

许仁智, 赵保卫, 马锋锋, 等. 不同生物质炭对铅污染淡灰钙土的性质与铅形态变化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(3):455-462.

XU Ren-zhi, ZHAO Bao-wei, MA Feng-feng, et al. Effects of biochars derived from chicken manure and rape straw on soil properties and lead form transformation in a lead-contaminated light sierozem[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(3):455-462.

# 不同生物质炭对铅污染淡灰钙土的性质与铅形态变化的影响

许仁智, 赵保卫\*, 马锋锋, 李焯炜, 王璐

(兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070)

**摘要:**通过盆栽试验研究了 Pb 污染淡灰钙土中施加不同量鸡粪衍生生物质炭(CBC)和油菜秸秆衍生生物质炭(RBC)后, 土壤性质变化及基于 BCR 4 步连续提取法的土壤 Pb 形态转化特征, 并通过逐步回归分析探讨了土壤性质变化与 Pb 形态转化间的相关性。结果显示:随生物质炭施加量的增加, Pb 污染淡灰钙土中 Pb 形态向更稳定态转化, CBC(RBC)施加量为 15%时, 酸可提取态 Pb 百分含量分别下降 17.04%(12.3%)。当生物质炭处理水平在 10%以下时, RBC 施入 Pb 污染淡灰钙土后对 Pb 的固定作用更加明显; 施加量 10%以上时, CBC 施加后对 Pb 的固定效果更占优势。随 CBC 施加量的增加, 土壤 pH 值、碳酸盐含量、有机质含量显著增加(最大增幅分别为 11.36%、6.7%、419.13%), 并与 Pb 形态转化相关性显著( $P<0.05$ ); 随 RBC 施加量的增加, 土壤 pH 值显著增加(最大增幅 10.99%)是影响酸可提取态 Pb 转化的重要因素, 而有机质含量显著增加(最大增幅 1 334.56%)对铁锰氧化物结合态、有机结合态和残留态 Pb 的转化影响显著。由于土壤 pH 过大会降低土壤质量, 建议 RBC 施加量在 10%以内, 而 CBC 的施加量应小于 5%。

**关键词:** Pb; 淡灰钙土; 生物质炭; 土壤性质; 重金属形态

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2016)03-0455-08 doi:10.11654/jaes.2016.03.007

## Effects of biochars derived from chicken manure and rape straw on soil properties and lead form transformation in a lead-contaminated light sierozem

XU Ren-zhi, ZHAO Bao-wei\*, MA Feng-feng, LI Ye-wei, WANG Lu

(School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** This study was to assess the impacts of biochars on soil properties and lead form transformation of lead-contaminated light sierozem. Biochars were prepared from chicken manure (CBC) and rape straw (RBC). Correlation between soil properties and lead form transformation was examined using Stepwise Regression Analysis. Applications of biochars transformed lead into stable forms. At biochar rate of 15%, acid extractable lead decreased by 17.04% for CBC and 12.3% for RBC, as compared with the control. Lead immobilization was more obvious at RBC less than 10% or at CBC higher than 10%. The additions of biochars significantly increased soil pH values by up to 11.36% in CBC-soil and 10.99% in RBC-soil and organic matter content by up to 419.13% in CBC-soil and 1 334.56% in RBC-soil, which largely influenced the transformation of lead forms. In addition, elevated content of carbonates (the maximum increment of 6.7%) by CBC addition also influenced the lead transformation. However, too high soil pH might lead to reduction in soil quality. Therefore, it is recommended that biochar application rates should be less than 10% for RBC and less than 5% for CBC.

**Keywords:** lead; light sierozem; biochar; soil property; heavy metal form

收稿日期: 2015-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21167007, 41261077); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20136204110003)

作者简介: 许仁智(1990—), 男, 甘肃金昌人, 硕士研究生, 从事土壤污染控制研究。E-mail: 164445387@qq.com

\* 通信作者: 赵保卫 E-mail: baoweizhao@mail.lzjtu.cn

生物质炭(Biochar, BC)是在低氧状态下生物质热解的产物。生物质炭稳定性强,是土壤固碳的理想物质<sup>[1]</sup>。它含有植物生长所必需的大量元素和中微量元素,可为作物生长发育提供一定必要的营养补充,进而减少化学肥料的投入<sup>[2]</sup>。生物质炭具有致密的微孔结构和巨大的比表面积,对铅、镉等重金属吸附能力强<sup>[3-4]</sup>。此外,生物质炭还具有生产成本低、生态安全、无污染、可大面积推广等显著特点,作为一种高效、廉价的修复剂有望在治理土壤重金属污染方面发挥重大作用。因此,研究生物质炭对重金属污染土壤的固定化修复作用成为近年来环保工作者十分关注的科学问题<sup>[5]</sup>。

从目前关于生物质炭对土壤中重金属影响的研究结果可以发现,不同材料制备的生物质炭施入不同土壤后,对重金属的固定机理和效果也各不相同,甚至相反。周建斌等<sup>[6]</sup>发现随棉秆生物质炭施加量的增加,生物质炭对污染土壤(pH5.85)中Cd的吸附速率同时增加;Uchimiya等<sup>[7]</sup>发现污染土壤(pH6.00)中添加生物质炭后Cd<sup>2+</sup>和Ni<sup>2+</sup>的有效性降低;但Beesley等<sup>[8]</sup>研究发现,污染土壤(pH5.45)中施加生物质炭后Cu和As的溶解性和迁移性均显著提升。然而,先前的研究多集中于生物质炭对偏酸性土壤(如红壤等)中重金属迁移转化的影响,对于石灰性土壤(如淡灰钙土)中添加生物质炭后重金属形态分布变化的研究较少。此外,对于淡灰钙土中生物质炭施加量的适宜范围亦值得研究。

为此,本文研究鸡粪和油菜秸秆衍生生物质炭施用后Pb污染淡灰钙土性质变化与Pb形态转化的特征,并探讨土壤性质变化与Pb形态转化间的相关关系。研究结果可为重金属污染淡灰钙土生物质炭固定化修复提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 生物质炭的制备

鸡粪和油菜秸秆分别采自兰州市周边养鸡场和农耕地。将清洗(鸡粪不清洗)、风干、研磨过40目筛后的原材料装入坩埚中压实,盖好后置于缺氧马弗炉内600℃碳化4h。待马弗炉温度冷却至室温后取出,制得鸡粪衍生生物质炭(标记为CBC)和油菜秸秆衍生生物质炭(标记为RBC),其基本性质见表1。

### 1.2 供试土壤

采集兰州市郊区未污染淡灰钙土(理化性质见表2),经自然风干,研磨过2mm筛后添加1000mg·kg<sup>-1</sup>的Pb(II)[以Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>形式加入],并维持其水分为田间持水量的60%,在暗室中稳定1个月后,将其风干混匀过2mm筛备用。取Pb污染土壤1kg与缓释肥(N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:K<sub>2</sub>O=15:15:15)5g混合后置于130mm×116mm花盆中,将CBC或RBC分别按质量百分比1%、5%、10%、15%与花盆中的Pb污染淡灰钙土充分混匀。以上处理均重复3次,同时以未添加生物质炭的处理样品作空白对照(CK)。

将花盆置于条件受控(平均室温25℃、平均湿度40%、光照16h·d<sup>-1</sup>)的暗室中培养2个月后点播玉米(*Zea mays* L.,龙源三号,北京垦丰龙源种业科技有限公司),每盆6颗,发芽1周后定苗3株,生长30d后收获。采集非根际区域土壤样品,风干后以四分法取少量样品,测定每盆土壤的Pb全量(mg·kg<sup>-1</sup>)、Pb形态质量分数、pH值、阳离子交换容量(CEC, cmol·kg<sup>-1</sup>)、碳酸盐含量(g·kg<sup>-1</sup>)、有机质含量(g·kg<sup>-1</sup>)、土壤机械组成和游离氧化铁含量(g·kg<sup>-1</sup>)。

表1 生物质炭的理化性质

Table 1 Major properties of biochars

生物质炭 BC	pH	有机碳 Organic carbon/g·kg <sup>-1</sup>	碳酸盐 Carbonate/g·kg <sup>-1</sup>	灰分 Ash content/%	官能团 Functional group/mmol·g <sup>-1</sup>	C/%	O/C
CBC	10.16	213.52	239.53	62.51	4.92	33.22	0.03
RBC	9.98	307.02	61.35	23.34	4.23	63.25	0.17

表2 淡灰钙土的理化性质

Table 2 Major properties of light sierozem

pH	阳离子交换容量 CEC/cmol·kg <sup>-1</sup>	有机质 Organic matter/g·kg <sup>-1</sup>	碳酸盐 Carbonate/g·kg <sup>-1</sup>	砂粒 Sand particle/%	粘粒 Clay particle/%	粉粒 Silt particle/%	游离氧化铁 Free iron oxide/g·kg <sup>-1</sup>	Pb/ mg·kg <sup>-1</sup>
8.23	5.10	9.20	117.32	12.00	62.40	25.60	22.69	23.60

### 1.3 测试方法与仪器

测定方法:生物质炭灰分按 GB/T 1249.3—1999 测定;生物质炭官能团采用 Boehm 滴定法<sup>[9]</sup>;Pb 全量提取采用 HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 四酸消解法(GB/T 17141—1997);Pb 形态分级采用 BCR 法<sup>[10]</sup>;待测液 Pb 含量测定用原子吸收光谱法;pH 采用电位法;CEC 采用 Ca(OAc)<sub>2</sub> 法(NY/T 1121.5—2006);有机质采用重铬酸钾氧化-分光光度法(HJ 615—2011,换算因数为 1.724);碳酸盐采用气量法(NY/T 86—1988);土壤机械组成采用比重计法(NY/T 112.3—2006);游离氧化铁采用盐酸羟胺-柠檬酸提取法<sup>[11]</sup>。

主要仪器:马弗炉(SX2 系列,上海跃进医疗器械厂);原子吸收分光光度计(美国瓦里安 Spectrum AA 110/220 型);pH 计(PHS-3C 型,上海仪电科学仪器股份有限公司);紫外可见分光光度计(UV-1800 型,上海美谱达仪器有限公司)。

### 1.4 数据处理

数据图的绘制使用 Origin 8.5, 统计分析使用 SPSS 21.0。数据平均值和标准偏差采用单因素方差分

析法获取, 差异显著性分析采用 Duncan 氏新复极差法( $P<0.05$ )。

Pb 在土壤中总的结合强度系数用下式表征<sup>[12]</sup>:

$$I_R = \sum_{i=1}^4 (F_i \times i^2) / 16$$

式中: $F$  为各形态重金属的质量百分含量,%; $i$ ( $i=1, 2, 3, 4$ )为土壤中重金属形态顺序数。基于 BCR 连续提取法, 重金属形态分为酸可提取态(ACI)、铁锰氧化物结合态(FEM)、有机结合态(ORG)、残渣态(RES)。

$I_R$  描述了重金属与土壤结合的紧密程度,也在一定程度上反映重金属形态的分布。若土壤重金属仅以酸可提取态存在,则  $I_R$  值最小,取值为 0.062 5;若土壤重金属仅以残渣态存在,则  $I_R$  值最大,取值为 1。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同生物质炭处理后土壤理化性质的变化

表 3 和表 4 反映了 CBC 和 RBC 施入 Pb 污染淡灰钙土后,土壤理化性质随生物质炭处理水平的变化

表 3 土壤理化性质随 CBC 处理水平的变化  
Table 3 Physical and chemical properties of soil amended with CBC

土壤性质 Soil property	CBC 施入量 Amount of CBC addition				
	0%	1%	5%	10%	15%
pH	8.01±0.06e	8.15±0.05d	8.48±0.03c	8.62±0.10b	8.92±0.04a
CEC/cmol·kg <sup>-1</sup>	5.51±0.43d	5.7±0.20cd	6.04±0.19bc	6.35±0.24ab	6.76±0.22a
碳酸盐 Carbonate/g·kg <sup>-1</sup>	132.19±1.99bc	131.25±2.48bc	133.59±3.34c	137.81±4.59ab	141.05±3.42a
有机质 Organic matter/g·kg <sup>-1</sup>	13.28±2.59d	19.64±1.73d	31.93±3.30c	54.47±5.31b	68.94±7.35a
砂粒 Sand particle/%	12±0.10a	12.1±0.20a	12.1±0.15a	11.9±0.15a	11.9±0.27a
粉粒 Clay particle/%	62.5±0.17c	62.5±0.17c	62.8±0.20bc	63.2±0.27ab	63.5±0.44a
粘粒 Silt particle/%	25.5±0.27a	25.4±0.17a	25.1±0.27ab	24.8±0.15bc	24.6±0.17c
游离氧化铁 Free iron oxide/g·kg <sup>-1</sup>	21.27±1.24a	21.29±1.10a	21.00±1.51a	20.47±1.24a	20.51±0.70a

注:同行不同小写字母表示各处理间差异显著( $P<0.05$ )。下同。

Note: Different letters in a line indicate significant differences between treatment( $P<0.05$ ). The same below.

表 4 土壤理化性质随 RBC 处理水平的变化  
Table 4 Physical and chemical properties of soil amended with RBC

土壤性质 Soil property	RBC 施入量 Amount of RBC addition				
	0%	1%	5%	10%	15%
pH	8.01±0.06e	8.1±0.04d	8.38±0.04c	8.51±0.04b	8.89±0.04a
CEC/cmol·kg <sup>-1</sup>	5.51±0.43d	6.56±0.45c	6.98±0.08c	7.96±0.17b	9.34±0.31a
碳酸盐 Carbonate/g·kg <sup>-1</sup>	132.19±1.99a	129.7±1.32ab	128.39±0.95b	125.28±1.01c	111.9±1.48d
有机质 Organic matter/g·kg <sup>-1</sup>	13.28±2.58e	35.42±3.58d	71.49±2.98c	141.33±8.15b	190.51±4.31a
砂粒 Sand particle/%	12±0.10c	12.1±0.10c	12.7±0.27b	14.3±0.27a	14.6±0.25a
粉粒 Clay particle/%	62.5±0.17a	62.3±0.30a	61.4±0.10b	59.6±0.20c	59±0.20d
粘粒 Silt particle/%	25.5±0.27b	25.6±0.40b	25.9±0.17ab	26.1±0.10a	26.3±0.25a
游离氧化铁 Free iron oxide/g·kg <sup>-1</sup>	21.27±1.24a	21.25±0.74a	21.04±0.45a	19.52±0.59b	19.33±0.31b

关系。表5反映出随不同生物质炭的施加,土壤上所种植玉米幼苗株高的变化。

结合表3和表4可看出,不同施加量的CBC和RBC处理Pb污染淡灰钙土后,土壤理化性质发生以下明显变化:

(1)土壤pH值均随生物质炭施加量的增加而显著( $P<0.05$ )增加。比较发现,相同生物质炭施加量下,CBC处理中土壤pH值的增幅明显大于RBC处理中土壤pH值的增幅。

(2)土壤CEC随CBC施入量的增加而增加,当施加量为5%及以上时差异显著( $P<0.05$ );随RBC施加量的增加,土壤CEC显著( $P<0.05$ )增加。相同生物质炭处理水平下,相对CBC处理,RBC处理中土壤的CEC明显较大。

(3)CBC和RBC处理中土壤碳酸盐含量变化截然相反。淡灰钙土本身碳酸盐含量介于CBC和RBC之间(表1、表2),CBC的添加促使土壤中碳酸盐含量增加,而RBC施加后起到了稀释作用。

(4)随CBC和RBC添加量的增加,土壤有机质含量随之显著( $P<0.05$ )增加,当CBC和RBC添加量为15%时,土壤有机质含量分别是CK处理土壤的5倍和14倍。

(5)CBC处理中,土壤游离氧化铁含量彼此间变

化差异不显著,但随RBC添加量的增加游离氧化铁的含量下降,投加量达到10%和15%后其含量较对照处理显著( $P<0.05$ )降低。

(6)土壤粒径分布随CBC添加量的增加彼此间变化差异并不显著。其中砂粒含量没有明显变化,粉粒含量随CBC施加量的增加而增加,而粘粒含量随之降低。RBC处理中,土壤砂粒含量随RBC的施加量的增加而升高,粉粒含量随之降低,当RBC施加量大于1%时,彼此间变化差异显著( $P<0.05$ );粘粒含量随之增加,但增幅很小。

由表5可看出,当CBC(RBC)施加量在5%(10%)及以上时玉米幼苗株高显著( $P<0.05$ )降低,其生长受抑制。这可能与生物质炭施加后土壤性质的变化有关。

## 2.2 Pb的形态分布

研究分析了添加生物质炭后Pb污染淡灰钙土中不同形态Pb的百分含量变化,结果见图1。CBC(RBC)处理Pb污染土壤后Pb形态以ACI百分含量为最大,其次是FEM。CBC处理中,当CBC施加量为10%和15%时,RES百分含量较ORG大;施加量为1%、5%及CK处理中,RES百分含量较ORG小。RBC处理中,RES百分含量均较ORG小。

随CBC施用量的增加,除FEM百分含量无明显

表5 各生物炭处理水平的植物株高(cm)

Table 5 Effects of different biochar additions on plant heights(cm)

生物质炭 BC	生物质炭施入量 Amount of biochar addition				
	0%	1%	5%	10%	15%
CBC	30.25±3.49a	29.47±4.02a	7.27±2.98b	4.62±1.09b	5.35±1.63b
RBC	30.25±3.49a	30.68±4.12a	27.30±2.79a	6.72±2.12b	7.31±1.71b

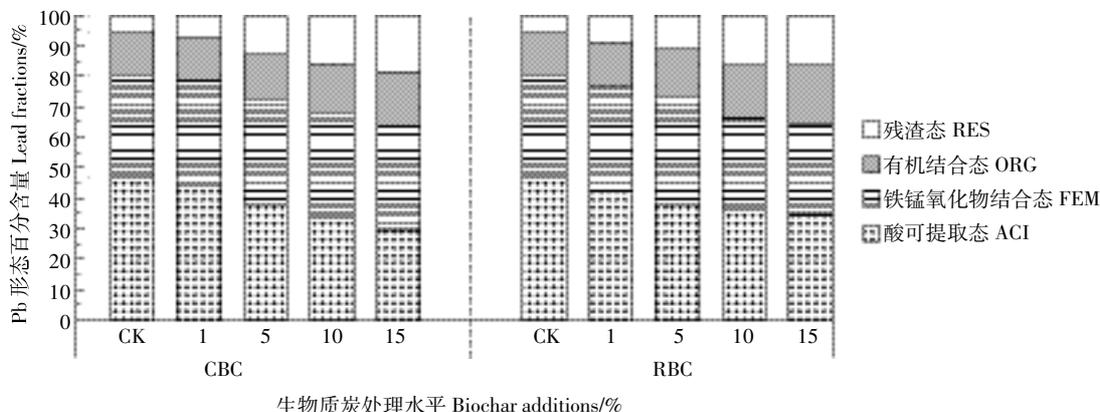


图1 土壤中Pb形态百分比含量随生物质炭处理水平的变化

Figure 1 Effects of different biochar additions on lead fractions

变化外,Pb的ACI百分含量随之减小,而Pb的ORG、RES百分含量均随之增大。相比CK处理,当CBC施加量为15%时,ACI百分含量减小了17.04%;ORG和RES百分含量分别增加了4.13%、12.9%。这表明CBC的施用主要促使ACI向ORG和RES转化。与其相似,RBC处理Pb污染土壤中,随RBC施用量的增加,ACI百分含量随之减小,而ORG和RES百分含量随之增加。相比CK处理,当RBC施加量为15%时,ACI百分含量减小了12.3%;ORG和RES百分含量分别增加了5.64%、10.74%。此外,随RBC施用量的增加FEM百分含量增减不一,但RBC施加量超过10%时FEM百分含量明显减小,而此施加量下RES百分含量无明显变化。说明随RBC施加量的增加,土壤中Pb形态变化主要是ACI向ORG和RES转化,但当RBC施加量大于10%时,FEM中部分Pb会释放出来向RES和ORG转化。

### 2.3 Pb与土壤间的相对结合强度

图2显示了不同生物质炭处理Pb污染淡灰钙土中,Pb在土壤中的结合强度系数 $I_R$ 。

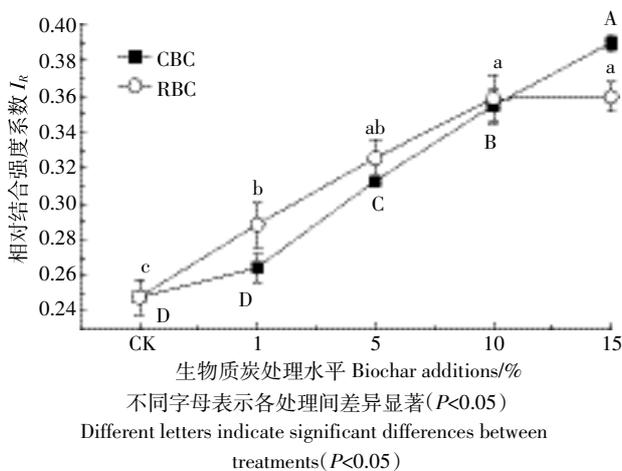


图2 相对结合强度系数( $I_R$ )随生物质炭处理水平的变化

Figure 2 Effects of different biochar additions on soil-lead bonding intensity( $I_R$ )

随两种生物质炭的施加量增加, $I_R$ 值均呈增大趋势。CBC处理中, $I_R$ 值增加显著( $P<0.05$ ),最大增幅达到57.15%;RBC处理中最大增幅达到31.06%。另外,CBC处理Pb污染土壤中,生物质炭施加量在0~10%间 $I_R$ 值均小于RBC处理,生物质炭施加量为10%时与其相近,施加量在10%~15%时 $I_R$ 值均大于RBC处理。表明Pb污染土壤中CBC和RBC的施加有助于Pb的固定,并且能促使Pb向稳定态转化,但不同生物质炭处理对Pb的固定能力不同。生物质炭处理水

平在10%以下时,RBC施入土壤后对Pb的固定作用更加明显;生物质炭施加量在10%以上时,CBC施加后对Pb的固定效果更占优势。此外,RBC施用量为10%~15%时 $I_R$ 增幅仅为0.02%,其原因可能是,此处理水平下,RBC施用后对Pb的固定作用减小。

### 2.4 土壤性质变化与Pb形态转化的相关关系

使用多元逐步回归的方法,确定了两种生物质炭添加后Pb污染淡灰钙土性质变化与Pb形态转化间的相关关系(表6)。CBC处理Pb污染淡灰钙土中,土壤性质的变化与FEM的分布无显著相关性,未建立回归模型。

由表6逐步回归方程可知,CBC(RBC)处理Pb污染土壤中,Pb形态的转化均与土壤pH值、碳酸盐含量、有机质含量变化显著相关。此外,RBC处理Pb污染土壤中,Pb形态的转化还与土壤CEC变化显著相关。

表6 Pb形态分布与土壤理化性质逐步回归方程

Table 6 Stepwise regression equations between soil physical and chemical properties and lead forms

Pb形态 Pb form	逐步回归方程 Stepwise regression equation	决定系数 $R^2$
ACI CBC	$y=134.452-19.144x_1+0.515x_3-0.104x_4$	0.984( $P<0.05$ )
RBC	$y=137.543-11.598x_1$	0.782( $P<0.001$ )
FEM CBC	—	—
RBC	$y=21.276+2.742x_2-0.088x_4$	0.783( $P<0.05$ )
ORG CBC	$y=12.652+0.66x_4$	0.871( $P<0.01$ )
RBC	$y=13.367+0.03x_4$	0.863( $P<0.001$ )
RES CBC	$y=-100.313+21.04x_1-0.483x_3$	0.943( $P<0.01$ )
RBC	$y=-49.158+0.405x_3+0.103x_4$	0.912( $P<0.01$ )

注: $x_1$ -pH; $x_2$ -CEC; $x_3$ -碳酸盐含量; $x_4$ -有机质含量。

Note:  $x_1$ -pH;  $x_2$ -CEC;  $x_3$ -Carbonate;  $x_4$ -Organic matter.

## 3 讨论

### 3.1 不同生物质炭处理对土壤性质变化的影响

生物质炭施入土壤后其所含的碱性物质(主要存在于灰分中)很快释放出来,使土壤pH值升高<sup>[3]</sup>。淡灰钙土属于石灰性土壤,其pH的背景值较大,生物质炭施入Pb污染淡灰钙土后进一步提升了土壤pH值。这与Al-Wabel等<sup>[4]</sup>的研究结果相似,其结果显示将pH9.85的生物质炭施入偏碱性土壤(pH7.98)后,当生物质炭施用量为5%时,土壤pH值增加至8.15。CBC灰分含量大,碱性物质含量较RBC高,相同生物质炭处理水平中,CBC的施用对土壤pH值的提升幅度更大。然而,土壤pH大于8.5会造成土壤养分有效

性和酶活性降低,不利于植物生长(表5)和土壤生物的生命活动,因此建议淡灰钙土中CBC施加量在5%以内,而RBC施加量应小于10%。

生物质炭能通过其表面酸性官能团和金属氧化物羟基化表面对矿质阳离子产生吸附与滞留作用,有利于提高土壤CEC值<sup>[15-16]</sup>,因而CBC(RBC)施入土壤后可显著提高土壤的CEC。研究表明生物质炭的CEC与元素组成中氧原子和碳原子的比值(O/C)相关性较好,O/C比值越高,CEC值越大<sup>[17]</sup>。RBC的O/C比值远高于CBC,其施入淡灰钙土后显著提升土壤CEC。另外,生物质炭施入淡灰钙土引起土壤pH值的升高促进土壤胶体微粒表面的羟基解离,所带电荷增加,其CEC也相应增加<sup>[18]</sup>。此外,阳离子主要靠静电力结合在土壤粘粒和有机质的负电荷位点上,而土壤有机质含量越大、土壤质地越细小,土壤的CEC越大。本实验淡灰钙土以粉粒为主,粘粒含量相对较少,CBC施加10%和15%时土壤粘粒含量显著减小,而RBC施加10%和15%时土壤粘粒含量显著增加,所以在淡灰钙土中施加10%及以上RBC有助于提升土壤的CEC。

供试淡灰钙土有机质背景值较低,从表3和表4可看出,CBC(RBC)的施用显著提升了淡灰钙土的有机质含量。生物质炭是结构高度芳香化的“富碳”物质,其稳定性较高,施入土壤可显著提高土壤总有机碳含量,提高幅度取决于生物质炭的用量和稳定性,生物质炭施用量越大,土壤有机碳含量增加越明显<sup>[19]</sup>。RBC较CBC具有更高的碳含量(表1),稳定性更高,随着投加量的增大,其对土壤有机质含量提升幅度亦增加。此外,生物质炭施入淡灰钙土后可能改变土壤温度、土壤持水能力、土壤通气状况和土壤生物的生命活动,间接影响土壤有机质的分解与转化。

生物质炭中的碳酸盐主要存在于灰分中,在相同的制备条件下,鸡粪较油菜秸秆碳化后灰分含量更高,测得CBC碳酸盐含量远高于RBC。石灰性土壤本身含有大量碳酸盐,淡灰钙土碳酸盐含量介于CBC和RBC之间,因而CBC(RBC)入淡灰钙土后,其本身碳酸盐含量显著影响土壤碳酸盐总量。土壤中微量元素易与碳酸盐结合形成沉淀而降低有效性,就淡灰钙土而言,高浓度的CBC不宜施用。

添加CBC(RBC)后Pb污染淡灰钙土中游离氧化铁含量变化可能受土壤pH和有机质含量变化的影响,pH增加会引起游离氧化铁含量下降,而有机质增加会妨碍氢氧化铁的老化,使之不易转化为针铁矿,

针铁矿和磁赤铁矿不易转化为赤铁矿<sup>[20]</sup>。

不同原料制备的生物质炭,施入土壤后可能在不同程度上改变土壤化学性质、比表面积、孔径分布、孔隙大小和填充等特性,进而对土壤机械组成产生不同程度的影响。比较花莉<sup>[21]</sup>和刘茂等<sup>[22]</sup>的研究发现,在不同土壤中施入不同的生物质炭,随生物质炭施用量的增加,土壤粒径分布变化趋势完全不同。从本研究结果亦可看出,CBC和RBC施入淡灰钙土后,土壤粒径分布变化复杂,其中粉粒和粘粒含量增减趋势相反。一般而言,畜禽粪便制备的生物质炭大孔径含量较多<sup>[18]</sup>,土壤微粒可能会填充进入其中,进而减少粘粒含量。

### 3.2 土壤理化性质变化对土壤Pb形态转化的影响

分析得知,随生物质炭施加量的增加,土壤中Pb的有效态含量减少,残渣态含量增加(图1),与淡灰钙土间的结合系数增加(图2),Pb形态向稳定态转化,而这种转化与土壤部分性质的变化显著相关。

不同生物质炭施入Pb污染淡灰钙土后,土壤的理化性质均有不同程度的改变,土壤pH值、CEC、碳酸盐含量、有机质含量变化显著影响土壤Pb形态转化。生物质炭施用后土壤pH升高,促使土壤中重金属离子生成金属氢氧化物、金属磷酸盐和金属碳酸盐等沉淀物,加之生物质炭对氢氧化物的吸附力大于对自由金属离子的吸附力,更进一步降低了重金属在土壤中的移动性<sup>[23]</sup>。因此,CBC施加后土壤pH值的升高可能促使 $Pb^{2+}$ 生成氧氧化物沉淀,从而降低土壤中易被植物吸收的酸提取态含量,增加了植物难吸收的残留态含量。CBC碳酸盐含量远高于RBC和淡灰钙土,致使CBC处理中Pb与碳酸盐结合生成大量沉淀。这与Cao等<sup>[24]</sup>的研究结果相似,他们发现动物粪便生物质炭对Pb的吸附机制主要是沉淀作用,添加生物质炭后会导致重金属Pb在富含磷酸盐和碳酸盐的环境下形成 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ 、 $\beta-Pb_9(PO_4)_6$ 等沉淀。而用BCR法提取酸可提取态Pb时,在酸性条件下沉淀的Pb易被释放出来成为酸可提取态Pb的一部分,因此碳酸盐含量的增加会导致酸可提取态Pb含量的增加。此外,CBC施加后土壤有机质含量升高,增加了土壤胶体表面负电荷的数量,使有机质吸附了酸可提取态中的部分Pb<sup>[25]</sup>。CBC处理Pb污染淡灰钙土中,土壤性质的变化与铁锰氧化物结合态Pb的分布无显著相关性,而有机质含量的变化与有机结合态Pb的转化显著相关。Pb通过化学键与土壤有机质结合形成有机质结合态Pb(属专性吸附),CBC的施加显著提升

了土壤中有机的含量,有机质结合态 Pb 含量随之相应增加。

RBC 处理 Pb 污染淡灰钙土中,酸可提取态 Pb 的转化与 pH 变化极显著相关( $P < 0.001$ ),决定系数 0.782,因此 pH 是影响酸可提取态 Pb 转化的重要土壤性质因素。RBC 施入污染淡灰钙土后有机质含量显著增加,与铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣态 Pb 转化均显著相关。有机质中包含的羟基和羰基等基团能与 Pb 离子生成络合物,促进土壤中 Pb 在不同形态中进行再分配过程<sup>[26]</sup>。与之相似,刘孝利等<sup>[27]</sup>的研究结果显示稻秆和豆秆生物质炭通过改变土壤 pH 值和有机质水平,能明显降低土壤中 Pb 的迁移能力。此外,随 RBC 施加量的增加,土壤中 CEC 显著增加,增强土壤对 Pb 的吸附能力,对铁锰氧化物结合态 Pb 的分布影响显著。

#### 4 结论

鸡粪衍生生物质炭或油菜秸秆衍生生物质炭施入 Pb 污染淡灰钙土后,随施加量的增加,土壤 Pb 由有效态向稳定态转化。油菜秸秆衍生生物质炭施用量在 10%以内时土壤中 Pb 的固定效果更好;而鸡粪衍生生物质炭施加量超过 10%后土壤中 Pb 的固定效果更加明显。另外,鸡粪衍生生物质炭施入 Pb 污染淡灰钙土后,土壤 pH 值、有机质含量和碳酸盐含量均显著增加,与 Pb 形态转化显著相关;油菜秸秆衍生生物质炭施加后土壤 pH 值、CEC、有机质含量显著增加,而碳酸盐含量减少,与 Pb 形态转化相关性显著。相较于鸡粪衍生生物质炭,油菜秸秆衍生生物质炭施用于淡灰钙土后,更有利于土壤生物的生命活动,但施加量控制在 10%以内为宜。

#### 参考文献:

- [1] Woolf D, Amonette J E, Street-perrott F A, et al. Sustainable biochar to mitigate global climate change[J]. *Nature Communications*, 2010(1): 56.
- [2] 陈温福,张伟明,孟 军. 生物质炭与农业环境研究回顾与展望[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5):821-828.  
CHEN Wen-fu, ZHANG Wei-ming, MENG Jun. Advances and prospective research of biochar utilization in agriculture[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5):821-828.
- [3] 李瑞月,陈 德,李恋卿,等. 不同作物秸秆生物质炭对溶液中  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(5):1001-1008.  
LI Rui-yue, CHEN De, LI Lian-qing, et al. Adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  in aqueous solution by biochars derived from different crop residues[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(5):1001-1008.
- [4] Jiang T Y, Jiang J, Xu R K, et al. Adsorption of  $Pb(II)$  on variable charge soils amended with rich-straw derived biochar[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(3):249-256.
- [5] 王 宁,侯艳伟,彭静静,等. 生物质炭吸附有机污染物的研究进展[J]. 环境化学, 2012, 31(3):287-295.  
WANG Ning, HOU Yan-wei, PENG Jing-jing, et al. Research progress on sorption of organic contaminants to biochar[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(3):287-295.
- [6] 周建斌,邓丛静,陈金林,等. 棉秆炭对镉污染土壤的修复效果[J]. 生态环境, 2008, 17(5):1857-1860.  
ZHOU Jian-bin, DENG Cong-jing, CHEN Jin-lin, et al. Remediation effects of cotton stalk carbon on cadmium (Cd) contaminated soil[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(5):1857-1860.
- [7] Uchimiya M, Lima I, Klasson K T, et al. Immobilization of heavy metal ions ( $Cu(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Ni(II)$ , and  $Pb(II)$ ) by broiler litter-derived BC in water and soil [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(9):5538-5544.
- [8] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6):2282-2287.
- [9] 安增莉. 生物质炭的制备及其对  $Pb(II)$  的吸附特性研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2011.  
AN Zeng-li. Preparation and lead ( $II$ ) adsorption characteristics of biochar[D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2011.
- [10] 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 chao-yang, PENG Ping-an, SONG Jian-zhong, 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.
- [11] 龚 琦,将新建,张信贵,等. 盐酸羟胺-柠檬酸体系提取土壤中的游离氧化铁[J]. 盐矿测试, 1998, 17(4):299-302.  
GONG Qi, JIANG Xin-jian, ZHANG Xin-gui, et al. Extraction of free iron oxide from soil by hydroxylamine hydrochloride-citric acid system [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 1998, 17(4):299-302.
- [12] Han F X, Banin A, Kingery W L, et al. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil[J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, 8(2):113-120.
- [13] 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, 26(5):472-476.  
YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. Effects of rice-hull-based biochar regulating acidity of red soil and yellow brown soil[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2010, 26(5):472-476.
- [14] Al-Wabel M I, Usman A R A, El-Naggar A H, et al. Conocarpus biochar as a soil amendment for reducing heavy metal availability and uptake by maize plants[J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2015, 95(4):503-511.
- [15] Yuan J H, Xu R H. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol[J]. *Soil Use and Management*, 2011, 27(1):110-115.

- [16] Prendergast-Miller M T, Duvall M, Sohi S P. Biochar-root interactions are mediated by biochar nutrient content and impacts on soil nutrient availability[J]. *European Journal of Soil Science*, 2014, 65(1):173-185.
- [17] Lee J W, Michelle K, Evans B R, et al. Characterization of biochars produced from corn-stovers for soil amendment[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(20):7970-7974.
- [18] 孙红文. 生物质炭与环境[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 8-9, 64-65.  
SUN Hong-wen. Biochar and environment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 8-9, 64-65.
- [19] 马莉, 吕宁, 冶军, 等. 生物质炭对灰漠土有机碳及其组分的影响[J]. 中国生态农业学报, 2012, 20(8):976-981.  
MA Li, LÜ Ning, YE Jun, et al. Effects of biochar on organic carbon content and fractions of gray desert soil[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2012, 20(8):976-981.
- [20] 胡雪峰. “淡灰钙土-古土壤”序列中氧化铁和有机质对磁化率的影响[J]. 土壤学报, 2004, 41(1):7-12.  
HU Xue-feng. Influence of iron oxides and organic matter on magnetic susceptibility in the loess-paleosol sequence[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(1):7-12.
- [21] 花莉, 金素素, 洛晶晶. 生物质炭输入对土壤微域特征及土壤腐殖质的作用效应研究[J]. 生态环境学报, 2012, 21(11):1795-1799.  
HUA Li, JIN Su-su, LUO Jing-jing. Effect of biochar on the micro-environment characteristics and humus in soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(11):1795-1799.
- [22] 刘茂. 库尔勒市香梨园土壤肥力评价与有机培肥效果研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2014.
- LIU Mao. Fertility evaluation and organic fertilization effect of korla fragrant pear orchard[D]. Urumqi: Xinjiang Agricultural University, 2014.
- [23] 许妍哲, 方战强. 生物质炭修复土壤重金属的研究进展[J]. 环境工程, 2015, 33(2):156-159, 172.  
XU Yan-zhe, FANG Zhan-qiang. Advances on remediation of heavy metal in the soil by biochar[J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(2):156-159, 172.
- [24] Cao X D, Ma L N, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9):3285-3291.
- [25] 林跃胜, 方凤满, 魏晓飞. 皖南茶园土壤重金属化学形态及其生物有效性[J]. 水土保持通报, 2014, 34(6):59-63.  
LIN Yue-sheng, FANG Feng-man, WEI Xiao-fei. Chemical speciation and bioavailability of heavy metals in tea garden soils in south Anhui Province[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2014, 34(6):59-63.
- [26] 黎大荣. 铅镉复合污染土壤的化学钝化修复研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014.  
LI Da-rong. The research on immobilization remediation of lead and cadmium contaminated soil[D]. Nanning: Guangxi University, 2014.
- [27] 刘孝利, 曾昭霞, 陈求稳, 等. 生物质炭与石灰添加对稻田土壤重金属面源负荷影响[J]. 水利学报, 2014, 45(6):682-690.  
LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, CHEN Qiu-wen, et al. Effects of biochar and lime additives on non-point load of heavy metals in paddy soil[J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2014, 45(6):682-690.