

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0608

孟凡荣, 窦森, 尹显宝, 等. 2016. 施用生物质炭对黑土黑碳含量和结构特征的影响[J]. 环境科学学报, 36(4): 1343-1350

Meng F R, Dou S, Yin X B, et al. 2016. Effect of biochar application on the content and structural characteristics of black carbon in black soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(4): 1343-1350

施用生物质炭对黑土黑碳含量和结构特征的影响

孟凡荣, 窦森*, 尹显宝, 张葛, 钟双玲

吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118

收稿日期: 2015-06-16 修回日期: 2015-08-05 录用日期: 2015-08-09

摘要: 生物质炭(Biochar, Bc)是黑碳(Black Carbon, BC)的一种, 当前关于生物质炭在农业上的研究大都集中在其对土壤理化性质和作物生长的影响, 而关于施用生物质炭对土壤黑碳结构和数量影响的研究很少。为了解施用生物质炭对土壤黑碳的影响, 本试验采用盆栽试验的方法, 设置 4 个处理, 施加生物质炭量分别为 0(CK)、6、12 和 24 t·hm⁻², 采用 Wolbach-Anders 法对土壤中的黑碳进行提取, 运用元素分析、红外光谱和热重分析等方法研究了不同施入量的生物质炭对土壤黑碳产生的影响。实验结果表明: 施用玉米秸秆生物质炭能明显增加土壤中黑碳的含量, 随着生物质炭施用量的增加, 不同处理相对于对照(CK)中土壤黑碳含量分别提升 7.04%、22.96% 和 46.90%。施用玉米秸秆生物质炭降低了黑碳的脂族性、氧化性, 提升了黑碳的缩合度、芳化度, 提高了黑碳结构的稳定性, 提高了土壤黑碳的热稳定性。施用玉米秸秆生物质炭能够提高 pH, 提高土壤的速效养分含量。

关键词: 生物质炭; 黑碳; 红外光谱; 元素分析; 热重分析

文章编号: 0253-2468(2016)04-1343-08 中图分类号: X53 文献标识码: A

Effect of biochar application on the content and structural characteristics of black carbon in black soil

MENG Fanrong, DOU Sen*, YIN Xianbao, ZHANG Ge, ZHONG Shuangling

College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118

Received 16 June 2015; received in revised form 5 August 2015; accepted 9 August 2015

Abstract: As a kind of black carbon (BC), biochar (Bc) is widely investigated in agriculture on its effects on physicochemical properties of soil and crop growth. There are however few studies about the effects of Bc application on the content and structural characteristics of BC in black soil. Four treatments were designed in pot trials, with the applied amount of CK, 6 t·hm⁻², 12 t·hm⁻² and 24 t·hm⁻², respectively. The method Wolbach-Anders were adopted to extract the black carbon, and the structural changes of BC were indicated by the elemental composition, FTIR (Fourier Transform infrared spectroscopy) and thermogravimetric analysis. The experiment results showed that maize straw Bc application can improve soil BC content significantly. With the increase of Bc application, different treatments raised BC content by 7.04%, 22.96% and 46.90%, respectively, in comparison with the CK. Maize straw Bc application lowered the soil BC aliphatic and oxidation degree, improved soil BC degree of condensation, aromaticity, and improved the stability of soil BC structure and thermal stability. Maize straw Bc application can improve soil pH and increase soil available nutrient content.

Keywords: biochar; black carbon; infrared spectroscopy; elemental analysis; thermogravimetric analysis

1 引言(Introduction)

黑碳(Black Carbon)是生物物质或化石燃料不完全燃烧形成的一种含碳物质(Quénéa et al., 2006),近年来的研究表明,黑碳对土壤固碳、土壤肥力和环境解毒有重要作用(窦森等,2012)。黑碳在

大气、海洋及土壤碳储存中都有重要影响,与土壤腐殖质碳一样,均是土壤有机碳(Soil Organic Carbon, SOC),是土壤稳定性碳库的组成部分(史明等,2011),因此,研究土壤黑碳的含量及结构稳定性对土壤固碳,以及肥力水平起着重要作用。

生物质炭(Biochar, Bc)属于黑碳的一种类型,

基金项目: 国家自然科学基金(No.41171188);国家重点基础研究发展计划项目(No.2011CB10053)

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.41171188) and the National Basic Research Program of China (No.2011CB10053)

作者简介: 孟凡荣(1992—),男, E-mail:604555998@qq.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail:dousen@tom.com

Biography: MENG Fanrong(1992—), male, E-mail:604555998@qq.com; * **Corresponding author**, E-mail:dousen@tom.com

是由植物生物质在完全或部分缺氧情况下经热解炭化产生的一类高度芳香化的难溶性固态物质(史明等,2011),一般呈碱性,其本质是无序排列的六碳环芳香族化合物组成的非晶体化合物.Titirici等(2007)和Schmidt等(2007)的研究表明,生物质炭不仅具有稳定芳香化结构组成,而且含有许多羟基、酚羟基、羧基、脂族双键和氧化态碳结构,具有较大的比表面积和良好的热稳定性及吸附性.Liang等(2006)和Cheng等(2008)的研究表明,由于在热解过程中,原材料中大部分钙、镁、钾、磷微量元素及几乎一半的氮、硫已经进入到生物质炭中,因此,其作为土壤改良剂可以返还大部分养分到土壤中,提高土壤生产力.生物质炭的使用能改变土壤容重,同时伴随着土壤水分关系、植物根系格局、土壤动物群落等的变化(Major *et al.*, 2010);生物质炭可以提高酸性土壤的pH,增加土壤的阳离子交换量等(刘志坤等,2007),使其成为一种优良的土壤理化性质改良剂,更能提高土壤孔隙度(Steiner *et al.*, 2007)和表面积(Yanai *et al.*, 2007).除此以外,生物质炭较大的比表面积可为微生物的生长提供温床,微生物量的增加带动土壤养分循环,其疏松多孔的结构同样有利于养分的贮藏,提高土壤肥力(Lehann *et al.*, 2006).

土壤黑碳的数量和结构对土壤固碳、有机质数量、养分含量及土壤理化性质都有重要作用.当前关于施加生物质炭对土壤黑碳含量和结构的影响的研究尚属空白,为了探究这一问题,本文采用盆栽试验的方法,探究不同施加量的生物质炭对土壤中黑碳含量和结构的影响,以期在黑碳在土壤固碳、环境保护及维护农业可持续发展等方面提供科学依据.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 材料

2.1.1 供试土壤 本实验所用黑土采自吉林农业大学教学试验田(43°48'46"N, 125°23'28"E),土壤类型为草甸黑土,样区年均气温5.6℃,年无霜期为140~150 d,当地年降雨量500~600 mm,日照2600 h,年积温3200℃,海拔高度213 m.该试验田长期种植玉米.土壤取自0~20 cm土层,采样时间为2012年4月.该土壤基本性质如下:有机质26.43 g·kg⁻¹、全N 1.42 g·kg⁻¹、全P 0.51 g·kg⁻¹、有效P 24.3 mg·kg⁻¹、pH=6.72、C/N=10.5.

2.1.2 供试生物质炭 供试生物质炭(Bc)由玉米秸秆在400℃且无氧条件下制成,在生产生物质炭之前,玉米秸秆先在80℃的烘箱内烘干12 h.玉米秸秆放入炭化炉(专利批准号:200920232191.9 中国科学院南京土壤研究所研制ZBX1型)后,抽真空后充入氮气,反复3次.在无氧状态下(充入高纯氮气)缓慢升温至400℃(炭化炉起始设定温度为200℃,每3 h升高100℃).其生物质炭基本性质如下:有机质519.6 g·kg⁻¹、全N 7.1 g·kg⁻¹、全P 0.90 g·kg⁻¹、pH=9.21、C/N=29.21.

2.2 试验方法

2.2.1 盆栽试验与样品采集 对照处理:将吉林农业大学试验田黑土过2 cm筛以除去石块等杂质,取10 kg黑土加入花盆中,设置为对照(CK),种植玉米种子3粒,施加复合肥,出苗后选取长势较好的保留;施加生物质炭处理:分别设置3个施加量的生物质炭,T1(6 t·hm⁻²)以2.70 g·kg⁻¹比例向10 kg黑土中添加生物质炭;T2(12 t·hm⁻²)以5.30 g·kg⁻¹比例向10 kg黑土中添加生物质炭;T3(24 t·hm⁻²)以10.60 g·kg⁻¹比例向10 kg黑土中添加生物质炭,搅拌均匀,放置于花盆中.共4个处理,每个处理3次重复.试验开始于2012年,每年春季松土,秋季玉米成熟后,去除玉米根系,将土混匀,取土分析化验.本次试验于2014年春季松土之后种植玉米,并于2014年秋收后取土分析化验.

2.2.2 黑碳提取试验 运用改进过的Wolbach-Anders(Wolbach *et al.*, 1989)法进行黑碳提取:取自然风干土过100目筛,用3 mol·L⁻¹盐酸去除土壤中的碳酸盐,10 mol·L⁻¹氢氟酸和1 mol·L⁻¹盐酸去除硅酸盐包裹的碳酸盐,采用10 mol·L⁻¹盐酸去除副产物CaF₂和可能残留的碳酸盐,在55℃下用0.1 mol·L⁻¹重铬酸钾和2 mol·L⁻¹硫酸混合液洗去有机碳,离心管中剩余样品即为提取的土壤黑碳样品.

2.2.3 土壤基本性质的测定 土壤碱解氮采用碱解扩散法测定,有效磷采用碳酸氢钠浸提-钼锑抗比色法测定,pH和电导采用电位法测定(鲍世旦,2008).

2.2.4 黑碳结构的测定方法 元素组成分析(Elemental Analysis);元素组成采用德国产VARIO EL III型元素分析仪(Vario EL Analyzer)进行测定,应用CHN模式,O+S含量用差减法计算,依据样品中各元素的大致含量确定称样量(各样品称样量约2~3 mg),并用差热分析的灰分和含水量数据对元

素分析数据进行校正。

红外光谱分析(Infrared Spectrometry, IR):红外光谱(IR)分析应用美国 NICOLET-EZ360 红外光谱仪,扫描范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,采用 KBr 压片法测定.通过 OMNIC 软件对谱线选取特征峰,并对相应的官能团进行半定量分析和相对含量的比较。

热重分析(Thermo Gravimetric Analysis, TGA):运用 SDT Q600(美国)热重分析仪进行测定,称取样品量为 $10\sim 20\text{ mg}$,在 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的氮气流量条件下,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度由 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 做参比进行校正。

2.3 统计分析

所有数据经 Excel 2010 (Microsoft, 美国) 进行预整理,然后利用 SPSS 21 (Statistical Product and Service Solution, 美国) 进行单因素方差分析(LSD-t 检验, $p=0.05$),不同字母代表差异显著,选取 0.05 的显著水平, $p<0.05$ 代表有显著性差异, $p>0.05$ 代表没有显著性差异.红外光谱和差热分析使用 Origin7.5 (OriginLab, 美国) 软件和 OMNIC (Thermo Fisher, 美国) 软件分析结果并作图。

3 结果与分析(Result and analysis)

3.1 施加玉米秸秆生物质炭对土壤酸度及有效养分含量的影响

由表 1 可知,随着生物质炭施入量的增加,盆栽土壤的 pH 值和电导率(EC)值均有不同程度的提升,速效养分含量呈上升趋势,表明施用生物质炭能够提高土壤的 pH 和电导率,提高土壤的速效养分含量。

表 1 不同生物炭水平下的土壤化学性质的变化

Table 1 Changes in soil chemical properties as a result of biochar amendment

处理	pH	EC/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	碱解 N/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	有效 P/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
CK	5.37	100.6	$89.51\pm 1.19^{\text{d}}$	$11.43\pm 0.13^{\text{d}}$
T1	5.69	105.30	$97.42\pm 1.90^{\text{c}}$	$13.37\pm 0.11^{\text{c}}$
T2	6.00	118.50	$108.98\pm 0.84^{\text{b}}$	$16.99\pm 0.99^{\text{b}}$
T3	6.44	134.50	$126.30\pm 3.86^{\text{a}}$	$18.02\pm 1.79^{\text{a}}$

注:CK 为未施加生物质炭,T1、T2 和 T3 表示施加生物质炭量施加比例为 2.70、5.30 和 $10.60\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别为相当于 $6、12$ 和 $24\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 。

3.2 施加玉米秸秆生物质炭对土壤黑碳含量的影响

施加玉米秸秆生物质炭对土壤黑碳含量的影

响见表 2.不同处理土壤中黑碳含量表现为 $\text{CK}< \text{T1}< \text{T2}< \text{T3}$.T1、T2 和 T3 处理土壤中黑碳含量分别较空白上升 7.04%、22.96% 和 46.90%,回收率能够反映生物质炭在土壤中的施用效率,从表 2 中可以看出,随着生物质炭施入量的增加,回收率呈递增趋势。

表 2 施用玉米秸秆生物质炭对土壤中黑碳含量及生物质炭回收率的影响

Table 2 Effects of Bc application on the BC extraction rate and Bc recovery rate

处理	黑碳含量/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	黑碳增量/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	生物质炭 回收率
CK	$7.10\pm 0.65^{\text{c}}$	-	-
T1	$7.60\pm 0.10^{\text{c}}$	0.50	18.52%
T2	$8.73\pm 0.17^{\text{b}}$	1.63	30.75%
T3	$10.43\pm 0.53^{\text{a}}$	3.33	31.42%

注:黑碳增量为施用生物质处理与 CK 之间土壤黑碳含量之差;回收率=黑碳增量/生物质炭施入量 $\times 100\%$ 。

3.3 施用玉米秸秆生物质炭对土壤黑碳元素组成的影响

元素组成是判断复杂有机化合物结构的最有效方法之一.通过对土壤黑碳样品元素组成的分析,可以简单的判断黑碳的结构特征.其中,H/C 摩尔比和(O+S)/C 摩尔比能够分别表征其结构的分子缩合度和氧化度.H/C 摩尔比与黑碳结构中的 $\text{C}=\text{C}$ 数量呈反比,(O+S)/C 摩尔比与黑碳结构中的氧化程度呈正比。

施入生物质炭后土壤中黑碳的元素组成见表 3,随着外源生物质炭的施入,黑碳中的 C、H 和 N 含量逐次升高;而(O+S)含量减少.H/C 摩尔比逐渐降低,分子缩合度升高,说明外源生物质炭能够增加黑碳的固碳能力.而 O/C 摩尔比下降则表明黑碳的氧化程度逐渐降低。

3.4 施入生物质炭对土壤黑碳官能团结构比例的影响

施入外源生物质炭后,土壤中黑碳的红外光谱(FTIR)如图 1 所示.根据红外光谱可知,不同处理的土壤黑碳红外谱图具有相似性,说明不同处理的结果有一定的规律性,差别主要表现在不同波数的振动强度有所变化,说明不同处理对黑碳样品官能团数量有一定影响.其中, 2920 cm^{-1} (不对称脂族 C—H 伸缩振动)、 2850 cm^{-1} (— CH_2 —对称脂族 C—H 伸缩振动)、 1720 cm^{-1} (羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动)处振动均有不同程度的减弱,表明随着生物质炭施入量的增加,黑碳样品脂族性逐渐减弱, 1600 cm^{-1} 处(芳香 $\text{C}=\text{C}$

伸缩振动)吸收峰振动有微小增强,说明C=C双键结构逐渐增多,黑碳分子结构逐渐稳定.

表 3 施入玉米秸秆生物质炭对土壤中黑碳元素组成的影响(去灰分)

Table 3 Effect of maize straw Bc application on elemental composition of BC in soil (ash-free)

处理	各元素含量/(g·kg ⁻¹)				摩尔比		
	C	H	N	O+S	O/C	H/C	C/N
CK	505.98±3.71 ^d	32.78±0.63 ^d	24.32±0.15 ^c	436.93±4.56 ^a	0.65±0.14 ^a	0.78±0.02 ^a	24.27±0.65 ^c
T1	584.38±9.01 ^c	34.22±0.08 ^c	27.63±0.12 ^b	353.77±9.26 ^b	0.45±0.16 ^{ab}	0.74±0.04 ^{ab}	24.68±1.47 ^{bc}
T2	654.01±10.54 ^b	36.82±0.15 ^b	28.63±0.09 ^b	280.54±13.93 ^c	0.32±0.24 ^b	0.71±0.02 ^{bc}	26.65±1.64 ^b
T3	766.32±8.38 ^a	40.36±0.44 ^a	30.96±0.68 ^a	162.36±8.23 ^d	0.16±0.13 ^b	0.68±0.003 ^c	28.88±3.59 ^a
Bc	810.97	42.05	32.39	114.59	0.11	0.62	29.21

注: Bc 代表玉米秸秆生物质炭.

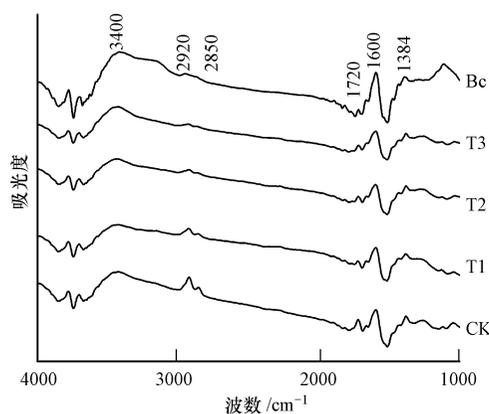


图 1 不同处理土壤中黑碳的红外光谱

Fig.1 Effects of maize straw Bc application on FTIR spectra of BC in soil

表 4 为各处理特征峰吸收振动的相对强度,能够反映施用生物质炭对土壤黑碳结构单元和官能团数量的影响,采用 Origin7.5 软件拟合峰面积。 $I_{2920/1720}$ 和 $I_{2920/1600}$ 用于反映土壤黑碳结构的脂族性、氧化程度和芳香性的强弱.从表 4 可以看出,随着生物质炭的施入而增强,2920、2850 及 1720 cm^{-1} 处吸收峰相对强度逐渐降低,1600 cm^{-1} 处吸收峰相对强度提升, $I_{2920/1720}$ 和 $I_{2920/1600}$ 降低,说明施加生物质炭降低了黑碳结构中脂族链烃比例与含氧官能团的比例,提高了 C=C 双键的结构比例.

表 4 施加生物质炭对土壤黑碳 FTIR 光谱主要吸收峰相对强度的影响

Table 4 Effects of Bc application on relative intensity of the main absorption peaks of FTIR spectra of BC in soil

处理	相对强度				$I_{2920/1720}$	$I_{2920/1600}$
	1600 cm^{-1}	1720 cm^{-1}	2850 cm^{-1}	2920 cm^{-1}		
CK	39.44%±1.64% ^b	12.25%±0.72% ^a	5.25%±0.65% ^a	16.38%±0.70% ^a	1.34±0.13 ^a	0.42±0.004 ^a
T1	41.31%±1.07% ^{ab}	11.11%±0.46% ^{ab}	3.56%±0.69% ^b	13.97%±0.68% ^b	1.26±0.02 ^{ab}	0.34±0.01 ^b
T2	42.52%±2.30% ^{ab}	10.09%±0.64% ^{bc}	2.44%±0.17% ^c	10.72%±0.42% ^c	1.08±0.13 ^{bc}	0.26±0.03 ^c
T3	43.30%±0.98% ^a	9.44%±0.79% ^c	2.28%±0.31% ^c	9.41%±1.25% ^c	1.05±0.05 ^c	0.22±0.03 ^c
Bc	62.4%	6.41%	1.03%	2.29%	0.36	0.04

3.5 施入生物质炭对土壤黑碳热稳定性的影响

对玉米生物质炭样品和黑碳样品进行热重和微热重分析,图 2 为黑碳样品的热重曲线(TGA),能够反映在差热分析中黑碳样品随着时间和温度上升的失重百分比.图 3 为微商热重曲线(DTG),是 TGA 曲线对温度的积分,反映热重分析时质量随温度的变化,DTG 曲线的峰数对应 TGA 曲线的台阶数,反映失重的不同阶段,峰位对应失重速率最大值.对生物质炭和不同处理中提取的黑碳的 TGA 和 DTG 曲线进行分析可知,黑碳样品的失重主要分为

3 个部分,这 3 个失重温度分别是在 59~70 $^{\circ}\text{C}$ 的低温失重峰,在 290~320 $^{\circ}\text{C}$ 左右的中温失重峰,在 430~470 $^{\circ}\text{C}$ 左右的高温失重峰.

表 5 为随着温度增长,生物质炭和黑碳不同温度的失重量,其中,高温失重与中温失重的比值(即表 5 中最后一列失重高/中比值)越高,说明黑碳的热稳定性越高.由表 5 可知,待测生物质炭样品失重主要为低温失重和高温失重,随着生物质炭施入量的增加,土壤黑碳的中温失重明显降低,高温失重有所上升,失重高/中比值也逐渐增大.

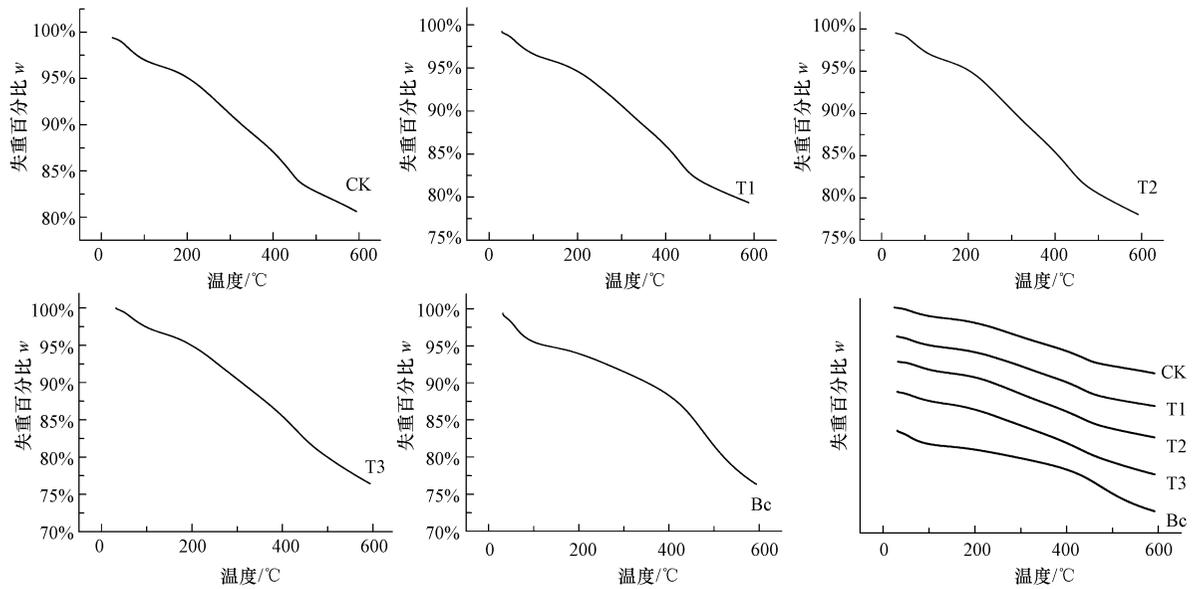
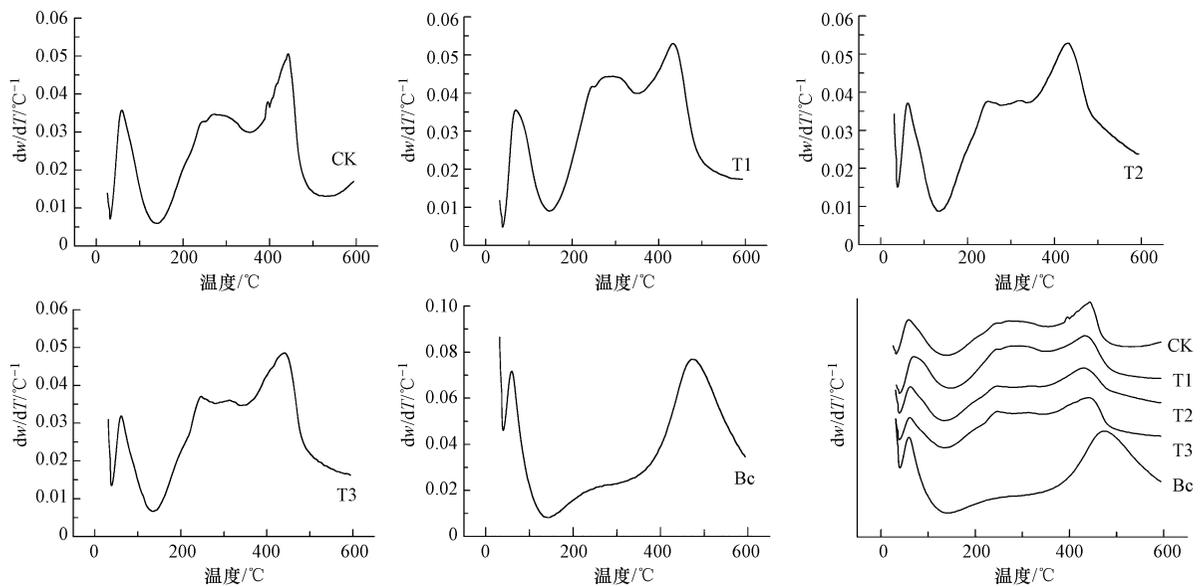
图2 不同施放量生物质炭对土壤中黑碳的失重曲线(TGA曲线)(N₂中)Fig.2 Effects of different Bc applications on TGA curve of soil black carbon (N₂ flow)图3 为不同施放量生物质炭对土壤中黑碳的DTG曲线的影响(N₂中)Fig.3 Effects of different Bc applications on DTA curve of soil black carbon (N₂ flow)

表5 施加玉米秸秆生物质炭对土壤中的黑碳在差热分析中失重的影响(去灰分)

Table 5 Effect of maize straw Bc application on mass loss in thermal analysis of BC in soil (ash-free)

处理	低温失重/ (mg·g ⁻¹)	中温失重/ (mg·g ⁻¹)	高温失重/ (mg·g ⁻¹)	失重高/ 中比值
CK	166.49	392.41	440.63	1.12
T1	151.13	387.66	461.12	1.19
T2	141.21	361.62	497.07	1.37
T3	145.14	336.29	518.61	1.54
Bc	198.61	—	801.39	—

4 讨论(Discussion)

4.1 施加玉米秸秆生物质炭对土壤酸度及有效养分含量的影响

由表1可知,随着生物质炭施入量的增加,土壤的速效N和速效P含量均而有不同程度的提高,这表明施入玉米秸秆生物质炭能提高土壤的速效养分含量,提高土壤的pH值和电导率.这一结果与Spokas等(2012)的研究结果相符.

Taghizadeh 等(2012)的标记实验结果表明,生物质炭能提高土壤中 N 的含量,原因是生物质炭能通过吸附 NH_3 降低土壤中的 N 素损失,并且提高了 N 的利用率.Chintala 等(2014)研究也发现,生物炭加入酸性土壤中能降低土壤中 P 元素的吸附,提高土壤 P 的有效性.Deluca 等(2006)研究结果则认为,生物炭能够提高土壤 pH 和 CEC,从而减少铁和铝的交换量,增加 P 的活性.生物质炭提高土壤速效养分含量的原因可能是生物质炭疏松多孔的表面和吸附性对土壤中养分进行吸附,这样不仅可以抑制土壤养分的淋失,还能延长养分的有效性.另一方面,生物质炭进入土壤后,其本身的孔隙能够为微生物的成长提供温床,提高了土壤中的微生物的丰度及活性(Spokas *et al.*, 2012),间接促进硝化作用(DeLuca *et al.*, 2006),从而增加 N 的有效性.此外,还有研究表明,生物质炭能够促进土壤中的 NH_4^+ 向 NO_3^- -N 转换,从而增加了土壤中 N 的有效性(Ball *et al.*, 2010).

随着生物质炭施用量的增加,土壤的 pH 值和电导率也均有不同程度的上升,这也与 Chintala 等(2014)的研究相符.Yuan 等(2011)的研究指出,低温制备的生物质炭其碱度主要来源于 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{OH}$ 等官能团,因此,生物质炭进入土壤后通过表面的 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{OH}$ 官能团对土壤中的 H^+ 进行吸附,导致土壤的 pH 上升.Gaskin 等(2008)的研究表明,生物质炭提高土壤的 pH 不仅与其自身的碱性有关,还与生物炭形成过程中形成的有机酸根($-\text{COO}^-$)有关.低温制备的生物质炭含有较多量的有机酸根,进入土壤中能提高土壤的 pH 值.本试验采用的生物质炭是在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧制而成,属于低温制备,因此,能够有效地提高土壤的 pH.而关于生物质炭电导率及其对土壤 EC 值影响的相关文献则较少,黄超等(2011)研究表明,生物质炭的灰分元素如 K、Ca 和 Mg 等呈可溶性形态,能促进酸性土壤的盐基饱和度.这可能是生物质炭提高土壤 EC 值的一个原因;另一方面,生物质炭表面含有较多的负电荷官能团,促进了土壤中阴阳离子的流动,从而提高了土壤的 EC 值.

4.2 施用玉米秸秆生物质炭对土壤黑碳含量的影响

根据表 2 不同处理土壤中黑碳含量可知,土壤中黑碳含量随生物质炭的施入量增加而逐渐提高,生物质炭回收率也呈递增趋势,这也与 Kuzyakov 等

(2009)的研究结果符合,说明施用生物质炭能提高土壤黑碳的含量.

由生物质炭回收率可知,生物质炭进入土壤后,并未完全转变为土壤黑碳,有一部分生物质炭在土壤中被分解.Cheng 等(2006)的研究结果表明,生物质炭的脂族碳在土壤中可以快速被氧化,被分解的生物质炭可以通过生化作用转变为土壤有机碳库和胡敏酸、胡敏素等物质.Yoshizaw (2008)的研究表明,生物质炭的加入对土壤的理化性质会有改善,促进微生物活动.土壤中微生物数量和活动的增多,能够使生物质炭被分解成比较小的颗粒,随降水而流失;还有一部分被转变为土壤黑碳和腐殖碳(Bird *et al.*, 1997; Haumaier, 1993),这也可能是本试验中土壤黑碳含量提高的原因.

4.3 施用玉米秸秆生物质炭对黑碳结构组成的影响

由元素分析和红外光谱可知,施用生物质炭后,土壤黑碳结构中的脂族性降低,氧化度降低,缩合度上升,结构更加稳定.研究表明,生物质炭主要由单环和多环的芳香族化合物组成,这种结构特点决定了它比其来源的母体碳具有更高的化学和生物学稳定性(Pessendal *et al.*, 2001),而其结构的稳定性受脂族碳和芳香成分相对含量的影响(Steiner *et al.*, 2008).

根据红外谱图与半定量分析结果可知,土壤黑碳本身在 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处振动比较强,表明其自身具有一定的脂族性,而脂族性正是土壤黑碳自身不稳定的控制因素(Zimmerman, 2010).随着生物质炭施入量的不断增加,黑碳结构中氧元素的数量逐渐减少,土壤黑碳的 $I_{2920/1600}$ 逐渐降低,研究表明, $I_{2920/1600}$ 反映了腐殖物质的复杂程度,该值降低,表明腐殖分子结构中芳香环比例升高,脂肪族侧链减少,缩合度上升(张晋京等, 2009),结构趋于稳定.造成这一结果可能有两方面原因:一是生物质炭本身具有高度芳香化的结构特征,自身 $\text{C}=\text{C}$ 双键含量多于土壤黑碳,生物质炭被分解并重组为黑碳后, $\text{C}=\text{C}$ 双键得以保留,增加了黑碳结构中双键结构的比例;二是生物质炭较大的比表面积为微生物提供了良好的生存环境,有利于微生物的生长(Solaiman, 2010),在大量微生物的代谢作用下,黑碳结构中的脂族 $\text{C}-\text{C}$ 被分解矿化,其中一部分被氧化为 CO_2 和水溶性有机酸(Cody *et al.*, 2005; Nguyen *et al.*, 2009),流失于土壤和空气中,另一部

分别被重新组合成更稳定的芳香族 C=C。

4.4 施用玉米秸秆生物质炭对黑碳热稳定性的影响

随着生物质炭的加入,土壤中黑碳的热稳定性有明显提升,由图 4 黑碳样品的 DTG 曲线可知,在 50~70 °C 左右,土壤黑碳有一个明显的失重峰,此过程主要是丢失掉表面吸附的水和自由态的氧(吴明铂,2003);中温 290~300 °C 左右的失重峰为分子中脂族化合物的分解和外围官能团的脱羧等放热反应(窦森等,1989);430~460 °C 左右的失重峰是腐殖质分子完全氧化、内部结构分解的结果(窦森等,1992;朱燕等,2005)。

从表 5 的结果分析可知,随着生物质炭施加量的增加,中温 290~300 °C 左右,黑碳的失重量逐渐降低,表明其脂族分子量在整个黑碳结构中所占的比例逐渐降低。而 430~460 °C 左右的高温失重则逐渐增加,说明黑碳结构中的芳香环数量逐渐增多,表明黑碳中稳定的双键结构逐渐增多,热稳定性有所提升。造成黑碳热稳定性提升的原因可能如下:随着生物质炭的加入,土壤中微生物量增加,通过微生物活动,黑碳结构中不稳定的脂族碳逐渐被分解,芳香族生物质炭的比例上升,提高了土壤黑碳结构的相对稳定性,热稳定性上升。这与红外光谱图的分析结果一致,施加生物质炭后,分子中芳香环数量明显上升,结构更加稳定。

5 结论(Conclusions)

1) 施用玉米秸秆生物质炭能明显增加黑土中黑碳的含量,当生物质炭施入量为 $24 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ (即 $10.60 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 时,土壤中黑碳增量最多(46.90%)。

2) 施用玉米秸秆生物质炭能提高黑碳的缩合度、芳化度,降低黑碳的脂族性和氧化度,提高土壤黑碳结构的稳定性,能提高土壤黑碳的热稳定性。

3) 施加玉米秸秆生物质炭能够明显提升黑土的 pH 值和电导率,提高土壤中速效养分含量。

责任作者简介:窦森(1959—),男,教授,博士生导师,主要从事土壤有机质研究。E-mail:dousen@tom.com。

参考文献(References):

Ball P N, MacKenzie M D, DeLuca T H, *et al.* 2010. Wildfire and charcoal enhance nitrification and ammonium-oxidizing bacterial abundance in dry montane forest soils [J]. *Journal of Environmental Quality*, 39 (4): 1243-1253

鲍士旦. 2008. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社

Bird M L, Grocke D R. 1997. Determination of the abundance and carbon isotope composition of elemental carbon in sediments [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 61 (16): 3413-3423

Cheng C H, Lehmann J, Engelhard M H. 2008. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (6): 1598-1610

Cheng C H, Lehmann J, Thies J E, *et al.* 2006. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes [J]. *Organic Geochemistry*, 37 (11): 1477-1488

Chintala R, Schumacher T E, McDonald L M, *et al.* 2014. Phosphorus sorption and availability from biochar and soil/biochar mixtures [J]. *Clean-Soil Air Water*, 42 (5): 626-634

Cody G D, Alexander C M O D. 2005. NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups [J]. *Geochim et Cosmochim Acta*, 69 (4): 1085-1097

DeLuca T H, MacKenzie M D, Gundale M J, *et al.* 2006. Wildfire produced charcoal directly influences nitrogen cycling in ponderosa pine forests [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 70 (2): 448-453

DeLuca T H, MacKenzie M D, Gundale M J, *et al.* 2009. Biochar Effects on Soil Nutrient Transformations//Biochar for Environmental Management; Science and Technology [M]. London, UK: Earthscan. 251-270

窦森, 陈恩凤, 谭世文, 等. 1989. 不同来源胡敏酸的结构表征 [J]. *吉林农业大学学报*, 11 (20): 50-56, 123

窦森, 陈恩凤, 须湘成, 等. 1992. 土壤有机培肥后胡敏酸结构特征变化规律的探讨: I 胡敏酸的化学性质和热性质 [J]. *土壤学报*, 29 (2): 199-207

窦森, 周桂玉, 杨翔宇, 等. 2012. 生物质炭及其与土壤腐殖质碳的关系 [J]. *土壤学报*, 49 (4): 796-802

Gaskin J W, Steiner C, Harris K, *et al.* 2008. Effect of low temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use [J]. *Transactions of the Asabe*, 51 (6): 2061-2069

Lehann J, Gaunt J, Rondon M. 2006. Biochar sequestration in terrestrial ecosystem: a review [J]. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11 (2): 403-427

Liang B, Lehmann J, Solomon D, *et al.* 2006. Black carbon increases cation exchange capacity in soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 70 (5): 1719-1730

刘志坤, 叶黎佳. 2007. 生物质炭化材料制备及性能测试 [J]. *生物质化学工程*, (5): 28-32

Major J, Lehmann J, Rondon M, *et al.* 2010. Fate of soil-applied black carbon: downward migration, leaching and soil respiration [J]. *Global Change Biology*, 16 (4): 1366-1379

Nguyen B T, Lehmann J, Kinyangi J, *et al.* 2009. Long-term black carbon dynamics in cultivated soil [J]. *Biogeochemistry*, 92 (1): 163-176

Haumaier L. 1993. Elementarer kohlenstoff - quelle hocharomatischer huminstoffe? [J]. *Mitt Dtsch Bodenkundl Ges*, 71 (4): 225-228

黄超, 刘丽君, 章明奎. 2011. 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,37(4):439-445
- 匡崇婷,江春玉,李忠佩,等.2012.添加生物质炭对红壤水稻土有机碳矿化和微生物生物量的影响[J].土壤,44(4):570-575
- Kumada K, Sato O, Ohsumi Y, *et al.* 1967. Humus composition of maintain soil in central Japan with special reference to the distribution of P-type humic acid [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 13(5): 151-158
- Kuzyakov Y, Subbotina I, Chen H Q, *et al.* 2009. Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by ¹⁴C labeling[J]. Soil Biology & Biochemistry, 41(2):210-219
- Pessendal C R, Gouveia S E M, Aravena R. 2001. Radiocarbon dating of total soil organic matter and humic fraction and its comparison with ¹⁴C ages of fossil charcoal[J]. Radiocarbon, 43(2B):595-601
- Quénée K, Derennea S, Rumpel C, *et al.* 2006. Black carbon yield sand types in forest and cultivated sandy soils (Landesde Gas), as determined with different methods; influence of change in land use [J]. Organic Geochemistry, 37(7):1185-1189
- Schmidt M W I, Noack A G. 2000. Black carbon in soils and sediments Analysis, distribution, implications, and current challenges [J]. Global Biogeochemical Cycles, 14(3):777-794
- 史明,胡林潮,黄兆琴,等.2011.生物质炭的加入对土壤吸附菲能力及玉米幼苗对菲吸收量的影响[J].农业环境科学学报,30(5):912-916
- Solaiman Z M, Blackwell P, Abbott L K, *et al.* 2010. Direct and residual effect of biochar application on mycorrhizal root colonisation, growth and nutrition of wheat [J]. Soil Research, 48(7):546-554
- Spokas K A, Novak J M, Venterea R T, *et al.* 2012. Biochar's role as an alternative N-fertilizer: Ammonia capture [J]. Plant and Soil, 350(1/2):35-42
- Steiner C, Blum W E H, Zech W, *et al.* 2007. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazon upland soil [J]. Plant and Soil, 291(1/2):275-290
- Steiner C, Das K C, Garcia M, *et al.* 2008. Charcoal and smoke extract stimulate the soil microbial community in a highly weathered xanthic Ferralsol [J]. Pedobiologia, 51(5/6):359-366
- Taghizadeh Toosi A, Clough T J, Sherlock R R, *et al.* 2012. Biochar adsorbed ammonia is bioavailable [J]. Plant and Soil, 350(1/2):57-69
- Titirici M M, Thomas A, Yu S H, *et al.* 2007. A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization [J]. Chemistry of Materials, 19(17):4205-4212
- Wolbach W S, Anders E. 1989. Elemental carbon in sediments: determination and isotopic analysis in the presence of kerogen [J]. Geochim Cosmochim Acta, 53(7):1637-1647
- 吴明铂. 2003. 多孔碳的制备及其孔结构、表面官能团的调控 [D]. 大连: 大连理工大学. 67-88
- Yanai Y, Toyota K, Okazaki M. 2007. Effects of charcoal addition on N₂O emissions from soil resulting from rewetting air-dried soil in short-term laboratory experiments [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 53(2):181-188
- 尹云峰, 杨玉盛, 高人, 等. 2009. 皆伐火烧对杉木人工林土壤有机碳和黑碳的影响 [J]. 土壤学报, 46:352-355
- Yoshizawa A S. 2008. Application of charcoal compost mixture technology to big-toilet [J]. Newsletter (Meisei University), 8:5-6
- 于水强, 窦森, 张晋京, 等. 2005. 不同氧气浓度对玉米秸秆分解期间腐殖物质形成的影响 [J]. 吉林农业大学学报, 27(5):528-532
- Yuan J H, Xu R K, Zhang H. 2010. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. Bioresource Technology, 102(3):3488-3497
- 张晋京, 窦森, 朱平, 等. 2009. 长期施用有机肥对黑土胡敏素结构特征的影响-固态 ¹³C 核磁共振研究 [J]. 中国农学科学, 42(6):2223-2228
- 张旭东, 等. 2003. 黑碳在土壤有机碳生物地球化学循环中的作用 [J]. 土壤通报, 34(4):349-355
- 朱燕, 李爱民, 李超, 等. 2005. 土壤有机质级份的红外和热重特性 [J]. 环境化学, 24(3):288-292
- Zimmerman A R. 2010. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar) [J]. Environmental Science & Technology, 44(4):1295-1301