

两种生物炭对污染土壤铜有效性的影响

王晓琦¹, 唐 琦², 黄一帆³, 林丽娜¹, 邹洪涛¹, 宋正国^{3*}

(1.沈阳农业大学土地与环境学院, 辽宁 沈阳 110866; 2.东北农业大学资源与环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150030; 3.农业部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘 要:采用盆栽试验,探究了添加不同比例(0, 1%, 2%, 4%)玉米秸秆炭和商陆根生物炭对铜污染红壤中小油菜生长与铜有效性的影响。结果表明,与对照相比,添加两种生物炭均能够增加铜污染红壤上小油菜的生物量。在低铜污染水平下,4%玉米炭和商陆炭处理小油菜生物量分别增加了 21.2 倍和 67.9 倍;高铜污染水平下,4%玉米炭和商陆炭处理小油菜生物量分别增加了 8.6 倍和 109.6 倍。商陆炭的添加能够显著提高土壤 pH 值,在低铜污染水平下,商陆炭处理土壤 pH 值升高了 0.4~1.66 个单位,较玉米炭处理土壤 pH 值多升高了 0.25~1.35 个单位;在高铜污染下,商陆炭处理土壤 pH 值升高了 0.33~1.52 个单位,较玉米炭土壤 pH 值多升高了 0.3~1.25 个单位。向污染土壤中添加两种生物炭均能够显著降低土壤有效态铜的含量。其中,在低铜污染土壤中,4%玉米炭和商陆炭处理土壤有效态铜含量分别降低了 21.9%和 45.2%;在高铜污染土壤中,4%玉米炭和商陆炭处理土壤有效态铜含量分别降低了 41.9%和 53.8%。两种生物炭均能够显著降低小油菜铜累积量,向低铜污染土壤中添加 4%的玉米炭和商陆炭,小油菜地上部铜含量下降了 21.2%、67.8%。高污染土壤中添加 4%的玉米炭和商陆炭小油菜地上部铜含量下降了 19.9%、66.8%。两种生物炭均可以改良红壤的酸度,降低土壤铜有效性,并提高小油菜的生物量,降低小油菜铜累积量,但是商陆炭的效果更为明显。

关键词:生物炭;铜污染土壤;生物有效性;土壤有效态铜

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2016)04-0361-08

doi: 10.13254/j.jare.2016.0123

引用格式:

王晓琦, 唐 琦, 黄一帆, 等. 两种生物炭对污染土壤铜有效性的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(4): 361-368.

WANG Xiao-qi, TANG Qi, HUANG Yi-fan, et al. Effects of Two Kinds of Biochars on Soil Cu Availability in Contaminated Soil[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33(4): 361-368.

Effects of Two Kinds of Biochars on Soil Cu Availability in Contaminated Soil

WANG Xiao-qi¹, TANG Qi², HUANG Yi-fan³, LIN Li-na¹, ZOU Hong-tao¹, SONG Zheng-guo^{3*}

(1.Department of Soil and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China; 2. College of Resource and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China; 3.Institute of Environmental Protection, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: This paper is aimed to research the impacts of different biochars (0, 1%, 2%, 4%), including maize biochar and phytolacca root biochar, on rape growth and the soil Cu availability in the Cu-contaminated red soil via a series of pot experiments. The results showed that, compared with the control, the addition of two kinds of biochars could increase the biomass of the rape. In low Cu-contaminated red soil, added 4% maize biochar and phytolacca root biochar increased the biomass by 21.2 times and 67.9 times; however, the biomass were increased by 8.6 times and 109.6 times under high Cu-contaminated soil. The addition of phytolacca root biochar could increase the soil pH significantly, which has been increased by 0.4~1.6 units with the addition of phytolacca root biochar in low Cu-contaminated red soil, and it had 0.25~1.35 units more than that with maize biochar; In high Cu-contaminated red soil, with the addition of phytolacca root biochar, soil pH was increased by 0.33~1.52 units, which was 0.3~1.25 units higher than maize biochar. There was a significant effect on reducing the soil Cu availability with the addition of the two biochars. Among them, 4% addition of maize biochar and phytolacca root biochar could reduce soil available Cu content by 21.9% and 45.2% in low Cu-contaminated soil, however, it was decreased by 41.9% and 53.8% in high Cu-contaminated soil. Both of the two biochars were able to reduce the Cu accumulation in rape, where there was a decrease by 21.2% and 67.8% with

收稿日期:2016-05-10

基金项目:国家自然科学基金项目(41243136);天津市应用基础与前沿技术研究计划项目(15JCZDJC33900)

作者简介:王晓琦(1990—),女,硕士研究生,从事污染土壤的生物化学修复研究。E-mail:xiaoqi914879173@126.com

***通信作者:**宋正国 E-mail:forestman1218@163.com

the addition of 4% maize biochar and phytolacca root biochar under low Cu-contaminated soil, and it was decreased by 19.9% and 66.8% in high Cu-contaminated soil respectively. Both of the biochars could ameliorate the acidity and Cu availability in the red soil, enhance the biomass of the rape and reduce the Cu accumulation in rape, but phytolacca root biochar had more effective influence than maize biochar.

Keywords: biochar; Cu-contaminated soil; bioavailability; soil available Cu

铜是植物必需的微量元素之一,适量的铜可以促进植物的生长和发育^[1],但铜过量也会对植物有很高的毒性,致使植物体内代谢紊乱,影响植物的品质和产量^[2-5]。有研究表明,当铜浓度高于 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,小白菜的生物量明显下降^[6]。当铜浓度在 $50 \sim 800 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的污染水平时,油菜幼苗的鲜重等一系列指标呈逐渐下降的趋势^[7]。土壤重金属污染具有持久性,难以去除或者降解的特点。因此,许多技术被用来修复重金属污染土壤,包括物理修复^[8]、化学修复^[9]、电动修复^[10]、生物修复^[11-12]以及其他复合修复技术^[13]。这些修复方法能够在一定程度上降低重金属的移动性和生物有效性,但是却也存在破坏土壤性质,造成二次污染等问题^[14]。而化学固定/钝化技术因其在土壤原位中进行,具有修复速率快、成本低、周期短、操作简单等优点而被广泛应用^[15-16]。

生物炭具有含碳量高、孔状结构丰富和较大的比表面积等特性,这些特性使它拥有较强的吸附能力,并被广泛的应用于农业、生态修复以及环境保护等领域。生物炭在农业领域上的应用主要是作为改良剂来增加土壤肥力以促进作物的生长和产量的提高^[17-18]。Chintala 等^[19]研究在酸性土壤和碱性土壤中分别加入玉米秸秆炭、松木炭和柳枝稷炭,3 种生物炭都可不同程度地增加酸性土壤的 pH 值,并且随着用量的增加 pH 值呈上升趋势。Fellet 等^[20]通过向含重金属的尾矿中添加 0~10% 的果木枝条生物炭,发现生物炭的施用量越高,土壤可溶出的 Cd、Pb、Zn 越少。Xu 等^[21]通过向受 Cu、Pb、Cr 污染的土壤中添加花生壳生物炭和油菜秸秆生物炭,发现生物炭增加了土壤对 Cu、Pb、Cr 的吸附能力。张振宇^[22]通过向重金属镉污染土壤中施入不同的生物炭量发现,生物炭可以消减水稻地上不同部位的镉积累量。此外,生物炭作为一种廉价的强力吸附材料,应用于原位修复污染土壤,如对 Cu、Cd、As 等重金属污染的修复,也是目前环境保护的研究热点。常见的用于污染修复生物炭有作物秸

秆炭、竹炭、稻壳炭,也有一些动物粪便烧制的生物炭^[23-25],但是对于利用商陆炭修复土壤重金属污染的文章还鲜有见报。有研究表明,经锰氧化物改性过后的生物炭能够显著降低红壤中铜有效性^[26],而商陆是一种锰超积累植物,并且污染矿区中的超积累植物利用过后并未有相应的后续处理。因此,本文选取产量较大的玉米秸秆和采自锰污染矿区的植物商陆,并将其根制成生物炭,向铜污染土壤中施加两种生物炭以探究其对于铜污染土壤中小油菜生物量、重金属累积量、土壤 pH 值、以及土壤有效态铜含量的影响,以期寻找一种高效治理土壤重金属污染的材料并为蔬菜安全生产提供依据和参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自江西鹰潭农田 ($28^{\circ}15'37.87''\text{N}$, $117^{\circ}04'14.02''\text{E}$),为 0~20 cm 耕层的红壤,黏土矿物以高岭石为主,并含有较多的氧化铁和氧化铝。土壤风干,过 1 mm 尼龙筛以备用。红壤的基本理化性质见表 1。具体测定方法参见土壤农业化学分析方法^[27]。向土壤中添加外源铜水平分别为 50、100 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,采用逐步稀释法向土壤中添加硝酸铜溶液,并保持土壤水分在田间持水量的 60%~70%,在室温避光条件下平衡培养 8 周,风干混匀后,备用。

供试蔬菜品种为四月慢小油菜 (*Brassica campestris*, L var Communis),购自天津市种子分公司。

供试生物炭为商陆根源生物炭、玉米源生物炭,以下简称商陆炭、玉米炭。将商陆根和玉米秸秆磨碎过筛,在马弗炉内,在 $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 氮气流速保护下 600°C 热解 2 h,冷却至室温后过 100 目筛备用。玉米炭、商陆炭的性质见表 2。

1.2 试验设计

试验于 2015 年 5—7 月在农业部环境保护科研监测所的玻璃温室内进行。

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested soil

基本性质	pH 值	CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	黏粒/%	游离铝/%	有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	全氮/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	全磷/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	速效钾/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	全铜/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
红壤土	4.51	4.9	38.3	24.5	14.9	0.54	0.44	70	31.35

表 2 玉米源生物炭和商陆根源生物炭基本理化性质
Table 2 Physicochemical characteristics of maize biochar and phytolacca root biochar composite

生物炭 Biochar	灰分/% Ash	挥发性物质/% Volatile matter	锰/% Mn	铅/% Pb	镉/% Cd	氮/% N	碳/% C	氮/% N	磷/% P	钾/% K	氧/% O	氢/% H	pH 值
玉米炭	10.17	9.32	—	—	—	0.80	85.26	0.80	—	4.07	5.16	1.75	10.39
商陆炭	12.60	9.26	1.23	0.006	0.001	0.68	83.00	0.68	—	3.92	6.90	1.63	10.45

注:“—”代表未检测出。
Note:“—”means it haven't been detected.

采用盆栽实验。商陆炭和玉米炭的施配比例为 0、1%(W/W)、2%(W/W)、4%(W/W),添加尿素、磷酸二氢钾和硫酸钾使各处理氮、磷、钾保持一致,分别为 0.2、0.1、0.2 g·kg⁻¹,充分混匀后将受试土壤分装于高 10 cm、直径 16.7 cm 塑料小桶中,每桶装土 1.0 kg。小油菜于 2015 年 5 月初播种,在生长 15 d 后间苗,每盆留长势均一的苗 3 株,每组试验重复 3 次。小油菜在生长期,按重量法,每日以去离子水补充水分,其他按常规管理。出苗 8 周后收获,测定其相应指标。

1.3 测定方法

小油菜采收后,将土壤取出晾干,并磨碎过 2 mm 筛备用。土壤样品的基本理化性质按常规方法测定^[27]。土壤 pH 值以电位测定法测定,土水比为 1:2.5。土壤 EDTA 可提取态 Cu 含量测定:称取 5.00 g 土壤于小塑料瓶中,加入 25 mL 0.05 mol·L⁻¹ EDTA-2Na 盐溶液,置于 SKY-2102C 往复振荡器中 180 r·min⁻¹ 振荡 2 h。经过滤后,用 Zeenit 700 原子吸收测定滤液中 Cu 的含量。

植物样品的 Cu 含量测定:称取 0.250 0 g 经粉碎处理的植物地上部样品于微波消解罐中,加入 7.0 mL 硝酸,浸泡 0.5 h,然后加入 1.0 mL 过氧化氢,拧上罐盖,进行微波消解。消解后取出消解罐,置于智能控制电加热器上赶酸至近干,将管中溶液转移至 25 mL 容量瓶中,定容、过滤后,用原子吸收测定 Cu 含量。

1.4 数据处理

数据分析处理采用软件 Excel 2010 和 SPSS 19.0 软件进行数据处理,利用新复极差法(Duncan 法)检验不同处理之间的差异显著性(P<0.05)。作图采用软件 Origin 8.6 处理。

2 结果与分析

2.1 不同炭处理对小油菜生物量的影响

由表 3 可以看出,不同生物炭类型、不同炭添加量之间差异达到显著性水平。在未受铜污染的空白土壤中,小油菜涨势较弱,添加生物炭后可明显增加小油菜的生物量,且随着添加量的增加而增大。4%的玉

米炭和商陆炭处理的小油菜生物量较对照分别增加了 15.4 倍和 20.9 倍;低铜和高铜污染水平下的趋势与空白组相似,未添加生物炭的土壤中的小油菜植株矮小,叶片泛白,受到严重的抑制。其中在低铜污染下,4%玉米炭和商陆炭处理小油菜生物量较对照处理分别提高 21.2 倍和 67.9 倍,但在高铜污染下,玉米炭处理小油菜的生物量的增加并不显著,4%玉米炭处理小油菜生物量较对照增加了 8.6 倍,而 4%商陆炭处理小油菜的生物量较对照增加了 109.6 倍,可见两种生物炭均能够增加小油菜的生物量,但商陆炭的效果更好。

2.2 不同炭对土壤 pH 值的影响

添加生物炭对土壤的 pH 值影响见图 1。与空白相比,添加生物炭会显著增加土壤的 pH 值,并且随着生物炭用量的增加而递增。但是玉米炭的添加对于对照组中土壤 pH 值的增加效果并不显著,玉米炭处理土壤 pH 值升高了 0.09~0.32,商陆炭处理增加了 0.37~1.53 个单位;低铜处理中玉米炭处理土壤 pH 值增加了 0.15~0.31 个单位,商陆炭处理增加了 0.4~1.66 个单位;高铜污染土壤中玉米炭处理土壤 pH 值增加了 0.03~0.27 个单位,商陆炭处理增加了 0.33~1.52 个单位。其中,低污染土壤 pH 值高于空白水平,高污染土壤中 pH 值低于空白水平。

2.3 不同炭处理对土壤有效态铜含量的影响

由图 2 可以看出,两种生物炭的添加均会降低土壤有效态铜的含量。在对照中添加生物炭对土壤有效态铜含量的影响不明显。在低铜处理中,玉米炭处理土壤有效态铜含量下降 11.6%~21.9%,商陆炭处理的土壤有效态铜含量下降 27.5%~45.2%。在高铜污染中,玉米炭处理土壤有效态铜含量降低 9.5%~41.9%,商陆炭处理的土壤有效态铜含量下降了 39.2%~53.8%。添加商陆炭土壤有效态铜含量显著低于玉米炭。

2.4 不同炭处理对小油菜地上部铜含量的影响

图 3 为收获后的小油菜地上部铜累积量随外源铜以及生物炭添加的变化趋势。由图 3 可以看出,向

表 3 不同生物炭处理对油菜生物量的影响

Table 3 Effects of different biochar treatments on biomass of rape

铜污染程度	炭种类	炭添加量/%	叶重/g	根重/g	生物量/g
空白	对照	0	0.22 ± 0.01d	0.11 ± 0.02d	0.33 ± 0.02d
		1	1.42 ± 0.55c	0.20 ± 0.08cd	1.62 ± 0.62c
		2	3.81 ± 0.45b	0.35 ± 0.07bc	4.16 ± 0.48b
		4	4.63 ± 0.56b	0.45 ± 0.04ab	5.08 ± 0.59b
	商陆炭	1	3.82 ± 0.14b	0.46 ± 0.10ab	4.28 ± 0.19b
		2	5.90 ± 0.57a	0.55 ± 0.15a	6.44 ± 0.72a
		4	6.34 ± 0.40a	0.57 ± 0.08a	6.91 ± 0.32a
低污染 50 mg·kg ⁻¹	对照	0	0.11 ± 0.00g	0.03 ± 0.00c	0.13 ± 0.00g
		1	0.85 ± 0.01f	0.11 ± 0.02bc	0.96 ± 0.02f
		2	1.53 ± 0.34e	0.17 ± 0.03bc	1.70 ± 0.37e
		4	2.60 ± 0.34d	0.29 ± 0.06bc	2.89 ± 0.40d
	商陆炭	1	3.36 ± 0.25c	0.20 ± 0.49bc	3.56 ± 0.57c
		2	5.59 ± 0.31b	0.59 ± 0.61ab	6.18 ± 0.31b
		4	8.33 ± 0.19a	0.63 ± 0.08a	8.96 ± 0.11a
高污染 100 mg·kg ⁻¹	对照	0	0.05 ± 0.00d	0.02 ± 0.00d	0.07 ± 0.01d
		1	0.11 ± 0.03d	0.07 ± 0.01d	0.18 ± 0.04d
		2	0.18 ± 0.01d	0.09 ± 0.01cd	0.27 ± 0.01d
		4	0.47 ± 0.15d	0.13 ± 0.01cd	0.60 ± 0.15d
	商陆炭	1	1.99 ± 0.97c	0.36 ± 0.08c	2.35 ± 1.00c
		2	4.40 ± 0.61b	0.67 ± 0.33b	5.07 ± 0.89b
		4	6.71 ± 1.08a	0.96 ± 0.20a	7.67 ± 1.27a

注:表格中不同字母表示显著性差异($P<0.05$)。

Note: The different letters in the form means there is a significant difference($P<0.05$).

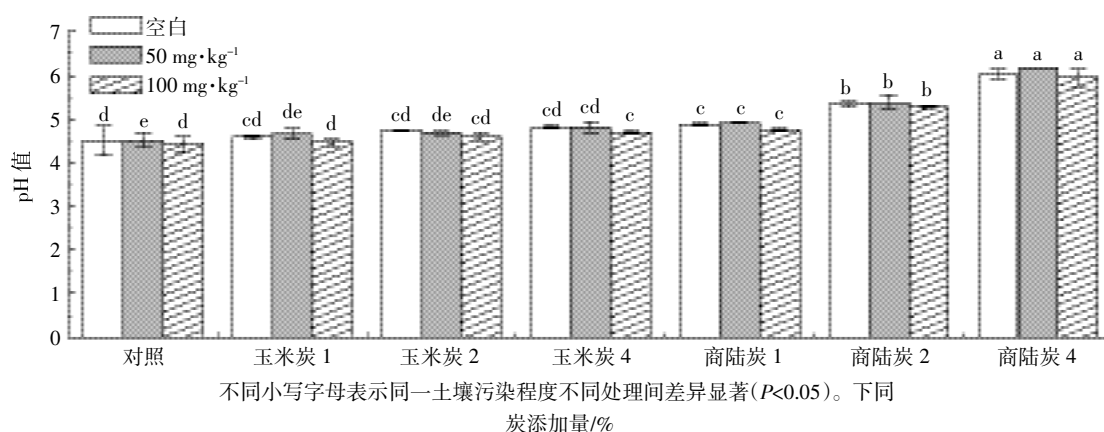


图 1 不同生物炭处理对土壤 pH 值的影响

Figure 1 Effects of different biochar treatments on soil pH value

不同铜污染程度的土壤中添加生物炭后,均能够影响小油菜地上部铜含量。其中,在未受铜污染土壤中,两种生物炭处理的小油菜地上部中铜含量变化并不大;在低铜污染土壤中,1%的玉米炭处理小油菜地上部中铜含量较对照有所增加,但随着玉米炭用量的增加,油菜地上部铜含量下降。商陆炭处理的小油菜铜

累积量随着商陆炭用量的增加显著下降,与对照相比,小油菜地上部铜含量降低了 36.6%~67.8%;在高铜污染土壤中,添加玉米炭的效果并不显著,小油菜地上部铜的含量较对照降低了 7.1%~19.9%,商陆炭能够显著降低油菜地上部的铜含量,较对照降低了 55.6%~66.8%。

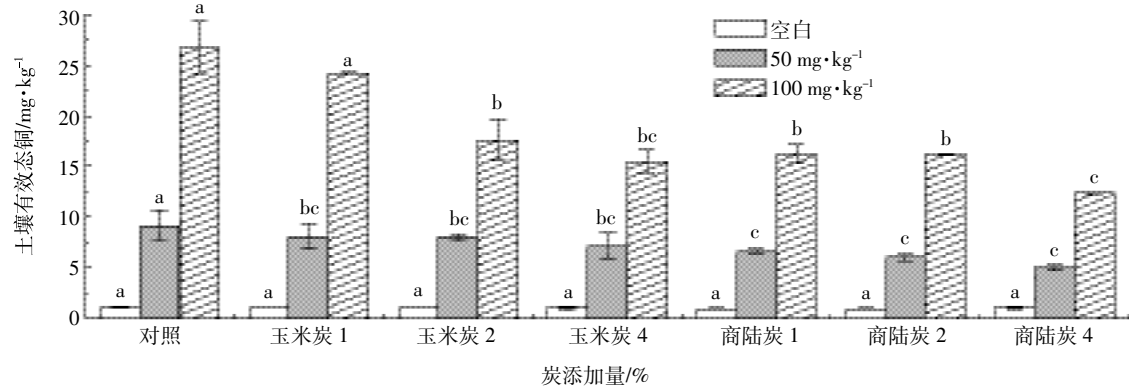


图 2 不同生物炭处理对土壤有效态铜含量的影响

Figure 2 Effects of different biochar treatments on soil available Cu content

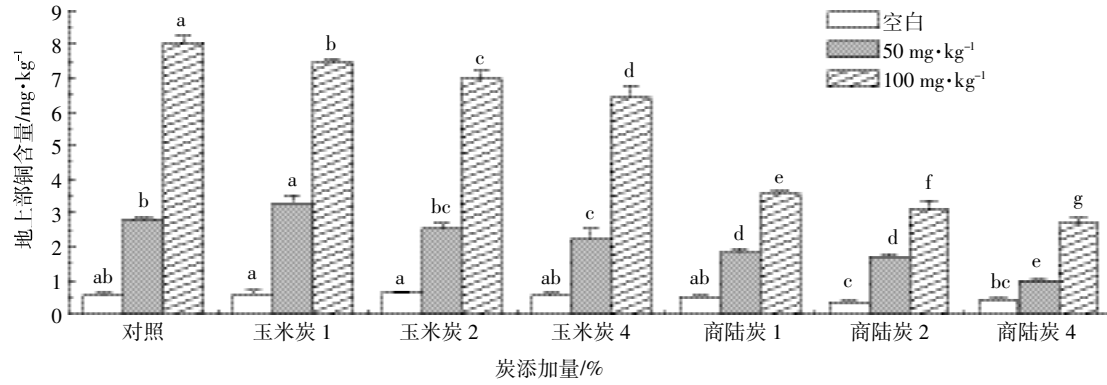


图 3 不同生物炭处理对小油菜地上部铜含量的影响

Figure 3 Effects of different biochar treatments on Cu content of rape above ground

3 讨论

许多研究表明,向土壤添加生物炭可增加作物产量。如 Graber 等^[28]认为施加生物炭能够增加土壤微生物群落,因此提高植物的生物量。王典等^[29]研究发现,向黄棕壤中添加 1%的生物炭可以显著增加油菜籽粒的产量,比对照提高了 114.8%。本试验中,向土壤中施用玉米炭和商陆炭,均能够增加小油菜的生物量,并且随着施用量的增加而递增。空白土壤中小油菜的生物量较低,究其原因,可能是铝离子的作用,影响了小油菜的生长^[30]。由于供试土壤呈酸性($\text{pH} = 4.51$),其盐基饱和度低和铝离子的饱和度较高,可对植物产生铝毒害作用^[31],因此尽管向对照土壤中施加化肥,小油菜生物量仍然很低。向土壤中施加生物炭会提高土壤 pH 值,从而减轻铝毒害作用,因此小油菜的生物量显著增加,这与朱盼等^[32]的研究结果类似,施用生物炭后,烟草株高、茎粗和叶片数目等农艺性状明显改善,生物量显著提高,并能够提高红壤 pH

值,降低其交换性铝含量。生物炭能够促进作物生物量的增加,首先是因为生物炭作为一种土壤改良剂,能够调控土壤营养元素循环,改善土壤肥力^[33-34];其次由于生物炭的特殊结构,能改善微生物环境理化性质,提高微生物活性^[35];第三,由于生物炭具有较大的比表面积和孔隙结构,通过吸附等作用或是通过植物体内的迁移平衡、以及植物与土壤之间的平衡分配,对土壤中的重金属产生一定的稀释作用^[36-37],从而影响了作物的生长。但是也有研究发现生物炭对作物产量的提高并没有作用,Asai 等^[38]向水稻中添加 0~16 $\text{t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的生物炭,发现在低氮水平下,生物炭并没有提高水稻产量。Van 等^[39]在酸性土壤上施加造纸废料烧制的生物炭能够增加小麦和萝卜的生物量,而在碱性土壤上却降低了小麦和萝卜的生物量。在本研究中添加商陆炭的小油菜的生物量显著高于玉米炭,说明生物炭对作物的生长和产量的提高是多方因素综合作用的结果。

生物炭能够提高土壤的 pH 值,除了因为生物炭

中含有一定的碱性物质^[40],通过中和部分土壤酸度,提高土壤 pH 值,还因为土壤的酸碱性是由 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等盐离子所支配,而生物炭中含有丰富的盐离子,这些离子可以降低交换性氢离子和铝离子,从而提高土壤 pH 值^[39]。有研究指出,油菜种子萌发和幼苗生长的最适 pH 值是 6,在该 pH 值下,脂肪酶、蛋白酶和淀粉酶活力均最高,贮存物质分解速度较快^[41]。本文中在未受铜污染的土壤中添加玉米炭和商陆炭土壤 pH 值从 4.50 分别升高到 4.82 和 6.03,在低铜污染水平中和高污染水平下也分别升高到 4.82 和 6.17、4.70 和 5.95,可以看出,向土壤中添加玉米炭和商陆炭都能够提高土壤的 pH 值,而商陆炭的添加能够使土壤 pH 值达到小油菜生长的最佳条件,因而显著增加了小油菜的生物量。黄超等^[42]向红壤中添加生物炭也得到相同的结果。

试验用的商陆是从湘潭锰矿恢复区采集而来,土壤污染主要以锰、铅污染为主。商陆对锰有超富集作用,根部锰含量为 $2\ 000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右,铅的含量为 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,镉含量为 $0.95\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。制成生物炭后,锰的含量为 1.23%,铅、镉含量分别为 $64.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $5.86\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。因此,按 4% 的生物炭用量计算,每公斤土施用 40 g 生物炭会带进 2.57 mg 铅、0.23 mg 镉,施用到土壤中的铅镉含量很低,可以忽略不计。向土壤中添加两种生物炭均能够降低土壤有效态铜的含量以及植物体内的铜累积量,并且随着生物炭用量的增加下降幅度增大。其中,在未受铜污染红壤中,加入生物炭,通过缓解红壤铝毒效应,促进小油菜的生长;而在铜污染红壤上,施入生物炭,不仅缓解了铝毒毒害作用,更为重要的是,施用生物炭后,提高了土壤 pH 值。土壤 pH 值是影响土壤铜有效性的重要因素之一^[43],对铜在土壤中的行为变化起主要作用^[44]。由于生物炭提高了土壤 pH 值,一方面可以促使重金属降低小油菜对铜的吸收,缓解铜离子对小油菜的毒害离子形成碳酸盐或磷酸盐等沉淀,或者是增加了土壤中某些活性位点,不仅降低重金属离子的活性,减轻了有害的重金属元素对作物的毒害作用,还能够增加植物对有益营养元素的摄取,从而促进植株的生长。另一方面,生物炭表面的官能团也可以和重金属离子结合形成络合物,降低了植物对重金属的富集程度^[45-47],这与匡崇婷等^[48]在铜、锌污染的红壤水稻土施用生物炭的研究结果一致。唐行灿等^[49]通过向外源铜污染土壤施加生物炭后,也发现土壤铜形态发生钝化,并且小白菜可食用部分铜含量显著下降。而商陆炭的效果显

著好于玉米炭,这可能是因为商陆炭富含锰元素,并与氧元素结合形成锰氧化物,从而降低了红壤中铜的有效性以铜在植物体内的累积。

4 结论

(1)两种生物炭均能够促进小油菜的生长,增加小油菜的生物量,而商陆炭的效果显著好于玉米炭。其中,向低铜污染水平的红壤中施加 4% 的玉米炭和商陆炭,小油菜生物量较对照处理分别增加了 21.2 倍和 67.9 倍;向高铜污染水平的土壤中施加玉米炭效果并不显著,而 4% 商陆炭处理小油菜生物量较对照增加了 109.6 倍。

(2)两种生物炭均能够不同程度的增加土壤 pH 值,并使铜形态钝化,降低土壤有效态铜的含量。其中,在高污染水平土壤上添加 4% 的玉米炭和商陆炭土壤 pH 值分别增加了 0.27、1.52 个单位,土壤有效态铜含量分别下降了 41.9%、53.8%。可以看出,商陆炭的效果显著好于玉米炭。

(3)两种生物炭均能够降低铜在小油菜体内的累积量。其中,在高铜污染土壤中,添加玉米炭的效果并不显著,而商陆炭能够显著降低油菜地上部铜的含量,较对照降低了 55.6%~66.8%。

(4)综合来看,商陆炭对于铜污染土壤的修复以及植物生长具有较好的效果,因此,可以将商陆炭作为一种土壤改良剂,尝试进行大田试验来进一步研究。

参考文献:

- [1] Wang S N, Jiang L Z, Li Y, et al. Optimization on aqueous enzymatic extraction conditions of pine seed protein by response surface method[J]. *Procedia Engineering*, 2011, 15(6): 4956-4966.
- [2] 王友保,刘登义. Cu, As 及其复合污染对小麦生理生态指标的影响[J]. *应用生态学报*, 2001, 12(5): 773-776.
WANG You-bao, LIU Deng-yi. Effect of Cu, As and their combination pollution on eco-physiological index of wheat[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2001, 12(5): 773-776. (in Chinese)
- [3] 苏流坤,袁焕祥. 土壤中铜、砷等对水稻生长发育影响的研究[J]. *热带亚热带土壤科学*, 1997, 6(3): 194-197.
SU Liu-kun, YUAN Huan-xiang. Effect of Cu and As on growth of rice [J]. *Tropical and Subtropical Soil Science*, 1997, 6(3): 194-197. (in Chinese)
- [4] Chen C T, Chen L M, Lin C C, et al. Regulation of proline accumulation in detached rice leaves exposed to excess copper[J]. *Plant Sci*, 2001, 160(2): 283-290.
- [5] Wójcik M, Tukiendorf A. Response of wild type of *Arabidopsis thaliana* to copper stress[J]. *Biologia Plantarum*, 2003, 46(1): 79-84.

- [6] 贾月慧, 张 泽, 李小凡, 等. 不同浓度 Cu 对小白菜生理生化特性的影响[J]. 中国农学通报, 2014, 30(1):209-214.
JIA Yue-hui, ZHANG Ze, LI Xiao-fan, et al. The effects of Cu treatment on the physiological and biochemical characters of *Brassica campestris* ssp. *Chinensis* [J]. *Chinese Agriculture Science Bulletin*, 2014, 30(1): 209-214. (in Chinese)
- [7] 刘春艳. Cu、Cd 单一及复合污染对油菜生长发育的影响[D]. 芜湖: 安徽师范大学, 2012.
LIU Chun-yan. Effects of single and combined pollution of Cu and Cd on the growth of *Brassica napus* L [D]. Wuhu: Anhui Normal University, 2012. (in Chinese)
- [8] Bodocsi A, Rumer R R, Ryan M E. Barrier containment technologies for environmental remediation applications[J]. *John Wiley*, 1995(1): 256.
- [9] Querol X, Alastuey A, Moreno N, et al. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(2): 171-180.
- [10] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation[J]. *Engineering Geology*, 2001, 60(1-4): 193-207.
- [11] Lovley D R, Coates J D. Bioremediation of metal contamination[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 1997, 8(3): 285-289.
- [12] Gavrilescu M. Removal of heavy metals from the environment by biosorption[J]. *Engineering in Life Sciences*, 2004, 4(3):219-232.
- [13] Zhou D M, Hao X Z, Wang Y J, et al. Copper and Zn uptake by radish and pakchoi as affected by application of livestock and poultry manures [J]. *Chemosphere*, 2005, 59(2): 167-175.
- [14] 黄益宗, 郝晓伟, 雷 鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409-417.
HUANG Yi-zong, HAO Xiao-wei, LEI Ming, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals -contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 409-417. (in Chinese)
- [15] 赵述华, 陈志良, 张太平, 等. 重金属污染土壤的固化/稳定化处理技术研究进展[J]. 土壤通报, 2013, 44(6): 1531-1536.
ZHAO Shu-hua, CHEN Zhi-liang, ZHANG Tai-ping, et al. Advances in solidification/stabilization technology treatment of heavy metals in contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44(6): 1531-1536. (in Chinese)
- [16] 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 Xin-de, WEI Xiao-xin, DAI Ge-lian, 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)
- [17] Laird D A, Fleming P, Davids D D, et al. Impact of biochar amendment on the quality of a typical Midwestern agricultural soil[J]. *Geoderma*, 2010, 158(3-4): 443-449.
- [18] Steiner C, Garcia M, Zech W. Effects of charcoal as slow release nutrient carrier on N-P-K dynamics and soil microbial population: Pot experiments with ferralsol substrate[J]. *Amazonian Dark Earths Wim Sombroeks Vision*, 2009: 325-338.
- [19] Chintala R, Schumacher T E, McDonald L M, et al. Phosphorus sorption and availability from biochars and soil-biochar mixtures[J]. *Clean - Soil, Air, Water*, 2014, 42(5):626-634.
- [20] Fellet G, Marchiol L, DelleVedove G, et al. Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(9): 1262-1267.
- [21] Xu R, Zhao A, Masud M M. Effect of biochars on adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by an Oxisol from Hainan, China[M]//Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment, Springer Netherlands, 2013: 983-987.
- [22] 张振宇. 生物炭对稻田土壤镉生物有效性的影响研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2013.
ZHANG Zhen-yu. Effect of biochar on cadmium bio-availability in paddy soil[D]. Shenyang: Shenyang Agriculture University, 2013. (in Chinese)
- [23] 刘玉学, 刘 微, 吴伟祥. 土壤生物炭环境行为与环境效应[J]. 应用生态学报, 2009, 20(4): 977-982.
LIU Yu-xue, LIU Wei, WU Wei-xiang. Environmental behavior and effect of biomass-derived black carbon in soil: A review [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(4): 977-982. (in Chinese)
- [24] 张东升, 江泽慧, 任海青, 等. 竹炭微观构造形貌表征[J]. 竹子研究汇刊, 2006, 25(4):1-8.
ZHANG Dong-sheng, JIANG Ze-hui, REN Hai-qing, et al. Characterization of the micro-structure of bamboo charcoal[J]. *Journal of Bamboo Research*, 2006, 25(4):1-8. (in Chinese)
- [25] Cao X, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14): 5222-5228.
- [26] 于志红, 谢丽坤, 刘 爽, 等. 生物炭-锰氧化物复合材料对红壤吸附铜特性的影响[J]. 生态环境学报, 2014, 23(5):897-903.
YU Zhi-hong, XIE Li-kun, LIU Shuang, et al. Effects of biochar-manganese oxides composite on adsorption characteristics of Cu in red soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(5): 897-903. (in Chinese)
- [27] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学出版社, 2000:188-195.
LU Ru-kun. Analytical methods of soil agrochemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000:188-195. (in Chinese)
- [28] Graber E R, Harel Y M, Kolton M, et al. Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media[J]. *Plant and Soil*, 2010, 337(1-2): 481-496.
- [29] 王 典, 张 祥, 朱 盼, 等. 添加生物炭对黄棕壤和红壤上油菜生长的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2014(3): 63-67.
WANG Dian, ZHANG Xiang, ZHU Pan, et al. The effect of biochar on rape growth in yellow brown soil and red soil[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2014(3): 63-67. (in Chinese)
- [30] Kochian L V, Hoekenga O A, Pineros M A. How do crop plants tolerate acid soils? Mechanisms of aluminum tolerance and phosphorus efficiency[J]. *Annual Review of Plant Biology*, 2004, 55(1):459-493.
- [31] 鲁如坤, 时正元. 退化红壤肥力障碍特征及重建措施 I. 退化状况

- 评价及酸害纠正措施[J]. 土壤, 2000, 32(4): 198-201.
- LU Ru-kun, SHI Zheng-yuan. Degraded red soil fertility and reconstruction measures. I. Degradation and acidity corrective measures[J]. *Soil*, 2000, 32(4): 198-201. (in Chinese)
- [32] 朱 盼, 应介官, 彭抒昂, 等. 生物炭和石灰对红壤理化性质及烟草苗期生长影响的差异[J]. 农业资源与环境学报, 2015, 32(6): 590-595.
- ZHU Pan, YING Jie-guan, PENG Shu-ang, et al. Effects of biochar and lime on soil physicochemical properties and tobacco seedling growth in red soil[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2015, 32(6): 590-595. (in Chinese)
- [33] 张文玲, 李桂花, 高卫东. 生物炭对土壤性状和作物产量的影响[J]. 中国农学通报, 2009, 25(17): 153-157.
- ZHANG Wen-ling, LI Gui-hua, GAO Wei-dong. Effect of biomass charcoal on soil character and crop yield[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2009, 25(17): 153-157. (in Chinese)
- [34] Laird D A, Brown R C, Amonette J E, et al. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2009, 3(5): 547-562.
- [35] 李 力, 刘 娅, 陆宇超, 等. 生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(8): 1411-1421.
- LI Li, LIU Ya, LU Yu-chao, et al. Review on environmental effects and applications of biochar [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(8): 1411-1421. (in Chinese)
- [36] Bhogal A, Nicholson F A, Chambers B J. Organic carbon additions: Effects on soil bio-physical and physico-chemical properties[J]. *European Journal of Soil Science*, 2009, 60(2): 276-286.
- [37] 朱桂芬, 王学锋. 重金属 Cd, Pb, Zn 在油麦菜中的富集和分布[J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2004, 32(4): 66-69.
- ZHU Gui-fen, WANG Xue-feng. Distribution and enrichment of heavy-metals of Cd, Pb and Zn in greengrocery [J]. *Journal of Henan Normal University(Natural Science)*, 2004, 32(4): 66-69. (in Chinese)
- [38] Asai H, Samson B K, Stephan H M, et al. Biochar amendment techniques for upland rice production in Northern Laos: 1. Soil physical properties, leaf SPAD and grain yield[J]. *Field Crops Research*, 2009, 111(1): 81-84.
- [39] Van Zwieten L, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility [J]. *Plant and Soil*, 2010, 327(1-2): 235-246.
- [40] 袁金华, 徐仁扣. 生物炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4): 779-785.
- YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. Progress of the research on the properties of biochars and their influence on soil environmental functions[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(4): 779-785. (in Chinese)
- [41] 马成仓, 洪法水. pH 对油菜种子萌发和幼苗生长代谢的影响[J]. 作物学报, 1998, 24(4): 509-512.
- MA Cheng-cang, HONG Fa-shui. Effect of pH on seed germination and seedlings growth and metabolism in rape[J]. *Acta Agronomica Sinica*, 1998, 24(4): 509-512. (in Chinese)
- [42] 黄 超, 刘丽君, 章明奎. 生物炭对红壤性质和黑麦草生长的影响[J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2011, 37(4): 439-445.
- HUANG Chao, LIU Li-jun, ZHANG Ming-kui. Effects of biochar on properties of red soil and ryegrass growth[J]. *Journal of Zhejiang University(Agric & Life Sci)*, 2011, 37(4): 439-445. (in Chinese)
- [43] Chaignon V, Quesnoit M, Hinsinger P. Copper availability and bioavailability are controlled by rhizosphere pH in rape grown in an acidic Cu-contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 117(12): 3363-3369.
- [44] McBride M B. Environmental chemistry of soils[M]. Oxford University Press, 1994.
- [45] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, et al. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(8): 935-940.
- [46] Cao X, Ma L, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3285-3291.
- [47] Keiluweit M, Kleber M. Molecular-level interactions in soils and sediments: The role of aromatic π -systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10): 3421-3429.
- [48] 匡崇婷, 江春玉, 李忠佩, 等. 添加生物炭对红壤水稻土有机碳矿化和微生物生物量的影响[J]. 土壤, 2012, 44(4): 570-575.
- KUANG Chong-ting, JIANG Chun-yu, LI Zhong-pei, et al. Effects of biochar amendments on soil organic carbon mineralization and microbial biomass in red paddy soils[J]. *Soil*, 2012, 44(4): 570-575. (in Chinese)
- [49] 唐行灿, 林亚楠, 陈金林, 等. 生物炭对土壤固定铜及动植物行为的影响[J]. 广东农业科学, 2014, 41(19): 47-51.
- TANG Xing-can, LIN Ya-nan, CHEN Jin-lin, et al. Effect of biochar application on immobilization of Cu by soil and behaviour of pakchoi and earthworm[J]. *Guangdong Agriculture Science*, 2014, 41(19): 47-51. (in Chinese)