



生物炭对施用沼液稻田土壤重金属生物有效性的影响

袁根, 汤逸帆, 申建华, 朱咏莉

引用本文:

袁根, 汤逸帆, 申建华, 朱咏莉. 生物炭对施用沼液稻田土壤重金属生物有效性的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(4): 775-784.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0286>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

长期施用污泥对土壤-萝卜系统重金属积累及土壤养分含量的影响

董文, 张青, 王煌平, 罗涛

农业资源与环境学报. 2021, 38(4): 647-654 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0449>

减肥条件下生物炭施用方式对土壤肥力及酶活性的影响

刘遵奇, 兰宇, 杨铁鑫, 张艺潇, 孟军

农业资源与环境学报. 2020, 37(4): 544-551 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0143>

添加生物质炭改良剂对土壤-烟草中重金属含量的影响

赵建, 朱文彬, 汪玉, 祝乾湘, 彭玉龙, 刘京, 韩小斌, 夏志林, 王慎强

农业资源与环境学报. 2019, 36(5): 664-672 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0129>

施用生物质炭5年后夏玉米土壤呼吸研究

马雯琪, 蒋靖佰伦, 李典鹏, 唐光木, 徐万里, 贾宏涛

农业资源与环境学报. 2021, 38(1): 111-118 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0044>

广东典型镉污染稻田土壤镉的生物有效性测定方法及风险管控值初探

李吉宏, 聂达涛, 刘梦楠, 毛小云, 廖宗文, 陈娴

农业资源与环境学报. 2021, 38(6): 1094-1101 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0549>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

袁根, 汤逸帆, 申建华, 等. 生物炭对施用沼液稻田土壤重金属生物有效性的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(4): 775-784.
YUAN G, TANG Y F, SHEN J H, et al. Effects of biochar application on the bioavailability of soil heavy metals in paddy fields fertilized with biogas slurry[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2022, 39(4): 775-784.



开放科学 OSID

生物炭对施用沼液稻田土壤重金属生物有效性的影响

袁根¹, 汤逸帆^{1,2}, 申建华³, 朱咏莉^{1,2*}

(1. 南京林业大学生物与环境学院, 南京 210037; 2. 南京林业大学南方现代林业协同创新中心, 南京 210037; 3. 中粮肉食(江苏)有限公司, 江苏 东台 224200)

摘要:为探讨施用沼液条件下, 添加生物炭对农田土壤重金属生物有效性的影响, 以滨海盐土农区稻田为研究对象, 设置0、250、500、750 m³·hm⁻²四个沼液施用水平(折合施氮量分别为0、205、410、615 kg·hm⁻²)以及0、15 t·hm⁻²两个生物炭用量, 对0~20 cm土层土壤重金属(Cu、Zn、Pb、Cd)生物有效性进行研究。结果表明:低沼液用量(250 m³·hm⁻²)下, 无论是否添加生物炭, 土壤中四种重金属的弱酸提取态质量分数均无显著变化。中、高沼液用量(500~750 m³·hm⁻²)下, 添加生物炭前, 与不施用沼液相比, Cu、Zn、Pb和Cd弱酸提取态质量分数显著提升; 添加生物炭后, Cu和Pb弱酸提取态质量分数较添加前显著下降($P<0.05$)。添加生物炭前, 施用沼液使水稻籽粒中Cu含量增加了44.0%~116.5%, Pb、Cd含量无显著变化。添加生物炭后, 中、高沼液用量下籽粒中Zn、Pb和Cd含量无显著变化, 但Cu含量降低了21.8%~37.5%(四种重金属含量均低于GB 2762—2017限值)。研究表明, 对施用沼液稻田而言, 添加生物炭能显著降低土壤中Cu和Pb的生物有效性, 是降低水稻籽粒中Cu含量的有效措施。

关键词:沼液; 生物炭; 稻田; 重金属; 生物有效性

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2022)04-0775-10

doi: 10.13254/j.jare.2021.0286

Effects of biochar application on the bioavailability of soil heavy metals in paddy fields fertilized with biogas slurry

YUAN Gen¹, TANG Yifan^{1,2}, SHEN Jianhua³, ZHU Yongli^{1,2*}

(1. College of Biology and the Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. Collaborative Innovation Center of Sustainable Forestry in Southern China of Jiangsu Province, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 3. COFCO Meat (Jiangsu) Co., Ltd., Dongtai 224200, China)

Abstract: To determine the influence of biochar on the bioavailability of heavy metals in farmland soil fertilized with biogas slurry, four biogas slurry application levels of 0, 250, 500 m³·hm⁻², and 750 m³·hm⁻² (equivalent N application amounts of 0, 205, 410 kg·hm⁻², and 615 kg·hm⁻², respectively) and two biochar dosages of 0 t·hm⁻² and 15 t·hm⁻² were applied to investigate the bioavailability of soil heavy metals (Cu, Zn, Pb, and Cd) at 0~20 cm soil layer in a coastal paddy field. The results showed that the mass fractions of the four heavy metals in the weak acid-extracted form in the soil had no significant changes under the low biogas slurry dosage (250 m³·hm⁻²), whether biochar was added or not. When the amount of biogas slurry was increased to 500~750 m³·hm⁻², the mass fractions of Cu, Zn, Pb, and Cd in the weak acid extraction state increased significantly in the absence of biochar, but the mass fractions of Cu and Pb were significantly lowered when biochar was added ($P<0.05$). In the absence of biochar, the application of biogas slurry increased the Cu content in rice grains by 44.0%~116.5% but did not significantly change the Pb and Cd contents. In contrast, in the presence of biochar, the contents of Zn, Pb, and Cd were not significantly changed, but the Cu content in grains was reduced by 21.8%~37.5% under the dosages of medium

收稿日期: 2021-05-07 录用日期: 2021-06-28

作者简介: 袁根(1994—), 男, 湖南张家界人, 硕士研究生, 研究方向为沼液资源利用。E-mail: 250695943@qq.com

*通信作者: 朱咏莉 E-mail: lyly1262011@126.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0505803); 国家自然科学基金项目(41977354)

Project supported: National Key Research and Development Program of China (2017YFC0505803); The National Natural Science Foundation of China (41977354)

and high biogas slurry (all four heavy metal contents were below the limit values of GB 2762—2017). Our results indicated that addition of biochar can significantly reduce the bioavailability of Cu and Pb in paddy soils under biogas slurry application and that it is an effective measure to reduce the Cu content in rice grains in paddy fields fertilized with biogas slurry.

Keywords: biogas slurry; biochar; paddy field; heavy metal; bioavailability

畜禽粪污中的有机质在厌氧条件下被转化为甲烷产生沼气,同时生成液体副产物(沼液)和固体残渣(沼渣)^[1]。与厩肥、污泥等传统有机肥不同,沼液中氮素含量高、重金属含量低,使用方便^[2],已成为种养结合农业发展战略下农田化学氮肥减量最具潜力的替代品^[3-4]。适量施用沼液会增加土壤重金属含量及生物有效性,但并不一定导致作物籽粒重金属超标。汤逸帆等^[5]研究发现,在滨海稻麦田连续施用沼液(450 m³·hm⁻²) 5年后,土壤Cu和Zn含量分别提高了19.52%和31.8%,但作物籽粒和土壤重金属含量均未超出国家标准(GB 2762—2017和GB 15618—2018)。赖星等^[6]研究发现连续施用猪粪沼液(626~793 t·hm⁻²) 3年后,水稻-油菜轮作田土壤中重金属Cd、Cr、As和Hg含量显著增加29.4%~89.9%,籽粒和土壤中重金属含量亦低于国家相应标准。董翠敏等^[7]研究发现,施用沼液能显著提高土壤中Cu和Zn的交换态和铁锰态含量,从而提高其生物有效性。CHEN等^[8]的研究结果显示,稻田连续施用沼液(540 kg·hm⁻²,以N计)10年后,土壤Zn和Pb的有效态含量显著增加。然而,长期施用沼液存在重金属污染风险。BIAN等^[9]的研究表明,施用沼液10年后,稻田土壤Cu和Pb含量超出土壤环境质量标准。刘兰英等^[10]研究发现,长期施用沼液(6年)使槟榔地土壤中Cu、Zn、Pb、Cd、Cr含量显著提高,其中Cu和Zn含量超出国家相关标准。由此可见,农田沼液替代化肥过程中,及时研发重金属阻控技术,降低其生物有效性显得尤为必要。

生物炭是生物质在缺氧条件和一定温度下裂解产生的富碳多孔物质,施用于农田能有效钝化重金属,降低其生物有效性^[11]。NIE等^[12]研究发现,添加生物炭(1.5~3.0 t·hm⁻²)后,土壤Cd、Cu和Pb的有效态含量降低了25.3%~77.05%。ZHAO等^[13]的研究结果显示,施用15%(m/m)生物炭后,土壤Cd的弱酸提取态含量显著降低。相关机理研究表明,生物炭具有的芳香结构可以作为 π 电子供体,能与重金属离子发生阳离子- π 作用,进而促进生物炭对重金属的吸附^[14]。MOHAN等^[15]认为生物炭含有较多的羧基、羟基、氨基等表面官能团,可以作为吸附位点与重金属结合形成表面络合物或进行离子交换吸附,从而降低土壤中重

金属生物有效性。徐美丽等^[16]研究发现,生物炭能通过释放CO₃²⁻、OH⁻和PO₄³⁻等与土壤重金属离子结合生成难溶性的沉淀物。ASHRAF等^[17]的研究结果显示,当生物炭施用至碱性土壤时,生物炭去质子化导致表面带有负电荷,既能促进其对重金属阳离子的静电吸引,又能与H⁺结合,提高土壤碱性,增强吸附作用。值得关注的是,沼液成分复杂,施用于土壤能改变土壤理化性质,特别是会引起土壤pH的变化。显然,这对生物炭钝化重金属的效果可能产生影响。然而,目前有关施用沼液条件下,生物炭对土壤重金属生物有效性影响的研究还不充分。

江苏省滨海地区人口稀少,土地成本低,大型集约化养殖企业分布密集^[18]。在目前化肥减量与替代背景下,农田消纳已成为当地养殖企业处理沼液的主要方式。本研究以沼液消纳量最大的稻田为对象,研究添加生物炭对施用沼液土壤Cu、Zn、Pb、Cd生物有效性的影响,以期为长期消纳沼液的稻田土壤重金属环境风险控制提供理论与实践依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区域位于江苏省东台市黄海原种场(32°52′~32°57′ N, 120°07′~120°53′ E),为暖温带与亚热带过渡区,年平均日照时长2 231.9 h,年平均气温15.0℃,年平均降水量1 061.0 mm^[19]。研究区域农田由滩涂盐碱地改良而成,土壤类型为粉砂质壤土,砂粒、粉粒和黏粒含量占比分别为36.2%、56.7%和7.1%。土壤pH为8.28,电导率(EC)为0.10 mS·cm⁻¹,土壤有机碳(SOC)为4.58 g·kg⁻¹,全氮(TN)为0.48 g·kg⁻¹,全磷(TP)为0.60 g·kg⁻¹,全钾(TK)为16.92 g·kg⁻¹,土壤Cu含量为11.71 mg·kg⁻¹,Zn含量为62.20 mg·kg⁻¹,Pb含量为19.88 mg·kg⁻¹,Cd含量为0.11 mg·kg⁻¹。

1.2 供试材料

供试沼液采自中粮肉食(江苏)有限公司下属的黄海沼气站。采用水泡粪工艺清收猪舍内粪污,液体经匀浆池(总固体浓度控制在2.0%~3.0%)混合升温后进入发酵罐,36~38℃下全混合厌氧反应器(CSTR)发酵15~20 d。液体排入沼液存储池并稳定1~2个

月,存储池的中上层为沼液。沼液基础理化性质及重金属含量见表1。供试生物炭购自安徽海泉新能源有限公司,由稻壳在缺氧条件下高温裂解而成,裂解温度和时间分别为800℃和120 min,其基础理化性质及重金属含量见表2。

1.3 试验设计

田间小区试验开始于2016年。沼液用量(S)设置不施用、低(按农田推荐施氮水平,205 kg·hm⁻²)、中和高(当地实际施氮量,410~625 kg·hm⁻²)4个沼液施用水平,生物炭用量(B)设置施用(15 t·hm⁻²)和不施用2个水平,完全方案设计,共8个处理。根据不同沼液用量及是否添加生物炭,依次编号为S0、S0+B、S1、S1+B、S2、S2+B、S3、S3+B。各处理编号和具体施用量

表1 供试沼液基本理化性状

Table 1 The basic physicochemical properties of biogas slurry used in the study

指标 Index	含量 Content	指标 Index	含量 Content
pH	8.38±0.43	TP/(g·L ⁻¹)	0.13±0.01
EC/(mS·cm ⁻¹)	10.22±2.03	TK/(g·L ⁻¹)	0.69±0.07
TOC/(g·L ⁻¹)	1.63±0.28	Cu/(mg·L ⁻¹)	2.94±0.66
TN/(g·L ⁻¹)	1.13±0.14	Zn/(mg·L ⁻¹)	10.31±2.69
NH ₄ ⁺ -N/(g·L ⁻¹)	0.82±0.08	Pb/(mg·L ⁻¹)	0.19±0.19
NO ₃ ⁻ -N/(mg·L ⁻¹)	32.95±4.27	Cd/(mg·L ⁻¹)	0.02±0.01

表2 供试生物炭基本理化性质

Table 2 The basic physicochemical properties of biochar used in the study

指标 Index	含量 Content	指标 Index	含量 Content
pH	9.41±0.20	阳离子交换量 Cation exchange capacity/(cmol·kg ⁻¹)	32.51±4.67
C/(g·kg ⁻¹)	491.3±5.0	比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	229.4±8.9
N/(g·kg ⁻¹)	5.32±0.25	Cu/(mg·kg ⁻¹)	1.21±0.14
K/(g·kg ⁻¹)	3.94±0.13	Zn/(mg·kg ⁻¹)	10.68±0.64
P/(g·kg ⁻¹)	0.74±0.06	Pb/(mg·kg ⁻¹)	0.27±0.05
灰分 Ash/(g·kg ⁻¹)	356.9±12.5	Cd/(mg·kg ⁻¹)	0.03±0.01

表3 试验设计

Table 3 The experiment design

处理 Treatment	沼液施用水平 The application level of biogas slurry	生物炭施用情况 Application of biochar	沼液施肥量 Dosage of biogas slurry/(m ³ ·hm ⁻²)	折合氮量 Nitrogen application rate/(kg·hm ⁻²)	生物炭用量 Dosage of biochar/(t·hm ⁻²)
S0	不施用	不施用	0	0	0
S0+B	不施用	施用	0	0	15
S1	低	不施用	250	205	0
S1+B	低	施用	250	205	15
S2	中	不施用	500	410	0
S2+B	中	施用	500	410	15
S3	高	不施用	750	615	0
S3+B	高	施用	750	615	15

见表3。每个处理重复3次,共24个小区,小区面积为60 m²,小区间垒土埂,铺设防渗布。各小区完全随机排列。沼液按设计的总量分期施用,分为基肥、蘖肥、穗肥,比例为2:1:2。各处理田间沼液与灌溉水的总量保持相同。此外,生物炭于试验开始前一次性施入,翻耕20 cm,与土壤均匀混合。种植水稻品种为淮稻5号,田间管理与当地习惯相同。

1.4 样品采集

在水稻收获期(2019年10月),各小区按“S”形多点采集0~20 cm 土层土壤,混合均匀,按四分法保留1 kg 土样,自然风干后去除沙砾、植物残体,研磨后分别过60目和100目土筛,用于重金属生物有效性分析。按照“点对点”的原则与土壤样品同步采集水稻植株,每点采集3株,并混合为一个植物样品。将采集的植株样品带回实验室清洗干净,自然风干后将水稻籽粒分离出来,70℃烘干至恒质量,粉碎装袋待测。

1.5 分析方法

土壤和籽粒中重金属含量采用HCl-HNO₃-HF-HClO₄体系消解^[5],沼液重金属含量采用HNO₃-HClO₄消解。用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, NexION 300X, PerkinElmer, 美国)测定消解液中重金属Cu、Zn、Pb和Cd含量。试验以国家标准物质GSS-

189(土壤)、GSB-22(稻米)进行质量控制。

土壤中重金属各化学形态含量采用改进的BCR三步提取法^[20],根据赋存形态将重金属分为4种形态:弱酸提取态(F1,可交换态和碳酸盐结合态,易被植物吸收)、可还原态(F2,铁锰氧化物结合态,较易被植物利用)、可氧化态(F3,有机物及硫化物结合态,较难被植物利用)、残渣态(F4,一般存在于矿物晶格中,难以被植物利用)。其中,由于F1的活性最强^[21],以F1的质量分数表征重金属生物有效性。重金属不同形态(F1、F2、F3、F4)质量分数的计算如公式1所示。

重金属不同形态的质量分数=不同重金属形态含量(mg·kg⁻¹)/相应重金属含量(mg·kg⁻¹)×100%

(1)

分别采用雷磁 pH 计 (PHSJ-5) 和电导率仪 (FE30 Plus) 测定土壤、生物炭、沼液的 pH 和 EC 值。其中,土壤和生物炭的固液质量比为 1:5,沼液摇匀后直接测定。土壤和生物炭通过 HClO₄-H₂SO₄ 体系消解,沼液通过 HNO₃-HClO₄ 体系消解,随后分别通过钼锑抗分光光度法和火焰光度法测定 TP 和 TK。土壤 SOC 含量以及沼液 TOC 含量采用 TOC 仪 (Multi N/C 3100) 测定,土壤及沼液 TN 采用凯氏定氮法测

定,生物炭 C、N 采用元素分析仪 (PE 2400, 美国) 测定。沼液 NH₄⁺-N 采用纳氏试剂分光光度法测定;沼液 NO₃⁻-N 采用离子色谱法测定。生物炭灰分采用灼烧法测定;生物炭阳离子交换量通过乙酸铵交换、乙醇淋洗-蒸馏法测定;生物炭比表面积采用比表面积分析仪 (Micromeritics ASAP2020M, 美国) 测定。

1.6 数据处理

使用 SPSS 22.0 进行数据分析,采用 Duncan 法比较不同沼液用量间重金属含量与生物有效性,以及土壤理化性质的显著性差异,配对样本 *t* 检验比较施用生物炭前后同一沼液用量下重金属含量与生物有效性,以及土壤理化性质的差异显著性。应用 R-Corplot 程序进行相关性分析,显著性水平设置为 *P*<0.05。

2 结果与分析

2.1 生物炭对施用沼液土壤重金属含量的影响

与对照相比,无论是否添加生物炭,低沼液用量处理 (S1、S1+B) 的 Cu、Zn 含量无显著差异,中、高沼液用量处理 (S2、S3、S2+B、S3+B) 二者的含量显著高于对照 (*P*<0.05,图1)。添加生物炭前,不同沼液用量处理中 Pb 含量无显著差异,添加生物炭后,S1+B、S3+B 显著高于对照。此外,无论是否添加生物炭,低、中

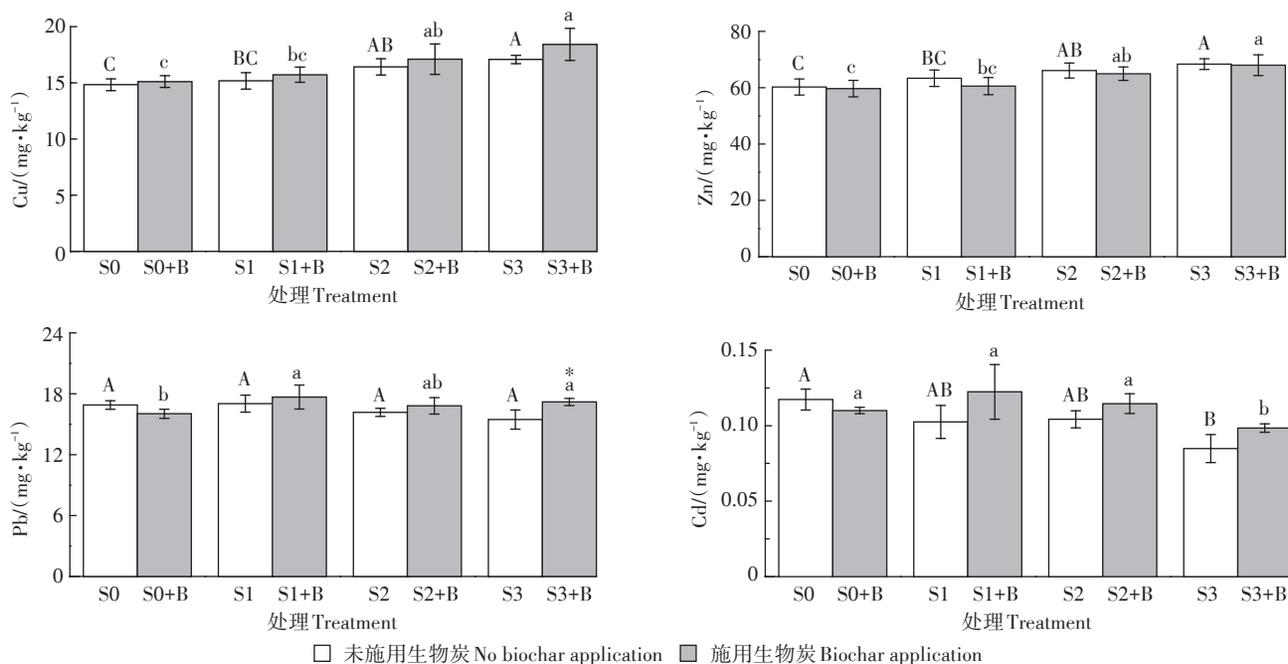


图1 生物炭对施用沼液土壤 Cu、Zn、Pb 和 Cd 含量的影响

Figure 1 Effects of biochar application on the contents of Cu, Zn, Pb, and Cd in soils fertilized with biogas slurry

沼液用量处理(S1、S2、S1+B、S2+B)的Cd含量与对照无显著差异,高沼液用量处理(S3、S3+B)Cd含量显著低于对照($P<0.05$)。

2.2 生物炭对施用沼液土壤重金属生物有效性的影响

添加生物炭前,低沼液用量处理(S1)土壤中四种重金属的F1质量分数无显著差异,但中、高沼液用量(S2、S3)处理Cu、Zn、Pb和Cd的F1质量分数显著提升(图2)。添加生物炭后,中、高沼液用量处理(S2+B、S3+B)Cu和Pb的F1质量分数较添加前显著下降($P<0.05$)。

对其他形态而言,无论是否添加生物炭,低沼液用量处理(S1、S1+B)土壤中四种重金属的F2、F3、F4质量分数均无显著差异,但中、高沼液用量处理(S2、S3、S2+B、S3+B),Cu、Zn、Pb和Cd的F2质量分数较对照显著提升($P<0.05$),F3质量分数无显著变化,F4质量分数则显著降低。此外,同等沼液用量下,添加生物炭前后,Cd各形态质量分数无显著差异,但添加生物炭后Cu、Zn和Pb的F2质量分数在中、高沼液用量下较添加前显著上升,Zn的F4质量分数则显著降低($P<0.05$)。

2.3 生物炭对施用沼液水稻籽粒重金属含量的影响

添加生物炭前,施用沼液处理(S1、S2、S3)使水稻

籽粒中Cu含量增加了44.0%~116.5%,但Pb、Cd含量无显著变化(图3)。然而,籽粒中Zn含量在中、高沼液用量下(S2、S3)显著降低($P<0.05$)。添加生物炭后,三个沼液用量处理(S1+B、S2+B、S3+B)籽粒中Zn、Pb和Cd含量较添加前均无显著变化,但中、高沼液用量处理(S2+B、S3+B)Cu含量显著降低了21.8%~37.5%。

2.4 生物炭对施用沼液土壤理化性质的影响

无论是否添加生物炭,低沼液用量处理(S1、S1+B)土壤pH值、EC值和SOC、TP、TK含量均无显著差异(图4)。在中、高沼液用量处理(S2、S3、S2+B、S3+B),添加生物炭前土壤pH值较对照显著降低($P<0.05$),但SOC、TK含量显著增加,EC值和TP含量则无显著变化。添加生物炭后土壤pH值较对照显著降低,SOC和TP含量显著增加,而EC值和TK含量无显著变化。无论是否添加生物炭,施用沼液均使TN含量显著增加。此外,同等沼液用量下,添加生物炭后EC值和TP、TK含量与添加前无显著差异。然而,添加生物炭后,中、高沼液用量处理土壤pH值、TN含量较添加前显著提升。

2.5 土壤理化性质与重金属含量及生物有效性的关系

添加生物炭前,S0、S1、S2、S3处理土壤中Cu、Zn、

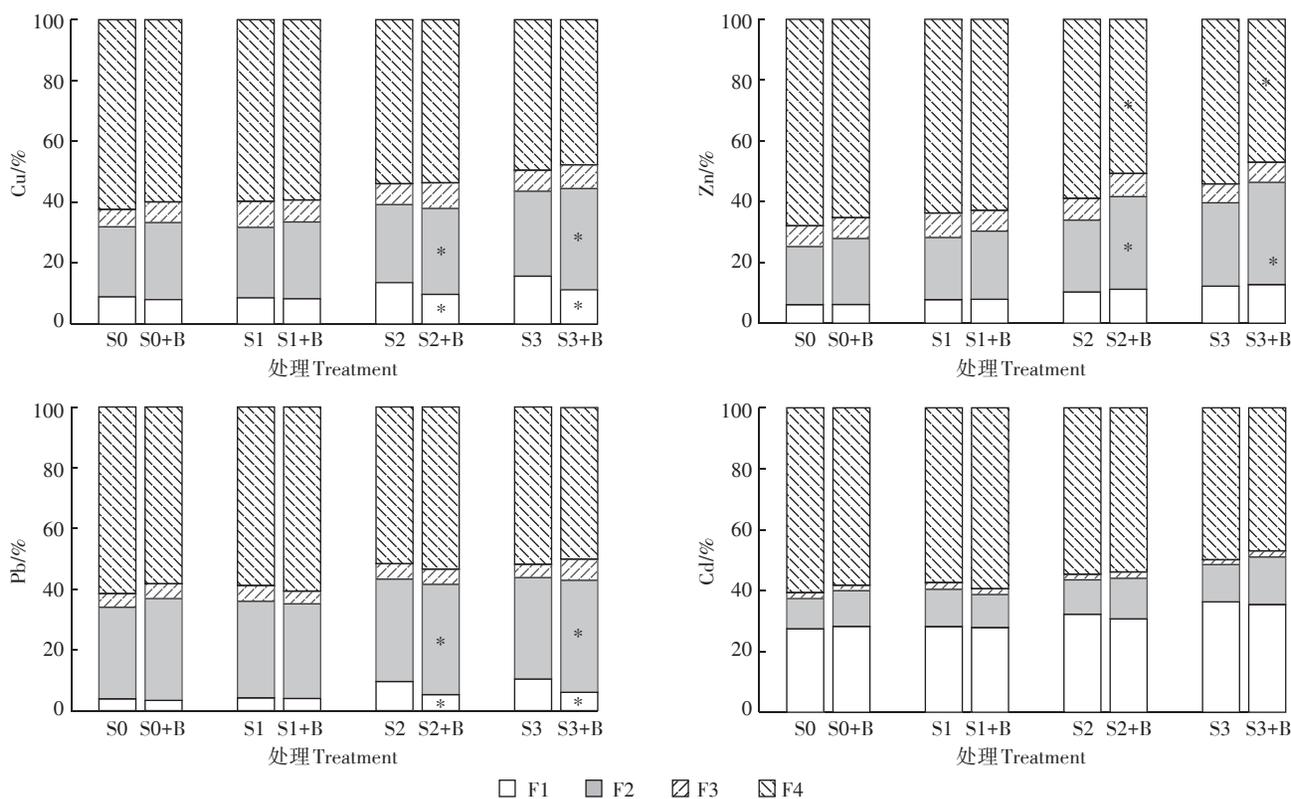


图2 生物炭对施用沼液土壤中Cu、Zn、Pb和Cd各形态分布的影响

Figure 2 Effects of biochar application on the distribution of four fractions of Cu, Zn, Pb, and Cd in soils fertilized with biogas slurry

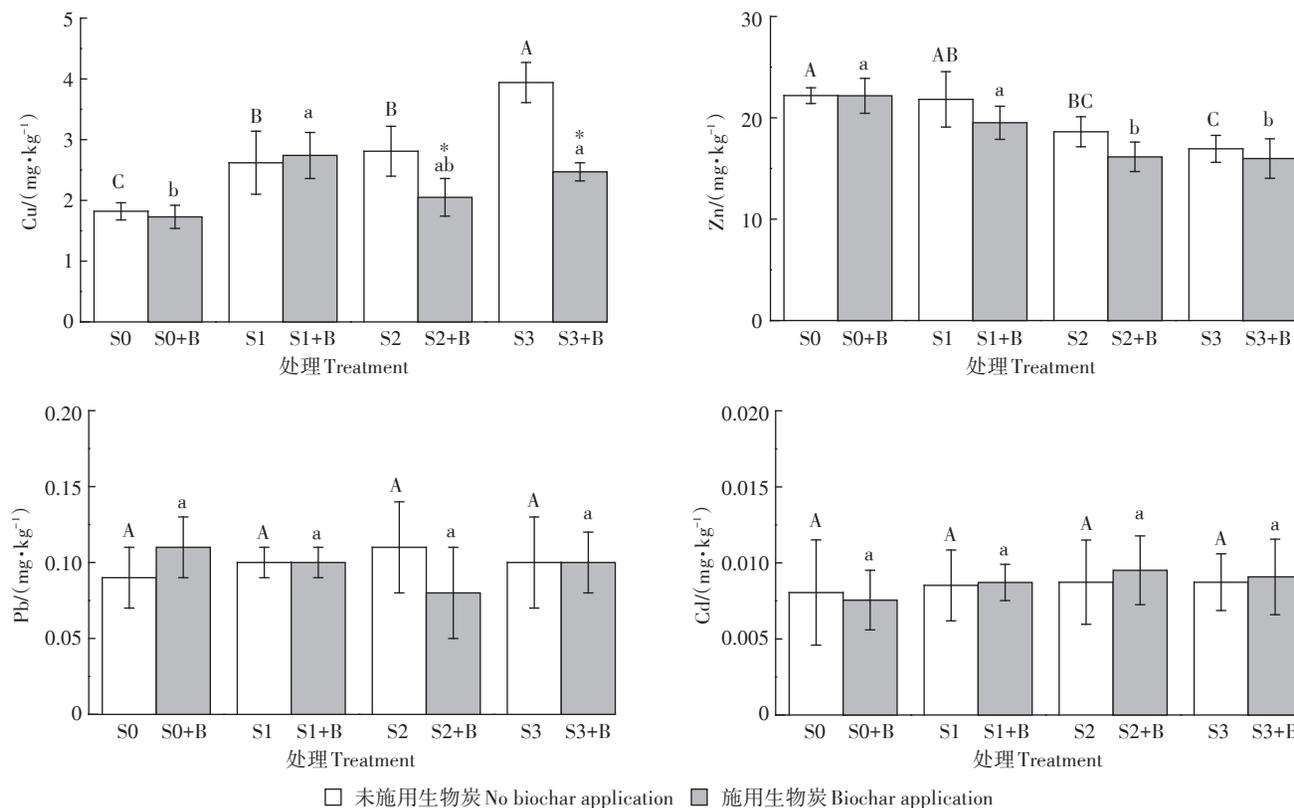


图3 生物炭对施用沼液水稻籽粒中Cu、Zn、Pb和Cd含量的影响

Figure 3 Effects of biochar application on the contents of Cu, Zn, Pb, and Cd in rice seed fertilized with biogas slurry

Pb和Cd的F1质量分数与SOC、TK呈显著正相关,与土壤pH呈显著负相关(表4)。对籽粒中重金属而言,Cu的含量与土壤中Cu的含量及其F1、F2质量分数呈显著正相关($P<0.05$),与其F4质量分数呈显著负相关;Zn的含量与土壤中Zn的含量及其F1、F2质量分数呈显著负相关,与其F4质量分数呈显著正相关;但Pb和Cd含量与各因子无显著相关性(表5)。从表4可以看出,添加生物炭后,S0+B、S1+B、S2+B、S3+B处理土壤中Cu、Zn、Pb和Cd的F1质量分数与SOC、TP、TN呈显著正相关,与土壤pH呈显著负相关。对籽粒中重金属而言,Zn含量与土壤Zn含量及其F1、F2质量分数呈显著负相关,与其F4呈显著正相关,其余三种重金属与土壤重金属含量及其形态质量分数无显著相关性(表5)。

3 讨论

研究发现,施用沼液能提高土壤重金属的含量及生物有效性。冯露等^[22]研究发现,连续施用沼液10年后,土壤中Cu、Zn的含量积累明显。AI等^[23]的田间实验结果显示,施用340~680 kg·hm⁻²(以N计)沼液后,蔬菜地土壤Cu和Zn含量增加了1.3~4.8倍。

韩金等^[24]研究发现,向不同pH的土壤中施用2700 m³·hm⁻²沼液使土壤弱酸提取态Cu、Zn和Pb的质量分数增加了14.3%~122.2%。本研究发现,与不施用沼液相比较,施用低量(250 m³·hm⁻²)沼液对土壤重金属各形态无显著影响,而施用中、高量(500~750 m³·hm⁻²)沼液能提高土壤中Cu、Zn、Pb和Cd的弱酸提取态质量分数($P<0.05$),说明施用500~750 m³·hm⁻²沼液能提高稻田土壤Cu、Zn、Pb和Cd的生物有效性。因此,滨海稻田施用沼液过程中,建议采取重金属钝化措施降低其生物有效性,以降低重金属环境风险。施用生物炭能显著降低土壤重金属的生物有效性。YANG等^[25]研究发现,施用猪粪炭使稻田土壤弱酸提取态Pb、Zn和Cd的含量分别降低了81.4%~97.4%、39.3%~82.7%和21.5%~48.9%。LU等^[26]的研究结果表明,稻草炭使重金属污染稻田土壤中弱酸提取态Cd、Cu、Pb和Zn的含量分别降低了11.3%、17.1%、34.8%和6.5%。本研究发现,中、高沼液用量下,添加生物炭使土壤弱酸提取态Cu和Pb的质量分数显著降低,可还原态显著上升,说明添加生物炭可能使土壤弱酸提取态Cu和Pb转化为活性更低的还原态,从而降低其生物有效性。这种变

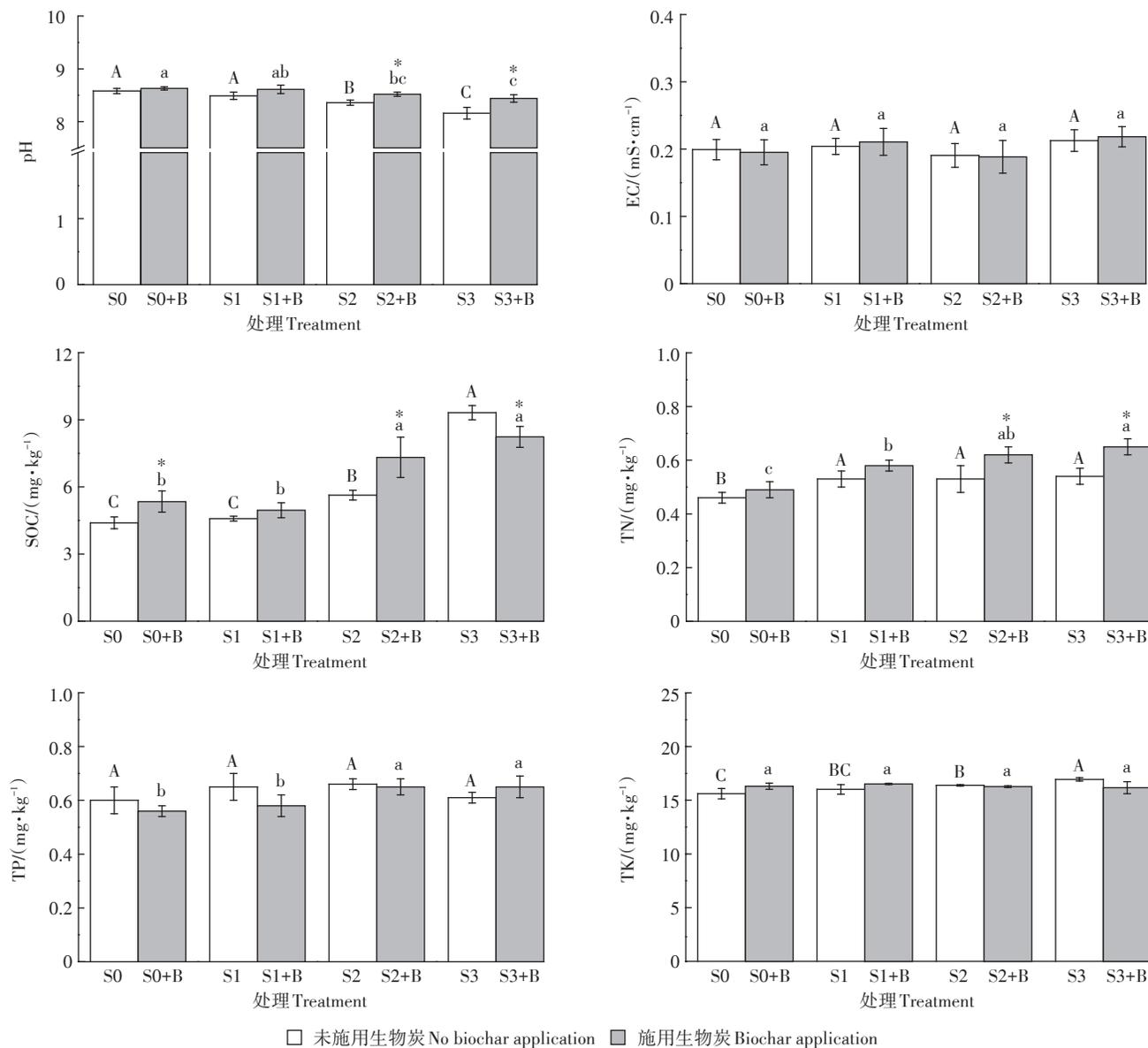


图4 生物炭对施用沼液土壤理化性质的影响

Figure 4 Effects of biochar application on the physicochemical properties of soil fertilized with biogas slurry

表4 未施用生物炭和施用生物炭处理下土壤重金属弱酸提取态质量分数与土壤理化性质的相关性

Table 4 Correlation between mass fraction of heavy metals in the weak acid extractable form and physicochemical properties of soil under treatment with and without biochar

指标 Index	未施用生物炭 No biochar application				施用生物炭 Biochar application			
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd
pH	-0.691*	-0.663*	-0.578*	-0.725*	-0.789*	-0.829*	-0.781*	-0.585*
EC	0.368	0.398	0.260	0.362	-0.015	-0.140	0.432	0.083
SOC	0.860*	0.806*	0.714*	0.842*	0.923*	0.777*	0.650*	0.773*
TN	0.248	0.408	0.266	0.404	0.708*	0.822*	0.801*	0.653*
TP	-0.337	-0.275	-0.066	-0.398	0.821*	0.753*	0.644*	0.776*
TK	0.605*	0.576*	0.581*	0.752*	-0.333	-0.308	0.299	-0.332

注:*表示各指标之间具有显著相关性($P<0.05, n=12$)。下同。Note:* indicate that there is a significant correlation between different index($P<0.05, n=12$). The same below.

表5 未施用生物炭和施用生物炭处理下籽粒中重金属与相应土壤重金属含量及其四种形态质量分数的相关性

Table 5 Correlation between heavy metals in rice seed and soil heavy metals and their four speciation under treatment with and without biochar

项目 Item	未施用生物炭 No biochar application				施用生物炭 Biochar application			
	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd
土壤重金属含量 The content of soil heavy metal	0.764*	-0.605*	-0.054	-0.023	0.397	-0.680*	-0.300	0.200
F1	0.728*	-0.802*	0.436	-0.091	0.074	-0.824*	0.028	-0.305
F2	0.670*	-0.700*	0.090	0.191	0.265	-0.729*	0.043	0.100
F3	0.292	0.454	-0.369	0.361	-0.064	-0.216	-0.214	0.203
F4	-0.807*	0.641*	0.057	0.208	-0.263	0.831*	0.113	-0.242

化的原因可能在于:一方面,生物炭通过表面丰富的含氧官能团(如—OH、—COOH、C=O等)或 π 电子与重金属结合引发络合反应钝化重金属^[27];另一方面,施用生物炭使中、高沼液用量下土壤pH增加。相关性分析结果也表明,弱酸提取态Cu、Pb的质量分数与土壤pH呈显著负相关,即土壤pH的上升可能是Cu、Pb生物有效性降低的重要原因。一方面,随着pH的升高,土壤黏土矿物、有机物以及胶体去质子化,使得土壤颗粒表面负电荷增加,导致土壤对重金属阳离子的亲和性和吸附能力增强,从而降低重金属的迁移能力^[28];另一方面,随着土壤碱性的增加,土壤中重金属离子易与OH⁻和PO₄³⁻生成难溶态的Pb₅(PO₄)₃OH、Cu(OH)₂等沉淀,且生物炭能与沉淀结合,进一步降低重金属在土壤中的移动性^[29]。pH的升高同时也削弱了H⁺的竞争作用,导致土壤中的铁锰氧化物、有机质和重金属结合更紧密^[30]。此外,施用生物炭对稻田土壤的弱酸提取态Zn、Cd无显著影响,这可能与不同重金属离子之间的竞争吸附有关,即Cu、Pb被优先吸附,而生物炭对Zn、Cd的影响较小。马武生等^[31]和NIGHTINGALE JR^[32]认为由于Zn²⁺、Cd²⁺的水化半径大,在其吸附过程中易受到其他重金属离子的竞争作用。

研究表明,施用生物炭能有效抑制作物对重金属的吸收。段桂兰等^[33]研究发现,向重金属污染的稻田施用2%~8%用量的稻秆生物炭后,水稻籽粒中Cu、Zn和Cd含量显著降低。ZHENG等^[34]的田间试验也表明,稻秆生物炭和豆秆生物炭(20 t·hm⁻²)能显著降低重金属污染稻田土壤Cd、Zn、Pb的生物有效性,从而使重金属在糙米中的含量降低了26%~71%。本研究表明,添加生物炭前,随着沼液用量的增加,水稻籽粒中Cu的含量显著上升。相关性结果显示,籽粒中Cu含量与土壤Cu含量及其弱酸提取态质量分数呈显著正相关。因此,降低施沼液稻田土壤中Cu弱酸

提取态的含量对保障籽粒食用安全而言显得尤为必要。此外,施用中、高沼液使水稻籽粒Zn含量显著降低,这可能与籽粒中Cu含量的上升有关。季冬雪等^[35]认为,由于Cu与Zn作用于水稻的共同生物位点,籽粒中Cu含量的上升可能会干预植物对Zn的吸收。添加生物炭后,中、高沼液用量下水稻籽粒中Cu的含量显著降低,而Zn、Pb和Cd含量无显著变化。Cu在籽粒含量中降低的原因可能是由于添加生物炭降低了土壤Cu的生物有效性。添加生物炭前后,Zn、Cd在水稻籽粒中的含量无显著差异,也与添加生物炭对土壤Zn、Cd的生物有效性无显著影响有关。对Pb而言,施用生物炭降低了土壤Pb的生物有效性,但对水稻籽粒中Pb的含量无显著影响,这种差异的原因有待进一步探讨。需要说明的是,添加生物炭前后,即使在最高沼液用量下籽粒中四种重金属含量也均未超过GB 2762—2017中相应限值。说明稻田沼液替代化肥并未产生明显的重金属污染风险。然而,由于施用沼液使籽粒中Cu含量明显增加,尽管其含量低于国家相应标准,并且施用生物炭能显著降低其含量,但在长期施用沼液的稻田中,仍有必要对Cu的生物有效性进行连续观测。

4 结论

(1)稻田施用中、高量(500~750 m³·hm⁻²)沼液时,添加生物炭可显著降低土壤Cu和Pb的生物有效性。

(2)添加生物炭对水稻籽粒中Zn、Pb和Cd的含量无显著影响,但可显著降低籽粒中Cu的含量。

参考文献:

- [1] 陈志龙, 陈广银, 李敬宜. 沼液在我国农业生产中的应用研究进展[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(8): 1-6. CHEN Z L, CHEN G Y, LI J Y. Research progress on application of biogas slurry in China's agricultural production[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2019, 47(8): 1-6.

- [2] 靳红梅, 常志州, 叶小梅, 等. 江苏省大型沼气工程沼液理化特性分析[J]. 农业工程学报, 2011, 27(1): 291-296. JIN H M, CHANG Z Z, YE X M, et al. Physical and chemical characteristics of anaerobically digested slurry from large-scale biogas project in Jiangsu Province [J]. *Transactions of the Chinese Society Agricultural Engineering*, 2011, 27(1): 291-296.
- [3] WANG L, GUO S R, WANG Y, et al. Poultry biogas slurry can partially substitute for mineral fertilizers in hydroponic lettuce production[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(1): 659-671.
- [4] 王桂良, 张家宏, 王守红, 等. 沼液替代化肥氮对冬小麦产量、品质及生长发育的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2018, 35(5): 467-475. WANG G L, ZHANG J H, WANG S H, et al. Effects of chemical fertilizer nitrogen substitution by biogas slurry on yield, quality and growth characteristics of winter wheat[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2018, 35(5): 467-475.
- [5] 汤逸帆, 汪玲玉, 吴旦, 等. 农田施用沼液的重金属污染评价及承载力估算——以江苏滨海稻麦轮作田为例[J]. 中国环境科学, 2019, 39(4): 1687-1695. TANG Y F, WANG L Y, WU D, et al. Assessment of heavy metal pollution and bearing capacity estimation of continuous biogas slurry application on cropland: A case study of the coastal rice-wheat rotated farmland in Jiangsu, China[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(4): 1687-1695.
- [6] 赖星, 伍钧, 王静雯, 等. 连续施用沼液对土壤性质的影响及重金属污染风险评价[J]. 水土保持学报, 2018, 32(6): 359-364, 370. LAI X, WU J, WANG J W, et al. The long-term effects of biogas slurry on soil properties and potential risks of heavy metals in soils[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2018, 32(6): 359-364, 370.
- [7] 董翠敏, 程海翔, 李璐铤, 等. 施用高浓度 Cu、Zn 沼液盆栽对土壤理化性状及重金属含量的影响[J]. 土壤通报, 2019, 50(5): 1239-1244. DONG C M, CHENG H X, LI L Y, et al. Soil physicochemical properties and heavy metal content affected by application of piggery biogas slurry enriched with Cu and Zn in a pot experiment[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2019, 50(5): 1239-1244.
- [8] CHEN Z M, WANG Q, MA J W, et al. Fungal community composition change and heavy metal accumulation in response to the long-term application of anaerobically digested slurry in a paddy soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 196: 110453.
- [9] BIAN B, WU H S, ZHOU L J. Contamination and risk assessment of heavy metals in soils irrigated with biogas slurry: A case study of Taihu basin[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(4): 155.
- [10] 刘兰英, 黄薇, 吕新, 等. 长期沼液灌溉对槟榔芋根区土壤理化性质及重金属含量的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(21): 7890-7897. LIU L Y, HUANG W, LÜ X, et al. Effects of long-term biogas slurry fertilization on soil physical and chemical properties and heavy metal content in *Areca taro* root zone[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2020, 11(21): 7890-7897.
- [11] 王期凯, 郭文娟, 孙国红, 等. 生物炭与肥料复配对土壤重金属镉污染钝化修复效应[J]. 农业资源与环境学报, 2015, 32(6): 583-589. WANG Q K, GUO W J, SUN G H, et al. Combined effects of biochar and fertilizer on cadmium contaminated soil remediation[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2015, 32(6): 583-589.
- [12] NIE C R, YANG X, NIAZI N K, et al. Impact of sugarcane bagasse-derived biochar on heavy metal availability and microbial activity: A field study[J]. *Chemosphere*, 2018, 200(6): 274-282.
- [13] ZHAO B W, XU R Z, MA F F, et al. Effects of biochars derived from chicken manure and rape straw on speciation and phytoavailability of Cd to maize in artificially contaminated loess soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 184(3): 569-574.
- [14] HARVEY O, HERBERT B, RHUE R, et al. Metal interactions at the biochar-water interface: Energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5550-5556.
- [15] MOHAN D, PITTMAN JR C U, BRICKA M, et al. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 310(1): 57-73.
- [16] 徐美丽, 陈永光, 肖荣波, 等. 生物炭对土壤有效态重金属的作用机制进展[J]. 环境工程, 2021, 39(8): 165-172, 226. XU M L, CHEN Y G, XIAO R B, et al. Progress in influential mechanisms of biochar on available heavy metals in soil[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(8): 165-172, 226.
- [17] ASHRAF U, KANU A S, MO Z W, et al. Lead toxicity in rice: Effects, mechanisms, and mitigation strategies: A mini review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(23): 18318-18332.
- [18] TANG Y F, LUO L M, CARSWELL A, et al. Changes in soil organic carbon status and microbial community structure following biogas slurry application in a wheat-rice rotation[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 757: 143786.
- [19] 王雪薇, 董增川, 韩锐. 江苏省东台市近 65 年气温和降水量特征分析[J]. 水电能源科学, 2017, 35(11): 6-9, 21. WANG X W, DONG Z C, HAN R. Characteristics of annual mean temperature and precipitation of Jiangsu Dongtai in recent 65 years[J]. *Water Resources and Power*, 2017, 35(11): 6-9, 21.
- [20] TANG Y F, WANG L Y, CARSWELL A, et al. Fate and transfer of heavy metals following repeated biogas slurry application in a rice-wheat crop rotation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 270: 110938.
- [21] 丁园, 敖师营, 陈怡红, 等. 4 种钝化剂对污染水稻土中 Cu 和 Cd 的固持机制[J]. 环境科学, 2021, 42(8): 4037-4044. DING Y, AO S Y, CHEN Y H, et al. Immobilization mechanism of four kinds of amendments on Cu and Cd in polluted paddy soil[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(8): 4037-4044.
- [22] 冯露, 李富程, 蔡敏, 等. 沼液施用年限对土壤团聚体、养分及重金属的影响[J]. 广东农业科学, 2021, 48(3): 81-88. FENG L, LI F C, CAI M, et al. Effects of biogas slurry application years on soil aggregates, nutrients and heavy metals[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2021, 48(3): 81-88.
- [23] AI P, JIN K, ALENGBAWY A, et al. Effect of application of different biogas fertilizer on eggplant production: Analysis of fertilizer value and risk assessment[J]. *Environmental Technology and Innovation*, 2020, 19: 101019.

- [24] 韩金, 范弟武, 郭俨辉, 等. 猪场沼液对不同pH土壤中重金属有效性的影响[J]. 农业现代化研究, 2021, 42(2): 321-329. HAN J, FAN D W, GUO Y H, et al. Effect of pig slurry on the availability of heavy metals in soils with different pH[J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2021, 42(2): 321-329.
- [25] YANG F, WANG B, SHI Z M, et al. Immobilization of heavy metals (Cd, Zn, and Pb) in different contaminated soils with swine manure biochar[J]. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 2021, 33(1): 55-65.
- [26] LU K P, YANG X, GIELEN, G, et al. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 186(2): 285-292.
- [27] UCHIMIYA M, KLASSON T, WARTELLE L H, et al. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(10): 1431-1437.
- [28] 梅闯, 王衡, 蔡昆争, 等. 生物炭对土壤重金属化学形态影响的作用机制研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(4): 421-429. MEI C, WANG H, CAI K Z, et al. Advances on effects and mechanisms of biochar on chemical forms of heavy metals in contaminated soil[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2021, 37(4): 421-429.
- [29] CAO X D, MA L N, LIANG Y, et al. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(11): 4884-4889.
- [30] SHAHID M, SHAMSHAO S, RAFIQ M, et al. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 513-533.
- [31] 马武生, 李霖, 程爱民, 等. 改性生物炭对土壤铜、锌污染的钝化及其作物积累阻控作用[J]. 扬州大学学报(农业与生命科学版), 2021, 42(1): 119-126. MA W S, LI L, CHENG A M, et al. Passivation of modified biochar on copper and zinc in contaminated soil and its control of crop accumulation[J]. *Journal of Yangzhou University (Agricultural and Life Science Edition)*, 2021, 42(1): 119-126.
- [32] NIGHTINGALE JR E R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(9): 1381-1387.
- [33] 段桂兰, 王芳, 岑况, 等. 秸秆及生物炭添加对猪粪沼渣施肥水稻重金属积累的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 37(11): 4287-4295. DUAN G L, WANG F, CEN K, et al. Effects of dissolved organic matter on adsorption and migration of heavy metals in soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(11): 4287-4295.
- [34] ZHENG R L, CHEN Z, CAI C, et al. Mitigating heavy metal accumulation into rice (*Oryza sativa*, L.) using biochar amendment: A field experiment in Hunan, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(14): 11097-11108.
- [35] 季冬雪, 华璐, 王学东, 等. Cu-Cd、Zn-Cd、Cu-Zn复合污染对水稻毒性和重金属吸收的影响[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(10): 1141-1146. JI D X, HUA L, WANG X D, et al. The effects of combined heavy metals (Cu-Cd, Zn-Cd, Cu-Zn) on the toxicity and uptake of metal elements in rice[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2018, 40(10): 1141-1146.