

徐继敏, 张平, 廖柏寒, 等. 生物质炭对湘南矿区轻度 Pb 污染土壤性质及 Pb 的累积转运影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(2): 259–267.  
XU Ji-min, ZHANG Ping, LIAO Bo-han, et al. Effects of biochar on the properties of soil lightly contaminated with lead in Southern Hunan and bioaccumulation and translocation of lead in rice plants[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(2): 259–267.

## 生物质炭对湘南矿区轻度 Pb 污染土壤性质及 Pb 的累积转运影响

徐继敏, 张平\*, 廖柏寒, 耿勤, 李倩, 彭佩钦

(中南林业科技大学环境科学与工程学院, 中南林业科技大学稻米品质安全控制湖南省工程实验室, 长沙 410004)

**摘要:**为探讨生物质炭对湘南矿区附近轻度 Pb 污染土壤的改良效果,通过盆栽试验,研究不同施炭条件(0、0.5%、1.0%、2.0%)对水稻土壤性质及 Pb 在水稻中的累积转运影响。结果表明:施用玉米秸秆炭能使土壤 pH 值提高 0.50~0.67 个单位,有机质增加 6.9%~25.1%,CEC 升高 24.7%~41.3%,土壤 Pb 的毒性浸出量降低 4.4%~25.9%,且 Pb 的毒性浸出量与有机质、CEC 分别呈极显著和显著性负相关;在相同施炭条件下,上述各指标在水稻生长的幼苗期和成熟期时存在差异,土壤 pH 值和有机质幼苗期高于成熟期,CEC 和 Pb 的毒性浸出量幼苗期低于成熟期。水稻各部位中,根表铁膜对 Pb 的累积量最多,谷壳对 Pb 的转运能力最大,施用玉米秸秆炭能增加水稻根表铁膜及谷壳富集 Pb 的能力,降低水稻根系、茎叶及糙米中 Pb 含量,当施炭量 $\geq 1\%$ 时,糙米中 Pb 含量低于  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,达到国家食品污染物限量标准。研究表明,生物质炭能够有效改良湘南矿区轻度 Pb 污染土壤,显著降低糙米中 Pb 的累积。

**关键词:**土壤;Pb 污染;玉米秸秆炭;水稻;富集与转运

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)02-0259-09 doi:10.11654/jaes.2017-1089

### Effects of biochar on the properties of soil lightly contaminated with lead in Southern Hunan and bioaccumulation and translocation of lead in rice plants

XU Ji-min, ZHANG Ping\*, LIAO Bo-han, GENG Qin, LI Qian, PENG Pei-qin

(College of Environmental Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology; Hunan Engineering Laboratory for Control of Rice Quality and Safety, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

**Abstract:** The objective of the present study was to investigate the remediation effect of biochar derived from corn straw (BC) at application rates of 0, 0.5%, 1.0%, and 2.0% on the properties of lead-contaminated soil and bioaccumulation and translocation of lead in rice plants by means of a pot experiment. The results showed that application of BC increased soil pH values by 0.50~0.67, soil organic matter (OM) by 6.9%~25.1%, and soil cation exchange capacity (CEC) by 24.7%~41.3% and decreased contents of soil TCLP-extractable Pb by 4.4%~25.9%. The contents of soil TCLP-extractable Pb were found to have significant negative correlations with OM and with soil CEC values. When applying the same amount of BC, there were obvious differences in soil pH values, OM contents, soil CEC values, and contents of soil TCLP-extractable Pb between the rice seedling stage and the mature stage. At the rice seedling stage, soil pH values and OM were relatively

收稿日期:2017-08-11 录用日期:2017-12-01

作者简介:徐继敏(1992—),女,湖北孝感人,硕士研究生,主要从事土水污染与控制研究。E-mail:2474180185@qq.com

\*通信作者:张平 E-mail:zhyp2008@163.com

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFD0800705-02);农业部与财政部科研专项(农办财函[2016]6号);湖南省教育厅科研项目(15C1408);湖南省重点学科建设项目(2006180)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China(2016YFD0800705-02); The Special Funds for Scientific Research of Ministry of Agriculture and Ministry of Finance(Ministry of Agriculture Union Letter No.6 [2016]); The Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province(15C1408); The Key Discipline Construction Projects in Hunan Province(2006180)

higher; whereas at the rice mature stage, soil CEC values and contents of soil TCLP-extractable Pb were relatively higher. Among different rice parts, iron plaques accumulated the most Pb, and husks had the highest Pb-transferring capacity. The experiment indicated that applying BC increased Pb bioaccumulation in iron plaques and husks and decreased Pb contents in rice roots, straw, and brown rice. When the amounts of BC applied were higher than 1%, the Pb contents in brown rice were lower than  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , which met the safety standard in the National Food Standards(GB 2762—2017). It was obvious that BC could effectively ameliorate light Pb contaminated soil in the Southern Hunan mining area and significantly reduced Pb accumulation in brown rice.

**Keywords:** soil; lead contamination; biochar derived from corn straw; rice; accumulation and translocation

2014年4月,国家环保部、国土资源部公布的全国土壤污染状况调查公报<sup>[1]</sup>显示,全国土壤污染总点超标率为16.1%,污染类型以Pb等无机型污染物为主。已有调查表明,湘南一些重要的工矿区附近(如衡阳、郴州等)农田土壤重金属污染广泛<sup>[2-3]</sup>。Pb位于“五毒”重金属元素之列,具有难降解、毒性强和易于积累等特征,土壤一旦被Pb污染,其治理难度大、成本高、时间长。因此,开展此类污染土壤的改良和修复工作已迫在眉睫<sup>[4]</sup>。

生物质炭,又称生物炭,是生物质在缺氧或无氧条件下热解得到的一类含碳的、稳定的、高度芳香化的固态物质<sup>[5]</sup>,因其具有改良土壤酸碱度<sup>[6]</sup>、增加土壤交换性盐基数量<sup>[7-8]</sup>、较强的吸附性<sup>[9-11]</sup>等特点,近年来成为环境化学领域中又一新的研究热点。目前,已有学者利用生物炭对土壤进行改良的报道,如刘远等<sup>[12]</sup>研究认为,生物炭能够增加土壤pH,提高土壤阳离子交换量(Cation exchange capacity, CEC),降低Pb的有效性;Zheng等<sup>[13]</sup>利用秸秆、稻壳和麦麸产生的生物炭对水稻土进行修复,结果表明生物炭能够潜在地减少Pb在水稻地上部的积累;高瑞丽等<sup>[14]</sup>利用水稻秸秆炭对Pb污染土壤修复的实验表明,土壤pH均有所升高,土壤有效态Pb含量降低,残渣态Pb含量极显著增加;马铁铮等<sup>[15]</sup>利用生物炭对Pb污染稻田土壤的修复研究表明,施用生物炭可明显提高土壤养分,显著降低土壤有效态Pb含量,并使水稻体内Pb含量有效降低,其中糙米Pb含量降低12.31%。这些研究表明,生物炭的施用可以改良土壤性质,降低土壤Pb的有效性。但纵观生物质炭的研究,由于原料不同,制备工艺不同,其“质-效”“量-效”关系还不清楚<sup>[16]</sup>,且全国土壤类型多样<sup>[17]</sup>,已有的研究也一般仅考虑生物质炭对水稻成熟期时土壤性质的影响。实际上,生物质炭的施加对土壤性质的影响有一个过程,在水稻生长期,随着生物质炭的陈化时间延长及作物对养分的吸收等因素影响,土壤的性质是变化的<sup>[18]</sup>。

就湘南矿区附近重金属污染农田土壤而言,目前

已有朱维等<sup>[19]</sup>、吴玉俊等<sup>[19]</sup>研究了组配改良剂(LS,石灰石+海泡石)对土壤中Pb形态及糙米中Pb累积的影响,发现施加LS可以提高土壤pH值,降低水稻糙米中Pb含量,且LS对治理Pb污染土壤具有良好的持久性;辜娇峰等<sup>[20]</sup>研究的复合改良剂HZB(羟基磷灰石+沸石+改性秸秆炭)能使土壤pH值提高0.19~0.79个单位,CEC增加22.1%~60.4%。这些研究表明,化学改良剂的施加可以钝化土壤中Pb的活性,影响土壤性质。但迄今为止,鲜有利用生物质炭针对该区域重金属污染土壤进行改良的报道。因此,本研究选用湘南矿区附近重金属Pb污染农田土壤为试验对象,采用水稻盆栽试验,施加自制的玉米秸秆炭,采集水稻生长的幼苗期土壤和成熟期土壤及水稻样品,探讨土壤性质的阶段变化及Pb在水稻中的累积转运,以为湘南矿区附近农田土壤的改良与安全利用提供基础数据,也能为丰富生物质炭的陈化效果提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

供试土壤采自湘南某矿区附近重金属污染的农田。土壤基本理化性质为:pH 6.22,有机质4.47%,CEC  $18.99 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,土壤全氮  $2.26 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,全磷  $0.39 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,全钾  $2.01 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,碱解氮  $77.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,有效磷  $22.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,速效钾  $119.48 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。全Pb  $259.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,可见土壤Pb接近临界值( $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),属于轻度Pb污染范围。

### 1.2 供试玉米秸秆炭

将取自农村的玉米秸秆洗净、烘干、粉碎,装入密闭的不锈钢容器中,压紧,盖上盖子,置于马弗炉内,设定最高温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,当温度升至 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 时开始计时,持续2 h。待不锈钢容器自然冷却至室温后,取出,即得到玉米秸秆炭:pH 10.73,比表面积  $112 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,碱性基团含量  $1.31 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,酸性基团含量  $0.85 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,基团总和  $2.16 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

### 1.3 试验设计

2016年5—8月进行水稻盆栽试验。盆底直径20 cm,上口直径30 cm,深40 cm。将磨碎的风干土样混合均匀后装填于盆栽桶中,每桶装4 kg,施入底肥磷酸铵、磷酸钾和尿素,施用量P 0.10 g·kg<sup>-1</sup>(以P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>计)、N 0.50 g·kg<sup>-1</sup>,K 0.15 g·kg<sup>-1</sup>(以K<sub>2</sub>O计),以溶液形式加入。试验设4个玉米秸秆炭添加处理(炭土质量比分别为0、0.5%、1.0%、2.0%),每个处理重复3次。炭施入土壤后,充分搅拌混匀,熟化两周,期间保持土面2~3 cm水层。盆栽试验在室外进行,该地气候特征为中亚热带季风湿润气候,年均气温在16.6~19.2℃之间,年平均降水量在1223~1421 mm之间。供试水稻品种为丰优9号,该品种属三系杂交籼稻。2016年5月13日,选取形态相近且长势优良的水稻秧苗移入盆中,每盆1株,以自来水作为灌溉用水,8月底成熟收获。

### 1.4 水稻及土壤分析

采集的水稻样品各部位分别用自来水冲洗后再用去离子水洗净,晾干后放入烘箱,105℃杀青30 min,之后在70℃下烘干至恒重。使用小型脱壳机将水稻谷粒脱壳,收集糙米。将已烘干的水稻样品各部位分别用粉碎机粉碎,过100目尼龙筛,采用干灰化法消解(GB/T 5009—2003);连二亚硫酸钠-柠檬酸三钠-碳酸氢钠(DCB)<sup>[21]</sup>试剂浸提水稻根部根表铁膜,用原子吸收光谱仪(iCE 3500, Thermo Fisher Scientific 美国)测定水稻样品中Pb含量。

为考察施加玉米秸秆炭后,土壤性质的阶段变化,分别在水稻生长的幼苗期(6月5日)和成熟期(8月29日)采集土壤样品。土壤经自然风干后,磨碎,过20目与100目尼龙筛,塑料袋保存备用。土壤pH值用酸度计测定(pHs-25,上海仪电科学仪器股份有限公司),固液比 $m(V):V(液)=1:2.5$ <sup>[22]</sup>;有机质含量采用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定<sup>[23]</sup>;CEC采用氯化钡-硫酸强迫交换法测定<sup>[24]</sup>;土壤Pb毒性浸出采用美国EPA的毒性特性溶出试验(Toxicity characteristic leaching procedure, TCLP)提取<sup>[25]</sup>,用原子吸收光谱仪(型号同上)测定土壤中Pb含量。所有样品分析过程以国家标准物质土壤GBW(E)-070009和湖南大米GBW 10045(GSB-23)进行质量控制分析,并全程做空白实验。

### 1.5 数据处理

试验数据均为3次重复的平均值,采用显著性F检验和Duncan多重比较法( $P<0.05$ 和 $P<0.01$ )进行

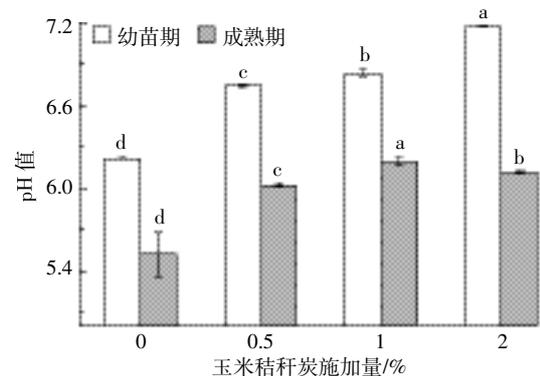
统计分析,应用Microsoft Excel 2013和SPSS 20.0进行处理,Origin 8.5制图。

## 2 结果与分析

### 2.1 玉米秸秆炭对土壤性质的影响

#### 2.1.1 土壤pH值的变化

由图1可知,在水稻生长的幼苗期和成熟期,土壤pH值均随施炭量的增加而升高。在水稻幼苗期,当施炭量由0增至0.5%时,土壤pH值增长明显,施炭量在0.5%~1%之间时,pH值增加缓慢,施炭量>1%时,土壤pH值又显现出较快增长速率;在水稻成熟期,当施炭量由0增至0.5%时,土壤pH值提高幅度大,但当施炭量 $\geq 0.5\%$ 时,pH值增加平缓。与0施炭量相比,0.5%~2%的玉米秸秆炭使水稻幼苗期和成熟期时的土壤pH值分别增加0.52~0.95个和0.50~0.67个单位,在相同施炭条件下,水稻幼苗期的土壤pH值高于成熟期。单因素方差分析表明,两时期土壤的pH值与施炭量之间呈极显著正相关( $P<0.01$ )。



图中不同字母表示处理间差异显著( $P<0.05$ )。下同  
Different letters in the figure indicate significant difference between treatments ( $P<0.05$ ). The same below

图1 玉米秸秆炭对土壤pH的影响

Figure 1 Effect of biochar derived from corn straw on pH values of the tested soils

#### 2.1.2 土壤有机质的变化

土壤有机质是土壤肥力的重要指标之一。土壤有机质不仅能为作物提供所需的各种营养元素,同时对土壤结构的形成、改善土壤物理性状有决定性的作用<sup>[24]</sup>。图2表明,0.5%~2%的玉米秸秆炭使水稻幼苗期和成熟期的土壤有机质分别增加6.7%~24.3%和6.9%~25.1%,其中,施炭量 $\geq 1\%$ 时,水稻两时期的土壤有机质显著高于对照( $P<0.05$ ),当施炭量为2%

时,两时期的土壤有机质均达到最高值,分别为 55.6、52.3  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,较 0 施炭量相比分别升高了 24.3%、25.1%(图 2)。相关分析表明,两时期土壤有机质含量与施炭量之间均呈显著正相关( $P<0.05$ )。

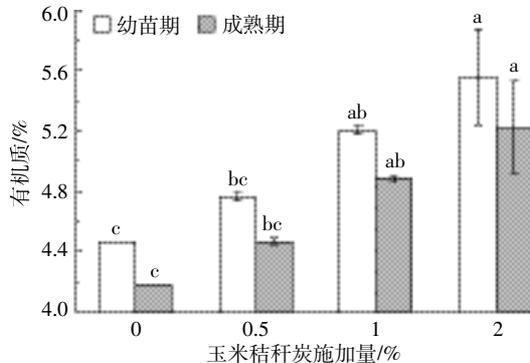


图 2 玉米秸秆炭对土壤有机质的影响

Figure 2 Effect of biochar derived from corn straw on organic matter of the tested soils

### 2.1.3 土壤 CEC 的变化

土壤交换性能是土壤的基本特性,它可以作为评价土壤保水保肥能力的指标,也是改良土壤和合理施肥的重要依据。表 1 显示,在水稻的幼苗期和成熟期,土壤 CEC 均随着施炭量的增加而增加。0.5%~2%的施炭量分别使水稻幼苗期、成熟期的土壤 CEC 增加了 22.4%~42.5%、24.7%~41.3%,在相同施炭条件下,水稻幼苗期的土壤 CEC 大体低于水稻成熟期,两时期土壤 CEC 皆与施炭量之间呈极显著正相关( $P<0.01$ )。

表 1 玉米秸秆炭对土壤 CEC 的影响

Table 1 Effect of biochar derived from corn straw on CEC of the tested soils

水稻生长期	施炭量/%	CEC/cm $\cdot\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
幼苗期	0	18.99 $\pm$ 0.00c
	0.5	23.24 $\pm$ 0.05b
	1	24.09 $\pm$ 0.32b
	2	27.07 $\pm$ 0.09a
成熟期	0	19.33 $\pm$ 0.66c
	0.5	24.11 $\pm$ 0.16b
	1	27.31 $\pm$ 0.74a
	2	26.50 $\pm$ 0.06a

注:表中数据均为平均值 $\pm$ 标准差,同列数据后不同字母表示在 0.05 水平下差异显著。

Note: Data in the table show mean $\pm$ standard error of 3 replicates, different letters after the data of same column indicate significant difference of 0.05.

### 2.1.4 土壤 Pb 的毒性浸出量变化

在水稻幼苗期和成熟期,土壤 Pb 的毒性浸出量均随施炭量的增加而降低,且相同施炭条件下,水稻幼苗期土壤 Pb 的毒性浸出量低于成熟期(图 3)。在水稻幼苗期,与 0 施炭量相比,施炭量为 0.5%、1%、2%时,土壤 Pb 的毒性浸出量由 2.33  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  分别降至 1.12、0.99、0.61  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,分别降低了 51.9%、57.5%、73.8%,施炭量对土壤 Pb 的毒性浸出量影响显著( $P<0.05$ );在水稻成熟期,施炭量对土壤 Pb 的毒性浸出量影响不及在幼苗期明显,在上述施炭条件下,土壤 Pb 的毒性浸出量分别降低了 4.4%、9.2%、25.9%,在施炭量为 2%时,影响显著( $P<0.05$ )。

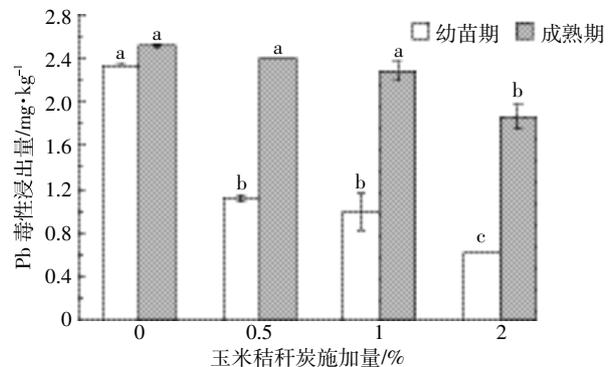


图 3 玉米秸秆炭对土壤 Pb 的毒性浸出量影响

Figure 3 Effect of biochar derived from corn straw on Pb toxicity leaching of the tested soils

### 2.2 玉米秸秆炭对水稻累积 Pb 的影响

随着玉米秸秆炭施用量的增加,水稻根表铁膜及谷壳的 Pb 含量均升高,根系、茎叶和糙米中 Pb 含量均降低(表 2)。与 0 施炭量相比,根表铁膜及谷壳的 Pb 含量分别升高了 3.0%~45.4%、17.8%~60.0%,根系、茎叶和糙米中 Pb 含量分别降低了 18.2%~33.9%、16.2%~23.4%和 34.9%~71.4%。玉米秸秆炭在 2.0% 施用量时可显著降低水稻根系中 Pb 含量( $P<0.05$ ),增加水稻谷壳中的 Pb 含量( $P<0.05$ );0.5% 的施用量即可显著降低茎叶中 Pb 含量( $P<0.05$ ), $\geq 1\%$  的施用量可显著降低水稻糙米中 Pb 含量( $P<0.05$ )。分析表明,水稻糙米中 Pb 含量与根表铁膜中 Pb 含量、谷壳中 Pb 含量呈负相关( $P>0.05$ ),与根系中 Pb 含量呈极显著正相关关系( $P<0.01$ ),与茎叶中 Pb 含量呈显著正相关关系( $P<0.05$ ),这与 Liu 等<sup>[26]</sup>研究结果一致。

### 2.3 玉米秸秆炭对水稻富集转运 Pb 的影响

重金属通过根系的吸收富集在水稻根系中,再从根系通过木质部运输至水稻茎叶等部位,此过程是重

表2 玉米秸秆炭对水稻各部位Pb含量的影响

Table 2 Effects of biochar derived from corn straw on Pb contents in various rice organs

施炭量/%	根表铁膜/ mg·kg <sup>-1</sup>	根系/ mg·kg <sup>-1</sup>	茎叶/ mg·kg <sup>-1</sup>	谷壳/ mg·kg <sup>-1</sup>	糙米/ mg·kg <sup>-1</sup>
0	166.49a	30.20a	4.82a	0.45b	0.63a
0.5	171.55a	24.70ab	4.04b	0.53ab	0.41ab
1	183.63a	24.69ab	4.04b	0.62ab	0.18b
2	242.14a	19.97b	3.69b	0.72a	0.19b

金属从地下部分迁移至地上部位的关键<sup>[27]</sup>。富集系数(BCF)用于评估水稻从土壤中富集重金属的能力,富集系数越大,表明根系对重金属的富集能力越强。转运系数(TF)用于评估水稻各部位之间(包括根表铁膜到根系、根系到茎叶、茎叶到谷壳、谷壳到糙米)对于重金属的转运能力,水稻不同部位对重金属的转运能力有所差异,转运系数越大,说明该部位对重金属的转运能力越强。

由表3可知,玉米秸秆炭的施用降低了水稻根系Pb的富集系数(BCF<sub>Pb</sub>)和转运系数TF<sub>ir</sub>、TF<sub>ib</sub>,其中BCF<sub>Pb</sub>由0.128降至0.090,TF<sub>ir</sub>由0.205降至0.100,TF<sub>ib</sub>由1.381降至0.287。这表明,玉米秸秆炭一方面能够阻控重金属Pb由土壤向水稻根部迁移,另一方面,也能降低Pb从根表铁膜转运至根系及由谷壳转运至糙米。不同施炭条件下,Pb的TF<sub>rs</sub>、TF<sub>sh</sub>较0施加量处理均有不同程度上升,0.5%~2.0%的施炭量使TF<sub>rs</sub>上升1.2%~14.2%,使TF<sub>sh</sub>上升43.0%~117.2%,施炭量最高时的TF<sub>sh</sub>与0施加量时相比差异显著(P<0.05)。与0施炭量相比,TF<sub>ib</sub>在0.5%~1%的施炭量时逐渐减小,随后在2%的施炭量时稍有增加,这与糙米中Pb含量的变化趋势一致。

#### 2.4 土壤Pb的毒性浸出量与土壤其他指标的关系

图1~图3、表1的研究表明,土壤pH、有机质、CEC含量均随施炭量的增加而增加,土壤Pb的毒性浸出量随施炭量增加而降低。将土壤Pb的毒性浸出量与土壤上述其他指标进行了相关分析,结果表明,土壤Pb的毒性浸出量与土壤pH、有机质、CEC含量均呈现负的相关关系,相关系数分别为-0.573、-0.907、-0.625,其中土壤有机质对其影响极显著(n=12, r<sub>0.05</sub>=0.576, r<sub>0.01</sub>=0.708, P<0.01),土壤CEC对其影响显著(P<0.05),这说明土壤Pb的毒性浸出量明显受到土壤有机质及CEC含量的影响。

#### 2.5 水稻富集转运Pb的能力与土壤性质的关系

随着生物质炭施用量的增加,土壤性质及水稻富集、转运Pb的能力均发生变化。为进一步探讨施加生物质炭后引起的土壤性质变化对水稻富集转运Pb的影响,进行了相关性分析,见表4。结果表明,水稻BCF<sub>Pb</sub>、TF<sub>ir</sub>、TF<sub>ib</sub>及糙米中Pb的累积均与土壤pH值、有机质、CEC呈现负的相关关系,与土壤TCLP<sub>Pb</sub>呈现正的相关关系,且土壤pH值、有机质、CEC对TF<sub>ib</sub>、糙米中Pb的累积影响极显著(P<0.01),土壤pH值

表4 水稻富集转运Pb系数与土壤性质的关系(r)

Table 4 Correlations between Pb bioaccumulation and translocation factors in rice and basic properties of the tested soils(r)

土壤理化指标	BCF <sub>Pb</sub>	TF <sub>ir</sub>	TF <sub>rs</sub>	TF <sub>sh</sub>	TF <sub>ib</sub>	糙米Pb
pH值	-0.586*	-0.568	0.239	0.567	-0.853**	-0.782**
有机质	-0.553	-0.324	0.425	0.547	-0.797**	-0.767**
CEC	-0.497	-0.447	0.114	0.636*	-0.900**	-0.787**
TCLP <sub>Pb</sub>	0.581*	0.398	-0.467	-0.594*	0.671*	0.641*

注:\*和\*\*分别表示P<0.05和P<0.01显著水平。下同。

Note:\* and \*\* represent significant levels of P<0.05 and P<0.01 respectively. The same below.

表3 玉米秸秆炭对Pb在水稻中富集转运的影响

Table 3 Effects of biochar derived from corn straw on Pb bioaccumulation and Pb translocation in rice organs

施炭量/%	BCF <sub>Pb</sub>	TF <sub>ir</sub>	TF <sub>rs</sub>	TF <sub>sh</sub>	TF <sub>ib</sub>
0	0.128±0.02a	0.205±0.07a	0.162±0.01a	0.093±0.01b	1.381±0.25a
0.5	0.110±0.01a	0.146±0.02a	0.168±0.02a	0.133±0.03ab	0.778±0.08ab
1	0.106±0.00a	0.135±0.01a	0.164±0.01a	0.154±0.01ab	0.265±0.03b
2	0.090±0.00a	0.100±0.03a	0.185±0.01a	0.202±0.04a	0.287±0.12b

注:BCF<sub>Pb</sub>为根系Pb的富集系数;TF<sub>ir</sub>为Pb从根表铁膜至根系的转运系数;TF<sub>rs</sub>为Pb从根系至茎叶的转运系数;TF<sub>sh</sub>为Pb从茎叶至谷壳的转运系数;TF<sub>ib</sub>为Pb从谷壳至糙米的转运系数。下同。

Note:BCF<sub>Pb</sub> means bioaccumulation factor of Pb in rice root;TF<sub>ir</sub> represents translocation factor of Pb from iron plaque to roots;TF<sub>rs</sub> represents translocation factor of Pb from roots to straw;TF<sub>sh</sub> represents translocation factor of Pb from straw to husk;TF<sub>ib</sub> represents translocation factor of Pb from husk to brown rice. The same below.

对  $BCF_{Pb}$  影响显著 ( $P < 0.05$ ), 土壤  $TCLP_{Pb}$  对  $BCF_{Pb}$ 、 $TF_{lb}$ 、糙米中 Pb 的累积影响也显著 ( $P < 0.05$ ), 这说明土壤理化指标的改变, 可以显著影响水稻富集转运 Pb 的能力及糙米中 Pb 的累积。

## 2.6 水稻糙米及根表铁膜中 Pb 含量与富集转运系数的关系

根表铁膜是界于土壤-根系之间的一道重要屏障, 能够通过吸附和共沉淀等作用影响多种元素在土壤中的化学行为和生物有效性<sup>[28]</sup>。将水稻糙米及根表铁膜中 Pb 含量与水稻的富集转运系数进行相关分析, 见表 5。结果表明, 糙米中 Pb 含量与  $BCF_{Pb}$ 、 $TF_{lb}$  之间存在极显著线性正相关关系 ( $P < 0.01$ ), 相关系数分别达 0.774、0.927, 其与  $TF_{ir}$  存在显著线性正相关关系 ( $P < 0.05$ ), 根表铁膜 Pb 含量与  $TF_{ir}$  存在显著线性负相关关系, 相关系数为 -0.706 ( $P < 0.05$ )。表 5 同时表明, 根表铁膜中 Pb 含量与迁移至根系中 Pb 含量呈负相关, 即根表铁膜中 Pb 含量越高, 迁移至根系中的 Pb 含量越低。

表 5 糙米及根表铁膜中 Pb 含量与富集转运系数的相关性( $r$ )  
Table 5 Correlations between Pb contents and Pb bioaccumulation and translocation factors in brown rice and iron plaque surface on the root( $r$ )

部位	$BCF_{Pb}$	$TF_{ir}$	$TF_{rs}$	$TF_{sh}$	$TF_{lb}$
糙米中 Pb	0.774**	0.590*	-0.465	-0.403	0.927**
根表铁膜中 Pb	-0.362	-0.706*	-0.044	0.431	-0.172

## 3 讨论

施用玉米秸秆炭后, 土壤 pH 值升高(图 1), 这是因为生物炭含有大量碱性物质, 普遍呈碱性<sup>[29]</sup>, 施入土壤后可促进离子交换, 不同程度地中和土壤酸度, 从而提高土壤 pH 值, 这与 Bian 等<sup>[30]</sup>和高敬尧等<sup>[31]</sup>的研究结果相同。但也有研究表明, 在作物生长期, 秸秆炭对土壤 pH 没有影响<sup>[32]</sup>, 这可能与土壤的环境类型、秸秆炭的来源、制备工艺及施用量存在一定关系。图 1 也表明, 在相同施炭条件下, 土壤 pH 值在水稻生长的幼苗期高于成熟期(图 1), 这可能是水稻在生长期, 由于受到土壤重金属及其他环境条件的胁迫, 通过自身调节分泌有机酸, 与金属元素发生螯合作用, 使离子态金属转变成低毒或无毒的螯合态, 进而提高自身对重金属胁迫的耐受能力, 降低重金属的毒害<sup>[33]</sup>, 于是, 大量的低分子有机酸累积, 增加了土壤中  $H^+$  浓度, 一定程度上引起根际土壤酸化, 导致成熟期

土壤 pH 值略低。

4 个施炭条件下, 在水稻生长的幼苗期和成熟期, 土壤有机质均随施炭量的增加而增加。这可能是由于生物炭富含有机质, 可以增加土壤的有机碳含量<sup>[34-35]</sup>、土壤有机质<sup>[36-37]</sup>或腐殖质含量。但新增于土壤中的有机质, 不能直接被水稻吸收, 作为分解者的微生物, 通过矿质化过程将其分解为简单的化合物<sup>[38]</sup>, 释放出矿质养料, 以供水稻生长营养所需和微生物寄生利用, 并提供给微生物生命活动较多的能量。同时, 有机质在成熟期的转化过程中, 水稻根系分泌的有机酸能促进部分土壤矿物质和难溶性碳水化合物<sup>[39]</sup>的溶解, 提高根际土壤养分的有效性以促进水稻生长发育。这可能是本试验中, 在相同施炭条件下, 水稻成熟期土壤有机质低于幼苗期的原因所在。

生物质炭的施加使土壤 CEC 均增加, 且在相同施炭条件下, 其在水稻生长幼苗期基本低于成熟期(表 1)。这可能是玉米秸秆炭具有较高的灰分含量, 含有丰富的钾、钙、钠、镁、硅等<sup>[40]</sup>, 将其施入土壤, 可与土壤阳离子进行交换, 使土壤 CEC 增加。也有研究表明<sup>[41-42]</sup>, 生物质炭对土壤 CEC 改善作用与其在土壤中的老化时间有关, 随着生物质炭在土壤中作用时间的延长, 其在生物和非生物的作用下氧化产生诸如羧基等类的官能团, 增大其电荷量或 CEC, 从而使土壤 CEC 显著增大。本研究结果与其相一致。

在水稻生长的幼苗期和成熟期, 土壤 Pb 的毒性浸出量均随施炭量的增加而降低, 这可能有几个方面的原因: 一是玉米秸秆炭的比表面积大, 具有多孔结构, 含有可溶性盐与大量有机官能团, 施入土壤后, 土壤 pH 值升高, 影响土壤 Pb 的化学形态与迁移活性, 同时通过物理吸附、离子交换、沉淀及络合作用等方式降低土壤 Pb 的生物有效性。在本实验中, 土壤 Pb 的毒性浸出量与土壤 pH 呈负相关, 这与 Yang 等<sup>[43]</sup>研究结果相同; 二是玉米秸秆炭含有一定的有机质, 有机质离解后产生的配体与土壤胶体的表面活性位点相结合, 形成了更多的重金属离子交换中心, 从而增强土壤对重金属离子的吸附能力<sup>[44]</sup>, 增大土壤中有机结合态 Pb 含量。另外, 大量研究表明, 土壤有机质含量与土壤中重金属的形态及生物有效性之间关系显著<sup>[45]</sup>, 本实验的土壤有机质含量随施炭量的增加而增加, 且土壤 Pb 的毒性浸出量与土壤有机质呈极显著负相关; 三是本实验中, 土壤 CEC 含量随施炭量的增加而增加, 且土壤 Pb 的毒性浸出量与 CEC 呈现显著负相关。而土壤 CEC 是土壤胶体所能吸附的各种阳

离子的总量,土壤中CEC越高,对重金属离子的吸附能力越强,从而降低了重金属的生物有效性<sup>[46]</sup>;四是生物炭的施加,土壤的孔隙率和透气性增强,使水稻根系泌氧能力增加,影响迁移至根表的 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化成根表铁膜并沉积在根系表面,增加根表铁膜厚度,将更多的Pb富集在根表铁膜,减少Pb自根表铁膜向水稻根系的迁移<sup>[47]</sup>,表2、表3的结果证实了此结论。图3同时显示,在相同施炭条件下,水稻成熟期时土壤Pb的毒性浸出量高于幼苗期,这可能是水稻成熟期时的土壤pH值低于幼苗期,一方面使土壤胶体表面负电荷减小,进而对 $\text{Pb}^{2+}$ 吸附能力减弱;另一方面,土壤中 $\text{H}^+$ 的增多,也会增加与重金属离子之间对吸附位点的竞争<sup>[46]</sup>,导致重金属的迁移性发生变化。

糙米中Pb含量与 $\text{BCF}_{\text{Pb}}$ 、 $\text{TF}_{\text{hb}}$ 呈极显著正相关,与 $\text{TF}_{\text{rs}}$ 、 $\text{TF}_{\text{sh}}$ 关系不显著(表5),这说明Pb从土壤富集到根部、从谷壳转运至糙米的能力显著影响糙米中Pb的累积,二者的富集或迁移转运能力越大,糙米中Pb含量越高,但Pb从根系中转运至茎叶及从茎叶中转运至谷壳对糙米中Pb含量影响不显著。Liu等<sup>[26]</sup>的研究发现,水稻糙米中Pb含量与 $\text{TF}_{\text{rs}}$ 关系不显著,本研究结果与其一致。表5同时表明,根表铁膜中Pb含量与 $\text{TF}_{\text{ir}}$ 呈显著负相关,糙米中Pb累积与 $\text{TF}_{\text{ir}}$ 呈现显著正相关,说明根表铁膜中Pb含量越高,迁移至根系中Pb含量越低,Pb从根表铁膜至根系的转运显著影响糙米中Pb的累积。在本实验中,生物炭的施用使大量的Pb富集在根表铁膜(表2)上,阻隔了其进入水稻木质部,降低了根系及茎叶中Pb含量,致使糙米中Pb含量降低(表2),这也与Liu等<sup>[48]</sup>和Zhou等<sup>[49]</sup>研究结果一致;另外,从土壤性质的变化来看,生物炭的施加,显著增加了土壤pH、有机质及CEC含量(图1、图2、表1),且它们均与 $\text{TF}_{\text{hb}}$ 呈显著负相关(表4),即生物炭的施加,显著降低了谷壳将Pb转运至糙米的能力,最终导致谷壳中Pb含量有所增加,糙米中Pb含量降低(表3)。

#### 4 结论

(1)施用玉米秸秆炭后,土壤pH值提高0.50~0.67个单位,有机质增加6.9%~25.1%,CEC升高24.7%~41.3%,土壤Pb的毒性浸出量降低4.4%~25.9%,且Pb的毒性浸出量与有机质、CEC分别呈极显著和显著性负相关;在相同施炭条件下,上述各指标在水稻生长的幼苗期和成熟期存在差异,土壤pH值和有机质幼苗期高于成熟期,CEC和Pb的毒性浸

出量幼苗期低于成熟期。

(2)水稻各部位中,根表铁膜对Pb的累积量最多,谷壳对Pb的转运能力最大,施用玉米秸秆炭能增加水稻根表铁膜及谷壳富集Pb的能力,降低水稻根系、茎叶及糙米中Pb含量,当施炭量 $\geq 1\%$ 时,糙米中Pb含量低于 $0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,达到国家食品污染物限量标准。

试验仅针对所取的土壤,且在盆栽试验中得出。由于农田生态环境较为复杂,各种重金属元素间往往存在协同、拮抗、屏蔽等作用,致使重金属影响水稻生长的生理生化效应尤为复杂。因此,若要进行田间试验或生产,还需进一步深入研究。

#### 参考文献:

- [1] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[R].北京:环境保护部,国土资源部,2014.  
Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. The report on the national general survey of soil contamination[R]. Beijing: Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources, 2014.
- [2] 甘国娟,刘伟,邱亚群,等.湘中某冶炼区农田土壤重金属污染及生态风险评估[J].环境化学,2013,32(1):132-138.  
GAN Guo-juan, LIU Wei, QIU Ya-qun, et al. Heavy metal pollution and ecological risk assessment of the paddy soils in a smelting area in Central Hunan[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(1): 132-138.
- [3] 朱晓龙.湘中某工矿区土壤、水稻镉砷污染特征与迁移规律[D].长沙:中南林业科技大学,2015.  
ZHU Xiao-long. Contaminate and transfer characteristics of cadmium and arsenic of soil and rice(*Oryza sativa* L.) in the industrial and mining areas in central Hunan Province[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2015.
- [4] 朱维,周航,吴玉俊,等.组配改良剂对稻田土壤中镉铅形态及糙米中镉铅累积的影响[J].环境科学学报,2015,35(11):3688-3694.  
ZHU Wei, ZHOU Hang, WU Yu-jun, et al. Effects of combined amendment on forms of cadmium/lead in paddy soil and accumulation of cadmium/lead in brown rice[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(11): 3688-3694.
- [5] 徐楠楠,林大松,徐应明,等.生物质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,2013,30(4):29-34.  
XU Nan-nan, LIN Da-song, XU Ying-ming, et al. Application of biochar on soil improvement and heavy metal pollution abatement[J]. *Agro-Environment & Development*, 2013, 30(4): 29-34.
- [6] Peng X, Ye L L, Wang C H, et al. Temperature and duration dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an ultisol in Southern China[J]. *Soil and Tillage Research*, 2011, 112(2): 159-166.
- [7] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 3488-3497.

- [8] 袁金华, 徐仁扣. 稻壳制备的生物质炭对红壤和黄棕壤酸度的改良效果[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(5):472-476.  
YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. Effects of rice-hull-based biochar regulating acidity of red soil and yellow brown soil[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2010, 26(5):472-476.
- [9] 孙康, 缪存标, 何跃. 生物质炭在重金属污染土壤修复中的应用研究现状[J]. 生物质化学工程, 2017, 51(4):66-74.  
SUN Kang, MIAO Cun-biao, HE Yue. Prospects for the utilization of biochar on remediating soils polluted by heavy metal[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2017, 51(4):66-74.
- [10] Jones D L, Edwards-Jones G, Murphy D V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43(4):804-813.
- [11] 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.  
WANG Meng-meng, ZHOU Qi-xing. Environmental effects and their mechanisms of biochar applied to soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(5):768-780.
- [12] 刘远, 陈光旭. 生物质炭对农田土壤的影响[J]. 安徽农学通报, 2017, 23(2/3):9-10.  
LIU Yuan, CHEN Guang-xu. Effects of biochar on agricultural soil[J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2017, 23(2/3):9-10.
- [13] Zheng R L, Cai C, Liang J H, et al. The effects of biochars from rice residue on the formation of iron plaque and the accumulation of Cd, Zn, Pb, As in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(7):856-862.
- [14] 高瑞丽, 朱俊, 汤帆, 等. 水稻秸秆生物炭对镉、铅复合污染土壤中重金属形态转化的短期影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(1):251-256.  
GAO Rui-li, ZHU Jun, TANG Fan, et al. Fractions transformation of Cd, Pb in contaminated soil after short-term application of rice straw biochar[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(1):251-256.
- [15] 马铁铮, 马友华, 付欢欢, 等. 生物有机肥和生物炭对 Cd 和 Pb 污染稻田土壤修复的研究[J]. 农业资源与环境学报, 2015, 32(1):14-19.  
MA Tie-zheng, MA You-hua, FU Huan-huan, et al. Remediation of biological organic fertilizer and biochar in paddy soil contaminated by Cd and Pb[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2015, 32(1):14-19.
- [16] 陈温福, 张伟明, 孟军. 农用生物质炭研究进展与前景[J]. 中国农业科学, 2013, 46(16):3324-3333.  
CHEN Wen-fu, ZHANG Wei-ming, MENG Jun. Advances and prospects in research of biochar utilization in agriculture[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2013, 46(16):3324-3333.
- [17] 沈宏, 曹志洪. 不同农田生态系统土壤碳库管理指数的研究[J]. 生态学报, 2000, 20(4):663-668.  
SHEN Hong, CAO Zhi-hong. Study on soil C pool management index of different farmland ecosystems[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2000, 20(4):663-668.
- [18] 鞠文亮, 荆延德, 刘兴. 生物炭陈化的研究进展[J]. 土壤通报, 2016, 47(3):751-757.  
JU Wen-liang, JING Yan-de, LIU Xing. Research progress on biochar aging[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2016, 47(3):751-757.
- [19] 吴玉俊, 周航, 杨文弢, 等. 组配改良剂对污染稻田中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 钝化效果持续性比较[J]. 环境科学, 2016, 37(7):2791-2798.  
WU Yu-jun, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, et al. Comparison of the persistence of a combined amendment stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in polluted paddy soil[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(7):2791-2798.
- [20] 辜娇峰, 周航, 杨文弢, 等. 复合改良剂对镉砷化学形态及在水稻中累积转运的调控[J]. 土壤学报, 2016, 53(6):1576-1585.  
GU Jiao-feng, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, et al. Effect of combined soil amendment regulating chemical forms of cadmium and arsenic in paddy soil and their bioaccumulation and translocation in rice[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2016, 53(6):1576-1585.
- [21] Liu W J, Zhu Y G, Hu Y, et al. Arsenic sequestration in iron plaque, its accumulation and speciation in mature rice plants (*Oryza sativa* L.)[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(18):5730-5736.
- [22] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005:30-35.  
BAO Shi-dan. Soil agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2005:30-35.
- [23] 曾卉, 周航, 邱琼瑶, 等. 施用组配固化剂对盆栽土壤重金属交换态含量及在水稻中累积分布的影响[J]. 环境科学, 2014, 35(2):727-732.  
ZENG Hui, ZHOU Hang, QIU Qiong-yao, et al. Effects of group matching curing agent on exchangeable Pb, Cd, Zn contents in the potted soils and their accumulation in rice plants[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(2):727-732.
- [24] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.  
LU Ru-kun. Analytical methods of soil and agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2000.
- [25] 孙叶芳, 谢正苗, 徐建明, 等. TCLP 法评价矿区土壤重金属的生态环境风险[J]. 环境科学, 2005, 26(3):152-156.  
SUN Ye-fang, XIE Zheng-miao, XU Jian-ming, et al. Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by toxicity characteristic leaching procedure[J]. *Environmental Science*, 2005, 26(3):152-156.
- [26] Liu J G, Ma X M, Wang M X, et al. Genotypic differences among rice cultivars in lead accumulation and translocation and the relation with grain Pb levels[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 90:35-40.
- [27] Zhou H, Zeng M, Zhou X, et al. Heavy metal translocation and accumulation in iron plaques and plant tissues for 32 hybrid rice (*Oryza sativa* L.) cultivars[J]. *Plant and Soil*, 2015, 386(1):317-329.
- [28] 傅友强, 于智卫, 蔡昆争, 等. 水稻根表铁膜形成机制及其生态环境效应[J]. 植物营养与肥料学报, 2010, 16(6):1527-1534.  
FU You-qiang, YU Zhi-wei, CAI Kun-zheng, et al. Mechanisms of iron plaque formation on root surface of rice plants and their ecological and environmental effects[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2010, 16(6):1527-1534.
- [29] 林珈羽, 张越, 刘沅, 等. 不同原料和炭化温度下制备的生物炭结构及性质[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6):3200-3206.  
LIN Jia-yu, ZHANG Yue, LIU Yuan, et al. Structure and properties of

- biochar under different materials and carbonization temperatures[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(6): 3200-3206.
- [30] Bian R J, Chen D, Liu X Y, et al. Biochar soil amendent as a solution to prevent Cd-tainted rice from China; Results from a cross-site field experiment[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 58: 378-383.
- [31] 高敬尧, 王宏燕, 许毛毛, 等. 生物炭施入对农田土壤及作物生长影响的研究进展[J]. *江苏农业科学*, 2016, 44(10): 10-15.  
GAO Jing-yao, WANG Hong-yan, XU Mao-mao, et al. Effects of biochar on agriculture soil and crop growth[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2016, 44(10): 10-15.
- [32] 张哈芝, 黄云, 刘钢, 等. 生物炭对玉米苗期生长、养分吸收及土壤化学性状的影响[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(11): 2713-2717.  
ZHANG Han-zhi, HUANG Yun, LIU Gang, et al. Effects of biochar on corn growth, nutrient uptake and soil chemical properties in seedling stage[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(11): 2713-2717.
- [33] 陈美静, 刘倩雯, 谭佳缘, 等. 重金属胁迫对植物有机酸代谢影响研究进展[J]. *广东农业科学*, 2015, 42(24): 86-91.  
CHEN Mei-jing, LIU Qian-wen, TAN Jia-yuan, et al. Research advance on effects of heavy metal stress on plant organic acid metabolism[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2015, 42(24): 86-91.
- [34] 张葛, 窦森, 谢祖彬, 等. 施用玉米秸秆生物质炭对水稻土黑碳数量和结构特征的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(9): 1769-1774.  
ZHANG Ge, DOU Sen, XIE Zu-bin, et al. Effect of corn stalk-derived biochar on quantity and structural characteristics of black carbon in paddy soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(9): 1769-1774.
- [35] 章明奎, Bayou W D, 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, 137.  
ZHANG Ming-kui, Bayou W D, TANG Hong-juan. Effects of biochar's application on active organic carbon fractions in soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012, 26(2): 127-131, 137.
- [36] 张娜. 生物炭对麦玉复种体系作物生长及土壤理化性质的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2015.  
ZHANG Na. Effects of biochar on crop growth, soil physical and chemical properties in wheat-maize multiple cropping sistem[D]. Yangling: Northwest Agriculture and Forestry University, 2015.
- [37] Kimetu J M, Lehmann J. Stability and stabilisation of biochar and green manure in soil with different organic carbon contents[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48(7): 577-585.
- [38] 黄巧云, 林启美, 徐建明. 土壤生物化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2015: 155-164.  
HUANG Qiao-yun, LIN Qi-mei, XU Jian-ming. Soil biochemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2015: 155-164.
- [39] 刘江, 江韬, 黄容, 等. 小分子有机酸对紫色土及其溶液中Pb的赋存影响[J]. *环境科学*, 2016, 37(4): 1523-1530.  
LIU Jiang, JIANG Tao, HUANG Rong, et al. Effects of low-molecular-weight organic acids on the speciation of Pb in purple soil and soil solution[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(4): 1523-1530.
- [40] 陈心想, 耿增超. 生物质炭在农业上的应用[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2013, 41(2): 167-174.  
CHEN Xin-xiang, GENG Zeng-chao. Application of biochar in agriculture[J]. *Journal of Northwest A&F University(Nat Sci Ed)*, 2013, 41(2): 167-174.
- [41] 何绪生, 张树清, 余雕, 等. 生物质炭对土壤肥料的作用及未来研究[J]. *中国农学通报*, 2011, 27(15): 16-25.  
HE Xu-sheng, ZHANG Shu-qing, SHE Diao, et al. Effects of biochar on soil and fertilizer and future research[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011, 27(15): 16-25.
- [42] Cheng C H, Lehmann J, Thies J E, et al. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(11): 1477-1488.
- [43] Yang W T, Zhou H, Gu J F, et al. Effects of a combined amendment on Pb, Cd, and As availability and accumulation in rice planted in contaminated paddy soil[EB/OL].[2017-01-09]. <http://dx.doi.org/10.1080/15320383.2017.1235132>.
- [44] Tang J C, Zhu W Y, Kookana R, et al. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2013, 116(6): 653-659.
- [45] 李张伟, 庄东红. 粤东凤凰山茶区土壤铜、铬化学形态分布及茶叶有效性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(7): 1314-1320.  
LI Zhang-wei, ZHUANG Dong-hong. Distribution characteristics and tea bioactivity of Cu, Cr in soils of 12 tea gardens of Fenghuang Mountain, east of Guangdong Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(7): 1314-1320.
- [46] 周航. 组配改良剂对土壤-水稻中重金属迁移累积的影响[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2014.  
ZHOU Hang. Effects of combined amendments on heavy metal mobilization and accumulation in soil-rice system[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2014.
- [47] 董明芳, 范稚莲, 廖国建, 等. 根表铁锰氧化物膜及其对水稻重金属吸收影响的研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2016, 38(9): 111-112.  
DONG Ming-fang, FAN Zhi-lian, LIAO Guo-jian, et al. Advances in effects of iron oxide films on root tablets and their effects on heavy metal absorption in rice[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2016, 38(9): 111-112.
- [48] Liu J G, Cao C X, Wong M H, et al. Variations between rice cultivars in iron and manganese plaque on roots and the relation with plant cadmium uptake[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(7): 1067-1072.
- [49] Zhou H, Zhou X, Zeng M, et al. Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 101: 226-232.