

冯 丹,邢 巧,葛成军,等. 木薯渣基炭制备及对热带砖红壤的改良效果[J]. 江苏农业科学,2017,45(1):234-239.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.01.065

木薯渣基炭制备及对热带砖红壤的改良效果

冯 丹¹,邢 巧²,葛成军¹,李昉泽¹,俞花美¹,陈 森³

(1. 海南大学环境与植物保护学院,海南海口 570228; 2. 广西大学轻工与食品工程学院,广西南宁 530004;

3. 中国热带农业科学院环境与植物保护研究所,海南海口 571101)

摘要:针对海南当地酸性砖红壤,选用 5 种以木薯渣为前驱物在不同温度(350、450、550、650、750 ℃)下热解制备的生物质炭,研究施用不同量生物质炭(0、0.1%、0.5%、1.0%、5.0%)对砖红壤理化性质的影响,并初步探讨了生物质炭改良砖红壤的作用机制。结果表明,在所有 5 种生物质炭中,C 含量远远大于其他元素。随着热解温度的升高,pH 值逐渐增大,C/H 增大,碱性基团增多,酸性官能团降低,生物质炭的比表面积、CEC、灰分均增大。生物质炭能有效降低砖红壤的容重和比重,分别平均下降 5.43% 和 9.58%,增加砖红壤的田间持水量和孔隙度,分别平均上升 1.67% 和 1.94%。添加生物质炭后土壤酸度降低,pH 值上升了 0.29~2.62。有机质含量、阳离子交换量显著增加,最高可分别增加 2.67 g/kg 和 14.69 cmol/kg。砖红壤在加入生物质炭后有效养分明显增加,有效 N 增幅为 10.38%~43.68%,有效 P 最高增幅为 195.05 g/kg,有效 K 最高增幅为 1 226.27 g/kg。生物质炭能够有效改良砖红壤的理化性质,添加 5.0% 的 650 ℃ 木薯渣炭改良效果优于其他处理。

关键词:木薯渣;生物质炭;砖红壤;理化性质;土壤改良剂;土壤改良效果

中图分类号: X712;S156.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)01-0234-06

海南地处热带,淋溶作用在土壤中极为强烈,导致土壤中可溶盐基离子和交换性盐基离子减少,氢饱和度增加,交换性氢不稳定,会自发转变成交换性铝,引起土壤酸度明显提高^[1-5]。海南砖红壤主要为酸性或强酸性硫酸盐土,富含铁硫化物以及硫化物和硫酸盐的转化产物^[4,6]。酸性农业土

壤的特点是 pH 值低,阳离子交换量(CEC)、有机碳含量较低,土壤酸化会明显导致土壤中钾、钙和镁等盐基性养分降低,酸化也会使土壤吸附固定磷酸盐、硝酸盐、铵盐的能力增加,所以有效氮和磷含量也普遍不高^[1,6-8]。

改良酸性土壤的传统方法中,施用石灰被证实是一种非常有效的方法,不仅能中和土壤酸度,而且还可以提高土壤中养分的含量,然而只有针对较强酸性土壤(pH 值<5.5)才有可能取得较好的效果。石灰种类繁多,不同施用种类和不同组分比例甚至是施用方式对酸性土壤改良影响均不相同^[9-11],而且随着施用时间推移,石灰的降酸效果慢慢减弱^[12-13]。厌氧或是隔绝氧气情况下使生物质热解得到的固体物质为生物质炭。生物质炭自身具有较高的 pH 值,因此混入酸性土壤中可以有效提高土壤 pH 值,从而降低土壤的

收稿日期:2015-11-11

基金项目:国家自然科学基金(编号:21467008);海南省自然科学基金(编号:413123);热带作物种质资源保护与开发利用教育部重点实验室开放基金(编号:2013hckled-1)。

作者简介:冯 丹(1991—),女,江西抚州人,硕士,研究方向为污染物环境行为。E-mail:fengdan0217@163.com。

通信作者:俞花美,博士,副教授,研究方向为环境生态学。E-mail:yuhuamei3007@163.com。

[19]陈思奇,罗 盈,胡洁琼,等. 电热板消解-火焰原子吸收法对污泥中铅、铜、锌的测定研究[J]. 武汉纺织大学学报,2015(3): 67-71.

[20]Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2000, 2(3): 228-233.

[21]刘敬勇,孙水裕,许燕滨,等. 广州城市污泥中重金属的存在特征及其农用生态风险评价[J]. 环境科学学报,2009,29(12): 2545-2556.

[22]金 芬,孙先锋,高自文,等. 不同调理剂对城市污泥好氧堆肥的影响[J]. 西安工程大学学报,2015(1):62-67.

[23]薛红波,丁 敬,张盛华,等. 不同辅料及配比对生活污泥堆肥

效果的影响[J]. 中国给水排水,2015(19):72-75.

[24]Khan N, Clark I, Sanchez-Monedero M A, et al. Maturity indices in co-composting of chicken manure and sawdust with biochar[J]. Bioresource Technology, 2014, 168:245-251.

[25]万利利. 微生物菌剂接种对城市污泥堆肥过程的影响研究[D]. 长沙:中南大学,2014:73.

[26]刘新安,王社平,郑 琴,等. 城市污泥堆肥过程及重金属形态分析研究[J]. 中国农学通报,2012,28(8):217-222.

[27]Haroun M, Idris A, Omar S. Analysis of heavy metals during composting of the tannery sludge using physicochemical and spectroscopic techniques[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1/2/3):111-119.

[28]Lazzari L, Spemi L, Bertin P, et al. Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes[J]. Chemosphere, 2000, 41(3):427-435.

酸度^[14-15]。生物质炭表面一般带负电荷,有很高的 CEC 值,可以提高土壤钾、钙、镁、有效氮、有效磷的含量,从而可以调高土壤的肥力^[16-18],生物质热解形成的生物质炭芳香性很高,在土壤中比较稳定^[19]。

近年来,为改善生物质炭对土壤改良的效果,不同生物质炭在土壤中的配施引起了广泛关注,但目前不同温度制备的木薯渣炭施入土壤后对热带砖红壤理化性质的影响鲜有报道。本研究探讨了施用不同性质和数量的木薯渣炭对热带砖红壤理化性质的影响,旨在筛选较好的热带农业土壤改良剂,为提高热带农业土壤的肥力、改良土壤和热带农业废弃物再利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试土样和生物质炭

本试验供试土壤采自 0~20 cm 土层,为发育自砂岩页岩的砖红壤(采自海南省儋州市郊农业用地,有机质含量 2.71 g/kg,全氮含量 1.47 g/kg,全磷含量 0.37 g/kg,全钾含量 2.08 g/kg, pH 值 4.92, CEC 值 26.62 cmol/kg,容重 1.20 g/cm³),在采样点周边无明显污染源,土样取回后于室内自然风干,过 2 mm 筛备用。试验所用生物质炭前驱物为海南地区常见的木薯渣。木薯渣由海南琼中县松涛淀粉厂提供。

供试 5 种生物质炭由木薯渣分别在不同温度(350、450、550、650、750 ℃)下采用程序升温法制备,方法如下:待木薯渣风干,用粉碎机粉碎,填满压实于瓷坩埚,加盖密封,置于马弗炉于以 10 ℃/min 升至 200 ℃,灼烧 2 h,实现预碳化,然后以同样升温速度分别升至 350、450、550、650、750 ℃热解炭化 3 h,冷却后取出,研磨过 100 目筛备用。

1.2 试验设计

试验在室内进行。添加 5 种分别以木薯渣为前驱材料制备的生物质炭,按比例(*m/m*,0、0.1%、0.5%、1.0%、5.0%)添加于供试土壤中,充分混合后取 200 g 于 500 mL 锥形瓶

中。将装有生物质炭土壤样品的锥形瓶置于人工振荡培养箱中,在 200 r/min 条件下反复振荡 7 d,确保生物质炭与土壤充分混匀。随后停止振荡,用称量法保持土壤水分 34%(大致相当于百分之 75% 田间持水量)左右培养 45 d,在此期间振荡培养箱温度为 28 ℃。培养结束后,全部风干,部分过 2.00、1.00、0.25 mm 并装入样品袋密封,分析混合样的理化性质。

1.3 分析方法

生物质炭比表面积和孔径结构采用静态氮吸附仪测定;采用元素分析仪对生物炭样品进行 C、H、O、N 4 种主要元素的分析;灰分测定采用缓慢灰化法;官能团采用 Boehm 滴定法确定;CEC 值采用氯化钡-硫酸强迫交换法测定;pH 值采用玻璃电极法测定。

土样容重和田间持水量采用环刀法测定;使用 100 mL 比重瓶测定土样比重;通过试验所得土样容重与比重值分别求得孔隙度。土壤有机质含量使用稀释热法(重铬酸钾容量法)测定;土壤中有效磷含量采用 0.5 mol/L NaHCO₃ 浸提-钼锑抗比色法测定;有效 K 含量采用 1 mol/L HNO₃ 法用火焰光度计测定;有效 N 含量采用碱扩散法测定。CEC 值和 pH 值测定与生物质炭方法一致。

2 结果与分析

2.1 生物质炭的性质

由表 1 可得,在所有 5 种生物质炭中,C 含量远远大于其他元素(除 MS350 为 581.21 g/kg,其他 4 种均在 600 g/kg 以上,即 60% 以上);N、H 含量均小于 50 g/kg(<5%)。随着热解温度的升高,木薯渣中的 C 含量逐步增多(最多在 650 ℃,达到 703.61 g/kg),但在 750 ℃降低到 623.87 g/kg,这可能是因为生物质炭升温热解过程中,有机组分在不断富 C,极性官能团逐渐随着温度升高更多也更容易除去,而在温度升高至一定范围内,极性官能团会随着温度升高而裂解,会在某一点达到最大值^[20]。

表 1 供试生物质炭性质

样品	元素含量(g/kg)				比表面积 (m ² /g)	pH 值	灰分 (%)	CEC 值 (cmol/kg)
	C	H	O	N				
MS350	585.21	35.73	236.15	15.01	48.19	6.08	12.79	23.19
MS450	635.60	32.03	155.40	13.27	80.56	7.24	16.37	32.81
MS550	689.30	24.62	102.30	12.58	167.55	7.41	17.12	77.27
MS650	703.61	18.18	31.47	12.54	219.76	9.39	23.42	158.36
MS750	623.87	15.13	43.10	12.30	430.37	9.55	30.56	213.23

C/O 比被认为是表面的亲水性指标,它代表了极性基团的含量,这些极性基团大多为碳水化合物衍生^[21-22]。从图 1 可知,5 种生物质炭亲水性从大到小依次为 650 ℃>750 ℃>550 ℃>450 ℃>350 ℃。生物质炭热解形成的生物质炭中的 C 主要以惰性的芳香环状结构存在,C/H 大小可以反映生物质炭的芳香性^[21]。随着裂解温度的升高,C/H 逐渐升高,表明随着裂解温度升高,木薯渣中的有机物发生裂解,H、O 等元素被逐渐消耗。C/N 和 C/(N+O)是极性的指标^[23],原子比越小,极性越大。随着热解温度升高,木薯渣在 650 ℃原子比[C/(N+O)=2.62]最大,即极性最小;随后随着热解温度升高,原子比反而下降(图 1)。说明虽然温度升高,可生物

质炭中还残留有大量含氧基团或环氧结构。

高的比表面积一般情况下表示该材料的孔隙度很高^[24]。不同种类生物质在不同温度条件下制备的生物质炭比表面积差异很大,随着温度升高,比表面积明显增加。从表 2 可知,随着热解温度升高,生物质炭从酸性逐渐到中性最后达到碱性,可能是因为生物质炭灰分中含有碳酸盐等氧化物会在水溶液中显碱性,灰分含量越高使得 pH 值也会越高;生物质炭表面含有大量羟基和羧基等含氧活性官能团,这些官能团在较高 pH 值时以阴离子形式存在,可吸收 H⁺,故显碱性。

由图 2 可知,5 种生物质炭中,碱性基团随着热解温度的升高而增多,酸性基团等其他 4 种官能团则随着热解温度升

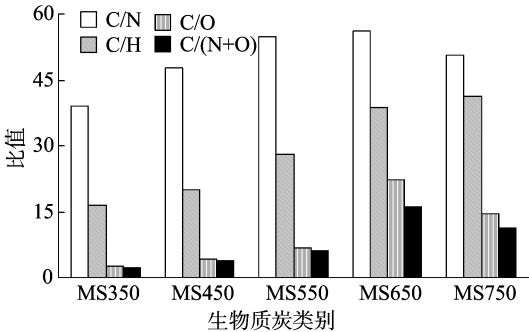


图1 生物质炭C/N、C/H、C/O和C/(N+O)

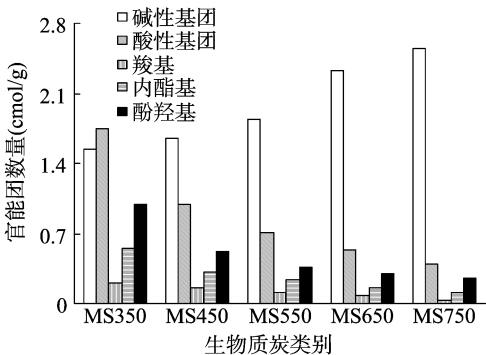


图2 生物质炭表面的官能团数量

表 2 添加生物质炭对土壤物理性质的影响 (n=3)

样品	容重 (g/cm ³)				比重 (g/cm ³)			
	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%
土 + MS350	1.192 1 ± 0.059 9	1.189 0 ± 0.048 2	1.178 3 ± 0.052 1	0.996 4 ± 0.048 2	2.601 2 ± 0.130 6	2.597 7 ± 0.089 6	2.564 2 ± 0.092 7	2.516 3 ± 0.062 7
土 + MS450	1.189 1 ± 0.036 1	1.182 7 ± 0.051 1	1.180 2 ± 0.050 0	1.000 5 ± 0.043 1	2.598 4 ± 0.119 2	2.591 4 ± 0.127 3	2.576 2 ± 0.082 7	2.508 8 ± 0.036 1
土 + MS550	1.188 4 ± 0.049 5	1.181 3 ± 0.036 8	1.176 5 ± 0.057 0	0.966 1 ± 0.038 1	2.600 3 ± 0.096 1	2.586 7 ± 0.113 5	2.553 9 ± 0.121 3	2.517 4 ± 0.113 7
土 + MS650	1.189 2 ± 0.021 3	1.180 2 ± 0.058 1	1.171 1 ± 0.045 6	0.992 1 ± 0.041 3	2.597 8 ± 0.113 2	2.583 2 ± 0.119 3	2.549 3 ± 0.084 6	2.498 7 ± 0.092 2
土 + MS750	1.186 2 ± 0.025 6	1.178 4 ± 0.062 3	1.169 6 ± 0.049 2	0.985 9 ± 0.042 9	2.586 4 ± 0.091 1	2.573 3 ± 0.138 6	2.546 8 ± 0.133 1	2.482 5 ± 0.137 4
纯土样	1.200 4 ± 0.021 8				2.611 0 ± 0.124 7			

样品	孔隙度 (%)				田间持水量 (%)			
	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%
土 + MS350	54.17 ± 1.60	54.23 ± 2.31	54.05 ± 3.02	60.40 ± 2.83	31.24 ± 1.11	31.32 ± 0.22	31.44 ± 1.63	37.74 ± 1.09
土 + MS450	54.24 ± 2.11	54.36 ± 2.14	54.19 ± 2.05	60.12 ± 3.45	31.32 ± 0.54	31.49 ± 1.51	31.47 ± 1.54	37.53 ± 1.76
土 + MS550	54.22 ± 0.27	54.31 ± 1.91	54.06 ± 2.34	60.29 ± 1.43	31.36 ± 1.87	31.50 ± 1.13	31.43 ± 1.33	37.75 ± 0.87
土 + MS650	54.30 ± 1.77	54.33 ± 1.41	54.39 ± 1.98	60.43 ± 1.89	31.31 ± 0.37	31.52 ± 1.27	31.58 ± 1.28	37.80 ± 0.46
土 + MS750	54.14 ± 2.50	54.21 ± 2.10	54.07 ± 2.60	60.29 ± 3.24	31.33 ± 1.21	31.50 ± 0.89	31.62 ± 1.71	37.94 ± 0.34
纯土样	54.02 ± 2.88				31.07 ± 1.72			

土壤的孔隙度直接影响着蓄墒效果和透气性,并间接影响着植物的土壤肥力和植物生长状况^[28];同时,土壤孔隙度的增加也一定程度上会有助于土壤整体的吸附能力和微生物群落的增殖^[29]。从表 3 可知,添加 0.1%、0.5%、1.0%、5.0% 生物质炭平均孔隙度分别上升 0.19%、0.27%、0.13%、6.27%;添加 650℃ 生物质炭的土壤拥有最高的孔隙度。田间持水量是衡量土壤保水性的重要指标,土壤保水性包裹土壤吸收水分和保持水分 2 个方面。施用生物质炭对土壤田间持水量有促进作用。对比 5 种梯度可以得到田间持水量的增幅大小依次为 5.0% > 1.0% > 0.5% > 0.1%;对比 5 种温度则可得,添加 750℃ 生物质炭的田间持水量增幅最大,为 2.03%,原因可能是随着热解温度,升高,生物质炭亲

高而降低,官能团总量是 350℃ > 450℃ > 550℃ > 650℃ > 750℃。有研究表明,炭表面的酸性官能团具有一定阳离子交换特征,可以促进对较强极性化合物的吸附^[25],故而酸性官能团数量会对生物质炭亲水性有一定的影响。含氧官能团可以让生物质炭表面带负电荷,从而具有较高的阳离子交换量。

2.2 生物质炭对土壤物理性质的影响

土壤容重大小可以反映土壤结构、透气性、透水性能^[26]。表 2 表明,施用了生物质炭对土壤容重、比重、孔隙度、田间持水量都有明显的影响。生物质炭可以有效降低土壤容重,且随着加入量的递增,土壤容重有进一步降低的趋势,添加 0.1%、0.5%、1.0%、5.0% 生物质炭的土样容重平均下降 0.95%、1.51%、2.11%、17.68%,随着温度的升高其容重逐渐降低。土壤比重可以间接反映土壤的矿物组成和有机质含量,往往土壤比重较低时,有机质含量会比较高^[27]。很明显,本研究中生物质炭可以降低土壤样品的比重,添加生物质炭的土样比重平均下降 2.71%,而且添加生物质炭的量越大,比重减小程度越多。逐渐添加热解温度的从低到高的生物质炭的土壤,其比重在加速减小(从初始平均的 0.042 3/100℃ 到最后的 0.063 7/100℃)。施加生物质炭后土壤的容重和比重下降的原因可能与生物质炭发达的多孔特性及非常轻的比重有关,而随着热解温度升高,生物质炭的比表面积越大,就会使得其拥有愈加发达的孔隙结构。

水性官能团含量逐渐增多(图 2)。

2.3 生物质炭对土壤化学性质的影响

2.3.1 生物质炭对土壤酸度的影响 生物质炭具有较高 pH 值,所以将其添加到酸性土壤中能有效提高土壤 pH 值。从图 3 可以看出,在相同温度下,pH 值的变化与生物质炭的添加量正相关。随着添加量增多,pH 值逐渐增大(添加 0.1%、0.5%、1.0%、5.0% 生物质炭 pH 值分别平均增加 0.32、0.53、0.70、1.61)。而在生物质炭含量相同的情况下,随着制备生物质炭温度的升高,土壤 pH 值明显增加(350℃ 平均上升了 0.66,450℃ 平均上升了 0.99,550℃ 平均上升了 1.24,650℃ 平均上升了 1.62,750℃ 上升了 1.45),450℃ 以上所有添加 5% 木薯渣炭 pH 值均大于 7。这与 Yuan 等的研究结

果^[30]基本一致,原因可能是随着制备温度升高,生物质炭中碳酸盐重量和结晶碳酸盐的含量均随其制备温度的升高而升高,碳酸盐对生物炭总碱含量也会有一定贡献;而且生物质炭表面含有丰富的含氧官能团,如羧基和酚羟基等,随着温度升高,这些官能团能以阴离子形态存在,从而与酸性土壤中的 H^+ 发生络合反应,中和了土壤中的酸度。

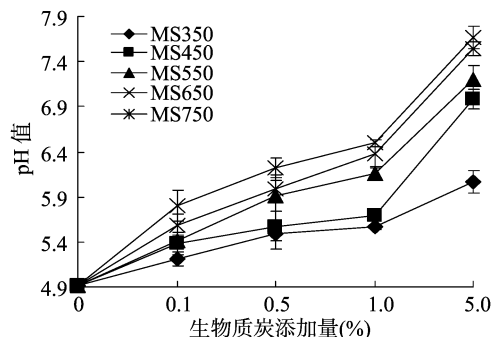


图3 添加生物质炭对土壤 pH 的影响

2.3.2 生物质炭对土壤阳离子交换量 (CEC) 的影响 CEC 可以表现土壤吸收、保留和交换阳离子的能力。不同处理对土壤 CEC 的影响较大 (图 4)。在热带地区,土壤的 CEC 值通常比较低^[16]。随制备温度升高,CEC 值也基本呈显著增加趋势 ($650\text{ }^{\circ}\text{C} > 750\text{ }^{\circ}\text{C} > 550\text{ }^{\circ}\text{C} > 450\text{ }^{\circ}\text{C} > 350\text{ }^{\circ}\text{C}$),因为随着温度变化植物养分也在变化^[31]。比较同一温度不同配比生物质炭处理可以看出,随着施用生物炭量的增加,CEC 值也呈显著增加趋势,分别添加 0.1%、0.5%、1.0%、5.0% 木薯渣炭的土样平均增加了 2.98、4.80、8.05、13.20 cmol/kg,增幅为 2.98% ~ 60.00%。生物质炭的氧化和羧基等官能团的变化也可能是因为 CEC 提高,较高 pH 值下这些有机官能团以阴离子形式存在,使生物质炭表面带有大量负电荷^[32]。

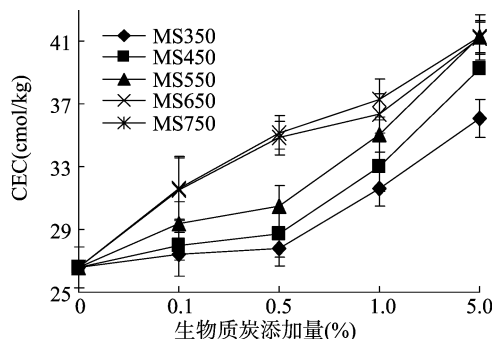


图4 添加生物质炭对土壤 CEC 值的影响

2.3.3 生物质炭对土壤有机质 (SOM) 的影响 土壤有机质 (SOM) 是土壤的重要组成部分,是土壤肥力的评价的一个重要指标,也是陆地生态系统的主要碳汇来源^[33]。如图 5 所示,在添加生物质炭后土壤有机质明显提高 (原样为 2.71 g/kg,平均提高了 1.27 g/kg,增幅为 46.89%)。这可能是因为添加生物质炭的土壤有机质组成发生改变,形成了稳定的有机碳 (SOC)。添加相同生物质炭的情况下,随着制备温度升高,添加 650 $^{\circ}\text{C}$ 木薯渣炭提高的有机质最多 (有机质含量由小到大依次为 MS350 < MS450 < MS550 < MS750 < MS650),这可能是因为 650 $^{\circ}\text{C}$ 下热解的木薯渣炭有最大的 C 含量,同时对于某些生物质炭来说,在某一热解温度之后,

温度越高,生物质炭活性成分的炭越少,这会导致微生物利用的碳减少^[34]。相同温度时,随着生物质炭添加量的增加,土壤有机质的含量也逐渐增加 ($\text{SOM}0.1\% < \text{SOM}0.5\% < \text{SOM}1.0\% < \text{SOM}5.0\%$)。

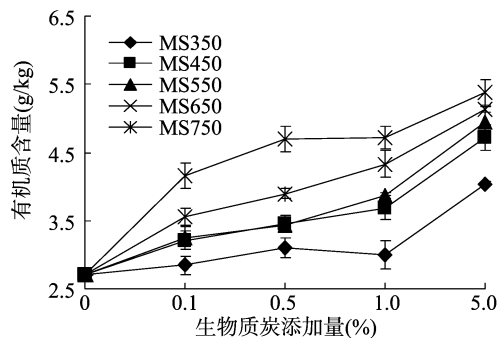


图5 添加生物质炭对土壤有机质的影响

2.3.4 生物质炭对土壤营养元素的影响 在热带地区和亚热带地区气候大都潮湿多雨,这会导致土壤 N 容易流失^[35]。由图 6 可见,添加生物质炭可以增加土壤对有效氮的保持能力 (平均提高土壤中的有效 N 达 43.67%)。随着热解温度升高,有效 N 含量增加,而添加 650 $^{\circ}\text{C}$ 木薯渣炭的土壤用有效 N 含量为最高,有效 N 含量从大到小依次为 $650\text{ }^{\circ}\text{C} > 750\text{ }^{\circ}\text{C} > 550\text{ }^{\circ}\text{C} > 450\text{ }^{\circ}\text{C} > 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这可能是因为生物质炭对 N 的吸附作用较强,随着热解温度的升高,生物质炭的比表面积逐渐增大,吸附能力也在增强;而且添加热解温度越高生物质炭土壤的 pH 值也越高,甚至由酸性变为可以中性乃至碱性 (图 3),可以促进土壤中的 NH_3 和 NH_4^+ 转化为 NO_3^- 。有研究表明,温度越高,生物质炭更有利于 NO_3^- 的吸附,降低了土壤中有效氮的流失^[36]。添加 750 $^{\circ}\text{C}$ 木薯渣炭可能刺激了土壤微生物活动,从而导致有效 N 不增反而略微下降,出现了氮的固定,导致了有效 N 的降低^[37]。

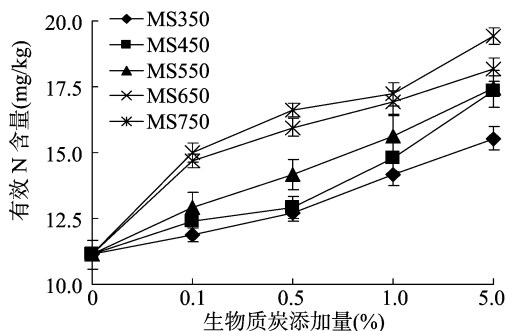


图6 添加生物质炭对土壤有效 N 的影响

磷 (P) 是植物生长所需的大量养分元素之一,也是引起水体富营养化的关键元素之一。生物质炭本身含有大量的 P 并且有很高的有效性,因此,加入土壤可以明显增加土壤有效 P 的含量。从图 7 可以看出,添加生物质炭后土壤中有有效 P 最高可增加到 209.36 mg/kg。含有木薯渣炭的土壤有效 P 随着热解温度的增高而大幅增加,有效 P 含量从小到大依次为 $550\text{ }^{\circ}\text{C} < 450\text{ }^{\circ}\text{C} < 750\text{ }^{\circ}\text{C} < 650\text{ }^{\circ}\text{C} < 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。关于添加生物质炭对土壤有效 P 的影响机理目前暂无定论,不过笔者认为有效 P 增幅先变小又变大,原因是生物质炭在不同条件下可以吸附和解吸 P,而木薯渣炭自身性质可能会导致这个原因,

比如炭添加量 5.0% 在 450 ℃ 以上时 pH 值为弱碱性,其他温度都是 <7,显酸性,弱碱性更适合砖红壤微生物的活动,将难以利用的 P 转化为有效 P。添加 0.1% 的生物质炭相对纯土样的有效 P 不增反降。有文献提到生物质炭改变了土壤 pH 值、有机质、表面电荷以及土壤中其他矿质元素的含量和形态,生物质炭自身丰富的空隙结构和高比表面积都可能影响有效 P 含量^[38]。通过比较还发现,土壤有效 P 的含量与添加生物质炭的配比线性相关(表 3)。

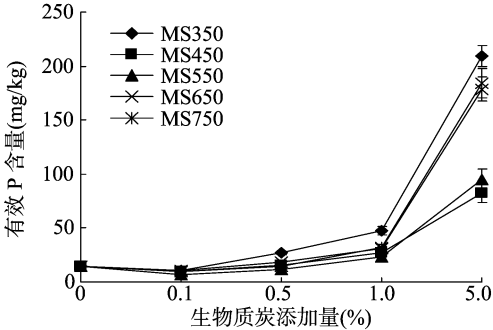


图7 添加生物质炭对土壤有效P的影响

表 3 土壤有效 P 和有效 K 与添加生物质炭配比线性相关系数

土样	有效 P			有效 K		
	k	b	r ²	k	b	r ²
MS350	39.95	9.06	0.998 6	39.95	9.06	0.998 6
MS450	14.32	10.98	0.992 9	14.32	10.98	0.992 9
MS550	17.38	7.21	0.986 2	17.38	7.21	0.986 2
MS650	35.56	4.00	0.990 1	35.56	4.00	0.990 1
MS750	35.56	4.00	0.990 1	35.56	4.00	0.990 1

生物质中 K 具有很高的反应活性,使其在越高温环境下有越多的转化及释放,有效 K 则包括速效 K 和缓效 K 中的有效成分^[39]。图 8 表明,添加生物质炭能明显提高土壤中的有效 K 含量(平均上升 301.58 mg/kg)。含有热解温度越高生物质炭的砖红壤拥有更高的有效 K 的含量(添加 350、450、550、650、750 ℃ 炭的土壤有效 K 平均提高 91.67%、111.17%、159.67%、176.89%、171.13%)。但是,热解温度达到 650 ℃ 以后增加量都会有所下降,原因可能为生物质有效 K 会随着热解产生的灰分而流失,而随着温度的升高,生物质炭灰分中的有效 K 含量也在逐渐增大^[40],特别是上升到一定温度时,灰分中有效 K 的含量会大幅增多。与有效 P 一样,相同热解温度下土壤有效 K 的含量会随着添加量的增加呈线性增加(表 3)。

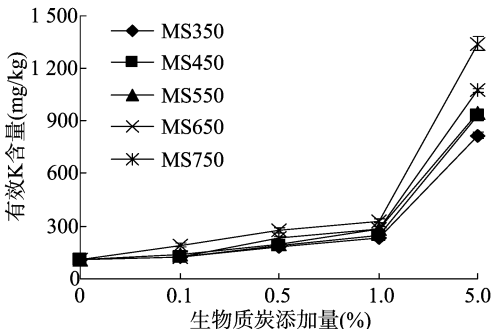


图8 添加生物质炭对土壤有效 K 的影响

3 结论

在所有 5 种生物质炭中,C 含量远远大于其他元素(除 MS350 ℃ 为 581.21 g/kg,其他 4 种均在 600 g/kg 即 60% 以上)。随着热解温度的增加,pH 值逐渐增大,当热解温度大于 650 ℃,生物质炭均显碱性;C/H 也随着热解温度增加增大。碱性基团随着热解温度的升高而增多,酸性基团等其他 4 种官能团则随着热解温度升高而降低,官能团总量是 350 ℃ >450 ℃ >550 ℃ >650 ℃ >750 ℃。生物质炭的比表面积、CEC、灰分均随着热解温度的升高而增大。

生物质炭可以降低土壤容重和比重,提高土壤的孔隙度和田间持水量。随着生物质炭热解温度的升高和添加量的变化(0.1% ~ 5.0%),容重和比重均降低(分别平均下降 5.43%、9.58%),孔隙度和田间持水量增加(分别平均上升 1.67%、1.94%)。

添加生物质炭可以有效提高土壤 pH 值,降低土壤酸度,甚至所有热解温度在 450 ℃ 的木薯渣炭按 5% 加入土壤 pH 值均大于 7。生物质炭能提高土壤中有机质含量(平均提高 1.27 g/kg)。随着制备温度的升高,有机质含量由小到大依次为 SOM350 < SOM450 < SOM550 < SOM750 < SOM650;添加量增加,有机质的含量也逐渐增加,有机质含量由小到大依次为 SOM 0.1% < SOM 0.5% < SOM 1.0% < SOM 5.0%)。添加生物质炭砖红壤的 CEC 也呈明显增加趋势,增幅为 2.98% ~ 60.00%。

生物质炭均能提高土壤中的有效养分(有效 N、P、K),由于添加量和生物质炭自身性质及养分的性质的不同,提高程度也不尽相同。所有养分均随着添加生物质炭量的增加而增大。添加木薯渣炭的土壤有效 N 含量从大到小依次为 650 ℃ >750 ℃ >550 ℃ >450 ℃ >350 ℃,有效 P 含量从大到小依次为 350 ℃ >650 ℃ >750 ℃ >450 ℃ >550 ℃,有效 K 含量从大到小依次为 650 ℃ >750 ℃ >550 ℃ >450 ℃ >350 ℃。

随着添加生物质炭的数量增加,生物质炭对土壤的改良作用越好。本研究所有温度制备的炭中,在土壤中添加 5.0% 于 650 ℃ 下制备的木薯渣炭对土壤的改良效果相对较好。

参考文献:

[1] Marks E A, Mattana S, Alcaniz J M, et al. Gasifier biochar effects on nutrient availability, organic matter mineralization, and soil fauna activity in a multi - year Mediterranean trial [J]. Agriculture Ecosystems & Environment, 2016, 215 (1) : 30 - 39.

[2] Liu Z X, Chen X M, Yan J, et al. Effects of biochar amendment on rapeseed and sweet potato yields and water stable aggregate in upland red soil [J]. Catena, 2014, 123 (12) : 45 - 51.

[3] Vogt R D, Seip H M, Larssen T, et al. Potential acidifying capacity of deposition - experiences from regions with high NH₄⁺ and dry deposition in China [J]. Science of the Total Environment, 2006, 367 (1) : 394 - 404.

[4] Yu Z H, Zhou L, Huang Y F, et al. Effects of a Manganese oxide - modified biochar composite on adsorption of arsenic in red soil [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 163 (11) : 155 - 162.

- [5] Cambou A, Cardinael R, Kouakoua E, et al. Prediction of soil organic carbon stock using visible and near infrared reflectance spectroscopy (VNIRS) in the field[J]. *Geoderma*, 2016, 261(1): 151–159.
- [6] 郭海超, 周杰, 罗雪华, 等. 海南胶园不同母质发育砖红壤磷素形态特征研究[J]. *热带作物学报*, 2012, 33(10): 1724–1730.
- [7] Lucke B, Kemnitz H, Baemler R, et al. Red Mediterranean soils in Jordan: new insights in their origin, genesis, and role as environmental archives[J]. *Catena*, 2014, 112(SI): 4–24.
- [8] Yang J, Zheng H J, Chen X A, et al. Effects of tillage practices on nutrient loss and soybean growth in red – soil slope farmland[J]. *International Soil and Water Conservation Research*, 2013, 1(12): 49–55.
- [9] Rsberg I, Frank J, Stuanes A O. Effects of liming and fertilization on tree growth and nutrient cycling in a Scots pine ecosystem in Norway[J]. *Forest Ecology and Management*, 2006, 237(1/2/3): 191–207.
- [10] 胡德春, 李贤胜, 尚健. 四川酸性土壤石灰需求量方法的比较研究[J]. *土壤*, 2006, 38(2): 279–282.
- [11] Paradelo R, Virto I, Chenu C. Net effect of liming on soil organic carbon stocks: a review[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2015, 202(1): 98–107.
- [12] 孟赐福, 水建国. 石灰石粉细度与土壤酸度和产物产量的关系[J]. *浙江农业科学学报*, 1987, 1(6): 63–65.
- [13] 董宁宇, 陈中敏, 宋丽娜. 施用石灰和有机物质对酸性镉污染土壤的改良及其影响因素[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2): 590–595.
- [14] Chan K Y, Zwieten L, Meszaris I, et al. Agronomic values of green-waste biochar as a soil amendment[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2007, 145(8): 629–634.
- [15] Novak J M, Busscher W J, Laird D L, et al. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil[J]. *Soil Science*, 2009, 174(2): 105–112.
- [16] 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.
- [17] Deluca T H, Mackenzie M D, Gundale M J. Biochar effects on soil nutrient transformation[M]//*Biochar for environment management science and technology*. Ladon: Earthscan, 2009: 251–280.
- [18] 卢再亮, 李九玉, 徐仁扣. 钢渣与生物质炭配合施用对土壤酸度的改良效果[J]. *土壤*, 2013, 45(4): 722–726.
- [19] Fristak V, Friesl – Hanl W, Wawra A, et al. Effect of biochar artificial ageing on Cd and Cu sorption characteristics[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 159(10): 178–184.
- [20] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(1): 9–19.
- [21] Chen B, Chen Z. Sorption of naphthalene and 1 – naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(1): 127–133.
- [22] Chun Y, Sheng G Y, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue – derived chars[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17): 4649–4655.
- [23] 张鹏. 生物质炭对西唯因与阿特拉津环境行为的影响[D]. 天津: 南开大学, 2013.
- [24] Shinogi Y, Kanri Y. Pyrolysis of plant, animal and human waste: physical and chemical characterization of the pyrolytic products[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 90(3): 241–247.
- [25] Cui X Q, Hao H L, Zhang C K, et al. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland – plant derived biochars[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 539(1): 566–575.
- [26] 吴崇书, 邱志腾, 章明奎. 施用生物质炭对不同类型土壤物理性状的影响[J]. *浙江农业科学*, 2014(10): 1617–1619, 1623.
- [27] 陈卓, 史银. 两个丘陵山地黏棕壤土壤剖面不同土层有机碳与比重的关系[J]. *中国农业科技导报*, 2008, 10(2): 119–122.
- [28] 郑纪勇, 邵明安, 张兴昌. 黄土区坡面表层土壤容重和饱和导水率空间变异特征[J]. *水土保持学报*, 2004, 18(3): 53–56.
- [29] Laird D A, Fleming P, Davies D D, et al. Impact of biochar amendments on the quality of a typical midwestern aricultural soil[J]. *Geoderma*, 2010, 158(5): 443–449.
- [30] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 3488–3497.
- [31] Gaskin J W, Steiner C, Harris K, et al. Effect of low – temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use[J]. *Transactions of the ASABE*, 2008, 51(6): 2061–2069.
- [32] Glaser B, Haumaier L, Guggenberger G, et al. The ‘terra preta’ phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics[J]. *Naturwissenschaften*, 2001, 88(1): 37–41.
- [33] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭对酸性土壤改良的作用的研究进展[J]. *土壤*, 2012, 44(4): 541–547.
- [34] 谢国雄, 章明奎. 施用生物质炭对红壤有机碳矿化及其组分的影响[J]. *土壤通报*, 2014, 12(2): 413–418.
- [35] Renck A, Lehmann J. Rapid water flow and transport of inorganic and organic nitrogen in a highly aggregated tropical soil[J]. *Soil Science*, 2004, 169(5): 330–341.
- [36] Kameyama K, Miyamoto T, Shiono T, et al. Influence of sugarcane bagasse – derived biochar application on nitrate leaching in calcaric dark red soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(4): 1131–1137.
- [37] Streubel J D, Collins H P, Garcia – Perez M, et al. Influence of contrasting biochar types on five soils at increasing rates of application[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75(4): 1402–1413.
- [38] 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.
- [39] 刘宏鸽, 王火焰, 周健民, 等. 不同有效钾提取方法的原理与效率比较[J]. *土壤*, 2012, 44(2): 242–252.
- [40] 秦建光, 余春江, 聂虎, 等. 秸秆燃烧中温度对钾转化与释放的影响[J]. *太阳能学报*, 2010, 31(5): 540–544.