

左 静, 陈 德, 郭 虎, 等. 小麦秸秆生物质炭对旱地土壤铅镉有效性及小麦、玉米吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(6): 1133–1140.
ZUO Jing, CHEN De, GUO Hu, et al. Effects of biochar on Cd Pb availability and uptake by maize and wheat in upland soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(6): 1133–1140.

小麦秸秆生物质炭对旱地土壤铅镉有效性及小麦、玉米吸收的影响

左 静, 陈 德, 郭 虎, 王静波, 隋凤凤, 李恋卿*, 潘根兴, 张旭辉

(南京农业大学农业资源与生态环境研究所, 南京 210095)

摘 要: 采用高($40\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$)、低($20\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$)两个不同施用量将小麦秸秆生物质炭施用到小麦-玉米轮作模式下的碱性旱地土壤, 分析生物质炭对 Pb、Cd 污染土壤中小麦、玉米籽粒 Pb、Cd 的富集以及土壤 Pb、Cd 的生物有效性的影响。结果表明: 旱地土壤中, 小麦秸秆生物质炭在小麦、玉米两季均能有效提高土壤有机碳含量, 两季最高增加量分别是对照的 2.4 倍和 2.8 倍; 同时显著降低土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 和 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 的含量, 最大降幅分别达到 53% 和 50%, 进一步表现为小麦籽粒 Pb、Cd 含量的显著降低, 降幅最高分别为 43% 和 21%, 但小麦籽粒 Pb、Cd 含量仍高于现行国家标准($\text{Cd}<0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{Pb}<0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 而对玉米籽粒 Pb、Cd 含量无显著影响。在对污染水平及施炭量的多因素方差分析中发现, $20\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 的施炭量可在短期内达到修复目的, 而 $40\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 施炭量的治理效果可至少维持两个生长季。因此, 小麦秸秆生物质炭对碱性旱地土壤 Pb、Cd 污染的修复, 主要是通过提高土壤有机碳含量以及生物质炭丰富的官能团对土壤 Pb、Cd 的吸附螯合及络合作用来降低土壤 Pb、Cd 的生物有效性, 从而降低小麦籽粒的 Pb、Cd 富集, 并且其持效性在一定生物质炭施用范围内随施用量的增加而延长。

关键词: 生物质炭; 重金属; 碱性旱地土壤; 小麦玉米轮作

中图分类号: X712 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2017)06-1133-08 doi:10.11654/jaes.2016-1655

Effects of biochar on Cd Pb availability and uptake by maize and wheat in upland soil

ZUO Jing, CHEN De, GUO Hu, WANG Jing-bo, SUI Feng-feng, LI Lian-qing*, PAN Gen-xing, ZHANG Xu-hui

(Institute of Resource, Ecosystem and Environment of Agriculture, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: A field study was conducted by applying wheat straw biochar with the high ($40\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$) and low ($20\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$) application rates in a wheat-maize rotation upland field. The indicators related to heavy metal pollution, including the available concentrations of Pb, Cd in soil and the uptake amount in grain of wheat and maize, were determined and analyzed after two growing seasons. The results showed that, compared to no biochar amendment, wheat straw biochar application significantly increased soil organic matter (SOM) by 2.4 and 2.8 times. The highest decrease rates of available Cd, Pb being 53% and 50% were observed in the form of $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ and $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$, respectively. The concentrations of Pb and Cd in wheat grain were also significantly reduced, and the decrease rates were as high as 43% and 21% respectively. However, the Pb and Cd concentrations in wheat grain were still higher than the current national standard. No obvious change of Pb and Cd concentration was observed in maize grain. A multivariate analysis indicated that biochar had significant remediation effect on upland heavy metal pollution with the application level of $20\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ in short term, while a long term effect (two growing seasons at least) was found under

收稿日期: 2016-12-26

作者简介: 左 静(1990—), 男, 安徽安庆人, 硕士研究生, 主要从事农田重金属污染修复研究。E-mail: zuoj1990@163.com

* 通信作者: 李恋卿 E-mail: lqli@njau.edu.cn

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201303095-11); 江苏省农业科技自主创新资金项目(CX(12)3039)(江苏省有机固体废弃物资源化协同创新中心)

Project supported: Special Fund for Public Welfare Industry (Agriculture) (201303095-11); Jiangsu Agricultural Science and Technology Independent Innovation Fund Project (CX (12) 3039) (Jiangsu Collaborative Innovation Center for Solid Organic Waste Resource Utilization)

the application level of $40 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$. The further analysis implied that wheat straw biochar may significantly reduce the bio-available heavy metal in upland soil by adsorbing heavy metal with chelation and complexation effects dominated by biochar sourced functional groups, and the remediation effect can be last longer with the increase of application level in a certain range.

Keywords: biochar; heavy metal; alkaline upland soil; wheat maize rotation

随着我国工业的不断发展,以及农业生产上农药和化肥的过度施用,农田土壤重金属污染日趋严重^[1-2]。而重金属在土壤污染过程中又具有隐蔽性、长期性、不可降解和不可逆转性的特点^[3],其在长期积累中使土壤环境质量不断恶化,导致农产品的产量和质量下降,最终通过食物链的传递而危及人类健康。因此,寻找一种经济有效的方法治理和修复重金属污染土壤以保障农产品安全生产具有重要的意义。

原位钝化修复技术以其成本较低、操作简单、见效快而适合大面积污染治理的特点,已成为重金属污染土壤修复关注的热点^[4-6]。生物质炭是秸秆等生物质材料在限氧或无氧条件下经低温或相对低温($<700^\circ\text{C}$)热裂解而产生的一种含碳丰富、难溶、稳定、高度芳香化的固体物质^[7-8],因具有较高的 pH、较大的孔隙度以及丰富的含氧官能团等特性,而逐步被用作土壤环境修复材料^[9]。目前,生物质炭对重金属污染土壤的原位修复研究在国内外已有许多报道,已有研究显示在重金属污染稻田施用生物质炭可显著降低水稻对铅镉的吸收^[10]。这可能与生物质炭对重金属离子的物理吸附以及生物质炭表面的羧基、羟基等多种官能团与重金属形成配合物所产生的化学固定有关^[11-13]。此外,大量研究表明^[14-16],生物质炭能够有效提高土壤的 pH,从而改变重金属的形态而降低其生物可利用性,减少作物对重金属的累积量。生物质炭的石灰效应被认为是其降低土壤重金属有效性的主要原因之一^[17-18];Bian 等^[19]、Chen 等^[20]的研究表明,生物质炭对酸性土壤重金属具有钝化效应且该效应具有一定的持久性。但目前关于施用生物质炭对污染的碱性旱地土壤重金属的有效性以及对不同作物种类重金属吸收影响的报道还较少。

本研究以 Cd、Pb 为主要污染物的旱地土壤为研

究对象,选择小麦-玉米轮作制,研究生物质炭对土壤 Cd、Pb 有效性以及小麦、玉米籽粒中 Cd 和 Pb 积累的影响,以期为生物质炭在农业土壤重金属污染的修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料处理

试验地位于河南省济源市两个分别邻近矿区的甲村(SN)和乙村(JZ),其污染源主要来自周边冶炼厂的污水排放及污染物的大气沉降等。土壤的基本性质见表 1。按照我国《农用地土壤环境质量标准(三次征求意见稿)》中耕地土壤的标准限值,乙村和甲村的土壤镉含量均超过标准值($0.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$);乙村的土壤铅含量超过标准值($200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),甲村的土壤铅含量也已逼近标准值。

所用小麦秸秆生物质炭购于河南三利能源公司,该生物质炭经过 $450\sim 550^\circ\text{C}$ 高温、限氧、热裂解而成,产率约为 35%,过 2 mm 筛后供大田试验施用。生物质炭的基本性质见表 2。

试验设置 3 个施炭处理:不施炭对照(C0)、施炭 $20 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ (C1)、施炭 $40 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ (C2),甲村和乙村两地处理按施炭量由低到高均分别记为 C0、C1、C2。每个处理 3 次重复,随机区组排列,小区面积 30 m^2 。生物质炭于 2013 年 10 月小麦播种前一周施入土壤,翻耕与表层 0~20 cm 土壤混匀。管理措施按照当地农作习

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of soil

地点	pH	OC/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	TN/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	Pb/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Cd/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
SN	8.01	9.40	0.95	118.03	1.78
JZ	8.03	10.50	1.10	230.13	3.81

表 2 供试生物质炭的基本性质

Table 2 Basic properties of biochar

pH	OC/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	DOC/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	全氮/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	全钾/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	速效磷/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Cd/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Pb
10.35	467.00	0.80	5.90	33.17	83.50	40.78	16.66	0.03	—

注:表中的“OC、Pb、Cd”均指对应物质所含的总量;“—”表示该项低于检测限,未检出。

惯进行,两个点均于播种前施入 $0.75 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的复合肥($\text{N}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}$, 20-20-5)作为基肥,整个生育期不再追肥,分别于越冬前和返青前灌溉。待小麦和玉米成熟后,分别采集土壤和作物籽粒样品。所有样品带回实验室用于相关指标测定。

1.2 样品处理与测定方法

1.2.1 作物样品的处理与测定

小麦籽粒经脱壳、洗净、烘干后,取适量粉碎,过 100 目筛待测;玉米籽粒洗净烘干后粉碎,过 100 目筛待测。

作物样品重金属含量测定方法:称取适量样品用 $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ (4:1, 优级纯)混合酸消解完全,待测溶液定容、过滤后用原子吸收分光光度计测定^[20]。

1.2.2 土壤样品的处理与测定

取 0~20 cm 表层土,带回实验室后剔除植物根系等杂物,风干,分别过 60 目和 100 目尼龙筛后备用。土壤理化性质的分析测定参照《土壤农化分析》^[21]。其中,土壤有机碳测定采用“重铬酸钾-外加热法”:取适量(0.1~1 g)风干土样,分别加 5 mL 重铬酸钾标准溶液和 5 mL 硫酸,油浴加热,沸腾时开始计时,煮沸 5 min,取出冷却后于 250 mL 三角瓶中,以邻啡罗啉为指示剂、硫酸亚铁为滴定溶液,滴定定量。

土壤样品重金属含量的提取与测定方法参照文献^[20]。土壤重金属全量的提取方法:称取风干磨细过 100 目筛的土样 0.500 0 g 于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚内,滴几滴三级水浸润,加 10 mL HF 和 5 mL HNO_3 ; HClO_4 (1:1 优级纯)混合酸,放置过夜,砂浴低温(100 °C 以下)消化 1 h 以后,升温到 200 °C 保持 1 h,再升高温度(250~300 °C)继续消化至 HClO_4 大量冒烟,再加 5 mL HF 和 5 mL 混合酸,消化至 HClO_4 大量冒烟并

至干(糊状),然后加 5 mL HNO_3 消解至剩余约 2 mL,如剩余液不是清亮透明则须补加 HF,直至消煮完全。

土壤氯化钙(CaCl_2)浸提态重金属提取方法:称取风干土壤(过 2 mm 筛)5.00 g,置于离心管中,用移液管准确添加 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钙溶液 50 mL,拧紧管塞,在 25 °C 恒温条件下,以 $180 \text{ 次} \cdot \text{min}^{-1}$ 的频率在振荡器上振荡 2 h,然后离心,过滤。

所有待测溶液均用原子吸收分光光度计测定,在分析过程中以国家标准物质土壤 GBW(E)-070009 和湖南大米 GBW10045(GSB-23)进行质量控制。标样回收率范围在 83%~113%。

1.3 数据统计与分析方法

采用 Microsoft Excel 2013 软件对数据进行处理,数据进行平均值和标准差计算,多重比较的显著性差异采用 Duncan 法,统计分析采用 SPSS 20.0 软件。

2 结果与分析

2.1 生物质炭对小麦和玉米籽粒中 Cd、Pb 含量的影响

施用生物质炭能有效降低小麦籽粒 Pb、Cd 的含量(表 3)。从甲村来看,与 C0 相比,C1 和 C2 两个施炭水平下小麦籽粒 Cd、Pb 的含量均显著 ($P<0.05$)降低,降幅分别达到 13%、28%和 21%、25%,但不同施炭量间小麦籽粒 Cd、Pb 含量没有显著差异。从乙村来看,高施炭量处理显著($P<0.05$)降低小麦籽粒 Cd、Pb 含量,与 C0 相比,降幅分别为 15%和 35%;低施炭量仅对小麦籽粒中 Pb 的含量有显著降低作用,较 C0 下降 43%,而不同施炭量间小麦籽粒 Cd、Pb 含量没有显著差异。但是,小麦籽粒 Cd、Pb 含量仍高于国家粮食卫生标准(GB 2762—2012): $\text{Cd}<0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{Pb}<0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。此外,施加生物质炭对玉米籽粒 Cd、Pb 的富集均

表 3 生物质炭对小麦、玉米籽粒中 Cd、Pb 浓度的影响(平均值±标准差, $n=3$)

Table 3 Effect of biochar on Cd and Pb concentration in wheat and maize grain (mean±S.D., $n=3$)

试验点	处理	Cd/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		Pb/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	
		小麦	玉米	小麦	玉米
石牛 SN	C0	0.24±0.01a	0.015±0.001a	0.36±0.03a	0.036±0.008a
	C1	0.21±0.02b	0.017±0.002a	0.26±0.05b	0.053±0.010a
	C2	0.19±0.02b	0.017±0.003a	0.27±0.03b	0.058±0.025a
贾庄 JZ	C0	0.33±0.01a	0.023±0.003a	0.60±0.06a	0.050±0.040a
	C1	0.29±0.04ab	0.025±0.002a	0.34±0.08b	0.061±0.016a
	C2	0.28±0.01b	0.025±0.002a	0.39±0.01b	0.050±0.009a

注: C0、C1 和 C2 分别表示不施炭、施炭 $20 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 和 $40 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$;同一列各试验田中不同小写字母表示不同施炭处理差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: C0, C1 and C2 indicate the biochar application rates of 0, 20 and $40 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$. The different lower case letters indicate a significant difference between biochar treatments for each cultivar ($P<0.05$). The same below.

无显著影响。

2.2 生物质炭对土壤 Cd、Pb 有效性的影响

施用生物质炭可显著降低土壤 CaCl_2 浸提态 Cd ($\text{CaCl}_2\text{-Cd}$) 含量(图 1)。与 C0 相比,甲村的 C1 和 C2 两个施炭处理均能显著降低小麦季土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 含量,降幅分别达到 30%和 51%,但两施炭处理间无显著差异;在玉米季仅 C2 处理的土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 含量较对照显著下降 47%,而两施炭处理间无显著差异。乙村仅高施炭处理能显著降低土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 含量。小麦季和玉米季的 C2 处理较 C0 分别降低 27%和 29%,而玉米季 C1 与 C2 处理间无显著差异。由此可以看出,甲村和乙村的两个生长季中均表现为 C2 处理对土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 含量的抑制有一定的持效性;但随着污染水平的提高,生物质炭对 Cd 的抑制效果有一定的减弱。

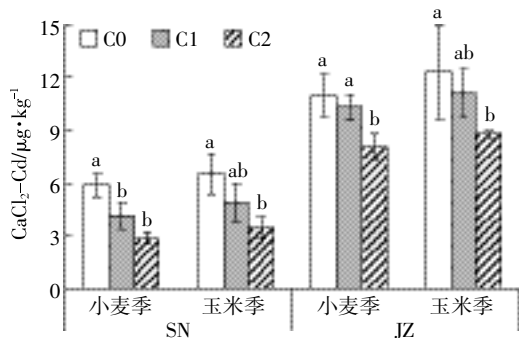


图 1 生物质炭对小麦、玉米季土壤 CaCl_2 浸提态 Cd 含量的影响(平均值±标准差, $n=3$)

Figure 1 Effect of biochar on CaCl_2 extractable Cd content in wheat and maize season(mean±S.D., $n=3$)

施用生物质炭可显著降低土壤 CaCl_2 浸提态 Pb ($\text{CaCl}_2\text{-Pb}$) 含量(图 2)。与 C0 相比,甲村的小麦季和玉米季中, C2 处理的土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 含量分别显著下降 50%和 46%,而 C1 处理与 C0 及 C2 处理均无显著差异;乙村小麦季的两个施炭处理的土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 含量较 C0 分别降低 26%和 47%,但两施炭处理间无显著差异;玉米季则表现为 C2 处理较 C0 显著降低 46%,而 C1 处理与 C0 无显著差异。由此可以看出,两施炭量在甲村和乙村的两个生长季中,同样表现为 C2 处理对土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 含量的抑制有一定的持效性;且随着土壤 Pb 污染水平的提高,生物质炭对 Pb 的抑制作用仍然维持在较高水平。

2.3 生物质炭、污染水平及作物类型对小麦、玉米籽粒 Cd、Pb 含量的方差分析

对小麦、玉米籽粒中 Cd、Pb 含量根据作物类型

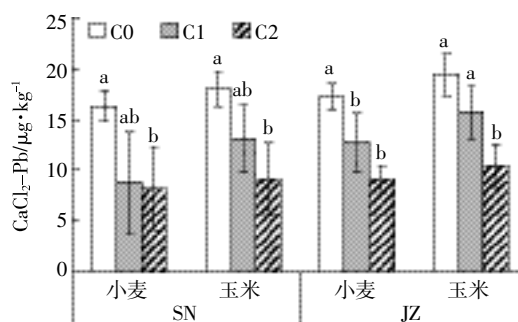


图 2 生物质炭对小麦、玉米季土壤 CaCl_2 浸提态 Pb 含量的影响(平均值±标准差, $n=3$)

Figure 2 Effect of biochar on soil CaCl_2 extractable Pb content in wheat and maize season(mean±S.D., $n=3$)

(小麦、玉米)、污染水平及生物质炭用量进行三因素方差分析(表 4)。结果表明,作物类型、污染水平及生物质炭用量对作物籽粒中的 Cd、Pb 含量均有显著影响($P<0.05$),但三个因素的交互效应并未对小麦、玉米籽粒中 Cd、Pb 含量产生显著影响。污染水平和生物质炭的交互效应对小麦、玉米籽粒中 Cd 含量无显著影响,但是作物类型、污染水平及生物质炭用量两两的交互效应对作物籽粒中 Pb 含量有显著影响,三者的交互效应对籽粒中 Pb 含量也无显著影响。

2.4 生物质炭对土壤有机碳和 pH 的影响

施加生物质炭显著增加了土壤有机碳的含量(图 3)。甲村小麦和玉米两个生长季中, C1、C2 处理的土壤有机碳含量分别是 C0 的 1.7、2.4 倍和 1.9、2.8 倍,

表 4 作物类型、污染水平及生物质炭对作物籽粒中 Cd、Pb 含量影响的三因素方差分析

Table 4 Three-way ANOVA on grain Cd and Pb concentration

项目	源	Type III 平方和	自由度	均方	F	Sig.
籽粒 Cd/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	作物类型(P)	0.498	1	0.498	2488	0.000
	污染水平(P.I)	0.021	1	0.021	104	0.000
	生物质炭(BC)	0.003	2	0.002	8.7	0.001
	P×P.I	0.015	1	0.015	75	0.000
	P×BC	0.004	2	0.002	10	0.001
	P.I×BC	0.000	2	0.000	0.09	0.917
	P×P.I×BC	0.000	2	0.000	0.11	0.897
	作物类型(P)	0.916	1	0.916	616	0.000
	污染水平(P.I)	0.052	1	0.052	35	0.000
籽粒 Pb/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	生物质炭(BC)	0.047	2	0.024	16	0.000
	P×P.I	0.046	1	0.046	31	0.000
	P×BC	0.064	2	0.032	22	0.000
	P.I×BC	0.012	2	0.006	3.9	0.033
	P×P.I×BC	0.008	2	0.004	2.9	0.077

且 C2 处理均显著高于 C1 处理;乙村的两个生长季中,C1 和 C2 处理分别是 C0 的 1.4、1.6 倍和 2.1、2.2 倍,但 C1 和 C2 处理之间均无显著差异。

施加生物质炭仅在小麦季对土壤 pH 有显著影响(图 4)。两试验田均以 C2 处理效果显著,甲村、乙村两地土壤 pH 分别提高 0.3、0.1 个单位,乙村的 C1 处理较 C0 也有显著提高作用。而玉米季两试验田各处理间的土壤 pH 均无显著差异。

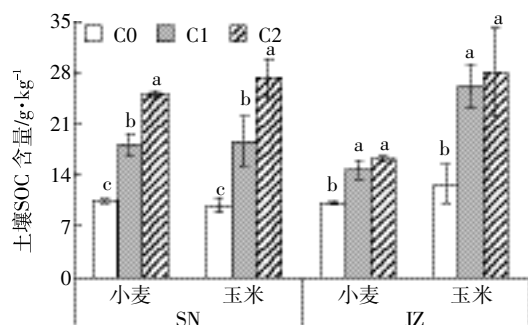


图 3 施用生物质炭对小麦、玉米季土壤有机碳的影响
(平均值±标准差, n=3)

Figure 3 Effects of biochar on SOC in wheat and maize season
(mean±S.D., n=3)

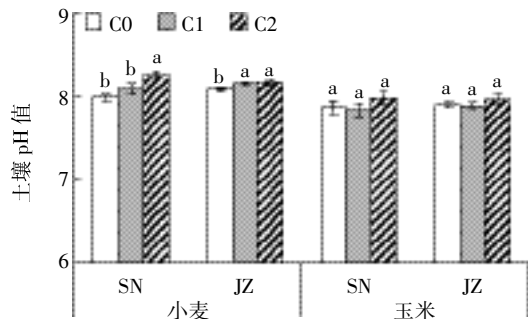


图 4 施用生物质炭对小麦、玉米季土壤 pH 的影响
(平均值±标准差, n=3)

Figure 4 Effects of biochar on soil pH in wheat and maize season
(mean±S.D., n=3)

3 讨论

本研究结果表明,施加生物质炭能够显著降低小麦籽粒 Cd、Pb 的含量,其作用效果受到土壤污染水平及生物质炭用量的影响,而对玉米籽粒 Cd、Pb 的富集没有显著影响。作物的重金属吸收与其在土壤中的有效态含量密切相关^[22-23],大量研究表明,生物质炭主要是通过对土壤中重金属的吸附固定以及络合螯合等作用降低重金属的移动性及生物有效性,进而降低作物对重金属的吸收富集^[24-26]。本研究也发现,小麦

籽粒 Cd、Pb 含量以及玉米籽粒 Cd 含量分别与对应的土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 、 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 呈极显著 ($P<0.01$) 正相关关系(表 5),即土壤中有效态 Cd、Pb 含量越高,小麦籽粒中 Cd、Pb 以及玉米籽粒中 Cd 的含量也越高,但玉米籽粒的 Pb 含量与土壤 Pb 含量并无相关关系。苏春田等^[27]研究也发现,玉米籽粒中 Pb 等元素的含量与土壤中对应的重金属含量没有显著相关关系,与本研究的结果一致。本研究还显示,玉米、小麦两种作物类型对重金属在作物籽粒中的富集有显著影响。玉米籽粒对重金属 Cd、Pb 的积累能力要显著低于小麦籽粒,生物质炭能有效降低小麦籽粒中 Cd、Pb 的积累;而土壤的污染程度越高,作物籽粒中积累的重金属就越多。相对于施用生物质炭,不同作物类型对籽粒中 Cd 的浓度影响更大。李静等^[28]研究表明:在污染程度不同的土壤中,Cd、Pb 在玉米植株不同器官的浓度大小均为叶>根>茎>籽粒,即 Cd、Pb 在玉米籽粒中的积累最少,而且 Cd 在玉米根、茎、叶中的富集系数最大。匡少平等^[29]研究也显示,玉米根系中 Pb 含量是秸秆的 4~60 倍、是籽实的 100~1000 倍。这说明污染土壤中种植玉米,其籽粒重金属污染的潜在风险相对较小。

Méndez 等^[30]研究发现,生物质炭的添加显著减少了地中海农业土壤中 Cd、Pb 的 DTPA 浸提和 CaCl_2 浸提有效态含量。Houben 等^[31]采用芒草秸秆生物炭对土壤 Cd、Pb 的修复结果表明,经生物炭修复的土壤,Cd、Pb 的生物利用率分别下降了 71% 和 92%。本研究结果显示,施加生物质炭能显著降低土壤中

表 5 小麦、玉米籽粒 Cd、Pb 含量与土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 、 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 含量的相关分析

Table 5 Correlation coefficients of Cd, Pb uptake of wheat and maize grain with CaCl_2 extractable Cd, Pb of tested soil

作物类型	P	籽粒 Cd	籽粒 Pb	$\text{CaCl}_2\text{-Cd}$	$\text{CaCl}_2\text{-Pb}$
小麦(季)	籽粒-Cd	1	0.749**	0.910**	0.456
	籽粒-Pb		1	0.716**	0.596**
	$\text{CaCl}_2\text{-Cd}$			1	0.505*
	$\text{CaCl}_2\text{-Pb}$				1
玉米(季)	籽粒-Cd	1	0.286	0.704**	0.045
	籽粒-Pb		1	-0.065	0.089
	$\text{CaCl}_2\text{-Cd}$			1	0.489*
	$\text{CaCl}_2\text{-Pb}$				1

注:n=18,“*”表示达到 0.05 相关水平,“**”表示达到 0.01 相关水平。下同。

Note:n=18,* Correlation is significant at the 0.05 level,** Correlation is significant at the 0.01 level. The same below.

$\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 和 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 的含量,且均以高施用量效果最佳。可能是由于生物质炭表面含有丰富的官能团^[32-33],这些官能团能够吸附、络合土壤溶液中的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} ,从而降低了重金属离子在土壤中的移动性和生物有效性,而且高炭施用所含相关官能团的总数量相对较大,进而加强了对土壤中 Cd、Pb 吸附、络合的固定作用。

有研究表明^[34],生物质炭施用后短期内主要通过提高土壤 pH 值、降低土壤 Cd 生物有效性,进一步减少作物对 Cd 的吸收。Beesley 等^[35]研究发现,在土壤中添加生物质炭能显著提高土壤有机碳含量和 pH 值,进而使土壤中 Cd、Zn 含量显著下降。通过对土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 及 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 含量与土壤 pH 及有机碳的相关分析(表 6)可知,除麦季 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 外,土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 以及玉米季土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 含量与 pH 无显著相关性。这可能是由于供试土壤本身为碱性,添加生物质炭对土壤 pH 的提高没有酸性土壤显著。而本研究发现,小麦季的土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 、 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 含量与土壤有机碳含量存在极显著的负相关关系($P<0.01$)。土壤有机碳含量随生物质炭施用量的增加而升高^[36],有机质丰富的官能团,易与重金属(离子)进行阳离子交换、络合等作用,有效降低其迁移性。表 6 显示,麦季土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 含量与土壤 pH 和有机碳呈显著负相关关系($P<0.05$),玉米季 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 含量与有机碳含量存在极显著的负相关关系($P<0.01$),而与 pH 无相关关系。有研究表明,由于土壤的巨大缓冲作用以及碱性物质的部分淋失,生物质炭对土壤的石灰效应会随时间的推移而逐渐减弱^[37]。但本研究发现,施用生物质炭对重金属有效态的降低从小麦季一直持续到玉米季。卞荣军等^[34]研究发现,生物质炭施入土壤后,随着时间的延长,其表面 O 含量、 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 等含氧官能团有所增加,而生物质炭表面含氧官能团的增加又是其持续吸附土壤重金属的关键。由此可见,在碱性旱地土壤中,生物质炭主要是通过其表面官能团的吸附络合作用降低土壤重金属的有效性,而生物质炭对碱性土壤重金属的石灰效应不明显。

4 结论

就本试验条件而言,施用小麦秸秆生物质炭 $40 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 可显著降低碱性旱地土壤有效态 Cd、Pb 的含量,并且这种效应能维持两个生长季;而 $20 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的低施炭量仅在小麦季对土壤 Cd 的生物有效性有显著降低作用。小麦籽粒 Cd、Pb 的含量与土壤有效态

表 6 土壤 $\text{CaCl}_2\text{-Cd}$ 、 $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$ 的含量与土壤 pH 及有机碳之间的相关分析

Table 6 Correlation coefficients of CaCl_2 extractable Cd, Pb with pH and SOC of tested soil

作物类型		$\text{CaCl}_2\text{-Cd}$	$\text{CaCl}_2\text{-Pb}$	pH	SOC
小麦季	$\text{CaCl}_2\text{-Cd}$	1	0.505*	-0.258	-0.704**
	$\text{CaCl}_2\text{-Pb}$		1	-0.509*	-0.749**
	pH			1	0.780**
	SOC				1
玉米季	$\text{CaCl}_2\text{-Cd}$	1	0.489*	-0.093	-0.337
	$\text{CaCl}_2\text{-Pb}$		1	-0.337	-0.596**
	pH			1	0.389
	SOC				1

Cd、Pb 的含量呈显著正相关关系,施用生物质炭能够有效降低小麦籽粒对土壤 Cd、Pb 的吸收,但 Cd、Pb 含量均未达到我国粮食卫生限量标准(GB 2762—2012)。施用生物质炭对玉米籽粒 Cd、Pb 的含量无显著影响。

参考文献:

- [1] 王金南, 蒋洪强, 刘年磊. 关于国家环境保护“十三五”规划的战略思考[J]. 中国环境管理, 2015, 7(2): 1-7.
WANG Jin-nan, JIANG Hong-qiang, LIU Nian-lei. A national environmental protection strategy of "13th Five-Year" planning[J]. *China Environmental Management*, 2015, 7(2): 1-7.
- [2] Guo G L, Zhou Q X, Koval P V, et al. Speciation distribution of Cd, Pb, Cu, and Zn in contaminated phaeozem in North-east China using single and sequential extraction procedures[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2006, 44(2): 135-142.
- [3] 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.
- [4] 罗远恒, 顾雪元, 吴永贵, 等. 钝化剂对农田土壤镉污染的原位钝化修复效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5): 890-897.
LUO Yuan-heng, GU Xue-yuan, WU Yong-gui, et al. *In-situ* remediation of cadmium-polluted agriculture land using stabilizing amendments [J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2014, 33(5): 890-897.
- [5] 王冬柏, 朱 健, 王 平, 等. 环境材料原位固定修复土壤重金属污染研究进展[J]. 中国农学通报, 2014, 30(8): 181-185.
WANG Dong-bai, ZHU Jian, WANG Ping, et al. A review in situ immobilization of heavy metals contaminated soil using environmental material[J]. *China Agricultural Science Bulletin*, 2014, 30(8): 181-185.
- [6] 李剑睿, 徐应明, 林大松, 等. 农田重金属污染原位钝化修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, 23(4): 721-728.

- LI Jian-rui, XU Ying-ming, LIN Da-song, et al. *In situ* immobilization remediation of heavy metals in contaminated soils: A review[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(4):721-728.
- [7] Gaunt J L, Lehmann J. Energy balance and emissions associated with biochar sequestrations and pyrolysis bioenergy production[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(11):4152-4158.
- [8] Cao X, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14):5222-5228.
- [9] 李江遐, 吴林春, 张 军, 等. 生物炭修复土壤重金属污染的研究进展[J]. 生态环境学报, 2015, 24(12):2075-2081.
- LI Jiang-xia, WU Lin-chun, ZHANG Jun, et al. Research progresses in remediation of heavy metal contaminated soils by biochar[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, 24(12):2075-2081.
- [10] Cui L, Li L, Mail A Z, et al. Biochar amendment greatly reduces rice Cd uptake in a contaminated paddy soil: A two-year field experiment [J]. *Bioresources*, 2011, 6(3):2605-2618.
- [11] 杨璋梅, 方战强. 生物炭修复 Cd, Pb 污染土壤的研究进展[J]. 化工环保, 2014, 34(6):525-531.
- YANG Zhang-mei, FANG Zhan-qiang. Research progresses in remediation of Cd, Pb contaminated soils by biochar[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2014, 34(6):525-531.
- [12] 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. Soil environmental effects of biochar and its mechanism[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(5):768-780.
- [13] Lu H, Zhang W, Yang Y, et al. Relative distribution of Pb^{2+} sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. *Water Research*, 2012, 46(3):854-862.
- [14] 崔立强, 杨亚鸽, 严金龙, 等. 生物质炭修复后污染土壤铅赋存形态的转化及其季节特征[J]. 中国农学通报, 2014, 30(2):233-239.
- CUI Li-qiang, YANG Ya-ge, YAN Jin-long, et al. Speciation and season change characteristic of lead in contaminated soil with biochar amendment[J]. *China Agricultural Science Bulletin*, 2014, 30(2):233-239.
- [15] Gomez-Eyles J L, Sizmur T, Collins C D, et al. Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(2):616-622.
- [16] Cao X D, Ma L N, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9):3285-3291.
- [17] Bian R J, Chen D, Liu X Y, et al. Biochar soil amendment as a solution to prevent Cd-tainted rice from China: Results from a cross-site field experiment[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 58(13):378-383.
- [18] 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.
- [19] Bian R, Joseph S, Cui L, et al. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 272(4):121-128.
- [20] Chen D, Guo H, Li R Y, et al. Low uptake affinity cultivars with biochar to tackle Cd-tainted rice: A field study over four rice seasons in Hunan, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 541:1489-1498.
- [21] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 三版. 北京: 中国农业出版社, 1999.
- BAO Shi-dan. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. Third Edition. Beijing: China Agriculture Press, 1999.
- [22] 王 林, 徐应明, 梁学峰, 等. 广西刁江流域 Cd 和 Pb 复合污染稻田土壤的钝化修复[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(5):563-568.
- WANG Lin, XU Ying-ming, LIANG Xue-feng, et al. Remediation of contaminated paddy soil by immobilization of pollutants in the Diao - jiang catchment, Guangxi[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2012, 28(5):563-568.
- [23] 邹紫今, 周 航, 吴玉俊, 等. 羟基磷灰石+沸石对稻田土壤中铅镉有效性及糙米中铅镉累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1):45-52.
- ZOU Zi-jin, ZHOU Hang, WU Yu-jun, et al. Effects of hydroxyapatite plus zeolite on bioavailability and rice bioaccumulation of Pb and Cd in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(1):45-52.
- [24] 黄 震, 黄占斌, 孙朋成, 等. 环境材料对作物吸收重金属 Pb、Cd 及土壤特性研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(10):2490-2499.
- HUANG Zhen, HUANG Zhan-bin, SUN Peng-cheng, et al. A study of environmental materials on lead and cadmium absorption by crops and soil characteristics[J]. *Journal of Environmental Science*, 2012, 32(10):2490-2499.
- [25] 李海丽. 生物质炭对铅镉复合污染稻田土壤修复效应研究[D]. 临安: 浙江农林大学, 2015.
- LI Hai-li. Effects and mechanism of biochar on soil remediation of plumbum and cadmium multiple contaminated paddy soils[D]. Lin'an: Zhejiang A&F University, 2015.
- [26] 崔立强. 生物黑炭抑制稻麦对污染土壤中 Cd/Pb 吸收的试验研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2011.
- CUI Li-qiang. An experiment study on reducing cadmium and lead uptake from polluted soil by rice and wheat with biochar amendment[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2011.
- [27] 苏春田, 唐健生, 潘晓东, 等. 重金属元素在玉米植株中分布研究 [J]. 中国农学通报, 2011, 27(8):323-327.
- SU Chun-tian, TANG Jian-sheng, PAN Xiao-dong, et al. Distribution research of heavy metal in the corn plants[J]. *China Agricultural Science Bulletin*, 2011, 27(8):323-327.
- [28] 李 静, 依艳丽, 李亮亮, 等. 几种重金属(Cd、Pb、Cu、Zn)在玉米植株不同器官中的分布特征[J]. 中国农学通报, 2006, 22(4):244-247.
- LI Jing, YI Yan-li, LI Liang-liang, et al. Distribution of heavy metal (Cd, Pb, Cu, Zn) in different organs of maize[J]. *China Agricultural Science Bulletin*, 2006, 22(4):244-247.
- [29] 匡少平, 徐 仲, 张书圣. 玉米对土壤中重金属铅的吸收特性及污染防治[J]. 安全与环境学报, 2002, 2(1):28-31.

- KUANG Shao-ping, XU Zhong, ZHANG Shu-sheng. Phytoavailability of corns to heavy metal Pb content in the soils and its benefit to the environmental amelioration[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2002, 2(1):28-31.
- [30] Méndez A, Gómez A, Paz-Ferreiro J, et al. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(11):1354-1359.
- [31] Houben D, Evrard L, Sonnet P. Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.)[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2013, 57(11):196-204.
- [32] Uchimiya M, Chang S C, Klasson K T. Screening biochars for heavy metal retention in soil; Role of oxygen functional groups[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3):432-441.
- [33] 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.
- [34] 卞荣军. 城市和农业废弃物生物质炭的农田环境效应及安全性与可持续性研究[D]. 南京:南京农业大学, 2014.
- BIAN Rong-jun. Sustainable effect of biochar from municipal biowaste and crop straw on land environment and safety[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2014.
- [35] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6):2282-2287.
- [36] 孟凡荣, 窦森, 尹显宝, 等. 施用玉米秸秆生物质炭对黑土腐殖质组成和胡敏酸结构特征的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1):122-128.
- MENG Fan-rong, DOU Sen, YIN Xian-bao, et al. Effects of maize stalk biochar on humus composition and humic acid structure in black soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(1):122-128.
- [37] Jones D L, Rousk J, Edwardsjones G, et al. Biochar-mediated changes in soil quality and plant growth in a three year field trial[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2012, 45:113-124.