和棕榈丝生物炭相比较,老化作用对灰分含量高的猪粪生物炭和污泥生物炭的影响较小,原因可能有:(1)是猪粪生物炭和污泥生物炭富含 P、Fe、Mn、Ca、Mg 等矿物质,提高土壤 pH 并不是其钝化土壤 Cd 的主要机制,其主要通过化学吸附和沉淀作用直接吸附 Cd^[46]。(2)老化作用对猪粪生物炭和污泥生物炭的性质影响较小。Yang 等^[47]研究发现,在 6 种原料生物炭(稻壳、栓皮、油菜秸秆、芒草秸秆、污泥、麦秸)中,污泥生物炭对人工老化和自然老化都表现出最高的抗性,这可能与高矿物质含量、丰富的含氧官能团和不发达的孔隙结构限制自然老化有关。

综上所述,稻秆生物炭在短期内对 Cd 污染土壤的钝化效果明显,但老化作用减弱其钝化效果;棕榈丝生物炭的效果则与稻秆生物炭完全相反,其钝化相关随着时间延长而增强;猪粪生物炭和污泥生物炭对 Cd 污染土壤有较好的钝化效果,且受老化作用的影响较弱。因此,今后采用生物炭钝化修复 Cd 污染土壤时,必须考虑生物炭的原料,或者配合使用 2 种或多种不同原料生物炭。

4 结论

(1)4 种生物炭对溶液 Cd²⁺ 的吸附容量从大到小依次为稻秆生物炭>污泥生物炭>棕榈丝生物炭>猪粪生物炭。

(2)在第 1 茬水稻生长期间,4 种生物炭均降低孔隙水的 DOC 含量和 Cd 含量;稻秆生物炭、猪粪生物炭和污泥生物炭显著提升孔隙水的 pH;棕榈丝生物炭处理的土壤孔隙水 pH 低于对照处理,但土壤孔隙水 pH 随着水稻生长而显著增加,与对照处理之间的差异逐渐减少。

(3)原料和老化作用显著影响生物炭对土壤 Cd 的钝化效果与稳定性。稻秆生物炭在短期效果最好,但老化作用减弱其钝化作用;老化作用对猪粪生物炭和污泥生物炭的钝化效果的影响不明显;老化作用增强棕榈丝生物炭对土壤 Cd 的钝化作用。

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/OL].(2014-04-17)[2023-10-12]. <https://www.gov.cn/foot/site1/20140417/782bcb88840814ba158d01.pdf>.
- [2] Hussain B, Ashraf M N, Shafeeq-Ur-Rahman, et al. Cadmium stress in paddy fields: Effects of soil conditions and remediation strategies[J]. *Science of the total Environment*, 2021, 754: e142188.
- [3] Chen H P, Yang X P, Wang P, et al. Dietary cadmium intake from rice and vegetables and potential health risk: A case study in Xiangtan, southern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 271-277.
- [4] 于焕云,崔江虎,乔江涛,等.稻田镉污染阻控原理与技术应用[J].*农业环境科学学报*, 2018, 37(7): 1418-1426.
- [5] Li Z M, Liang Y, Hu H W, et al. Speciation, transportation, and pathways of cadmium in soil-rice systems: A review on the environmental implications and remediation approaches for food safety[J]. *Environment International*, 2021, 156: e106749.
- [6] Ma J F, Shen R F, Shao J F. Transport of cadmium from soil to grain in cereal crops: A review[J]. *Pedosphere*, 2021, 31(1): 3-10.
- [7] 张恒,张健,王焕,等.农田土壤镉污染现状和修复技术探析[J].*现代农业科技*, 2022(1): 174-177.
- [8] IBI. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil[J/OL]. International Biochar Initiative (IBI), 2012. <http://www.biochar-international.org/characterizationstandard>.
- [9] Bashir S, Zhu J, Fu Q L, et al. Comparing the adsorption mechanism of Cd by rice straw pristine and KOH-modified biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(12): 11875-11883.
- [10] Bian R J, Li L Q, Bao D D, et al. Cd immobilization in a contaminated rice paddy by inorganic stabilizers of calcium hydroxide and silicon slag and by organic stabilizer of biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(10): 10028-10036.
- [11] Zheng R L, Chen Z, Cai C, et al. Mitigating heavy metal accumulation into rice (*Oryza sativa* L.) using biochar amendment: A field experiment in Hunan, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(14): 11097-11108.
- [12] Chen D, Guo H, Li R Y, et al. Low uptake affinity cultivars with biochar to tackle Cd-tainted rice: A field study over four rice seasons in Hunan, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 541: 1489-1498.
- [13] Li H B, Dong X L, Da Silva E B, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and

- modifications[J].Chemosphere, 2017,178:466-478.
- [14] He E, Yang Y X, Xu Z B, et al. Two years of aging influences the distribution and lability of metal(loid)s in a contaminated soil amended with different biochars[J]. Science of the Total Environment,2019,673:245-253.
- [15] He L Z, Zhong H, Liu G X, et al. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, poten risks and applications in China[J].Environmental Pollution,2019,252(A):846-855.
- [16] O'Connor D, Peng T, Zhang J, et al. Biochar application for the remediation of heavy metal polluted land: A review of in situ field trials[J].Science of the Total Environment,2018,619/620:815-826.
- [17] Uchimiya M, Chang S, Klasson K T. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups[J].Journal of Hazardous Materials, 2011,190(1/3):432-441.
- [18] Wang J, Shi L, Zhai L L, et al. Analysis of the long-term effectiveness of biochar immobilization remediation on heavy metal contaminated soil and the potential environmental factors weakening the remediation effect: A review[J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2021,207:e111261.
- [19] Wang L, Connor D, Rinklebe J, et al. Biochar aging: Mechanisms, physicochemical changes, assessment, and implications for field applications[J].Environmental Science and Technology,2020,54(23):14797-14814.
- [20] Yuan C P, Gao B L, Peng Y T, et al. A meta-analysis of heavy metal bioavailability response to biochar aging: Importance of soil and biochar properties[J]. Science of the Total Environment,2021,756:e144058.
- [21] Teng D Y, Zhang B B, Xu G M, et al. Efficient removal of Cd (II) from aqueous solution by pinecone biochar: Sorption performance and governing mechanisms[J].Environmental Pollution,2020,265:e115001.
- [22] Jamieson T, Sager E, Gueguen C. Characterization of biochar-derived dissolved organic matter using UV-visible absorption and excitation-emission fluorescence spectroscopies[J].Chemosphere,2014,103:197-204.
- [23] 国家卫生和计划生育委员会.食品国家安全标准 食品中镉的测定: 5009.15-2014[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [24] 国家卫生和计划生育委员会.食品安全国家标准 食品中污染物限量[J].中国食品卫生杂志,2018,30(3):329-340.
- [25] Shahid M, Dumat C, Khalid S, et al. Cadmium bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system[M].Cham: Springer International Publishing, 2017:73-137.
- [26] 窦磊,周永章,高全洲,等.土壤环境中重金属生物有效性评价方法及其环境学意义[J].土壤通报,2007,38(3):576-583.
- [27] Egene C E, van Poucke R, Ok Y S, et al. Impact of organic amendments (biochar, compost and peat) on Cd and Zn mobility and solubility in contaminated soil of the Campine region after three years[J].Science of the Total Environment,2018,626:195-202.
- [28] Zeng T, Khaliq M A, Li H L, et al. Assessment of Cd availability in rice cultivation (*Oryza sativa*): Effects of amendments and the spatiotemporal chemical changes in the rhizosphere and bulk soil[J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2020,196:e110490.
- [29] Albert H A, Li X, Peyakumar J, 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,2020,755:e142582.
- [30] 蒲生彦,上官李想,刘世宾,等.生物炭及其复合材料在土壤污染修复中的应用研究进展[J].生态环境学报, 2019,28(3):629-635.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] Yin D X, 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.
- [34] Wang P C, Peng H, Liu J L, et al. Effects of exogenous dissolved organic matter on the adsorption-desorption behaviors and bioavailabilities of Cd and Hg in a plant-soil system [J]. Science of the Total Environment, 2020,728:e138252.
- [35] 陈晨,李方敏,杨利,等.不同类型生物炭对稻田镉污染修复的机制与应用[J].环境化学,2022,41(12):4165-4179.
- [36] Pietikainen J, Kiikkila O, Fritze H. Charcoal as a habitat for microbes and its effect on the microbial community of the underlying humus[J].Oikos,2000,89:231-242.
- [37] Wang Q, Chen L, He L Y, et al. Increased biomass and reduced heavy metal accumulation of edible tissues of vegetable crops in the presence of plant growth-promoting *Neorhizobium huautlense* T1-17 and biochar[J]. Agriculture, Ecosystems and Environment,2016,228:9-18.
- [38] Yue Y, Cui L, Lin Q M, et al. Efficiency of sewage sludge biochar in improving urban soil properties and promoting grass growth[J].Chemosphere,2017,173:551-556.

- potential of *Ricinus communis* significantly increased with exogenous application of growth regulators and macronutrients[J]. Soil and Sediment Contamination, 2021, 30(6): 663-685.
- [19] He S Y, Wu Q L, He Z L. Growth-promoting hormone DA-6 assists phytoextraction and detoxification of Cd by ryegrass[J]. International Journal of Phytoremediation, 2015, 17(6): 597-603.
- [20] 生态环境部. GB 15618-2018《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.
- [21] Luo J, Cai L M, Qi S H, et al. Improvement effects of cytokinin on EDTA assisted phytoremediation and the associated environmental risks[J]. Chemosphere, 2017, 185: 386-393.
- [22] Huang R, Cui X Y, Luo X Z, et al. Effects of plant growth regulator and chelating agent on the phytoextraction of heavy metals by *Pfaffia glomerata* and on the soil microbial community[J]. Environmental Pollution, 2021, 283: e117159.
- [23] He S Y, Wu Q L, He Z L, et al. Synergetic effects of DA-6/GA3 with EDTA on plant growth, extraction and detoxification of Cd by *Lolium perenne*[J]. Chemosphere, 2014, 117: 132-138.
- [24] Khan I, Iqbal M, Ashraf M Y, et al. Organic chelants-mediated enhanced lead (Pb) uptake and accumulation is associated with higher activity of enzymatic antioxidants in spinach (*Spinacea oleracea* L.) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 317: 352-361.
- [25] Guo D, Ali A, Ren C Y, et al. EDTA and organic acids assisted phytoextraction of Cd and Zn from a smelter contaminated soil by potherb mustard (*Brassica juncea* Coss) and evaluation of its bioindicators[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 167: 396-403.
- [26] Bareen F, Shafiq M, Jamil S, et al. Role of plant growth regulators and a saprobic fungus in enhancement of metal phytoextraction potential and stress alleviation in pearl millet[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 237/238: 186-193.
- [27] Shen G M, Niu J K, Deng Z X. Absciscic acid treatment alleviates cadmium toxicity in purple flowering stalk (*Brassica campestris* L. ssp. *chinensis* var. *purpurea* Hort.) seedlings[J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2017, 118: 471-478.
- [28] 韩超, 申海玉, 叶嘉等. 外源脱落酸对小麦幼苗抗镉胁迫能力的影响[J]. 西北植物学报, 2012, 32(4): 745-750.
- [29] Pan W, You Y, Shentu J L, et al. Absciscic acid (ABA)-importing transporter 1 (AIT1) contributes to the inhibition of Cd accumulation via exogenous ABA application in *Arabidopsis* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 391: e122189.
- (上接第 362 页)
- [39] Hossain M K, Strezov V, Nelson P F. Comparative assessment of the effect of wastewater sludge biochar on growth, yield and metal bioaccumulation of cherry Tomato[J]. Pedosphere, 2015, 25(5): 680-685.
- [40] Sui F F, Wang J B, Zuo J, et al. Effect of amendment of biochar supplemented with Si on Cd mobility and rice uptake over three rice growing seasons in an acidic Cd-tainted paddy from central South China[J]. Science of the Total Environment, 2020, 709: e136101.
- [41] Sui F F, Zuo J, Chen D, et al. Biochar effects on uptake of cadmium and lead by wheat in relation to annual precipitation: A 3-year field study[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(4): 3368-3377.
- [42] Xie Y Y, Zhou G L, Huang X X, et al. Study on the physicochemical properties changes of field aging biochar and its effects on the immobilization mechanism for Cd²⁺ and Pb²⁺ [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, 230: e113107.
- [43] 何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 等. 氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(9): 1877-1887.
- [44] 马凯悦, 张浩, 宋宁宁, 等. 氧化老化玉米秸秆生物炭吸附镉机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1230-1240.
- [45] Xu Z B, Xu X Y, Tsang D C W, et al. Contrasting impacts of pre- and post-application aging of biochar on the immobilization of Cd in contaminated soils[J]. Environmental Pollution, 2018, 242: 1362-1370.
- [46] Zhao Y D, Zhao L, Mei Y Y, et al. Release of nutrients and heavy metals from biochar-amended soil under environmentally relevant conditions [J]. Environmental Science Pollution Research, 2018, 25(3): 2517-2527.
- [47] Yang X D, Wang L W, Guo J M, et al. Aging features of metal (loid)s in biochar-amended soil: Effects of biochar type and aging method[J]. Science of the Total Environment, 2022, 815: e152922.