

蒋少军, 刘峻光, 刘玲玲, 等. 生物炭对矿区农田土壤及大豆安全种植的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(1): 124-131.

JIANG Shao-jun, LIU Jun-guang, LIU Ling-ling, et al. Effect of biochar on farmland soil and planting security of soybean in mining area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(1): 124-131.

生物炭对矿区农田土壤及大豆安全种植的影响研究

蒋少军, 刘峻光, 刘玲玲, 刘悦弘, 黄仁龙, 舒月红*

(华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006)

摘要: 采用大田试验, 以荔枝树枝生物炭为稳定剂, 大豆作为供试作物, 研究生物炭的添加(T1, 10 t·hm⁻²; T2, 20 t·hm⁻²; T3, 30 t·hm⁻²)对受As、Pb中度污染的矿区酸性农田土壤中大豆安全种植的影响。通过分析生物炭添加后对土壤基本理化性质的改变, 以及对土壤中As和Pb含量及形态分布的影响, 探讨大豆的生长及其对As、Pb的吸收情况。结果表明, 生物炭的添加能够显著提高土壤pH($P<0.01$)以及土壤CEC和有机质含量($P<0.05$), 与对照组相比, 分别提高了7.0%~27.4%、0.7%~4.9%、21%~44%。随着生物炭添加量的增加, 土壤中As(T1除外)、Pb总量及有效态含量逐渐降低。生物炭添加能显著提高大豆产量(T3处理组大豆产量为对照组的9.44倍), 并降低了大豆对As(T1除外)和Pb的吸收, T3处理组能保证大豆的安全种植。本研究结果对矿区农田作物的安全种植具有借鉴意义。

关键词: 安全种植; As; Pb; 生物炭; 矿区农田修复; 大豆

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)01-0124-08 doi:10.11654/jaes.2018-0257

Effect of biochar on farmland soil and planting security of soybean in mining area

JIANG Shao-jun, LIU Jun-guang, LIU Ling-ling, LIU Yue-hong, HUANG Ren-long, SHU Yue-hong*

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Experiments were carried out to study the effects of lychee wood biochar addition (T1, 10 t·hm⁻²; T2, 20 t·hm⁻²; T3, 30 t·hm⁻²) on the safe cultivation of soybean in the acidic farmland soil of a mining area with moderate As and Pb pollution. The effects of biochar on soil physicochemical properties, and the content and speciation distribution of As and Pb were investigated. The impact of biochar addition on soybean production and uptake of As and Pb were also discussed. The results showed that the application of biochar significantly increased soil pH ($P<0.01$), and the content of soil CEC and organic matter ($P<0.05$), by 6.9%~21.4%, 0.7%~4.8%, and 21%~44%, respectively, compared with the control. With the increase in biochar addition, the total amount and ratio of bioavailable portion of As (except for T1) and Pb in soil decreased gradually. The addition of biochar significantly increased soybean yield with the highest obtained from T3, which increased soybean yield by of about 9.44 times that of the control. As and Pb uptake by soybean also decreased with biochar addition and T3 treatment might guarantee the safe cultivation of soybean in the tested soil. Overall, the results of this study provide a scientific basis for safe cultivation in a mining area.

Keywords: safe cultivation; As; Pb; biochar; mining field restoration; soybean

矿产资源开采破坏了原有的地球化学环境平衡, 造成矿山周边水土环境和农田重金属污染^[1]。广东韶关某矿区的开采、尾矿堆淋滤及金属冶炼产生的重金属废水对周围农田土壤造成不同程度的多金属复合

污染^[2]。重(类)金属污染的农田土壤不利于作物生长, 导致农产品质量下降, 通过食物链危害人体健康。矿区下游的农村长期受重金属污染, 已成为业界知名的癌症村^[2]。矿区影响农田范围广、面积大, 土壤修复

收稿日期: 2018-02-27 录用日期: 2018-05-24

作者简介: 蒋少军(1993—), 男, 江西吉安人, 硕士研究生, 从事土壤污染修复技术研究。E-mail: 770773415@qq.com

*通信作者: 舒月红 E-mail: hongershu@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(21347003); NSFC-广东联合重点基金项目(U1201234)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (21347003); The Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (U1201234)

和治理难度大,部分区域农田土壤重金属Pb和As的含量分别超国家土壤环境质量二级标准6.48倍^[3]和2.75倍^[4],大量污染农田无法保障安全生产。开展重金属污染农田土壤修复技术研究,降低重金属在作物体内的含量,已成为保障农产品质量,实现矿山周边污染农田土壤安全利用的一项重要而紧迫的科学任务^[5]。

生物炭是生物质材料在无氧或限氧的条件下经热裂解制备而成的一种具有疏松多孔、比表面积大等特征的碳质材料^[6]。随着生物炭材料在农业环境领域的广泛应用和深入研究,其优势逐渐引起关注,成为当前环境科学领域的研究热点。生物炭表现出较大的孔隙度和比表面积、表面电荷和化学官能团丰富、离子交换能力强等特性,对重金属离子具有较强的吸附能力,可以有效地降低土壤中重金属的有效性,消减其对生态环境危害^[6-7]。研究表明,生物炭作为一种绿色有效的土壤重金属稳定剂,在改善土壤理化性质、提高作物产量、有效降低重金属向作物转移等方面效果突出,具有非常广阔的应用前景^[8-11]。Rees等^[8]对450℃制备的硬木生物炭的短期修复研究中发现,生物炭碱性物质的释放显著提升土壤的pH,从而降低土壤中Pb、Cu、Cd、Zn、Ni的生物有效性;Song等^[9]对施用450℃污泥生物炭的植物栽培试验中发现,生物炭显著改善土壤理化性质并降低植物As、Pb的积累;侯艳伟^[12]在矿区农田施用500℃水稻秸秆生物炭修复研究中发现,生物炭能显著降低Pb、Cd在油菜中的含量,但对郴州土壤中As有活化作用,增加其在油菜中的含量。Xu等^[11]发现,不同温度制备的柳条生物炭不仅能固持Cd,而且可以通过提高土壤pH、有机质来降低重金属的生物有效性。以往的研究表明,生物炭能够有效改善土壤理化性质,降低土壤重金属的生物有效性,但多数研究仍仅限于实验室研究基础之上,生物炭的生态环境效应及其在实际矿区农田酸性土壤修复方面仍需要开展进一步的研究。

本研究选用荔枝果木生物炭应用于矿区农田修复,探究生物炭施用对土壤基本理化性质、As、Pb含量及生物有效性和形态分布、大豆产量及其对重(类)金属富集效应的影响,分析生物炭施用保障大豆安全生产的可行性,为矿区周边居民农产品安全生产提供

理论参考。

1 材料和方法

1.1 研究区域概况

研究矿区地处广东省韶关市曲江县和翁源县的交界处,研究区域位于该多金属矿采区分水岭以南的横石河下游的农村,农田基带土壤为红壤。本研究试验用地选用该村“清灌”区域农田,于2006年左右开始引无污染水库水进行灌溉^[3],其土壤基本理化性质及重金属含量见表1,As、Pb均超国家《土壤环境质量标准(GB 15618—2018)》^[13]二级标准值(pH≤6.5),属于中度污染农田,实现此类农田的安全利用与《土壤污染防治行动计划》^[14]中规定的“轻度和中度污染的划为安全利用类,重度污染的划为严格管控类,以耕地为重点,分别采取相应管理措施,保障农产品质量安全政策”相符。

1.2 生物炭制备

供试生物炭的生物质源于广东省广州市某荔枝园修剪残枝。荔枝作为我国华南地区特色经济水果,每年修剪下来的果木残枝量约 6.5×10^5 t,可为生物炭的制备提供充足的生物质原料^[15]。生物炭采用实验室马弗炉(QSXL-1016)制备,炭化温度为600℃,炭化2 h,制备过程持续通入 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 N_2 ,冷却后研磨过10目筛。所制备生物炭pH为9.57,有机质和C/N分别为30.70%、43.50%,比表面积和阳离子交换量(CEC)分别为 $158.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $26.35 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.3 试验设计

供试农田分设4个生物炭处理水平:T0($0 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$)、T1($10 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$)、T2($20 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$)、T3($30 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$)。试验小区面积为 $4 \text{ m} \times 8 \text{ m}$,各处理组重复3次。于2017年3月进行土壤深翻,耕地深度达30 cm。对小区休耕处理一个月,播种前将生物炭均匀撒在试验小区土壤表层,然后用犁在深度0~15 cm进行翻耕,将生物炭与土壤混合均匀。2017年4月1日,进行大豆(广东1号)穴播种植,每穴两粒种子,种植密度为: $40 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ 。大田试验肥料供应N、P、K用量分别按 $255 \text{ kg}(\text{N}) \cdot \text{hm}^{-2}$, $120 \text{ kg}(\text{P}_2\text{O}_5) \cdot \text{hm}^{-2}$ 和 $195 \text{ kg}(\text{K}_2\text{O}) \cdot \text{hm}^{-2}$ 供给。肥料在播种前将氮肥、磷肥和钾肥作为基肥施用于试验小区,后期将不再补充营养肥料。

表1 土壤基本理化性质

Table 1 Elementary properties of the soil

pH	有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	速效钾/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	速效磷/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	全氮/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	As含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Pb含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
4.02	19.01 ± 1.01	21.5 ± 7.60	19.5 ± 10.20	0.759 ± 0.31	45.50	591.00

1.4 样品采集和分析

作物于2017年6月底收获,样品分果实、叶和根采集,采集的植物样品置于聚乙烯自封袋中,保鲜处理带回实验室待测,每个小区按“S”型法采集15个样本。土壤样品分种植前后采集,种植前土壤样品于2017年3月生物炭施后当天采集,种植后土壤样品分作物根际土壤和非根际土壤采集。土壤采集表层0~15 cm样品,采用抖根法采集根际土,非根际土壤采用“S”型采样法,并将土壤样品混合均匀置于自封袋中。土壤样品经风干、研磨后过100目筛,置于棕色玻璃瓶中备用。

土壤和生物炭的基本理化性质的测定均参照鲁如坤《土壤农化分析方法》^[16];土壤DOC采用水土比2:1法提取测定^[17]。土壤As和Pb含量采用HNO₃-HF-HClO₄(5:10:5)消煮;植物组织鲜样采用HNO₃-HClO₄(5:1)消煮;采用Tessier连续提取法对土壤中Pb和As进行形态分级^[18];生物有效态采用0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂背景液作为提取剂浸提^[18];通过控制提取液酸度,用氢化物-原子荧光法来实现砷(Ⅲ)、砷(Ⅴ)的含量测定^[19]。样品中Pb采用原子吸收分光光度计测定(Thermo iCE 300 SERIES)、As采用双道原子荧光光度计测定(海光 AFE-2202E)。

1.5 数据分析

本研究以国家食品安全标准《食品中污染物的限量(GB 2762—2012)》^[20]为对照标准,采用单项污染指数和内梅罗综合污染指数相结合的方法评价大豆可食用部位污染状况。

单项污染指数法。计算公式为:

$$P_i = C_i / S_i$$

式中: P_i 为重金属单项污染指数; C_i 为大豆中单项重金属质量比; S_i 为该重金属评价标准值。

综合污染指数法。计算公式为:

$$P = [(P_{ave}^2 + P_{max}^2) / 2]^{1/2}$$

式中: p 为综合污染指数; P_{ave} 为各单项污染指数(P_i)的平均值; P_{max} 为各单项污染指数中的最大值^[21]。

本研究所列数据为3次重复实验的平均值,数据以平均值±标准误差的形式呈现。用Microsoft Office Excel 2010和SPSS 16.0软件对数据进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 生物炭对矿区酸性农田中As、Pb在土壤中分布的影响

生物炭施用使农田土壤中As、Pb含量呈现下降

趋势,与T0相比,T1、T2、T3处理组As含量分别下降8.00%、12.00%、21.60%;Pb含量分别下降21.27%、26.27%、39.32%(图1)。相比As,生物炭施用对Pb的含量影响较显著。导致土壤重金属含量下降的因素很多,处理组中土壤As、Pb含量的下降可能与大豆的富集、生物炭的稀释效果以及固持了重金属的生物炭向下层土壤的迁移等因素有关。

生物炭施用能够降低土壤中Pb在0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂提取剂中的溶出量,与T0相比,T1、T2、T3处理组Pb有效态含量分别降低了39.00%、43.50%、74.18%;不同处理组土壤中Pb主要以残渣态、有机结合态和铁锰氧化物结合态形式存在,碳酸盐结合态含量较低,生物炭施用降低土壤中可交换态含量,与生物炭施用降低Pb有效态的溶出相吻合。生物炭对土壤As的影响不同于Pb,与对照组相比,T1处理组土壤的As有效态含量提升了44.9%,T2和T3处理组As有效态含量则分别降低9.00%、1.20%(图2);生物炭对土壤As的影响可能取决于施用生物炭的量,在低水平用量时可能对As具有活化效应。土壤中As存在形态主要是残渣态和铁锰氧化物结合态,而有机结合态、碳酸盐结合态和可交换态含量就较少,生物炭改变土壤As的存在形态,对可交换态含量影响不显著,显著提升土壤中As铁锰氧化物结合态的含量(图3)。对0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂中可溶出As不同价态的分析,As主要以As(Ⅴ)存在,As(Ⅲ)含量较少,不同处理中,生物炭能够降低土壤As(Ⅲ)含量,在T0处理组中As含量的增加主要以As(Ⅴ)存在(图4)。结果表明:生物炭施用能够固持土壤中Pb,降低Pb的生物有效态;但对于As则取决于生物炭的施用量,生物炭能够降低As(Ⅲ)含量,从而改善土壤污染胁迫,提升土壤环境质量。

2.2 生物炭施用对土壤性质的影响

生物炭的施用显著提升土壤的pH、CEC、有机质含量。种植前,施用生物炭土壤的pH明显提升,T1、T2、T3处理组同T0相比分别提升7.0%、19.4%、27.4%(表2);大豆种植后,同一处理组根际和非根际土壤pH并无显著差异,不同处理组土壤pH随生物炭施用量增加而增加。种植前,CEC含量随生物炭施用量显著提升,T1、T2、T3同对照组相比分别提升0.7%、2.3%、4.8%(表2);相比种植前土壤CEC含量,非根际土壤有上升趋势,这可能与大豆种植过程中生物炭的老化有关。根际土壤CEC含量受大豆生长的影响,根际效应导致根际土壤CEC含量低于非根际土壤,

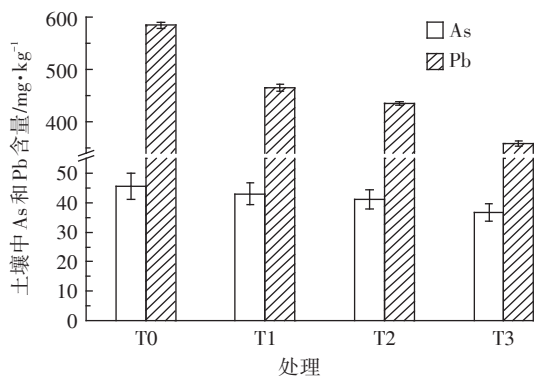


图1 生物炭施用对土壤中As、Pb含量的影响

Figure 1 Effect of biochar application on As and Pb contents in soil

但高于种植前土壤含量。种植前,T1、T2、T3土壤的有机质含量较未施加生物炭T0分别提升了21.04%、31.35%、44.29%(表2)。耕作过程会引起土壤有机质含量微弱下降,同种植前相比,大豆根际土壤有机质含量分别下降2.47%、5.34%、1.12%、5.83%(表2);根际土壤与非根际土壤之间有机质含量的差异可能与

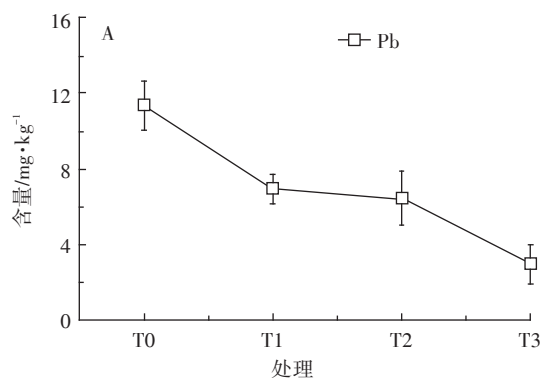


图2 生物炭施用对土壤As、Pb有效态含量的影响

Figure 2 Effect of biochar application on available As and Pb content in soil

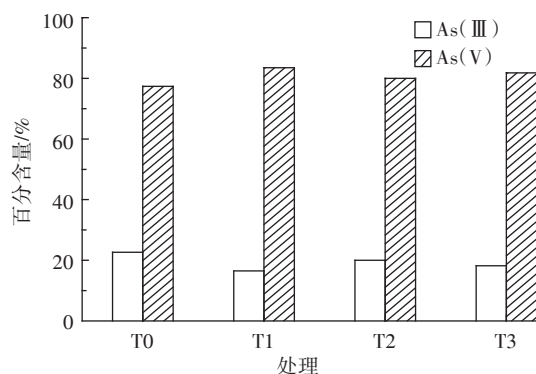


图4 不同处理土壤中可溶As不同价态的含量

Figure 4 The content of soluble As in different treatments

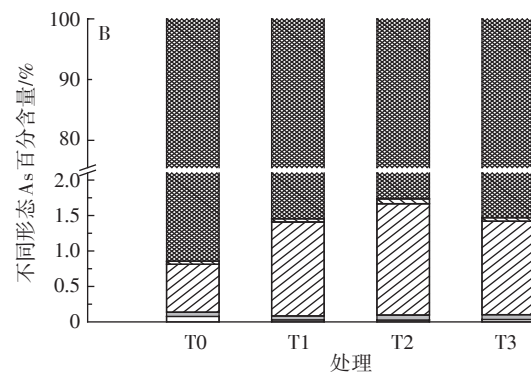
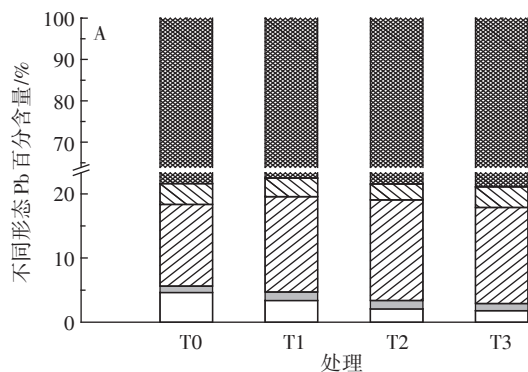
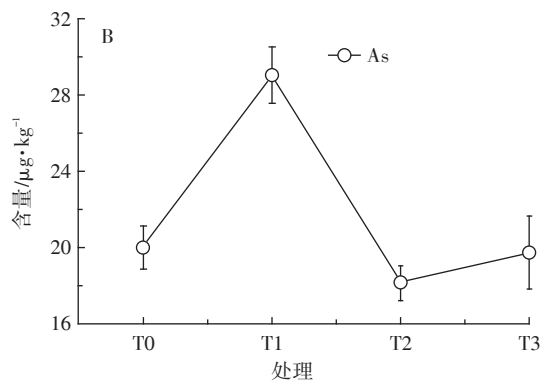


图3 生物炭施用对土壤As、Pb形态分布的影响

Figure 3 Effect of biochar application on distribution of As and Pb in soil

作物生长过程中利用了土壤有机质有关。土壤DOC含量与有机质含量存在相关性,T1、T2和T3组分别较T0提高42.3%、56.4%、65.1%;大豆种植后土壤DOC含量低于种植前含量与有机质下降规律具有一致性,且根际土壤DOC含量低于非根际土壤,非根际土T0、T1、T2和T3组分别较种植前降低了71.29%、75.75%、76.57%、76.67%(图5)。结果表明:生物炭的施用能

够有效提升矿区酸性农田土壤的pH,改善大豆根系环境CEC和有机质含量,改善大豆生长土壤环境。

2.3 生物炭对大豆产量及As、Pb含量的影响

生物炭施用对T1、T2处理组大豆产量增加影响不显著,与T0处理组相比,T3处理组大豆增产9.44倍(表3)。T1、T2中大豆低产状态可能与土壤较低pH($pH<5.00$)和重金属污染胁迫有关,而T3组生物炭施加能够显著提升土壤pH,降低As、Pb有效态含量,缓解重金属胁迫。大豆不同部位As、Pb的富集量存在差异性,根中As、Pb的累积量远高于果实。大豆可食用部位中As含量均低于国家食品安全标准《食品中污染物的限量(GB 2762—2012)》的安全限值,但T1处理组中大豆As含量高于T0处理组(表3)。生物炭施用显著降低大豆对Pb的富集,与T0相比,T3处理组中大豆根部Pb的含量下降54.4%;T0中大豆可食用部位Pb含量的超标倍数为2.40,而T3处理组符合国家食品安全标准,说明T3组生物炭施用量能促进大豆增产并保障大豆产品的安全(表3)。从大豆可食用部位单因素污染指数分析,生物炭施用显著降低大豆可食用部位As、Pb污染指数,且对Pb效果优于As;不同处理组大豆可食用部位污染等级分析可知,T0处理组大豆属重污染等级,T1、T2、T3处理组中大豆污染等级分别为中度污染、轻度污染和安全(表3)。结果表明:T3处理中生物炭能够显著促进大豆增产,并降低大豆可食用部位As、Pb含量,从大豆安全种植的角度考虑,30 t·hm⁻²生物炭用量能够保障该

区域大豆安全种植。

2.4 矿区酸性土壤性质与大豆As、Pb富集的相关性

土壤pH与生物炭施用量呈极显著正相关($P<0.01$)。土壤CEC和有机质含量与生物炭施用量呈显著正相关($P<0.05$),而土壤中As和Pb含量及土壤Pb有效态含量与生物炭施用量呈显著负相关($P<0.05$)(表4)。生物炭的施用能够有效改善土壤基本理化性质,土壤中As和Pb含量及土壤Pb有效态含量显著受pH和有机质含量的影响。大豆As含量与生物炭施用量、土壤pH,以及土壤CEC和有机质含量均没有达到显著水平($P>0.05$);大豆Pb同生物炭施用量、pH、以及土壤CEC和有机质含量呈显著负相关($P<0.05$);大豆Pb的含量与土壤Pb含量以及Pb有效态含量之间呈极显著正相关($P<0.01$)(表4)。相关性

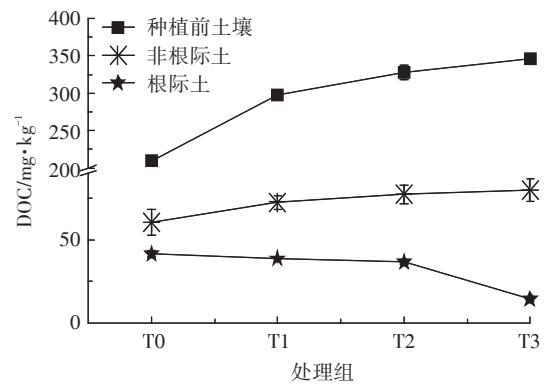


图5 生物炭施用对土壤DOC含量的影响

Figure 5 Effect of biochar application on DOC content in soil

表2 生物炭施用对土壤基本理化性质的影响

Table 2 Effect of biochar application on basic physical and chemical properties of soil

土壤样品	T0			T1			T2			T3		
	种植前	非根际土	大豆根际土	种植前	非根际土	大豆根际土	种植前	非根际土	大豆根际土	种植前	非根际土	大豆根际土
pH	4.02	4.14	4.25	4.30	4.32	4.50	4.80	4.77	4.89	5.12	4.92	5.10
CEC/ cmol·kg ⁻¹	9.64±0.57	9.68±0.35	9.67±0.31	9.71±0.37	9.75±0.24	9.67±0.25	9.87±0.54	9.86±0.45	9.73±0.33	10.11±0.21	10.23±0.37	9.89±0.32
有机质/ g·kg ⁻¹	19.01±1.01	18.92±0.79	18.54±0.92	23.01±0.79	22.56±1.02	21.78±0.36	24.97±0.79	24.79±1.10	24.69±0.92	27.43±0.39	26.17±0.49	25.83±0.72

表3 生物炭对大豆产量及As、Pb含量的影响(n=15)

Table 3 Effect of biochar on soybean yield and As、Pb contents(n=15)

处理组	生物量/g·株 ⁻¹			As/mg·kg ⁻¹		Pb/mg·kg ⁻¹		单项污染指数		综合污染指数	污染等级
	果实	植株	根	根	果实	根	果实	As	Pb		
T0	10.27±1.12	21.20±5.74	2.78±1.01	5.46±0.36	0.14±0.04	132±5.4	0.68±0.09	0.28	3.4	3.87	重污染
T1	15.23±2.05	30.15±4.11	3.15±0.97	5.92±0.24	0.16±0.06	90.6±4.6	0.36±0.05	0.32	1.8	2.09	中度污染
T2	16.00±3.37	35.79±7.81	5.14±0.56	4.24±0.32	0.11±0.05	94.7±4.8	0.34±0.10	0.22	1.7	2.01	轻度污染
T3	107.25±25.76	170.50±45.60	14.37±3.10	4.08±0.38	0.06±0.07	60.2±3.2	0.12±0.04	0.12	0.6	0.70	安全

表4 生物炭施用和各指标之间的相关性

Table 4 The different biochar application rate and the correlation between the indicators

指标	生物炭施 加量	pH	CEC	有机质	大豆 生物量	土壤As 有效态	土壤Pb 有效态	大豆As 富集量	大豆Pb 富集量	土壤中 As含量	土壤中 Pb含量
生物炭施加量	1	0.994**	0.972*	0.988*	0.849	-0.357	-0.963*	-0.861	-0.945*	-0.983*	-0.974*
pH		1	0.972*	0.970*	0.831	-0.451	-0.929*	-0.888	-0.905*	-0.969*	-0.946
CEC			1	0.930	0.935	-0.459	-0.916	-0.947	-0.883	-0.989*	-0.915
有机质				1	0.801	-0.220	-0.985*	-0.773	-0.978*	-0.964*	-0.996**
大豆生物量					1	-0.329	-0.840	-0.903	-0.803	-0.929	-0.807
土壤As有效态						1	0.098	0.688	0.031	0.324	0.138
土壤Pb有效态							1	0.739	0.997**	0.965*	0.996**
大豆As富集量								1	0.685	0.890	0.739
大豆Pb富集量									1	0.942	0.993**
土壤中As含量										1	0.959*
土壤中Pb含量											1

注:*表示在 0.05 水平上相关性显著;**表示在 0.01 水平上相关性极显著;n=15.
Note:*indicates significant correlation at 0.05 level;** indicates significant correlation at 0.01 level;n=15.

分析表明:土壤中As含量以及大豆As含量同生物炭施用量之间并无显著相关性,Pb同生物炭施用量相关性显著。

3 讨论

生物炭加入到重金属污染土壤中,可提供丰富的营养物质和稳定的碳源,缓解土壤营养物质流失,提升土壤CEC含量和土壤保水能力,进而改善作物生长环境,促进作物生长^[8-11]。本研究中,添加生物炭后土壤pH得到显著的提高,明显地改善了重金属污染土壤的酸性环境,这主要源于生物炭本身的碱性(pH=9.57)。生物炭制备过程中会形成碳酸盐和有机酸根^[22-24],同时,生物炭因其本身的高有机质含量,具有稳定芳香环结构的碳,其添加显著提高了土壤的有机质和DOC的含量。大豆种植后,不同生物炭添加水平的土壤中,与种植前比较,土壤有机质含量少量下降,而DOC含量大幅下降,这主要是由于大豆生长过程利用了有机质成分,而DOC含量的下降还与生物炭在土壤的老化过程中对其吸附有关。此外,生物炭因其表面带电荷、丰富的化学官能团、离子交换能力强等特性^[25-26],能够显著提高农田土壤的CEC含量(表2)。

生物炭的添加能显著降低土壤中Pb的有效态含量(图2A)和可交换态含量,且随着生物炭添加量的增大而降低幅度变大。这主要是由于生物炭的添加提高了土壤的pH以及CEC、有机质含量(表2)。土壤pH升高是Pb有效态及可交换态含量降低,并逐渐向

铁锰氧化物结合态和残渣态转化的主要原因。pH能促进Pb在土壤-水体系中的水解平衡,此外,生物炭表面丰富的有机官能团产生特异性络合与金属离子形成金属配合物^[15],生物炭亲水基团促进表面形成水分子簇,使重金属向微孔扩散,减少重金属离子在土壤溶液中溶出^[25]。添加生物炭后,T1组中As的有效态含量升高,而T2、T3则有所下降(图2B),这可能是生物炭的施加提高了土壤有机质含量,改善了土壤结构,促进了土壤微生物活性及群落丰度,而微生物的活动能够促进土壤中As的活化^[27]。随着T2、T3组中生物炭施加量的增大,微生物对As活化影响弱于生物炭对As的固持效应。CaCl₂提取液中,所有处理组中毒性较低的As(V)是As的主要存在形态。与T0组比较,T1中毒性更强的As(Ⅲ)含量提高了5.40%,而T2和T3组As(Ⅲ)含量则下降了17.40%和23.00%,这可能是因为生物炭施用改变了土壤氧化还原电位^[26-27],将As(Ⅲ)氧化成As(V),使得As(Ⅲ)含量的下降,从而可以降低As毒性对大豆的胁迫。

本研究中,生物炭一方面通过改善土壤结构和理化性质,提升土壤质量,促进大豆生长,提高大豆产量;另一方面,生物炭能够降低土壤中As、Pb含量和生物有效性,从而降低大豆对As、Pb的富集,保障其安全种植。此外,还可以通过调节生物炭的施加量而控制As(Ⅲ)和As(V)的比例,减轻As(Ⅲ)对大豆生长的毒性胁迫。因此,生物炭施于土壤能降低大豆可食用部位的单一污染指数和污染等级,提升大豆质量,T3处理组中大豆属于安全等级,说明生物炭能够

保障大豆在矿区酸性农田的安全种植。但是生物炭保障矿区农田安全种植与土壤污染程度以及生物炭的施用量有关,目前关于这一点还未达成共识。生物炭应用于大规模重金属污染农田修复需根据土壤类型、生物炭性质以及土壤污染程度等综合因素考虑制定具体实施方案。

4 结论

(1)生物炭施用极显著提升土壤pH($P<0.01$)、CEC以及有机质含量,从而改善土壤环境,降低土壤污染对作物的毒害效应,促进作物生长,增加产量。土壤As、Pb含量以及有效态与pH值呈显著负相关关系($P<0.05$),大豆中Pb的含量与生物炭施用量之间呈显著负相关关系($P<0.05$)。

(2)生物炭的施用显著降低矿区农田土壤As、Pb含量及Pb的有效态含量($P<0.05$),促进其在土壤中向稳定化形态转化,从根本上降低土壤污染风险,保障大豆的生长。 $30\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 生物炭的施用量能保障矿区农田大豆的安全种植。

参考文献:

- [1] 王其枫,王富华,孙芳芳,等. 广东韶关主要矿区周边农田土壤铅、镉的形态分布及生物有效性研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(6): 1097-1103.
WANG Qi-feng, WANG Fu-hua, SUN Fang-fang, et al. Fractionation and bioavailability of Pb and Cd in agricultural soils around mining area in Shaoguan Guangdong Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(6): 1097-1103.
- [2] 仇荣亮,仇浩,雷梅,等. 矿山及周边地区多金属污染土壤修复研究进展[J]. 农业环境科学学报 2009, 28(6): 1085-1091.
QIU Rong-liang, QIU Hao, LEI Mei, et al. Advances in research on remediation of multi-metal contaminated soil in mine and surrounding area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(6): 1085-1091.
- [3] 张晗,靳青文,黄仁龙,等. 大宝山矿区农田土壤重金属污染及其植物累积特征[J]. 土壤, 2017, 49(1): 141-149.
ZHANG Han, JIN Qing-wen, HUANG Ren-long, et al. Characteristics of heavy metal pollution in agricultural soils and bioaccumulation in plants of Dabaoshan Mine[J]. *Soils*, 2017, 49(1): 141-149.
- [4] 郑佳佳,姜晓,张晓军. 广东大宝山矿区周围土壤重金属污染状况评价[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(11): 137-139.
ZHENG Jia-jia, JIANG Xiao, ZHANG Xiao-jun. Pollution assessment of heavy metals in soil around Dabaoshan polymetallic ore deposit[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 31(11): 137-139.
- [5] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势[J]. 化学进展, 2009, 21(2): 558-565.
LUO Yong-ming. Current research and development in soil remediation technologies[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2): 558-565.
- [6] Lehmann J. A handful of carbon[J]. *Nature*, 2007, 447(7141): 143-144.
- [7] Gerard C, Zofia K, Stavros K, et al. Relations between environmental black carbon sorption and geochemical sorbent characteristics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3632.
- [8] Rees F, Simonnot M O, Morel J L. Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase[J]. *European Journal of Soil Science*, 2014, 65(1): 149-161.
- [9] Song X D, Xue X Y, Chen D Z, et al. Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation[J]. *Chemosphere*, 2014, 109: 213-220.
- [10] Sun J, Lian F, Liu Z, et al. Biochars derived from various crop straws: Characterization and Cd(II) removal potential[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2014, 106(2): 226.
- [11] Xu D, Zhao Y, Zhou H, et al. Effects of biochar amendment on relieving cadmium stress and reducing cadmium accumulation in pepper[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 23(12): 12323-12331.
- [12] 侯艳伟,池海峰,毕丽君. 生物炭施用对矿区污染农田土壤上油菜生长和重金属富集的影响[J]. 生态环境学报, 2014, 23(6): 1057-1063.
HOU Yan-wei, CHI Hai-feng, BI Li-jun. Effects of biochar application on growth and typical metal accumulation of rape in mining contaminated soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(6): 1057-1063.
- [13] GB 15618—2018. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S]. 北京:国家市场监督管理总局, 2018.
GB 15618—2018. Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of agricultural land[S]. Beijing: State Market Supervisory Authority, 2018.
- [14] 李发生. 土壤污染防治行动计划[J]. 农村实用技术, 2016, 1(10): 12-13.
LI Fa-sheng. Action plan of soil pollution prevention and control[J]. *Petroleum & Petrochemical Energy Saving and Emission Reduction*, 2016, 1(10): 12-13.
- [15] 林宁,张晗,贾珍珍,等. 不同生物质来源生物炭对Pb(II)的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5): 992-998.
LIN Ning, ZHANG Han, JIA Zhen-zhen, et al. Adsorption of Pb(II) by biochars derived from three types of biomass[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(5): 992-998.
- [16] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业出版社, 2000.
LU Ru-kun. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [17] Schiff S L, Aravena R, Trumbore S E, et al. Export of DOC from forested catchments on the precambrian shield of central ontario: Clues from ^{13}C and ^{14}C [J]. *Biogeochemistry*, 1997, 36(1): 43-65.
- [18] Zornoza R, ÁFaz, Carmona D M. Carbon mineralization, microbial activity and metal dynamics in tailing ponds amended with pig slurry

- and marble waste[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(10):2606-2613.
- [19] 杨莉丽, 李娜, 张德强, 等. 氢化物发生-原子吸收光谱法测定中药中砷(Ⅲ)和砷(Ⅴ)[J]. *分析科学学报*, 2004, 20(5):483-485.
- YANG Li-li, LI Na, ZHANG De-qiang, et al. Speciation analysis of arsenic in traditional Chinese medicine by hydride generation-atomic absorption spectrometry[J]. *Journal of Analytical Science*, 2004, 20(5):483-485.
- [20] 吴永宁. 食品中污染物限量[M]. 北京:中国标准出版社, 2005.
- WU Yong-ning. Limit of contaminants in foods[M]. Beijing:China Standard Press, 2005.
- [21] Gašiorek M, Kowalska J, Mazurek R, et al. Comprehensive assessment of heavy metal pollution in topsoil of historical urban park on an example of the Planty Park in Krakow(Poland)[J]. *Chemosphere*, 2017, 179: 148-158.
- [22] Glaser B, Haumaier L, Guggenberger G, et al. The "Terra Preta" phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics[J]. *Die Naturwissenschaften*, 2001, 88(1):37-41.
- [23] Khan S, Chao C, Waqas M, et al. Sewage sludge biochar influence upon rice(*Oryza sativa* L.) yield, metal bioaccumulation and greenhouse gas emissions from acidic paddy soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15):8624.
- [24] Novak J M, Busscher W J, Laird D L, et al. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil[J]. *Soil Science*, 2009, 174(2):105-112.
- [25] 刘阿梅. 生物炭对植物生长发育及镉吸收的影响[D]. 湘潭:湖南科技大学, 2013.
- LIU A-mei. Effects of biochar on plant growth and uptake of heavy metal cadmium[D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2013.
- [26] 于志红. 锰氧化物-生物炭复合材料对砷的生物有效性的影响[D]. 北京:中国农业科学院, 2015.
- YU Zhi-hong. Effects of biochar-manganese oxide composite on bio-availability of arsenic[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2015.
- [27] 钟松雄, 尹光彩, 何宏飞, 等. 不同铁矿物对水稻土砷的稳定化效果及机制[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(5):1931-1938.
- ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, HE Hong-fei, et al. Stabilization effect of arsenic by different iron minerals in paddy soils and the related mechanism[J]. *Acta Scientiae Circumstiae*, 2017, 37(5):1931-1938.