

两种生物炭对稻米中砷累积的影响研究

王志刚¹, 王永杰^{1,2}, 靳雯佳¹, 孙亚飞¹, 任少芳¹, 周立曼^{1,2}, 郑祥民¹

1. 华东师范大学 地理科学学院 地理信息科学教育部重点实验室, 上海 200241

2. 华东师范大学 崇明生态研究院, 上海 200241

摘要: 为探究土壤添加低剂量生物炭对稻米中砷累积的影响及作用机理, 使用矿区砷污染土壤添加小麦和棉花秸秆生物炭进行盆栽和模拟试验。盆栽试验结果表明: 添加质量分数为 0.5% 的低剂量小麦和棉花秸秆生物炭, 可以降低稻米(糙米)砷浓度(约 10%), 作用有限。糙米中砷浓度的降低主要是由于其生物量增加所致。模拟试验结果表明: 添加质量分数为 1%—5% 的高剂量生物炭可以显著促进土壤中砷释放, 相比对照组, 生物炭添加组土壤溶液中砷浓度增加了 69%—243%, 推测其可能是生物炭促进了微生物作用下铁氧化物的还原, 进而导致砷释放。研究表明: 土壤中施加低剂量小麦和棉花秸秆生物炭对减少水稻砷累积作用可能有限, 而高剂量可能增加水稻砷污染健康风险。

关键词: 生物炭; 砷; 土壤; 水稻

The influence of two different biochar treatments on arsenic accumulation in rice plants

WANG Zhigang¹, WANG Yongjie^{1,2}, JIN Wenjia¹, SUN Yafei¹, REN Shaofang¹, ZHOU Limin^{1,2}, ZHENG Xiangmin¹

1. Key Laboratory of Geographic Information Science, Ministry of Education, School of Geographic Sciences, East China Normal University, Shanghai 200241, China

2. Institute of Eco-Chongming, East China Normal University, Shanghai 200241, China

Abstract: *Background, aim, and scope* The accumulation of arsenic (As) in rice grown in As-contaminated soils and the negative impacts on human health are among the most important food security concerns globally. However, green and economically feasible remediation measures for mitigating the health risks of dietary As exposure from rice consumption have scarcely been reported. To determine the effects of wheat and cotton straw-derived biochar on As accumulation in rice plants and As mobility in soil under anoxic conditions, pot and microcosm experiments were conducted by using As-contaminated soil. **Materials and methods** Two different biochars derived from wheat and cotton straw were produced at 600°C (1 h) and added to As-contaminated soil under different doses. The variety of rice Yongyou 538 was cultivated in pot experiments. We determined As concentrations in different rice tissues (including brown rice, rice straw and roots), porewater and soil during the rice growth period. In addition, a 28-day microcosm experiment was conducted following additions of different biochar doses (0.5%—5.0%, mass fraction) under anaerobic conditions. The total concentrations of As in all

收稿日期: 2020-02-23; 录用日期: 2020-06-04; 网络出版: 2020-06-19

Received Date: 2020-02-23; **Accepted Date:** 2020-06-04; **Online first:** 2020-06-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(41771508, 41871015)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41771508, 41871015)

通信作者: 郑祥民, E-mail: xmzheng@re.ecnu.edu.cn

Corresponding Author: ZHENG Xiangmin, E-mail: xmzheng@re.ecnu.edu.cn

引用格式: 王志刚, 王永杰, 靳雯佳, 等. 2021. 两种生物炭对稻米中砷累积的影响研究 [J]. 地球环境学报, 12(3): 313–321.

Citation: Wang Z G, Wang Y J, Jin W J, et al. 2021. The influence of two different biochar treatments on arsenic accumulation in rice plants [J]. *Journal of Earth Environment*, 12(3): 313–321.

samples were determined by an atomic fluorescence spectrometer (AFS—9230, Jitian, Beijing, China) with a detection limit of $0.02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. **Results** The results of the pot experiments showed that: (1) the addition of low dose biochar (0.5%) reduced the As concentrations by approximately 10% in grains (brown rice), indicating a limited effect of biochar addition on reducing As accumulation in rice grains. Results of the microcosm experiments showed that the addition of high doses of biochar (1%—5%) significantly promoted the release of As into the soil solution. Compared with the control groups, the total dissolved As in soil solutions of biochar-added treatments increased by 69%—243%. **Discussion** The decrease in As concentrations in brown rice may be attributed largely to increased grain biomass following biochar addition. The significant increases in dissolved As in soil solution may be linked to microbial iron (III) oxide-hydroxide reduction, resulting in the release of As into the soil water. **Conclusions** These results suggest that low-dose biochar addition may not be an effective way to reduce the accumulation of As in rice. Moreover, high-dose biochar addition may actually increase the As-related health risk in As-contaminated paddy soils. **Recommendations and perspectives** Biochars pyrolyzed by different feedstocks may have different effects on As accumulation in rice. Thus, more research is required to further assess and develop biochars as a high-efficiency material for As remediation in soil.

Key words: biochar; arsenic; soil; rice

砷及其化合物被世界卫生组织 (WHO) 认定为一类“致癌物质”，人体长期暴露于砷环境，可导致皮肤癌和肾、肝等内脏器官的癌变 (刘冠男等, 2018; 张世杰等, 2018; Wang et al, 2019)。2014 年环保部和国土资源部联合发布的全国土壤污染状况调查公报显示，我国土壤砷污染点位超标率为 2.7%，特别是工矿业废弃地和有色金属矿区，其周边土壤砷污染较为严重，而且目前这些砷污染土壤往往被当地居民用于作物种植，例如水稻。已有研究表明水稻对砷的吸收能力高于其他谷物 (赵方杰, 2014; Cao et al, 2017; 吴川等, 2019)，含砷稻米的摄入大大增加了当地居民砷暴露风险。因此，迫切需要绿色和成本低效益高的方法来缓解砷对水稻产量和质量的负面影响，以减轻稻米砷污染对人体健康的潜在风险 (Kumarathilaka et al, 2020)。

生物炭 (biochar) 是生物质原料在完全或部分缺氧条件下，经高温热解 (通常 300—800 °C) 产生的一类固相物质 (Inyang et al, 2016; Li et al, 2017)，是一种难熔的、稳定的、高度芳香化的、富含碳素的物质 (袁帅等, 2016)，具有独特的吸附性且廉价易得，在土壤、水体重金属污染物去除、修复等方面具有潜在优势，同时具有其他优良的环境和生态效应。因此，作为一种新型环境友好功能材料，生物炭成为当前环境科学的研究热点之一 (Li et al, 2017; Xiao et al,

2018; Bandara et al, 2020)。近年来，有关生物炭对土壤重金属污染修复与治理的研究主要集中在铅 (Li et al, 2018)、铬 (谢亚萍等, 2017)、锌 (Beesley and Marmiroli, 2011) 等方面，对砷污染的研究相对较少。有研究表明，添加质量分数为 5%—10% 的污泥生物炭能显著降低稻米中砷的累积 (Khan et al, 2014)；添加质量分数为 1%—4% 的稻草生物炭对水稻籽粒的影响不显著 (Yin et al, 2017; Yang et al, 2018)。但是模拟稻田淹水条件的试验表明，质量分数为 3% 的水稻秸秆生物炭或油棕纤维生物炭的添加均增加了孔隙水中砷的浓度 (Wang et al, 2017; Qiao et al, 2018)。由此可见，目前关于生物炭对稻米中砷累积的影响及机理仍不清楚。另一方面，研究者使用生物炭的添加剂量质量分数通常为 1%—10%，实际农业生产中对应的生物炭为 20—100 t·hm⁻² (按 15 cm 的深度和 1.3 g·cm⁻³ 的土壤密度计算)，这在实际应用中难以实现。因此，有必要进一步研究生物炭低剂量添加对土壤中砷累积的影响及机理。

本研究选取矿区砷污染土壤，添加小麦和棉花秸秆生物炭，进行盆栽和模拟试验，旨在探究：(1) 添加质量分数为 0.5% 的低剂量生物炭对稻米中砷累积的影响；(2) 生物炭不同添加剂量 (质量分数分别为 0.5%、1.0%、3.0%、5.0%) 对土壤中砷迁移转化的影响及机理，以期为砷污染土壤

的治理提供数据支持和理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤: 采自南京市栖霞山 ($32^{\circ}09'N$, $118^{\circ}57'E$) 砷污染土壤, 经风干、研磨, 过 2 mm 筛, 分别用于盆栽和模拟试验。基本理化参数: 总碳 $1.5\% \pm 0.1\%$, pH 值 6.5, 黏土 9.3%, 粉砂 76.9%, 砂 13.8%, 总砷浓度 $(104 \pm 5)\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

供试生物炭: 小麦、棉花秸秆都是低成本、易获得的原料, 适合生物炭生产。本试验所需小麦、棉花秸秆均采自华东师范大学生物站。将两种材料剪碎 (约 2 cm), 装入坩埚 (500 mL), 加盖, 并用铝箔包裹, 然后置于马弗炉内, 设定终温为 600°C , 升温条件 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 达到温度后继续炭化 1 h 。温度降至室温后取出, 磨碎, 过 0.28 mm 筛备用。小麦生物炭 pH 10.7 (炭:水 = 1 : 20), 溶解态砷 $0.14\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。棉花生物炭 pH 10.4 (炭:水 = 1 : 20), 溶解态砷 $0.15\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.2 盆栽试验设计及样品处理

盆栽试验于 2018 年 6 月在华东师范大学闵行校区某塑料大棚进行 (自然光和热)。使用塑料桶 (聚丙烯材料, 高 13 cm , 直径 10 cm), 每盆装土 2 kg , 加底肥磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和尿素 (总氮 $128\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总磷 $89\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总钾 $112\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和生物炭后搅拌混匀, 分别设置如下 3 个处理组: 对照组, 添加小麦秸秆生物炭 (小麦 BC), 添加棉花秸秆生物炭 (棉花 BC)。在土壤淹水 (深度约 2 cm) 条件下平衡 10 d 后, 每盆种植 2 株培育 30 d 的水稻幼苗 (低砷累积水稻品种: 甬优 538) (Duan et al, 2017), 每个处理组设置 3 个平行。水稻生长期使用自来水 (总砷 $0.4\text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 浇灌, 保持淹水高度 2 cm 左右。水稻生长期为 108 d (2019 年 6 月 23 日—10 月 9 日), 水稻生长期选取重要的 4 个时期: 分蘖期、拔节期、扬花期、成熟期, 即种植后 21 d 、 43 d 、 68 d 、 108 d , 利用孔隙水采样器 (Rhizon MOM, 孔径 $0.12\text{--}0.18\text{ }\mu\text{m}$, 长 10 cm , Wageningen, 荷兰) 采集根际土壤孔隙水, 加优级纯 HNO_3 (体积分数 2%) 保存。同时, 采集根际土壤, 每盆采集两个土柱 (长 3 cm , 直径 1 cm), 装于冷冻管 (5 mL) 密封, 运回实验室后冷冻保存 (-20°C)。

选取盆栽试验的土壤 (68 d 和 108 d) 分别用磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 和草酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) 萃取强结合态和氧化结合态砷 (Stroud et al, 2011)。

水稻成熟时, 分别采集稻穗、秸秆 (叶片、茎) 和根, 使用自来水清洗 3 次后, 再使用去离子水清洗 4 次, 而后置于 40°C 的烘箱内烘干至恒重 (约 72 h), 称重计算地上部生物量。取部分秸秆粉碎 (IKAA11, 德国), 稻米去壳后制成糙米用去离子水浸泡 (24 h), 期间换一次水, 最后冷冻干燥, 干燥样品研磨, 过 0.15 mm 筛。新鲜根采用柠檬酸钠 - 重碳酸钠 - 连二亚硫酸钠 (DCB) 去除水稻根部铁膜 (Okkenhaug et al, 2012), 清洗后添加液氮研磨 (IKAA11, 德国)。所有样品于 -20°C 保存备用。

1.3 模拟试验设计及样品处理

在水稻生长淹水时期, 虽然水稻根际的还原条件会受到其根系泌氧的影响, 但是根际一定距离范围外仍保持着较强还原性的条件 (Schmidt et al, 2011)。为了研究不同剂量生物炭在厌氧条件下对砷的迁移转化的影响, 模拟试验分别设置如下处理组 (表 1): 小麦 BC, 添加剂量质量分数为 0.0% 、 0.5% 、 1.0% 、 3.0% 、 5.0% ; 棉花 BC, 添加剂量质量分数为 0.0% 、 0.5% 、 1.0% 、 3.0% 、 5.0% 。每个处理组设置 3 个平行。称取 6 g 样品于 50 mL 离心管中, 加生物炭, 加去离子水 30 mL , 同时加乳酸钠 5 mL , 加盖密闭, 所有样品置于 25°C 的避光环境下培养 28 d , 模拟水稻根际厌氧环境。培养结束后, 采用便携式哈希多参数水质分析仪 (哈希 HQ30d, 美国) 在厌氧手套包内测定土壤溶液中的 pH、氧化还原电位 (Eh)。然后在 $2500 \times g$ 下离心 20 min , 再次转移至厌氧手套包中, 使用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 聚醚砜滤膜 (安谱, 中国) 过滤。取 10 mL 滤液加优级纯 HNO_3 保存 (体积分数 2%) 用于总溶解态铁和砷的测定。培养后的土壤, 冷冻干燥后用于不同结合态砷的提取 (方法与盆栽试验一致)。

1.4 测定方法

水稻各组织中砷的测定: 称取 $0.2\text{--}0.5\text{ g}$ 样品, 加优级纯 HNO_3 0.8 mL , 冷消解 12 h 后, 在电热板加热 (100°C) 2 h , 冷却后再加入 0.2 mL 双氧水 (30%), 再次置于 100°C 电热板加热 30 min , 冷却后定容至 10 mL 。所有消解、萃取液、孔隙水和模拟试验中土壤溶液样品, 利用原子荧光光度

计 (AFS—9230, 吉天, 中国) 测试砷浓度, 选择多元元素标准溶液 (默克, 德国), 使用 2% 的优级纯 HNO₃ 稀释标准溶液, 得到所需标准溶液 40 μg·L⁻¹, 加入 2.5 mL 硫脲 (5%) 与抗坏血酸 (5%) 混合溶液, 再加入 2.5 mL 20% HCl, 定容到 10 mL, 放置 2 h, 然后使用还原剂 (5‰ KOH 和 10‰ KBH₄) 和载流 (5% HCl) 上机测试, 仪器自动稀释绘制砷元素标线 (0.5 μg·L⁻¹、1.0 μg·L⁻¹、2.5 μg·L⁻¹、5.0 μg·L⁻¹、20.0 μg·L⁻¹、40.0 μg·L⁻¹)。

利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (Varian 710-ES ICP-OES, Agilent, 美国) 测试铁浓度, 使用 2% 的优级纯 HNO₃ 稀释标准溶液得到所需标准溶液 50 μg·L⁻¹、100 μg·L⁻¹、200 μg·L⁻¹、500 μg·L⁻¹、1000 μg·L⁻¹ 用于绘制铁元素标线。上述两种元素标准曲线拟合相关系数均大于 0.99。每批样品均做相应的试剂空白。选用辽宁大米 (含砷量 (114±18) μg·kg⁻¹) 作为标准物质, 所得回收率在 94%—102%。

表 1 实验设计方案
Tab. 1 Designed of pot and microcosm experiments

处理组 Treatments	盆栽试验 Pot experiment		模拟试验 Microcosm experiment	
	生物炭 Biochar	糙米生物量 Brown rice biomass	秸秆生物量 Straw biomass	梯度设计 Gradient design
对照组 Control group	无 None	(16.8±1.3) g ^a	(14.5±1.0) g ^a	无 None
小麦 BC Wheat biochar	0.5% (质量分数) 小麦秸秆 0.5% wheat straw	(20.6±0.9) g ^b	(13.5±0.6) g ^a	0.5%、1.0%、 3.0%、5.0%
棉花 BC Cotton biochar	0.5% (质量分数) 棉花秸秆 0.5% cotton straw	(20.4±1.5) g ^b	(14.4±1.2) g ^a	0.5%、1.0%、 3.0%、5.0%

不同字母表示不同浓度间显著性差异 ($P<0.05$)。

Different letters indicate significant differences between different concentrations ($P<0.05$).

1.5 统计分析方法

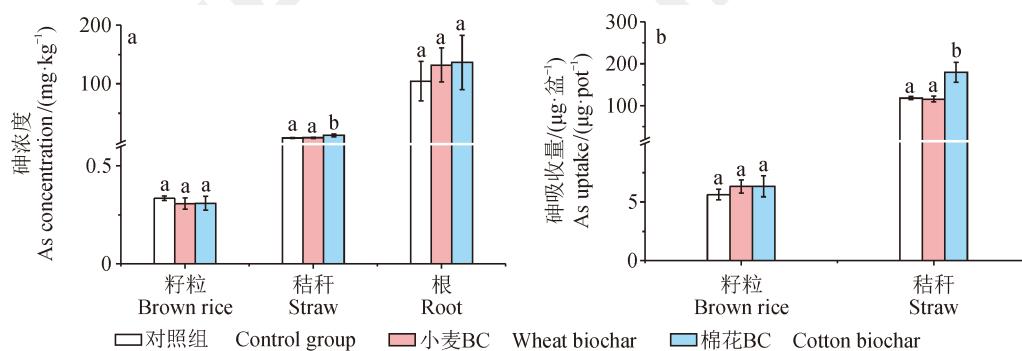
本文所有数据的统计分析均采用 SPSS 16.0 软件, 完成单因素方差分析 (one-way ANOVA), 显著性水平 $P=0.05$, 其中单因素方差分析分别使用 Tukey’HSD (honest significant difference) 检验方法, 不同处理组之间的显著差异用不同字母 a、b 表示, 并用 Origin 8.5 进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 生物炭对水稻各组织砷浓度及地上部吸收量的影响

质量分数为 0.5% 的低剂量小麦和棉花生物炭的添加并没有显著减少糙米中砷浓度, 也没有显著增加根中砷浓度, 但是显著增加了秸秆砷浓度 (图 1a)。小麦 BC 处理组和棉花 BC 处理组糙米中砷浓度分别为 (0.30±0.02) mg·kg⁻¹、(0.30±0.03) mg·kg⁻¹, 与对照组 ((0.33±0.01) mg·kg⁻¹) 相比, 生物炭添加组仅降低了约 10%, 表明低剂量生物炭降低稻米砷浓度十分有限。小麦 BC 处理组和棉花 BC 处理组秸秆中砷浓度分别为

(8.59±0.89) mg·kg⁻¹, (12.52±2.41) mg·kg⁻¹, 与对照组 ((7.96±0.68) mg·kg⁻¹) 相比, 小麦 BC 处理组增加了约 7%, 棉花 BC 处理组增加了约 57%。同时发现各处理组砷浓度表现为根>秸秆>糙米, 表明了水稻吸收砷后, 大部分停留在根部, 少量向地上部分迁移, 且越往上, 砷浓度越少, 这一结果与前人 (Liu et al, 2006) 的结果一致。依据水稻糙米和秸秆中砷浓度及其生物量计算可得水稻地上部砷吸收量 (不包含稻壳)。图 1b 显示: 糜米中砷的吸收累积与对照组相比, 两种生物炭添加组均增加了约 12%。秸秆中砷的吸收累积与对照组相比, 小麦生物炭添加组减少了约 2%, 棉花生物炭添加组增加了约 51%。糙米中砷的吸收累积量增加, 但砷浓度减少, 这可能是生物炭的添加增加了水稻糙米的生物量 (表 1), 生物量的增加起到了生物稀释作用, 导致糙米砷浓度的降低, 这一现象与 Shu et al (2016) 发现的生物稀释作用造成稻米汞浓度降低现象相类似 (汞污染稻田土壤添加生物炭增加了稻米生物量)。



图中不同字母代表各处理组间差异显著 ($P < 0.05$)。

Different letters indicate significant differences ($P < 0.05$).

图 1 质量分数为 0.5% 的生物炭添加条件下水稻各组织中砷浓度及地上部吸收量
Fig. 1 Arsenic concentrations in rice tissues and its total uptake in above-ground tissues
with biochar mass fraction of 0.5% amendment

2.2 生物炭对孔隙水中溶解态砷和土壤中不同结合态砷的影响

0.5% (质量分数) 生物炭添加没有显著地影响孔隙水中砷浓度 (图 2a)。水稻生长期內, 所有处理组孔隙水中溶解态砷浓度呈现一个动态变化趋势。移栽后的 43 d (拔节期) 内孔隙水中砷浓度在 $0.01—0.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 波动; 68 d 到 108 d (扬花期到成熟期) 孔隙水中砷浓度在 $0.70—1.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 波动。拔节期孔隙水中砷的平均浓度是拔节期前的 16 倍。溶解砷浓度的大幅增加可能是因为水稻根系会分泌大量易降解有机质, 并且在微生物作用下降解, 还原条件显著增强, 进而导致铁 / 锰氧化物结合的砷失去吸附主体而进入孔隙水, 最终导致孔隙水中砷浓度增加 (Chen et al., 2016; Wang et al., 2017; Qiao et al., 2018)。已有研究表明孔隙水中砷的释放与铁的还原有密切关系 (Blodau et al., 2008; Weber et al., 2010), 图 2b 显示水稻生长期內孔隙水中溶解态铁的浓度变化与砷的浓度变化基本一致, 而相关分析也表明各处理组孔隙水中铁浓度与砷浓度有较好的正相关关系 (各处理组 R^2 在 $0.51—0.94$, $P < 0.05$)。

生物炭的添加对土壤中不同结合态砷的影响较为复杂。根际土壤中磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 可萃取砷占总砷百分比在 11%—19% 波动, 表明了扬花期到成熟期之间强结合态砷的变化不大。68 d (扬花期) 生物炭添加组土壤中强结合态砷占总砷百分比与对照组相比有显著性增加, 但 108 d (成

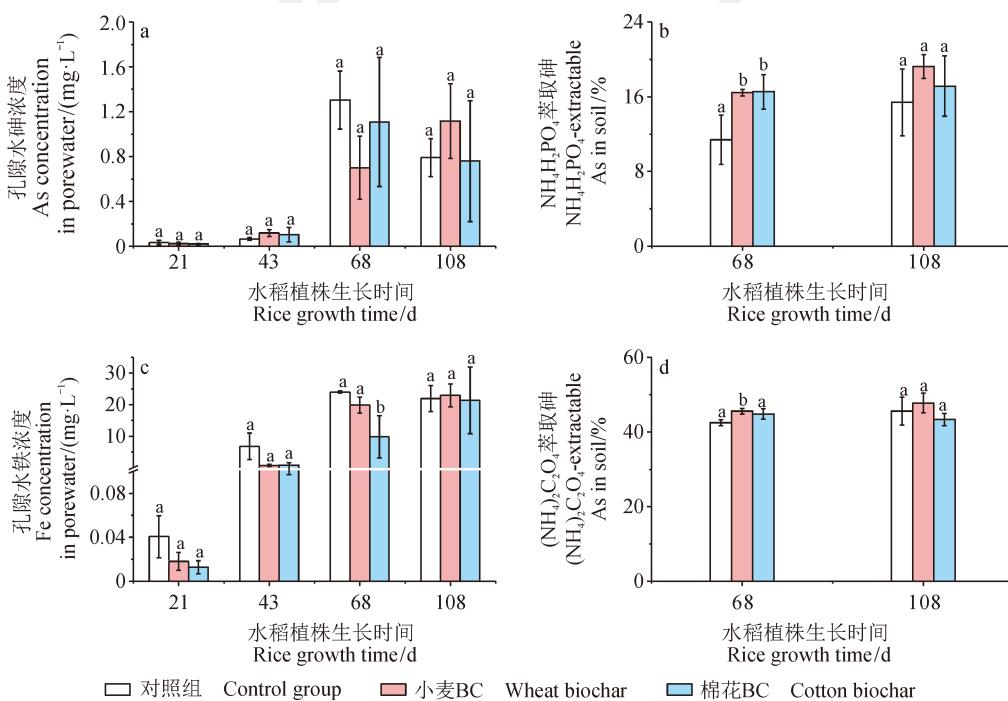
熟期) 生物炭添加组土壤中强结合态砷占总砷百分比与对照组相比增加不明显 (图 2c)。根际土壤中草酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) 可萃取砷占总砷百分比在 43%—47% 波动, 表明了土壤中约 30% 的砷与氧化物结合 (去除强结合态砷)。生物炭添加后对氧化物结合态砷占总砷比例影响不明显, 仅在 68 d 小麦 BC 处理组表现为明显增加 (图 2d)。

2.3 不同剂量生物炭对孔隙水中溶解态砷和土壤中不同结合态砷的影响

为期 28 d 的厌氧模拟实验结果显示: 土壤溶液中 Eh 值范围在 $5.2—23.7 \text{ mV}$ (相对于标准氢电极) (图 3a), 表明了培养体系较强的还原环境。生物炭添加剂量的增加 (0.5%—5.0%, 质量分数) 并没有显著改变土壤还原条件和 pH 值 (图 3b)。然而, 随着生物炭添加剂量的增加, 土壤溶液 (类似于孔隙水) 中砷浓度不断增加 (图 3c), 溶解态铁先增加后减少 (图 3d)。例如: 小麦 BC 添加组孔隙水中砷浓度增加幅度为 160%—534%, 棉花 BC 添加组孔隙水中砷浓度增加幅度为 69%—243%。溶解态砷浓度在生物炭添加质量分数为 0.5% 时, 模拟试验和盆栽试验的结果不一致 (图 2a), 这是因为两种试验条件不同造成的。当生物炭添加质量分数小于 1.0% 时, 各处理组土壤溶液 (类似于孔隙水) 中铁浓度与砷浓度有较好的正相关关系 ($P < 0.05$), 小麦 BC 处理组 R^2 为 0.90, 棉花 BC 处理组 R^2 为 0.93, 当生物炭添加质量分数大于 1.0% 时, 土壤

溶液中铁浓度与砷浓度并不存在正相关关系，可能是较高剂量的生物炭对铁（阳离子型金属）的吸附作用而造成（Chen et al., 2016）。土壤中磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 可萃取砷占总砷百分比随生物炭添加剂量的增加先略微增加而后逐渐降低（图 3e），变化范围为 8.5%—15.8%。草酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) 可萃取砷占总砷百分比随生物炭添

加剂量的增加基本不变，所占百分比在 37% 上下波动（图 3f）。这一结果与盆栽试验结果基本一致（图 2c、2d）。这些结果表明了生物炭对于土壤中强结合态砷的迁移转化有较大影响，尤其是在高剂量添加时这种影响更大；而对于土壤中氧化物结合态砷的迁移转化影响不大，即使是在高剂量条件下。



图中不同字母代表各处理组间差异显著 ($P<0.05$)。
Different letters indicate significant differences ($P<0.05$).

图 2 质量分数为 0.5% 的生物炭添加条件下孔隙水中溶解态砷和土壤中不同结合态砷
Fig. 2 Dissolved arsenic in pore water and different fraction arsenic in soil during the rice growth
with biochar mass fraction of 0.5% amendment

模拟试验结果表明高剂量生物炭添加可导致土壤溶液中砷浓度显著增加，这一结果与前人研究结果一致（Chen et al., 2016；Wang et al., 2017）。生物炭添加导致土壤中砷释放可能有两种主要作用途径：（1）生物炭可以增加铁还原菌（如地杆菌属）的丰度，导致铁的氧化还原，进而被吸附的砷进入土壤溶液中（Liu et al., 2006）；（2）生物炭可以增强砷还原菌的活性导致高价态砷还原为低价态砷，进而释放进入孔隙水（Chen et al., 2016；Wang et al., 2017）。本研究土壤根际孔隙水和溶液中溶解态砷和溶解

态铁的正相关关系，表明了生物炭增强铁的还原，从而导致砷的释放，这可能是生物炭添加导致土壤溶液中砷浓度增加的主要原因。但盆栽和模拟试验均未发现氧化物结合态砷占总砷百分比有明显变化。这可能与土壤中氧化物结合态砷所占总砷百分比较高有关（约 30%），其微弱变化可能导致土壤溶液中的砷有较大变化。因此，高剂量生物炭添加很可能会增强水稻对土壤砷的吸收和累积，进而加剧水稻砷污染健康风险，这意味着生物炭应用于稻田砷污染风险控制仍需更多的研究。

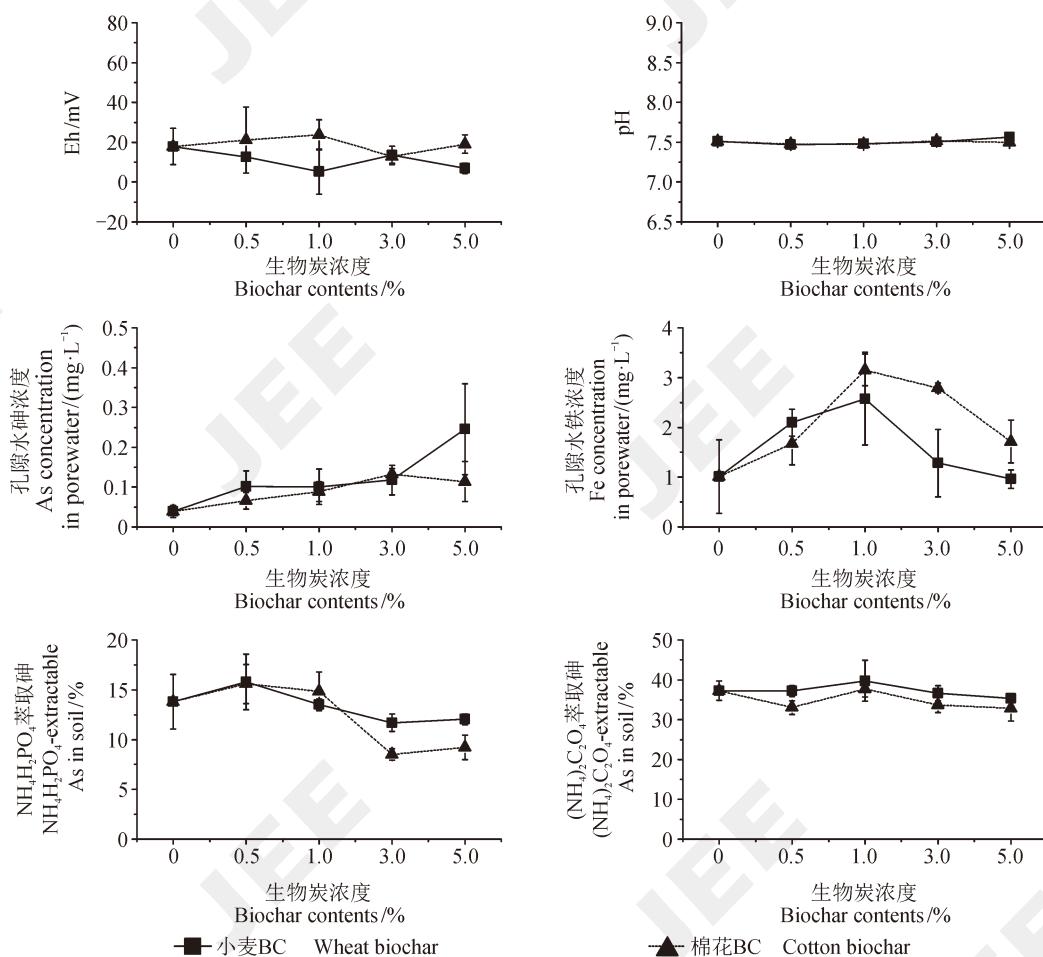


图3 不同质量分数生物炭添加条件下 (0.5%—5.0%) 孔隙水溶解态砷和土壤中不同结合态砷

Fig. 3 Dissolved arsenic in pore water and different fraction of arsenic in soil under different mass fraction of biochar amendment in microcosm experiments (0.5%—5.0%)

3 结论

通过盆栽试验和模拟试验, 研究了小麦和棉花秸秆生物炭对稻米中砷累积的影响并探究了其内在机理, 主要结论如下:

(1) 添加质量分数为 0.5% 的低剂量生物炭可以降低稻米砷浓度 (约 10%), 但作用十分有限。糙米砷浓度的降低主要是由于稻米生物量增加所导致的。施加低剂量小麦和棉花生物炭可能不是减轻水稻砷累积的有效方式。

(2) 厌氧条件下高剂量生物炭 (质量分数为 1%—5%) 的添加可以显著促进土壤中砷释放, 可能由于生物炭可以促进微生物作用下的铁还原, 导致砷释放, 进而增加水稻砷累积。这意味着, 在实际农业生产中, 应用生物炭治理砷污染应当谨慎考虑其使用剂量, 或者探索更为合适的炭基

材料及其复合改良剂用于土壤砷污染修复。

参考文献

- 刘冠男, 陈明, 李悟庆, 等. 2018. 土壤中砷的形态及其连续提取方法研究进展 [J]. 农业环境科学学报, 37(12): 2629—2638. [Liu G N, Chen M, Li W Q, et al. 2018. A critical review on the speciation and development of sequential extraction procedures for arsenic in soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 37(12): 2629—2638.]
- 吴川, 安文慧, 薛生国, 等. 2019. 土壤-水稻系统砷的生物地球化学过程研究进展 [J]. 农业环境科学学报, 38(7): 1429—1439. [Wu C, An W H, Xue S G, et al. 2019. Arsenic biogeochemical processing in the soil-rice system [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 38(7): 1429—1439.]
- 谢亚萍, 张琳琳, 郭惠博, 等. 2017. 稻壳生物炭与肥料配施

- 对稻田镉铅砷的钝化与肥效的影响 [J]. 复旦学报 (自然科学版), 56(2): 228–232, 240. [Xie Y P, Zhang L L, Zhi H B, et al. 2017. The passivation of Pb, As, Cr, Cd and the effects of paddy after applying biochar combined with fertilizer [J]. *Journal of Fudan University (Natural Science)*, 56(2): 228–232, 240.]
- 袁 帅 , 赵立欣 , 孟海波 , 等 . 2016. 生物炭主要类型、理化性质及其研究展望 [J]. 植物营养与肥料学报 , 22(5): 1402–1417. [Yuan S, Zhao L X, Meng H B, et al. 2016. The main types of biochar and their properties and expectative researches [J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 22(5): 1402–1417.]
- 张世杰 , 付 洁 , 王晓美 , 等 . 2018. 叶面施硅对水稻吸收和转运无机砷和甲基砷的影响 [J]. 农业环境科学学报 , 37(7): 1529–1536. [Zhang S J, Fu J, Wang X M, et al. 2018. Effects of foliar application of silicon on uptake and transport of inorganic and methyl arsenic in rice [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 37(7): 1529–1536.]
- 赵方杰 . 2014. 水稻砷的吸收机理及阻控对策 [J]. 植物生理学报 , 50(5): 569–576. [Zhao F J. 2014. Mechanisms of arsenic uptake by rice and mitigation strategies [J]. *Plant Physiology Journal*, 50(5): 569–576.]
- Bandara T, Franks A, Xu J M, et al. 2020. Chemical and biological immobilization mechanisms of potentially toxic elements in biochar-amended soils [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(9): 903–978.
- Beesley L, Marmiroli M. 2011. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar [J]. *Environmental Pollution*, 159(2): 474–480.
- Blodau C, Fulda B, Bauer M, et al. 2008. Arsenic speciation and turnover in intact organic soil mesocosms during experimental drought and rewetting [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(16): 3991–4007.
- Cao Y, Sun D, Ai H, et al. 2017. Knocking out OsPT4 gene decreases arsenate uptake by rice plants and inorganic arsenic accumulation in rice grains [J]. *Environmental Science & Technology*, 51(21): 12131–12138.
- Chen Z, Wang Y P, Xia D, et al. 2016. Enhanced bioreduction of iron and arsenic in sediment by biochar amendment influencing microbial community composition and dissolved organic matter content and composition [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 311: 20–29.
- Duan G L, Shao G S, Tang Z, et al. 2017. Genotypic and environmental variations in grain cadmium and arsenic concentrations among a panel of high yielding rice cultivars [J]. *Rice*, 10(1). DOI: 10.1186/s12284-017-0149-2.
- Inyang M I, Gao B, Yao Y, et al. 2016. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(4): 406–433.
- Khan S, Reid B J, Li G, et al. 2014. Application of biochar to soil reduces cancer risk via rice consumption: a case study in Miaoqian village, Longyan, China [J]. *Environment International*, 68: 154–161.
- Kumarathilaka P, Seneweera S, Ok Y S et al. 2020. Mitigation of arsenic accumulation in rice: an agronomical, physico-chemical, and biological approach—a critical review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(1): 31–71.
- Li H B, Dong X L, da Silva E B, et al. 2017. Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications [J]. *Chemosphere*, 178: 466–478.
- Li H H, Xu H, Zhou S, et al. 2018. Distribution and transformation of lead in rice plants grown in contaminated soil amended with biochar and lime [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 165: 589–596.
- Liu W J, Zhu Y G, Hu Y, et al. 2006. Arsenic sequestration in iron plaque, its accumulation and speciation in mature rice plants (*Oryza sativa L.*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(18): 5730–5736.
- Okkenhaug G, Zhu Y G, He J W, et al. 2012. Antimony (Sb) and arsenic (As) in Sb mining impacted paddy soil from Xikuang shan, China: differences in mechanisms controlling soil sequestration and uptake in rice [J]. *Environmental Science & Technology*, 46(6): 3155–3162.
- Qiao J T, Li X M, Li F B. 2018. Roles of different active metal-reducing bacteria in arsenic release from arsenic-contaminated paddy soil amended with biochar [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 344: 958–967.
- Schmidt H, Eickhorst T, Tippkötter R. 2011. Monitoring of root growth and redox conditions in paddy soil rhizotrons by redox electrodes and image analysis [J]. *Plant and Soil*,

- 341(1/2): 221–232.
- Shu R, Wang Y J, Zhong H. 2016. Biochar amendment reduced methylmercury accumulation in rice plants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 313: 1–8.
- Stroud J L, Khan M A, Norton G J, et al. 2011. Assessing the labile arsenic pool in contaminated paddy soils by isotopic dilution techniques and simple extractions [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(10): 4262–4269.
- Wang L H, Gao S L, Yin X X, et al. 2019. Arsenic accumulation, distribution and source analysis of rice in a typical growing area in north China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 167: 429–434.
- Wang N, Xue X M, Juhasz A L, et al. 2017. Biochar increases arsenic release from an anaerobic paddy soil due to enhanced microbial reduction of iron and arsenic [J]. *Environmental Pollution*, 220(Pt A): 514–522.
- Weber F A, Hofacker A F, Voegelin A, et al. 2010. Temperature dependence and coupling of iron and arsenic reduction and release during flooding of a contaminated soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(1): 116–122.
- Xiao X, Chen B L, Chen Z M, et al. 2018. Insight into multiple and multilevel structures of biochars and their potential environmental applications: a critical review [J]. *Environmental Science & Technology*, 52(9): 5027–5047.
- Yang Y P, Zhang H M, Yuan H Y, et al. 2018. Microbe mediated arsenic release from iron minerals and arsenic methylation in rhizosphere controls arsenic fate in soil-rice system after straw incorporation [J]. *Environmental Pollution*, 236: 598–608.
- Yin D X, Wang X, Peng B, et al. 2017. Effect of biochar and Fe-biochar on Cd and As mobility and transfer in soil-rice system [J]. *Chemosphere*, 186: 928–937.