

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2023.06.005

刘慧, 张伟康, 李蒋戈野, 等. 不同生物质炭对棕壤中磷素吸附解吸的影响. 土壤, 2023, 55(6): 1198–1206.

不同生物质炭对棕壤中磷素吸附解吸的影响^①

刘 慧¹, 张伟康¹, 李蒋戈野¹, 王青青², 承 睿², 张少斌^{2*}

(1 沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110866; 2 沈阳农业大学生物科学技术学院, 沈阳 110866)

摘 要: 为了减少土壤磷素流失, 提高磷肥利用效率, 探究不同生物质炭对棕壤中磷素吸附解吸行为的影响规律, 以水稻秸秆、玉米秸秆和花生壳为原材料, 利用限氧升温炭化法制备生物质炭, 通过批量吸附试验研究了生物质炭种类和生物质炭添加量对棕壤磷吸附解吸的影响。结果表明: 水稻秸秆生物质炭在添加量为 4 g/kg 时显著提高棕壤对磷的吸附量, 花生壳生物质炭和玉米秸秆生物质炭则显著降低棕壤对磷的吸附量; 吸附等温线表明, 不同生物质炭均未改变吸附等温线的变化趋势, 均可用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行描述($R^2>0.93$), 其中 Langmuir 方程拟合效果更好, 不同处理对磷的理论吸附量大小顺序为: 水稻秸秆生物质炭+棕壤>棕壤>花生壳生物质炭+棕壤>玉米秸秆生物质炭+棕壤; 吸附动力学试验表明, 不同生物质炭均未改变磷吸附动力学曲线的变化趋势, 在所有动力学模型中, 准二级动力学模型最适合描述土壤对磷的吸附行为($R^2>0.99$), 其次为准一级动力学模型($R^2>0.99$)和 Elovich 动力学模型($R^2>0.88$); 3 种生物质炭均显著促进棕壤对磷的解吸, 当生物质炭添加量为 ≥ 2 g/kg 时, 水稻秸秆生物质炭、玉米秸秆生物质炭和花生壳生物质炭, 分别可提高棕壤对磷的解析率 50%、70% 和 90% 以上。由此可见, 不同生物质炭可提高棕壤对磷素的供应和利用, 水稻秸秆生物质炭在减少棕壤磷素流失、保护生态环境方面具有更大的应用价值。

关键词: 棕壤; 生物质炭; 磷; 吸附解吸

中图分类号: S156.2 **文献标志码:** A

Effects of Different Biochars on Phosphorus Adsorption and Desorption in Brown Soil

LIU Hui¹, ZHANG Weikang¹, LI-JIANG Geyu¹, WANG Qingqing², CHENG Rui², ZHANG Shaobin^{2*}

(1 College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China; 2 College of Biological Science and Technology, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

Abstract: In this study, different biochars were prepared with rice straw, corn straw and peanut shell using the oxygen-limiting heating carbonization method and their influences on phosphorus (P) adsorption and desorption in brown soil were studied through batch adsorption experiment in order to reduce the loss of soil P and improve the utilization efficiency of P fertilizer. The results showed that rice straw biochar significantly improved P adsorption with an addition of 4 g/kg, while peanut shell and corn straw biochars significantly reduced P adsorption. The change trend of isothermal adsorption curves were similar under different biochars, all could be described well by Langmuir and Freundlich equations ($R^2>0.93$), among them, Langmuir equation fitted better. P maximum theoretical adsorption caused by different treatments was as follows: rice straw biochar + brown soil > brown soil > peanut shell biochar + brown soil > corn straw biochar + brown soil. The adsorption kinetic experiments showed that the trend of P adsorption kinetic curve did not change under different biochars, among all kinetic models, the quasi-secondary kinetic model was the best suitable to describe P adsorption behavior ($R^2>0.99$), followed by the quasi-first-order kinetic model ($R^2>0.99$) and Elovich kinetic model ($R^2>0.88$); The three kinds of biochars significantly promoted P desorption of brown soil, when biochar addition was ≥ 2 g/kg, rice straw, corn straw and peanut shell biochars could improve P desorption rate by 50%, 75% and 90%, respectively. In conclusion, different biochars can improve P supply and utilization of brown soil, and rice straw biochar has greater application value in reducing P loss of brown soil and protecting the ecological environment.

Key words: Brown soil; Biochar; Phosphorus; Adsorption and desorption

①基金项目: 国家自然科学基金项目(41671293)和沈阳农业大学大学生创新创业训练计划项目(2022167, 2022265)资助。

* 通讯作者(zsb@syau.edu.cn)

作者简介: 刘慧(1973—), 女, 吉林永吉人, 本科, 实验师, 主要从事土壤与肥料研究。E-mail: zsb010024@163.com

磷是生物体必需的非金属元素,磷肥是保障粮食增产稳产的三大主要化肥之一,然而,作物对磷肥的利用率一般低于 25%^[1],大量的磷素滞留在土壤中,并通过下雨、降雪等自然过程,经由地表径流和地下水汇入江河湖泊,造成水体非点源总磷污染,是导致水体富营养化等严重环境问题的主要原因之一^[2-3]。因此,如何减少土壤磷素流失,提高作物磷素利用效率是亟需解决的重要问题。

生物质炭是以秸秆等农林废弃物为原料,经高温缺氧裂解形成的一种高孔隙度、高比表面积的情性生物质材料^[4]。生物质炭具有调整土壤理化性质、改善土壤结构、提高土壤肥力,从而促进作物生长、提高作物产量、改善作物品质等特性,作为一种重要的土壤改良和修复材料,生物质炭获得了广泛的研究与应用^[5]。生物质炭通过提高土壤 pH、调整土壤微生态等方式,改变土壤各形态磷组分,增加土壤有效磷含量,提高作物对磷素的吸收利用,从而增加作物产量^[6]。王秋君等^[7]的研究表明,生物质炭可显著提高土壤 pH,改变土壤各形态磷组分相对含量,提高 Fe/Al-Pi(铁和铝结合的无机磷)和 Ca-Pi(钙结合的无机磷)含量,且降低 Ca-Po(钙结合的有机磷)含量,促进了有机磷的矿化和利用,提高土壤有效磷和总磷含量。小麦秸秆生物质炭可提高红壤水稳定性团聚体含量,提高土壤 pH,显著增加土壤有效磷含量,改善土壤有机物质组成,促进黑麦草生长^[8]。稻壳炭可显著提高磷肥在赤红壤中的有效性,提高赤红壤和潮土中水溶性磷和有效磷的含量,显著提高蔬菜磷肥利用率和产量,并能减少磷素垂直扩散量^[9]。包立等^[10]的研究表明,玉米秸秆生物质炭可显著提高滇池流域大棚土壤有效磷含量,添加 8 g/kg 生物质炭并减半施肥,最有利于提高小白菜磷肥利用率,减少磷素流失,降低磷素非点源污染。田福等^[11]的研究表明,在磷肥减量 20% 的情况下,施用玉米秸秆生物质炭 10 t/hm²,可提高成熟期玉米植株总磷积累量 30%,玉米产量比常规施肥条件下增产 20% 以上。生物质炭不仅促进作物对磷素的利用,减少土壤中的磷素盈余,而且能够调整土壤对磷素的吸附解吸行为,增加磷在土壤中的稳定性,减少磷素的扩散和淋失,从而缓解水体非点源总磷污染等环境问题。秸秆生物质炭可提高山林红壤对磷的吸附量,采用 Langmuir 方程可很好拟合磷吸附等温线($R^2>0.99$),当生物质炭添加比例为 0.5% 时,理论最大吸附量可提高 8% 以上^[12]。张睿等^[13]的研究表明,在施用化肥的同时施用小麦秸秆生物质炭,

活性有机磷降低 8% 以上,提高中稳性有机磷 40% 以上,高稳性有机磷提高 16% 以上。王秋君等^[7]的研究表明,在施用化肥和有机肥的同时,施用生物质炭,可提高土壤对磷的吸附量,降低土壤对磷的释放量。

现有的研究表明,生物质炭种类不同、土壤类型不同,生物质炭对磷素在土壤中的吸附解吸行为影响不同。水稻秸秆和玉米秸秆生物质炭可提高水稻土磷吸附量,而小麦秸秆生物质炭和花生壳生物质炭则降低水稻土磷吸附量,小麦秸秆、玉米秸秆、水稻秸秆和花生壳生物质炭均显著提高磷在水稻土中的解吸^[14]。在棕红壤中施用磷肥,同时施用 2% 生物质炭,可有效减少磷素淋失 20% 以上,竹炭的效果好于木炭^[15]。玉米秸秆生物质炭可显著提高红壤和水稻土 pH,对潮土和潮褐土 pH 影响较小,显著提高红壤、水稻土、潮土和潮褐土有效磷含量^[16]。棕壤在我国分布广泛,是用于农作物耕种的主要土壤类型之一,玉米秸秆生物质炭可提高棕壤有效磷含量^[17]。为明确不同生物质炭对磷素在棕壤中吸附解吸行为的影响规律,本文通过制备水稻秸秆、玉米秸秆和花生壳生物质炭,将其添加到典型棕壤,研究不同生物质炭对磷素在土壤中吸附解吸的影响特征,并通过模型拟合等方法探究其吸附机理,为利用生物质炭提高棕壤磷肥利用效率,减少棕壤磷素流失提供理论与试验依据。

1 材料与方 法

1.1 供试土壤

供试土壤为 2020 年 11 月取自沈阳农业大学长期定位试验站的表层(0~20 cm)棕壤,多年来连续播种玉米。土壤经自然风干后研磨过筛(2 mm 和 0.125 mm)备用,土壤基本理化性质测定如下:土壤 pH 6.06、碱解氮 39.12 mg/kg、有效磷 51.5 mg/kg、速效钾 107.48 mg/kg、全氮 1.04 g/kg、全磷 0.43 g/kg、全钾 25.85 g/kg、有机质 15.47 g/kg。

1.2 供试生物质炭

将水稻秸秆、玉米秸秆和花生壳 3 种原材料用蒸馏水洗净,放入恒温鼓风干燥箱,70 °C 烘干,粉碎后过 2 mm 筛;装入坩埚后放入马弗炉,先加温到 100 °C,碳化 1 h,然后升温到 450 °C,碳化 2 h,使之碳化均匀完全,之后缓慢降温,制得的生物质炭干燥密封保存。生物质炭基本理化性质测定结果见表 1。

表 1 生物质炭基本理化性质
Table 1 Basic physiochemical properties of tested biochars

生物质炭	全氮(g/kg)	全磷(g/kg)	全钾(g/kg)	有机碳(g/kg)	pH	比表面积(m ² /g)
水稻秸秆生物质炭(BR)	7.47	3.85	33.42	538.51	10.65	62.21
玉米秸秆生物质炭(BM)	8.84	9.01	31.16	666.35	8.89	43.52
花生壳生物质炭(BP)	10.25	6.33	30.21	751.68	8.63	37.40

1.3 吸附试验

1.3.1 生物质炭种类及添加量对棕壤磷吸附量的影响 称取 1.250 g 过 2 mm 筛的风干土放入 50 mL 离心管中, 分别添加水稻秸秆生物质炭(BR)、玉米秸秆生物质炭(BM)和花生壳生物质炭(BP), 每种生物质炭按 0、2、4、6、8 g/kg 添加, 然后加入含磷(P)量为 60 mg/L 的磷酸二氢钾溶液 25 mL(以 0.01 mol/L KCl 溶液为背景电解质, 下同), 每个离心管加 3 滴甲苯抑菌, 将所有离心管振荡 24 h 后离心, 测定滤液中磷含量。

1.3.2 生物质炭对棕壤磷吸附等温线的影响 称取 1.250 g 过 2 mm 筛的风干土样放入 50 mL 离心管中, 加入 4 g/kg 不同来源生物质炭, 以不添加生物质炭作为对照。然后加入含 P 量为 0、10、20、60、100、140、180、240、300 mg/L 的磷酸二氢钾溶液 25 mL, 每个离心管加 3 滴甲苯抑菌, 将所有离心管在 25 °C 恒温下以 200 r/min 的速度振荡 24 h 后以 4 000 r/min 速度离心 10 min(振荡速度、离心速度和离心时间, 下同)。用无磷滤纸过滤, 取上清液, 测定滤液磷含量, 每个处理 3 个重复(下同)。

1.3.3 生物质炭对棕壤磷吸附动力学的影响 称取 1.250 g 过 2 mm 筛的风干土放入 50 mL 离心管中, 加入 4 g/kg 不同来源生物质炭, 以不添加生物质炭作为对照。然后加入含 P 量为 60 mg/L 的磷酸二氢钾溶液 25 mL, 每个离心管加 3 滴甲苯抑菌, 将所有离心管分别振荡 0.5、1、2、4、8、12、24 h 后离心, 测定滤液中磷含量。

1.3.4 生物质炭种类及添加量对棕壤磷解吸量和解吸率的影响 称取 1.250 g 过 2 mm 筛的风干土放入 50 mL 离心管中, 加入 4 g/kg 不同来源生物质炭, 然后加入含 P 量为 60 mg/L 的磷酸二氢钾溶液 25 mL, 加 3 滴甲苯抑菌, 将离心管振荡 24 h 后离心, 去掉上清液。然后向离心管土壤和生物质炭混合物中加入 25 mL 0.01 mol/L KCl 溶液, 振荡 24 h 后离心, 测定上清液中磷含量即为土壤磷解吸量, 然后计算解

吸量占吸附量的百分比即为解吸率。

1.4 测定方法和数据分析

1.4.1 测定方法 采用常规方法测定土壤和生物质炭基本理化性质, 有机质、全氮采用元素分析仪(Vario ELIII, Elementar, Germany)测定; 生物质炭比表面积采用 NOVA-2000E 测定仪(美国 Quantachrome 公司)测定; 溶液磷含量采用 VISTA-MPX 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国安捷伦)测定。

1.4.2 方程模拟 采用 Freundlich 吸附等温模型(方程式(1))、Langmuir 吸附等温模型(方程式(2))和 Temkin 吸附等温模型(方程式(3))拟合土壤对磷的等温吸附过程; 采用准二级反应动力学模型(方程式(4))、准一级反应动力学模型(方程式(5))、一级反应动力学模型(方程式(6))、Elovich 动力学模型(方程式(7))、双速率常数模型(方程式(8))和颗粒内扩散模型(方程式(9))拟合土壤对磷的吸附动力学过程。

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K_F \quad (1)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

$$q_e = a + b \ln C_e \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kt \quad (5)$$

$$\ln q_t = a + kt \quad (6)$$

$$q_t = a + b \ln t \quad (7)$$

$$\ln q_t = a + k \ln t \quad (8)$$

$$q_t = c + kt^{1/2} \quad (9)$$

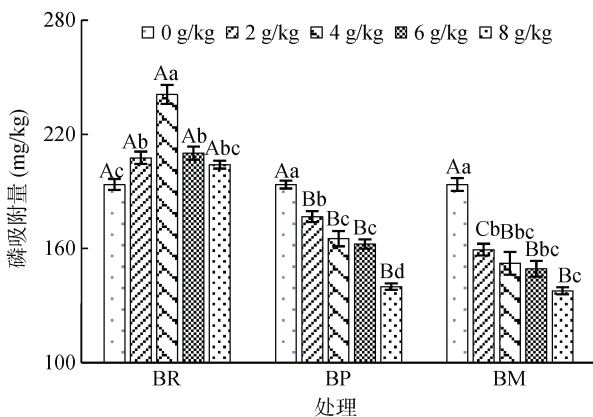
式中: C_e 为平衡时溶液中的磷浓度(mg/L); q_e 为平衡时土壤磷吸附量(mg/kg); q_t 为 t 时刻土壤磷吸附量(mg/kg); K_F 和 K_L 为吸附等温平衡常数; q_m 为饱和和吸附量(mg/kg); k 为吸附速率常数; a 、 b 、 c 和 n 为各方程中的常数; $q_m \cdot K_L$ 表示最大缓冲容量(mg/kg)。

1.4.3 数据分析 采用 Excel 2017 进行数据处理和绘图, 采用 SPSS19.0 软件对试验数据进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 生物质炭种类及添加量对棕壤磷吸附量的影响

3 种生物质炭在不同添加量条件下,对棕壤磷吸附量的影响如图 1 所示。磷素的初始浓度为 60 mg/L 条件下,棕壤的磷吸附量为 193.62 mg/kg。添加不同量的水稻秸秆生物质炭,均能提高棕壤的磷吸附能力,其中添加量为 4 g/kg 时,棕壤的磷吸附量最高,达到 241 mg/kg,超过对照棕壤吸附量的 20%。添加不同比例的玉米秸秆生物质炭和花生壳生物质炭,均降低棕壤的磷吸附能力,且随着生物质炭添加比例的增加,棕壤的磷吸附量下降,当生物质炭添加量为 8 g/kg 时,花生壳和玉米秸秆生物质炭可使棕壤磷吸附量下降 25% 以上。基于本试验结果,3 种生物质炭对棕壤磷吸附量影响不同,选用生物质炭的添加量为 4 g/kg,进一步研究生物质炭对棕壤磷吸附影响的详细机理。



(BR: 水稻秸秆生物质炭; BM: 玉米秸秆生物质炭; BP: 花生壳生物质炭。图中大写字母不同表示同一添加量不同生物质炭处理间差异达 $P < 0.05$ 显著水平,小写字母不同表示同一生物质炭处理不同添加量间差异达 $P < 0.05$ 显著水平。下同)

图 1 不同来源生物质炭和添加量下土壤对磷的吸附量
Fig. 1 Phosphorus adsorption of brown soil under different types and amounts of biochars

2.2 不同生物质炭对棕壤磷吸附等温线的影响

添加不同生物质炭条件下,棕壤的磷吸附等温线如图 2 所示。总体上,各处理吸附等温线的变化趋势相同,在磷浓度较低(< 20 mg/L)条件下,土壤磷吸附量几乎以线性比例增加,随着磷浓度增加,吸附量增加越来越慢,当磷浓度超过 240 mg/L 时,土壤磷吸附量增加非常缓慢,趋于饱和。添加不同生物质炭条件下,棕壤磷吸附量差异很大。水稻生物质炭使棕壤磷吸附量显著增加,当磷浓度为 300 mg/L 时,棕壤磷吸附量增加 27%;同样条件下,花生壳生物质炭使

棕壤磷吸附量下降 8%,玉米秸秆生物质炭使棕壤磷吸附量下降 19%。

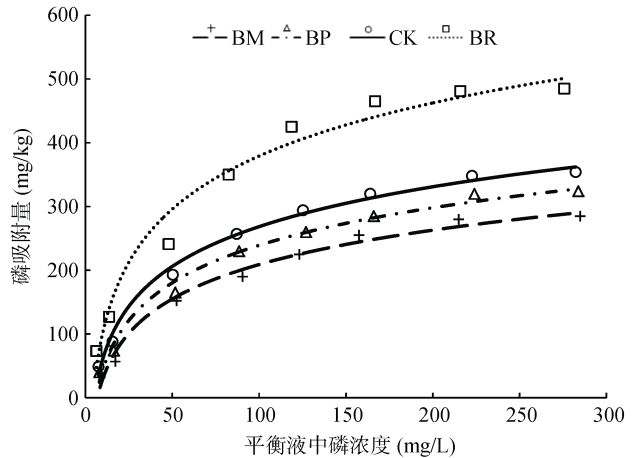


图 2 生物质炭对棕壤磷吸附等温线的影响
Fig. 2 Effects of biochars on soil phosphorus adsorption isotherm

为进一步研究不同生物质炭对棕壤磷吸附的影响规律,采用 Freundlich、Langmuir 和 Temkin 吸附等温方程拟合了平衡液磷浓度和土壤吸附量的关系(表 2、表 3)。

从表 2 可以看出,Langmuir 方程和 Freundlich 方程对棕壤磷吸附等温线拟合效果较好($R^2 > 0.96$),其中,Langmuir 方程拟合度最高($R^2 > 0.99$),而 Temkin 方程拟合效果最差($R^2 < 0.85$),不同生物质炭处理对同一拟合方程的拟合系数 R^2 的影响不大。以拟合效果较好的 Langmuir 方程和 Freundlich 方程的主要参数比较不同生物质炭处理对等温吸附过程的影响。从表 3 可以看出,水稻秸秆生物质炭使棕壤对磷的饱和和吸附量提高 20% 以上,最大缓冲容量增加 78%,吸附亲和力常数 K_L 和 K_F 分别提高 47% 和 68%, n 值和吸附热增加 7%,而花生壳生物质炭和玉米秸秆生物质炭则使上述参数相应下降。上述结果表明,水稻秸秆生物质炭可促进棕壤对磷素的吸附,提高土壤磷库,增强土壤和磷素之间的亲和力,降低了土壤磷素的淋失风险,而花生壳生物质炭和玉米秸秆生物质炭的作用则相反。

2.3 不同生物质炭对棕壤磷吸附动力学的影响

添加不同生物质炭条件下,棕壤的磷吸附动力学曲线如图 3 所示。各处理磷吸附动力学曲线变化趋势相似:在反应开始的 0.5 h,磷吸附量既达到平衡吸附量的 50% 以上;在反应的 2 h 内,棕壤对磷的吸附量几乎线性增加,而后速度减慢;4 h 时,磷吸附量达到平衡吸附量的 90% 以上;12 h 后吸附反应趋于平衡。不同生物质炭处理之间,在吸附速度和总吸

表 2 不同生物质炭处理下棕壤磷吸附等温方程及拟合系数
Table 2 Isothermal equations and fitting coefficients of brown soil under different biochars treatments

吸附等温方程	处理	方程式	R ²
Temkin 方程	CK	$q_e=1.0653\ln C_e + 106.19$	0.826 5
	BR	$q_e=1.5115\ln C_e + 149.3$	0.820 2
	BP	$q_e=1.0006\ln C_e + 87.283$	0.849 6
	BM	$q_e=0.9082\ln C_e + 72.864$	0.839 6
Freundlich 方程	CK	$\lg q_e=0.5543\lg C_e+1.2721$	0.968 0
	BR	$\lg q_e=0.5184\lg C_e+1.4985$	0.976 6
	BP	$\lg q_e=0.5938\lg C_e+1.1360$	0.971 1
	BM	$\lg q_e=0.6437\lg C_e+0.9731$	0.967 1
Langmuir 方程	CK	$\frac{1}{q_e} = 0.1372 \frac{1}{C_e} + 0.0023$	0.999 7
	BR	$\frac{1}{q_e} = 0.0755 \frac{1}{C_e} + 0.0019$	0.993 2
	BP	$\frac{1}{q_e} = 0.1807 \frac{1}{C_e} + 0.0024$	0.999 9
	BM	$\frac{1}{q_e} = 0.2444 \frac{1}{C_e} + 0.0025$	0.998 2

表 3 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合棕壤磷吸附参数
Table 3 Langmuir and Freundlich equations fit phosphorus adsorption parameters in brown soil

处理	Langmuir 方程参数			Freundlich 方程参数		
	q _m	K _L	最大缓冲容量	n	K _F	吸附热
CK	434.78 b	0.017 b	7.39 b	1.80 b	18.71 b	4.09 b
BR	526.32 a	0.025 a	13.16 a	1.93 a	31.51 a	4.38 a
BP	416.67 bc	0.013 c	5.53 bc	1.68 c	13.68 bc	3.81 c
BM	400.00 c	0.010 c	4.09 c	1.55 c	9.40 c	3.52 c

注：表中同列小写字母不同表示不同生物质炭处理间差异显著(P<0.05)。

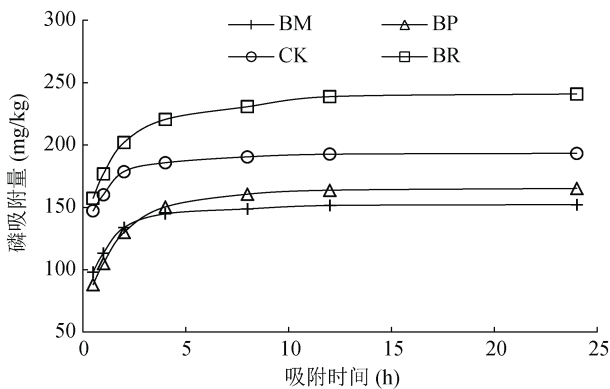


图 3 生物质炭对棕壤磷吸附动力学的影响

Fig. 3 Effects of biochars on phosphorus adsorption kinetics of brown soil

附量方面具有较大差异：以单位时间内增加的附量表示平均反应速度，在反应 0.5 h 之内，不同处理反应速度的大小依次为 BR>CK>BP>BM；而在反应的 0.5 h 之后，以 0.5 h 的附量为起点，则任意时间段内的反应速度大小顺序基本为 BR>BP>BM>CK。在吸附反应的各个阶段，水稻秸秆生物质炭均使棕壤吸

附量增加，而花生壳生物质炭和玉米秸秆生物质炭则使棕壤磷附量下降。在吸附反应趋于平衡的 24 h 时，水稻秸秆生物质炭使棕壤磷附量提高 25%，而花生壳生物质炭和玉米秸秆生物质炭则使棕壤磷附量分别下降 15% 和 21%。

为了详细探讨生物质炭对棕壤磷吸附动力学的影响机理，采用多种吸附模型拟合试验数据，结果见表 4。以拟合系数 R²>0.9 作为参考标准，棕壤对磷的吸附可以采用多种动力学模型进行拟合：CK 和 BM 可以用准二级和准一级两种动力学模型进行描述，BP 可以用准二级、准一级和 Elovich 3 种动力学模型进行描述，BR 则可以用准二级、准一级、Elovich 和双速率常数 4 种动力学模型进行拟合，由此可见，生物质炭种类对棕壤吸附磷的动力学过程有不同影响。对于所有处理，不同模型拟合系数 R² 的大小顺序均为：准二级动力学>准一级动力学>Elovich 动力学>双速率常数>颗粒内扩散>一级动力学。因此，棕壤对磷的吸附最符合准二级动力学模型(R²>0.999)，其拟合的

平衡吸附量也更符合试验数据,最不符合一级动力学模型($R^2 < 0.6$)和颗粒内扩散模型($R^2 < 0.85$)。说明棕壤吸附

磷的限速步骤是化学反应过程,可能是磷素与吸附剂表面极性基团或带电粒子之间发生了电子交换。

表 4 添加不同生物质炭条件下棕壤对磷的吸附动力学模型参数
Table 4 Model parameters of phosphorus adsorption of brown soil under different biochars treatments

模型	参数	CK	BR	BP	BM
准二级动力学模型	$q_e(\text{mg/g})$	0.195 0 b	0.2455 a	0.169 7 bc	0.154 4 c
	k	27.806 1 a	9.317 0 b	10.595 8 b	2.180 3 c
	R^2	1.000 0	0.999 8	0.999 8	1.000 0
准一级动力学模型	$q_e(\text{mg/g})$	0.040 0 b	0.091 5 a	0.079 8 a	0.047 4 b
	k	3.219 8 a	2.391 9 b	2.527 9 b	3.048 1 a
	R^2	0.973 2	0.983 2	0.985 0	0.968 2
Elovich 动力学模型	a	0.162 5 a	0.176 6 a	0.107 0 b	0.115 9 b
	b	0.012 2 b	0.023 5 a	0.022 4 a	0.014 3 b
	R^2	0.884 6	0.950 2	0.912 7	0.885 5
双速率常数模型	a	-1.821 0	-1.739 2	-2.254 8	-2.164 9
	k	0.070 8 c	0.117 8 b	0.179 1 a	0.113 5 b
	R^2	0.868 4	0.941 5	0.887 6	0.860 5
颗粒内扩散模型	c	0.155 4 a	0.160 4 a	0.092 9 b	0.107 6 b
	k	0.009 8 b	0.020 1 a	0.018 6 a	0.011 6 b
	R^2	0.675 7	0.807 6	0.731 6	0.675 5
一级动力学模型	b	-1.790 7	-1.698 0	-2.182 1	-2.115 4
	k	0.008 4 c	0.015 3 b	0.021 9 a	0.013 4 b
	R^2	0.454 2	0.584 0	0.487 1	0.441 7

注：表中同行小写字母不同表示不同生物质炭处理间差异显著($P < 0.05$)。

2.4 生物质炭种类及添加量对棕壤磷解吸能力的影响

生物质炭在不同添加量条件下,对棕壤磷解吸能力的影响如图 4 所示。3 种生物质炭均促进棕壤对磷的解吸,显著提高棕壤对磷的解吸率。不同生物质炭之间差异显著,在 2 g/kg 添加量条件下,花生壳生物质炭使棕壤对磷的解吸率提高 90% 以上,玉米秸秆生物质炭使之提高 70% 以上,水稻秸秆生物质炭则

使之提高 50% 以上。生物质炭添加量增加,则棕壤对磷的解吸率进一步提高,当添加水稻秸秆生物质炭达 8 g/kg,花生壳生物质炭达 6 ~ 8 g/kg,玉米秸秆生物质炭达 4 ~ 8 g/kg 时,与同种生物质炭其他添加量之间存在显著差异。

3 讨论

3.1 生物质炭对土壤磷吸附解吸量的影响

为了实现粮食的稳产增产,近年来,在农业生产中长期大量使用磷肥,土壤对磷素的吸附和缓冲有利于磷素的固定,而土壤磷素的解吸则与磷素的生物利用密切相关。生物质炭来源不同,加工制作方法不同,其基本理化性质存在较大差异,比如表面积、孔体积、酸碱官能团、阳离子交换量和 pH 等,这些理化性质不仅直接影响其自身对磷的吸附解吸,而且通过与土壤胶体颗粒的相互作用,进而影响土壤对磷的吸附解吸特征^[18]。代银分等^[12]的研究表明,不同来源生物质炭对磷的吸附量大小依次为水葫芦、秸秆、竹子、松针和核桃壳,而生物质炭对磷的解吸总量由小到大依次为秸秆、核桃壳和竹子、松针、水葫芦,相比较而言,秸秆生物质炭更有利于吸附和固定磷素,减少

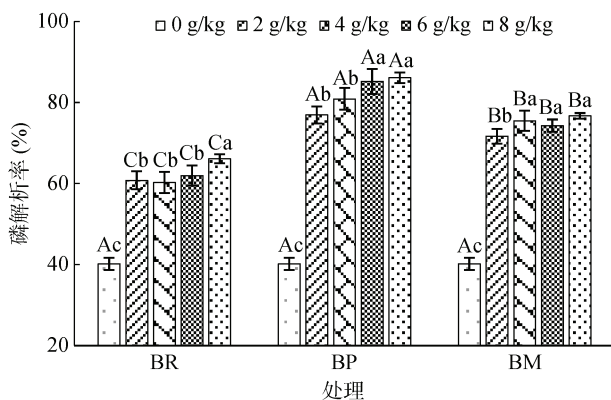


图 4 不同来源生物质炭和添加量下土壤磷的解吸率
Fig.4 Phosphorus desorption rates of brown soil under different types and amounts of biochars

磷素的释放和流失。水稻秸秆^[19]、玉米秸秆^[20]和花生壳^[21]随着炭化温度的提高,相应生物质炭的 pH 基本呈上升趋势,水稻秸秆在 400~600 °C 炭化时,生物质炭比表面积、平均孔径、微孔孔容较大。本研究采用 450 °C 制备生物质炭,获得的水稻秸秆生物质炭比表面积和 pH 均高于玉米秸秆生物质炭和花生壳生物质炭,比表面积大有利于吸附目标分子并与土壤颗粒相互作用,自身 pH 高低既影响与吸附目标分子的互作又影响土壤的酸碱度。在棕壤中添加不同生物质炭,水稻秸秆生物质炭处理棕壤对磷的吸附量远高于玉米秸秆生物质炭和花生壳生物质炭处理,而磷解吸率则低于后两者。可能是由于 3 种生物质炭的理化性质不同(表 1),它们与土壤相互作用,引起土壤理化性质发生不同的改变,导致土壤对磷的吸附解吸行为不同。生物质炭用量不同,对土壤磷吸附解吸的影响不同。本研究发现,添加 4 g/kg 的水稻秸秆生物质炭可使棕壤对磷的吸附量提高 20%,最大缓冲容量提高近 80%(图 1、表 3),棕壤对磷的解吸率提高 50% 以上(图 4)。这与代银分等^[12]的研究结果类似,当秸秆生物质炭添加量为 0.5% 时,山原红壤对磷的最大理论吸附量比对照提高 8% 以上,最大缓冲容量提高 2 倍以上,红壤对磷的解吸率提高 10% 左右。土壤类型不同,其基本理化性质不同,生物质炭对土壤的改良修复效果不同^[22]。生物质炭一般为碱性,可以提高和缓冲土壤 pH,因此,相对于碱性土壤,其对酸性和中性土壤的修复改良效果更为明显。才吉卓玛等^[16]的研究表明,生物质炭可以显著提高酸性红壤和水稻土的 pH,而对碱性土壤潮土和潮褐土的 pH 没有明显影响。本研究使用的土壤为 pH 6.06 的棕壤,水稻秸秆生物质炭、花生壳生物质炭和玉米秸秆生物质炭均显著提高土壤磷解吸率,这与已有研究结果相似,主要原因是碱性生物质炭能够提高酸性土壤的 pH,当生物质炭施加量增加时,生物质炭自身磷的解吸也可能是造成土壤磷解吸率增加的原因之一。

3.2 生物质炭对土壤磷吸附动力学的影响

在一定浓度的磷酸盐溶液条件下,土壤对磷的吸附量随时间动态变化的曲线即为土壤磷吸附动力学曲线。土壤磷吸附动力学曲线主要用来描述土壤吸附磷的速率快慢,通过不同的动力学模型对试验数据进行拟合,可以探讨土壤吸附磷的作用机理^[23]。本研究表明,棕壤及添加不同生物质炭条件下的棕壤,对磷的吸附均可以分为 3 个阶段(图 3):快速吸附(2 h 内)、缓慢吸附(2~24 h)和吸附平衡(24 h 之后),这与湿地土壤^[24]和花园土^[25]等已有研究结果相似,说明

生物质炭并没有改变棕壤吸附磷的动力学曲线的总体趋势。本研究发现对棕壤及其添加不同生物质炭条件下,磷吸附动力学模拟效果较好($R^2>0.86$)的模型有 4 种(表 4),按照 R^2 大小依次为:准二级动力学>准一级动力学>Elovich 动力学>双速率常数,颗粒内扩散和一级动力学模拟效果较差。这一结果与已有研究相似,使用 Elovich 动力学和双速率常数模型可以较好模拟花园土^[25]、黄土^[26]对磷的吸附动力学,使用准一级和准二级动力学模型可以很好模拟水稻土及其添加水稻秸秆生物质炭条件下^[27]土壤对磷的吸附动力学。准一级动力学方程是假定磷从溶液中到达吸附剂表面是受到扩散步骤所控制,与吸附剂是一种物理结合,吸附剂表面只有一种结合位点。而准二级动力学方程则是假定磷与吸附剂之间既有物理结合位点,也有化学结合位点,准二级动力学模型模拟棕壤磷吸附动力学的效果最好($R^2>0.99$),说明磷与棕壤之间的相互作用是受到化学反应所控制,而不是受磷的传输过程与物理吸附所控制。Elovich 动力学和双速率常数模型则反映了磷与土壤的吸附反应的复杂性和非均质性,磷与土壤的吸附包括一系列复杂反应机制,包括磷在液固界面的扩散、表面活化与去活化过程等。棕壤对磷的吸附动力学不能用颗粒内扩散和一级动力学进行模拟,也说明了土壤对磷的吸附是一个非均一的复杂反应,不是简单的物理扩散或一级反应过程。在棕壤中添加不同生物质炭,对同一个动力学方程的拟合系数或常数有较大影响(表 4),比如水稻秸秆生物质炭提高了准二级动力学方程中的平衡吸附量而降低了其速率常数,提高 Elovich 动力学和双速率常数模型的拟合系数达 0.94 以上,说明生物质炭与棕壤相互作用,影响了棕壤吸附磷的动力学机制。

3.3 生物质炭对土壤磷吸附等温线的影响

在恒定温度下,当土壤对磷的吸附达到平衡时,土壤对磷的吸附量与溶液中磷浓度的关系曲线,即为土壤磷吸附等温线。土壤磷吸附等温线一般采用物理方程进行拟合,相比于不同化学试剂提取土壤有效磷时的巨大差异,物理方程中的常数在一定程度上更能反映土壤对磷的贮存和供应能力,反映土壤磷的生物有效性^[28]。本研究表明,棕壤及添加不同活性炭的棕壤,其对磷的吸附等温线均可用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程进行拟合,而且 Langmuir 方程拟合的拟合系数更大,拟合效果更好,这与水稻秸秆、玉米秸秆等不同来源生物质炭^[29]和黄土、湿地土壤、菜园土等不同类型土壤对磷的吸附等温线拟合效果

相同^[24-26]。

Freundlich 方程一般用于描述基质对于吸附分子的非均一多分子层物理吸附^[30], 常数 n 反映了基质对吸附分子的吸附强度, 本研究表明, 棕壤及其添加不同生物质炭条件下, $1 < n < 2$, 表明棕壤对磷素的吸附强度较大, 磷素易于被土壤所吸附, 这与已有研究相似^[23-24]。水稻秸秆生物质炭使 n 值和吸附热增加, 表明水稻秸秆生物质炭使棕壤更容易吸附磷, 而玉米秸秆和花生壳生物质炭导致 n 值和吸附热下降, 不利于棕壤吸附磷。常数 K_F 反映基质对吸附分子的吸附能力, 水稻秸秆生物质炭使 K_F 增加, 提高了棕壤对磷素的吸附能力, 玉米秸秆和花生壳生物质炭则使 K_F 减小, 抑制了棕壤对磷素的吸附。不同秸秆生物质炭对棕壤磷吸附 Freundlich 方程中常数的影响差异, 可能与生物质炭本身的结构和理化性质有关。

Langmuir 方程一般用于描述基质对于吸附分子的理想均一单分子层化学吸附^[30], 常数 q_m 代表基质对吸附分子的饱和吸附量。在本试验中, q_m 代表土壤对磷的饱和吸附量, 反映了土壤胶体颗粒表面对磷的化学吸附位点的多少, q_m 越大, 表示土壤吸附磷的化学位点越多, 土壤能够吸附磷的总量越大, 代表了土壤磷库总容量。从表 3 可以看出, 水稻秸秆生物质炭使土壤 q_m 显著增加 20% 以上, 提高了棕壤磷库总容量。而添加花生壳生物质炭和玉米秸秆生物质炭, 则使 q_m 值降低, 导致棕壤磷库总容量下降。常数 K_L 反映基质对吸附分子的亲和力大小, 当 $K_L > 0$ 时, 表明基质对吸附分子的吸附反应是在常温下自发进行的, K_L 值越大, 则基质对吸附分子的亲和力越强。在本试验中, K_L 代表土壤对磷的吸附亲和力常数, 反映了土壤胶体颗粒与各种分子形式的磷素分子之间亲和力的大小, K_L 值越大, 表明土壤对磷的吸附反应发生的能级越高, 吸附的程度越强, 生成物则越稳定, 磷流失的风险则下降。本试验 K_L 值为 0.010 ~ 0.025, 说明各处理的吸附反应在常温下均能自发进行, 水稻秸秆生物质炭使棕壤 K_L 值提高 47%, 显著增强了棕壤和磷素之间的亲和力, 降低了磷素流失风险, 而花生壳生物质炭和玉米秸秆生物质炭则使 K_L 值显著降低, 减弱了棕壤和磷素之间的亲和力, 增加了磷素流失风险。 $q_m \cdot K_L$ 综合反映了基质对吸附分子的吸附容量和吸附强度, 代表基质对吸附分子的缓冲能力。在本试验中, $q_m \cdot K_L$ 代表土壤对磷素的最大缓冲容量, 其值越大, 表示土壤对磷素的缓冲能力越强。从表 3 可以看出, 水稻秸秆生物质炭可使棕壤对磷素的缓冲能力提高 78%, 而玉米秸秆生物质炭和

花生壳生物质炭则降低了棕壤对磷素的缓冲能力。因此, 在农业生产上, 水稻秸秆生物质炭可以提高磷肥的利用率, 降低磷素的损失率, 降低水环境总磷污染。

4 结论

1) 棕壤对磷的吸附动力学曲线可以分为快速吸附、缓慢吸附和吸附平衡 3 个阶段, 添加水稻秸秆生物质炭、花生壳生物质炭和玉米秸秆生物质炭, 棕壤吸附磷的动力学曲线总体趋势没有改变。棕壤及其添加不同生物质炭条件下, 土壤对磷的吸附动力学曲线均可以用 4 个方程进行拟合, 按照拟合系数 R^2 的大小排序如下: 准二级动力学 > 准一级动力学 > Elovich 动力学 > 双速率常数模型, 不同种类生物质炭对不同动力学方程的拟合系数或常数有较大影响。

2) 棕壤及添加不同生物质炭的棕壤, 其对磷的吸附等温线均可用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程进行拟合, 而且 Langmuir 方程拟合的拟合系数更大, 拟合效果更好, 预测的饱和吸附量与试验值非常接近。水稻秸秆生物质炭使 Langmuir 方程中亲和力系数 K_L 提高 47%, 显著增强了棕壤和磷素之间的亲和力, 最大缓冲容量提高 78%, 增强了棕壤对磷素的缓冲能力, 降低了磷素流失风险。而花生壳生物质炭和玉米秸秆生物质炭则降低了棕壤对磷素的亲和力和缓冲容量。

3) 水稻秸秆生物质炭提高了棕壤对磷素的吸附量, 并以 4 g/kg 添加量时磷吸附量最大。花生壳生物质炭和玉米秸秆生物质炭则降低了棕壤对磷素的吸附量, 在 0 ~ 8 g/kg 添加量范围内, 随添加量增多, 磷吸附量降低。3 种生物质炭均显著提高棕壤磷素的解吸率, 并随着生物质炭添加量增加, 棕壤磷素解吸率呈上升趋势。

参考文献:

- [1] Roberts T L, Johnston A E. Phosphorus use efficiency and management in agriculture[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2015, 105: 275-281.
- [2] 崔键, 杜易, 丁程成, 等. 中国湖泊水体磷的赋存形态及污染治理措施进展[J]. 生态环境学报, 2022, 31(3): 621-633.
- [3] Zhou Y W, Qin S Y, Verma S, et al. Production and beneficial impact of biochar for environmental application: A comprehensive review[J]. Bioresource Technology, 2021, 337: 125451.
- [4] 谢祖彬, 刘琦, 许燕萍, 等. 生物炭研究进展及其研究方向[J]. 土壤, 2011, 43(6): 857-861.
- [5] Joseph S, Cowie A L, Van Zwieten L, et al. How biochar works, and when it doesn't: A review of mechanisms

- controlling soil and plant responses to biochar[J]. *GCB Bioenergy*, 2021, 13(11): 1731–1764.
- [6] Li H X, Li Y X, Xu Y, et al. Biochar phosphorus fertilizer effects on soil phosphorus availability[J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125471.
- [7] 王秋君, 徐丽萍, 郭德杰, 等. 设施土壤中连续施用生物炭对土壤磷形态及吸附与释放特性的影响[J]. *中国农学通报*, 2021, 37(11): 114–121.
- [8] 黄超, 刘丽君, 章明奎. 生物质炭对红壤性质和黑麦草生长的影响[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2011, 37(4): 439–445.
- [9] 白玉超, 朱婧, 王宗抗, 等. 利用稻壳炭提高复合肥料在土壤中的磷素有效性[J]. *植物营养与肥料学报*, 2022, 28(4): 664–674.
- [10] 包立, 刘惠见, 邓洪, 等. 玉米秸秆生物炭对滇池流域大棚土壤磷素利用和小白菜生长的影响[J]. *土壤学报*, 2018, 55(4): 815–824.
- [11] 田福, 聂金锐, 周子渝, 等. 生物炭与化肥减量配施对玉米干物质、产量及氮、磷、钾积累转运的影响[J]. *玉米科学*, 2021, 29(5): 158–165.
- [12] 代银分, 李永梅, 范茂攀, 等. 不同原料生物炭对磷的吸附-解吸能力及其对土壤磷吸附解析的影响[J]. *山西农业大学学报(自然科学版)*, 2016, 36(5): 345–351.
- [13] 张睿, 王童语, 王道中, 等. 秸秆生物炭对砂姜黑土有机磷组分含量的影响[J]. *安徽农业大学学报*, 2022, 49(3): 454–461.
- [14] 李仁英, 吴洪生, 黄利东, 等. 不同来源生物炭对土壤磷吸附解吸的影响[J]. *土壤通报*, 2017, 48(6): 1398–1403.
- [15] 尹俊慧, 李小英. 不同类型生物炭混施对土壤磷素淋失的影响试验研究[J]. *中国农学通报*, 2019, 35(6): 32–36.
- [16] 才吉卓玛, 翟丽梅, 习斌, 等. 生物炭对不同类型土壤中 Olsen-P 和 CaCl₂-P 的影响[J]. *土壤通报*, 2014, 45(1): 163–168.
- [17] 周丽丽, 李婧楠, 米彩虹, 等. 秸秆生物炭输入对冻融期棕壤磷有效性的影响[J]. *土壤学报*, 2017, 54(1): 171–179.
- [18] Chintala R, Schumacher T E, McDonald L M, et al. Phosphorus sorption and availability from biochars and soil/biochar mixtures[J]. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 2014, 42(5): 626–634.
- [19] 徐亮, 王豹祥, 汪健, 等. 不同热解温度制备的水稻秸秆生物炭理化特性分析[J]. *土壤通报*, 2020, 51(1): 136–143.
- [20] 张璐, 贾丽, 陆文龙, 等. 不同碳化温度下玉米秸秆生物炭的结构性质及其对氮磷的吸附特性[J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2015, 53(4): 802–808.
- [21] 耿娜, 康锡瑞, 颜晓晓, 等. 酸化棕壤施用生物炭对油菜生长及土壤性状的影响[J]. *土壤通报*, 2022, 53(3): 648–658.
- [22] Xu G, Sun J N, Shao H B, et al. Biochar had effects on phosphorus sorption and desorption in three soils with differing acidity[J]. *Ecological Engineering*, 2014, 62: 54–60.
- [23] Shin H, Tiwari D, Kim D J. Phosphate adsorption/desorption kinetics and P bioavailability of Mg-biochar from ground coffee waste[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101484.
- [24] 聂发辉, 李娟花, 刘占孟. 鄱阳湖湿地土壤对磷的吸附性能的研究[J]. *环境污染与防治*, 2014, 36(4): 27–32.
- [25] 肖其亮, 熊丽萍, 彭华, 等. 不同基质组合对氮磷吸附能力的研究[J]. *环境科学研究*, 2022, 35(5): 1277–1287.
- [26] 吴浩, 江成, 桂双林, 等. 基于磷酸根吸附特性的湿地基质性能[J]. *能源研究与管理*, 2022, 14(2): 42–48.
- [27] 张朴, 李仁英, 吴洪生, 等. 水稻秸秆生物质炭对土壤磷吸附影响的研究[J]. *土壤*, 2018, 50(2): 264–269.
- [28] Zhao D, Qiu S K, Li M M, et al. Modified biochar improves the storage capacity and adsorption affinity of organic phosphorus in soil[J]. *Environmental Research*, 2022, 205: 112455.
- [29] 连神海, 张树楠, 刘锋, 等. 不同生物炭对磷的吸附特征及其影响因素[J]. *环境科学*, 2022, 43(7): 3692–3698.
- [30] 王琼, 展晓莹, 张淑香, 等. 长期不同施肥处理黑土磷的吸附-解吸特征及对土壤性质的响应[J]. *中国农业科学*, 2019, 52(21): 3866–3877.