

周志云, 马文连, 周 振, 等. 磷酸改性生物炭和氯混施对土壤铅形态及小麦铅吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(5): 899–906.  
ZHOU Zhi-yun, MA Wen-lian, ZHOU Zhen, et al. Effects of phosphoric-acid-modified biochar combined with chlorine on soil lead form and lead absorption in wheat[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(5): 899–906.

## 磷酸改性生物炭和氯混施对土壤铅形态及小麦铅吸收的影响

周志云<sup>1</sup>, 马文连<sup>1</sup>, 周 振<sup>1</sup>, 苗利娟<sup>2</sup>, 张 彪<sup>1\*</sup>, 杨素勤<sup>1\*</sup>

(1.河南农业大学资源与环境学院, 郑州 450002; 2.河南省农业科学院经济作物研究所, 郑州 450002)

**摘 要:**通过盆栽试验研究磷酸改性生物炭和氯混施对石灰性污染土壤有效铅含量、铅化学形态及小麦各部位(籽粒、颖壳、茎叶、根)铅含量分布的影响。结果表明:施用改性生物炭(50、100 g·kg<sup>-1</sup>)虽然降低土壤 pH,但也可以显著降低有效态铅的含量。就土壤中铅的化学形态而言,改性生物炭降低土壤中弱酸提取态铅和还原态铅含量,同时增加了氧化态、残渣态铅含量。此外,磷酸改性生物炭和氯混施后小麦各部位铅含量显著降低。研究证实,氯对改性生物炭修复铅污染土壤有促进作用,可以进一步降低土壤有效态铅含量,这一效果以添加 CaCl<sub>2</sub> 更佳。高剂量改性生物炭配施低剂量 CaCl<sub>2</sub> 后,小麦籽粒铅含量降至 0.16 mg·kg<sup>-1</sup>,符合《粮食卫生标准》(GB 2715—2016)。

**关键词:**改性生物炭;小麦;铅污染;钝化

中图分类号:S512.1 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)05-0899-08 doi:10.11654/jaes.2018-0067

### Effects of phosphoric-acid-modified biochar combined with chlorine on soil lead form and lead absorption in wheat

ZHOU Zhi-yun<sup>1</sup>, MA Wen-lian<sup>1</sup>, ZHOU Zhen<sup>1</sup>, MIAO Li-juan<sup>2</sup>, ZHANG Biao<sup>1\*</sup>, YANG Su-qin<sup>1\*</sup>

(1.College of Resources and Environment, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; 2.Industrial Crops Research Institute, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** Pot experiments were conducted to investigate the effects of phosphoric-acid-modified biochar combined with chlorine on the content of available lead and its various chemical forms in contaminated calcareous soil. Moreover, the distribution of Pb content in different parts of wheat (grain, glume, stem leaf, and root) was studied. The results showed that the content of available Pb in the soil decreased, although modified-biochar treatment (both 50 g·kg<sup>-1</sup> and 100 g·kg<sup>-1</sup>) significantly decreased soil pH. With respect to the chemical forms of Pb in the soil, biochar treatment reduced the contents of acid-extractable and reducible Pb in the soil and increased those of oxidized and residual Pb. Moreover, the modified biochar combined with chlorine significantly reduced the Pb content in different parts of the wheat. This study confirmed that addition of chlorine can enhance the remediation efficiency of modified biochar for Pb-contaminated soil, decreasing the content of soil-available Pb. The remediation efficiency was better with CaCl<sub>2</sub> addition. The Pb content of wheat grain decreased to 0.16 mg·kg<sup>-1</sup> with treatment using high concentration of modified biochar combined with low CaCl<sub>2</sub> concentration, which meets the "food hygiene standard" GB 2715—2016.

**Keywords:** modified biochar; wheat; lead contamination; stabilization

收稿日期:2018-01-12 录用日期:2018-03-29

作者简介:周志云(1990—),女,河南郑州人,硕士研究生,从事土壤重金属污染钝化修复研究。E-mail:zhouzhiyun0116@126.com

\*通信作者:张 彪 E-mail:zhanbiao6136@163.com; 杨素勤 E-mail:yang\_suqin@126.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41571320);河南省科技攻关计划项目(162102110127);河南农业大学科技创新基金项目(KJ CX2016A15)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41571320); The Science and Technology Project of Department of Science and Technology of Henan Province(162102110127); The Science and Technology Innovation Foundation of Henan Agricultural University(KJ CX2016A15)

近年来,农田重金属污染严重威胁着人类健康。修复重金属污染土壤可以利用物理、化学和生物的方法将重金属从土壤中清除或将其固定以限制其在土壤中运移和生物有效性<sup>[1]</sup>。考虑到农田土壤多属于轻微、轻度污染,宜选用操作简单、成本低、见效快的原位钝化修复技术<sup>[2]</sup>。河南省是目前我国铅产量最大的省份,本课题组前期工作表明,某冶炼企业附近农田全铅含量可达 1380 mg·kg<sup>-1</sup>,而河南省的铅冶炼企业多数紧邻农田和居民点,土壤中重金属易通过多种途径影响居民健康,因此对污染土壤进行修复具有重要意义。

生物炭表面孔隙结构发达同时具有丰富的含氧官能团,对重金属污染物有很强的吸附和固定能力<sup>[3]</sup>,能够调节土壤理化性质,并通过沉淀、吸附、离子交换等反应,改变土壤重金属元素化学形态<sup>[4]</sup>。因此,生物炭可以作为重金属污染土壤修复的理想材料<sup>[5]</sup>。虽然生物炭具有较多优点,但依然有不足之处:一是普通生物炭固定吸附重金属能力有限且在环境应用中受到一定局限性;二是普通生物炭具有较高的 pH 值,目前在酸性土壤中钝化重金属铅、镉效果较好<sup>[6]</sup>,但施用在碱性土壤上会造成 pH 值升高,进而导致作物对养分元素的吸收障碍。通过物理方法<sup>[7]</sup>或化学方法<sup>[8]</sup>对生物炭进行改性是提升其钝化效果的关键环节<sup>[9]</sup>,针对北方石灰性污染土壤可采用磷酸对生物炭进行改性以达到更好的吸附固定重金属铅的效果。

除生物炭外,针对铅污染土壤,施用磷酸盐也是修复效果较佳的成熟技术之一<sup>[10]</sup>。含磷物质可通过沉淀和吸附机制修复铅污染土壤<sup>[11]</sup>。沉淀机制主要是 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>土壤中 Pb<sup>2+</sup>形成磷酸盐沉淀,在磷酸盐沉淀中磷(氯/羟基/氟)铅矿溶解度最小。近年来,学者发现利用磷酸盐稳定土壤铅的同时加入氯可以增强稳定效果,因氯是形成氯磷铅矿的成分之一。运用 X-射线衍射技术在磷处理的铅污染土壤中检测出溶度积更低的磷氯铅矿沉淀(Pyromorphite),可进一步降低重金属铅生物有效性<sup>[12]</sup>。另外,在铅污染土壤中加入磷酸盐的同时施用钙也可降低铅有效性,原因可能是钙和磷反应生成 Ca-P 化合物后通过吸附作用降低铅有效性<sup>[13]</sup>。针对我国北方石灰性铅污染土壤采用磷酸改性生物炭,辅助不同氯可能会大幅提升其钝化效果。鉴于此,本研究选用磷酸改性生物炭,辅助不同氯(KCl、CaCl<sub>2</sub>),力图促进石灰性铅污染土壤中铅的稳定,降低小麦对重金属铅的吸收,为修复石灰性铅污染土壤提供科学依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

供试土壤取自豫西某铅厂西 2 km 处农田 0~10 cm 表层土,当地施行小麦玉米轮作,土壤风干后过筛,混合均匀。土壤全铅为 523.89 mg·kg<sup>-1</sup>,有效铅(DTPA 提取) 67.70 mg·kg<sup>-1</sup>,属于轻度污染土壤,其污染源主要来自周边冶炼企业厂的污水排放及污染物的大气沉降。土壤基本性质:pH 为 7.89,有机质为 17.12 g·kg<sup>-1</sup>,速效磷、速效钾、碱解氮分别为 29.22、179.8、85.20 mg·kg<sup>-1</sup>。

改性生物炭购于河南三利新能源公司,为小麦秸秆炭,经磷酸改性(专利号:CN104258809A)。氯源选用 KCl(分析纯)和 CaCl<sub>2</sub>(分析纯)。生物炭和改性生物炭的基本性质见表 1。

供试小麦品种为矮抗 58(河南主推小麦品种)。

表 1 供试生物炭基本性质

Table 1 Basic properties of biochar

材料	pH	CEC/ cmol·kg <sup>-1</sup>	比表面积/ m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	速效磷/ mg·kg <sup>-1</sup>	全铅/ mg·kg <sup>-1</sup>
生物炭	10.36	40.66	16.66	83.9	16.13
改性生物炭	3.45	271.23	93.91	876.78	13.63

### 1.2 试验方案

基于前人研究及土壤磷、铅、氯比例,改性生物炭使用量分别为 0、50、100 g·kg<sup>-1</sup>,KCl 使用量(以氯计算)分别为 0、100、200 mg·kg<sup>-1</sup>,CaCl<sub>2</sub> 使用量(以氯计算)分别为 0、100、200 mg·kg<sup>-1</sup>。试验共设置 11 个处理(表 2),每个处理设置 5 个重复。

每盆添加 7.0 kg 土壤,改性生物炭、KCl、CaCl<sub>2</sub> 于

表 2 试验处理设计

Table 2 Design of experiment treatments

处理	改性生物炭/g·kg <sup>-1</sup>	Cl <sup>-</sup> (KCl)/mg·kg <sup>-1</sup>	Cl <sup>-</sup> (CaCl <sub>2</sub> )/mg·kg <sup>-1</sup>
CK	—	—	—
T <sub>1</sub>	50	—	—
T <sub>2</sub>	100	—	—
T <sub>3</sub>	50	200	—
T <sub>4</sub>	100	200	—
T <sub>5</sub>	50	100	—
T <sub>6</sub>	100	100	—
T <sub>7</sub>	50	—	200
T <sub>8</sub>	100	—	200
T <sub>9</sub>	50	—	100
T <sub>10</sub>	100	—	100

试验前2周加入,并加入底肥,充分混匀。2周后播种小麦,每盆播种25粒,出苗后间苗每盆留20株,于成熟期采集小麦植株样品,测定小麦各部位(籽粒、颖壳、茎叶、根)铅含量。于成熟期采集土壤样品,风干、过筛,测定土壤铅有效态含量、土壤pH和土壤不同形态铅的含量。

### 1.3 测定方法

#### 1.3.1 土壤基本理化性质测定

土壤pH选取水土比为2.5:1,采用电位法测定;土壤有机质采用重铬酸钾外加热法;土壤速效磷采用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaHCO}_3$ 浸提-比色法;速效钾采用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{OAc}$ 浸提-火焰光度计法;碱解氮采用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 碱解扩散法<sup>[14]</sup>。

#### 1.3.2 土壤和植株铅含量的测定

土壤有效态铅含量参照GB/T 23739—2009测定。

土壤铅含量参照GB/T 17141—1997测定。

小麦铅含量测定:籽粒、颖壳、茎叶和根先用超声波清洗仪清洗5 min,最后用去离子水清洗,样品于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 杀青30 min, $85\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干至恒重,粉碎。用混酸(优级纯)[ $V(\text{HNO}_3):V(\text{HClO}_4)=3:1$ ]进行消解。待测液中铅含量采用原子吸收分光光度计法(ZEEnit700)测定。

#### 1.3.3 土壤铅分级测定

土壤铅形态分级参照改进的BCR连续提取法<sup>[15]</sup>。提取剂及提取顺序: $0.11\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HOAc}$ 溶液提取弱酸态铅; $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液提取还原态铅; $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{OAc}$ 溶液提取氧化态铅;残渣态铅用 $\text{HCl}-\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$ 混合消解。消解液用原子吸收分光光度计法(ZEEnit700)测定。

### 1.4 数据处理

SPSS 20.0进行数据显著性分析,数据间的显著性检验用单因素方差分析中的Duncan方法,显著性差异水平为 $\alpha=0.05$ 。

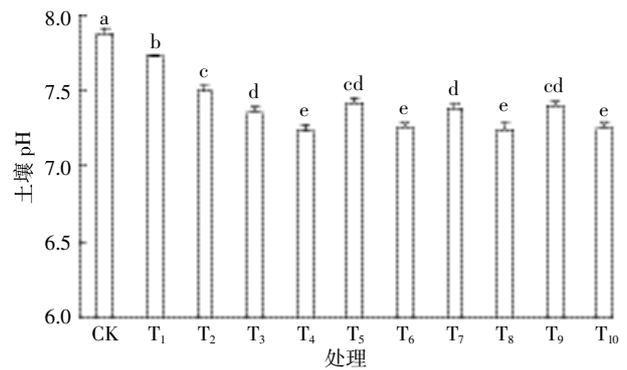
## 2 结果与分析

### 2.1 土壤pH值

由图1可知,改性生物炭的施加降低了土壤pH。50、 $100\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的改性生物炭使土壤pH分别下降了0.16、0.38个单位。氯的添加也显著降低了土壤pH,且下降幅度随着氯剂量的增加有所增大。

### 2.2 土壤有效态铅含量

图2显示了不同处理对土壤有效态铅的影响。与对照相比,向土壤中施用改性生物炭和氯后,有效态铅



不同字母表示不同处理间差异显著( $P<0.05$ ),下同  
Different letters indicate that the differences between different treatments are significant( $P<0.05$ ), the same below

图1 磷酸改性生物炭和氯处理对土壤pH的影响

Figure 1 Effects of different treatments of modified biochar combined with chlorine on soil pH

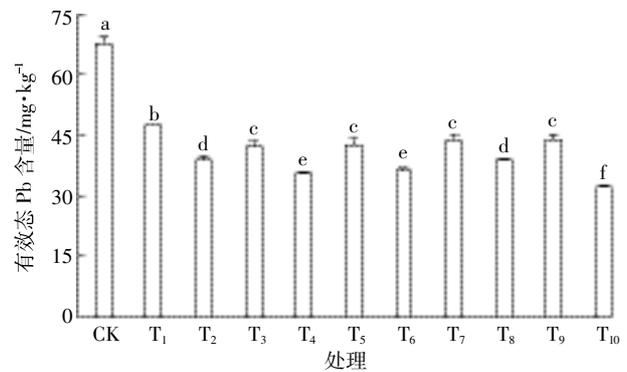


图2 磷酸改性生物炭和氯处理对土壤有效态Pb的影响

Figure 2 Effects of different treatments of modified biochar combined with chlorine on available Pb in soil

含量降低了30%~52%,这一现象随改性生物炭施用量的增加更显著。磷酸改性生物炭和氯( $\text{KCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ )混施能进一步降低土壤有效态铅含量,尤其是在 $100\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 改性生物炭用量下,施入 $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ CaCl}_2$ 的效果更显著。

### 2.3 土壤铅赋存形态变化

弱酸提取态铅和还原态铅可迁移性和生物有效性最强。由图3可知,施用改性生物炭和氯能够促进土壤中铅从弱酸提取态、还原态向氧化态、残渣态转化。改性生物炭使土壤弱酸提取态铅降低3%~6%,还原态铅降低9%~19%。添加氯则进一步促进铅向氧化态和残渣态转化。高水平改性生物炭添加 $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ CaCl}_2$ 使土壤中氧化态和残渣态铅分别增加了29%、11%,处理效果最佳。

### 2.4 小麦不同部位铅含量

图4显示小麦4个部位(籽粒、颖壳、茎叶、根)的

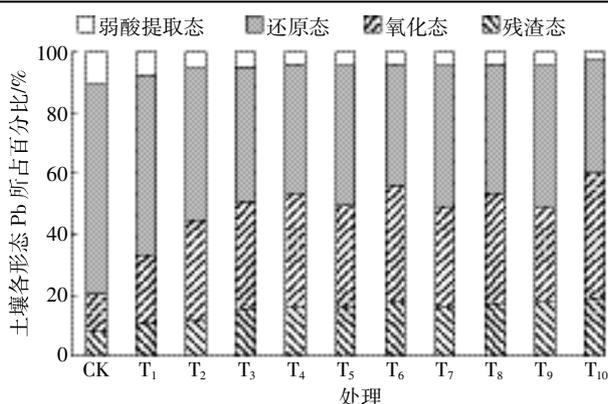
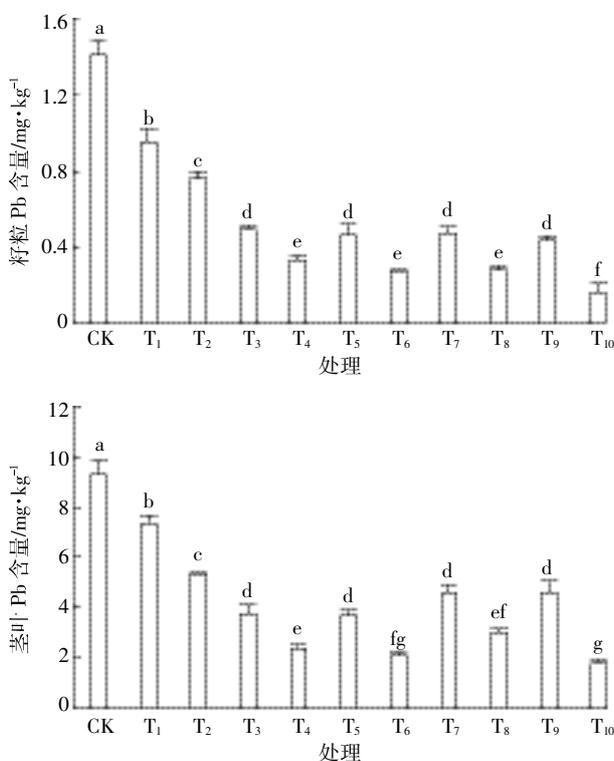


图3 磷酸改性生物炭和氯处理对土壤Pb化学形态的影响

Figure 3 Effects of different treatments of modified biochar combined with chlorine on chemical forms of Pb in soil

铅含量。铅更多富集于根部,其次为茎叶、颖壳、籽粒,施用改性生物炭和氯的各处理均能有效降低铅在籽粒、颖壳、茎叶、根中积累。以可食部位小麦籽粒铅含量为例,对照处理铅含量可达  $1.41 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,施用  $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  改性生物炭后下降了 32% 和 46%,添加氯能进一步降低籽粒铅含量。本研究中  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CaCl}_2$  的添加可以将小麦籽粒铅降至  $0.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,符合《粮食卫生标准》(GB 2715—2016)中  $\text{Pb} \leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  的标准。



颖壳中铅向籽粒的转运能力是影响小麦籽粒品质的重要因素。施用改性生物炭和氯后,小麦颖壳中铅降低了 24%~84%,其中施用  $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  改性生物炭和  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CaCl}_2$  处理降低幅度达到 84%,效果最佳。

茎叶中铅含量为  $1.80 \sim 9.32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,添加改性生物炭小麦茎叶铅下降 21%~81%。加入  $\text{KCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$  处理均降低了小麦茎叶中铅。

根中铅含量为  $26.65 \sim 97.89 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,施用改性生物炭和氯小麦根部铅下降 20%~73%,随着改性生物炭施用量增加效果更显著。加入  $\text{KCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$  可进一步降低小麦茎叶中铅。其中,以  $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  改性生物炭混施  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CaCl}_2$  效果最佳。

## 2.5 小麦铅富集系数和转运系数

由表 3 可知,施用改性生物炭和氯后,小麦铅的富集系数和转运系数也发生了变化。小麦根部对重金属铅的吸收富集比较弱,富集系数最高仅为 0.19。施用  $50$ 、 $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  改性生物炭,小麦根部吸收铅的富集系数降低为 0.15、0.11。

重金属铅在小麦体内转运能力基本无差异,表现在茎叶/根(0.08~0.11),颖壳/茎叶(0.81~0.94),籽粒/颖壳(0.10~0.15)。添加  $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CaCl}_2$  时铅在小麦

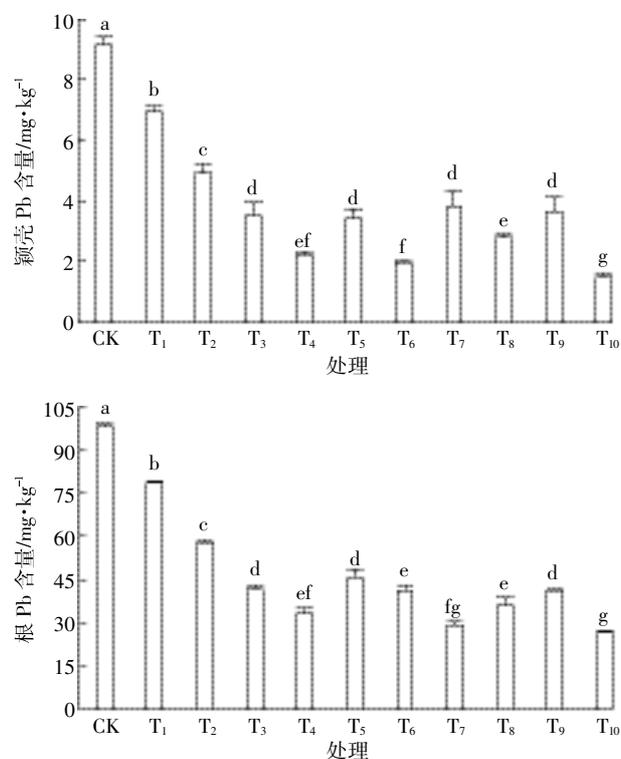


图4 小麦籽粒、颖壳、茎叶、根部铅含量

Figure 4 Pb content of grain, glume, stem and leaf, root in wheat

表3 不同处理下小麦对铅的富集系数和转运系数

Table 3 Accumulation coefficient and transport coefficient of Pb in wheat under different treatments

处理	根的富集系数	转运系数		
		茎叶/根	颖壳/茎叶	籽粒/颖壳
CK	0.19a	0.10a	0.93a	0.15a
T <sub>1</sub>	0.15b	0.10a	0.94a	0.14a
T <sub>2</sub>	0.11c	0.10a	0.94a	0.15a
T <sub>3</sub>	0.08de	0.11a	0.93a	0.14a
T <sub>4</sub>	0.07e	0.10a	0.94a	0.15a
T <sub>5</sub>	0.09d	0.11a	0.94a	0.14a
T <sub>6</sub>	0.08de	0.10a	0.94a	0.14a
T <sub>7</sub>	0.06f	0.10a	0.81b	0.12ab
T <sub>8</sub>	0.07e	0.08b	0.94a	0.10b
T <sub>9</sub>	0.08de	0.11a	0.94a	0.12ab
T <sub>10</sub>	0.04f	0.10a	0.91ab	0.11ab

注:不同小写字母表示同一部位不同处理间的差异显著( $P < 0.05$ )。

Note: Different lowercase letters expressed the same part, and the difference between different treatments was significant ( $P < 0.05$ ).

体内转运有所降低,这可能是由于土壤中加入的  $\text{Ca}^{2+}$  影响了铅在小麦籽粒中的运转。

## 2.6 小麦籽粒铅、土壤 pH 及土壤各形态铅含量的相关分析

由表 4 可知,小麦籽粒铅含量与土壤有效态铅、弱酸提取态铅、还原态铅极显著正相关,与土壤氧化态铅、残渣态铅极显著负相关。土壤铅由弱酸提取态、还原态铅转化为氧化态、残渣态铅与小麦籽粒铅含量的降低之间关系密切。

## 3 讨论

向污染土壤中施用生物炭,可降低土壤铅、镉有效性,进而减少作物的吸收,减轻重金属进入食物链

的风险<sup>[16]</sup>。相关机制源于其可改变土壤 pH、增加土壤 CEC、增加有机质含量、改变土壤微生物群落,也可通过离子交换或者与金属离子形成沉淀等<sup>[17]</sup>。本研究中,由小麦秸秆制成的生物炭采用磷酸改性后发生了诸多变化,首先表现在比表面积的增大,由表 1 可知改性后比表面积增大 4.63 倍。课题组前期通过扫描电镜分析也发现磷酸改性后生物炭表面形态发生很大变化,表面断裂破碎、孔隙变大、内孔增多<sup>[18]</sup>,促使生物炭吸附更多的铅,降低土壤溶液中铅离子。杨兰等<sup>[19]</sup>利用 4 种方法对生物炭材料进行改性,改性后生物炭比表面积可增大约 5.8 倍,将改性材料添加于镉污染土壤后发现能有效降低有效镉含量。

除了比表面积的因素外,生物炭材料改变重金属化学形态可通过改变土壤化学特性的途径(如 pH 值变化等)。普通生物炭本身含有的碳酸钾、碳酸钠、氧化钙、氧化镁等碱性物质,施入土壤后会提高土壤 pH 值<sup>[20]</sup>,土壤 pH 升高后土壤中铅、镉离子与  $\text{OH}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  等形成金属氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐沉淀从而钝化土壤中重金属<sup>[21-23]</sup>,降低重金属有效性,此种方法适用于南方酸性土壤。有研究表明,土壤微酸性条件 ( $\text{pH} \leq 6.0$ ) 将有利于土壤中磷酸铅类化合物的形成, pH 值 4.0~5.0 时,最有利于氯磷铅矿沉淀的形成,且后期 pH 增加可以进一步促使铅矿生成量的增加<sup>[24]</sup>。本研究供试土壤为石灰性铅污染土壤,生物炭材料利用磷酸改性,因其改性工艺使得材料本身酸性较强 (pH 值 3.45),施入土壤后,土壤的 pH 值短期内会显著下降,本课题组前期培养试验发现添加 10% 改性生物炭 0~8 d 可使土壤 pH 值由 7.89 下降到 4.55~5.68,这说明施入改性生物炭后在局部界面形成了氯磷铅矿沉淀生成的有利条件。本研究发现单施高剂量改性生物炭可使土壤有效态铅降低 37%,添加氯化钾后可

表4 小麦籽粒铅、土壤 pH 及土壤各形态铅含量的相关系数

Table 4 Correlation analysis of Pb in wheat grain, soil pH and soil Pb content in different forms

	pH	有效态铅	弱酸提取态铅	还原态铅	氧化态铅	残渣铅	籽粒铅
pH	1.00	0.90**	0.94**	0.94**	-0.92**	-0.86**	0.95**
有效态铅		1.00	0.98**	0.94**	-0.95**	-0.87**	0.95**
弱酸提取态铅			1.00	0.96**	-0.96**	-0.90**	0.97**
还原态铅				1.00	-0.97**	-0.91**	0.97**
氧化态铅					1.00	0.84**	-0.94**
残渣铅						1.00	-0.95**
籽粒铅							1.00

注:\* 表示显著相关( $P < 0.05$ ); \*\* 表示极显著相关( $P < 0.01$ )。

Note: \* indicated that the significant ( $P < 0.05$ ); \*\* indicated that the extremely significant ( $P < 0.01$ ).

进一步将土壤有效态铅降低46%，表明了氯对修复效果的提升作用。另外，随着土壤pH降低，土壤中碳酸盐、氧化态铅会溶解并释放，而改性生活炭材料(改性后磷酸主要以 $\text{PO}_4^{3-}$ 形式存在)释放的 $\text{PO}_4^{3-}$ 可与铅反应生成磷酸铅盐沉淀或者直接被生物炭吸附。Yang等<sup>[25]</sup>采用施加磷酸降低石灰性土壤pH后，发现铅由不太稳定的碳酸盐结合态转化为更稳定的磷酸盐状态，一定程度上证实了石灰性土壤修复的复杂性和本方法的可行性。这一现象与施加过磷酸钙、改性纳米黑炭等的研究相似，王碧玲<sup>[26]</sup>的研究添加过磷酸钙后土壤pH下降1.66个单位，过磷酸钙在酸性条件下迅速溶解出游离的磷，与土壤中各种非残渣态铅形成(氯/羟基/氟)磷酸铅盐化合物沉淀，且酸性过磷酸钙在土壤中溶解后降低了肥料周围土壤pH，从而使土壤中的碳酸盐、氧化物和有机结合态铅溶解并释放，并使其与 $\text{PO}_4^{3-}$ 反应生成(氯/羟基/氟)磷酸铅盐化合物沉淀，致使土壤非残渣形态铅总量下降85%；王汉卫等<sup>[27]</sup>研究改性纳米炭黑(pH<4.5)施入土壤后，土壤pH降低0.5~1个单位，但改性后纳米炭黑引入大量羧基、羟基等含氧官能团，增加了其表面的活性点位，因此土壤中重金属铜、锌通过含氧基团结合而被固定，重金属铜、锌的有效态含量明显降低。需要说明的是，磷酸改性后的生物炭是一种酸性极强的物质，考虑到本方法还向土壤中添加了氯离子，这种修复土壤的方法在土壤质量安全方面仍需长期验证。

研究表明，铅污染土壤加入磷酸盐稳定剂后，土壤溶液中(氯/羟基/氟)磷酸铅盐沉淀形成的同时可释放 $\text{H}^+$ ，使土壤溶液pH下降<sup>[11]</sup>；另外，氯化物通常属于生理酸性，植物吸收阳离子后，释放一定的 $\text{H}^+$ 致使土壤pH下降<sup>[28]</sup>。

土壤中不同赋存形态的铅，其生物有效性从强到弱依次是弱酸提取态(可交换态)>还原态(铁锰氧化态)>氧化态(有机结合态)>残渣态。施用生物炭会改变土壤中铅形态分布。本研究也发现，改性生物炭降低土壤中弱酸提取态铅和还原态铅含量，同时增加了氧化态、残渣态铅含量。原因一是生物炭表面的羧基、羟基等多种官能团可通过与重金属铅形成表面络合物增加土壤对重金属的专性吸附，降低重金属迁移率；二是改性生物炭释放的 $\text{PO}_4^{3-}$ 与土壤中 $\text{Pb}^{2+}$ 形成沉淀，促使土壤铅向更难溶态转变；此外，改性后生物炭比表面积增大4.63倍，其物理吸附土壤中铅能力大幅增强。张学庆等<sup>[29]</sup>利用磷改性生物炭修复铅、镉污染土壤发现，施入改性生物炭可使土壤中铅可氧化态

和残渣态分别增加19.4%和16.9%，土壤镉的可氧化态、残渣态分别增加17.4%、9.9%。高译丹等<sup>[30]</sup>研究发现施用生物炭可使土壤中可交换态镉向有机结合态和残渣态转换。

本研究显示，在相同磷酸改性生物炭水平下，添加氯显著降低了土壤中有效态铅，而且弱酸提取态铅、还原态铅比例显著降低，氧化态铅、残渣态铅比例显著增加，这是由于加入改性生物炭后降低了周围土壤pH，有利于土壤中磷酸铅类化合物的形成，促使磷酸改性生物炭中 $\text{PO}_4^{3-}$ 与土壤中 $\text{Pb}^{2+}$ 结合，使土壤中有效态铅和弱酸提取态铅降低。这与王碧玲等<sup>[31]</sup>实验室培养试验加入含磷物质和氯修复铅污染土壤相似；王利等<sup>[32]</sup>利用羟基磷灰石修复铅镉污染土壤时加入KCl可形成磷氯酸铅沉淀提高其修复效果。此外，不同氯源的氯化钾、氯化钙对比发现，添加氯化钙的修复效果较好，这与学者Li等<sup>[13]</sup>发现的钙和磷反应生成Ca-P化合物后通过吸附作用降低铅有效性结果一致。

土壤中重金属形态的改变直接影响了作物对重金属的吸收。马铁铮等<sup>[33]</sup>研究发现中度污染农田施用生物炭可以显著降低糙米中镉和铅含量。本研究中，施用磷酸改性生物炭显著降低了小麦籽粒中铅含量，且随着施入量增加，降低幅度增强，说明改性生物炭有利于减少重金属铅在植物体内的积累。小麦体内铅更多富集于根部，土壤中有效态铅的改变直接影响了小麦根对铅的吸收，添加氯能进一步减少土壤中有效态铅，进而降低小麦籽粒中铅含量。本研究表明 $\text{CaCl}_2$ 也显著降低小麦籽粒铅，且小麦体内铅转运系数显著低于其他处理，这可能是钙离子与铅离子竞争吸附运输位点，导致铅离子吸收减少；此外，钙离子的存在也有利于根系细胞维持正常的渗透系统，保证了矿物营养较少受到重金属胁迫作用<sup>[34]</sup>。

## 4 结论

(1)磷酸改性生物炭能显著降低土壤有效态铅含量，氯的添加促进了这一现象。

(2)铅污染土壤中添加磷酸改性生物炭和氯可改变土壤铅赋存形态，促使生物有效性强的弱酸提取态、还原态铅向难溶态的氧化态、残渣态转化，这一特性有助于降低铅在小麦籽粒的富集。

(3)石灰性土壤上磷酸改性生物炭和氯混施可以大幅降低小麦籽粒中铅，这一效果以添加 $\text{CaCl}_2$ 更佳。

## 参考文献:

- [1] 程晨, 高文娅, 吴龙华, 等. 植物吸取修复及钝化处理对后茬水稻镉吸收的影响[J]. 土壤, 2017, 49(3): 476-481.  
CHENG Chen, GAO Wen-ya, WU Long-hua, et al. Effect of phytoextraction and stabilization on Cd uptake by rice[J]. *Soils*, 2017, 49(3): 476-481.
- [2] 李剑睿, 徐应明, 林大松, 等. 农田重金属污染原位钝化修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, 23(4): 721-728.  
LI Jian-rui, XU Ying-ming, LIN Da-song, et al. *In situ* immobilization remediation of heavy metals in contaminated soils: A review[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(4): 721-728.
- [3] 梁媛, 李飞跃, 杨帆, 等. 含磷材料及生物炭对复合重金属污染土壤修复效果与修复机理[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(12): 2377-2383.  
LIANG Yuan, LI Fei-yue, YANG Fan, et al. Immobilization and its mechanisms of heavy metal contaminated soils by phosphate-containing amendment and biochar[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2013, 32(12): 2377-2383.
- [4] Li H, Dong X, Da S E, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 466-478.
- [5] 李江遐, 吴林春, 张军, 等. 生物炭修复土壤重金属污染的研究进展[J]. 生态环境学报, 2015, 24(12): 2075-2081.  
LI Jiang-xia, WU Lin-chun, ZHANG Jun, et al. Research progresses in remediation of heavy metal contaminated soils by biochar[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, 24(12): 2075-2081.
- [6] 王风, 王梦露, 许堃, 等. 生物炭施用对棕壤重金属赋存形态及油菜吸收镉的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(5): 907-914.  
WANG Feng, WANG Meng-lu, XU Kun, et al. Effects of biochar application on cadmium transformation in brown soil and uptake by baby bokchoi[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(5): 907-914.
- [7] Zhang X, Zhang S H, Yang H P, et al. Influence of  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  modification on the characteristic of biochar and the  $\text{CO}_2$  capture[J]. *Bioenergy Research*, 2013, 6(4): 1147-1153.
- [8] Peng H B, Gao P, Chu G, et al. Enhanced adsorption of  $\text{Cu}(\text{II})$  and  $\text{Cd}(\text{II})$  by phosphoric acid-modified biochars[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 229: 846-853.
- [9] Sahin O, Taskin M B, Kaya E C, et al. Effect of acid modification of biochar on nutrient availability and maize growth in a calcareous soil[J]. *Soil Use and Management*, 2017, 33(3): 447-456.
- [10] 陈世宝, 李娜, 王萌, 等. 利用磷进行铅污染土壤原位修复中需考虑的几个问题[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(1): 203-209.  
CHEN Shi-bao, LI Na, WANG Meng, et al. Factors needed to be re-considered during *in-situ* remediation practices of Pb-polluted soils with P[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(1): 203-209.
- [11] Ma Q Y, Logan T J, Traina S J. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29(4): 1118-1126.
- [12] Ma L Q, Choate A L, Rao G N. Effects of incubation and phosphate rock on lead extractability and speciation in contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26(3): 801-807.
- [13] Li L, Scheckel K G, Zheng L, et al. Immobilization of lead in soil influenced by soluble phosphate and calcium: Lead speciation evidence[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2014, 43(2): 468-474.
- [14] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.  
BAO Shi-dan. Analysis of soil agrochemical analysis[M]. Beijing: China Agricultural Publishing House, 2000.
- [15] Pueyo M, Mateu J, Rigol A, et al. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(2): 330-341.
- [16] 高瑞丽, 朱俊, 汤帆, 等. 水稻秸秆生物炭对镉、铅复合污染土壤中重金属形态转化的短期影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(1): 251-256.  
GAO Rui-li, ZHU Jun, TANG Fan, et al. Fractions transformation of Cd, Pb in contaminated soil after short-term application of rice straw biochar[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(1): 251-256.
- [17] Inyang M I, Gao B, Yao Y, et al. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal[J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2016, 46(4): 406-433.
- [18] 景鑫鑫. 几种钝化剂修复铅镉污染石灰性土壤的效果研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2015: 38-39.  
JING Xin-xin. Effects of different on the remediation for heavy metal contaminated alkaline soil[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2015: 38-39.
- [19] 杨兰, 李冰, 王昌全, 等. 改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应[J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3562-3574.  
YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, et al. Effect of modified biochars on soil cadmium stabilization in paddy soil[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(9): 3562-3574.
- [20] Mohan D, Kumar H, Sarswat A, et al. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis biochars[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236(2): 513-528.
- [21] Tshewang N, Balwant S, Bhupinderpal S. Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to maize (*Zea mays* L.)[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48(7): 638-647.
- [22] Cui L Q, Pan G, Li L Q, et al. The reduction of wheat Cd uptake in contaminated soil via biochar amendment: A two-year field experiment[J]. *Bioresources*, 2012, 7(4): 5666-5676.
- [23] 王期凯, 郭文娟, 林大松, 等. 生物炭与肥料复配对土壤重金属镉污染钝化修复效应[J]. 农业资源与环境学报, 2015, 32(6): 583-589.  
WANG Qi-kai, GUO Wen-juan, LIN Da-song, et al. Combined effects of biochar and fertilizer on cadmium contaminated soil remediation[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2015, 32(6): 583-589.
- [24] Yang J, Mosby D E, Casteel S W, et al. Lead immobilization using phosphoric acid in a smelter-contaminated urban soil[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(17): 3553-3559.

- [25] Yang J, Mosby D. Field assessment of treatment efficacy by three methods of phosphoric acid application in lead-contaminated urban soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 366(1): 136-142.
- [26] 王碧玲. 含磷物质修复铅锌矿污染土壤的机理和技术[D]. 杭州: 浙江大学, 2008: 45-48.  
WANG Bi-ling. Mechanism and technology of Pb/Zn mining tailing contaminated soil remediation using phosphorus[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008: 45-48.
- [27] 王汉卫, 王玉军, 陈杰华, 等. 改性纳米碳黑用于重金属污染土壤改良的研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(4): 431-436.  
WANG Han-wei, WANG Yu-jun, CHEN Jie-hua, et al. Application of modified nano-particle black carbon for the remediation of soil heavy metal pollution[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(4): 431-436.
- [28] 王碧玲, 谢正苗, 李静, 等. 氯和磷对土壤中水溶-可交换态铅的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(6): 1724-1728.  
WANG Bi-ling, XIE Zheng-miao, LI Jing, et al. Effect of chlorine and phosphorus on water soluble and exchangeable lead in a soil contaminated by lead and zinc mining tailings[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(6): 1724-1728.
- [29] 张学庆, 费宇红, 田夏, 等. 磷改性生物炭对 Pb、Cd 复合污染土壤的钝化效果[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(9): 1017-1020.  
ZHANG Xue-qing, FEI Yu-hong, TIAN Xia, et al. The passivation effect of Pb, Cd composite polluted soil by phosphorus-modified biochar[J]. *Environmental Pollution and Prevention and Control*, 2017, 39(9): 1017-1020.
- [30] 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 Yi-dan, LIANG Cheng-hua, PEI Zhong-jian, et al. Effect of biochar and lime on fraction transform of cadmium in contaminated soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, 28(2): 258-261.
- [31] 王碧玲, 谢正苗, 孙叶芳, 等. 磷肥对铅锌矿污染土壤中铅毒的修复作用[J]. 环境科学学报, 2005, 25(9): 1189-1194.  
WANG Bi-ling, XIE Zheng-miao, SUN Ye-fang, et al. Effects of phosphorus fertilizers on remediation of lead toxicity in a soil contaminated by lead and zinc mining[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(9): 1189-1194.
- [32] 王利, 李永华, 姬艳芳, 等. 羟基磷灰石和氯化钾联用修复铅锌矿区铅镉污染土壤的研究[J]. 环境科学, 2011, 32(7): 2114-2118.  
WANG Li, LI Yong-hua, JI Yan-fang, et al. Remediation Pb, Cd contaminated soil in lead-zinc mining areas by hydroxyapatite and potassium chloride composites[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(7): 2114-2118.
- [33] 马铁铮, 马友华, 付欢欢, 等. 生物有机肥和生物炭对 Cd 和 Pb 污染稻田土壤修复的研究[J]. 农业资源与环境学报, 2015, 32(1): 14-19.  
MA Tie-zheng, MA You-hua, FU Huan-huan, et al. Remediation of biological organic fertilizer and biochar in paddy soil contaminated by Cd and Pb[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2015, 32(1): 14-19.
- [34] 安志装, 王校常, 施卫明, 等. 重金属与营养元素交互作用的植物生理效应[J]. 土壤与环境, 2002, 11(4): 392-396.  
AN Zhi-zhuang, WANG Xiao-chang, SHI Wei-ming, et al. Plant physiological responses to the interactions between heavy metal and nutrients[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2002, 11(4): 392-396.