

锰改性生物质炭对砷铅在大蒜中积累及土壤酶活性的影响

王瑞萍¹, 杨兴², 高玉蓉³, 陆扣萍¹, 何丽芝¹, 吴家森¹, 王海龙^{1,3}

(1. 浙江农林大学 环境与资源学院/碳中和学院, 浙江 杭州 311300; 2. 海南大学 生态与环境学院, 海南 海口 570228; 3. 佛山大学 环境与化学工程学院, 广东 佛山 528000)

摘要: 【目的】土壤重金属复合污染是当前农业生产活动中遇到的普遍问题之一。如何有效同步钝化土壤中的砷和铅已成为研究热点。【方法】以稻壳为原料制备原始生物质炭, 并通过高锰酸钾改性制得锰改性生物质炭。使用大蒜 *Allium sativum* 为指示植物, 进行盆栽试验, 以评估不同施用量 (10 和 30 g·kg⁻¹) 下原始生物质炭和锰改性生物质炭对土壤中砷和铅生物有效性及土壤酶活性的影响。【结果】施用各比例和种类的生物质炭显著提高了土壤有机质、速效钾和有效磷质量分数和 pH ($P < 0.05$), 同时降低了土壤碱解氮质量分数。锰改性生物质炭相比原始生物质炭的效果更为显著。施用 10 g·kg⁻¹ 锰改性生物质炭使土壤中有效态砷质量分数显著降低了 11.5%, 而 30 g·kg⁻¹ 锰改性生物质炭显著降低了土壤二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 可提取态的铅质量分数, 降低了 28.3% ($P < 0.05$)。相对照, 施用 10 g·kg⁻¹ 锰改性生物质炭使土壤中 β -N-乙酰氨基葡萄糖苷酶活性显著提高了 11.6%, 30 g·kg⁻¹ 锰改性生物质炭使土壤酸性磷酸酶和 β -葡萄糖苷酶活性分别显著提高了 9.8% 和 37.7% ($P < 0.05$)。同时, 锰改性生物质炭处理的大蒜植株中氮、磷、钾质量分数显著提高 ($P < 0.05$), 砷、铅质量分数显著降低 ($P < 0.05$)。【结论】锰改性生物质炭对提高土壤肥力和修复砷铅复合污染土壤表现出较大的潜力。图 8 表 1 参 52

关键词: 重金属; 生物质炭; 土壤修复; 生物有效性; 酶活性

中图分类号: S156 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2024)00-0001-13

Effects of manganese-modified biochar on accumulation of arsenic and lead in garlic and soil enzyme activity

WANG Ruiping¹, YANG Xing², GAO Yurong³, LU Kouping¹, HE Lizhi¹, WU Jiasen¹, WANG Hailong^{1,3}

(1. College of Environment and Resources/College of Carbon Neutrality, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China; 2. School of Ecology and Environment, Hainan University, Haikou 570228, Hainan, China; 3. School of Environmental and Chemical Engineering, Foshan University, Foshan 528000, Guangdong, China)

Abstract: [Objective] Soil heavy metal pollution is a common problem encountered in agricultural production activities, and how to effectively and synchronously passivate arsenic and lead in soil has become a research hotspot. [Method] Raw biochar was prepared from rice husks, and manganese-modified biochar was obtained through potassium permanganate. Pot experiments were conducted using garlic (*Allium sativum*) as an indicator plant to evaluate the effects of raw biochar and manganese-modified biochar at different application rates (10 and 30 g·kg⁻¹) on the bioavailability of arsenic and lead in soil and soil enzyme activities. [Result] The application of different proportions and types of biochar significantly increased the content and pH of soil organic matter, available potassium and available phosphorus ($P < 0.05$), while decreased the content of soil alkaline hydrolyzed nitrogen. The effect of manganese-modified biochar was more significant than that of

收稿日期: 2023-12-04; 修回日期: 2024-04-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22276031)

作者简介: 王瑞萍 (ORCID: 0009-0007-7001-1054), 从事农业废弃物资源化利用研究。E-mail: wangruiping1229@163.com。通信作者: 王海龙 (ORCID: 0000-0002-6107-5095), 教授, 博士, 从事生物质炭的环境功能和土壤修复研究。E-mail: hailong.wang@fosu.edu.cn

original biochar. The application of $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ manganese-modified biochar significantly reduced the content of available arsenic in soil by 11.5%, while $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ manganese-modified biochar significantly decreased the content of lead in the extractable state of diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA) in soil by 28.3%. Compared with the control, the application of $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ manganese-modified biochar increased the activities of β -N-acetylglucosamine glycase by 11.6%, and the application of $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ manganese-modified biochar significantly increased the activity of acid phosphatase and β -glucoglycase by 9.8% and 37.7%, respectively. Meanwhile, the contents of nitrogen, phosphorus and potassium in garlic plants treated with manganese-modified biochar significantly increased ($P < 0.05$), while the contents of arsenic and lead significantly decreased ($P < 0.05$). [Conclusion] Manganese-modified biochar has significant potential in improving soil fertility and repairing arsenic-lead contaminated soil. [Ch, 8 fig. 1 tab. 52 ref.]

Key words: heavy metal; biochar; soil remediation; bioavailability; enzyme activity

近年来,土壤污染问题已成为公众和学者关注的焦点。超过90%的由人类活动所产生的污染最终沉积到土壤中,不仅危害作物生长,还可能通过食物链对人类健康造成影响^[1]。根据2014年发布的《全国土壤污染状况调查公报》,中国土壤污染超标率高达16.1%,其中无机污染物占比高达82.8%^[1],土壤中砷和铅污染尤为严重。2016年,《土壤污染防治行动计划》将砷列为重点防控污染物,而铅因其强致癌性也被重点关注^[2]。粤北某无机化工厂重金属(铅、砷)复合污染场地^[3]和广东省韶关市某化工厂^[4-5]等地区的土壤总砷、总铅质量分数均超过了二类用地的筛管值(砷为 $140 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,铅为 $800 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。土壤中砷和铅的积累不仅会改变土壤中微生物群落的结构和活性,导致土壤肥力下降,还会减少生物量^[6]。

生物质炭作为一种有效的土壤修复剂和改良剂,在修复污染土壤、治理污染水体及农业固碳减排等多个领域得到了广泛应用^[7-8]。生物质炭施用于土壤后,不仅能够改良土壤质量,促进植物生长,还能有效降低重金属的生物有效性^[5],优化土壤微生物群落结构^[6]。研究发现:施用水稻 *Oryza sativa* 秸秆生物质炭能够显著提高土壤 pH,进而降低土壤中铅的生物有效性^[9]。生物质炭的添加不仅改变了土壤环境,还会直接或间接地影响微生物的代谢和微生物群落结构的多样性^[10]。韩光明等^[11]研究发现:生物质炭的施用可以显著增加菠菜 *Spinacia oleracea* 根际的微生物数量,其中好氧自生固氮菌和反硝化细菌的数量分别比对照组提高了4.9和1.8倍。这些微生物在土壤中扮演着关键的生态角色,有助于促进土壤养分循环和植物对养分的吸收。

然而,生物质炭在稳定土壤中砷和铅的作用机理存在差异。研究表明:生物质炭的施用能够提高土壤 pH,进而降低镉、铅等阳离子型重金属的移动性和生物有效性,但土壤 pH 的升高也会增加—OH,可能导致砷酸根等阴离子活化,增加其生态毒性^[12]。因此,为实现生物质炭对镉、铅的同步钝化,众多研究致力于通过功能化改性,如铁、锰等元素的负载,来提升原始生物质炭对土壤重金属复合物污染土壤的修复效果^[13]。特别是作为土壤重要组成部分的锰元素及其氧化物,具有独特的表面化学性质,显著影响土壤对重金属的吸附(沉淀)作用。这些改性通过优化土壤理化特性,改变重金属及类金属元素在土壤中的淋溶、移动和转化过程^[14]。锰氧化物在环境中也广泛存在,表面活性较强,对重金属有络合和氧化作用,具有一定的吸附固定重金属的能力,且具有较强的氧化能力,可以将砷(III)氧化为较易被吸附的砷(V)。负载锰氧化物的生物质炭表面的羟基、羧基和酚羟基等官能团数量显著增加,从而增强了对土壤中重金属的吸附和固定能力^[15]。近年来,锰氧化物作为改性材料成为研究热点,尤其是锰氧化物与活性炭复合材料在修复重金属复合污染土壤方面已取得显著效果^[16]。LIANG等^[17]采用二氧化锰(MnO_2)对猪粪生物质炭进行改性研究,发现改性生物质炭不仅能通过静电吸附作用钝化铅离子,还能通过含氧官能团与重金属离子形成稳定络合物将其固定。梁欣冉^[18]的研究表明:与原始生物质炭相比,锰改性生物质炭在钝化土壤中的砷和铅方面具有更显著的效果。这归因于锰氧化物对砷离子的强大吸附能力,能有效地将重金属固定在锰改性生物质炭上^[15]。

基于上述研究,推测锰改性生物质炭在修复砷铅污染土壤方面的效果可能超越原始生物质炭。施入

土壤的锰改性生物质炭不仅能有效提升土壤质量，促进作物生长，还能有效限制砷、铅等重金属元素被作物吸收和积累。因此，本研究采用稻壳生物质炭和锰改性生物质炭作为土壤改良剂，选用大蒜 *Allium sativum* 作为指示植物，并以砷铅复合污染土壤为试验对象，探究施用原始生物质炭和锰改性生物质炭后，大蒜对土壤中砷、铅的吸收状况，同时研究生物质炭施用比例对土壤中砷、铅的生物有效性及土壤酶活性的影响，旨在为使用锰改性生物质炭修复砷铅复合污染的农田土壤提供理论依据和科学支持。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

供试土壤取自浙江省绍兴市上虞区的一块农田 (30°00'N, 120°79'E)，紧邻废弃的铅锌矿。该区域位于亚热带，气候温和湿润，四季分明，无霜期长达 8~9 个月。年平均气温为 17.0 °C，年平均降水量为 1 319.7 mm。采用多点取样法采集 0~20 cm 表层土壤，充分混合后在自然条件下风干。在实验室内，去除土样中肉眼可见的植物根系和碎石等，并过 2 mm 筛后备用。土壤中砷和铅质量分数分别为 99.73 和 447.84 mg·kg⁻¹，超过中国农用地土壤污染风险筛选值 (总砷为 30 mg·kg⁻¹，总铅为 100 mg·kg⁻¹)。土壤 pH 为 5.6，碱解氮为 96.3 mg·kg⁻¹，速效钾为 107.0 mg·kg⁻¹，有效磷为 4.9 mg·kg⁻¹，有机质为 3.9 g·kg⁻¹。

供试植物为大蒜小瓣种，种子来源于杭州种业集团有限公司。原始生物质炭制备：供试原材料稻壳购自山东省栖霞泰宇生物工程有限公司。干燥的稻壳在 650 °C 下进行 2 h 恒温缺氧热解处理 (使用浙江宜可欧环保科技有限公司的 ECO-8-10 型小型炭化设备)，制得原始生物质炭 (RB)。随后，该生物质炭被研磨过 2 mm 筛以备 用。

锰改性生物质炭制备：基于现有文献^[13-18]的方法进行改进和优化。将过筛后的原始生物质炭与 0.2 mol·L⁻¹ 高锰酸钾溶液按炭锰质量比为 1:10 混合，搅拌 0.5 h 以确保均匀混合。在 16 °C、40% 超声功率下震荡 1 h，使混合物进一步均匀，静置 12 h。滤出生物质炭，在 70 °C 下烘干至恒量，制得锰改性生物质炭 (MB)。在此基础上，对改性过程进行细微调整和优化，以提高效果和适应性。

1.2 实验设计

称取 3 kg 过筛土装进塑料盆中 (直径为 23.5 cm，高为 14.0 cm)，以不添加生物质炭的土壤为对照 (ck)。此外，设置 4 个生物质炭处理，分别加入 10 和 30 g·kg⁻¹ 的原始生物质炭 (RB1、RB3) 及锰改性生物质炭 (MB1、MB3)，共计 5 个处理：ck、10 g·kg⁻¹RB、30 g·kg⁻¹RB、10 g·kg⁻¹MB 和 30 g·kg⁻¹MB。每个处理设置 4 个重复。为降低外界环境对实验的影响，所有盆随机排列，并每周按顺时针方向调换位 置 1 次。初次浇水至田间持水量的 70%，基肥采用尿素和磷酸二氢钾 (施肥量参照当地农业生产标准)。根据大蒜生长需求，氮 (N)、五氧化二磷 (P₂O₅)、氧化钾 (K₂O) 的施用量分别为 0.259、0.329 和 0.200 g·kg⁻¹，以颗粒状施入盆栽并与土壤充分混合^[1]。施肥后静置 3 d，在每盆中均匀播种 7~8 颗大蒜种子，发芽 7 d 后进行间苗，每盆保留 5 株生长状况相同的植株。实验期间定期浇水、松土及防治病虫害，隔 3 d 记录 1 次植株的生长情况。为了研究大蒜各个器官对砷、铅的吸收情况，在大蒜成熟后，分别收集生长 60 d 后的第 1 茬大蒜地上部分，以及再次生长 60 d 后的第 2 茬大蒜地上部分和地下部分样品。同时，采集根系附近 1~2 cm 的根际土壤 (鲜样) 用于测定土壤酶活性；其他土壤样品经风干后过 10 目筛备测。对于收集的大蒜地上部分和地下部分样品分别记录鲜质量后，用自来水和去离子水清洗干净，先在 105 °C 烘箱内杀青 30 min，再在 65 °C 下烘干至恒量。记录干质量后，将植物样品研磨备测。

1.3 土壤理化性质测定

供试土壤理化性质参照《土壤农业化学分析方法》^[19]测定。土壤 pH 采用 FE20 型酸度计测定 (土水质量比为 1.0:2.5)。土壤有机碳质量分数采用重铬酸钾外加热法测定。土壤有效磷质量分数采用盐酸-氟化铵 (HCl-NH₄F) 法提取，分光光度计 (UVA132122) 测定。碱解氮质量分数采用碱解氮扩散法测定。速效钾质量分数采用乙酸铵-火焰分光光度计 (FP6431) 法测定。土壤阳离子交换量经三氯化六氨合钴浸提后，采用同一分光光度计进行比色测定。土壤有效态砷和有效态铅分别经 0.5 mol·L⁻¹ 磷酸二氢铵 (NH₄H₂PO₄) 法和 0.004 mol·L⁻¹ 二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 法浸提，采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定质量分数。土壤全砷和全铅先采用硝酸-氢氟酸-高氯酸消解法，再用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定。

1.4 生物质炭性质测定

生物质炭 pH 使用 FE20 型酸度计测定 (炭水质量体积比为 1:20)。生物质炭中的灰分百分比根据 ASTM D 1726—84《炭化学分析标准试验方法》测定。比表面积在 77 K 氮气环境下采用比表面积分析仪 (Tristar II 3020) 测定。主要元素组成则采用元素分析仪 (Flash EA1112) 测定。生物质炭的表面形貌特征采用扫描电镜 (SU-8010) 分析。表面官能团采用傅里叶红外光谱仪 (Nicolet iS10) 测定。生物质炭的矿质元素组成利用 X 射线能量色谱仪 (pK-Alpha⁺) 测定。

1.5 土壤酶活性测定

土壤酶活性采用微孔板荧光法进行分析。该方法基于底物和酶的水解反应释放 4-甲基伞形酮酰, 进行荧光检测^[20]。具体参考包建平等^[21]的方法: 首先, 称取 2 g 新鲜土样放入 50 mL 离心管中, 加入 30 mL pH 为 5 的醋酸钠溶液。随后, 在 25 °C 下以 180 r·min⁻¹ 振荡 30 min, 之后用 70 mL 的醋酸钠溶液 (pH 5) 多次洗涤并转移到烧杯中, 用磁力搅拌器制备成土壤悬浊液。随后, 取 200 μL 土壤悬浊液放入 96 孔微孔板中, 并加入 50 μL 的反应底物。将微孔板放入 25 °C 培养箱中避光孵育 3 h 后, 加入 15 μL 0.5 mol·L⁻¹ 氢氧化钠并终止反应。使用多功能酶标仪 (Synergy™ H1) 在 365 nm 的荧光激发光和 450 nm 的检测光波长下测定反应液的荧光值, 从而测得土壤中的 β-葡萄糖苷酶、β-木糖苷酶、β-N-乙酰氨基葡萄糖苷酶和酸性磷酸酶的活性。

1.6 大蒜样品检测

大蒜样品的分析测定依据《土壤农业化学分析方法》^[19] 进行。将研磨的大蒜样品使用硫酸-双氧水法消解; 大蒜样品中的碱解氮、有效磷和速效钾质量分数分别采用奈氏比色法、钼锑抗比色法和火焰光度计法测定。大蒜样品中的砷和铅质量分数通过硫酸-双氧水消解法提取, 并使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定。

1.7 数据分析

采用 SPSS 26 对试验数据进行处理和分析。不同处理间的数据差异显著性通过单因素方差分析和 Duncan 多重比较分析 ($P < 0.05$), 使用 Origin Pro 2021 作图。

2 结果与讨论

2.1 生物质炭的基本理化特性

锰改性生物质炭的 pH 和灰分百分比高于原始生物质炭 (表 1), 这主要是引入锰氧化物的结果。另外, 灰分百分比的增加与 pH 升高有密切联系^[16]。锰改性过程中, 锰氧化物在生物质炭表面形成均匀的覆盖层。尽管大部分的中、微孔隙被锰氧化物填充, 部分孔隙被转化为较大的孔隙, 导致比表面积降低, 但是平均孔径显著增加。这不仅增强了对锰氧化物的负载, 也提升了生物质炭表面的吸附和氧化特性^[15]。扫描电镜图像 (图 1A) 显示: 原始生物质炭表面为管状结构, 孔隙丰富; 而锰改性生物质炭表面更为粗糙和疏松, 明显可见锰氧化物颗粒的附着^[22]。锰改性增加了生物质炭表面新的氧化还原活性位点, 提升了其电子传递能力和催化性能; 同时, 也形成了新的化学键和结构, 加强了其稳定性^[22]。傅里叶红外光谱图 (图 1B) 揭示, 原始生物质炭在 3 739、1 649、1 398、1 083、790 和 565 cm⁻¹ 处有明显峰值, 而锰改性后在 3 400 cm⁻¹ 附近的峰通常是水分子中的—OH 伸缩振动^[23], 1 094 cm⁻¹ 处的峰值则指示 C—O 伸缩振动, 表明生物质炭中的羰基、芳环结构和碱性基团增多。549 和 560 cm⁻¹ 处的峰值分别对应氧化锰 (MnO) 和氧化亚铁 (FeO) 的振动峰^[24], 表明锰已成功负载至生物质炭。X 射线能谱分析 (图 1C~D) 显示: 碳元素下降, 氧和锰元素上升。

表 1 供试生物质炭的基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of the biochars				
生物质炭	pH	灰分/%	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔径/nm
原始生物质炭	10.8	37.1	68.1	24.7
锰改性生物质炭	11.2	39.5	46.8	120.8

锰改性增加了生物质炭表面新的氧化还原活性位点, 提升了其电子传递能力和催化性能; 同时, 也形成了新的化学键和结构, 加强了其稳定性^[22]。傅里叶红外光谱图 (图 1B) 揭示, 原始生物质炭在 3 739、1 649、1 398、1 083、790 和 565 cm⁻¹ 处有明显峰值, 而锰改性后在 3 400 cm⁻¹ 附近的峰通常是水分子中的—OH 伸缩振动^[23], 1 094 cm⁻¹ 处的峰值则指示 C—O 伸缩振动, 表明生物质炭中的羰基、芳环结构和碱性基团增多。549 和 560 cm⁻¹ 处的峰值分别对应氧化锰 (MnO) 和氧化亚铁 (FeO) 的振动峰^[24], 表明锰已成功负载至生物质炭。X 射线能谱分析 (图 1C~D) 显示: 碳元素下降, 氧和锰元素上升。

2.2 生物质炭对土壤理化特性及养分质量分数的影响

土壤 pH 作为一项重要的理化性质, 不仅影响土壤中养分的有效性和结构, 还是影响重金属形态变化的关键因素。根据图 2A 的数据, 除了 RB1 和 MB1 处理外, 其余施炭处理均使土壤 pH 相比对照显著提高 ($P < 0.05$)。尤其在 MB3 处理下, 土壤 pH 较对照提高了 8.9%, 显示出 30 g·kg⁻¹ 施炭处理的 pH 高于 10 g·kg⁻¹ 施炭处理。由于生物质炭本身呈碱性, 改性后其表面吸附了大量阳离子, 能够与土壤中的

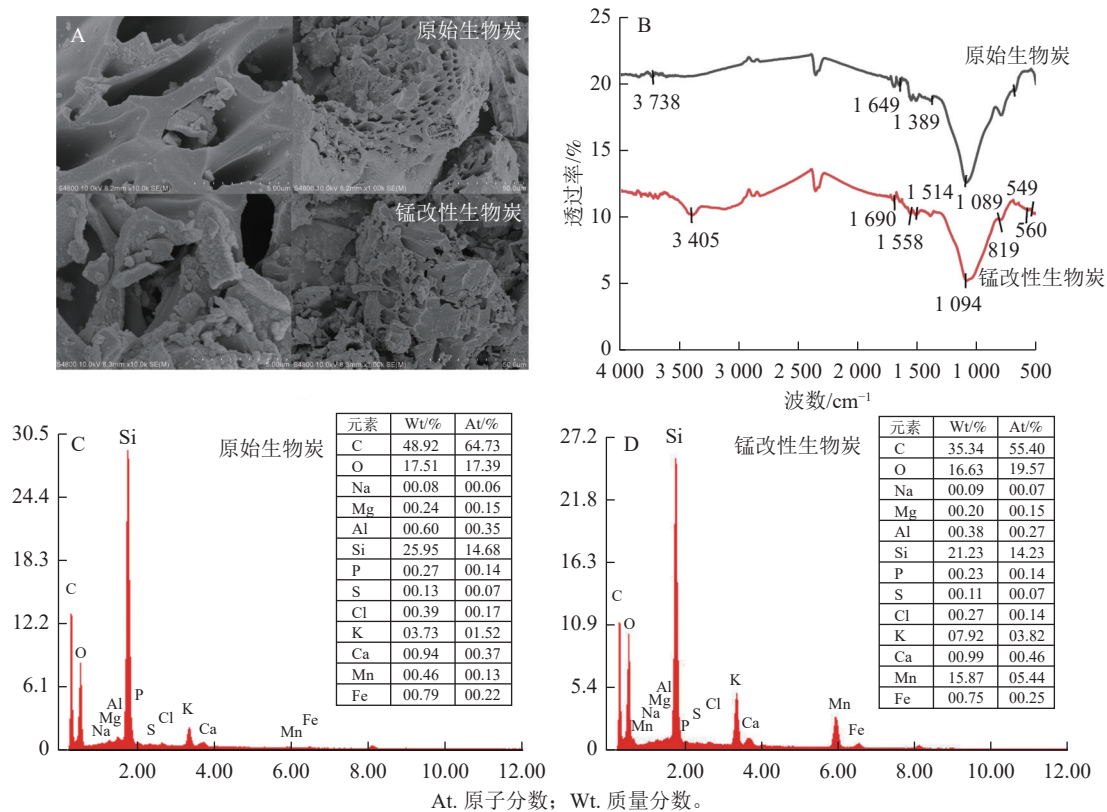


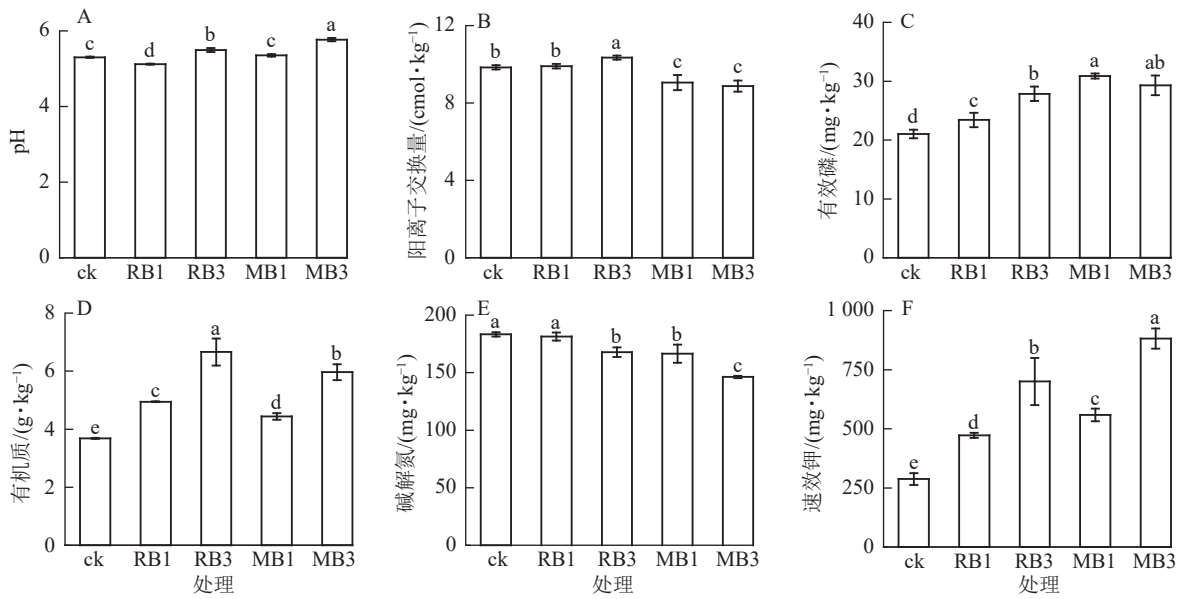
图 1 改性前后生物质炭的扫描电镜图 (A)、傅里叶红外光谱图 (B) 以及原始生物质炭 X 射线能谱分析图 (C) 和锰改性生物质炭 X 射线能谱分析图 (D)

Figure 1 Scanning electron microscopy images (A), Fourier transform infrared spectroscopy spectra (B), X-ray energy spectrum analysis diagrams of the original biochar (C), and manganese-modified biochar (D)

H⁺进行交换^[25], 从而提高土壤 pH, 降低酸度。刘玉学等^[26]通过田间试验发现: 高剂量的稻草炭和竹炭显著提高土壤 pH, 而低剂量添加的效果与本研究结果不符。添加 RB3 处理比对照提高了阳离子交换量, 而锰改性生物质炭处理则降低了阳离子交换量(图 2B)。这可能是因为原始生物质炭表面有更丰富的含氧官能团, 提升了其阳离子交换能力^[27], 而经锰改性后的生物质炭可能与土壤中的阳离子(如钙离子、镁离子、钾离子等)竞争吸附, 从而降低阳离子交换量。添加生物质炭后, 土壤中的有效磷质量分数均显著高于对照($P < 0.05$), 特别是 MB1 处理的有效磷质量分数最高(提升了 46.7%, 图 2C)。在所有处理下, 土壤有机质质量分数随生物质炭添加量的增加而增加, 与高凤等^[28]的研究结果相符。锰改性处理生物质炭导致土壤有机质质量分数低于原始生物质炭处理(图 2D)。除了 RB1 处理外, 其他 3 个施炭处理与对照相比均显著降低了土壤中的碱解氮质量分数($P < 0.05$, 图 2E)。这可能是因为生物质炭增加了土壤中的有机质质量分数, 导致土壤碳氮比上升, 从而降低了土壤中的有效氮质量分数^[29]。与对照相比, 所有施炭处理均显著提高了土壤中速效钾质量分数($P < 0.05$), 其中 RB1 和 MB1 处理分别使土壤速效钾质量分数比对照提高了 64.3% 和 94.3%, 而 RB3 和 MB3 处理的提升率分别为 143.5% 和 178.7%(图 2F)。这是由于锰改性后生物质炭中钾元素质量分数增加, 易于释放并溶解于土壤水溶液中, 进而增加了土壤速效钾质量分数^[30]。

2.3 生物质炭对土壤中有效态砷和 DTPA 可提取态铅的影响

图 3A 显示: 相较于对照, MB1 处理显著降低了土壤中有效态砷质量分数, 减少了 11.5%, 而其他施炭处理对有效态砷质量分数没有显著影响。MB 处理减少了有效态砷, 这可能是因为锰改性后的生物质炭改变了土壤表面电荷, 增强了对含氧砷离子的吸附, 从而减少了砷的有效性和移动性^[15,22]。此外, 二氧化锰颗粒的强氧化性能将土壤中的砷(III)转化为毒性更低、更易固定的砷(V), 加之锰改性生物质炭本身较强的吸附能力, 进一步降低了土壤中有效态砷质量分数^[18]。除 RB1 处理外, 其他施炭处理均显著降低了土壤中 DTPA 可提取态铅的质量分数($P < 0.05$), 尤其是 MB3 处理最为显著, 比对照降低了



ck. 对照; RB1. $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 原始生物质炭; RB3. $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 原始生物质炭处理; MB1. $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 锰改性生物质炭处理; MB3. $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 锰改性生物质炭处理。不同小写字母表示不同处理间差异显著($P < 0.05$)。

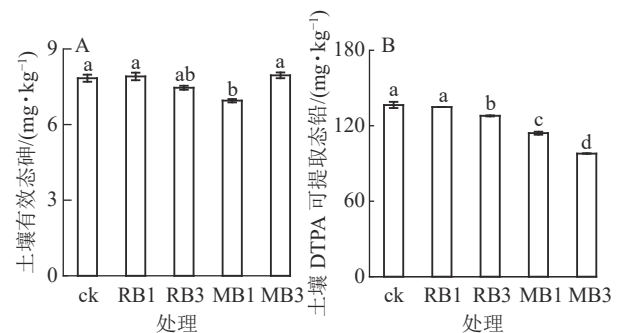
图2 生物质炭对土壤理化特性及养分质量分数的影响

Figure 2 Effect of biomass charcoal on the physical and chemical characteristics of the soil and the quality fraction of the nutrients

28.3% (图3B)。土壤pH与土壤有效态砷变化呈正相关关系,但未达显著水平(图4),MB1处理虽然降低了有效态砷,但MB3未达显著水平,这可能因为土壤pH的上升导致砷酸根的溶出,增加了土壤中砷的活性和生态风险^[31]。与RB相比,MB更显著提高了土壤pH,增加了土壤颗粒表面的负电荷,进而减弱与砷阴离子(AsO_4^{3-} 和 AsO_3^{3-})的静电作用,提高了砷的移动性和生物有效性^[31]。聂天宏^[32]的研究表明:土壤pH的升高增加了土壤表面的活性电位,增强了对铅的吸附和钝化。土壤pH的上升还促进了 OH^- 与铅形成难溶的重金属沉淀^[33]。此外,施用MB后土壤中有效磷质量分数升高,铅与磷酸根形成难溶性磷酸盐^[34]。总体而言,相比RB,MB更有效地降低了土壤中铅的活性。MB丰富的孔隙结构为表面或界面反应提供了丰富的活性位点^[22],有助于吸附土壤中的铅,从而降低土壤溶液中DTPA可提取态铅的质量分数。

2.4 生物质炭对土壤酶活性的影响

由图5可知:除RB1处理外,RB3、MB1、MB3处理相较于对照显著提升了 β -葡萄糖苷酶(分别提高17.3%、21.7%和37.7%)和酸性磷酸酶(分别提高了14.4%、8.0%和9.8%)的活性($P < 0.05$,图5A~B)。同时,施用MB显著增强了 β -N-乙酰氨基葡萄糖苷酶的活性($P < 0.05$,图5C)。在RB3和MB1处理下,土壤中 β -木聚糖苷酶的活性分别显著提高了18.5%和6.4%($P < 0.05$,图5D)。总体而言,MB提高了各类酶的活性,从大到小依次为 β -葡萄糖苷酶、 β -N-乙酰氨基葡萄糖苷酶、酸性磷酸酶、 β -木聚糖苷酶活性。土壤酶活性是衡量土壤微生物活性的重要指标,反映了土壤中物质代谢的活跃程度^[27]。 β -葡萄糖苷酶、 β -N-乙酰氨基葡萄糖苷酶和 β -木聚糖苷酶作为水解酶,在土壤的碳氮循环中扮演关键角色,催化糖类和蛋白质的分解^[35]。 β -葡萄糖苷酶主要参与土壤纤维素的降解和碳循环过程,与土壤有机质质量分数呈正相关^[36-37]。本研究中,4种施炭处理均增加了土壤有机质质量分数,并伴随着 β -葡萄糖苷酶活



ck. 对照; RB1. $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 原始生物质炭; RB3. $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 原始生物质炭处理; MB1. $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 锰改性生物质炭处理; MB3. $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 锰改性生物质炭处理。不同小写字母表示不同处理间差异显著($P < 0.05$)。

图3 生物质炭对土壤有效态砷和DTPA可提取态铅的影响

Figure 3 Effect of biochars on concentrations of the soil available arsenic and DTPA-extractable lead

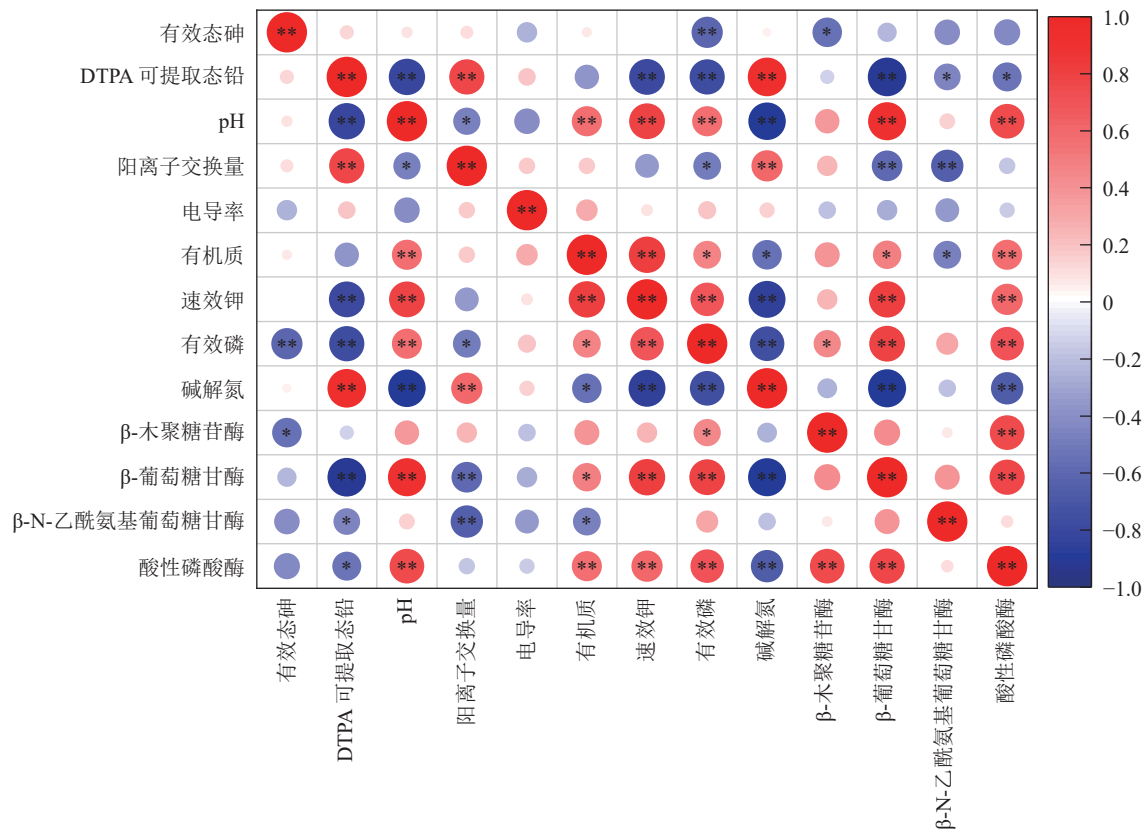
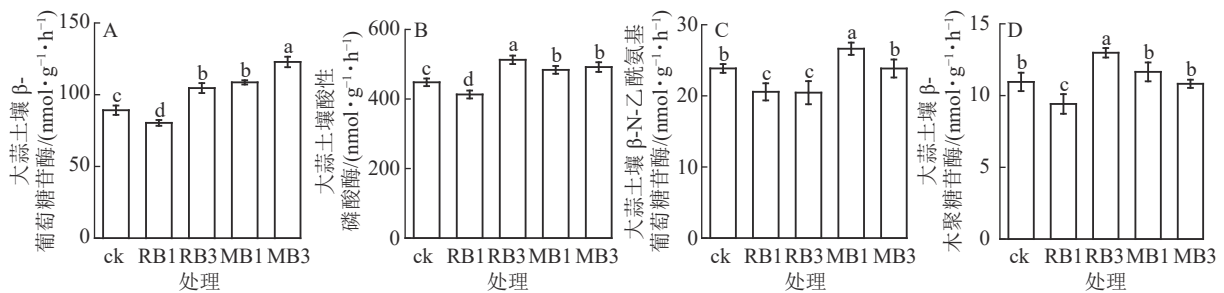


图 4 土壤理化性质、酶活性和有效态砷、DTPA 可提取态铅得相关性分析

Figure 4 Correlation analysis of soil physicochemical properties, enzyme activities, and available arsenic and DTPA-extractable lead



ck. 对照; RB1. $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 原始生物质炭; RB3. $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 原始生物质炭处理; MB1. $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 锰改性生物质炭处理; MB3. $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 锰改性生物质炭处理。不同小写字母表示不同处理间差异显著($P < 0.05$)。

图 5 生物质炭对土壤酶活性的影响

Figure 5 Effect of biochars on soil enzymatic activity

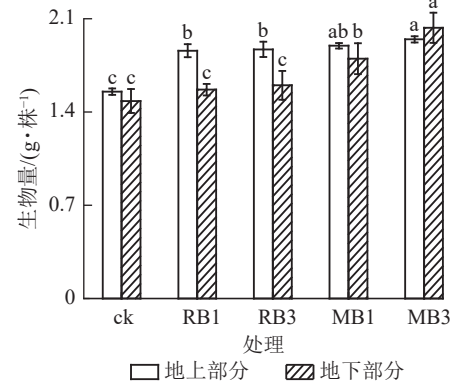
性的显著提升。郑慧芳等^[38]的研究表明：生物质炭施用量的增加可以显著提升土壤 β-葡萄糖苷酶活性，促进土壤生物化学反应，加快养分循环，从而提高土壤养分的可利用性。酸性磷酸酶主要参与土壤有机磷的矿化，影响土壤有机磷的分解转化及其生物有效性^[39]。与对照相比，MB1 和 MB3 处理分别使酸性磷酸酶活性提高了 7.4% 和 9.8%，表明不同比例和类型的生物质炭对土壤酶活性的影响不同。总体而言，RB1 施用量下土壤酶活性降低，而其他处理则显示土壤酶活性升高。这是由于 RB1 处理下的土壤有机质、速效磷质量分数和 pH 相对较低 (图 2)，直接影响了土壤酶的活性。相关分析表明：土壤有机质、速效磷质量分数和 pH 与酶活性呈正相关关系 (图 4)。然而，RB1 处理下的土壤有机质、速效磷质量分数和 pH 与对照相比有所提高，但土壤酶活性却有所降低，具体机理还需进一步探讨。β-葡萄糖苷酶活性与土壤有机质质量分数正相关，而酸性磷酸酶主要参与土壤有机磷的矿化过程，其活性直接关联土壤有机磷的分解和转化。同时，β-N-乙酰氨基葡萄糖苷酶和 β-木聚糖苷酶的活性也受土壤 pH 的影响。由于这些因素的共同作用，在 RB1 处理下，土壤酶活性降低。与对照相比，在其他处理中，由于

土壤有机质、速效磷质量分数和 pH 相对较高, 土壤酶活性表现出上升趋势。

2.5 生物质炭对大蒜生物量、养分及重金属质量分数的影响

图 6 显示: 与对照相比, 在 4 种施炭处理下, 大蒜地上部分生物量均显著增加, 锰改性生物质炭处理下的地下部分生物量均显著增加 ($P < 0.05$)。尤其在 MB3 处理下, 大蒜地上部分和地下部分生物量的增加最为显著, 地上部分增加了 25.8%。对于地下部分, 与对照相比, MB 处理使大蒜的生物量显著提高, 其中 MB1 和 MB3 处理下的大蒜生物量分别增加了 21.6% 和 37.2% ($P < 0.05$)。这是由于 MB 对土壤中重金属 (如砷和铅) 的钝化作用降低了它们对土壤和植物的毒害效应。此外, 生物质炭 (特别是 MB) 富含中微量元素 (铁、锰、锌等, 图 1), 施用后显著提高了土壤中磷、钾等养分的有效性, 直接提升了土壤肥力, 促进了植物对这些养分的吸收, 进而促进了作物的生长。MB 的施用还提高了土壤 pH 和有机质质量分数, 进一步促进了大蒜的生长。谭笑^[40]的研究表明: 在 MB 处理下, 水稻的地下部分和地上部分鲜质量以及千粒重均有所增加。李双建等^[41]的研究也发现: 在减少施肥量的同时施用生物质炭, 并不会降低大蒜产量。相反, 生物质炭的施用能够降低土壤容重, 提高土壤孔隙度, 为作物根系提供更大的生长空间, 从而增强其生理功能, 最终提高作物产量。这些结果进一步说明了生物质炭在提高作物生产力方面的作用。

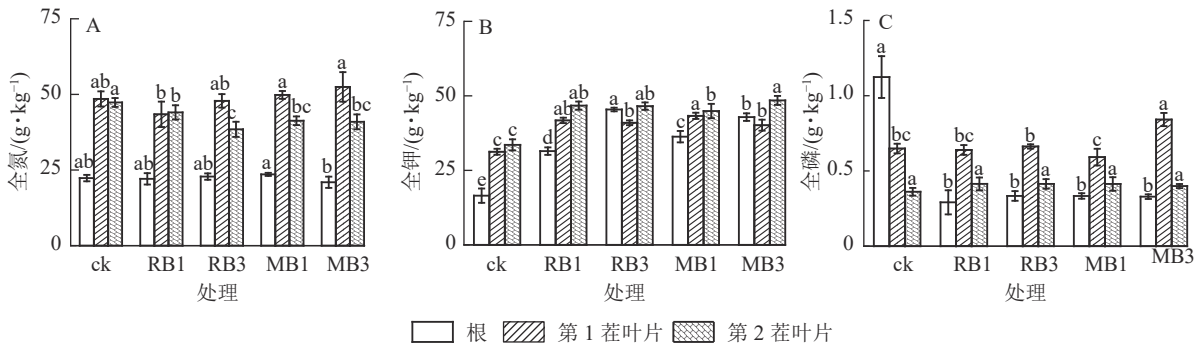
本研究将大蒜划分为 3 个部分: 生长 60 d 收获的第 1 茬大蒜叶片、生长 120 d 的第 2 茬大蒜叶片以及持续 120 d 生长的大蒜根系。由图 6 可知: 第 2 茬大蒜叶片中的全氮质量分数是根系的近 2 倍, 且第 1 茬大蒜叶片的全氮质量分数高于第 2 茬。与对照相比, 施加 MB 处理使第 1 茬大蒜叶片的全氮质量分数较高, 特别是在 MB3 处理下, 提高了 8.1% (图 7A)。第 2 茬大蒜叶片的全氮质量分数有所下降。WOLDETSADIK 等^[42]的研究发现: 施用不同量的生物质炭会显著减少第 1 个生长季中生菜 *Lactuca sativa* var. *ramosa* 叶片的全氮质量分数, 但第 2 个生长季的全氮质量分数。这可能是因为生物质炭的强吸附能力导致土壤中铵离子 (NH_4^+) 的降低, 从而限制了作物对氮素的吸收^[43]。此外, 4 种施炭处理均显著提高了大蒜中的全钾质量分数 ($P < 0.05$), 且叶片中的钾整体高于根系。另外, 第 2 茬大蒜中的全钾质量分数高于第 1 茬 (图 7B)。这一方面是因为生物质炭本身含有钾元素, 施用后可以直接提高土壤中速效钾; 另一方面, MB 的吸附能力增强, 施用后能有效降低土壤中钾的淋溶损失, 提升土壤中可交换性钾质量分数^[44], 进而促进地上部分对土壤中钾的吸收。同时, 4 种施炭处理都提高了大蒜叶片的全磷质量



ck. 对照; RB1. $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 原始生物质炭; RB3. $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 原始生物质炭处理; MB1. $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 锰改性生物质炭处理; MB3. $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 锰改性生物质炭处理。不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。

图 6 生物质炭对大蒜生物量的影响

Figure 6 Impact of biochar on garlic biomass



ck. 对照; RB1. $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 原始生物质炭; RB3. $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 原始生物质炭处理; MB1. $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 锰改性生物质炭处理; MB3. $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 锰改性生物质炭处理。不同小写字母表示相同器官不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。

图 7 生物质炭对不同生长期大蒜根系和叶片全氮、全磷和全钾质量分数的影响

Figure 7 Effect of biochar on the total nitrogen, total phosphorus, and total potassium contents of the garlic roots and leaves at different growth stages

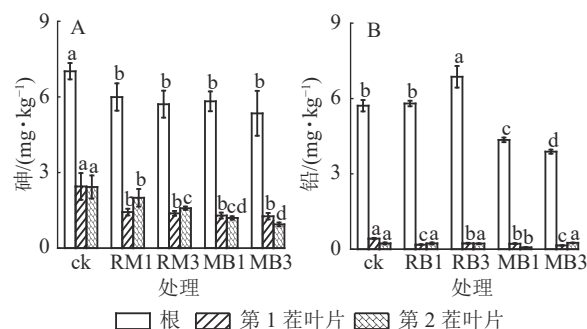
分数, 而根系全磷量则有所降低 (图 7C)。生物质炭的施用提高了土壤 pH 和阳离子交换量, 同时提高了土壤中磷素有效性^[45]。根系对磷元素的吸收过程受到土壤元素生物有效性的控制, 以及土壤-溶液-根界面元素迁移扩散速率和根系吸收不同离子时的离子竞争作用等多种因素的影响^[45]。生物质炭丰富的孔隙结构能吸附和固持土壤中的养分, 从而提高养分利用效率^[46], 促进植物养分吸收。MB 的添加提高了土壤有效磷质量分数。有效磷以 PO_4^{3-} 离子形式存在, 容易形成难溶性的磷酸盐^[34], 并且需要经过土壤微生物的长时间分解和转化才能被植物吸收利用, 因此, 在较短时间内种植的大蒜根系中的含磷量有所降低。

与对照相比, 4 种施炭处理显著降低了大蒜叶片和根系中的砷质量分数 ($P < 0.05$)。施用 RB 对 2 茬大蒜叶片中砷质量分数的影响不显著, 但施用 MB 后, 第 2 茬大蒜叶片中的砷质量分数显著低于第 1 茬 (图 8A)。同时, 与对照相比, MB1 和 MB3 处理使大蒜根系中的铅质量分数分别降低了 23.8% 和 32.1%。在不同生物质炭处理下, 第 2 茬大蒜叶片中的铅质量分数显著低于第 1 茬, 且大蒜根系中砷和铅质量分数普遍高于叶片部分。在 RB3 处理下, 大蒜根系中的铅质量分数高于其他处理, 这可能是因为提高生物质炭的投加量反而降低了其吸附量 (图 8B)。陈志良等^[47]的研究显示: 当生物质炭的投加量从 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的时, 其对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附量从 $11.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $1.18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这可能是由于高质量分数的生物质炭颗粒形成微小的团聚体, 从而减少了有效吸附面积。与 RB 相比, 施用 MB 更有效地降低了大蒜植株中砷和铅质量分数, 且根系中的砷和铅质量分数显著高于叶片部分。此外, 随着施炭量增加, 大蒜中的砷和铅质量分数呈降低趋势 (图 8)。

CARBONELL-BARRCHINA 等^[48]的研究发现: 土壤中砷铅等重金属过高会对植物产生生理毒害, 植物会启动自我保护机制, 将这些重金属固定在根系中以阻碍其向地上部分的迁移。研究表明: 生物质炭能够通过吸附固定土壤中的重金属, 减少土壤中重金属的可交换态比例, 从而修复土壤, 减少植物对重金属的吸收^[49]。董盼盼等^[50]的研究发现: 添加生物质炭能够加强芦苇 *Phragmites australis* 对重金属铅的固定作用。富含羟基基团的锰氧化物通过络合、沉淀等多种机制, 实现对砷、镉和铅的同步钝化^[51]。然而, 本研究中, RB 处理下第 2 茬大蒜叶片中的砷质量分数高于第 1 茬, 而 MB 处理的结果相反。这表明随着时间的增加, MB 表面附着的锰氧化物颗粒变得更加稳定, 对砷离子的吸附也更为强烈, 从而更有效地固定土壤中的砷, 使得植物中砷质量分数降低。此外, 改性过程中的 2 次热解作用使得锰改性生物质炭具有更高的芳化程度和更多潜在的活性吸附位点, 从而提高了对砷和铅等元素的固定效果。董双快等^[52]研究发现: 铁锰改性生物质炭对小白菜 *Brassica rapa var. glabra* 可食部分和根系吸收砷的抑制作用较强, 添加改性生物质炭能够抑制小白菜根对土壤中砷的富集, 且在土壤中, 高锰酸钾与砷发生的氧化还原反应能生成难溶的化合物, 从而也减少了植物对砷的吸收。本研究虽然使用了 2 种生物质炭和 2 种施用比例, 但大蒜中的的砷和铅质量分数仍未达到食用安全水平, 这可能是由于施用比例或环境因素等的影响, 具体原因还需进一步探索。

3 结论

MB 处理比 RB 处理提高土壤 pH 的作用更明显, 更有效地提高了土壤有机质和速效养分质量分数。特别是在 MB3 处理下, 提高土壤有效磷、速效钾质量分数和 pH 的作用最为显著。此外, MB 处理显著增加了大蒜的地上和地下部分生物量, 尤其在 MB3 处理下, 生物量分别提升了 25.8% 和 37.2%。大蒜叶片氮质量分数也在 MB3 处理下显著提高了 8.1%, 其他处理对大蒜叶片磷质量分数的影响不明显。所有施炭处理都显著提高了大蒜中的钾质量分数。MB3 处理下, 土壤中 DTPA 可提取态铅质量分数降低了 28.3%, 表明 MB 处理对土壤有效铅的降低效果更为显著。MB1 处理下, 土壤中有效态砷质量分数降



ck. 对照; RB1. $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 原始生物质炭; RB3. $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 原始生物质炭处理; MB1. $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 锰改性生物质炭处理; MB3. $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 锰改性生物质炭处理。不同小写字母表示相同器官不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。

图 8 生物质炭对大蒜根系、叶片砷和铅质量分数的影响

Figure 8 Effect of biochars on arsenic and lead contents in the garlic roots and shoots

低了11.5%。这揭示了生物质炭具有吸附和固定重金属的强大潜力。MB处理有效提高了土壤酶活性,减少了大蒜中砷和铅的积累。相比对照,MB3和RB3处理分别使 β -葡萄糖苷酶和酸性磷酸酶活性提高了37.7%、17.3%和9.8%、14.4%。在MB1和MB3处理下,大蒜根系中铅质量分数分别降低了23.8%和32.1%,且施用生物质炭显著降低了第2茬大蒜叶片中砷的质量分数。总体而言,锰改性生物质炭在修复砷铅复合污染土壤方面的表现优于原始生物质炭,在降低铅质量分数方面效果更显著,但对砷的影响效果仍有待进一步探讨。锰改性生物质炭在重金属污染土壤修复中的应用前景仍需在实际生产中不断验证,同时需解决锰改性生物质炭的成本高,造成环境二次污染和回收利用等问题。

4 参考文献

- [1] 陈艳楠, 钱雨欣, 李志美, 等. 中国土壤铜的区域分级基准建立及生态风险评估初探[J]. 环境科学学报, 2023, **43**(3): 448 – 458.
CHEN Yannan, QIAN Yuxin, LI Zhimei, *et al.* Preliminary study on regional grading benchmarking and ecological risk assessment of copper in Chinese soils [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, **43**(3): 448 – 458.
- [2] 高文谦, 陈玉福. 铅污染土壤修复技术研究进展及发展趋势[J]. 有色金属, 2011, **63**(1): 131 – 136.
GAO Wenqian, CHEN Yufu. Research progress and development trend of remediation of lead-contaminated soil [J]. *Nonferrous Metals*, 2011, **63**(1): 131 – 136.
- [3] 赵伟强, 历军, 梁俊伟, 等. 污染土壤异位协同处置修复工程效果评估——以粤北某砷、铅复合污染场地土壤修复工程为例[J]. 黑龙江环境通报, 2023, **36**(9): 32 – 34.
ZHAO Weiqiang, LI Jun, LIANG Junwei, *et al.* Evaluation of remediation effect of ex-situ synergistic disposal remediation engineering for contaminated soil: taking the soil restoration project of arsenic and lead combined contaminated site in Northern Guangdong as an example [J]. *Heilongjiang Environmental Journal*, 2023, **36**(9): 32 – 34.
- [4] 温小情, 林亲铁, 肖荣波, 等. 镁基膨润土和水泥对砷铅复合污染土壤的钝化效能与机理研究[J]. 环境科学学报, 2020, **40**(9): 3397 – 3404.
WEN Xiaoqing, LIN Qintie, XIAO Rongbo, *et al.* Study on passivation efficiency and mechanism of Mg-bentonite and cement on As/Pb contaminated soil [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(9): 3397 – 3404.
- [5] 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.
XIE Zubin, LIU Qi, XU Yanping, *et al.* Advances and perspectives of biochar research [J]. *Soils*, 2011, **43**(6): 857 – 861.
- [6] 高文翠, 杨卫君, 贺佳琪, 等. 生物炭添加对麦田土壤微生物群落代谢的影响[J]. 生态学杂志, 2020, **39**(12): 3998 – 4004.
GAO Wencui, YANG Weijun, HE Jiaqi, *et al.* Effects of biochar on soil microbial community metabolism in wheat field [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2020, **39**(12): 3998 – 4004.
- [7] 戴志楠, 温尔刚, 陈翰博, 等. 施用原始及铁改性生物质炭对土壤吸附砷(V)的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2021, **38**(2): 346 – 354.
DAI Zhinan, WEN Ergang, CHEN Hanbo, *et al.* Effect of raw and iron-modified biochar on the sorption of As (V) by soils [J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2021, **38**(2): 346 – 354.
- [8] 陆扣萍, 郭茜, 胡国涛, 等. 猪炭和竹炭的理化特性差异及其对菜地土壤氨挥发的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2017, **34**(4): 647 – 655.
LU Kouping, GUO Xi, HU Guotao, *et al.* Physiological and biochemical characteristics of pig versus bamboo biochars and their effects on ammonia volatilization in greenhouse vegetable production [J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2017, **34**(4): 647 – 655.
- [9] 高瑞丽, 朱俊, 汤帆, 等. 水稻秸秆生物炭对镉、铅复合污染土壤中重金属形态转化的短期影响[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(1): 251 – 256.
GAO Ruili, ZHU Jun, TANG Fan, *et al.* Fractions transformation of Cd, Pb in contaminated soil after short-term application of rice straw biochar [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(1): 251 – 256.
- [10] 陈承利, 廖敏, 曾路生. 污染土壤微生物群落结构多样性及功能多样性测定方法[J]. 生态学报, 2006, **26**(10): 3404 – 3412.
CHEN Chengli, LIAO Min, ZENG Lusheng. Methods to measure the microbial community structure and functional diversity

- in polluted soils [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2006, **26**(10): 3404 – 3412.
- [11] 韩光明, 孟军, 曹婷, 等. 生物炭对菠菜根际微生物及土壤理化性质的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 2012, **43**(5): 515 – 520.
HAN Guangming, MENG Jun, CAO Ting, *et al.* Effect of biochar on microorganisms quantities and soil physicochemical property in rhizosphere of spinach [J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2012, **43**(5): 515 – 520.
- [12] BANDAR T, FRANKS A, XU Jianming, *et al.* Chemical and biological immobilization mechanisms of potentially toxic elements in biochar-amended soils [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, **50**(9): 903 – 978.
- [13] 莫贞林, 曾鸿鹄, 林华, 等. 高锰酸钾改性桉木生物炭对Pb(II)的吸附特性[J]. 环境科学, 2021, **42**(11): 5440 – 5449.
MO Zhenlin, ZENG Honghu, LIN Hua, *et al.* Adsorption characteristics of Pb (II) on *Eucalyptus* biochar modified by potassium permanganate [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(11): 5440 – 5449.
- [14] 于志红, 谢丽坤, 刘爽, 等. 生物炭-锰氧化物复合材料对红壤吸附铜特性的影响[J]. 生态环境学报, 2014, **23**(5): 897 – 903.
YU Zhihong, XIE Likun, LIU Shuang, *et al.* Effect of biochar-manganese oxide composites on adsorption characteristics of Cu in red soil [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, **23**(5): 897 – 903.
- [15] 于志红, 黄一帆, 廉菲, 等. 生物炭-锰氧化物复合材料吸附砷(III)的性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, **34**(1): 155 – 161.
YU Zhihong, HUANG Yifan, LIAN Fei, *et al.* Adsorption of Arsenic (III) on biochar-manganese oxide composites [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, **34**(1): 155 – 161.
- [16] 杨永军. 生物炭负载铁锰氧化物对铅、铜污染土壤的稳定化研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2019.
YANG Yongjun. *Study of Modified Biochar on the Stabilization of Heavy Metals Lead and Copper Contaminated Soil* [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2019.
- [17] LIANG Jie, LI Xuemei, YU Zhigang, *et al.* Amorphous MnO₂ Modified biochar derived from aerobically composted swine manure for adsorption of Pb (II) and Cd (II) [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, **5**(6): 5049 – 5058.
- [18] 梁欣冉. 锰改性生物炭对砷镉复合污染土壤的修复效果及机制[D]. 武汉: 华中农业大学, 2023.
LIANG Xinran. *Remediation Effect and Mechanism of Manganese Modified Biochar on Soil Contaminated with Arsenic and Cadmium* [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2023.
- [19] 鲁如坤. 土壤农业化学分析法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
LU Rukun. *The Analysis Method of Soil Agricultural Chemistry* [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [20] SAIYA-CORK K R, SINSABAUGH R L, ZAK D R. The effects of long term nitrogen deposition on extracellular enzyme activity in an *Acer saccharum* forest soil [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2002, **34**(9): 1309 – 1315.
- [21] 包建平, 袁根生, 董方圆, 等. 生物质炭与秸秆施用对红壤有机碳组分和微生物活性的影响[J]. 土壤学报, 2020, **57**(3): 721 – 729.
BAO Jianping, YUAN Gensheng, DONG Fangyuan, *et al.* Effects of biochar application and straw returning on organic carbon fractionations and microbial activities in a red soil [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, **57**(3): 721 – 729.
- [22] WANG Shengsen, GAO Bin, LI Yuncong, *et al.* Manganese oxide-modified biochars: preparation, characterization, and sorption of arsenate and lead [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **181**: 13 – 17.
- [23] 唐登勇, 黄越, 胥瑞晨, 等. 改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(6): 2195 – 2201.
TANG Dengyong, HUANG Yue, XU Ruichen, *et al.* Adsorption behavior of low concentration phosphorus from water onto modified reed biochar [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(6): 2195 – 2201.
- [24] 蒋子阳, 徐敏, 伍钧. 高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd²⁺的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, **40**(4): 876 – 883.
JIANG Ziyang, XU Min, WU Jun. Adsorption of Cd²⁺ by potassium ferrate/potassium permanganate-modified vinasse biochar [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, **40**(4): 876 – 883.
- [25] 王东梅, 罗鹤松, 罗唯叶, 等. 改性银杏叶生物炭对铅锌矿区污染土壤的修复效果研究[J]. 四川环境, 2023, **42**(4): 29 – 34.
WANG Dongmei, LUO Hesong, LUO Weiye, *et al.* Study on the remediation effect of modified ginkgo leaves biochar on contaminated soil in lead-zinc mining area [J]. *Sichuan Environmental*, 2023, **42**(4): 29 – 34.

- [26] 刘玉学, 王耀锋, 吕豪豪, 等. 不同稻秆炭和竹炭施用水平对小青菜产量、品质以及土壤理化性质的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2013, **19**(6): 1438 – 1444.
LIU Yuxue, WANG Yaofeng, LÜ Haohao, *et al.* Effects of different application rates of rice straw biochar and bamboo biochar on yield and quality of greengrocery (*Brassica chinensis*) and soil properties [J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2013, **19**(6): 1438 – 1444.
- [27] 葛顺峰, 彭玲, 任怡华, 等. 秸秆和生物炭对苹果园土壤容重、阳离子交换量和氮素利用的影响[J]. *中国农业科学*, 2014, **47**(2): 366 – 373.
GE Shunfeng, PENG Ling, REN Yihua, *et al.* Effects of straw and biochar on soil bulk density, cation exchange capacity and nitrogen absorption in apple orchard soil [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2014, **47**(2): 366 – 373.
- [28] 高凤, 杨凤军, 吴瑕, 等. 施用生物炭对白菜根际土壤中有机质含量及酶活性的影响[J]. *土壤通报*, 2019, **50**(1): 103 – 108.
GAO Feng, YANG Fengjun, WU Xia, *et al.* Effects of biochar application on organic matter content and enzyme activity in rhizosphere soil of Chinese cabbage [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2019, **50**(1): 103 – 108.
- [29] 何绪生, 张树清, 余雕, 等. 生物炭对土壤肥料的作用及未来研究[J]. *中国农学通报*, 2011, **27**(15): 16 – 25.
HE Xusheng, ZHANG Shuqing, SHE Diao, *et al.* Effect of biochar on soil and fertilizer and future research [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011, **27**(15): 16 – 25.
- [30] 刘利花, 杨淑英, 吕家珑. 长期不同施肥土壤中磷淋溶“阈值”研究[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2003, **31**(3): 123 – 126.
LIU Lihua, YANG Shuying, LÜ Jialong. Studies on “threshold value” of phosphorus leaching in long-term different fertilization soils [J]. *Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition)*, 2003, **31**(3): 123 – 126.
- [31] BOLAN N, HOANG S A, BEIYUAN J, *et al.* Multifunctional applications of biochar beyond carbon storage [J]. *International Materials Reviews*, 2021, **67**(2): 150 – 200.
- [32] 聂天宏. 不同施炭土壤及其老化对重金属-酞酸酯复合污染物吸附行为的影响[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2021.
NIE Tianhong. *Effect of Biochar-treated Soil and Its Aging on the Adsorption of Heavy Metals and Phthalates* [D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University, 2021.
- [33] CAO Xinde, MA Lena, GAO Bin, *et al.* Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(9): 3285 – 3291.
- [34] 张迪, 丁爱芳. 组配钝化剂对镉铅复合污染土壤修复效果研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, **37**(12): 2718 – 2726.
ZHANG Di, DING Aifang. Effects of combined passivating agents on remediation of Cd and Pb compound-contaminated soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(12): 2718 – 2726.
- [35] BRUUN E W, HAUGGAARD-NIELSEN H, IBRAHIM N, *et al.* Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2011, **35**(3): 1182 – 1189.
- [36] 马伟伟, 王丽霞, 李娜, 等. 不同水氮水平对川西亚高山林地土壤酶活性的影响[J]. *生态学报*, 2019, **39**(19): 7218 – 7228.
MA Weiwei, WANG Lixia, LI Na, *et al.* Dynamic effects of nitrogen deposition on soil enzyme activities in soils with different moisture content [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2019, **39**(19): 7218 – 7228.
- [37] 赵雅. 不同处理水稻秸秆对滨海盐渍型水稻土供氮能力和酶活性的影响[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2019.
ZHAO Ya. *Effect of Different Rice Straw Addition Methods on Nitrogen Supplying Capacity and Activity of Enzyme in Coastal Saline Paddy Soil* [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2019.
- [38] 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.
ZHENG Huifen, WU Honghui, WENG Boqi, *et al.* Improved soil microbial characteristics and enzyme activities with wheat straw biochar addition to an acid tea plantation in red soil [J]. *Soil & Fertilizer in China*, 2019(2): 68 – 74.
- [39] 许云翔, 何莉莉, 刘玉学, 等. 施用生物炭6年后对稻田土壤酶活性及肥力的影响[J]. *应用生态学报*, 2019, **30**(4): 1110 – 1118.
XU Yunxiang, HE Lili, LIU Yuxue, *et al.* Effects of biochar addition on enzyme activity and fertility in paddy soil after six years [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2019, **30**(4): 1110 – 1118.

- [40] 谭笑. 锰改性生物炭材料的制备及其对镉砷污染土壤的修复效果研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
TAN Xiao. *Preparation of Manganese Modified Biochar and Its Remediation Effect on Cadmium and Arsenic Contaminated Soil* [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [41] 李双建, 李虎, 李洁, 等. 施用生物炭对菜地土壤氮素损失影响的模拟[J]. 天津师范大学学报(自然科学版), 2022, 42(2): 55 – 63.
LI Shuangjian, LI Hu, LI Jie, *et al.* Simulation on the effect of adding biochar on soil nitrogen loss in vegetable field [J]. *Journal of Tianjin Normal University (Natural Science Edition)*, 2022, 42(2): 55 – 63.
- [42] WOLDETSADIK D, DRECHSEL P, MARSCHNER B, *et al.* Effect of biochar derived from faecal matter on yield and nutrient content of lettuce (*Lactuca sativa*) in two contrasting soils [J]. *Environmental Systems Research*, 2017, 6(1): 1 – 12.
- [43] 周家顺, 郑金伟, 池忠志, 等. 施用生物质炭对作物产量和氮、磷、钾养分吸收的影响[J]. 南京农业大学学报, 2016, 39(5): 791 – 799.
ZHOU Jiashun, ZHENG Jinwei, CHI Zhongzhi, *et al.* Effects of biochar amendment on crop yield and the uptake of nitrogen, phosphorus and potassium [J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2016, 39(5): 791 – 799.
- [44] 聂新星, 陈防. 生物炭对土壤钾素生物有效性影响的研究进展[J]. 中国土壤与肥料, 2016(2): 1 – 6.
NIE Xinxing, CHEN Fang. Advances of the effects of biochar application on soil potassium bioavailability [J]. *Soil & Fertilizer in China*, 2016(2): 1 – 6.
- [45] 刘悦, 黎子涵, 邹博, 等. 生物炭影响作物生长及其化肥混施的增效机制研究进展[J]. 应用生态学报, 2017, 28(3): 1030 – 1038.
LIU Yue, LI Zihan, ZOU Bo, *et al.* Research progress in effects of biochar application on crop growth and synergistic mechanism of biochar with fertilizer [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2017, 28(3): 1030 – 1038.
- [46] KUPPUSAMY S, THAVAMANI P, MEGHARAJ M, *et al.* Agronomic and remedial benefits and risks of applying biochar to soil: current knowledge and future research directions [J]. *Environment International*, 2016, 87: 1 – 12.
- [47] 陈志良, 袁志辉, 黄玲, 等. 生物炭来源、性质及其在重金属污染土壤修复中的研究进展[J]. 生态环境学报, 2016, 25(11): 1879 – 1884.
CHEN Zhiliang, YUAN Zhihui, HUANG Ling, *et al.* Pyrolysis materials, characteristics of biochar and its application on remediation of heavy metal contaminated soil: a review [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(11): 1879 – 1884.
- [48] CARBONLL-BARRACHINA A A, BURLÓ F, BURGOS-HERNÁNDEZ A, *et al.* The influence of arsenite concentration on arsenic accumulation tomato and bean plants [J]. *Scientia Horticulturae*, 1997, 71(3/4): 167 – 176.
- [49] 周楫, 余亚伟, 蒋越, 等. 生物炭对污泥堆肥及其利用过程重金属有效态的影响[J]. 环境科学, 2019, 40(2): 987 – 993.
ZHOU Ji, YU Yawei, JIANG Yue, *et al.* Effect of biochar on available heavy metals during sewage sludge composting and land application of compost [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(2): 987 – 993.
- [50] 董盼盼, 张振明, 张明祥. 生物炭-植物联合修复对土壤重金属Pb、Cd分布效应[J]. 环境科学学报, 2022, 42(1): 280 – 286.
DONG Panpan, ZHANG Zhenming, ZHANG Mingxiang. Distribution effect of biochar-phytoremediation on soil heavy metal Pb and Cd [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(1): 280 – 286.
- [51] 费杨, 阎秀兰, 廖晓勇, 等. 铁锰双金属材料对砷和重金属复合污染土壤的稳定化研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(11): 4164 – 4172.
FEI Yang, YAN Xiulan, LIAO Xiaoyong, *et al.* Stabilization effects and mechanisms of Fe-Mn binary oxide on arsenic and heavy metal co-contaminated soils [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(11): 4164 – 4172.
- [52] 董双快, 徐万里, 吴福飞, 等. 铁改性生物炭促进土壤砷形态转化抑制植物砷吸收[J]. 农业工程学报, 2016, 32(15): 204 – 212.
DONG Shuangkuai, XU Wanli, WU Fufei, *et al.* Fe-modified biochar improving transformation of arsenic form in soil and inhibiting its absorption of plant [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(15): 204 – 212.