

# 铁改性油菜秸秆生物质炭对酸性茶园土壤氮磷淋失及酶活性的影响

钱婧<sup>1,2</sup>, 蔡青松<sup>1,2</sup>, 周肖瑜<sup>3</sup>, 黄显怀<sup>1,2\*</sup>, 华露露<sup>1,2</sup>

(1. 安徽建筑大学环境与能源工程学院, 合肥 230601; 2. 安徽建筑大学环境污染控制与废弃物资源化利用安徽省重点实验室, 合肥 230601; 3. 湖州市植保检疫与耕肥管理站, 湖州 313099)

**摘要:** 生物质炭是一种具有前景的土壤改良剂, 目前针对铁改性油菜秸秆生物质炭对茶园土壤养分淋失的研究相对较少。通过向茶园土壤中添加改性、未改性油菜秸秆生物质炭(炭土质量比分别为1%、3%和5%)后开展土柱淋溶及土壤培养实验, 研究铁改性或未改性油菜秸秆生物质炭作用于土壤养分淋失及酶活性(蔗糖酶、酸性磷酸酶、脲酶和过氧化氢酶)的变化规律, 旨在分析和比较铁改性及未改性生物质炭对茶园土壤微生物活性及养分循环的影响。结果表明, 添加生物质炭可增加茶园土壤的保水能力, 土壤水分累积淋溶量随生物质炭添加量的增加显著减少, 添加5%的改性生物质炭(g3)及未改性生物质炭(w3)分别较未添加生物质炭的土壤(CK)减小7.70%和16.98%。g3处理对土壤硝态氮和磷酸盐的固持作用最为显著, 淋失量较CK处理分别减少31.82%和60.56%。生物质炭对茶园土壤酶活性存在一定促进作用, 但添加改性或未改性生物炭对土壤酶活性的影响存在明显差异。其中, w3中土壤脲酶、蔗糖酶分别显著高于其他处理14.85%~25.10%和19.00%~48.98%, 添加3%未改性生物质炭(w2)后, 土壤过氧化氢酶活性高出其他处理2.14~29.33  $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ; g3处理对酸性磷酸酶促进作用最强。总的来说, 未改性生物炭在增强茶园土壤持水能力及促进土壤酶活性方面要优于铁改性生物炭, 而改性生物炭对土壤氮磷养分的固持作用更为显著。因此, 为改善茶园土壤质量, 提高土壤肥力, 应适量选取铁改性生物质炭。

**关键词:** 铁改性生物质炭; 茶园土壤; 酶活性; 土柱淋溶; 氮磷流失

中图分类号: S156.2

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2023)04-0664-09

## Effects of iron modified and unmodified rape straw biochar on nitrogen and phosphorus leaching and enzyme activities in tea garden soil

QIAN Jing<sup>1,2</sup>, CAI Qingsong<sup>1,2</sup>, ZHOU Xiaoyu<sup>3</sup>, HUANG Xianhuai<sup>1,2</sup>, HUA Lulu<sup>1,2</sup>

(1. School of Environment and Energy Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601; 2. Anhui Provincial Key of Environmental Pollution Control and Resource Reuse, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601; 3. Plant Protection and Quarantine & Tillage Fertilizer Management Station, Huzhou 313099)

**Abstract:** Biochar is considered to be a potential soil amendment. However, few research was focused on the influence of iron modified rape straw biochar on the nutrient leaching in tea garden soil. In this study, a soil column leaching experiment and an incubation experiment were carried out with a tea gardens soil (a yellow brown soil) amended with 1%, 3% and 5% (carbon soil mass ratio) of modified or unmodified rape straw biochar. Soil nutrient loss and enzyme (sucrase, acid phosphatase, urease, and catalase) activities were analyzed respectively in order compare the effects of iron-modified and unmodified biochars on soil nutrient cycling and microbial activity in tea garden soil. The results showed that the biochar (modified or not) amendment increased the water retention capacity of the tea garden soil. And the more biochar addition, the less cumulative leachate from soil columns. The cumulative leaching amount of soils with 5% modified biochar (g3) and 5% unmodified biochar (w3) decreased by 7.70% and 16.98% respectively compared to the untreated one (CK). Besides, g3 had the most significant

收稿日期: 2022-08-17

基金项目: 安徽省高校省级自然科学基金项目-创新团队(2022AH010019), 安徽省高校省级自然科学基金项目(KJ2019A0754), 校招引进人才及博士启动基金(2018QD13)和省级大学生创新训练项目(S202310878091)共同资助。

作者简介: 钱婧, 博士, 讲师。E-mail: 594077072@qq.com

\* 通信作者: 黄显怀, 博士, 教授。E-mail: huangxh@ahjzu.edu.cn

Immobilization effect on soil nitrate and phosphate. The total nitrate and phosphate leached from g3 were 31.82 % and 60.56 % lower than those in CK respectively. Biochar addition promoted soil enzyme activities, and there were significant differences between the enzyme activities in soil with Fe-modified biochar and unmodified one. Urease and sucrase activities in w3 increased by 14.85 %-25.10 % and 19.00 %-48.98 %, respectively, compared with other treatments. The catalase activity in soil with 3% unmodified biocar addition (w2),  $2.14\text{-}29.33 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ , was higher than those in other treatments. And g3 had the most positive effect on the acid phosphatase activity. In general, unmodified biochar was superior to the Fe-modified biochar in enhancing the water holding capacity and promoting enzyme activities of the tea garden soil, while the Fe-modified biochar had a more significant immobilization effect on soil nitrogen and phosphorus. In general, in order to improve the quality and fertility of the tea garden soil, the Fe-modified biochar should be amended appropriately.

**Key words:** iron modified biochar; tea garden soil; enzyme activity; soil column leaching; nitrogen and phosphorus loss

茶园是单一作物种植模式, 导致其土壤富含氮磷养分及茶树根系分泌物, 且土壤理化性质随着植茶年限的增加而不断变化。安徽省是我国的产茶大省, 2020 年茶叶总产量达  $1.29\times 10^5$  t, 其中安庆市茶园种植面积占安徽省茶园总面积的 18.55%。为了提高茶叶的产量, 当地农户大量施用氮、磷肥, 而实际肥料利用率却较低, 极易引起氮磷流失, 土壤酸化及水体富营养化等问题日趋严重, 并导致地下水营养盐超标等诸多环境问题; 同时, 过量的施肥进一步影响土壤微生物活性及土壤养分循环, 从而对土壤质量产生更为深远的负面影响<sup>[1]</sup>。

目前, 控制土壤氮磷流失所导致的面源污染的措施很多, 主要包括水利措施<sup>[2]</sup>、优化种植方式<sup>[3]</sup>、生态带拦截<sup>[4]</sup>、秸秆还田<sup>[5]</sup>等土壤改良措施及技术。前期研究表明, 土壤生物修复措施是投入最少, 成本最低, 环境相容性最佳的土壤改良措施。其中, 生物质炭 (Biochar) 又是一种极易获取的功能性材料, 因其在中等温度 (350~700 °C) 及缺氧条件下热裂解制备而成, 具备碳素含量大、芳香化程度高、孔隙密度大、比表面积高、表面官能团丰富和离子交换能力强等诸多优势, 施入土壤后可增加土壤碳库容量, 维持土壤的碳氮平衡, 减少温室气体排放, 改良土壤肥力和酸化状况, 符合当前发展绿色农业及耕地可持续利用的目标<sup>[6-7]</sup>。

然而, 生物质炭的性质容易受原材料及热解温度的影响, 从而限制其在土壤改良中最大化的发挥作用, 如何强化生物质炭某些功能, 增强其适用性, 采用改性手段对其性质加以改良逐渐引起关注。铁是植物生长发育所必须的矿质元素之一, 铁能促进植物叶绿体的形成, 是植物有氧呼吸酶的重要组成部分, 并在生物固氮中发挥着重要的作用<sup>[8]</sup>。单纯地将铁氧化物施入土壤后会使得土壤硬化和酸化, 易引起新的土壤问题, 通过负载铁的方式对生物质炭

进行改性, 可以集成铁与生物质炭的共同优点, 更好地满足土壤修复及改良的需要<sup>[9]</sup>。生物质炭的改良方式多种多样,  $\text{FeCl}_3$  改性是较为常用且成熟的方法, 有些已运用于工农业废水中污染物吸附去除<sup>[10]</sup>, 并取得一定的成效, 然而将其施用于土壤改良及污染物修复等方面相对较少, 主要原因可能是  $\text{FeCl}_3$  改性生物质炭在土壤改良中是否效果显著仍不够明确, 添加至土壤后是否对土壤环境, 尤其是微生物的活性及养分循环存在不利的危害还有待考证<sup>[11]</sup>。

土壤酶是土壤组分中最为活跃的有机组分之一, 其活性的高低可反映出土壤物质能量分解代谢程度, 并可作为指示土壤肥力和土壤生态环境质量优劣的重要指标之一<sup>[12]</sup>。水解酶和氧化还原酶在土壤中广泛存在, 并与土壤养分循环和土壤污染治理等息息相关<sup>[13]</sup>。已有研究表明, 施用生物质炭可以改良酸性土壤, 促进水解酶、脲酶、过氧化氢酶、磷酸酶等活性<sup>[14-15]</sup>, 然而针对铁改性生物质炭添加至酸性茶园土后, 后者酶活性变化的研究甚少。

鉴于此, 本研究选取我国农业生产中较为常见的农业废弃物油菜秸秆, 在高温厌氧条件下热解制备生物质炭, 对其进行  $\text{FeCl}_3$  改性, 将改性、未改性生物质炭按照一定比例分别均匀添加至酸性茶园土壤中, 开展静态培养实验和土柱淋溶实验, 通过研究添加改性、未改性生物质炭后, 土壤酶活性及淋溶量、淋溶液 pH、氮磷流失状况等及其相关性, 分析改性、未改性生物质炭添加对土壤氮磷养分流失变化规律及作用机理, 探究添加改性、未改性生物质炭对土壤酶活性及土壤养分循环状况的影响, 旨在阐明改性生物质炭对茶园土壤氮、磷养分的固持作用及对酸性土壤改良及修复效果, 并为减少农业面源污染等领域的研究提供理论依据及数据支持。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验土 样

本研究实验土壤样品取自安徽省安庆市桐城县茶园 0~20 cm 表层土 (31°522'N, 116°533'E), 该

区域位于安徽省中部, 地属亚热带季风性气候, 年平均气温 14.5~16.6 °C, 年平均降雨量 1 300~1 600 mm (月最大降雨量平均可达约 243.1 mm)。采集土壤样品经人工去除根系和石块, 并过 2 mm 筛网贮存备用。实验土壤的基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested soil

土壤类型	pH (1:2.5 土水比)	有机质/ (g·kg <sup>-1</sup> )	阳离子交换量/ (mmol·kg <sup>-1</sup> )	全氮/ (g·kg <sup>-1</sup> )	全磷/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	有效磷/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	硝态氮/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	速效钾/ (mg·kg <sup>-1</sup> )
黄棕壤	5.14±0.4	19.25±1.3	19.94±3.5	6.31±1.2	814.5±10.3	3.1±0.3	11.1±0.4	261±13

### 1.2 生物质炭的制备及理化性质

本实验实施于 2021 年 6 月—2021 年 9 月, 生物质炭原料来源于常见农作废弃物油菜秸秆。未改性生物质炭(w)制备: 将油菜秸秆洗净风干后粉碎, 取适量粉末放置于管式炉中, 通 N<sub>2</sub> 条件下 600 °C (升温速度 10 °C min<sup>-1</sup>) 热解炭化 2 h, 待冷却后取出研磨过 100 目筛, 用蒸馏水反复清洗后 105 °C 烘干至恒重, 密封保存备用。铁改性生物质炭(g)的制备: 将上述未改性生物质炭用 1 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸充分浸泡 1 h 后, 用蒸馏水清洗 2~3 次至渗滤液 pH 为中性, 而后于 105 °C 条件下烘干至恒重。按照 FeCl<sub>3</sub> 和生物质炭的质量体积比 0.672, 将适量生物质炭浸入 20 mL FeCl<sub>3</sub> 溶液中, 恒温振荡 24 h (800 r·min<sup>-1</sup>), 添加 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 将 pH 调节至 7.0, 在室温下静置 24 h, 后用蒸馏水反复清洗至渗滤液透明无色, 用真空泵抽滤后 105 °C 烘干至恒重。未改性及改性生物质炭的理化性质见表 2。

### 1.3 实验方 法

静态土壤培养实验: 称取风干过筛茶园土壤 100 g, 分别加入 1%、3% 和 5% 土壤质量的未改性和改性生物质炭, 分别记做 w1、w2、w3、g1、g2 和 g3 处理, 设置不添加生物质炭的对照组 CK, 每组处理设置 3 组重复。将土壤样品均匀混合后置于广口瓶中, 用保鲜膜覆盖并保留透气孔, 用去离子水调节土壤含水量至 60% 田间持水量, 并将其置于 25 °C 下恒温箱中, 分别在培养第 1、15、30、45 和 60 天取出 4 g 土壤样品, 测定其蔗糖酶、酸性磷酸酶、脲酶、过氧化氢酶活性。

土柱淋溶实验: 分别将约 800 g 的原始土(CK)、w1、w2、w3、g1、g2 和 g3 处理土样装入高 30 cm、半径 4 cm 的 PVC 圆柱筒, 土柱顶部、底部各铺一层 2~3 cm 厚度的石英砂<sup>[16]</sup>, 每个处理设置 3 组重复。淋溶前, 用 300 mL 去离子水润湿土壤, 并将 10 mL 肥料 (施氮肥水平为 800 mg·kg<sup>-1</sup>, 施磷肥水

平为 240 mg·kg<sup>-1</sup>) 加入土柱, 静置 72 h, 使土柱内的环境条件趋于稳定。而后在第 1、3、6、9、12、15、18、21、24、27 天分别用 100 mL 去离子水以 50 mL·h<sup>-1</sup> 流速各淋溶 1 次, 用 500 mL 容量瓶收集淋溶液, 分别测定其体积、pH 值、硝态氮及磷酸盐含量。

### 1.4 测试与分析方法

生物质炭元素组成采用元素分析仪 (Vario MACRO cube) 测定, 生物质炭比表面积采用全自动比表面及孔隙度分析仪 BET (ASAP2460) 测定。土壤常规测定参照《土壤农化分析》<sup>[17]</sup>, 生物质炭、土壤及淋溶液 pH 值采用哈希 HQd 多参数水质分析仪 (pHC30101) 测定, 淋溶液中硝态氮含量采用紫外分光光度法; 淋溶液中磷酸盐含量测定采用钼酸铵分光光度法。土壤中酶活性试剂盒购自南京建成生物工程研究所。

### 1.5 数据处 理

实验数据处理及统计分析分别用 Excel 2019 和 SPSS 26.0 软件进行, 本研究中图均使用 Origin 2018 制作完成。文中结果均为 3 个重复样品的平均值±标准误差, 采用 SPSS 26.0 分析不同处理或不同样品间的差异性,  $P < 0.05$  认为是具有统计学意义上的显著性。

## 2 结果与分析

### 2.1 改性及未改性生物质炭的理化特征

为了探究改性前、后生物质炭对土壤氮、磷养分元素的固持及持水能力的影响机制, 本研究首先对改性、未改性生物质炭组分特征进行分析, 并将结果列于表 2。改性前、后的生物质炭的主要元素组成较为接近, 碳、氮、氢含量差异不大。相较未改性生物质炭, 改性生物质炭 pH、氧含量及氧碳比显著降低, 灰分含量及比表面积显著增加。灰分中含有大量土壤和植被生长所需的营养元素, 包括

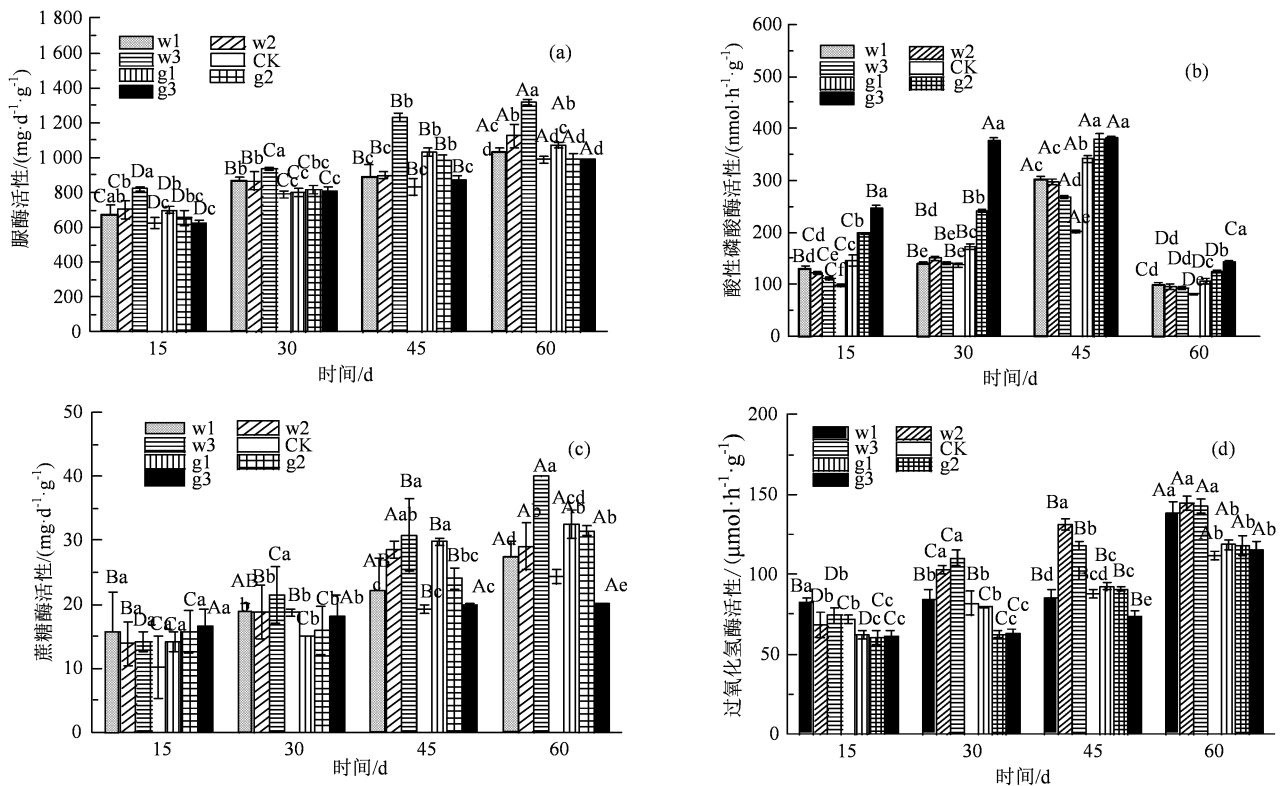
钾、钙、钠、镁等元素<sup>[18]</sup>。与以往研究一致, 改性后生物质炭具有更大的比表面积及官能团, 扩大生物质炭的平均孔径, 添加至土壤中可在一定程度上提高土壤有机质的含量, 改善土壤的结构及增加土壤肥力<sup>[19]</sup>。因此, 改性生物质炭在固持土壤水分、养分, 增加土壤肥力方面具有较大的应用潜力。

改性后, 生物质炭 H/C 变化不显著, 说明铁改性对本实验制备的生物质炭的芳香性影响不大; (N+O)/C 显著降低, 表明改性后生物质炭极性减小。已有研究表明, 铁改性后, 生物质炭表面酸性官能团 (羧基、内酯基和酚羟基) 含量增加, 碱性官能团含量显著降低, 内酯基和酚羟基含量基本不变<sup>[20]</sup>。

表 2 改性前、后生物质炭的理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of biochar before and after modification

理化性质	pH (1 : 10 炭水比)	C%	N%	O%	H%	灰分/%	H/C	O/C	Fe%	比表面积/ (g·m <sup>-2</sup> )
生物质炭	9.56±0.3	67.17±0.6	0.71±1.4	21.92±2.1	1.87±0.5	8.33±2.8	0.03	0.32	-	3.05±2.1
铁改性生物质炭	8.64±0.3	65.56±2.0	0.64±1.2	10.68±1.7	1.51±0.4	21.61±3.3	0.02	0.16	0.27	9.43±2.5



图中不同大写字母表示同一处理不同取样时间的差异性 ( $P < 0.05$ ); 不同小写字母表示同一取样时间的不同类型生物质炭处理之间差异性 ( $P < 0.05$ )。

图 1 培养期间添加未改性、改性生物质炭土壤酶活性变化

Figure 1 Effects of unmodified biochar and modified biochar on soil enzyme activity

## 2.2 改性前、后生物质炭对土壤酶活性的影响

在静态土培实验中, 每间隔 15 d 取样测定与土壤氮、磷循环相关的酶活性状态 (见图 1)。培养期间, 脲酶活性总体呈现出缓慢增长的趋势, 见图 1 (a)。其中, 改性或未改性生物质炭处理组间差异不显著 ( $P > 0.05$ )。总体上, 添加未改性生物质炭后, 脲酶活性随添加量增加而增加, 而添加改性生物质炭后却随着添加量增加而减小。在培养第 45~60 天, 各处理土壤脲酶的活性大幅增加, 且 w3 中

脲酶活性显著高于其他处理。在第 60 天, w3 中脲酶活性达  $1319.71 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ , 较 w1、w2 和 CK 中脲酶活性分别高出 21.68%、14.85% 和 25.10%; g1 中脲酶活性达  $1071.86 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ , 较 g2、g3 和 CK 分别高出 7.36%、7.78% 和 7.78%。

土壤酸性磷酸酶总体上呈现先增大、后减少的变化趋势, 见图 1 (b)。除 w1 和 w2 处理外, 其他处理间同一时期酸性磷酸酶活性存在显著差异 ( $P < 0.05$ )。总体上, 添加改性生物质炭后, 酸性磷酸酶

活性随添加量增加而增加，而添加未改性生物质炭后，酸性磷酸酶活性变化与添加量关系不显著。各处理酸性磷酸酶活性在培养第 45 天时达到峰值，w1、w2、w3、CK、g1、g2、g3 处理土壤酸性磷酸酶活性较培养第 15 天分别增加了 56.80 %、58.74 %、58.56 %、51.28 %、57.26 %、47.98 % 和 35.83 %。在 45 d 后，各处理土壤酸性磷酸酶活性显著降低。

如图 1 (c) 所示，土壤蔗糖酶活性在不同处理中均随培养逐渐增加，在 0~15 d，各处理的蔗糖酶活性差异不显著 ( $P > 0.05$ )，但添加生物质炭处理土壤蔗糖酶活性高出 CK 处理 1.02~2.8 倍。在第

45 天后，土壤蔗糖酶活性呈现  $w1 < w2 < w3$ 、 $g1 > g2 > g3$  的变化趋势，w3 处理中土壤蔗糖酶活性高出其他处理 19.00%~48.98%。

土壤过氧化氢酶活性在不同处理中的变化趋势与蔗糖酶类似，均呈现随培养时间增加的趋势，见图 1 (d)。w1、w2、w3 处理中过氧化氢酶活性显著高于 CK，g1、g2、g3 处理在前 30 d 过氧化氢酶活性低于 CK，在 45 d 后与 CK 无显著差异。其中，w2 处理对过氧化氢酶活性促进作用最明显，在第 45 天，其过氧化氢酶活性相较其他处理组高出 2.14~29.33  $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

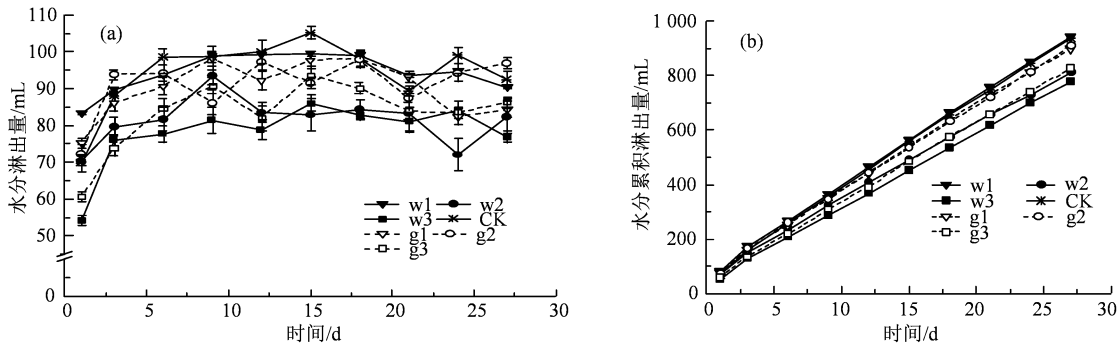


图 2 不同处理土柱水分淋出量及累积淋出量

Figure 2 Water leaching amount and cumulative leaching amount of soil columns under different treatments

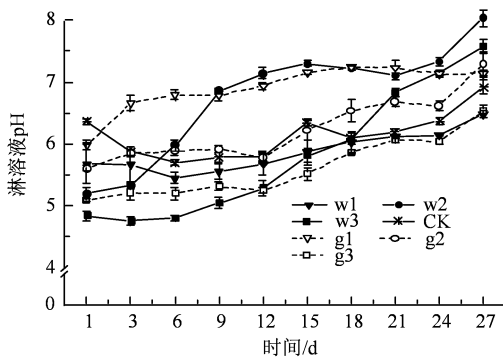


图 3 不同处理土壤淋溶液 pH 的变化

Figure 3 pH change of soil drenching solution under different treatments

土壤中的脲酶、蔗糖酶（转化酶）、过氧化氢酶与微生物的活性关系密切。脲酶是土壤中分解含氮化合物的水解酶，能将土壤中的尿素水解生成  $\text{CO}_2$  和氨，并参与土壤中氮素循环，其活性高低可反映土壤的供氮能力<sup>[21]</sup>。土壤蔗糖酶参与蔗糖水解，可以表征土壤有机质转化能力，其活性主要与土壤有机质、氮磷含量、微生物数量及土壤呼吸强度有关<sup>[22]</sup>。磷酸酶能使土壤中有机磷类物质水解生成磷酸根及其他产物<sup>[22]</sup>。过氧化氢酶能以过氧化氢为底物可快速把土壤代谢产生的废物转化为无害或毒性较小的

物质，同时释放出氧气，广泛存在于土壤和生物体内，并催化土壤中的很多反应，其活性与土壤有机质含量和微生物数量有关<sup>[24-25]</sup>。

添加生物质炭不仅改善土壤结构，增强土壤呼吸刺激微生物分泌参与养分循环相关的酶，还增强土壤相关酶的活性。土壤酶活性的提高与生物质炭吸附能力强度也有关系，其可通过吸附酶促反应底物加速酶促反应的进行，从而增强了酶活性。生物质炭改善了土壤酶活性后，会进一步影响到土壤的呼吸作用<sup>[26]</sup>。而施用生物质炭后对土壤中的脲酶、蔗糖酶及过氧化氢酶的活性均具有不同程度的提高作用，这是由于生物质炭施入土壤改善土壤通气状况和微生物的活性，提高土壤中的 C/N，增强土壤的生物化学反应，促进物质循环过程，从而提高土壤酶活性<sup>[27]</sup>。

本研究中，油菜秸秆生物质炭在改性前、后均有较高的含碳量，但生物质炭中大部分碳不能被蔗糖酶直接水解<sup>[28]</sup>，因而添加油菜秸秆生物质炭后土壤蔗糖酶含量在短期内变化并无显著差异。由图 1 可知，土壤酶活促进作用最强的是 w2 和 w3 处理组，而改性后的生物质炭的酶活促进作用相对较弱，这可能是由于生物质炭在铁改性的过程中可能其表面

在  $\text{Fe}^{3+}$  浸渍后, 易与土壤中的盐基离子形成氢氧化物沉淀<sup>[29]</sup>, 从而影响土壤中微生物群落的结构及数量。总体而言, 不同类型生物质炭添加并没有削弱土壤与氮磷转化相关的酶活性。

实验结果表明, 添加生物质炭对土壤中脲酶、蔗糖酶、酸性磷酸酶和过氧化氢酶活性均存在一定程度的促进作用。这与前期研究结果相一致, 生物炭的多孔隙结构可以为微生物提供生存空间, 从而促进了微生物的生长, 施用生物炭不仅影响土壤微生物的数量, 还深刻影响了土壤微生物的群落结构和活性<sup>[30]</sup>, 且不同的土壤微生物群体对生物炭的利用程度存在差异。如, 郑慧芬等<sup>[31]</sup>将小麦秸秆制备生物炭添加至酸性红壤茶园土壤后发现, 其刺激土壤微生物量和  $\beta$ -葡萄糖苷酶、脲酶以及碱性磷酸酶的活性, 尤其是促进与土壤磷、钾转化相关的解磷细菌、解钾细菌类群生物量和功能的增强, 从而有利于土壤磷、钾元素的循环; Zhou 等<sup>[32]</sup>将林伐木残留物制备生物炭添加至土壤, 使土壤微生物量中的碳、氮、磷含量随着生物炭添加量的增加而增加, 在较高的生物炭处理 (4%) 下土壤酶活性表现出最高值。张四海等<sup>[33]</sup>利用竹炭基生物炭研究对茶叶品质和土壤微生物群落结构的影响后发现, 生物炭不仅使植被根部固氮量增加, 更显著地增加了土壤放线菌、真菌和细菌的丰度, 且增加幅度与生物炭施入量成正比。

### 2.3 改性及未改性生物炭对土壤淋溶量及淋溶液 pH 的影响

如图 2 所示, 不同处理的土柱水分淋出量呈现出先增大后降低的变化趋势, 这可能与土壤水分变化有关, 土柱的累积淋溶总量由大到小的变化分别为  $w_1 > \text{CK} > g_2 > g_1 > g_3 > w_2 > w_3$ 。添加  $w_3$ 、 $g_3$  处理土柱累积淋溶液体积分别较同类生物炭其他添加量处理显著减少, 较 CK 分别减少 11.71% 和 16.98%。由此可知, 除  $w_1$  处理外, 添加生物炭的土壤均可降低土壤水分的淋出。生物炭因其比表面积大和表面多孔结构丰富, 较其他原生土壤有机质具有更强的吸湿能力, 添加后可显著改善土壤的持水能力<sup>[34]</sup>, 减少土壤溶出液总量, 并间接地降低土壤养分的流失。

通过测定土柱淋溶液的 pH, 可进一步了解改性生物炭对土壤 pH 的改良效果。如图 3 所示, 总体上, 不同处理的土壤淋溶液的 pH 呈现出逐渐增大的趋势, 添加生物炭处理土壤 pH 较 CK 处理显著增加 0.22~1.11 个单位 ( $P < 0.05$ )。在 27 d (第 10 次淋溶) 时,  $g_2$  及  $w_2$  处理土壤 pH (7.29、8.03)

增幅最大, 分别较空白 CK 增大了 0.37 和 1.11 个单位,  $w_1$ 、 $w_2$ 、 $w_3$  处理淋溶液的 pH 值分别为 6.48、8.03 和 7.57, 较第 1 天 (第 1 次淋溶) 增加了 0.8~2.83 个单位, 在  $g_1$ 、 $g_2$  和  $g_3$  处理淋溶液 pH 值也增加 1.15~1.68 个单位。

已有研究表明, 生物炭中含有大量灰分元素 (如 K、Ca、Mg 等), 施入土壤后可增加土壤盐基饱和度, 在一定程度上提高酸性土壤 pH<sup>[35]</sup>。在本实验 10 次淋溶过程中, 一方面, K、Ca、Na、Mg 等生物炭中的盐基离子随水流向下迁移增加淋溶液 pH; 另一方面, 溶解的盐基离子通过交换作用, 降低酸性土壤中铝的饱和度, 提升土壤的 pH<sup>[36]</sup>。

然而, 添加的不同改性方式生物炭及施入水平对土壤酸化的改良效果存在差异。由于改性类型不同, 生物炭对茶园土壤 pH 的调控机制存在不同, 夏婷婷等利用巯基乙酸改性生物炭后, 发现其较未改性生物炭可提升土壤有机质含量, 并降低土壤的 pH, 最低可达 2.36<sup>[37]</sup>; 陈艺杰等利用  $\text{HNO}_3$  对牛粪生物炭进行改性后得出结论, 认为土培 60 d 后改性生物炭比未改性生物炭对土壤 pH 的提升效果更为明显, 与 CK 处理相比, 土壤 pH 增加 0.43~0.78<sup>[38]</sup>。陈玉真等研究不同类型生物炭添加量对茶园红壤及黄壤 pH 改良效果后发现, pH 的提升幅度与生物炭用量呈正相关<sup>[39]</sup>。而在强酸性土壤, 低用量的生物炭调节土壤 pH 效果不如石灰<sup>[40]</sup>。

### 2.4 改性及未改性生物炭对土壤养分淋溶影响

在本研究中, 茶园土壤施入改性及未改性生物炭后, 对土壤理化性质均有一定程度的改善, 并随着添加量的增加而效果显著, 如土壤有机碳在  $w_3$  和  $g_3$  处理组分别较 CK 处理增加  $7.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $5.33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 这是由于生物炭含有大量的碳组分, 并主要以有机碳形式存在, 因此施用改性及未改性的生物炭可提高土壤有机碳含量<sup>[41]</sup>, 其中未改性生物炭含有更高的碳含量, 因此提高土壤有机碳的效果比铁改性生物炭效果更显著。对土壤 pH 的影响表现为  $w_3$  处理 (6.01) 优于  $g_3$  处理 (5.32); 而改性及未改性生物炭分别提高土壤全氮  $0.5 \sim 0.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、全磷  $10 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $\text{CEC} 1 \sim 5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 不同处理组之间差异不明显 ( $P > 0.05$ ), 这可能是由于生物炭本身阳离子交换量高, 其表面具有丰富的羧基, 羟基等官能团与土壤溶液中的  $\text{H}^+$  结合, 中和土壤酸性<sup>[42]</sup>; 同时, 生物炭表面盐基离子 ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  等) 的水解, 提升土壤的 pH 同时又改良土壤肥力; 而施入铁改性生物炭后, 其表

面外源性铁水解容易导致大量  $H^+$  释放进入土壤溶液中，削弱了其对于土壤 pH 的提升作用<sup>[43]</sup>。

由于本研究采用酸性土壤且通气性较好，且铵态氮因易被土壤胶体吸附而较为稳定，硝态氮是主要存在形态，生物质炭对铵态氮的吸附作用在减少氮素向下迁移淋溶的贡献较小，因此本研究土柱淋溶实验主要分析硝态氮和磷酸盐两种无机养分变化。实验结果表明，不同处理中，淋溶液硝态氮浓度均呈现随着淋溶先增加后降低的趋势，与土壤水分变化趋势接近，这与宋彬等<sup>[44]</sup>研究一致，但各处理淋溶液中硝态氮浓度峰值大小和出现时间存在差异 ( $P < 0.05$ )。由图 4 所示，整个淋溶过程中，g1、g2、g3 处理淋溶液硝态氮浓度显著低于 CK，淋溶液硝态氮浓度及硝态氮累积淋溶量随着改性生物质

炭添加量增加显著减少，且硝态氮浓度峰值均出现在第 3 天。g1、g2 处理淋溶液硝态氮浓度在淋溶第 21 天后趋于稳定，分别为  $5.35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (g1) 和  $3.06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (g2)，g3 处理淋溶液硝态氮浓度在第 9 天后趋于稳定 ( $6.72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。添加未改性生物质炭的处理中，w1、w2 处理淋溶液硝态氮浓度峰值分别出现在第 3、6 天，而 w3 出现在第 12 天(与 CK 一致)。淋溶后期，w1、w2、w3 和 CK 处理淋溶液硝态氮浓度无显著差异 (第 18 天后)，硝态氮累积淋溶量  $w1 = CK > w2 > w3$  (第 15 天后)。淋溶结束后，w3 处理硝态氮淋溶量较 CK 减少了 31.82%，g1、g2、g3 处理硝态氮淋溶量较 CK 分别减少了 54.44%、66.33%、90.31%。因而，本实验改性生物质炭添加后对土壤硝态氮的固持作用显著。

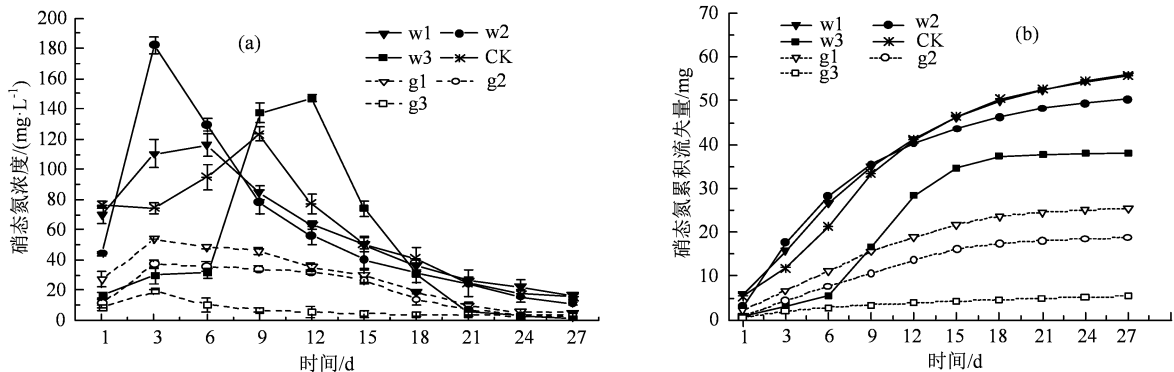


图 4 不同处理土壤淋溶液硝态氮浓度 (a) 和硝态氮累积淋失量 (b) 的影响

Figure 4 Effects of different treatments on nitrate nitrogen concentration (a) and nitrate nitrogen cumulative leaching loss (b) of soil leaching solution

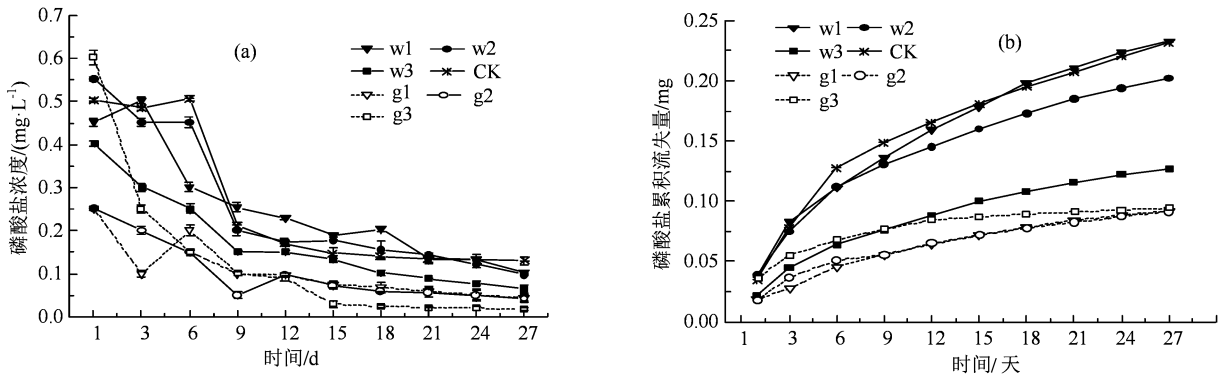


图 5 不同处理土壤淋溶液磷酸盐浓度 (a) 和磷酸盐累积淋失量 (b) 的影响

Figure 5 Effects of different treatments on phosphate concentration (a) and cumulative phosphate leaching loss (b) of soil leaching solution

土壤磷酸盐淋溶浓度呈现出随着淋溶次数增加而逐渐降低的变化趋势，且第 15 天后均趋于稳定。整体上，g1、g2 和 g3 处理淋溶液磷酸盐浓度差异不显著，且均显著低于 CK 处理；第 27 天，g1、g2 和 g3 处理土壤磷酸盐累积流失量无显著差异，分别较 CK 减少 60.31%，60.56% 和 59.32% (第 27 天，第

10 次淋溶)。w3 处理磷酸盐流失浓度显著低于 w1、w2 及 CK，而后三者之间差异显著，见图 5 (a)；淋溶后期，磷酸盐累积淋失量呈现  $w1 = CK > w2 > w3$  (第 15 天后)。

通过计算，初始土壤养分中 (包括土壤本底氮磷及施加肥料带入的氮磷) 硝态氮为  $608.88 \text{ mg}$ ，磷

酸盐为 843.6 mg, 各处理中硝态氮流失率分别为 4.17% (g1), 3.08% (g2), 0.88% (g3), 9.17% (CK), 9.19% (w1), 8.26% (w2) 及 6.25% (w3); 各处理中磷酸盐流失率分别为 2.76% (g1), 2.40% (g2), 1.51% (g3), 2.75% (CK), 1.09% (w1), 1.08% (w2) 及 1.12% (w3)。同时, 在第 27 天 (第 10 次淋溶) 磷酸盐流失率相较于 CK 处理最高减少 60.56%, 添加改性生物质炭可有效的减少磷酸盐流失量。

与前期研究结果一致, 本实验中改性生物质炭可减少淋溶液中的硝态氮和磷酸盐浓度, 减少硝态

氮和磷酸盐的累积流失量<sup>[45]</sup>。由于生物质炭孔性结构发达, 添加至土壤中可改善土壤结构、改变其容重和孔隙度, 使土壤水向下淋溶速度减慢, 延长水分及溶液中的养分在土壤中的停留时间, 增加土壤持水及固持养分能力, 减少淋溶液体积和氮、磷流失量。由于改性生物质炭较未改性生物质炭比表面积更大、孔隙更丰富, 其作用效果更加显著。另一方面, 添加生物质炭能提高土壤微生物活性、改变土壤细菌群落结构, 促进微生物对氮磷等养分的利用, 间接减少氮和磷的流失<sup>[46]</sup>。

表 3 淋溶液中的硝态氮和磷酸盐的淋失与水化学参数的相关矩阵

Table 3 Correlation of leaching loss of nitrate nitrogen and phosphate in leaching solution and hydrochemical parameters

项目	淋溶液体积	淋溶液 pH	硝态氮流失量	淋溶液硝态氮浓度	磷酸盐流失量	磷酸盐浓度
淋溶液体积	1	-0.880**	0.936**	-0.854*	0.920**	-0.861*
淋溶液 pH		1	-0.873*	0.907**	-0.812*	0.755*
硝态氮流失量			1	-0.792*	0.854*	-0.819**
淋溶液硝态氮浓度				1	-0.937**	0.833**
磷酸盐流失量					1	-0.917**
磷酸盐浓度						1

注: n=10, \*P < 0.05, \*\*P < 0.01, 其中淋溶液 pH、硝态氮和磷酸盐浓度为 10 次淋溶液的平均值, 淋溶液体积、硝态氮和磷酸盐淋失量为 10 次淋失量的平均值。

由表 3 可知, 淋溶体积与硝态氮流失量、磷酸盐流失量呈极显著正相关, 淋溶体积与硝态氮淋溶浓度、磷酸盐浓度呈显著负相关, 与 pH 呈极显著负相关; 淋溶液 pH 与硝态氮浓度呈极显著正相关, 与磷酸盐浓度呈显著正相关, 与硝态氮及磷酸盐流失量呈显著负相关。这是由于添加生物质炭可提高土壤的持水能力, 淋溶液体积会随着生物质炭添加量增加而较少, 并使溶液在土柱中的迁移速度减慢, 使水溶液与生物质炭及土壤的作用时间延长, 生物质炭表面及土壤中的盐离子将更多的溶解于土壤溶液中, 并随溶液迁移从而使淋溶液的 pH 逐渐增高。

### 3 结论

本研究将改性前、后油菜秸秆生物质炭按照不同比例添加至土壤中, 分别进行静态培养和土柱淋溶实验, 通过测定淋溶液体积、土壤养分流失情况及酶活性, 探讨改性及未改性生物质炭对茶园土壤氮磷淋溶的影响及作用机理, 并得到如下结论:

(1) 生物质炭施加对茶园土壤脲酶、蔗糖酶、酸性磷酸酶和过氧化氢酶活性存在一定促进作用, 且未改性生物质炭较改性生物质炭的作用较强。土壤酶活性增加可进一步加快土壤养分循环。

(2) 添加生物质炭可增强茶园土壤持水能力,

提高其含水量, 且未改性生物质炭效果优于改性生物质炭。水的累积淋失量随生物质炭添加量的增加显著减小, w3、g3 与 CK 相比淋溶量减少 11.71% 和 16.98%。随着淋溶次数增加, 淋溶液 pH 值逐渐增加。其中, 未改性生物质炭对 pH 的提升效果更加明显。

(3) 随着生物质炭添加量的增加, 硝态氮和磷酸盐累积淋失量显著减小, 与空白相比最高减小 31.82% 及 60.56%。改性生物质炭对土壤硝态氮和磷酸盐的固持作用更为显著, 因此, 对于此类茶园改善土壤质量, 提升土壤肥力, 应根据改良目的, 适量选取铁改性生物质炭, 可减缓氮磷随土壤水垂直向下迁移的速度, 有利于更多的无机氮和磷在被淋溶到下层土壤前被作物吸收利用, 增加养分元素利用率, 降低污染地下水的风险。

### 参考文献:

- [1] 张甘霖, 吴华勇. 从问题到解决方案: 土壤与可持续发展目标的实现[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(2): 124-134.
- [2] 陶园, 徐静, 任贺靖, 等. 黄河流域农业面源污染时空变化及因素分析[J]. 农业工程学报, 2021, 37(4): 257-264.
- [3] 武淑霞, 刘宏斌, 刘申, 等. 农业面源污染现状及防控技术[J]. 中国工程科学, 2018, 20(5): 23-30.
- [4] 付婧, 王云琦, 马超, 等. 植被缓冲带对农业面源污染



- 物的削减效益研究进展[J]. 水土保持学报, 2019, 33(2): 1-8.
- [5] 盖霞普, 刘宏斌, 翟丽梅, 等. 长期增施有机肥 / 秸秆还田对土壤氮素淋失风险的影响[J]. 中国农业科学, 2018, 51(12): 2336-2347.
- [6] 方婧, 金亮, 程磊磊, 等. 环境中生物炭稳定性研究进展[J]. 土壤学报, 2019, 56(5): 1034-1047.
- [7] 鲍磊, 白永辉, 李凡. 生物炭材料的制备及应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(7): 54-59.
- [8] 张静静. 蚕沙生物炭混施不同铁基材料对土壤镉、铅、砷钝化修复效果研究[D]. 南宁: 广西大学, 2017.
- [9] HARTLEY W, LEPP N W. Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake[J]. *Sci Total Environ*, 2008, 390(1): 35-44.
- [10] 赵希强, 张健, 孙爽, 等. 生物炭改性微球去除化工废水中无机磷的性能研究[J]. 化工学报, 2022, 73(5): 2158-2173.
- [11] 戴志楠, 温尔刚, 陈翰博, 等. 施用原始及铁改性生物炭对土壤吸附砷(V)的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2021, 38(2): 346-354.
- [12] 闫丽娟, 王海燕, 李广, 等. 黄土丘陵区 4 种典型植被对土壤养分及酶活性的影响[J]. 水土保持学报, 2019, 33(5): 190-196, 204.
- [13] 范珍珍, 王鑫, 王超, 等. 整合分析氮磷添加对土壤酶活性的影响[J]. 应用生态学报, 2018, 29(4): 1266-1272.
- [14] 周际海, 陈晏敏, 袁颖红, 等. 秸秆与生物炭施用对土壤温室气体排放的影响差异[J]. 水土保持学报, 2019, 33(4): 248-254.
- [15] 白美霞, 司徒高铭, 李松昊, 等. 生物炭配施有机物料对贫瘠红壤酶活性和微生物碳源代谢功能的影响[J]. 应用生态学报, 2022, 33(5): 1283-1290.
- [16] 赵伟, 林青, 徐绍辉. 胶体颗粒对不同粒径饱和和多孔介质渗透性的影响[J]. 土壤学报, 2020, 57(2): 336-346.
- [17] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [18] 刘振刚, 夏宇, 孟芋含, 等. 生物炭材料修复重金属污染土壤的研究进展: 修复机理及研究热点分析[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1140-1148.
- [19] 范新会, 郭笑盈, 王晓庆, 等. 果壳生物炭的改性及其对 DEP 的吸附机理[J]. 水土保持学报, 2021, 35(5): 336-353.
- [20] 蒋旭涛, 迟杰. 铁改性生物炭对磷的吸附及磷形态的变化特征[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(9): 1817-1822.
- [21] 杨昌钰, 张芮, 蔺宝军, 等. 水分胁迫对设施延迟栽培葡萄根际土壤有机氮及土壤酶活性的影响[J]. 干旱区研究, 2021, 38(5): 1376-1384.
- [22] 周际海, 唐嘉婕, 郜茹茹, 等. 不同种类食细菌线虫对石油污染土壤微生物的影响[J]. 中国环境科学, 2020, 40(1): 357-364.
- [23] 龙云川, 蒋娟, 胡菁, 等. 草海湖滨带沉积物微生物群落对磷形态的影响[J]. 中国环境科学, 2022, 42(4): 1869-1876.
- [24] 刘自强, 危晖, 章家恩, 等. 酸雨对土壤呼吸的影响机制研究进展与展望[J]. 土壤, 2019, 51(5): 843-853.
- [25] 王明亮, 刘惠芬, 王丽丽, 等. 不同覆盖作物模式对茶园土壤微生物群落功能多样性的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(3): 332-339.
- [26] 王丽, 赵惠丽, 赵英. 生物炭配施木灰对石灰性土壤固碳和微生物群落的影响[J]. 土壤, 2022, 54(2): 320-328.
- [27] 林少颖, 赖清志, 刘旭阳, 等. 秸秆及配施生物炭对福州茉莉园土壤碳、氮、磷、铁含量及其生态化学计量学特征影响[J]. 环境科学学报, 2021, 41(9): 3777-3791.
- [28] 陈心想, 耿增超, 王森, 等. 施用生物炭后壤土土壤微生物及酶活性变化特征[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(4): 751-758.
- [29] 孟繁健. 铁改性生物炭对溶液及土壤中 Cr(VI) 的去除效应及机理研究[D]. 太原: 山西大学, 2018.
- [30] 顾敏芬, 何畅, 黄玉彪, 等. 扫描/透射电子显微技术在土壤环境与微生物相互作用研究中的应用进展[J]. 应用与环境生物学报, 2018, 24(5): 978-984.
- [31] 郑慧芬, 吴红慧, 翁伯琦, 等. 施用生物炭提高酸性红壤茶园土壤的微生物特征及酶活性[J]. 中国土壤与肥料, 2019(2): 68-74.
- [32] ZHOU Z D, YAN T T, ZHU Q, et al. Bacterial community structure shifts induced by biochar amendment to Karst calcareous soil in southwestern areas of China[J]. *J Soils Sediments*, 2019, 19(1): 356-365.
- [33] 张四海, 邓先俊, 赵承森, 等. 竹炭基生物炭对茶叶品质和土壤微生物群落结构的影响[J]. 核农学报, 2022, 36(7): 1485-1495.
- [34] 唐静, 袁访, 宋理洪. 施用生物炭对土壤动物群落的影响研究进展[J]. 应用生态学报, 2020, 31(7): 2473-2480.
- [35] 朱巧红, 李明, 安忠义. 生物炭在红壤改良与重金属污染治理中的应用[J]. 环境保护前沿, 2019, 9(1): 38-43.
- [36] 唐冲, 杨劲松, 姚荣江, 等. 生物炭及硝化/脲酶抑制剂对滨海盐渍土壤盐分及作物氮素吸收利用的影响[J]. 土壤, 2021, 53(2): 291-298.
- [37] 夏婷婷, 宋玮华. 改性生物炭对土壤重金属污染修复研究进展[J]. 农业灾害研究, 2020, 10(6): 147-148, 150.
- [38] 陈艺杰, 吴伟健, 李高洋, 等. 改性生物炭对农田土壤铬形态分布和酶活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 313-324.
- [39] 陈玉真, 王峰, 吴志丹, 等. 添加生物炭对酸性茶园土壤 pH 和氮素转化的影响[J]. 茶叶学报, 2016, 57(2): 64-70.
- [40] 王义祥, 辛思洁, 叶菁, 等. 生物炭对强酸性茶园土壤酸度的改良效果研究[J]. 中国农学通报, 2018, 34(12): 108-111.
- [41] 陈颖, 刘玉学, 陈重军, 等. 生物炭对土壤有机碳矿化的激发效应及其机理研究进展[J]. 应用生态学报, 2018, 29(1): 314-320.
- [42] 唐行灿, 陈金林. 生物炭对土壤理化和微生物性质影响研究进展[J]. 生态科学, 2018, 37(1): 192.
- [43] RINKLEBE J, SHAHEEN S M, FROHNE T. Amendment of biochar reduces the release of toxic elements under dynamic redox conditions in a contaminated floodplain soil[J]. *Chemosphere*, 2016, 142: 41-47.
- [44] 宋彬, 孙茹茹, 梁宏旭, 等. 添加木质素和生物炭对土壤氮、磷养分及水分损失的影响[J]. 水土保持学报, 2019, 33(6): 227-241.
- [45] 李卓瑞, 韦高玲. 不同生物炭添加量对土壤中氮磷淋溶损失的影响[J]. 生态环境学报, 2016, 25(2): 333-338.
- [46] 陶朋闯, 陈效民, 靳泽文, 等. 生物炭与氮肥配施对旱地红壤微生物量碳、氮和碳氮比的影响[J]. 水土保持学报, 2016, 30(1): 231-235.