

李园星露, 叶长城, 刘玉玲, 等. 生物炭耦合水分管理对稻田土壤 As–Cd 生物有效性及稻米累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(4): 696–704.

LIYUAN Xing-lu, YE Chang-cheng, LIU Yu-ling, et al. Bioavailability of arsenic and cadmium, and their cumulative control in rice grown on arsenic-cadmium-contaminated paddy soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(4): 696–704.

生物炭耦合水分管理对稻田土壤 As–Cd 生物有效性及稻米累积的影响

李园星露^{1,2}, 叶长城^{1,2}, 刘玉玲^{1,2}, 杨蕊嘉^{1,2}, 何钟响^{1,2}, 刘孝利^{1,2}, 铁柏清^{1,2*}, 孙健³

(1. 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128; 2. 湖南省重金属污染耕地安全高效利用工程研究中心, 长沙 410013; 3. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要: 选取湖南某矿区重金属 Cd、As 复合污染稻田土, 以泰优 390 号为材料, 通过盆栽试验研究湿润灌溉(CK)、农艺措施淹水(WF)、竹炭(ZC)、竹炭结合淹水措施(ZF)、稻壳炭(GC)、稻壳炭结合淹水措施(GF), 对土壤中 As、Cd 生物有效性及水稻糙米中 As、Cd 累积效应的影响。结果表明, 6 种处理土壤 pH 值上升幅度为 0.12~0.72 个单位, 均呈现先升高再下降, 最后趋于中性的规律。相比对照, 水稻全生育期 5 种处理 Eh 值均呈现下降趋势, 而单一添加生物炭 ZC、GC 2 种处理乳熟期 Eh 显著高于同一生育期配施生物炭的 WF、ZF、GF 3 种淹水处理, 并始终处于弱还原状态。各处理均能显著降低成熟期土壤 Cd 的有效态、酸可提取态和 TCLP 提取态含量, 而 As 的有效态和 TCLP 提取态含量显著升高。WF、ZF、GF 淹水配施生物炭处理糙米中 Cd 含量降低 51.46%~57.28%, 其中 GF 抑制效果最佳, 与 ZF 呈现显著性差异; 而籽粒中 As 的含量分别达到 0.29、0.32、0.30 mg·kg⁻¹, 较 CK 组升高了 39.74%~53.58%, 三者并无显著性差异。2 种仅添加生物炭的 ZC、GC 处理与对照相比, 糙米中 Cd 含量降低 16.50%、39.81%, 糙米中 As 含量增加了 27.24%、12.23%, 但 GC 与 CK 处理并无显著性差异。因此, WF、ZF、GF 及 ZC 处理可减少土壤中 Cd 的生物有效性, 对重金属 Cd 污染稻田土壤修复具有重要意义, 但会增加土壤中 As 溶出的风险及其生物有效性。而单一添加生物炭的 GC 处理可用于 Cd–As 复合污染农田, 为稻田土壤 Cd–As 复合污染粮食安全生产提供理论依据。

关键词: 镉; 砷; 复合污染; 竹炭; 稻壳炭; 淹水; 稻田土壤

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)04-0696-09 doi:10.11654/jaes.2017-1505

Bioavailability of arsenic and cadmium, and their cumulative control in rice grown on arsenic-cadmium-contaminated paddy soils

LIYUAN Xing-lu^{1,2}, YE Chang-cheng^{1,2}, LIU Yu-ling^{1,2}, YANG Rui-jia^{1,2}, HE Zhong-xiang^{1,2}, LIU Xiao-li^{1,2}, TIE Bo-qing^{1,2*}, SUN Jian³

(1. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. Engineering Research Center of Efficient Utilization of Heavy Metal Pollution Cultivated, Hunan Province, Changsha 410013, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In the present study, the arsenic (As) and cadmium (Cd)-contaminated soil from a mining area of Hunan Province was collected to study the effects of different treatments (CK: wet irrigation, WF: agronomic measure flooding, ZC: bamboo charcoal, ZF: bamboo charcoal with irrigation, GC: chaff carbon, GF: chaff carbon with irrigation) on the bioavailability of As and Cd in soil and their accumulation in brown rice. The results showed that the pH increased by 0.12~0.72 units in all the six treatments, which showed an increasing trend initially,

收稿日期: 2017-10-01 录用日期: 2018-02-08

作者简介: 李园星露(1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为重金属污染治理与修复。E-mail: 1798202311@qq.com

* 通信作者: 铁柏清 E-mail: tiebq@qq.com

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2015BAD05B02-07); 国家自然科学基金项目(41201511)

Project supported: The National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (2015BAD05B02-07); The National Natural Science Foundation of China (41201511)

and then decreased to neutral. Compared with CK, the Eh of soil subjected to other five treatments showed a decreasing trend. However, the Eh of soil subjected to treatments ZC and GC were significantly higher than that of the treatments WF, ZF, and GF flooded with biochar during the same growth stage, and was maintained in a weak reductive state. The concentration of available Cd, acid extractables, and TCLP extractables significantly decreased, while the concentration of available As and TCLP extractables significantly increased among all treatments. The content of Cd in brown rice subjected to the treatments WF, ZF, and GF flooded with biochar decreased by 51.46%~57.28%, and the optimal inhibition effect for Cd was achieved by the treatments GF, which was significantly different from that of ZF treatment. The content of As in the grain reached 0.29, 0.32 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and 0.30 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 39.74%~53.58% higher than that of the CK. There was no significant difference among the three groups. The content of Cd in brown rice decreased by 16.50% and 39.81%, while the content of As in brown rice increased by 27.24% and 12.23%. However, there was no significant difference between the treatment groups GC and CK. These results indicate that the treatments WF, ZF, GF, and ZC can reduce the bioavailability of Cd in soils, which will be of great significance to remediate Cd-contaminated paddy soils. However, it can increase the bioavailability of As in soil. Furthermore, GC treatment with single addition of biochar can be used in Cd-As-contaminated farmland soils, to obtain information for food production on Cd-As-contaminated paddy soils.

Keywords: cadmium; arsenic; combined pollution; bamboo charcoal; chaff carbon; flooding; paddy soils

根据当前国内外重金属污染的特点,土壤中的重金属累积通常是伴生性或综合性的,很多情况下表现为 2 种或 2 种以上元素同时作用形成的复合污染^[1]。湖南以“有色金属之乡”而闻名,土壤重金属污染治理刻不容缓^[2-6]。周俊驰等^[7]调查结果显示,湖南株洲某县耕地土壤受重金属 Pb、Cd、Cr、Hg、As 复合污染的高风险区域面积达到 23.23 km^2 。土壤重金属复合污染严重影响区域农业安全生产布局及粮食安全。如今,利用原料广泛、成本低、具有较高环境稳定性的生物炭吸附污染物受到了广大学者的青睐。

生物炭(Biochar)是指生物有机质在缺氧或低氧环境中经过裂解后形成的固体产物^[8]。稻壳炭是生物炭的一种,其孔隙结构发达、比表面积较大,既能促进植物对营养元素的吸收^[9],又能提高水稻产量与品质^[10]。Zwieten 等^[11]的研究结果表明稻壳炭中含有较多盐基离子,盐基离子可以通过吸附作用降低土壤中交换性氢离子和交换性铝离子,使土壤 pH 值升高,改善土壤的酸化问题。同时稻壳炭中富含大量活性硅,硅(Si)是土壤中丰度最高的元素,研究已证实它能够帮助植物克服各种环境胁迫^[12]。竹炭是竹材裂解后得到具有接近于由五元环和六元环所组成的洋葱状富勒烯(C_{60})和展开的碳纳米管结构的特殊孔隙形状^[13],在形态结构、养分组成和生长特性等方面均有别于其他生物质原料^[14]。Glaser 等^[15]研究发现,加入竹炭可引起土壤可交换性盐基离子明显增加,竹炭中的离子大多数不是以静电力作用存在的,而是作为可溶性盐的状态存在,它不仅是土壤改良剂,也是一种肥料。生物炭对重金属离子的吸附机制很多,目前用来解释的主要有表面静电吸附、阳离子交换、吸附-沉淀机制

等^[16]。大量的研究均表明,生物炭对 Cd^{2+} 的吸附符合二级动力学模型,pH 是影响生物炭吸附重金属 Cd 的重要因素。毛懿德等^[17]研究结果也表明,生物炭的添加可提高土壤 pH 值,降低土壤交换态镉含量,从而降低重金属的生物有效性。而王荣萍等^[18]研究发现,增加土壤水分含量,水稻植株中 As 含量显著增加,Cd、Cu、Zn 含量则有不同程度的降低。因此在 As-Cd 复合污染土壤的治理中,生物炭联用水分管理对 As、Cd 之间的相互作用还有待进一步的研究。

目前,大量研究工作注重于生物炭对 Cd 等阳离子型重金属吸附,而对 As 等阴离子型重金属的吸附研究还比较薄弱。淹水条件下对单一重金属污染土壤修复研究也较多^[19-20],但对水分管理联合生物炭施用修复 As-Cd 复合污染水稻土的报道相对较少。基于此,研究不同生物炭施加结合淹水措施对 Cd-As 复合污染稻田土壤中 Cd、As 生物有效性及其稻米累积的影响,以期为 Cd-As 复合型污染土壤重金属活性阻控与水稻安全生产提供数据参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试水稻

水稻品种:泰优 390(湘审稻 2013027),系杂交迟熟晚稻,全生育期 118 d。水稻幼苗是由湖南省株洲县南洲镇农技站根据当地农业习惯,进行田间育苗后提供,于 2016 年 7 月 26 日移栽,10 月 15 日收割。

1.1.2 供试土壤

试验土壤采集于湖南株洲市马家河镇新马村试验田 0~20 cm 耕作层。将采集到的土壤压碎、除去残

根和杂物,均匀摊放在塑料盘上(30 cm×25 cm×5 cm),放置在阴凉、洁净处自然风干,并经常翻倒。经测定,该土壤 pH 和 Cd、As 重金属含量见表 1。

由表 1 可知,供试土壤 pH<6.5,属于偏酸性第四纪红壤,土壤中 As、Cd 的含量均超过国家土壤环境质量标准(GB 15618—1995)的二级标准,分别达到该标准的 1.3 倍与 86.3 倍,为 As-Cd 复合污染土壤。

1.1.3 供试材料

生物炭购自浙江省农业科学院,主要理化性质见表 2。

1.1.4 供试盆栽装置

试验盆栽桶为红色的聚乙烯材质桶,上口径为 40 cm,下口径为 35 cm,桶高为 30 cm。每盆装入 25 kg 风干的土壤,统一将土壤分层填压至桶高 28 cm 处,并保持表土平整、湿润,于室外淹水 1 个月,待土壤稳定紧实后,土层可下沉至桶高 25 cm 处。土层表面积约为 0.15 m²。

1.2 盆栽试验设计

本文采用完全随机区组室外盆栽试验方案设计,具体试验处理技术见表 3。试验共设置 6 个处理:湿润灌溉(CK)、农艺措施淹水(WF)、竹炭(ZC)、竹炭结合淹水措施(ZF)、稻壳炭(GC)、稻壳炭结合淹水措施(GF),每个处理水平重复 3 次。在水稻盆栽试验开展

前,采集盆栽土壤样品,测定土壤理化性质,并于移栽前 1 周,根据正常的水稻栽培施肥技术和盆栽土表面积的计算,在每盆土壤中均匀地施加底肥(过磷酸钙 6.5 g、脲素 6.5 g、硝酸钾 2 g)。分别于水稻不同时期采集土壤样品及成熟期水稻样品,测定水稻糙米中 Cd、As 的含量及土壤中 Cd、As 有效态、酸可提取态、TCLP 提取态含量。

1.3 样品采集与分析

1.3.1 土壤样品分析

土壤 pH^[21]及氧化还原电位均采用 FJA-6 型氧化还原电位(ORP)去极化法全自动测定仪测定^[22]。Cd 弱酸可提取态采用重金属形态分析 BCR 法第一步(0.11 mol·L⁻¹ CH₃COOH)溶液提取^[23],所有样品处理过程均同时带试剂空白、平行样和质控样;用 ICP-OES 分析测定。土壤 Cd 和 As 的 TCLP 提取态采用毒性浸出实验方法提取^[24]。全量 Cd 用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄^[25]坩埚湿法消解土壤样品,土壤总 As 采用(1+1)王水水浴消解法提取(GB/T 22105—2008),有效态 Cd 用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 提取^[26],有效态 As 参考 DB35/T 859—2008 中 Na₂HPO₄ 的方法进行提取。

1.3.2 水稻样品采集与分析

水稻样品采集后,先用自来水小心洗净根系,然后用去超纯水清洗,将植株根部用手工分离,在 105

表 1 土壤 pH 及 Cd、As 含量
Table 1 Soil pH and content of arsenic and cadmium

项目	pH	As/mg·kg ⁻¹	Cd/mg·kg ⁻¹	Fe/mg·kg ⁻¹	Mn/mg·kg ⁻¹	全氮/mg·kg ⁻¹	总磷/mg·kg ⁻¹	有机质/g·kg ⁻¹
土壤	4.97±0.51	40.25±8.35	25.89±0.21	2.90×10 ⁴	219	2.96	662	45.2
二级标准	<6.5	≤30	≤0.3	—	—	—	—	—

注:表中数据为平均值±标准差(n=3)。

表 2 生物炭理化性质
Table 2 Physical and chemical propotise of biochar

生物炭	pH	元素组成/%				重金属元素/mg·kg ⁻¹	
		C	H	O	N	Cd	As
竹炭(ZC)	8.60	78.04	2.293	13.661	0.46	0.20	3.4
稻壳炭(GC)	10.32	33.45	2.192	24.383	0.71	0.12	2.8

表 3 试验处理名称及操作规程
Table 3 Treatments and detail of experiment

处理	具体操作规程
CK	土面上始终保持湿润状态,直至收获前 1 周落干
WF	土面上始终保持 3~5 cm 水层的淹水状态,直至收获前 1 周落干
ZC	于移栽前 3 d 基施竹炭,产品推荐用量为 4500 kg·hm ⁻² ,折合为 67.5 g·盆 ⁻¹ ,其他措施同 CK
ZF	在 ZC 处理的基础上,再增加 WF
GC	于移栽前 3 d 基施稻壳炭,产品推荐用量为 3000 kg·hm ⁻² ,折合为 45 g·盆 ⁻¹ ,其他措施同 CK
GF	在 GC 处理的基础上,再增加 WF

℃杀青 1 h, 70 ℃烘至恒重。稻谷风干晒干后按农业部颁布标准《米质测定方法》(NY147—1988)除糙, 分离出糙米和谷壳, 所有样品粉碎过 100 目筛, 全部装入自封袋内密封保存备用。水稻样品经混合酸^[27](HNO₃: HClO₄=4:1)湿法消解、定容。

所有样品采用 ICP-OES 直接测定 Cd 的浓度, 采用原子荧光法测定 As 的浓度。

1.4 数据处理

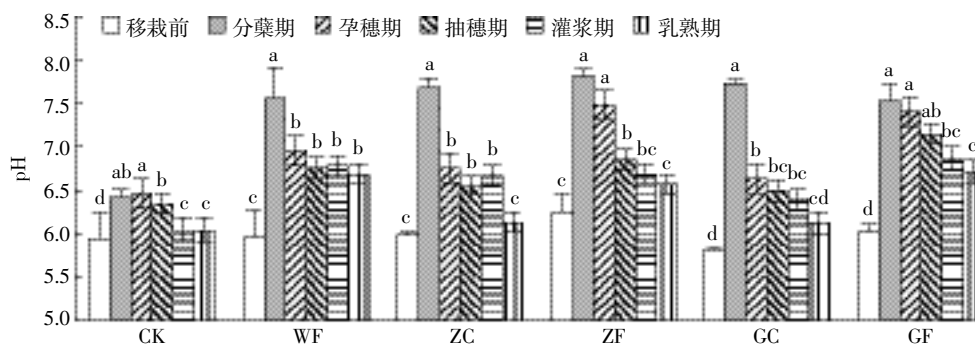
本文数据采用 Microsoft Excel 2013 进行图表处理, 运用 SPSS 21.0 进行多重差异显著性分析。

2 结果与分析

2.1 生物炭对污染土壤理化性质的影响

由图 1 可知, 在水稻生育期内, 添加生物炭并结合淹水措施处理的土壤 pH 均高于对照, 呈现出先上升后下降再逐渐趋于平稳的状态。CK 处理水稻全生育期土壤 pH 值无明显变化, 成熟期与移栽前相比 pH 值略上升 0.12 个单位。WF 处理波动最大, 成熟期与移栽前相比 pH 值上升 0.72 个单位。其次是 GC 和 GF 处理, 成熟期与幼苗期相比 pH 值分别上升 0.31、0.70 个单位。ZC、ZF 处理 pH 值随水稻生长上升幅度较小, 成熟期与移栽前相比 pH 值分别上升 0.14、0.31 个单位。

由图 2 可知, 在同一生育期, 各处理之间 Eh 值差异显著, 水稻全生育期土壤 Eh 呈现出下降趋势。CK 处理水稻乳熟期土壤 Eh 值显著高于其他 5 种处理。全生育期 WF 处理分蘖期后土壤 Eh 值迅速下降, 土壤由氧化状态迅速转化为还原状态。添加生物炭未做淹水的 2 种处理, 乳熟期的土壤 Eh 值均高于 WF 处理, 并始终处于氧化状态。添加生物炭的 2 种淹水处理乳熟期的土壤 Eh 值均略低于 WF 处理。



不同小写字母表示不同时期同一处理在 0.05 水平下差异显著, 邓肯法

图 1 添加生物炭对稻田土壤 pH 的影响

Figure 1 Effects of the biochar on basic properties (pH) of the tested paddy soils

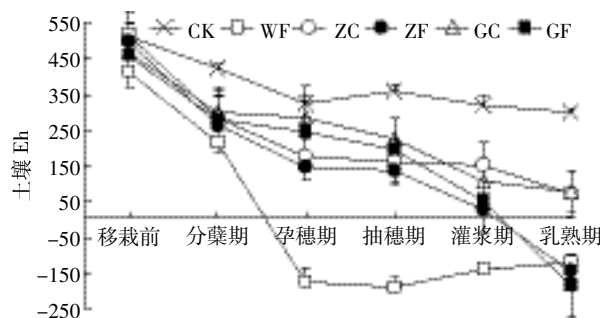


图 2 添加生物炭对稻田土壤 Eh 的影响

Figure 2 Effects of the biochar on basic properties (Eh) of the tested paddy soils

2.2 添加生物炭对不同时期 Cd 形态的影响

添加生物炭和进行农艺淹水措施均能显著降低 Cd 的有效态 (EX-Cd)、酸可提取态 (ACI-Cd) 和 TCLP 提取态 (TCLP-Cd) 含量。

由表 4 可知, 与 CK 相比, 3 种淹水处理土壤中有有效态 Cd 的降幅为 30.96%~11.92%, 其中 WF、GF 处理土壤中有有效态 Cd 下降最为明显, 分别是对照的 0.74、0.69 倍, 两者未呈现出显著差异性。2 种单一添加生物炭处理 ZC、GC 土壤中有有效态 Cd 的含量相比 CK 分别降低了 4.79%、9.46%, 是对照的 0.95、0.91 倍, GC 处理土壤有效态 Cd 降幅显著高于 ZC 处理。

与 CK 相比, 3 种淹水处理土壤中酸可提取态 Cd 的降幅为 57.64%~42.50%, 其中 ZF 处理土壤酸可提取态 Cd 下降幅度最小, 与 GF 处理呈现显著差异。ZC、GC 仅添加生物炭的 2 种处理土壤中酸可提取态 Cd 的含量相比 CK 分别降低了 35.90%、41.23%, 其中 GC 处理降幅高于 ZC 处理, 但两者无显著性差异。

土壤中 WF、ZF、GF 3 种淹水处理 TCLP 提取态 Cd 含量与 CK 相比分别下降了 69.46%、60.28%、73.45%, 分别是对照的 0.31、0.39、0.26 倍。单一添加

生物炭的 ZC、GC 2 种处理土壤中 TCLP 提取态 Cd 相比 CK 分别降低了 40.92%、53.09%，两者呈现出显著性差异。

2.3 添加生物炭对不同时期 As 形态的影响

由表 5 可知,与 CK 相比,3 种淹水处理土壤中有有效态 As 的涨幅为 101.00%~55.61%，其中 ZF、GF 处理土壤中有有效态 As 上升最为明显，分别是对照的 2.00、1.84 倍,两者未呈现出显著差异性。2 种单一添加生物炭处理 ZC、GC 土壤中有有效态 As 的含量相比 CK 分别上升了 42.64%、18.33%，ZC 处理土壤有效态 As 涨幅显著高于 GC 处理。

土壤中 WF、ZF、GF 3 种淹水处理 TCLP 提取态 As 含量与 CK 相比分别上升了 87.50%、169.44%、131.94%，分别是对照的 1.87、2.69、2.31 倍。单一添加生物炭的 ZC、GC 2 种处理土壤中 TCLP 提取态 As 相比 CK 分别升高了 70.83%、41.67%，两者呈现出显著性差异。

2.4 添加生物炭对水稻 Cd、As 的影响

从图 3 可以看出,2 种仅添加生物炭的 ZC、GC 处理糙米中 Cd 含量达到 1.72、1.24 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,相比 CK 分别降低了 16.50%、39.81%，对 Cd 的抑制作用 GC 显著优于 ZC 处理。与 CK 相比,3 种淹水处理糙米中 Cd 的含量降低了 51.46%~57.28%，GF 抑制效果最佳,与 ZF 呈现显著性差异。ZF、GF 2 种淹水配施生物炭处理间呈现显著性差异。各处理糙米的 Cd 含量均高于我国食品安全标准(0.20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

2 种仅添加生物炭的 ZC、GC 处理糙米中 As 含量达到 0.26、0.23 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,相比 CK 分别上升 27.24%、12.23%，对 As 的累积作用 ZC 高于 GC 处理,而 GC 与 CK 处理比较并无显著性差异。与 CK 相比,3 种淹

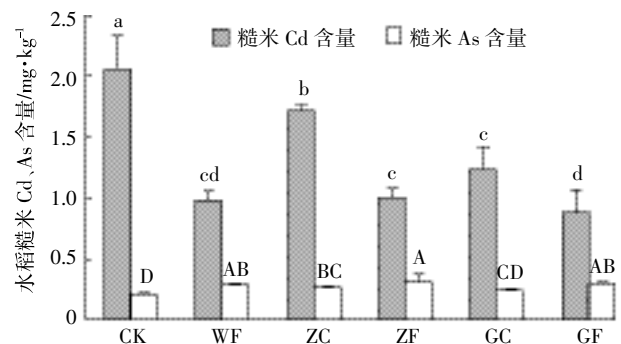
水处理糙米中 As 的含量均呈现出上升趋势,糙米中 As 的含量升高了 39.74%~53.58%，ZF 处理对糙米 As 累积效应最大,GF、WF 累积效果次之,三者之间未呈现出显著性差异。

3 讨论

3.1 土壤 pH、Eh 对稻田土壤中 Cd 和 As 生物有效性的影响

土壤中重金属的价态变化、迁移能力和生物毒性等都与土壤 pH、Eh 的变化密切相关。试验结果表明,5 种处理均能使土壤中 Cd 有效态、酸可提取态和 TCLP 提取态有不同程度的下降(表 4),土壤中 As 有效态和 TCLP 提取态有不同程度的升高(表 5)。

试验中,从水稻生长前期到后期,土壤 Eh 值整体呈下降趋势(图 2)。仅添加生物炭的 ZC、GC 2 种处理土壤 pH 值升高(图 1)。出现该现象的原因,一方面



不同小写字母表示不同处理糙米中 Cd 含量在 0.05 水平下差异显著,不同大写字母表示不同处理糙米中 As 含量在 0.05 水平下差异显著(邓肯法)

图 3 生物炭对水稻糙米中 Cd 和 As 含量的影响

Figure 3 Effects of biochar on contents of Cd and As in brown rice

表 4 生物炭对水稻成熟期土壤中 Cd 的 3 种提取态含量的影响($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 4 Effects of the biochar on 3 kinds of extractable concentrations of Cd in the tested paddy soils ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

处理	CK	WF	ZC	ZF	GC	GF
EX-Cd	8.14±0.41a	6.04±0.39d	7.75±0.24ab	7.17±0.02c	7.37±0.06c	5.62±0.48d
ACI-Cd	7.13±1.19a	3.50±0.48cd	4.57±0.06b	4.10±0.02bc	4.19±0.02bc	3.02±0.13d
TCLP-Cd	5.01±0.22a	1.53±0.45e	2.96±0.09b	1.99±0.01d	2.35±0.22c	1.33±0.10e

注:表中数据为平均值±标准差($n=3$);同行数据后不同小写字母表示在 0.05 水平下差异显著(邓肯法)。下同。

表 5 生物炭对水稻成熟期土壤中 As 的 2 种提取态含量的影响($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 5 Effects of the biochar on exchangeable and TCLP extractable concentrations of As in the tested paddy soils ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

处理	CK	WF	ZC	ZF	GC	GF
EX-As	0.62±0.11c	0.96±0.09b	0.88±0.24b	1.24±0.02a	0.73±0.06c	1.14±0.08a
TCLP-As	0.72±0.10e	1.35±0.18c	1.23±0.06c	1.94±0.02a	1.02±0.02d	1.67±0.13d

是由于生物炭表面存在能与 H^+ 结合的有机酸根 $-COO^-$ 和 $-O^-$ 等碱性基团及 π 电子作用^[28], 另一方面, 生物炭原料中含有 Ca、Mg、K 和 Na 等离子, 热解过程中转化成金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐等^[29], 施加到土壤中后会中和土壤的酸度, 从而使土壤 pH 提高^[30]。相关学者也表明土壤 pH 的提高会增加土壤胶体上的负电荷, 促进土壤对 Cd 的吸附, 同时也会促进 $CdCO_3$ 和 $Cd(OH)_2$ 沉淀的生成, 使污染土壤中的 Cd 由活性较高的可交换态向活性较低的形态转化, 从而达到固定土壤中重金属 Cd 的目的^[31]。段然等^[32]的研究结果表明, 生物炭的存在能一定程度上增强草酸活化磷矿粉对土壤中 Cd 的钝化效果。对于常以阴离子形式存在的 As 来说, 土壤中重金属 As 的活性增加可能是生物炭引起土壤 pH 值升高造成的。一些学者研究表明, 土壤 pH 值升高一方面使土壤溶液中 OH^- 增多, OH^- 与砷酸根离子竞争吸附点位^[33], 另一方面吸附在土壤铁氧化物表面的 As 发生解吸附, 使得土壤 As 活性增加。此外还有研究认为, 生物炭可通过提高溶解性磷含量, 置换出固持的 As, 使 As 移动性增大^[34]。吴萍萍等^[35]研究发现, 生物炭施用促进土壤中 Cd 和 Cu 由酸提取态向残渣态转化, 却使 As 由无定形及弱结晶铁铝氧化物结合态向专性吸附态转化。生物炭添加能提高土壤 As 的活性, 使得 As 的环境风险增加, 这与本试验结果一致。

单一淹水 WF 处理, 长期淹水降低了土壤氧化还原电位, 从而增加了土壤中还原态铁、锰等阳离子和 S^{2-} 等阴离子含量, 而淹水后土壤 pH 逐渐升高, 加剧了还原态阳离子与 Cd^{2+} 的竞争吸附及还原态阴离子的共沉淀作用, 从而降低土壤中重金属 Cd 的生物有效性^[36]。崔晓丹等^[37]的研究表明淹水处理使得土壤溶液中 As 浓度增加, 淹水较干湿交替提高了 As 的移动性和有效性。这与本试验结果相同, 淹水处理后土壤中 As 的形态含量有不同程度的上升(表 5)。出现该现象的原因可能是土壤淹水通过两条途径增加了 As 的有效性: $As(V)$ 被还原为 $As(III)$, 后者在铁氧化物表面的吸附弱于前者, 从而更容易被释放到土壤溶液中; 淹水条件下, $Fe(III)$ 作为电子受体被还原成 $Fe(II)$, 致使土壤中铁氧化物发生还原溶解, 造成吸附于表面的 As 释放^[38]。

生物炭结合淹水 ZF、GF 2 种处理比添加单一生物炭 ZC、GC 处理 Cd 的有效态、酸可提取态和 TCLP 提取态降幅更大(表 4), 而土壤中 As 有效态和 TCLP 提取态涨幅更大。出现该现象可能的原因是, 淹水处理

较未淹水处理的土壤相对缺氧, 还原性更大, Eh 值迅速下降, 进一步加剧还原态阳离子与 Cd^{2+} 的竞争吸附及还原态阴离子的共沉淀作用, Cd 的生物有效性降低。同时伴随着土壤中 Fe 和 As 在微生物作用下的还原, As 也从与土壤颗粒结合的形态向易溶态转移, 从而使其有效性显著提高^[39]。张燕等^[40]通过室内土壤培养试验, 发现淹水环境下添加玉米秸秆生物炭可显著提高土壤 pH, 降低 Cd 的生物有效性, 阻控 Cd 向植株上部转运, 但土壤可交换态 As 含量上升, 增加了 As 的生物有效性, 这与本试验结果一致。

3.2 稻田土壤中 Cd 和 As 的生物有效性对水稻糙米中 Cd 和 As 吸收积累的影响

生物炭作为一种碱性添加剂, 可以有效改变有毒元素的形态, 减少有毒元素对作物和环境的危害, 有助于植物的正常发育。仅添加生物炭的 ZC、GC 2 种处理对糙米 Cd 有抑制作用, 而对糙米 As 有富集作用。2 种处理 Cd 的降幅分别达到 16.50%、39.81%, GC 处理显著优于 ZC 处理(图 3)。Zhang 等^[41]通过盆栽试验, 研究了不同 Cd 胁迫浓度对水稻 Cd 积累情况的影响。结果表明, 添加生物炭后, Cd 含量和积累量虽仍保持增加趋势, 但糙米 Cd 含量均有不同程度的降低, 这与本试验结果相一致。鄂洋^[42]研究表明, 生物炭不会使水稻体自下而上的 Cd 运输发生迟滞现象, 它通过减少水稻植株整体从土壤中摄取 Cd 的总量来降低水稻部分器官 Cd 含量与 Cd 积累量。张振宇^[43]认为, 生物炭施入土壤后, 也可以通过增加水稻 Cd 库的相对容量, 使籽粒 Cd 含量下降。而 ZC、GC 处理土壤对糙米 As 存在富集作用, 糙米中 As 相比 CK 分别上升了 27.24%、12.23%, 分别达到 0.26 、 $0.23\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Yin 等^[44]研究结果表明水稻秸秆生物炭可降低水稻根际区 Cd 的释放及水稻体内 Cd 的积累, 但对 As 的释放和积累存在一定风险, 这与本试验糙米中 As 含量升高的结论一致。出现该现象可能的原因是添加生物炭修复土壤, 土壤中的 As 大量淋溶到土壤溶液中, 从而使植物吸收量增加^[45]。本试验数据还显示, 不同原材料制备的生物炭处理对糙米中 Cd 的抑制、As 的累积呈现出差异性。这可能是不同生物炭含碳量、CEC、比表面积等基本性质不同导致对 As 的吸附存在差异。另外稻壳炭中富含大量活性 Si^[46], Si 能将 Cd^{2+} 沉积于根部细胞壁中, 形成 Si-Cd 的复合物^[47], 有效减少籽粒中 Cd 的积累。同时 $As(III)$ 和 Si 共用吸收通道, 二者竞争吸收有效降低了水稻对 As 的吸收, 从而减少 As 在籽粒中的积累^[48]。

单一淹水 WF 处理能够显著降低水稻糙米中 Cd 的含量(图 4),而对糙米 As 具有累积效应,同时龙水波等^[49]通过盆栽试验表明,淹水灌溉会导致糙米中 As 的含量上升,也与本试验 WF 处理结果相一致。ZF、GF 2 种淹水处理与 2 种仅添加生物炭的 ZC、GC 处理糙米中 Cd、As 的升降规律相同,且 2 种淹水处理抑 Cd 效果优于单一添加生物炭处理,而 As 累积效应也高于单一生物炭处理,淹水与未淹水均呈现出显著性差异(图 3)。可能是淹水条件下,土壤 pH 进一步升高,理化性质的改变导致重金属在土壤中的形态发生变化,使糙米中 Cd 的吸收量大幅度减少,而加剧籽粒中 As 的累积。

4 结论

(1)相比 CK,水稻全生育期 5 种处理 Eh 值均呈现下降趋势,而仅添加生物炭的 ZC、GC 2 种处理乳熟期显著高于配施生物炭的 WF、ZF、GF 3 种淹水处理,并始终处于弱还原状态。

(2)各处理土壤 pH 值均呈现出迅速升高再逐渐下降最后趋于中性的趋势。

(3)单一添加生物炭或施用生物炭结合农艺淹水措施均能显著降低土壤 Cd 的有效态、酸可提取态和 TCLP 提取态含量,但会显著升高 As 的有效态和 TCLP 提取态含量。生物炭可减少土壤中 Cd 的生物有效性,而会增加土壤中 As 溶出的风险。

(4)仅添加生物炭的 ZC、GC 处理可降低土壤中 Cd 的生物有效性,降低籽粒中 Cd 的含量。增加土壤中 As 溶出的风险,籽粒中 As 的含量升高,但 GC 与 CK 处理并无显著性差异。添加 GC 可用于供试土壤 Cd-As 复合污染农田修复。

(5)WF 单一淹水及 ZF、GF 淹水配施生物炭处理对重金属 Cd 污染稻田土壤修复具有重要意义。其中 GF 抑制效果最佳,与 ZF 呈现显著性差异,但会增加水稻生长环境中 As 的毒性。

参考文献:

- [1] 刘小诗. 砷镉超标农田钝化剂的筛选及调控效应研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2015.
LIU Xiao-shi. Research on selection of amendents and the immobilization effects of arsenic and cadmium contaminated farmlands[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2015.
- [2] 曾清如, 杨仁斌, 铁柏清, 等. 郴县东西河流域重金属污染农田的防治技术和生态利用模式[J]. 农业环境保护, 2002, 21(5): 428-431.
ZENG Qing-ru, YANG Ren-bin, TIE Bo-qing, et al. Control of pollution of heavy metals on farmland by ecological engineering in east and west vally in Chen County[J]. *Agro-environmental Protection*, 2002, 21(5): 428-431.
- [3] 刘春早, 黄益宗, 雷 鸣, 等. 湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 260-265.
LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, et al. Soil contamination and assessment of heavy metals of Xiangjiang River basin[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(1): 260-265.
- [4] 雷 丹. 湖南重金属污染现状分析及其修复对策[J]. 湖南有色金属, 2012, 28(1): 57-60.
LEI Dan. Analysis on heavy metals pollution status in Hunan Province and its remediation strategy[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2012, 28(1): 57-60.
- [5] 雷 鸣, 曾 敏, 郑袁明, 等. 湖南采矿区和冶炼区水稻土重金属污染及其潜在风险评价[J]. 环境科学学报, 2008, 28(6): 1212-1220.
LEI Ming, ZENG Min, ZHENG Yuan-ming, et al. Heavy metals pollution and potential risk in paddy soils around mine areas and smelting areas in Hunan Province[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(6): 1212-1220.
- [6] 黄益宗, 郝晓伟, 雷 鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409-417.
HUANG Yi-zong, HAO Xiao-wei, LEI Ming, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 409-417.
- [7] 周俊驰, 铁柏清, 刘孝利, 等. 湖南矿区县域耕地重金属污染空间特征及潜在风险评价[J]. 湖南农业科学, 2017(4): 75-79, 82.
ZHOU Jun-chi, TIE Bo-qing, LIU Xiao-li, et al. Spatial characteristics and potential risk assessment of heavy metal pollution in farmland Hunan mining area[J]. *Hunan Agricultural Science*, 2017(4): 75-79, 82.
- [8] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4): 779-785.
YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. Progress of the research on the properties of biochars and their influence on soil environmental functions[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(4): 779-785.
- [9] Regmi P, Garcia Moscoso J L, Kumar S, et al. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switch grass biochar produced via hydrothermal carbonization process[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 109(17): 61-69.
- [10] 武德里, 邢嘉韵, 范星露, 等. 稻壳炭对水稻产量和矿质元素吸收的影响[J]. 激光生物学报, 2015, 24(4): 382-389.
WU De-li, XING Jia-yun, FAN Xing-lu, et al. Effects of rice husk charcoal on the yield and mineral element absorption of *Oryza sativa* L. [J]. *Acta Laser Biology Sinica*, 2015, 24(4): 382-389.
- [11] Zwieter L V, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility[J]. *Plant and Soil*, 2010, 327(1): 235-246.
- [12] 陈 喆, 张 森, 叶长城, 等. 富硅肥料和水管理对稻米镉污染阻控效果研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(12): 4003-4011.
CHEN Zhe, ZHANG Miao, YE Chang-cheng, et al. Mitigation of Cd accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) with Si fertilizers and irrigation managements[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(12): 4003-

- 4011.
- [13] 张齐生, 周建斌. 竹炭的神奇功能人类的健康卫士[J]. 世界竹藤通讯, 2009, 34(5):3-8.
- ZHANG Qi-sheng, ZHOU Jian-bin. Outstanding functions of bamboo charcoal[J]. *World Bamboo and Rattan*, 2009, 34(5):3-8.
- [14] 钟哲科, 李伟成, 刘玉学, 等. 竹炭的土壤环境修复功能[J]. 竹子研究汇刊, 2009, 28(3):5-9.
- ZHONG Zhe-ke, LI Wei-cheng, LIU Yu-xue, et al. Soil environmental remediation functions of bamboo charcoal[J]. *Journal of Bamboo Research*, 2009, 28(3):5-9.
- [15] Glaser B, Haumaier L, Guggenberger G, et al. Black carbon in soils: The use of benzenecarboxylic acids as specific markers [J]. *Organic Geochem*, 1998, 29(4):811-819.
- [16] Jiang T Y, Jiang J, Xu R K, et al. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(3):249-56.
- [17] 毛懿德, 铁柏清, 叶长城, 等. 生物炭对重污染土壤镉形态及油菜吸收镉的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2015, 31(4):579-582.
- MAO Yi-de, TIE Bo-qing, YE Chang-cheng, et al. Effects of biochar on forms and uptake of cadmium by rapeseed in cadmium-polluted soil [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2015, 31(4):579-582.
- [18] 王荣萍, 张雪霞, 郑煜基, 等. 水分管理对重金属在水稻根区及在水稻中积累的影响[J]. 生态环境学报, 2013, 22(12):1956-1961.
- WANG Rong-ping, ZHANG Xue-xia, ZHENG Yu-ji, et al. Accumulation of heavy metal in rhizosphere of rice and their uptake in rice with different water managements[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22(12):1956-1961.
- [19] 龙灵芝, 李忠武, 罗宁临, 等. 水分管理联合磷酸盐施用对水稻土中镉转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(5):900-906.
- LONG Ling-zhi, LI Zhong-wu, LUO Ning-lin, et al. Effects of water management and phosphate application on the transformation of Cd in paddy soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(5):900-906.
- [20] 杨定清, 雷绍荣, 李 霞, 等. 大田水分管理对控制稻米镉含量的技术研究[J]. 中国农学通报, 2016, 32(18):11-16.
- YANG Ding-qing, LEI Shao-rong, LI Xia, et al. Controlling cadmium concentration in rice by field water management technology[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2016, 32(18):11-16.
- [21] 李海玲. 土壤 pH 值的测定:电位法[J]. 农业科技与信息, 2011(13):47-48.
- LI Hai-ling. Soil pH determination: Potential method[J]. *Agricultural Science and Technology and Information*, 2011(13):47-48.
- [22] 刘志光. 土壤氧化还原电位的去极化测定法及其应用[J]. 土壤, 1983, 15(5):40-42.
- LIU Zhi-guang. The method and application of depolarization for redox potential in soil[J]. *Soils*, 1983, 15(5):40-42.
- [23] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1):57-61.
- [24] Chang E E, Chang P C, Lu P H, et al. Comparisons of metal leach ability for various wastes by extraction and leaching methods[J]. *Chemosphere*, 2001, 45(1):91-99.
- [25] 刘凤枝. 农业环境监测实用手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2001: 97-107.
- LIU Feng-zhi. Agricultural environment monitoring practical handbook [M]. Beijing: China Standard Press, 2001: 97-107.
- [26] 全国农业技术推广中心. 土壤分析技术规范[M]. 二版. 北京: 农业出版社, 2006. 191.
- National Agricultural Technology Promotion Center. Soil analysis specifications[M]. Second edition. Beijing: Agricultural Press, 2006. 191.
- [27] Liu J G, Qian M, Cai G L, et al. Variations between rice cultivars in root secretion of organic acids and the relationship with plant cadmium uptake[J]. *Environment Geochemical Health*, 2007, 29(3):189-195.
- [28] 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.
- [29] Houben D, Evrard L, Sonnet P. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(11):1450-1457.
- [30] Novak J M, Busscher W J, Laird D L, et al. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil[J]. *Soil Science*, 2009, 174(2):105-112.
- [31] 王 风, 王梦露, 许 堃, 等. 生物炭施用对棕壤重金属镉赋存形态及油菜吸收镉的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(5):907-914.
- WANG Feng, WANG Meng-lu, XU Kun, et al. Effects of biochar application on cadmium transformation in brown soil and uptake by baby bokchoi[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(5):907-914.
- [32] 段 然, 胡红青, 付庆灵, 等. 生物炭和草酸活化磷矿粉对镉镍复合污染土壤的应用效果[J]. 环境科学, 2017, 38(11):1-13.
- DUAN Ran, HU Hong-qing, FU Qing-ling, et al. Remediation of Cd/Ni contaminated soil by biochar and oxalic acid activated phosphate rock[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(11):1-13.
- [33] Hartley W, Dickinson N M, Riby P, et al. Arsenic mobility in brown-field soils amended with green waste compost or biochar and planted with *Miscanthus*[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(10):2654-2662.
- [34] Beesley L, Marmiroli M, Pagano L, et al. Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants (*Solanum lycopersicum* L.)[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, s454/455(5):598-603.
- [35] 吴萍萍, 李录久, 李 敏. 生物炭负载铁前后对复合污染土壤中Cd、Cu、As淋失和形态转化的影响研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(10):3959-3967.
- WU Ping-ping, LI Lu-jiu, LI Min. Effects of biochar and Fe-loaded biochar on the leaching and fraction transformation of Cd, Cu and As in multi-contaminated soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(10):3959-3967.
- [36] 陈 喆, 铁柏清, 刘孝利, 等. 改良-农艺综合措施对水稻吸收积累镉的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(7):1302-1308.

- CHEN Zhe, TIE Bo-qing, LIU Xiao-li, et al. Impacts of optimized agronomic regulation management on cadmium absorption and accumulation by late rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(7):1302-1308.
- [37] 崔晓丹, 王玉军, 周东美. 水分管理对污染土壤中砷镉形态及有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(9):1665-1673.
- CUI Xiao-dan, WANG Yu-jun, ZHOU Dong-mei. Influence of wetting-drying and flooding water managements on forms and availability of arsenic and antimony in polluted soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(9):1665-1673.
- [38] Sparks D L. Environmental soil chemistry[M]. USA: Academic Press, 2003.
- [39] Yamaguchi N, Nakamura T, Dong D, et al. Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(7):925-932.
- [40] 张燕, 铁柏清, 刘孝利, 等. 玉米秸秆生物炭对稻田土壤砷、镉形态的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 38(2):715-721.
- ZHANG Yan, TIE Bo-qing, LIU Xiao-li, et al. Effects of waterlogging and application of bio-carbon from corn stalks on the physico-chemical properties and the forms of arsenic and cadmium in arsenic and cadmium-contaminated soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 38(2):715-721.
- [41] Zhang Z Y, Meng J, Dang S, et al. Effect of biochar on relieving cadmium stress and reducing accumulation in super japonica rice[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2014, 13(3):547-553.
- [42] 鄂洋. 生物炭表面有机小分子及其活性研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2015.
- E Yang. Research on the small organic molecules on the surface of biochar and their activity[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2015.
- [43] 张振宇. 生物炭对稻田土壤镉生物有效性的影响研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2013.
- ZHANG Zhen-yu. Effect of biochar on bio-availability of cadmium in paddy soil[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2013.
- [44] Yin D X, Wang X, Chen C, et al. Varying effect of biochar on Cd, Pb and As mobility in a multi-metal contaminated paddy soil[J]. *Chemosphere*, 2016, 152:196-206.
- [45] Aaron D, Donald L, Dianne A, et al. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(13):2889-2896.
- [46] 方放, 周建斌, 杨继亮. 稻壳炭提取 SiO₂ 及制备活性炭联产工艺[J]. 农业工程学报, 2013, 28(23):184-191.
- FANG fang, ZHOU Jian-bin, YANG Ji-liang. Poly-generation of activated carbon and silica rice husk charcoal[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013, 28(23):184-191.
- [47] 陈喆, 铁柏清, 雷鸣, 等. 施硅方式对稻米镉阻隔潜力研究[J]. 环境科学, 2014, 35(7):2762-2770.
- CHEN Zhe, TIE Bo-qing, LEI Ming, et al. Phytoexclusion potential studies of Si fertilization modes on rice cadmium[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(7):2762-2770.
- [48] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH 对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. 环境科学学报, 1999, 19(1):81-86.
- LIAO Min, HUANG Chang-yong, XIE Zheng-miao. Effect of pH on transport and transformation of cadmium in soil-water system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1999, 19(1):81-86.
- [49] 龙水波, 曾敏, 周航, 等. 不同水分管理模式对水稻吸收土壤砷的影响[J]. 环境科学学报, 2014, 34(4):1003-1008.
- LONG Shui-bo, ZENG Min, ZHOU Hang, et al. Effects of different water management modes on soil arsenic uptake by rice plants[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(4):1003-1008.