



刘东明, 魏圆慧, 罗卿福, 等. 不同类型纳米生物炭特征及对土壤镉污染修复效果的影响[J]. 江西农业大学学报, 2024, 46(4): 1076–1085.

LIU D M, WEI Y H, LUO Q F, et al. Characteristics of different types of nano-biochar and their effects on remediation of cadmium pollution in soil[J]. Acta agriculturae universitatis Jiangxiensis, 2024, 46(4): 1076–1085.

不同类型纳米生物炭特征及对土壤镉污染修复效果的影响

刘东明^{1,2}, 魏圆慧^{1,2}, 罗卿福^{1,2}, 贾广昊^{1,2}, 郭宇轩^{1,2}, 毛艳玲^{1,2,3*}

(1. 福建农林大学 资源与环境学院, 福建 福州 350002; 2. 土壤生态系统健康与调控福建省高校重点实验室, 福建 福州 350002; 3. 自然生物资源保育利用福建省高校工程研究中心, 福建 福州 350002)

摘要:【目的】生物炭在重金属污染土壤上有一定修复效果, 然而未改性生物炭的修复潜力往往较低, 生物炭改性可有效提高生物炭表面官能团的种类和数量, 增加与重金属相互作用的位点数量, 进而提高重金属的修复效率。【方法】对木炭、竹炭、秸秆炭3种类型生物炭进行纳米改性并用扫描电镜、傅里叶变换红外进行表征, 采用培养试验, 设置不添加生物炭对照、3种不同类型生物炭处理、3种纳米改性生物炭处理共7个处理。【结果】(1) 不同类型生物炭纳米改性后表现出孔隙增多、孔径增大、粒径减小, 丰富了官能团结构, 使含氧官能团强度增加; (2) 纳米生物炭可以提高土壤pH、有机碳(SOC)、可溶性有机碳(DOC)、易氧化有机碳(EOC)、颗粒有机碳(POC)含量, 其中纳米竹炭相较于未改性竹炭处理SOC提高了20.77%, 纳米秸秆炭对土壤DOC、LOC、POC提升效果最好, 相较于未改性秸秆炭分别提高了17.05%、10.88%、63.36%; 添加生物炭也增加了土壤蔗糖酶和纤维素酶活性。(3) 添加生物炭使土壤重金属镉有效性降低, 改性后增强了对土壤有效态镉的转化, 促使可交换态镉和可还原态镉向可氧化态镉和残渣态镉转化迁移, 其有效性与土壤pH和有机碳相关。【结论】生物炭纳米改性后其含氧官能团增加, 在提高土壤有机碳及降解重金属镉有效性上具有很大潜力, 且不同类型纳米生物炭对土壤有机碳及镉形态的影响不同, 纳米秸秆炭效果最佳。

关键词: 纳米生物炭; 生物炭表征; 土壤有机碳; 镉形态

中图分类号: S153.6; X71 文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号: 1000-2286(2024)04-1076-10



Characteristics of different types of nano-biochar and their effects on remediation of cadmium pollution in soil

LIU Dongming^{1,2}, WEI Yuanhui^{1,2}, LUO Qingfu^{1,2}, JIA Guanghao^{1,2},
GUO Yuxuan^{1,2}, MAO Yanling^{1,2,3*}

收稿日期: 2023-11-17 修回日期: 2023-12-01

基金项目: 中央财政林业科技推广示范项目(闽[2023]TG25号)和福建省财政厅项目(闽财指[2022]639号)

Project supported by the Central Finance Forestry Technology Promotion Demonstration Project of China (Min [2023]TG25) and Fujian Provincial Department of Finance Project (Min Cai Zhi[2022]639)

作者简介: 刘东明, 硕士生, orcid.org/0009-0005-6776-021X, 1330121956@qq.com; *通信作者: 毛艳玲, 教授, 博士, 主要从事土壤碳氮循环研究, orcid.org/0000-0003-0542-3419, fafum@126.com。

©《江西农业大学学报》编辑部, 开放获取 CC BY-NC-ND 协议

(1.College of Resource and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2.University Key Laboratory of Soil Ecosystem Health and Regulation in Fujian, Fuzhou 350002, China; 3.Fujian Colleges and Universities Engineering Research Institute of Conservation & Utilization of Natural Bioresources, Fuzhou 350002, China)

Abstract: [Objective] Biochar has a certain remediation effect on heavy metal contaminated soil, but the remediation potential of unmodified biochar is often low. Modifying biochar effectively enhances the diversity and abundance of functional groups on its surface, expanding the sites that interact with heavy metals and consequently enhancing heavy metal remediation efficiency. [Method] Three types of biochar, namely charcoal, bamboo charcoal, and straw charcoal, nano modification and characterization of these specimens was carried out through the use of scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. A culture experiment was conducted, with a total of 7 treatments including no biochar control, three different types of biochar treatment, and three nano modified biochar treatments. [Result] (1) Different types of biochar nano modified exhibit an increase in pores, an increase in pore size, and a decrease in particle size, Enhancing the functional group structure and strengthening oxygen-containing functional groups; (2) Nano biochar can increase soil pH, organic carbon(SOC), soluble organic carbon(DOC), easily oxidizable organic carbon(EOC), and particulate organic carbon(POC). Among them, nano bamboo charcoal increased SOC by 20.77% compared to unmodified bamboo charcoal treatment. Nano straw charcoal has the best effect on improving soil DOC, LOC, and POC, with an increase of 17.05%, 10.88%, and 63.36% compared to unmodified straw charcoal, respectively; The addition of biochar also increased soil sucrase and cellulase activities. (3) The addition of biochar reduces the effectiveness of heavy metal cadmium in soil, and the modification enhances the transform of available cadmium in soil, promoting the transformation and migration of exchangeable and reducible cadmium to oxidizable and residual cadmium. Its effectiveness is related to soil pH and organic carbon. [Conclusion] After nano modification of biochar, its oxygen-containing functional groups increase, which has great potential in improving the effectiveness of soil organic carbon and Odegrading heavy metal cadmium. Different types of nano biochar have different effects on soil organic carbon and cadmium forms, and nano straw charcoal has the best effect.

Keywords: nano biochar; characterization of biochar; soil organic carbon; cadmium forms

【研究意义】土壤重金属镉具有生物毒性强、水溶性和迁移性强、易被植物吸收等特点,会对生态系统和人类健康构成严重危害。在环境科学和土壤科学领域,研究人员对重金属在不同媒介中的迁移和积累行为进行了深度探究,仅考虑土壤中重金属的总量不足以全面评估其潜在环境风险。重金属对环境的危害程度主要取决于其形态分布^[1]。Rauret等^[2]提出了改进的BCR连续提取法,被许多学者采用来研究土壤重金属迁移能力。大量研究表明土壤重金属有效性与pH、有机质含量有关^[3]。生物炭在吸附和固定重金属Cd方面表现出巨大应用潜力而受到世界各国研究者的广泛关注。【前人研究进展】生物炭可通过官能团、物理吸附、静电吸引等吸附环境中的镉^[5]。而生物炭经纳米改性后相比于未改性生物炭具有孔径变小、比表面积、官能团数量增加以及较强的迁移性等特点,在降解土壤重金属镉的有效性上具有很大潜力。Liu等^[6]研究表明,纳米小麦秸秆生物炭的应用明显减少了土壤中可交换态镉的含量。生物炭和改性生物炭施加到土壤中后,会增加土壤中的有机碳含量、改善土壤理化性质进而可能会影响Cd的生物有效性。

【本研究切入点】不同类型原料制作的生物炭特性千差万别,纳米改性后其特性更有可能发生改变,用于土壤修复的效果可能会呈现明显差异,不同类型生物炭改性后其官能团特征可能会有所不同,进而影响其对镉的吸附作用。【拟解决的关键问题】采用纳米改性生物炭作为修复重金属污染的材料,运用傅里叶红外,扫描电镜,研究不同类型纳米生物炭特征及对土壤重金属镉形态转化与迁移的影响,探讨不同类型纳米生物炭对镉污染土壤钝化效果以及土壤环境因子与重金属镉有效性的关系,为纳米生物炭在土壤重金属镉修复的应用提供技术支持和理论指导,以及为土壤重金属修复及阻控技术提供新思路。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用土壤为福建省尤溪县梅仙镇矿区土壤,pH 4.18,有机质 22.06 g/kg,全氮 1.02 g/kg,全磷 0.59 g/kg,全钾 7.19 g/kg;4 种形态镉的含量分别为:可交换态 0.15 mg/kg,可还原态 0.29 mg/kg,可氧化态 0.07 mg/kg,残渣态 0.32 mg/kg。试验所用生物炭为木炭、竹炭、秸秆炭,采用球磨法,所用仪器为高能行星球磨仪(JX-2G,上海净信实业发展有限公司),球料比为 1:20,每运行 5 min 间歇 5 min,防止温度过高生物炭颗粒团聚,运行 2 h 后即可制得所需纳米生物炭。其养分含量如表 1。

表 1 不同类型生物炭及纳米生物炭养分含量
Tab.1 Nutrient content of different types of biochar and nano biochar

生物炭 Biochar	pH	全氮/(g· kg ⁻¹) Total N	有机碳/ (g·kg ⁻¹) SOC	碱解氮/ (mg·kg ⁻¹) Available N	有效磷/ (mg·kg ⁻¹) Available P	速效钾/ (mg·kg ⁻¹) Available K	灰分/% Ash
木炭 Wood biochar	7.90	7.35	501.48	69.07	74.46	190.65	14
纳米木炭 Nano wood biochar	7.30	7.75	522.16	70.35	84.25	193.75	17
竹炭 Bamboo biochar	8.55	4.39	800.50	45.03	98.69	144.55	6
纳米竹炭 Nano bamboo biochar	9.13	4.10	790.85	40.95	98.23	146.35	3
秸秆炭 Straw biochar	8.67	2.58	573.33	46.43	115.93	203.75	30
纳米秸秆炭 Nano straw biochar	9.35	2.61	576.63	48.65	112.20	197.40	23

1.2 试验设计

采用室内培养方法,共设 7 组处理:(1)CK:无生物炭;(2)MB:木炭;(3)ZB:竹炭;(4)JB:秸秆炭;(5)NMB:纳米木炭;(6)NZB:纳米竹炭;(7)NJB:纳米秸秆炭,每个处理设有 3 个重复。称取 200 g 过 2 mm 筛风干土壤于 250 mL 烧杯中,在生物炭处理中,充分混匀 4.0 g 生物炭(相当于土壤干重的 2%)。25 ℃恒温培养 8 周。在培养中,通过称重法调整土壤含水率以保持稳定。

1.3 测定项目及方法

生物炭表征:电镜图像(SEM)采用飞纳台式扫描电镜(Nova™ NanoSEM 230;FEI Company, Hillsboro, 俄勒冈州,美国)观测,官能团结构采用傅里叶红外光谱仪(FTIR)(Nicolet iS5, Thermo Fisher Scientific, 美国)测定,光谱范围为 4 000~400 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,以纯 KBr 压片作为背景,扫描时自动扣除大气背景。

土壤 pH 在水土比 2.5:1(V:m)下 150 r/min 振荡 30 min 后用 pH 计测定,使用高精度碳氮元素分析仪(美国力可 TruMac® CN)测定土壤总有机碳,可溶性有机碳(DOC)采用土水比 1:10 浸提后用 TOC 分析仪(SHIMADZU,日本)测定;土壤易氧化有机碳(EOC)采用 333 mmol/L KMnO₄ 氧化法测定;土壤颗粒有机碳(POC)采用湿筛法,通过 5 g/L 六偏磷酸钠分散,烘干后用高精度碳氮元素分析仪测定。

土壤中的重金属镉采用 BCR 连续提取法提取^[7],提取过程如下。可交换态:称取 1.000 g 土样,加入 0.11 mol/L 乙酸 40 mL 室温振荡 16 h(250 r/min),离心分离(4 000 r/min, 20 min),取上清液保存于 4 ℃ 冰箱,用 20 mL 高纯水清洗剩余土壤,振荡 20 min,离心,倒掉清洗液。可还原态:在第一步提取后加入 0.5 mol/L 盐酸羟胺溶液 40 mL,振荡 16 h,离心分离。可氧化态:在第二步提取后加入 10 mL H₂O₂,室温消解 1 h,然后 85 ℃水浴 1 h,升温加热至近干,加 1 mol/L 乙酸铵 50 mL 提取。残渣态:采用硝酸、氢氟酸、高氯酸进行消解。之后使用 ICP-MS(NEXION 300X)进行测定。

1.4 数据处理与统计分析

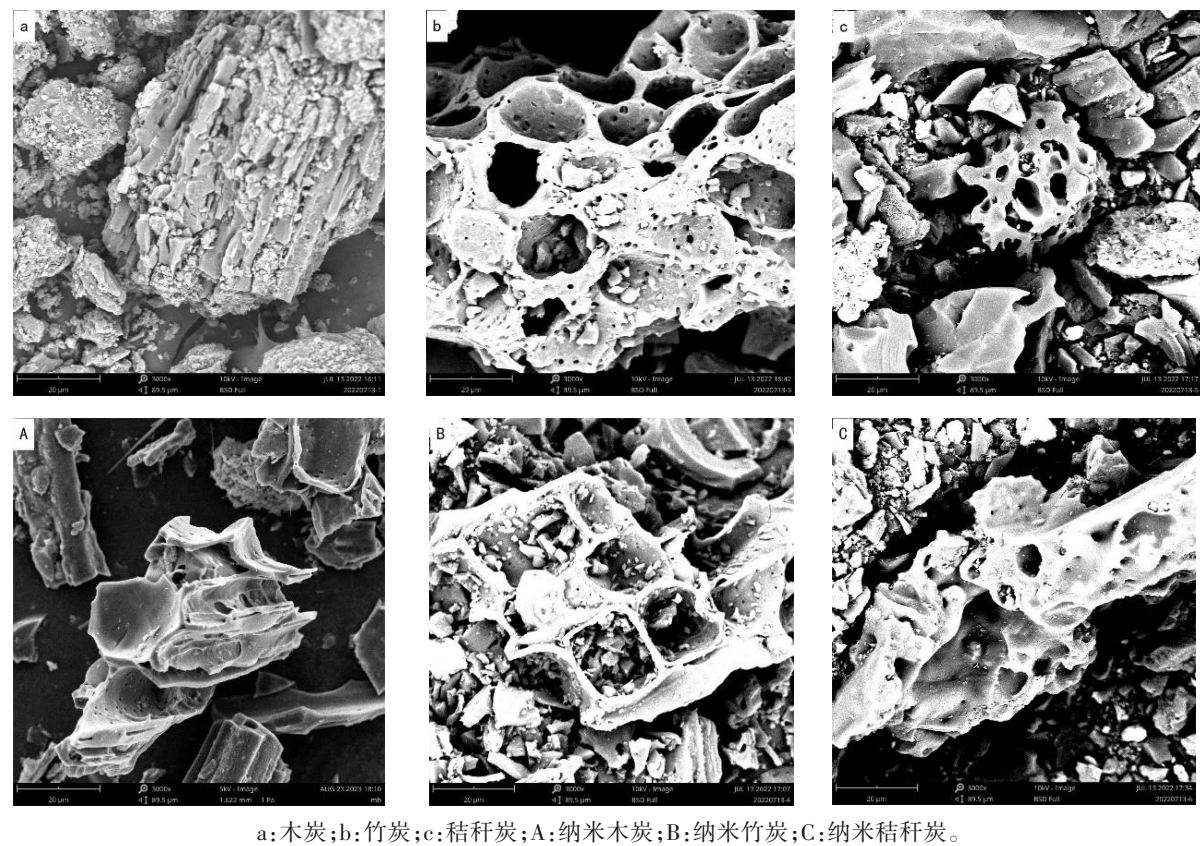
采用 Excel 2019、Origin 2022 整理数据与绘图,用 SPSS 26 软件进行单因素方差分析和 SNK 法进行显著性检验($P<0.05$)。

2 结果与分析

2.1 生物炭的表征

从不同类型生物炭及纳米改性后在 20 μm 级水平的电镜扫描图(图 1)中可以看出,MB 微孔结构大

小不一,表面颗粒物较多;纳米改性后,NMB表面孔隙结构较均匀,平均孔径有所增加;ZB和NZB结构变化较大,ZB呈不规则褶皱结构,孔隙结构较小,大量的颗粒物聚集表面,而NZB表面光滑,显示出孔状结构,孔径增加;JB表面粗糙有较多的颗粒物,孔结构较多且大小不一,呈椭圆形;改性后,NJB孔结构部分坍塌,大量不规则形状颗粒在表面聚集,孔隙大小较均一,呈方形,相较于未改性生物炭孔径有所增加。

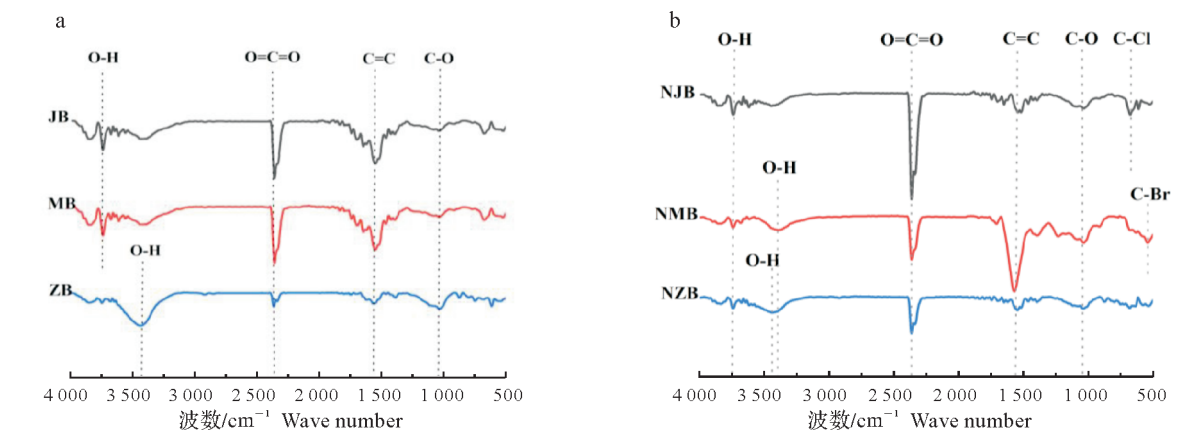


a: 木炭;b: 竹炭;c: 秸秆炭;A: 纳米木炭;B: 纳米竹炭;C: 纳米秸秆炭。
a: Wood biochar;b: Bamboo biochar;c: Straw biochar;A: Nano biochar;B: Nano bamboo biochar(NZB);C: Nano straw biochar.

图 1 不同类型生物炭及纳米生物炭的 SEM 分析

Fig.1 SEM diagram of different types of biochar and nano biochar

通过分析红外吸收光谱(FTIR)的峰形、峰位、峰强来判断土壤有机质的官能团结构差异^[8]。不同类型生物炭红外光谱的特征峰种类大致相同(图 2a),但特征峰的吸收强度存在一定的差异,改性前 3 种



a: 未改性生物炭;b: 纳米改性生物炭。JB: 秸秆炭;MB: 木炭;ZB: 竹炭;NJB: 纳米秸秆炭;NMB: 纳米木炭;NZB: 纳米竹炭。
a: non-modified biochar;b: Nano modified biochar. JB: Straw biochar;MB: Wood biochar;ZB: Bamboo biochar;NJB: Nano straw biochar;NMB: Nano biochar;NZB: Nano bamboo biochar.

图 2 生物炭及纳米改性生物炭的 FTIR 分析

Fig.2 FTIR images of biochar and nano modified biochar

生物炭在 1 031, 1 554, 2 364 cm^{-1} 处的官能团类型相同, 分别为酚类和氢氧基团中的 C-O 伸缩振动、芳环 C=C 伸缩振动、羰基 C=O 伸缩振动, 其中 ZB 在 2 364 cm^{-1} 附近峰的吸收度明显小于 JB 与 MB; JB、MB 在 3 739 cm^{-1} 附近吸收峰由外羟基吸收引起, 而 ZB 在 3 423 cm^{-1} 附近检测到的 O-H 的吸收峰主要是游离的或分子间氢键缔合的酚和醇的—OH 基团伸缩振动。改性后的纳米生物炭部分特征峰的吸收强度有所增加, 不同改性生物炭红外光谱的形状差异较大, 特征峰的吸收强度存在很大的差异, 其中 NJB 在 C=O 吸收峰强度增加, 而 NMB 的 C=C 吸收峰强度最大, NJB 和 NMB 引入了卤代化合物, 可能是因为木炭和秸秆炭中可能含有一定量的卤代化合物, 这些化合物在改性过程中可能被释放或转化成更稳定的形式, 进而被引入到纳米生物炭中。不同类型生物炭的特征峰的吸收强度不同, 纳米改性能有效强化各吸收峰的强度。

2.2 不同类型纳米生物炭对镉污染土壤钝化效果的影响

2.2.1 土壤 pH 及有机碳组分

生物炭除直接吸附镉外, 也可能通过改变土壤酸碱性以及有机碳含量间接降低镉的有效性。纳米炭添加下提高了土壤 pH 及有机碳组分含量(表 2)。纳米秸秆炭处理对于土壤 pH 提升最为明显, 但改性与未改性处理之间无显著差异。培养 8 周后, 添加生物炭处理的总有机碳(SOC)、可溶性有机碳(DOC)、易氧化有机碳(EOC)、颗粒有机碳(POC)含量均有所提高, 且纳米改性后效果更好, 纳米竹炭处理(NZB)对土壤总有机碳的提升效果最大, 相对于 CK 处理显著提高了 174.78%, 相对于未改性竹炭处理(ZB)显著提高了 18.72%; 纳米改性秸秆生物炭(NJB)对土壤 DOC、EOC、POC 含量提升效果最好, 与 CK 相比分别显著提高了 147.01%、23.80%、173.80%, 与未改性秸秆炭处理(JB)相比分别显著提高了 17.05%、10.88%、18.24%。

表 2 不同类型纳米生物炭添加下土壤 pH 及有机碳组分含量

Tab.2 Displays the soil pH and organic carbon content under various nanobiochar applications

处理 Treatment	pH	有机碳/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) SOC	可溶性有机碳/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) DOC	易氧化有机碳/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) EOC	颗粒有机碳/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) POC
对照 CK	4.50c	11.54e	31.82e	3.95c	1.87e
木炭 MB	4.68bc	19.80d	43.73d	4.50b	3.12d
纳米木炭 NMB	4.95ab	19.93d	57.43c	4.83a	3.72c
竹炭 ZB	4.91ab	26.71b	50.27cd	4.35b	3.56c
纳米竹炭 NZB	4.64bc	31.71a	54.13c	4.46b	4.04b
秸秆炭 JB	4.81bc	22.99c	67.15b	4.41b	4.33b
纳米秸秆炭 NJB	5.18a	25.73b	78.60a	4.89a	5.12a

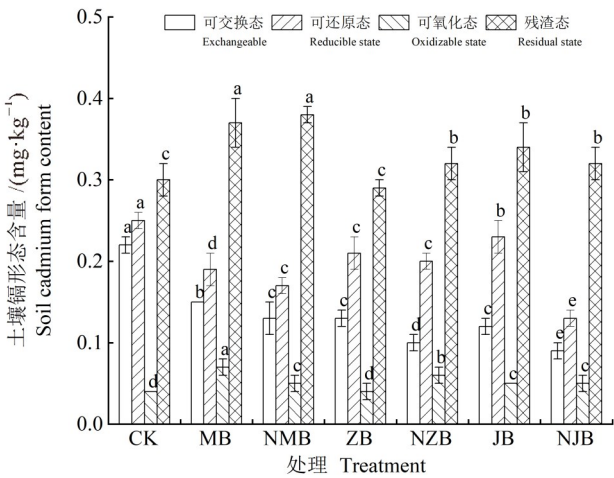
不同小写字母代表各处理间在 $P < 0.05$ 水平上存在显著性差异。

Different lowercase letters represent significant differences between treatments at the $P < 5\%$ level.

2.2.2 不同类型纳米生物炭添加对镉污染土壤各形态 Cd 的影响

BCR 连续提取法将土壤中的镉分为 4 类: 交换态、还原态、氧化态和残渣态, 其中交换态镉的活性最高, 是导致土壤污染的主要形式。当土壤酸碱度下降时, 还原态镉容易被激活, 氧化态镉的释放较为困难, 但在强氧化环境中, 它可能被分解并释放, 从而产生生物毒性, 残渣态镉在土壤中通常稳定存在, 植物对其吸收能力较弱。添加生物炭及改性生物炭均可促使将可交换和可还原态镉转化为残渣态镉, 从而减少土壤中镉重金属的有效性(图 3)。施加生物炭处理能够有效提高土壤残渣态镉含量, 其中 NMB 处理和 MB 处理残渣态镉含量最高, 相较于 CK 提高了 23.33% 和 26.67%。土壤可交换态镉在不同生物炭处理下由大到小依次为 CK、MB、NMB、ZB、JB、NZB 和 NJB, 其中以 NJB 处理下降的效果最为明显, 与 CK 相比显著降低 59.09% ($P < 0.05$), 在不同种类生物炭处理中, 以秸秆炭对重金属下降的效果最佳; 可还原态镉在不同生物炭处理下由大到小依次为 CK、JB、ZB、NZB、NMB、MB 和 NJB, NJB 处理与 CK 相比显著降低了 48%。纳米改性后的生物炭与未改性生物炭相比, 其土壤可交换态镉及可还原态镉基本有所下降, 其中可交换态镉 NMB、NZB、NJB 分别下降了 13.33%、23.08%、25%, 可还原态镉分别下降了 10.53%、

4.76%、43.48%,各处理土壤可氧化态镉含量相对于CK都有所增加,但无明显差异。纳米改性可以有效的降低土壤可交换态镉和可还原态镉的含量、降低重金属镉的有效性,其中纳米秸秆炭效果最佳。



不同小写字母代表各处理间在 $P<0.05$ 水平上存在显著性差异。
Different lowercase letters represent significant differences between treatments at the $P<5\%$ level.

图3 不同类型纳米生物炭对土壤重金属镉形态的影响

Fig.3 Effects of different types of nanobiochar on the forms of heavy metal Cadmium in soil

土壤重金属镉在土壤中存在形态的相对比例可以在一定程度上反映其有效性大小(图4)。土壤中镉主要以无效态(残渣态、可氧化态)和有效态镉(可交换态、可还原态)的形式存在,可氧化态比例最少,而有效态镉是土壤镉污染的主要因素,降低有效态镉所占比例可以有效修复土壤镉污染。与CK相比,在加入生物炭后,可交换态镉和可还原态镉的含量减少,而可氧化态和残渣态镉的含量增加。特别是纳米改性生物炭的效果更为显著,这说明生物炭能够使土壤中的活性镉得到钝化,进而转化为可氧化态和残渣态镉,降低其有效性,从而降低了重金属镉的毒害作用,而不同类型生物炭对镉形态的钝化作用也有一定的差异,纳米秸秆炭在降低镉有效性上更优于纳米木炭和纳米竹炭。

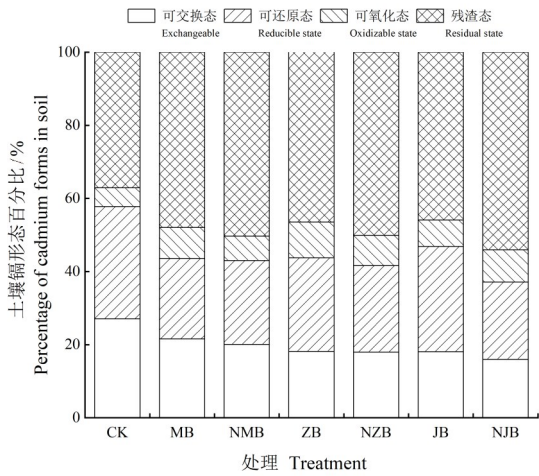


图4 不同类型纳米生物炭对土壤镉形态相对含量的影响

Fig.4 Shows the influence of various types of nano-biochar on the proportion of Cadmium forms in soil

2.3 土壤镉形态与土壤pH值、有机碳组分相关分析

由图5可知,除了颗粒有机碳与镉残渣态含量之间存在显著的负相关外,土壤pH值、总有机碳、可溶性有机碳、易氧化有机碳与镉残渣态含量呈现显著的正相关,其相关性分别为-0.066、0.078、0.12、0.062、0.10;土壤pH与可还原态镉之间没有显著的相关性,然而,各种有机碳与可还原态镉均表现出显著的负相关性,相关系数分别为-0.12、-0.11、-0.098、-0.13;易氧化有机碳与可交换态镉呈显著正相关,相关系数为0.12,土壤pH与可交换态镉呈负相关但不显著,系数为-0.044,土壤总有机碳、可溶性有机碳、颗粒

有机碳与可交换态镉呈负相关,相关系数分别为-0.46、-0.30、-0.33。由相关性分析可知土壤pH、有机碳的提高可以减少活性镉含量,增加残留镉含量,从而降低重金属镉的活性。

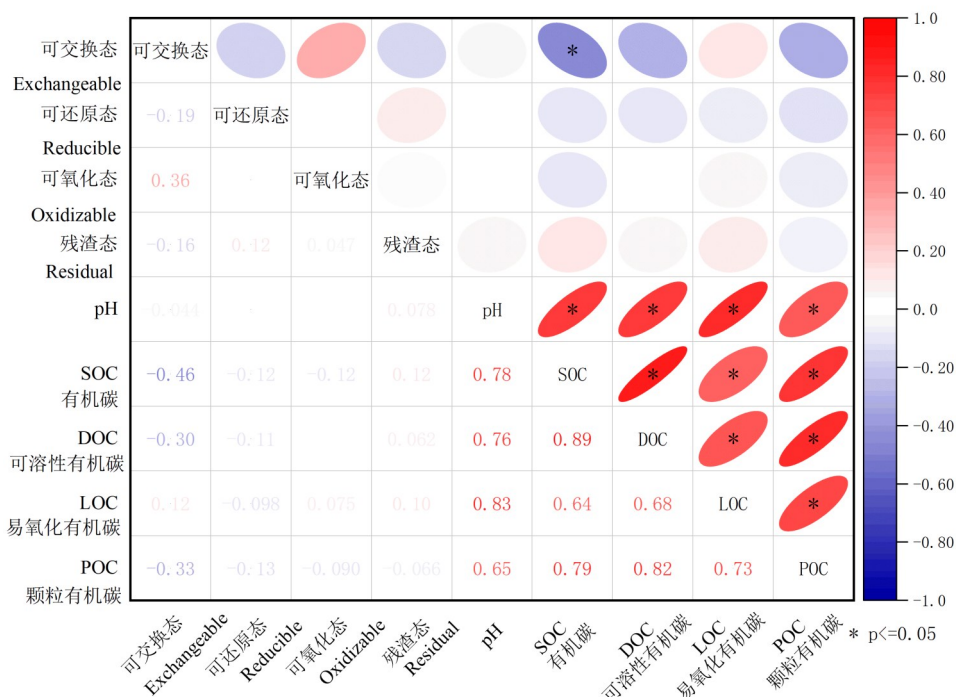


图5 生物炭添加下土壤pH、有机碳与镉形态的相关性

Fig.5 Correlation between soil organic carbon and cadmium forms under the addition of Biochar

3 讨论

3.1 生物炭纳米改性对其表面结构的影响

SEM结果分析表明不同类型生物炭纳米改性后其表面结构有所不同,但孔径大小都有所增加,可能是由于生物炭原材料的不同造成一定的差异。马文艳等^[9]研究表明秸秆炭球磨后在微纳米尺度上表现为不规则的粗糙超细颗粒,与本研究结果相似。利用球磨法产生的纳米生物炭主要是通过机械力来破坏原始生物炭的结构,形成微小的颗粒,改性后的结构受原材料的影响较大^[10]。傅里叶红外光谱(FTIR)是一种快速且便捷的方法,可用于检测生物炭表面的官能团。FTIR结果表明生物炭未改性前特征峰种类大致相同,但特征峰的吸收强度存在一定的差异,改性后各官能团强度有所增加,且引入了卤代化合物,这一结果说明,粒径较小的生物炭其表面官能团更为丰富,纳米级生物炭具有较高的反应活性,对于吸附重金属离子具有积极作用^[11]。李琪瑞等^[10]研究表明与本体生物炭相比,纳米生物炭表面官能团数量和种类发生变化,含氧官能团增多,而本文中官能团种类没有明显变化,可能与生物炭的原材料以及改性的条件有关。

3.2 纳米生物炭对土壤pH和有机碳组分的影响

pH值的变化能够引发土壤中重金属形态的改变。研究显示,加入生物炭和纳米改性生物炭后,土壤的pH值都有所增加,与可交换态镉呈负相关。生物炭的高pH值可能导致土壤pH升高,增加了土壤中粘土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷,从而增强了对Cd²⁺离子的吸附能力,促进了镉盐沉淀的形成,导致残渣态镉含量的增加^[1]。土壤有机碳是土壤中最重要有机物之一,可以促进土壤微生物的活性、吸附和稳定土壤中的有害物质,如重金属等^[12]。研究结果表明,土壤有机碳与有效态镉呈显著负相关,而不同类型纳米生物炭的添加均能显著提升土壤SOC的含量,这与Imran等^[13]的研究结果相似。其原因可能为生物炭进入土壤环境后由于生物炭的内部孔隙结构和外表面能够吸附和保护土壤中的有机质能够发挥固碳作用,推动土壤无机和有机复合体的稳定,通过扩大土壤的表面积和增加表面活性,提高了土壤对重金属离子的吸附能力^[14]。

DOC、EOC、POC等活性有机碳是土壤生态系统中最具生物活性的组成部分,参与生物地球化学循环^[15]。不同类型生物炭及纳米生物炭对不同时期土壤DOC、EOC、POC影响不同,但都能提高其含量,这与胡坤等^[16]的研究结果相似,在将生物炭加入土壤后,生物炭中的活性有机碳成分会释放到土壤中,从而引发土壤活性有机碳含量的提高^[17]。然而张葳等^[18]研究指出添加纳米炭后,土壤可溶性有机碳、总有机碳都降低,这可能与生物炭材料有关。丁苏雅等^[19]研究表明添加生物炭提高了EOC、POC含量,而对DOC无显著影响,这可能与供试土壤质地、养分及生物炭种类有关,其影响机制还需要进一步研究。生物炭添加对活性有机碳组分的影响普遍呈现纳米改性后效果优于未改性生物炭,3种类型生物炭中秸秆炭效果更好,生物炭纳米改性后其表面孔径有所增加、表面结构改变,羧基 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 、芳环 $\text{C}=\text{C}$ 等官能团强度增加有利于活性有机碳的固定,从而提高其含量。

3.3 纳米生物炭对土壤镉形态的影响

生物炭吸附重金属的机制包括静电相互作用和生物炭表面重金属与碱金属阳离子的交换、金属沉淀、还原后的金属吸附,以及重金属与生物炭功能团和 π 电子富集域的络合,吸附机制与原料和生物炭生产方法有关^[20]。土壤中重金属的生物活性受其在土壤中的形态影响^[21]。生物炭处理能够减少土壤中可交换态和可还原态镉的含量,同时增加土壤中可氧化态和残渣态镉的含量,但不同类型生物炭对土壤可交换态镉吸附性能不同,由大到小依次为秸秆炭、竹炭和木炭,且纳米改性后的生物炭吸附效果更好,其中以纳米秸秆炭效果更佳,这与Sun等^[5]的研究结果相似。黄安香等^[22]研究发现,壳聚糖改性竹炭对游离 Cd^{2+} 具有显著的固定效果,可促进交换态转化为铁锰结合态、碳酸结合态、有机结合态及残渣态等形态。这可能归因于竹炭表面丰富的含氧官能团及其特殊的形态结构,有利于土壤对 Cd^{2+} 的吸收。此外,竹炭表面的负电荷能显著提升土壤胶体的电负性,从而使土壤通过静电吸附效应吸附更多的 Cd^{2+} ,从而有效减少重金属污染土壤对生态环境的危害^[23]。另一方面,经过纳米改性的秸秆炭材料融合了生物炭和纳米材料的优点,其高碳含量和巨大的比表面积使生物炭能够提高土壤对重金属的吸附能力^[24]。经过改性处理的生物炭表面含有更多的官能团,可以与重金属离子形成表面络合物或特定的金属配合物^[25],特别是纳米秸秆炭,其活性位点和官能团数量增加最为显著,对土壤中镉的钝化效果最好。纳米秸秆炭不仅可以降低重金属污染物的生物有效性,还能缓解重金属污染物对土壤养分元素循环的影响,从而改善土壤质量。

土壤pH、总有机碳、可溶性有机碳、易氧化有机碳与镉残渣态呈正相关,添加生物炭使土壤pH、有机碳提高,使土壤中残渣态镉增加;土壤pH、总有机碳、可溶性有机碳、颗粒有机碳与镉可交换态呈负相关,各有机碳与镉还原态镉均呈负相关。随着pH值和有机碳含量的增加,可交换态镉和可还原态镉会转化为残渣态镉,从而降低镉的有效性,这与尹杰等^[26]的研究结果相似。土壤pH的改变能够影响重金属的形态分布和配位性能等,从而导致土壤中重金属化学形态的变化。随着土壤pH值的提高,土壤中具有多种官能团的高分子有机物分解,金属离子与官能团发生络合沉淀,从而降低活性强和生物有效性高的镉含量^[27];有研究^[28]表明有机碳的提高会改善土壤理化性质进而改变镉的有效性,其具体影响机制还需进一步研究。

4 结 论

不同类型生物炭纳米改性后表面结构有所差异,但都表现出孔隙增多、孔径增大,改性后官能团结构变化较大,特征峰强度增加,并引入新的卤代化合物。

纳米生物炭添加提高了土壤pH、有机碳组分含量,其中纳米竹炭对土壤总有机碳提升效果最好,纳米秸秆炭对土壤DOC、EOC、POC提升效果最好。

生物炭通过吸附土壤中的镉,促使可交换态和可还原态镉转化为残渣态镉,从而降低镉的有效性,缓解重金属镉胁迫造成的影响,生物炭纳米改性后对镉的吸附能力增加,大大降低了镉的有效性,其中纳米秸秆炭效果更好。通过相关性分析,pH、有机碳的提高会促进可交换态镉向残渣态镉转化,使其有效性降低。

致谢:福建农林大学大学生创新训练项目(X202210389206)同时对研究给予了资助,谨致谢意!

参考文献 References:

- [1] 周涵君,韩秋静,马静,等.生物炭对红壤和褐土中镉形态的影响[J].植物营养与肥科学报,2019,25(3):433-442.
ZHOU H J, HAN Q J, MA J, et al. Effects of biochar on Cd forms in red soil and cinnamon soil[J]. Journal of plant nutrition and fertilizers, 2019, 25(3): 433-442.
- [2] RAURET G, LOPEZ-SANCHEZ J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. Journal of environmental monitoring, 1999, 1(1): 57-61.
- [3] WIATER J. Content of heavy metals and their fractions in organic soils of podlasie[J]. Journal of ecological engineering, 2019, 20(3): 179-184.
- [4] ANAE J, AHMAD N, KUMAR V, et al. Recent advances in biochar engineering for soil contaminated with complex chemical mixtures: remediation strategies and future perspectives[J]. Science of the total environment, 2021, 767: 144351.
- [5] SUN L L, ZHANG G Q, LI X Y, et al. Effects of biochar on the transformation of cadmium fractions in alkaline soil[J]. Heliyon, 2023, 9(1): 12949.
- [6] LIU W, LI Y L, FENG Y, et al. The effectiveness of nanobiochar for reducing phytotoxicity and improving soil remediation in cadmium-contaminated soil[J]. Scientific reports, 2020, 10(1): 858.
- [7] 张朝阳,彭平安,宋建中,等.改进BCR法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J].生态环境学报,2012,21(11):1881-1884.
ZHANG C Y, PENG P A, SONG J Z, et al. Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material [J]. Ecology and environmental sciences, 2012, 21(11): 1881-1884.
- [8] ELLERBROCK R H, HOHN A, GERKE H H. Characterization of soil organic matter from a sandy soil in relation to management practice using FTIR spectroscopy[J]. Plant and soil, 1999, 213(1/2): 55-61.
- [9] 马文艳,裴鹏刚,高歌,等.微纳米粒径生物炭的结构特征及其对Cd²⁺吸附机制[J].环境科学,2022,43(7):3682-3691.
MA W Y, PEI P G, GAO G, et al. Structural characteristics of micro-nano particle size biochar and its adsorption mechanism for Cd²⁺[J]. Environmental science, 2022, 43(7): 3682-3691.
- [10] 李琪瑞,许晨阳,耿增超,等.纳米生物炭的制备方法比较及其特性研究[J].中国环境科学,2020,40(7):3124-3134.
LI Q R, XU C Y, GENG Z C, et al. Preparation methods and properties of nanobiochars[J]. China environmental science, 2020, 40(7): 3124-3134.
- [11] NAGHDI M, TAHERAN M, BRAR S K, et al. A green method for production of nanobiochar by ball milling-optimization and characterization[J]. Journal of cleaner production, 2017, 164: 1394-1405.
- [12] MANDAL S, PU S Y, ADHIKARI S, et al. Progress and future prospects in biochar composites: application and reflection in the soil environment[J]. Critical reviews in environmental science and technology, 2021, 51(3): 219-271.
- [13] IMRAN, AMANULLAH, AL TAWAHA A R M. Management of nano-black carbon, phosphorous and bio fertilizer improve soil organic carbon and ensilage biomass of soybean and maize[J]. Communications in soil science and plant analysis, 2021, 52(22): 2837-2851.
- [14] 陈颖,刘玉学,陈重军,等.生物炭对土壤有机碳矿化的激发效应及其机理研究进展[J].应用生态学报,2018,29(1):314-320.
CHEN Y, LIU Y X, CHEN Z J, et al. Priming effect of biochar on the mineralization of native soil organic carbon and the mechanisms[J]. Chinese journal of applied ecology, 2018, 29(1): 314-320.
- [15] 张淑香,张文菊,徐明岗.土壤活性有机碳的影响因素与综合分析[J].中国农业科学,2020,53(6):1178-1179.
ZHANG S X, ZHANG W J, XU M G. Influencing factors and comprehensive analysis of soil active organic carbon[J]. Scientia agricultura Sinica, 2020, 53(6): 1178-1179.
- [16] 胡坤,张红雪,郭力铭,等.烟秆炭基肥对薏苡土壤有机碳组分及微生物群落结构和丰度的影响[J].中国生态农业学报(中英文),2021,29(9):1592-1603.
HU K, ZHANG H X, GUO L M, et al. Effects of tobacco stalk biochar-based fertilizer on the organic carbon fractions and microbial community structure of adlay soil[J]. Chinese journal of eco-agriculture, 2021, 29(9): 1592-1603.
- [17] 吉春阳,冯竞仙,何云华,等.退化设施蔬菜地修复过程中土壤可溶性有机碳与无机氮动态[J].生态学杂志,2020,39

- (5):1575-1582.
- JI C Y, FENG J X, HE Y H, et al. Dynamics of soil dissolved organic carbon and inorganic nitrogen during remediation of degraded facility vegetable soil[J]. Chinese journal of ecology, 2020, 39(5): 1575-1582.
- [18] 张葳, 岳中辉, 郭迎岚, 等. 碳源添加对土壤碳转化及作物生产力的影响[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(11): 87-93.
- ZHANG W, YUE Z H, GUO Y L, et al. Effects of carbons addition on soil carbon transformation and productivity of crop[J]. Environmental science & technology, 2021, 44(11): 87-93.
- [19] 丁苏雅, 马姜明, 覃云斌, 等. 生物炭对毛竹林土壤有机碳组分及碳库管理指数的影响[J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2024, 42(1): 180-190.
- DING S Y, MA J M, QIN Y B, et al. Effects of biochar on soil organic carbon composition and carbon pool management index of moso bamboo forests[J]. Journal of Guangxi normal university(natural science edition), 2024, 42(1): 180-190.
- [20] AHUJA R, KALIA A, SIKKA R, et al. Nano modifications of biochar to enhance heavy metal adsorption from wastewaters: a review[J]. ACS omega, 2022, 7(50): 45825-45836.
- [21] DONG Q Y, FANG J B, HUANG F, et al. Silicon amendment reduces soil Cd availability and Cd uptake of two *Pennisetum* species[J]. International journal of environmental research and public health, 2019, 16(9): 1624.
- [22] 黄安香, 柏文恋, 王忠伟, 等. 壳聚糖改性竹生物炭对土壤外源污染镉形态分布的影响[J]. 江苏农业科学, 2022, 50(15): 195-202.
- HUANG A X, BAI W L, WANG Z W, et al. Influences of bamboo biochar modified with chitosan on form distribution of exogenous Cd²⁺ in soil[J]. Jiangsu agricultural sciences, 2022, 50(15): 195-202.
- [23] 汪宜敏, 唐豆豆, 张晓辉, 等. 玉米秸秆炭对红壤镉吸附及养分含量、赋存形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(12): 2445-2452.
- WANG Y M, TANG D D, ZHANG X H, et al. Effects of corn-straw biochar on cadmium adsorption, nutrient contents, and chemical forms in red soil[J]. Journal of agro-environment science, 2017, 36(12): 2445-2452.
- [24] 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.
- CHEN F, ZHANG K K, GU S C, et al. Effects of kinds and application rates of biochar on rice growth and soil nutrients[J]. Journal of Huazhong agricultural university, 2019, 38(5): 57-63.
- [25] 王鑫宇, 孟海波, 沈玉君, 等. 改性生物炭特性表征及对冶炼厂周边农田土壤铜镉形态的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(9): 4441-4451.
- WANG X Y, MENG H B, SHEN Y J, et al. Characteristics of modified biochars and their immobilization effect on Cu and Cd in polluted farmland soil around smelter[J]. Environmental science, 2021, 42(9): 4441-4451.
- [26] 尹杰, 康雅茹, 海平霞, 等. 改性生物炭对土壤结构及Cd赋存形态的影响[J]. 南方农业, 2022, 16(9): 106-111.
- YI J, KANG Y R, HAI P X, et al. Effect of modified biochar on soil structure and Cd occurrence mode[J]. South China agriculture, 2022, 16(9): 106-111.
- [27] 李长欣, 吕严凤, 张梦迪, 等. 热解条件对茶叶渣生物炭特性及镉污染土壤钝化效果的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(12): 6504-6510.
- LI C X, LYU Y F, ZHANG M D, et al. Influence of pyrolysis conditions on properties of tea residue biochar and its passivation effect in Cd contaminated soil[J]. Chinese journal of environmental engineering, 2017, 11(12): 6504-6510.
- [28] 张晓绪. 外源有机质对重金属镉在水稻中迁移转化的影响[D]. 扬州: 扬州大学, 2020.
- ZHANG X X. Effect of exogenous organic matter on migration and transformation of heavy metal cadmium in rice[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2020.