

矿区Cd污染稻田生物炭生态原位钝化及Cd形态转化

蒋鑫, 林大松, 胡钧铭, 李婷婷, 刘顺翱, 吴昊, 韦翔华, 赵茹

引用本文:

蒋鑫, 林大松, 胡钧铭, 李婷婷, 刘顺翱, 吴昊, 韦翔华, 赵茹. 矿区Cd污染稻田生物炭生态原位钝化及Cd形态转化[J]. *农业环境科学学报*, 2024, 43(5): 1010-1016.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0652>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

蚕沙与海泡石联合施用对水稻根际土壤Cd生物有效性及籽粒Cd富集的影响

刘顺翱, 胡钧铭, 吴昊, 林大松, 张俊辉, 李婷婷, 韦翔华, 蒋鑫, 刘斌

农业环境科学学报. 2021, 40(8): 1686-1695 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1403>

生物炭对水稻根际微域土壤Cd生物有效性及水稻Cd含量的影响

张丽, 侯萌瑶, 安毅, 李玉浸, 林大松, 朱丹妹, 秦莉, 霍莉莉

农业环境科学学报. 2017, 36(4): 665-671 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1363>

不同种类生物炭对土壤重金属镉铅形态分布的影响

安梅, 董丽, 张磊, 孙崇海, 夏培玉

农业环境科学学报. 2018, 37(5): 892-898 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1388>

羊栖菜生物炭对镉污染土壤性质及镉形态的影响

汪玉瑛, 计海洋, 吕豪豪, 刘玉学, 杨瑞芹, 杨生茂

农业环境科学学报. 2018, 37(6): 1132-1140 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1501>

虾壳生物炭对Cd-As复合污染土壤修复效应及土壤可溶性有机碳含量的影响

孙涛, 孙约兵, 贾宏涛, 吴泽赢

农业环境科学学报. 2021, 40(8): 1675-1685 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0056>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

蒋鑫, 林大松, 胡钧铭, 等. 矿区 Cd 污染稻田生物炭生态原位钝化及 Cd 形态转化[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(5): 1010-1016.

JIANG X, LIN D S, HU J M, et al. Ecological *in-situ* passivation and morphological transformation of Cd in paddy fields in mining areas using biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(5): 1010-1016.



开放科学 OSID

矿区 Cd 污染稻田生物炭生态原位钝化及 Cd 形态转化

蒋鑫^{1,3}, 林大松², 胡钧铭^{3*}, 李婷婷³, 刘顺翱^{1,3}, 吴昊⁴, 韦翔华¹, 赵茹^{1,3}

(1. 广西大学农学院, 南宁 530004; 2. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 3. 广西农业科学院农业资源与环境研究所/广西耕地保育重点实验室, 南宁 530007; 4. 广西壮族自治区环境保护科学研究院, 南宁 530223)

摘要:为探究生物炭对矿区 Cd 污染稻田土壤原位钝化生态修复效果, 进行稻田土壤 Cd 污染修复试验, 设置海泡石(BC1)、生物炭(BC2)、空白对照(BC3)3种处理。采用梯度扩散薄膜(DGT)技术研究水稻根际土壤 Cd 生物有效性, 明确其对水稻根际土壤 Cd 生物有效性和土壤 Cd 形态转化的影响。结果表明:生物炭影响矿区 Cd 污染稻田水稻根际土壤 Cd 形态比率。生物炭改变稻田土壤中 Cd 形态, 明显提高土壤中残渣态 Cd 含量占比, 提高幅度达 27.84%, 利于其他形态 Cd 向更稳定的残渣态转变。生物炭改变矿区 Cd 污染稻田水稻根际土壤 Cd 生物有效性。与空白对照相比, 生物炭使水稻收获期的根际土壤 Cd 生物有效性降低了 40.90%, 土壤中有效态 Cd 含量降低了 9.53%; 海泡石处理的土壤 Cd 生物有效性比生物炭处理的土壤 Cd 生物有效性降低了 83.90%, 海泡石处理的土壤有效态 Cd 含量比生物炭处理的土壤有效态 Cd 含量降低了 7.73%。生物炭可提升矿区 Cd 污染稻田土壤质量。生物炭改善了水稻土壤质量; 与空白对照相比, 生物炭处理的土壤有机质提高了 6.75%, 土壤阳离子交换量升高了 8.44%, 土壤 pH 值提升了 7.44%; 与海泡石对照相比, 生物炭处理的土壤有机质提高了 2.95%, 土壤阳离子交换量升高了 9.22%, 土壤 pH 值降低了 13.33%。研究表明, 生物炭原位钝化能有效降低矿区 Cd 污染稻田土壤 Cd 生物有效性, 提升生态修复水平。

关键词: Cd 污染稻田; 原位钝化; Cd 形态转化; 生物炭; 矿区

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2024)05-1010-07 doi:10.11654/jaes.2023-0652

Ecological *in-situ* passivation and morphological transformation of Cd in paddy fields in mining areas using biochar

JIANG Xin^{1,3}, LIN Dasong², HU Junming^{3*}, LI Tingting³, LIU Shun'ao^{1,3}, WU Hao⁴, WEI Xianghua¹, ZHAO Ru^{1,3}

(1. College of Agriculture, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 3. Institute of Agricultural Resources and Environment, Guangxi Academy of Agricultural Sciences/Guangxi Key Laboratory of Arable Land Conservation, Nanning 530007, China; 4. Environmental Protection Research Institute of Guangxi, Nanning 530223, China)

Abstract: A paddy soil Cd pollution remediation test was conducted to analyze the effects of *in-situ* passivation of biochar on ecological remediation of cadmium (Cd)-contaminated paddy soil in mining areas. Three treatments of sepiolite, biochar, and blank control were performed. The gradient diffusion film technique was used to study the bioavailability of Cd in rice rhizosphere soil and determine its effects on the bioavailability of Cd in rice rhizosphere soil and the transformation of soil Cd form. The results showed that: biochar input

收稿日期: 2023-08-12 录用日期: 2023-10-07

作者简介: 蒋鑫(1997—), 男, 广西贺州人, 硕士研究生, 从事农业土壤环境生态研究。E-mail: 1248280489@qq.com

*通信作者: 胡钧铭 E-mail: jmhu06@126.com

基金项目: 农业农村部产地环境污染防控重点实验室开放基金项目(19cdhj-16); 广西“新世纪百千万人才工程”专项资金项目(2018221); 广西农业科学院创新团队项目(桂农科 2021YT040)

Project supported: Ministry of Agriculture and Rural Affairs Key Laboratory of Environmental Pollution Prevention and Control in Production Areas Open Fund(19cdhj-16); Guangxi Special Fund for "New Century Hundred Thousand Talents Project"(2018221); Guangxi Academy of Agricultural Sciences Innovation Team Project(Guangxi Agricultural Science 2021YT040)

affected the Cd morphological ratio of rice rhizosphere soil in Cd-contaminated paddy fields. Biochar changed the form of Cd in paddy soil and significantly increased the proportion of residual Cd content in the soil by 27.84%, which was conducive to changes in other forms of Cd to a more stable residual state. Biochar changed the Cd bioavailability of rice rhizosphere soil in the Cd-contaminated paddy fields. Compared with that in the blank control, biochar reduced Cd bioavailability in rhizosphere soil by 40.90% and Cd content in the soil by 9.53%. Cd bioavailability in soil treated with sepiolite was reduced by 83.90% when compared with that in soil treated with biochar. The effective Cd content in soil treated with sepiolite was reduced by 7.73% compared to that in soil treated with biochar. Biochar improved the soil quality of Cd-polluted paddy fields in mining areas. Biochar improved rice soil quality. Compared with that in the blank control, the organic matter of the soil treated with biochar increased by 6.75%, the cation exchange capacity of the soil increased by 8.44%, and the pH value of the soil increased by 7.44%. Compared with that in the sepiolite control, soil organic matter after biochar treatment increased by 2.95%, cation exchange capacity increased by 9.22%, and soil pH value decreased by 13.33%. *In-situ* passivation of biochar could effectively reduce Cd bioavailability in Cd-contaminated paddy soil and improve the ecological restoration level.

Keywords: Cd-polluted rice field; *in situ* passivation; Cd morphological transformation; biochar; mining area

矿产资源是人类经济社会发展的重要物质基础,而矿产资源的开采过程易导致重金属污染物在土壤环境介质中迁移^[1],对矿区生态环境及周边农田土壤造成直接或间接污染危害,通过食物链对人体健康造成严重威胁,甚至这种影响是多层次立体的,其会改变区域水系结构、破坏动植物区系、引发一系列社会经济与生态环境问题^[2]。同时土壤重金属污染本身具有滞后性、隐蔽性、积累性以及不可逆性等特点^[3],伴生矿金属元素成分复杂,使得矿区土壤的重金属污染具有污染程度高、多金属复合污染突出等特点,导致了矿区周边土壤重金属修复难度和成本增加,矿产资源开发引发的周边农田重金属污染已成为环境与发展面临的社会焦点问题。因此有效治理矿区周边稻田土壤重金属污染,对于稳定社会经济发展、保护人体健康、保障国家粮食安全具有极其重要的作用。

矿区重金属污染的农田治理目前主要有钝化、避害和净化等手段,包括物理、化学、生物和生态治理技术^[4]。施用重金属土壤改良剂可以改善土壤质量^[5],促进重金属离子与土壤其他组分的共沉淀^[6],或者通过增加吸附点位等过程来降低重金属的生物有效性^[7]。大量研究表明,在土壤改良修复过程中,科学合理应用土壤改良剂,可以有效修复土壤重金属污染,改善土壤质量和缓解土壤退化^[8-10]。土壤改良剂具有的简便、高效、经济、安全,以及可实现生产与修复同步进行等优点,使其成为矿区周边农田镉污染土壤修复改良常用的技术之一。因此,利用土壤改良剂来降低土壤重金属向食物链转移污染风险是矿区周边农田治理的重要途径。无机化学钝化技术是传统重金属土壤修复过程中的主要手段,修复土壤的效果明显,但其本身没有任何养分,且在修复过程中会改

变土壤理化性质,破坏土壤结构,当外界环境改变时其时效性和稳定性差,因此存在诸多隐患。

植物源的生态治理手段有利于土壤质量与土壤修复并重。生物炭是环境与农业生产领域的热点,生物炭具有多孔性、比表面积较大、碳含量高、在土壤中存留时间长的特征,能有效提高土壤肥力,通过静电吸引、离子交换、络合、沉淀、还原等作用吸附、结合土壤中的重金属离子,将重金属从无机态转化为有机态,降低重金属的活性及生物可利用性^[11],降低土壤中重金属有效性^[12]。生物炭在矿区重金属超标稻田生态治理方面具有巨大的潜力和积极的作用。南方喀斯特矿区Cd污染稻田生物炭原位钝化及Cd形态转化有待深入研究。课题组前期研究发现,有机物料蚕沙与海泡石联合施用对矿区重金属Cd污染稻田土壤的生态修复有较好的应用效果^[13]。在前期试验基础上,以农田矿区周边稻田土壤Cd生物有效性和土壤Cd形态为研究对象,通过施用生物炭原位钝化Cd污染稻田,探究生物炭对土壤pH、阳离子交换量、有机质含量、Cd有效态的影响,分析生物炭生态转化稻田土壤的Cd生物有效性和土壤Cd形态,以期为矿区Cd污染稻田原位治理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验地概况

试验于2019—2020年在广西桂平某矿区周边的受污染农田(23°26'N, 109°48'E)进行。试验地属于大陆性亚热带季风气候,气候温和,平均年气温21.5℃,相对湿度80%,平均降雨量726.6mm,无霜期在340d左右,耕作层厚度约为20cm,犁底层厚度约为10cm。土壤基本性质:pH值5.24,有机质51.25g·kg⁻¹,阳离子交换量21.6cmol·kg⁻¹,全量Cd 0.837

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.2 试验材料

供试水稻为当地常规籼稻品种百香139,属感温型籼稻,分蘖力强,籽粒饱满,结实率高。供试生物炭(天辰净化活性炭有限公司)原材料为玉米秸秆,生物炭呈黑色粉末状,粒径约0.15 mm,pH值10.4,碳化温度为500~600 °C,比表面积 $1\,000\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,有机碳含量75%,水分10%,灰分15%,全量Cd $0.006\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。海泡石为改性海泡石土壤调理剂(添加碳酸钙、硫酸钙等钙盐和氢氧化镁等辅助材料,湘潭源远海泡石材料公司),呈粉末状,粒径小于0.1 mm,pH值12.76,全量Cd $0.03\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.3 试验设计和田间管理

试验稻田四周砌有水泥墙,各小区之间用聚乙烯膜覆盖的泥巴埂分隔(埋深20 cm、埂高15 cm)以进行水田分区,每个小区面积约为 166 m^2 。试验设置3种处理:BC1为海泡石处理,BC2为生物炭处理,BC3为对照(未添加改良剂)处理。修复材料施用情况:BC1处理小区海泡石用量为120 kg,BC2处理小区生物炭用量为120 kg。稻田施肥情况:基肥为复合肥 $225\text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$;移栽7 d后施返青肥,尿素 $225\text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$;15 d后施复合肥 $300\text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。匀田时人工将改良剂和肥料均匀抛撒在小区范围内,通过小型耕作机反复耕作使其与耕作层土壤混合均匀,然后平整地块,老化养护14 d。水稻移栽的株距为12 cm、行距为24 cm,每穴4苗。其他的田间管理措施与当地的常规操作相同。

1.4 样品采集与处理

在收获期采用五点取样法(4个顶点和中心点)采集不同处理的土壤和植株样品。将整株水稻连根挖起,抖动水稻根系的土壤以获得水稻根际土壤。土壤样品经风干后剔除植物根系等杂质,磨碎过20目和100目筛,编号分类保存备用。

1.5 指标测定

1.5.1 稻田土壤Cd生物有效性测定

DGT装置及操作方法由英国DGT研究有限公司提供,具体操作步骤:称取60 g土壤于样品瓶中,将土壤润湿使土壤含水率达到最大持水量的60%,培养48 h,继续增加水直到土壤最大持水量的100%,24 h后将样品瓶中的土壤平整均匀地转移到塑料培养皿中,将DGT装置小心放在土壤上,确保过滤薄膜与土壤表面完全接触,持续24 h,随后将DGT装置用超纯水洗涤干净,取下装置里的Chelex吸附膜用1 mL的

HNO_3 溶液($1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)洗脱,静置24 h后取出吸附膜。同时在 $3\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下获取相应土壤溶液,并用少量浓 HNO_3 酸化,稀释待测,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, ICAPQc, Thermo Fisher Scientific, 德国)测定提取液中Cd浓度。利用公式计算DGT测量的Cd浓度(C_{DGT}):

$$\text{吸附膜上Cd的吸附量: } M = C_e(V_e + V_{\text{gel}})f_e$$

$$\text{DGT有效浓度: } C_{\text{DGT}} = M \cdot \Delta g / D \cdot t \cdot A$$

式中: C_e 为洗脱液中目标物的浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; V_e 为所用洗脱液体积,mL; V_{gel} 为吸附膜的有效体积,0.15 mL; f_e 为Cd的洗脱效率,%; g 为材料扩散层厚度,包括扩散膜厚度和滤膜厚度,cm; D 为Cd在扩散层中的扩散系数; t 为DGT的放置时长,s; A 为DGT装置的采窗口面积, cm^2 。

1.5.2 土壤样品分析

土壤总Cd采用《土壤质量铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141—1997)中的方法测定。土壤有效Cd采用《土壤8种有效元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 804—2016)中的方法测定。土壤有机质采用《土壤检测 第6部分:土壤有机质测定》(NY/T 1121.6—2006)中的方法测定。土壤阳离子交换量(CEC)采用《森林土壤 土壤阳离子交换量的测定》(LY/T 1234—1999)中的方法测定。土壤各Cd形态采用BCR法提取,原子吸收光谱仪测定。土壤的pH值采用1:2.5($m:V$)土水比浸提法测定。

1.6 统计分析

使用Excel 2010软件对数据进行前期整理和制图。利用SPSS 19.0软件对数据进行分析,利用单因素方差分析对不同处理间数据的差异显著性进行检验,利用GraphPad Prism 8.0软件制图。

2 结果与分析

2.1 生物炭原位钝化对水稻根际土壤Cd形态的影响

各处理对水稻收获期根际土壤Cd形态分级的影响如图1所示。结果表明,收获期根际土壤中的Cd主要以可交换态和可还原态的形式存在,BC1、BC2、BC3土壤中两种形态Cd占比之和分别为76.86%、77.94%、80.86%,其中可还原态明显高于可交换态,而可氧化态和残渣态占比较小。BC1、BC2与BC3相比,Cd的可交换态分别降低了20.05%、7.00%,Cd的可还原态分别升高了6.06%和降低了1.14%,Cd的可氧化态分别升高了42.66%、0.43%,Cd的残渣态分别

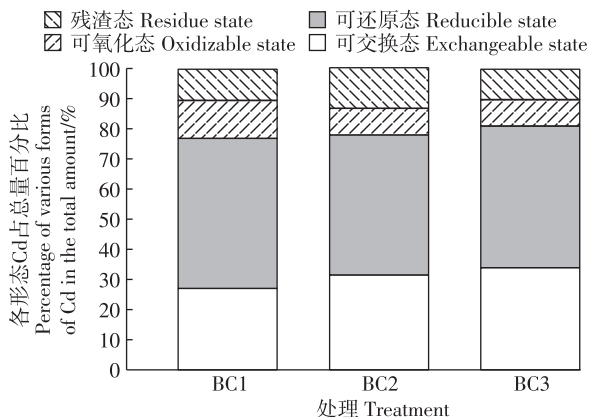


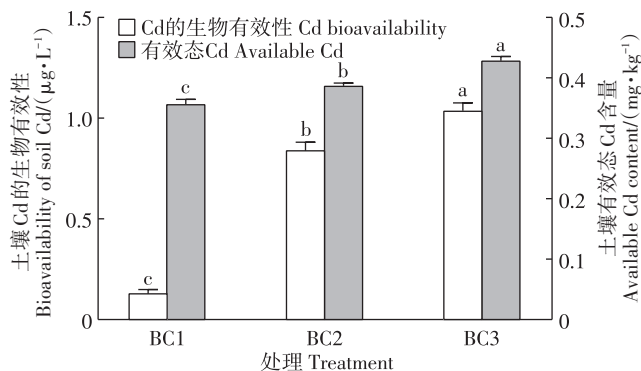
图1 水稻收获期根际土壤Cd形态分级

Figure 1 Cd morphological classification of rhizosphere soil during rice harvest

升高了2.38%、27.84%。其中BC2处理Cd的残渣态占比明显提高,Cd的可交换态占比小幅下降;BC1处理Cd的可交换态占比显著下降,Cd的可氧化态占比明显提高。

2.2 生物炭原位钝化对水稻根际土壤Cd生物有效性的影响

土壤重金属生物有效性不仅能反映植物对土壤的敏感性,还可以作为衡量土壤生态功能的重要指标。利用DGT技术研究重金属Cd的生物有效性可以科学评估重金属对土壤生态环境的潜在风险及其对人体健康的影响。比较不同处理下DGT吸附膜(24 h内)吸附的Cd总量,测定提取液中的Cd浓度,测定结果表明土壤中重金属Cd被植物吸收利用的主要活性成分含量。由图2中土壤Cd的生物有效性数据可



不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。

Different lowercase letters indicated significant difference among treatments ($P<0.05$).

图2 水稻收获期根际土壤Cd生物有效性和有效态Cd含量

Figure 2 Cd bioavailability and available Cd content in rhizosphere soil during rice harvest

知:与BC3相比,BC1、BC2土壤Cd生物有效性分别显著下降了86.93%、40.90%,BC1的土壤Cd生物有效性比BC2的土壤Cd生物有效性显著降低了83.90%。由图2中有效态Cd含量数据可知,土壤的有效态Cd含量排序为BC1<BC2<BC3,BC1、BC2土壤的有效态Cd含量与BC3相比,分别显著降低了16.74%、9.53%,BC1的土壤有效态Cd含量比BC2的土壤有效态Cd含量显著降低了7.73%。生物炭和海泡石都可以降低土壤中有效态Cd的含量,并且海泡石的效果好于生物炭。通过分析Cd生物有效性的数据和土壤有效态Cd含量的数据可知,有效态Cd和Cd生物有效性成正比关系,即随着有效态Cd含量的降低,土壤Cd的生物有效性也会相应降低。

2.3 生物炭原位钝化对Cd污染稻田土壤质量的影响

2.3.1 对土壤有机质的影响

从表1可以看出,同BC3相比,BC1、BC2处理收获期土壤有机质含量都有一定提升,分别增加了3.66%、6.75%,土壤有机质含量的排序为BC2>BC1>BC3,BC2处理的土壤有机质含量较BC1提高了2.95%,说明生物炭处理对水稻收获期土壤有机质含量的提升作用优于海泡石处理。

2.3.2 对土壤阳离子交换量的影响

从表1可以看出,各处理中,土壤阳离子交换量的排序为BC2>BC3>BC1,其中BC1与BC3相比阳离子交换量下降幅度较小,降低了0.72%;BC2与BC3相比阳离子交换量有显著提高,提高了8.44%。BC2与BC1相比,阳离子交换量提高了9.22%。以上结果说明海泡石处理对降低水稻收获期土壤阳离子交换量影响较小,生物炭处理会显著提高水稻收获期土壤阳离子交换量。

2.3.3 对土壤pH的影响

从表1可以看出,土壤pH值的排序为BC1>BC2>BC3,同BC3相比,BC1、BC2处理的收获期土壤pH值都有一定提升,土壤pH提升幅度分别为23.95%、7.44%;与BC1处理相比,BC2处理的土壤pH值降低了13.33%,说明海泡石处理对水稻收获期土壤pH值的提升作用显著大于生物炭处理。

2.4 稻田土壤Cd形态与土壤质量性状相关性

土壤Cd形态与土壤理化性质的相关性分析见表2。试验中水稻百香139根际土壤的可交换态Cd与土壤pH值呈极显著负相关($P<0.01$),与有机质呈负相关,与阳离子交换量呈正相关;土壤中的可还原态Cd与土壤pH值呈正相关,与有机质呈负相关,与阳离子

表1 生物炭原位钝化对土壤理化性质的影响

Table 1 Effects of soil *in-situ* passivation by biochar on physical and chemical properties

处理 Treatment	有机质 Organic matter/(g·kg ⁻¹)	阳离子交换量 CEC/(cmol·kg ⁻¹)	pH 值 pH value
BC1	59.47±1.40b	23.53±0.59b	7.35±0.06a
BC2	61.23±1.12a	25.70±0.60a	6.37±0.05b
BC3	57.37±0.15c	23.70±0.67b	5.93±0.06c

注:不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。

Note: Different lowercase letters indicate significant difference among treatments ($P<0.05$).

交换量呈正相关;土壤中的可氧化态Cd与土壤pH值呈正相关,与有机质呈负相关,与阳离子交换量呈负相关;土壤中的残渣态Cd与土壤pH值呈负相关,与有机质呈正相关,与阳离子交换量呈正相关。

2.5 稻田土壤Cd生物有效性与土壤理化性质的相关性

土壤Cd生物有效性与土壤理化性质的相关性分析结果见表3。试验中水稻百香139根际土壤Cd生物有效性与土壤pH值呈极显著负相关($P<0.01$),与有机质呈负相关,与阳离子交换量呈正相关;土壤pH值与土壤有机质呈正相关,与阳离子交换量呈负相关;土壤有机质与阳离子交换量呈极显著正相关($P<0.01$)。

3 讨论

3.1 生物炭对矿区Cd污染稻田Cd形态转化的影响

生物炭对重金属Cd具有较高的亲和性,它通过离子交换、专性吸附、静电吸附等方式影响重金属Cd的赋存形态^[14-15]。本研究的玉米秸秆生物炭是碱性

材料,微孔结构丰富,吸附能力强,同时其灰分元素(Mg、Ca、K)呈可溶态,可增加酸性土壤的盐基饱和度,有助于降低土壤氢离子及交换性铝的浓度,本研究结果与王振^[16]的试验结果较为一致。此外本试验数据表明,生物炭影响矿区Cd污染稻田水稻根际土壤的Cd形态比率,矿区Cd污染稻田土壤中Cd的主要赋存形态是可交换态和可还原态,可还原态占比最多,可交换态其次,而可氧化态和残渣态占比最少。施加生物炭有助于降低可交换态Cd含量占比,增加残渣态Cd含量占比,使土壤中Cd的形态由可交换态向残渣态转变。生物炭的施用降低了植物易吸收态Cd含量,残渣态Cd稳定性很强,难以被植物吸收^[17-18]。因此生物炭的施用能更好地促进有效态Cd向更稳定的残渣态Cd转化。

3.2 生物炭对矿区Cd污染稻田生物有效性的影响

土壤中施用生物炭可改善土壤理化性质及土壤中Cd的化学形态,有效钝化土壤中的Cd^[19-20]。生物炭具有优良的控释吸附能力,可有效增加土壤养分的固持能力。生物炭表面有丰富的活性官能团(烷氧基、硅氧基、胺基、氨基、羧基等)可与Cd发生络合反应,使生物炭基肥对土壤中的Cd发挥稳定化作用^[21]。本研究结果显示,施用生物炭使得矿区土壤Cd生物有效性显著下降了40.90%,同时使土壤有效态Cd含量降低了9.53%。这可能与生物炭减少H⁺和Cd²⁺之间对土壤吸附点位的竞争,大量水解态Cd²⁺更易被土壤吸收,增加Cd(OH)₂的沉淀相关^[22-23]。同时,生物炭使Cd²⁺形成CdCO₃沉淀,改变了土壤中Cd的有效

表2 土壤Cd形态与土壤理化性质的相关性

Table 2 Correlation between soil Cd forms and soil physical and chemical properties

项目 Item	可交换态Cd Exchangeable Cd	可还原态Cd Reducible Cd	可氧化态Cd Oxidized Cd	残渣态Cd Residual Cd
土壤pH值Soil pH	-0.835**	0.107	0.504	-0.134
有机质Organic matter	-0.004	-0.960	-0.480	0.333
阳离子交换量Cation exchange capacity	0.247	0.037	-0.481	0.394

注:*表示 $P<0.05$;**表示 $P<0.01$ 。下同。

Note:* means $P<0.05$; ** means $P<0.01$. The same below.

表3 土壤Cd生物有效性与土壤理化性质的相关性

Table 3 Correlation between soil Cd bioavailability and soil physicochemical properties

项目 Item	Cd生物有效性 Cd Bioavailability	土壤pH值 Soil pH	有机质 Organic matter	阳离子交换量 Cation exchange capacity
Cd生物有效性Cd bioavailability	1	-0.864**	-0.390	0.080
土壤pH值Soil pH		1	0.224	-0.314
有机质Organic matter			1	0.721**
阳离子交换量Cation exchange capacity				1

性^[24]。而且本试验施用的生物炭会提高土壤的pH,前人试验表明,土壤有效态Cd含量与土壤pH呈负相关关系^[25-26]。施用生物炭提高了土壤有机质含量,有机质能提供更多的Cd络合位点,并且形成高稳性络合物^[27],从而有利于降低土壤中Cd的生物有效性。因此生物炭可通过调节土壤理化性质或经过沉淀、吸附、络合、氧化-还原等一系列反应,从而降低Cd在土壤中的可移动性和生物有效性,达到修复矿区周边污染土壤的目的。

3.3 生物炭对矿区Cd污染稻田土壤质量的影响

土壤有机质是土壤肥力的重要指标之一。本研究表明,施用生物炭能显著提高土壤有机质含量,这与段春燕等^[28]的研究结果一致,生物炭有机碳含量高,因此可提高土壤碳源数量并改善土壤环境。本研究结果表明,生物炭能显著提高土壤pH,其原因是生物炭含有一COO⁻和一O⁻碱性基团,它们对pH具有很强的缓冲能力,Na⁺、Si⁴⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺在热解过程中转化成氧化物或碳酸盐与土壤中的Al³⁺和H⁺反应,土壤pH与土壤中Al³⁺呈负相关性^[29],最终使得土壤pH升高。此外土壤阳离子交换量是评价土壤保肥能力的重要指标之一。本研究表明,生物炭显著提高了土壤阳离子交换量,这与生物炭表面具有的丰富的含氧官能团与H⁺水解活性铝,及其可通过羧基官能团吸附碱基离子有关,进而使土壤胶体可变负电荷增加或可变正电荷减少,从而使土壤胶体有效负电荷密度增加,提升土壤阳离子交换能力^[30]。

4 结论

(1)生物炭投入可以使稻田土壤中其他形态的Cd向稳定性较强的残渣态Cd转化,残渣态Cd占比提高了27.84%。

(2)生物炭使水稻收获期根际土壤Cd生物有效性降低40.90%,同步使土壤有效态Cd含量降低9.53%。

(3)生物炭可提高阳离子交换量和土壤pH值,增加土壤有机质含量,提升生态修复水平。

参考文献:

[1] 陈红丹,郝喆,陈娜,等. 降雨条件下植物修复分层尾矿土壤重金属迁移的模拟分析[J]. 有色金属科学与工程, 2022, 13(4): 126-134. CHEN H D, HAO Z, CHEN N, et al. Simulation experiment analysis of heavy metal migration in layered tailings soil by phytoremediation under rainfall conditions[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*,

2022, 13(4): 126-134.

- [2] 同晓强,李汉杰,周辉,等. 农田土壤重金属污染的危害及修复技术[J]. 南方农业, 2022, 16(2): 24-26. YAN X Q, LI H J, ZHOU H, et al. Damage and remediation technology of heavy metal pollution in farmland soil[J]. *South China Agriculture*, 2022, 16(2): 24-26.
- [3] 程贤达,孙建伟,贾煦,等. 河南栾川县钼矿区周边农田土壤重金属污染特征与健康风险评估[J]. 中国地质, 2023, 50(6): 1871-1886. CHENG X D, SUN J W, JIA X, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in farmland soil around the molybdenum mining area in Luanchuan, Henan Province[J]. *Geology in China*, 2023, 50(6): 1871-1886.
- [4] GUO G L, ZHOU Q X, MA L Q. Availability and assessment of fixing additives for the *in situ* remediation of heavy metal contaminated soils: a review[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, 116(1): 513-528.
- [5] 曾晓舵,王向琴,涂新红,等. 农田土壤重金属污染阻控技术研究进展[J]. 生态环境学报, 2019, 28(9): 1900-1906. ZENG X D, WANG X Q, TU X H, et al. Research progress on speciation and physiological control of heavy metal in soil-plant system[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(9): 1900-1906.
- [6] 孙文君,袁兴超,李祖然,等. 三种钝化剂对镉铅污染农田的钝化修复效应研究[J]. 草地学报, 2023, 31(2): 596-608. SUN W J, YUAN X C, LI Z R, et al. Passivated remediation effects of lime, sepiolite and biochar on cadmium-lead contaminated cropland around a lead-zinc mine in Yunnan Province[J]. *Acta Agrestia Sinica*, 2019, 31(2): 596-608.
- [7] 刘杰堪. 镉的毒性和毒理学研究进展[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 1998, 16(1): 4-6. LIU J K. Research progress on toxicity and toxicology of cadmium[J]. *Chinese Journal of Industrial Hygiene and Occupational Diseases*, 1998, 16(1): 4-6.
- [8] 吕华东,田俊,林仲,等. 镉污染对居民健康影响及因素分析[J]. 中国预防医学杂志, 2004, 5(2): 84-86. LÜ H D, TIAN J, LIN Z, et al. Influence of cadmium pollution to health of residents[J]. *Chinese Preventive Medicine*, 2004, 5(2): 84-86.
- [9] ZHAI L M, LIAO X Y, CHEN T B, et al. Regional assessment of cadmium pollution in agricultural lands and the potential health risk related to intensive mining activities: a case study in Chenzhou City, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(6): 696-703.
- [10] 张文丽,姚丹成,孙嘉龙,等. 镉污染区污染现状及人群尿镉含量调查[J]. 中国工业医学杂志, 2014, 27(4): 261-263. ZHANG W L, YAO D C, SUN J L, et al. Survey on present status of cadmium pollution and urinary cadmium level in cadmium pollution area[J]. *Chinese Journal of Industrial Medicine*, 2014, 27(4): 261-263.
- [11] 邵佳,赵远来,冯琰玉,等. 生物炭对长期铅镉复合污染土壤微生物群落丰度及活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(1): 66-74. SHAO J, ZHAO Y L, FENG Y Y, et al. Effects of biochar on microbial community abundance and activity in long-term Pb and Cd contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(1): 66-74.
- [12] HE L, ZHONG H, LIU G, et al. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: mechanisms, potential risks and applications

- in China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252(Pt A): 846–855.
- [13] 刘顺翔, 胡钧铭, 吴昊, 等. 蚕沙与海泡石联合施用对水稻根际土壤Cd生物有效性及籽粒Cd富集的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(8): 1686–1695. LIU S A, HU J M, WU H, et al. Effects of the combined application of silkworm excrement and sepiolite on Cd bioavailability in rhizosphere soil and Cd accumulation in grains of rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(8): 1686–1695.
- [14] 邓永玺, 赵少婷, 曹阳, 等. 添加生物炭对土壤镉形态和小白菜镉吸收的影响[J]. 陕西农业科学, 2023, 69(1): 45–50. DENG Y X, ZHAO S T, CAO Y, et al. Effects of biochar addition on soil cadmium speciation in soil and cadmium uptake in Chinese cabbage[J]. *Shaanxi Journal of Agricultural Sciences*, 2023, 69(1): 45–50.
- [15] 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, 1979, 19(1): 81–86. LIAO M, HUANG C Y, XIE Z M. Effect of pH on transport and transformation of cadmium in soil–water system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1979, 19(1): 81–86.
- [16] 王振. 牛粪与秸秆配施对土壤中镉形态的影响[J]. 中国畜牧业, 2023(10): 42–43. WANG Z. Effects of combined application of cow manure and straw on cadmium morphology in soil[J]. *China Animal Industry*, 2023(10): 42–43.
- [17] 陈茂林. 城市污泥中重金属元素形态及生物可利用性研究[D]. 南京: 河海大学, 2005. CHEN M L. Study on fraction and bioavailability of heavy metal elements in sewage sludges[D]. Nanjing: Hohai University, 2005.
- [18] 刘晶晶, 杨兴, 陆扣萍, 等. 生物质炭对土壤重金属形态转化及其有效性的影响[J]. 环境科学学报, 2015, 35(11): 3679–3687. LIU J J, YANG X, LU K P, et al. Effect of bamboo and rice straw biochars on the transformation and bioavailability of heavy metals in soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(11): 3679–3687.
- [19] 刘廷国, 单润, 杜春景, 等. 微波辅助合成苯乙烯-马来酸酐交替共聚物[J]. 池州学院学报, 2022, 36(3): 5–9. LIU T G, SHAN R, DU C J, et al. Microwave-assisted synthesis of styrene and maleic anhydride alternating copolymer[J]. *Journal of Chizhou University*, 2022, 36(3): 5–9.
- [20] 柳萌, 何斌, 赵鹏, 等. 生物炭吸附聚谷氨酸对豫南酸性农田作物生长的影响[J]. 河南农业大学学报, 2021, 55(6): 1134–1141. LIU M, HE B, ZHAO P, et al. Effects of biochar adsorption polyglutamic acid on crop growth in acidic farmland in southern Henan[J]. *Journal of Henan Agricultural University*, 2021, 55(6): 1134–1141.
- [21] TESSIER A, CAMBELL P, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844–851.
- [22] CUI H B, LI H T, ZHANG S W, et al. Bioavailability and mobility of copper and cadmium in polluted soil after phytostabilization using different plants aided by limestone[J]. *Chemosphere*, 2020, 242: 125252.
- [23] SHAHEEN S M, RINKLEBE J. Impact of emerging and low cost alternative amendments on the (im)mobilization and phytoavailability of Cd and Pb in a contaminated floodplain soil[J]. *Ecological Engineering*, 2015, 74: 319–326.
- [24] MULLIGAN C N, YONG R N, GIBBS B F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation[J]. *Engineering Geology*, 2001, 60(1/2/3/4): 193–207.
- [25] 董霞, 李虹呈, 陈齐, 等. 石灰、硅钙镁改良剂对不同土壤-水稻系统Cd吸收累积的影响[J]. 环境化学, 2019, 38(6): 1298–1306. DONG X, LI H C, CHEN Q, et al. Effects of lime, silicon–calcium–magnesium amendments on Cd absorption and accumulation in different soil–rice systems[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(6): 1298–1306.
- [26] 文炯, 李祖胜, 许望龙, 等. 生石灰和钙镁磷肥对晚稻生长及稻米镉含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(11): 2496–2502. WEN J, LI Z S, XU W L, et al. Effects of quicklime and calcium magnesium phosphate application on late-season rice growth and grain cadmium uptake[J]. *Journal of Agro-Environmental Sciences*, 2019, 38(11): 2496–2502.
- [27] 熊雄, 李艳霞, 韩杰, 等. 堆肥腐殖质的形成和变化及其对重金属有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6): 2137–2142. XIONG X, LI Y X, HAN J, et al. Formation and transformation of humus in composting and its impacts on bioavailability of toxic metals [J]. *Journal of Agro-Environmental Sciences*, 2008, 27(6): 2137–2142.
- [28] 段春燕, 沈育伊, 徐广平, 等. 桉树枝条生物炭输入对桂北桉树人工林酸化土壤的作用效果[J]. 环境科学, 2020, 41(9): 4234–4245. DUAN C Y, SHEN Y Y, XU G P, et al. Effects of *Eucalyptus* branches biochar application on soil physicochemical properties of acidified soil in a *Eucalyptus* plantation in northern Guangxi[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(9): 4234–4245.
- [29] ENDERS A, HANLEY K, WHITMAN T. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114: 644–653.
- [30] LI J Y, WANG N, XU R K, et al. Potential of industrial byproducts in ameliorating acidity and aluminum toxicity of soils under tea plantation[J]. *Pedosphere*, 2010, 20(5): 645–654.

(责任编辑:李丹)