

生物炭对水稻—再生稻体系吸收土壤中Cd和Pb的影响

李荭荭^{1,2}, 李洲³, 陈春乐^{2,4}, 田甜^{2,4}, 陈丽玲¹, 王果²

(1. 闽南师范大学历史地理学院, 福建 漳州 363000; 2. 福建农林大学资源与环境学院, 福州 350002; 3. 福建农林大学作物科学学院, 福州 350002; 4. 三明学院资源与化工学院, 福建 三明 365004)

摘要: 以矿区周边Cd—Pb复合污染的农田土壤为供试材料, 设置0、2.5%和5% (w/w) 3个生物炭添加处理, 通过盆栽试验探讨生物炭对再生稻吸收土壤中Cd和Pb的影响。结果表明, 生物炭施加提高土壤pH和有机质含量, 使Cd和Pb从移动性较强的弱酸提取态转化为较稳定的可还原态, 且土壤CaCl₂提取的有效态Cd和Pb含量分别降低33.23%~53.23%和66.52%~91.45%。同时, 生物炭抑制Cd在头季和再生季水稻叶到糙米中的迁移, 降低Pb从茎到叶和糙米的迁移, 从而减少Cd和Pb在糙米中的累积; 在5%生物炭处理下, 再生季糙米Cd含量为0.15 mg/kg, 低于食品安全国家标准限量值(0.2 mg/kg); Pb含量比对照处理降低68.18%。此外, 再生季糙米中Cd和Pb含量低于头季稻糙米中相应的含量。因此, 生物炭可以抑制Cd和Pb在再生稻体内的累积, 降低糙米的重金属污染风险。

关键词: 再生稻; 生物炭; 镉; 铅; 迁移

中图分类号: X53; S511

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2020)02-0378-07

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2020.02.054

Effects of Biochar on the Uptake of Cd and Pb from Soil by Rice-Ratoon System

LI Honghong^{1,2}, LI Zhou³, CHEN Chunle^{2,4}, TIAN Tian^{2,4}, CHEN Lilin¹, WANG Guo²

(1. School of History and Geography, Minnan Normal University, Zhangzhou, Fujian 363000;

2. College of Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002;

3. College of Crop Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002;

4. School of Resources and Chemical Engineering, Sanming University, Sanming, Fujian 365004)

Abstract: A pot experiment was conducted with three levels of biochar addition (0, 2.5% and 5% (w/w)), to investigate the effect of biochar on the uptake of Cd and Pb by ratoon rice (*Oryza sativa* L.). The results indicated that biochar addition decreased the accumulation of Cd and Pb both in the main crop and ratoon crop. This could attribute to the following reasons: Biochar addition increased the soil pH and the content of soil organic matter, which consequently promoted Cd and Pb transformation from acid soluble fraction to reducible fraction. The CaCl₂-extraction Cd and Pb concentrations were also reduced in soil, resulting in the decreased uptake of Cd and Pb by rice root. Biochar addition decreased the transfer factors (TF) of Cd from leaf to brown rice both at main crop and ratoon crop, and also reduced the $TF_{\text{stem-leaf}}$ and $TF_{\text{stem-rice}}$ of Pb; therefore, the concentrations of Cd and Pb in brown rice were decreased. The Cd content in brown rice was 0.15 mg/kg in ratoon crop with 5% biochar addition, which was below the hygienic standard for rice in China (0.2 mg/kg). And 5% biochar addition reduced Pb concentration in brown rice of ratoon crop by 68.18% compared with the control. What is more, this research also found that Cd and Pb concentrations in brown rice of ratoon crop were lower than those in the main crop. In a word, biochar addition could reduce the Cd and Pb transfer from soil to ratoon rice.

Keywords: ratoon rice; biochar; cadmium; lead; transfer

收稿日期: 2019-08-09

资助项目: 国家自然科学基金项目“促进海峡两岸科技合作联合基金”(U1305232); 闽南师范大学校长基金项目(KJ18003); 福建省自然科学基金项目(2018J05070); 福建省中青年骨干教师教育科研项目(JAT170542, JAT170548)

第一作者: 李荭荭(1990—), 女, 讲师, 博士, 主要从事土壤污染生态研究。E-mail: 879428026@qq.com

通信作者: 王果(1957—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤污染生态研究。E-mail: 1400619353@qq.com

再生稻是通过一些栽培管理措施,使头季收割之后稻桩的腋芽重新萌发长成穗而再次收获一季的水稻,具有增加单位面积产量、节省劳动力和提高稻区经济效益等特点^[1-2]。随着再生稻栽培技术的发展,再生季的水稻产量甚至高达 7.5 t/hm²^[3]。再生稻主要是在我国南方种植一季稻热量过剩,而两季稻热量不足的地区种植,在福建、江西、四川、广西、云南等多省份均有种植^[2-3]。而南方土壤多为酸性土壤,重金属离子在酸性土壤中的移动性较强;《全国土壤污染状况调查公报》^[4]指出我国南方土壤污染重于北方,且其中镉、汞、砷和铅 4 种重金属元素含量分别呈现为从西北到东南、从东北到西南逐渐升高的态势。因此,适合再生稻生长的地区可能存在重金属污染;导致重金属元素可能进入到再生稻体内,而目前尚无关于重金属离子在再稻体内分布特征的研究。

镉(Cd)和铅(Pb)均为难降解的有毒有害重金属元素,通过生物富集,对人体的健康风险产生危害^[5]。人类的一些开采活动会导致 Cd 和 Pb 进入到土壤造成污染,《全国土壤污染状况调查公报》^[4]的调查结果中显示 Cd 和 Pb 的超标率分别为 7.0% 和 1.5%,且 Cd 是所调查的 8 种无机污染物中的超标最严重的元素。相对于其他重金属而言,Cd 较易在植物体内富集累积^[6]。在污染土壤中往往同时存在 2 种或 2 种以上的重金属超标,因此对重金属复合污染土壤的修复工作迫在眉睫。

生物炭是生物质材料在限氧条件下,经过高温(350~700 °C)热解而产生的富炭物^[7]。近年来生物炭在多领域被广泛应用,包括肥料、能源、吸附剂以及在全球碳循环中作为地球的碳库等^[8-11]。由于生物炭具有巨大的比表面积、多孔结构、较多的碱性官能团以及丰富的矿质元素含量,具有较强的吸附能力^[12-13]。生物炭主要通过离子交换、络合作用以及表面吸附等方式对溶液中的重金属离子进行吸附^[14]。在 600 °C 条件下制备的水花生生物炭对溶液中 Pb²⁺ 的吸附量达到 257.1 mg/kg,是相同条件下活性炭的 5.3 倍^[15]。不同生物质材料热解的生物炭对 Cd 和 Pb 的吸附量不同,畜禽粪便生物炭对 Cd 和 Pb 的吸附量可达 0.28~1.11 mmol/g,植物残渣热解的生物炭对 Cd 和 Pb 的吸附量大致为 0.004~0.66 mmol/g^[16-18]。另外,生物炭施加到土壤中,有效降低 Cd 和 Pb 在土壤中的有效性,从而减少其进入到作物体内,达到土壤重金属钝化效果^[19-20]。因此,本研究以生物炭为钝化材料,分析生物炭对再生稻吸收累积土壤中 Cd 和 Pb 的影响。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自福建省三明市某矿区周边的农田

土壤。将农田表层 0—20 cm 的土壤取回室内,经风干、捣碎、过 1 cm 筛之后备用。土壤理化性质采用《土壤农化分析》中的方法^[21]进行分析,土壤 pH 为 6.05,有机质含量为 21.86 g/kg,阳离子交换量为 17.0 cmol⁺/kg,土壤 Cd 和 Pb 含量分别为 5.88,1 602 mg/kg。本研究所采用的生物炭为水稻秸秆生物炭,将未受污染的水稻秸秆晒干剪成 1 cm 左右的碎片,在灰分炉内以 500 °C 热解 2 h,待冷却之后,将生物炭取出,整个过程在通氮气条件下进行。生物炭的 pH 为 10.02;BET 比表面积为 18.64 m²/g;氯含量为 1.67 g/kg;C、N 和 S 含量分别为 46.65%,1.16% 和 0.14%;其表面官能团见图 1。试验的水稻品种为“东联 5 号”常规稻品种。

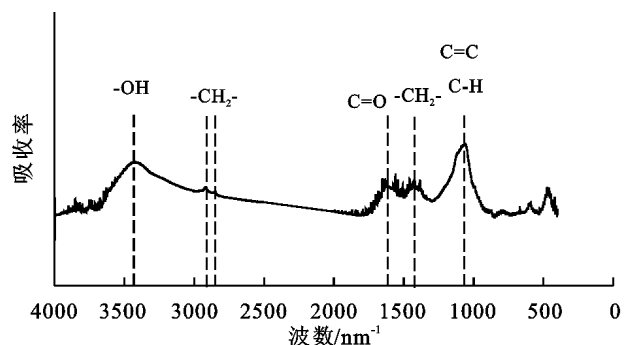


图 1 生物炭的 FTIR 图谱

1.2 盆栽试验设计

盆栽试验于 2017 年 4—11 月在福建农林大学博学院盆栽房内进行。在风干的土壤中添加 3 个水平的生物炭,分别为 0(CK),2.5%(B1)和 5.0%(B2)(w/w),每个处理设置 3 个重复。在自然条件下,稳定 2 年之后用于本次盆栽试验。每盆土壤 3.5 kg,分别与生物炭和底肥(2.1 g 尿素、1.2 g NH₄H₂PO₄ 和 2.1 g K₂SO₄)混合均匀,装入直径 20 cm、高 25 cm 的桶中。将水稻种子用 0.5% 的 NaClO 浸泡 15 min,洗净之后再进行催芽,将发芽的水稻种子移栽到育秧盘上进行育秧。育秧 25 天之后,于 5 月 12 日将水稻移栽到预先准备好的盆栽土壤中,每桶种植 2 株水稻。在头季水稻分蘖盛期,测定水稻高度和分蘖数。于 8 月 21 日在第 1 季水稻成熟时,采收头季水稻样品(包括水稻籽粒、茎和叶),同时留桩高度为 20 cm。于 11 月 2 日在第 2 季水稻成熟时,采收再生季水稻样品和土壤样品,植物样品分为籽粒、叶、茎、桩和根 5 个部位。在水稻分蘖期、孕穗期以及再生季分别进行追肥,整个盆栽过程保持 5 cm 的水层。

1.3 样品分析

将采收的头季和再生季水稻样品(根、桩、茎和叶)清洗干净后,用超纯水再次冲洗,放入烘箱在 105 °C

条件下杀青 30 min 后,在 70 ℃下烘干至恒重,再将其粉碎待用。水稻籽粒经晒干、去壳、粉碎,保存待用。植物样品中的 Cd 和 Pb 含量用 $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}_2$ 微波消解法进行消解。

采用 pH 计测定土壤 pH,土水比为 1 : 25(w/v);土壤可溶性有机碳(DOC)含量采用 TOC 分析仪(model 5000A; Shimadzu, Tokyo, Japan)测定,土水比为 1 : 25(w/v);土壤有机质采用重酸钾外加热法测定;土壤氮含量采用元素分析仪测定;土壤有效态 Cd 和 Pb 采用 0.1 mol/L CaCl_2 溶液和 DTPA 溶液(0.005 mol/L DTPA—0.1 mol/L TEA—0.01 mol/L CaCl_2 , pH 为 7.30)2 种方法浸提;土壤中 Cd 和 Pb 的形态采用 BCR 连续提取法^[22] 进行分析;植物和土壤中 Cd 和 Pb 含量采用感耦合等离子体质谱仪(ICP—MS, NexION 300X; Perkin Elmer, NY, USA)测定。

1.4 数据统计分析

采用 SPSS 13.0 软件进行统计分析,组间差异显著性分析采用 Duncan 分析;利用 Sigma Plot 12.5 软件进行绘图。

转移系数_{a-b}=b 部位重金属含量(mg/kg)/a 部

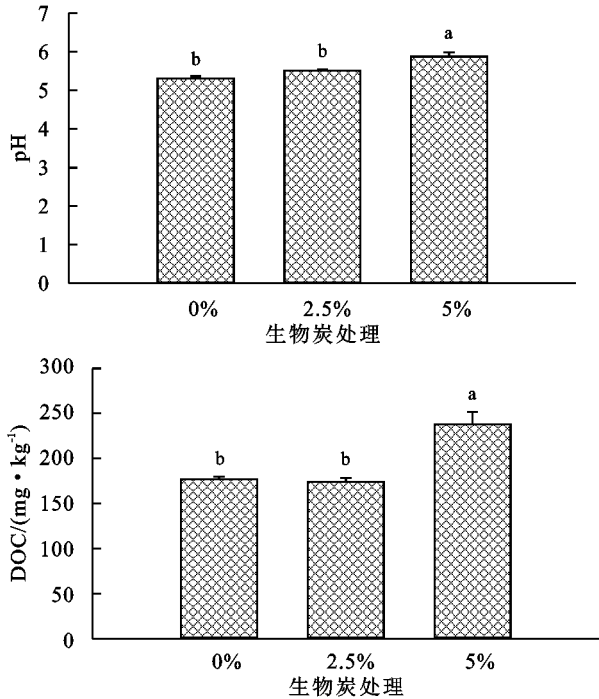


图 2 生物炭对土壤性质的影响

2.2 生物炭对土壤 Cd 和 Pb 有效性及其形态的影响

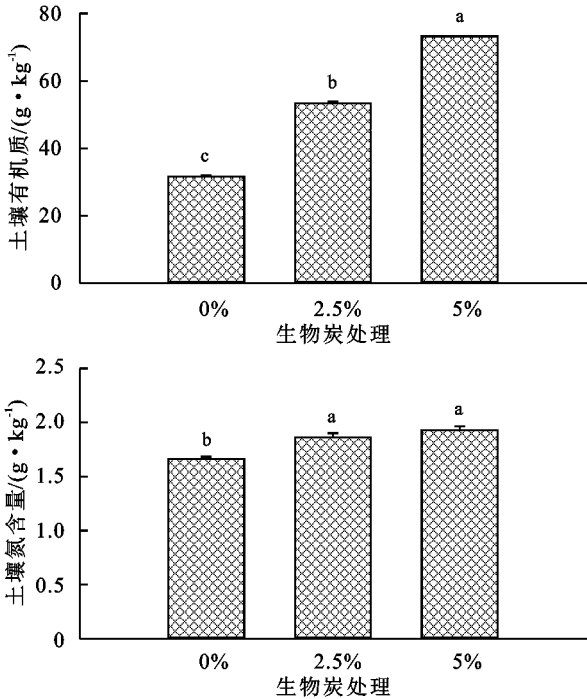
由表 1 可知,随生物炭施加量增加,土壤中 CaCl_2 提取的 Cd 和 Pb($\text{CaCl}_2\text{—Cd}$ 、 $\text{CaCl}_2\text{—Pb}$)均显著降低($P<0.05$)。与对照相比,2.5%和 5%生物炭处理下 $\text{CaCl}_2\text{—Cd}$ 分别降低 33.23%和 53.23%, $\text{CaCl}_2\text{—Pb}$ 分别降低 66.52%和 91.45%。而生物炭

位重金属含量(mg/kg)

2 结果与分析

2.1 生物炭施加对土壤性质的影响

从供试生物炭的 FTIR 谱图(图 1)中可知,在 3 450 cm^{-1} 附近有羟基(—OH)的特征峰、1 400 cm^{-1} 附近有发生脂肪族的 CH 共振,另外还有亚甲基($\text{—CH}_2\text{—}$)、羰基(C=O)等官能团。由于富含碱性基团,供试生物炭的 pH 为 10.02,因此随碱性生物炭施加量的增加,土壤中氢离子不断被吸收,从而提高土壤 pH(图 2)。与对照相比,5%生物炭处理的土壤 pH 提高 0.58个单位。生物炭中的碳含量较高,施加到土壤中,显著提高土壤有机碳含量,同时能够改善土壤团聚体、增强对重金属的固定能力。从图 2 可以看出,5%生物炭处理下,土壤有机质和可溶性有机碳含量分别提高 34.35%和 131.0%。生物炭含有丰富的养分元素,施加到土壤中能够提高土壤中养分含量。供试生物炭中氮含量为 1.16%,在 5%生物炭处理下,土壤氮含量提高 16.27%。而且生物炭对土壤中的硝态氮、铵态氮、磷、钾等不同形态的养分元素都具有很强的吸附能力,被生物炭吸收的养分元素会缓慢释放,减少土壤养分流失^[23]。



对 DTPA 提取的 Cd 和 Pb 影响不显著。DTPA 是一种能与大多数金属离子络合的螯合剂,且络合作用较强;因此,可以提取土壤中较稳定的金属离子。由此可见,生物炭能钝化移动性较强的 Cd 和 Pb,而对稳定性较强的 Cd 和 Pb 作用效果不显著。

图 3 为土壤中 BCR 连续提取的 Cd 和 Pb 形态。

Cd 在土壤中的各种形态比例大小依次为:弱酸提取态>可还原态、残渣态>可氧化态,有 46.9%~57.0%的 Cd 是以弱酸提取态形式存在于土壤中,可见镉在土壤中的移动性较强。在添加 2.5%和 5%生物炭之后,土壤中弱酸提取态 Cd 比例分别降低 6.5%和 10.1%,幅度分别为 11.41%和 17.74%。但可还原态镉比例分别显著增加 4.79%和 9.83%,增幅分别为 28.16%和 57.9%。土壤中 Pb 的各种形态比例大小依次为:可还原态>残渣态>弱酸提取态>可氧化态;Pb 主要是以可还原态形式存在土壤中(72.34%~77.22%)。在添加 5%生物炭之后,土壤中弱酸提取态 Cd 比例降低 4.02%,降幅为 44.80%;而可还原态 Pb 的比例增加 4.88%,增幅为 6.7%。可见生物炭施加促使土壤中移动性较强的弱酸提取态 Cd 和 Pb 转化为移动性较弱的可还原态,从而降低 Cd 和 Pb 在土壤中的移动性。

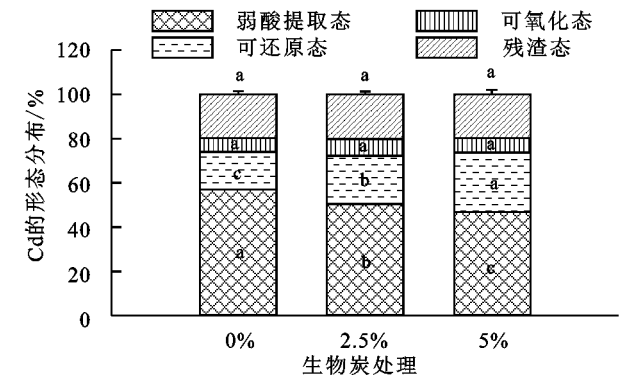


图 3 生物炭对土壤中 Cd 和 Pb 形态的影响

生物炭降低头季和再生季水稻体内 Cd 和 Pb 的含量。在生物炭添加量为 5%时,头季稻茎、叶和糙米的 Cd 含量分别降低 34.91%,31.40%和 47.62%,再生季水稻根、桩、茎和糙米的 Cd 含量分别降低 28.0%,52.76%,18.97%和 42.31%,生物炭对水稻桩和糙米中 Cd 的影响

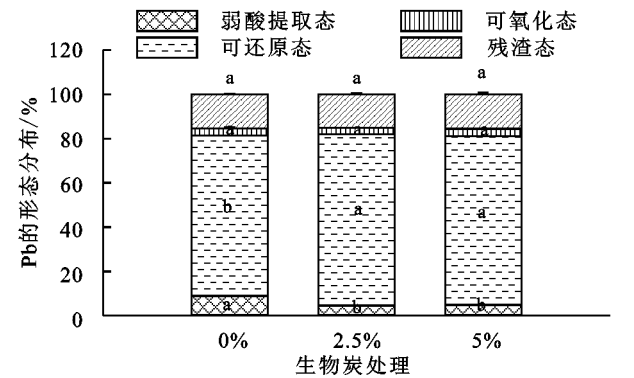
2.3 头季和再生季水稻体内 Cd 和 Pb 含量的变化

从表 2 可见,Cd 在头季稻各部位的含量分布为茎>叶>糙米,再生季 Cd 在水稻体内各部位的含量分布为根>桩>茎>叶>糙米,Cd 主要在根部和桩内累积;Pb 在头季稻各部位的含量分布为叶>茎>糙米,再生稻各部位中的 Pb 含量由高到低依次为根>叶>桩>茎>糙米,大量的 Pb 累积在根部较难往地上部迁移,进入到地上部的 Pb 在叶片中的含量最高。

表 1 生物炭对土壤有效态 Cd 和 Pb 的影响

生物炭 处理/%	CaCl ₂ -提取		DTPA-提取	
	Cd/ (mg·kg ⁻¹)	Pb/ (mg·kg ⁻¹)	Cd/ (mg·kg ⁻¹)	Pb/ (mg·kg ⁻¹)
	(mg·kg ⁻¹)	(mg·kg ⁻¹)	(mg·kg ⁻¹)	(mg·kg ⁻¹)
0	3.05±0.16a	18.12±2.79a	3.52±0.13a	700.4±7.11a
2.5	2.06±0.09b	6.07±0.78b	3.84±0.15a	686.5±11.99a
5	1.44±0.17c	1.55±0.24c	3.66±0.04a	672.2±14.81a

注:表中数值为平均值±标准误;同列不同小写字母表示处理间差异显著(P<0.05)。下同。



最大。当生物炭添加量为 5%时,头季稻的茎、叶和糙米的 Pb 含量分别降低 64.72%,74.69%和 67.53%,再生季水稻根、桩、茎、叶和糙米的 Pb 含量分别降低 35.98%,33.33%,59.27%,75.12%和 68.18%,生物炭对水稻叶片中 Pb 含量的降幅最大。

表 2 头季和再生季水稻体内 Cd 和 Pb 的含量

单位:mg/kg

元素	生物炭 处理/%	头季			再生季				
		茎	叶	糙米	根	桩	茎	叶	糙米
Cd	0	2.75±0.21a	0.86±0.19a	0.42±0.07a	5.07±0.41a	4.34±0.61a	1.95±0.14a	0.46±0.05a	0.26±0.03a
	2.5	2.03±0.05b	0.89±0.12a	0.26±0.03b	4.37±0.68ab	2.77±0.15b	1.87±0.10a	0.53±0.06a	0.25±0.02a
	5	1.79±0.14b	0.59±0.19b	0.22±0.04b	3.65±0.20b	2.05±0.09b	1.58±0.10b	0.44±0.07a	0.15±0.02b
Pb	0	34.30±2.04a	56.10±4.09a	0.77±0.04a	2107±11.0a	43.80±1.57a	24.80±0.27a	80.40±7.1a	0.66±0.05a
	2.5	29.60±1.39a	56.70±3.04a	0.36±0.08b	1531±42.1b	37.30±4.49ab	26.00±0.73a	50.30±8.70b	0.38±0.02b
	5	12.01±2.65b	14.20±3.25b	0.25±0.06b	1349±93.3b	29.20±4.61b	10.10±1.01b	20.00±5.42c	0.21±0.05c

2.4 Cd 和 Pb 在再生稻各部位间的转移系数(TF)

Cd 在头季稻地上部各部位间的转移系数由大到小依次为:TF_{茎-叶}>TF_{叶-糙米}>TF_{茎-糙米};Cd 在再生稻各部位间的转移系数由大到小依次为:TF_{根-桩}>TF_{叶-糙米}>TF_{桩-茎}>TF_{根-茎}>TF_{茎-叶}>TF_{茎-糙米}。可见,根部的 Cd 较易往再生稻的桩中转移,且再生稻体内 TF_{茎-叶}和 TF_{茎-糙米} 低于头季稻。生物炭施加降低 Cd

从再生稻根部往桩中转移以及叶到糙米中的转移;当生物炭施加量为 5%时,TF_{根-桩}和 TF_{茎-糙米} 分别降低 34.48%和 33.33%(表 3)。

头季时,水稻各部位间 Pb 的转移系数由大到小依次为:TF_{茎-叶}>TF_{茎-糙米}>TF_{叶-糙米};Pb 在再生稻各部位之间的转移系数依次为表现为:TF_{茎-叶}>TF_{桩-茎}>TF_{茎-糙米}、TF_{根-桩}>TF_{根-茎}>TF_{叶-糙米}。

Pb 从茎到叶片中的转移系数最大,且大于 1。随生物炭施加量的增加头季稻和再生稻的 $TF_{\text{茎-糙米}}$ 和 $TF_{\text{茎-叶}}$ 均显著降低;当生物炭施加量为 5‰ 时,再生稻 $TF_{\text{茎-糙米}}$ 和 $TF_{\text{茎-叶}}$ 分别降低 23.08% 和 37.96%。

3 讨论

3.1 生物炭降低土壤中 Cd 和 Pb 的有效性

首先,生物炭在制备过程中,产生较多的碱性官能团,并释放出可溶碱性成分,使生物炭 pH 为碱性^[24];而且生物炭 pH 随着热解温度的升高逐渐增加。供试生物

表 3 头季和再生季 Cd 和 Pb 在水稻各部位间的转移系数

元素	生物炭 处理/%	头季			再生季					
		TF 茎-叶	TF(茎-糙米)	TF(叶-糙米)	TF(根-桩)	TF(根-茎)	TF(桩-茎)	TF(茎-叶)	TF(茎-糙米)	TF(叶-糙米)
Cd	0	0.55±0.18a	0.27±0.08a	0.42±0.02a	0.87±0.16a	0.39±0.06a	0.46±0.06a	0.23±0.007a	0.13±0.01a	0.57±0.01a
	2.5	0.88±0.15a	0.25±0.03a	0.30±0.04b	0.66±0.07a	0.42±0.09a	0.69±0.09a	0.28±0.03a	0.13±0.01a	0.48±0.01a
	5	0.91±0.07a	0.28±0.03a	0.31±0.02b	0.57±0.05a	0.43±0.10a	0.60±0.01a	0.31±0.09a	0.12±0.01a	0.38±0.04b
Pb	0	3.47±0.88a	0.085±0.02a	0.026±0.004a	0.021±0.0008a	0.012±0.0002b	0.57±0.02ab	3.24±0.03a	0.026±0.002a	0.0082±0.0006a
	2.5	2.45±0.35a	0.032±0.003b	0.014±0.002a	0.024±0.002a	0.017±0.0007a	0.72±0.09a	1.92±0.27b	0.015±0.001b	0.0081±0.0015a
	5	2.81±0.64a	0.046±0.02ab	0.016±0.005a	0.022±0.004a	0.008±0.0012c	0.37±0.08b	2.01±0.23b	0.020±0.003b	0.0075±0.0007a

其次,生物炭本身具有较高的碳含量,施加到土壤中,显著提高土壤有机质(SOC)和可溶性有机碳含量(DOC)(图 2)。前人^[25]研究也发现,生物炭施用量由 10 t/hm² 提高到 40 t/hm² 时,土壤有机碳含量有 25.1 g/kg 增加到 33.8 g/kg。DOC 在土壤中是以可溶态形式存在,能与金属离子结合形成可溶的有机—金属络合物,减少土壤表面对金属离子的吸附^[26],从而增加土壤中重金属离子的有效性^[27];而且研究^[28]表明,当 DOC 被植物根系直接吸收的同时,与 DOC 结合的金属离子也会被吸收。但被不可溶的土壤有机质吸附固定的重金属离子,稳定性较强,因此能降低土壤中重金属的移动性^[6,29-30]。难溶的土壤有机质与可溶性有机碳对重金属的作用不同,在本研究中,它们共同作用的结果是降低土壤中 Cd 和 Pb 的有效性,且土壤 CaCl₂—Cd 和 CaCl₂—Pb 与土壤有机质之间均呈极显著负相关关系($P<0.01$,表 4、表 5)。

最后,生物炭改变土壤中 Cd 和 Pb 的形态。BCR 连续提取法提取的 4 种形态重金属移动性由强到弱依次为:弱酸提取态>可还原态>可氧化态>残渣态。在本研究的土壤中 Cd 主要是以弱酸提取态形式存在,而 Pb 则主要以可还原态形式存在,可见 Cd 在土壤中的移动性大于 Pb。施加生物炭降低土壤中 Cd 和 Pb 的弱酸提取态,但可还原态比例均提高,表明生物炭促进土壤 Cd 和 Pb 由弱酸提取态转化为较稳定的可还原态。其一,是由于生物炭导致土壤性质变化从而对 Cd 和 Pb 形态产生影响;其二,生物炭的表面官能团能与 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 相互作用形成表面复合物^[5];其三,前人^[31]通过 EXAFS 方

炭的热解温度为 500 ℃,生物炭 pH 为 10.02。因此,随生物炭施加量的增加,土壤 pH 显著提高(图 2)。Cd 和 Pb 在碱性条件下易形成难溶性物质。

本研究中,土壤 pH 与土壤 CaCl₂ 提取的有效态 Cd 和 Pb 之间均存在极显著负相关关系($P<0.01$,表 4、表 5)。即酸性土壤 pH 增加会促进金属离子的吸附与沉淀;另外,pH 提高促进土壤中 Pb 的水解,导致更多的 Pb 与土壤磷相互作用形成氯磷铅矿沉淀,从而降低土壤中 Pb 的有效性。

法研究表明生物炭中富含的磷与 Pb 作用形成稳定的氯磷铅矿、磷酸铅等物质,从而降低 Pb 在土壤中的有效性。

3.2 生物炭对再生稻吸收 Cd 和 Pb 的影响

生物炭施加之后,头季稻和再生稻糙米中 Cd 和 Pb 含量均显著降低。主要原因为:首先,生物炭降低土壤中有有效态 Cd 和 Pb 的含量。头季稻糙米中 Cd 与土壤 CaCl₂—Cd 呈显著正相关关系,相关性为 0.802(表 4);头季与再生季糙米中 Pb 含量与土壤 CaCl₂—Pb 之间均呈极显著正相关关系,相关性系数分别为 0.935 和 0.840(表 5)。因此,生物炭通过降低土壤有效态 Cd 和 Pb 的含量,从而减少 Cd 和 Pb 进入水稻体内。另外,生物炭降低 Cd 和 Pb 在水稻体内的迁移。本研究中生物炭施加抑制 Pb 从根—叶、根—茎之间的迁移(表 3);重金属从根系往地上部的转移主要通过 2 个途径:一是通过共质体和主动运输方式,将重金属运送到木质部中;二是通过根系压力和蒸腾作用将重金属运往地上部^[32]。而且对于禾本科植物,茎节能够将重金属离子在不同维管束之间进行转运,从而达到重新分配的目的;本研究中生物炭也降低 Pb 从茎—叶和茎—糙米之间的迁移(表 3),可见在生物炭作用下 Pb 在不同维管束之间的转运发生变化。对于 Cd 而言,在头季和再生季生物炭均降低 TF_{叶-糙米}(表 3),这可能是由于植物叶片的区隔化分布影响重金属离子的迁移。在亚细胞水平上,重金属主要分布在细胞壁、液泡和质外体中^[33]。有研究^[34]表明,与敏感型大麦相比,耐型大麦体内有较多的 Cd 与果胶和蛋白质结合,而且细胞壁与 Cd 结合

的比例增加,从而减少籽粒中 Cd 含量。

除此之外,再生稻体内 Cd 和 Pb 的含量总体上低于头季稻。其一,由于长期淹水土壤氧化还原电位降低,土壤中 SO_4^{2-} 被还原形成 S^{2-} ,与 Cd^{2+} 或 Pb^{2+} 结合形成稳定的化合物^[35],降低再生季土壤中 Cd 和 Pb 的有效性,减少 Cd 和 Pb 进入再生稻体内的几

率;其二,再生稻是从休眠的腋芽中萌发生长,因此,有部分的重金属会被截留在稻桩中,减少 Cd 和 Pb 在茎、叶和糙米中的累积。综上所述,生物炭能够抑制水稻—再生稻体系对 Cd 和 Pb 的吸收。但本研究缺乏关于生物炭对水稻和再生稻产量、品质影响的分析,将在之后的研究中做改进。

表 4 土壤性质、土壤有效镉和糙米中 Cd 含量之间的 Pearson 相关性分析

项目	pH	土壤有机质	$\text{CaCl}_2\text{—Cd}$	头季糙米 Cd 含量	再生季糙米 Cd 含量
pH	1				
土壤有机质	0.902**	1			
$\text{CaCl}_2\text{—Cd}$	−0.828**	−0.953**	1		
头季糙米 Cd 含量	−0.567	−0.815*	0.802*	1	
再生季糙米 Cd 含量	−0.759*	−0.685	0.507	0.388	1

注: ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关; * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关, $n=9$ 。下同。

表 5 土壤性质、土壤有效铅和糙米中 Pb 含量之间的 Pearson 相关性分析

项目	pH	土壤有机质	$\text{CaCl}_2\text{—Pb}$	头季糙米 Pb 含量	再生季糙米 Pb 含量
pH	1				
土壤有机质	0.902**	1			
$\text{CaCl}_2\text{—Pb}$	−0.865**	−0.919**	1		
头季糙米 Pb 含量	−0.847**	−0.921**	0.935**	1	
再生季糙米 Pb 含量	−0.773*	−0.956**	0.840**	0.838**	1

4 结 论

(1)生物炭富含碱性官能团和丰富的碳含量,施加到土壤中显著提高土壤 pH、有机质、可溶性有机碳和土壤氮含量。

(2)生物炭促使弱酸提取态 Cd 和 Pb 转化为可还原态 Cd 和 Pb,显著降低土壤 CaCl_2 提取的有效态 Cd 和 Pb,但对 DTPA 提取的 Cd 和 Pb 影响不显著。

(3)生物炭抑制 Cd 在头季稻和再生稻叶到糙米中的迁移,降低了 Pb 从茎到叶和糙米中的迁移。

(4)生物炭抑制 Cd 和 Pb 在头季和再生季糙米中的累积。且再生稻体内 Cd 和 Pb 的含量总体上低于头季稻。

参考文献:

[1] Harrell D L, Bond J A, Blanche S. Evaluation of main-crop stubble height on ratoon rice growth and development[J].Field Crops Research,2009,114(3):396-403.

[2] 李成芳,胡红青,曹凑贵,等.中国再生稻田土壤培肥途径的研究与实践[J].湖北农业科学,2017,56(14):2666-2669.

[3] 林文雄,陈鸿飞,张志兴,等.再生稻产量形成的生理生态特性与关键栽培技术的研究与展望[J].中国生态农业学报,2015,23(4):392-401.

[4] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[R].2014.

[5] Jiang J, Xu R K, Jiang T Y, et al. Immobilization of Cu

(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted ultisol[J].Journal Hazardous Materials,2012,229/230:145-150.

[6] Kabatapendias A, Pendias H. Trace elements in soils and plants [M].Boca Raton, FL: CRC press,2011.

[7] Cao X D, Ma L N, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J].Environmental Science and Technology,2009,43(9):3285-3291.

[8] Abbas T, Rizwan M, Ali S, et al. Effect of biochar on cadmium bioavailability and uptake in wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in a soil with aged contamination[J].Ecotoxicology Environmental Safety,2017,140:37-47.

[9] Hao W, Björkman E, Lilliestråle M, et al. Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO_2 [J].Applied Energy,2013,112(3):526-532.

[10] Joseph S, Graber E R, Chia C, et al. Shifting paradigms: Development of high-efficiency biochar fertilizers based on nano-structures and soluble components [J].Carbon Management,2013,4(3):323-343.

[11] Sun C, Chen T, Huang Q, et al. Enhanced adsorption for Pb(II) and Cd(II) of magnetic rice husk biochar by KMnO_4 modification[J].Environmental Science Pollution Research International,2019,26(9):8902-8913.

[12] Shen Z T, Jin F, Wang F, et al. Sorption of lead by Salisbury biochar produced from British broadleaf hardwood[J].

- Bioresource Technology, 2015, 193: 553-556.
- [13] Trakal L, Bingöl D, Pohořelý M, et al. Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: Engineering implications[J]. Bioresource Technology, 2014, 171: 442-451.
 - [14] Wang Z Y, Liu G C, Zheng H, et al. Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution [J]. Bioresource Technology, 2015, 177: 308-317.
 - [15] Yang Y, Wei Z B, Zhang X L, et al. Biochar from Alternanthera philoxeroides could remove Pb (II) efficiently[J]. Bioresource Technology, 2014, 171: 227-232.
 - [16] Han Y, Boateng A A, Qi P X, et al. Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 118(2): 196-204.
 - [17] Inyang M D, Gao B, Yao Y, et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass[J]. Bioresource Technology, 2012, 110(2): 50-56.
 - [18] 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): 249-256.
 - [19] Jiang T Y, Xu R K, Gu T X, et al. Effect of crop-straw derived biochars on Pb (II) adsorption in two variable charge soils[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2014, 13(3): 507-516.
 - [20] Park J H, Choppala G, Lee S J, et al. Comparative sorption of Pb and Cd by biochars and its implication for metal immobilization in soils[J]. Water Air and Soil Pollution, 2013, 224(12): 1711-1722.
 - [21] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
 - [22] Copaja S V, Molina X, Tessada R. Determination of heavy metals in choapa river sediments using BCR sequential extraction procedure[J]. Journal of the Chilean Chemical Society, 2014, 59(1): 2353-2358.
 - [23] Chun Y, Sheng G Y, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(17): 4649-4655.
 - [24] Liu W, Wang S T, Lin P, et al. Response of CaCl₂-extractable heavy metals, polychlorinated biphenyls, and microbial communities to biochar amendment in naturally contaminated soils[J]. Journal of Soils and Sediments, 2016, 16(2): 476-485.
 - [25] Zhang A F, Bian R J, Li L Q, et al. Enhanced rice production but greatly reduced carbon emission following biochar amendment in a metal-polluted rice paddy [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(23): 18977-18986.
 - [26] Giusquiani P L, Concezzi L, Businelli M, et al. Fate of pig sludge liquid fraction in calcareous soil: Agricultural and environmental implications[J]. Journal of Environmental Quality, 1998, 27(2): 364-371.
 - [27] Antoniadis V, Alloway B J. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils[J]. Environmental Pollution, 2002, 117(3): 515-521.
 - [28] Hamon R E, Lorenz S E, Holm P E, et al. Changes in trace metal species and other components of the rhizosphere during growth of radish[J]. Plant Cell and Environment, 2006, 18(7): 749-756.
 - [29] Dong D, Nelson Y M, Lion L W, et al. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: New evidence for the importance of Mn and Fe oxides[J]. Water Research, 2000, 34(2): 427-436.
 - [30] Rehman M Z U, Rizwan M, Hussain A, et al. Alleviation of cadmium (Cd) toxicity and minimizing its uptake in wheat (*Triticum aestivum*) by using organic carbon sources in Cd-spiked soil [J]. Environmental Pollution, 2018, 241: 557-565.
 - [31] Ahmad M, Lee S S, Lim J E, et al. Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions[J]. Chemosphere, 2014, 95: 433-441.
 - [32] Verbruggen N, Hermans C, Schat H. Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants[J]. New Phytologist, 2009, 181(4): 759-776.
 - [33] Yang X E, Li T Q, Yang J C, et al. Zinc compartmentation in root, transport into xylem, and absorption into leaf cells in the hyperaccumulating species of *Sedum alfredii* Hance[J]. Planta, 2006, 224(1): 185-195.
 - [34] Wu F B, Dong J, Qian Q Q, et al. Subcellular distribution and chemical form of Cd and Cd-Zn interaction in different barley genotypes[J]. Chemosphere, 2005, 60(10): 1437-1446.
 - [35] Fulda B, Voegelin A, Kretschmar R. Redox-controlled changes in cadmium solubility and solid-phase speciation in a paddy soil as affected by reducible sulfate and copper[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(22): 12775-12783.