

DOI: 10.11766/trxb202507010321

CSTR: 32215.14.trxb202507010321

邸东柳, 肖江, 盖旭, 李璞君, 陈光才. 植酸改性生物质炭通过调控 pH 和团聚体结构降低土壤 Cd 释放[J]. 土壤学报, 2026,
DI Dongliu, XIAO Jiang, GAI Xu, LI Pujun, CHEN Guangcai. Phytic Acid-modified Biochar Reduces Soil Cd Release by Regulating pH
and Aggregates Structure[J]. Acta Pedologica Sinica, 2026,

植酸改性生物质炭通过调控 pH 和团聚体结构降低土壤 Cd 释放*

邸东柳^{1,2}, 肖江¹, 盖旭¹, 李璞君¹, 陈光才^{1†}

(1. 中国林业科学研究院亚热带林业研究所, 杭州 311400; 2. 南京林业大学风景园林学院, 南京 210037)

摘要: 植酸改性生物质炭对水溶液中镉 (Cd) 具有良好的吸附性能, 但其对重度 Cd 污染土壤的修复效果和影响机制尚不清楚。通过 180 d 的土壤培养试验, 系统评估了竹质生物质炭 (BBC)、植酸改性竹炭 (PABC) 和植酸钠改性竹炭 (SPBC) 在 Cd 污染土壤中的动态修复过程。结果表明, 在前期和中期 (0~120 d), 3 种生物质炭显著降低了土壤溶液中的 Cd 浓度 (降幅为 24.60%~99.35%), 并表现出明显的剂量效应, 植酸改性生物质炭尤其是 SPBC 效果最佳。除自身的吸附机制外, 生物质炭还通过影响土壤和土壤溶液的化学 (pH、全磷、全碳)、物理 (团聚体结构) 和生物性质 (脲酶、酸性磷酸酶) 间接抑制 Cd 释放, 其中, 土壤 pH 和微团聚体含量是影响 Cd 释放的关键因子。后期 (120~180 d), 土壤团聚体稳定性增强, 生物质炭通过提高脲酶和酸性磷酸酶活性进一步促进该过程。植酸改性生物质炭对重度 Cd 污染土壤具有较强的修复及土壤改良潜力, 具有较大的应用价值。

关键词: 土壤改良; 动态修复; 静置培养; 生物质炭老化; 土壤溶液

中图分类号: X53

文献标志码: A

Phytic Acid-modified Biochar Reduces Soil Cd Release by Regulating pH and Aggregates Structure

DI Dongliu^{1,2}, XIAO Jiang¹, GAI Xu¹, LI Pujun¹, CHEN Guangcai^{1†}

(1. Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Hangzhou 311400, China; 2. College of Landscape Architecture, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: 【Objective】 Phytic acid-modified biochar exhibits excellent adsorption capacity for cadmium (Cd) in aqueous solution; However, its effectiveness and mechanisms in remediating Cd-contaminated soils remain unclear. This study systematically analyzes the dynamic impact of phytic acid-modified biochar on soil properties, investigates its effect on Cd release in soil, and reveals the key mechanisms underlying biochar regulation of Cd movement in soil. 【Method】 Soil incubation experiments were conducted to systematically evaluate the remediation and amelioration effects of bamboo biochar (BBC), phytic acid-modified bamboo biochar (PABC), and sodium phytate-modified bamboo biochar (SPBC) on

*国家自然科学基金项目 (32071736, 32101370) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 32071736 and 32101370)

†通讯作者 Corresponding author, E-mail: guangcaichen@sohu.com

作者简介: 邸东柳 (1996—), 女, 河北保定人, 博士研究生, 主要从事重金属污染土壤修复研究。E-mail: didongliu96@163.com

收稿日期: 2025-07-01; 收到修改稿日期: 2025-09-22; 网络首发日期 (www.cnki.net):

Cd-contaminated soils over various incubation periods (0, 10, 20, 60, 120, and 180 days). **【Result】** The addition of biochar significantly altered the pH of both soil and soil solution and increased the electrical conductivity (EC). SPBC exhibited the highest EC and total carbon concentration in the soil solution, while PABC showed a distinct advantage in supplying total phosphorus, particularly in the short term. During the early and mid-phases (0-120 days), biochar treatment significantly reduced the Cd concentration in soil solution (24.60%-99.35%), with a significant dose-response effect, and SPBC exhibited the most effective remediation. In addition to their inherent adsorption mechanisms, biochar also inhibited Cd release indirectly by affecting the chemical (pH, total phosphorus, and total carbon), physical (aggregate structure), and biological properties (urease and acid phosphatase) of the soil and soil solution, with soil pH and micro-aggregate content identified as key factors influencing Cd release. In the later phase (120-180 days), enhanced soil aggregate stability further facilitated the remediation process, as biochar increased the activity of urease and acid phosphatase. **【Conclusion】** Phytic acid-modified biochar demonstrates strong potential for both Cd remediation and soil improvement in heavily contaminated soils, offering significant application value.

Key words: Soil improvement; Dynamic remediation; Static incubation; Biochar aging; Soil solution

镉 (Cd) 在土壤中的释放过程对生态环境和人类健康构成了严重威胁, 亟需开发绿色高效的修复技术^[1]。生物质炭是由生物质高温 (300℃~700℃) 热解制得的多孔材料, 可通过吸附、络合和离子交换等机制降低 Cd 的生物有效性, 改善土壤质量^[2-3]。然而, 由于原始生物质炭表面活性位点有限且官能团种类单一, 其吸附性能受到一定限制。近年来, 改性生物质炭对重金属的吸附已成为研究热点, 包括应用酸、碱、氧化剂、有机物以及富含硅、铁或磷的材料复合^[4-5]。磷改性可在生物质炭表面引入磷-氧官能团, 改善其理化特性和元素组成, 并促进 Cd 与磷酸根生成沉淀, 具有优秀的重金属吸附能力^[6]。植酸与植酸钠作为天然有机磷源, 具有多磷酸配位结构和强螯合能力^[7]。植酸改性竹炭 (PABC) 和植酸钠改性竹炭 (SPBC) 较未改性竹炭 (BBC) 对水溶液中 Cd 的吸附效率提升 11.77%~271.8%^[8]。然而, 土壤较水体具有更复杂的组成成分, 导致重金属等固液界面行为受到更多因素的影响^[9]。

生物质炭能够通过多种机制有效修复土壤 Cd 污染。首先是其多孔结构和表面官能团 (如羧基、羟基等) 能有效吸附 Cd²⁺ 离子; 且表面含氧官能团 (如羧基及金属氧化物等) 也能与 Cd²⁺ 发生络合作用^[10]。此外, 生物质炭还能通过改善土壤性质, 如提高 pH, 促进 Cd 转化为不溶性或低溶解度化合物 (如氢氧化物、硫化物), 间接减弱 Cd 释放^[11]。近期研究还发现, 土壤团聚体的粒径分布特征也是影响 Cd 释放的重要因素^[12-13]。生物质炭通过与土壤颗粒的物理吸附或化学桥联作用, 能够显著改变团聚体结构^[14]。然而, 关于植酸和植酸钠改性竹炭在重度 Cd 污染土壤中调控 Cd 释放的机制尚不清楚。

本研究以 Cd 污染土壤为对象, 通过 180 d 的土壤培养试验, 系统评估三种生物质炭材料 (BBC、PABC、SPBC) 在土壤环境中的修复性能, 具体包括: (1) 系统分析植酸改性生物质炭对土壤性质的动态影响; (2) 探究植酸改性生物质炭对土壤 Cd 释放的动态效果; (3) 揭示生物质炭调控土壤 Cd 释放的关键机制。本研究旨在揭示植酸改性生物质炭的修复机制, 为 Cd 污染土壤的生态安全治理提供理论依据与实践指导。

1 材料与方法

1.1 试验设计

本研究在中国林业科学研究院亚热带林业研究所 (30°03'28"N, 119°57'27"E) 温室内开展土壤培养试验。供试土壤采自杭州市富阳区铁质淋溶土 (Ferralic Cambisols)。土壤风干后过筛 (2 mm), 以去除石块和植物根系。试验前喷施添加氯化镉 ($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$) 并在室温下老化 30 d, 每 3 天翻动一次土壤, 最终土壤 Cd 浓度为 $20.58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。此外, 土壤 pH 为 4.6, 电导率 (EC) 为 $80.26 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 全碳、全氮、全磷和全钾含量分别为 12.00、0.80、0.23 和 $6.90 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

向 Cd 污染土壤中分别添加 $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的新鲜生物质炭。生物质炭包括未改性的竹质生物质炭 (BBC)、植酸改性竹质生物质炭 (PABC) 和植酸钠改性竹质生物质炭 (SPBC), 同时设置不添加生物质炭的对照组。生物质炭由竹屑于 450°C 下热解 2 h 制得, BBC、PABC 和 SPBC 的比表面积分别为 $14.01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1025 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、和 $2.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径分别为 9.45 nm、2.06 nm、29.98 nm, 磷-氧官能团增加, 详细数据可参见文献[8]。土壤培养试验共 7 个处理组: 对照组 (CK)、 $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ BBC (1BBC)、 $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ BBC (3BBC)、 $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ PABC (1PABC)、 $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ PABC (3PABC)、 $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ SPBC (1SPBC)、 $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ SPBC (3SPBC), 培养 0、10、20、60、120 和 180 d。混合后的土壤样品分别装入 300 mL 的聚乙烯容器中 (顶部未加盖, 底部未打孔), 在室温下进行培养。为避免土壤重复取样造成干扰, 每个时间点均为独立样品, 共 6 组土壤样品。另额外设置一组土壤样品, 安装 Rhizon 土壤溶液取样器 (Rhizon CSS, 19.60.23F, Rhizonsphere, 荷兰), 埋深 15 cm, 于各培养时间 (0、10、20、60、120、180 d) 收集土壤溶液。所有处理均设 3 次重复, 实验结束共获得 126 份土壤样品和 126 份土壤溶液样品。为维持适宜的水分条件, 每隔 5 d 对样品称重并补水, 以保持土壤含水率在田间持水量的 60%。

1.2 样品采集与试验方法

利用 Rhizon 土壤溶液取样器 (CSS) 从各处理土壤中提取 50 mL 溶液, 分别测定 pH 和 EC, 使用总有机碳分析仪 (Multi N/C 3100, Analytik Jena, 德国) 测定土壤溶液中总碳浓度。随后将土壤溶液用 HNO_3 酸化, 使用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, Agilent 7700x, 美国) 测定其中的总 Cd 和总磷浓度。

土壤样品的处理: 首先收集 50 g 原状土用于分析土壤团聚体结构; 其余土壤分为 2 部分, 一份风干研磨, 分别过 0.85 mm 和 0.15 mm 尼龙筛, 用于化学性质分析 (pH、EC、全碳、全磷); 另一份取新鲜土样, 过 2 mm 尼龙筛后置于 -4°C 保存, 用于土壤酶活——脲酶 (Ure)、酸性磷酸酶 (ACP) 和 β -葡萄糖苷酶 (β -NAG) 的分析。土壤性质的测定采用常规土壤分析方法, 参照鲍士旦^[15]和关松荫^[16]所述方法进行。

根据 Elliott^[17]提出的湿筛法, 对土壤水稳定性团聚体进行分离和分类。将 50 g 未受干扰的土壤样品置于由 3 个直径为 13 cm, 孔径分别为 2 mm、0.50 mm、0.25 mm 的筛组中。以每分钟 30 次的频率在水中筛分 30 min, 分离出不同粒径的团聚体。收集各筛子及桶内的土壤样品, 干燥后称重。根据粒径范围, 将土壤团聚体分为以下四类: 大团聚体 (LMA) 大于 2 mm、团聚体 (MA) 2~0.50 mm、小团聚体 (SMA) 0.50~0.25 mm、微团聚体 (MIA) 小于 0.25 mm^[18]。为评估团聚体的稳定性, 计算水稳定性团聚体相对含量 (大于 0.25 mm) ($R_{0.25}$) 以及平均重量直径 (MWD), 公式如下^[19]:

$$R_{0.25} = (\text{LMA} + \text{MA} + \text{SMA}) / M \quad (1)$$

$$\text{MWD} = \sum_{i=1}^n (X_i \times W_i) \quad (2)$$

式中, $R_{0.25}$ 为粒径大于 0.25 mm 的水稳定团聚体相对含量; LMA、MA、SMA 分别为大团聚体、团聚体、小团聚体质量, g; M 为土壤总质量, g; X_i 为每种粒径团聚体的平均直径, mm; W_i 为该粒径的团聚体占总样品的质量百分比, %; n 为不同粒径团聚体的个数; MWD 为平均重量直径, mm。

1.3 数据处理

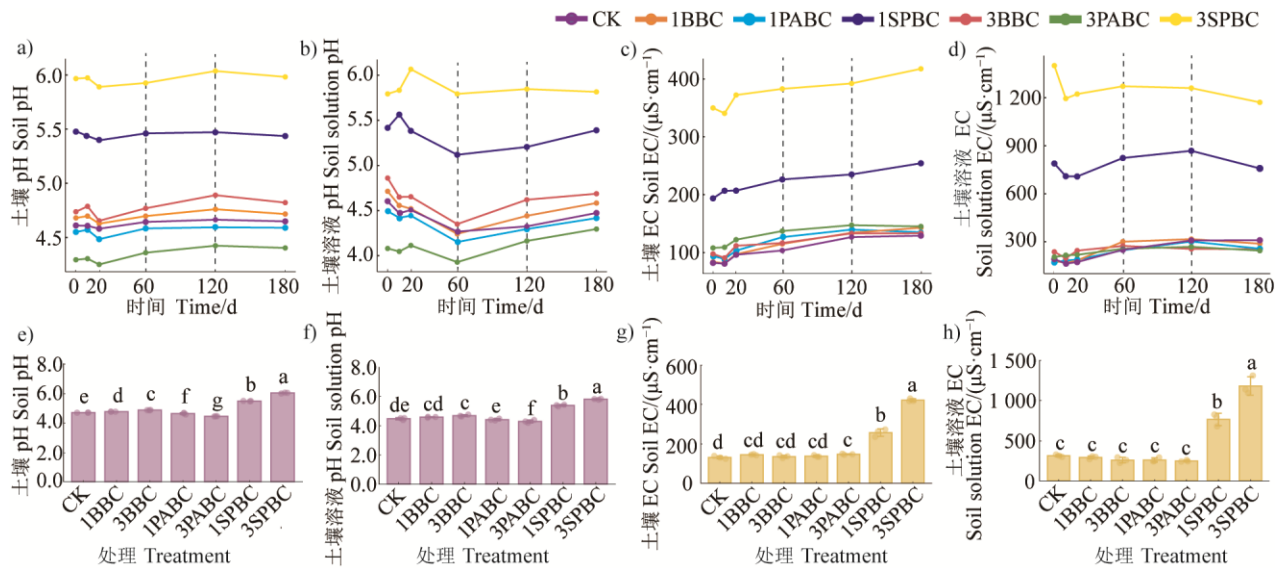
通过单因素方差分析 (one-way ANOVA) 评估不同处理组之间的差异, 并采用最小显著性差异 (LSD) 法进行多重比较, 以确定各处理对土壤和土壤溶液性质影响的显著性 ($P < 0.05$)。同时, 使

用皮尔逊 (Pearson) 相关性分析, 统计土壤及土壤溶液性质与土壤溶液中 Cd 浓度及团聚体稳定性之间的关系, 并通过线性回归分析建立团聚体不同粒径与土壤溶液中 Cd 浓度之间的预测模型。利用 “piecewiseSEM” 包构建结构方程模型, 探究生物质炭处理、土壤性质、土壤团聚体及时间处理对 Cd 释放的直接和间接影响, 揭示影响 Cd 释放的主要因素。所有数据处理与统计分析均在 R(V 4.4.1) 中完成。

2 结果

2.1 土壤和土壤溶液化学性质的动态变化

生物质炭添加显著影响土壤及土壤溶液 pH, 且表现出明显的剂量效应, 整体表现为: 3SPBC > 1SPBC > 3BBC > 1BBC > CK > 1PABC > 3PABC (图 1a, 图 1b)。在培养前期 (0~60 d), 土壤 pH 波动较大, 尤其在第 20 天时, 土壤 pH 下降, 中后期 (60~180 d) 逐渐趋于稳定。与此同时, 土壤溶液 pH 在培养前期的变化幅度更大, CK、BBC 和 PABC 处理 pH 在前期下降, 中后期回升。而 SPBC 则在前期略有升高, 随后下降。培养结束时, BBC 和 SPBC 显著提高了土壤 pH (提高幅度为 1.50%~28.69%), 而 PABC 则降低了 1.28%~5.14% (图 1e)。土壤溶液 pH 的变化趋势与土壤基本一致, 但与对照组相比, 1BBC 和 1PABC 处理对土壤溶液 pH 的影响不显著 (图 1f)。此外, 生物质炭处理提高了土壤和土壤溶液的 EC, 尤其是 SPBC, 两者变化趋势基本一致 (图 1c, 图 1d)。土壤溶液中的 EC 值约为土壤的 3 倍。培养结束时, 3SPBC 处理的土壤 EC 为 $417.7 \pm 7.23 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 土壤溶液 EC 为 $1171 \pm 114.2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 分别较对照提高了 223.4% 和 278.4% (图 1g, 图 1h)。



注: BBC, 未改性竹质生物质炭; PABC, 植酸改性竹质生物质炭; SPBC, 植酸钠改性竹质生物质炭; CK, 对照组; 1BBC、1PABC、1SPBC, $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ BBC、PABC、SPBC; 3BBC、3PABC、3SPBC, $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ BBC、PABC、SPBC; 不同字母表示处理间差异显著, $n=3$, $P<0.05$, 下同。Note: BBC, unmodified bamboo biochar; PABC, phytic acid-modified bamboo biochar; SPBC, sodium phytate-modified bamboo biochar; CK, control group; 1BBC, 1PABC, 1SPBC, $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ of BBC, PABC, and SPBC; 3BBC, 3PABC, 3SPBC, $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ of BBC, PABC, and SPBC. Different letters indicate significant differences between treatments, $n=3$, $P<0.05$. The same below.

图 1 生物质炭添加对土壤和土壤溶液 pH 和电导率 (EC) 的影响 (培养期间土壤 pH (a)、土壤溶液 pH (b)、土壤 EC (c)、土壤溶液 EC (d) 的动态变化, 180 d 时不同处理间土壤 pH (e)、土壤溶液 pH (f)、土壤 EC (g)、土壤溶液 EC (h))

Fig. 1 Effects of biochar on soil and soil solution pH and electrical conductivity (EC) (Changes in soil pH (a), soil solution pH (b), soil EC (c), and soil solution EC (d) during the cultivation period; and soil pH (e), soil solution pH (f), soil EC (g), and soil solution EC (h) at 180 days under

different treatments)

生物质炭添加显著提高土壤全碳含量,提升幅度与施加量相关(图 2a)。3BBC 的全碳含量最高,其次是 3SPBC 和 3PABC,在培养结束时分别达到 $76.26 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $60.36 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $53.39 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别为对照的 7.27 倍、6.55 倍和 5.79 倍(图 2e)。在土壤溶液中,生物质炭对总碳的影响与土壤相比显著不同,其在培养前期(0~60 d)释放较快,中后期(60~180 d)趋于稳定(图 2b)。其中,SPBC 的总碳释放量最高,培养结束时 3SPBC 和 1SPBC 分别为 $14.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $7.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,较对照分别提高 267.3%和 79.90%。相比之下,PABC 土壤溶液中总碳浓度最低,其中 3PABC 和 1PABC 分别较对照下降了 48.88%和 37.22%(图 2f)。此外,植酸改性生物质炭(PABC 和 SPBC)显著提高土壤全磷含量,与添加浓度相关(图 2c)。土壤溶液中总磷浓度变化趋势与总碳相似(图 2d)。其中,3PABC 在整个培养周期内始终保持最高磷水平,其次为 3SPBC。培养结束时,3PABC 的总磷浓度最高,为 $0.16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而其余处理与对照相比差异不显著(图 2h)。

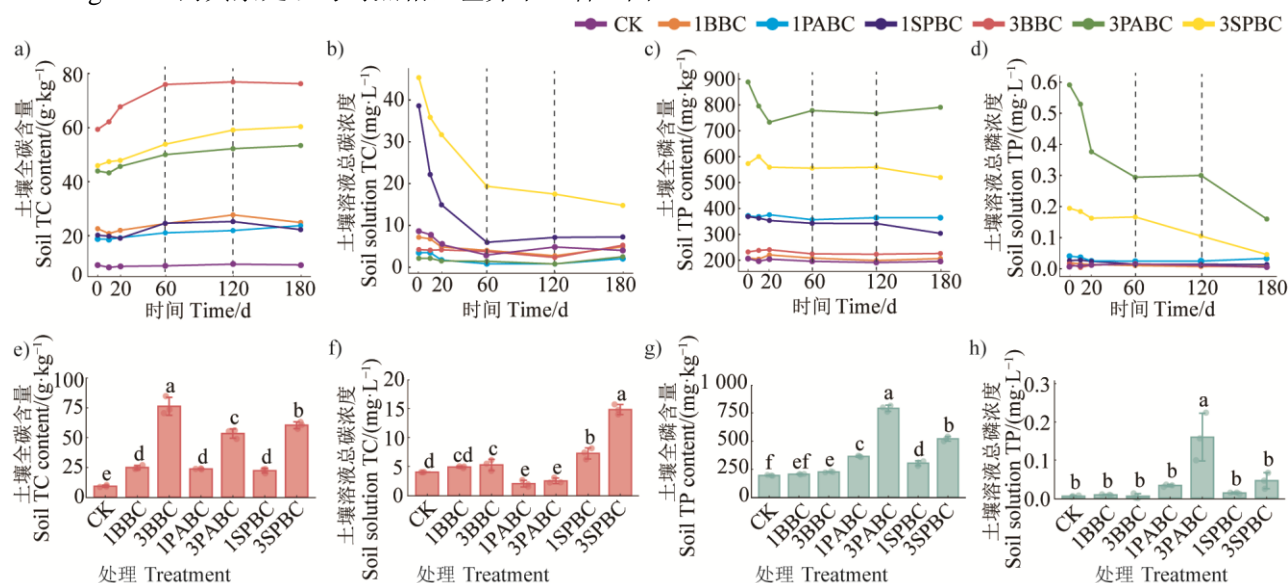
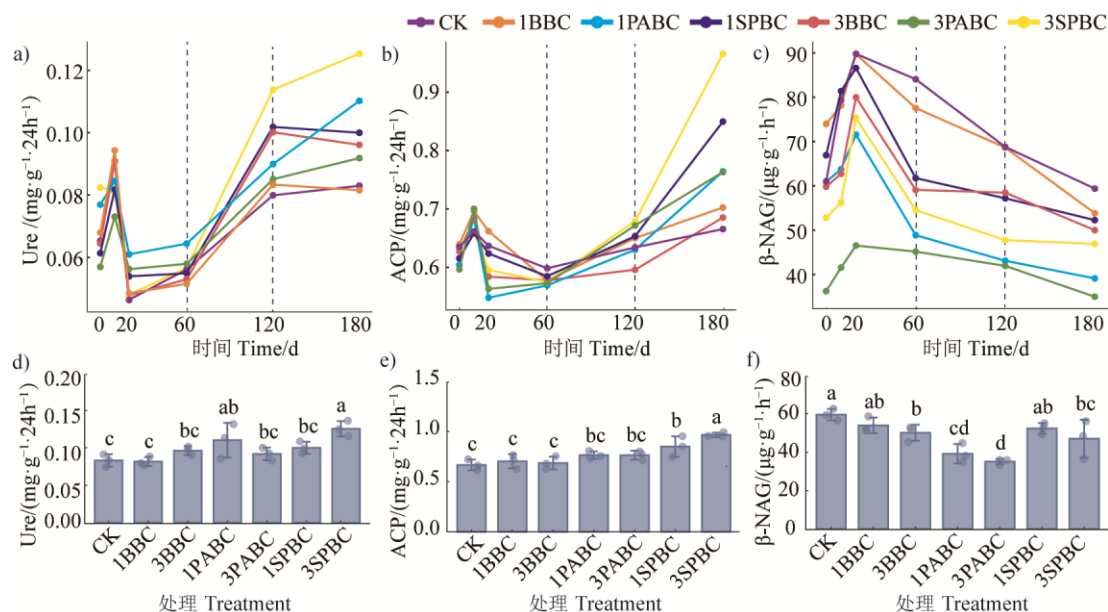


图 2 生物质炭添加对土壤和土壤溶液全碳(TC)和全磷(TP)的影响(培养期间土壤全碳含量(a)、土壤溶液中总碳浓度(b)、土壤全磷含量(c)、土壤溶液中总磷浓度(d)的动态变化,180 d 时不同处理间土壤全碳含量(e)、土壤溶液总碳浓度(f)、土壤全磷含量(g)、土壤溶液总磷浓度(h))

Fig. 2 Effects of biochar addition on soil and soil solution total carbon (TC) and total phosphorus (TP) (Changes in soil TC (a), soil solution TC (b), soil TP (c), soil solution TP (d) content during the cultivation period; and soil TC (e), soil solution TC (f), soil TP (g), soil solution TP (h) at 180 days under different treatments)

2.2 生物质炭对土壤酶活性的动态影响

生物质炭处理及培养时间对土壤酶活性影响显著,不同酶的响应存在差异。Ure 和 ACP 活性在培养前期(0~60 d)小幅度上升后下降,第 10 天最高,Ure 为 $0.07\sim 0.09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24 \text{ h}^{-1}$,ACP 较初始培养增加 9.38%~10%(图 3a,图 3b)。而 β -NAG 则在第 20 天达到峰值后下降,且所有生物质炭处理均降低了其活性(图 3c)。培养结束时,生物质炭处理均提高了 Ure 和 ACP 活性,其中,1PABC 和 3SPBC 的 Ure 活性分别达到 $0.11 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24 \text{ h}^{-1}$ 和 $0.13 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24 \text{ h}^{-1}$;1SPBC 和 3SPBC 处理的 ACP 活性分别为 $0.97 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24 \text{ h}^{-1}$ 和 $0.85 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24 \text{ h}^{-1}$,较对照提高 44.78%和 6.87%(图 3d,图 3e)。相比之下, β -NAG 活性在各生物质炭处理下均降低,降幅为 9.36%~41.08%,其中,1PABC 和 3PABC 处理组最低,分别为 $39.12 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot \text{h}^{-1}$ 和 $34.99 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot \text{h}^{-1}$ (图 3f)。



注: Ure, 脲酶; ACP, 酸性磷酸酶; β -NAG, β -葡萄糖苷酶。下同。Note: Ure, urease; ACP, acid phosphatase; β -NAG, β -glucosidase. The same below.

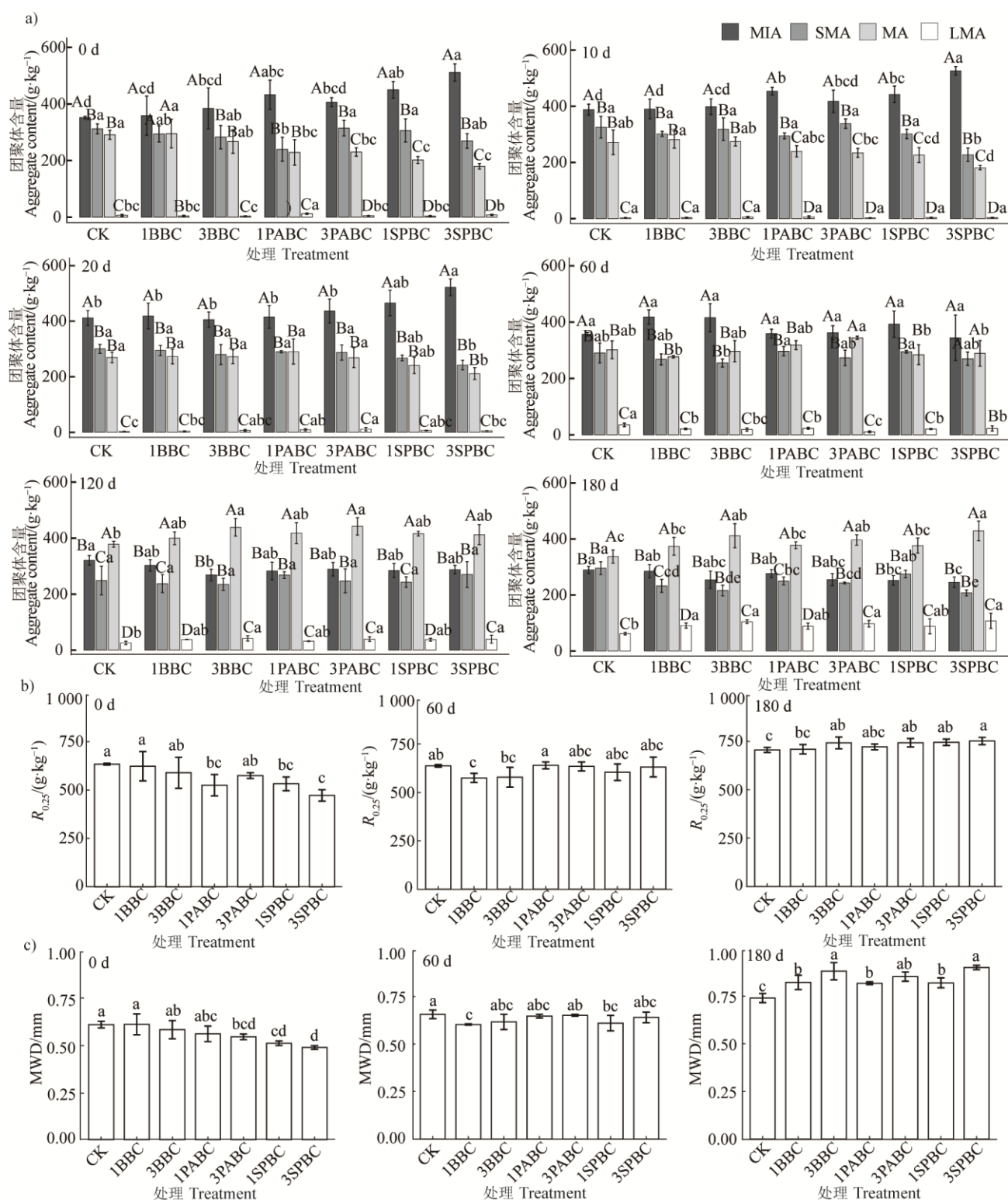
图3 生物质炭添加对土壤酶活性的影响 (培养期间土壤 Ure 活性 (a)、ACP 活性 (b)、 β -NAG 活性 (c) 的动态变化, 180 d 时不同处理间土壤 Ure 活性 (d)、ACP 活性 (e)、 β -NAG 活性 (f))

Fig. 3 Effects of biochar addition on soil enzyme activity (Changes in soil Ure (a), ACP (b), and β -NAG (c) activity during the cultivation period; and soil Ure (d), ACP (e), and β -NAG (f) activity at 180 days under different treatments)

2.3 生物质炭对土壤团聚体稳定性的动态调控

培养前期 (0~60 d) 土壤以微团聚体 (<0.25 mm) 为主, 大团聚体 (>2 mm) 含量最低 (图 4a)。培养前期呈现出微团聚体、小团聚体、团聚体、大团聚体含量依次降低的分布特征。生物质炭的添加, 尤其是 SPBC 处理, 进一步提高微团聚体含量。在培养中后期 (60~180 d), 团聚体与大团聚体的含量持续上升。培养结束时, 团聚体 (0.5~2 mm) 占比最高, 达到 39.05%, 而大团聚体的平均含量也从初始的 $6.70 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加至 $92.4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

进一步分析团聚体稳定性, 培养前期, 生物质炭处理组中 $R_{0.25}$ 相对含量及 MWD 较低 (图 4b, 图 4c)。但随着培养时间的延长, $R_{0.25}$ 含量及 MWD 逐步上升。180 d, 所有生物质炭处理的 $R_{0.25}$ 相对含量均显著高于对照组 (1BBC 和 1PABC 除外), 其中, 3SPBC 处理提升幅度最大, 较对照增加 5.63%。同时, 生物质炭处理的 MWD 也显著提高, 其中 3BBC、3PABC、3SPBC 组最高, 分别达 0.88、0.85 和 0.90 mm。



注: MIN, 微团聚体 (<0.25 mm); SMA, 小团聚体 (0.5~0.25 mm); MA, 团聚体 (2~0.5 mm); LMA, 大团聚体 (>2 mm); $R_{0.25}$, >0.25 mm 团聚体的相对质量; MWD, 平均重量直径。图 a 中的显著性标注基于双因素方差分析的结果, 不同的大写字母表示在同一生物炭处理下, 团聚体类型差异显著, $n=3$, $P<0.05$; 不同的小写字母表示在同一团聚体类型中, 生物炭处理之间差异显著, $n=3$, $P<0.05$ 。Note: MIN, microaggregates (<0.25 mm); SMA, small aggregates (0.5~0.25 mm); MA, aggregates (2~0.5 mm); LMA, large aggregates (>2 mm); $R_{0.25}$, proportion of aggregates >0.25 mm; MWD, mean weight diameter.

The significance annotations in the figure are based on the results of a two-way ANOVA. Different uppercase letters indicate significant differences in aggregate types under the same biochar treatment ($n=3$, $P<0.05$). Different lowercase letters indicate significant differences between biochar treatments within the same aggregate type ($n=3$, $P<0.05$).

图4 生物质炭添加对土壤团聚体稳定性的影响 (a. 土壤不同粒径团聚体含量, b. $R_{0.25}$ 相对含量, c. MWD)

Fig. 4 Effects of biochar addition on soil aggregate stability (a. Soil aggregates content with different particle sizes, b. Relative content of $R_{0.25}$, c. Mean weight diameter (MWD))

2.4 生物质炭对土壤 Cd 释放的动态影响

随着培养时间的延长, 土壤中的 Cd 持续释放, 土壤溶液中 Cd 浓度逐步累积 (SPBC 除外)。前期和中期 (0~120 d), 对照组土壤中 Cd 的释放速率最快, 而添加生物质炭后显著降低 Cd 释放速率 (图 5a)。后期 (120~180 d), 土壤向土壤溶液中释放 Cd 的能力降低。培养结束时, 土壤溶液中 Cd 浓度表现为: CK > 1BBC > 1PABC > 3PABC > 3BBC > 1SPBC > 3SPBC。其中对照组为 $2.52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其余生物质炭处理组均显著降低土壤溶液中 Cd 浓度, 降幅为 24.60%~99.35%, 高剂量生物质炭添加的效果要优于低剂量。SPBC 处理组效果最好, 1SPBC 和 3SPBC 的 Cd 浓度分别为 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 显著低于其他处理 (图 5b)。

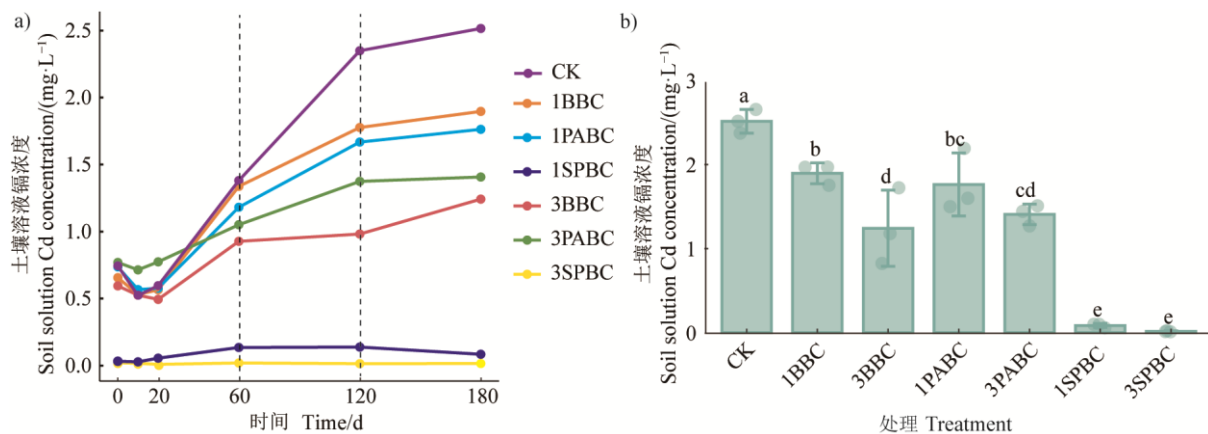


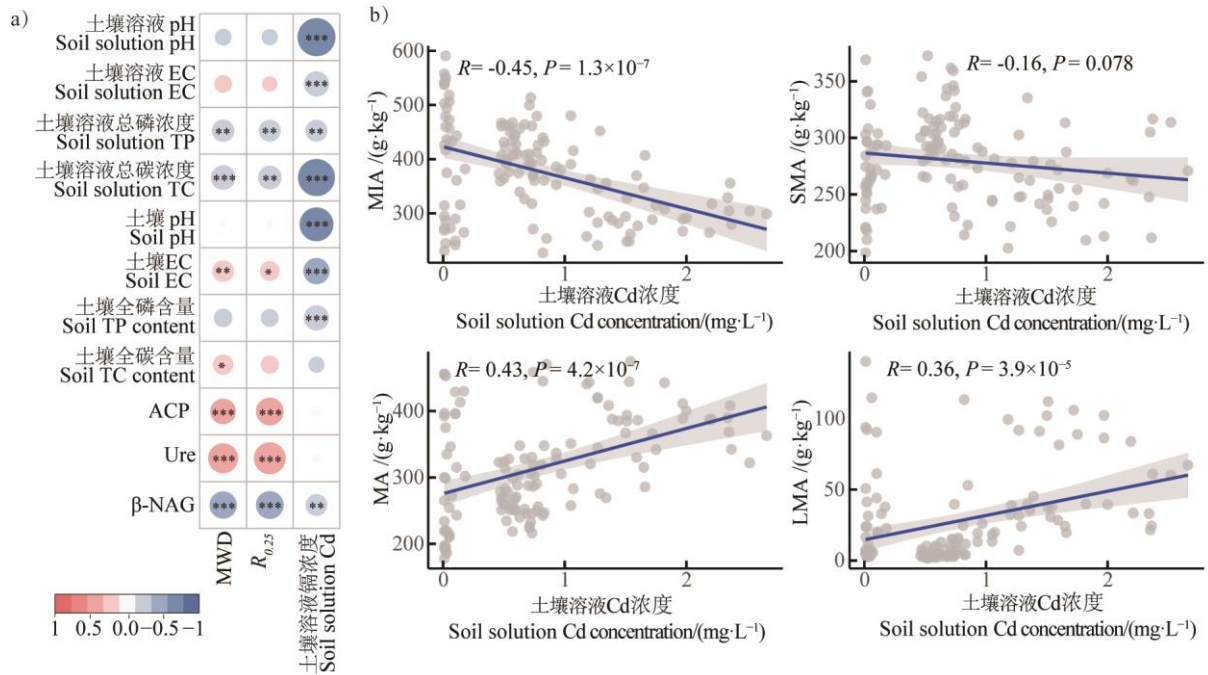
图5 生物质炭添加对土壤溶液 Cd 浓度的影响 (a. 培养期间土壤溶液 Cd 浓度的变化; b. 180 d 时不同处理土壤溶液的 Cd 浓度)

Fig. 5 Effects of biochar addition on Cd concentration in soil solution (a. Changes in Cd concentration in soil solution during the cultivation period; b. Cd concentration in soil solution at 180 days under different treatments)

2.5 生物质炭影响土壤团聚体和 Cd 释放的关键因素

进一步探究影响土壤团聚体稳定性的主要因素以及团聚体粒径对土壤中 Cd 释放的影响 (图 6)。土壤团聚体稳定性指标 ($R_{0.25}$ 和 MWD) 均与土壤 ACP 活性和 Ure 活性显著正相关, 而与土壤溶液中总磷、总碳浓度及土壤 β -NAG 活性呈显著负相关。这表明土壤酶活性 (ACP 和 Ure) 是提高团聚体稳定性的关键因子 (图 6a)。其中微团聚体含量与土壤溶液中 Cd 浓度之间存在显著的负相关关系, 而中团聚体、大团聚体 (粒径大于 0.5 mm) 的含量则与土壤溶液中 Cd 浓度呈正相关关系 (图 6b)。

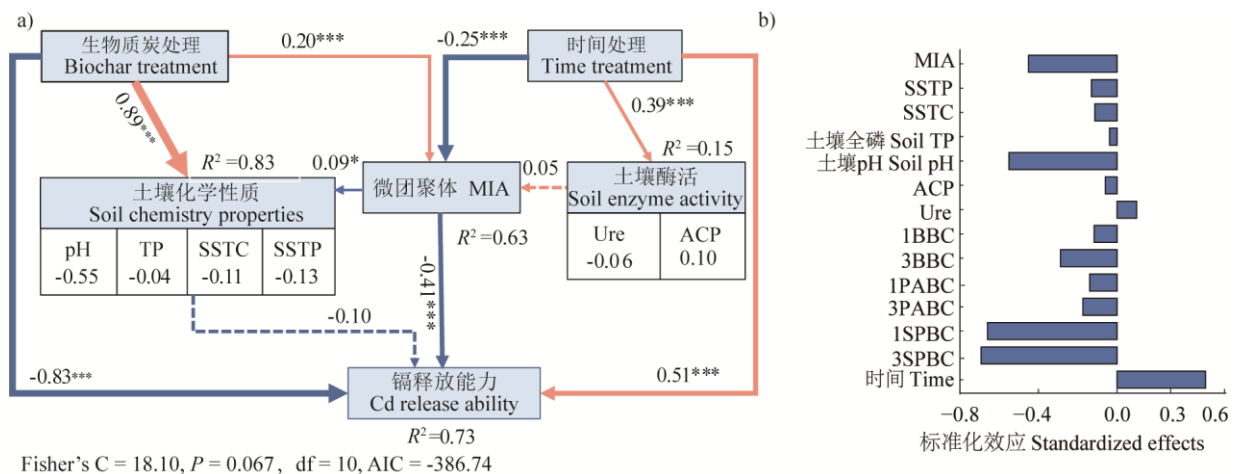
利用结构方程模型 (SEM) 探讨生物质炭处理对 Cd 释放能力的直接和间接影响。模型的整体解释率为 73%, 显示出较高的拟合度 (图 7a)。生物质炭处理对 Cd 释放能力有直接显著的影响。此外, 生物质炭通过改善土壤化学性质间接抑制 Cd 的释放, 其中土壤 pH、全磷和土壤溶液总碳、总磷起到了主要作用。生物质炭还通过促进微团聚体形成, 进一步减弱 Cd 的释放能力。处理时间除直接提高微团聚体数量外, 还能通过提高土壤酶活性间接促进微团聚体形成。生物质炭处理和土壤指标对 Cd 释放的影响均为负向作用, 也就是说生物质炭不仅通过直接作用抑制 Cd 的释放, 还通过改善土壤化学、生物和物理性质间接降低 Cd 释放能力。其中, 土壤 pH 和微团聚体是影响 Cd 释放能力最重要的土壤因素 (图 7b)。



注：图 a 中每个格子内的符号 (*) 表示相关性达到统计显著水平 (* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$), 颜色从蓝到红依次表示从强负相关到强正相关; 图 b 中 R 表示相关性强度和方向, P 表示显著性水平。Note: Symbols (*) indicate statistically significant correlations (* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$), with color gradients from blue to red representing strong negative to strong positive correlations; R represents correlation strength and direction, and P represents significance level.

图 6 影响土壤溶液 Cd 浓度和团聚体稳定性的因素 (a. 土壤溶液中 Cd 浓度及土壤团聚体稳定性 ($R_{0.25}$ 和 MWD) 与土壤和土壤溶液性质之间的相关性分析; b. 团聚体不同粒径的含量与土壤溶液中 Cd 浓度之间的关系)

Fig. 6 Factors influencing Cd concentration in soil solution and aggregate stability (a. Correlation analysis between Cd concentration in soil solution, soil aggregate stability ($R_{0.25}$ and MWD), and soil and soil solution properties; b. Linear regression analysis based on Pearson correlation to examine the relationship between the aggregate content of different particle sizes and Cd concentration in soil solution)



注: SSTC, 土壤溶液中总碳浓度; SSTP, 土壤溶液中总磷浓度。箭头宽度与路径系数成正比。实线箭头表示显著 (显著水平: *** $P < 0.001$, ** $P < 0.01$, * $P < 0.05$), 虚线箭头表示不显著。模型中的费舍尔 C 统计量 (Fisher's C) 和 P

值均大于 0.05, 赤池信息量准则 (AIC) 较低, 表明模型构建的拟合度良好。Note: SSTC, soil solution TC concentration; SSTP, soil solution TP concentration. The width of the arrows is proportional to the path coefficients. Solid arrows indicate significant relationships ($***P < 0.001$, $**P < 0.01$, $*P < 0.05$), while dashed arrows indicate non-significant relationships. The Fisher's C and P in the model are both greater than 0.05, and the Akaike information criterion (AIC) is relatively low, indicating a good model fit.

图 7 调控土壤 Cd 释放能力的结构方程模型(a)和模型的标准效应值(b)

Fig. 7 Structural equation model (SEM) for regulating soil Cd release capacity (a) and standardized effect values of the model (b)

3 讨论

3.1 土壤 Cd 释放对生物质炭的动态响应

Cd 的释放速率在培养前期和中期最快, 而添加生物质炭则显著降低其释放速率 (图 5a)。说明生物质炭是减轻污染土壤中 Cd 生物可利用性的有效措施。生物质炭由于具有较大的比表面积和丰富的官能团, 可通过离子交换、静电吸引、阳离子 Π -相互作用和表面络合等机制直接减少 Cd 释放^[11]。但是在培养后期, 生物质炭对 Cd 释放的影响逐渐减弱。可能因为生物质炭在老化过程中, 吸附位点逐渐饱和, 且易降解部分会被土壤微生物分解或氧化, 同时生物质炭的孔隙结构也会因与土壤的相互作用而受到破坏^[20]。然而, Rechberger 等^[21]提到, 生物质炭在老化过程中可将芳香主链氧化为羧基、羰基和醚基, 增加含氧官能团含量, 进而提高对重金属的吸附能力。这种差异可能是因为竹炭含有较多木质素, 在老化过程中具有强抗氧化性, 从而抑制了含氧官能团的形成^[22]。因此, 建议分批次加入生物质炭以维持土壤对 Cd 的吸附效率。但是, 生物质炭老化是一个长期过程, 后续需要在更长时间尺度上探究不同类型生物质炭老化对 Cd 释放的影响。

培养结束时, 对照组土壤溶液中 Cd 浓度远高于国家地表水环境质量的 V 类用水标准^[23]和农田灌溉水质标准^[24]对 Cd 的限值 ($0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 具有较高的潜在风险 (图 5b)。生物质炭在土壤溶液中对 Cd 的吸附能力表现为: $\text{BBC} < \text{PABC} < \text{SPBC}$ (图 5)。尽管 BBC 具有一定的修复效果, 但作用相对有限。相比之下, PABC 由于含有丰富的磷-氧官能团和较大的比表面积 ($1026 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 对 Cd 的吸附能力明显优于 BBC^[8]。而 SPBC 对 Cd 的固定效果最强 (图 5), 3SPBC 处理后的土壤溶液中的 Cd 浓度已接近国家 V 类用水水质安全标准^[23]。其优异的修复性能不仅因为表面磷-氧官能团的存在, 还与其强大的离子交换能力和丰富的可溶性有机物含量密切相关^[7-8]。此外, 高剂量的生物质炭修复效果优于低剂量同类生物质炭的添加 (图 5), 因为生物质炭的剂量与其吸附位点和含氧官能团数量直接相关。培养结束时, 3SPBC 处理的土壤溶液 EC 较对照组提高 278.36% (图 1h), 过高的 EC 水平可能引发土壤盐碱化风险, 明确其在土壤中的添加阈值对于生物质炭的应用具有深刻的意义^[25]。

3.2 调控 Cd 释放的关键因子

除物理吸附和化学沉淀等机制外, 生物质炭还能通过改变非生物因子 (土壤物理、化学性质) 间接影响重金属的活性^[3]。其中土壤 pH 对 Cd 释放的影响最大, pH 在培养前期的快速变化可能也是影响 Cd 释放速率的主要因素 (图 6a)。pH 升高会引起生物质炭表面官能团 (如羟基、羰基和羧基) 的质子化或解离, 增加负电荷数量, 从而增强对阳离子型金属 (如 Cd) 的吸附能力^[26]。除此之外, 土壤溶液中总碳和总磷浓度也抑制了 Cd 的释放 (图 6a)。土壤溶液中的总碳和总磷主要以溶解性有机碳和溶解性有机磷的形式存在, 能够与 Cd 形成络合物^[27]。此外, 生物质炭类型对土壤溶液总碳的影响大于施用量 (图 2b, 图 2f)。尽管生物质炭作为富碳材料, 能有效提高外部碳源, 但由于改性方式的不同, 其对溶解性有机碳的影响也显著不同^[3]。植酸钠改性生物质炭通过催化和促进生物

质热解, 将纤维素和半纤维素等大分子转化为醛、呋喃、吡喃酮和左旋葡聚糖等小的可溶性有机分子, 使得 SPBC 含有更多的可溶性有机物, 导致其土壤溶液中总碳的释放量最大且持续时间更长^[7]。与此不同, 植酸改性后的 PABC 去除了大部分灰分, 因此, 其可溶性有机物溶出量较少, 甚至低于未添加生物质炭的对照组 (图 2b, 图 2f)。但是, 植酸在生物质炭活化过程中能够与生物质炭基质中的肌醇形成交联, 不仅增强了碳骨架的稳定性, 还确保了生物质炭上磷含量的有效性^[28]。因此, 在整个培养周期内, 3PABC 始终保持最高的磷水平 (图 2d)。此外, 生物质炭中含有一定量易分解的有机质以及活性官能团, 这些组分可刺激土壤微生物活性, 促进土壤有机质的分解和碳循环, 从而表现为短期内土壤全碳含量的升高^[29]。土壤物理性质中, 土壤团聚体粒径对土壤行为和重金属有效性有重要调节作用^[12]。微团聚体 (MIA) 由于具有较大的表面积和丰富的吸附位点, 对 Cd 的释放起到了显著的抑制作用^[13]。生物质炭的添加, 因其较小的粒径和松散的结构增加了微团聚体相对含量, 进一步增强土壤对 Cd 的吸附。

3.3 调控土壤团聚体稳定性的因素

180 d 后, 土壤团聚体 $R_{0.25}$ 含量和 MWD 较初始培养时更高 (图 4b, 图 4c), 说明土壤结构趋于稳定, 向团聚化和稳定化方向发展。生物质炭可通过吸附土壤有机分子, 催化表面活性, 促进小分子有机物聚合; 同时还可改变土壤表面的电化学特性, 调节土壤颗粒间的相互作用, 甚至通过其表面含有的官能团 (羟基和羧基等), 引发阳离子桥的形成等促进土壤团聚体形成, 增强团聚体稳定性^[30-31]。Burrell 等^[32]同样发现, 生物质炭添加可显著促进团聚体形成, 三年后团聚体稳定性增加 28%~92%。土壤的生物因素 (如 Ure 和 ACP 活性) 是影响团聚体稳定性的关键因子 (图 6a)。生物质炭富含碳、氮、磷等有机成分和矿物质, 具有较大的比表面积 ($2.9\sim1025\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 和多孔结构 ($2.06\sim29.98\text{ nm}$), 为微生物提供适宜的栖息地, 特别是与养分循环相关的微生物群落, 进而提升土壤 ACP 和 Ure 活性^[33]。此外, 磷的额外添加有助于增强与氮、磷循环相关的酶活性, 这些酶通过促进土壤有机物的降解和转化, 提高了土壤胶体的稳定性, 进而增强团聚体稳定性^[34]。然而, 与碳循环相关的酶—— β -NAG 活性却与团聚体稳定性显著负相关 (图 6a)。在整个培养过程中, β -NAG 活性在培养初期有所提高, 但随后持续下降, 且所有生物质炭处理均降低了其活性 (图 3c), 这可能与土壤盐分的增加有关。 β -NAG 活性主要依赖于底物供应, 尤其是麦芽糖和纤维二糖, 而 PABC 中可利用的碳源较少, 导致对 β -NAG 活性的抑制作用最强^[34]。此外, Wade 等^[35]的研究表明, β -NAG 活性对 pH 敏感, 最适 pH 范围为 5~6, 过酸或过碱环境均会抑制其活性, 这也是 PABC 中 β -NAG 活性最低 (图 3c) 的原因之一。

4 结 论

生物质炭 (尤其是植酸钠改性竹质生物质炭) 的添加显著促进 Cd 在土壤中的固持, 减少其向土壤溶液中的释放。除直接吸附外, 生物质炭还通过影响土壤的化学和物理性质间接降低 Cd 的释放, 其中, 土壤 pH 和微团聚体含量是影响 Cd 释放的关键因子。生物质炭还可通过提高土壤酶活性进一步增强团聚体稳定性, 改善土壤质量。总之, 植酸改性生物质炭在 Cd 污染土壤的修复与改良方面表现出显著潜力, 为土壤生态安全治理提供了有效的理论依据和实践支持。

参考文献 (References)

- [1] Xiang M T, Li Y, Yang J Y, et al. Heavy metal contamination risk assessment and correlation analysis of heavy metal contents in soil and crops[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 278: 116911.
- [2] Li Y, Liang J P, Wang X F, et al. The most appropriate biochar application rate for improving soil physicochemical properties and crop germination rates[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2024, 61(1): 64-76. [李毅, 梁嘉平, 王小芳, 等. 改善土壤理化性质和作物出苗率的最

- 佳生物质炭施用量[J]. 土壤学报, 2024, 61(1): 64-76.]
- [3] Hossain M Z, Bahar M M, Sarkar B, et al. Biochar and its importance on nutrient dynamics in soil and plant[J]. Biochar, 2020, 2(4): 379-420.
- [4] Shi Y, Zhao Z Z, Zhong Y, et al. Synergistic effect of floatable hydroxyapatite-modified biochar adsorption and low-level CaCl_2 leaching on Cd removal from paddy soil[J]. Science of the Total Environment, 2022, 807: 150872.
- [5] Zhu L, Wang Y Y, Lü Y Z. Effect of potassium carbonate addition rate on surface characteristics of corn stalk derived biochar[J]. Acta Pedologica Sinica, 2017, 54(6): 1508-1517. [祝凌, 王月瑛, 吕贻忠. 碳酸钾添加比例对玉米秸秆生物炭表面特性的影响[J]. 土壤学报, 2017, 54(6): 1508-1517.]
- [6] Zhang P, Bing X, Jiao L, et al. Amelioration effects of coastal saline-alkali soil by ball-milled red phosphorus-loaded biochar[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 133904.
- [7] Sun D Z, Li F Y, Jin J W, et al. Qualitative and quantitative investigation on adsorption mechanisms of Cd(II) on modified biochar derived from co-pyrolysis of straw and sodium phytate[J]. Science of the Total Environment, 2022, 829: 154599.
- [8] Di D L, Xiao J, Zhao B, et al. Immobilization of Cd(II) by phosphorus-modified bamboo biochar from solution: Mechanistic study from qualitative to quantitative analysis[J]. Carbon Research, 2025, 4: 35.
- [9] Zhang Y F, Li D, Hui K L, et al. The combined microplastics and heavy metals contamination between the soil and aquatic media: A review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(2): 115806.
- [10] He M J, Xiong X N, Wang L, et al. A critical review on performance indicators for evaluating soil biota and soil health of biochar-amended soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 414: 125378.
- [11] Xu Q, Xu Q Y, Zhu H, et al. Does biochar application in heavy metal-contaminated soils affect soil micronutrient dynamics?[J]. Chemosphere, 2022, 290: 133349.
- [12] Fang X H, Zhong X B, Cui Z Y, et al. Distribution and remediation techniques of heavy metals in soil aggregates perspective: A review[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2023, 234(10): 631.
- [13] Chen H S, Xiong J, Fang L C, et al. Sequestration of heavy metals in soil aggregates induced by glomalin-related soil protein: A five-year phytoremediation field study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 437: 129445.
- [14] Pokharel P, Ma Z L, Chang S X. Biochar increases soil microbial biomass with changes in extra- and intracellular enzyme activities: A global meta-analysis[J]. Biochar, 2020, 2(1): 65-79.
- [15] Bao S D. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. 3rd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2000. [鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000.]
- [16] Guan S Y. Soil enzyme and its research method[M]. Beijing: Agriculture Press, 1986. [关松荫. 土壤酶及其研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1986.]
- [17] Elliott E T. Aggregate structure and carbon, nitrogen, and phosphorus in native and cultivated soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1986, 50(3): 627-633.
- [18] Xu H D, Yuan H J, Yu M K, et al. Large macroaggregate properties are sensitive to the conversion of pure plantation to uneven-aged mixed plantations[J]. Catena, 2020, 194: 104724.
- [19] Kemper W D, Rosenau R C. Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods[M]. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy & Soil Science Society of America, 1986.
- [20] Yuan C P, Gao B L, Peng Y T, et al. A meta-analysis of heavy metal bioavailability response to biochar aging: Importance of soil and biochar properties[J]. Science of the Total Environment, 2021, 756: 144058.
- [21] Rechberger M V, Kloss S, Wang S L, et al. Enhanced Cu and Cd sorption after soil aging of woodchip-derived biochar: What were the driving factors?[J]. Chemosphere, 2019, 216: 463-471.
- [22] Li H Y, Ye X X, Geng Z G, et al. The influence of biochar type on long-term stabilization for Cd and Cu in contaminated paddy soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 304: 40-48.
- [23] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Environmental quality standards for surface water: GB

- 3838-2002[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 06. [中华人民共和国生态环境部. 地表水环境质量标准: GB 3838-2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 06].
- [24] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Standards for irrigation water quality in farmland: GB 5084-2021[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2021: 07. [中华人民共和国生态环境部. 农田灌溉水质标准: GB 5084-2021[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2021: 07].
- [25] Xiang L, Liu S H, Ye S J, et al. Potential hazards of biochar: The negative environmental impacts of biochar applications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 420: 126611.
- [26] Gong H B, Zhao L, Rui X, et al. A review of pristine and modified biochar immobilizing typical heavy metals in soil: Applications and challenges[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 432: 128668.
- [27] Liang Y H, Ni C Y, Li Y L, et al. Research of paddy soil dissolved organic matter composition and its binding process with Cd^{2+} [J]. Acta Pedologica Sinica, 2025, 62(1): 153-164. [梁以豪, 倪才英, 黎衍亮, 等. 稻田土壤溶解性有机质组成及其与 Cd^{2+} 络合过程研究[J]. 土壤学报, 2025, 62(1): 153-164.]
- [28] Zhou Y B, Xiao J, Hu R, et al. Engineered phosphorous-functionalized biochar with enhanced porosity using phytic acid-assisted ball milling for efficient and selective uptake of aquatic uranium[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 303: 112659.
- [29] Mitchell P J, Simpson A J, Soong R, et al. Biochar amendment and phosphorus fertilization altered forest soil microbial community and native soil organic matter molecular composition[J]. Biogeochemistry, 2016, 130(3): 227-245.
- [30] Zhang H, Shao J G, Zhang S H, et al. Effect of phosphorus-modified biochars on immobilization of Cu (II), Cd (II), and as (V) in paddy soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 390: 121349.
- [31] Ren L J, Li J, Zou H T, et al. Effect of bio-organic fertilizer combined with chemical fertilizer on nutrient contents and soil aggregate distribution in greenhouse soil[J]. Soils, 2023, 55(4): 756-763. [任立军, 李金, 邹洪涛, 等. 生物有机肥配施化肥对设施土壤养分含量及团聚体分布的影响[J]. 土壤, 2023, 55(4): 756-763.]
- [32] Burrell L D, Zehetner F, Rampazzo N, et al. Long-term effects of biochar on soil physical properties[J]. Geoderma, 2016, 282: 96-102.
- [33] Wang X Y, Sun T, Ma H G, et al. Effects of acidic phosphorus-rich biochar from halophyte species on P availability and fractions in alkaline soils[J]. Chemical and Biological Technologies in Agriculture, 2022, 9: 101.
- [34] Adetunji A T, Lewu F B, Mulidzi R, et al. The biological activities of β -glucosidase, phosphatase and urease as soil quality indicators: A review[J]. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 2017, 17(3): 794-807.
- [35] Wade J, Li C Y, Vollbracht K, et al. Prescribed pH for soil β -glucosidase and phosphomonoesterase do not reflect pH optima[J]. Geoderma, 2021, 401: 115161.

(责任编辑: 陈荣府)