

张家康, 庄雅玲, 张力文, 等. 水稻秸秆生物炭对 3 种土壤水溶态 Cd 动态变化的影响 [J]. 福建农业学报, 2021, 36 (2): 228-235.

ZHANG J K, ZHUAN Y L, ZHANG L W, et al. Effects of Rice Straw Biochar on Water-soluble Cd in Three Flooded Different Types of Soil [J].

Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2021, 36 (2): 228-235.

水稻秸秆生物炭对 3 种土壤水溶态 Cd 动态变化的影响

张家康¹, 庄雅玲¹, 张力文¹, 林桂权¹, 林永崇¹, 李荭荭^{1,2*}

(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, 福建 福州 350002)

摘要: 【目的】探讨淹水环境下生物炭对不同类型土壤中镉 (Cd) 的钝化效果, 为生物炭修复镉污染稻田土壤提供科学依据。【方法】将外源 Cd 添加到黄壤、红壤性水稻土和棕壤中, 分别设置对照和添加 5% (W/W) 生物炭处理, 通过室内模拟试验探讨淹水条件下生物炭对不同土壤中 Cd 钝化效果的影响。【结果】淹水初期 (1 d), 与对照相比生物炭处理显著降低 3 种土壤溶液的 pH 值和土壤氧化还原电位值 (Eh), 但提高了土壤电导率值。随淹水时间增加, 对照处理的 3 种土壤 Eh 值均逐渐降低, 生物炭处理可使土壤氧化还原反应减缓。在淹水初期, 对照处理下的 3 种土壤水溶态 Cd 含量由高到低依次为: 黄壤 ($272.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > 红壤性水稻土 ($23.48 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) > 棕壤 ($1.44 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 生物炭处理的 3 种土壤水溶态 Cd 含量分别降低 31.66%、75.04% 和 66.67%。随淹水时间增加, 对照处理下黄壤和红壤性水稻土的水溶态 Cd 含量均逐渐降低, 到淹水 30 d 时的降幅分别为 89.34% 和 76.53%; 而生物炭处理的水溶态 Cd 含量降低幅度较小, 分别为 85.41% 和 37.03%。淹水 30 d 之后, 与对照处理相比, 生物炭处理的黄壤、红壤性水稻土和棕壤有效态 Cd 含量分别降低 17.3%、56.3% 和 12.4%。【结论】5% 生物炭处理可显著降低 3 种土壤的水溶态 Cd 含量。但随淹水时间增加, 3 种土壤的对照处理与生物炭处理之间的水溶态 Cd 含量差值均缩小。淹水 30 d 后, 与对照处理相比, 生物炭对水稻土有效态 Cd 含量的降幅大于棕壤和黄壤。

关键词: 生物炭; 镉; 淹水; 土壤类型

中图分类号: X 53

文献标志码: A

文章编号: 1008-0384 (2021) 02-0228-08

Effects of Rice Straw Biochar on Water-soluble Cd in Three Flooded Different Types of Soil

ZHANG Jiakang¹, ZHUAN Yalin¹, ZHANG Liwen¹, LIN Guiquan¹, LIN Yongchong¹, LI Honghong^{1,2*}

(1. School of History and Geography, Minnan Normal University, Zhangzhou, Fujian 363000, China; 2. College of Resources and Environment, Fujian Agricultural and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract: 【Objective】To investigate the effect of biochar made from rice straws on cadmium (Cd) immobilization in different types of soil under flooding. 【Method】An in-lab experiment on 3 Cd-added different types of soil with or without a 5% addition of biochar made from rice straws was conducted under varied durations of flooding. The types of soils used were yellow soil, paddy soil derived from quaternary red clay, and brown soil. 【Result】The biochar reduced pH and redox potential (Eh) but increased conductivity of the soils on the first day after flooding. As the flooding persisted, Eh in the soils reduced continuously, but the rate declined in the presence of the biochar. During the initial stage of flooding, the Cd contents in the soils were highest in the yellow soil at $272.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ followed by the paddy soil at $23.48 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, while the brown soil at $1.44 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ being the lowest. The Cd reductions by 31.66% in the yellow soil, 75.04% in the paddy soil, and 66.67% in the brown soil were attributed to the added biochar. Under prolonged flooding, the Cd in the yellow and paddy soils gradually decreased even without the biochar addition. In 30d, the reductions were 89.34% on the yellow soil and 76.53% on the paddy soil. In comparison, the addition of the biochar brought about 85.41% Cd reduction on the yellow soil and 37.03% on the paddy

收稿日期: 2020-06-01 初稿; 2020-12-01 修改稿

作者简介: 张家康 (1999-), 男, 主要从事土壤重金属污染与修复研究 (E-mail: 1612987837@qq.com)

* 通信作者: 李荭荭 (1990-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 土壤环境化学研究 (E-mail: 879428026@qq.com)

基金项目: 福建省高校杰出青年科研人才培育计划项目 (2018); 大学生创新创业项目 (20191402051); 福建省中青年骨干教师教育科研项目 (JAT190365); 闽南师范大学校长基金项目 (KJ18003)

soil. After 30d of flooding, the biochar out-performed control with the CaCl_2 -Cd contents in the yellow, paddy, and brown soils lowered by 17.3%, 56.3%, and 12.4%, respectively. 【Conclusion】 By adding 5% of the rice straw biochar, the water-soluble Cd in the 3 different types of soil could be significantly reduced. Prolonged flooding made the effect less pronounced, and the biochar immobilization of Cd appeared more effective in the paddy soil than the other two soil types.

Key words: biochar; cadmium; flooding; soil types

0 引言

【研究意义】土壤重金属污染是全球关注的重要环境问题之一。土壤重金属不仅对生态系统造成严重的威胁且会通过食物链进入人体，对人体产生毒害^[1]。2014 年环境保护部和国土资源部发布《全国土壤污染状况调查公报》显示，镉 (Cd) 点位超标率高达 7.0%，且 Cd 的污染范围较广，其分布呈现从西北到东南、从东北到西南方向逐渐升高的态势。水稻是我国的主要粮食作物，对 Cd 的富集能力较强，相关调查发现我国多地均发现稻米 Cd 含量超过国家粮食卫生标准^[2-3]。因此，降低稻田土壤中 Cd 的有效性对保障粮食安全具有重大意义。【前人研究进展】生物炭不仅具有固碳减排、提高土壤肥力的作用，而且能够钝化土壤重金属，减少重金属进入食物链^[4-6]。生物炭主要通过物理吸附、离子交换、静电作用、络合作用等方式吸附土壤溶液中的 Cd^{2+} ，减低其生物有效性^[7]。一般而言，热解温度越高，生物炭的碱性越强，吸附量越大^[8]。将碱性的生物炭施加到土壤中，可显著提高土壤 pH 值，降低土壤 Cd 的生物有效性。前人研究表明，在受到污染的老成土中添加 5% 的生物炭使土壤弱酸提取态镉含量降低 14.1%^[5]；也有学者将大麦秸秆生物炭以 $40 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的量与污染土壤混合，使 CaCl_2 提取的土壤有效态 Cd 含量降低 70.9%^[9]。可见，生物炭对修复 Cd 污染土壤具有较好的效果。我国水稻种植面积广泛，北至黑河地区，南到海南岛。种植水稻的土壤类型多样^[10-14]，但不同土壤对 Cd 的吸附能力存在差异，碱性土壤对 Cd 的吸附量大于酸性土壤^[15]，且酸性土壤 Cd 的释放速率大于碱性土壤^[16]。此外，水稻根系处

于长期淹水环境，稻田土壤在淹水之后，其氧化还原电位值降低，可促进土壤中还原性物质的形成，进而改变土壤中 Cd 的有效性。水溶态 Cd 在土壤中的含量相对较低，但它是植物吸收 Cd 的重要来源^[17]，能够反应土壤中 Cd 的生物有效性。【本研究切入点】生物炭对土壤重金属的钝化效果受生物炭本身的性质和土壤理化性质的影响。前人研究大多侧重于不同生物炭对土壤中重金属的钝化效果^[18-19]，而生物炭对不同类型土壤中重金属修复效果的研究还较少。【拟解决的关键问题】本研究期望通过探讨淹水环境下生物炭对不同类型土壤中 Cd 生物有效性的影响，为生物炭用于修复受 Cd 污染稻田土壤提供理论参考。

1 材料与方 法

1.1 试验材料与处理方法

土样：本研究所采用的 3 种土壤为山地黄壤、红壤性水稻土（以下简称：水稻土）、棕壤，分别采自福建省漳州市圆山、福建省福州市和山西省长治市未受污染的表层土壤（1~20 cm）。将野外采集的土壤经风干、弃杂质、研磨，过 10 目的尼龙筛；均匀取部分土壤用玛瑙研钵粉碎，过 100 目尼龙筛。供试土壤的基本理化性质如表 1 所示。采用土壤农化分析的方法^[20]进行分析。本研究所采用的棕壤为碱性土壤，黄壤和水稻土均为酸性土壤。与黄壤和水稻土相比，棕壤的 pH 值、阳离子交换量 (CEC) 和有机质含量均最高，分别为 8.16 、 $18.71 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $41.34 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

生物炭：本研究所用的生物炭为水稻秸秆生物炭，购自南京勤丰秸秆科技有限公司，将其研磨过

表 1 供试土壤基本理化性质
Table 1 Physiochemical properties of 3 types of soil

土壤类型 Soil type	有效态镉 available Cd/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	pH	CEC/ ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	有机质 organic matter/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	颗粒含量 Particle size distribution/%		
					粉粒 Silt	砂粒 Sand	黏粒 Clay
黄壤 yellow soil	0.031	4.23	10.48	5.67	14.6	57.4	28.0
水稻土 paddy soil	0.016	5.54	10.01	32.77	20.4	61.6	18.0
棕壤 brown soil	0.009	8.16	18.71	41.34	33.4	55.1	11.6

10 目尼龙筛。生物炭的 pH 值为 10.26, 比表面积为 $179.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.2 试验设计

模拟 Cd 污染土壤的制备: 将 CdNO_3 以溶液形式添加到风干过筛的黄壤、水稻土和棕壤中, 充分混匀, 使土壤中 Cd 含量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

试验设计: 将生物炭添加到上述 Cd 污染的黄壤、水稻土和棕壤中, 每公斤土壤添加 50 g 的生物炭 (炭土质量比为 5%, W/W), 并充分混匀, 设为生物炭处理 (BC)。同时, 设置不添加生物炭的土壤作为对照处理 (CK)。共 6 个处理, 每个处理设置 3 个重复。准确称取 10 g 土壤于离心管中, 添加 20 mL 的超纯水, 混匀之后静置培养。分别在淹水 1、3、5、10、20、30 d 时, 测定土壤 Eh 值和土壤溶液的 pH 和 EC 值, 并收集土壤溶液和土壤样品。土壤溶液经过滤膜 ($0.22 \mu\text{m}$) 过滤加酸保存于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中冷藏, 土壤样品经过冷冻干燥后密封保存于阴凉处。

1.3 测定方法

土壤 Eh 值采用 Eh 计 (FJA-6, 南京传滴仪器设备有限公司) 测定; 土壤溶液 pH 和 EC 值分别采用 pH 计和电导率仪进行测定。

分析各个处理淹水 30 d 的土壤有效态 Cd 含量和土壤 pH 值。土壤有效态 Cd 的提取方法参照文献 [21],

具体步骤为: 称取培养 30 d 之后并冷冻干燥的土壤 5 g, 添加浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液 25 mL, 于恒温振荡器上以 $210 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的频率振荡 1 h, 收集上清液, 保存于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中。土壤 pH 值采用 pH 计测定, 土、水比为 1:5 (W/V)。

不同淹水时期土壤溶液中的 Cd 含量 (水溶态 Cd 含量) 和土壤有效态 Cd 含量均采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, Agilent 7500cx) 进行测定。

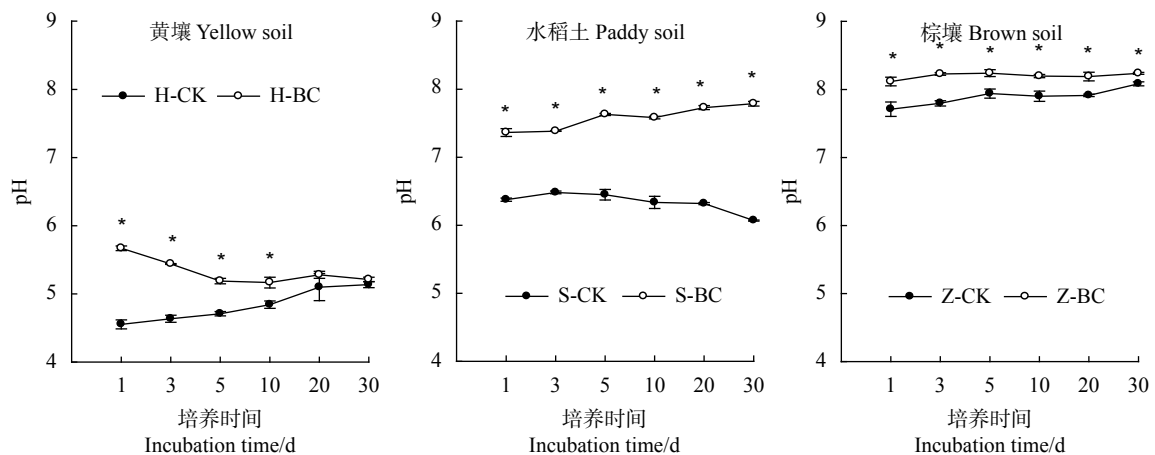
1.4 数据处理与分析

试验结果通过 Excel 处理, 采用 SPSS 13.0 进行统计分析, 用 SigmaPlot 12.5 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 生物炭对土壤溶液 pH 和 EC 值动态变化的影响

从图 1 看出, 在淹水初期, 对照处理下 3 种土壤溶液的 pH 值由高到低依次为: 棕壤 (7.71)、水稻土 (6.38)、黄壤 (4.55); 随着淹水时间的增加, 棕壤和黄壤处理的土壤溶液 pH 值表现为缓慢增加的趋势, 到淹水 30 d 时其土壤溶液 pH 值分别升高到 8.08 和 5.14, 分别比淹水初期升高 0.37 和 0.49 个单位; 而水稻土溶液 pH 值随淹水时间增加而降低, 在培养 30 d 时其土壤溶液 pH 值为 6.07, 比淹水初期降低 0.31 个单位。



注: H-CK、S-CK、Z-CK 分别为黄壤、水稻土和棕壤的对照处理, H-BC、S-BC、Z-BC 分别为黄壤、水稻土和棕壤的生物炭处理, *表示不同处理间存在显著性差异 ($P < 0.05$), 图 2~4 同。

Note: Respectively, H-CK, S-CK, and Z-CK are yellow, paddy, and brown soils without biochar addition, and H-BC, S-BC, and Z-BC are those with 5% addition of biochar; * indicates significant difference at $P < 0.05$. Same for the following.

图 1 不同处理土壤溶液 pH 值随淹水时间的变化

Fig. 1 Changes on soil pH under treatments

淹水初期, 生物炭处理下黄壤、水稻土和棕壤的土壤溶液 pH 值与对照相比均显著升高, 分别增加 1.12、0.99 和 0.40。由图 1 看出, 淹水初期生物炭对

黄壤 pH 值的影响最大, 而对棕壤 pH 值的影响最小。随淹水时间的增加, 对照处理下, 黄壤的土壤溶液 pH 值显著降低, 而水稻土的土壤溶液 pH 值表

现为缓慢增加，棕壤的土壤溶液 pH 值变化幅度较小。至淹水 30 d 时，与对照处理相比，生物炭处理下黄壤、水稻土和棕壤的土壤溶液的 pH 值分别提高 0.08、1.72 和 0.15，其中水稻土生物炭处理与对照处理的 pH 值差异最大。

土壤溶液的电导率值如图 2 所示。淹水初期 (1 d)，对照处理下 3 种土壤的电导率值由高到低依次为：水稻土 ($372.3 \mu\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)、棕壤 ($172.1 \mu\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)、

黄壤 ($113.4 \mu\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)。这可能是由于长期人为耕作、施加肥料，导致水稻土的电导率值较高。由于生物炭富含大量的盐基物质，淹水初期生物炭处理的黄壤、水稻土和棕壤的土壤溶液电导率值分别比对照提高了 476.6、543.7、503.9 $\mu\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$ 。随淹水时间增加，生物炭处理下的这 3 种土壤溶液电导率值均表现为先增加后降低。

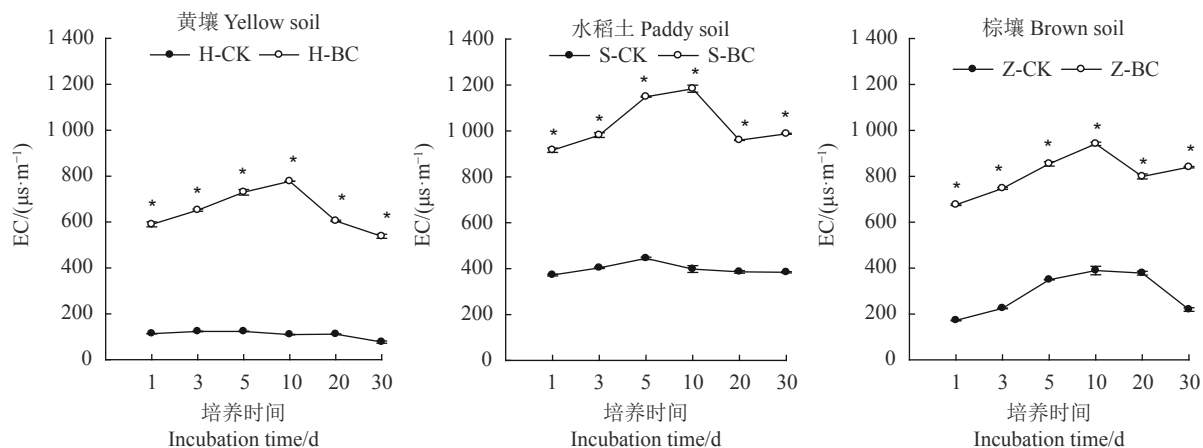


图 2 不同处理土壤溶液 EC 值随淹水时间的变化
Fig. 2 Changes on soil conductivity under treatments

2.2 淹水条件下生物炭对不同土壤 Eh 值动态变化的影响

不同处理下土壤氧化还原电位值的动态变化如图 3 所示。

对照处理中，黄壤、水稻土和棕壤的土壤 Eh 值随淹水时间增加而显著降低，在 10 d 或 20 d 时又轻微增加；其 Eh 值的变化分别为 13~258 mV、4.6~281.5 mV 和 9.9~250.1 mV。

生物炭处理下，黄壤和水稻土的 Eh 值随淹水时

间增加呈现降低趋势，但仍高于对照处理，其变化分别为 143.8~281.5 mV 和 126.8~406.6 mV；棕壤的 Eh 值则在 300~400 mV 波动。

2.3 生物炭对不同土壤水溶态 Cd 含量的影响

由图 4 可见，对照处理下黄壤、水稻土和棕壤的土壤水溶态 Cd 含量差异较大。在淹水 1 d 时，这 3 种土壤水溶态 Cd 含量分别为 272.5、23.48 和 1.44 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。可见，黄壤对 Cd 的固定能力最弱。随淹水时间增加，对照处理的黄壤与水稻土的水溶态 Cd 含

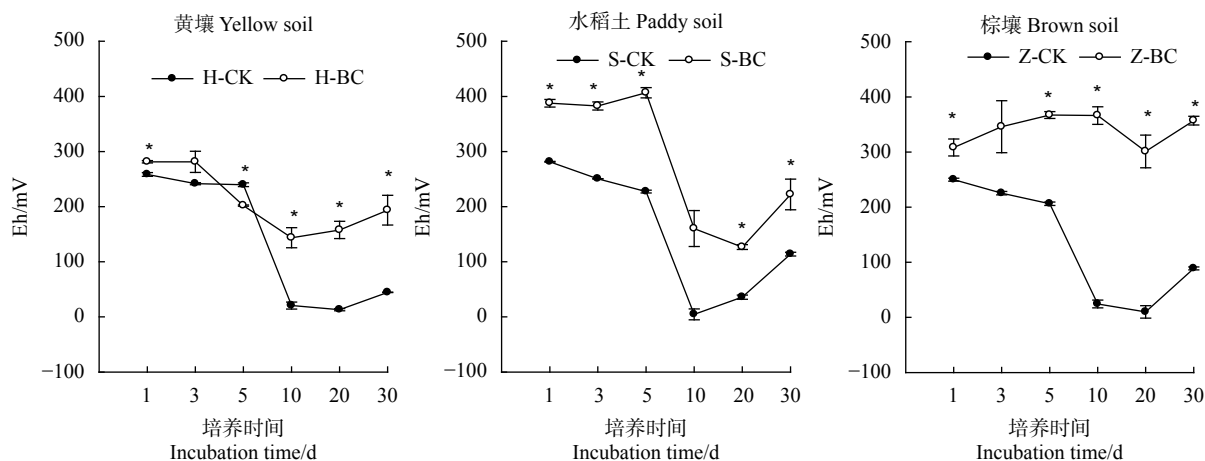


图 3 不同处理土壤溶液 Eh 值随淹水时间的变化
Fig. 3 Changes on soil Eh under treatments

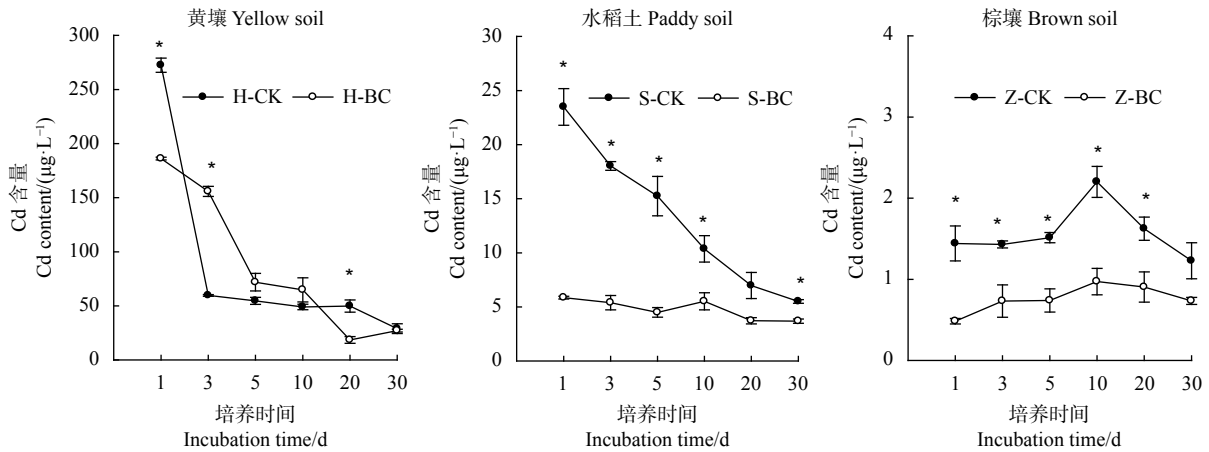


图 4 不同处理土壤水溶态 Cd 含量随淹水时间的变化

Fig. 4 Changes on soluble Cd content in soil under treatments

量显著降低, 到淹水 30 d 时水溶态 Cd 含量分别为 29.04 和 $5.51 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 但棕壤水溶态 Cd 含量在淹水期间只在 $1.2\sim 2.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 波动。

生物炭处理下, 3 种土壤水溶态 Cd 含量均显著降低, 但随淹水时间增加其变化趋势不同。黄壤水溶态 Cd 含量随淹水时间增加显著降低, 由淹水 1 d 的 $186.23 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降到淹水 30 d 的 $27.18 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 但在淹水 3~10 d 期间黄壤的水溶态 Cd 含量生物炭处理高于对照处理。生物炭处理下水稻土的水溶态 Cd 含量由淹水 1 d 的 $5.86 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降到淹水 30 d 的 $3.69 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 生物炭处理下棕壤的水溶态 Cd 含量在 $0.48\sim 0.97 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 波动; 且在淹水试验期间, 生物炭处理下水稻土和棕壤的水溶态 Cd 含量始终低于相应的对照处理。随淹水时间增加, 对照与生物炭处理的土壤水溶态 Cd 含量差值缩小。

2.4 不同土壤的水溶态 Cd 含量与土壤 pH、EC 和 Eh 值的相关性

淹水之后, 水溶态 Cd 含量的变化受到各项土壤性质变化的综合影响。由表 2 看出, 对照处理下黄壤水溶态 Cd 含量的变化与土壤溶液的 pH 值之间呈显著负相关关系, 相关性系数 -0.768 ($P < 0.05$);

生物炭处理下黄壤水溶态 Cd 含量变化受土壤 pH 值和 Eh 值的影响。对照处理下水稻土水溶态 Cd 含量与土壤 Eh 值之间呈极显著正相关 ($P < 0.01$); 而生物炭处理下水稻土的水溶态 Cd 含量与土壤 pH 值之间呈极显著负相关 ($P < 0.01$), 但与土壤 Eh 值之间相关性不显著。棕壤水溶态 Cd 含量与土壤的 EC 值之间呈显著正相关 ($P < 0.05$)。

2.5 生物炭对不同土壤有效态 Cd 含量的影响

淹水 30 d 土壤有效态 Cd 含量如图 5 所示。对照处理的 3 种土壤有效态 Cd 含量由高到低依次为: 黄壤 ($4.49 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、水稻土 ($2.47 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、棕壤 ($0.91 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。黄壤的有效态 Cd 含量是棕壤的 4.93 倍, 可见黄壤对 Cd 的固定能力最弱。淹水 30 d 时, 与对照相比, 生物炭处理显著降低了黄壤和水稻土中有效态 Cd 含量, 降幅分别为 17.3% 和 56.3%; 棕壤有效态 Cd 含量降低了 12.4%, 但未达到显著水平。可见, 生物炭对水稻土中有效态 Cd 含量的降低幅度最大。且淹水 30 d 时, 土壤有效态 Cd 含量与土壤 pH 值之间呈极显著负相关 ($P < 0.01$), 相关系数为 -0.957 (图 6)。

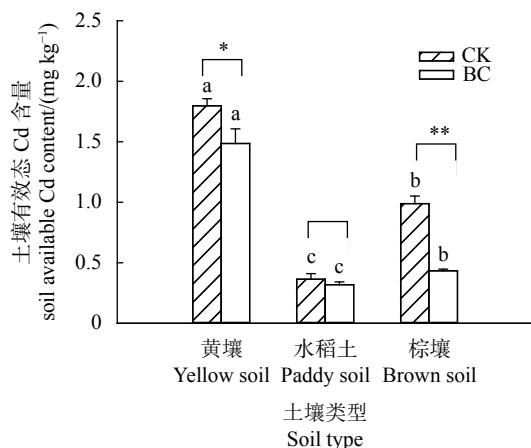
表 2 不同类型土壤的水溶态 Cd 含量与土壤溶液的 pH、EC 和 Eh 值的相关性分析

Table 2 Correlation between soluble Cd and pH, EC, and Eh of 3 types of soil

土壤类型 Soil type	对照处理 Control treatment			生物炭处理 Biochar treatment		
	pH	EC	Eh	pH	EC	Eh
黄壤 yellow soil	-0.768^*	0.365	0.646	0.873^{**}	0.048	0.801^*
水稻土 paddy soil	0.692	0.046	0.836^{**}	-0.905^{**}	0.092	0.469
棕壤 brown soil	-0.118	0.716^*	-0.519	0.468	0.814^*	0.306

注: * 表示 $P < 0.05$, 达到显著相关; ** 表示 $P < 0.01$, 达到极显著相关; $n=6$ 。

Note: * significant correlation at the 0.05 level ($P < 0.05$); ** extremely significant correlation at the 0.01 level ($P < 0.01$), $n=6$.



注：图中不同英文字母表示不同土壤间有效态镉含量差异显著 ($P < 0.05$)，* 和 ** 分别表示生物炭处理与相应对照处理间有效态镉含量在 $\alpha = 0.05$ 和 $\alpha = 0.01$ 水平上差异显著。

Note: Data with different letter on same treatment column indicate significant difference at $P < 0.05$; * significantly different available Cd in control and biochar-added soils at $P < 0.05$, and ** at $P < 0.01$.

图5 淹水30 d时从不同土壤中用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液提取的有效态Cd含量

Fig. 5 Available Cd in soil extracted by $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ solution after 30d flooding

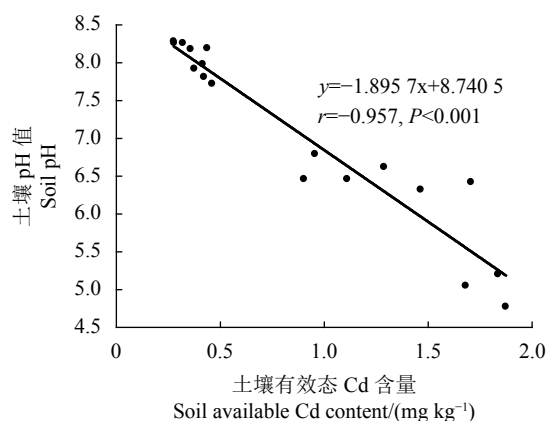


图6 淹水30 d时各处理土壤有效态Cd含量与土壤pH值之间的相关性

Fig. 6 Correlation between available Cd and pH of soils under treatments after 30 d of flooding

3 讨论

3.1 生物炭对不同土壤中镉生物有效性的影响

由于水稻的生物学特性对气候和土壤有较广泛的适应性，种植水稻的土壤类型差异较大^[22]。有些植稻土壤是经过长期水耕熟化作用形成的水稻土，也有些是由旱地开垦种植水稻，尚未形成水稻土所特有的诊断层或诊断特性的土壤。本文选取分布较广泛且理化性质存在差异的3种土壤进行研究，探讨生物炭对不同类型土壤Cd有效性的影响。降低土壤重金属有效性是减少植物吸收土壤重金属离子的有效途径，土壤中Cd的有效性与土壤本身的性质有

关。提高土壤有机质含量，有利于增加土壤有机胶体的数量，而且土壤胶体表面的可变负电荷随土壤pH值升高而增加，土壤胶体数量和胶体表面可变负电荷增加有利于促进土壤对重金属离子的吸附。因此，土壤对Cd的吸附量与土壤pH值、有机质含量和土壤CEC呈正相关^[23-24]。但也有研究表明，可溶性有机质会抑制土壤对Cd的吸附^[25]。本研究所采用的3种土壤的pH值依次为棕壤(8.16)、水稻土(5.54)、黄壤(4.23)；土壤的有机质含量依次为棕壤($41.34 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)、水稻土($32.77 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)、黄壤($5.67 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)；土壤CEC含量依次为棕壤($18.71 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)、黄壤($10.48 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)、水稻土($10.01 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)。以上各因素使得棕壤对Cd离子的吸附量最大，土壤溶液中大量Cd离子被吸附在土壤颗粒上。在淹水初期(1 d)，对照处理下棕壤的水溶态Cd含量最低，其次为水稻土，而黄壤的水溶态Cd含量最高，是棕壤的189.2倍。

生物炭处理使3种土壤的水溶态Cd含量均显著降低。有研究表明，生物炭在热解过程中形成丰富的碱性官能团，同时具有巨大的比表面积，因此对土壤中Cd离子具有较强的吸附能力^[26-27]。本研究所采用的生物炭pH值为10.26，比表面积为 $179.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在生物炭作用下，3种土壤溶液的pH值均显著提高，其中酸性土壤(黄壤和水稻土)增加幅度大于碱性土壤(棕壤)。土壤pH值升高促进Cd离子形成难溶性物质，如 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CdCO_3 等，从而使土壤中的Cd离子被固定^[28-29]。因此，在淹水初期3种土壤的水溶态Cd含量均因为添加了生物炭而显著降低。在淹水30 d时，土壤有效态Cd含量与土壤pH值之间呈极显著负相关，可见土壤pH值是影响土壤Cd有效性的重要因子，这与前人研究结果相似^[29]。本研究中，淹水之后生物炭处理显著($P < 0.05$)降低酸性土壤黄壤和水稻土有效态Cd含量，但对碱性土壤棕壤有效态Cd含量的影响不显著。这与生物炭对不同类型土壤pH值的影响效果不同有关。

3.2 生物炭对水溶态镉动态变化的影响

淹水之后，土壤理化性质发生变化，从而影响土壤Cd的有效性。通过监测土壤水溶态Cd含量，明确土壤镉有效性的动态变化。随淹水时间增加，黄壤和水稻土的对照处理水溶态Cd含量均降低，而在生物炭作用下水溶态Cd含量降低幅度较小。相关性分析结果表明，黄壤和水稻土的水溶态Cd含量变化与土壤pH值和Eh值的变化有关(表2)。前人研究表明，在还原条件下土壤中的硫酸盐被还原产生 S^{2-} ，会与土壤溶液中的 Cd^{2+} 结合，形成稳定的复合物，

从而降低其 Cd^{2+} 含量^[30]。本研究中,在淹水 10 d 时,土壤中的氧气被消耗,导致土壤氧化还原电位迅速降低,处于还原状态。但淹水之后生物炭处理的土壤氧化还原电位总体上比对照处理高。这与前人研究结果相似,生物炭抑制土壤还原反应^[31-32],可能与生物炭影响土壤电子传递有关。此外,对照处理中,黄壤的 pH 值随淹水时间增加而升高,而水稻土表现相反趋势;生物炭处理下,黄壤 pH 值随淹水时间增加而降低,与水稻土 pH 值变化趋势相反。前人研究表明,在淹水条件下,土壤溶解的 O_2 被土壤微生物分解利用,而 CO_2 浓度增加,溶解在土壤溶液中导致土壤 pH 值降低^[33];但也有研究表明,在还原条件下,土壤中的 H^+ 被消耗,导致土壤 pH 值升高^[34]。这可能与土壤的性质以及微生物的活性有关。棕壤的水溶态 Cd 的动态变化与土壤盐分含量的变化呈显著相关。在整个试验期间,虽然土壤的水溶态 Cd 含量不断变化,但生物炭处理的土壤水溶态 Cd 含量总体上低于相应时期对照处理的含量。

4 结论

淹水初期,对照处理下 3 种土壤溶液 pH 值表现为棕壤 > 水稻土 > 黄壤,5% 生物炭处理显著降低 3 种土壤溶液的 pH 值。随淹水时间增加,3 种土壤的 Eh 值逐渐降低,但生物炭处理减缓土壤还原反应。淹水初期,对照处理下 3 种土壤的水溶态 Cd 含量表现为黄壤 > 水稻土 > 棕壤,5% 生物炭处理使 3 种土壤水溶态 Cd 含量分别降低 31.66%、75.04% 和 66.67%。随淹水时间增加,对照处理下水稻土和黄壤的水溶态 Cd 含量逐渐降低,且对照处理与生物炭处理之间的土壤水溶态 Cd 含量的差值逐渐缩小。淹水 30 d 时,与对照处理相比,5% 生物炭处理使黄壤、水稻土和棕壤的土壤有效态 Cd 含量分别降低 17.3%、56.3% 和 12.4%。但本研究所选用的土壤类型有限,在今后研究中可选择更多不同类型土壤进行研究。

参考文献:

[1] LI Z Y, MA Z W, VAN DER KUIJP T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468/469: 843-853.

[2] DU B Y, ZHOU J, LU B X, et al. Environmental and human health risks from cadmium exposure near an active lead-zinc mine and a copper smelter, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137585.

[3] ZHAO F J, MA Y B, ZHU Y G, et al. Soil contamination in China:

Current status and mitigation strategies [J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49 (2): 750-759.

[4] 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.

[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 of Hazardous Materials*, 2012, 229/230: 145-150.

[6] STEINER C, DAS K C, MELEAR N, et al. Reducing nitrogen loss during poultry litter composting using biochar [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39 (4): 1236-1242.

[7] SOHI S P, KRULL E, LOPEZ-CAPEL E, et al. A review of biochar and its use and function in soil[M]//DONALD L S: *Advances in Agronomy*. Amsterdam: Elsevier, 2010: 47-82.

[8] HONG M F, ZHANG L M, TAN Z X, et al. Effect mechanism of biochar's zeta potential on farmland soil's cadmium immobilization [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, 26 (19): 19738-19748.

[9] 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: 378-383.

[10] 刘高云. 有机物料对紫色土溶解性有机质及水稻镉累积的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2019.

LIU G Y. Effects of organic materials on dissolved organic matter in purple soil and cadmium accumulation in rice[D]. Chongqing: Southwest University, 2019. (in Chinese).

[11] 王莹莹, 张昀, 张广才, 等. 北方典型水稻土有机质及其组分演变特征 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2019, 25 (11): 1900-1908.

WANG Y Y, ZHANG Y, ZHANG G C, et al. Evolutionary characteristics of organic matter and its components in typical paddy soils in Northern China [J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2019, 25 (11): 1900-1908. (in Chinese)

[12] 张雯辉. 吉林前郭盐碱水田区土壤有机碳含量变化和温室气体排放规律研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.

ZHANG W H. Study on the changes of soil organic carbon content and greenhouse gas emissions law in Jilin Qianguo saline-alkaline paddy field soil[D]. Changchun: Jilin University, 2013. (in Chinese).

[13] 张丽敏, 徐明岗, 姜翼来, 等. 长期施肥下黄壤性水稻土有机碳组分变化特征 [J]. *中国农业科学*, 2014, 19 (19): 3817-3825.

ZHANG L M, XU M G, LOU Y L, et al. Changes in yellow paddy soil organic carbon fractions under long-term fertilization [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2014, 19 (19): 3817-3825. (in Chinese)

[14] 李忠佩, 吴大付. 红壤水稻土有机碳库的平衡值确定及固碳潜力分析 [J]. *土壤学报*, 2006, 43 (1): 46-52.

LI Z P, WU D F. Organic C content at steady state and potential of C sequestration of paddy soils in subtropical China [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43 (1): 46-52. (in Chinese)

[15] 王金贵. 我国典型农田土壤中重金属镉的吸附—解吸特征研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012.

- WANG J G. Adsorption-desorption characteristics of cadmium in typical agricultural soils in China[D]. Yangling: Northwest Agricultural and Forestry University, 2012. (in Chinese).
- [16] 张增强, 张一平, 朱兆华, 等. 镉在土壤中释放的动力学特征研究 [J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2001, 29(1): 63-67.
ZHANG Z Q, ZHANG Y P, ZHU Z H, et al. Study on the characteristics of kinetics of cadmium release in soil [J]. *Journal of Northwest Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition)*, 2001, 29(1): 63-67. (in Chinese)
- [17] GUO J X, LI Y Y, HU C, et al. Ca-containing amendments to reduce the absorption and translocation of Pb in rice plants [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 637/638: 971-979.
- [18] ZHENG R L, CAI C, LIANG J H, et al. The effects of biochars from rice residue on the formation of iron plaque and the accumulation of Cd, Zn, Pb, As in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(7): 856-862.
- [19] MACKIE K A, MARHAN S, DITTERICH F, et al. The effects of biochar and compost amendments on copper immobilization and soil microorganisms in a temperate vineyard [J]. *Agriculture, Ecosystems Environment*, 2015, 201: 58-69.
- [20] 鲍士旦. 土壤农化分析(第3版) [M]. 北京: 农业出版社, 1981.
- [21] YANG X, LIU J, MCGROUTHER K, et al. Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23: 974-984.
- [22] 吴启堂. 环境土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2011.
- [23] 宗良纲, 徐晓炎. 土壤中镉的吸附解吸研究进展 [J]. 生态环境, 2003, 12(3): 331-335.
ZONG L G, XU X Y. Advance in studies of cadmium sorption and desorption in soils [J]. *Ecology and Environment*, 2003, 12(3): 331-335. (in Chinese)
- [24] 焦文涛, 蒋新, 余贵芬, 等. 土壤有机质对镉在土壤中吸附-解吸行为的影响 [J]. 环境化学, 2005, 24(5): 545-549.
JIAO W T, JIANG X, YU G F, et al. Effects of organic matter on cadmium adsorption-desorption in three soils [J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(5): 545-549. (in Chinese)
- [25] 李兴菊, 王定勇, 叶展. 水溶性有机质对镉在土壤中吸附行为的影响 [J]. 水土保持学报, 2007, 21(2): 159-162.
LI X J, WANG D Y, YE Z. Cadmium adsorption in soil influenced by dissolved organic matters derived from pig manure and rice straw [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2007, 21(2): 159-162. (in Chinese)
- [26] GAO L Y, DENG J H, HUANG G F, et al. Relative distribution of Cd²⁺ adsorption mechanisms on biochars derived from rice straw and sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 272: 114-122.
- [27] SALETNIK B, ZAGULA G, GRABEK-LEJKO D, et al. Biosorption of cadmium(II), lead(II) and cobalt(II) from aqueous solution by biochar from cones of larch (*Larix decidua* Mill. subsp. *decidua*) and spruce (*Picea abies* L. H. Karst) [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2017, 76(16): 574.
- [28] KUMAR R N, NAGENDRAN R. Influence of initial pH on bioleaching of heavy metals from contaminated soil employing indigenous *Acidithiobacillus thiooxidans* [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(9): 1775-1781.
- [29] CHANG O H, VANCE N O, YONG G K, et al. Soil pH effect on phosphate induced cadmium precipitation in arable soil [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2014, 93(1): 101-105.
- [30] FAGERIA N K, CARVALHO G D, SANTOS A B, et al. Chemistry of lowland rice soils and nutrient availability [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2011, 42(16): 1913-1933.
- [31] LI J H, WANG S L, ZHANG J M, et al. Coconut-fiber biochar reduced the bioavailability of lead but increased its translocation rate in rice plants: Elucidation of immobilization mechanisms and significance of iron plaque barrier on roots using spectroscopic techniques [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 117-122.
- [32] LI H H, YU Y, CHEN Y H, et al. Biochar reduced soil extractable Cd but increased its accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) cultivated on contaminated soils [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(2): 862-871.
- [33] 王丙烁, 黄亦玫, 李娟, 等. 不同改良剂和水管理对水稻吸收积累砷的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8): 1835-1843.
WANG B S, HUANG Y W, LI J, et al. Effect of different amendments and water management on arsenic uptake and accumulation by rice in arsenic contaminated soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(8): 1835-1843. (in Chinese)
- [34] 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.

(责任编辑: 杨小萍)