

生物炭对铜矿区污染土壤微生物活性及
香根草富集铜、镉、铅的影响

艾艳梅, 汪 洋, 李佳琪, 张辰阳, 徐晓阳, 冯今萍, 周际海

(安徽师范大学生态与环境学院, 皖江流域退化生态系统的恢复与重建省部共建协同创新中心, 安徽 芜湖 241002)

摘要: 矿区土壤易发生重金属污染, 是土地资源利用和维护的一大难题。以铜矿区污染土壤为研究对象, 按质量比添加 0, 1%, 2%, 4%, 10% (w/w) 的生物炭, 进行香根草室内盆栽试验。研究添加生物炭对土壤 pH 和微生物活性、香根草富集与转运重金属的影响, 探明重金属形态含量与生物炭、微生物活性的相关性, 旨在为生物炭与香根草联合修复矿区重金属污染土壤提供理论参考。结果表明: 生物炭的添加能提高土壤 pH, 显著提高土壤 FDA 水解酶、蔗糖酶和脲酶活性, 显著促进土壤基础呼吸, 但对土壤微生物量碳无显著影响; 生物炭的添加使香根草生物量显著增大, 降低土壤 Cu 和 Pb 的有效态占比, Cd 的变化与此相反; 添加生物炭促进香根草对 Cd 和 Pb 的富集, 降低香根草对 Cu 的富集, 减少 Cu、Cd 和 Pb 在香根草体内的转运, 因此香根草可作为 Cu、Cd 和 Pb 的稳定化植物。土壤蔗糖酶活性与香根草叶片 Cu、Cd 和 Pb 含量、有效态和残渣态 Cu 含量呈显著正相关, 土壤基础呼吸与叶片 Cu、Cd 和 Pb 含量、有效态 Cu、Pb 含量呈显著负相关, 而与有效态 Cd 含量呈显著正相关。总之, 生物炭可减弱矿区土壤重金属对香根草生长的毒害作用, 并促进香根草对重金属的富集, 两者结合可改善铜矿区污染土壤的理化性质和微生物活性, 有利于重金属污染土壤修复, 改善土壤质量。

关键词: 生物炭; 香根草; 铜矿区污染土壤; 重金属; 富集能力; 转运能力

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1009-2242(2022)06-0402-08

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2022.06.049

Effects of Soil Microbial Activity and Cu, Cd, Pb Enrichment of
Vetiveria zizanioides to Biochar Addition in
Contaminated Soil in Copper Mining Area

AI Yanmei, WANG Yang, LI Jiaqi, ZHANG Chenyang, XU Xiaoyang, FENG Jinping, ZHOU Jihai

(Collaborative Innovation Center of Recovery and Reconstruction of Degraded
Ecosystem in Wanjiang Basin Co-founded by Anhui Province and Ministry of
Education, School of Ecology and Environment, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241002)

Abstract: Soil in mining areas are easily to be contaminated by heavy metals, which fact is a major challenge for land resource utilization and maintenance. In the present study, the contaminated soil in copper mining area was used as the research material, and 0, 1%, 2%, 4%, and 10% (w/w) biochar were added by weight ratio to carry out an indoor potted experiment for planting *Vetiveria zizanioides*. The effects of biochar on soil pH and microbial activity, and the enrichment and transport of heavy metals by *Vetiveria zizanioides* were investigated to find out the correlations between the contents of heavy metal species, biochar and microbial activity, aiming to provide a theoretical reference for the combined remediation of heavy metal-contaminated soil in mining areas by biochar and *Vetiveria zizanioides*. The results showed that the addition of biochar increased soil pH, significantly increased the activities of soil FDA hydrolase, sucrase and urease, and significantly promoted soil basal respiration, but had no significant effect on soil microbial biomass carbon. The addition of biochar significantly increased the biomass of *Vetiveria zizanioides*, decreased the available state of Cu and Pb, while the changes of Cd species was opposite. The addition of high doses of biochar

attenuated the enrichment of Cu in *Vetiveria zizanioides*, while the addition of biochar promoted the enrichment of Cd and Pb and attenuated the transport of Cu, Cd and Pb in *Vetiveria zizanioides*. So *Vetiveria zizanioides* could be used as a stabilized plant for Cu, Cd and Pb. Soil sucrase activity was significantly positively correlated with the contents of Cu, Cd and Pb in leaves, soil available state Cu and residual state Cu; soil basal respiration was significantly negatively correlated with the contents of Cu, Cd and Pb in leaves, available state Cu and available state Pb, while significantly positively correlated with available state Cd. In conclusion, biochar can reduce the toxic effect of heavy metals on the growth of *Vetiveria zizanioides* in mining soil and promote the enrichment of heavy metals by *Vetiveria zizanioides*, and the combination of both can improve the physicochemical properties and microbial activity of contaminated soil in copper mining areas. These findings are conducive to the remediation of heavy metal-contaminated soil and the improvement of soil quality.

Keywords: biochar; *Vetiveria zizanioides*; contaminated soil in copper mining area; heavy metals; enrichment capacity; transfer capacity

近年来,我国工业化和城市化快速发展,导致土壤受到多种污染危害,其中以重金属污染尤为严重。土壤重金属污染是指由于工农业生产活动或人类活动引发的土壤重金属(镉、铅、铜、锌、铬、汞、镍等)含量高于背景值,导致土壤质量下降,影响生态环境的污染问题。矿区土壤发生重金属污染的原因主要是随意堆放的矿渣在雨水和风沙长期侵蚀的影响下,重金属污染物伴随废水渗出,最终扩散到土壤中;其次,矿山开采过后未经回填或科学处理的废弃矿坑和防渗方式不当的尾矿库也会对矿山土壤造成重金属污染^[1]。受污染的矿山土壤中一般含有较多的 Cu、Cd、Pb 等重金属元素,不仅使土壤质量严重下降,污染地下水,还引起农产品减产及品质降低,且随食物链的流动最终危害人体健康;亦会扩散污染源,增大土壤受污面积,给我国土地资源的持续利用和维护带来更严峻的挑战。

植物修复是一种实用、经济、环保的重金属污染土壤修复方法,有助于稳定重金属,最大限度地减少重金属扩散和通过水在土壤中迁移。植物修复对植物的要求是能够耐受极端环境条件、低肥力和重金属毒性,该方法适用于矿区复合重金属污染土壤修复。香根草(*Vetiveria zizanioides*),又名岩兰草,禾本科香根草属,多年生草本植物,有“世界上具有最长根系的草本植物”之称,原产于印度等国,现在主要分布在南亚、东南亚和非洲等热带和亚热带地区,一般生物量较大,茎秆直径约 5 mm,能长至 1~2.5 m 高,根系结构致密而牢固,条件适宜可长至 3~4 m,生态适应性极强,在尾矿区和垃圾场上都能生长,能将土壤中的重金属吸收并储存于体内,具有较强的稳定能力^[2],在矿区复合重金属污染土壤的修复方面具有一定的应用潜力。有研究^[3]表明,在不同浓度 Cd 污染

土壤中种植香根草,数月后地上部和地下部 Cd 积累量均随 Cd 浓度和种植时间而增加;也有研究^[4]发现,在离子型稀土堆浸矿场种植香根草能有效降低土壤的 Pb、Cd 含量。生物炭是指富含碳的生物质在高温下经缺氧或无氧环境热裂解而生成的一种固态产物,具有较多的官能团、较大的比表面积和较高的阳离子交换量^[5]。生物炭能调节土壤孔隙率,降低土壤容重,增强土壤的保水能力;增加土壤有机质,提高土壤肥力,改善土壤酶活性和微生物群落结构;还能降低重金属的危害,缓解矿区因重金属污染而造成的生态系统失衡问题。生物炭作为一种土壤改良剂,通过改变重金属的形态并降低其生物有效性,可以改善香根草在矿区污染土壤中的生长,将生物炭与香根草联合用于矿区复合重金属污染土壤修复是一种值得探索的修复方法与技术。

本研究采集江西省九江市城门山铜矿排土场污染土壤,以香根草作为修复植物进行盆栽试验,研究添加生物炭对种植香根草的铜矿区污染土壤理化性质、重金属形态、微生物活性和香根草生长,以及对香根草富集和转运 Cu、Cd、Pb 的影响,分析土壤重金属形态、香根草重金属积累量与微生物活性之间的相关性,旨在评价香根草对铜矿区 Cu、Cd、Pb 污染土壤的修复和稳定潜力。研究结果可为矿区重金属复合污染土壤的野外修复提供实践依据,并可为矿区的植被生态恢复提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

香根草:由江西省红壤研究所提供。

土壤:采自江西省九江市城门山铜矿排土场,基本理化性质为:pH 3.43,Eh 370.73 mV,有机质含量 3.26 g/

kg,全氮含量 0.49 g/kg,全磷含量 0.28 g/kg,Cu、Cd、Pb 含量分别为 372.44,4.41,122.53 mg/kg。

生物炭:购于河南商丘三利新能源有限公司,由小麦秸秆在 500 ℃高温下制成,制备率约 35%,基本理化性质为:pH 10.35,有机碳含量 467.20 g/kg,全氮含量 5.90 g/kg,全磷含量 14.43 g/kg,Cu、Cd、Pb 含量分别为 24.75,0.19,17.63 mg/kg。

1.2 试验设计

本研究采用室内盆栽试验,将铜矿区污染土壤过 10 目(2 mm)筛,依据生物炭/土壤质量百分比将生物炭(biochar, BC)与土壤混匀后装入花盆(高×内径为 16 cm×12.5 cm),每盆栽土 2 kg。设置 5 个处理:CK(铜矿区污染土壤);VC1[铜矿区污染土壤+1% BC(10 g/kg)];VC2[铜矿区污染土壤+2% BC(20 g/kg)];VC4[铜矿区污染土壤+4% BC(40 g/kg)];VC10[铜矿区污染土壤+10% BC(100 g/kg)],每个处理设置 3 个重复。每盆种植 6 株香根草,全程辅以人工光照,光照与黑暗各 12 h,每 2 天用土壤水分仪测定土壤含水量,并用纯水将其调节至土壤最大田间持水量的 50%。

1.3 样品采集

1.3.1 土壤样品采集 培养 180 天时采集土样。新鲜土样用于分析土壤微生物活性;部分风干土样用于测定土壤理化性质;另取部分土样 80 ℃烘干,过 100 目筛后用于测定土壤 Cu、Cd、Pb 形态与含量。

1.3.2 植物样品采集 培养 180 天时采集香根草根部和叶片样品,分开洗净于 105 ℃烘箱杀青 30 min,再 80 ℃烘至恒重,研碎后用于测定香根草叶片与根部 Cu、Cd、Pb 含量。

1.4 测定方法

土壤 pH:采用水:土为 2.5:1,土壤农化常规分析—电位法^[6]测定;土壤 FDA(fluoresceindiace-tate, FDA)水解酶活性采用荧光素—比色法^[7]测定;土壤蔗糖酶活性采用 3,5—二硝基水杨酸显色法测

定^[8],土壤脲酶活性采用靛酚蓝比色法^[7]测定;土壤基础呼吸采用碱液吸收法^[9]测定;土壤微生物量碳(soil microbial biomass carbon, MBC)采用氯仿熏蒸提取法^[8]测定。土壤重金属含量采用 HNO₃—HCl—HF—HClO₄体系消解^[10]、香根草重金属含量采用 HNO₃—HClO₄体系消解^[11]、土壤重金属有效态(水溶态、酸溶态、可还原态、可氧化态)和残渣态的提取采用改进的 BCR(欧盟三步法)连续提取法提取^[12],用电感耦合等离子体质谱仪(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定。

香根草对重金属富集、转运能力的指数评价^[13]:富集系数(BCF)=植物体内重金属含量(mg/kg)/土壤重金属含量(mg/kg);转运系数(TF)=叶片重金属含量(mg/kg)/根部重金属含量(mg/kg)。

1.5 数据分析

采用 Microsoft Excel 2019 进行数据整理和 Origin 2018 软件作图;运用 SPSS 24 软件,采用单因素方差分析法(one-way ANOVA)分析差异显著性,采用 Duncan 法进行多重比较($p=0.05$)。

2 结果与分析

2.1 土壤 pH 及微生物活性的变化

添加生物炭种植香根草 180 天后,土壤 pH 随生物炭施加量的增加而升高(表 1),VC1、VC2 的 pH 较 CK 增加但无显著差异,VC4、VC10 的 pH 分别比 CK 显著增加 0.97,2.61 个单位($p<0.05$)。添加生物炭能提高土壤 FDA 水解酶活性,VC1、VC2、VC4 分别比 CK 显著增强 35.80%,33.69%,53.08%。VC1、VC2、VC4 分别比 CK 的土壤蔗糖酶活性显著增强 531.96%,860.46%,540.78%。VC1 的土壤脲酶活性比 CK 显著降低 59.00%,VC4、VC10 分别比 CK 显著增加 42.13%,25.42%。土壤微生物量碳在不同剂量生物炭添加下无显著差异。土壤基础呼吸随生物炭添加量的增加显著增强,VC10 的土壤基础呼吸最强,是 CK 的 38.44 倍。

表 1 生物炭对土壤 pH 及微生物活性的影响

处理	pH	酶活性/(mg·g ⁻¹ ·d ⁻¹)			微生物量碳/ (mg·g ⁻¹)	土壤基础呼吸/ (mg·g ⁻¹ ·d ⁻¹)
		FDA 水解酶	蔗糖酶	脲酶		
CK	3.85±0.06c	0.72±0.04c	0.02±0.0c	91.02±8.40c	0.04±0.02a	0.01±0.0d
VC1	3.87±0.03c	0.98±0.09ab	0.15±0.02b	37.33±10.19d	0.04±0.02a	0.04±0.01c
VC2	3.94±0.05c	0.97±0.06ab	0.23±0.01a	91.63±3.29c	0.06±0.01a	0.05±0.01c
VC4	4.82±0.01b	1.11±0.10a	0.15±0.03b	129.36±9.02a	0.02±0.01a	0.09±0.01b
VC10	6.46±0.08a	0.83±0.03bc	0.02±0.02c	114.15±1.80b	0.03±0.01a	0.23±0.02a

注:表中数据为平均值±标准差;同列不同字母表示处理间差异显著($p<0.05$)。

2.2 土壤 Cu、Cd、Pb 形态的变化

土壤 Cu 各形态占比为残渣态>可还原态>酸

溶态>可氧化态>水溶态,主要以残渣态赋存(图 1a)。随生物炭施加量的增加,土壤残渣态 Cu 占比

逐渐增大,水溶态、可还原态 Cu 占比逐渐减小,酸溶态、可氧化态 Cu 占比变化不大。CK 的有效态(水溶态、酸溶态、可还原态、可氧化态)Cu 占比为 29.17%,VC1、VC2、VC4、VC10 的有效态 Cu 占比分别比 CK 降低 3.28%,2.92%,0.70%,10.90%,添加生物炭促进土壤 Cu 从有效态转化为残渣态。

随生物炭添加量增加,残渣态 Cd 占比逐渐减小,酸溶态、可还原态、可氧化态 Cd 占比逐渐增大,水溶态 Cd 占比先增加后减小(图 1b)。CK 的有效态 Cd 占比为 55.12%,VC1、VC2、VC4、VC10 的有效态 Cd 占比较 CK

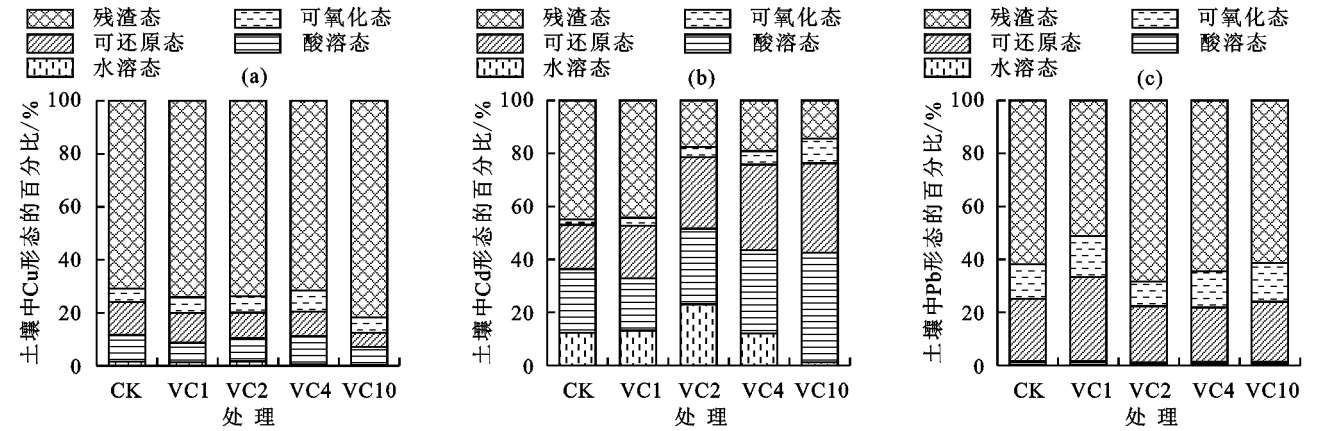


图 1 污染土壤 Cu、Cd、Pb 的形态分布

2.3 香根草生物量及重金属含量和富集、转运能力的变化

2.3.1 香根草生物量的变化 添加生物炭可显著增加香根草的生物量,其中 VC2 处理的增加最显著(表

分别增加 0.61%,27.37%,25.69%,30.40%,随生物炭施用量增加,反而增大铜矿区污染土壤有效态 Cd 的占比。

土壤 Pb 主要以残渣态赋存,各形态占比为残渣态>可还原态>可氧化态>酸溶态>水溶态(图 1c)。水溶态 Pb 占比随生炭施用量的增加逐渐降低,其他形态占比呈波动性变化。CK 的有效态 Pb 占比为 38.10%,VC1、VC10 的有效态 Pb 占比较 CK 分别增加 10.72%,0.53%,VC2、VC4 的有效态 Pb 占比较 CK 分别减少 6.50%,2.56%,高剂量生物炭的添加能促进土壤 Pb 从有效态转化为残渣态。

2)。添加 1%,2%,4%,10%生物炭使香根草的地上部生物量较 CK 分别显著增加 3.18,3.94,2.71,2.11 倍($p<0.05$),地下部生物量较 CK 分别显著增加 2.00,2.25,1.73,1.27 倍。

表 2 生物炭对香根草根部和地上部生物量的影响 单位:g

处理	CK	VC1	VC2	VC4	VC10
地上部	4.42±1.19d	18.45±2.59ab	21.82±2.37a	16.40±2.14bc	13.73±2.78c
根部	8.19±1.05c	24.53±5.29a	26.58±2.18a	22.35±3.2b	18.57±1.35b

注:表中数据为平均值±标准差;同行不同字母表示处理间差异显著($p<0.05$)。

2.3.2 香根草根部和叶片 Cu、Cd、Pb 含量的变化 根部 Cu 含量大小为 CK>VC2>VC1>VC4>VC10(图 2a),VC2 与 CK 无显著差异,而 VC1、VC4 和 VC10 较 CK 分别显著减少 12.22%,41.46%和 65.44%($p<0.05$)。叶片 Cu 含量大小为 CK>VC1>VC2>VC4>VC10,仅有 VC10 较 CK 显著降低 80.63%,其他处理间无显著差异。

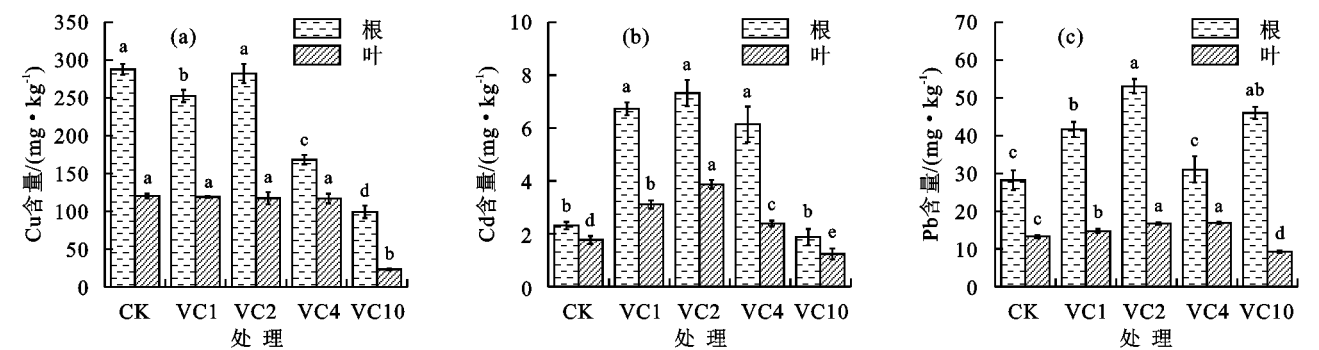
根部和叶片 Cd 含量大小均为 VC2>VC1>VC4>CK>VC10,且随生物炭添加量的增加先增后减(图 2b)。VC10 的根部 Cd 含量与 CK 无显著差异,VC1、VC2 和 VC4 较 CK 分别显著增加 1.91,2.17,1.66 倍($p<0.05$)。各处理叶片 Cd 含量差异显著,VC1、VC2 和 VC4 较 CK 分别显著增加 0.76,1.18,0.35 倍,VC10 较 CK 显著减少 30.03%。

根部 Pb 含量大小为 VC2>VC10>VC1>VC4>CK(图 2c),除 VC4 与 CK 无显著差异外,

VC1、VC2 和 VC10 较 CK 分别显著增加 47.80%,88.33%和 63.20%($p<0.05$)。叶片 Pb 含量大小为 VC4>VC2>VC1>CK>VC10,且随生物炭添加量的增加先增后减,VC1、VC2 和 VC4 较 CK 分别显著增加 10.76%,25.91%和 27.04%,VC10 较 CK 显著减少 30.65%。

2.3.3 香根草富集和转运 Cu、Cd、Pb 的变化 除添加 1%生物炭外,其余添加生物炭处理均降低 BCF-Cu_R、BCF-Cu_L(表 3),生物炭减少香根草对 Cu 的富集;TF-Cu 在添加生物炭 1%,4%时增大,2%,10%时减小,生物炭剂量对 Cu 在香根草体内的转运产生不同影响。添加 1%,2%,4%生物炭使 BCF-Cd_R、BCF-Cd_L增大(BCF 均大于 1),而添加生物炭均减小 TF-Cd,表明香根草对 Cd 有较强的富集能力,但生物炭抑制 Cd 在香根草体内的转运。添加中低量生物炭也增大 BCF-Pb_R、BCF-Pb_L,仅 4%的

生物炭使 TF-Pb 增大,表明中低量生物炭能促进香根草对 Pb 的富集,但生物炭对香根草转运 Pb 有抑制作用。整体来看,香根草对 Cu、Cd、Pb 的富集能力大小为 Cd>Pb>Cu,转运能力大小为 Cd>Cu>Pb。



注:图中不同小写字母表示处理间差异显著($p<0.05$)。

图 2 香根草根部和叶片 Cu、Cd、Pb 含量

表 3 香根草对重金属的生物富集系数和转运系数

处理	BCF-Cu _R	BCF-Cd _R	BCF-Pb _R	BCF-Cu _L	BCF-Cd _L	BCF-Pb _L	TF-Cu	TF-Cd	TF-Pb
CK	0.573	1.774	0.413	0.240	1.362	0.195	0.418	0.767	0.472
VC1	0.571	5.557	0.770	0.269	2.570	0.272	0.472	0.463	0.354
VC2	0.555	7.399	0.681	0.231	3.914	0.215	0.416	0.529	0.316
VC4	0.343	5.247	0.426	0.238	2.041	0.232	0.695	0.389	0.545
VC10	0.236	1.502	0.933	0.055	0.993	0.187	0.234	0.661	0.201

注:表中 BCF-Cu/Cd/Pb_R、BCF-Cu/Cd/Pb_L 分别表示香根草根部和地上部对 Cu、Cd、Pb 的富集系数;TF-Cu/Cd/Pb 表示 Cu、Cd、Pb 从香根草根部到地上部的转运系数。

2.4 土壤微生物活性与 Cu、Cd、Pb 含量与形态的相关性分析

除香根草根部 Pb 含量外,其余根部和叶片 Cu、Cd、Pb 含量均与土壤 pH 呈显著或极显著负相关(表 4)。土壤 pH 与水溶态、可还原态 Cu 和 Pb 呈极显著负相关,与水溶态、残渣态 Cd 呈极显著、显著负相关,而与酸溶态、可还原态、可氧化态 Cd 呈极显著正相关。除水溶态 Cu 外,土壤微生物量碳含量与其他重金属各形态间无显著相关。土壤基础呼吸与根部 Cu 含量、叶片 Cu、Cd、Pb 含量、水溶态和可还原态 Cu、Pb 以及水溶态和残渣态 Cd 呈显著或极显著负相关,而与酸溶态、可还原态和可氧化态 Cd 呈极显著正相关。与重金属相关性最强的是蔗糖酶活性,其与根部 Cd 含量、叶片 Cu、Cd、Pb 含量、土壤各形态 Cu、水溶态 Cd、可还原态和残渣态 Pb 呈显著或极显著正相关,其余无显著相关。FDA 水解酶活性与根部 Cd 含量和叶片 Pb 含量、酸溶态、可氧化态和残渣态 Cu 以及可氧化态 Pb 呈显著或极显著正相关。脲酶活性与根部 Cu 含量、残渣态 Cd、可还原态 Pb 呈显著或极显著负相关,而与酸溶态和可还原态 Cd 呈显著和极显著正相关。

3 讨论

3.1 生物炭—香根草对土壤 pH 的影响

土壤 pH 是决定土壤养分状态和污染物溶解度

以及植物生长状况的基本参数,植物生长的最佳土壤 pH 为 6~7^[14]。本研究发现,添加生物炭能使土壤 pH 升高,尤其高剂量生物炭可使土壤从强酸性变为弱酸性达到植物生长的最佳 pH。可归因于生物炭表面富含带负电的羧基、羟基、酚羟基等碱性官能团,其灰分中的盐基离子(K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺)与土壤中的 H⁺ 进行交换,从而调节土壤 pH^[15]。土壤 pH 的升高也可能受到种植香根草的影响,香根草根系微生物活动和其较强的涵水固土作用,减轻盐基离子的流失,由此增大土壤 pH^[4]。土壤 pH 的改变可引起重金属形态变化,土壤 pH 主要通过影响土壤电荷环境,改变吸附—解吸和沉淀—溶解的平衡点来影响重金属的形态。添加生物炭使 pH 升高时,Fe₂O₃、Mn₂O₃ 的吸附/络合作用增强,生物炭丰富的官能团也会增强有机质的螯合作用,使有效态重金属含量降低。此外,土壤 pH 升高可增加土壤黏土矿物表面负电荷、水合氧化物和有机质,增强对重金属的吸附作用^[16]。

3.2 生物炭—香根草对土壤 Cu、Cd、Pb 形态的影响

重金属的不同赋存形态决定其在土壤中的生物有效性和对环境的危害程度,有效态中的弱酸提取态(包括可交换态和碳酸盐结合态)易被植物吸收,可氧化态(铁锰氧化物结合态)和可还原态(有机结合态)容易转化为可交换态被植物间接吸收。有效态重金

属对生物体的危害极大,而残渣态重金属则不具生物可利用性,危害性小。因此,对重金属有效态和残渣态含量进行调控有利于污染土壤的修复和利用。本研究发现,施加生物炭使铜矿区污染土壤 Cu、Pb 的有效态占比减小而残渣态占比增加。张迪等^[17]的盆栽试验也表明,生物炭的添加能显著促进土壤中 Pb 由酸溶态转化为残渣态,与本研究结果相似。一方面可归因于生物炭表面带负电的官能团能增加土壤胶体和黏粒表面负电荷,增强其对土壤中 Cu²⁺、Pb²⁺ 的吸附能力,导致 Cu 和 Pb 的生物有效性降低,有效态减少^[18];另一方面,生物炭可以提高土壤 pH,进而促进土壤重金属与 CO₃²⁻、PO₄³⁻ 形成络合物,同时生物炭灰分中的一些元素会与重金属产生共沉淀,从而使土壤重金属从有效态转变为残渣态^[19]。生物炭对不同重金属的固定以及生物有效性的改变有差异,且生物炭表面重金属有限的吸附位点在不同重金属间会形成竞争作用。土壤有效态 Cd 含量随生物炭添加量的增加而减少,有研究^[20]表明,稻草生物炭的施用显著增加水稻根际土可交换态 Cd 含量,这与本研究结果十分相似,表明生物炭的添加促使残渣态 Cd

减少并转化成有效态 Cd。这可能与生物炭在土壤中的作用机制有关,生物炭中存在的 Fe、O、H 等元素为 Cd 形成铁锰氧化物或氢氧化物提供有利条件,在一定程度上提高土壤 Cd 的生物有效性^[21]。在复合重金属污染土壤中,土壤对 Pb 具有更强的吸附能力,Cd 在土壤中的吸附位点容易被 Pb 夺取,从而导致 Pb 更容易被固定在土壤中,而 Cd 的活性增强,导致土壤有效态 Cd 含量增加。同时,香根草对土壤理化性质的改变也可能促进土壤中残渣态的 Cd 发生氧化还原反应,使有效态 Cd 含量随生物炭施用量的增多而增加^[16],故而本研究中土壤酸溶态、可还原态和可氧化态 Cd 与土壤 pH 呈极显著正相关。此外,植物在生长过程中向根际土壤释放有机酸,可以清除生物炭内部和其表面吸附的营养物质,也可能导致生物炭所吸附的重金属同时被溶解而发生解吸^[22]。可以推测,本研究中香根草也能通过释放根系分泌物来对土壤中或吸附在生物炭上的难溶态 Cd 进行活化,使土壤有效态 Cd 增加。由此可见,不同种类的重金属对生物炭联合香根草修复复合重金属污染土壤的响应不同,这一现象的深层机制仍需进一步研究。

表 4 土壤微生物活性与香根草重金属含量和土壤重金属形态的相关性

重金属形态	pH	MBC	SR	FDA	SUC	URE
Root—Cu	−0.948**	0.473	−0.910**	−0.125	0.399	−0.539*
Root—Cd	−0.585*	0.260	−0.449	0.676**	0.881**	−0.407
Root—Pb	0.120	0.285	0.313	0.143	0.379	−0.180
Leaf—Cu	−0.918**	0.185	−0.935**	0.299	0.565*	−0.362
Leaf—Cd	−0.690**	0.503	−0.530*	0.439	0.884**	−0.450
Leaf—Pb	−0.707**	0.189	−0.682**	0.604*	0.832**	−0.100
Wat—Cu	−0.830**	0.615*	−0.714**	0.037	0.645**	−0.456
Aci—Cu	−0.326	0.079	−0.356	0.604*	0.683**	0.398
Red—Cu	−0.911**	0.319	−0.878**	0.346	0.691**	−0.461
Oxi—Cu	0.011	−0.109	0.043	0.874**	0.718**	0.347
Res—Cu	0.168	0.309	0.298	0.545*	0.661**	0.116
Wat—Cd	−0.829**	0.340	−0.792**	0.465	0.797**	−0.298
Aci—Cd	0.932**	−0.431	0.888**	0.060	−0.462	0.632*
Red—Cd	0.852**	−0.478	0.846**	0.359	−0.121	0.653**
Oxi—Cd	0.969**	−0.329	0.969**	0.034	−0.401	0.501
Res—Cd	−0.520*	−0.122	−0.567*	−0.221	−0.196	−0.653**
Wat—Pb	−0.846**	0.140	−0.920**	0.083	0.303	−0.284
Aci—Pb	−0.429	−0.331	−0.488	0.277	0.156	−0.037
Red—Pb	−0.676**	0.384	−0.569*	0.403	0.718**	−0.557*
Oxi—Pb	−0.205	−0.337	−0.217	0.656**	0.445	−0.043
Res—Pb	−0.299	0.334	−0.230	0.273	0.617*	0.304

注:MBC 表示土壤微生物量碳;SR 表示土壤基础呼吸;FDA 表示 FDA 水解酶活性;SUC 表示蔗糖酶活性;URE 表示脲酶活性;Root 表示根部;Leaf 表示叶片;Wat 表示水溶态;Aci 表示酸溶态;Red 表示可还原态;Oxi 表示可氧化态;Res 表示残渣态;* 表示显著相关($p < 0.05$);** 表示极显著相关($p < 0.01$)。

3.3 添加生物炭对香根草富集和转运 Cu、Cd、Pb 的影响

土壤重金属的形态变化影响着其生物有效性,进而影响其在植物体内的富集和转运。本研究发现,生物炭的施用能显著增加香根草的地上部与根部生物量,尤其是香根草根生物量较大,有利于将更多的 Cd 和 Pb 吸收并稳定于体内。但生物炭添加导致香根草对 Cu 的富集能力减弱,主要原因是铜矿区污染土壤中 Cu 的含量过高,过量 Cu 对植物的生长有较强的毒性作用,而生物炭与 Cu 作用的多重反应机制能够缓解 Cu 对香根草的胁迫效应,并在一定程度上减弱香根草对土壤中 Cu 的富集^[23]。吴海霞等^[24]研究发现,许苔生物炭对香根草根部和地上部吸收重金属有显著的抑制作用,而武超等^[13]的研究同样表明,施加生物炭能显著降低小麦各部位重金属累积量,且小麦各部位的富集系数随生物炭添加量的增大而减小。本研究发现,香根草对 Cd 的富集和转运能力都最强,而 Cu 和 Pb 在香根草体内的富集和转运能力相对较弱,主导机制可能是生物炭的添加引起土壤 Cu、Cd、Pb 的形态变化而导致其生物有效性改变,造成香根草对不同重金属的富集和转运出现差异。本研究还发现,生物炭对香根草根富集重金属的促进作用更显著,同时生物炭减弱香根草体内 Cu、Cd、Pb 从根部到地上部的转运,这都有利于香根草根吸收和累积更多的重金属,进一步证明香根草可作为土壤中 Cu、Cd、Pb 等重金属的稳定化植物。

3.4 生物炭—香根草对土壤微生物活性的影响

土壤酶是土壤中动植物残体分解、植物根系分泌和微生物代谢等活动释放的产物,是一类具有生物化学催化活性的特殊蛋白质,其活性的高低表征土壤中物质代谢的旺盛程度。土壤 FDA 水解酶作为土壤的碳循环酶,其活性的变化与土壤养分密切相关^[7]。土壤蔗糖酶和脲酶是氧化还原酶,蔗糖酶主要驱动土壤有机质的分解,而脲酶可影响土壤氮利用^[8]。本研究发现,添加生物炭能显著促进铜矿区污染土壤 FDA 水解酶、蔗糖酶和脲酶活性,而 FDA 水解酶和蔗糖酶活性的增强与土壤有效态和残渣态 Cu、Pb 有显著或极显著的正相关,脲酶活性则与残渣态 Cd、可还原态 Pb 呈显著和极显著的负相关,而与有效态 Cd 显著正相关,这与盛美群^[25]的研究结果相似。可能是生物炭含有大量的有机质、丰富的孔隙结构以及较大的比表面积,能改善微生物的生长环境并影响其活性,进而影响土壤酶活性。不同酶活性与不同重金属形态之间相关性存在差异,这是由于土壤—重金属之

间存在的多种相互作用对不同土壤酶的影响机制不同,如土壤对不同重金属有不同的吸附能力、重金属影响土壤酶对其底物的亲和力等^[26];同时,这可能与生物炭的强吸附作用产生的双重效应有关,生物炭不仅吸附反应底物,促进酶促反应的进行而提高酶活性,也会吸附酶分子,对酶促反应的结合位点形成保护作用而降低酶活性^[27]。土壤 MBC 可以有效指示土壤有机碳含量。土壤呼吸是微生物和植物根系产生的二氧化碳从土壤释放到大气的通量,构成第二大陆地碳通量^[9],它在生态系统的碳循环中不可或缺。添加生物炭能改善铜矿区污染土壤的基础呼吸,高剂量生物炭的作用更显著,这可能是因为生物炭本身有机质含量丰富,能为土壤中的微生物活动提供更多的碳源和氮源,另一方面,生物炭的施用改变土壤的结构和通气状况,增加微生物活性,使土壤的基础呼吸代谢增强,土壤中 CO₂ 的排放量增加^[6]。

4 结论

(1)生物炭的添加使铜矿区污染土壤从强酸性变成弱酸性,促进土壤酶活性和基础呼吸增强,对土壤 MBC 无显著影响。

(2)香根草重金属含量和土壤重金属形态、土壤 pH 和微生物活性(土壤酶活性、土壤基础呼吸)之间存在显著或极显著的相关性。

(3)生物炭的施用能显著增大香根草的生物量,生物炭与香根草联合能促进铜矿区污染土壤 Cu、Cd 和 Pb 各形态间的转化,降低土壤 Cu 和 Pb 有效态而增加残渣态,而 Cd 的形态变化与之相反,促进香根草对 Cd 的富集和转运,而对 Cu 和 Pb 的富集和转运的促进相对较弱。高剂量生物炭减弱 Cu、Cd 和 Pb 从香根草根到地上部的转运。

参考文献:

- [1] 方青,丁子微,孙庆业,等.客土改良铜尾矿对香根草生理特征及重金属吸收的影响[J].农业环境科学学报,2021,40(1):83-91.
- [2] Gravand F, Rahnavard A, Pour G M. Investigation of Vetiver Grass capability in phytoremediation of contaminated soils with heavy metals (Pb, Cd, Mn, and Ni) [J].Soil and Sediment Contamination: An International Journal,2021,30(2):163-186.
- [3] 马文超,刘媛,孙晓灿,等.镉在土壤-香根草系统中的迁移及转化特征[J].生态学报,2016,36(11):3411-3418.
- [4] 李甜田,康禄华,李平,等.香根草在离子型稀土堆浸矿场的修复应用研究[J].中国稀土学报,2022,40(1):153-160.
- [5] Jia L, Wu W, Zhang J, et al. Insight into heavy metals (Cr and Pb) complexation by dissolved organic matters

- from biochar: Impact of zero-valent iron[J]. Science of the Total Environment, 2021, 793: e148469.
- [6] 刘杏认, 张星, 张晴雯, 等. 施用生物炭和秸秆还田对华北农田 CO₂、N₂O 排放的影响[J]. 生态学报, 2017, 37(20): 6700-6711.
- [7] 许云翔, 何莉莉, 刘玉学, 等. 施用生物炭 6 年后对稻田土壤酶活性及肥力的影响[J]. 应用生态学报, 2019, 30(4): 1110-1118.
- [8] 郭琴波, 王小利, 段建军, 等. 氮肥减量配施生物炭对稻田有机碳矿化及酶活性影响[J]. 水土保持学报, 2021, 35(5): 369-374, 383.
- [9] 胡琛, 贺云龙, 黄金莲, 等. 生物炭和氮沉降对落叶松人工林土壤呼吸及其理化性质的影响[J]. 东北林业大学学报, 2021, 49(9): 77-82.
- [10] 徐伊莎, 夏新, 李欣, 等. 消解体系对土壤重金属测定的影响[J]. 环境工程, 2019, 37(5): 66-69, 154.
- [11] 徐小逊. 超富集植物豨薟 (*Siegesbeckia orientalis* L.) 对镉的吸收和耐性机理研究[D]. 成都: 四川农业大学, 2018.
- [12] 郑丹丹, 吕尚, 刘海龙, 等. BCR 连续提取法联合 ICP-MS 分析藏药白脉软膏及其矿物原料药中铅、镉、砷、汞、铜元素提取形态[J]. 药物分析杂志, 2019, 39(4): 702-708.
- [13] 武超, 周顺江, 王华利, 等. 生物炭和锌对土壤镉赋存形态及小麦镉积累的影响[J]. 环境科学研究, 2022, 35(1): 202-210.
- [14] Cottes J, Saquet A, Palayret L, et al. Effects of soil redox potential (Eh) and pH on growth of sunflower and wheat[J]. Archives of Agronomy and Soil Science, 2020, 66(4): 473-487.
- [15] 张新帅, 张红宇, 黄凯, 等. 石灰与生物炭对矿山废水污染农田土壤的改良效应[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(3): 481-491.
- [16] 刘洁, 孙可, 韩兰芳. 生物炭对土壤重金属形态及生物有效性影响的研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(6): 1643-1658.
- [17] 张迪, 李婷, 方炫, 等. 钝化剂对土壤镉铅有效性和微生物群落多样性影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(12): 2729-2737.
- [18] 冯敬云, 聂新星, 刘波, 等. 镉污染农田原位钝化修复效果及其机理研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(5): 764-777.
- [19] Chen D, Wang X B, Wang X L, et al. The mechanism of cadmium sorption by sulphur-modified wheat straw biochar and its application cadmium-contaminated soil [J]. Science of the Total Environment, 2020, 714: e136550.
- [20] 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.
- [21] Gong X M, Huang D L, Liu Y G, et al. Nanoscale zerovalent iron, carbon nanotubes and biochar facilitated the phytoremediation of cadmium contaminated sediments by changing cadmium fractions, sediments properties and bacterial community structure[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 208: e111510.
- [22] Melo L C A, Puga A P, Coscione A R, et al. Sorption and desorption of cadmium and zinc in two tropical soils amended with sugarcane-straw-derived biochar[J]. Journal of Soils and Sediments, 2016, 16(1): 226-234.
- [23] 杨文浩, 李佩, 周碧青, 等. 生物炭缓解污染土壤中植物的重金属胁迫研究进展[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2019, 48(6): 695-705.
- [24] 吴海霞, 孙萍, 卢爽, 等. 浒苔生物炭促进土壤 Pb 固定并缓解植物 Pb 毒性[J]. 中国环境科学, 2020, 40(8): 3530-3538.
- [25] 盛美群. 不同种植年限香根草基质中重金属特性及微生物活性的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
- [26] Tian H X, Kong L, Megharaj M, et al. Contribution of attendant anions on cadmium toxicity to soil enzymes[J]. Chemosphere, 2017, 187: 19-26.
- [27] 何秀峰, 赵丰云, 于坤, 等. 生物炭对葡萄幼苗根际土壤养分、酶活性及微生物多样性的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2020(6): 19-26.