

# 生物炭对红壤中铅形态分布的影响

郭素华, 邱喜阳, 李方文, 许丹丹, 许中坚

(湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201)

**摘要:**为了探究生物炭对铅污染土壤的修复作用,将玉米秸秆炭(CS)、花生壳炭(PS)和银杉木炭(SF)分别以1%,3%,5%的比例加入铅污染土壤进行淹水培养,在5,15,30和75 d时采样检测铅形态及土壤性质的变化.结果表明:加入生物炭(CS,PS,SF)培养后污染土壤pH值较对照分别上升0.43~1.32,0.45~1.01,0.33~0.72个单位值,有机质含量分别增加56.84%~277.89%,14.74%~92.63%,35.79%~128.42%,且都表现为随生物炭施用量的增加而增大.随着培养时间的增长,铅形态分布趋于稳定,酸溶态和可还原态含量下降,残渣态含量上升.添加CS,PS,SF后土壤中酸溶态铅含量与对照相比分别下降19.20%,17.55%,6.66%(平均值).生物炭添加后使铅的生物有效性显著降低,且其降低幅度随生物炭施用量的增加而增大.在生物炭添加量相同的情况下,玉米秸秆炭的修复效果最好.

**关键词:**淹水培养;玉米秸秆炭;花生壳炭;银杉木炭;铅;污染土壤;形态分布

**中图分类号:**X53      **文献标志码:**A      **文章编号:**1672-9102(2014)03-0113-06

## Effects of biochar on species distribution of lead in red soil

GUO Suhua, QIU Xiyang, LI Fangwen, XU Dandan, XU Zhongjian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

**Abstract:** In order to explore repair capacity of biochar application on lead-contaminated soil, the corn straw carbon (CS), peanut shell carbon (PS) and silver fir charcoal (SF) were added in lead contaminated soil in the proportion of 1%, 3%, 5%, respectively. The samples were obtained after waterlogged incubation for 5, 15, 30 and 75 days and then analysed the changes of lead species distribution and soil properties. The results showed that application of biochar significantly increase the pH values and soil organic matter content. Compared with the treatment without biochar, the treatments of adding CS, PS, and SF after cultivation, the pH values of contaminated soils increase 0.43~1.32, 0.45~1.01, 0.33~0.72 units, respectively, while organic matter increased 56.84%~277.89%, 14.74%~92.63%, and 35.79%~128.42%, respectively. Lead species distribution tend to be stable along with the incubation time. Acid soluble form and reducible form contents of lead decrease, whereas residual form contents of lead increase. The acid soluble form contents of lead with the application of CS, PS, SF decrease by 19.20%, 17.55%, 6.66%, respectively (average). The application of biochar effectively decrease the bioavailability of lead, and its decreasing rate increase gradually as the application of biochar rate. With the same amount of biochar addition, the remediation effect of corn straw carbon is the best.

**Key words:** waterlogged incubation; corn straw carbon; peanut shell carbon; silver fir carbon; lead; contaminated soil; species distribution

目前,土壤重金属污染的修复方法主要有物理修复法、化学固定修复法、植物修复法和微生物修复法等<sup>[1]</sup>.生物炭作为一种新型环境功能材料,以其独特的结构和特性为土壤重金属污染的治理提

供了一个新的方向.生物炭是生物质在无氧或限氧条件下热解,生成的含有丰富孔隙、高度芳香化及含碳量高的固体<sup>[2]</sup>.生物炭表面具有大量的负电荷,表面电荷密度很大,金属离子能与生物炭表面电荷产生静电作用,从而影响其在土壤中的迁移转化<sup>[3]</sup>.生物炭的多孔性,巨大的比表面积和表面官能团(特别是含氧、磷、硫、氮的官能团)使生物炭能够吸附重金属或与重金属离子形成特定的金属配合物,从而固定土壤中的重金属<sup>[4-6]</sup>.在土壤中添加生物炭还可以改良土壤性质,增加土壤 pH 值、CEC、持水量等,并有大量实验证明生物炭可以增加植物的生物量和产量<sup>[7-9]</sup>.不同的生产环境得到不同性状的生物质炭,从而会产生不同的土壤改良效果<sup>[10]</sup>.本文选用玉米秸秆、花生壳做为原材料,通过限氧热解制得生物炭,并用市售银杉木炭,采用淹水培养试验探讨条不同原材料来源的生物炭及其施用不同比例对铅污染土壤的修复潜力.

## 1 材料与方 法

### 1.1 污染土壤与供试生物炭的制备

本实验供试土壤取自湖南科技大学附近的小山坡红壤,曾为菜园用地,已闲置 4~5 年.采样深度 0~40 cm,取样土壤置于室内通风牛皮纸上风干,过 3 mm 筛,备用.土壤有机质含量 1.65%, CEC 9.56 cmol/kg,全铅 257 mg/kg,黏粒 35.45%,pH 4.75.

配置 20 g/L 的  $Pb(NO_3)_2$  溶液,每千克土加入 100 mL 该  $Pb(NO_3)_2$  溶液,再加入少量二次水,混合均匀,自然风干后过 1 mm 筛,备用.

将花生壳和玉米秸秆用自来水清洗后再用蒸馏水清洗 3 次,在烘箱中 80℃ 烘干.用植物粉碎机粉碎后过 1 mm 筛,装填于 200 mL 瓷坩埚中压实,加盖密封.室温放入马弗炉中,在 500℃ 限氧条件下加热 3 h,冷却至室温后取出.花生壳生物炭与玉米秸秆炭分别标记为 PS 与 CS,市售银杉木炭标记为 SF.各生物炭分别过 0.25 mm 筛,密封于自封袋中备用.

### 1.2 试验方法

铅污染土壤淹水试验设置 10 个处理:1)3 种生物炭(PS,CS,SF);2)每种生物炭 3 个加入量(1%,3%,5%,以干土质量计算).分别标记为 PS-1,PS-2,PS-3,CS-1,CS-2,CS-3,SF-1,

SF-2,SF-3,另外不添加生物炭的标记为 CK,每组做 3 个重复.选用 350 mL 的 PP 材质的塑料碗,装入 150 g 污染土壤,按试验设计加入生物炭,混合均匀,每隔 1 d 补充 1 次二次水,保持水面距离土壤层 1 cm.土壤分装后在自然状态下进行培养试验.试验于 2013 年 12 月 4 日开始培养,培养 5,15,30,75 d 后分别采集土样.风干后,一部分土样过 2 mm 筛,测土壤 pH,一部分过 0.15 mm 筛,测土壤各形态金属含量,过 0.25 mm 筛的用来测定土壤有机质含量.

### 1.3 分析方法

生物炭的灰分由灼烧法测定得到.pH 测定参考 Masulili<sup>[11]</sup>的方法,利用精密酸度计(PHS-25 型,上海精密科学有限公司)测定生物炭 pH(1/100,w/v).傅立叶红外光谱(FTIR-2000)表征采用溴化钾压片法,2 cm<sup>-1</sup>的分辨率精度扫描 16 次,扫描范围 400~4 000 cm<sup>-1</sup>.

土壤 pH 用电位法<sup>[12]</sup>测定,土:水=1:2.5,pH 计检测.有机质采用低温外热重铬酸钾氧化-比色法<sup>[12]</sup>测定.重金属形态采用 1993 年欧共体物质标准局(European Community Bureau of Reference)提出的 BCR 逐级提取法<sup>[13]</sup>.提取的铅用双硫脲比色法使用 T6 新世纪紫外分光光度计(责任有限北京普析通用公司)测定.

## 2 结果分析

### 2.1 生物炭性质表征

生物炭大部分是碱性的,由图 1 可以看出 CS,PS,SF 的 pH 值均大于 7,呈现碱性. Lehmann<sup>[14]</sup>认为生物炭之所以呈碱性是因为它含有一定量的灰分,矿质元素如 Na,K,Mg,Ca 以氧化物或碳酸盐的形式存在于灰分中,溶于水后呈碱性.灰分越高,pH 值越高.同温度(500℃)制备的 CS,PS,其灰分含量 CS 高于 PS(11.41% > 5.41%),相应的 CS 的 pH 值也较高.

由图 2 可以验证生物炭表面官能团的存在.各生物炭的吸收峰基本相同,表明它们具有相似的官能团种类.3 450 cm<sup>-1</sup>和 3 100 cm<sup>-1</sup>附近的强宽峰分别为羟基(-OH)和芳香环(-CH)的伸缩振动,1 600 cm<sup>-1</sup>和 1 400 cm<sup>-1</sup>处的尖峰表明 C=C,C=O 的存在,结合 920 cm<sup>-1</sup>的钝峰,表明有羧酸的二聚体(C-O-C)存在.以上分析结果表明 CS,

PS,SF 表面均含有羧基、羟基等含氧官能团,具有芳香结构.

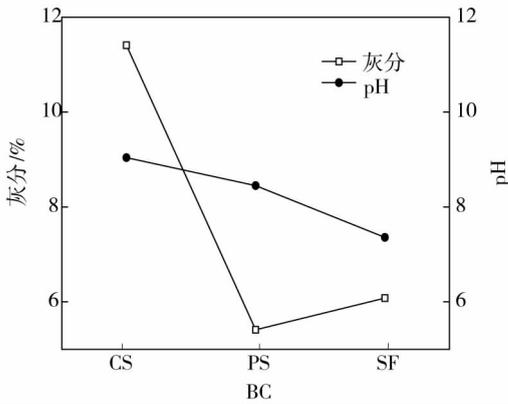


图1 生物炭的 pH 值及灰分含量

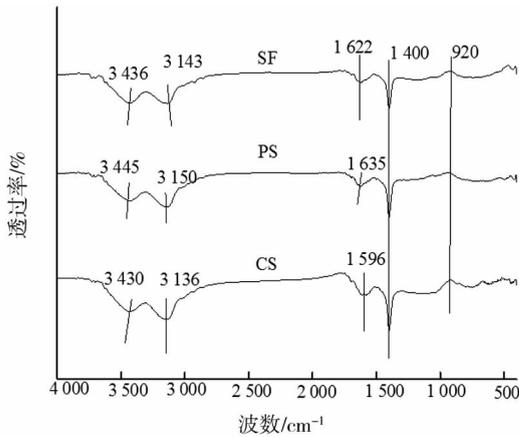


图2 生物炭的红外吸收光谱

## 2.2 淹水培养过程中土壤 pH 值的变化

淹水培养过程中土壤 pH 值的变化由表 1 所示:生物炭加入土壤后,能够提高土壤 pH 值,且随着生物炭添加量的增大而升高.与对照相比,在淹水培养 5 d 后,添加量为 5% 的生物炭使土壤 pH 值升高最大,CS-3,PS-3,SF-3 处理较对照土壤 pH 分别升高了 1.07,1.11,0.68 个单位.随着淹水培养时间的增长,对照土壤的 pH 值有所提高并趋于稳定,这是因为土壤本身具有一定的缓冲能力.而各处理土壤的 pH 值有波动,但总体而言,与对照土壤的 pH 相比,添加生物炭的处理仍有使土壤 pH 值提高的趋势.最终添加 CS,PS,SF 使土壤 pH 分别升高了 0.43~1.32,0.45~1.01,0.33~0.72 个单位.生物炭可以提高土壤 pH 是因为生物炭的灰分含有更多可溶态的盐基离子,如钙、镁、钾、钠等,施入土壤后可以提高土壤盐基饱和度,盐基离子进行交换反应,从而降低土壤氢离子及交换性铝

离子水平.而且生物炭含有碱性物质,当施入土壤后这些碱性物质能很快释放出来,中和了土壤部分酸度,使土壤 pH 值升高<sup>[15-16]</sup>.土壤 pH 的升高会影响 Pb 的水解平衡,使 Pb 通过络合、沉淀等作用被固定下来,因此,添加生物炭可以固定土壤中的铅,且随生物炭添加量的升高而升高.

表1 不同生物炭处理各采样时期土壤 pH 平均值

处理	pH			
	5 d	15 d	30 d	75 d
CK	5.05	5.17	4.96	5.03
CS-1	5.44	5.34	5.36	5.46
CS-2	5.91	6.01	5.97	5.97
CS-3	6.12	6.62	6.35	6.35
PS-1	5.52	5.52	5.38	5.48
PS-2	5.65	5.87	5.67	5.66
PS-3	6.16	6.03	6.04	6.04
SF-1	5.40	5.33	5.32	5.36
SF-2	5.41	5.58	5.59	5.59
SF-3	5.73	5.54	5.72	5.75

## 2.3 施用生物炭后铅污染土壤的有机质含量

淹水培养 30 d 后,测得各处理土壤的有机质含量如图 3 所示.添加生物炭后使铅污染土壤的有机质含量有所增加.其中施用玉米秸秆炭的增加最为明显,有机质含量较对照增加了 56.84%~277.89% (平均 161.4%),银杉木炭和花生壳生物炭的增加效果也分别达到了 35.79%~128.42%,14.74%~92.63%.且有机质含量随生物炭施用量的增加而增加.这与马莉<sup>[17]</sup>等的研究结果一致:生物炭的含碳量在 60% 以上,施入土壤后,可显著提高土壤总有机碳含量,提高作用大小取决于生物炭的用量和稳定性,生物炭施用量越大,土壤有机碳含量增加越明显.生物炭的施用可以增加土壤有机碳的氧化稳定性,降低土壤水溶性有机碳<sup>[18]</sup>.可溶性的有机物能和重金属形成络合物增加重金属的移动性和生物有效性,但是大分子的固相有机物会同土壤中的粘土矿物一起吸附重金属,限制其移动性<sup>[19-20]</sup>.这也说明生物炭的输入不仅增加了土壤肥力,还对重金属固定起到了良好效应.

## 2.4 淹水培养过程中铅形态分布

由图 4 可知,在淹水培养 5 d 时,加入生物炭的铅污染土壤中,铅形态 B1 (酸溶态:水溶态、可交换态、碳酸盐结合态) 含量与对照相比呈降低趋势,且随生物炭添加量的增加,降低幅度增大.加入 CS,PS,SF 的降低幅度分别为 12.21%~32.97%

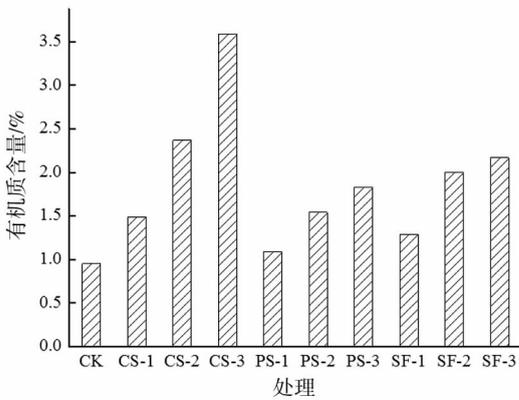


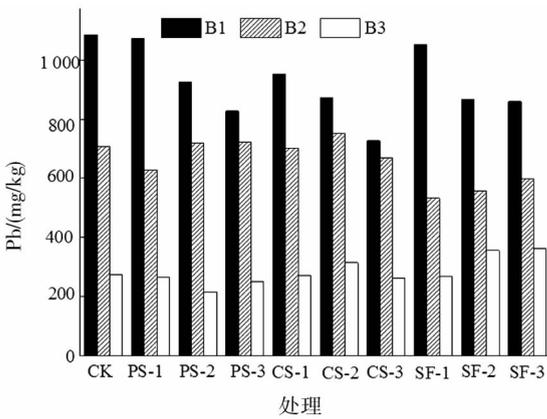
图3 各处理土壤的有机质含量

(平均 21.57%), 1.22% ~ 23.81% (平均 13.23%), 3.05% ~ 20.76% (平均 14.65%), 玉米秸秆炭使铅形态 B1 的降低幅度最大. 铅形态 B2 (可还原态, 如 Fe-Mn 氧化物结合态) 也有降低趋势, 但降低幅度不大, 且随生物炭添加量的增加降低幅度减小. 铅形态 B3 (可氧化态: 有机物及硫化物结合态) 添加了 SF 的土壤较对照而言反而有所增

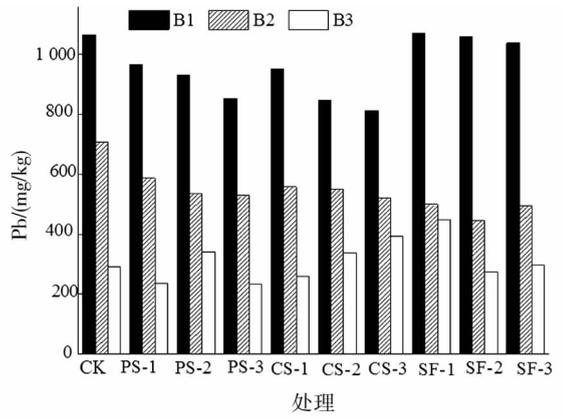
加, 添加 CS, PS 的变化不明显.

在淹水培养 15 d 时, 加入生物炭的铅污染土壤中, 铅形态 B1 与对照相比仍呈降低趋势, 加入 CS, PS, SF 的平均降低幅度分别为 18.29%, 13.94%, 8.91%. 但是与淹水培养 5 d 时相比, 各处理的铅 B1 形态含量增加, 这可能是因为生物炭存在部分可逆吸附使少量铅从生物炭上解析进入土壤. B2 形态铅含量与对照相比呈降低趋势, 随生物炭添加量的增加降低幅度增大.

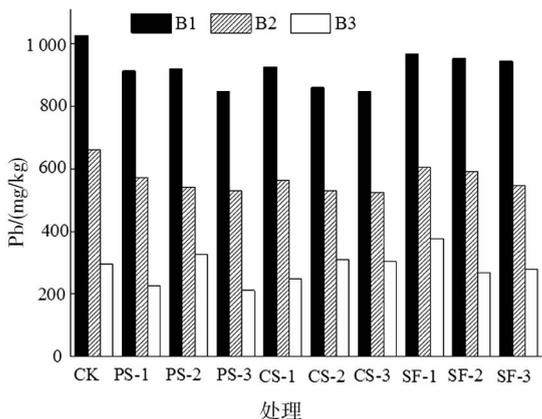
在淹水培养 30 d 和 75 d 时, 铅各形态含量变化已逐步趋于稳定, 加入 CS, PS, SF 的铅 B1 形态含量平均降低幅度分别为 19.20%, 17.55%, 6.66%. B2 形态铅含量与对照相比呈降低趋势, 且随着淹水培养时间的延长, 各生物炭的添加量引起的铅 B1, B2 形态含量变化幅度减小. 各处理的有机物及硫化物结合态铅随着淹水培养时间的延长有所降低. 比较各生物炭对铅污染土壤的修复效果, 玉米秸秆炭的效果最佳.



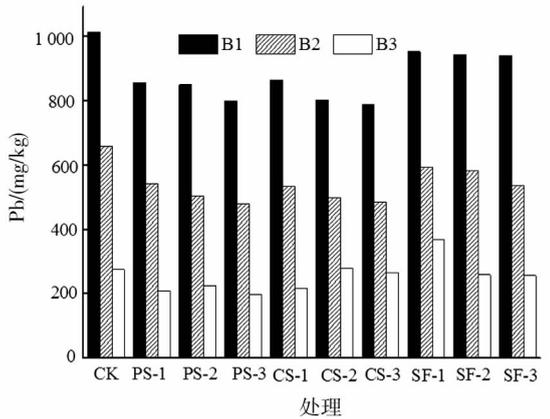
(a) 5 d



(b) 15 d



(c) 30 d



(d) 75 d

图4 不同时间生物炭对污染土壤 Pb 形态分布的影响

培养 75 d 后酸溶态铅的最低含量仍然大于 500 mg/kg(铅污染土壤三级标准值),可见生物炭施用后虽然可以固定土壤中的铅,生物炭巨大的比表面积及其表面官能团能够吸附土壤重金属并与其络合或者沉淀使其固定,但是生物炭固定重金属有一个最大值,超过其最大值后生物炭对重金属的固定效果就达到饱和. 丁文川<sup>[21]</sup>等用松木炭修复 Pb 单一污染土壤时的 Pb 含量约等于 500 mg/kg,培养 60 d 后,有效态 Pb 含量小于 50 mg/kg,基本符合土壤自然背景,效果理想. CS, PS, SF 对 Pb<sup>2+</sup> 的最大吸附量分别为 62.81, 58.96, 41.75 mg/g(未发表数据),可见生物炭在治理重金属污染时,其固定效果与其吸附容量与不可逆吸附量有关. 在污染土壤中 Pb 含量小于三级标准时,生物炭是理想的修复剂;而在重度 Pb 污染土壤中,生物炭修复效果不是很理想.

### 2.5 生物炭对铅生物有效性的影响

土壤重金属的生物有效性是指土壤重金属在生物体内吸收、积累或毒性程度. 重金属的生物有效性不仅与其总量有关,更大程度上由其形态分布决定. 连续提取法是评价重金属生物有效性的有效方法,欧盟提出的 BCR 法将土壤中重金属形态分为酸溶态、可还原态、可氧化态(如有机物及硫化物结合态)和残渣态. 酸溶态迁移性强,可以直接被生物利用;可还原态和可氧化态在适当的环境条件下转化为酸溶态,即间接被植物利用;残渣态不能被植物利用,迁移性最小. 表 2 表示生物炭修复前后不同处理对土壤中重金属生物有效性的影响,负号表示该处理使得土壤中某种生物有效性升高,相反则为降低.

表 2 生物炭对铅污染土壤中铅的生物有效性的影响

处理	生物有效性变化率/%		
	生物可利用态	中等可利用态	生物难利用态
CS-1	14.67	19.50	-105.15
CS2-	20.72	16.51	-115.72
CS-3	22.21	19.63	-129.79
PS-1	15.54	19.76	-108.68
PS-2	16.12	21.95	-117.10
PS-3	21.01	27.43	-149.10
SF-1	5.90	-0.03	-9.56
SF-2	6.89	9.89	-51.53
SF-3	7.20	15.16	-68.19

不同生物炭都能降低土壤中重金属的生物可利用性,增加生物难利用态铅含量,其中 CS-3 的处理效果最好. 生物炭施用能有效降低铅污染土壤生物有效性,生物炭添加量越高,生物有效性降低程度越高. 这与许超<sup>[22]</sup>等的研究结果一致:淹水条件下污染土壤中施用生物炭可降低重金属 Zn, Cd, Pb, Cu 的有效性,且随生物炭施用量的增加其降低程度增大. 铅生物有效性降低受生物炭种类影响也较大,同一添加量水平下,CS 的生物有效性变化率最明显,如 CS-3, PS-3, SF-3 使铅生物可利用态降低水平分别为 22.21%, 21.01%, 7.20%. 可见 CS 的修复效果最好.

### 3 结论

- 1) 生物炭可以提高土壤 pH 值和有机质含量,且随添加量的增加其增加幅度增大.
- 2) 淹水培养条件下,在铅污染土壤中添加生物炭可以降低铅生物活性,且随生物炭添加量的增加其降低幅度增加.
- 3) 在花生壳生物炭、玉米秸秆炭与银杉木炭中,玉米秸秆炭对铅污染土壤的修复效果最好.
- 4) 生物炭修复重度铅污染土壤(超过土壤三级标准的 4 倍)效果不是很理想.

### 参考文献:

- [1] 李广云,曹永富,赵书民,等. 土壤重金属危害及修复措施[J]. 山东林业科技,2011(6):96-101.
- [2] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: science and technology [M]. London: Earth Scan, 2009.
- [3] 王萌萌,周启星. 生物炭的土壤环境效应及其机制研究[J]. 环境化学,2013,32(5):768-780.
- [4] Kwapinski W, Byrne C M P, Kryachko E, et al. Biochar from biomass and waste[J]. Waste Biomass Valor, 2010, 1(2):177-189.
- [5] Cao X D, Ma L N, Gao B, et al. Dairy - Manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine [J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43(9):3285-3291.
- [6] Dong X L, Ma L N Q, Zhu Y J, et al. Mechanistic investigation of mercury sorption by brazilian pepper biochars

- of different pyrolytic temperatures based on X - ray photoelectron spectroscopy and flow calorimetry [ J ]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47 ( 21 ): 12156 - 12164.
- [ 7 ] 王典, 张祥, 姜存仓, 等. 生物质炭改良土壤及对作物效应的研究进展 [ J ]. *中国生态农业学报*, 2012, 20 ( 8 ): 963 - 967.
- [ 8 ] 张文玲, 李桂花, 高卫东. 生物质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.
- [ 9 ] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils [ J ]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70 ( 5 ): 1719 - 1730.
- [ 10 ] Chan K Y, Van Z L, Meszaros I, et al. Using poultry litter biochars as soil amendments [ J ]. *Soil Research*, 2008, 46 ( 5 ): 437 - 444.
- [ 11 ] Masulili A, Utomo W H, Syechfani M S. Rice husk biochar for rice based cropping system in acid soil 1. the characteristics of rice husk biochar and its influence on the properties of acid sulfate soils and rice growth in west kalimantan, Indonesia [ J ]. *Journal of Agricultural Science*, 2010, 2 ( 1 ): 39 - 47.
- [ 12 ] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [ M ]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [ 13 ] 裴新梅. 酸铝 - 铅复合污染及生物炭对铝铅生物有效性的影响 [ D ]. 湘潭: 湖南科技大学, 2013.
- [ 14 ] Lehmann J. A handful of carbon [ J ]. *Nature*, 2007, 447 ( 7141 ): 143 - 144.
- [ 15 ] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 生物炭在土壤改良和重金属污染治理中的应用 [ J ]. *农业环境与发展*, 30 ( 4 ): 29 - 34.
- [ 16 ] Fellet G, Marchiol L, Vedove D G, et al. Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation [ J ]. *Chemosphere*, 2011, 83 ( 9 ): 1262 - 1267.
- [ 17 ] 马莉, 吕宁, 冶军, 等. 生物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.
- [ 18 ] 章明奎, Waleign D B, 唐红娟. 生物质炭对土壤有机质活性的影响 [ J ]. *水土保持学报*, 2012, 26 ( 2 ): 127 - 131.
- [ 19 ] 尚爱安, 刘玉荣, 梁重山, 等. 土壤中重金属的生物有效性研究进展 [ J ]. *土壤*, 2000, 32 ( 6 ): 294 - 300.
- [ 20 ] Li Z, Shuman L M. Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract - II. redistribution among soil fractions [ J ]. *Environmental Pollution*, 1997, 95 ( 2 ): 227 - 234.
- [ 21 ] 丁文川, 朱庆祥, 曾晓岚, 等. 不同热解温度生物炭改良铅和镉污染土壤的研究 [ J ]. *科技导报*, 2011, 29 ( 14 ): 22 - 25.
- [ 22 ] 许超, 林晓滨, 吴启堂, 等. 淹水条件下生物炭对污染土壤重金属有效性及养分含量的影响 [ J ]. *水土保持学报*, 2012, 26 ( 6 ): 194 - 198.