

玉米秸秆生物炭对水稻不同生育期吸收积累 As、Cd 的影响

张燕, 铁柏清*, 刘孝利, 张淼, 叶长城, 彭鸥

湖南农业大学资源环境学院, 湖南 长沙 410128

摘要: 近年来稻米 As、Cd 含量超标的事件屡有发生, 稻米质量安全问题日益突出。通过盆栽种植水稻, 向 As、Cd 复合污染土壤中分别添加质量分数为 1.00% 的玉米秸秆粉末(CS)和不同温度(300、400、500 °C)下制备的玉米秸秆生物炭(CB-300、CB-400、CB-500), 分析水稻分蘖期、抽穗期及成熟期各部位或器官中 As、Cd 含量变化, 探讨不同处理对复合污染土壤水稻产量的影响。结果表明, 不同时期水稻 As、Cd 含量分布规律为: 根部>茎部>叶部>糙米; 玉米秸秆粉末和玉米秸秆生物炭的添加能一定程度上阻碍土壤 As、Cd 向水稻迁移, 与 CK 相比, 各处理均能显著降低不同时期水稻各部位 Cd 的含量($P<0.05$), CB-500 处理在三大关键生育期处理效果最佳; 玉米秸秆生物炭的施加能降低不同时期水稻各部位 As 的含量, 但各处理未达到显著水平; 水稻产量方面, 与 CK 相比, 生物炭处理和秸秆粉末处理使水稻增产 6.93%~55.36%。研究结果可为生物炭对砷镉复合污染土壤的治理与水稻安全生产提供理论依据和数据支持。

关键词: 玉米秸秆生物炭; 水稻; 土壤砷镉污染; 不同生育期; 吸收累积

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2017.03.020

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2017) 03-0500-06

引用格式: 张燕, 铁柏清, 刘孝利, 张淼, 叶长城, 彭鸥. 2017. 玉米秸秆生物炭对水稻不同生育期吸收积累 As、Cd 的影响[J]. 生态环境学报, 26(3): 500-505.

ZHANG Yan, TIE Boqing, LIU Xiaoli, ZHANG Miao, YE Changcheng, PENG Ou. 2017. Effects of corn stalk biochar on absorption and accumulation of arsenic and cadmium in rice at different growth stages [J]. Ecology and Environmental Sciences, 26(3): 500-505.

湖南省作为“有色金属之乡”, 过度的金属冶炼及矿山开采导致土壤重金属污染, 而土壤重金属复合污染是当今土壤污染存在的主要形式之一。有调查表明, 湖南省主要工矿区稻田土壤 Cd 质量分数为 2.80~51.30 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 高出背景值 23.00~572.00 倍; 湖南郴州土壤平均含砷量为 63.90 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 高出全国平均土壤含砷量(9.20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 6.00 倍(蔡保松等, 2004), 比同类母质发育土壤的背景值高 0.60~37.00 倍(宋迪思等, 2016), 农田土壤严重超标。Cd、As 具有较强的生物毒性(崔玉静等, 2003; Jiang et al., 2015), 可通过土壤-植物-动物和人的途径迁移, 最终危害人类健康。

中国是世界水稻(*Oryza sativa* L.)生产大国, 约有三分之二的人口以稻米为主食(郑有川, 2000)。而水稻被认为是吸 Cd、As 能力最强的大宗作物之一(史静等, 2013)。稻米 Cd、As 含量超标的事件屡有发生, 稻米质量安全问题突出(雷鸣等, 2010; 关玉萍等, 2004)。关于不同生育期水稻的

Cd、As 吸收累积特征, 研究结果不尽一致(刘昭兵等, 2011; 唐皓等, 2015)。Cd 吸收的主要时期是分蘖期和成熟期, 水稻 Cd 吸收伴随着对 Zn 的排斥现象(赵明柳等, 2016)。在灌浆期和成熟期水稻营养生长已经停止, 水稻吸收砷相对较少(杜心等, 2006)。因此, 明确水稻在不同时期对土壤重金属的吸收累积规律, 对在最佳时期采取有效措施降低水稻籽粒的重金属累积, 保障粮食质量安全具有重要意义。近年来, 由于生物炭具有优良的特性, 引起了土壤环境学界研究人员的广泛关注, 对利用生物炭修复土壤重金属污染的研究也越来越多。周建斌等(2008)研究了棉秆炭对镉污染土壤的修复效果, 发现棉秆炭含有丰富的细小空隙, 有利于吸附污染物, 降低土壤中 Cd 的生物可利用形态。于志红等(2014)研究发现玉米秸秆生物炭-高锰酸钾复合材料增加红壤对铜的吸附机制可能是红壤表面 Mg-O、Si-O 等官能团与铜形成了 Mg-O-Cu、Si-O-Cu-络合物, 从而提高了红壤对铜的吸持能力。

基金项目: 农业部、财政部专项(20160418); 农业部、财政部专项(2014028); 湖南省政府重大专项(20130101)

作者简介: 张燕(1992年生), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境污染修复与治理。E-mail: 294034286@qq.com

*通信作者: 铁柏清(1963年生), 男, 教授, 主要研究方向为土壤和水环境重金属污染治理修复, 稻米镉污染控制技术, 废水高级氧化处理技术等。E-mail: tiebq@qq.com

收稿日期: 2017-01-20

然而，多数研究集中在生物炭对单一污染的土壤修复方面，而对重金属复合污染土壤的修复研究较少。

本研究选用玉米秸秆生物炭，研究其对砷镉复合污染土壤中水稻吸收、积累砷、镉的影响，探讨不同生育期水稻吸收、积累砷、镉的规律，以期为利用玉米秸秆生物炭修复砷镉复合污染土壤提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试水稻

水稻品种：中嘉早 17 号，籼型常规水稻，全生育期平均 109.00 d。水稻幼苗于 2016 年 4 月 24 日移栽，2016 年 7 月 21 日收割。

1.2 供试土壤

供试土壤采自湖南省株洲市霞湾区某冶炼厂周边荒废的、受重金属污染的 0~20 cm 耕作层土壤，土壤 pH 为 7.45~7.99，Cd 总量为 213.25 mg·kg⁻¹，As 总量为 123.37 mg·kg⁻¹，Pb 总量为 559.86 mg·kg⁻¹，Zn 总量为 149.18 mg·kg⁻¹，Cu 含量为 27.06 mg·kg⁻¹，土壤中 Pb、As、Cd 的含量均超过国家土壤环境质量的二级标准，为铅砷镉复合污染土壤，其中以砷镉污染最为严重，分别超过国家土壤环境质量二级标准的 4 倍和 711 倍。

1.3 供试材料

玉米秸秆采自河南郑州巩义西村堤东村，秸秆镉质量分数为(0.15±0.03) mg·kg⁻¹。

玉米秸秆生物炭采用限氧控温炭化法（易卿等，2013），具体操作步骤为：将玉米秸秆粉末置于坩埚中，使其充满整个坩埚，加盖密封，马弗炉升温速率为 10 °C·min⁻¹，再分别升至目标温度 300、400、500 °C 进行炭化 3 h，使秸秆受热均匀、充分。炭化结束，待生物炭自然冷却至室温后取出，储存于干燥器中。制备好的生物炭分别记为 CB-300、CB-400、CB-500。玉米秸秆生物炭理化性质见表 1。

1.4 试验设计

盆栽试验于湖南农业大学环境科学楼前坪的网室进行。共设置 5 个处理：未添加改良剂的空白土壤对照（CK），CB-300、CB-400、CB-500 添加量均为土壤与玉米秸秆生物炭质量分数的 1%，玉米秸秆粉末（CS）添加量亦为土壤与玉米秸秆粉末质量分数的 1%。每个处理设 3 个重复。具体操作见表 2。

表 2 试验处理名称及内容

Table 2 Treatments and details of the pot experiment

编号 Number	处理 Treatment	具体操作 Specific operations
T1	CK	不施加任何改良剂，常规水分管理
T2	CB-300	于早稻移栽前一周基施 1.00%，其它措施同 CK
T3	CB-400	于早稻移栽前一周基施 1.00%，其它措施同 CK
T4	CB-500	于早稻移栽前一周基施 1.00%，其它措施同 CK
T5	玉米秸秆粉末 (CS)	于早稻移栽前一周基施 1.00%，其它措施同 CK

采集的土壤经自然风干过孔径为 0.83 mm 的尼龙筛，生物炭经粉碎后过孔径为 0.18 mm 的尼龙筛。培养盆为聚乙烯材质，上、下口内径分别为 57 cm 和 38 cm，高 50 cm，在桶壁距上口 10 cm 和下口径 5 cm 处分别开一直径为 6 cm 的小孔，防止淹水并便于排水。每盆装土 80 kg，于水稻移栽前 7 d 按试验处理分别添加生物炭后混匀并基施一定量的底肥（尿素 8.20 g，过磷酸钙 8.20 g，硫酸钾 3.30 g，分别相当于 337.5、337.5 和 127.5 kg·hm⁻² 的施肥量），与表层 0~5 cm 土壤混匀，再淹水 3~5 cm。每盆种植水稻 11 株，保持盆内适宜水分并实施虫害管理。分别于水稻的分蘖期、抽穗期和成熟期采集植株样品，除成熟期每盆随机采集 5 兜样品，其余各时期每盆采集 2 兜样品，经前处理后，上机测定水稻各器官或部位中 Cd、As 含量。

1.5 分析测定

水稻样品采集后，用自来水洗净泥土，并分为根、茎、叶、穗、谷粒等部位，根据常规农业生产习惯，将谷粒样品置于室外阳光下晒干，其他部位样品皆装入编号信封置于 103 °C 烘箱内杀青 1 h，调至 65 °C 烘至恒重后，再称取和记录各部位样品的干重，晒干谷粒用糙米机细分为谷壳、糙米，然后用植物粉碎机粉碎成植物样品后，装入密封袋保存待用。水稻样品经混合酸（HNO₃：HClO₄=4：1，V：V）湿法消解（汪丽萍等，2008），定容后用 ICP-OES 测定（美国 PE8300）测水稻样品 Cd 含量，水稻总 As 含量采用氢化物-非色散原子荧光法（GB/T17135—1997）测定。未能及时测定的消解液

表 1 玉米秸秆生物炭理化性质

Table 1 Physicochemical properties of bio-carbon from corn stalks

裂解温度 Decomposition Temperature/°C	生物炭代号 Biological carbon code	w(As)/ (mg·kg ⁻¹)	w(Cd)/ (mg·kg ⁻¹)	pH	w(Ash)/ %	产率 Yield/%
300	CB-300	4.36±0.18	0.12±0.03	9.38±1.37	18.50±4.24	91.17±3.45
400	CB-400	4.36±0.18	0.12±0.03	9.69±1.56	20.00±1.77	83.50±4.43
500	CB-500	4.36±0.18	0.12±0.03	9.73±2.35	24.59±3.83	75.38±2.67

置于冰柜 4℃ 冷藏保存。

1.6 数据处理方法

采用 Microsoft Excel 2003 进行图表绘制, 采用 SPSS(Statistical Product and Service Solutions, 21.0) 进行多重差异显著性分析。

2 结果分析

2.1 玉米秸秆生物炭添加对水稻不同生育期各部位 Cd 含量影响

中嘉早 17 号从移栽到收割的时间为 2016 年 4—7 月: 4 月 26 日幼苗移栽; 5 月 10 日水稻属于秧苗期; 5 月 20 日水稻进入分蘖期, 水稻生长表征情况正常; 6 月 16 日前后开始进入抽穗期, 水稻植株生长更加茂盛且抽穗; 7 月 15 日水稻成熟, 稻穗变黄且籽粒饱满。表 3 所示为添加玉米秸秆生物炭处理下水稻不同生育期各部位中 Cd 含量的动态变化情况。

由表 3 可知, 水稻各部位 Cd 的含量在三大关键生育期内变幅较大, 尤其以水稻根部对 Cd 的积累量异常突出, 变化范围在 75.08~217.15 mg·kg⁻¹ 之间; 水稻茎鞘中 Cd 的含量变化范围为 8.56~12.51 mg·kg⁻¹; 水稻叶片中 Cd 的含量变化范围为 4.76~8.47 mg·kg⁻¹。水稻各部位中 Cd 含量大小关系在三大生育期内呈现出的总体规律为: 根系>茎秆>叶片, 水稻各部位中 Cd 含量均低于土壤中 Cd 的总量(成熟期空白处理组根部 Cd 除外), 并且水稻根、茎、叶片中 Cd 含量都随着水稻的生长而逐渐增加。

从水稻分蘖期各部位的 Cd 含量大小关系来看, 分蘖期各处理间水稻根部的 Cd 含量大小关系为: CK, CS>CB-300, CS>CB-400>CB-500 (“,” 表示各处理间 Cd 含量从大到小排列但差异不显著, “>” 表示各处理间差异显著, 下同); 分蘖期各处理间水稻茎鞘中 Cd 含量大小关系为: CK, CS>CB-300, CB-400>CB-500; 分蘖期各处理间水稻叶片中 Cd 含量大小关系为: CK, CS>CB-300, CB-400, CB-500。在分蘖期, CS 处理组虽能降低水稻各部位 Cd 含量, 但水稻根、茎和叶部中 Cd 的积累量在 CK 和 CS 处理间差异均不显著, 淹水环境下施加玉

米秸秆粉末未在分蘖期产生影响; 与上述 2 种处理相比, CB-300、CB-400 和 CB-500 处理水稻在分蘖期各部位中 Cd 的含量显著降低, 说明玉米秸秆生物炭处理能有效降低水稻分蘖期根、茎、叶部 Cd 的含量, 明显抑制 Cd 在水稻体内的吸收转运过程。

从水稻抽穗期各部位的 Cd 含量大小关系来看, 抽穗期各处理间水稻根部的 Cd 含量大小关系为: CK, CS, CB-300>CB-400, CB-500; 抽穗期各处理间水稻茎部的 Cd 含量大小关系为: CK>CS, CB-300>CB-400>CB-500, 表明与 CK 相比, 各处理均能显著降低水稻茎鞘中 Cd 的含量, 并以 CB-500 处理对茎部中 Cd 的阻控效果最佳; 抽穗期各处理间水稻叶片中 Cd 含量大小关系为: CK>CS>CB-300>CB-400, CB-500, 表明与 CK 相比, 各处理措施都能显著降低水稻叶部中 Cd 的含量, CB-400 和 CB-500 处理对叶部中 Cd 的阻控效果最佳。试验结果表明, 玉米秸秆生物炭及淹水配套处理措施能有效地降低水稻抽穗期根、茎、叶部中 Cd 的含量, 从而明显抑制 Cd 在根部的吸收、Cd 向地上部的转运、Cd 向籽粒的再转运过程。

从水稻成熟期各部位的 Cd 含量大小关系来看, 成熟期各处理间水稻根部的 Cd 含量大小关系为: CK>CB-400>CB-300>CB-500, CS; 成熟期各处理间水稻茎部的 Cd 含量大小关系为: CK>CB-300>CB-400>CB-500>CS, 说明与 CK 相比, 其他措施都能显著降低水稻茎部中 Cd 的含量, 并以 CS 处理对水稻茎鞘 Cd 含量的抑制效果佳; 成熟期各处理间水稻叶片的 Cd 含量大小关系为: CK>CS>CB-300>CB-400>CB-500, CB-500 处理对水稻叶部中 Cd 的含量抑制效果最佳。

综上所述, 玉米秸秆粉末能降低水稻各部位 Cd 含量, 但在分蘖期未达到显著差异, 玉米秸秆生物炭及淹水处理都能显著降低水稻各部位 Cd 的含量, CB-500 处理在三大关键生育期处理效果最佳。

2.2 玉米秸秆生物炭添加对水稻不同生育期各部位 As 含量影响

水稻各个时期不同部位中砷含量如表 4 所示。

表 3 早稻不同生育期各部位中 Cd 的含量

Table 3 Cd concentrations of early rice organs at different stages

mg·kg⁻¹

处理 Treatment	Cd (根部 Root)			Cd (茎鞘 Shoot)			Cd (叶片 Blade)		
	分蘖期	抽穗期	成熟期	分蘖期	抽穗期	成熟期	分蘖期	抽穗期	成熟期
	Tillering stage	Heading stage	Maturity stage	Tillering stage	Heading stage	Maturity stage	Tillering stage	Heading stage	Maturity stage
CK	125.79±10.30 a	139.49±7.23 a	217.15±10.20 a	11.68±1.07 a	12.51±0.44 a	17.87±0.51 a	6.54±0.41 a	8.06±0.25 a	8.47±0.31 a
CB-300	116.96±4.32 ab	131.05±8.36 a	151.49±16.41 bc	9.16±1.00 ab	11.47±1.12 ab	15.35±0.07 b	4.96±0.30 b	5.83±0.24 bc	6.87±0.29 abc
CB-400	103.94±4.74 b	107.50±0.73 b	164.05±2.01 b	9.66±2.23 ab	10.88±0.24 bc	14.27±1.66 bc	4.94±0.37 b	5.60±0.75 c	6.18±1.42 bc
CB-500	75.08±1.59 c	104.05±11.72 b	131.61±15.04 cd	8.56±1.63 b	9.91±0.03 c	12.70±0.76 c	4.76±0.65 b	4.78±1.03 c	5.51±0.48 c
CS	113.30±10.25 a	136.43±17.18 a	136.66±10.10 cd	11.67±1.10 a	11.68±0.94 ab	10.79±0.18 d	6.23±1.46 a	6.93±0.85 ab	7.43±1.49 ab

表中数据为平均值±标准差 (n<3); 同行列数据后不同小写字母标示在 P<0.05 水平下差异显著 (邓肯法), 下同

表 4 早稻不同生育期各部位中 As 的含量
Table 4 As concentrations of early rice organs at different stages mg·kg⁻¹

处理 Treatment	As (根部 Root)			As (茎鞘 Shoot)			As (叶片 Blade)		
	分蘖期	抽穗期	成熟期	分蘖期	抽穗期	成熟期	分蘖期	抽穗期	成熟期
	Tillering stage	Heading stage	Maturity stage	Tillering stage	Heading stage	Maturity stage	Tillering stage	Heading stage	Maturity stage
CK	132.13±5.30 a	105.67±4.81 a	189.75±9.33 a	13.47±1.27 a	10.77±0.22 a	16.78±3.71 a	9.98±0.25 a	9.13±0.07 a	10.36±0.56 a
CB-300	130.12±10.16 a	100.32±9.63 a	172.43±17.52 a	12.69±1.46 a	10.32±1.56 a	15.31±5.52 a	9.64±0.38 a	8.74±0.24 a	10.14±0.27 a
CB-400	130.03±8.62 a	101.00±8.58 a	174.58±8.63 a	13.05±3.52 a	9.96±1.91 ab	16.24±1.09 a	9.35±0.76 a	8.72±0.35 a	9.77±1.03 a
CB-500	126.75±4.57 ab	97.38±11.55 a	171.35±5.16 a	12.36±3.14 a	10.06±0.85 a	15.03±5.68 ab	8.42±1.01 ab	8.83±0.26 a	9.92±0.95 a
CS	122.64±11.93 ab	93.26±7.16 ab	160.39±9.12 ab	10.18±0.82 a	8.52±0.74 ab	13.38±0.15 a	9.01±0.93 ab	8.60±0.11 a	9.11±0.36 ab

从表 4 可知，砷在不同时期水稻根、茎和叶的分布规律均为：根系>茎鞘>叶片。水稻根部 As 含量在分蘖期及成熟期均高于土壤中 As 的总量（123.37 mg·kg⁻¹），水稻茎鞘及叶片中 As 含量在整个生育期内均远低于土壤中 As 的总量，水稻在整个生长周期，砷浓度呈先下降后上升的趋势，这可能是水稻在分蘖和成熟阶段其体内的砷含量较高，而在孕穗和抽穗阶段水稻体内的砷含量相对较少。

添加玉米秸秆生物炭及玉米秸秆粉末材料后，每个时期的水稻各部位 As 的含量与 CK 组相比，都有不同程度的降低，即玉米秸秆粉末和玉米秸秆生物炭的添加能够阻碍土壤砷迁移到水稻植株内；不同温度下制备的玉米秸秆生物炭均能降低水稻各部位 As 的含量，但未达到显著差异；生物炭制备温度越高，对水稻各部位 As 含量的降低效果越好，但各处理之间的差异亦未达到显著水平；玉米秸秆粉末的添加能显著降低水稻各时期根部 As 的含量。总体而言，改良材料的添加对水稻各部位 As 含量的降低效果表现为：CS，CB-500>CB-400，CB-300。

2.3 玉米秸秆生物炭添加对水稻成熟期稻谷 Cd、As 含量及产量的影响

水稻谷壳和糙米中 Cd、As 含量如表 5 所示。由表 5 可知，早稻成熟期稻谷各部位 Cd、As 含量大小的分配关系如下：谷壳>糙米；玉米秸秆生物炭材料使糙米和谷壳中 Cd 的含量显著降低（*P*<0.05），与 CK 相比，其他处理都能显著降低水稻谷壳中 Cd 含量，以 CB-500 处理对谷壳 Cd 含量的控制效果最佳，降幅达 39.59%，谷壳 Cd 含量为

4.41 mg·kg⁻¹。与 CK 相比，其他处理都能显著降低糙米中 Cd 的含量，以 CB-500 处理对糙米 Cd 含量的抑制效果最佳，降幅达 27.22%，糙米 Cd 含量为 1.15 mg·kg⁻¹。与 CK 相比，谷壳中总砷的含量分别降低了 1.50%、4.48%、6.30%、4.48%，各处理均能降低谷壳中的总砷含量，除 CB-500 处理达到显著水平外，其他处理均未能显著降低谷壳中 Cd 含量（*P*<0.05）；糙米中总砷的含量分别降低 5.61%、9.35%、23.36%、23.37%，表明玉米秸秆粉末及玉米秸秆生物炭材料均能阻止土壤砷进入水稻糙米内，其中 CB-500 及 CS 处理能显著降低水稻成熟期糙米中总砷含量，而其他处理组未达到显著水平。总而言之，玉米秸秆生物炭的添加能降低水稻谷壳及糙米中 Cd、As 的含量，以 CB-500 处理效果最佳，生物炭对 Cd 的降低效果强于 As 的效果。

在水稻产量（以成熟期穗部干重计）方面，与 CK 相比，各处理均能提高水稻产量，但除了 CB-400 和 CB-500 处理增幅显著外（分别为 41.76%和 55.36%），其他处理与之差异不显著。

3 讨论

供试土壤 pH 为 7.45~7.99，Cd 总量为 213.25 mg·kg⁻¹，As 总量为 123.37 mg·kg⁻¹，分别是土壤环境质量标准（GB15618—1995）的 711 倍和 4 倍，表明该土壤为砷镉复合污染土壤。

无论是否添加玉米秸秆生物炭及玉米秸秆粉末，水稻各部位中 Cd、As 含量大小关系在三大生育期内呈现出的总体规律为：根系>茎秆>叶片>糙米，这与他人研究结果一致（居学海等，2014；张振兴等，2016）。与 CK 相比，添加不同温度下制备

表 5 不同处理对早稻成熟期稻谷 Cd、As 的含量及水稻产量的影响
Table 5 Effects of different treatments on Cd and As contents in paddy rice and yield of rice at Maturity stage mg·kg⁻¹

处理 Treatment	产量 Yield	谷壳 Chaff		糙米 Brown rice	
		Cd	As	Cd	As
CK	136.93±3.31 b	7.30±0.52 a	5.36±0.42 a	1.58±0.13 a	1.07±0.01 a
CB-300	146.42±1.80 b	6.17±0.33 b	5.28±0.37 a	1.43±0.08 ab	1.01±0.12 a
CB-400	194.11±17.46 a	4.63±0.32 c	5.12±0.32 a	1.25±0.10 bc	0.97±0.08 a
CB-500	212.74±13.8 a	4.41±0.29 d	5.01±0.22 ab	1.15±0.13 c	0.82±0.13 ab
CS	143.05±5.43 b	6.17±0.33 b	5.12±0.13 a	1.25±0.10 bc	0.81±0.20 ab

的玉米秸秆生物炭后,水稻各器官中 Cd 含量显著低于空白对照组($P<0.05$),且随着制备温度的增加,对水稻各部位 Cd 含量的控制效果越显著(表3),这可能是由于生物质原材料在裂解炭化过程,原材料分子结构中所含的醚键(C-O-C)、羰基(C=O)基团消失(陆海楠等,2013)。随着裂解温度升高,生物炭中甲基(-CH₃)和亚甲基(-CH₂)也逐渐消失,而芳环结构增加,生物炭芳香化程度增强,稳定性增加(简敏菲等,2016),因此对重金属污染治理有着不同的效果。生物炭材料多呈碱性(表1),含有的灰分元素如 K、Ca、Mg 都呈可溶态,可增加酸性土壤的盐基饱和度,进而通过交换降低土壤氢离子及交换性铝的水平,OH⁻能够配位取代土壤吸附的 Cd,所以土壤 pH 升高会降低 Cd 的解吸(董锡文等,2010)。玉米秸秆粉末的添加虽能降低水稻各部位 Cd 的含量,但未达到显著水平,这可能是由于秸秆还田虽是能量和养分的载体(黄婷苗等,2015),含有丰富的氮、磷、钾及微量营养元素,但利用指数不高。张静等(2010)研究了不同玉米秸秆还田量对土壤肥力及冬小麦产量的影响,结果表明 9 000 kg·hm⁻² 的玉米秸秆还田处理效果最好,土壤微生物固持碳、氮的效果增强及接茬冬小麦增产显著。

同时,本研究中盆栽水稻一直处于淹水状态,淹水条件下,土壤氧化还原电位降低,提高了土壤 pH 值,土壤 Cd 形成 CdS 沉淀,降低了 Cd 活性(张良运等,2009;Huang et al., 2009);淹水后明显降低了土壤交换态 Cd 的分配系数,相应地提高了其他形态的分配系数,尤其是紧结合有机态和碳酸盐结合态的分配系数。淹水降低土壤 Cd 活性主要是由于淹水增强了有机质和 CaCO₃ 对 Cd 的吸附所致(刘冲等,2015)。在长期淹水状态下,土壤溶液中 As³⁺和 As⁵⁺并存(George et al., 2016)。在各个生长期,玉米秸秆生物炭及玉米秸秆粉末添加处理水稻部位 As 的含量与 CK 组相比,都有不同程度的降低,即玉米秸秆粉末和玉米秸秆生物炭的添加能够阻碍土壤砷迁移到水稻植株内,但其对水稻吸收积累 As 的效果不显著,这是由于生物炭表面一般带负电,对以阴离子形式存在的污染物质(比如本研究涉及的 As)的吸附能力普遍较差,需通过表面或结构改性来提高其吸附能力(Toru, 2014)。

由表 5 可知,糙米中 Cd、As 的含量范围分别是 1.58~1.15、1.07~0.81 mg·kg⁻¹,高于《食品中污染物限量(GB2762—2012)》中 Cd、无机 As 限量值(0.2 mg·kg⁻¹)。Heikenfeld(2012)的研究表明,大米中无机 As 的含量占总 As 的 50%以上,据此推算,本研究中糙米中无机 As 含量范围是 0.54~0.41

mg·kg⁻¹,虽均超过规定含量,但与空白对照相比,玉米秸秆生物炭及玉米秸秆粉末的施加均降低了水稻糙米中 Cd、As 的含量,这与他人研究相一致(戴静等,2013)。水稻产量方面,与空白对照相比,生物炭的施加均提高了水稻产量,以 CB-500 处理组效果最佳,这与生物炭本身性质有关。玉米秸秆粉末的施加亦能提高水稻产量,与 Sun et al.(2003)和 Gianfreda et al.(2005)的研究结果一致。通过添加玉米秸秆粉末及玉米秸秆生物炭材料,能有效阻控土壤 Cd、As 向水稻迁移。

4 结论

(1)与 CK 相比,不同温度下制备的玉米秸秆生物炭能显著降低水稻根、茎、叶、糙米中 Cd 的含量,起到良好的阻控效果,尤其以 CB-500 的阻控效果最为显著,可以有效控制水稻植株各部位 Cd 含量的迁移;玉米秸秆粉末还田能显著降低成熟期水稻各部位 Cd 含量。

(2)玉米秸秆粉末及秸秆还田的方式能降低水稻不同生育期各部位 As 含量,糙米中总 As 含量下降 5.61%~23.37%。

(3)水稻产量方面,与 CK 相比,各处理均能提高水稻产量,但除了 CB-400 和 CB-500 处理增幅显著外(分别为 41.76%和 55.36%),其他处理与对照差异不显著。

参考文献:

- GIANFREDI L, RAO M A, PIOTROWSKA A, et al. 2005. Soil enzyme activities as affected by anthropogenic alterations: Intensive agricultural practices and organic pollution [J]. *Sciences of the Total Environment*, 341(1-3): 265-279.
- GEORGE A, SHIBU E S, MALIYEKKAL S M, et al. 2016. Luminescent, freestanding composite films of Au15 for specific metal ion sensing [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(4): 639-644.
- HEIKENFELD R, LISTRINGHAUS R, GODOLIAS G. 2012. Arthroscopic Repair of Cuff Tears with Associated Lesions of the Biceps Tendon: Technique and Results after 3 Years (SS-06) [J]. *Arthroscopy the Journal of Arthroscopic & Related Surgery*, 28(9): e436-e437.
- JIANG Q W, NIE L X. 2015. Research Progress on Heavy Metal Contamination in Agriculture in China [J]. *Advances in Environmental Protection*, 5(5): 103-112.
- HUANG D, GE Y, ZHOU Q. 2009. Effect of redox processes on soil Cd activity under submerged conditions [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 29(2): 373-380.
- SUN R L, ZHAO B Q, ZHU L S, et al. 2003. Effects of long-term fertilization on soil enzyme activities and its role in adjusting-controlling soil fertility [J]. *Plant Nutrition and Fertilizer*, 9: 406-410.
- TORU O. 2014. Noxious Substance Processing Material and Preparation Method Thereof, and Noxious Substance Processing Method[P/OL]. Wo/2014/067444.
- 蔡保松, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 2004. 土壤砷污染对蔬菜砷含量及食用安全性的影响[J]. *生态学报*, 24(4): 711-717.
- 崔玉静, 赵中秋, 刘文菊, 等. 2003. 镉在土壤-植物-人体系统中迁移积

- 累及其影响因子[J]. 生态学报, 23(10): 2133-2143.
- 戴静, 刘阳生. 2013. 生物炭的性质及其在土壤环境中应用的研究进展[J]. 土壤通报, (6): 1520-1525.
- 董锡文, 张晓珂, 姜思维, 等. 2010. 科尔沁固定沙丘土壤交换性盐基空间分布特征[J]. 土壤通报, (3): 590-594.
- 杜心, 朱永官, 刘文菊, 等. 2006. 汞、砷复合污染对水稻生长及吸收汞、砷的影响[J]. 生态毒理学报, 1(2): 160-164.
- 关玉萍, 于芬. 2004. 稻米质量安全生产存在问题及对策探讨[J]. 农业经济, (7): 38-38.
- 黄婷苗, 郑险峰, 侯仰毅, 等. 2015. 秸秆还田对冬小麦产量和氮、磷、钾吸收利用的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 21(4): 853-863.
- 简敏菲, 高凯芳, 余厚平. 2016. 不同裂解温度对水稻秸秆制备生物炭及其特性的影响[J]. 环境科学学报, 36(5): 1757-1765.
- 居学海, 张长波, 宋正国, 等. 2014. 水稻籽粒发育过程中各器官镉积累量的变化及其与基因型和土壤镉水平的关系[J]. 植物生理学报, (5): 634-640.
- 雷鸣, 曾敏, 王利红, 等. 2010. 湖南市场和污染区稻米中 As, Pb, Cd 污染及其健康风险评估[J]. 环境科学学报, 30(11): 2314-2320.
- 刘冲, 李虎, 赵一莎, 等. 2015. 城市污泥对 Cd 在黄土中的形态分布及再分配的影响[J]. 环境科学学报, 35(10): 3218-3224.
- 刘昭兵, 纪雄辉, 彭华, 等. 2011. 不同生育期水稻对 Cd、Pb 的吸收累积特征及品种差异[J]. 土壤通报, 42(5): 1125-1130.
- 陆海楠, 胡学玉, 刘红伟. 2013. 不同裂解条件对生物炭稳定性的影响[J]. 环境科学与技术, 36(8): 17-20.
- 史静, 潘根兴, 夏运生, 等. 2013. 镉胁迫对两品种水稻生长及抗氧化酶系统的影响[J]. 生态环境学报, 22(5): 832-837.
- 宋迪思, 盛浩, 周清, 等. 2016. 不同母质发育土壤的中红外吸收光谱特征[J]. 土壤通报, 47(1): 1-7.
- 唐皓, 李廷轩, 张锡洲, 等. 2015. 水稻镉高积累材料不同生育期镉积累变化特征研究[J]. 农业环境科学学报, 34(3): 471-477.
- 汪丽萍, 张佳欣, 吴春花, 等. 2008. ICP-OES 测定大米粉、小麦粉中的 11 种金属元素[J]. 分析试验室, 27(Z2): 215-217.
- 易卿, 胡学玉, 柯跃进, 等. 2013. 不同生物质黑碳对土壤中外源镉(Cd)有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 32(1): 88-94.
- 于志红, 谢丽坤, 刘爽, 等. 2014. 生物炭-锰氧化物复合材料对红壤吸附铜特性的影响[J]. 生态环境学报, 23(5): 897-903.
- 张静, 温晓霞, 廖允成, 等. 2010. 不同玉米秸秆还田量对土壤肥力及冬小麦产量的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 16(3): 612-619.
- 张良运, 李恋卿, 潘根兴, 等. 2009. 磷、钾肥处理对降低污染稻田水稻籽粒 Cd 含量的影响[J]. 生态环境学报, 18(3): 909-913.
- 张振兴, 纪雄辉, 谢运河, 等. 2016. 水稻不同生育期施用石灰对稻米镉含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 35(10): 1867-1872.
- 赵明柳, 唐守寅, 董海霞, 等. 2016. 硅酸钠对重金属污染土壤性质和水稻吸收 Cd Pb Zn 的影响[J]. 农业环境科学学报, 35(9): 1653-1659.
- 郑有川. 2000. 稻米的营养价值与中医食疗作用[J]. 中国稻米, 6(1): 38-38.
- 周建斌, 邓丛静, 陈金林, 等. 2008. 棉秆炭对镉污染土壤的修复效果[J]. 生态环境学报, 17(5): 1857-1860.

Effects of Corn Stalk Biochar on Absorption and Accumulation of Arsenic and Cadmium in Rice at Different Growth Stages

ZHANG Yan, TIE Boqing^{*}, LIU Xiaoli, ZHANG Miao, YE Changcheng, PENG Ou

College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China

Abstract: The occurrence of excessive Cd and As in paddy rice occurred frequently, and the rice quality and safety problems were highlighted. In order to investigate the effect of corn straw biocarbon and corn straw powder on the migration of As and Cd in rice, the effects of 1% corn stalk powder (CS) and arsenic-cadmium compound polluted soil (CB-300, CB-400, CB-500) were used to analyze the changes of As and Cd contents in different parts or organs of rice at tillering stage, heading stage and Maturity stage. The effects of adding materials on rice yield were analyzed. The results showed, the contents of As and Cd in rice at different stages were: root>stem>leaf>brown rice; The addition of corn straw powder and corn straw bio-char could prevent the migration of As and Cd into rice plants, Compared with CK, the contents of Cd in different parts of rice were significantly decreased in all treatments ($P < 0.05$), and the treatment of CB-500 was the best in the three key growth stages; The application of corn straw bio-char could decrease the content of As in different parts of rice, but the treatments did not reach the significant level. Compared with CK, application of corn stalk bio-carbon and corn straw powder could increase rice yield by 6.93%~55.36%. The results can provide theoretical basis and data for biological carbon control of arsenic and cadmium polluted soil and for rice safety production.

Key words: Corn Stalk Bio-char; rice; arsenic and cadmium pollution; different growth period; absorption accumulation