

doi:10.3969/j.issn.1000-6362.2021.04.002

戴思睿,李莲芳,秦普丰,等.生物炭/石灰混施对重金属复合污染土壤的稳定化效应[J].中国农业气象,2021,42(4):272-286

生物炭/石灰混施对重金属复合污染土壤的稳定化效应*

戴思睿^{1,2}, 李莲芳^{2**}, 秦普丰¹, 朱昌雄², 叶婧², 耿兵², 刘雪², 李红娜², 李峰²

(1. 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128; 2. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所/农业农村部农业环境重点实验室, 北京 100081)

摘要: 采用室内模拟实验, 以南方砷镉铅复合污染的酸性红壤为对象, 利用化学钝化原理, 探讨钝化材料对重金属稳定化的技术效果及应用配方, 以期对砷镉铅复合污染红壤修复与安全利用提供依据。具体做法为: 选择生物炭(BC)和石灰(SH)为钝化材料, 以土壤重量的 1%、4% 为材料添加量, 单一或混合施用于砷镉铅复合污染土壤, 并于恒温(25℃)条件下培养 60d, 在实验进行至第 1 天、第 30 天、第 60 天时取样, 测定红壤酸碱度(pH)和水溶态(Water soluble)有效砷(As)、镉(Cd)、铅(Pb)即 WSA_s、WSCd、WSPb 含量, 以及土壤重金属 As、Cd、Pb 结合态含量与占比的变化, 明确生物炭石灰单/混施对重金属的稳定化效应。结果表明: 生物炭/石灰无论单施或混施均能不同程度地降低土壤中水溶态 WSCd 和 WSPb 含量, 钝化效率分别为 33.51%~78.89% 和 9.05%~96.24%。而材料单施(1BC、4SH)和两者混施高用量(4BC4SH)处理, 均能大幅降低土壤中有效 As 含量, 钝化效率为 10.25%~55.27%, 其中以两者混施高用量(4BC4SH)处理对土壤重金属 As、Cd、Pb 协同钝化的效果最佳, 当培养实验进行至第 60 天时, 钝化效率依次达 55.27%、76.39% 和 96.24%。培养后土壤中 As 形态由易被植物吸收的非专性吸附态、专性吸附态转化为稳定的残渣态, 土壤中 Cd 和 Pb 则由活性最强的酸可提取态转化为残渣态, 土壤中 As、Cd、Pb 的稳定化效应明显, 迁移系数下降; 此外, 生物炭/石灰的单施及混合施用, 均可导致土壤酸碱度(pH)显著提升(P<0.05), 有利于南方酸化土壤的改良。总体而言, 本研究中生物炭/石灰两者混施高用量水平下(4BC4SH)土壤重金属的钝化效果最优, 可实现对 As、Cd 和 Pb 复合污染红壤的稳定化修复。

关键词: 红壤; 重金属污染; 生物炭; 石灰; 化学钝化

Immobilization Effect of Biochar and Lime on Arsenic, Cadmium and Lead in Soils

DAI Si-rui^{1,2}, LI Lian-fang², QIN Pu-feng¹, ZHU Chang-xiong², YE Jing², GENG Bing², LIU Xue², LI Hong-na², LI Feng²

(1. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Agro-Environment, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, Beijing 100081)

Abstract: Aiming to remediate and utilize red soil contaminated by arsenic, cadmium and lead safely, simulated incubation experiments were conducted to investigate the stabilization effect of chemical amendments on the immobility of arsenic (As), cadmium (Cd) and lead (Pb) in red soil of southern China, and the technical formula of remediation materials for the best stabilization effect were also explored. Experimental procedures are as following: using biochar(BC) and lime(SH) for immobilization materials, with 1% and 4% of the weight of soil as material

* 收稿日期: 2020-11-25

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1806401)

** 通讯作者: 李莲芳, 研究员, 从事农业环境保护与生态重建修复研究, E-mail: lilianfang@caas.cn

第一作者联系方式: 戴思睿, E-mail: 1143885795@qq.com

application rate, biochar and lime were applied singly or mixed into contaminated soil by arsenic, cadmium and lead, and incubated at the situation with a constant temperature(25℃) and 70% field capacity in soils for 60 days, then the samples were taken on the 1st, 30th and 60th days during the incubation experiment. The changes of pH, contents of water soluble As, Cd, Pb(WSAs, WSCd, WSPb) and the speciation of As, Cd, Pb in soils were determined. and the stabilization effects of single and mixed application of biochar/lime were analyzed. The results showed that the contents of water-soluble cadmium (WSCd) and lead (WSPb) in soil were reduced to different degrees by applying biochar/lime singly or in combination, and the corresponding ranges for immobilization efficiencies were 33.51%–78.89% and 9.05%–96.24%, respectively. Under the treatment of single application of biochar/lime (1BC, 4SH) or combined application of high amount of biochar and lime (4BC4SH), the content of water soluble As (WSAs) in soils decreased obviously, and the reduced percentage of WSAs ranged from 10.25% to 55.27%. Among all the treatments, the combined treatment with a high dosage had the best synergistic immobilization effect on As, Cd and Pb in red soil. When the incubation test lasted for 60 days, the immobilization efficiency reached 55.27%, 76.39% and 96.24%, respectively. In the meanwhile, the forms of As in soils changed from non-specifically sorbed and specifically sorbed phases which can be easily absorbed by plants to residual ones, and the forms of Cd and Pb in soils changed from the most active acid-extractable to residual phases. The stabilization effect of As, Cd and Pb in soil was observed obviously, and the migration coefficient decreased simutanously. In addition, the application of biochar/lime alone and in combination resulted in a significant increase of soil pH($P<0.05$), which was beneficial for the improvement of acidified soil in southern China. In general, through this investigation, the combined application of biochar/lime at a high dosage(4BC4SH) as amendments can stabilize the available As, Cd and Pb in red soils effectively and has the best immobilization effect on heavy metals.

Key words: Red soil; Heavy metal contamination; Biochar; Lime; Chemical immobilization

当前, 中国土壤污染形势不容乐观, 土壤环境质量堪忧。原环境保护部和国土资源部于 2014 年 4 月公布的《全国土壤污染状况调查公报》中显示, 中国土壤污染超标率为 16.1%, 污染耕地总面积达到 $2.3 \times 10^7 \text{hm}^2$, 且以 As (砷)、Cd (镉)、Pb (铅)、Hg (汞) 等重金属为主要代表的无机污染物超标占土壤污染超标点位总数的 82.8%。其中, As、Cd、Pb 的点位超标率分别达 2.7%、7.0%和 1.5%。中国土壤重金属污染不仅表现为单一元素的污染, 更表现为两种及两种以上的多元素复合污染^[1], 且土壤重金属复合污染已呈现出区域化特征, 南方部分农田和典型冶炼矿区及其周边土壤均存在着大面积的 As、Cd、Pb 复合污染^[2-5]。针对 As、Cd、Pb 等土壤单一重金属污染的修复研究居多, 而针对重金属复合污染土壤的修复关注较少, 尤其是 As 和 Cd、Pb 在基本性质和土壤环境行为上存在差异, 使得相应重金属复合污染的治理难度进一步提高, 成本低且长效性好的实用技术和修复材料尤其缺乏。

近年来, 化学钝化技术以其见效快、成本低、操作成熟、对土壤破坏小等优点获得广泛关注, 已

成为当前及今后较长一段时期内土壤重金属污染修复的热门技术手段之一。化学钝化是指通过向受污染土壤中施入相应钝化材料, 通过发生沉淀、吸附和氧化还原等一系列化学反应, 改变土壤的理化性质, 降低重金属在土壤中的生物有效性和迁移性, 减少其污染周遭水体和进入食物链的风险, 从而达到重金属稳定化和修复污染土壤的目的^[6-7]。该技术的核心和关键是根据土壤类型、理化性质和重金属种类及污染程度来筛选或研发合适的钝化材料。直至当前, 已获得关注的钝化材料有含磷类材料、硅钙类材料、金属及金属氧化物、新型纳米颗粒及有机肥等^[8], 但筛选研发出新型环境友好、钝化效果好且成本低廉的稳定化材料, 依然是当前重金属污染土壤钝化修复亟需解决的瓶颈问题。

为适应环境污染防控的新形势, 生物炭作为秸秆资源化利用的新载体及固碳减排的重要功能性材料, 具有含碳量高、阳离子交换能力强、比表面积大、官能团丰富、结构稳定、环境友好及提高土壤肥力等特点, 使生物炭在土壤污染修复领域展现出其巨大的应用潜力和市场前景^[9-10]。但由于各类重金

属的不同特性,生物炭与重金属的互作效应也存在较大差异,根据以往研究结果,生物炭对 Cd 和 Pb 的固定效果较好,而其对土壤 As 往往会表现为活化现象^[11-12]。杜彩艳等^[13]研究表明,生物炭一方面使农田土壤中 Cd 含量降低了 37.46%,另一方面还通过显著提升土壤酸碱度和有机质含量来提高耕地质量。与此同时,由于南方地区 60%以上土壤都存在酸化(pH<5.5)现象,施用碱性材料已成为解决土壤酸化问题的重要技术途径。石灰作为碱性物质,成为南方酸性土壤的重要改良材料,并被农民广泛接受^[14-15],近年来将其用作治理土壤重金属 Cd 污染的钝化材料也备受重视^[16-17]。张迪等^[18]发现水稻秸秆生物炭和熟石灰在 5%用量下 Cd 有效态含量的最大降幅分别达到了 31.71%和 41.46%。但关于石灰对 As 这种阴离子型重金属的钝化效果,业内并无一致的认识,如黄益宗等^[19]施用熟石灰降低了污染农田玉米幼苗地上部分对 Pb 的吸收量,却提高了其地上部分 As 含量,而 Lu 等^[20]研究显示石灰对土壤中的 As 释放有一定抑制作用。因而,利用生物炭与石灰治理重金属污染土壤尚未有非常明确的结论,这主要与生物炭种类、材料用量、土壤类型等因素密切相关。根据以往的研究,针对重金属复合污染土壤,王林等^[21]指出两种或两种以上钝化材料配施相比单一材料施加的修复效果更佳,且单一生物炭或石灰的长期大量施用,可能都会带来土壤质量下降等不良影响。从治理成本而言,生物炭市场价格为 240~2600 元·t⁻¹,石灰为 300~400 元·t⁻¹,二者联合施用的经济成本相对其它材料亦具有比较优势^[22]。

鉴于当前无论利用生物炭还是石灰对土壤重金属的稳定化效果尚存在分歧,而生物炭/石灰单施/混施对重金属 As、Cd、Pb 复合污染土壤的钝化研究尚十分缺乏,本研究以解决中国尤其是南方红壤地区普遍存在的重金属 As、Cd、Pb 复合污染问题为目标,以小麦秸秆生物炭为主要钝化材料,将其与石灰按一定比例混合施用,探讨对红壤酸碱度的影响及对 As、Cd、Pb 污染红壤的稳定化效应,以期对重金属复合污染红壤的治理与修复提供依据,并实现重金属污染及酸化土壤的同步修复。

1 材料与方法

1.1 材料

供试污染土壤为红壤,取自湖南矿区土壤,采样深度为 0~20cm,风干磨碎,过 20 目筛备用,红

壤酸碱度(pH)为 5.75,全氮含量为 0.90g·kg⁻¹,全磷 0.73g·kg⁻¹,全钾 14.56g·kg⁻¹,有机碳 11.90g·kg⁻¹,全砷(As)含量为 152.2mg·kg⁻¹,全镉(Cd) 5.89mg·kg⁻¹,全铅(Pb) 545.16mg·kg⁻¹,其中土壤 As、Cd、Pb 全量含量均采用 HNO₃-HCl 消解法测定,电感耦合-等离子体质谱仪即 ICP-MS 法分析。土壤重金属有效态是最易被作物吸收利用的部分,而水溶态重金属含量则是土壤重金属有效态的最直接体现,试验土壤中水溶态 As 含量为 0.36mg·kg⁻¹,水溶态 Cd 的含量为 0.16mg·kg⁻¹,水溶态 Pb 的含量为 3.08mg·kg⁻¹。

生物炭(BC)来自实验室自制的小麦秸秆生物炭,即将剪碎的小麦秸秆置于 600℃的马弗炉中,无氧热解 2h,冷却研磨后过筛备用,生物炭基本性质为,pH9.26,全氮含量 7.41g·kg⁻¹,全磷 2.64g·kg⁻¹,全钾 19.34g·kg⁻¹,有机碳 358g·kg⁻¹;石灰(SH)为市售产品,购自上海某公司,pH 为 12.65。

1.2 实验方法

根据以往研究经验,施用较低生物炭对土壤 pH 值(酸碱度)的提升效果不理想,只有施用量为 1%及以上甚至达到 5%时,才能更显著提高土壤 pH 值^[23-25],且考虑田间应用时可连续多年一次性施用。本研究利用室内土壤培养实验,共设置 7 个处理,每个处理 3 次重复。各处理为:①不添加钝化材料的对照(CK);②添加 1%生物炭(1BC);③添加 4%生物炭(4BC);④添加 1%石灰(1SH);⑤添加 4%石灰(4SH);⑥添加 1%生物炭+1%石灰(1BC1SH);⑦添加 4%生物炭+4%石灰(4BC4SH),上述处理钝化剂添加量均按照土壤重量计算。分别称取 100g 红壤装入 21 个 150mL 烧杯中,按照以上处理分别添加相应比例的钝化材料,混合均匀后通过计算加入适量去离子水,使其维持最大田间持水量的 70%(利用环刀法^[26]测得红壤最大田间持水量约为 30%的土壤含水量),并置于 25±2℃的恒温培养箱中模拟实际田间的情况进行土壤培养实验。培养期间,每天通过称重法计算土壤损失水分,并调节土壤含水量不变。在培养后的第 1 天、第 30 天和第 60 天分别取样,取 4.0g 土样测定土壤 pH 值(水/土=1:5),并取 2.0g 土样提取土壤中水溶态重金属(水/土=1:10),其中,水溶态砷(Water soluble As)、水溶态镉(Water soluble Cd)、水溶态铅(Water soluble Pb)分别用 WSAs、WSCd 和 WSPb 表示,并在实验

进行至第 60 天时, 测定土壤结合态 As、Cd 和 Pb 含量, 明确在钝化材料的作用下土壤中重金属的形态转化规律及迁移性能的变化。

1.3 指标测定

土壤、生物炭和石灰相关理化性质指标的测定均依据《土壤农化分析方法》^[27]。土壤中 WSAs 含量利用原子荧光光度计 (AFS-933) 进行测定^[28], 土壤 WSCd、WSPb 含量利用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定。土壤结合态 As 含量主要分析非专性吸附态 (F1)、专性吸附态 (F2)、无定形和弱结晶水合铁铝氧化物结合态 (F3)、结晶水合铁铝氧化物结合态 (F4) 及残渣态 (F5) 这 5 个形态, 具体操作步骤采用 Wenzel 连续提取法^[29]分析, 并用原子荧光法测定; 土壤结合态 Cd 和 Pb 含量主要分析酸可提取态 (F1)、可还原态 (F2)、可氧化态 (F3) 和残渣态 (F4) 这 4 个形态, 具体操作步骤采用改进的 BCR 连续提取法^[30]测定。

1.4 计算方法

通常状况下, 钝化材料对土壤 As、Cd 和 Pb 的钝化效率 $w(\%)$ 计算式为^[28]

$$w(\%) = (c_0 - c_e) / c_0 \times 100 \quad (1)$$

式中, c_0 和 c_e 分别为空白对照土样和添加生物炭/石灰土样中有效态 (本研究为水溶态) As、Cd 和 Pb 含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 即相对于空白对照处理而言, 材料施用导致土壤有效态重金属含量的变化值占原始土壤中重金属有效态含量的百分比。

一般情况下, 常用迁移系数 (M) 来表示重金属在土壤中的迁移性能、环境风险及评价钝化材料对重金属的稳定化效果^[31], 土壤中 As 的迁移系数 (M) 可表示为

$$M = (F1 + F2) / (F1 + F2 + F3 + F4 + F5) \quad (2)$$

式中, F1 为非专性吸附态, F2 为专性吸附态, F3 为无定形和弱结晶水合铁铝氧化物结合态, F4 为结晶水合铁铝氧化物结合态, F5 为残渣态 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 即土壤中植物易吸收、移动性强且风险较高的非专性吸附态、专性吸附态与土壤重金属不同结合形态含量之和的比值。

重金属 Cd、Pb 的迁移系数 (M) 可表示为

$$M = F1 / (F1 + F2 + F3 + F4) \quad (3)$$

式中, F1 为酸可提取态, F2 为可还原态, F3 为可氧化态, F4 为残渣态 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 即土壤中酸可提取态含量与土壤重金属不同结合形态含量之和

的比值。

1.5 数据处理

所有数据均通过 SPSS 22.0 进行显著性检验和相关分析。利用 Origin 9.5 作图。

2 结果与分析

2.1 生物炭/石灰混施对土壤酸碱度 (pH) 的影响

由图 1 看出, 无论生物炭还是石灰单施或混施, 均对红壤的 pH 值产生显著影响, 导致 pH 提高, 碱性增强。但两种物质的影响效果有所差异。具体来看, 单施石灰 (1SH 和 4SH) 处理中, 土壤 pH 均显

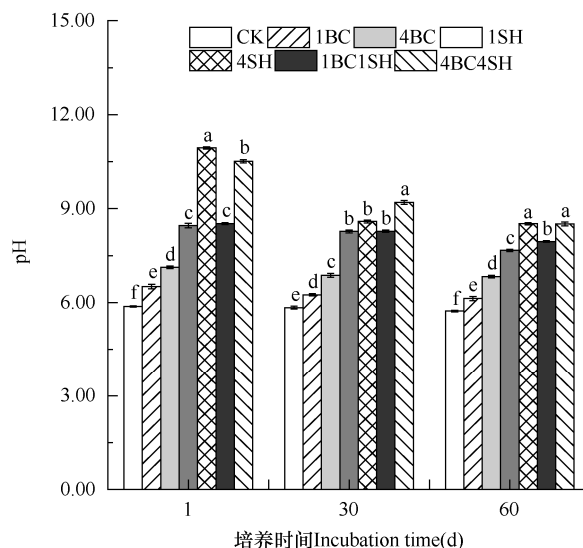


图1 单施或混施不同量生物炭和石灰后 60d 内土壤 pH 的变化比较

Fig. 1 Comparison of changes in soil pH value within 60 days after applying different amounts of biochar and lime separately or in combination

注: CK 为不添加生物炭/石灰的对照土壤处理。1BC 和 4BC 分别表示添加量为 1%、4% 的小麦秸秆生物炭处理, 1SH 和 4SH 分别表示添加量为 1%、4% 的石灰处理, 1BC1SH 和 4BC4SH 分别表示混合施加 1% 小麦秸秆生物炭+1% 石灰和 4% 小麦秸秆生物炭+4% 石灰处理。图中数据为平均值±标准差。小写字母表示处理间在 0.05 水平上的差异显著性。下同。
Note: CK is the control treatment without biochar/lime addition in soil. 1BC and 4BC indicate the treatments of application ratio with 1% and 4% biochar in soils (dry weight) respectively, 1SH and 4SH indicate the treatments applied with 1% and 4% lime in soils (Dry weight), respectively, 1BC1SH and 4BC4SH indicate the treatments with mixed application rate of 1% wheat straw biochar+1% lime and 4% wheat straw biochar+4% lime. The data are presented with mean±standard deviation. Lowercase indicates the difference significance among treatments at 0.05 level. The same as below.

著增加,且施加量越大,增加幅度越大。第 1 天观测时 pH 值最高,达到了 8.46 和 10.94,但随着培养时间的延长,增加幅度逐渐降低。单施生物炭(1BC 和 4BC)处理中,土壤 pH 的增加幅度较小,但仍高于对照(CK),且随着培养时间的延长,土壤 pH 值基本没有大的波动。而在两者混施处理中,土壤 pH 相对对照均显著提高,但随着施入量不同出现了明显差异,低施入量(1SH1BC)处理中土壤 pH 相对较低,且较为稳定,培养至第 60 天时基本保持在 7.95,而高施入量(4SH4BC)处理中土壤 pH 于第一天观测时相对较高,达到 10.51,随后变化趋势逐渐平稳,在中后期已与石灰单一处理下土壤 pH 水平相当,第 60 天时较对照仍提高了 2.79 个单位。可见,由于生石灰的化学成分为氧化钙,遇水产生化学反应生成氢氧化钙,呈强碱性,因此,施入石灰初期对土壤酸碱度会有较大改变。而生物炭进入土壤中会释放 K^+ 、 Ca^{2+} 等盐基离子,与土壤中 H^+ 、 Al^{3+} 等酸性离子发生离子交换作用,从而降低土壤可溶性酸性盐基离子,提高土壤 pH^[32]。两者混施后同样降低了土壤酸度,且生物炭减缓了石灰加入土壤后 pH 急剧增加趋势,更有利于酸化土壤的改良。

2.2 生物炭/石灰混施对土壤重金属的稳定化效应

2.2.1 生物炭/石灰混施对土壤砷(As)的稳定化效应

土壤中水溶态重金属作为表征土壤有效态重金属的重要指标之一,其含量的变化意味着土壤中重金属有效态含量的增减趋势,从而说明钝化材料的施用是否对重金属产生了钝化/稳定化效应,并可以此为基础判断材料对重金属钝化能力的强弱。

在生物炭、石灰及其联合施用处理下,土壤中有效 As(水溶态 As)的含量呈现各自不同的变化趋势。由图 2 可知,各处理土壤中水溶态 As(WSAs)含量随时间延长呈现波动起伏的变化,但总体趋势基本一致。在单施 1%生物炭(1BC)后,红壤中 WSAs 含量呈现先升高后降低趋势,第 60 天时含量均已低于对照组。但随着生物炭用量的增加,土壤中 WSAs 含量开始大幅提高,当 4%BC 处理组培养至第 30 天时,相比同期对照增加了 104.45%,至第 60 天时,土壤 WSAs 含量虽有降低,但仍高于对照处理,即总体表现为土壤中 As 的活化释放,说明生物炭只有在施用低剂量时能够对 As 产生轻

微钝化作用;与此相反的是,单施 1%石灰后,红壤中 WSAs 含量相比对照大幅增加,即土壤 As 出现活化现象。随着石灰用量增加到 4%, WSAs 含量显著下降,降幅为 10.26%~90.50%,土壤中 As 表现出钝化效应,但钝化效率随时间延长有下降趋势。在两者混施条件下,在低用量(1BC1SH)处理时,红壤中 WSAs 含量显著提升,土壤 As 活化明显,但随着用量的增加, WSAs 含量显著降低,高量混施(4BC4SH)处理下其对土壤 As 的固定效率高达 94.41%,且钝化效果优于石灰单施的 4%SH 处理,当培养实验进行至第 60 天时,高用量混施处理对土壤中 WSAs 的钝化效率为 55.27%,稳定化效应明显。

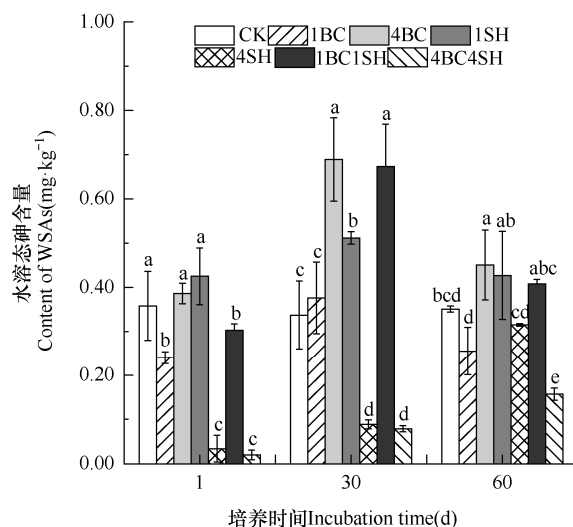


图 2 单施或混施不同量生物炭和石灰后 60d 内土壤水溶态 As 含量的变化比较

Fig. 2 Comparison of changes in soil water-soluble arsenic(As) content within 60 days after applying different amounts of biochar and lime separately or in combination

2.2.2 生物炭/石灰混施对土壤镉(Cd)的稳定化效应

由图 3 可见,在生物炭/石灰单施或混施条件下,各处理均不同程度地降低了土壤中的水溶态 Cd(WSCd)含量,即均对土壤 Cd 具有不同程度的稳定化效应,且随着培养时间的延长,各处理下 WSCd 总体均呈现一定上升趋势。从生物炭施用的效果看,随着其用量的增加,土壤中水溶态 Cd(WSCd)含量不断降低。培养至第 60 天时,1%生物炭(1BC)处理下土壤中 WSCd 含量较对照降低了 33.54%,而同期 4BC 处理下相比对照降低了 48.45%,但其对 Cd 的钝化效应均低于石灰单施和

生物炭与石灰配施两类处理。单施石灰(SH)后,红壤中WSCd含量比对照显著降低,土壤中Cd得到有效钝化,且随着用量增加到4%,WSCd的降低幅度加大,其钝化效率明显提升。在单施石灰(1SH和4SH)处理下,第60天时其对土壤中Cd的钝化效率仍分别达52.79%和78.89%。两者混施处理与单施石灰的情形相似,即随着施用量增加,红壤中WSCd含量的降幅加大,钝化效应增强,但随时间延长钝化效应有所减弱。第60天时,在两者混合施用,低施入量(1BC1SH)和高施入量(4BC4SH)处理下土壤中Cd的钝化效率仍分别达到了50.31%和76.40%,效果略低于单施石灰的处理。总体比较而言,石灰单施高用量(4SH)及生物炭与石灰两者混合的高施入量(4BC4SH)处理对Cd的钝化效果最佳。

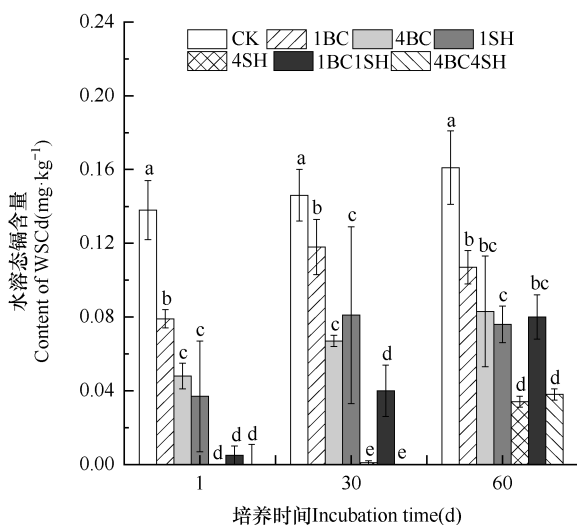


图3 单施或混施不同量生物炭和石灰后60d内土壤水溶态Cd含量的变化比较

Fig. 3 Comparison of changes in soil water-soluble cadmium(Cd) content within 60 days after applying different amounts of biochar and lime separately or in combination

2.2.3 生物炭/石灰混施对土壤铅(Pb)的稳定化效应

由图4可见,对于Pb而言,无论单施生物炭(BC)还是石灰(SH)单施均对土壤Pb均表现出一定钝化现象,且随着添加量的加大,土壤中水溶态Pb(WSPb)含量降幅增大。当培养实验进行至第60天时,在4%BC处理下WSPb含量较对照降低了33.34%;施用石灰(SH)后,土壤中WSPb含量大幅减少,1%SH处理组的降低幅度为11.68%~54.78%,且随着石灰添加量的增加,土壤WSPb含

量更进一步降低,在4%SH处理下培养初期WSPb含量未检出,其对土壤中Pb的钝化效率几乎达到了100%,虽然培养后期有微量Pb释放,但是总体来看,土壤中WSPb含量始终保持低水平。二者混施对Pb的钝化效果也随着添加量的增加而不断增强,尤其在高施入量(4BC4SH)处理下,土壤WSPb含量比同期对照降低了96.24%~100%,对土壤Pb的钝化效果比其它处理更佳。

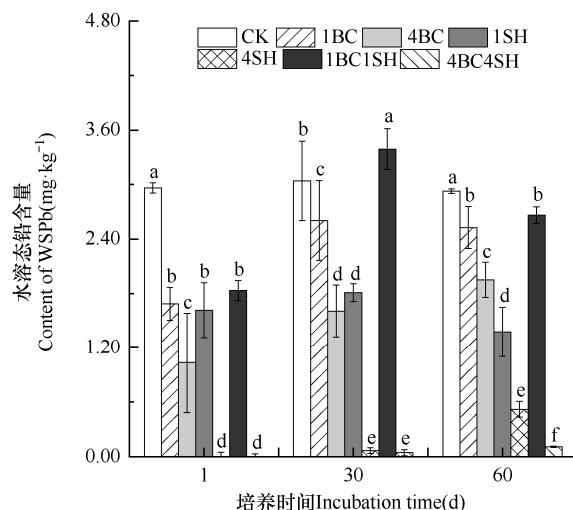


图4 单施或混施不同量生物炭和石灰后60d内土壤水溶态Pb含量的变化比较

Fig. 4 Comparison of changes in soil water-soluble lead(Pb) content within 60 days after applying different amounts of biochar and lime separately or in combination

2.2.4 土壤酸碱度(pH)对土壤重金属稳定化效应的影响

作为土壤理化性质的基本参数,土壤pH是影响重金属环境行为及移动性的重要指标之一。通常而言,随着pH值升高,土壤中镉(Cd)和铅(Pb)等阳离子态重金属的生物有效性降低,但pH升高对砷(As)活性的影响却不同。本研究条件下,根据Pearson相关性分析结果(图5),各处理条件下土壤中水溶态Cd(WSCd)含量与土壤pH间呈极显著负相关关系($R^2=0.73$, $P<0.01$,图5a),土壤中水溶态Pb(WSPb)含量亦与土壤pH间呈极显著负相关关系($R^2=0.54$, $P<0.01$,图5b),表明随着土壤pH升高,土壤有效态重金属含量降低。对As而言,土壤中水溶态As(WAs)含量与土壤pH则未发现显著相关关系(图略),说明土壤pH对土壤As活性的影响存在不确定性特征。

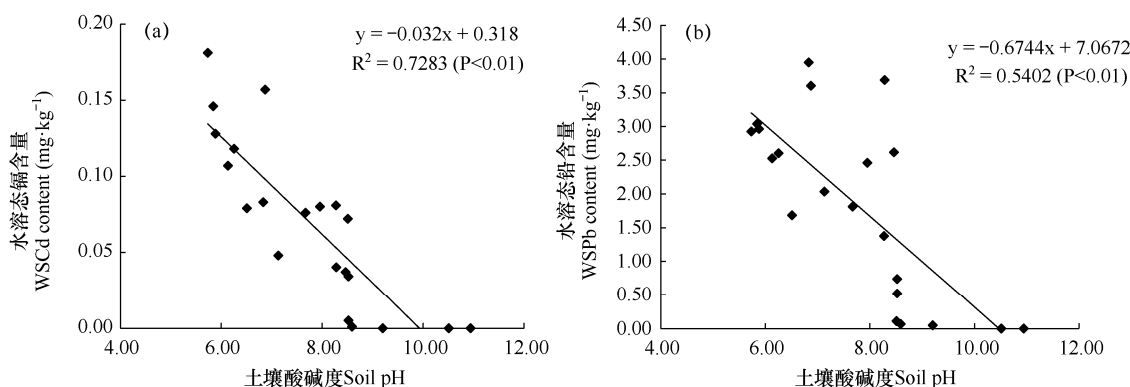


图 5 土壤 pH 与土壤中水溶态 Cd、Pb 含量的相关性分析

Fig. 5 Pearson's correlation analysis between soil pH and contents of water soluble cadmium(Cd) and lead(Pb)

2.3 生物炭/石灰混施对土壤重金属形态转化及迁移能力的影响

2.3.1 土壤砷 (As) 赋存形态及迁移系数

土壤重金属的生物有效性不仅由其在土壤中的全量决定,而且很大程度上还与其赋存形态密切相关。生物炭(BC)与石灰(SH)单施和混施处理可导致土壤中有效态重金属含量的变化,这主要与生物炭/石灰进入土壤后导致重金属结合形态的变化有关,即土壤中重金属钝化意味着重金属由活性较强的形态向相对稳定的形态转化,同时带来重金属迁移系数的下降。

由图 6 和表 1 可见,土壤中 As 主要以非专性吸附态(F1)、专性吸附态(F2)、无定形和弱结晶水合铁铝氧化物结合态(F3)、结晶水合铁铝氧化物结合态(F4)及残渣态(F5)这 5 种形态存在,其中代表活性较强且易被作物吸收利用的非专性吸附态 As(F1)、专性吸附态(F2)占比均相对较小,两者之和约占 20%左右。其余形态约占 80%。施用生物炭(BC)后,尽管在 1BC 处理下,土壤中 F1 含量降低,F1 占比下降了 1.41 个百分点,但随着生物炭用量的增加,即 4BC 处理下活性最强且最易被植物吸收的非专性吸附态和专性吸附态 As 含量即 F1、F2 均明显升高,与对照比较,F1、F2 所占百分比分别提升了 5.08 和 3.55 个百分点。迁移系数 M 也提高了 8.64%,表明高量生物炭的施用可导致 As 的活化。当向土壤中施入石灰(SH)后,随着添加量提高到 4%,非专性吸附态和专性吸附态 As 含量均有所下降,而以稳定残渣态存在的 As 含量明显增加,迁移系数 M 也下降了 2.38%,As 的迁移性减弱;在 1SH

的低量处理下,土壤中非专性吸附态 As 含量大大提升,占比提高了 3.89 个百分点,残渣态 As 含量显著下降,占比降低了 5.36 个百分点;生物炭与石灰的混合在低量施用(1BC1SH)处理下,土壤中非专性

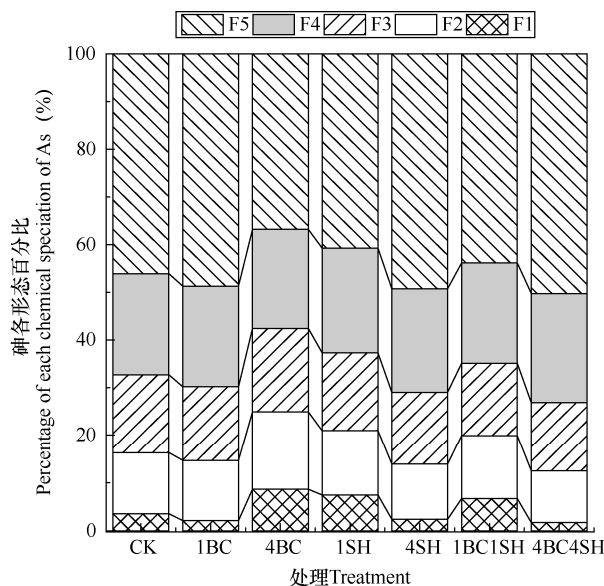


图 6 单施或混施不同量生物炭和石灰后土壤 As 赋存形态的变化比较

Fig. 6 Comparison of changes in the chemical speciation of arsenic(As) in soil after applying different amounts of biochar and lime separately or in combination

注: F1 为非专性吸附态, F2 为专性吸附态, F3 为无定形和弱结晶水合铁铝氧化物结合态, F4 为结晶水合铁铝氧化物结合态, F5 为残渣态。

Note: F1 is non-specifically sorbed, F2 is specifically sorbed, F3 is amorphous and weak-crystallized hydrous oxides of Fe and Al, F4 is well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al, and F5 is residual phases.

表 1 单施或混施不同量生物炭和石灰后土壤 As、Cd、Pb 迁移系数的变化比较

Table 1 Comparison of changes in the migration coefficients of As, Cd and Pb in soil after applying different amounts of biochar and lime separately or in combination			
处理 Treatment	迁移系数 Migration coefficient		
	As	Cd	Pb
对照 CK	0.1628	0.2563	0.1378
1%生物炭 1BC	0.2093	0.2314	0.1366
4%生物炭 4BC	0.1389	0.2237	0.1350
1%石灰 1SH	0.1465	0.2158	0.1321
4%石灰 4SH	0.2491	0.1864	0.1262
1%生物炭+1%石灰 1BC1SH	0.1987	0.2214	0.1330
4%生物炭+4%石灰 4BC4SH	0.1251	0.2034	0.1378

吸附态 As 含量明显提升,残渣态 As 含量明显下降,与 4BC、1SH 处理具有一定的相似性,土壤 As 的活化效应明显。两者混施高用量(4BC4SH)处理下,土壤中非专性吸附态和专性吸附态 As 含量明显下降,比对照分别降低了 1.81 个和 1.95 个百分点,残渣态占比增加了 4.15 个百分点,从而迁移系数 M 下降了 3.76%,对土壤 As 的稳定化效果最佳。由此看来,生物炭在低量施用、石灰高量施用及两者混合高量施用即 1BC、4SH 及 4BC4SH 这 3 个处理均有利于土壤中 As 的稳定化。

2.3.2 土壤镉(Cd)赋存形态及迁移系数

由图 7 和表 1 可知,土壤中 Cd 的赋存形态主要为 4 种,即酸可提取态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4),且生物炭(BC)、石灰(SH)及两者混合施用,均导致土壤活性态 Cd 向稳定态 Cd 的转化。添加生物炭明显降低了土壤 Cd 的迁移能力,促进 Cd 由活性较强且最易被植物利用的酸可提取态向稳定的残渣态转变,且酸可提取态 Cd 含量随着生物炭用量的增加而明显降低。与此相似,与同期对照比较,石灰单施(1SH 和 4SH)处理下酸可提取态 Cd 所占百分比分别降低了 4.06 个和 6.99 个百分点,残渣态 Cd 则分别增加了 1.83 个和 4.34 个百分点,相应的迁移系数也同步降低。而生物炭与石灰混施时,在低施入量(1BC1SH)和高施入量(4BC4SH)处理下酸可提取态 Cd 含量均下降,随着钝化剂用量的增加而降低,其占比分别降低 3.49 个和 5.29 个百分点,而残渣态 Cd 含量则明显增加,占比分别提高了 1.88 个和 3.21 个百分点,

从而使土壤中 Cd 的迁移性也降低。总体而言,高施入量下的石灰单施(4SH)和两者混施(4BC4SH)处理对 Cd 的稳定效果最佳。

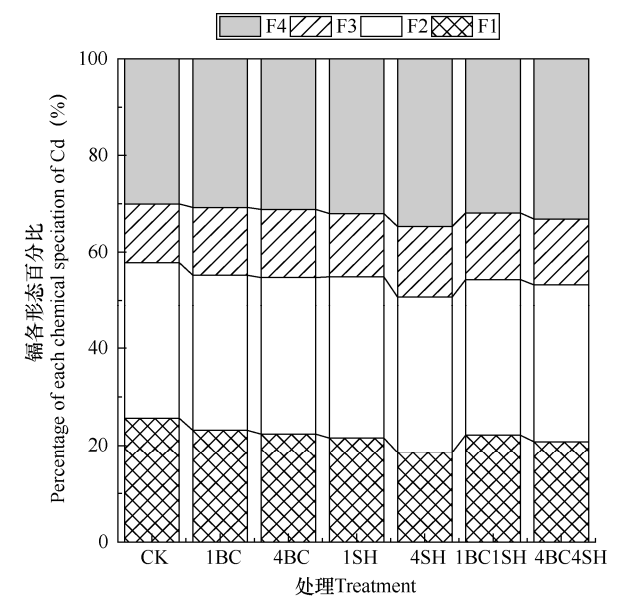


图 7 单施或混施不同量生物炭和石灰后土壤 Cd 赋存形态的变化比较

Fig. 7 Comparison of changes in the chemical speciation of cadmium(Cd) in soil after applying different amounts of biochar and lime separately or in combination

注：F1 为酸可提取态，F2 为可还原态，F3 为可氧化态，F4 为残渣态。下同。
Note: F1 is acid-extractable, F2 is reducible, F3 is oxidizable and F4 is residual phases. The same as below.

2.3.3 土壤铅(Pb)赋存形态及迁移系数

与 Cd 的情况相似,土壤中 Pb 的赋存形态主要由活性较强且最易被植物吸收的酸可提取态(F1)、作为潜在可利用态的可还原态(F2)和可氧化态(F3)、残渣态(F4)组成。生物炭(BC)、石灰(SH)单施和两者混合施用后土壤中各形态 Pb 含量和迁移系数如图 8 和表 1 所示。在培养 60d 后,土壤中 Pb 的赋存形态主要以可还原态(F2)为主,占土壤 Pb 总量的 55.72%,其次为 18.01%的可氧化态,残渣态和酸可提取态(F1)的比例较低,分别占总量的 12.48%和 13.78%。

施用生物炭后,在 1%和 4%生物炭用量处理下,土壤酸可提取态 Pb 所占百分比分别降低了 0.12 个和 0.28 个百分点,稳定的残渣态所占百分比分别升高了 0.19 个和 0.41 个百分点。石灰施入量增加后,酸可提取态含量的降幅和残渣态含量的增幅也随之加大,4SH 处理下酸可提取态 Pb 含量占土壤中 Pb 含

量的12.62%，相较于对照降低了1.16个百分点，残渣态则增加了1.14个百分点，从而土壤中Pb的迁移性也随之降低。生物炭与石灰混施入土壤后，酸可提取态Pb含量均有所下降，且随着用量增加而进一步减少，4BC4SH处理下占比减少了1.29个百分点，残渣态提高了1.34个百分点，从而迁移系数也得以下降。相较于其它处理，4BC4SH处理对Pb的稳定效果最佳。

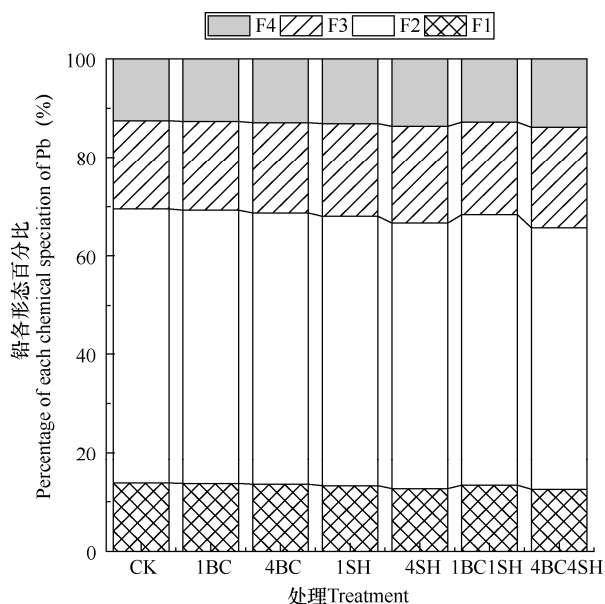


图8 单施或混施不同量生物炭和石灰后土壤Pb赋存形态的变化比较

Fig. 8 Comparison of changes in the chemical speciation of lead(Pb) in soil after applying different amounts of biochar and lime separately or in combination

3 结论与讨论

3.1 讨论

3.1.1 影响土壤中重金属稳定性的相关因素

土壤中重金属环境风险与重金属的有效性、迁移性能及赋存形态密切相关，不仅受土壤重金属总量的影响，更取决于重金属的存在形态，由于材料的施用可导致土壤中重金属发生吸附、沉淀/共沉淀、络合、氧化还原及形态转化等过程，从而导致土壤中有效态重金属含量水平发生相应的变化。任何影响土壤重金属有效性的因素，均影响土壤对重金属的钝化/稳定化效能。

对于农田土壤而言，土壤理化性质、成土母质、作物品系、耕作制度及水肥条件等均能影响土壤重金属的有效性 & 风险。其中 pH（酸碱度）是决定重

金属在土壤中生物有效性和迁移性的主要因素之一，对于阳离子型重金属镉和铅而言，土壤酸性越强，重金属浸出率越高，迁移性越强，从而使作物对重金属的吸收量提高^[33]。但当 pH 升高，土壤颗粒对重金属离子的吸附随之增强，重金属在土壤中的迁移性和生物有效性也随之降低，所以酸性土壤主要通过调节土壤 pH 来对其进行修复^[14,34]。本研究中，通过对土壤 pH 与水溶态砷 (As)、镉 (Cd)、铅 (Pb) 含量进行相关性分析，发现土壤中水溶态 Cd、Pb 含量与土壤 pH 间均呈显著负相关，与以往研究结果一致，即土壤中 Cd、Pb 有效态含量的变化受土壤 pH 的显著影响，当 pH 升高，Cd、Pb 的生物有效性会随之下降，稳定化作用增强，环境风险降低^[18, 35]。而土壤中水溶态 As 含量与土壤 pH 无显著相关关系，因为在通常情况下，土壤呈酸性时，对 As 的固定能力较强，绝大部分 As 处于闭蓄状态，不易释放，导致水溶性 As 和交换性 As 含量极少^[36]。一方面，随着 pH 升高，土壤中交换性 As 含量升高，OH⁻与土壤物质配位的砷酸根离子发生离子交换作用，导致土壤溶液中 As 浓度大幅增加。另一方面，土壤 pH 是影响红壤中 As 吸附解吸的重要因素，Goh 等^[37]通过实验比较了 As (III) 和 As (V) 在土壤中的吸附能力，发现在 pH 从 3 增至 7 时，As (III) 的吸附速率持续增加，当 pH>pzc (pH4.6) 时，以 As (V) 的吸附为主，这主要因为土壤中的 Fe 氧化物对 As (V) 的亲合力更高。根据陈静等^[38]的研究结果，吸附态 As 解吸的最佳 pH 范围在 6~7，当体系 pH>7 时，As 的解吸量随 pH 的变化并不明显，这更有利于 As 的固定，这与本研究的结果具有良好的一致性。此外，土壤中重金属的移动性不仅受到 pH 的单一影响，而且受土壤有机质、阳离子交换量 (CEC)、土壤含水量、土壤矿物成分、接触时间等其它因素的综合影响^[39-41]。

3.1.2 生物炭/石灰对土壤重金属的钝化原理

根据以往的研究^[10, 18, 42]，生物炭 (BC) 施用后会提升土壤酸碱度 (pH) 和增加有机质含量、土壤阳离子交换量 (CEC)，土壤对重金属的静电吸附量也由此增加，重金属的生物有效性和移动性往往会受到这些理化性质的影响。而其表面所含有大量含氧官能团也十分利于重金属的吸附，尤其是以阳离子存在于土壤中的镉 (Cd)、铅 (Pb) 等重金属^[43-44]，这与本研究结果有良好的相似性。但对砷 (As) 而

言, 生物炭往往会带来土壤 As 的活化效应, 并促使 As 由五价还原成毒性和迁移性更强的三价^[45-46], 亦有研究认为生物炭的合理施用均可带来土壤 As 的固定, 柳开楼等^[47]发现对于酸性土壤, 施用生物炭在增加土壤有机质的同时, 适当提升土壤 pH 值可以降低土壤有效态 As 含量。可见生物炭对土壤 As 的效应在业界尚存在分歧。与此相似, 石灰(SH)施用往往带来土壤 Cd 和 Pb 等阳离子型重金属的钝化^[18-19], 这主要是由于石灰会提高土壤 pH, 土壤中的 Cd、Pb 与之发生了沉淀或共沉淀作用, 土壤黏粒及有机/无机胶体表面的负电荷同样也会随之增加, 从而在一定程度上加强土壤对 Cd、Pb 等重金属的吸附能力^[48-49]。但对阴离子型类重金属 As 而言, 业界的研究结果不尽一致, 但多数情况下认为石灰的施用造成土壤 As 的活化^[50-51]。亦有部分研究认为石灰的合理施用也可导致土壤 As 的固定^[20]。

虽然 Cd、Pb 和 As 在土壤中的化学性质差异较大, 在土壤中存在截然不同甚至相反的环境行为, 较难被同时钝化。但本研究发现 1%生物炭、4%石灰和 4%生物炭+4%石灰处理均能钝化红壤中的 As, 与此同时还导致 Cd 和 Pb 的协同钝化现象。这说明生物炭丰富的多孔结构和偏大的比表面积有助于提高重金属离子和生物炭的接触面积, 从而将土壤中游离态 As 固定在孔隙里^[52-53]。而石灰进入土壤中, 释放出一定 Ca^{2+} , Ca^{2+} 能与 As 反应生成 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 等难溶性沉淀, 从而降低了土壤中 As 有效含量^[54]。但生物炭和石灰都会提高土壤 pH, 增加土壤中碱性物质含量, OH^- 会置换出土壤中的 As^[55], 重金属 Cd、Pb 与 As 之间可能存在着一定竞争、拮抗作用, 土壤中多余的 OH^- 会与 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等阳离子型重金属发生反应, 生成难溶性沉淀, 从而减弱了 OH^- 对 As 的活化用。根据李景心等^[56]的研究, 发现 Cd^{2+} 在 As^{3+} 浓度为 $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时会增加生物炭对 As^{3+} 的吸附, 而 As^{3+} 的存在会利于生物炭对 Cd^{2+} 的吸附, 说明 As 与 Cd 之间不仅存在着竞争、拮抗作用, 还可能存在着某种协同相互作用, 这也会对土壤中 As 活性下降产生一定影响。两者混施之后, 可以进一步改良土壤质量, 加强土壤的离子交换, 增加大量吸附点位, 从而对降低土壤中重金属如 As、Cd、Pb 的生物有效性和迁移性。生物炭与石灰混施还可在一定程度上减轻单一高剂量施用石灰、生物炭对土壤质量方面带

来的负面效应, 改善土壤质量^[57]。在本研究中, 土壤 As、Cd、Pb 有效态含量的变化趋势与土壤 As、Cd、Pb 结合形态的变化趋势一致, 即 1BC、4SH、4BC4SH 处理提高了重金属的固相结合能力, 使其与土壤有机质、铁锰氧化物等紧密结合, 使土壤中 As、Cd 和 Pb 由可被植物吸收利用的活性态向更为稳定的残渣态转变, 导致土壤有效态 As、Cd、Pb 发生了相应的固定效应, 两种规律相互印证, 具有良好的一致性。

通过比较, 本研究中以 4%生物炭+4%石灰即 4BC4SH 条件下混合施用的稳定化效果最优, 这为 As、Cd、Pb 的治理提供了良好的思路借鉴。更为重要的是对于南方酸化红壤区, 施用石灰在降低土壤酸度的同时, 降低了 As 等多重金属的生物有效性, 实现土壤酸化和重金属污染同步治理的目标, 不仅如此, 其同时改良了土壤理化性质, 降低土壤酸化, 使土壤质量得以恢复。尤其在当前现实条件下, 石灰与生物炭材料均属于廉价、易得、可操作性强且农民接受度高的材料, 相应技术一旦发展成熟后, 便可大面积推广应用。值得一提的是, 本研究只探讨了生物炭与石灰以 1%、4%这两种添加比例在等比混施情况下对 As、Cd、Pb 的钝化效果, 不同的材料用量和配比, 会对土壤中多重金属的有效性产生不同的影响, 因而在以后的研究中仍需在多种施用量和添加比例条件下继续探寻出更优配方组合, 从而真正达到大幅减低土壤中多重金属有效性的目的。此外, 还可围绕不同气候区域、不同土壤母质、不同生物炭类型、生物炭加工条件产物与不同石灰类型, 如生石灰施入土壤后会与水发生反应, 生成氢氧化钙的同时释放出大量热量, 不宜在作物种植期间施用^[51]。由此可见, 石灰和生物炭施用对土壤理化性质和重金属有效态含量、形态转化的影响以及更深层次机理等多方面需继续进一步的深入研究, 寻求不同土壤环境条件下的最佳用量、混配比例和施用模式, 明确单一施用及混合施用的最佳时期、环境条件及配套农艺措施(水分调节、施肥类型及用量、耕作制度), 研发针对性强的实用技术体系, 实现对土壤重金属单一污染的治理及多重金属的协同固定, 并将其广泛应用于 As、Cd、Pb 等重金属污染土壤, 缓解农田土壤重金属污染及安全利用压力, 显得尤为重要。

3.2 结论

(1) 针对南方砷镉铅复合污染的红壤, 采用小麦秸秆生物炭(BC)与石灰(SH)单混施的情况下, 结果表明无论单施或两者混施, 均能显著提升土壤酸碱度(pH), 有利于酸化土壤改良, 且高量施用时效果更为明显。

(2) 生物炭/石灰单施(1BC、4SH)和两者混施高用量(4BC4SH)处理均能有效降低土壤中水溶态重金属WSAs、WSCd及WSPb含量, 其中4BC4SH处理对土壤As、Cd、Pb的钝化效果最优, 钝化效率高达55.27%、76.39%和96.24%, 生物炭与石灰在单/混施合理用量情况下, 对As、Cd和Pb单一或复合污染修复均具有可行性。

(3) 伴随着生物炭或石灰单施或混施合理用量下导致土壤As、Cd、Pb稳定化的过程, 可使土壤As由更易被植物利用的专性吸附态和非专性吸附态转变为稳定的残渣态, 土壤Cd和Pb由活性更强的酸可提取态向残渣态转化。比较而言, 两者以合适比例配合施用即4BC4SH处理下能够实现土壤酸化和As、Cd、Pb复合污染同步治理的目标, 为日后大规模投入田间应用提供一定思路和依据。

参考文献 References

- [1] 曹心德,魏晓欣,代革联,等.土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J].环境工程学报,2011,5(7):1441-1453.
Cao X D,Wei X X,Dai G L,et al.Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils:a review[J].Chinese Journal of Environmental Engineering,2011,5(7):1441-1453.(in Chinese)
- [2] 罗小玲,郭庆荣,谢志宜,等.珠江三角洲地区典型农村土壤重金属污染现状分析[J].生态环境学报,2014,23(3):485-489.
Luo X L,Guo Q R,Xie Z Y,et al.Study on heavy metal pollution in typical rural soils in Pearl River Delta area[J].Ecology and Environmental Sciences,2014,23(3):485-489.(in Chinese)
- [3] 徐启胜,李雨晴,陈燕,等.我国中南地区土壤重金属污染状况及其空间分布研究[J].北方农业学报,2018,46(3):93-100.
Xu Q S,Li Y Q,Chen Y,et al.Study on heavy metal pollution and its spatial distribution in soil in central South China[J].Journal of Northern Agriculture,2018,46(3):93-100.(in Chinese)
- [4] 尹佳吉,郑喜坤.浙江省土壤重金属污染评价研究[J].世界有色金属,2015(12):116-117.
Yin J J,Zheng X K.Research on the evaluation of heavy metal pollution in the soil of Zhejiang province with variable tooth thickness worm[J].World Nonferrous Metals,2015(12):116-117.(in Chinese)
- [5] 姚波,杨爱萍,陈华毅,等.珠江流域上游云贵地区农田土壤重金属污染状况及其风险性分析[J].农业环境科学学报,2020,39(10):2259-2266.
Yao B,Yang A P,Chen H Y,et al.Soil heavy metal pollution and risk assessment of agricultural soils in the Yunnan-Guizhou area,Upper Pearl River Basin[J].Journal of Agro-Environment Science,2020,39(10):2259-2266.(in Chinese)
- [6] 吴霄霄,曹榕彬,米长虹,等.重金属污染农田原位钝化修复材料研究进展[J].农业资源与环境学报,2019,36(3):253-263.
Wu X X,Cao R B,Mi C H,et al.Research progress of in-situ passivated remedial materials for heavy metal contaminated soil[J].Journal of Agricultural Resources and Environment,2019,36(3):253-263.(in Chinese)
- [7] 王进进,杨行健,胡峥,等.基于风险等级的重金属污染耕地土壤修复技术集成体系研究[J].农业环境科学学报,2019,38(2):249-256.
Wang J J,Yang X J,Hu Z,et al.Research on the risk level-based technology integration for the remediation of heavy metals polluted farmland[J].Journal of Agro-Environment Science,2019,38(2):249-256.(in Chinese)
- [8] 王涛,段积德,王锦霞,等.生物炭对土壤重金属的修复效应研究进展[J].湖南生态科学学报,2020,7(3):55-65.
Wang T,Duan J D,Wang J X,et al.Research on the remediation effect of biochar on heavy metals in soil[J].Journal of Hunan Ecological Science,2020,7(3):55-65.(in Chinese)
- [9] Wang M M,Zhu Y,Cheng L R,et al.Review on utilization of biochar for metal-contaminated soil and sediment remediation[J].Journal of Environmental Sciences,2018,63(2):156-173.
- [10] Wang J L,Wang S Z.Preparation,modification and environmental application of biochar:a review[J].Journal of Cleaner Production,2019,227(4):1002-1022.

- [11] 倪中应,章明奎.生物炭配施石灰降低稻米镉和铅积累的效果[J].中国农学通报,2018,34(2):54-59. Ni Z Y,Zhang M K.Combined application of biochar and lime:effect on reducing cadmium and lead accumulation in rice[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin,2018,34(2): 54-59. (in Chinese)
- [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. Zhang Y,Tie B Q,Liu X L,et al.Effects of waterlogging and application of bio-carbon from corn stalks on the physico-chemical properties and the forms of arsenic and cadmium in arsenic and cadmium-contaminated soils[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2018,38(2):715-721.(in Chinese)
- [13] 杜彩艳,王攀磊,杜建磊,等.生物炭、沸石与膨润土混施对玉米生长和吸收 Cd、Pb、Zn 的影响研究[J].生态环境学报,2019,28(1):190-198. Du C Y,Wang P L,Du J L,et al.Influence of fixed addition of biochar,zeolite and bentonite on growth and Cd,Pb,Zn uptake by maize[J].Ecology and Environmental Sciences, 2019,28(1):190-198.(in Chinese)
- [14] 俞映惊,杨林章,段婧婧,等.碳酸钙与生物炭对酸化菜地土壤持氮能力的影响[J].环境科学,2017,38(9):3851-3859. Yu Y L,Yang L Z,Duan J J,et al.Influence of calcium carbonate and biochar addition on soil nitrogen retention in acidified vegetable soil[J].Environmental Science,2017, 38(9):3851-3859.(in Chinese)
- [15] 周春海,张振强,黄志红,等.不同钝化剂对酸性土壤中重金属的钝化修复研究进展[J].中国农学通报,2020, 36(33):71-79. Zhou C H,Zhang Z Q,Huang Z H,et al.Passivation and remediation of heavy metals in acid soil with different passivators:a research progress[J].Chinese Agricultural Science Bulletin,2020,36(33):71-79.(in Chinese)
- [16] 高译丹,梁成华,裴中健,等.施用生物炭和石灰对土壤镉形态转化的影响[J].水土保持学报,2014,28(2):258-261. Gao Y D,Liang C H,Pei Z J,et al.Effects of biochar and lime on the fraction transform of cadmium in contaminated soil[J].Journal of Soil and Water Conservation, 2014,28(2): 258-261.(in Chinese)
- [17] Woldetsadik D,Drechsel P,Kerai B,et al.Effects of biochar and alkaline amendments on cadmium immobilization, selected nutrient and cadmium concentrations of lettuce (*Lactuca sativa*) in two contrasting soils[J].Springer Plus,2016,5(1):397.
- [18] 张迪,吴晓霞,丁爱芳,等.生物炭和熟石灰对土壤镉铅生物有效性和微生物活性的影响[J].环境化学,2019, 38(11):2526-2534. Zhang D,Wu X X,Ding A F,et al.Effects of hydrated lime and biochar on the bioavailability of Cd and Pb and microbial activity in a contaminated soil[J].Environmental Chemistry,2019,38(11):2526-2534.(in Chinese)
- [19] 黄益宗,郝晓伟.赤泥、骨炭和石灰对玉米吸收积累 As、Pb 和 Zn 的影响[J].农业环境科学学报,2013,32(3):456-462. Huang Y Z,Hao X W.Effect of red mud, bone char and lime on uptake and accumulation of As,Pb and Zn by maize(*Zea mays*)planted in contaminated soil[J].Journal of Agro-Environment Science,2013,32(3):456-462.(in Chinese)
- [20] Lu C,Li Q Q,Luo Q S,et al.Stabilization treatment of available arsenic in contaminated soils and mechanism studies[J].Zhongguo Huanjing Kexue/China Environmental Science,2013,33(2):298-304.
- [21] 王林,徐应明,孙国红,等.海泡石和磷酸盐对镉铅污染稻田土壤的钝化修复效应与机理研究[J].生态环境学报,2012,21(2):314-320. Wang L,Xu Y M,Sun G H,et al.Effect and mechanism of immobilization of paddy soil contaminated by cadmium and lead using sepiolite and phosphate[J].Ecology and Environmental Sciences,2012,21(2):314-320.(in Chinese)
- [22] Meyer S,Glaser B,Quicker P.Technical,economical,and climate-related aspects of biochar production technologies: a literature review[J].Environmental Science&Technology, 2011,45(22):9473-9483.
- [23] 毛懿德,铁柏清,叶长城,等.生物炭对重污染土壤镉形态及油菜吸收镉的影响[J].生态与农村环境学报,2015, 31(4):579-582. Mao Y D,Tie B Q,Ye C C,et al.Effects of biochar on forms and uptake of cadmium by rapeseed in cadmium-polluted soil[J].Journal of Ecology and Rural Environment,2015, 31(4):579-582.(in Chinese)
- [24] 唐行灿.生物炭修复重金属污染土壤的研究[D].泰安:山东农业大学,2013. Tang X C.Amelioration effect of biochar on heavy metal contaminated Soil[D].Taian:Shandong Agricultural University,

- 2013.(in Chinese)
- [25] 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.
- Liu J J,Yang X,Lu K P,et al.Effect of bamboo and rice straw biochars on the transformation and bioavailability of heavy metals in soil[J].Acta Scientiae Circumstantiae, 2015,35(11):3679-3687.(in Chinese)
- [26] 钟诚,张军保.田间持水量测定方法研究及对比分析[J].农业与技术,2014,34(12):29-30.
- Zhong C,Zhang J B.Study on the determination method and comparative analysis of field water capacity[J].Agriculture and Technology,2014,34(12):29-30.(in Chinese)
- [27] 鲍士旦.土壤农化分析[M].北京:中国农业出版社,2000:30-103.
- Bao S D.Soil agro-chemical analysis(3rd Edition)[M]. Beijing:China Agriculture Press,2000:30-103.(in Chinese)
- [28] 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.
- Liang T,Li L F,Zhu C X,et al.Cerium-manganese modified biochar immobilizes arsenic in farmland soils[J].Environmental Science,2019,40(11):5114-5123.(in Chinese)
- [29] 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.
- [30] Nematik K,Abubakar N K,Abas M R,et al.Comparison of unmodified and modified BCR sequential extraction schemes for the fractionation of heavy metals in shrimp aquaculture sludge from Selangor, Malaysia[J].Environmental Monitoring & Assessment,2011,176(1-4):313-320.
- [31] Li L F,Zhu C X,Liu X S,et al.Biochar amendment immobilizes arsenic in farmland and reduces its bioavailability[J].Environmental Science and Pollution Research,2018,25(34):34091-34102.
- [32] Zwieter L V,Kimber S,Morris S,et al.Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility[J].Plant Soil,2010,327(1-2):235-246.
- [33] Guo F,Ding C,Zhou Z,et al.Stability of immobilization remediation of several amendments on cadmium contaminated soils as affected by simulated soil acidification[J].Ecotoxicology and Environmental Safety,2018,161:164-172.
- [34] 邹富桢,龙新宪,余光伟,等.混合改良剂钝化修复酸性多金属污染土壤的效应:基于重金属形态和植物有效性的评价[J].农业环境科学学报,2017,36(9):1787-1795.
- Zou F Z,Long X X,Yu G W,et al.In-situ remediation of a multi-metal contaminated acid soil using organic-inorganic mixed amendments:evaluation by heavy metal fractions and phytoavailability[J].Journal of Agro-Environment Science,2017,36(9):1787-1795.(in Chinese)
- [35] 郝金才,李柱,吴龙华,等.铅镉高污染土壤的钝化材料筛选及其修复效果初探[J].土壤,2019,51(4):752-759.
- Hao J C,Li Z,Wu L H,et al.Preliminary study on cadmium and lead stabilization in soil highly polluted with heavy metals using different stabilizing agents[J].Soils,2019, 51(4):752-759.(in Chinese)
- [36] 陈怀满.土壤中化学物质的行为与环境质量[M].北京:科学出版社,2002.
- Chen H M.Behavior of chemicals in soils and its relation to environmental quality[M].Beijing:Science Press,2002.(in Chinese)
- [37] Goh K H,Lim T T.Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil:effect of reaction time,pH,and competitive anions on arsenic and selenium adsorption[J].Chemosphere,2004,55:849-859.
- [38] 陈静,王学军,朱立军.pH 对砷在贵州红壤中的吸附的影响[J].土壤,2004,36(2):211-214.
- Chen J,Wang X J,Zhu L J.Effect of pH on adsorption and transformation of arsenic in red soil in Guizhou[J].Soils,2004,36(2):211-214.(in Chinese)
- [39] 李园星露,叶长城,刘玉玲,等.生物炭耦合水分管理对稻田土壤 As-Cd 生物有效性及稻米累积的影响[J].农业环境科学学报,2018,37(4):696-704.
- Li Y X L,Ye C C,Liu Y L,et al.Bioavailability of arsenic and cadmium,and their cumulative control in rice grown on arsenic-cadmium-contaminated paddy soils[J].Journal of Agro-Environment Science,2018,37(4):696-704.(in Chinese)
- [40] 钟松雄,尹光彩,陈志良,等.Eh、pH 和铁对水稻土砷释放的影响机制[J].环境科学,2017,38(6):2530-2537.
- Zhong S X,Yin G C,Chen Z L,et al.Influencing mechanism of Eh,pH and iron on the release of arsenic in paddy

- soil[J].Environmental Science,2017,38(6):2530-2537.(in Chinese)
- [41] Yamaguchi N,Nakamura T,Dong D,et al.Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh,pH,and iron dissolution[J].Chemosphere, 2011,83(7): 925-932.
- [42] Mondal S C,Sarma B,Farooq M,et al.Cadmium bioavailability in acidic soils under bean cultivation:role of soil additives[J]. International Journal of Environmental Science and Technology,2019(1):1-8.
- [43] 安梅,董丽,张磊,等.不同种类生物炭对土壤重金属镉铅形态分布的影响[J].农业环境科学学报,2018,37(5): 892-898.
- An M,Dong L,Zhang L,et al.Influence of different kinds of biochar on Cd and Pb forms in soil[J].Journal of Agro-Environment Science,2018,37(5):892-898.(in Chinese)
- [44] 吴岩,杜立宇,梁成华,等.生物炭与沸石混施对土壤镉形态转化的影响[J].水土保持学报,2014,28(3):248-252.
- Wu Y,Du L Y,Liang C H,et al.Influence of fixed addition of biochar and natural zeolite on the fraction transform of cadmium in different contaminated soil[J].Journal of Soil and Water Conversation,2014,28(3):248-252.(in Chinese)
- [45] 李鸿博,钟怡,张昊楠,等.生物炭修复重金属污染农田土壤的机制及应用研究进展[J].农业工程学报,2020,36(13): 173-185.
- Li H B,Zhong Y,Zhang H N,et al.Mechanism for the application of biochar in remediation of heavy metal contaminated farmland and its research advances[J]. Transactions of the CSAE,2020,36(13):173-185.(in Chinese)
- [46] Vithanage M,Herath I,Joseph S,et al.Interaction of arsenic with biochar in soil and water:a critical review[J].Carbon, 2017,113:219-230.
- [47] 柳开楼,胡惠文,周利军,等.不同改良剂材料对双季稻田砷污染阻控的影响[J].生态与农村环境学报,2017,33(11): 1035-1041.
- Liu K L,Hu H W,Zhou L J,et al.Effect of soil amendments controlling arsenic contamination in paddy field under double rice cropping systems[J].Journal of Ecology and Rural Environment,2017,33(11):1035-1041.(in Chinese)
- [48] 邹紫今,周航,吴玉俊,等.羟基磷灰石+沸石对稻田土壤中铅镉有效性及糙米中铅镉累积的影响[J].农业环境科学学报,2016,35(1):45-52.
- Zou Z J,Zhou H,Wu Y J,et al.Effects of hydroxyapatite plus zeolite on bioavailability and rice bioaccumulation of Pb and Cd in soils[J].Journal of Agro-Environment Science, 2016,35(1):45-52.(in Chinese)
- [49] 刘丽,吴燕明,周航,等.大田条件下施加组配改良剂对蔬菜吸收重金属的影响[J].环境工程学报,2015,9(3): 1489-1495.
- Liu L,Wu Y M,Zhou H.Effect of combined amendment on vegetable absorption of heavy metals under field conditions[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015,9(3): 1489-1495.(in Chinese)
- [50] 陈远其,张煜,陈国梁.石灰对土壤重金属污染修复研究进展[J].生态环境学报,2016,25(8):1419-1424.
- Chen Y Q,Zhang Y,Chen G L.Remediation of heavy metal contaminated soils by lime:a review[J].Ecology and Environmental Sciences,2016,25(8):1419-1424.(in Chinese)
- [51] 曹胜,欧阳梦云,周卫军,等.石灰对土壤重金属污染修复的研究进展[J].中国农学通报,2018,34(26):109-112.
- Cao S,Ouyang M Y,Zhou W J,et al.Remediation of heavy metal contaminated soils by lime:a review[J].Chinese Agricultural Science Bulletin,2018,34(26):109-112.(in Chinese)
- [52] Cui H,Zhou J,Zhao Q,et al.Fractions of Cu,Cd,and enzyme activities in a contaminated soil as affected by applications of micro-and nanohydroxyapatite[J].Journal of Soils and Sediments,2013,13(4):742-752.
- [53] 袁金华,徐仁扣.稻壳制备的生物质炭对红壤和黄棕壤酸度的改良效果[J].生态与农村环境学报,2010,15(5): 472-476.
- Yuan J H,Xu R K.Effects of rice-hull-based biochar regulating acidity of red soil and yellow brown soils[J].Journal of Ecology and Rural Environment, 2010, 15(5):472-476.(in Chinese)
- [54] 彭凤成,林书平,张风雷,等.铁系/石灰-水泥对砷污染土壤稳定化研究[J].环境科学与技术,2020,43(S1):122-127.
- Peng F C,Lin S P,Zhang F L,et al.Study on stabilization of arsenic contaminated soil by iron system/lime- cement[J]. Environmental Science & Technology,2020,43(S1): 122- 127. (in Chinese)
- [55] Zeng M,Liao B H,Zhang Y,et al.Chemical extraction remediation of as contaminated soil by alkali solution[J]. Journal of Safety and Environment,2010,10(3):39-41.

- [56] 李景心,唐东山,许婉冰,等.磁性生物炭对镉、砷的吸附效果研究[J].现代化工,2020,40(7):160-165.
Li J X,Tang D S,Xu W B,et al.Adsorption effect of cadmium and arsenic by magnetic biochar[J].Modern Chemical Industry,2020,40(7):160-165.(in Chinese)
- [57] 王刚,孙育强,杜立宇,等.石灰与生物炭配施对不同浓度镉污染土壤修复[J].水土保持学报,2018,32(6):379-383.
Wang G,Sun Y Q,Du L Y,et al.Study on remediation of Cd-contaminated soils with different concentrations of lime and biochar[J].Journal of Soil and Water Conversation, 2018,32(6):379-383.(in Chinese)