

DOI: 10.11766/trxb202004290588

赵婷婷, 刘蕾, 柳新伟, 崔德杰, 孔祥平, 李国斌, 宋祥云. 牛粪配施生物质炭的土壤碳净变化率和腐殖物质组成研究[J]. 土壤学报, 2021, 58 (3): 619–627.

ZHAO Tingting, LIU Lei, LIU Xinwei, CUI Dejie, KONG Xiangping, LI Guobin, SONG Xiangyun. Effects of Amendment of Biochar on Net Carbon Transformation Rate of Cow Manure and Composition of Humic Substances in Soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58 (3): 619–627.

牛粪配施生物质炭的土壤碳净变化率和腐殖物质组成研究*

赵婷婷^{1, 2}, 刘蕾³, 柳新伟¹, 崔德杰¹, 孔祥平⁴, 李国斌⁴, 宋祥云^{1, 2†}

(1. 青岛农业大学资源与环境学院, 山东青岛 266109; 2. 青岛农业大学资源与环境学院青岛市农村环境工程研究中心, 山东青岛 266109; 3. 青岛市崂山区农业农村局, 山东青岛 266101; 4. 青岛农业大学化学与药学院, 山东青岛 266109)

摘要: 牛粪是农业生产中常用的有机肥, 牛粪配施生物质炭是否会提高有机物料在土壤中的碳净变化率是高效利用有机物料重要问题。通过 1 年田间试验施用常量 (M1) 和倍量 (M2) 牛粪、常量 (CBM1) 和倍量 (CBM2) 牛粪配施生物质炭对比了短期腐殖物质碳净变化率差异和结构特征。结果表明, 与单施牛粪 (M1 和 M2) 相比, 牛粪配施生物质炭 (CBM2) 土壤胡敏酸、富里酸和胡敏素的含量增至 $1.36 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $2.50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $5.03 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 土壤胡敏酸和富里酸碳净变化率分别提高 1.18% 和 3.67%。与施用牛粪相比, 牛粪配施生物质炭胡敏酸、富里酸和胡敏素脂族碳和多糖相对含量增加; CBM2 处理胡敏酸和胡敏素芳香碳相对含量增加, CBM1 处理富里酸芳香碳相对含量增加。表明牛粪配施生物质炭在土壤固碳效果上优于单施牛粪, 可形成更多的腐殖物质, 提高胡敏酸和富里酸的碳净变化率; 同时也有利于腐殖物质脂族碳和多糖相对含量的增加, 而生物质炭用量不变的情况下, 配施更多的牛粪可增加胡敏酸和胡敏素芳香碳相对含量。施用牛粪或牛粪配施低量生物质炭可使 Hu 和 FA 的缩合度增加, 氧化度降低, 而 HA 则相反。

关键词: 生物质炭; 牛粪; 腐殖物质; 土壤碳净变化率; 红外光谱

中图分类号: S156 **文献标志码:** A

Effects of Amendment of Biochar on Net Carbon Transformation Rate of Cow Manure and Composition of Humic Substances in Soil

ZHAO Tingting^{1, 2}, LIU Lei³, LIU Xinwei¹, CUI Dejie¹, KONG Xiangping⁴, LI Guobin⁴, SONG Xiangyun^{1, 2†}

(1. College of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China; 2. Qingdao Engineering Research Center for Rural Environment, College of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China; 3. Agricultural and Rural Bureau of Laoshan District, Qingdao City, Qingdao 266101, China; 4. College of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Qingdao

* 国家自然科学基金项目 (41501246)、国家重点研发计划项目 (2018YFD0800303) 和山东省现代农业产业技术体系棉花岗位创新团队项目 (No. SDAIT-03-06) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41501246), the National Key Research and Development Program of China (No. 2018YFD0800303), and the Modern Agricultural Technology System Innovation Team of Cotton of Shandong Province (No. SDAIT-03-06)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: xsong@qau.edu.cn

作者简介: 赵婷婷 (1996—), 女, 山东东营人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤碳循环。E-mail: 2524049547@qq.com

收稿日期: 2020-04-29; 收到修改稿日期: 2020-07-25; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2020-09-12

Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: 【Objective】 Cow dung is commonly used as organic manure in agricultural production. It comes up to be an important issue whether application of cow manure coupled with biochar or biochar-amended cow manure could increase net carbon transformation rate of the organic materials in soil as to high-efficient use of organic materials. 【Method】 In this study, a one-year field experiment was conducted to explore effect of application of biochar amended cow manure on net carbon transformation rate and structure of humic substances (HS) in soil by comparison. The experiment was designed to have four treatments, that is, M1 (cow manure at a normal rate), M2 (cow manure twice the normal rate), CBM1(M1 amended with biochar)and CBM2(M2 amended with biochar). 【Results】 Results show that compared with Treatment M1 and M2, Treatment CBM2 increased the content of humic acid (HA), fulvic acid(FA)and humin (Hu)up to $1.36 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $2.50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $5.03 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively, and the net carbon transformation rate of HA and FA by 1.18% and 3.67%. Compared with the application of cow manure alone, the application of cow manure amended with biochar was much higher in relative content of aliphatic functional groups and polysaccharide in HA, FA and Hu. The amendment of biochar increased the relative content of aromatic functional groups of HA and Hu in Treatment CBM2, but decreased that of FA in Treatment CBM1. 【Conclusion】 All the findings show that CBM treatments are better than M treatments, forming more HS. Moreover, it also favors formation of aliphatic and polysaccharide functional groups. Biochar amendment increases the aromatic function groups of HA and Hu. In the treatments amended with biochar Hu and FA increases in condensation degree, while decreases in oxidation degree, but HA responds reversely.

Key words: Biochar; Cow manure; Humic substances; Net carbon transformation rate on soil; FTIR spectroscopy

有机肥和生物质炭均可以提高土壤有机质的含量^[1-3]。牛粪作为传统的有机肥可以通过增加土壤腐殖物质 (humic substances, HS) 的含量而增加土壤有机质, 提高土壤肥力^[4]。长期施用有机肥能显著提升稻田生态系统土壤固碳量, 且随着有机肥用量的增加土壤固碳量增大^[5]。HS 是土壤有机质的重要组成部分, 其组成和结构变化直接影响土壤性质^[6]。长期施用有机肥能提高土壤有机碳 (soil organic carbon, SOC) 及 HS 含量^[7-8]。

生物质炭对土壤固碳、提高土壤肥力有重要作用^[9]。生物质炭中的芳香碳所占比例较大, 相对而言更稳定^[10-11]。SOC 量随着生物质炭施用量的提高而增加^[12-14]。生物质炭可影响土壤 HS 的数量及结构^[15]。韩玮等^[16]将生物质炭施入水稻土后发现, SOC 增加, 且随着生物质炭用量的增加, 土壤胡敏酸 (humic acid, HA) 和富里酸 (fulvic acid, FA) 的比例逐渐下降, 而残留的黑碳和土壤胡敏素 (humin, Hu) 显著增加。生物质炭提高了土壤 Hu 的相对含量, 增加了土壤中相对稳定性碳的比例^[15]。

虽然施用有机肥或生物质炭均可增加土壤 HS 进而提高土壤有机质的含量。然而, 牛粪配施生物质炭在土壤碳净变化率和 HS 组成、化学结构特征上的影响有待进一步研究。

本研究对比分析了牛粪、牛粪配施生物质炭对土壤碳净变化率的影响以及对土壤 HA、FA 和 Hu 形成转化和结构特征的影响。

1 材料与amp;方法

1.1 研究区概况

田间试验于 2017 年在山东省滨州市博兴县棉田进行, 土壤类型为盐化潮土, 土壤电导率为 $229.7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 盐分为 $2.68 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。属温带大陆性季风气候, 年平均气温 12.5°C , 全年日照时数 2595 h, 年降水量 601 mm, 无霜期 180 d。

1.2 供试材料

供试土壤为盐化潮土, pH 为 8.45, 有机质含量 $6.44 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 碱解氮、有效磷和速效钾含量分别为 $27.93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $8.86 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $95.64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。牛粪经堆腐 1 个月后施用, 有机碳含量 $382.3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 全氮含量 $17.63 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。棉秆生物质炭在炭化窑中 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 限氧烧制, 有机碳含量 $458.98 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 全氮含量 $9.10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.3 试验设计

试验分为五个处理, 分别为 CK (常规施化肥)、M1 (常量施用牛粪 $8 \text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$)、M2 (倍量施用牛粪

16 t·hm⁻²)、CBM1 (施用牛粪 8 t·hm⁻² 和棉秆生物质炭 10 t·hm⁻²) 和 CBM2 (施用牛粪 16 t·hm⁻² 和棉秆生物质炭 10 t·hm⁻²)。每个处理三次重复, 每个小区 60 m²。M1、M2、CBM1 和 CBM2 的 C/N 分别为 21.7、21.7、32 和 28。所有处理化肥施用量相同, 施用碳酸氢铵 600 kg·hm⁻², 追肥尿素 225 kg·hm⁻²。有机物料在棉花播种前撒施地表后旋耕, 棉花收获后采集 0~20 cm 混合土样。

1.4 分析方法

土壤 HS 组分的提取采用腐殖物质组成修改法^[17]。土壤样品用去离子水提取出水溶性物质 (water soluble organic substances, WSS), 继续用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH + 0.1 mol·L⁻¹ Na₄P₂O₇ 提取出可提取腐殖物质 (extractable humic substances, HE)。HE 用 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 调节 pH 至 1, 分离出 HA 和 FA, 剩余残渣为 Hu。部分 HA 和 FA 经透析袋透析纯化后冷冻干燥。Hu 经 30% HCl + 30% HF 浸洗 24h, 重复 6 次, 然后用去离子水将 Hu 洗至中性, 风干后磨细过 0.25 mm 筛。纯化后的 HA、FA 和 Hu 用于红外光谱测定。

元素分析采用元素分析仪 (Vario MICRO, 样品分解温度: 900~1200℃) 测定。牛粪、生物质炭、HA、FA 和 Hu 化学结构采用红外光谱 (Fourier Transform Infrared, FTIR spectroscopy) 测定^[18]。采用 KBr 压片法, 将腐殖物质样品与 KBr 按 1:200 的比例混匀压片。在傅里叶变换红外光谱仪 (NICOLET is5, Thermo 公司, 美国) 上测定, 测试范围为 4 000~400 cm⁻¹, 仪器分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 16 次^[19]。

牛粪有机碳、生物质炭有机碳、SOC、WSS、HE、HA 和 Hu 含量采用重铬酸钾容量法测定, 土壤基本化学性质测定采用常规方法^[20]。FA 含量为 HE 的含量减去 HA 的含量^[7]。

1.5 数据处理

土壤碳净变化率的计算采用如下公式:

土壤碳净变化率=(增加的有机碳/投入的有机物料碳)

采用 SPSS 22.0 对数据进行方差分析, 同时用 Excel 2 003 进行绘图。红外光谱数据使用 OMNIC 8.2 软件和 Origin 7.5 软件进行分析, 对吸收峰进行峰面积计算, 用某一峰面积占各峰总面积的百分比

来表示其官能团的变化^[19]。

2 结果

2.1 不同处理对土壤 HS 含量的影响

由表 1 可知, 各个处理与对照相比明显提高了 SOC 和土壤 HS 含量, 各个处理增加了土壤中 HA 含量, 其中 CBM2 处理增加最多, M1 增加最少。M2 与 M1 相比, HA 含量增加了 0.11 g·kg⁻¹; CBM2 与 CBM1 相比, HA 含量增加了 0.14 g·kg⁻¹。M2、CBM1 和 CBM2 处理增加了 FA 含量, 其中 CBM2 增加了 0.68 g·kg⁻¹。各个处理增加了 Hu 含量, 其中 CBM2 增加最多, 从 3.83 g·kg⁻¹ 增至 5.03 g·kg⁻¹, 增加了 1.20 g·kg⁻¹, M1 增加最少, 从 3.83 g·kg⁻¹ 增至 4.80 g·kg⁻¹, 为 0.97 g·kg⁻¹。CBM1 处理有机碳含量较 M1 增加 0.46 g·kg⁻¹; CBM2 处理有机碳含量较 M2 增加了 0.74 g·kg⁻¹。可见, 施用牛粪或牛粪配施生物质炭增加了土壤 HA、FA 和 Hu 的含量。牛粪配施生物质炭更有利于土壤 HS 的形成。表 2 为 SOC 和 HS 碳净变化率。与单施牛粪 (M1、M2) 相比, 牛粪配施生物质炭 (CBM1、CBM2) 使土壤碳净变化率分别提高了 2.95% 和 3.55%。其中, HA 提高了 1.58% 和 1.18%, FA 提高了 2.16% 和 3.67%, Hu 降低了 0.82% 和 1.06%。与单施牛粪 (M1、M2) 相比, 牛粪配施生物质炭 (CBM1、CBM2) 显著提高了土壤 HA 碳净变化率。与倍量牛粪 (M2、CBM2) 处理相比, 单倍牛粪 (M1、CBM1) 处理显著提高土壤 Hu 碳净变化率。说明牛粪配施生物质炭形成 Hu 后虽然土壤中的 Hu 的含量增加了, 但是同时也向 HA 和 FA 发生了转化。

2.2 不同处理对土壤 HS 元素组成的影响

不同处理土壤 HS 元素组成见表 3。各处理土壤 Hu 的 C 元素相对含量均高于 CK 处理, 而 H/C 和 O/C 均低于 CK 处理; 土壤 HA 各处理的 C 元素相对含量均低于 CK 处理, 而 H/C 和 O/C 高于 CK 处理; 土壤 FA 除了 CBM2 处理以外, 其余处理 C 元素相对含量均高于 CK 处理, 而 H/C 和 O/C 均低于 CK 处理。以上研究结果表明, 施用牛粪或牛粪配施低量生物质炭均有利于增加土壤 Hu 和 FA 的 C 元素相对含量, 并且 Hu 和 FA 的缩合度增加, 氧化度降低, 而 HA 的缩合度降低, 氧化度增加。

表 1 不同处理土壤有机碳和腐殖物质含量

Table 1 Contents of SOC and HS relative to treatment/ (g·kg⁻¹)

处理 Treatment	土壤有机碳 SOC	水溶性物质 WSS	胡敏酸 HA	富里酸 FA	胡敏素 Hu
CK	5.25±0.11d	0.07±0.00b	0.95±0.02d	1.82±0.03c	3.83±0.04c
M1	7.74±0.13c	0.10±0.01ab	1.07±0.01c	1.80±0.05c	4.80±0.05b
M2	7.95±0.05c	0.12±0.02a	1.18±0.02b	2.00±0.06b	5.00±0.03a
CBM1	8.20±0.15b	0.11±0.01a	1.22±0.04b	1.95±0.09b	5.01±0.10a
CBM2	8.67±0.16a	0.10±0.03ab	1.36±0.05a	2.50±0.01a	5.03±0.06a

注: 不同字母表示不同处理差异显著 ($P<0.05$)。Note: Different letters indicate significant differences between treatments ($P<0.05$).

表 2 不同处理土壤碳净变化率

Table 2 Net organic carbon transformation rate in soil relative to treatment/%

处理 Treatment	土壤有机碳 SOC	胡敏酸 HA	富里酸 FA	胡敏素 Hu
M1	19.24±1.08b	2.05±0.24b	-0.34±0.94c	16.97±0.89a
M2	14.19±0.65c	1.96±0.19b	1.54±0.51b	10.23±0.23b
CBM1	22.19±1.05a	3.63±0.54a	1.82±1.18b	16.15±1.38a
CBM2	17.74±0.90b	3.14±0.35a	5.22±0.09a	9.17±0.46b

注: 土壤碳净变化率是增加的有机碳量/投入的有机物料碳量相对百分比。不同字母表示不同处理差异显著 ($P<0.05$)。Note: Net carbon transformation rate refers to percentage of the increment of organic carbon against the total input of organic carbon with organic materials. Different letters indicate significant differences between treatments ($P<0.05$).

表 3 不同处理土壤胡敏酸、富里酸和胡敏素元素组成

Table 3 Elemental composition of HA, FA and Hu relative to treatment

腐殖物质组分	处理	C/%	H/%	N/%	O/%	H/C	O/C
HA	CK	30.9	4.05	2.85	62.2	0.131	2.011
	M1	30.9	4.03	2.79	62.3	0.130	2.016
	M2	28.5	3.78	2.62	65.1	0.133	2.288
	CBM1	30.3	4.03	2.86	62.8	0.133	2.069
	CBM2	30.0	4.01	2.69	63.3	0.134	2.111
FA	CK	39.5	1.73	0.41	58.4	0.044	1.477
	M1	51.8	1.81	0.49	45.9	0.035	0.886
	M2	48.1	1.89	0.19	49.9	0.039	1.036
	CBM1	48.6	2.00	0.44	49.0	0.041	1.007
	CBM2	31.4	1.75	0.29	66.6	0.056	2.120
Hu	CK	11.5	0.43	-	88.1	0.037	7.658
	M1	13.0	0.44	-	86.6	0.034	6.658
	M2	12.1	0.40	-	87.5	0.033	7.231
	CBM1	12.6	0.43	-	87.0	0.034	6.902
	CBM2	12.8	0.43	-	86.8	0.034	6.779

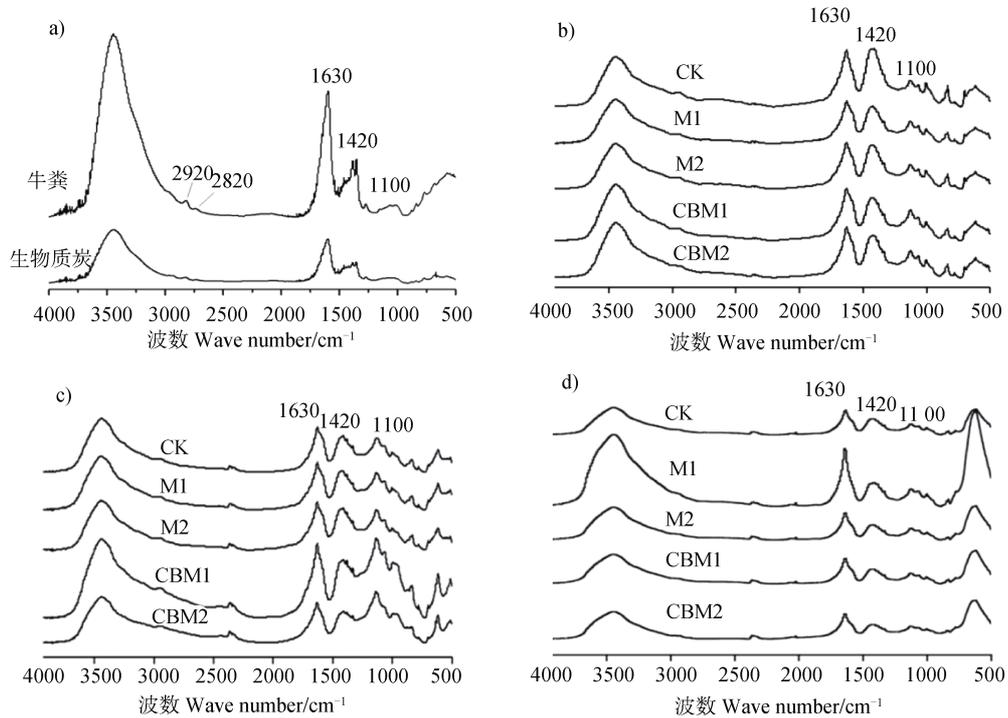


图 1 牛粪 (a)、生物质炭 (a)、土壤胡敏酸 (b)、富里酸 (c) 和胡敏素 (d) 的红外光谱
Fig. 1 FTIR spectra of cow manure (a), biochar (a), HA (b), FA (c) and Hu (d)

表 4 土壤腐殖物质、牛粪和生物质炭红外光谱吸收峰相对含量 (半定量)

Table 4 Relative content of HS, cow manure and biochar at absorption peaks in FTIR spectra (semi-quantity) /%

有机物料/腐殖物质组分 Organic materials/Humic fractions	处理 Treatment	2 920 cm ⁻¹	2 850 cm ⁻¹	1 630 cm ⁻¹	1 420 cm ⁻¹	1 100 cm ⁻¹
生物质炭		0.903	1.276	61.72	25.50	10.60
牛粪		0.547	1.347	63.68	25.65	8.78
HA	CK	0.588	0.028	45.82	48.37	5.20
	M1	0.373	0.020	56.99	36.44	6.18
	M2	0.661	0.020	46.25	43.62	9.45
	CBM1	0.776	0.009	45.65	37.80	15.77
	CBM2	0.478	0.012	47.46	39.17	12.88
	FA	CK	1.049	0.024	45.47	32.15
M1		0.711	0.004	45.93	32.70	20.66
M2		0.879	0.003	43.86	33.55	21.70
CBM1		1.135	0.024	48.78	25.47	24.60
CBM2		1.041	0.012	43.84	21.68	33.44
Hu		CK	0.698	0.014	51.73	34.83
	M1	0.761	0.002	60.35	27.79	11.09
	M2	0.737	0.007	54.48	31.25	13.53
	CBM1	0.811	0.021	54.47	31.40	13.29
	CBM2	1.260	0.094	57.39	28.12	13.14

2.3 不同处理对土壤 HS 结构的影响

牛粪、生物质炭、土壤 HA、FA 和 Hu 红外光谱和各吸收峰相对含量见图 1 和表 4。各吸收峰在 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处代表脂族结构中 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的 C—H 伸缩振动； 1630 cm^{-1} 处代表芳香碳的 C=C 伸缩振动或醌、酮和酰胺 I 带的 C=O 伸缩振动， 1420 cm^{-1} 处代表脂族 C-H 伸缩振动和 1100 cm^{-1} 处代表多糖及其类似物中 C-O 伸缩振动^[21]。由表 4 所示，与对照相比，施用牛粪（M1、M2）或牛粪配施生物质炭（CBM1、CBM2）处理 HA 在 1100 cm^{-1} 吸收峰的相对强度升高，相对峰面积增加了 $0.98\% \sim 10.57\%$ ；与 M1 相比，M2、CBM1 和 CBM2 处理在 2920 cm^{-1} 、 1420 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 处吸收峰相对含量均增加。施用牛粪（M1、M2）处理 FA 在 1420 cm^{-1} 吸收峰的相对强度升高，相对峰面积分别增加了 0.55% 和 1.4% ；与 M1 和 M2 处理相比，CBM1 和 CBM2 处理在 2920 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 处吸收峰相对含量均增加。与对照相比，施用牛粪（M1、M2）或牛粪配施生物质炭（CBM1、CBM2）处理 Hu 在 2920 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 吸收峰的相对强度升高；与 M1 处理相比，M2、CBM1 和 CBM2 处理在 2920 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 、 1420 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 处吸收峰相对含量均增加。表明与 M1 相比，M2、CBM2 胡敏酸、富里酸和胡敏素脂族碳和多糖相对含量增加了，芳香族物质相对含量降低。与施用牛粪相比，牛粪配施生物质炭富里酸脂族亚甲基、甲基、多糖和芳香族物质相对含量增加。

3 讨论

3.1 牛粪配施生物质炭对土壤 HS 含量的影响

土壤 HS 在 SOC 的循环和转化中起到重要作用^[22]。不同有机物料在增加 SOC 含量方面的作用存在差异^[23]。Senesi 等^[24]综述了有机物料对土壤 HS 的影响，表明有机物料的性质会影响土壤 HS 组成、结构和功能。施用牛粪可增加 SOC、HA 和 FA 的含量^[25]。施用高量有机肥有利于土壤 HA 和 Hu 的积累，进而有利于提高土壤有机质的腐殖化度^[26]。本研究中施用常量牛粪和倍量牛粪是等碳氮比，田间试验发现与常量施用牛粪相比，倍量施用牛粪 1 年时 SOC 含量没有因倍量施用牛粪而大量增加（表

1）。这可能是由于常量施用牛粪对土壤碳净变化率的贡献高于倍量施用牛粪，并且主要体现在了 Hu 和 HA 这两种组分，尤其是 Hu（表 2）。虽然短期田间常量施用有机肥的碳净变化率高于倍量施用有机肥，但是由于逐年累积，长期倍量施用有机肥的 SOC 含量将显著增加。长期试验结果表明，长期施用有机肥尤其是倍量施用有机肥显著增加了土壤 HA、FA 和 Hu 的含量^[7]。生物质炭可以增加 HS 的含量^[9, 19, 27]，尤其是 Hu 的含量^[9, 27-28]，进而有效增加土壤中 SOC 含量^[15, 29-30]。此外，生物质炭还可以使堆肥可提取的 HE 提高 10% ^[31]。Jindo 等^[32]研究表明牛粪配施生物质炭可减少 CO_2 排放，增加土壤固碳量。在盐土中等碳量添加有机物料的研究表明，秸秆堆肥配施生物质炭处理更有利于增加土壤 HA 的含量^[19]。本研究表明牛粪配施生物质炭 1 年土壤 SOC 的碳净变化率提高了，并且主要提高了 HA 和 FA 碳净变化率（表 2）。 ^{13}C 同位素研究结果表明，向土壤中等碳量添加秸秆堆肥、秸秆堆肥配施生物质炭后培养 180 d，秸秆堆肥配施生物质炭处理较秸秆堆肥处理固定了更多的有机碳^[33]。以上研究结果表明，牛粪配施生物质炭在土壤固碳效果上优于单施牛粪，除了体现在增加 SOC 含量以外，还提高了土壤 HA 和 FA 的碳净变化率。有机物料主要增加土壤 Hu 的含量，有机肥配施生物质炭有利于通过提高土壤 HS 碳净变化率进而提高土壤碳净变化率。

3.2 有机物料对土壤 HS 结构的影响

有机物料的化学结构差异性影响 SOC 化学结构及稳定性^[34-35]。施用有机肥能够使增加土壤 HA 烷基碳的相对含量^[36]。单施有机肥或有机肥配施化肥能够增加土壤 HS 中烷烃基和氨基的数量^[37]。本研究表明，施用牛粪或牛粪配施低量生物质炭土壤 HA 的缩合度降低，氧化度增加（表 3），这与施用生物质炭量不大，牛粪在土壤 HS 形成转化中的作用更显著有关。这与接晓辉等^[37]研究的施用有机肥后土壤 HA 烷基碳和烷氧碳的变化规律一致。本研究结果也表明，与施用常量牛粪相比，施用倍量牛粪或常量牛粪配施生物质炭土壤 HA、FA 和 Hu 脂族碳和多糖相对含量增加，芳香族物质相对含量降低（图 1 和表 4）。秸秆堆肥在土壤中可提高土壤 HA 和 FA 脂族碳和多糖相对含量，秸秆堆肥配施生物质炭受二者所占比例影响^[19]。以上研究表明增施

牛粪更有利于土壤 HS 脂族碳和多糖的形成, 同时牛粪配施生物质炭可提高土壤 HS 脂族碳和多糖的相对含量。有机肥施入土壤后, 除了可以明显提高土壤 HS 各组分碳含量, 还可以降低土壤 HA、FA 和 Hu 芳香化度, 改善其结构和品质^[38]。土壤培肥后, 胡敏酸数均分子量减小、芳香度、缩合度、氧化度及分子复杂程度下降, 向着脂族化、年轻化和简单化的方向发展^[39]。Cheng 和 Lehmann^[40]的研究结果表明, 生物质炭的脂肪族碳结构极易通过矿化分解等方式, 转变为土壤中的 HA。施用生物质炭后土壤 HS 缩合度和芳香性增强^[41]。本研究中牛粪配施生物质炭有利于土壤 HS 脂族碳和多糖相对含量的增加, 而生物质炭用量不变的情况下, 配施更多的牛粪可增加土壤 HA 和 Hu 芳香族碳的相对含量(图 1 和表 4); 元素分析的结果表明施用牛粪或牛粪配施低量生物质炭可使 Hu 和 FA 的缩合度增加, 氧化度降低, 化学结构相对更稳定(表 3)。而生物质炭本身富含芳香族碳具有化学稳定性^[19], 可以被物理保护并且难以被微生物分解^[42-43]。但是生物质炭也可以被氧化^[44]。因此生物质炭在一段时期内是相对稳定的。¹³C 同位素研究结果也表明, 生物质炭进入土壤后主要存在于 Hu 中, 成为了土壤 Hu 的一部分^[45]。土壤 Hu 的含量和 SOC 的含量呈正相关性^[19], 长期施用有机肥主要形成了土壤 Hu^[7], 并且有利于增加土壤 HA 脂族碳的含量^[36]。由此可见, 施用有机肥和生物质炭可直接影响土壤 HA 和 Hu 的含量和化学结构。无论是单独施用生物质炭还是生物质炭和有机肥配施均有利于提高土壤 HS 的芳香度, 增加其稳定性。

4 结 论

田间施用牛粪或牛粪配施生物质炭 1 年增加了 HA、FA 和 Hu 的含量, 主要增加了 Hu 的含量。与单施牛粪相比, 牛粪配施生物质炭可提高 HA 和 FA 碳净变化率进而提高 SOC 碳净变化率。与施用常量牛粪相比, 施用倍量牛粪或常量牛粪配施生物质炭土壤 HA、FA 和 Hu 脂族碳和多糖相对含量增加, 芳香族物质相对含量降低。生物质炭用量不变的情况下, 配施更多的牛粪可增加 HA 和 Hu 芳香族碳的相对含量。施用牛粪或牛粪配施低量生物质炭均有

利于增加土壤 Hu 和 FA 的 C 元素相对含量, 并且 Hu 和 FA 的缩合度增加, 氧化度降低, 而 HA 的缩合度降低, 氧化度增加。

参考文献 (References)

- [1] Yan X Y, Gong W. The role of chemical and organic fertilizers on yield, yield variability and carbon sequestration—Results of a 19-year experiment[J]. *Plant and Soil*, 2010, 331 (1/2): 471—480.
- [2] Meng Y T, Zhao C S, Li X Q, et al. Effects of biochar on soil organic carbon pools in phaeozem[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2018, 40 (6): 1340—1347. [孟雨田, 赵承森, 李晓庆, 等. 生物质炭对黑土有机碳组分的影响[J]. 江西农业大学学报, 2018, 40 (6): 1340—1347.]
- [3] Zhang X Z, Gao H J, Peng C, et al. Variation trend of soil organic carbon, total nitrogen and the stability of maize yield in black soil under long-term organic fertilization[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2019, 25 (9): 1473—1481. [张秀芝, 高洪军, 彭畅, 等. 长期有机培肥黑土有机碳、全氮及玉米产量稳定性的变化特征[J]. 植物营养与肥料学报, 2019, 25 (9): 1473—1481.]
- [4] Brunetti G, Plaza C, Clapp C E, et al. Compositional and functional features of humic acids from organic amendments and amended soils in Minnesota, USA[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2007, 39(6): 1355—1365.
- [5] Hu Z H, Li D M, Xu X L, et al. Evaluation of net carbon sink effects and costs/benefits of double-cropped rice fields under different organic fertilizer applications[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2017, 25 (2): 157—165. [胡志华, 李大明, 徐小林, 等. 不同有机培肥模式下双季稻田碳汇效应与收益评估[J]. 中国生态农业学报, 2017, 25 (2): 157—165.]
- [6] Wu J G, Wang M H, Wan Z M, et al. Chemical composition and structure of humic acid from composted corn stalk residue[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43 (3): 443—451. [吴景贵, 王明辉, 万忠梅, 等. 玉米秸秆腐解过程中形成胡敏酸的组成和结构研究[J]. 土壤学报, 2006, 43 (3): 443—451.]
- [7] Song X Y, Liu S T, Liu Q H, et al. Carbon sequestration in soil humic substances under long-term fertilization in a wheat-maize system from North China[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2014, 13 (3): 562—569.
- [8] Gong W, Yan X Y, Wang J Y, et al. Effects of long-term fertilization on soil humus carbon and nitrogen fractions in a wheat-maize cropping system[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2009, 15 (6): 1245—1252. [龚伟, 颜晓元, 王景燕, 等. 长期施肥对小麦-玉米作物系统土壤腐殖质组分碳和氮的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2009, 15 (6): 1245—1252.]

- [9] Bai X Y, Dou S. Effects of applying corn straw biochar on composition and structural characteristics of soil humus[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2019, 41 (3): 330—335. [白小艳, 窦森. 施玉米秸秆生物质炭对土壤腐殖质组成和结构特征的影响[J]. *吉林农业大学学报*, 2019, 41 (3): 330—335.]
- [10] Lehmann J, Rillig M C, Thies J, et al. Biochar effects on soil biota-A review[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2011, 43 (9): 1812—1836.
- [11] Zhang A F, Pan G X, Li L Q. Biochar and the effect on C stock enhancement, emission reduction of greenhouse gases and soil reclamation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28 (12): 2459—2463. [张阿凤, 潘根兴, 李恋卿. 生物黑炭及其增汇减排与改良土壤意义[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28 (12): 2459—2463.]
- [12] Wang D, Zhang X, Jiang C C, et al. Biochar research advances regarding soil improvement and crop response [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2012, 20 (8): 963—967. [王典, 张祥, 姜存仓, 等. 生物质炭改良土壤及对作物效应的研究进展[J]. *中国生态农业学报*, 2012, 20 (8): 963—967.]
- [13] Yuan J H, Xu R K. Progress of the research on the properties of biochars and their influence on soil environmental functions[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20 (4): 779—785. [袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. *生态环境学报*, 2011, 20 (4): 779—785.]
- [14] Zhang H P, Li X Y, Shen Y F, et al. Review of effect of biochar on soil organic carbon in cropland and its carbon mineralization[J]. *Acta Agriculturae Boreali-Occidentalis Sinica*, 2018, 27 (4): 459—468. [张洪培, 李秀云, 沈玉芳, 等. 生物质炭对农田土壤有机碳及其矿化影响的研究进展[J]. *西北农业学报*, 2018, 27 (4): 459—468.]
- [15] Zhao S X, Yu X L, Li Z H, et al. Effects of biochar pyrolyzed at varying temperatures on soil organic carbon and its components: Influence on the composition and properties of humic substances[J]. *Environmental Science*, 2017, 38 (2): 769—782. [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: 对土壤腐殖质组成及性质的影响[J]. *环境科学*, 2017, 38 (2): 769—782.]
- [16] Han W, Shen S H, Xie Z B, et al. Effects of biochar and straw on both the organic carbon in different density fractions and the microbial biomass in paddy soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2016, 36 (18): 5838—5846. [韩玮, 申双和, 谢祖彬, 等. 生物炭及秸秆对水稻土各密度组分有机碳及微生物的影响[J]. *生态学报*, 2016, 36 (18): 5838—5846.]
- [17] Dou S, Yu S Q, Zhang J J. Effects of carbon dioxide concentration on humus formation in corn stalk decomposition[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44 (3): 458—466. [窦森, 于水强, 张晋京. 不同 CO₂ 浓度对玉米秸秆分解期间土壤腐殖质形成的影响[J]. *土壤学报*, 2007, 44 (3): 458—466.]
- [18] Song X Y, Li L Q, Zhang X H, et al. Molecular changes of ferric oxide bound soil humus during the decomposition of maize straw[J]. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 2016, 3 (1): 1—7.
- [19] Song X Y, Yue X, Kong X P, et al. Effects of application of organic materials on composition and structural characteristics of humic substances in saline soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57 (2): 414—424. [宋祥云, 岳鑫, 孔祥平, 等. 有机物料对盐土腐殖物质组成和结构特征的影响[J]. *土壤学报*, 2020, 57 (2): 414—424.]
- [20] Bao S D. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000. [鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.]
- [21] Artz R R E, Chapman S J, Jean Robertson A H, et al. FTIR spectroscopy can be used as a screening tool for organic matter quality in regenerating cutover peatlands[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2008, 40 (2): 515—527.
- [22] Chen L, Tang X H, Wei C F. Spectroscopies of soil humic substances: A review[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2007, 23 (8): 233—239. [陈兰, 唐晓红, 魏朝富. 土壤腐殖质结构的光谱学研究进展[J]. *中国农学通报*, 2007, 23 (8): 233—239.]
- [23] Liang Y, Han X Z, Song C, et al. Impacts of returning organic materials on soil labile organic carbon fractions redistribution of mollisol in northeast China[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2011, 44 (17): 3565—3574. [梁尧, 韩晓增, 宋春, 等. 不同有机物料还田对东北黑土活性有机碳的影响[J]. *中国农业科学*, 2011, 44 (17): 3565—3574.]
- [24] Senesi N, Plaza C, Brunetti G, et al. A comparative survey of recent results on humic-like fractions in organic amendments and effects on native soil humic substances[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2007, 39 (6): 1244—1262.
- [25] Shin J, Hong S G, Lee S, et al. Estimation of soil carbon sequestration and profit analysis on mitigation of CO₂-eq. emission in cropland cooperated with compost and biochar[J]. *Applied Biological Chemistry*, 2017, 60 (4): 467—472.
- [26] Shi Z X, Meng A H, Wu J G, et al. Effects of different cattle manures on humic acid and fulvic acid in black soil[J]. *Journal of Northwest A & F University: Natural Science Edition*, 2014, 42 (3): 145—151. [史振鑫, 孟安华, 吴景贵, 等. 牛粪处理方式对黑土胡敏酸和富里酸的影响[J]. *西北农林科技大学学报: 自然科学版*, 2014, 42 (3): 145—151.]
- [27] Liang Y, Han X Z, Ding X L, et al. Distribution of soil organic carbon and nitrogen in density fractions on black

- soil as affected by different amounts of organic manure application[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012, 26 (1): 174—178. [梁尧, 韩晓增, 丁雪丽, 等. 不同有机肥输入量对黑土密度分组中碳、氮分配的影响[J]. *水土保持学报*, 2012, 26 (1): 174—178.]
- [28] Dou S, Zhou G Y, Yang X Y, et al. Biochar and its relation to humus carbon in soil: A short review[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49 (4): 796—802. [窦森, 周桂玉, 杨翔宇, 等. 生物质炭及其与土壤腐殖质碳的关系[J]. *土壤学报*, 2012, 49 (4): 796—802.]
- [29] Zhang F S. Effect of long-term fertilization on the structural characteristics of soil humic acid in loess area[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 1996, 2 (3): 243—249. [张付申. 黄土区土壤长期施肥对胡敏酸结构特征的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 1996, 2 (3): 243—249.]
- [30] Bao J P, Yuan G S, Dong F Y, 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. [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.]
- [31] Ji L, Yue X, Chen L, et al. Effects of biochar and straw on composition of humic substances in soil aggregates[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2019, 51 (1): 91—97. [纪磊, 岳鑫, 陈磊, 等. 生物质炭和秸秆对土壤团聚体腐殖物质组成的影响[J]. *山东农业科学*, 2019, 51 (1): 91—97.]
- [32] Jindo K, Suto K, Matsumoto K, et al. Chemical and biochemical characterisation of biochar-blended composts prepared from poultry manure[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110: 396—404.
- [33] Song X Y, Li Y, Yue X, et al. Effect of cotton straw-derived materials on native soil organic carbon[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 663: 38—44.
- [34] E S Z, Shi X J, Che Z X, et al. Effects of organic materials on soil organic carbon combination form and composition of humus in the desert soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56 (6): 1436—1448. [俄胜哲, 时小娟, 车宗贤, 等. 有机物料对灌漠土结合态腐殖质及其组分的影响[J]. *土壤学报*, 2019, 56 (6): 1436—1448.]
- [35] Li N, Sheng M, You M Y, et al. Advancement in research on application of ^{13}C NMR techniques to exploration of chemical structure of soil organic matter[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56 (4): 796—812. [李娜, 盛明, 尤孟阳, 等. 应用 ^{13}C 核磁共振技术研究土壤有机质化学结构进展[J]. *土壤学报*, 2019, 56 (4): 796—812.]
- [36] Song X Y, Liu J T, Jin S G, et al. Differences of C sequestration in functional groups of soil humic acid under long term application of manure and chemical fertilizers in North China[J]. *Soil & Tillage Research*, 2018, 176: 51—56.
- [37] Jie X H, Yang L J, Zhou C J, et al. Effect of long-term fertilization on the contents of combined formation of humus in the protected cultivation[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40 (4): 805—808. [接晓辉, 杨丽娟, 周崇峻, 等. 长期施肥对保护地土壤腐殖质总量及各形态之间比值的影响[J]. *土壤通报*, 2009, 40 (4): 805—808.]
- [38] Xu J S, Zhao B Z, Li Z Q, et al. Demonstration of chemical distinction among soil humic fractions using quantitative solid-state ^{13}C NMR[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67 (29): 8107—8118.
- [39] Dou S. Review of formation and transformation of soil humic substance and its microbiologic mechanism[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2008, 30 (4): 538—547. [窦森. 土壤腐殖物质形成转化及其微生物学机理研究进展[J]. *吉林农业大学学报*, 2008, 30 (4): 538—547.]
- [40] Cheng C H, Lehmann J. Ageing of black carbon along a temperature gradient[J]. *Chemosphere*, 2009, 75 (8): 1021—1027.
- [41] Zhang G, Dou S, Xie Z B, et al. Effect of biochar application on composition of soil humus and structural characteristics of humic acid[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36 (2): 614—620. [张葛, 窦森, 谢祖彬, 等. 施用生物质炭对土壤腐殖质组成和胡敏酸结构特征影响[J]. *环境科学学报*, 2016, 36 (2): 614—620.]
- [42] Hernandez-Soriano M C, Kerré B, Goos P, et al. Long-term effect of biochar on the stabilization of recent carbon: Soils with historical inputs of charcoal[J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2016, 8 (2): 371—381.
- [43] Jiang X Y, Haddix M L, Cotrufo M F. Interactions between biochar and soil organic carbon decomposition: Effects of nitrogen and low molecular weight carbon compound addition[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2016, 100: 92—101.
- [44] Hayes M H B. Relationships between biochar and soil humic substances//Xu J, Wu J, He Y. et al. Functions of natural organic matter in changing environment[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2013: 959—963.
- [45] Song X Y, Yang J K, Hussain Q, et al. Stable isotopes reveal the formation diversity of humic substances derived from different cotton straw-based materials[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 740: 140202.

(责任编辑: 卢萍)