

黄兆琴,周 强,胡林潮,等. 生物炭添加对土壤腐殖物质组成的影响[J]. 江苏农业科学,2019,47(24):285-288.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.24.063

生物炭添加对土壤腐殖物质组成的影响

黄兆琴^{1,2}, 周 强¹, 胡林潮³, 程德义¹, 代静玉¹

(1. 南京农业大学资源与环境科学学院, 江苏南京 210095; 2. 江苏城市职业学院环境生态学院, 江苏南京 210017;

3. 常州大学环境与安全工程学院, 江苏常州 213164)

摘要:为研究生物炭施入对土壤腐殖物质及组成的影响,将 2 种不同温度(350、550 ℃)下制备的稻壳生物炭分别以 1%、3%、5% 的比例加入供试土壤中共培养,采集培养后 0、30、120、240 d 的样品,提取土壤中的腐殖物质并进行分析。结果表明,随着 2 种温度制备的生物炭与土壤共培养的进行,土壤腐殖酸含量均呈先升高后降低的趋势,并随培养时间及生物炭添加比例增加而明显减少;土壤胡敏酸含量的变化趋势与腐殖酸一致,低温制备生物炭的添加可提高土壤胡敏酸 E4/E6 值,并随生物炭添加量的增加而增加,从而使土壤腐殖物质芳香缩合度降低;而高温制备生物炭则会增加土壤腐殖物质中芳香族成分的含量;此外,2 种不同温度制备生物炭的输入均会使土壤胡富比值(H/F)低于未添加生物炭土壤。

关键词:稻壳生物炭;胡敏酸;富里酸;腐殖酸;土壤

中图分类号: S153.6⁺22 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)24-0285-04

土壤有机质是指存在于土壤中的所有含碳的有机物质,是一类复杂的混合物,其中腐殖物质占有有机质总量的 70% ~ 80%^[1]。在大多数的土壤和沉积物中,腐殖物质在土壤肥力、环境保护、农业可持续发展等方面都有很重要的作用和意义^[2]。近年来,通过增加碳沉降来减缓气候变化已获得全球共识,国际社会纷纷提出了把农业废弃物热解处理转化为生物炭,炭化产物重新施入土壤并封存,从而实现固碳减排的作用^[3-5]。生物炭施入可增加土壤有机碳总量,改良土壤结构和性质,促进土壤团聚体的形成,增加土壤养分,调节土壤微生物活动,促进植物生长^[6-7],减少温室气体的排放,减缓温室效应^[8]。目前已有研究报道,生物炭添加能够促进土壤有机质水平的提高^[9-10],也有学者认为将生物炭加入土壤中不仅能够增加土壤有机碳含量,还会降低土壤有机碳的矿化速率和累积矿化量,长期单一施用生物炭可能会引起土壤有机质活性降低^[11]。可见,外源生物炭施加对土壤固有有机质的组成和结构有一定影响,但国内外对于生物炭与土壤腐殖物质相互作用过程、生物炭对改变或影响土壤腐殖物质各组分的详细机制还缺乏系统阐述。本研究通过生物炭与土壤室内共培养试验,在试验时间内对土壤腐殖物质进行提取和分离,测定土壤胡敏酸(HA)、富里酸(FA)及光学性质,探讨不同施加量下生物炭对土壤腐殖物质组成的影响。

1 材料与方法

收稿日期:2019-09-13

基金项目:国家自然科学基金(编号:41403095);江苏省高校自然科学基金面上项目(编号:19KJB610010);江苏省环境科学研究院横向课题(编号:HX2017003)。

作者简介:黄兆琴(1985—),女,甘肃白银人,硕士,讲师,从事生物炭及其环境意义研究。E-mail:hzq_33@163.com。

通信作者:代静玉,博士,教授,主要从事土壤有机污染化学研究。

Tel: (025)84396208; E-mail: daiju@njau.edu.cn。

1.1 供试土壤采集与生物炭的制备

供试土壤为水稻土,采自江苏省溧阳市南渡镇(119.38°E、31.42°N),在田间按“蛇形”采样法随机采取表层 0~20 cm 土壤,风干后过 100 目筛待用,另取部分土样用于土壤有机质和全氮等基本性质含量的测定。供试土壤 pH 值为 5.20,有机碳含量为 12.40 g/kg,总氮含量为 1.40 g/kg,沙粒、粉沙和黏粒含量分别为 188、292、520 g/kg,土壤质地为黏土。

以水稻稻壳为原材料制备生物炭,将采自南京市城郊的水稻稻壳置于烘箱中,在(50±1)℃下烘至恒质量,装入金属容器(18 cm×15 cm×5 cm),填满并压实后密封。将金属容器置于马弗炉内加热,设置马弗炉的终温分别为 350、550℃,升温速率为 13.33℃/min,达到终温后持续加热 2 h,待样品冷却至室温后取出。用研钵将生物炭磨碎,过 0.150 mm 筛备用,将 350、550℃制得的生物炭分别记作 R350、R550。

1.2 供试土壤与生物炭共培养试验

称取一定质量过 100 目的土壤样品放入塑料容器中,按生物炭与土壤质量比为 1%、3%、5% 的比例将生物炭添加入土壤中,混匀后置于室温下培养,保证其含水率为土壤质量的 40%,设 3 个平行,并以未添加生物炭的空白土壤为对照,并于生物炭与土壤共培养后 0、30、120、240 d 采集土壤样品用于分析,每次设 3 个重复,用于考察生物炭添加对土壤腐殖物质及组分的影响。

1.3 腐殖物质的提取与分析

腐殖物质的提取采用国际腐殖物质学会(IHSS)推荐的方法^[12]。腐殖酸总碳、胡敏酸(以胡敏酸碳含量计)、富里酸(以富里酸碳含量计)含量测定采用重铬酸钾比色法;胡敏酸的 E4/E6 采用分光光度计法,在 465、665 nm 处分别测定胡敏酸溶液的消光值(分别记为 E4 和 E6),计算 E4/E6 比^[13]。

1.4 数据处理与分析

试验数据采用 Excel 2010 及 SPSS 17.0 数据处理软件进

行统计分析,利用 SPSS 17.0 中单因素方差分析和 Tukey 多重比较法比较不同处理数据的差异。

2 结果与分析

2.1 生物炭施入后土壤腐殖酸的变化

按照 1%、3%、5% 的比例添加不同温度下制备的生物炭 R350、R550 于供试土壤中,土壤腐殖酸总碳含量的变化如图 1 所示。由图 1 可知,生物炭加入土壤后 30 d 左右,腐殖酸含量增加,之后随共培养时间的增加而逐渐降低,培养 240 d 后土壤腐殖酸总量减少为培养初期(0 d)的 64%~75%,即不管是添加高温还是低温制备生物炭,土壤腐殖酸总碳含量均呈现先升高后降低的趋势,生物炭的添加比例越大,土壤腐殖

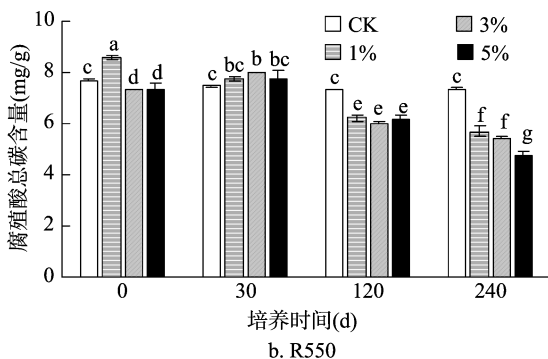
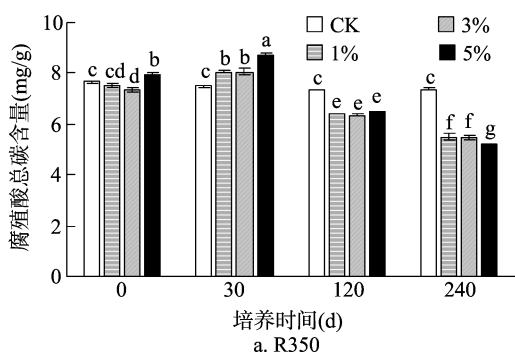
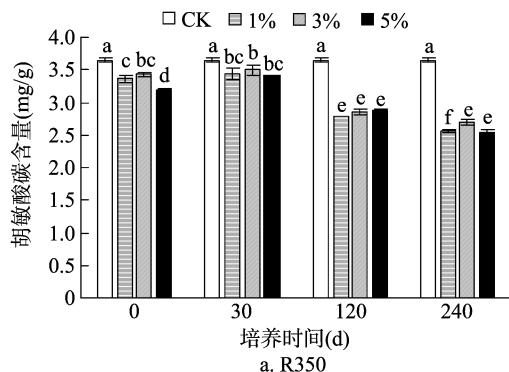


图1 添加生物炭后土壤腐殖酸含量随时间的变化情况

2.2 生物炭施入土壤后胡敏酸的变化

作为土壤有机质的最大组成部分,腐殖质对土壤中许多复杂化学反应起重要作用。胡敏酸(HA)、富里酸(FA)是土壤腐殖质的主要组成成分。生物炭的施入在改变土壤腐殖酸含量的同时,也使土壤腐殖质的组成发生变化。图 2 显示,与未添加生物炭的对照相比,添加 R350、R550 后供试土壤样品中胡敏酸含量均减少;在生物炭加入土壤后培养 240 d 时比



酸含量变化越明显。生物炭加入土壤后短期内(30 d)腐殖物质含量增加,主要源于生物质在热解制备过程中生成类腐殖酸类物质^[14]以及活性有机碳,并随生物炭施入进入土壤环境,进而影响土壤腐殖酸碳的总量,有学者研究发现,生物炭和土壤胡敏酸的核磁共振波谱具有明显的相似性,也证实生物炭可能成为土壤腐殖物质中高度芳香化组分的来源^[15]。进入环境中后生物炭与微生物、矿物等发生生物及非生物的氧化过程^[8],导致其物理化学特性发生改变,其上所含含氧官能团发生变化并影响土壤腐殖物质的组成,如在微生物的作用下将生物炭的脂肪族碳转化为有机碳库中的胡敏酸等腐殖物质碳,类腐殖酸也会发生一系列反应。

未添加生物炭土壤胡敏酸含量少 63%~77%。即随生物炭加入土壤时间的增加,土壤胡敏酸含量呈现先增加后减小的趋势,这与腐殖酸碳含量变化一致。生物炭的添加降低了土壤胡敏酸的含量,较高温制备生物炭(R550)添加比例对胡敏酸含量变化的影响表现为 5% > 3% > 1%,即生物炭添加比例越高,胡敏酸减少量越明显;而较低温度制备生物炭(R350)对胡敏酸含量变化的影响为 5% > 1% > 3%。

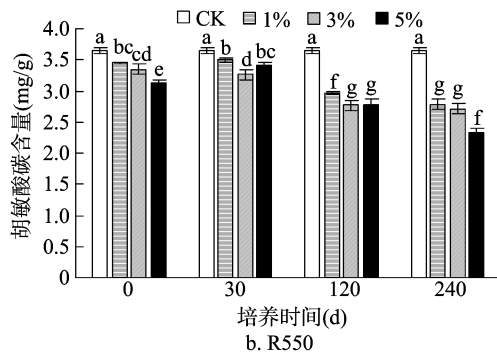


图2 添加生物炭后胡敏酸碳随时间的变化情况

2.3 生物炭施入土壤后胡敏酸光学特性的变化

胡敏酸的光学特性是判断土壤腐殖质性质的重要依据。 $E4/E6$ 的值可以反映土壤的腐殖化程度和芳香缩合度^[16], $E4/E6$ 的值低说明芳香族成分具有较高的缩合度,腐殖化程度较高,其值高表明芳香缩合度低并可推测具有较多的脂肪族成分。生物炭施入土壤后,胡敏酸的 $E4/E6$ 值的变化情况如图 3 所示。由图 3 可知,不同温度下制备而得的生物炭添加到土壤中,对土壤胡敏酸 $E4/E6$ 值产生的影响不尽相同,

低温制备生物炭(R350)的添加可提高土壤胡敏酸 $E4/E6$ 值,并随生物炭添加比例增加而增加,说明生物炭加入土壤后胡敏酸的芳香缩合度降低,这是由于低温制备生物炭本身炭化不完全,含有较多脂肪族物质,同时热解过程中产生的类腐殖物质包裹在生物炭表面,同生物炭一起被添加到土壤中导致胡敏酸芳香缩合度下降,另外可能是生物炭输入土壤后与 HA 发生了吸附作用。添加高温制备的生物炭后土壤胡敏酸 $E4/E6$ 值降低,说明土壤腐殖物质中芳香族成分含量增加,这

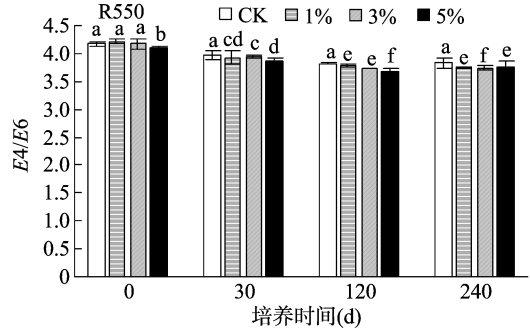
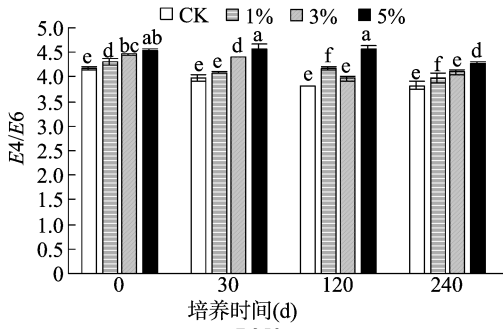


图3 添加生物炭后胡敏酸 E4/E6 值随时间的变化

与高温制备生物炭芳香化程度高、结构致密有关。

2.4 生物炭施入土壤后富里酸及胡富比的变化

胡富比 H/F 是土壤胡敏酸 (HA) 与富里酸 (FA) 的比值, H/F 的大小常用作衡量土壤腐殖物质聚合程度高低的指标, H/F 值大, 表明腐殖质聚合程度较高, 相反则表明土壤具有较低的聚合程度。2 种供试生物炭施入土壤后土壤胡富比的变化情况如表 1 所示。由表 1 可知, 添加生物炭后 (0 d) 土壤 H/F 值比对照土壤样品小, 且对于添加生物炭的土壤样品而言, 随着培养时间增加, 土壤 H/F 值呈现增加的趋势, 培养

240 d 后土壤 H/F 值达到了与对照土壤相当的水平。添加生物炭后土壤 H/F 的减小可能是因为一部分 HA 在微生物的作用下转化成了 FA 或者添加的生物炭使得 FA 的生成速率大于 HA, 从而使得富里酸在培养 30 d 时总量增加 (图 4), 导致 H/F 比值减小。随着共培养的持续进行, 氧化程度和芳香缩合度相对较低的 FA 在微生物的作用下被分解, 造成富里酸总量减少, 使得土壤 H/F 值在胡敏酸总量减少的情况下仍然升高。

表 1 添加生物炭后土壤胡富比 (H/F) 随时间的变化

类型	生物炭添加比例 (%)	土壤胡富比 (H/F)			
		0 d	30 d	120 d	240 d
R350	0 (CK)	$0.90 \pm 0.03bc$	$0.87 \pm 0.05bcd$	$0.85 \pm 0.01bcd$	$0.94 \pm 0.04b$
	1	$0.81 \pm 0.04def$	$0.74 \pm 0.04fg$	$0.77 \pm 0.00ef$	$0.87 \pm 0.06bcd$
	3	$0.88 \pm 0.05bcd$	$0.78 \pm 0.08ef$	$0.81 \pm 0.06def$	$1.04 \pm 0.05a$
	5	$0.67 \pm 0.03gh$	$0.64 \pm 0.04h$	$0.80 \pm 0.06def$	$0.93 \pm 0.04bc$
R550	0 (CK)	$0.90 \pm 0.03bcde$	$0.87 \pm 0.05cdef$	$0.85 \pm 0.01defg$	$0.94 \pm 0.04abc$
	1	$0.84 \pm 0.03i$	$0.82 \pm 0.05fg$	$0.91 \pm 0.06abcd$	$0.95 \pm 0.01ab$
	3	$0.74 \pm 0.04defg$	$0.68 \pm 0.01i$	$0.85 \pm 0.04defg$	$0.99 \pm 0.06a$
	5	$0.91 \pm 0.06hi$	$0.78 \pm 0.06gh$	$0.82 \pm 0.05efg$	$0.95 \pm 0.02abc$

注: 不同小写字母表示不同处理之间差异显著 ($P < 0.05$)。

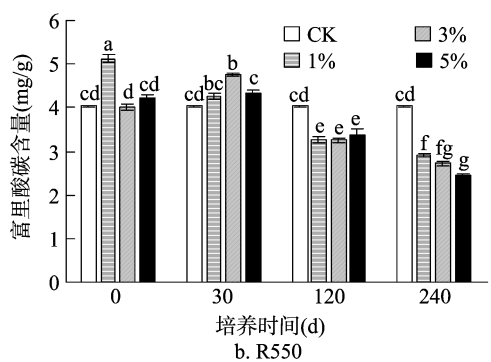
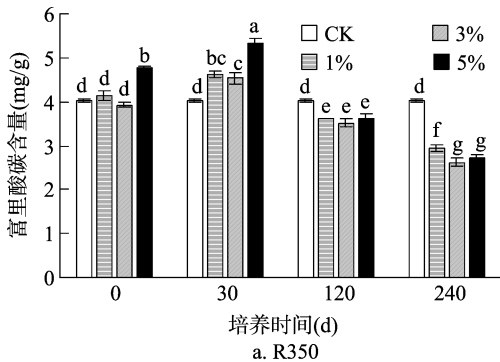


图4 添加生物炭后富里酸碳随时间的变化情况

3 讨论

生物炭施入土壤后, 其发达的孔隙结构能够为土壤中微生物提供生存空间, 形成微生物活动层, 生物炭所含脂肪族或易氧化态碳为微生物提供生长碳源和能源, 提高微生物的活性和数量, 加速微生物对土壤碳的消耗, 丰富的微生物活动不仅有利于微生物的生长繁衍, 还能促进生物炭向腐殖物质碳

转换。Otsuka 等研究表明, 添加生物炭后土壤细菌多样性比未添加生物炭土壤高 25%^[17]; 顾美英等发现, 施用生物炭能提高棉田土壤有机质含量, 并促进细菌、真菌、纤维素分解菌和自生固氮菌的生长^[18]。生物炭添加比例越大, 微生物的活性和数量越大, 造成土壤矿化作用速率越快, 可能会导致土壤腐殖酸的变化量越明显, 因此随着生物炭与供试土壤样品共培养时间的增加, 土壤中腐殖酸碳含量降低。不同温度下制

备而得的生物炭性质不同^[19],低温生物炭(R350)含有较多的脂肪族物质,极易通过矿化方式而分解,而高温生物炭(550)芳香度较高,结构致密,生物炭的孔隙结构对土壤 HA 具有一定的聚合和吸附作用,从而导致不同温度制备的生物炭的施入总体降低土壤 HA 的含量,这与赵世翔等的研究结果^[14]一致。此外,生物炭与土壤共培养的过程中土壤胡敏酸的芳香化程度增加,土壤的腐殖化程度提高,可能是在微生物的作用下,小分子腐殖物质发生降解、腐殖物质分子之间相互缩聚、聚合^[20],生物炭与腐殖物质发生共腐殖化,使得土壤 HA 的缩合度增加、结构变复杂,生物炭的添加总体提高了土壤的腐殖化程度。王英惠等研究发现,将高温制备的生物炭加入土壤后土壤腐殖化程度变大,并认为高温生物炭因芳香化程度高、致密性强、具有发达的孔隙结构和巨大的比表面积而对土壤中腐殖物质可能有一定的聚合和吸附作用,低温制备的生物炭残留有机质较多,脂肪族结构含量较高,进入土壤后这一部分容易分解参与到土壤腐殖化过程^[21]。有学者研究认为,生物炭输入能增加土壤 H/F 的值,增加土壤中相对稳定性碳的比例,施加不同温度下制备的生物炭对土壤腐殖物质组成影响不同,高温制备的生物炭显著降低土壤 HA 及 FA 的色调系数(ΔE)和 $E4/E6$ 值,使土壤腐殖物质的结构复杂化,而低温制备的则相反^[5],而本研究中高温、低温制备生物炭添加入土壤后,土壤腐殖物质 H/F 的值均减小,但随着培养时间的增加,同一添加比例下土壤 H/F 的值呈现增加的趋势,即在生物炭与土壤共培养过程中土壤腐殖物质的聚合程度增加,可能是生物炭与腐殖物质、腐殖物质与腐殖物质之间综合作用的结果。

4 结论

按照 1%、3%、5% 的比例,将不同温度下制备的生物炭添加至供试土壤中,土壤腐殖酸碳的含量变化发生了改变;随着 2 种生物炭与土壤共培养的进行,土壤腐殖酸含量均呈现先稍升高后降低的趋势;生物炭添加比例越大、加入土壤时间越长,土壤腐殖酸含量的变化越明显;生物炭长期施入土壤会减少土壤腐殖酸含量。

随着生物炭施入土壤时间的增加,土壤胡敏酸含量呈现先增加后减小的趋势,这与腐殖酸碳含量变化一致。生物炭的添加降低了土壤胡敏酸的含量,较高温度制得的生物炭(R550)添加比例对胡敏酸含量变化的影响表现为 5% > 3% > 1%,即生物炭添加比例越高,胡敏酸减少量越明显;而较低温度制得的生物炭(R350)对胡敏酸含量变化的影响为 5% > 1% > 3%。

低温制备生物炭(R350)的添加可提高土壤胡敏酸 $E4/E6$ 值,使土壤芳香缩合度降低,并随生物炭添加量的增加而增加;高温制备生物炭(R550)被添加到土壤后胡敏酸的 $E4/E6$ 值反而减小,增加土壤腐殖物质中芳香族成分含量。

参考文献:

- [1] 宋建中,于赤灵,彭平安,等. 珠江三角洲地区土壤与表层沉积物有机质的性质结构研究[J]. 土壤学报,2003,40(3):335-343.
- [2] 张晋京,窦森,李翠兰,等. 土壤腐殖质分组研究[J]. 土壤通报,2004,35(6):706-709.

- [3] Fang Y, Singh B, Singh B P, et al. Biochar carbon stability in four contrasting soils[J]. European Journal of Soil Science, 2014, 65(1): 60-71.
- [4] Purakayastha T J, Kumari S, Pathak H. Characterisation, stability, and microbial effects of four biochars produced from crop residues[J]. Geoderma, 2015, 239-240: 293-303.
- [5] 赵世翔,姬强,李忠徽,等. 热解温度对生物质炭性质及其在土壤中矿化的影响[J]. 农业机械学报, 2015, 46(6): 183-192, 200.
- [6] Chan K Y, Van Zwieten L, Meszaros I, et al. Agronomic values of greenwaste biochar as soil amendment[J]. Australian Journal of Soil Research, 2007, 45(8): 629-634.
- [7] Kolb S E, Fermanich K J, Dombush M, et al. Effect of charcoal quantity on microbial biomass and activity in temperate soil[J]. Soil Science Society of America Journal, 2009, 73(4): 1173-1181.
- [8] Cheng C H, Lehmann J, Thies J E, et al. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes[J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(11): 1477-1488.
- [9] 颜永毫,王丹丹,郑纪勇. 生物炭对土壤 N_2O 和 CH_4 排放影响的研究进展[J]. 中国农学通报, 2013, 29(8): 140-146.
- [10] Steiner C. Soil ecology research developments[M]. New York: Nova Science Publishers, 2008: 1-7.
- [11] Topoliantz S, Ponge J F, Ballof S. Manioc peel and charcoal: a potential organic amendment for sustainable soil fertility in the tropics[J]. Biology Fertility Soils, 2005, 41(1): 15-21.
- [12] Tsutsuki K, Kuwatsuka S. Chemical studies on soil humic acids. I. Elemental composition of humic acids[J]. Soil Science and Plant Nutrition, 1978, 25(2): 183-195.
- [13] Chen Y, Senesi N, Schnitzer M. Information provided on humic substances by $E4/E6$ ratios[J]. Soil Science Society of America Journal, 1977, 41(2): 352-358.
- [14] 赵世翔,于小玲,李忠徽,等. 不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响:对土壤活性有机碳的影响[J]. 环境科学, 2017, 38(1): 333-342.
- [15] Haumaier L, Zech W. Black carbon - possible source of highly aromatic components of soil humic acid[J]. Organic Geochemistry, 1995, 23(3): 191-196.
- [16] Kimetu J M, Lehmann J. Stability and stabilisation of biochar and green manure in soil with different organic carbon contents[J]. Australian Journal of Soil Research, 2010, 48(7): 577-585.
- [17] Otsuka S, Sudiana I, Komori A, et al. Community structure of soil bacteria in a tropical rainforest several years after fire[J]. Microbes and Environments, 2008, 23(1): 49-56.
- [18] 顾美英,刘洪亮,李志强,等. 新疆连作棉田施用生物炭对土壤养分及微生物群落多样性的影响[J]. 中国农业科学, 2014, 47(20): 4128-4136.
- [19] Huang Z Q, Hu L C, Zhou Q, et al. Effect of aging on surface chemistry of rice husk - derived biochar[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2018, 37(1): 410-417.
- [20] 刘德富,陈环宇,程广焕,等. 堆肥过程中胡敏素的变化及其对五氯苯酚(PCP)吸附能力的影响[J]. 浙江大学学报(理学版), 2014, 41(5): 545-552.
- [21] 王英惠,杨旻,胡林潮,等. 不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳矿化及腐殖质组成的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(8): 1585-1591.