



农业资源与环境学报

中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

生物炭修复寒区镍和镉复合污染酸性土壤的多级筛选及其作用特征研究

王雨琦, 吴迪, 张秀芳, 李明堂

引用本文:

王雨琦, 吴迪, 张秀芳, 李明堂. 生物炭修复寒区镍和镉复合污染酸性土壤的多级筛选及其作用特征研究[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(4): 785–797.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0147>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

小麦秸秆生物质炭对碱性土壤中油菜生长和镉吸收的影响

任心豪, 陈乔, 李锦, 贺飞, 吴思沛, 郭军康

农业资源与环境学报. 2021, 38(1): 119–126 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0012>

广东典型镉污染稻田土壤镉的生物有效性测定方法及风险管控值初探

李吉宏, 聂达涛, 刘梦楠, 毛小云, 廖宗文, 陈娴

农业资源与环境学报. 2021, 38(6): 1094–1101 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0549>

高酸度芦苇活性炭的制备及其吸附性能

傅成锴, 郭千里, 梁成博, 郭子彰, 张成禄

农业资源与环境学报. 2017, 34(2): 175–181 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0275>

植物根系细胞抑制镉转运过程的研究进展

赵艳玲, 张长波, 刘仲齐

农业资源与环境学报. 2016, 33(3): 209–213 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0011>

生物炭与肥料复配对土壤重金属镉污染钝化修复效应

王期凯, 郭文娟, 孙国红, 林大松, 徐应明, 刘静茹, 于士雷

农业资源与环境学报. 2015(6): 583–589 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2015.0149>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王雨琦, 吴迪, 张秀芳, 等. 生物炭修复寒区镍和镉复合污染酸性土壤的多级筛选及其作用特征研究[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(4): 785–797.

WANG Y Q, WU D, ZHANG X F, et al. Multi-stage screening of biochar and its effect on remediation of nickel and cadmium contaminated acidic soil in a cold region[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2022, 39(4): 785–797.



开放科学 OSID

生物炭修复寒区镍和镉复合污染酸性土壤的多级筛选及其作用特征研究

王雨琦, 吴迪, 张秀芳, 李明堂*

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘要:为探究生物炭在寒区镍和镉复合污染酸性土壤修复方面的应用效果,通过溶液-土壤-植物三级筛选技术,系统研究了各类生物炭对镍和镉的吸附与固定及其对小白菜吸收、富集、转运镍和镉的影响。结果表明,在高温(600 ℃)下制备的生物炭对镍和镉的吸附能力较强,不同改性条件下菌糠炭和鸡粪炭对溶液中镍和镉的饱和吸附量和解吸量差异较大,其中CaCl₂和KMnO₄改性菌糠炭对镍和镉均有较强的吸附能力,且吸附后的镍和镉不易解吸。另外,CaCl₂和KMnO₄改性菌糠炭对土壤中有效态镍的固定率分别可达72.30%和67.30%,对有效态镉的固定率分别为52.05%和51.10%,且固定的镍和镉在土壤酸化和冻融条件下不易释放。CaCl₂和KMnO₄改性菌糠炭可以使土壤和叶片中的镍和镉由高迁移性向低迁移性转化,增强细胞壁和液泡等对镍和镉的固定截留能力,从而降低小白菜对土壤中镍和镉的富集和转运,使小白菜的株高、鲜质量、叶绿素、可溶性糖和可溶性蛋白的含量都显著增加,其中CaCl₂改性菌糠炭的作用效果更为明显。综合溶液-土壤-植物三级筛选结果,CaCl₂改性菌糠炭在寒区镍和镉复合污染酸性土壤安全、高效和持续修复方面具有重要的实际应用价值。

关键词:镍;镉;复合污染;土壤修复;改性生物炭;形态分布;亚细胞分布;小白菜

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2022)04-0785-13

doi: 10.13254/j.jare.2021.0147

Multi-stage screening of biochar and its effect on remediation of nickel and cadmium contaminated acidic soil in a cold region

WANG Yuqi, WU Di, ZHANG Xiufang, LI Mingtang*

(College of Resource and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: Biochar has been widely considered an effective material for the remediation of heavy metal contaminated soils. However, there are scant systematic and in-depth data concerning the remediation of acid soil polluted by nickel and cadmium in cold regions. This lack of knowledge has hindered the practical application of biochar. In this paper, the adsorption and immobilization of nickel and cadmium on biochar and the effect of biochar on absorption, enrichment, and transport of nickel and cadmium by pakchoi (*Brassica campestris* L.) were systematically studied by the solution-soil-plant three-stage screening technology. Biochar prepared at high temperature (600 ℃) potently adsorbed nickel and cadmium. Under the different modified conditions, the saturated adsorption and desorption capacities of nickel and cadmium on biochar derived from mushroom residue and chicken manure differed markedly. CaCl₂ and KMnO₄ modified biochar derived from mushroom residue had a strong adsorption capacity for nickel and cadmium, which were not easily desorbed. The immobilization efficiency for nickel in soil by CaCl₂ and KMnO₄ modified biochar derived from mushroom residue on soil reached 72.30% and 67.30% respectively. The respective immobilization efficiencies for cadmium were 52.05% and 51.10%. The immobilized nickel and cadmium were

收稿日期:2021-03-16 录用日期:2021-05-26

作者简介:王雨琦(1996—),女,吉林长春人,硕士研究生,从事环境污染修复研究。E-mail:871225365@qq.com

*通信作者:李明堂 E-mail:limtdoc2008@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(42077137);吉林省科技厅重点研发项目(20200403003SF)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(42077137); Key Research and Development Program of Jilin Province(20200403003SF)

difficult to release under soil acidification and freeze-thaw conditions. CaCl_2 and KMnO_4 modified biochar derived from mushroom residue could transform nickel and cadmium in soil and leaves from high to low mobilities, and enhance the retention of nickel and cadmium in cell walls and vacuoles. This reduced the accumulation and transportation of nickel and cadmium in soil and significantly increased the plant height, fresh weight, and the contents of chlorophyll, soluble sugar, and soluble protein in pakchoi. The biochar derived from CaCl_2 modified mushroom residue was most effective. The data indicate the practical application value of biochar for the efficient and safe remediation of acidic soils polluted by nickel and cadmium in cold regions.

Keywords: nickel; cadmium; combined pollution; soil remediation; modified biochar; speciation distribution; subcellular distribution; pakchoi (*Brassica campestris* L.)

吉林省磐石红旗岭镍矿区开采历史较长,产生的尾砂中镍的平均含量为0.31%,经过风化和侵蚀作用镍缓慢溶解释放进入附近的土壤和地表水中,且随着镍矿的开采和冶炼,硫以硫酸盐的形式通过干湿沉降和地表径流等进入土壤,导致附近土壤酸化和水环境质量明显下降^[1]。谢忠雷等^[2]发现红旗岭镍矿区附近土壤镍和镉平均含量均高于吉林省土壤背景值,分别是土壤背景值的4.38倍和1.10倍。贾丽^[3]的研究表明吉林省红旗岭和漂河川镍矿区耕地土壤的pH呈明显下降趋势,低于5.0的点位占44%;玉米籽粒镍单因子污染指数大于3的点位占57.9%。商云涛等^[4]发现红旗岭镍矿区地表水受矿山采矿和选矿等活动影响严重,浅层地下水中有镍超标现象。李想等^[5]和龙振华等^[6]研究发现吉林省红旗岭镍矿区附近设施土壤镍和镉超标,土壤呈酸性并有酸化趋势,且个别蔬菜中镍含量对人体健康具有潜在的风险。因此针对寒区镍和镉复合污染酸性土壤开展修复研究具有重要的实际意义。

生物炭具有较大的比表面积,丰富的孔隙结构和官能团,在镍和镉修复方面越来越受到学者们的重视,研究表明原料、制备温度和竞争作用可以影响生物炭对镍和镉的吸附能力^[7]。一般情况下高温制备的生物炭对镍和镉的吸附能力高于低温制备的生物炭,不同原料在不同温度下制备的生物炭对镍和镉的吸附能力差异较大,并且重金属之间的竞争吸附也会受到生物炭种类的影响^[8]。另外,为了增强生物炭对镍和镉的吸附能力,学者们将生物炭进行改性,但也有研究发现改性后生物炭对重金属的吸附能力反而下降,说明改性生物炭对重金属的吸附能力可能与重金属种类和改性方法有关^[9]。因此,为了实现生物炭对镍和镉的吸附效果最大化,需要从原料、制备温度和改性方法等方面系统研究,优选出可对镍和镉同时具有高吸附性能的生物炭。

生物炭对土壤中有效态镍和镉的固定作用,不仅与生物炭对镍和镉的吸附能力有关,而且与土壤类

型、土壤pH和气温变化有关。张文杰^[10]发现冻融作用和土壤pH下降会使生物炭固定的铅和镉溶出,王昱璇^[11]发现冻融会使生物炭修复后的土壤弱酸性提取态铅增加。另外,生物炭对重金属污染土壤的修复效果不仅表现在对有效态重金属的固定,而且可以通过固碳、缓释营养物质、调控土壤微生态和改良土壤结构来促进植物生长,改善其营养品质^[12-13]。目前生物炭对重金属污染土壤的修复主要是针对南方地区,并且以镉和铅的单一及复合污染为主,对镍污染土壤的生物炭修复的研究较少,而对镍和镉复合污染土壤修复的研究则更少。因此本研究针对寒区的土壤类型、气候特征,以最常见的农业废弃物木耳菌糠、鸡粪和玉米秸秆为原料,研究了温度和改性方法等对生物炭吸附镉、镍的影响,改性方法对生物炭固定土壤镍、镉以及抗冻融和酸化的影响,以及不同生物炭对小白菜的生长、品质、镍和镉富集转运及分布的影响,期望通过溶液-土壤-植物三级筛选来获得能精准有效修复寒区镍和镉复合污染酸性土壤的生物炭,并为其应用提供理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 供试材料

生物炭的制备原料鸡粪、木耳菌糠和玉米秸秆分别采自长春市附近养鸡场、食用菌生产基地和农田,将原料风干后去除杂物,经粉碎机打碎过2 mm筛后备用。

供试土壤采自吉林省红旗岭镇镍矿区附近农田,自然风干后过2 mm筛备用。土壤的pH为5.12,有机质含量为20.34 g·kg⁻¹,镍总量和有效态含量分别为285.2 mg·kg⁻¹和81.3 mg·kg⁻¹,镉总量和有效态含量分别为6.1 mg·kg⁻¹和0.94 mg·kg⁻¹。

1.2 生物炭的制备与改性

将风干过筛的鸡粪、木耳菌糠和玉米秸秆分别放入坩埚,压实后放入马弗炉,在缺氧条件下以10 ℃·min⁻¹的速率升至设定温度(300 ℃和600 ℃)后保持2

h,自然冷却后取出,去除表面灰色杂质后,剩下的黑色物质为制备的原生物炭,分别标记为鸡粪炭、菌糠炭和秸秆炭,过100目筛备用并进行理化性质分析。

将600℃下制备的鸡粪炭(CM)和菌糠炭(AG)分别进行 H_2O_2 (H-x)、 $\text{H}_2\text{O}_2+\text{K}_3\text{PO}_4$ ^[14](HP-x)、 MgCl_2 ^[15](Mg-x)、 CaCl_2 ^[16](Ca-x)、碱-磁改性^[17](FK-x)、 KMnO_4 ^[18](Mn-x)、十六烷基三甲基溴化铵^[19](Br-x)和硫化锰改性^[20](MS-x)。

1.3 原生物炭和改性生物炭对镍和镉的吸附能力

准确称取原生物炭和改性生物炭0.02 g于50 mL离心管中,分别加入一定浓度(依据预实验各生物炭等温吸附确定)的镍和镉溶液20 mL,置于摇床中在25℃、150 r·min⁻¹下振荡12 h,过0.45 μm滤膜,测定溶液中镍和镉的含量并按公式(1)计算饱和吸附量。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

式中: Q_e 为饱和吸附量,mg·g⁻¹; C_0 为溶液中镍和镉的初始浓度,mg·L⁻¹; C_e 为吸附后溶液中镍和镉浓度,mg·L⁻¹; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂的质量,g。

准确称取饱和吸附镍和镉的原生物炭和改性生物炭0.02 g于50 mL离心管中,加入20 mL的蒸馏水后置于摇床中,在25℃、150 r·min⁻¹下振荡12 h,过0.45 μm滤膜,测定溶液中镍和镉含量并根据公式(2)计算各生物炭解吸后的剩余吸附量。

$$Q_{\text{剩}} = Q_e - \frac{C_1 \times V}{m} \quad (2)$$

式中: $Q_{\text{剩}}$ 为原生物炭和改性生物炭解吸后的剩余吸附量,mg·g⁻¹; C_1 为溶液中镍和镉的浓度,mg·L⁻¹。

1.4 原生物炭和改性生物炭对土壤中有效态镍和镉的固定作用

称取100 g土壤样品,加入到容积为360 mL的塑料盆中,按照3%的比例分别均匀添加具有高吸附、低解吸镍和镉性能的原生物炭和改性生物炭,以未添加任何生物炭的土样为对照,在60%田间持水量、25℃条件下培养,基于预实验结果选择在培养后5 d和10 d时取样,风干后测定土壤中镍和镉的有效态含量,按公式(3)计算土壤有效态镍和镉的固定率。

$$\eta = \frac{q_1 - q}{q_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中: η 为土壤有效态镍和镉的固定率,%; q_1 为原土有效态镍和镉含量,mg·kg⁻¹; q 为处理后土壤有效态镍和镉含量,mg·kg⁻¹。

1.5 冻融和酸化对土壤中镍和镉有效态固定效果的影响

将添加生物炭修复10 d后的土壤样品于4℃冰

箱中冷藏12 h,然后转移到-20℃冰箱中冷冻12 h,再转移到4℃冰箱中解冻12 h,再转移到-20℃冰箱中冷冻12 h,如此冷冻-解冻循环进行,最后将在4℃冰箱中解冻12 h的样品取出进行指标的测定分析,根据冷冻-解冻的次数分为5次冻融循环和10次冻融循环。依据预实验结果分别在冻融影响较大的5个和10个冻融循环后取样,风干后测定土壤镍和镉的有效态含量。用0.1 mol·L⁻¹的稀硫酸溶液以补充水分的方式不断酸化生物炭修复10 d后的土壤样品,直至土壤pH降至4.5左右,自然风干后测定土壤镍和镉有效态含量。

1.6 小白菜盆栽实验

称取1.5 kg的土壤样品于容积为1.8 L的塑料盆中,按照3%的比例分别均匀添加原生物炭或改性生物炭进行盆栽,并以未添加任何生物炭的土样为对照,在60%田间持水量、25℃条件下培养10 d后均匀种下8颗小白菜种子,放入恒温光照培养箱中,设置光照时间12 h,无光照时间12 h,湿度为60%,温度为25℃。种植7 d后间苗,保留长势均匀且健壮的4棵植株,继续培养28 d后收获小白菜作为植物样品。将小白菜整株从土壤中挖出后,抖掉与根系结合松散的土,用刷子将与根际结合紧密的土壤刷下来作为根际土壤样品。测定小白菜的株高、鲜质量、根形态,叶片的叶绿素、可溶性糖、可溶性蛋白、镍和镉的亚细胞分布及其形态分布,地上部和地下部镍、镉的含量以及根际土壤中镍、镉的形态分布。参考文献[21]的方法计算小白菜对镍和镉的富集系数和转运系数。

1.7 分析测定方法

镍和镉的测定:土壤中镍、镉总量和有效态含量,以及植物体镍、镉总量测定前处理、质量控制和分析方法参考文献[5]和文献[6]进行,土壤中不同形态镍和镉的测定分析参考文献[22]进行,小白菜叶片镍和镉的形态和亚细胞分布测定分析参考文献[23]进行,样品在预处理后利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS 7900)测定。

生物炭的表征^[24]:制备的生物炭中C、N元素含量用元素分析仪(Vario MACRO Cube)测定;比表面积(BET)采用Micromeritics测定。生物炭灰分的测定参照《木炭和木炭试验方法》(GB/T 17664—1999),采用pH计测定pH值;采用比表面积及孔径分布仪测定比表面积及孔径分布。

小白菜叶片叶绿素采用SPAD-502Plus手持叶绿素仪测定,可溶性糖、可溶性蛋白含量的测定参考文

献[25]进行。采用高分辨率扫描仪(EPSON V800)进行根部图像扫描,而后使用WinRHIZO根系分析系统分析根系长度、表面积、体积等参数。

1.8 数据处理

实验数据使用Microsoft Excel进行整理分析,并通过SPSS系统进行差异显著性分析($P<0.05$)。

2 结果与分析

2.1 原生物炭理化性质

从表1可以看出随着制备温度的升高,生物炭的灰分、pH、比表面积、孔体积增加,C含量升高;平均孔径减小,H、O、N的含量降低。600℃下三种生物炭的灰分和pH的大小顺序均表现为菌糠炭>鸡粪炭>秸秆炭,

孔体积和比表面积大小顺序表现为菌糠炭>秸秆炭>鸡粪炭,平均孔径大小顺序表现为鸡粪炭>秸秆炭>菌糠炭。C和H含量为秸秆炭最高,O和N含量为鸡粪炭最高。

2.2 原生物炭对镍和镉的饱和吸附量

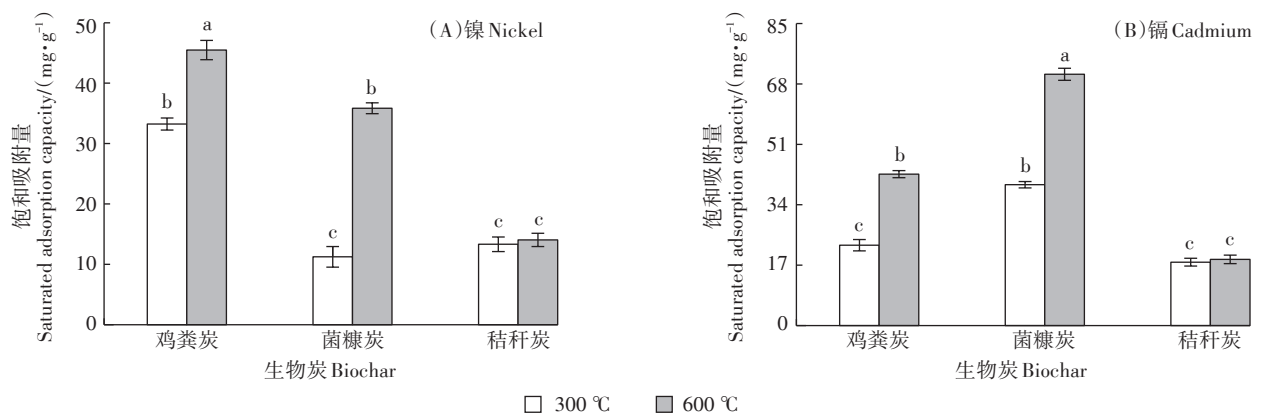
300℃和600℃下制备的鸡粪炭、菌糠炭和秸秆炭对溶液中镍和镉的饱和吸附量如图1所示,从图中可以看出对镍的饱和吸附量大小顺序表现为鸡粪炭>菌糠炭>秸秆炭,对镉的饱和吸附量大小顺序表现为菌糠炭>鸡粪炭>秸秆炭;600℃下制备的鸡粪炭与菌糠炭对镍和镉的饱和吸附量显著大于300℃下制备的鸡粪炭和菌糠炭;制备温度对秸秆炭吸附镍和镉没有明显的影响。综上说明600℃下制备的鸡粪炭与菌糠炭

表1 原生物炭的理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of biochar

指标 Index	秸秆炭 Corn straw derived biochar		鸡粪炭 Chicken manure derived biochar		菌糠炭 Mushroom residue derived biochar	
	300℃	600℃	300℃	600℃	300℃	600℃
灰分 Ash/%	10.98±0.23e	11.77±0.11d	19.32±0.42c	21.12±0.20b	20.96±0.16b	28.33±0.33a
pH	9.44±0.02e	9.75±0.04c	9.54±0.05d	10.11±0.08b	9.84±0.03c	11.06±0.06a
比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	17.65±1.32e	40.36±2.33b	6.25±0.65f	24.07±1.08c	20.33±0.94d	60.19±3.06a
平均孔径 Average aperture/nm	8.82±0.22d	6.54±0.17e	17.02±0.29a	15.39±0.38b	10.37±0.46c	3.52±0.21f
孔体积 Pore volume/cm ³	0.06±0.01c	0.18±0.02b	0.02±0.01d	0.07±0.01c	0.07±0.01c	0.26±0.03a
C/%	64.35±0.25b	74.02±0.51a	35.65±0.34e	39.09±0.28d	57.64±0.13c	62.47±0.62b
H/%	4.76±0.21b	2.36±0.29c	2.12±0.40c	0.99±0.12d	5.96±0.17a	0.36±0.34e
O/%	18.33±0.22c	11.43±0.14e	40.73±0.46a	36.96±0.83b	14.68±0.36d	8.12±0.49f
N/%	1.58±0.10c	0.42±0.07e	2.18±0.13a	1.84±0.11b	0.76±0.02d	0.72±0.20d

注:表中数据为平均值±标准差(n=3),同一行不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。

Note: Values represent Mean±SD(n=3), and different letters in the same line indicate significant differences ($P<0.05$) among treatments.



不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同
Different letters on bars indicate significant differences ($P<0.05$) among different treatments. The same below

图1 制备的各种生物炭对镍和镉的饱和吸附量

Figure 1 Saturated adsorption capacity of nickel and cadmium on various biochars

在镍和镉复合污染土壤修复方面有较好的应用潜力。

2.3 改性对生物炭吸附镍和镉的影响

为了进一步提高生物炭对镍和镉的吸附量,将600℃下制备的鸡粪炭与菌糠炭进行了8种改性处理,制备的改性生物炭对镍和镉的饱和吸附量如图2所示,从图2A中可以看出,与鸡粪炭相比,十六烷基三甲基溴化铵改性鸡粪炭对镍的吸附量显著增加了4.40%, H_2O_2 改性鸡粪炭的吸附量没有显著变化,而其他改性鸡粪炭对镍的饱和吸附量下降,降幅为12.49%~39.05%,且均达到了显著水平。与镍不同,对镉的饱和吸附量具有提升作用的改性方法包括 H_2O_2 、 $H_2O_2+K_3PO_4$ 、碱-磁和十六烷基三甲基溴化铵改性,增幅为6.01%~33.22%,差异均达到显著水平,而 $MgCl_2$ 改性、 $CaCl_2$ 改性等则降低了鸡粪炭对镉的饱和吸附量,降幅为32.28%~59.88%。由图2B可以看出,菌糠炭经 $CaCl_2$ 和 $KMnO_4$ 改性后对镍的饱和吸附量分别增加了35.31%和23.25%,其他改性方法则降低了菌糠炭对镍的饱和吸附量,降幅为9.30%~29.39%。仅有 $CaCl_2$ 改性能增加菌糠炭对镉的饱和吸附量,增幅

为10.42%,其余改性方法都不同程度地降低其对镉的饱和吸附量,降幅为17.19%~58.71%。因此将吸附能力较好且较原生物炭有提升作用的 H_2O_2 、 $H_2O_2+K_3PO_4$ 、碱-磁和十六烷基三甲基溴化铵改性鸡粪炭, $CaCl_2$ 、 $KMnO_4$ 改性菌糠炭用于土壤中有效态镍和镉的固定研究。

解吸后各种生物炭对镍和镉的剩余吸附量如图3所示。从图中可以看出,相同的改性方法下,鸡粪炭及改性鸡粪炭对镍的剩余吸附量多数高于菌糠炭及改性菌糠炭。就镉的剩余吸附量来说,改性方法对多数鸡粪炭的剩余吸附量影响较小,对菌糠炭的剩余吸附量影响较大。 $CaCl_2$ 改性菌糠炭、菌糠炭、 $KMnO_4$ 改性菌糠炭对镉的剩余吸附量较高且与其他生物炭对镉的吸附量相比差异显著,说明这三种生物炭对镉吸附能力强且吸附效果稳定。

2.4 生物炭对土壤有效态镍和镉的固定作用

2.4.1 生物炭对土壤镍和镉有效态含量的影响

生物炭对土壤镍和镉有效态含量的影响如图4所示,从图中可以看出各种生物炭对土壤有效态镍的

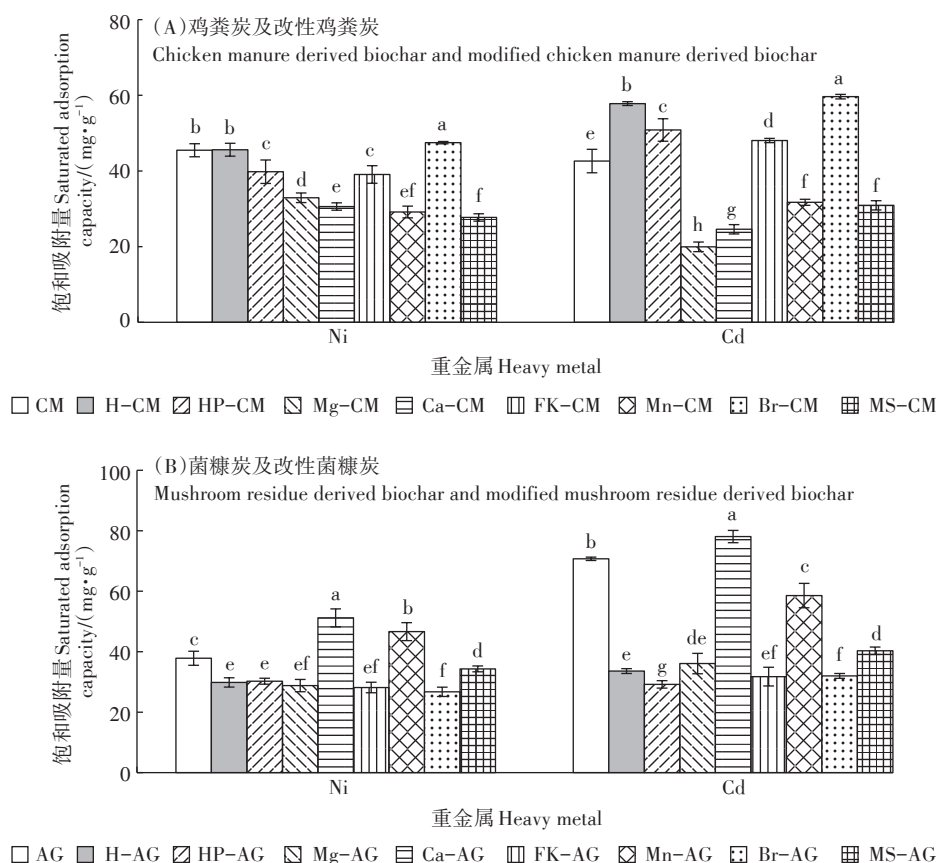
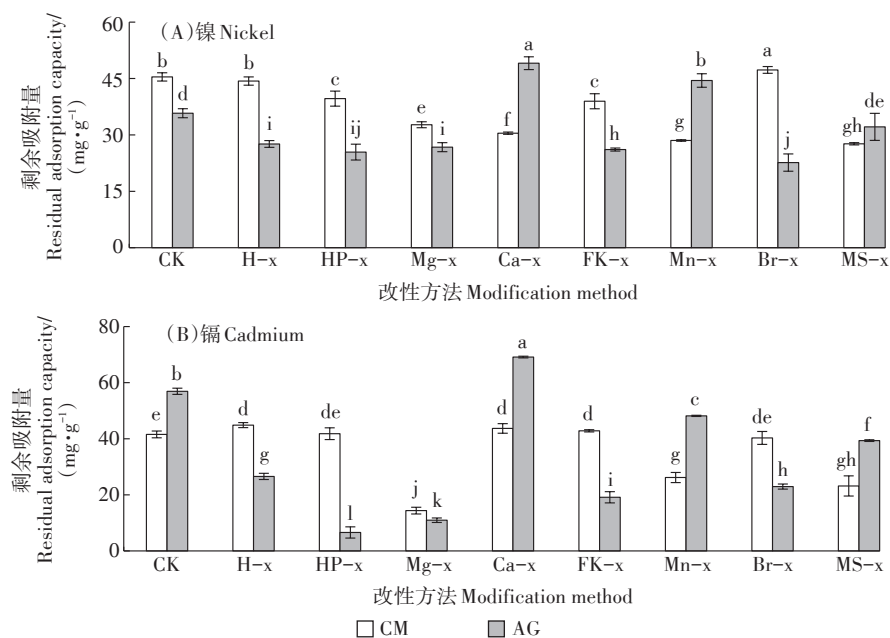


图2 改性对生物炭吸附镍和镉饱和吸附量的影响

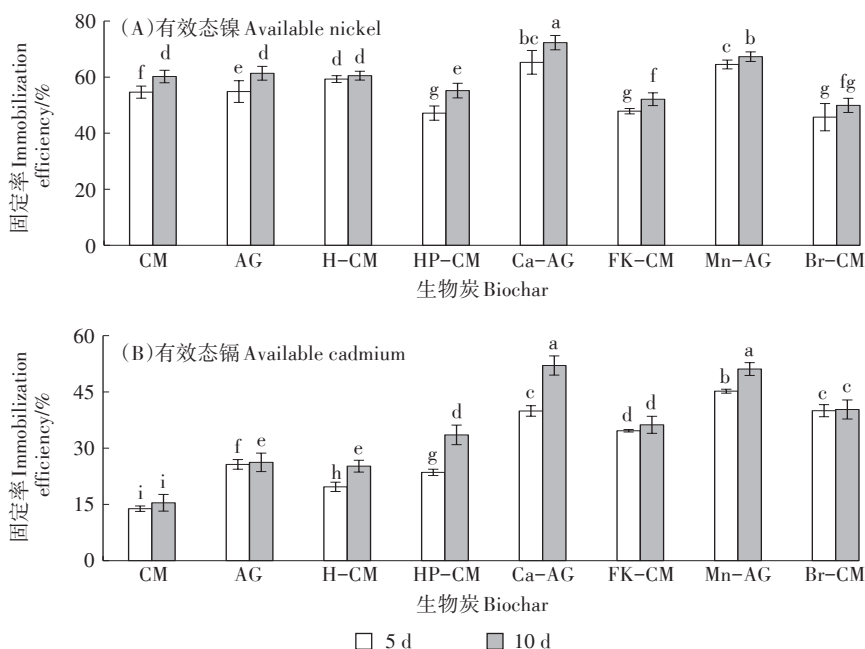
Figure 2 Effects of biochar modification on saturated adsorption capacity of nickel and cadmium



CM: 鸡粪炭; AG: 菌糠炭; H-x: H₂O₂ 改性; HP-x: H₂O₂+K₃PO₄ 改性; Mg-x: MgCl₂ 改性; Ca-x: CaCl₂ 改性; FK-x: 碱-磁改性; Mn-x: KMnO₄ 改性; Br-x: 十六烷基三甲基溴化铵改性; MS-x: 硫化锰改性
 CM: chicken manure derived biochar; AG: mushroom residue derived biochar; H-x: H₂O₂ modification; HP-x: H₂O₂+K₃PO₄ modification; Mg-x: MgCl₂ modification; Ca-x: CaCl₂ modification; FK-x: alkali and magnetic modification; Mn-x: KMnO₄ modification; Br-x: cetyltrimethylammonium bromide modification; MS-x: manganese sulfide modification

图3 改性生物炭对镍和镉剩余吸附量的影响

Figure 3 Effects of modified biochar on residual adsorption capacity of nickel and cadmium



H-CM: H₂O₂ 改性鸡粪炭; HP-CM: H₂O₂+K₃PO₄ 改性鸡粪炭; Ca-AG: CaCl₂ 改性菌糠炭; FK-CM: 碱-磁改性鸡粪炭; Mn-AG: KMnO₄ 改性菌糠炭; Br-CM: 十六烷基三甲基溴化铵改性鸡粪炭。下同
 H-CM: H₂O₂ modified chicken manure derived biochar; HP-CM: H₂O₂+K₃PO₄ modified chicken manure derived biochar; Ca-AG: CaCl₂ modified mushroom residue derived biochar; FK-CM: alkali and magnetic modified chicken manure derived biochar; Mn-AG: KMnO₄ modified mushroom residue derived biochar; Br-CM: cetyltrimethylammonium bromide modified chicken manure derived biochar. The same below

图4 生物炭对土壤有效态镍和镉的影响

Figure 4 Effects of biochar on the immobilization of available nickel and cadmium in soil

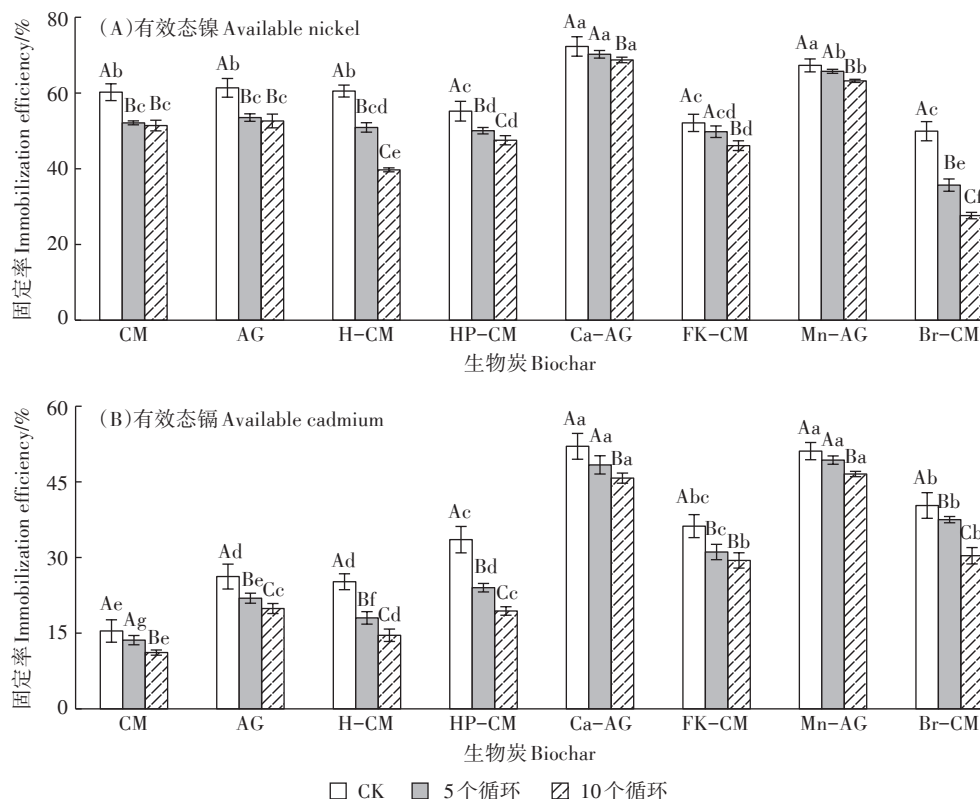
固定率为49.92%~72.30%,对有效态镍的固定率为15.43%~52.05%。对土壤中有效态镍和镉均有很好固定效果的生物炭为CaCl₂改性菌糠炭和KMnO₄改性菌糠炭,其中CaCl₂改性菌糠炭对土壤中有效态镍和镉的固定率分别为72.30%和52.05%,KMnO₄改性菌糠炭对土壤中有效态镍和镉的固定率分别为67.30%和51.10%。总体来看,原生物炭和改性生物炭对土壤有效态镍的固定率明显高于对有效态镉的固定率。

2.4.2 冻融和酸化对生物炭固定土壤有效态镍和镉的影响

从图5A中可以看出修复10 d后的土壤经冻融5个循环后,生物炭对土壤中有效态镍和镉的固定率均有所下降,其中CaCl₂改性、KMnO₄改性菌糠生物炭和碱-磁改性鸡粪生物炭对土壤有效态镍的固定率下降不显著,其余生物炭对土壤有效态镍的固定率均显著降低。KMnO₄改性、CaCl₂改性菌糠生物炭对土壤有效态镉的固定率下降不显著,其余生物炭对土壤有效态镉的固定率均显著降低。冻融10个循环后土壤有效态镍和镉的固定率与冻融5个循环相比呈下降趋势。就土壤有效态镍的固定率而言,与CK相比,降幅最高

的是H₂O₂改性鸡粪炭和十六烷基三甲基溴化铵改性鸡粪炭,分别降低了20.81、22.29个百分点,其余处理的土壤有效态镍固定率经过冻融仅下降了3.57~8.82个百分点。冻融10个循环后CaCl₂改性菌糠炭和KMnO₄改性菌糠炭对土壤有效态镍的固定率仍高达68.73%和63.21%,且与其他生物炭相比差异显著。冻融10个循环后,就土壤有效态镉的固定率而言,H₂O₂和H₂O₂+K₃PO₄改性鸡粪炭降幅较大,分别下降了10.62、14.15个百分点,其他的改性生物炭降幅较小,为4.54~9.96个百分点,其中CaCl₂改性菌糠炭和KMnO₄改性菌糠炭对土壤有效态镉的最终固定率仍较高,可达45.74%和46.56%,且与其他生物炭相比差异达到显著水平。

从图6中可以看出土壤酸化可明显降低生物炭对有效态镍和有效态镉的固定率,酸化使土壤有效态镍的固定率下降了3.35~19.69个百分点。从对土壤有效态镉的固定率来看,酸化使土壤有效态镉固定率下降了1.74~25.85个百分点。土壤经酸化后,CaCl₂改性菌糠炭和KMnO₄改性菌糠炭对土壤有效态镍的固定率



不同小写字母表示不同生物炭处理间差异显著,不同大写字母表示不同冻融处理间差异显著($P < 0.05$)。下同
Different lowercase letters on bars indicate statistical differences ($P < 0.05$) among biochars treatment; Different uppercase letters on bars indicate statistical differences ($P < 0.05$) among treatments of the same biochar. The same below

图5 冻融对生物炭固定土壤有效态镍和镉的影响

Figure 5 Effects of freezing and thawing on the immobilization of available nickel and cadmium in soil by various biochars

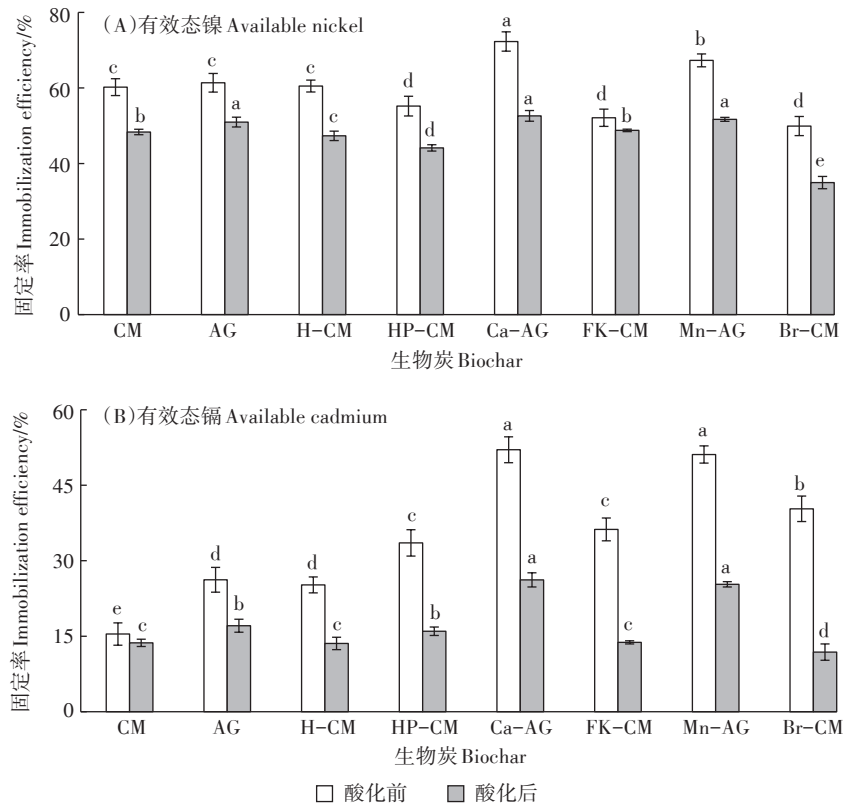


图6 酸化对生物炭固定土壤有效态镍和镉的影响

Figure 6 Effects of soil acidification on the immobilization of available nickel and cadmium by various biochar

较高,分别为52.61%和51.69%,对土壤有效态镉的固定率分别为26.20%和25.32%,表明KMnO₄改性菌糠炭、CaCl₂改性菌糠炭具有较高的实际应用价值。

2.5 小白菜盆栽实验

2.5.1 生物炭对小白菜生长和品质的影响

从表2可以看出,3种生物炭均促进小白菜的生长,同时提高小白菜可食部分的品质,其中CaCl₂改性菌糠炭处理后的小白菜株高和鲜质量与对照相比分别增加了90.8%和110.37%;叶绿素SPAD值增加了11.4,差异均达到显著水平。CaCl₂改性菌糠炭处理后的小白菜的可溶性糖和可溶性蛋白含量分别为8.26 mg·g⁻¹和0.45 mg·g⁻¹,与对照相比增加了76.12%和

95.65%,差异达到显著水平,但与菌糠炭处理后的小白菜的可溶性糖和可溶性蛋白含量相比,差异不显著。3种生物炭对小白菜生长和品质的促进作用大小顺序表现为CaCl₂改性菌糠炭>KMnO₄改性菌糠炭>菌糠炭。

生物炭对小白菜根系的影响如表3所示,3种生物炭均对小白菜总根长、根投影面积、根表面积、根直径与根体积具有促进作用,其中CaCl₂改性菌糠炭对小白菜根系的促进作用更明显。CaCl₂改性菌糠炭处理下的小白菜总根长、根投影面积、根表面积、根直径和根体积与对照相比,分别增加了95.42%、132.89%、221.96%、60.00%和200.00%,差异均达到显著水平。

表2 生物炭对小白菜地上部分生长和品质的影响

Table 2 Effects of biochar on growth and quality of stem parts of pakchoi

处理 Treatment	株高 Plant height/cm	鲜质量 Fresh weight/g	叶绿素 Chlorophyll (SPAD)	可溶性糖 Soluble sugar/(mg·g ⁻¹)	可溶性蛋白 Soluble protein/(mg·g ⁻¹)
对照	7.60±0.25c	6.17±1.35d	24.20±0.50d	4.69±0.23b	0.23±0.02b
菌糠炭	10.00±0.56b	9.63±1.44c	29.00±0.50c	6.92±0.52a	0.35±0.02a
CaCl ₂ 改性菌糠炭	14.50±0.15a	12.98±1.59a	35.60±0.40a	8.26±0.17a	0.45±0.04a
KMnO ₄ 改性菌糠炭	10.80±0.33b	10.91±1.41b	32.90±0.60b	7.23±0.22a	0.38±0.05a

注:同一列不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Different letters in a column indicate significant differences ($P<0.05$) among treatments. The same below.

表3 生物炭对小白菜根系的影响
Table 3 Effects of biochar on root system of pakchoi

处理 Treatment	总根长 Total root length/cm	根投影面积 Root projection area/cm ²	根表面积 Root surface area/cm ²	根直径 Root diameter/mm	根体积 Root volume/cm ³
对照	22.70±0.25c	0.76±0.09c	1.73±0.24d	0.25±0.02b	0.02±0.01c
菌糠炭	30.05±0.44b	1.16±0.10b	3.65±0.31c	0.39±0.02a	0.04±0.01b
CaCl ₂ 改性菌糠炭	44.36±0.56a	1.77±0.13a	5.57±0.25a	0.40±0.01a	0.06±0.01a
KMnO ₄ 改性菌糠炭	31.70±0.37b	1.29±0.21b	4.05±0.16b	0.40±0.02a	0.04±0.01b

3种生物炭对小白菜根系的促进作用大小顺序表现为CaCl₂改性菌糠炭>KMnO₄改性菌糠炭>菌糠炭。

2.5.2 生物炭对小白菜镍和镉吸收与分布的影响

从表4中可以看出3种生物炭均能显著降低小白菜对镍和镉的富集系数,其中CaCl₂改性菌糠炭与对照相比,可使小白菜对镍和镉富集系数分别显著降低41.94%和38.89%。与对照相比,3种生物炭可抑制小白菜根部将镍和镉向地上部分转运,且CaCl₂改性菌糠炭可使小白菜对镍和镉的转运系数分别降至0.83和0.93,均小于1且与其他生物炭相比差异显著,说明3种生物炭中CaCl₂改性菌糠炭可使小白菜根部镍和镉更不易向地上部分转运。

生物炭对小白菜叶片中镍和镉形态分布的影响

如图7所示,3种生物炭使较高毒性形态(水提取态与乙醇提取态)的镍分布比例之和降低了11.38~18.52个百分点,同样使较低毒性形态(NaCl提取态、HCl提取态、乙酸提取态和残渣态)的镍分布比例之和增加11.38~18.52个百分点;同时使较高毒性形态的镉分布比例之和降低10.65~15.61个百分点,较低毒性形态的镉分布比例之和增加10.65~15.61个百分点。可见3种生物炭均有助于小白菜叶片中镍和镉由高毒性形态向低毒性形态转化,其中CaCl₂改性菌糠炭作用最为明显。

2.5.3 生物炭对镍和镉在小白菜叶片亚细胞分布的影响

如图8所示,小白菜叶片亚细胞组分的镍和镉分布比例大小均表现为细胞壁>可溶性部分>细胞器。

表4 生物炭对小白菜富集和转运镍和镉的影响
Table 4 Effects of biochar on accumulation and transport of nickel and cadmium in pakchoi

处理 Treatment	镍 Nickel		镉 Cadmium	
	富集系数 Enrichment factor	转运系数 Transfer coefficient	富集系数 Enrichment factor	转运系数 Transfer coefficient
对照	0.31±0.04a	1.65±0.02a	0.54±0.04a	2.63±0.07a
菌糠炭	0.26±0.07b	1.17±0.05b	0.38±0.05c	1.14±0.05c
CaCl ₂ 改性菌糠炭	0.18±0.06c	0.83±0.02d	0.33±0.02d	0.93±0.03d
KMnO ₄ 改性菌糠炭	0.23±0.07b	0.90±0.03c	0.42±0.06b	1.39±0.06b

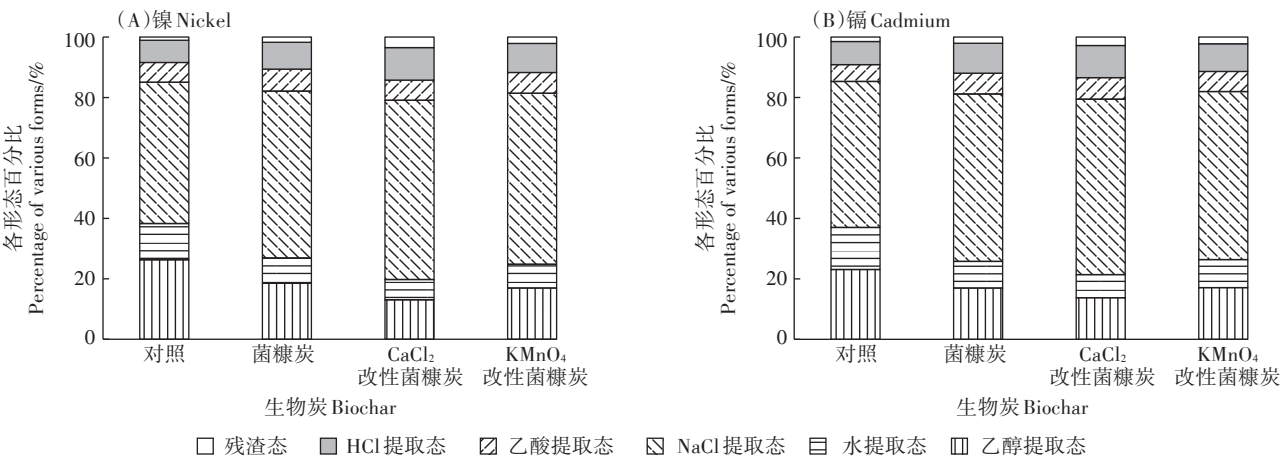


图7 生物炭对小白菜叶片中镍和镉形态分布的影响

Figure 7 Effects of biochar on speciation distribution of nickel and cadmium in pakchoi leaves

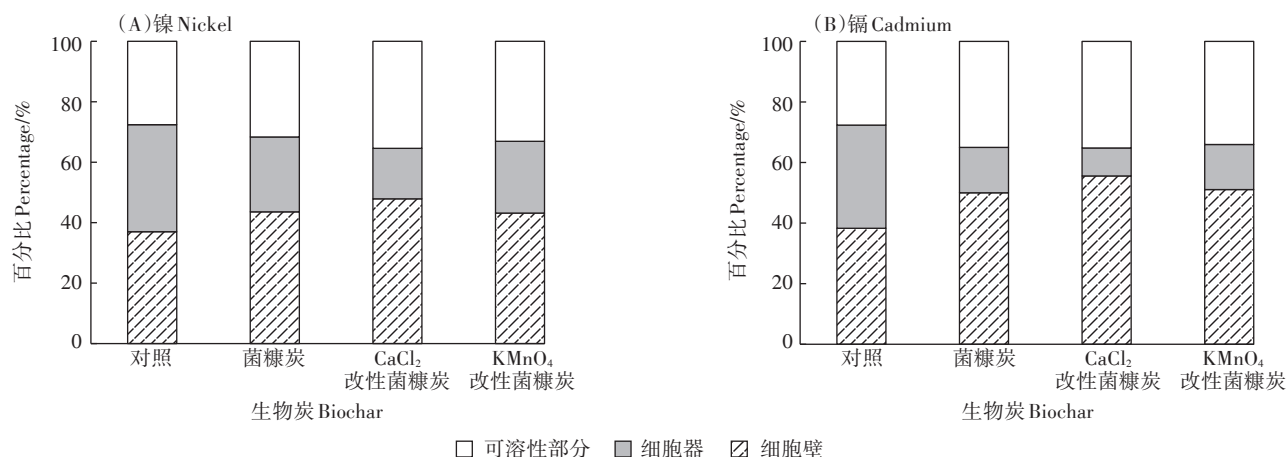


图8 生物炭对小白菜叶片亚细胞组分中镍和镉分布比例的影响

Figure 8 Effects of biochar on distribution of nickel and cadmium in subcellular components of pakchoi leaves

3种生物炭均可使小白菜叶片细胞的细胞壁和可溶性部分结合更多的镍和镉,从而降低细胞器中镍和镉的分布比例,其中 CaCl_2 改性菌糠炭与对照相比使小白菜叶片细胞器中镍和镉分布比例降低最多,可达18.74、24.78个百分点,有效降低了镍和镉对小白菜叶片细胞器的毒害。

2.5.4 生物炭对小白菜根际土壤镍和镉形态分布的影响

生物炭对小白菜根际土壤镍和镉形态分布的影响如图9所示,土壤中镍和镉主要以弱酸提取态存在,3种生物炭均能促进根际土壤中弱酸提取态镍和镉向可还原态、可氧化态和残渣态转化,从而降低根际土壤中镍和镉的生物有效性。3种生物炭中 CaCl_2 改性菌糠炭促进土壤中镍和镉形态分布变化的作用最为明显,与对照相比,弱酸提取态镍的分布比例由40.36%降至25.23%;弱酸提取态镉由49.49%降至

22.38%;而残渣态镍和镉的分布比例分别由9.24%、9.51%升至17.52%、20.80%。

3 讨论

本研究发现生物炭的原料与制备温度会通过影响生物炭的灰分、pH、孔隙度、比表面积、孔体积和元素组成来影响生物炭对镍和镉的吸附能力,并且鸡粪和木耳菌糠制备的生物炭对镍和镉的吸附能力优于玉米秸秆制备的生物炭,原因是由于鸡粪炭和菌糠炭的灰分、pH、孔体积等均高于秸秆炭,从而提高了生物炭对镍和镉的吸附作用^[26]。另外,本研究也发现600℃下制备的鸡粪炭和菌糠炭吸附能力显著优于300℃下制备的鸡粪炭和菌糠炭,原因是随着制备温度的升高,鸡粪炭和菌糠炭的灰分、pH、比表面积和孔体积也增大,从而促进了其对镍和镉的吸附^[27]。

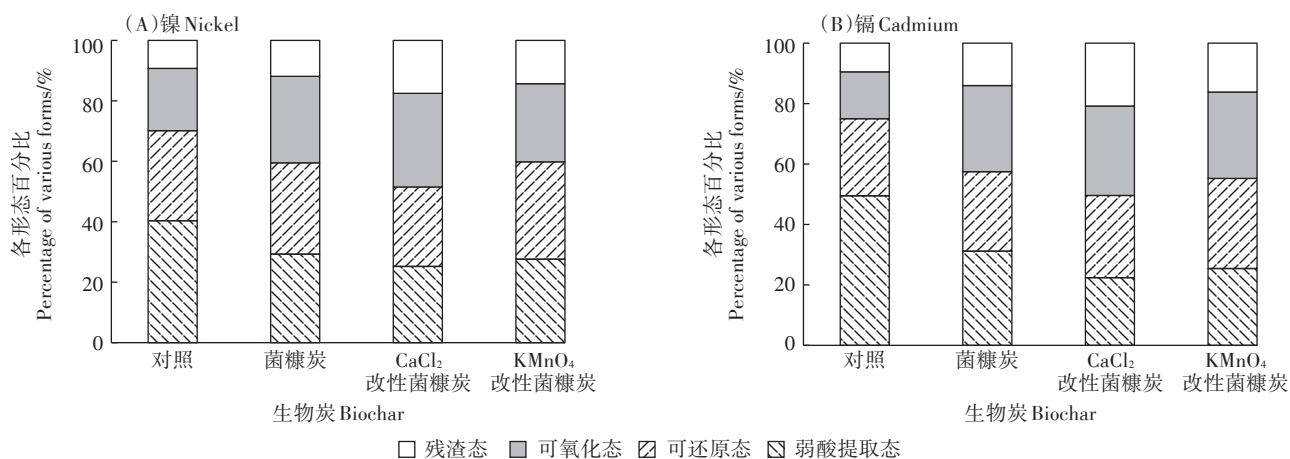


图9 生物炭对小白菜根际土壤镍和镉形态分布的影响

Figure 9 Effects of biochar on speciation distribution of nickel and cadmium in rhizosphere soil of pakchoi

本研究发现,经氧化改性后鸡粪炭对镍的吸附能力下降,原因可能是鸡粪炭的碳氮比较高,但氧化改性能使鸡粪炭中的有机物氧化,减少鸡粪炭的含氮量和含氮官能团,从而降低对镍的络合^[28]。并且鸡粪炭改性后对镉的吸附能力上升,其原因可能是镍和镉对生物炭表面官能团的亲和能力不同,且改性处理在改变生物炭官能团的同时也会改变生物炭的pH和比表面积等物理性质^[17],因此鸡粪炭改性后对镍和镉吸附能力的影响有一定差异。但菌糠炭经氧化改性后对镍和镉的吸附均有一定程度下降,这可能是由于菌糠炭本身已经具有良好的孔隙结构,氧化剂的腐蚀可能会造成其比表面积减小,从而降低菌糠炭对镍和镉的物理吸附^[29]。

本研究发现不同生物炭对土壤中有有效态镍和镉的固定效果不同,总体来讲,生物炭对土壤中有有效态镍的固定率高于对有效态镉的固定率,这可能是由于土壤中有有效态镍含量较高,而 Ni^{2+} 在较低的pH条件下比 Cd^{2+} 更容易形成沉淀^[30],说明生物炭更适合修复镍污染的土壤,具体原因与机制有待进一步研究与探讨。本研究发现冻融循环会使生物炭对土壤中有有效态镍和镉的固定率下降,原因可能是冻融循环会使生物炭pH下降,电负性降低^[31],并且冻融还会使生物炭发生破碎,结构被破坏,从而使生物炭对镍和镉的固定率下降^[10]。本研究也发现酸化会使生物炭对土壤中有有效态镍和镉的固定率下降,这可能是由于土壤酸化会增加土壤 H^+ 含量,增强其与 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 的竞争,从而促进土壤和生物炭对镍和镉的解吸并且溶解一些不太稳定的镍、镉络合物^[32],导致土壤有效态镍和镉的固定率下降。另外,本研究发现 KMnO_4 和 CaCl_2 改性菌糠炭对土壤中的有效态镍和镉均有很好的固定效果,原因可能是 KMnO_4 作为强氧化剂会破坏菌糠炭表面的固有结构并形成 MnO_x ,产生更多的中/微孔,更大程度增加了菌糠炭的比表面积^[18]; CaCl_2 改性则通过形成 CaO_x 和 CaCO_3 增加菌糠炭碱性官能团数量与灰分含量,进而增强固定能力^[16]。另外,本研究还发现 CaCl_2 改性菌糠炭固定的镍和镉对土壤冻融和酸化有较强的抗性,其可能与改性反应体系中原位形成的纳米 CaCO_3 的支撑作用有关^[33]。

本研究发现菌糠炭以及 KMnO_4 和 CaCl_2 改性菌糠炭均会促进土壤中镍和镉由弱酸提取态向可还原态、可氧化态和残渣态转化,原因可能是菌糠炭及改性菌糠炭pH较高,会使土壤pH升高,增加土壤胶体表面的吸附位点,也更容易使碳酸盐、磷酸盐和氢氧化物

等与镍和镉形成沉淀,并且经过2种方法改性后菌糠炭促进了更多的弱酸提取态镍和镉向稳定态转化,这可能与改性后提高了菌糠炭比表面积、增加了官能团数量和负载了金属氧化物有关^[34]。本研究还发现土壤中易迁移(弱酸提取态)的镍和镉含量减少的同时,小白菜对土壤中镍和镉的富集系数和转运系数也会降低,说明小白菜对土壤中镍和镉的吸收和转运与土壤易迁移形态,即生物有效性高的镍和镉含量密切相关^[35]。同时,本研究还发现3种菌糠炭对小白菜生长均具有多方面的促进作用,如增加植株鲜质量、株高、叶片可溶性糖和可溶性蛋白含量以及叶绿素SPAD值,并促进根系生长发育,表明无论改性与否,菌糠炭对镍和镉污染土壤均具有一定的修复效果,可能是由于菌糠炭能够通过固定重金属来修复土壤,促进植物的生长,这与张海波等^[21]关于菌糠炭修复Pb和Cd复合污染后种植甜菜的研究结果一致,并且3种菌糠炭的修复效果表现为 CaCl_2 改性菌糠炭> KMnO_4 改性菌糠炭>菌糠炭。另外,2种改性菌糠炭均使小白菜对镍和镉的富集和转运能力下降,降低小白菜体内的镍和镉含量,且 CaCl_2 改性菌糠炭的修复效果优于 KMnO_4 改性菌糠炭。本研究还发现3种菌糠炭与对照相比均可通过降低小白菜叶片中低毒性镍和镉形态含量、提高细胞壁和可溶性部分的镍和镉含量占比来减轻镍和镉对小白菜细胞器的毒害^[23],并且 CaCl_2 改性菌糠炭的修复效果优于 KMnO_4 改性菌糠炭和原菌糠炭。综合各级筛选结果, CaCl_2 改性菌糠炭在精准有效修复寒区镍和镉复合污染酸性土壤方面具有较高的实际应用价值,但其具体的修复机理仍需要进一步研究。

4 结论

(1)通过对比分析溶液中镍和镉的饱和吸附量和解吸后的剩余吸附量发现,鸡粪炭及 H_2O_2 等4种改性鸡粪炭和菌糠炭及 CaCl_2 等2种改性菌糠炭对镍和镉均具有较高的吸附能力,且吸附较稳定。

(2) CaCl_2 改性菌糠炭和 KMnO_4 改性菌糠炭不仅能够高效固定土壤中的有效态镍和镉,而且对土壤冻融和酸化抗性强,还可以使小白菜叶片中的镍和镉由高迁移性向低迁移性转化,增强细胞壁和液泡等对镍和镉的固定截留能力,从而降低小白菜对土壤中镍和镉的富集和转运,增强小白菜对镍和镉的抗性,促进小白菜的生长,改善小白菜的营养品质。

(3)综合溶液-土壤-植物三级筛选结果, CaCl_2 改

性菌糠炭在精准有效修复寒区镍和镉复合污染酸性土壤方面具有较高的实际应用价值。

参考文献:

- [1] 杨榕, 吴昊澜, 程志中, 等. 吉林红旗岭镍矿区尾矿地球化学特征研究[J]. 矿产与地质, 2011, 25(6): 499-503, 528. YANG R, WU H L, CHENG Z Z, et al. Geochemical characteristics of tailings in the Hongqiling nickel mine[J]. *Mineral Resources and Geology*, 2011, 25(6): 499-503, 528.
- [2] 谢忠雷, 王筱涵, 李娜, 等. 吉林省耕地土壤重金属污染研究现状及展望[J]. 吉林农业大学学报, 2018, 40(4): 457-462. XIE Z L, WANG X H, LI N, et al. Research status and prospect of heavy metal pollution in cultivated soils in Jilin Province[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2018, 40(4): 457-462.
- [3] 贾丽. 吉林省镍矿区耕地土壤/玉米体系中重金属的污染特征及迁移规律[D]. 长春: 吉林大学, 2016: 17-40. JIA L. Pollution characteristics and migration of heavy metals in soil-corn system located in nickel mining area of Jilin Province[D]. Changchun: Jilin University, 2016: 17-40.
- [4] 商云涛, 程志中, 潘含江, 等. 红旗岭镍矿区水环境质量评价[J]. 北方环境, 2011, 23(9): 216-218. SHANG Y T, CHENG Z Z, PAN H J, et al. Red Flag Ridge nickel mining area of the water environmental quality evaluation[J]. *Northern Environment*, 2011, 23(9): 216-218.
- [5] 李想, 龙振华, 朱彦彦, 等. 东北设施叶菜类蔬菜镉铅污染安全生产分区研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(10): 2239-2248. LI X, LONG Z H, ZHU Y Y, et al. Zoning of cadmium and lead pollution for the safe production of facility leafy vegetables in northeast China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(10): 2239-2248.
- [6] 龙振华, 李想, 丁乙航, 等. 吉林省镍矿区附近设施蔬菜安全生产与风险评价研究[J/OL]. (2020-06-02)[2021-03-16]. 吉林农业大学学报: 1-12. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/22.1100.s.20200602.1057.014.html>. LONG Z H, LI X, DING Y H, et al. Study on safety production and risk assessment of facility vegetables in soil near nickel mine area in Jilin Province[J]. (2020-06-02)[2021-03-16]. *Journal of Jilin Agricultural University*: 1-12. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/22.1100.s.20200602.1057.014.html>.
- [7] 刘莹莹, 秦海芝, 李恋卿, 等. 不同作物原料热裂解生物炭对溶液中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特性[J]. 生态环境学报, 2012, 21(1): 146-152. LIU Y Y, QIN H Z, LI L Q, et al. Adsorption characteristics of Cd^{2+} and Pb^{2+} by pyrolysis biochar from different crop materials[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(1): 146-152.
- [8] 曹健华, 刘凌沁, 黄亚继, 等. 原料种类和热解温度对生物炭吸附 Cd^{2+} 的影响[J]. 化工进展, 2019, 38(9): 4183-4190. CAO J H, LIU L Q, HUANG Y J, et al. Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on Cd^{2+} adsorption by biochar[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(9): 4183-4190.
- [9] TRAKAL L, VESELSKA V, SAFARIK I, et al. Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 203: 318-324.
- [10] 张文杰. 生物炭/铁酸锰复合材料固定土壤中铅镉的长期稳定性研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2020: 17-43. ZHANG W J. Long-term stability of lead and cadmium in soil fixed with biochar/manganese ferrite composites[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2020: 17-43.
- [11] 王昱璇. 老化作用下生物炭吸附固定土壤重金属铅的实验和机理研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2020: 40-42. WANG Y X. Adsorption and immobilization of soil by biochar under aging experiment and mechanism of heavy metal lead[D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2020: 40-42.
- [12] 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.
- [13] 张晟, 张徐洁, 赵远, 等. 不同温度制备的水稻秸秆生物炭对稻田土壤固碳减排及微生物群落结构的影响[J]. 江苏农业学报, 2019, 35(5): 1102-1111. ZHANG S, ZHANG X J, ZHAO Y, et al. Effects of rice straw biochar prepared at different pyrolysis temperatures on carbon sequestration and mitigation and microbial community structure in paddy soil[J]. *Jiangsu Journal of Agricultural Sciences*, 2019, 35(5): 1102-1111.
- [14] 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.
- [15] 杭嘉祥, 李法云, 梁晶, 等. 镁改性芦苇生物炭对水环境中磷酸盐的吸附特性[J]. 生态环境学报, 2020, 29(6): 1235-1244. HANG J X, LI F Y, LIANG J, et al. The characteristics of phosphate adsorption in water environment by magnesium modified biochar from wetland reed[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, 29(6): 1235-1244.
- [16] 赵明静, 杜霞, 郭萌, 等. CaCl_2 改性生物炭的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附作用[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(10): 84-88, 93. ZHAO M J, DU X, GUO M, et al. Preparation and adsorption property of CaCl_2 modified biochar on Pb^{2+} [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2016, 38(10): 84-88, 93.
- [17] 崔志文, 任艳芳, 王伟, 等. 碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制[J]. 环境科学, 2020, 41(7): 3315-3325. CUI Z W, REN Y F, WANG W, et al. Adsorption characteristics and mechanism of cadmium in water by alkali and magnetic composite modified wheat straw biochar[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(7): 3315-3325.
- [18] 解宇峰, 程德义, 石佳奇, 等. 高锰酸钾改性小麦秸秆吸附 Cd^{2+} 的性能研究[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(5): 668-674. XIE Y F, CHENG D Y, SHI J Q, et al. Adsorption of Cd^{2+} by potassium-permanganate-modified wheat straw[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2019, 35(5): 668-674.
- [19] 李丹阳, 杨蕊嘉, 罗海艳, 等. 十六烷基三甲基溴化铵改性生物炭对水中镉离子吸附性能的影响[J]. 环境工程学报, 2019, 13(8): 1809-1821. LI D Y, YANG R J, LUO H Y, et al. Effect of adsorption of cadmium from aqueous solution by hexadecyl trimethylammonium bromide modified biochar[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(8): 1809-1821.

- [20] 范子哲. 负载硫化锰的改性生物炭对水中重金属镉的去除研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019: 15-16. FANG Z X. Functionalized biochar supported manganese sulfide composite interaction with aqueous cadmium[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019: 15-16.
- [21] 张海波, 闫洋洋, 程红艳, 等. 菌糠生物炭对土壤铅镉形态及甜菜生长的影响[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2021, 41(1): 103-112. ZHANG H B, YAN Y Y, CHENG H Y, et al. Effects of spent mushroom substrate biochar on soil lead and cadmium forms and sugar beet growth[J]. *Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition)*, 2021, 41(1): 103-112.
- [22] 张艺腾, 范禹博, 徐笑天, 等. 鸡粪生物炭对土壤铜和锌形态及植物吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11): 2514-2521. ZHANG Y T, FAN Y B, XU X T, et al. Effects of chicken manure-derived biochar on Cu and Zn speciation in soil and uptake by plant[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(11): 2514-2521.
- [23] 闫雷, 朱园辰, 陈辰, 等. 镉在黄瓜幼苗中的化学形态及亚细胞分布[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8): 1864-1871. YAN L, ZHU Y C, CHEN C, et al. Subcellular distribution and chemical forms of cadmium in cucumber seedlings[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(8): 1864-1871.
- [24] 叶协锋, 周涵君, 于晓娜, 等. 热解温度对玉米秸秆炭产率及理化特性的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2017, 23(5): 1268-1275. YE X F, ZHOU H J, YU X N, et al. Physicochemical properties and yields of corn-stalk-biochar under different pyrolyzed temperatures[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2017, 23(5): 1268-1275.
- [25] 陈建勋, 王晓峰. 植物生理学实验指导[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2002: 69-70. CHEN J J, WANG X F. Experimental guidance of plant physiology[M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 2002: 69-70.
- [26] 魏忠平, 朱永乐, 赵楚峒, 等. 生物炭吸附重金属机理及其应用技术研究进展[J]. 土壤通报, 2020, 51(3): 741-747. WEI Z P, ZHU Y L, ZHAO C T, et al. Research advances on biochar adsorption mechanism for heavy metals and its application technology[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2020, 51(3): 741-747.
- [27] 嵇梦圆, 胡逸文, 梁程, 等. 农林废弃物基生物炭对重金属铅和镉的吸附特性[J]. 生态与农村环境学报, 2020, 36(1): 106-114. JI M Y, HU Y W, LIANG C, et al. Adsorption of lead and cadmium on biochars produced from agroforestry wastes[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2020, 36(1): 106-114.
- [28] MINORI U, LYND A H W, THOMAS K K, et al. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(6): 2501-2510.
- [29] 王曦. 不同改性木屑水热炭对土壤中铬稳定性研究[D]. 上海: 东华大学, 2020: 17-40. WANG X. Study on the stability of chromium in soil with different modified sawdust hydrochar[D]. Shanghai: Donghua University, 2020: 17-40.
- [30] 李晓. 牛粪生物炭和沸石配施对镉镍复合污染土壤的修复[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017: 47-49. LI X. Remediation of Cd and Ni contaminated soil by cattle-manure-derived biochar and zeolite[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2017: 47-49.
- [31] 苏德丽. 冻融循环对生物炭理化性质及吸附性能的影响[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016: 25-44. SU D L. Effects of freeze thaw cycles on physicochemical properties and adsorption properties of biochar[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016: 25-44.
- [32] 郜礼阳, 林威鹏, 张凤姬, 等. 生物炭对酸性土壤改良的研究进展[J]. 广东农业科学, 2021, 48(1): 35-44. GAO L Y, LIN W P, ZHANG F J, et al. Research progress of biochar in improving soil acidification[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2021, 48(1): 35-44.
- [33] 赵明静. 改性生物炭的制备及其对Pb²⁺的吸附作用[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2017: 13-17. ZHAO M J. Effects of freeze thaw cycles on physicochemical properties and adsorption properties of biochar[D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2017: 13-17.
- [34] LIANG X F, HAN J, XU Y M, et al. *In situ* field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite[J]. *Geoderma*, 2014, 235/236: 9-18.
- [35] WU J Z, LI Z T, HUANG D, et al. A novel calcium-based magnetic biochar is effective in stabilization of arsenic and cadmium co-contamination in aerobic soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387: 122010.