

doi: 10.16104/j.issn.1673-1891.2023.03.014

外源有机酸协同生物炭对土壤微量元素的影响

徐秋月^{1,2}, 王小治²

(1.中共定远县委党校,安徽 滁州 233200;2.扬州大学环境科学与工程学院,江苏 扬州 225000)

摘要:为未来改善生物炭和有机酸共存的土壤营养状况提供参考依据,有必要探究生物炭和有机酸共存对土壤中微量元素的影响。以玉米秸秆为原材料制备生物炭,采集不同深度的黄棕壤,选择柠檬酸和苹果酸这 2 种酸进行试验,除对照外共设置 8 个不同处理方式,分别是不施加或施加生物炭的表土加柠檬酸处理、不施加或施加生物炭的表土加苹果酸处理、不施加或施加生物炭的底土加柠檬酸处理和不施加或施加生物炭的底土加苹果酸处理。结果表明:(1)与对照组相比,施加 2 种有机酸增加了土壤中的铁和锰的溶出,且柠檬酸处理的土壤溶液中的铁和锰含量高于苹果酸处理;(2)由于底土和表土存在理化性质的差异,影响了铁和锰的溶出量,底土溶液锰的溶出量高达 0.34 mmol/L,而表土溶液铁的溶出量高达 0.7 mmol/L;(3)2% 的生物炭没有完全阻碍两种有机酸对微量元素的溶出。结论:有机酸可以活化土壤中的铁和锰,其活化效果与有机酸种类、浓度、金属、土壤酸碱度有关,且生物炭的施加对阻碍有机酸活化土壤中微量元素的能力有限。

关键词:有机酸;柠檬酸;苹果酸;生物炭;微量元素

中图分类号:S153.6 文献标志码:A 文章编号:1673-1891(2023)03-0077-05

Effects of Exogenous Organic Acids Synergistic Biochar on Soil Microelement

XU Qiuyue^{1,2}, WANG Xiaozhi²

(1. Party School of Dingyuan County CPC Committee, Chuzhou, Anhui 233200, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225000, China)

Abstract: This paper aims to explore the effect of coexistence of biochar and organic acids on soil microelement, and to provide a reference for improving the soil nutrition with the coexistence of biochar and organic acid in the future. Biochar was prepared from corn stalks, yellow-brown soils at different depths were collected, citric acid and malic acid were selected for experiment, and a total of 8 different treatments were set up, including the topsoil without or with the application of biochar plus citric acid treatment, the topsoil without or with the application of biochar plus malic acid treatment, the subsoil without or with the application of biochar plus citric acid treatment, and the subsoil without or with the application of biochar plus malic acid treatment. The results showed that: (1) Compared with the control group, the application of two organic acids increased the dissolution of Fe and Mn in soil, and the Fe and Mn content in citric acid treated soil solution was higher than that in malic acid treatment. (2) Due to the difference in the physical and chemical properties between the subsoil and the topsoil, the dissolution of Fe and Mn was affected, and the dissolution of Mn in the subsoil solution was higher, up to 0.34 mmol/L, while the dissolution of Fe in the topsoil solution was higher, up to 0.7 mmol/L; (3) 2% of biochar did not completely inhibit the dissolution of microelements by two organic acids. The conclusions indicate that organic acids can activate Fe and Mn in soil, and their activation effects are related to the type and concentration of organic acids metals and pH of soil. The application of biochar has limited ability to inhibit the activation of microelement in soil by organic acids.

Keywords: organic acid; citric acid; malic acid; biochar; microelement

0 引言

微量元素对于植物的生长必不可少,能促进各

种代谢反应,增强光合作用,有利于植物健康生长^[1]。目前常见的植物必需微量元素有铁、锰、铜、锌等^[2]。研究发现缺铁会引起叶片白化;缺锰会导

收稿日期:2023-03-31

作者简介:徐秋月(1997—),女,安徽天长人,硕士,主要研究方向:农业水土环境,e-mail:1620423603@qq.com。

致叶片出现斑点,果实减产;缺铜严重会导致叶片脱落;缺锌影响生长素的代谢,引起植株矮小^[3-4]。因此,为了植物健康生长,研究土壤微量元素具有重要意义。生物炭是将生物质在一定温度和限氧的条件下,热解得到的一种稳定性较高、官能团丰富、呈碱性的碳材料^[5-6]。由于这些性质,它对金属具有较强的吸附能力,常被用于土壤改良^[7-8]。研究人员通过水溶液试验测定吸附前后一些指标,研究生物炭吸附重金属背后的机制^[9-10]。植物根系分泌、有机残体分解和微生物的合成等都是土壤有机酸的来源^[11],有机酸酸化以及络合等作用会改变金属的形态,提高金属的生物有效性^[12]。冠乐勇等^[13]研究发现向土壤施加甲酸和苹果酸,对Cu、Mn、Zn、Pb有较强的释放能力。曹坤坤等^[14]发现低分子有机酸对土壤中金属具有一定的浸提效果。前人研究多是生物炭或者有机酸单独存在对土壤金属的影响,对于大田和盆栽试验,生物炭和低分子量有

机酸经常是共存的,且生物炭和土壤会存在一定的自然老化,因此有机酸与生物炭共存对土壤微量元素的影响有待探究。本研究通过矿物溶解试验探究:(1)生物炭和有机酸共存对土壤微量元素有效性的影响;(2)不同有机酸的差异效应;(3)微量元素之间的差异响应。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自扬州大学扬子津校区农学院试验田的表层土壤(0~15 cm)和底层土壤(30~60 cm),均为黄棕壤,其理化性质如表1所示。表层土壤容重为1.08 g/cm³,底层土壤容重为1.54 g/cm³;表层土壤最大田间持水量为51.32%,底层土壤最大田间持水量为29.25%。采用DTPA浸提法测定微量元素有效态,用元素分析仪测定土壤元素组成。土样过2 mm筛后添加无机营养液后风干备用。

表1 供试土壤的基本理化性质

| 土样 | N/% | C/% | pH | DTPA-Fe/ (mg·kg ⁻¹) | DTPA-Mn/ (mg·kg ⁻¹) | DTPA-Cu/ (mg·kg ⁻¹) | DTPA-Zn/ (mg·kg ⁻¹) |
|----|-----------|-----------|-----------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 表土 | 0.09±0.00 | 1.62±0.04 | 7.46±0.01 | 30.53±0.56 | 3.04±0.06 | 1.76±0.04 | 3.07±0.05 |
| 底土 | 0.03±0.00 | 1.01±0.01 | 8.11±0.02 | 15.91±2.50 | 5.78±1.12 | 1.50±0.13 | 0.67±0.07 |

生物炭原材料为玉米秸秆,将其置于通氮气的管式炉中煅烧,温度为500 °C,保温时间为2 h,待降温至室温即可获得玉米秸秆生物炭。

将土壤与生物炭以2%的比例混合,将其在通风处自然老化2周以上,最后得到2种混合土,分别命名为表土-2%和底土-2%。

1.2 试验方法

试验设有2种有机酸和2种土壤,2种酸分别是柠檬酸和苹果酸,柠檬酸的浓度为28.90 mmol/L,苹果酸的浓度为19.30 mmol/L。称取10 g土壤置于棕色避光塑料瓶中,分别加入50 mL水、柠檬酸和苹果酸溶液混匀,再加入1 mL氯仿,震荡1 h后,测定溶液的pH值和EC值,取上清液10 mL过滤得到滤液。试验持续3 d,第2、3和4次采样时间分别为试验的第24、48和72 h,以不添加生物炭的土壤-水的处理为对照。采用ICP-MS测定溶液中Fe²⁺和Mn²⁺的含量(Cu²⁺和Zn²⁺的含量低于检出限)。本实验中使用的化学试剂均为分析级,每份土样均加10 g。一式三份,试验设计如表2所示。

1.3 数据处理与分析

使用Excel 2016进行数据统计处理与制图等。使用SPSS 16.0进行平均值和标准差的计算。

2 结果与分析

2.1 有机酸对土壤溶液pH值的影响

土壤-水为对照,表土和底土溶液pH值分别为7.55和8.13。有机酸对土壤溶液pH值的影响如图1所示,与对照相比,在加酸震荡1 h后,溶液的pH值明显下降,尤其是柠檬酸处理。随着反应时间的延长,pH值逐渐升高,48 h后趋于平衡。施加生物炭对土壤溶液的pH值影响不大,但不同类型的土壤对溶液pH值有影响;除了施加柠檬酸反应1 h外,底土溶液的pH值高于表土溶液。

2.2 有机酸对土壤EC值的影响

土壤-水为对照,表土和底土溶液的EC值分别为276.67和281.33。有机酸对土壤EC值的影响如图2所示,与对照相比,在加酸震荡1 h后,溶液的EC值明显升高。反应24 h后,柠檬酸处理的EC值急剧下降,48 h后趋于平衡。反应72 h内苹果酸处

表 2 试验设计

| 处理 | 生物炭/g | 柠檬酸/mL | 苹果酸/mL |
|-----------|-------|--------|--------|
| 表土-0%-柠檬酸 | - | 50 | - |
| 表土-0%-苹果酸 | - | - | 50 |
| 底土-0%-柠檬酸 | - | 50 | - |
| 底土-0%-苹果酸 | - | - | 50 |
| 表土-2%-柠檬酸 | 0.2 | 50 | - |
| 表土-2%-苹果酸 | 0.2 | - | 50 |
| 底土-2%-柠檬酸 | 0.2 | 50 | - |
| 底土-2%-苹果酸 | 0.2 | - | 50 |

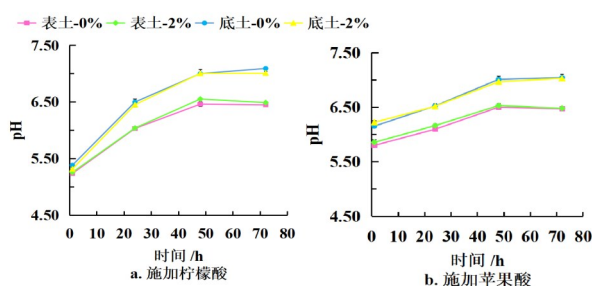


图 1 不同反应时间下的土壤溶液 pH 值

理的 EC 值先下降再升高再下降。对比发现,在反应 1 h 时柠檬酸处理的 EC 值高于苹果酸处理;施加生物炭后土壤溶液的 EC 值增加,尤其苹果酸处理更明显。

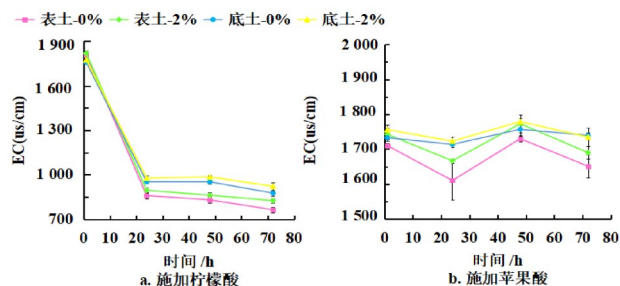


图 2 不同反应时间下的土壤溶液 EC 值

2.3 有机酸对土壤全铁含量的影响

土壤-水为对照,2种土壤溶液中 Fe 的含量未检测出,有机酸对土壤全铁含量的影响如图 3 所示,与对照相比,在加酸震荡 1 h 后,溶液的全铁含量明显增加,尤其是柠檬酸处理。随着反应时间的延长,全铁含量逐渐下降。对比发现,施加生物炭对土壤溶液的 pH 值影响不大,但对不同类型的土壤有影响,表土溶液的全铁含量高于底土溶液,并且柠檬酸处理的土壤溶液中全铁含量要高于苹果酸

处理。

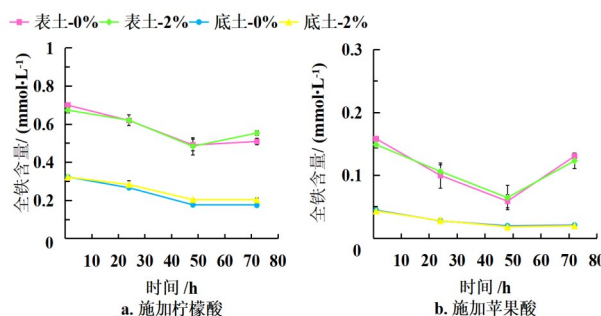


图 3 不同反应时间下的土壤溶液全铁含量

2.4 有机酸对土壤全锰含量的影响

土壤-水为对照,2种土壤溶液中 Mn 的含量未检测出,有机酸对土壤全锰含量的影响如图 4 所示,与对照相比,在加酸震荡 1 h 后,溶液的全锰含量明显增加,尤其是柠檬酸处理。随着反应时间的延长,柠檬酸处理的土壤溶液中全锰含量逐渐下降,苹果酸处理则先增加后平衡。对比发现,施加生物炭对土壤溶液的全锰含量影响不大,但对不同类型的土壤有影响,底土溶液的全锰含量高于表土溶液,并且柠檬酸处理的土壤溶液中全锰含量要高于苹果酸处理。

3 讨论与结论

柠檬酸和苹果酸属于低分子量有机酸,具有羧基和羟基,因此会降低土壤溶液的 pH 值,而柠檬酸的酸性要更强^[15-16],且本研究添加柠檬酸的浓度也更大,所以反应 1 h 后柠檬酸处理的 pH 值更低。在实验过程中,由于土壤中含有各种矿物,与有机酸发生酸中和,不断消耗 H⁺,溶液的 pH 值逐渐增加后趋于平衡,并且柠檬酸处理在 1 h 到 24 h,其溶液的

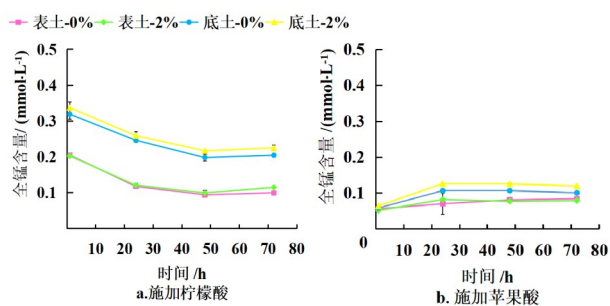


图 4 不同反应时间下的土壤溶液全锰含量

pH 值急剧增加,说明柠檬酸处理的酸中和要更快。由表 1 可知,底土的 pH 值要高于表土,因此在反应过程中底土的 pH 值要高一些。

有机酸的羟基和羧基能释放出氢离子,提高溶液酸度促进矿物溶解;其次有机酸能与金属形成络合物,促进矿物溶解^[17-18]。反应 1 h 时柠檬酸处理的 EC 值要更高,这可能是因为此时溶液中 H⁺、羧基和羟基数目更多,影响了矿物溶解的能力。从 1 h 到 24 h, EC 值下降,这主要是因为溶液的 pH 值升高,产生不溶性沉淀^[19-20]。当生物炭施加到土壤溶液中,可溶性矿物被释放出来,从而会增加溶液的 EC 值。

同肖艳等结果相似^[21],有机酸能够活化土壤中的铁锰。有研究指出^[22],低分子量有机酸活化微量元素的机制主要有:(1)有机酸具有羧基和羟基,能与金属形成稳定的络合物,促进难溶矿物溶解,释放金属离子,由于柠檬酸比苹果酸多一个羧基,则其活化能力要强些^[23-24]。2)有机酸的添加使土壤溶

液的 pH 值明显降低,提高了金属的有效性^[25]。3) 有机酸作为微生物的碳源,增强了微生物的活动,影响氧化还原电位,使得 Fe、Mn 还原^[26-27]。pH 值是影响金属形态的重要因素,表土溶液中的全铁含量高于底土,可能是因为底土溶液的 pH 值高于表土,土壤对金属的亲合力不同,影响了金属的解吸^[28]。底土溶液的全锰含量高是因为底土的锰含量本身就高。有机酸对 2 种土壤的锌和铜没有活化作用,可能是由于土壤自然老化过程中促进了金属从中专性吸附态向残渣态和铁锰氧化态转化,同时生物炭的老化促进对金属的吸附,并且铜对有机质具有较强的亲合力,铜可能与土壤腐殖质紧密结合^[29-31],更加稳定,因此需要络合能力更强的有机酸和更长的时间去分离部分强结合的金属。本研究施加生物炭对有机酸活化微量元素没有完全阻碍,可能是因为土壤溶液的 pH 值低于生物炭的零电荷点,导致生物炭表面带正电,吸附金属的能力降低,也有研究发现生物炭能溶解金属^[32]。

4 结论

2 种有机酸的施加,显著降低了土壤的 pH 值,增加了土壤的 EC;柠檬酸和苹果酸活化了土壤中铁和锰,增加了溶液中铁锰的浓度,其活化效果与有机酸种类、浓度、金属类型、土壤酸碱度有关,而生物炭 2% 的施加量并没有完全阻碍有机酸活化土壤中的微量元素,生物炭的施加对阻碍有机酸驱动土壤中 Fe 和 Mn 的释放有限。

参考文献:

- [1] 李泓池,张洁,蔡传涛.微量元素铜锰配施对密花豆生长、光合和生物量的影响[J].热带农业科学,2022,42(6):17-22.
- [2] 王雪梅,闫帮国,王梓丞等.不同土壤和微量元素对车桑子幼苗生长的影响[J/OL].热带亚热带植物学报:1-9[2023-10-10].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/44.1374.Q.20221012.1503.004.html>.
- [3] 马琦琦,李丽君,王斌,等.微肥对植物生长作用及施用技术的研究进展[J].安徽农业科学,2022,50(13):4-6.
- [4] 程礼泽.微量元素营养对山核桃生长和产量的影响[D].杭州:浙江农林大学,2015.
- [5] DINH V P, NGUYEN D K, LUU T T, et al. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by pomelo fruit peel-derived biochar. Materials Chemistry and Physics, 2022, 285: 126105.
- [6] LIU L H, YUE T T, LIU R, et al. Efficient absorptive removal of Cd(II) in aqueous solution by biochar derived from sewage sludge and calcium sulfate[J]. Bioresource Technology, 2021, 336: 125333.
- [7] LV G F, YANG T, CHEN Y H, et al. Biochar-based fertilizer enhanced Cd immobilization and soil quality in soil-rice system [J]. Ecological Engineering, 2021, 171: 106396.
- [8] LIU M X, HOU R J, FU Q, et al. Long-term immobilization of cadmium and lead with biochar in frozen-thawed soils of farmland in China[J]. Environmental Pollution, 2022, 313: 120143.
- [9] 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.
- [10] LIU L Q, HUANG Y J, ZHANG S P, et al. Adsorption characteristics and mechanism of Pb(II) by agricultural waste-derived biochars produced from a pilot-scale pyrolysis system[J]. Waste Management, 2019, 100: 287-295.

- [11] 方治国,谢俊婷,杨青等.低分子有机酸强化植物修复重金属污染土壤的作用与机制[J].环境科学,2022,43(10):4669-4678.DOI:10.13227/j.hjlx.202201062.
- [12] 陈燊,洪涌,何小三,等.镉胁迫下紫苏低分子量有机酸及镉含量变化[J].福建农林大学学报(自然科学版),2018,47(5):593-599.
- [13] 寇乐勇,赵宽,操璟璟,等.低分子量有机酸提取土壤中部分重金属的拟合模型研究[J].环境科学学报,2019,39(7):2260-2268.
- [14] 曹坤坤,孙焱,王孟,等.不同有机酸对2种污染土壤Cd和Zn的浸提效果[J].长江大学学报(自科版),2017,14(22):49-53.
- [15] WANG X, LI Q, HU H, et al. Dissolution of kaolinite induced by citric, oxalic, and malic acids[J]. Colloid and Interface Science, 2005, 290(2): 481-488.
- [16] STROBEL B W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review [J]. Geoderma, 2001, 99(3-4): 169-198.
- [17] GOYNE K. W, BRANTLEY S L, CHOROVER J. Effects of organic acids and dissolved oxygen on apatite and chalcopyrite dissolution: Implications for using elements as organomarkers and oxymarkers [J]. Chemical Geology, 2006, 234: 28-45.
- [18] KONONOVA M M, ALEKSANDROVA I V, Titova N A. Decomposition of silicates by organic substances in the soil [J]. Soviet Soil Science, 1964: 1005-1014.
- [19] SPIRO T G, PAPE L, SALTMAN P. Hydrolytic polymerization of ferric citrate. I. Chemistry of the polymer[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 89(22): 5555-5559.
- [20] CHANG C A, WU B H, BU Y K. Macrocyclic lanthanide complexes as artificial nucleases and ribonucleases: effects of pH, metal ionic radii, number of coordinated water molecules, charge, and concentrations of the metal complexes [J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44(19): 6646-6654.
- [21] 肖艳,张怀文,王克武,等.柠檬酸对土壤养分的活化及对作物吸收Fe、P的影响[J].生态环境,2004(4):638-640.
- [22] 陆文龙,曹一平,张福锁.根分泌的有机酸对土壤磷和微量元素的活化作用[J].应用生态学报,1999(3):124-127.
- [23] INABA S, TAKENAKA C. Effects of dissolved organic matter on toxicity and bioavailability of copper for lettuce sprouts [J]. Environment International, 2005, 31(4): 603-608.
- [24] GAO Y, REN L, LING W, et al. Desorption of phenanthrene and pyrene in soils by root exudates [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(4): 1159-1165.
- [25] DINKELAKER B, RMHELD V, MARSCHNER H. Citric acid excretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus albus* L.) [J]. Plant Cell Environment, 2010, 12(3): 285-292.
- [26] DINKELAKER B, HENGELER C, MARSCHNER H. Distribution and Function of Proteoid Roots and other Root Clusters [J]. Botanica Acta, 2015, 108(3): 183-200.
- [27] GARDNER W K, BARBER D A, PARBERY D G. The acquisition of phosphorus by *Lupinus albus* L. III. The probable mechanism by which phosphorus movement in the soil/root interface is enhanced [J]. Plant and Soil, 1983, 70: 107-124.
- [28] NAIDU R, KOOKANA R S, SUMNER M E, et al. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review [J]. Environmental Quality, 1997, 26: 602-617.
- [29] 李奇.老化过程中土壤组分互作对外源铜和铅形态分布的影响[D].武汉:华中农业大学,2019.
- [30] SAMUEL ACHOR, CHARALAMBOS ARAVIS, NATALIE HEANEY, et al. Response of organic acid-mobilized heavy metals in soils to biochar application [J]. Geoderma, 2020, 378: 114628.
- [31] YANG X D, WANG L W, GUO J M, et al. Aging features of metal(loid)s in biochar-amended soil: effects of biochar type and aging method [J]. Science of the Total Environment, 2022, 815: 152922.
- [32] GRABER E R, TSECHANSKY L, LEW B, et al. Reducing capacity of water extracts of biochars and their solubilization of soil Mn and Fe [J]. European Journal of Soil Science, 2014, 65(1): 162-172.