

文章编号 0559-9350(2014)06-0682-09

生物炭与石灰添加对稻田土壤重金属面源负荷影响

刘孝利^{1,2}, 曾昭霞³, 陈求稳², 邹慧玲¹

(1. 湖南农业大学 资源环境学院, 湖南 长沙 410128; 2. 中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085;

3. 中国科学院 亚热带农业生态研究所 亚热带农业生态过程重点实验室, 湖南 长沙 410125)

摘要: 生物炭、石灰以其良好的有毒金属固化与生态环境效应成为近年来土壤污染修复及作物安全生产研究的热点。选取典型重金属复合污染水稻田开展原位实验, 分析不同原料生物炭、石灰添加处理对稻田淹水溶解态 Cd、Pb、Zn、As 析出特征及其自然降雨事件面源输出负荷的影响。生物炭添加为 20 t/hm², 石灰添加为 750 kg/hm²。通过连续 2 年的观测与实验得出, 稻田淹水期溶解平衡后, 与对照相比, 稻秆生物炭添加稻田水中溶解态 Cd、Pb、Zn 浓度分别降低 56%~80%、60%~75% 和 63%~90%, 豆秆生物炭添加溶解态 Cd、Pb、Zn 浓度分别降低 61%~83%、51%~76% 和 55%~80%, 石灰添加可略微降低 Cd、Pb、Zn 浓度, 但差异不显著。2 种原料生物炭添加比石灰和对照处理均显著提高了稻田水中溶解态 As 浓度。因此, 自然降雨过程, 稻秆和豆秆生物炭添加均可显著降低溶解态 Cd、Pb、Zn 面源输出负荷, 但明显增加溶解态 As 面源负荷, 加大受纳水体 As 超标风险。因降雨和径流量的变异较大, Cd、Pb、Zn、As 的面源输出负荷季节性规律尚不明显。

关键词: 生物炭; 石灰; 稻田; 重金属; 面源输出负荷

中图分类号: X592

文献标识码: A

doi: 10.13243/j.cnki.slxb.2014.06.007

1 研究背景

研究显示, 我国近 2×10^7 hm² 的农田呈现不同程度的重金属污染, 约占全国耕地的 1/5, 是当前农业土壤污染研究热点问题之一, 其中以铅、镉污染最为常见^[1]。重金属主要富集在土壤表层, 易在水力作用下进入水体, 且在水环境中具有较高稳定性和难降解性, 进而通过饮水、食物链直接或间接影响人类健康^[2]。

近年来, 生物炭作为一种新型的环境功能材料, 及其在污染修复方面展现的应用潜力引起了广大研究学者的兴趣, 生物炭添加可影响土壤中有毒有害污染物质的迁移转化行为和生态有效性^[3-5], 并可通过改变土壤理化性状以及结合自身强大的吸附性能影响某些重金属在土壤中的形态和生物累积性, 减少其在植物和土壤动物体内累积^[6], 已有研究表明生物炭添加可显著降低土壤中 Cd、Pb 等金属离子的迁移性^[5-6], 但也有研究指出生物炭添加可明显增大土壤孔隙水中 As、Cu 离子浓度^[7]。石灰以前主要用于改良酸性土壤, 提高土壤 pH 值, 而石灰在提高土壤 pH 值的同时能够通过 Ca²⁺ 与金属离子间的拮抗作用降低污染土壤中的 Cd、Zn 等金属离子的生物活性和迁移性。

受污染土壤重金属随降雨径流输出已成为河流、湖泊等水体重金属超标的主要来源之一, 国内曾率先在白洋淀区开展地表径流中重金属 Pb、Cd 等的化学形态变化研究, 并在重金属非点源污染源、负荷量化研究方面进行了有益的探索^[8]。目前, 有关降雨径流重金属迁移研究大多关注城市用

收稿日期: 2013-07-28; 网络出版日期: 2014-02-21

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1882.TV.20140221.1032.007.html>

基金项目: 国家自然科学基金(51279196; 31100329); 青年基金(41201511); 国家重大水专项(2009ZX07212-001-05)

作者简介: 刘孝利(1979-), 男, 安徽宿州人, 博士, 讲师, 主要从事流域生态、面源污染控制与风险管理研究。E-mail: zzhxll@163.com

通讯作者: 陈求稳(1974-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事生态水力学、生态水信息学和河湖富营养化研究。

E-mail: qchen@rcees.ac.cn

地、道路降雨产流中重金属迁移量及其风险评价,城区土壤重金属向地下水迁移及空间分布研究,以及河流、湖泊水体中重金属元素在水沙界面的迁移转化研究^[9],或限于外源重金属污染物添加的室内土柱淋溶、盆栽及其模拟降雨条件下的迁移规律研究^[10],而重金属面源输出负荷的原位观测、迁移规律研究尚不多见。

湖南省是我国著名的 有色金属之乡 ,同时也是典型酸雨区,相关研究显示,湘江中下游农田土壤重金属超标问题异常严峻,而酸性环境下土壤重金属极易随径流迁移到水体,已成为导致湘江长株潭段水质重金属超标风险的主要原因之一^[11-12]。近年来,生物炭与石灰添加对污染土壤修复效益研究较多,且仍多以室内模拟及外源污染物添加的机理研究实验为主^[13-16],而其对土壤重金属向水体迁移影响的原位实验研究尚不多见。

基于以上研究现状,本研究以湘江中游重金属复合污染农业小流域为实验场,选取相邻稻田设置径流小区开展原位观测实验研究,比较石灰、不同原料生物炭添加对稻田淹水期水相溶解态 As 及重金属 Pb、Cd、Zn 浓度与其自然降雨条件下面源输出负荷影响,探讨其面源输出的季节性规律,以期对湘江水质安全与污染控制提供科学依据与数据支持。

2 材料与方法

2.1 生物炭制备 实验所用生物炭由稻秆和豆秆在厌氧条件下于窑炉中烧制而成,炭化控制温度为 500 ℃,分别获得 RC500 稻秆生物炭和 BC500 豆秆生物炭。两种生物炭的基本理化性质见表 1。

表 1 生物炭基本理化性质及水提取态营养元素含量

Biochar	pH	TC/%	TN/%	K/(mg/g)	P/(mg/g)
RC500	10.5	27.4	1.26	47.7	0.69
BC500	9.2	44.5	1.85	28.4	0.50

2.2 研究区域概况与实验设计 实验点(图 1)位于

湖南省株洲市马家河镇新马村(N27°50'1.3", E113°02'8.4"),已被国家环保部和湖南省确定为“重金属污染综合治理技术示范区”,污染源为附近一家小型电镀厂,2006年后依法关闭。研究区属亚热带季风性湿润气候,年均降雨量 1 300 mm 左右,年均气温 17.6 ℃。湖南丘陵区稻田具有天然的径流小区特征,为野外原位观测研究提供了便利的“实验场”,选取相邻水稻田设置实验小区,设 4 个处理,分别为对照、施加石灰(施加量 75 g/m²,即 750 kg/hm²)、施加稻秆生物炭(施加量 2 kg/m²)和施加豆秆生物炭(施加量 2 kg/m²,即 20 t/hm²),每处理设置 3 个重复小区(图 1)。石灰与生物炭添加量均参照文献而定,研究表明生物炭添加量为 0.2 % ~ 4 % (质量比 w/w)时可有效改善土壤质量,提高土壤 pH,固化有害污染物,但添加量大于 5 % (w/w)则会导致土壤通气性下降、物理结构等土壤质量退化问题^[14];石灰添加量则依据文献值的 0.05 % ~ 0.3 % (质量比 w/w)的范围取值^[15-16]。依据土壤容重 1.0 g/cm³ 和土壤混合层深度 20 cm 进行大田换算,生物炭和石灰添加质量比分别取值为 1 % 和 0.3 %,即 20 t/hm² 和 750 kg/hm²。



图 1 研究地点与实验小区布设

2011年6月28日于播种前一周将生物炭、石灰施入实验小区,人工将0~20 cm表层土耙匀,种植中优978(杂交晚稻),在对照区内进行育秧以确保秧苗生长的土壤环境和实验小区保持一致。因生物炭用量较大、烧制较慢,因此生物炭处理设置为规整的1 m²的实验小区,随机区组排列,外设1 m宽的保护带,小区之间用沟分开,各小区均有进出水口,播种密度与对照区、石灰处理区一致,每个小区16穴。其他水管理、施肥(追肥)、病虫害防治等管理措施均按当地居民习惯进行。

2012年继续开展原位观测研究,早稻(4月8日至7月11日)种植金优899(杂交水稻),晚稻(7月12日至10月13日)种植中优978(杂交晚稻),仅石灰处理抽穗时增施石灰(施加量仍为750 kg/hm²),生物炭处理不再增施生物炭。

2011年施加石灰和生物炭之前各小区采集表层土壤样品(0~20 cm)进行基本理化性质分析,结果见表2。

表2 不同实验小区特征及土壤基本理化性状

参数	对照	石灰	RC500	BC500
平均坡度/(°)	<1	<1	<1	<1
实验小区面积/m ²	678, 512, 563	67, 35, 51	1, 1, 1	1, 1, 1
土壤pH值	4.85±0.08	4.97±0.07	5.03±0.08	4.79±0.15
土壤有机碳/%	2.83±0.19	3.01±0.20	2.95±0.19	3.07±0.22
有效态氮/(mg/kg)	100.3±10.9	105.7±20.1	96.8±13.0	98.8±33.0
有效态磷/(mg/kg)	8.72±0.68	9.01±1.39	8.12±0.68	8.05±0.93
阳离子交换容量CEC/(cmol/kg)	12.5	14.3	12.9	14.1
Cd/(mg/kg) ¹⁾	4.52±0.17 a	3.91±0.57 a	4.13±0.19 a	4.34±0.26 a
Pb/(mg/kg)	170±9 a	163±11 a	161±17 a	166±13 a
Zn/(mg/kg)	379±26 a	366±32 a	371±17 a	380±28 a
As/(mg/kg)	51.8±4.5 a	49.6±3.2 a	46.6±8.2 a	50.3±3.4 a

注:1)同行相同字母表示差异不显著($P \leq 0.05$)。

表2数据显示,各实验小区均为平台地且坡度均小于1°,土壤总Cd、Pb、Zn、As含量一致,避免了因地形及重金属背景值不同造成结果差异,便于研究更加真实地揭示石灰、不同原料生物炭施用对稻田淹水溶解态Cd、Pb、Zn、As浓度及其自然降雨条件下面源污染负荷影响。

2.3 研究方法 2011年水稻苗移栽后,开始原位观测研究,土壤扰动稳定后,于8月28日稻田灌水后每2小时采集一次水样进行水溶解态Cd、Pb、Zn、As的测定,分析其向稻田淹水后水相析出动态特征,并在后续监测中不定期进行多次溶解平衡后的样品采集,同时测定水温。

降雨事件各小区的径流量用25 kg塑料桶,在各观测小区出口(设 Φ 8 cm排水管)用秒表计时收集径流液,通过计算获得。面源负荷依据径流量和溶质平均浓度获得,研究于2012年3—10月间共监测了9次自然降雨事件,降雨开始后以1 h为步长监测降雨量,并记录各实验小区开始产流时间,产流后以2 h为步长监测各小区流量并采集水样测定溶解态金属离子浓度,降雨事件径流相溶质平均浓度通过各时段流量与浓度的加权平均方法计算得出,公式如下:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \times Q_i \times t_i}{\sum_{i=1}^n Q_i \times t_i} \quad (1)$$

式中: \bar{C} 表示某降雨事件径流水相溶解态离子平均浓度; c_i 表示降雨产流后第*i*时段水样中溶解态离子浓度; Q_i 表示第*i*时段流量; t_i 为相应的采样时间间隔。

面源输出负荷采用下式进行定量估算:

$$L = Rd \times \bar{C} \quad (2)$$

式中: L 表示降雨事件溶质面源输出负荷, $\mu\text{g}/\text{m}^2$; Rd 为地表径流深(通过总流量与小区面积计算得

出), mm; \bar{C} 为降雨事件地表径流水相某溶质平均浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

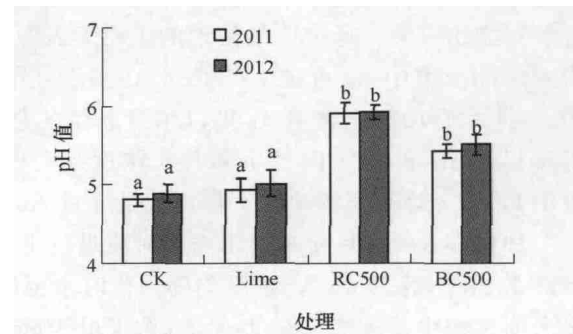
研究分别于2011年与2012年的10月下旬,采集各小区0~20 cm土壤样品,分析pH值的变化。

2.4 分析方法与数据处理 土壤样品采集后自然风干,按土壤农化常规分析方法测定基本理化性质,自然降雨雨水与水文过程水样采集后及时过0.45 μm 滤膜,加1:1分析纯硝酸溶液酸化至pH为1~2并带回实验室内用石墨炉分光光度计法和原子吸收分光光度法测定。自然降雨雨水样品在无过滤情况下用密封干净的聚乙烯塑料瓶带回实验室及时用精密酸度计进行pH值的测定。

本文数据处理与差异分析采用Excel2003和SPSS 12.0进行。

3 结果与讨论

3.1 生物炭与石灰添加对土壤pH值影响 研究表明,生物炭添加可明显提高土壤pH值,并对一些重金属离子起固化作用^[17]。生物炭施加量为20 t/hm²时,稻秆和豆秆生物炭添加均显著提高了土壤pH值,结果如图2所示,尤其稻秆生物炭添加后pH值为5.91,比对照(CK)处理的4.81高出1.10个单位,豆秆生物炭处理小区土壤pH为5.43,比对照高出0.62个单位,效果显著,2012年样品分析发现,生物炭施加一年后再对土壤pH值升高效果有所下降,但仍显著高于对照(CK)和石灰(Lime)处理,可能因添加量的限制,石灰添加(750 kg/hm²)处理对pH影响不明显(图2)。



(CK: 对照; Lime: 石灰; RC500: 稻秆生物炭; BC500: 豆秆生物炭)

图2 不同处理土壤pH值变化

3.2 稻田淹水土壤重金属向水相析出特征 2011年8月28日,水稻移苗一个月后,对落干且晒田后实验小区进行灌水,采集背景水质样品,淹水后以2 h为步长采集稻田淹水水样,分析溶解态重金属Cd、Pb、Zn和类金属As的析出特征,结果如图3所示。

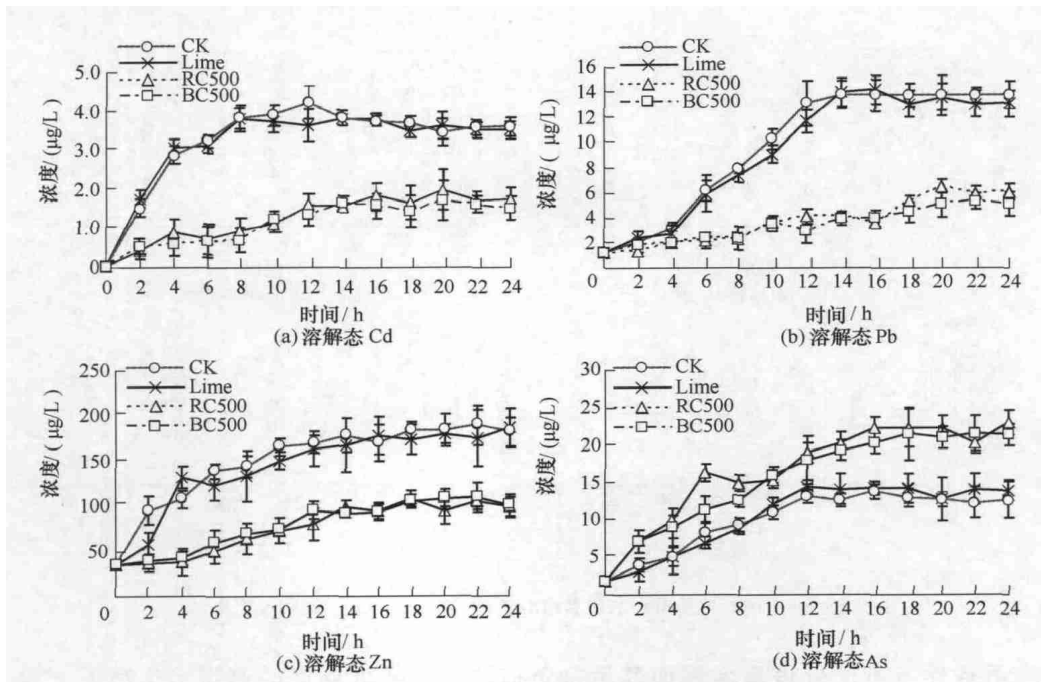


图3 不同处理稻田淹水后Cd、Pb、Zn、As向水相溶解特征

由图3可知,淹水后对照和施加石灰处理,溶解态Cd、Pb、Zn、As向水相析出平衡时间为8~12 h,而两种生物炭添加处理均延迟了Cd、Pb、Zn、As析出平衡,约为16~18 h。研究结果与陈苏等^[18]

的外源污染物添加模拟实验得出的 120 min 左右的解析平衡时间差异较大,可能因外源添加的重金属污染物在土壤中未稳定而更易解析所致。

研究显示,腐植酸、沸石、石灰、生物炭等环境材料可固定并降低重金属向水相的解析和淋溶量,但多以室内土柱淋溶、外源污染物添加培养实验为主^[5,13,19],很难揭示其真实规律性。通过原位实验研究发现,稻秆与豆秆生物炭添加均可明显降低稻田淹水期溶解态 Cd、Pb、Zn 的浓度,但溶解态 As 离子浓度却明显增大(图 3),Beesley^[7]等在生物炭添加对复合污染土壤污染物质的有效性影响研究中指出,生物炭添加可显著增加土壤孔隙水 As 离子浓度,很好地支持了本研究的结果。Cao 等^[6]研究指出,生物炭除了具备较强吸附性能外还可明显提高土壤 CEC、pH,且富含 P 元素,能促使 Pb 形成 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ 等沉淀,Cd 在碱性条件下形成的 $Cd(OH)^+$ 离子在土壤吸附点位的亲和力明显增强,从而降低其迁移性和生物有效性。进一步的研究发现,生物炭吸附 Pb、Zn 的能力与其表面的含氧官能团有关,通过厌氧处理的生物炭表面含有更多羧基官能团,对 Pb、Zn 离子吸附能力也显著增强^[20]。土壤中 As 可被 Fe、Ca、Al 离子吸附而产生共沉淀,且在土壤 pH 值等于 4 左右吸附量最大,pH 大于 10 时土壤中 As 则以水溶态存在为主,生物炭与石灰等改良剂对 As 迁移性的影响与添加量及其对 pH 和 Ca、Fe 等元素离子浓度改变程度有关,生物炭添加引起的 pH 升高(图 2 和图 3)和土壤中 Fe、Ca 等离子活动性下降可能是导致 As 迁移性增强的主要原因^[7,14]。

2011 年 8—10 月间对稻田淹水时段进行不定期多次水样采集分析,结果如图 4 所示,稻田淹水期溶解态 Cd、Pb、Zn、As 浓度均随采样时水温的升高而有所增加。与对照相比,稻秆生物炭添加小区淹水期水相中溶解态 Cd、Pb、Zn 浓度分别降低 56%~80%、60%~75% 和 63%~90%,豆秆生物炭添加 Cd、Pb、Zn 浓度分别降低 61%~83%、51%~76% 和 55%~80%,效果明显。石灰处理 Cd、Pb、Zn 比对照分别降低 -4%~6.8%、2.6%~11.1%、0%~9.6%,效果不明显,因此石灰最优添加量及其对土壤质量、污染物迁移性影响尚需进行进一步探索。相比对照处理,稻秆、豆秆生物炭添加稻田淹水水相中溶解态 As 浓度分别升高了 30%~84%、19%~84%。可见,生物炭通过改变土壤 pH 和有机质水平,可明显影响土壤中重金属的迁移性,降低 Cd、Pb、Zn 的溶解性和向水相迁移性,但增加了 As 的溶解性和迁移性,与 Beesley 等^[7]研究结果一致。

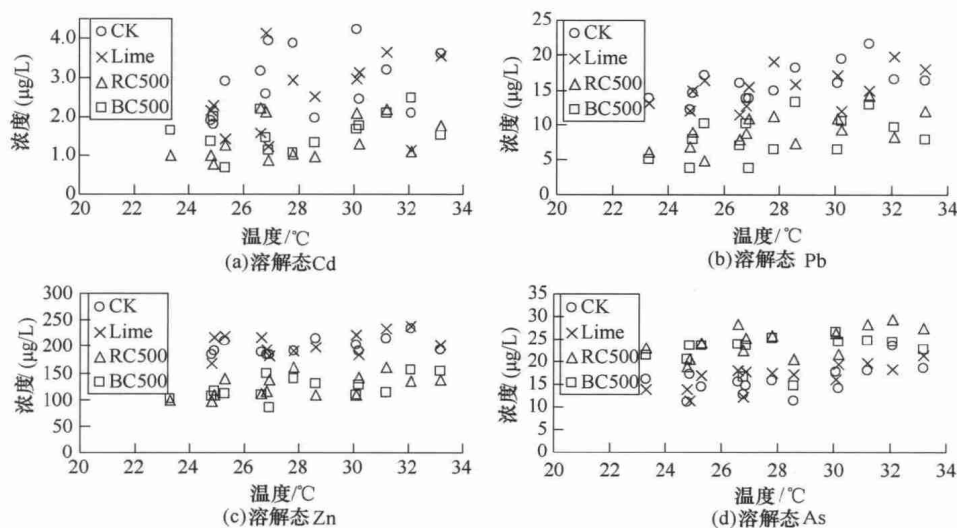


图 4 不同处理稻田淹水期水相溶解态 Cd、Pb、Zn、As 浓度变化

3.3 自然降雨条件下不同处理重金属面源污染负荷特征 依据修订的通用水土流失方程 RUSLE,降雨间歇时间在 6 h 以上被视为第二次降雨事件,否则看作同一次降雨事件^[21]。研究通过实地监测,共监测了 9 次自然降雨过程,主要参数见表 3,其中包括了 2012 年 9 月 21、22、23 日的连续 3 次降雨事件。

表3 降雨事件基本特征

日期	雨前干燥天数/d	降雨历时/h	降雨量/mm	雨水 pH
2012-3-29	1	29.7	35.9	4.13
2012-4-24	3	16.5	51.8	4.16
2012-5-11	1	17.3	52.3	4.71
2012-7-15	14	26.7	88.1	4.90
2012-8-4	9	1.5	10.5	5.28
2012-8-10	2	4.3	16.1	4.99
2012-9-21	6	15.8	59.8	5.16
2012-9-22	0	24.0	16.9	5.41
2012-9-23	0	10.6	15.7	5.40

如表3所示,监测期内自然降雨雨水 pH 值从春季到夏季呈逐渐升高趋势,3月29日雨水 pH 值仅为4.13,而8月4日雨水 pH 值则为5.28,9月22日则达到5.41,呈现明显的季节性规律。湖南属我国典型酸雨区,吴甫成等^[22]与向仁军等^[23]对湖南省长株潭地区雨水的 pH 值变化动态进行了研究,均得出一年中酸雨污染最严重的为冬春两季,夏秋季污染稍轻,与本研究结果一致(表3)。

大量研究显示,环境 pH 值越低,重金属 Cd、Pb、Zn 的淋溶性越高^[7,10],黄亮等^[24]在用有机酸去除污泥中重金属研究中发现,随酸浓度增加,除 Cu 外,Cd、Pb、Zn 的去除率均相应增加,表明酸性条件下,重金属更易在水力作用下迁移进入水相或转移到植物器官中累积,从而可能增加植物生产、接纳水体水质的重金属超标风险^[11,25-26]。生物炭添加可有效提高土壤 pH 值,降低重金属 Pb、Cd、Zn 的毒性和生物有效性,减少其在作物体内的累积,然而对 Cu、As 的影响存在不确定性,有研究指出生物炭添加会增大 As、Cu 离子在土壤水中的析出浓度^[7,27],但生物炭添加对重金属面源污染负荷影响研究尚不多见。

要通过重金属污染土壤和水体的治理与修复,减少其对水环境特别是人类健康的风险,首先需明确重金属向水体面源输出的通量和规律。曾希柏等^[2]综述研究指出未来土壤重金属污染研究重点之一是重金属向水体迁移原位监测及其规律,目前已有的土柱淋溶、盆栽及其模拟降雨研究结果与实际情形存在一定偏差,很难描述其真实规律性^[10,28-29]。

本研究通过原位实验,共监测了2012年3—9月间的9次典型降雨事件,通过加权平均估算降雨事件径流水相溶解态金属的平均浓度(式(1)),并依据式(2)定量估算了 Cd、Pb、Zn、As 的面源输出负荷,结果如表4所示。

由表4可知,同次降雨事件中相比对照、石灰处理,两种生物炭添加均显著降低 Cd、Pb、Zn 的面源污染负荷,而石灰处理效果不明显,仅8月份两次降雨因径流深差异较大而明显低于对照。研究结果得知,同次降雨,两种生物炭添加均显著增加 As 面源输出负荷(表4),表明生物炭添加可促使土壤中 As 的活化,进而更易因水力作用进入水体,本研究结果与以往研究结论一致^[7,27]。因降雨、径流量的季节性差异较大,因此 Cd、Pb、Zn、As 的面源污染输出负荷均无明显的季节性规律(表4)。

目前有关稻田排水氮、磷营养盐面源负荷研究较多^[30-31],但针对农业生态系统的重金属面源输出负荷定量研究尚处于起步阶段。随着金属矿山的累年采冶以及大量工业三废长期排放,加上农药、化肥的长期施用,导致湘江流域中下游的农田土壤中重金属富集超标问题日益凸显^[12,32],研究以湘中矿区重金属复合污染稻田为研究对象,开展重金属面源污染负荷原位实验对湘江水质安全和水环境管理具有重要的科学价值。

石灰添加量及其对土壤质量、污染物的迁移性影响尚需进一步探索研究,本研究依据文献采用的添加量对 pH、Cd、Pb、Zn 和 As 的迁移性影响均不明显。生物炭作为一种新型的环境功能材料在重金属以及有机污染物的环境修复研究中应用较多^[4-6,13-14,27],近期研究表明生物炭颗粒添加后较易从土壤中侵蚀流失^[33],因此人们在关注生物炭吸附、固化有毒有害污染物同时,可能会忽视吸附污染物后的生物炭颗粒在环境中的迁移归趋,及其进入水体可能带来的水环境风险,因此施入土壤吸附

表4 自然降雨条件下不同处理稻田重金属面源污染负荷定量估算

降雨日期	雨量/mm	雨水 pH	处理	径流深/mm	面源负荷/($\mu\text{g}/\text{m}^2$) ¹⁾			
					Cd	Pb	Zn	As
2012-3-29	35.9	4.13	CK	23.6	34.46a	325.2a	4328.2a	99.1a
			Lime	22.6	27.57b	297.4a	4248.8a	92.7a
			RC500	25.1	18.83c	153.9b	2510.0b	168.2b
			BC500	24.8	12.90d	125.7c	2529.6b	146.3b
2012-4-24	51.8	4.16	CK	33.4	67.47a	504.3a	6763.5a	136.9a
			Lime	31.1	64.07a	426.1b	6170.2a	155.5a
			RC500	39.9	36.31b	355.1c	4377.0b	219.5b
			BC500	36.7	31.93b	278.9d	4583.8b	187.2b
2012-5-11	52.3	4.71	CK	30.8	42.81a	354.2a	5892.0a	187.9a
			Lime	29.1	41.03a	270.6b	5444.6a	154.2b
			RC500	31.5	21.42b	211.1c	3127.9b	305.6c
			BC500	34.6	25.60b	256.0d	3549.9b	349.5d
2012-7-15	88.1	4.9	CK	68.5	60.97a	726.1a	9446.2a	335.7a
			Lime	70.2	58.27a	617.8b	9736.7a	400.1b
			RC500	79.0	56.88a	553.0c	6722.9b	497.7c
			BC500	70.0	44.10b	637.0b	6643.0b	420.0b
2012-8-4	10.5	5.28	CK	2.1	2.25a	17.4a	309.8a	12.2a
			Lime	1.6	1.76b	12.8b	230.7b	11.2a
			RC500	3.1	1.21c	18.0a	143.5c	31.6b
			BC500	1.9	0.72d	12.2b	104.7d	17.9c
2012-8-10	16.1	4.99	CK	5.2	7.54a	58.8a	864.8a	33.3a
			Lime	1.9	2.72b	19.8b	302.9c	12.4b
			RC500	10.1	3.13c	67.7c	645.0b	81.8c
			BC500	10.1	2.32b	63.6c	611.1b	80.8c
2012-9-21	59.8	5.16	CK	46.6	39.61a	442.7a	5032.8a	223.7a
			Lime	43.8	34.16a	394.2a	4393.1a	223.4a
			RC500	45.1	9.47b	279.6b	1840.1c	293.2b
			BC500	48	11.04b	297.6b	2280.0b	292.8b
2012-9-22	16.9	5.41	CK	15.0	9.15a	114.0a	1008.0a	115.5a
			Lime	14.7	7.06b	105.8a	883.5a	101.4a
			RC500	15.3	2.14c	73.4b	518.6b	137.7b
			BC500	15.3	2.60d	79.6b	644.1b	143.8b
2012-9-23	15.7	5.4	CK	12.6	7.94a	90.7a	808.9a	83.2a
			Lime	12.0	6.96a	85.2a	601.2b	85.2a
			RC500	13.0	2.08b	57.2b	440.7d	104.0b
			BC500	13.0	3.12c	62.4b	547.3c	109.2b

注：1)同次降雨事件，不同小写字母，表示处理间差异显著($P \leq 0.05$)。

污染物后的生物炭颗粒的迁移、归趋，值得进一步深入研究^[4,34]。

4 结论

(1)自然降雨雨水 pH 由春季至夏季逐渐升高，呈明显的季节性规律。稻田淹水期溶解态 Cd、Pb、Zn、As 浓度与水温呈一定的正相关关系。

(2)稻秆和豆秆生物炭添加量为 20 t/hm² 时可明显提高土壤 pH，显著降低淹水稻田水相 Cd、Pb、Zn 浓度，但明显增加了 As 浓度。石灰添加量为 750 kg/hm² 时对土壤 pH、溶解态重金属及 As 的析出

与面源负荷影响不明显。

(3)自然降雨过程,2种生物炭添加比对照和石灰处理均显著降低了Cd、Pb、Zn面源输出负荷,同时也显著增大了As的面源负荷,因此可能会导致受纳水体As超标的风险。因降雨量季节性差异,Cd、Pb、Zn、As面源输出负荷的季节性规律尚不明显,有待进一步深入研究。

致谢:在野外实验观测过程中,株洲新马村的胡铁光等人给予了大力的协助和支持,在此表示诚挚的谢意。

参 考 文 献:

- [1] 顾继光,周启星,王新.土壤重金属污染的治理途径及其研究进展[J].应用基础与工程科学学报,2003,11(2):143-151.
- [2] 曾希柏,苏世鸣,马世铭,等.我国农田生态系统重金属的循环与调控[J].应用生态学报,2010,21(9):2418-2426.
- [3] 刘玉学,刘微,吴伟祥,等.土壤生物质炭环境行为与环境效应[J].应用生态学报,2009,20(4):977-982.
- [4] Roberts K G , Gloy B A , Joseph S , et al . Life cycle assessment of biochar systems : estimating the energetic , economic , and climate change potential[J] . Environmental Science & Technology , 2010 , 44(2) : 827-833 .
- [5] 李力,刘娅,陆宇超,等.生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J].环境化学,2011,30(8):1411-1419.
- [6] 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 .
- [7] Beesley L , Moreno-Jiménez E , Gomez-Eyles J L . Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility , bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J] . Environmental Pollution , 2010 , 158(6) : 2282-2287 .
- [8] 陈喜保,章申.模拟降水-地表径流系统中重金属化学形态变化的研究[J].中国环境科学,1992,12(5):349-354.
- [9] Davis B , Birch G . Comparison of heavy metal loads in stormwater runoff from major and minor urban roads using pollutant yield rating curves[J] . Environmental Pollution , 2010 , 158(8) : 2541-2545 .
- [10] 隋红建,吴璇,崔岩山.土壤重金属迁移模拟研究的现状与展望[J].农业工程学报,2006,22(6):197-200.
- [11] Zhang Q , Li Z W , Zeng G M , et al . Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques in red soil hilly region : a case study of Xiangjiang watershed , China[J] . Environment Monitoring and Assessment , 2009 , 152 : 123-131 .
- [12] 刘春早,黄益宗,雷鸣,等.湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价[J].环境科学,2012,33(1):260-265.
- [13] 陈再明,方远,徐义亮,等.水稻秸秆生物炭对重金属Pb²⁺的吸附作用及影响因素[J].环境科学学报,2012,32(4):769-776.
- [14] Kumpiene J , Lagerkvist A , Maurice C . Stabilization of As , Cr , Cu , Pb and Zn in soil using amendments—a review[J] . Waste Management , 2008 , 28(1) : 215-225 .
- [15] 张晓熹,罗泉达,郑瑞生,等.石灰对重金属污染土壤上镉形态及芥菜镉吸收的影响[J].福建农业学报,2003,18(3):151-154.
- [16] 郭利敏,艾绍英,唐明灯,等.不同改良剂对镉污染土壤中小白菜吸收镉的影响[J].中国生态农业学报,2010,18(3):654-658.
- [17] 袁金华,徐仁扣.稻壳制备的生物质炭对红壤和黄棕壤酸度的改良效果[J].生态与农村环境学报,2010,26(5):472-476.
- [18] 陈苏,孙丽娜,晁雷,等.不同浓度组合的镉,铅在不同污染负荷土壤中的吸附-解吸动力学行为[J].应用基础与工程科学学报,2007,15(1):32-44.
- [19] 彭丽成,黄占斌,石宇,等.不同环境材料对Pb、Cd污染土壤的淋溶效应[J].环境科学学报,2011,31(5):1033-1038.
- [20] Uchimiya M , Chang S , Klasson K T . Screening biochars for heavy metal retention in soil : Role of oxygen functional groups[J] . Journal of Hazardous Materials , 2011 , 190(1-3) : 432-441 .
- [21] 张亚丽,李怀恩,张兴昌,等.间歇降雨条件下黄土坡面土壤溶质的迁移特征[J].中国农业科学,2009,

- 42(4) :1299-1305 .
- [22] 吴甫成,吴君维,王晓燕,等. 湖南酸雨特征[J]. 环境科学学报, 2000, 20(6) :807-809 .
- [23] 向仁军,柴立元,张青梅,等. 中国典型酸雨区大气湿沉降化学特征[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(1) :38-45 .
- [24] 黄亮,周启星,张倩茹. 柠檬酸、草酸和乙酸对污泥中镉、铅、铜和锌的去除效果[J]. 应用生态学报, 2008, 19(3) :6461-6466 .
- [25] Zeng F R , Ali S , Zhang H T , et al . The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. Environmental Pollution , 2011 , 159 :84-91 .
- [26] Varol M , Şen B . Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River , Turkey[J]. Catena , 2012 , 92 :1-10 .
- [27] Namgay T , Singh B , Singh B P . Influence of biochar application to soil on the availability of As , Cd , Cu , Pb , and Zn to maize (*Zea mays* L .)[J]. Soil Research , 2010 , 48(7) :638-647 .
- [28] 朱昌宇,黄道友,朱奇宏,等. 模拟降雨条件下污染土壤中重金属元素径流迁移特征[J]. 水土保持学报, 2012, 26(4) :49-53 .
- [29] 陈喆,铁柏清,段真玥,等. 降雨和微肥在油菜环境下对重金属淋失的影响[J]. 水土保持学报, 2013, 27(1) :141-145 .
- [30] 彭世彰,熊玉江,罗玉峰,等. 稻田与沟塘湿地协同原位削减排水中氮磷的效果[J]. 水利学报, 2013, 44(6) :657-663 .
- [31] 乔欣,邵东国,刘欢欢,等. 节灌控排条件下氮磷迁移转化规律研究[J]. 水利学报, 2011, 42(7) :862-868 .
- [32] 郭朝晖,肖细元,陈同斌,等. 湘江中下游农田土壤和蔬菜的重金属污染[J]. 地理学报, 2008, 63(1) 3-11 .
- [33] Wang C , Walter M T , Parlange J-Y . Modeling simple experiments of biochar erosion from soil[J]. Journal of Hydrology , 2013 , 499 :140-145 .
- [34] Wang D J , Zhang W , Hao X Z , et al . Transport of biochar particles in saturated granular media : effects of pyrolysis temperature and particle size[J]. Environmental Science & Technology , 2013 , 47(2) :821-828 .

Effects of biochar and lime additives on non-point load of heavy metals in paddy soil

LIU Xiao-li^{1,2} , ZENG Zhao-xia³ , CHEN Qiu-wen² , ZOU Hui-ling¹

(1. College of Resources & Environment , Hunan Agricultural University , Changsha 410128 , China ;

2. RCEES , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100085 , China ; 3. Key Laboratory of Agro-ecology Processes in Subtropical Region , Institute of Subtropical Agriculture , Chinese Academy of Sciences , Changsha 410125 , China)

Abstract : Owing to the strong ability to immobilize some toxic heavy metals immobilization in contaminated soils , biochar and lime received increasing interests from the community of soil remediation and crops safety in recent years. This study conducted a two-year in situ field experiment in a paddy soil which had been contaminated by complex heavy metals , in Hunan province , China. The objective is to investigate the effects of different treatments of biochars and lime additives on the solution and non-point load of Cd , Pb , Zn. The additive rate was 20 t/hm² for biochars and 750 kg/hm² for lime. The results show that rice biochar additive evidently reduced soluble Cd , Pb , Zn concentrations in waterlogged paddy by 56 % ~ 80 % , 60 % ~ 75 % , 63 % ~ 90 % respectively , and bean biochar additive reduced soluble Cd , Pb , Zn concentrations by 61 % ~ 83 % , 51 % ~ 76 % and 55 % ~ 80 % respectively , comparing to the control treatment. No obvious changes of soluble Cd , Pb , Zn , As concentrations was observed in the treatment of lime application compared to the control treatment. However , both rice and bean biochar additives significantly increased soluble metalloid As concentrations in waterlogged paddy , compared to the lime additive and the control treatments. In conclusion , both rice and bean biochar applications could significantly decrease the non-point load of Cd , Pb and Zn during rainfall events , while increase the non-point load of metalloid As , leading to higher risk of As contamination of the receiving water. No obvious seasonality of non-point load of Cd , Pb , Zn and As was observed in this study , which may be due to the large variation of precipitation.

Key words : biochar ; lime ; paddy field ; heavy metal ; non-point source loading

(责任编辑 : 王学风)