

## 生物炭-超富集植物联合修复镉污染土壤的研究

司马小峰<sup>1,2</sup>, 孟玉<sup>1</sup>, 吴东彪<sup>1</sup>, 于鹏<sup>1</sup>, 沈贤城<sup>1</sup>, 李堃<sup>1</sup>

(1. 安徽省城建设计研究院股份有限公司, 安徽合肥 230051; 2. 中国科学技术大学, 安徽合肥 230026)

**摘要** [目的]探究生物炭与超富集植物联合修复镉污染土壤的效果。[方法]采用盆栽试验模拟镉污染土壤,构建生物炭-超富集植物联合修复试验系统,考察不同生物炭添加量和植物种类对植物重金属吸收与土壤中重金属形态的影响,并通过复种农作物评价修复效果。[结果]水稻秸秆生物炭添加比例为1%时,能显著提高超富集植物对镉的富集作用,且与黑龙葵联合时对镉修复效果最好,对镉的富集量比黑龙葵单独修复提高了26.74%,且修复后复种作物镉含量也有显著降低。[结论]生物炭和超富集植物联合可以用于镉污染土壤的修复,为该技术的工程应用提供了科学依据和理论支持。

**关键词** 镉;联合修复;生物炭;超富集植物;土壤

中图分类号 X53 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2021)06-0080-05

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.06.023



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

**Study on Combined Remediation of Cadmium Contaminated Soil by Biochar-Hyperaccumulators**SIMA Xiao-feng<sup>1,2</sup>, MENG Yu<sup>1</sup>, WU Dong-biao<sup>1</sup> et al (1. Anhui Urban Construction Design and Research Institute Co., Ltd., Hefei, Anhui 230051; 2. University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026)

**Abstract** [Objective] The research aimed to explore the combined remediation of cadmium contaminated soil by biochar and hyperaccumulators. [Method] A pot experiment was conducted to simulate cadmium-contaminated soil, and a combined biochar/hyperaccumulators remediation system was established to investigate the effects of plant and biochar on heavy metal uptake by plant and heavy metal speciation in soil, and the remediation effect was evaluated by multiple cropping crops. [Result] When the proportion of rice straw biochar was 1%, the cadmium accumulation of plants was significantly improved, and the recovery effect was the best when combined with nightshade, which was 26.74% higher than that of nightshade alone. In addition, the cadmium content in the replanted crops was significantly reduced. [Conclusion] The biochar and hyperaccumulators can be used for remediation of cadmium contaminated soil, providing scientific references and theoretical support for the engineering application of this technology.

**Key words** Cadmium; Combined remediation; Biochar; Hyperaccumulators; Soil

随着我国社会经济的快速发展,有色金属开采、选矿及冶炼过程中产生的废石、废渣、污水导致土壤镉(Cd)污染严重。据土壤污染调查公报显示,我国镉污染超标率已高达7%<sup>[1]</sup>,而Cd是毒性最强的重金属之一<sup>[2]</sup>,如何解决土壤Cd污染已成为突出的环境问题。

生物炭是生物质在缺氧环境中高温碳化得到的固体物质<sup>[3]</sup>,是一种孔隙结构发达、含碳量高的碳化物质,具有较大的比表面积、孔容量和丰富的表面含氧官能团,并且在环境中稳定存在<sup>[4]</sup>。这些特性使其成为一种廉价有效的土壤修复剂,并引起国内外学者的广泛关注<sup>[5-8]</sup>,他们研究了其理化特性(原材料种类、热解温度、生物炭添加量)对土壤Cd修复的影响,研究发现,生物炭能在一定程度上降低Cd的生物有效性,但是不能固定所有的重金属,所以仍然有一部分Cd会进入农作物内,降低农作物的品质<sup>[9]</sup>。孟令阳等<sup>[10]</sup>研究发现,草炭、活性炭和风化煤可以有效降低突发性Cd污染土壤中有效态Cd的含量,却增强了已被污染的土壤中Cd的活性,导致玉米中Cd的含量也增加。另外,生物炭修复处理后,Cd仍保留在土壤中,随着时间的推移有更新活化的可能,存在进入植物体和渗透到地下水的风险<sup>[11]</sup>。超富集植物修复具有土壤微生物影响小、治理成本低、原位提取等特点<sup>[12-13]</sup>,也在国内外得到一定的应用,但是却受到见效周期

长、效果不显著等条件的限制<sup>[14]</sup>。利用超富集植物进一步提取生物炭修复后土壤中剩余生物可利用的Cd却鲜有报道。因此,该研究通过室内盆栽试验,研究生物炭和不同超富集植物联合使用对土壤中Cd的修复效果,以期对Cd污染土壤的修复应用提供科学依据和技术支撑。

**1 材料与方法****1.1 材料**

**1.1.1 试验材料。**土壤取自合肥市肥东县巢湖附近农田,取样深度为耕层10~20 cm,带回实验室的土壤剔除杂物、自然风干后过60目筛备用,实验室分析得到土壤Cd背景值为0.07 mg/kg。

**1.1.2 样品制备。**生物炭在实验室制备,原料稻秸秆取自安徽六安农田,纯水洗净,105℃烘干至恒重,粉碎过筛(120目)后在600℃热解2 h,置于密封袋中保存备用。通过实验室分析,生物炭的pH为10.70,Cd含量为0.28 μg/g,Cd最大吸附量为250.00 mg/g。

**1.1.3 供试植物。**黑龙葵(*Solanum nigrum* L.)、商陆(*Phytolacca acinosa* Roxb.)种子取自山东潍坊,生菜(*Var. ramosa* Hort.)种子购买于安徽当地种子公司。

**1.2 试验设计**

**1.2.1 土培试验。**将400 g过筛的土壤装入试验盆(直径10 cm,高8.5 cm),加入营养元素使土壤内N、P、K含量分别为0.18、0.09和0.11 g/kg,混合均匀后稳定7 d。以Cd<sup>2+</sup>溶液形式向试验盆中加入使土壤Cd含量为2.0 mg/kg,充分混匀稳定7 d后加入生物炭,添加量分别为土壤质量的0%、1%、

**基金项目** 合肥市2018年博士后工作站科研项目(合人社秘[2018]548号)。**作者简介** 司马小峰(1986—),男,湖北公安人,高级工程师,博士,从事重金属污染土壤原位修复研究。**收稿日期** 2020-08-04

3%和5%, 试验组分别命名为0%RC、1%RC、3%RC、5%RC, 数字表示生物炭浓度, RC表示稻秸秆生物炭, 对照组(无生物炭及Cd添加)命名为CK。生物炭添加完成后, 各组土壤的pH分别为CK 7.16、0%RC 7.06、1%RC 7.92、3%RC 8.44、5%RC 8.78。

共设10个试验组, 分别为黑龙葵组(CK、0%RC、1%RC、3%RC、5%RC)、商陆组(CK、0%RC、1%RC、3%RC、5%RC), 每组试验设2个重复。将消毒后(种子于10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中消毒10 min, 用纯水润洗数遍后浸泡2 h)的植物种子播种于准备好的试验盆内, 每盆10粒种子, 发芽后每盆定苗3株。随后, 所有试验盆随机置于人工气候箱内(光照14 h, 昼夜温度分别为25、20℃, 相对湿度65%)。试验过程中定时定量浇水, 并测量植物株高。土培试验持续60 d, 试验结束后收割地上部分植株, 并取少量土壤测定Cd形态。为方便对比, 另外进行一组只添加不同比例生物炭的试验组, 相同试验条件完成试验后测定土壤Cd形态。

**1.2.2 复种试验。**将土培后的土壤翻松, 再播种生菜, 每盆10粒种子, 发芽后每盆定苗3株, 随机置于人工气候箱内, 定

时定量浇水, 1个月后进行收割。

### 1.3 项目测定与方法

**1.3.1 生物量。**收割后的植株清水洗净后用吸水纸吸干, 称重, 即为植株湿重。然后105℃烘干至恒重, 再次称重, 即为植株干重。

**1.3.2 植株镉含量测定。**烘干后的植株样品采用HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>消解, 再通过ICP-MS测定Cd含量。

**1.3.3 土壤镉形态测定。**取修复后土壤自然风干至恒重后, 磨碎过200目筛, 采用Tessier顺序提取法<sup>[15]</sup>, 依次测定Cd的可交换态、碳酸盐态、铁锰氧化态、有机态和残渣态含量。

**1.4 统计分析** 所有的误差均用标准差(SD)表示, 试验数据统计分析采用软件SPSS 13.0, 用one-way ANOVA (analysis of variance, HSD 检验法)进行显著性差异检验,  $P < 0.05$ 时认为差异显著。

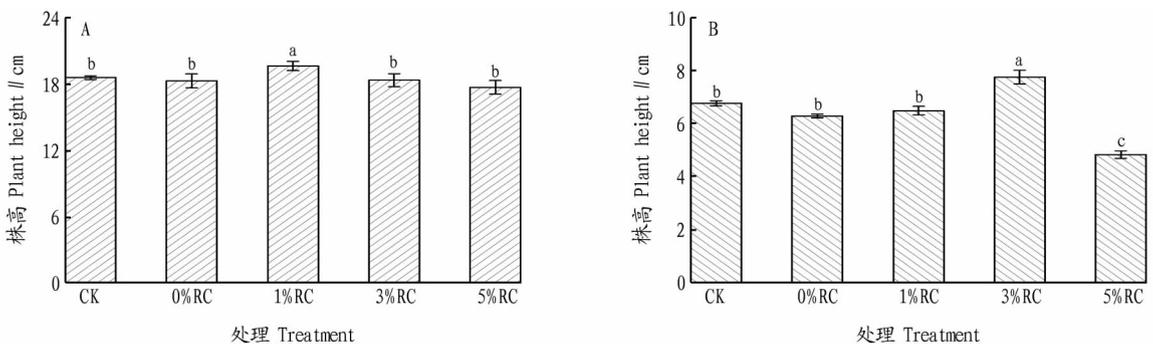
## 2 结果与分析

**2.1 植物的生物量** 黑龙葵和商陆收割时的生长状况见图1, 黑龙葵和商陆生长情况均较好, 试验结束时植物株高见图2, 可以发现Cd的存在对黑龙葵和商陆的生长状态没有显



图1 超富集植物生长状况

Fig.1 Growth status of hyperaccumulators growth



注:不同小写字母表示差异显著( $P < 0.05$ )

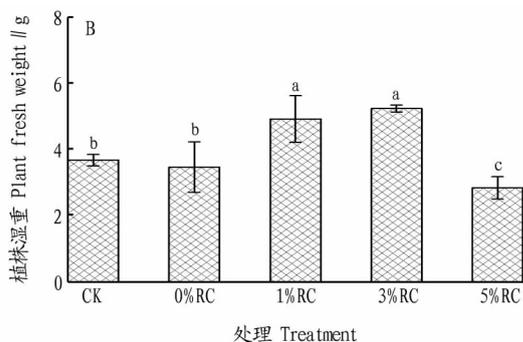
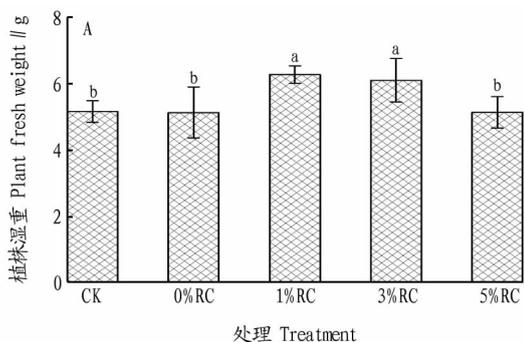
Note: Different lowercase letters indicate significant differences ( $P < 0.05$ )

图2 黑龙葵(A)和商陆(B)收割时植株生长高度

Fig.2 Plant growth height of *Solanum nigrum* (A) and *Phytolacca acinosa* (B) at harvest

著影响。然而,生物炭的添加对超富集植物的生长有一定影响,图2A显示,生物炭添加量为1%时,黑龙葵株高明显高于空白组和其他添加量试验组( $P<0.05$ )。图2B显示,生物炭

添加量为3%时商陆的生长形势最好,添加量为5%时最差,说明生物炭添加量对商陆的株高影响较大。植株湿重的结果(图3)与植株生长高度结果几乎一致。



注:不同小写字母表示差异显著( $P<0.05$ )

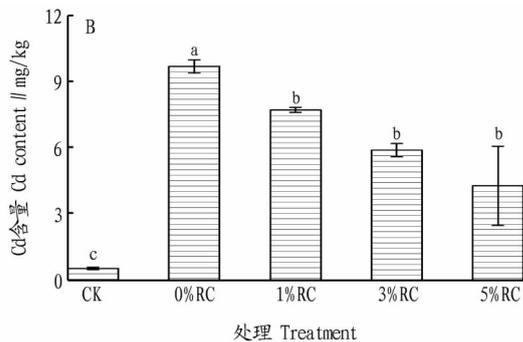
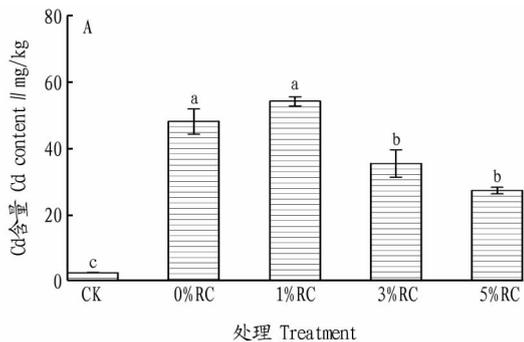
Note: Different lowercase letters indicate significant differences ( $P<0.05$ )

图3 黑龙葵(A)和商陆(B)收割时植株湿重

Fig.3 Plant fresh weight of *Solanum nigrum* (A) and *Phytolacca acinosa* (B) at harvest

**2.2 植物对Cd的富集** 从植株体内Cd含量的测定结果(图4)可以看出,在Cd污染的土壤中,无生物炭添加时,黑龙葵的Cd吸收量为48.09 mg/kg,高于商陆的Cd吸收量(9.69 mg/kg),结合2种植物的生物量,黑龙葵的生物量也明显高于商陆,表明黑龙葵相对于商陆而言是更理想的Cd污染修复植物。植物与生物炭联合使用时,生物炭添加量为

1%时,黑龙葵体内Cd含量达54.18 mg/kg,相对无生物炭添加组,对Cd的吸收量提高了近13%,随着生物炭添加比例的继续提高,黑龙葵对Cd的吸收量开始降低。而商陆对Cd的吸收与生物炭的添加量表现为负相关,在添加生物炭后其对Cd的提取能力反而降低了,表明商陆并不适合与生物炭进行联合修复。



注:不同小写字母表示差异显著( $P<0.05$ )

Note: Different lowercase letters indicate significant differences ( $P<0.05$ )

图4 黑龙葵(A)和商陆(B)植株镉含量

Fig.4 Cadmium content of *Solanum nigrum* (A) and *Phytolacca acinosa* (B) plants

从表1可以看出,生物炭添加量为1%时,单株黑龙葵植株干重是0.54 g,吸收Cd总量为29.26  $\mu\text{g}$ ;生物炭添加量为3%时,单株商陆植株干重最大(0.52 g),其对Cd的吸收总量仅有3.07  $\mu\text{g}$ ,而不添加生物炭时,单株商陆对Cd的吸收总

量最高,为3.59  $\mu\text{g}$ 。由此可见,在黑龙葵和商陆2种植物中,黑龙葵不仅生物量大,其对Cd的吸收量也是最高的。因此,生物炭-黑龙葵联合修复效果优于生物炭-商陆,且生物炭添加量为1%最佳。

表1 土培试验后植株的干重及对镉吸收量

Table 1 Plant dry weight and cadmium uptake after soil culture experiment

处理 Treatment	黑龙葵 <i>Solanum nigrum</i>			商陆 <i>Phytolacca acinosa</i>		
	植株干重 Plant dry weight g/株	镉含量 Cd content mg/kg	镉吸收量 Cd uptake $\mu\text{g}$ /株	植株干重 Plant dry weight g/株	镉含量 Cd content mg/kg	镉吸收量 Cd uptake $\mu\text{g}$ /株
CK	0.53	2.44	1.29	0.44	0.55	0.24
0%RC	0.48	48.09	23.08	0.37	9.69	3.59
1%RC	0.54	54.18	29.26	0.43	7.72	3.32
3%RC	0.52	35.41	18.41	0.52	5.90	3.07
5%RC	0.42	27.25	11.45	0.26	4.28	1.11

**2.3 土壤中 Cd 形态分布** 植物收割后土壤中 Cd 形态的分析结果如图 5 所示。生物炭对土壤 Cd 形态的影响如图 5a 所示,土壤中 Cd 可交换态含量随生物炭添加量增加呈下降趋势,添加量为 0%、1%、3% 和 5% 时, Cd 可交换态含量分别为 1.44、1.25、1.13、1.04 mg/kg, 而 Cd 的碳酸盐态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态含量随生物炭添加量增加均有升高

的趋势, Cd 残渣态含量增加最为明显, 添加量为 0%、1%、3%、5% 时, Cd 残渣态含量分别为 0.12、0.27、0.30、0.31 mg/kg。表明生物炭的添加会改变土壤中的 Cd 形态, 即将可交换态 Cd 转变为碳酸盐态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态的 Cd, 这与文献报道的生物炭修复机理一致<sup>[15-16]</sup>。

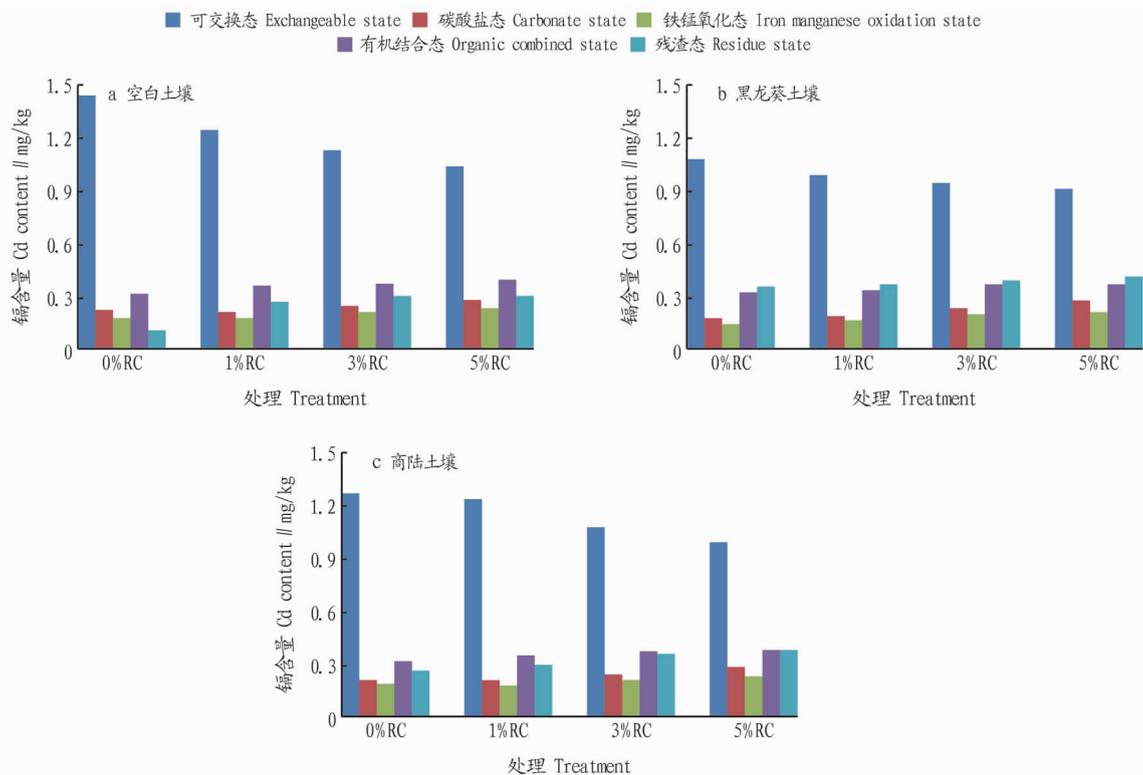


图 5 土壤中不同形态镉的含量分布

Fig.5 Content distribution of different forms of cadmium in soil

图 5b、5c 分别为黑龙葵和商陆与生物炭联合修复后的土壤 Cd 形态分布,黑龙葵和商陆单独修复后 Cd 可交换态含量分别为 1.07 和 1.27 mg/kg, Cd 残渣态含量分别是 0.36 和 0.25 mg/kg, 而对照组中 Cd 可交换态和残渣态含量分别为 1.44 和 0.12 mg/kg(图 5a)。通过对比,可以发现可交换态的 Cd 含量均有较明显降低,而残渣态均有所提高,且土壤 Cd 总含量也有所降低,表明超富集植物会吸收土壤中可交换态的 Cd,这也是超富集植物的修复机理。

生物炭添加量为 1% 时效果较好,为了便于比较,将超富集植物与 1% 生物炭修复后土壤中 Cd 形态分布进行合并分析(图 6),从图 6 可以看出,空白、黑龙葵和商陆分别修复的土壤中,碳酸盐态、铁锰氧化态和有机结合态的 Cd 含量几乎没有差异,表明超富集植物与生物炭的联合修复对这 3 种形态 Cd 含量影响较小。空白、黑龙葵和商陆修复后的土壤中可交换态 Cd 含量分别为 1.25、0.98 和 1.24 mg/kg,残渣态 Cd 含量分别为 0.27、0.36 和 0.29 mg/kg,表明黑龙葵与生物炭联合修复时明显促进 Cd 由可交换态向残渣态转化;而商陆修复后土壤中, Cd 可交换态和残渣态含量几乎与空白一致。

**2.4 联合修复效果评估** 为评估生物炭-超富集植物联合修复 Cd 污染土壤的效果,对黑龙葵-生物炭修复后的土壤复

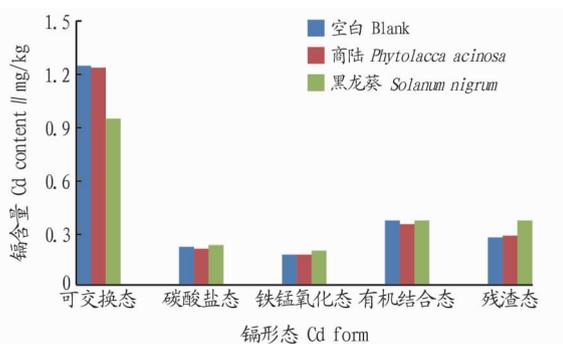


图 6 不同植物与 1% 生物炭联合修复后土壤中 Cd 形态分布

Fig.6 Cd form distribution in soil after different plants and 1% biochar combined remediation

种生菜并检测其 Cd 含量。如图 7 所示,未修复组生菜中 Cd 含量为 1.57 mg/kg, 1% 生物炭组生菜中 Cd 含量为 1.53 mg/kg, 表明生物炭单独修复对降低复种生菜中 Cd 含量无显著作用,黑龙葵单独修复后种植的生菜中 Cd 含量为 1.32 mg/kg, 降低了 15.92%, 1% 生物炭和黑龙葵联合修复后生菜中 Cd 含量为 0.85 mg/kg, 相对于未修复组降低了 45.86%, 相对于黑龙葵单独修复组降低了 35.61%, 3% 生物炭和黑龙葵联合修复后生菜中 Cd 含量为 1.14 mg/kg。可见,

生物炭与黑龙葵联合修复后复种的生菜中 Cd 含量有明显降低,生物炭添加量为 1% 时效果好于 3%。

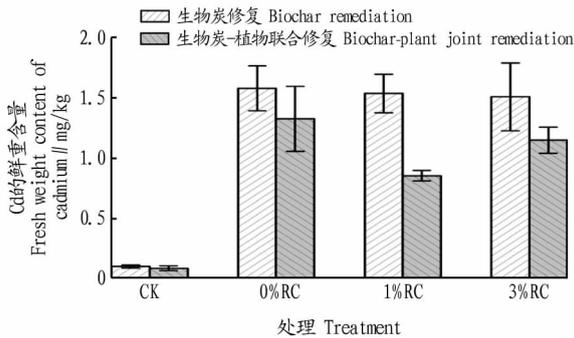


图 7 复种试验后生菜植株镉的鲜重含量

Fig.7 Fresh weight content of cadmium in lettuce plants after multiple cropping experiment

### 3 讨论

有研究发现,当土壤中 Cd 含量不影响黑龙葵正常生长条件下,黑龙葵对土壤中的 Cd 具有超富集作用,且地上部分富集量要远高于根部<sup>[17]</sup>。该研究中的黑龙葵对 Cd 的吸收量没有达到超富集植物的临界值(100 mg/kg),主要是因为土壤中的 Cd 污染没有达到较高的水平,从而使得黑龙葵对土壤中的 Cd 表现出较低的富集能力<sup>[18]</sup>。

该研究结果显示添加 1% 和 3% 的生物炭对黑龙葵和商陆的生长有显著的促进作用,这与相关文献报道结果一致<sup>[19]</sup>,可能是生物炭提高了土壤有机碳、全氮、速效磷和速效钾等含量,为植物的生长提供了营养所致<sup>[20]</sup>。但是在生物炭添加量为 5% 时,黑龙葵生物量相对空白试验组无明显增加,而商陆生物量反而有所降低,可能是由于过量生物炭的添加导致土壤速效钾大幅度增加,提高了土壤盐分含量,致使植株的营养失衡而影响植株的生长<sup>[21]</sup>。

土壤中添加生物炭,导致土壤 pH 升高,可交换态的 Cd<sup>2+</sup> 与 OH<sup>-</sup> 形成沉淀,同时由于土壤中黏土矿物及有机质表面的负电荷增加,进而完成了可交换态 Cd 向铁锰氧化态、有机结合态和残渣态等形态转化,降低了土壤中 Cd 的生物有效性<sup>[22]</sup>。该研究中土壤 Cd 的形态转化呈现出随生物炭添加量增大而更加显著,这可能也是高生物炭添加量下,黑龙葵体内 Cd 含量反而降低的原因。

该研究中,修复后复种的生菜 Cd 含量依然高于我国蔬菜可允许的最高限含量 0.2 mg/kg(GB 2762—2012)<sup>[23]</sup>,但是由于时间关系此次试验只进行了一次黑龙葵修复,如果能在生物炭修复基础上进行多次黑龙葵修复,则有可能实现蔬菜 Cd 含量到达食用标准。因此关于生物炭-超富集植物联合技术对 Cd 污染土壤的修复研究具有重大的意义。

### 4 结论

(1) 试验结果显示,生物炭与超富集植物联合修复技术可以用于镉污染土壤的修复,且生物炭添加量为 1%,超富集

植物选择黑龙葵时,修复效果较好,对镉的富集量比黑龙葵单独修复提高了近 26.78%。

(2) 生物炭与黑龙葵联合修复时,土壤中的可交换态 Cd 一部分转化为稳定态,一部分被黑龙葵富集,且生物炭提高了黑龙葵的生物量和 Cd 含量。

(3) 复种试验结果显示,1% 生物炭与黑龙葵联合修复后生菜 Cd 含量最低,相对于未修复组降低了 45.86%,说明生物炭与黑龙葵联合修复能够有效降低作物 Cd 含量,在土壤 Cd 污染修复方面有应用潜力。

### 参考文献

- [1] 周云龙,王艳,郑木木.从农产品质量安全看土壤学研究亟待加强的领域[J].世界农业,2008(11):14-17.
- [2] 邓超冰,李丽和,王双飞,等.典型铅锌矿区水田土壤重金属污染特征[J].农业环境科学学报,2009,28(11):2297-2301.
- [3] IBI.Standardized product definition and product testing guidelines for bi °C har that is used in soil[R].International Biochar Initiative,2012.
- [4] GAUNT J L,LEHMANN J.Energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production[J].Environmental science & technology,2008,42(11):4152-4158.
- [5] 刘慧敏,张圣也,郭怀刚,等.生物炭对谷子幼苗生长及光合特性的影响[J].干旱地区农业研究,2020,38(1):86-91,116.
- [6] 李双丽,王豪吉,王昆艳,等.稻壳炭对铅和镉污染的青菜种植土壤的修复效果研究[J].云南师范大学学报(自然科学版),2019,39(6):33-38.
- [7] 项艳,熊鑫,胡长江,等.生物炭对铜污染农田土壤重金属形态的影响[J].安徽农学通报,2020,26(6):110-112.
- [8] 何振嘉.生物炭对土壤重金属污染修复研究[J].安徽农业科学,2019,47(21):12-13,27.
- [9] CHUN Y,SHENG G,CHIOU C T,et al.Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J].Environmental science & technology,2004,38(17):4649-4655.
- [10] 孟令阳,辛木贞,苏德纯.不同惰性有机碳物料对土壤镉赋存形态和生物有效性的影响[J].农业环境科学学报,2011,30(8):1531-1538.
- [11] 杨璋梅,方战强.生物炭修复 Cd,Pb 污染土壤的研究进展[J].化工环保,2014,34(6):525-531.
- [12] 温华,魏世强.镉污染土壤植物萃取技术的研究进展[J].四川有色金属,2005(2):41-45.
- [13] LAN X Y,HE Q S,YANG B,et al.Influence of Cd exposure on H<sup>+</sup> and Cd<sup>2+</sup> fluxes in the leaf,stem and root of a novel aquatic hyperaccumulator -*Microsorium pteropus* [J/OL].Chemosphere,2020,249[2020-03-25].https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126552.
- [14] 胡鹏杰,李柱,钟道旭,等.我国土壤重金属污染植物吸取修复研究进展[J].植物生理学报,2014,50(5):577-584.
- [15] 张燕,铁柏清,刘孝利,等.玉米秸秆生物炭对稻田土壤砷、镉形态的影响[J].环境科学学报,2018,38(2):715-721.
- [16] 倪幸,黄其颖,叶正钱.竹炭施用对土壤镉形态转化和小麦镉积累的影响[J].江苏农业学报,2019,35(4):818-824.
- [17] 李志贤,冯涛,陈章,等.镉胁迫对龙葵镉的吸收积累及生理响应的影响[J].水土保持学报,2017,31(5):328-333.
- [18] 魏树和,周启星,王新.超积累植物龙葵及其对镉的富集特征[J].环境科学,2005,26(3):167-171.
- [19] 凌宏伟,李小英,周月惠,等.不同生物炭混施对土壤养分和蚕豆生长的影响[J].江苏农业科学,2019,47(17):110-112.
- [20] 王智慧,殷大伟,王洪义,等.生物炭对土壤养分、酶活性及玉米产量的影响[J].东北农业科学,2019,44(3):14-19.
- [21] 南江宽,王浩,王劲松,等.不同水分条件下秸秆生物炭对高粱生长和养分含量的影响[J].植物营养与肥料学报,2018,24(4):1027-1038.
- [22] 陈楠,张昊,杨慧敏,等.土壤 pH 对土壤镉形态及稻米镉积累的影响[J].湖南农业大学学报(自然科学版),2018,44(2):176-182,209.
- [23] 中华人民共和国卫生部.食品安全国家标准 食品中污染物限量:GB 2762—2012[S].北京:中国标准出版社,2013.