

曹艳晓,陈 诺,徐鑫宇,等.生物炭修复塑料-镉复合污染土壤潜力与机制 [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1395-1409.

Cao Y X, Chen N, Xu X Y, et al. Exploring the potential of biochar for the remediation of soils co-contaminated with plastics and cadmium [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1395-1409.

生物炭修复塑料-镉复合污染土壤潜力与机制

曹艳晓^{1*},陈 诺¹,徐鑫宇¹,赵梦洁¹,杨江秀¹,吴俊锋²,李鸿鹄¹,张敬东¹ (1.中南财经政法大学信息工程学院,环境与健康研究中心,湖北 武汉 430073; 2.武汉瑞景环境修复工程有限公司,湖北 武汉 430040)

摘要: 通过 120d 的土壤培养试验,探究了稻壳生物炭对聚丙烯微/大塑料-镉(Cd)复合污染土壤的改良作用及其对 Cd 的固定效果.结果表明,与对照组相比,生物炭处理显著提升了塑料-Cd 复合污染土壤的 pH 值,并增加了 7%塑料-Cd 复合污染土壤的 DOC 含量.此外,生物炭可以促使颗粒态有机质和矿物组分中的 Cd 从活化态向稳定态转化,有效降低复合污染土壤中生物可利用态 Cd 含量及 Cd 有效态占比.与对照组相比,生物炭处理使微塑料-Cd 复合污染土壤中可利用态 Cd 含量减少 7.58%~19.71%,Cd 有效态占比降低 20.23%~30.83%;在大塑料-Cd 复合污染土壤中,相应指标的降幅分别为 23.80%~28.19%和 21.63%~22.74%.其中,微塑料的浓度与生物可利用态 Cd 含量呈正相关,而大塑料的浓度对其无显著影响.研究结果揭示,稻壳生物炭通过改良土壤性质、调控 Cd 在土壤固体组分间的迁移转化和吸附固定 Cd,有效缓解了塑料-Cd 复合污染对土壤的不良影响.

关键词: 大塑料; 微塑料; 镉; 复合污染; 生物炭; 土壤性质

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)03-1395-15

Exploring the potential of biochar for the remediation of soils co-contaminated with plastics and cadmium. CAO Yan-xiao^{1*}, CHEN Nuo¹, XU Xin-yu¹, ZHAO Meng-jie¹, YANG Jiang-xiu¹, WU Jun-feng², LI Hong-hu¹, ZHANG Jing-dong¹ (1.Research Center for Environment and Health, School of Information Engineering, Zhongnan University of Economics and Law, Wuhan 430073, China; 2.Wuhan Regen Environmental Remediation Co., Ltd, Wuhan 430040, China). *China Environmental Science*, 2025,45(3): 1395-1409

Abstract: A 120-day soil incubation experiment was conducted to investigate the effects of rice husk biochar on soil properties and cadmium (Cd) immobilization in polypropylene micro-/macroplastics and Cd co-contaminated soils. The results showed that biochar addition significantly improved soil pH in the co-contaminated soils compared to the control group. It also considerably increased the content of dissolved organic carbon in soils co-contaminated by 7% plastics and Cd. In addition, biochar promoted the conversion of Cd from the active form into relatively stable form in the particulate organic matter and mineral fractions, effectively reducing both the bioavailable Cd content and the proportion of DTPA-extractable Cd (DTPA-Cd) in the co-contaminated soils. Specifically, biochar reduced the bioavailable Cd content by 7.58%~19.71% and the DTPA-Cd proportion by 20.23%~30.83% in microplastics and Cd co-contaminated soils. For macroplastics and Cd co-contaminated soils, the corresponding reductions were 23.80%~28.19% and 21.63%~22.74%, respectively. Notably, the concentration of microplastics was positively correlated with the content of bioavailable Cd, while the concentration of macroplastics showed no significant effect on it. The findings demonstrated that rice husk biochar effectively alleviated the adverse effects of the plastics and Cd co-contamination through improving soil properties, mediating the migration and transformation of Cd among soil solid fractions, as well as adsorbing and immobilizing Cd.

Key words: macroplastics; microplastics; cadmium; co-contamination; biochar; soil properties

塑料污染正成为陆地生态系统最严重的威胁之一^[1].据统计,2022 年,全球塑料产量高达 4 亿 t^[2],回收率仅为 18%^[3],大部分塑料废弃物因管理不善残留在环境中.这些塑料残留物在老化过程中会分解成大塑料(>5mm)、微塑料(100nm~5mm)和纳米塑料(<100nm)^[4-7].研究显示,不同地区大塑料和微塑料的丰度差异巨大,如阿根廷果园土壤中微塑料的丰度高达 4.3×10^3 个/kg^[8],德国堆肥处理耕地中大塑料平均丰度为 9247 个/hm²^[9],中国农田表层土壤微塑

料和大塑料平均丰度分别为 $21.2 \sim 5.6 \times 10^4$ 个/kg^[10]和 $0.1 \sim 411.2$ kg/hm²^[11].

与此同时,土壤中的塑料和重金属广泛共存,其复合污染问题日益突出^[12-14].研究者们在我国晋江河口红树林保护区^[15]、汉中市^[16]和成都市^[17]的农业

收稿日期: 2024-08-12

基金项目: 湖北省自然科学基金项目(2022CFB519);中南财经政法大学中央高校科研业务费专项基金(2722024EJ024)

* 责任作者, 副教授, caoyanxiao@zuel.edu.cn

土壤,以及武汉市^[18]的林地、菜地和空地,均检测到聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等微塑料和多种重金属(如 Cr、Pb、Cd 和 Zn 等).此外,在伊朗西南部的波斯湾^[20-21]、德国西部的北莱茵-威斯特伐利亚州^[22]、巴基斯坦东北部的费萨拉巴德^[23]、印度东部的库奇贝哈尔^[24]、突尼斯中东部的莫克尼^[25]和埃及的索哈格省东部^[26]等地均报道了塑料与重金属的复合污染现象.土壤中大塑料既可能与 Cd、Pb 等重金属共存,也可能成为微塑料污染的来源^[27].微塑料与重金属共存,不仅改变了单一污染物的环境行为和毒性效应^[28],还可能通过物理吸附和化学络合等方式^[29-30],形成稳定的复合体^[31],增强其在环境中的持久性和迁移性^[32],对生态系统稳定性和人类健康产生深远影响.当前,关于微塑料与重金属复合污染的研究主要集中在二者的相互作用机制、复合污染的现状和生态风险评估、复合污染的环境行为和生态毒性效应,及其通过食物链传递对人类健康的潜在影响等方面^[33-35].

最近,研究者们开发了多种材料用于吸附和去除水体和土壤中的微塑料与重金属,包括磁性纳米介孔复合材料^[36]、磁性纳米零价铁颗粒^[37]和层状双氢氧化物^[38]等.然而,这些材料难以实现规模化生产或对污染物的选择性较差.相比之下,生物炭成本效益高^[39]、可大规模生产、具有较大比表面积、多孔结构和强离子交换能力,广泛应用于重金属污染土壤的修复^[40-42].此外,生物炭能够通过为土壤微生物提供能量和养分,减轻微塑料污染对土壤质量的负面影响^[43].相关研究显示,与对照组相比,施用 0.5%生物炭使微塑料污染土壤中微生物活性提高了 15.64%^[44].可见,生物炭具有缓解农田土壤塑

料-重金属复合污染的潜力.然而,关于生物炭修复微/大塑料和重金属复合污染土壤的相关研究,目前报道较少.

Cd 是农业土壤中污染最严重的重金属之一^[45],在中国,约 65.71%的农田土壤受到 Cd 污染,其平均 Cd 含量超出土壤背景值 140.21%^[46].与此同时,PP 是近年来生产最多的塑料聚合物类型(18.9%)^[2],在一些土壤环境中,PP 占比超过污染塑料总量的一半^[47-48].基于此,本研究通过土壤培养试验,考察生物炭对 PP 微/大塑料-Cd 复合污染土壤性质的改善效果,探讨生物炭对微/大塑料-Cd 复合污染土壤中的 Cd 的固定潜力及作用机制.研究结果将为农田土壤塑料和重金属复合污染的控制与治理提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤:试验土壤取自湖北省 Cd 污染农田(0~20cm),自然风干后过 2mm 筛网,用于分析和土壤培育试验.其基本理化性质为:pH 值为 5.78,CEC 为 25.24cmol/kg, DOC 含量为 0.43g/kg, Cd 含量为 1.20mg/kg.

供试生物炭:供试生物炭为稻壳生物炭,其理化性质为:pH 值为 9.45,CEC 为 36.24cmol/kg, DOC 含量为 0.43g/kg, Cd 含量为 0.02mg/kg.

供试塑料:试验所用大塑料和微塑料均为 PP.其中,微塑料颗粒约为 50 μ m,购自东莞樟木头特苏朗化工有限公司;大塑料通过裁剪 PP 塑料盒得到,粒径约 5~10mm.所有塑料使用 0.1mol/L 盐酸和去离子水清洁后,晾干备用.

1.2 试验设计

表 1 土壤培养试验设计

Table 1 Design of the soil incubation experiment

处理组	塑料粒径	塑料浓度(%)	生物炭添加量(%)	处理组	塑料粒径	塑料浓度(%)	生物炭添加量(%)
M1	50 μ m	0.1	0	MB1	50 μ m	0.1	5
M2	50 μ m	1	0	MB2	50 μ m	1	5
M3	50 μ m	7	0	MB3	50 μ m	7	5
M4	5~10mm	0.1	0	MB4	5~10mm	0.1	5
M5	5~10mm	1	0	MB5	5~10mm	1	5
M6	5~10mm	7	0	MB6	5~10mm	7	5

已有研究显示,某工业区土壤微塑料浓度为 0.03%~6.70%^[49];此外,土壤中微塑料浓度达到 0.1%即被视为污染^[50-52].基于此,本研究将不同粒径的 PP

塑料添加量设置为 0.1%、1%和 7%(W/W),分别模拟低、中和高浓度的塑料污染.每个处理设置 3 次重复,共设 12 个处理组(表 1),其中,M1~M6 组为不加生物

炭的对照组,MB1~MB6 组为生物炭处理组.每盆土样重 0.8kg,加入相应比例的微塑料、大塑料和生物炭后混合均匀.培养期间,使用去离子水将土壤水分保持在最大持水量的 60%.分别于培养第 1、15、30、60 和 120d 取土壤样品用于分析.

1.3 分析方法

1.3.1 土壤固体组分分离 参考本课题组已发表方法分离土壤固体组分^[53].分离过程如下:向 100g 土壤加入 500mL 去离子水和适量玻璃珠,在 25℃ 条件下以 240r/min 的速率振荡 24h.利用 53 μ m 的筛网过滤悬浮液,分离得到粒径>53 μ m 的粗粒样品和 \leq 53 μ m 的细粒样品.其中细粒样品为有机矿物复合体(OMC)组分.采用去离子反复悬浮漂洗方法进一步从粗粒样品中分离出颗粒态有机物(POM)与矿物组分.所得样品在 45℃ 下干燥,称重备用.

1.3.2 土壤理化性质和土壤酶活性分析 土壤 pH 值使用 pH 计(Mettler Toledo FE20,Switzerland)测定(土水比为 1:2.5,m/V);土壤溶解性有机碳(DOC)用 0.01mol/L CaCl₂ 溶液提取后(土液比为 1:20,m/V),通过总有机碳分析仪(multi-N/C 3100,Analytik Jena AG,Germany)测定.土壤 CEC 采用三氯化六胺溶液分光光度法(HJ 889-2017)^[54]测定.参照熊振乾^[55]的分析方法,采用高锰酸钾滴定法测定土壤过氧化氢酶活性,采用苯酚钠-次氯酸钠比色法测定脲酶活性.

1.3.3 土壤及土壤固体组分 Cd 含量与形态分析 土壤固体组分中 Cd 含量测定采用 HNO₃-HCl-HF (6:3:2)混酸体系消解土样,使用原子吸收光谱仪(AAS, ZEE nit-700P, Analytik Jena AG, Germany)测定上清液中的 Cd 含量(GB/T 17141-1997)^[56].用二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)溶液提取土壤及土壤固体组分中 DTPA 提取态 Cd(DTPA-Cd),并用原子吸收光谱法测定上清液中的 Cd 含量(GB/T 23739-2009)^[57].根据 Tessier 五步提取法^[58],获得土壤及土壤固体组分中可交换态 Cd(F1)、碳酸盐结合态 Cd(F2)和铁锰氧化物结合态 Cd(F3)含量.通常将 F1、F2 和 F3 的总和统称为生物可利用态^[58-59],本研究中生物可利用态 Cd 含量用(F1+F2+F3)来表征.

1.3.4 土壤固体组分、塑料和生物炭的表征 通过傅里叶变换红外光谱(FTIR, Nexus470, Thermo Nicolet, 美国)和场发射电子扫描显微镜-能量光谱(SEM-EDS, S-4800,日立,日本)表征大塑料、微塑

料、生物炭和土壤固体组分.FTIR 的扫描范围为 4000~400cm⁻¹,光谱分辨率为 4cm⁻¹.

1.4 数据处理与分析

每组试验均设置平行样、空白样和质控样[GBW(E)070306,RMH A033],回收率分别为 98.2%~107.9%(Cd)和 88.2%~99.4%(DTPA-Cd).本研究中使用的所有化学品均为分析纯试剂.数据使用 Excel 2016 和 SPSS 24 进行整理和统计分析,结果采用(平均值 \pm 标准差)表示,采用单因素方差分析和 Duncan 检验处理组间的显著差异,显著性水平为 $P<0.05$,使用 Origin 2021 作图.

2 结果与分析

2.1 生物炭对塑料-Cd 复合污染土壤性质的影响

所有对照组土壤 pH 值在培养过程中持续缓慢下降.施加生物炭可以缓解微塑料-Cd 复合污染土壤 pH 值的下降趋势,同时促使大塑料-Cd 复合污染土壤 pH 值持续上升(图 1(a)).培养结束时,与对照组相比,各生物炭处理组土壤 pH 值分别提高了 0.03(MB1)、0.08(MB2)、0.22(MB3)、0.60(MB4)、0.42(MB5)和 0.52(MB6)个单位.

与土壤 pH 值的缓慢变化不同,所有处理组的土壤 DOC 含量在培养过程中波动明显(图 1(b)).微塑料-Cd 复合污染土壤中,无论是否添加生物炭,DOC 含量在前 15d 下降,第 30d 显著回升,之后再次下降.培养结束时,与对照组相比,MB1 和 MB2 组的土壤 DOC 含量分别下降 8.05%和 14.20%,而 MB3 组则上升 14.45%.在大塑料-Cd 复合污染处理组中,MB4 和 MB5 组土壤 DOC 含量在整个培养周期内始终低于 M4 和 M5 组,而 MB6 组土壤 DOC 含量在第 30~60d 低于对照组,培养早期和末期则高于对照组.与对照组相比,MB4 和 MB5 组土壤 DOC 含量最终分别下降了 5.47%和 10.40%,MB6 组则上升了 11.16%.

生物炭对微塑料-Cd 复合污染土壤 CEC 的影响依赖于微塑料浓度(图 1(c)).培养过程中,MB2 组土壤 CEC 始终低于 M2 组,MB3 组土壤 CEC 则持续高于 M3 组.培养结束时,与对照组相比,MB1 和 MB3 组土壤 CEC 分别上升 4.98%和 3.67%,MB2 组下降 4.10%.在大塑料-Cd 复合污染土壤中,与对照组相比,MB5 组土壤 CEC 在培养初期显著下降,MB4 和 MB6 组则在培养末期显著降低.培养结束时,与对照

组相比,MB4、MB5 和 MB6 组土壤 CEC 分别降低 了 9.06%、-0.78%和 22.52%.

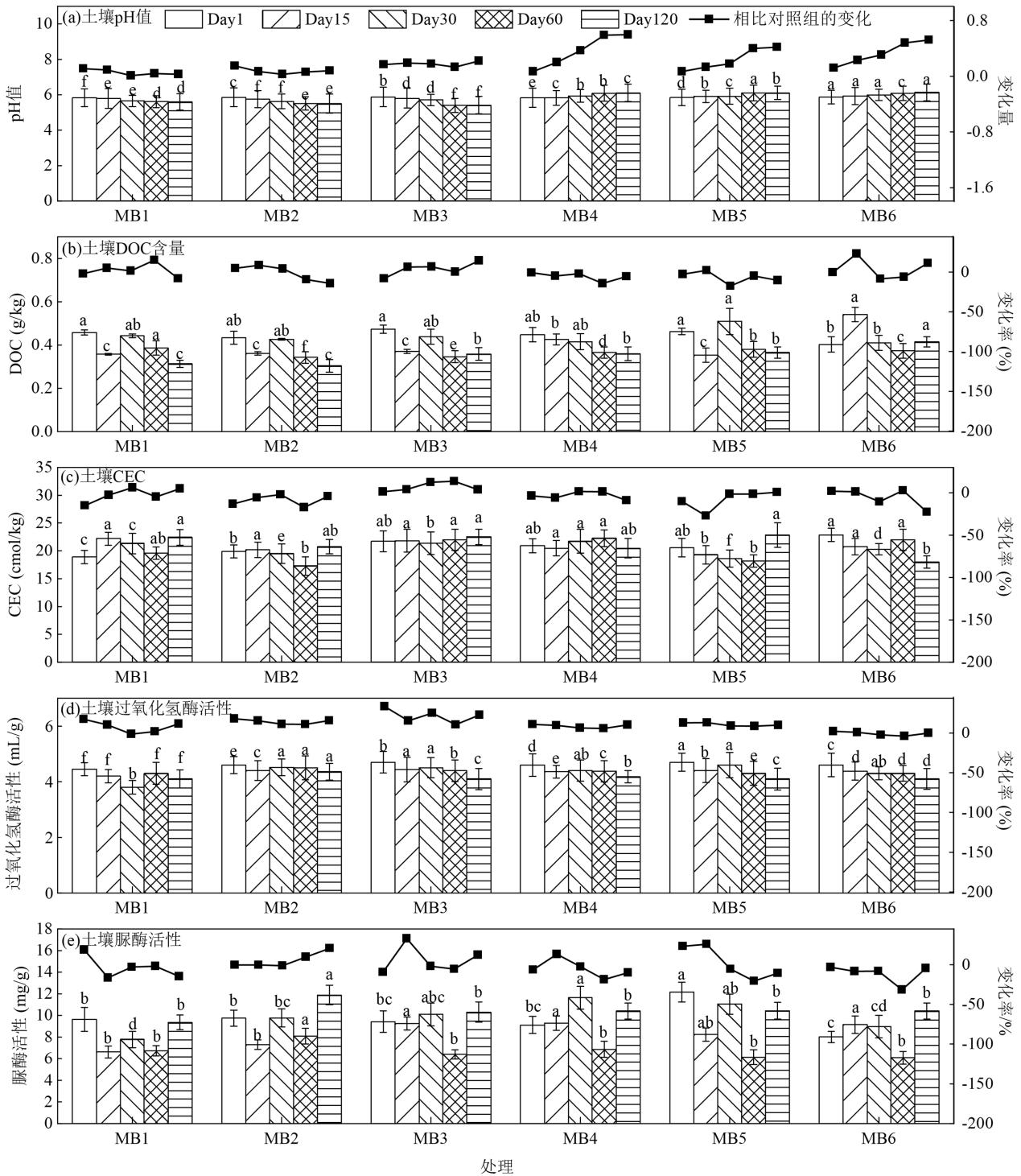


图 1 生物炭对微/大塑料-Cd 复合污染土壤性质的影响

Fig.1 Effect of biochar on properties of soil co-contaminated with micro/macropastics and Cd

不同字母上标表示彼此之间存在显著性差异(P<0.05),下同

所有处理组的过氧化氢酶和脲酶活性在培养期内均发生了显著变化(图 1(d)和(e)).生物炭在培养初期(0~15d)显著提升了微塑料-Cd 复合污染土壤

中过氧化氢酶活性.15d后,MB1 和 MB2 组过氧化氢酶活性低于 M1 和 M2 组,MB3 组则始终显著高于 M3 组.培养结束时,与对照组相比,MB2 和 MB3 组过

氧化氢酶活性分别增加了 2.35% 和 9.04%, MB1 组下降了 1.44%。在大塑料-Cd 复合污染土壤中, 生物炭对过氧化氢酶活性表现为抑制作用。培养结束时, 相比对照组, MB4 和 MB5 组过氧化氢酶活性分别下降了 2.79% 和 2.84%。

在微塑料-Cd 复合污染土壤中, 施用生物炭后, 脲酶活性在初期阶段呈现波动性变化。培养结束时 MB1 组脲酶活性比 M1 组下降了 14.97%, 而 MB2 和 MB3 组分别比对照组上升了 20.65% 和 12.22%。在大塑料-Cd 复合污染土壤中, 生物炭在培养后期抑制脲酶活性, 至第 120d 时, MB4、MB5 和 MB6 组的脲酶活性分别比对照组下降了 10.00%、10.78% 和 4.50%。

2.2 生物炭对塑料-Cd 复合污染土壤中 Cd 分布的影响

所有处理组土壤固体组分的 Cd 含量呈现 POM 组分 > OMC 组分 > 矿物组分的分布规律(图 2)。在微塑料-Cd 复合污染土壤中, 经过 120d 培养, POM 和矿物组分的 Cd 含量显著增加, OMC 组分的 Cd 含量下降, 最大降幅为 17.90%(图 2(a)), 生物炭施用显著影响了

Cd 在土壤中的分布。与对照组相比, MB2 和 MB3 组 POM 组分 Cd 含量分别下降 23.57% 和 29.61%, 表明生物炭能够有效吸附 Cd, 降低其在 POM 组分中的积累。OMC 组分中, MB1、MB2 和 MB3 组 Cd 含量较培养初分别下降 9.32%、10.47% 和 9.17%, 第 120d 时仅 MB3 组的 Cd 含量高于 M3 组。培养结束时, MB1 和 MB3 组矿物组分 Cd 含量低于对照组。

在大塑料-Cd 复合污染土壤中, 各处理组间 3 个土壤固体组分的 Cd 含量变化差异较小(图 2(b))。培养结束时(120d), 与对照组相比, MB4、MB5 和 MB6 组的 POM 组分 Cd 含量升高了 37.04%~49.01%, OMC 和矿物组分 Cd 含量分别降低了 14.85%~14.91% 和 7.73%~11.18%。本研究表明, 生物炭显著促进了 0.1% 微塑料-Cd 和大塑料-Cd 复合污染土壤 POM 组分的 Cd 富集, 并加速了 Cd 在土壤固体组分间的重新分布, 且这一作用不受大塑料浓度影响。然而, 在微塑料-Cd 复合污染条件下, 生物炭对 Cd 迁移的影响与微塑料浓度相关。高浓度微塑料与 Cd 复合污染时, Cd 从 OMC 组分向 POM 组分的迁移趋势减弱。

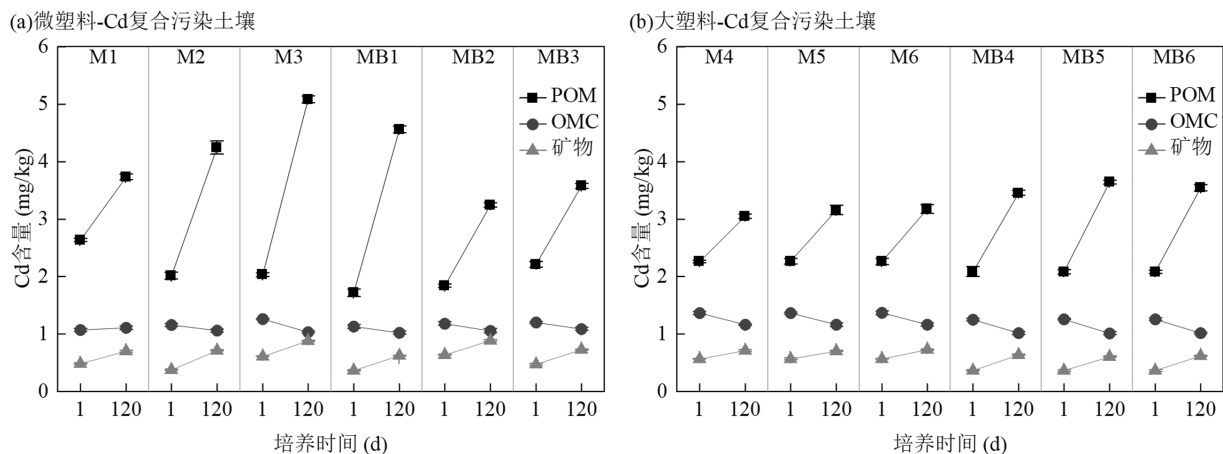


图 2 不同处理土壤固体组分中 Cd 分布的变化

Fig.2 Changes in Cd distribution in soil solid components under different treatments

2.3 生物炭对塑料-Cd 复合污染土壤 Cd 生物有效性的影响

经过 120d 的土壤培养, 生物炭显著降低了土壤及其固体组分中的生物可利用态 Cd 含量(图 3)。在微塑料-Cd 复合污染土壤中, MB1、MB2 和 MB3 组生物可利用态 Cd 含量分别比对照组降低了 19.71%、9.86% 和 7.58%, 且降幅与微塑料浓度呈负相关, 表明随着土壤微塑料浓度的增加, 生物炭对 Cd

的固定效果逐渐减弱。对于土壤固体组分, 培养结束时, 与对照组相比, MB1、MB2 和 MB3 组 POM 组分的生物可利用态 Cd 含量分别下降了 10.51%、42.43% 和 44.78%。此外, MB1 组 OMC 组分生物可利用态 Cd 含量较对照组显著下降 25.00%, MB2 和 MB3 组变化较小。对于矿物组分, MB1 和 MB3 组的生物可利用态 Cd 含量较 M1 和 M3 组分别降低了 19.20% 和 21.77%。结果表明在 0.1% 微塑料-Cd 复合

污染条件下,生物炭对土壤中Cd的固定效果最显著.此外,生物炭对不同土壤固体组分中生物可利用态Cd的固定存在差异.7%微塑料-Cd复合污染条件下,POM和矿物组分中生物可利用态Cd含量的降幅更大.

在大塑料-Cd复合污染土壤中,经过120d培养,M4、M5和M6组土壤生物可利用态Cd含量变化幅度均小于5%.相比之下,MB4、MB5和MB6组土

壤生物可利用态Cd含量较对照组分别降低了23.80%、28.19%和24.50%.对于土壤固体组分,MB4~MB6组的OMC、POM和矿物组分中生物可利用态Cd含量分别降低了26.57%~28.37%、29.01%~31.27%和19.45%~22.48%.可见,生物炭显著减少了大塑料-Cd复合污染土壤及其固体组分中的生物可利用态Cd含量.上述结果表明塑料粒径和塑料浓度共同影响生物炭对Cd的固定作用.

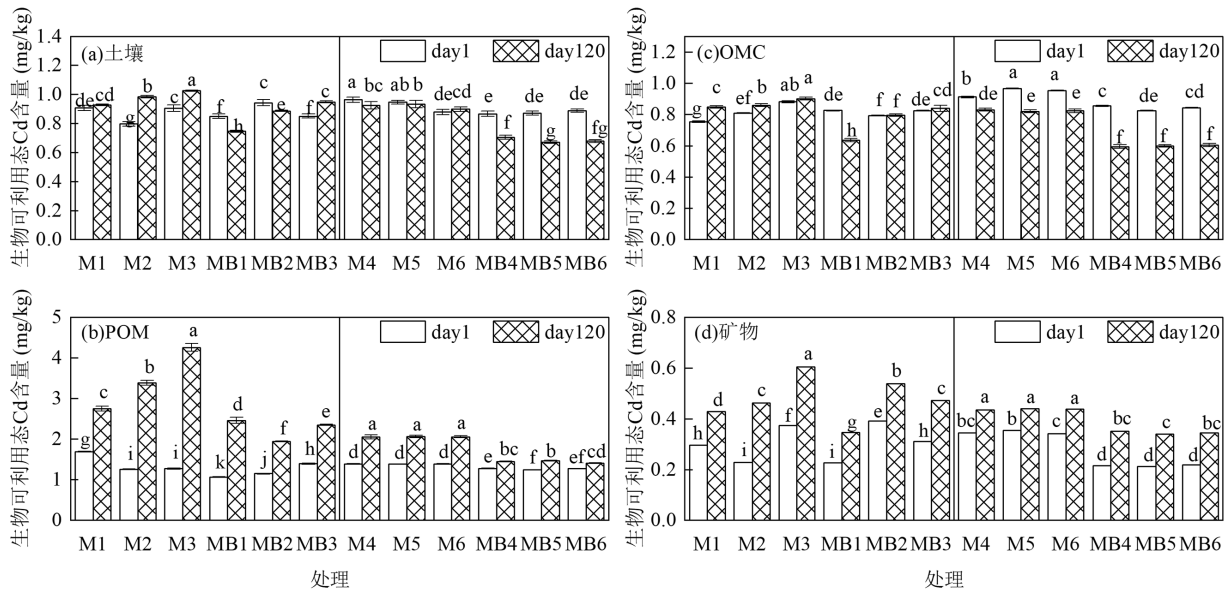


图3 不同处理土壤及土壤固体组分中生物可利用态Cd含量的变化

Fig.3 Changes in the content of bioavailable Cd in soil and solid components under different treatments

壤Cd有效态占比是指土壤中DTPA-Cd含量与对应土壤中Cd全量的比值^[60-61].生物炭对塑料-Cd复合污染土壤及其固体组分中Cd有效态占比的影响见图4.培养结束时,与第1d相比,生物炭处理组的土壤和OMC组分Cd有效态占比轻微下降,最大降幅分别为7.88%(MB1)和9.53%(MB2).与对照组相比,MB1、MB2和MB3组土壤Cd有效态占比分别降低了25.07%、20.24%和30.83%.所有处理组POM和矿物组分Cd有效态占比大幅下降,较培养初分别减少了33.32%~61.47%和32.12%~76.63%.随着微塑料浓度的升高,土壤和POM组分中Cd有效态占比下降趋势减弱,表明微塑料可能对生物炭钝化Cd的效果产生拮抗作用.

在大塑料-Cd复合污染土壤中,第120d,MB4~MB6组土壤Cd有效态占比培养初期下降了20.74%~28.16%,相较于对照组下降了21.63%~22.74%.在土壤固体组分中,MB4~MB6组OMC组分

Cd有效态占比相较于第1d变化较小,而POM和矿物组分Cd有效态占比相较于第1d分别下降40.60%~44.37%和48.14%~49.61%,显著高于对照组.从变化趋势来看,生物炭处理前期(1~60d),大塑料-Cd复合污染土壤Cd有效态占比快速下降,而微塑料-Cd复合污染土壤Cd有效态占比降幅较小.这表明塑料粒径可能是影响生物炭对Cd固定效果的关键因素.

2.4 生物炭和土壤固体组分的结构特征

MB2和MB5组的3个土壤固体组分以及大塑料、微塑料、新鲜和老化生物炭的FTIR图谱见图5.可以看出,POM、OMC和矿物组分存在相同的官能团,包括C=O伸缩振动(1680~1630 cm^{-1})、C—O伸缩振动(1130~1000 cm^{-1})和O—H拉伸振动(3623 cm^{-1}).此外,POM部分显示出宽的O—H峰(3415 cm^{-1}),表明其表面存在醇或酚羟基.与MB5组相比,MB2组的POM组分在1457和1375 cm^{-1} 出现了两个新的吸收峰,分别属于聚丙烯—CH₂和—CH₃

弯曲振动^[62],表明微塑料与土壤 POM 组分共存.与新鲜生物炭相比,老化生物炭在 1543cm⁻¹ 处观察到

脂肪族—NO₂ 的伸缩振动^[63],表明老化生物炭表面含氧官能团更丰富.

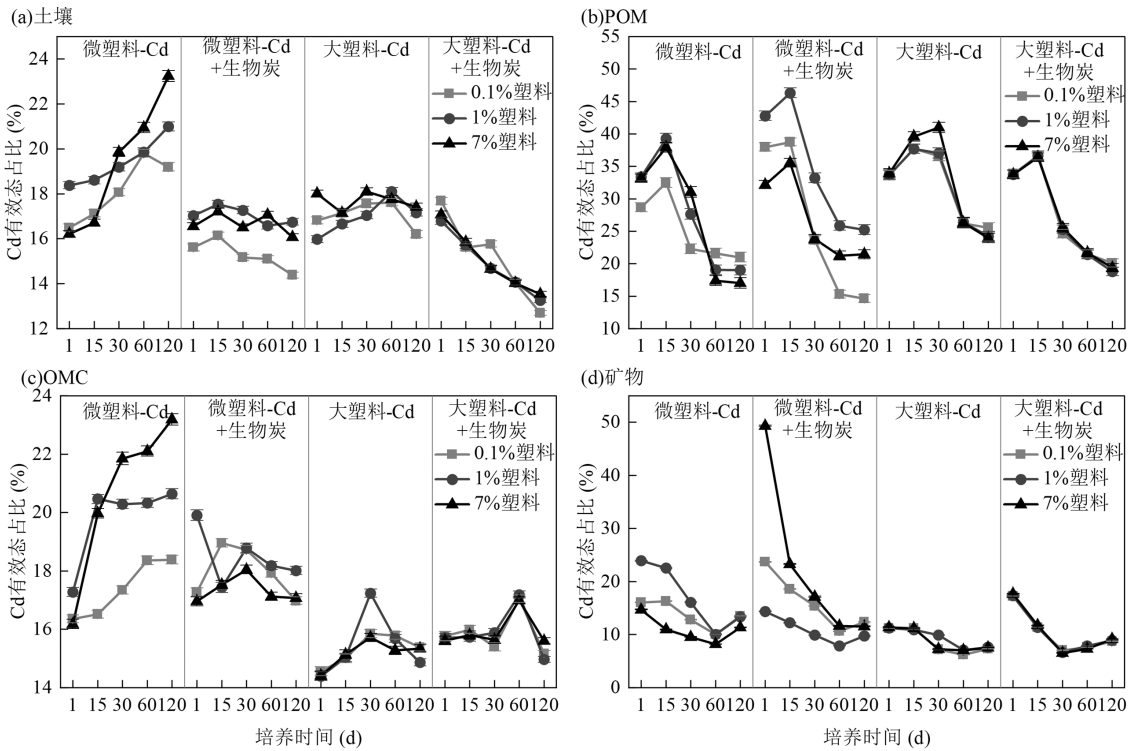


图 4 不同处理土壤及土壤固体组分中 Cd 有效态占比的变化

Fig.4 Changes in the proportion of DTPA-Cd content in soil and solid components under different treatments

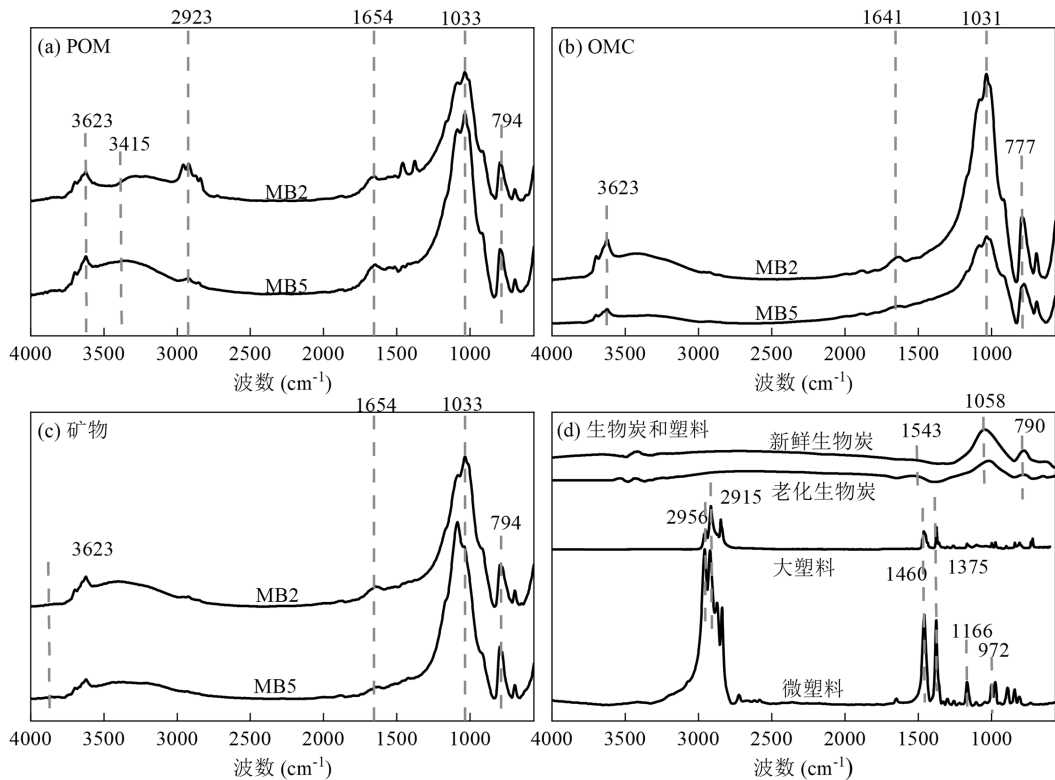


图 5 土壤固体组分、生物炭和塑料的红外图谱

Fig.5 FTIR spectrum of the soil solid components, biochar, and plastics

图 6 为 MB2 和 MB5 组中 3 个土壤固体组分的 SEM 图像.可以看出,OMC 组分质地较为均匀,粒径较小;POM 组分尺寸、形状差异较大,表面粗糙,存在大量不均匀的沟壑和孔隙;矿物组分粒径较大,结构坚实.SEM 图像进一步显示,塑料和生物

炭共存于 POM 组分,生物炭同时也存在于矿物组分,但 OMC 组分中未观察到明显的塑料和生物炭.这些结果进一步证实在塑料-Cd 复合污染土壤中,生物炭对 Cd 的修复作用主要集中于 POM 和矿物组分.

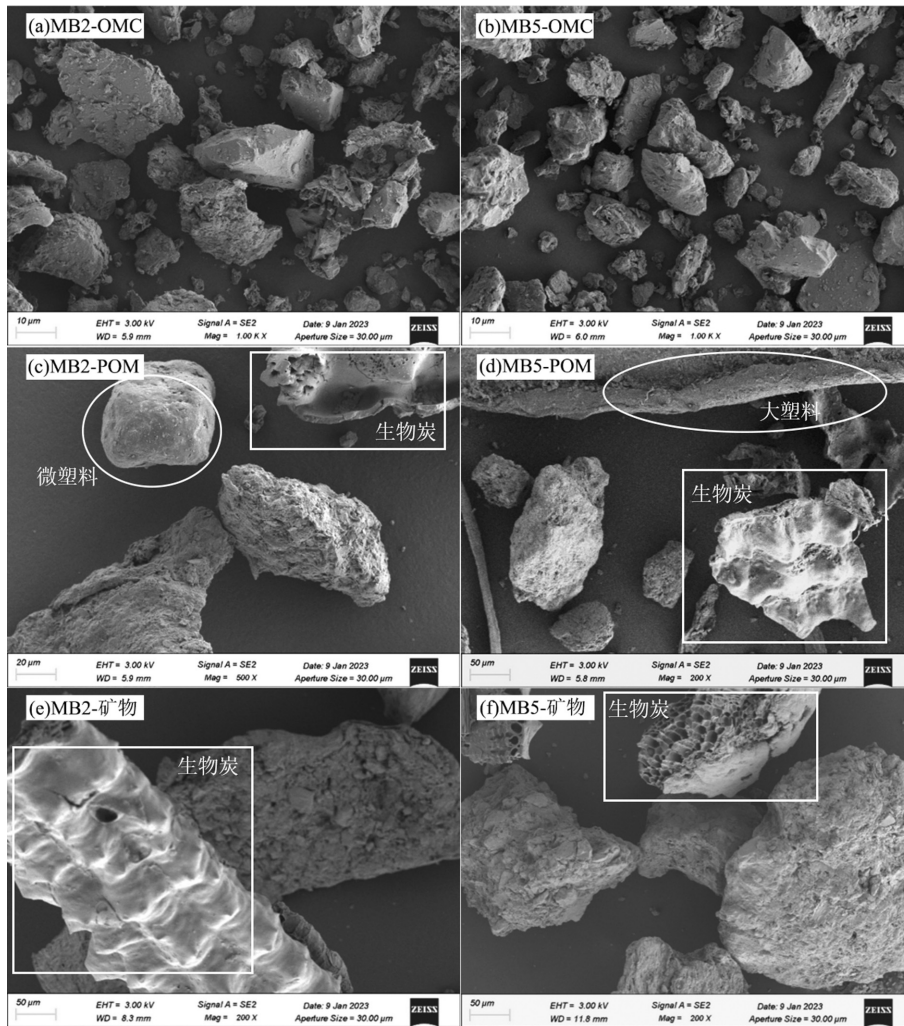


图 6 MB2 和 MB5 组土壤固体组分的 SEM 图

Fig.6 SEM images of soil solid components of group MB2 and MB5

3 讨论

3.1 生物炭对塑料-Cd 复合污染土壤性质的改善

生物炭表面含有多种带负电荷的羧基、羟基和酚基等含氧官能团^[64],能够吸附土壤中的 H^+ ;同时,稻壳生物炭含有的碱性物质在施入土壤后能迅速释放^[65],与土壤中酸性离子发生反应,中和土壤酸度^[66],从而提高土壤 pH 值.本研究发现,生物炭显著提升了大塑料-Cd 复合污染土壤 pH 值,但对微塑料-Cd 复合污染土壤 pH 值改善效果有限.Miao 等^[67]

也指出,在 30d 的培养期内,与单独施用生物炭相比,生物炭与 1%PP 微塑料的共施会导致土壤 pH 值降低.Maruf 等^[68]指出,低 pH 值可增加塑料浸出,形成一个相互影响的循环.本研究中,由于微塑料粒径小于生物炭,它们更容易进入土壤微观结构,降低土壤通气性和水分渗透性^[69-70],最终导致土壤 pH 值持续下降.因此,当微塑料和生物炭共存于土壤中时,粒径较小的微塑料对土壤 pH 值的变化起着主导作用.

有研究表明,施加生物炭后,土壤 DOC 含量在短期内显著降低^[71-73],这可能与生物炭对易分解组分

的吸附固定有关^[74-76]。本研究中,施加生物炭后,低和中浓度塑料-Cd 复合污染土壤 DOC 含量降幅高于对照组,高浓度塑料-Cd 复合污染土壤的 DOC 含量降幅低于对照组。分析认为,生物炭的施用可能激活土壤中微生物的活性^[77],改变微生物群落结构^[78],促使微生物消耗土壤中的 DOC。此外,微塑料大的比表面积增强了其对土壤 DOC 的吸附能力^[79]。上述因素共同促使塑料-Cd 复合污染土壤 DOC 含量下降。

CEC 是衡量土壤吸附和保持可提取阳离子能力的重要指标^[80]。一般认为,生物炭的大比表面积和丰富表面负电荷可以增强土壤胶体对盐基离子的吸附^[81-82],从而提高酸性土壤 CEC。然而,本研究施用生物炭对塑料-Cd 复合污染土壤 CEC 的改善效果并不明显,MB2、MB4 和 MB6 组甚至出现土壤 CEC 下降的情况。这可能是因为生物炭表面的活性位点被塑料颗粒或 Cd 占据^[83-84],从而改变其与土壤中阳离子的交换反应。此外,供试土壤本身高 CEC 可能导致生物炭施加后对土壤 CEC 的影响不显著^[85]。

在本研究中,生物炭对塑料-Cd 复合污染土壤中的过氧化氢酶和脲酶活性的影响表现复杂。生物炭对土壤酶活性的影响受多种因素的影响,包括生物炭的类型、施用量、底物、酶种类和土壤性质^[86]。多项研究显示,生物炭能够显著提高土壤中多种酶的活性,包括过氧化氢酶和脲酶^[87-89]。但在特定环境下其促进作用可能不明显甚至无效。例如,有研究发现,在某 Cd 污染土壤中,生物炭会抑制过氧化氢酶的活性^[90];另一项研究则显示,生物炭对 PE 微塑料污染土壤脲酶活性产生了抑制作用^[91]。本研究发现,在中、高浓度微塑料-Cd 复合污染土壤中,生物炭促进过氧化氢酶和脲酶活性的提升,而在低浓度微塑料-Cd 复合污染土壤和大塑料-Cd 复合污染土壤中,生物炭的施加会导致两种酶活性略低于对照组。表明塑料浓度和粒径共同影响土壤酶活性。有研究显示,当塑料颗粒尺寸达到 35 μm 时,可能会促进土壤团聚,从而掺入团聚体中^[92]。因此,在低浓度微塑料-Cd 复合污染土壤中,与塑料颗粒结合的生物炭相对较少。过量的生物炭可能会吸附酶分子,形成保护作用,阻碍酶分子与底物的结合^[93-95],降低土壤酶活性。而在大塑料-Cd 复合污染土壤中,大塑料的物理阻隔作用可能会影响土壤中水分状况,进而干扰土壤酶活性。

3.2 生物炭对塑料-Cd 复合污染土壤 Cd 的固定及修复机制

本研究结果显示,施用生物炭后,大塑料-Cd 复合污染土壤和 0.1%微塑料-Cd 复合污染土壤中的 POM 和矿物组分中的 Cd 含量显著增加,而 OMC 组分中的 Cd 含量显著减少。这表明生物炭通过促进 Cd 在 POM、OMC 和矿物组分之间的迁移,同时将土壤中生物可利用态 Cd 转化为更稳定的形态,显著降低土壤 Cd 有效态占比,实现了 Cd 的有效固定。相关性分析结果(图 7)进一步证实,施用生物炭后,土壤生物可利用态 Cd 和 DTPA-Cd 含量均与 OMC、POM 和矿物组分中生物可利用态 Cd 和 DTPA-Cd 含量显著正相关,表明生物炭对土壤 Cd 的固定受到土壤固体组分中 Cd 有效性的影响。

在大塑料-Cd 复合污染土壤中,施用生物炭后,土壤生物可利用态 Cd 含量和 Cd 有效态占比显著降低。不同浓度的大塑料-Cd 复合污染土壤中,生物炭对 Cd 的固定效果无显著差异,表明其修复效果与大塑料的污染浓度无关。相关性分析结果显示,生物炭对大塑料-Cd 复合污染土壤中 Cd 的固定作用主要受土壤固体组分中 Cd 有效性、土壤 pH 值和过氧化氢酶的影响。其中,生物炭通过降低大塑料-Cd 复合污染土壤中 POM、OMC 和矿物组分中生物可利用态 Cd 含量而降低土壤生物可利用态 Cd 含量;通过降低 POM 组分 Cd 有效态占比降低土壤 Cd 的有效性。生物炭对 OMC 组分中 Cd 的固定相对较弱,除了 OMC 组分中生物炭数量较少外(图 6),可能还与 OMC 组分本身的性质有关:OMC 的有机质和矿物紧密结合可能包覆或覆盖 Cd^[96],进而阻止生物炭与 OMC 中的 Cd 直接接触。

在微塑料-Cd 复合污染土壤中,施用生物炭后,土壤中 Cd 有效态占比显著下降,生物可利用态 Cd 减少了 7.58%~19.71%。相关性分析结果显示,生物炭通过降低 POM、OMC 和矿物组分中生物可利用态 Cd 含量,降低土壤生物可利用态 Cd 含量;同时,OMC 和矿物组分的 Cd 有效态占比下降,减少了土壤中 Cd 的生物有效性。此外,POM 和矿物组分的生物可利用态 Cd 含量与 OMC 组分中的 Cd 有效态占比及生物可利用态 Cd 含量之间呈显著的负相关关系,进一步证实生物炭促使活性 Cd 在土壤固体组分之间的迁移。同时,由于 3 个土壤固体组分特性不同,其对

Cd 的固定方式各异:OMC 组分主要通过化学沉淀固定 Cd^[97],POM 组分主要依赖物理吸附和有机络合作用^[98],矿物组分则倾向于通过静电络合和表面沉淀固定 Cd^[99].这些差异影响了生物炭与各组分的相互作用,进而影响 Cd 的固定能力.此外,分析认为,在微塑料-Cd 复合污染土壤中,生物炭通过“拦截”、“捕获”和“纠缠”等作用将微塑料滞留在生物炭孔隙中.随后,微塑料通过静电相互作用和化学键合过程

占据生物炭表面的吸附位点,从而阻碍了生物炭对 Cd 的吸附和固定^[100-102].其次,微塑料还可以通过稀释效应和一系列吸附解吸过程减少或阻碍生物炭与有效 Cd 之间的接触,影响土壤中 Cd 形态转化.由于微塑料主要通过物理作用吸附 Cd^[103],被微塑料吸附的 Cd 容易发生解吸,并以生物可利用的形态释放回土壤中^[104-105],所以,生物炭对微塑料-Cd 复合污染土壤中 Cd 的吸附和固定作用相对有限.

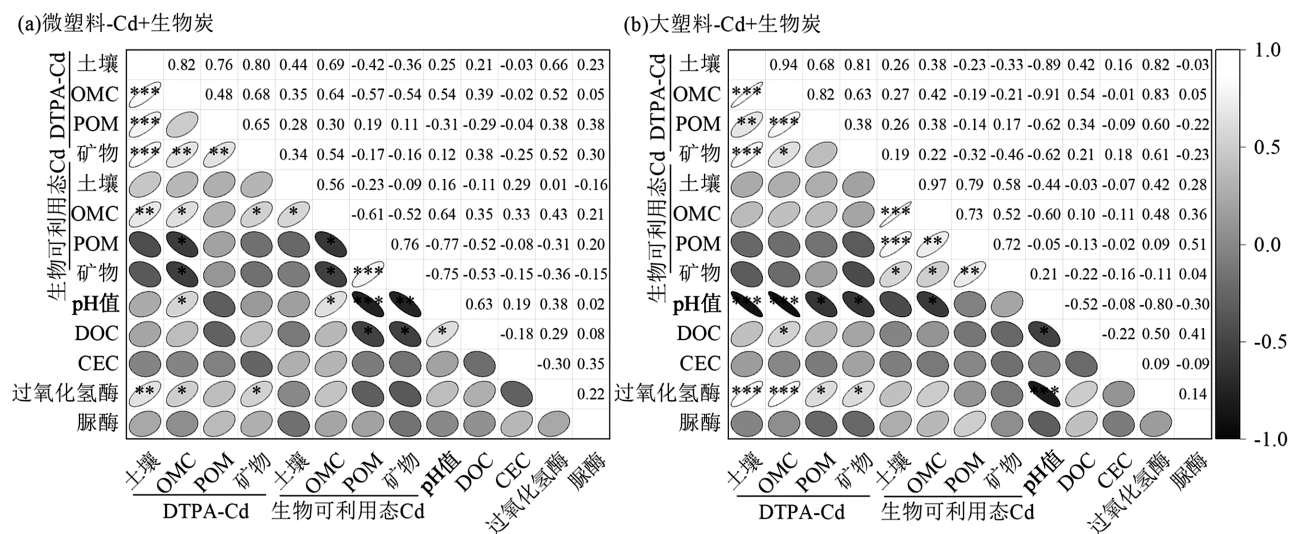


图7 土壤中生物可利用态 Cd 及 DTPA-Cd 含量与土壤性质的相关性分析

Fig.7 Correlation analysis of bioavailable Cd and DTPA-Cd content and soil properties

*表示 $P < 0.05$; **表示 $P < 0.01$; ***表示 $P < 0.001$

此外,生物炭本身可以通过多种机制固定 Cd,包括表面吸附、络合沉淀等直接方式^[106],以及与各种土壤成分和微生物相互作用,改变土壤性质,如土壤孔隙度、含水量、DOC 含量和 pH 值,间接影响重金属的生物有效性^[72,107].土壤 pH 值被认为是影响土壤 Cd 环境行为的关键因素^[108-109].本研究发现,生物炭显著提高大塑料-Cd 复合污染土壤 pH 值,增强 Cd 与土壤颗粒结合,减少 Cd 的生物有效性^[110].相关性分析显示,土壤 pH 值与大塑料-Cd 复合污染土壤及其固体组分中 DTPA-Cd 含量以及微塑料-Cd 复合污染土壤固体组分中生物可利用态 Cd 含量之间存在负相关关系.此外,土壤中的 DOC 含量对 Cd 的有效性具有显著影响.DOC 能够与重金属形成稳定的复合物,从而降低 Cd 的生物有效性^[111].

综上所述,生物炭通过直接吸附 Cd、改善土壤理化性质和改变 Cd 在土壤固体组分中的分配与转化等作用机制,对塑料-Cd 复合污染土壤中的 Cd 进

行固定,但其效果受塑料粒径和浓度的影响.为了全面揭示生物炭在塑料-重金属复合污染修复中的作用机制,建议进一步开展长期实地试验,并重点关注其对土壤微生物群落动态的影响.

4 结论

4.1 生物炭可以有效改善塑料-Cd 复合污染土壤性质,并降低土壤中 Cd 的生物有效性.与对照组相比,生物炭促使塑料-Cd 复合污染土壤 pH 值上升了 0.03~0.6 个单位,显著增加了 7%塑料-Cd 复合污染土壤 DOC 含量,并提高了 1%和 7%微塑料-Cd 复合污染土壤中过氧化氢酶和脲酶活性.此外,生物炭促使塑料-Cd 复合污染土壤中生物可利用态 Cd 含量和 Cd 有效态占比分别降低 7.58%~28.18%和 20.24%~30.83%.

4.2 生物炭对大塑料-Cd 复合污染土壤性质的改善效果、土壤及土壤固体组分有效态 Cd 的固定效

率普遍优于微塑料-Cd 复合污染土壤.在微塑料-Cd 复合污染土壤中,生物炭对 Cd 的固定效率随微塑料浓度增加而降低.在大塑料-Cd 复合污染土壤中,生物炭对 Cd 的固定与大塑料浓度无显著相关性.

4.3 生物炭通过提高土壤 pH 值和 DOC 含量,促进 Cd 在不同土壤固体组分间迁移转化,从而直接或间接缓解了塑料-Cd 复合污染对土壤的负面影响.

参考文献:

- [1] 杨光蓉,陈历睿,林敦梅.土壤微塑料污染现状、来源、环境命运及生态效应 [J]. 中国环境科学, 2021,41(1):353-365.
Yang G R, Chen L R, Lin D M. Status, sources, environmental fate and ecological consequences of microplastic pollution in soil [J]. China Environmental Science, 2021,41(1):353-365.
- [2] Plastics Europe Market Research Group (PEMRG) and Conversio Market & Strategy GmbH. Plastics – the fast Facts 2023 [EB/OL]. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023>.
- [3] Gabisa W E, Ratanatamskul C, Gheewala H S. Recycling of plastics as a strategy to reduce life cycle GHG emission, microplastics and resource depletion [J]. Sustainability, 2023,15(15):11529.
- [4] Olubukola S A, Jeffrey B F, M L H, et al. Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: Aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport [J]. Environmental Science & Technology, 2018,52(4):1704-1724.
- [5] Bas B, William C R, Senga D G. Effects of microplastics in soil ecosystems: Above and below ground [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(19):11496-11506.
- [6] Horton A A, Walton A, Spurgeon, et al. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities [J]. Environmental Science & Technology, 2017,586:127-141.
- [7] Jahnke A, Arp H P H, Escher B I, et al. Reducing uncertainty and confronting ignorance about the possible impacts of weathering plastic in the marine environment [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2017,4(3):85-90.
- [8] Berenstein G, Córdoba P, Díaz Y B, et al. Macro, meso, micro and nanoplastics in horticultural soils in Argentina: Abundance, size distribution and fragmentation mechanism [J]. Science of the Total Environment, 2023,906:167672.
- [9] Stefano N, Pleissner D. Quantification and analysis of surface macroplastic contamination on arable areas [J]. Journal of Soils and Sediments, 2021,22(3):1-12.
- [10] Chen L Y, Yu L, Li Y J, et al. Status, characteristics, and ecological risks of microplastics in farmland surface soils cultivated with different crops across mainland China [J]. Science of the Total Environment, 2023,897:165331.
- [11] Zhang J R, Ren S Y, Xu W, et al. Effects of plastic residues and microplastics on soil ecosystems: A global meta-analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,435:129065.
- [12] 杨 蓉,赵 凡,桂向阳,等.老化作用对微塑料与镉在运河沿岸土壤中共同迁移影响 [J]. 中国环境科学, 2024,44(11):6260-6270.
Yang R, Zhao F, Gui X Y, et al. Effect of aging on co-transport of microplastics and cadmium in canal soils [J]. China Environmental Science, 2024,44(11):6260-6270.
- [13] An Q Y, Zhou T, Wen C, et al. The effects of microplastics on heavy metals bioavailability in soils: A meta-analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,460:132369.
- [14] Pang X H, Chen C, Sun J, et al. Effects of complex pollution by microplastics and heavy metals on soil physicochemical properties and microbial communities under alternate wetting and drying conditions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,458:131989.
- [15] Deng J, Guo P Y, Zhang X Y, et al. Microplastics and accumulated heavy metals in restored mangrove wetland surface sediments at Jinjiang Estuary (Fujian, China) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 159:111482.
- [16] 李巧云,赵航航,杨 婵,等.汉江上游农田土壤微塑料与重金属污染特征及生态风险评价 [EB/OL]. 环境科学, 1-14.DOI:10.13227/j.hjcx.202401220.
Li Q Y, Zhao H H, Yang C, et al. With characteristics, risk assessment of microplastics, and heavy metals pollution in farmland soils in the upper Hanjiang river [EB/OL]. Environmental Science, 1-14.DOI:10.13227/j.hjcx.202401220.
- [17] Liao Y L, Tang Q X, Yang J Y, et al. Microplastic characteristics and microplastic-heavy metal synergistic contamination in agricultural soil under different cultivation modes in Chengdu, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,459:132270.
- [18] Zhou Y F, Liu X N, Wang J. Characterization of microplastics and the association of heavy metals with microplastics in suburban soil of central China [J]. Science of the Total Environment, 2019,694:133798.
- [19] 王鑫淼,李 敏,赵方凯,等.农业小流域土壤微塑料与重金属复合污染的空间分异研究 [J]. 环境科学学报, 2024,44(6):330-339.
Wang X M, Li M, Zhao F K, et al. Spatial variability of soil microplastic and heavy metal synergistics pollution in a typical agricultural watershed [J]. Journal of Environmental Sciences, 2024, 44(6):330-339.
- [20] Abbasi S, Keshavarzi B, Moore F, et al. Geochemistry and environmental effects of potentially toxic elements, polycyclic aromatic hydrocarbons and microplastics in coastal sediments of the Persian Gulf [J]. Environmental Earth Sciences, 2019,78(15):1-15.
- [21] Akhbarizadeh R, Moore F, Keshavarzi B, et al. Microplastics and potentially toxic elements in coastal sediments of Iran's main oil terminal (Khark Island) [J]. Environmental Pollution, 2017,220:720-731.
- [22] Lechthaler S, Esser V, Schuttrumpf H, et al. Why analysing microplastics in floodplains matters: Application in a sedimentary context [J]. Environmental Science-Processes & Impacts, 2020,23(1): 117-131.
- [23] Ahmad T, Amjad M, Iqbal Q, et al. Occurrence of microplastics and heavy metals in aquatic and agroecosystem: A case study [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2022,109(2): 266-271.
- [24] Sarkar A, Deb S, Ghosh S, et al. Impact of anthropogenic pollution on soil properties in and around a town in Eastern India [J]. Geoderma Regional, 2021,28:e00462.

- [25] Chouchene K, Nacci T, Modugno F, et al. Soil contamination by microplastics in relation to local agricultural development as revealed by FTIR, ICP-MS and pyrolysis-GC/MS [J]. *Environmental Pollution*, 2022,303:119016.
- [26] Khdre A M, Ramadan S A, Ashry A, et al. *Chironomus* sp. as a bioindicator for assessing microplastic contamination and the heavy metals associated with it in the sediment of wastewater in Sohag governorate, Egypt [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2023,234(3):161.
- [27] 华震宇,李霞,姜娜,等.新疆棉花主产区土壤残膜赋存特征及相关性 [J]. *新疆农业科学*, 2023,60(12):2932-2939.
Hua Z Y, Li X, Jiang N, et al. Study on the occurrence characteristics and correlation of residual film in cotton field in Xinjiang [J]. *Xinjiang Agricultural Sciences*, 2023,60(12):2932-2939.
- [28] 冯天朕,陈苏,陈影,等.微塑料与Cd交互作用对小麦种子发芽的生态毒性研究 [J]. *中国环境科学*, 2022,42(4):1892-1900.
Feng T Z, Chen S, Chen Y, et al. Study on ecological toxicity of microplastics and cadmium interaction on wheat seed germination [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(4):1892-1900.
- [29] Frias J P G L, Sobral P, Ferreira A M. Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010,60(11):1988-1992.
- [30] Velzeboer I, Kwadijk C J A F, Koelmans A A. Strong sorption of PCBs to nanoplastics, microplastics, carbon nanotubes, and fullerenes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014,48(9):4869-4876.
- [31] Tang S, Yang X Q, Zhang T, et al. Adsorption mechanisms of metal ions (Pb, Cd, Cu) onto polyamide 6microplastics: New insight into environmental risks in comparison with natural media in different water matrices [J]. *Gondwana Research*, 2022,110:214-225.
- [32] Hodson M E, Duffus-Hodson C A, Clark A, et al. Plastic bag derived-microplastics as a vector for metal exposure in terrestrial invertebrates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017,51(8):4714-4721.
- [33] Liu B Y, Zhao S L, Qiu T Y, et al. Interaction of microplastics with heavy metals in soil: Mechanisms, influencing factors and biological effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2024,918:170281.
- [34] Huang F Y, Chen L, Yang X, et al. Unveiling the impacts of microplastics on cadmium transfer in the soil-plant-human system: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024,477:135221.
- [35] 侯宇晴,李冰,王金花,等.微塑料与农田土壤中典型污染物的复合污染研究进展 [J]. *环境科学*, 2024,45(2):1196-1209.
Hou Y Q, Li B, Wang J H, et al. Research process on the combined pollution of microplastics and typical pollutants in agricultural soils [J]. *Environmental Science*, 2024,45(2):1196-1209.
- [36] Ullah H, Alomar S T, Hussain S, et al. Polyoxometalate based ionic liquids reinforced on magnetic nanoparticles: A sustainable solution for microplastics and heavy metal ions elimination from water [J]. *Microchemical Journal*, 2024,204:110941.
- [37] Zhang Y F, Fu H Y, Chen X, et al. Surface wettability control and electron transport regulation in zerovalent iron for enhanced removal of emerging polystyrene microplastics-heavy metal contaminants [J]. *Water Research*, 2024,256:121602.
- [38] Huang H, Li Z, Wang H, et al. Adsorption performance of layered double hydroxides for heavy metals removal in soil with the presence of microplastics [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022,10(6):108733.
- [39] Deng X, Teng F, Chen M P, et al. Exploring negative emission potential of biochar to achieve carbon neutrality goal in China [J]. *Nature Communications*, 2024,15(1):1085.
- [40] Ibrahim M, Khan S, Hao X, et al. Biochar effects on metal bioaccumulation and arsenic speciation in alfalfa (*Medicago sativa* L.) grown in contaminated soil [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016,13(10):2467-2474.
- [41] Tang B, Xu H P, Song F M, et al. Effect of biochar on immobilization remediation of Cd-contaminated soil and environmental quality [J]. *Environmental Research*, 2021,204:111840.
- [42] Zuo W G, Wang S J, Zhou Y X, et al. Conditional remediation performance of wheat straw biochar on three typical Cd-contaminated soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,863:160998.
- [43] Ren T B, Feng H L, Xu C S, et al. Exogenous application and interaction of biochar with environmental factors for improving functional diversity of rhizosphere's microbial community and health [J]. *Chemosphere*, 2022,294:133710.
- [44] Rubab A K, Tariq S, Muhammad A, et al. Biochar alleviated the toxic effects of PVC microplastic in a soil-plant system by upregulating soil enzyme activities and microbial abundance [J]. *Environmental Pollution*, 2023,332:121810.
- [45] 陈文轩,李茜,王珍,等.中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价 [J]. *环境科学*, 2020,41(6):2822-2833.
Chen W X, Li Q, Wang Z, et al. Spatial distribution characteristics and pollution evaluation of heavy metals in arable land soil of China [J]. *Environmental Science*, 2020,41(6):2822-2833.
- [46] Ren S Y, Song C Q, Ye S J, et al. The spatiotemporal variation in heavy metals in China's farmland soil over the past 20 years: A meta-analysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,806:150322.
- [47] Liu M, Lu S, Song Y, et al. Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China [J]. *Environmental Pollution*, 2018,242:855-862.
- [48] Zhang Y, Wang K, Chen W Z, et al. Effects of land use and landscape on the occurrence and distribution of microplastics in soil, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,847:157598.
- [49] Fuller S, Gautam A. A Procedure for measuring microplastics using pressurized fluid extraction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(11):5774-5780.
- [50] Wang H T, Ding J, Chan X, et al. Exposure to microplastics lowers arsenic accumulation and alters gut bacterial communities of earthworm *Metaphire californica* [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251:110-116.
- [51] Wang J, Liu X H, Li Y, et al. Microplastics as contaminants in the soil environment: A mini-review [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,691:848-857.
- [52] Wang W F, Gao H, Jin S C, et al. The ecotoxicological effects of microplastics on aquatic food web, from primary producer to human: A review [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019,173:110-117.
- [53] 曹艳晓,陈田甜,陈诺,等.大塑料和微塑料影响土壤性质与镉生物

- 有效性 [J]. 中国环境科学, 2023,43(9):4916-4925.
- Cao Y X, Chen T T, Chen N, et al. Macroplastics and microplastics affect soil properties and cadmium bioavailability [J]. China Environmental Science, 2023,43(9):4916-4925.
- [54] HJ 889-2017 土壤阳离子交换量的测定三氯化六氨合钴浸提-分光光度法 [S].
HJ 889-2017 Soil quality-Determination of cation exchange capacity (CEC)-Hexamminecobalt trichloride solution-Spectrophotometric method [S].
- [55] 熊振乾. 湖北大冶矿区镉污染农田土壤原位钝化修复及其稳定性 [D]. 武汉:华中农业大学, 2021.
Xiong Z Q. The *in-situ* remediation and stability of cadmium polluted farmland soil in Daye mining area, Hubei province [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2021.
- [56] GB/T 17141-1997 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法 [S].
GB/T 17141-1997 Soil quality - Determination of lead, cadmium-Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry [S].
- [57] GB/T 23739-2009 土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法 [S].
GB/T 23739-2009 Soil quality Analysis of available lead and cadmium contents in soils Atomic absorption spectrometry [S].
- [58] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M X. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979,51(7):844-851.
- [59] Xie J J, Yuan C G, Shen Y W, et al. Bioavailability/speciation of arsenic in atmospheric PM_{2.5} and their seasonal variation: A case study in Baoding city, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019,169:487-495.
- [60] 王天齐,李艳玲,杨阳,等. 耕层重构对小麦籽粒镉累积的影响和应用风险 [J]. 环境工程, 2023,41(4):116-122,169.
Wang T Q, Li Y L, Yang Y, et al. Effect and application risk of plough-layer reconstruction on accumulation of cadmium by wheat grain [J]. Environmental Engineering, 2023,41(4):116-122,169.
- [61] 谭笑. 锰改性生物炭材料的制备及其对镉砷污染土壤的修复效果研究 [D]. 北京:北京化工大学, 2021.
Tan X. Preparation of manganese modified biochar and its remediation effect on cadmium and arsenic contaminated soil [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [62] Gopanna A, Mandapati R N, Thomas S P, et al. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and wide-angle X-ray scattering (WAXS) of polypropylene (PP)/cyclic olefin copolymer (COC) blends for qualitative and quantitative analysis [J]. Polymer Bulletin, 2019,76(8):4259-4274.
- [63] Fan H B, Yang R J. Thermal decomposition of polyhedral oligomeric octaphenyl, octa(nitrophenyl), and octa(aminophenyl) silsesquioxanes [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014,116(1):349-357.
- [64] 陈斐杰,夏会娟,刘福德,等. 生物炭特性及其对土壤性质的影响与作用机制 [J]. 环境工程技术学报, 2022,12(1):161-172.
Chen F J, Xiao H J, Liu F D, et al. Characteristics of biochar and its effects and mechanism on soil properties [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2022,12(1):161-172.
- [65] 高凯芳,简敏菲,余厚平,等. 裂解温度对稻秆与稻壳制备生物炭表面官能团的影响 [J]. 环境化学, 2016,35(8):1663-1669.
Gao K F, Jian M F, Yu H P, et al. Effects of pyrolysis temperatures on the biochars and its surface functional groups made from rice straw and rice husk [J]. Environmental Chemistry, 2016,35(8):1663-1669.
- [66] 杨彩迪,宗玉统,卢升高. 不同生物炭对酸性农田土壤性质和作物产量的动态影响 [J]. 环境科学, 2020,41(4):1914-1920.
Yang C D, Zong Y T, Lu S G. Dynamic effects of different biochars on soil properties and crop yield of acid farmland [J]. Environmental Science, 2020,41(4):1914-1920.
- [67] Miao J R, Chen Y L, Zhang E Y, et al. Effects of microplastics and biochar on soil cadmium availability and wheat plant performance [J]. Global Change Biology Bioenergy, 2023,15(8):1046-1057.
- [68] Maruf M M, Serter A, Parvez K F, et al. Leachability of microplastic from different plastic materials [J]. Journal of Environmental Management, 2021,294:112995.
- [69] Wang F Y, Wang Q L, A C A, et al. Effects of microplastics on soil properties: Current knowledge and future perspectives [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,424:127531.
- [70] Wang Q L, A C A, Wang F Y, et al. Interactions between microplastics and soil fauna: A critical review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2022,52(18):3211-3243.
- [71] Chen H P, Wang Y H, Sun X, et al. Mixing effect of polylactic acid microplastic and straw residue on soil property and ecological function [J]. Chemosphere, 2020,243:125271.
- [72] Liu W Y, Zhang J L, Liu H, et al. A review of the removal of microplastics in global wastewater treatment plants: Characteristics and mechanisms [J]. Environment International, 2021,146:106277.
- [73] 刘振杰,李鹏飞,黄世威,等. 小麦秸秆生物质炭施用对不同耕作措施土壤碳含量变化的影响 [J]. 环境科学, 2021,42(6):3000-3009.
Liu Z J, Li P F, Huang S W, et al. Effects of wheat straw-derived biochar application on soil carbon content under different tillage practices [J]. Environmental Science, 2021,42(6):3000-3009.
- [74] 韦思业. 不同生物质原料和制备温度对生物炭物理化学特征的影响 [D]. 北京:中国科学院大学, 2017.
Wei S Y. Influence of biomass feedstocks and pyrolysis temperatures on physical and chemical properties of biochar [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [75] 张文丽,林启美,李贵桐,等. 生物炭对两种植烟土壤活性有机碳的影响 [J]. 中国土壤与肥料, 2022,(9):59-66.
Zhang W L, Lin Q M, Li G T, et al. Effects of biochar on liable organic carbon in two tobacco growing soils [J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2022,(9):59-66.
- [76] 樊洪,谢珊,龙天雨,等. 刺梨果渣生物炭对白菜产量及品质和土壤性质的影响 [J]. 环境科学, 2024,45(6):3543-3552.
Fan H, Xie S, Long T Y, et al. Effects of *Rosa roxburghii* pomace biochar on yield and quality of Chinese cabbage and soil properties [J]. Environmental Science, 2024,45(6):3543-3552.
- [77] 郭忠云,王立鹏,周海东,等. 生物炭对重金属钝化及抗性基因的影响 [J]. 中国环境科学, 2024,44(4):2156-2165.
Guo Z Y, Wang L P, Zhou H D, et al. Studies on the effects of biochar application on variation of heavy metals and antibiotic resistance genes [J]. China Environmental Science, 2024,44(4):2156-2165.

- [78] 王雪玉,李 明,徐艳华,等.生物炭对设施连作土壤细菌群落结构及多样性的影响 [EB/OL]. 分子植物育种, 2024,1-17.<http://kns.cnki.net/kcms/detail/46.1068.S.20240405.1211.006.html>.
Wang X Y, Li M, Xu Y H, et al. Effects of biochar on the structure and diversity of soil bacterial community in continuous cropping facilities [EB/OL]. *Molecular Plant Breeding*, 2024,1-17.<http://kns.cnki.net/kcms/detail/46.1068.S.20240405.1211.006.html>.
- [79] 范 萍.微塑料对土壤溶解性有机质组成和结构的影响 [D]. 南昌: 南昌大学, 2022.
Fan P. Effects of microplastics on soil soluble organic matter composition and structure [D]. Nanchang: Nanchang University, 2022.
- [80] 胡梦颖,张鹏鹏,徐进力,等.CEC 前处理系统—凯氏定氮仪快速测定土壤中的阳离子交换量 [J]. 物探与化探, 2023,47(2):458-463.
Hu M Y, Zhang P P, Xu J L, et al. Rapid determination of soil cation exchange capacity using a cation exchange capacity pretreatment system and a Kjeldahl apparatus [J]. *Geological and Geophysical Exploration*, 2023,47(2):458-463.
- [81] 李尚珂,胡嘉源,陈 岩,等.稻壳和稻壳生物炭对镉污染土壤肥力及镉有效性的影响 [J]. 中国土壤与肥料, 2023,(12):78-85.
Li S K, Hu J Y, Chen Y, et al. Effects of rice hull and rice hull biochar on soil fertility and availability of cadmium in Cd contaminated soil [J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2023,(12):78-85.
- [82] Randolph P, Bansode R R, Hassan O A, et al. Effect of biochars produced from solid organic municipal waste on soil quality parameters [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017,192:271-280.
- [83] 孙 远,陈 敏,周育智,等.改性生物炭对镉砷复合污染土壤的修复研究进展 [J]. 江苏农业科学, 2024,52(2):1-11.
Sun Y, Chen M, Zhou Y Z, et al. Research progress of modified biochar for remediation of cadmium-arsenic contaminated soils [J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2024,52(2):1-11.
- [84] 冉泰山,龙 健,廖洪凯,等.生物炭施用对微塑料污染石灰性土壤理化性质和细菌群落的影响 [J]. 环境科学, 2023,44(8):4507-4518.
Ran T A, Long J, Liao H K, et al. Effects of biochar application on physicochemical properties and bacterial communities of microplastic-contaminated calcareous soil [J]. *Environmental Science*, 2023,44(8):4507-4518.
- [85] 康明晖,赵保卫,李焯炜.生物炭对镉和镉铅复合污染土壤性质与镉形态变化的影响 [J]. 现代化工, 2023,43:93-97,105.
Kang M H, Zhao B W, Li Y W. Effects of biochar on properties of soil contaminated by cadmium alone or cadmium-lead jointly and changes of cadmium form [J]. *Modern Chemical Industry*, 2023,43:93-97,105.
- [86] Zhang L Y, Xiang Y Z, Jing Y M, et al. Biochar amendment effects on the activities of soil carbon, nitrogen, and phosphorus hydrolytic enzymes: A meta-analysis [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019,26(22):22990-23001.
- [87] 王金成,井明博,张绍鹏,等.不同生物炭对陇东黄土高原石油污染土壤的修复作用 [J]. 中国环境科学, 2020,40(6):2565-2576.
Wang J C, Jing M B, Zhang S P, et al. Remediation effects of the different biochars on crude-oil contaminated soil in eastern Gansu Province of the Loess Plateau [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(6):2565-2576.
- [88] 杨如意,董艳红,肖 鑫,等.生物炭负载氨氮对土壤碳排放、酶活性及微生物群落的影响 [J]. 环境科学, 2024,45(6):3533-3542.
Yang R Y, Dong Y H, Xiao X, et al. Effects of biochar-loaded ammonia nitrogen on soil carbon emissions, enzyme activity, and microbial communities [J]. *Environmental Science*, 2024,45(6):3533-3542.
- [89] 李开钰,宋理洪,张 龔,等.生物质炭施用量与频率对黄壤养分和关键酶活性的影响 [EB/OL]. 环境科学, 2024,1-19.DOI:10.13227/j.hjcx.202402127.
Li K Y, Zhu L H, Zhang Y, et al. Effects of biochar application amount and frequency on yellow soil nutrients and key enzyme activities [J/OL]. *Environmental Science*, 2024,1-19.DOI:10.13227/j.hjcx.202402127.
- [90] 王 垚,胡 洋,马友华,等.生物炭对镉污染土壤有效态镉及土壤酶活性的影响 [J]. 土壤通报, 2020,51(4):979-985.
Wang Y, Hu Y, Ma Y H, et al. Effect of biochar addition on soil available cadmium and enzyme activities [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2020,51(4):979-985.
- [91] 邱芷莘.外源生物炭影响微塑料—土壤生态系统及其响应机制研究 [D]. 东莞:东莞理工学院, 2023.
Qiu Z X. Study on the impact of exogenous biochar on microplastic-soil ecosystem and its response mechanism [D]. Dongguan: Dongguan University of Technology, 2023.
- [92] Fang Z, Sallach J B, Hodson M E. Size- and concentration-dependent effects of microplastics on soil aggregate formation and properties [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024,465:133395.
- [93] Elzobair A K, Stromberger E M, Ippolito A J, et al. Contrasting effects of biochar versus manure on soil microbial communities and enzyme activities in an Aridisol [J]. *Chemosphere*, 2016,142:145-152.
- [94] Khadem A, Raiesi F. Response of soil alkaline phosphatase to biochar amendments: Changes in kinetic and thermodynamic characteristics [J]. *Geoderma*, 2019,337:44-54.
- [95] 畅芳玲,张沛祯,姚宗路,等.不同改性玉米秸秆生物炭对黄土丘陵地区土壤水力特性的影响 [EB/OL]. 环境科学, 2024,1-14.DOI:10.13227/j.hjcx.202312105.
Chang F L, Zhang P Z, Yao Z L, et al. Effects of different modified corn straw biochar on soil hydraulic properties in hilly loess areas [J/OL]. *Environmental Science*, 2024,1-14.DOI:10.13227/j.hjcx.202312105.
- [96] 孙筱璐.不同气候和森林类型土壤有机碳组分差异特征 [D]. 北京: 北京林业大学, 2017.
Sun X L. Variations in soil organic carbon fractions among forests of contrasting climate and stand types [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2017.
- [97] Zheng X, Zhao M, Oba B T, et al. Effects of organo-mineral complexes on Cd migration and transformation: From pot practice to adsorption mechanism [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2022,20(1):1-8.
- [98] Guo X Y, Zhang S Z, Shan X Q, et al. Characterization of Pb, Cu, and Cd adsorption on particulate organic matter in soil [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006,25(9):2366-2373.
- [99] Xue C, Wang C P, Jiang F, et al. The effect of goethite aging on Cd adsorption: Constraints of mineral condensation and surface site density [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024,476:134992.

- [100]Abuwatfa W H, Al-Muqbel D, Al-Othman A, et al. Insights into the removal of microplastics from water using biochar in the era of COVID-19: A mini review [J]. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2021,4:100151.
- [101]Siipola V, Pflugmacher S, Romar H, et al. Low-cost biochar adsorbents for water purification including microplastics removal [J]. *Applied Sciences*, 2020,10(3):788.
- [102]Tong M P, Li T F, Li M, et al. Cotransport and deposition of biochar with different sized-plastic particles in saturated porous media [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,713:136387.
- [103]Wang F Y, Yang W W, Cheng P, et al. Adsorption characteristics of cadmium onto microplastics from aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2019,235:1073-1080.
- [104]Huang C D, Ge Y, Yue S Z, et al. Microplastics aggravate the joint toxicity to earthworm *Eisenia fetida* with cadmium by altering its availability [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,753:142042.
- [105]Turner A, Holmes L A. Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water [J]. *Environmental Chemistry*, 2015,12(5):600-610.
- [106]O'Connor D, Peng T Y, Zhang J L, et al. Biochar application for the remediation of heavy metal polluted land: A review of in situ field trials [J]. *Science of The Total Environment*, 2018,619:815-826.
- [107]王德正,谭文韬,曾鹏,等.铁锰改性生物炭对水稻镉吸收和土壤微生物群落的影响 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(4):2297-2308.
- Wang D Z, Tan W T, Zeng P, et al. Effects of Fe-Mn modified biochar on rice Cd uptake and soil microbial community [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(4):2297-2308.
- [108]李国锋,于金秋,王宏,等.基于机器学习方法的土壤典型重金属生物毒性和潜在生态风险预测 [EB/OL]. *中国环境科学*, 2024,1-13. DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20240904.004.
- Li G F, Yu J Q, Wang H, et al. Prediction of Bio-toxicity and Potential Ecological Risk of Typical Heavy Metals in Soil Based on Machine Learning Methods [EB/OL]. *China Environmental Science*, 2024,1-13. DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20240904.004.
- [109]Wei B L, Peng Y C, Jeyakumar P, et al. Soil pH restricts the ability of biochar to passivate cadmium: A meta-analysis [J]. *Environmental Research*, 2023,219:115110.
- [110]戴超,刘强,胡建,等.南京沿江地区不同母质发育水稻根系土 Cd 活度制约因素 [J]. *地质学刊*, 2024,48(3):302-311.
- Dai C, Liu Q, Hu J, et al. Restriction factors of Cd activity in rice root soil developed from different parent materials along the Yangtze River in Nanjing [J]. *Journal of Geology*, 2024,48(3):302-311.
- [111]Zhao M, Li T X, Yu H Y, et al. Fractionation and chemical structure of dissolved organic matter in the rhizosphere associated with cadmium accumulation in tobacco lines (*Nicotiana tabacum* L.) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020,27(15):17794-17803.

作者简介: 曹艳晓(1981-),女,河南鲁山人,副教授,博士,主要从事环境微塑料与重金属的相互作用、环境污染治理与修复研究.发表论文 20 余篇.caoyanxiao@zuel.edu.cn.