

DOI: 10.11766/trxb202111250567

来宏伟, 倪妮, 时仁勇, 董颖, 闫静, Nkoh Jackson Nkoh, 李九玉, 崔秀敏, 徐仁扣. 生物质炭和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 缓解土壤酸化过程中植物铝毒性的模拟对比研究[J]. 土壤学报, 2023, 60 (4): 1017–1025.

LAI Hongwei, NI Ni, SHI Renyong, DONG Ying, YAN Jing, NKOH Jackson Nkoh, LI Jiuyu, CUI Xiumin, XU Renkou. Contrasting Effects of Biochar and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on Alleviating Plant Aluminum Toxicity during Soil Acidification: A Simulation Study[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60 (4): 1017–1025.

生物质炭和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 缓解土壤酸化过程中植物铝毒性的模拟对比研究*

来宏伟^{1,2}, 倪妮³, 时仁勇^{2†}, 董颖², 闫静², Nkoh Jackson Nkoh², 李九玉², 崔秀敏^{1†}, 徐仁扣²

(1. 土肥资源高效利用国家工程实验室(山东农业大学资源与环境学院), 山东泰安 271018; 2. 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 3. 生态环境部南京环境科学研究所, 南京 210042)

摘要: 随着外源酸输入, 酸性土壤改良剂的石灰效应逐渐消退, 土壤再次酸化形成铝毒害。作为一种新型酸性土壤改良剂, 生物质炭施用后土壤的复酸化过程尚不清楚。本研究通过循环酸浸洗耦合根伸长试验, 对比研究了施用生物质炭和熟石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 后土壤的复酸化过程及其对植物的铝毒性。结果表明, 循环酸浸洗有效模拟了土壤的复酸化过程。随着模拟酸化年限增加, 生物质炭和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理土壤中玉米根系伸长均逐渐受到了抑制。生物质炭相较于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 有效缓解了酸化过程对植物根系的抑制作用。在模拟 12 年酸输入时, 生物质炭处理中玉米根相对伸长率较 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理高 18.6%, 生物质炭相较于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理展现出更为长效的酸性土壤改良潜力。这一方面是由于生物质炭通过表面阴离子官能团质子化作用减缓了酸化过程中土壤 pH 的降低, 抑制了土壤铝的活化。在模拟 12 年酸输入时, 生物质炭处理土壤溶液 Al^{3+} 浓度较 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理低 33%。另一方面, 酸化过程中生物质炭持续释放 Mg^{2+} , 在模拟 12 年酸输入时, 生物质炭处理土壤溶液 Mg^{2+} 浓度和植物 Mg^{2+} 吸收量均较 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理高 2 倍以上。较高的 Mg^{2+} 浓度可通过调控植物对 Al^{3+} 的生理响应, 缓解植物铝毒害症状。该研究结果可为土壤酸化长效阻控提供理论依据和技术支撑。

关键词: 生物质炭; 熟石灰; 土壤复酸化; 植物铝毒害; 铝活化; 盐基阳离子

中图分类号: S153 文献标志码: A

* 国家自然科学基金项目 (41907019)、江苏省自然科学基金项目 (BK20191103, BK20190141) 和山东省自然科学基金项目 (ZR202102220216) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41907019), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Nos. BK20191103 and BK20190141), and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (No. ZR202102220216)

† 通讯作者 Corresponding authors, E-mail: ryshi@issas.ac.cn; xiumincui@sdau.edu.cn

作者简介: 来宏伟 (1997—), 男, 山东泰安人, 硕士研究生, 主要从事土壤酸化阻控技术与原理研究。E-mail: 1476103002@qq.com

收稿日期: 2021–11–25; 收到修改稿日期: 2022–03–25; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2023–04–20

Contrasting Effects of Biochar and Ca(OH)₂ on Alleviating Plant Aluminum Toxicity during Soil Acidification: A Simulation Study

LAI Hongwei^{1,2}, NI Ni³, SHI Renyong^{2†}, DONG Ying², YAN Jing², NKOH Jackson Nkoh², LI Jiuyu², CUI Xiumin^{1†}, XU Renkou²

(1. National Engineering Laboratory for Efficient Utilization of Soil and Fertilizer Resources, College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Tai'an, Shandong 271018, China; 2. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3. Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, China)

Abstract: **【Objective】** With the input of acid, the lime effect of ameliorants on acidic soils is gradually weakened resulting in soil re-acidification and aluminum toxicity. As a new alternative amendment material for acid soils, the performance of biochar on alleviating aluminum toxicity during soil re-acidification is still unclear. To investigate the effect and mechanisms of biochar on alleviating aluminum toxicity during soil acidification, a comparative study between biochar and Ca(OH)₂ was conducted through a simulated soil re-acidification test. **【Method】** Cyclic acid leaching with HNO₃ was used to rapidly simulate the soil acidification process. A root elongation experiment with maize was used to investigate the response of plant roots to soil acidification. The change in soil pH, soluble Al³⁺ and base cations (K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺) during soil acidification were also studied. **【Result】** Cyclic acid leaching effectively simulated the process of soil re-acidification. With the increase of cyclic acid leaching time, soil pH decreased and the maize root elongation was inhibited. Compared with Ca(OH)₂ treatment, biochar significantly inhibited the acidification process and alleviated adverse effects on plant roots. When acid input was simulated for 12 years, the relative elongation of maize root in biochar treatment was 18.6% higher, and the relative absorption of Evans blue was 19.6% lower than that in Ca(OH)₂ treatment. On the one hand, biochar slowed down the decrease of soil pH during re-acidification through the protonation of surface anionic functional groups, and thus inhibited the activation of soil aluminum. As a result, the soil pH and the soluble Al³⁺ concentration in biochar treatment were 0.12 units higher and 33% lower than that in Ca(OH)₂ treatment with simulated 12-year acid input, respectively. On the other hand, biochar released Mg²⁺ continuously during soil re-acidification. In the simulation of 12-year acid input, the concentration of Mg²⁺ in soil solution and uptake of Mg²⁺ by maize in biochar treatment was more than twice higher than that in Ca(OH)₂ treatment. A higher concentration of Mg²⁺ can help alleviate the symptoms of aluminum toxicity in maize by regulating the physiological response of plants to Al³⁺. **【Conclusion】** Compared with Ca(OH)₂, biochar presented more long-term potential in ameliorating acidic soils under continuous acid input. These results are of important significance for management of soil acidification.

Key words: Biochar; Slaked lime; Soil re-acidification; Aluminum phytotoxicity; Aluminum activation; Base cations

我国南方热带、亚热带地区分布有大面积酸性土壤，其酸害、铝（Al）毒和养分匮乏严重限制了农作物生长。近年来，由于酸沉降和过量铵态氮肥施用，导致我国农田土壤酸化速度急剧加快。1980年至2010年，南方农田土壤pH平均下降0.23个单位^[1]。随着土壤pH降低，土壤固相Al活化，土壤活性Al浓度指数上升，成为酸性土壤作物生长的制约因素^[2-3]。研究^[4-5]表明，土壤pH下降1个单位，

土壤活性Al³⁺浓度可增加1 000倍。Al³⁺浓度达到5 μmol·L⁻¹即可破坏根尖细胞质膜完整性，抑制作物根系伸长，导致农作物减产甚至绝产。因此，如何有效降低土壤酸度，缓解土壤铝毒害始终是酸性土壤改良研究的热点之一^[6]。

酸性土壤改良剂种类繁多。传统上多以熟石灰、生石灰等石灰类物质作为酸性土壤改良剂。近年来研究发现，生物质炭中含有丰富的碳酸盐和表面含

氧官能团等碱性物质, 能够有效改良土壤酸度, 降低酸性土壤活性铝含量, 缓解植物铝毒害^[7-9]。田间研究发现, 一次施用石灰类改良剂和生物质炭后, 随施用时间延长改良效果逐渐减弱, 土壤再次发生酸化和铝毒害^[10-12]。外源酸输入和持续淋溶作用导致改良剂中碱性物质耗竭是土壤复酸化的主要原因。不同改良剂中碱性物质组成不同, 对外源酸和淋溶作用的响应不同, 因此土壤复酸化过程必然存在差异。然而, 目前尚缺乏针对不同改良剂施用后土壤复酸化过程的比较研究。

通过添加不同浓度梯度的酸溶液模拟酸化, 比较生物质炭与熟石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 等效处理 (相同 pH 水平) 土壤的复酸化过程, 发现生物质炭能够通过表面有机阴离子官能团质子化作用提高土壤酸缓冲容量, 减缓土壤 pH 降低, 抑制土壤铝活化^[13]。在模拟酸化过程中, 生物质炭处理土壤能够释放更多 K^+ 、 Mg^{2+} 。研究^[14]表明, 盐基阳离子的存在也能够一定程度上缓解植物铝毒害。然而, 利用不同浓度酸模拟外源酸输入, 无法模拟实际田间条件下外源酸持续输入和淋溶作用。生物质炭与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 改良后土壤的复酸化过程和铝毒害作用需进一步比较研究。

为更好地模拟田间条件下外源酸持续输入和淋溶作用, 本研究通过循环酸浸洗土壤的方法快速模拟外源酸淋洗过程, 结合根伸长试验比较生物质炭和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等效改良后酸性红壤的复酸化过程及其对植物的铝毒害作用, 探究生物质炭相较于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 缓解酸性土壤铝毒害的长效潜力与作用机制, 以期为我国农田土壤酸化的长效阻控提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 供试土壤与生物质炭

供试土壤为采自江西省鹰潭市 ($28^{\circ}12'N$, $116^{\circ}56'E$) 的第四纪红黏土。采集 0~15 cm 耕作层土壤样品, 经自然风干后, 研磨过 2 mm 筛, 用于测定土壤 pH 和培养实验, 过 0.25 mm 筛用于测定土壤阳离子交换量 (CEC)、有机质、交换性酸、交换性盐基阳离子等基本理化性质。在土水比 1:2.5 条件下, 利用 Orion pH 计 (Thermo Scientific Orion Star A211, 美国) 和复合 pH 电极测定土壤 pH。通过重铬酸钾滴定法测定土壤有机质含量, 采用醋酸铵法 (pH 7.0) 测定土壤 CEC 和交换性盐基阳离子 (K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}), 土壤交换性酸 (H^+ 和 Al^{3+}) 通过氯化钾溶液淋洗提取后用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 滴定测得^[13]。供试土壤基本性质如表 1 所示。

所用生物质炭为花生秸秆在 $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下限氧热解 3 h 制得。花生秸秆经风干磨细过 2 mm 筛后, 填置于 30 mL 陶瓷坩埚中压实, 并套置 100 mL 陶瓷坩埚, 盖盖密封后放入马弗炉。热解温度每分钟升高 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 后保持 3 h。生物质炭冷却至室温后, 研磨过 0.25 mm 筛, 用于测定生物质炭基本理化性质。在 1:20 碳水比条件下测定生物质炭 pH; 利用自动电位滴定仪 (T50 Titrator, Mettler Toledo, Urdorf, 瑞士) 通过酸碱滴定法测定生物质炭酸中和容量 (ANC); 生物质炭交换性盐基阳离子 (K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 含量和 CEC 通过改进的醋酸铵取代法^[13, 15]测定。生物质炭基本理化性质列于表 1。

表 1 供试土壤和生物质炭的基本理化性质^[13]

Table 1 Basic properties of the soil and biochar used in the study^[13]

pH	OM /($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	CEC /($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	交换性盐基阳离子				交换性酸		ANC /($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	
			Exchangeable base cations				Exchangeable acidity			
			/($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)				/($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)			
			K^+	Na^+	$1/2 \text{ Ca}^{2+}$	$1/2 \text{ Mg}^{2+}$	H^+	$1/3 \text{ Al}^{3+}$		
土壤 ^①	4.78	14.9	12.4	0.22	0.13	2.04	1.02	0.08	3.07	N.D.
生物质炭 ^②	10.28	N.D.	146.8	13.85	N.D.	85.63	47.45	N.D.	N.D.	321.3

注: OM: 有机质; CEC: 阳离子交换量; ANC: 酸中和容量; N.D.: 未检测。Note: OM: Organic matter; CEC: Cation exchange capacity; ANC: Acid neutralization capacity; N.D.: No detected. ① Soil; ② Biochar.

1.2 土壤培养试验

通过室内土壤培养试验分别制备生物质炭和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 改良土壤样品。称取 300 g 供试土壤于塑料杯中, 添加 3% 花生秸秆炭并混匀, 调节含水量达 70% 田间持水量, 用留有通气孔的塑料保鲜膜封口, 以保证气体交换的同时减少水分损失。将装有土壤样品的塑料杯置于 25 °C 恒温培养箱中培养 30 d, 每 3 天称重补充去离子水。培养结束后, 土壤样品风干磨细过 0.25 mm 筛, 制得生物质炭改良土壤样品。另取一份土壤样品与一定量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混匀后进行上述培养试验, 以制备与生物质炭处理土壤 pH 相近的熟石灰改良土壤样品。通过土壤酸缓冲容量与土壤初始 pH 和目标 pH 的差值估算 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量^[13], 并以此为基准以设置 6 个不同添加量的熟石灰处理梯度。每个处理进行三次重复。培养结束后测定土壤 pH, 选择与生物质炭处理土壤 pH 相同水平的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理作为对照。在土水比 1 : 2.5 条件下, 生物质炭和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 改良后土壤 pH 分别为 6.33 和 6.32, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量为 $1.875 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.3 循环酸浸洗与根伸长试验

通过循环酸浸洗模拟长期酸输入条件, 观察改良后土壤的复酸化过程^[16]。由于导致农田土壤酸化的质子来源主要是过量铵态氮肥施用引起的硝化产酸^[17], 因此, 本研究选取 HNO_3 作为模式酸洗液。根据田间实验铵态氮肥年产酸量 ($13.6 \text{ kmol} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$) 和年降雨量 (2 000 mm), 设定 HNO_3 浓度为 $0.69 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{pH} \approx 3.2$)^[18], 按 10.00 g 土壤样品接受 300 mL 模式酸溶液模拟 4 年酸输入量。选取铝敏感玉米品种苏玉糯 5 号作为指示作物, 在模拟酸化前进行催芽处理, 以玉米幼根对酸化过程的响应表征酸化过程植物 Al 毒害情况。

具体操作如下: 称取 10.00 g 改良后土壤样品置于 500 mL 的玻璃烧杯中, 加入 300 mL 酸溶液, 磁力搅拌 24 h 平衡 3 d, 每天搅拌 5 min。反应结束后, 以玻璃 pH 电极作指示电极、双盐桥 (LiCl) 甘汞电极作参比电极, 利用 Orion pH 计测定悬液体系 pH^[19]。取 20 mL 悬液 $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min, 过 0.22 μm 微孔滤膜后测定溶液 Al 和盐基阳离子 (K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 含量。选取 10 株根长 3~5 cm 玉米幼苗移植于土壤悬液体系中, 在 25 °C 恒温培养箱中避光培养 48 h 后, 收集植株样品, 测定幼苗根伸长量和伊文斯蓝染色量。将残余土壤与溶液通过离心

分离后, 土壤样品于 50 °C 烘干, 溶液样品过 0.22 μm 微孔滤膜后, 测定溶液盐基阳离子含量。烘干后的土壤样品再次进行相同的酸浸洗过程, 重复浸洗 3 次, 分别模拟 4 年、8 年和 12 年酸化过程。在模拟酸化前, 以去离子水代替酸溶液作为空白对照, 表征酸化前土壤和植物状态。每个处理重复三次。

1.4 测定方法与计算

玉米幼根相对伸长率表征酸化过程对植物根系生长的影响, 计算公式为:

$$\text{RRE}/\% = \frac{L_i}{L_0} \times 100 \quad (1)$$

式中, RRE 为相对根伸长率, %; L_i 为不同酸浸洗次数的根伸长量, cm; L_0 为空白对照处理根伸长, cm^[20]。

伊文斯蓝染色法可表征根尖细胞死亡情况和细胞膜完整性破坏程度。选取三根恒温培养后的玉米幼苗根尖 (1 cm), 在 1 mL 的伊文斯蓝溶液浸泡 30 min 后, 用去离子水洗去多余的染料。将染色的根尖用均质仪混匀、搅碎、均质后用 1.5 mL 含 1% 十二烷基磺酸钠和 50% 甲醇的混合水溶液, 在 50 °C 下水浴浸提 15 min。用紫外可见分光光度计 (UV-3000, Mapada, 上海) 测定浸提液在 600 nm 波长处的吸光度^[20-21]。相对伊文斯蓝染色率用下述公式计算:

$$\text{REBU}/\% = \frac{\text{Abs}_i}{\text{Abs}_0} \times 100 \quad (2)$$

式中, REBU 为相对伊文斯蓝染色, %; Abs_i 为不同酸浸洗次数吸光度, Abs_0 为空白对照处理吸光度^[20-21]。

溶液 Al 含量通过 8-羟基喹啉比色法测定^[22]。溶液中 K^+ 采用火焰光度法 (Sherwood M410, Sherwood Scientific Ltd, Cambridge, 英国) 测定, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 通过原子吸收光谱法 (nov AA350, Analytik, Jena AG, 德国) 测定。根据根伸长实验前后土壤溶液中 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量之差计算根生长过程中对 K、Ca、Mg 元素的吸收量。

1.5 统计分析

利用 SPSS 20.0 软件进行统计分析。通过单因素方差分析 (ANOVA) 不同处理之间的差异性, 并采用最小显著差异 (LSD) 法检验差异的显著性 ($P < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 生物质炭缓解模拟酸化过程中植物铝毒害效应

如图 1a 所示, 随着模拟酸化年限的增加, 玉米根伸长逐渐受到抑制。根尖吸收伊文斯蓝量增加说明根尖细胞的质膜完整性下降, 铝毒害作用加重 (图 1b)。模拟 12 年的外源酸输入时, 生物质炭和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理中根伸长量较未酸化时分别降低 20% 和 32% (图 1a), 根尖伊文斯蓝相对吸收量较未酸化时分别增加 1.6 倍和 2.3 倍 (图 1b)。铝毒害是土壤酸化引起植物根尖细胞损伤的主要原因^[23]。随着外源酸的输入, 根尖铝毒害程度加深, 说明生物质炭和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对酸性土壤的改良效果均呈现减弱趋

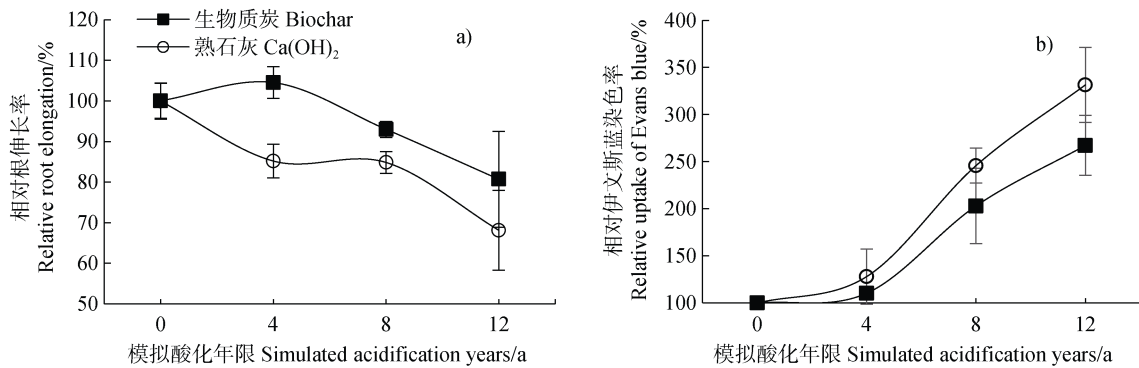


图 1 玉米相对根伸长率 (a) 和根尖相对伊文斯蓝染色率 (b) 随模拟酸化年限的变化趋势

Fig. 1 Change trends of maize relative root elongation (a) and relative Evans blue uptake by maize root tips (b) with simulated acidification years

大量研究表明, 土壤铝毒害的程度与土壤溶液中 Al^{3+} 浓度和其他养分离子的含量密切相关^[24]。因此, 生物质炭对土壤酸化过程中植物铝毒害的缓解机理可能与生物质炭影响土壤酸化过程中铝的活化和盐基阳离子 (K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 的释放有关。

2.2 生物质炭抑制模拟酸化过程中土壤铝溶出

pH 是影响土壤溶液 Al 浓度的关键因素, 土壤溶液 Al 浓度随土壤 pH 降低呈指数上升^[2]。如图 2 和图 3 所示, 随着酸浸洗循环次数的增加, 生物质炭和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理土壤的 pH 逐渐下降, 土壤溶液 Al 浓度呈指数增加, 表明土壤发生复酸化, 土壤固相铝活化形成溶液 Al^{3+} 。比较生物质炭和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理土壤酸化过程发现, 相较于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理, 生物质炭明显减缓了土壤 pH 降低过程, 抑制了土壤 Al 的活化。在模拟 4、8、12 年酸化过程中, 生物

势。这与长期田间实验观察到的结果一致, Meng 等^[10]和 Jin 等^[12]分别在浙江和江西酸性红壤中开展了一次性施用石灰和生物质炭的田间改良实验, 发现石灰和生物质炭施用后, 土壤 pH 和作物产量均呈现逐年降低趋势。比较生物质炭和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理发现, 模拟酸化对生物质炭处理中玉米根伸长的抑制作用显著弱于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理, 根尖细胞受铝毒害损伤程度同样低于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理。在模拟 12 年酸输入时, 生物质炭处理土壤中玉米根相对伸长量较 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理高 18.6%, 伊文斯蓝相对吸收量较 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理低 19.6% (图 1)。可见, 生物质炭相较于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理能够有效地缓解土壤复酸化过程引起的植物根系铝毒害效应, 展现出更为长效的酸化改良潜力。

质炭处理土壤 pH 分别较 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理土壤高 0.55、0.25 和 0.12 个 pH 单位 (图 2)。模拟 4 年酸输入时, 生物质炭处理土壤溶液 Al 浓度与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理无显著差异。随着模拟酸化年限增加, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理土

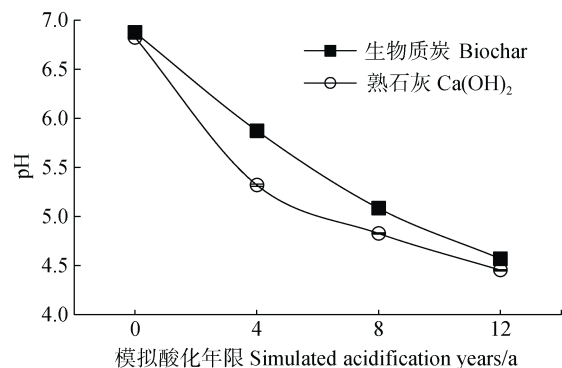
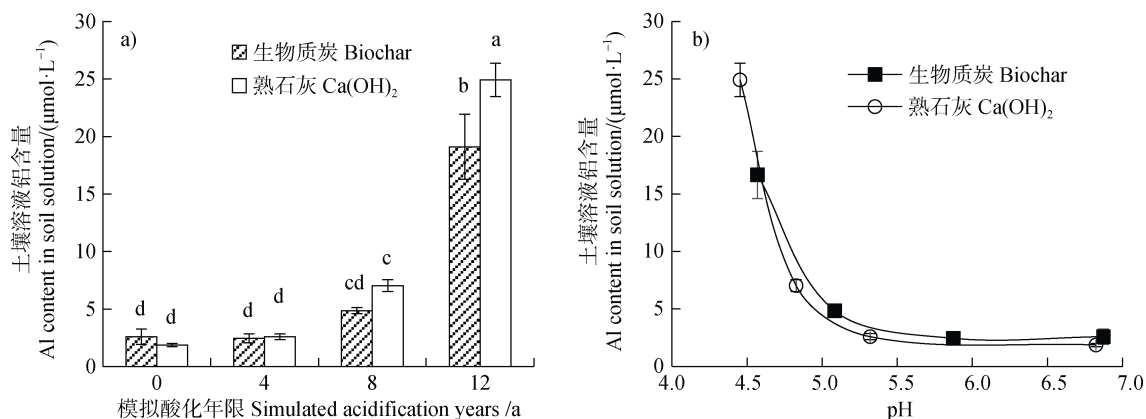


图 2 土壤 pH 随模拟酸化年限的变化趋势

Fig. 2 Change trends of soil pH with simulated acidification years

壤溶液 Al 浓度逐渐高于生物质炭处理,且差距呈增加趋势。在模拟 12 年酸输入时,生物质炭处理中溶液 Al 浓度较熟石灰处理低 33% (图 3a)。由图 2 可知,在模拟酸化初期,生物质炭和熟石灰处理土壤 pH 均在 5.20 以上,此时土壤溶液 Al 浓度极低,因此,生物质炭和熟石灰处理之间并无显著差异。随着外源酸输入和淋洗次数增加,土壤 pH 持续降低,土壤溶液

Al 浓度呈指数增加。单位 pH 差异所引起的溶液 Al 浓度差异也逐渐增加。因此,生物质炭与熟石灰处理之间土壤溶液 Al 浓度差异在酸化后期更为显著。生物质炭与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理之间土壤 Al 浓度的变化趋势与酸化过程对玉米根系伸长的抑制和根尖细胞的损害特征完全一致 (图 1),说明生物质炭能够通过抑制酸化过程中土壤 Al 活化而缓解植物铝毒害作用。



注:图中不同小写字母表示不同土壤间差异显著($P < 0.05$)。下同。Note: The different letters mean the significant differences among different soils ($P < 0.05$). The same below.

图 3 土壤溶液 Al 浓度随模拟酸化年限 (a) 和土壤 pH (b) 的变化趋势

Fig. 3 Change trends of aluminum content in soil solution with simulated acidification years (a) and soil pH (b)

生物质炭和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理土壤溶液 Al 浓度随体系 pH 的变化曲线基本重叠。在等 pH 条件下,生物质炭与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理土壤溶液 Al 浓度无显著差异 (图 3b)。可见,生物质炭降低酸化过程中土壤溶液 Al 浓度的主要机制是减缓了酸化过程中土壤 pH 的降低。生物质炭减缓外源酸输入导致的土壤 pH 下降过程与其提高土壤酸缓冲能力有关。生物质炭表面富含羧基等含氧官能团,这些表面含氧官能团在中性条件下多以阴离子形态(如 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{O}^-$ 等)存在。当外源酸输入土壤时,表面阴离子含氧官能团与外源质子缔和形成电中性分子(如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$),减缓了土壤 pH 的降低,增强了土壤酸缓冲能力^[25]。因此,在等量酸输入时,生物质炭处理土壤 pH 较熟石灰处理高,有效降低了土壤溶液 Al 浓度。有关生物质炭缓解植物铝毒害的研究表明,除石灰效应外,生物质炭还能够通过表面络合作用和共沉淀作用固定土壤溶液 Al^{3+} ,缓解土壤铝毒害^[23, 26]。然而,根据本研究结果(图 3b)表明,生物质炭表面络合作用和共沉淀作用对土壤复酸化过程中植物铝毒害

的缓解作用并不明显。这是由于土壤中的铝硅酸盐、铝(氢)氧化物和其他潜在活性 Al 构成了巨大的土壤固相铝 Al 库,在酸化过程中作为 Al 源释放进入土壤溶液。根据溶解平衡原理可知,土壤溶液 Al^{3+} 浓度主要受土壤中溶解度最大的含铝化合物控制^[24]。虽然生物质炭能够通过表面络合作用和共沉淀作用固定部分溶液 Al^{3+} ,然而在土壤 pH 恒定的情况下,土壤中巨大的固相 Al 库将进一步释放 Al^{3+} 进入土壤溶液直至达到土壤固相 Al 所控制的溶解沉淀平衡,掩盖了生物质炭对溶液 Al 的表面络合和共沉淀等作用。

2.3 生物质炭对模拟酸化过程中土壤盐基阳离子释放的影响

除土壤固相 Al 活化外,土壤酸化过程还伴随着土壤盐基阳离子 (K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 的释放^[27-28]。如图 4 所示,生物质炭和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理土壤溶液中 Ca^{2+} 浓度均随模拟酸浸洗次数增加而增加。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理土壤溶液 K^+ 和 Mg^{2+} 浓度较低,随酸浸洗次数变化不明显。生物质炭则显著增加了土壤溶液中 K^+

和 Mg^{2+} 含量，土壤溶液 K^+ 浓度随模拟酸浸洗次数增加快速下降，土壤溶液 Mg^{2+} 浓度则呈增加趋势。这主要是由于生物质炭中含有较多 K^+ 和 Mg^{2+} ， K^+ 交换能力较 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等二价阳离子弱，极易随酸淋失^[29]； H^+ 输入土壤后通过交换作用促使土壤交换位点上的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 释放进入土壤溶液。相较于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理，生物质炭显著增加了酸化过程中土壤溶液中 K^+ 和 Mg^{2+} 的浓度，而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理土壤溶液中 Ca^{2+} 浓度较生物质炭处理高。这与两种改良剂中盐基阳离子组成一致。在模拟 12 年酸化年限时，生物质炭处理土壤溶液中 K^+ 浓度和 Mg^{2+} 浓度分别较 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理高 3.1 倍和 2.3 倍， Ca^{2+} 浓度则较 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理低 15%（图 4）。玉米根系对盐基阳离子的吸收与土壤溶液中盐基阳离子浓度变化趋势相同（图 5）。生物质炭促进了酸化过程中玉米对 K^+

和 Mg^{2+} 的吸收， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 则促进了根系对 Ca^{2+} 的吸收。在模拟 12 年酸化年限时，玉米根系吸收 K^+ 和 Mg^{2+} 的量分别较熟石灰处理高 4.7 倍和 2.1 倍，吸收 Ca^{2+} 量较熟石灰处理低 12.5%（图 5）。

研究表明，在铝胁迫条件下，供给 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等盐基阳离子均能够有效缓解 Al^{3+} 对植物根伸长的抑制^[14, 30]。盐基阳离子可通过竞争植物根表 Al^{3+} 位点，降低根细胞质膜表面的 Al^{3+} 活性，进而缓解 Al^{3+} 对根系的毒害作用，且一般认为 Ca^{2+} 的竞争能力较 Mg^{2+} 强^[14]。然而，近年研究表明， Mg^{2+} 作为酶的激活剂，可通过调节铝胁迫下植物的生理过程缓解 Al^{3+} 对根系的毒害作用，相较于 Ca^{2+} 展现出一定的优势^[31-32]。例如，Silva 等^[32-33] 比较发现，通过促进根系柠檬酸的分泌， Mg^{2+} 缓解大豆根铝毒害的效果较 Ca^{2+} 强 100 倍。Kong 等^[34] 对 Mg^{2+} 缓解玉米根系

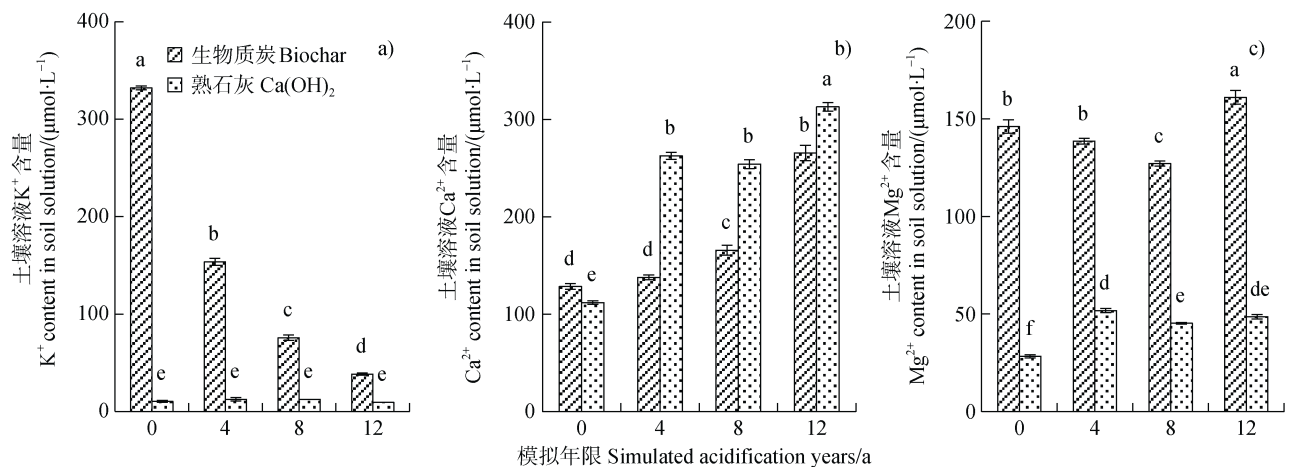


图 4 土壤溶液盐基阳离子 (K^+ (a)、 Ca^{2+} (b) 和 Mg^{2+} (c)) 浓度随模拟酸化年限的变化趋势

Fig. 4 Change trends of base cations (K^+ (a), Ca^{2+} (b) and Mg^{2+} (c)) in soil solution with simulated acidification years

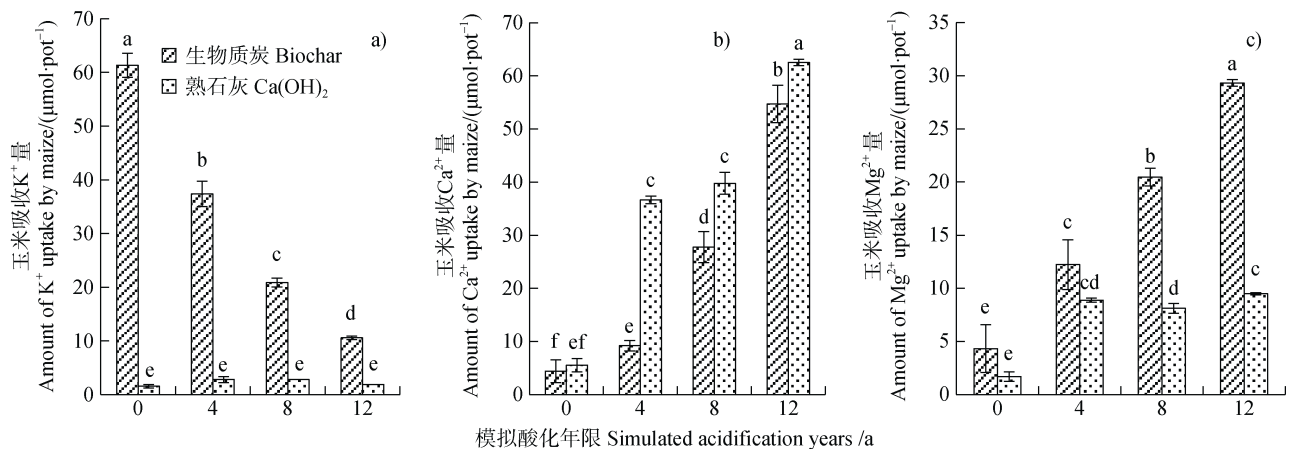


图 5 玉米吸收盐基阳离子量 (K^+ (a)、 Ca^{2+} (b) 和 Mg^{2+} (c)) 随模拟酸化年限的变化趋势

Fig. 5 Change trends of base cations (K^+ (a), Ca^{2+} (b) and Mg^{2+} (c)) absorbed by maize with simulated acidification years

Al³⁺毒害作用的研究发现, Mg²⁺增强了编码超氧化物歧化酶、过氧化氢酶和过氧化物酶的基因活性与表达, 有效缓解了 Al³⁺诱导的植物根系氧化应激反应, 进而促进玉米根系生长。虽然在酸化过程中供给 Ca²⁺的能力不如 Ca(OH)₂, 但生物质炭中含有大量 Mg²⁺, 在土壤酸化过程中能够持续释放进入土壤溶液, 促进了玉米幼苗对 Mg²⁺的吸收。可见, 生物质炭在酸化过程中释放的 Mg²⁺对缓解植物 Al 毒害症状也有一定的贡献。

3 结论

循环酸浸洗的方法有效模拟了外源酸输入和淋溶作用引起的酸性土壤改良后复酸化过程。生物质炭和熟石灰对酸性土壤的改良效果均随循环酸浸洗次数增加而减弱, 玉米根系伸长逐渐受到抑制。与熟石灰相比, 生物质炭一定程度上缓解了模拟酸化过程对玉米根系伸长的抑制作用。一方面是由于生物质炭表面含有丰富的有机阴离子, 通过质子化作用减缓了土壤 pH 降低, 抑制了酸化过程中土壤 Al 的活化, 使生物质炭处理土壤在相同模拟酸化年限内溶液 Al 浓度较熟石灰处理低。另一方面, 生物质炭中含有大量 Mg²⁺, 在酸化过程中逐渐释放进入土壤溶液, 可通过调控植物对 Al³⁺的生理响应, 缓解植物铝毒害症状。生物质炭相较于熟石灰展现出更为长效的酸性土壤改良潜力。未来可在控制等效改良效果的基础上通过长期田间试验进一步探究生物质炭对土壤复酸化过程影响及其长效性能。

参考文献 (References)

- [1] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. *Science*, 2010, 327 (5968): 1008—1010.
- [2] Xu R K, Ji G L. Influence of pH on dissolution of aluminum in acid soils and the distribution of aluminum ion species[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 35 (2): 162—171. [徐仁扣, 季国亮. pH 对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响[J]. *土壤学报*, 1998, 35 (2): 162—171.]
- [3] Zhang Y P, Zong L G, Shi Y F. Effects of soil pH on characteristics of soil Al in tea plantations[J]. *Soils*, 2019, 51 (4): 746—751. [张艳萍, 宗良纲, 史艳芙. 茶园土壤 pH 变化对土壤中铝特性的影响[J]. *土壤*, 2019, 51 (4): 746—751.]
- [4] Kopittke P M, Blamey F P C. Theoretical and experimental assessment of nutrient solution composition in short-term studies of aluminium rhizotoxicity[J]. *Plant and Soil*, 2016, 406 (1/2): 311—326.
- [5] Yamamoto Y. Aluminum toxicity in plant cells: Mechanisms of cell death and inhibition of cell elongation[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2019, 65 (1): 41—55.
- [6] Xu R K, Li J Y, Zhou S W, et al. Scientific issues and controlling strategies of soil acidification of croplands in China[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2018, 33 (2): 160—167. [徐仁扣, 李九玉, 周世伟, 等. 我国农田土壤酸化调控的科学问题与技术措施[J]. *中国科学院院刊*, 2018, 33 (2): 160—167.]
- [7] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (3): 3488—3497.
- [8] Fidel R B, Laird D A, Thompson M L, et al. Characterization and quantification of biochar alkalinity[J]. *Chemosphere*, 2017, 167: 367—373.
- [9] Shi R Y, Li J Y, Ni N, et al. Understanding the biochar's role in ameliorating soil acidity[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2019, 18 (7): 1508—1517.
- [10] Meng C F, Lu X N, Cao Z H, et al. Long-term effects of lime application on soil acidity and crop yields on a red soil in Central Zhejiang[J]. *Plant and Soil*, 2004, 265 (1/2): 101—109.
- [11] Cornelissen G, Jubaedah, Nurida N L, et al. Fading positive effect of biochar on crop yield and soil acidity during five growth seasons in an Indonesian Ultisol[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 634: 561—568.
- [12] Jin Z W, Chen C, Chen X M, et al. The crucial factors of soil fertility and rapeseed yield - A five year field trial with biochar addition in upland red soil, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649: 1467—1480.
- [13] Shi R Y, Hong Z N, Li J Y, et al. Peanut straw biochar increases the resistance of two Ultisols derived from different parent materials to acidification: A mechanism study[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 210: 171—179.
- [14] Watanabe T, Okada K. Interactive effects of Al, Ca and other cations on root elongation of rice cultivars under low pH[J]. *Annals of Botany*, 2004, 95 (2): 379—385.
- [15] Dong Y, Shao J, Xu R K, et al. Amelioration of ultisol acidity by biochars derived from canola straws from different areas[J]. *Soils*, 2020, 52 (1): 134—138. [董颖, 邵捷, 徐仁扣, 等. 不同地区油菜秸秆制备的生物质炭对酸性红壤的改良效果[J]. *土壤*, 2020, 52 (1): 134—138.]
- [16] Zhu M X, Ji G L. The effect of long-term acidification on size and depletion of reactive solid-phase aluminum in red soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2004, 35

- (2): 106—111. [朱茂旭, 季国亮. 长期酸化对红壤中活性固相铝库大小及亏损程度的影响[J]. 土壤通报, 2004, 35(2): 106—111.]
- [17] Wang J D, Xu X J, Ning Y W, et al. Progresses in agricultural driving factors on accelerated acidification of soils[J]. *Soils*, 2015, 47(4): 627—633. [汪吉东, 许仙菊, 宁运旺, 等. 土壤加速酸化的主要农业驱动因素研究进展[J]. 土壤, 2015, 47(4): 627—633.]
- [18] Zhou H Y, Xu M G, Cai Z J, et al. Quantitative analysis of driving-factors of soil acidification in Qiyang County, Hunan Province[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2019, 52(8): 1400—1412. [周海燕, 徐明岗, 蔡泽江, 等. 湖南祁阳县土壤酸化主要驱动因素贡献解析[J]. 中国农业科学, 2019, 52(8): 1400—1412.]
- [19] Pan X Y, Shi R Y, Hong Z N, et al. Effect of fulvic acid on ameliorating soil acidity and pH buffering capacity of two ultisols[J]. *Soils*, 2020, 52(4): 685—690. [潘晓莹, 时仁勇, 洪志能, 等. 富里酸对红壤酸度的改良及酸化阻控效果[J]. 土壤, 2020, 52(4): 685—690.]
- [20] Dong Y, Wang H, Chang E, et al. Alleviation of aluminum phytotoxicity by canola straw biochars varied with their cultivating soils through an investigation of wheat seedling root elongation[J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 907—914.
- [21] Shi R Y, Ni N, Nkoh J N, et al. Biochar retards Al toxicity to maize (*Zea mays* L.) during soil acidification: The effects and mechanisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 719: 137448.
- [22] Li J Y, Wang N, Xu R K, et al. Potential of industrial byproducts in ameliorating acidity and aluminum toxicity of soils under tea plantation[J]. *Pedosphere*, 2010, 20(5): 645—654.
- [23] Qian L B, Chen B L, Chen M F. Novel alleviation mechanisms of aluminum phytotoxicity via released biosilicon from rice straw-derived biochars[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 29346.
- [24] Shen R F. Behavior of aluminum in soil-plant and plant adaptation mechanism [M]. Beijing: Science Press, 2008. [沈仁芳. 铝在土壤—植物中的行为及植物的适应机制[M]. 北京: 科学出版社, 2008.]
- [25] Shi R Y, Hong Z N, Li J Y, et al. Mechanisms for increasing the pH buffering capacity of an acidic ultisol by crop residue-derived biochars[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(37): 8111—8119.
- [26] Qian L B, Chen B L, Hu D F. Effective alleviation of aluminum phytotoxicity by manure-derived biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(6): 2737—2745.
- [27] Zhao Y, Yang J L, Dong Y, et al. Stoichiometry of soil mineral weathering in intensely weathered soil as leached by simulated acid rain[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56(2): 310—319. [赵越, 杨金玲, 董岳, 等. 模拟酸雨淋溶下强风化土壤矿物风化计量关系研究[J]. 土壤学报, 2019, 56(2): 310—319.]
- [28] Liu L, Xie D T, Li Z Y, et al. Cations exchange and its effect on acid buffering capacity of acid purple soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57(4): 887—897. [刘莉, 谢德体, 李忠意, 等. 酸性紫色土的阳离子交换特征及其对酸缓冲容量的影响[J]. 土壤学报, 2020, 57(4): 887—897.]
- [29] Yuan J H, Xu R K, E S Z, et al. Forms of base cations in biochars and their roles in acid soil amelioration[J]. *Soils*, 2019, 51(1): 75—82. [袁金华, 徐仁扣, 俄胜哲, 等. 生物质炭中盐基离子存在形态及其与改良酸性土壤的关系[J]. 土壤, 2019, 51(1): 75—82.]
- [30] Zhang F Q, Shen Z G, Liu Y L. Effects of Al^{3+} and $\text{Al}^{3+}+\text{Ca}^{2+}$ on ATPases and membrane fluidities of plasma membrane and tonoplast vesicles from root tips of wheat seedlings[J]. *Acta Photophysiological Sinica*, 2000, 26(2): 105—110. [张芬琴, 沈振国, 刘友良. 铝和铝+钙对小麦幼苗根尖质膜、液泡膜微囊 ATP 酶和膜流动性的影响[J]. 植物生理学报, 2000, 26(2): 105—110.]
- [31] Bose J, Babourina O, Rengel Z. Role of magnesium in alleviation of aluminium toxicity in plants[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2011, 62(7): 2251—2264.
- [32] Silva I R, Smyth T J, Israel D W, et al. Magnesium is more efficient than calcium in alleviating aluminum rhizotoxicity in soybean and its ameliorative effect is not explained by the Gouy-Chapman-Stern model [J]. *Plant and Cell Physiology*, 2001, 42(5): 538—545.
- [33] Silva I R, Smyth T J, Israel D W, et al. Altered aluminum inhibition of soybean root elongation in the presence of magnesium[J]. *Plant and Soil*, 2001, 230(2): 223—230.
- [34] Kong X Y, Peng Z P, Li D X, et al. Magnesium decreases aluminum accumulation and plays a role in protecting maize from aluminum-induced oxidative stress[J]. *Plant and Soil*, 2020, 457(1/2): 71—81.

(责任编辑: 陈荣府)