干湿交替下生物炭对复合污染土壤中镉砷有效性的影响

韦 亮[1]，孙立永[2]，田 雪[1]，薛培英[1]，刘文菊[1]

(1.河北农业大学资源与环境科学学院，省部共建华北作物改良与调控国家重点实验室，
河北省农田生态环境重点实验室，河北 保定 071000；2.河北省协同创新中心，石家庄 050000)

摘要：为了明确活性炭工业的副产品——杏壳生物炭和水分管理模式对石灰性土壤重金属有效性的钝化效果，采用重度 Cd、As 复合污染的农田土壤，通过土壤培养方法探索了干湿交替水分管理模式下，添加不同用量生物炭对土壤中 Cd、As 有效性的影响。结果表明：从土壤溶液中 Cd、As 浓度的变化来看，干湿交替培养条件下，添加 2%～10%生物炭处理的土壤溶液中 Cd 浓度均显著低于对照($P<0.05$)，降幅为 33.1%～62.2%，说明干湿交替模式下添加生物炭显著促进了 Cd 由土壤液相向土壤固相的转移，而添加生物炭对土壤溶液中砷浓度的影响不稳定，其主要受土壤水分管理模式的影响；从土壤固相 Cd、As 提取态的变化来看，添加生物炭(6%，8%，10%)处理与 CK 相比，可显著降低土壤中 DTPA 提取态 Cd 和 $NH_4H_2PO_4$ 提取态 As 的含量($P<0.05$)，降幅分别为 8.7%～16.8%，5.1%～7.9%，表明干湿交替下添加生物炭显著降低了土壤 Cd、As 有效性；土壤连续分级提取的结果显示，施用生物炭促进了土壤 Cd 由酸可提取态和可氧化态向残渣态转化，土壤 As 由专性吸附态和无定形—弱结晶铁铝或铁锰水化氧化物结合态向残渣态转化，显著降低了污染土壤 Cd、As 活性。因此，在重度 Cd、As 复合污染的石灰性土壤区，施用 6%生物炭并保持干湿交替的水分管理模式能显著降低土壤镉砷的有效性。

关键词：生物炭；镉；砷；钝化作用；干湿交替

中图分类号：X53 **文献标识码**：A **文章编号**：1009-2242(2021)01-0341-07

DOI：10.13870/j.cnki.stbcxb.2021.01.049

Effects of Biochar Application on the Availability of Cadmium and Arsenic in Cd/As-contaminated Soil Under the Alternate Unflooded-flooded Condition

WEI Liang[1], SUN Liyong[2], TIAN Xue[1], XUE Peiying[1], LIU Wenju[1]

(1.*College of Resources and Environment Science, Hebei Agricultural University, State Key Laboratory of North China Crop Improvement and Regulation, Key Laboratory of Ecological of Farmland in Hebei Province, Baoding, Hebei* 071000; 2.*Collaborative Innovation Center of Hebei Province, Shijiazhuang* 050000)

Abstract: In order to verify the effects of biochar application and water management on the availability of heavy metals in contaminated soil, a soil incubation experiment was conducted to explore the effects of biochar application on the availability of cadmium (Cd) and arsenic (As) in the heavily Cd/As contaminated farmland soil under the alternate unflood-flooded condition. The results showed that under the alternate unflood-flooded condition, the application of biochar at the rates of 2%～10% significantly reduced the concentrations of Cd in soil solution by 33.1%～62.2%, indicating biochar promoted the immobilization of Cd from porewater to soil solid phase. However, the impacts of biochar application on the concentrations of As in soil solution was not stable, which mainly depended on the water management. For the variation of extractable Cd and As, the biochar application at the rates of 6%, 8%, 10% significantly decreased the levels of DTPA—Cd and $NH_4H_2PO_4$—As in soil by 8.7%～16.8% and 5.1%～7.9% compared with the control (CK) ($P<0.05$), respectively. This indicated that the addition of biochar could significantly reduce the concentrations of DTPA—Cd and $NH_4H_2PO_4$—As in the Cd/As-contaminated soil. Moreover, the soil sequential extraction experiment illustrated that the application of biochar promoted the transfer of soil Cd from the fractions of acid-soluble and oxidative to the residues, and the transfer of soil As from the fractions of specifically sorbed, and amorphous and poor-crystalline hydrous oxides of iron-aluminum or iron-manganese to the residues, which suggested that biochar inhibited the availability of Cd and As in contaminated soil

收稿日期：2020-08-20
资助项目：国家自然科学基金项目(31870490)；河北省重点研发计划项目(20324002D)
第一作者：韦亮(1996—)，男，硕士研究生，主要从事土壤污染防控与修复研究。E-mail：1505674213@qq.com
通信作者：刘文菊(1971—)，女，教授，博士生导师，主要从事土壤污染防控与修复研究。E-mail：liuwj@hebau.edu.cn

significantly. Therefore, the application of biochar at the rate of 6% combined with alternate unflooded-flooded water regimes might reduce the availability of soil Cd and As in the Cd/As contaminated calcareous soil.
Keywords: biochar; cadmium; arsenic; immobilization; alternate unflooded-flooded condition

Cd、As 是近年来备受关注的重金属元素,过量摄入或微量长期暴露均会威胁人体健康[1]。Cd、As 在土壤中积累过多也会引起土壤功能失调,造成土壤质量下降[2],《全国土壤污染状况调查公报》[3]的调查结果显示,土壤 Cd 和 As 的点位超标率分别为 7.0%和 2.7%。农田土壤中二者的复合污染会降低农作物产量和品质,还通过食物链迁移,危害人体健康[4]。农田土壤中 Cd 超标原因有多种,如大气降尘、污水灌溉、工业三废排放、超标肥料施用以及不合理的农业措施等,As 的主要污染来源于冶炼、采矿、施肥、污灌、污泥农用等人为因素[2,5-6]。华北地区水资源短缺,自 1972 年以来,污水灌溉作为一种重要的替代性水资源广泛地应用到农田灌溉中,然而长期污灌导致了重金属等污染物质在土壤累积。调查[7]显示,华北地区农田表层土壤重金属如 Cd、Pb、Hg、As 均超过土壤环境背景值,其中 Cd、As 尤为严重。目前,在农田土壤重金属污染修复中,采用钝化剂降低其有效性因修复效果好、成本低、操作简便等优点而被广泛应用[8]。生物炭具有孔隙结构好、比表面积大以及表面含氧官能团丰富等特性,可以有效地降低土壤中重金属的生物有效性,并且可以提升土壤的碳储备,因而是一种极具应用前景的土壤改良剂或钝化剂[9-10];此外,生物炭钝化重金属的效果与水分管理方式、土壤 pH、有机质含量以及土壤污染程度等因素有关。已有研究[11]表明,在有机质含量较低的中度镉污染酸性土壤中(pH 为 5.7)添加粒径<0.2 mm 施用量 5%的稻草炭处理对降低土壤中 Cd 有效性的效果较好;针对南方典型的 As、Cd 严重复合污染土壤,在淹水(120 天一直保持 20 cm 水层)环境下,添加玉米秸秆生物炭可降低碱性土壤中弱酸可提取态及可氧化态 Cd 含量,明显降低 Cd 的有效性,阻控 Cd 向上部转运,但会增加土壤可交换态 As 含量,增强 As 的生物有效性[12]。淹水条件下,轻度镉污染酸性土壤(pH 为 3.91)中施用生物炭可降低重金属 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的有效性,且随生物炭施用量的增加其有效性降低程度增大[13]。由此可见,采用生物炭修复镉砷污染土壤的研究多是在淹水条件下开展的,那么干湿交替水分管理模式下生物炭对污染土壤重金属有效性的影响如何? 此外,绝大多数研究的生物炭的获取仅停留在实验室烧制阶段,对于采用农林废弃物烧制活性炭的工业副产品生物质炭在钝化土壤重金属有效性方面的研究并不多。

因此,本研究以华北地区典型的 Cd、As 复合污染农田土壤为研究对象,利用活性炭工业的副产品杏壳生物炭作为钝化材料,探索干湿交替条件下添加不同用量的生物炭对土壤溶液中镉砷浓度变化规律及土壤中 Cd、As 有效性的影响,旨在实现农林废弃物资源化利用的同时钝化复合污染农田土壤中镉砷的活性,为华北地区石灰性土壤镉砷复合污染农田的修复提供经济、有效和环境友好的措施。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤:采自河北省保定市周边某一镉砷复合污染区农田的 0—20 cm 耕层土壤。土壤基本理化性质为:pH 8.44,总镉含量 3.89 mg/kg,有效镉含量 1.76 mg/kg,总砷含量 177 mg/kg,有效砷含量 47.0 mg/kg,有效磷含量 49.5 mg/kg,有效钾含量 126.6 mg/kg,有效硅含量 655 mg/kg。根据《土壤环境质量农用地土壤风险管控标准(2018 试行)》复合污染土壤总镉超出标准 5.48 倍,总砷超出标准 6.08 倍,属于重度镉砷复合污染土壤。

供试生物炭材料:由河北承德华净活性炭有限公司提供(杏壳生物炭)。基本性质为:pH 为 10.42,有机碳含量 73.13%,*EC* 为 907 μS/cm,CEC 为 42.63 cmol/kg,有效磷含量 347.84 mg/kg,速效钾含量 6.97 g/kg。

1.2 试验设计

于 2019 年 5 月 6 日在河北农业大学人工气候室开展土壤培养试验。将采集的农田土壤风干后去除砂砾及植物体残骸,研磨后过 5 mm 尼龙网筛,充分混合后备用。土壤中生物炭的添加量处理在已有研究[10-12]的基础上设为:0,2%,4%,6%,8%,10%(生物炭/土壤的质量比),共 6 个处理,每个处理 3 次重复。

培养容器为底部直径 5.5 cm、开口直径 9 cm、高 12.5 cm 的培养钵,每钵装入供试风干土壤 350 g,并按处理添加相应比例的生物炭材料,充分混匀,然后浇水平衡使土壤和生物炭混合后逐渐处于稳定阶段。淹水后每个培养钵中间缓慢竖直插入 1 个土壤溶液提取器(Rhizo-sampler,Netherland),保证其在土壤中插入的深度相同,放置于人工气候室(日间温度 25 ℃,夜间温度 18 ℃,湿度 40%)进行培养。平衡 3 周后,土壤呈完全干旱状态,然后开始进行干湿交替的水分管理。第 1 次淹水:各处理添加 200 mL 超纯水,使土壤上水层的厚度保持 2 cm,每 24 h 抽取 1 次土壤溶液,共取 4 次后,土壤进入湿润偏干状态,此为第 1 次湿—干的培养过程;第 2 次淹水:间隔 24 h 后

再次进行淹水处理(预试验显示相同培养环境下延迟 24 h 土壤含水量低于田间持水量的 70%)，使土壤水层的厚度仍保持 2 cm。在水分处理过程中，每 24 h 抽取 1 次土壤溶液，共取 4 次，土壤进入湿润偏干状态，此为第 2 次湿干的培养过程。为了验证干湿交替下生物炭对土壤镉砷有效性影响的持续性，试验共进行 2 次淹水处理，试验结束后采集土壤样品。

1.3　样品采集与测定

1.3.1　土壤溶液的收集　在土壤培养的 24，48，72，96 h 抽取土壤溶液，并测定其中的 pH、镉和砷浓度。首先采用无菌注射器抽取土壤溶液 5～6 mL，并迅速用孔径为 0.45 μm 的微孔滤膜过滤，其中 2 mL 滤液用于测定其 pH，剩余的滤液加入 20 μL 6 mol/L HCl 使溶液 pH 保持在 2.0 以下，避免形成铁氧化物的沉淀[14]。摇匀后放于－20 ℃冰箱冷冻，待测镉和砷浓度。

1.3.2　土壤样品的采集　土壤培养试验结束后，取出土壤溶液提取器，并将土壤置阴凉处风干；研磨并过 1 mm 尼龙网筛，用于土壤 Cd、As 的连续分级提取及其可提取有效态的测定。

1.3.3　土壤溶液中 pH、镉、砷浓度测定　土壤溶液 pH 采用 pH 计测定；土壤溶液中镉的浓度采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP－MS—NexION350X USA PerkinElmer)进行测定；砷浓度采用原子荧光光度计(AFS—2202E 北京海光)进行测定。

1.3.4　土壤 pH、有效镉和有效砷测定　土壤 pH 的测定采用 pH 计法(土水比 1∶2.5)测定[15]；土壤有效镉采用 DTPA 浸提[16]，电感耦合等离子体质谱仪(ICP－MS)测定；土壤有效砷采用 $NH_4H_2PO_4$ 浸提[2]，原子荧光光度计测定。

1.3.5　土壤镉、砷的分级提取和全量测定　土壤镉分级提取采用改进 BCR 法[17]测定酸可提取态、铁锰氧化物结合态、有机物及硫化物结合态、残渣态 4 种形态。土壤砷分级提取采用 Wenzel 法[18]测定非专性吸附态、专性吸附态、无定形和弱结晶铁铝或铁锰水化氧化物结合态、结晶铁锰或铁铝水化氧化物结合态、残渣态 5 种形态。土壤中 Cd、As 全量采用盐酸＋氢氟酸＋高氯酸进行消解(DZ/T 0279—2016)，消解液中 Cd 含量采用 ICP－MS(Agilent 7500X)，而 As 采用原子荧光(AFS－3000)进行测定，以国家一级标准物质(GBW 07451、GBW 07452 和 GBW 0745)进行准确度和精密度控制，回收率为 80%～90%。

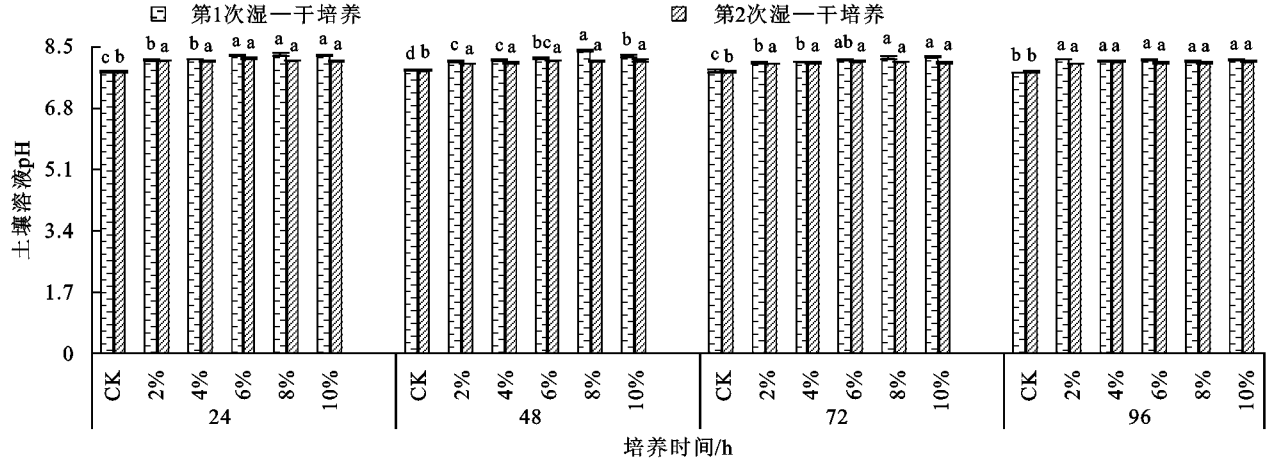
1.4　数据统计分析

采用 Microsoft Excel 2016、SPSS(Statistical Product and Service Solutions)20.0 软件进行数据的处理与分析，通过采用 Duncan 方法进行显著性检验分析，差异显著水平为 5%。

2　结果与分析

2.1　干湿交替下生物炭对土壤溶液 pH 的影响

Cd、As 复合污染土壤添加 5 种不同比例生物炭后，经过 2 次由湿—干过程，土壤溶液 pH 的动态变化见图 1。总体来看，添加不同比例生物炭土壤溶液的 pH 显著高于 CK($P<0.05$)。在第 1 次由湿—干过程中，淹水 24 h 后，添加生物炭显著提升土壤溶液 pH，且生物炭用量 6%以上的处理对 pH 升高的贡献显著增大，但是随培养时间的延长，生物炭的不同用量处理的土壤溶液 pH 之间的差异逐渐减小，到 96 h 生物炭不同添加量的土壤溶液 pH 趋于一致。培养至第 2 次由湿—干过程发现，添加生物炭处理土壤溶液 pH 依旧显著高于 CK，但不同添加量之间 pH 差异不显著($P>0.05$)。



注：图柱上方不同小写字母表示相同培养时间下不同处理间差异性显著($P<0.05$)。下同。

图 1　2 次湿－干培养过程中生物炭添加量对土壤溶液 pH 变化的影响

整体来看，生物炭处理的土壤溶液 pH 变幅在 0.27～1.44，且显著高于 CK，说明干湿交替水分管理模式下复合污染土壤中添加生物炭可以提高土壤溶液 pH，但是在后期生物炭用量对土壤溶液 pH 的影响不显著。这是因为生物炭含有一些碱性物质和阳离子(K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+})，施用生物炭的土壤

淹水后,首先生物炭含有的碱性物质可以溶解在土壤溶液中,其次生物炭吸附的阳离子可以将土壤固相吸附的氢质子解吸到土壤溶液中,因而可以提高土壤溶液 pH。随着干湿交替过程的延长,土壤固相和液相之间阴阳离子的吸附和解吸逐渐达到平衡,所以在第 1 次干湿交替过程后期以及第 2 次淹水后,不同生物炭用量对土壤溶液 pH 的影响没有明显差异[19-21]。

2.2 干湿交替下生物炭对土壤溶液中 Cd 浓度的影响

2 次湿—干培养过程中,添加不同比例的生物炭对土壤溶液中 Cd 浓度的影响随培养时间的变化趋势见图 2。同一培养过程中,添加不同比例生物炭处理的土壤溶液 Cd 浓度显著低于 CK($P<0.05$),且 Cd 浓度随淹水时间的延长而逐渐降低。

从图 2 可以看出,第 1 次由湿—干培养的 48,72,96 h,添加不同比例生物炭处理的土壤溶液中 Cd 浓度与 CK 相比显著下降($P<0.05$),降幅分别为 43.2%～52.3%,44.5%～56.7%,43.7～62.2%;在淹水初期(24 h),添加生物炭处理(2%～6%)的土壤溶液中 Cd 浓度与 CK 相比显著降低($P<0.05$),降幅达 44.3%～49.8%。从第 2 次由湿—干培养过程来看,无论是对照还是处理,土壤溶液中 Cd 浓度均显著低于第 1 次由湿—干培养过程,4 个时间段的平均降幅分别为 59.5%,54.6%,46.0%,38.7%($P<0.05$),说明前 1 次由湿—干过程降低了土壤中的 Cd 有效性。此外,在培养 24,48,72,96 h,添加不同比例生物炭处理的土壤溶液中 Cd 浓度与 CK 相比显著降低($P<0.05$),分别降低 43.2%～55.1%,42.5%～55.0%,33.1%～58.5%,32.9%～60.3%,说明添加生物炭可显著降低土壤 Cd 的有效性,且随生物炭添用量的增加其降低程度增大。已有研究[13,22-23]表明,这是由于:(1)该试验选用的杏壳生物炭 pH 在 10 以上,污染土壤中添加生物炭提升了土壤环境的 pH,使 Cd 离子形成难溶性沉淀;(2)添加生物炭可以增加土壤阳离子交换量(CEC),进而提高土壤胶体对 Cd^{2+} 的吸附能力[24];(3)生物炭含有磷酰基,加入污染土壤中可与 Cd^{2+} 发生反应,形成 Cd—P 沉淀或者络合物,通过以上途径添加生物炭最终降低了镉在土壤中的移动性和有效性[25-26]。

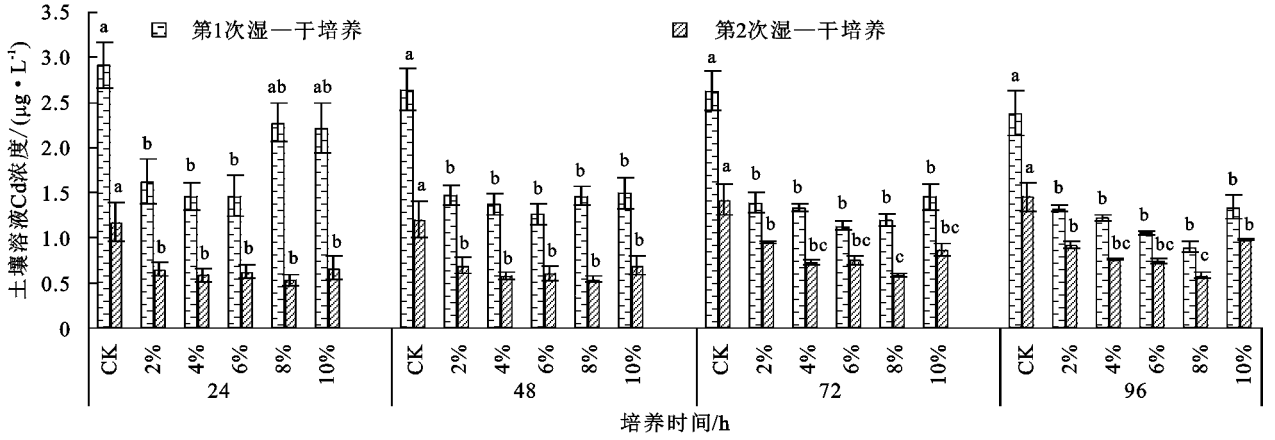


图 2 2 次湿—干培养过程中生物炭添加量对土壤溶液中 Cd 浓度变化的影响

2.3 干湿交替下生物炭对土壤溶液中 As 浓度的影响

2 次湿—干培养过程中,添加不同比例的生物炭对土壤溶液中 As 浓度的影响随培养时间的变化趋势见图 3。在第 1 次湿—干培养过程中,添加不同比例生物炭处理与对照相比,淹水后 24,96 h 土壤溶液中 As 浓度变化不大,只在淹水培养 48,72 h 生物炭用量为 4%,6%,8%的情况下,土壤溶液砷浓度显著降低($P<0.05$)。这是因为平衡 3 周后开始进行第 1 次淹水之前,土壤处于干旱状态,且其中的砷以氧化态的五价砷酸根为主,带负电的生物炭对阴离子砷酸根没有吸附能力,所以在淹水最初的 24 h 土壤溶液中砷浓度并没有随着生物炭添加量的增加而升高。随着淹水时间的延长,土壤开始由氧化态逐渐向还原态转变,砷酸根也被还原为中性的亚砷酸,生物炭上的细小孔隙对土壤溶液中不带电的亚砷酸有一定的束缚能力,因此,在淹水培养 48,72 h 添加 4%～8%的生物炭显著降低了土壤溶液砷浓度,但是淹水 96 h 时土壤呈偏干状态,还原态的三价砷开始被氧化为五价砷,因此,土壤溶液砷浓度出现了和淹水最初 24 h 时相似的趋势。

在第 2 次湿—干培养过程中,无论是对照还是处理,土壤溶液中 As 浓度在 72,96 h 均显著高于第 1 次湿—干培养过程($P<0.05$),2 个时间段的平均增幅为 31.6%和 53.1%,说明不断的干湿交替可以显著增加砷由土壤固相向液相的释放,从而增大了土壤溶液砷浓度,使土壤中 As 的有效性增加,增大了土壤溶液砷的环境风险[27]。因此,在今后的修复研究中可以考虑在生物炭中加入一定量的磷和硅,以拮抗砷带来的环境风险。在第 2 次湿—干培养过程中,无论是对照还是处理,添加 6%～10%的生物炭土壤溶液中 As 浓度在 72 h 和生物炭用量 0～10%土壤溶液中 As 浓度在 96 h 均显著高于第 1 次湿—干培养过程($P<0.05$),2 个时间段的增幅分别为 55.5%～62.3%和 39.3%～57.2%,说明不断的干

湿交替可以显著增加土壤固相砷向液相的释放,从而增大了土壤溶液砷浓度,使土壤中 As 的有效性增加[27]。第 2 次淹水 24 h 后,与对照相比,生物炭用量 2%～8%土壤溶液砷浓度显著降低($P<0.05$),随着土壤逐渐由淹水到湿润,72 h 后添加 6%～10%的生物炭显著提高了土壤溶液中砷浓度($P<0.05$),增幅为 42.0%～51.8%,时间延长至 96 h,无论对照还是处理,土壤溶液砷浓度显著升高($P<0.05$),除 2%和 4%生物炭处理显著低于对照外,其他处理与对照之间土壤溶液砷浓度差异不显著($P>0.05$)(图 3)。这是由于随淹水—湿润时间的延长,土壤的氧化还原状态发生了变化,淹水使土壤中 As(V)被还原为 As(III),As(III)以中性分子的形式存在,移动性增强,导致 As 的有效性增加[14]。但杏壳生物炭上的孔隙对中性亚砷酸有一定的吸附固持作用,所以淹水初期添加 2%～8%生物炭降低了土壤溶液中砷浓度,但是随着土壤水分的减少,土壤趋于从还原态向氧化态转变,随着三价砷减少而五价砷增多,生物炭本身含有的磷酸基团可以将砷酸根代换到土壤溶液中,所以在后期出现了添加高量生物炭增加了土壤溶液砷浓度的现象。

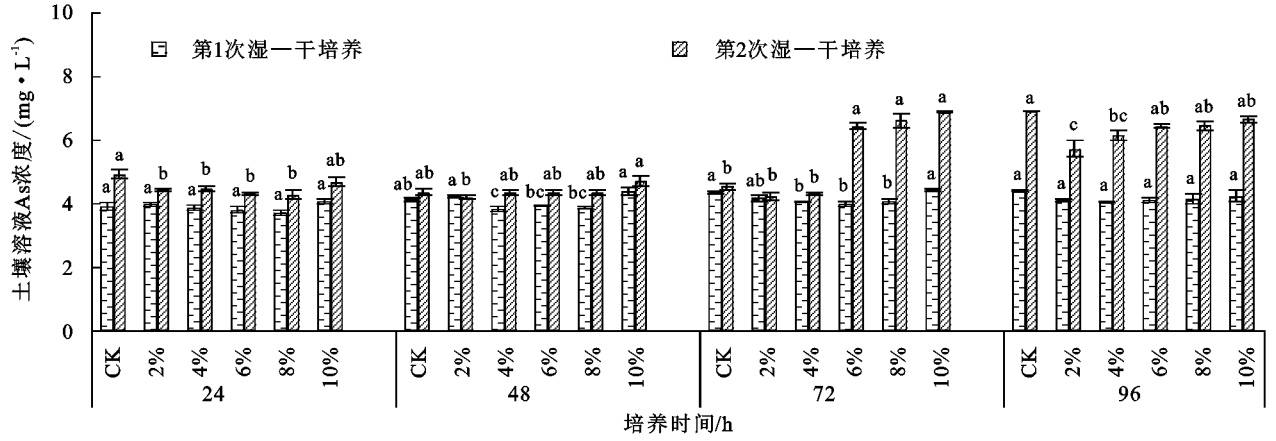


图 3　2 次湿—干培养过程下生物炭添加量对土壤溶液中 As 浓度变化的影响

2.4　土壤溶液 pH 与 Cd、As 浓度之间的关系

2 次由湿—干培养过程中,土壤溶液 pH 与 Cd、As 浓度的相关性见表 1。土壤溶液 pH 与其 Cd 浓度在第 1 次湿—干培养的 72,96 h 及第 2 次湿—干培养的整个过程,二者呈极显著负相关($P<0.01$);在第 1 次湿—干培养的 48 h 二者呈显著负相关($P<0.05$);但在第 1 次淹水 24 h 后,二者没有表现出相关关系。这是由于在施用生物炭提升了土壤溶液 pH,pH 的升高降低了土壤液相的 Cd 浓度,钝化了污染土壤中 Cd 的活性。已有研究[12]表明,向 Cd、As、Pb 复合污染土壤中施加秸秆生物炭,土壤 pH 与弱酸可提取态 Cd 之间呈显著负相关。

表 1　土壤溶液 pH 与 Cd、As 浓度的相关性分析

水分管理模式	培养时间/h	pH—Cd	pH—As
第 1 次湿—干培养过程	24	−0.381	−0.159
	48	−0.583*	−0.156
	72	−0.681**	−0.188
	96	−0.759**	−0.428
第 2 次湿—干培养过程	24	−0.733**	−0.596**
	48	−0.657**	0.246
	72	−0.798**	0.437
	96	−0.779**	−0.393

注:*、** 分别表示在 0.05 和 0.01 水平上差异显著。

土壤溶液 pH 与 As 的浓度在整个干湿交替过程中没有显著的相关关系($P>0.05$),第 2 次淹水 24 h 后除外,二者在此时期呈极显著负相关($P<0.01$)。这是因为施用杏壳生物炭提高了土壤溶液 pH,在中性偏碱的环境下,砷主要以五价砷酸盐(主要为砷酸氢根)和三价亚砷酸的形式存在,而土壤溶液 pH 在 7.8～8.2 的波动并不能引起砷酸氢根和亚砷酸的显著变化,所以土壤溶液 pH 的变化与砷浓度之间不存在显著的相关关系。

综上所述,通过添加生物炭提高土壤溶液的 pH 来降低土壤溶液中镉的固定是切实可行的,但是土壤溶液中砷的浓度的变化和 pH 的关系不大,而受土壤氧化还原状态的影响较大。

2.5　干湿交替下生物炭对土壤 Cd、As 有效性的影响

2.5.1　土壤中 DTPA—Cd 和 $(NH_4)H_2PO_4$—As 分析　培养试验结束后,采集不同处理的土壤分析 Cd、As 有效态的变化(图 4)。土壤中 Cd 的有效态采用 DTPA—Cd表示,结果表明,添加生物炭(4%～10%)处理与CK 相比,显著降低土壤中 DTPA—Cd 的含量($P<0.05$),降幅分别为 8.7%,13.0%,8.7%和 16.8%,说明生物炭的添加可显著降低土壤中有效态镉的含量。生物炭的比表面积大,可以有效吸附重金属离子。因此,生物炭的加入促进土壤对 Cd 的吸附,降低 Cd 的生物有效性。已有研究[28]发现,与 CK 处理相比,秸秆生物炭处理 Cd 轻微污染土壤,显著降低有效态 Cd 含量。

土壤中 As 的提取态采用 $NH_4H_2PO_4$—As 表示。添加生物炭(6%～10%)处理与 CK 相比,可显著降低土壤中有效 As 的含量,降幅分别为 5.7%,7.9%和 5.1%,说明添加生物炭经过干湿交替后可显

著降低土壤中有效态 As 的含量。已有研究[29]发现，在 70%田间持水量的培养条件下，添加 10%的生物炭，不仅没有降低红壤、黄壤、紫色土 3 种砷重度污染的土壤中有效态 As，反而提高了土壤非专性和专性吸附态 As 的比例，说明水分管理模式对生物炭修复 As 污染土壤的影响较大。本试验土壤中有效态 As 的含量显著降低，是由于生物炭含有铁氧化物，由于砷在铁氧化物表面发生专性吸附，从而降低土壤砷的有效性，这与何菁等[30]的研究结果一致。

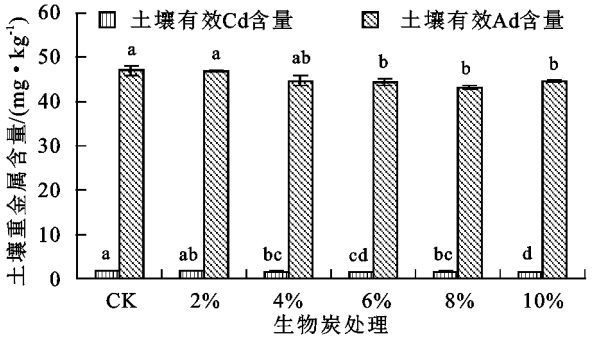


图 4 培养结束后生物炭不同处理对土壤有效态 Cd、有效态 As 的影响

2.5.2 土壤中连续分级提取态镉砷的分析 培养结束后不同处理土壤 Cd、As 各形态的变化见图 5。土壤中 Cd 采用改进 BCR 连续提取法进行分级，可分为酸可提取态(即水溶态＋交换态＋碳酸盐结合态或酸可提取态)、可还原态(即铁锰氧化物结合态)、可氧化态(即有机结合态或有机物及硫化物结合态)和残渣态 4 种形态。从图 5 可以看出，Cd 在污染土壤中主要以可还原态存在，占总量的 51.2%～55.8%，其次是酸可提取态，占总量的 27.4%～37.5%，而可氧化态和残渣态所占比例较小，分别为 2.8%～5.9%和 9.2%～18.7%。与 CK 相比，添加生物炭(6%～10%)处理土壤 Cd 的酸可提取态和可氧化态显著降低($P<0.05$)，降幅分别为 11.4%～17.8%，34.4%～42.5%；与 CK 相比，添加生物炭(6%～10%)处理的土壤残渣态 Cd 的含量显著增加($P<0.05$)，增幅为 31.3%～108.9%。生物炭本身 pH 较高，淹水及添加生物炭能显著提高土壤 pH，进而影响 Cd 的水解平衡，使 Cd 通过络合、沉淀等作用被固定。张燕等[12]研究表明，随着培养时间的延长，淹水环境下，玉米秸秆生物炭显著降低土壤中弱酸可提取态及可氧化态镉含量($P<0.05$)，分别降低 9.0%～15.0%，8.4%～21.4%，显著增加残渣态镉含量($P<0.05$)，增加 30.4%～53.6%。

土壤中 As 采用 Wenzel 连续提取法进行分级，分为非专性吸附态、专性吸附态、无定形和弱结晶铁铝或铁锰水化氧化物结合态、结晶铁铝或铁锰水化氧化物结合态和残渣态 5 种形态。As 在污染土壤中主要以无定形和弱结晶铁铝或铁锰水化氧化物结合态存在，占总量的 39.1%～40.6%，其次是专性吸附态和结晶铁铝或铁锰水化氧化物结合态，分别占总量的 24.0%～27.5%和17.3%～18.3%，而非专性吸附态和残渣态仅占总量的 10.3%～12.1%和 4.5%～6.8%。与 CK 相比，添加生物炭(4%～10%)处理的土壤 As 专性吸附态和无定形和弱结晶铁铝或铁锰水化氧化物结合态显著降低($P<0.05$)，降幅分别为 12.03%～23.49%和 5.19%～14.24%；与 CK 处理相比，10%生物炭添加量土壤中 As 的残渣态显著增加 32.9%($P<0.05$)。由于生物炭所含 As 在铁氧化物表面能形成稳定的单齿或双齿配位体，因此，含铁氧化物较高的生物炭能促进活性 As 转化成稳定态 As，这与以往的研究[30]结果一致。吴萍萍等[31]采用镉铜严重污染、砷轻微污染的复合污染酸性土壤开展生物炭对土壤重金属淋洗效果的研究发现，1%和 5%负载铁生物炭施用量下，专性吸附态和无定形及弱结晶铁铝氧化物结合态 As 含量较 CK 处理分别降低 14.9%～29.1%和 11.4%～17.5%，残渣态 As 含量提高 44.9%～53.5%。

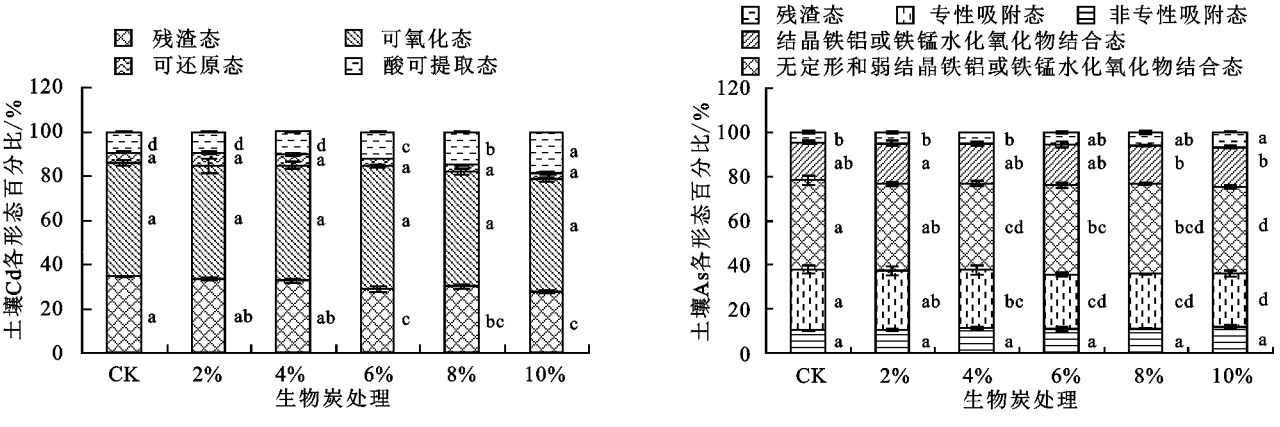


图 5 培养结束后不同生物炭处理的土壤 Cd、As 各形态的变化

3 结 论

(1)干湿交替水分管理模式下，添加生物炭显著降低土壤溶液中 Cd 浓度，但土壤溶液 As 浓度主要受水分管理模式的影响。

(2)干湿交替水分管理模式下,添加 6%～10%的生物炭可显著降低土壤中可提取态有效 Cd、As 含量。

(3)干湿交替水分管理模式下,添加生物炭促进土壤 Cd 由酸可提取态和可氧化态向残渣态转化,土壤 As 由专性吸附态和无定形—弱结晶铁铝或铁锰水化氧化物结合态向残渣态转化,降低土壤中 Cd、As 的活性。

(4)在重度 Cd、As 复合污染的石灰性土壤区,施用 6%生物炭并保持干湿交替的水分管理模式能显著降低土壤镉砷的有效性。

参考文献:

[1] 郑坤,赵全利,耿丽平,等.不同水分条件下外源菌剂对污染水稻土中硅、砷有效性的影响[J].水土保持学报,2015,29(3):262-266,271.

[2] 骆文轩,宋肖琴,陈国安,等.田间施用石灰和有机肥对水稻吸收镉的影响[J].水土保持学报,2020,34(3):232-237.

[3] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[R].北京:环境保护部,国土资源部,2014.

[4] 徐珺,曾敏,王光军,等.2 种组配改良剂修复镉砷复合污染稻田土壤的研究[J].环境科学学报,2018,38(5):2008-2013.

[5] 龙思斯,宋正国,雷鸣,等.不同外源镉对水稻生长和富集镉的影响研究[J].农业环境科学学报,2016,35(3):419-424.

[6] 张萌,毋燕妮,解静芳,等.太原市污灌区土壤镉存在形态与生物可利用性研究[J].环境科学学报,2015,35(10):3276-3283.

[7] 张丽红,徐慧珍,于青春,等.河北清苑县及周边农田土壤及农作物中重金属污染状况与分析评价[J].农业环境科学学报,2010,29(11):2139-2146.

[8] Wang R Y, Shafi M, Ma J W, et al. Effect of amendments on contaminated soil of multiple heavy metals and accumulation of heavy metals in plants [J].Environmental Science and Pollution Research,2018,25(28):695-704.

[9] Antal M J, Gronli M. The art, science and technology of charcoal production [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research,2003,42:1619-1640.

[10] 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.

[11] 刘晶晶,杨兴,陆扣萍,等.生物质炭对土壤重金属形态转化及其有效性的影响[J].环境科学学报,2015,35(11):3679-3687.

[12] 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.

[13] 许超,林晓滨,吴启堂,等.淹水条件下生物炭对污染土壤重金属有效性及养分含量的影响[J].水土保持学报,2012,26(6):194-198.

[14] Liu W J, McGrath S P, Zhao F J. Silicon has opposite effects on the accumulation of inorganic and methylated arsenic species in rice [J].Plant and Soil,2014,376(1/2):423-431.

[15] 鲍士旦.土壤农化分析[M].3 版.北京:中国农业出版社,2007.

[16] 刘拓,王萌,陈世宝.基于小麦籽粒降 Cd 率及土壤 Cd 形态变化评价蚯蚓对 Cd 污染土壤的修复效果[J].地学前缘,2019,26(6):75-81.

[17] 张永利,刘晓文,陈启敏,等.Tessier 法和改进 BCR 法提取施加熟污泥后黄土中 Cd 的对比研究[J].环境工程,2019,37(5):34-38,81.

[18] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure [J]. Analytica Chimica Acta, 2001,436(2):309-323.

[19] 王萌萌,周启星.生物炭的土壤环境效应及其机制研究[J].环境化学,2013,32(5):768-780.

[20] 谢文达,智燕彩,李玘,等.杏壳生物炭对温室次生盐渍化土壤修复效应的研究[J].土壤通报,2019,50(2):407-413.

[21] 梁利宝,冯鹏艳.生物炭与有机肥、无机肥配施对采煤塌陷区复垦土壤理化性状的影响[J].水土保持学报,2017,31(5):305-308.

[22] 黄黎粤,丁竹红,胡忻,等.生物炭施用对小麦和玉米幼苗根际和非根际土壤中 Pb、As 和 Cd 生物有效性的影响研究[J].农业环境科学学报,2019,38(2):348-355.

[23] Beesley L, Marmiroli M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar [J].Environmental Pollution,2011,159(2):474-480.

[24] 吕宏虹,宫艳艳,唐景春,等.生物炭及其复合材料的制备与应用研究进展[J].农业环境科学学报,2015,34(8):1429-1440.

[25] 陈昱,钱云,梁媛,等.生物炭对 Cd 污染土壤的修复效果与机理[J].环境工程学报,2017,11(4):2528-2534.

[26] 黄丹丹,葛滢,周权锁.淹水条件下土壤还原作用对镉活性消长行为的影响[J].环境科学学报,2009,29(2):373-380.

[27] 曹健,陈喆,吴箐,等.基施钢渣及生物炭结合水分管理阻控水稻镉砷吸收研究[J].农业环境科学学报,2018,37(7):1475-1483.

[28] 黄洋,郭晓,胡学玉.生物质炭对磷镉富集土壤中两种元素生物有效性及作物镉积累的影响[J].环境科学,2020,41(6):2861-2868.

[29] 梁婷,李莲芳,朱昌雄,等.铈锰改性生物炭对土壤 As 的固定效应[J].环境科学,2019,40(11):5114-5123.

[30] 何菁,尹光彩,李莲芳,等.骨炭/纳米铁对污染红壤中砷形态和有效性的影响研究[J].农业环境科学学报,2014,33(8):1511-1518.

[31] 吴萍萍,李录久,李敏.生物炭负载铁前后对复合污染土壤中 Cd、Cu、As 淋失和形态转化的影响研究[J].环境科学学报,2017,37(10):3959-3967.