

DOI: 10.11766/trxb202005070632

宋祥云, 宋春燕, 柳新伟, 李妍, 孔祥平, 李旭霖, 崔德杰. 小麦玉米轮作条件下不同生物质炭对土壤腐殖物质的影响[J]. 土壤学报, 2021, 58 (3): 610–618.

SONG Xiangyun, SONG Chunyan, LIU Xinwei, LI Yan, KONG Xiangping, LI Xulin, CUI Dejie. Effects of Application of Biochar on Soil Humic Substances in Cropland Under Wheat-Corn Rotation System[J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58 (3): 610–618.

小麦玉米轮作条件下不同生物质炭对土壤腐殖物质的影响*

宋祥云^{1, 2}, 宋春燕³, 柳新伟¹, 李妍¹, 孔祥平⁴, 李旭霖¹, 崔德杰^{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: 生物质炭是有效的土壤固碳材料。通过 1 年的田间试验探究了小麦玉米轮作施用花生壳生物质炭和木材生物质炭后盐化潮土腐殖物质 (HS) 含量及化学结构的变化。试验设置不施肥 (CK)、常规单施化肥 (T1)、花生壳生物质炭 (T2)、木材生物质炭 (T3) 4 个处理。结果表明, 与 CK 和 T1 处理相比, 小麦季和玉米季生物质炭处理的土壤有机碳 (soil organic carbon, SOC) 含量均显著提高了。与小麦季相比, 玉米季 T2 和 T3 处理胡敏素 (humin, Hu) 含量分别增加了 0.54 g·kg⁻¹ 和 0.35 g·kg⁻¹。在玉米季, T2 和 T3 处理的土壤胡敏酸 (humic acid, HA)、富里酸 (fulvic acid, FA) 和 Hu 在红外光谱 (2 920 + 2 850) cm⁻¹ 处吸收峰相对强度均比小麦季升高了。与小麦季相比, 玉米季 T2 处理 HA 和 FA 在 1 630 cm⁻¹ 处吸收峰相对面积分别降低了 2.46% 和 5.77%。与 T3 处理相比, 玉米季 T2 处理 Hu 在 1 630 cm⁻¹ 处吸收峰相对面积增加了 0.33%; 本试验中所用花生壳生物质炭芳香性物质相对含量较高。随着时间延长, T2 处理土壤 Hu 的缩合度增加了, 氧化度降低了, 而 T3 处理则相反。生物质炭有利于提高土壤 HS 含量, 尤其是 Hu 的含量。施用生物质炭后土壤 Hu 的缩合度增加了, 氧化度降低了。生物质炭可增加 HS 亚甲基和甲基相对含量。不同材料来源生物质炭本身的化学结构差异性影响了土壤 HS 化学结构。

关键词: 生物质炭; 腐殖物质; 红外光谱; 土壤固碳

中图分类号: S156 **文献标志码:** A

Effects of Application of Biochar on Soil Humic Substances in Cropland Under Wheat-Corn Rotation System

SONG Xiangyun^{1, 2}, SONG Chunyan³, LIU Xinwei¹, LI Yan¹, KONG Xiangping⁴, LI Xulin¹, CUI Dejie^{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 Agricultural University, Qingdao 266109, China)

* 国家自然科学基金项目 (41501246)、山东省现代农业产业技术体系棉花岗位创新团队 (SDAIT-03-06) 和山东省重点研究计划项目 (2016CYJS05A01, 2017CXGC0303) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41501246), Modern Agricultural Technology System Innovation Team of Cotton of Shandong Province (No. SDAIT-03-06) and the Key Research and Development Program of Shandong Province (Nos. 2016CYJS05A01, 2017CXGC0303)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: cuidejie@163.com

作者简介: 宋祥云 (1981—), 男, 山东淄博人, 博士, 副教授, 主要从事土壤有机质研究。E-mail: xsong@qau.edu.cn

收稿日期: 2020-05-07; 收到修改稿日期: 2020-07-25; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2020-10-13

Abstract: 【Objective】 Biochar is an effective soil carbon sequestrator. In this study, a one year field experiment was carried out to explore variation of content and chemical structure of the humic substances (HS) in salt stress fluvo-aquic soil under wheat-corn rotation. 【Method】 The experiment was designed to have four treatments, that is, CK (control, no fertilizer); T1 ((NH₄)₂HPO₄ at 750 kg·hm⁻²); T2 (peanut shell derived biochar 15 t·hm⁻² plus (NH₄)₂HPO₄ at 750 kg·hm⁻²); T3 (wood derived biochar 15 t·hm⁻² plus (NH₄)₂HPO₄ at 750 kg·hm⁻²). 【Results】 Results show that biochar amendment increased the content of HS in the soil. Compared to the wheat growing season, the corn growing season had humin (Hu) increased in content by 0.54 g·kg⁻¹ and 0.35 g·kg⁻¹ in Treatments T2 and T3, respectively, and absorption peaks of the humic acid (HA), fulvic acid (FA) and Hu increased, too, in relative intensity at the 2 920 + 2 850 cm⁻¹ band, while it had relative area of the absorption peaks of HA and FA at the 1 630 cm⁻¹ band decreased by 2.46% and 5.77% in Treatment T2. Compared to Treatment T3, Treatment T2 had relative area of the absorption peak of Hu at the 1 630 cm⁻¹ band increased by 0.33% in the corn growing season. The peanut shell derived biochar used in this experiment was relatively higher in content of aromatic groups than the wood derived biochar. Hu increased in condensation degree, while decreased in oxidation degree in Treatment T2, however, it acted reversely in Treatment T3. 【Conclusion】 Biochar was conducive to increasing of the content of HS, especially Hu, and it increased Hu in condensation degree and decreased Hu in oxidation degree with the experiment going on. Application of biochar could also increase relative contents of methylene and methyl in HS. The biochars derived from different materials are different in chemical structure, which in turn affects chemical composition of the HS in the soil.

Key words: Biochar; Humic substances; FTIR spectroscopy; Soil carbon sequestration

土壤有机质对于改善土壤性质、提高土壤肥力水平、促进土壤生态系统健康具有重要作用,是评价土壤质量水平的重要指标^[1]。土壤腐殖物质(humic substances, HS)作为土壤有机质重要的组分,包括胡敏酸(humic acid, HA)、富里酸(fulvic acid, FA)和胡敏素(humin, Hu)^[2]。作为土壤有机质存在的主要形态,HS可与土壤矿物形成有机无机复合体,进而形成稳定性良好的水稳性团聚体。增加土壤有机质含量,对提高土壤质量有着重要的意义。

生物质炭是在厌氧或限氧条件下由生物质热解产生的一种含碳量丰富的物质^[3-4],生物质炭可以显著增加土壤有机碳(soil organic carbon, SOC)含量^[5]。在农田施用生物质炭作为一种有效的碳封存技术更是得到了广泛应用。施用秸秆生物质炭有利于提高土壤稳定碳库^[6]。Lee等^[7]将秸秆生物质炭施入农田中可以提高土壤SOC的含量。王英惠等^[8]研究表明,生物质炭施入土壤后可以提高土壤SOC芳香族、羧基等官能团的含量。施用生物质炭土壤HA的缩合程度和芳香性增强,氧化度降低^[9]。然而,施用不同生物质炭对HS化学结构特征的影响鲜有报道。

山东省作为农业大省秸秆、果树枝条等农业废弃物产量巨大^[10]。将秸秆、果树枝条等炭化后还田,有利于实现农业的绿色发展,保持土壤健康。以往对生物质炭的研究主要集中在生物质炭自身性质及

用途或一种生物质炭在土壤固碳减排方面的研究,鲜有对比不同来源生物质炭对土壤HS组成和结构特征的比较研究。本研究通过田间试验,探究了小麦玉米轮作条件下施用花生壳生物质炭和木材生物质炭对盐化潮土HS含量及结构的影响。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试验于2017年在山东省东营市河口区利津县进行,种植作物为小麦-玉米轮作,土壤类型为盐化潮土,土壤pH8.77,碱解氮87.28 mg·kg⁻¹,有效磷8.58 mg·kg⁻¹,速效钾138.3 mg·kg⁻¹,有机质20.71 g·kg⁻¹,电导率452.7 μS·cm⁻¹,盐分1.74 g·kg⁻¹。花生壳生物质炭含碳量为455.9 g·kg⁻¹,全氮含量为8.76 g·kg⁻¹。木材生物质炭含碳量400.5 g·kg⁻¹,全氮含量7.41 g·kg⁻¹。生物质炭在炭化炉中缺氧闷烧而得。花生壳生物质炭烧制温度为400~500℃,木材生物质炭烧制温度为350~450℃。

1.2 试验设计

田间试验共设置4个处理,每个处理设3次重复,共12个小区,每个小区面积为66.7 m²。试验处理分别为不施肥(CK);常规施肥(T1),单施磷酸二铵750 kg·hm⁻²;花生壳生物质炭处理(T2),施花

生壳生物质炭 15 t·hm⁻² + 磷酸二铵 750 kg·hm⁻²; 木材生物质炭处理 (T3), 施木材生物质炭 15 t·hm⁻² + 磷酸二铵 750 kg·hm⁻²。花生壳生物质炭和木材生物质炭于 2017 年小麦播种前施入。2018 年小麦和玉米收获后分别采集 0~20 cm 土壤样品。

1.3 试验方法

1.3.1 土壤 HS 提取和纯化 采用腐殖物质组成修改法分别提取出水溶性物质 (water soluble substances, WSS)、可提取腐殖物质 (extractable humic substances, HE)、FA、HA 和 Hu^[2]。采用去离子水提取出 WSS; 继续用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH + 0.1 mol·L⁻¹ Na₄P₂O₇ 混合液提取出 HE, 将提取液 pH 用酸调节为 1.0~1.5, 静置过夜后分离出沉淀物 HA 和溶液 FA, 过滤后得到 FA, 滤纸上的 HA 用 0.05 mol·L⁻¹ NaOH 溶解到容量瓶中。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 24 小时, 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。

1.3.2 样品测定方法 土壤基本性质采用常规分析方法^[11], 电导率用 DDS-11A 型电导率仪测定, 土壤盐分用残渣烘干质量法测定, 生物质炭、WSS、HA、Hu 和 SOC 采用重铬酸钾外加热法测定, FA 含量为 HE 含量减去 HA 含量。

1.3.3 HS 元素分析和化学结构的测定 元素分析采用元素分析仪 (Vario MICRO, 样品分解温度: 900~1200℃) 测定。土壤 HS 样品采用红外光谱

(Fourier Transform Infrared, FTIR spectroscopy) 测定。采用 KBr 压片法, 将纯化后的样品经真空冷冻干燥后粉碎研细, 在玛瑙研钵中以样品: KBr=1:200 的比例混合研磨, 压片备用。在傅里叶变换红外光谱仪 (NICOLET is5, Thermo 公司, 美国) 上测定, 仪器分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 16 次/min, 测试范围为 4 000~400 cm⁻¹^[12]。

1.4 数据处理

数据使用 Excel 2 016 进行处理, SPSS 22.0 进行显著性差异分析。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^[12]。

2 结果

2.1 不同处理对土壤 HS 含量的影响

表 1 为小麦季 (wheat growing season, WGS) 和玉米季 (maize growing season, MGS) SOC 和 HS 含量。小麦季施用生物质炭的 T2、T3 处理 SOC 含量为 11.24、11.07 g·kg⁻¹, 均较 T1 处理 (8.52 g·kg⁻¹) 显著增加, 增幅为 2.72、2.55 g·kg⁻¹。T2 处理 WSS 含量为 0.24 g·kg⁻¹, 较 T1 增加 0.03 g·kg⁻¹, T3 处理则较 T1 减少了 0.04 g·kg⁻¹。T2 和 T3 处理 HA 含量为 2.59、2.02 g·kg⁻¹, 分别较 T1 增加了 1.06、0.49 g·kg⁻¹。而 FA 含量分别为 1.05、1.49 g·kg⁻¹, 分别较 T1 增加了

表 1 土壤有机碳和腐殖物质含量

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

时期	处理	土壤有机碳	水溶性物质	胡敏酸	富里酸	胡敏素
Stage	Treatment	SOC	WSS	HA	FA	Hu
小麦季 WGS	CK	8.56±0.43b	0.25±0.02a	1.41±0.23c	0.92±0.28b	5.70±0.25a
	T1	8.52±0.31b	0.21±0.04a	1.53±0.04c	1.01±0.02b	5.92±0.37a
	T2	11.24±0.19a	0.24±0.03ab	2.59±0.07a	1.05±0.12b	6.15±0.58a
	T3	11.07±0.13a	0.17±0.01b	2.02±0.10b	1.49±0.07a	6.39±0.39a
玉米季 MGS	CK	9.87±0.28c	0.19±0.04a	1.53±0.03b	1.07±0.13b	5.67±0.77b
	T1	9.48±0.52c	0.22±0.02a	1.87±0.45ab	0.83±0.36b	5.88±0.33ab
	T2	13.06±0.30a	0.28±0.08a	2.12±0.33ab	1.67±0.37a	6.69±0.46a
	T3	12.40±0.06b	0.21±0.01a	1.99±0.02a	1.58±0.07a	6.74±0.06a

注: 不同小写字母表示不同处理处理差异显著 ($P < 0.05$), 下同。Note: Different letters indicate significant difference between treatments ($P < 0.05$). WGS, wheat growing season; MGS, maize growing season. The same below.

0.04、0.48 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Hu 含量分别为 6.15 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 6.39 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 分别较 T1 增加了 0.23、0.47 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

玉米季 T2 和 T3 处理同样显著增加了 SOC 含量, 分别为 13.06、12.40 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 较 T1 (9.48 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 增加了 3.58 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 2.92 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。T2、T3 处理 WSS 含量为 0.28、0.21 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 与 T1 处理无显著差异; HA 含量分别为 2.12、1.99 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 较 T1 分别增加了 0.25、0.12 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 较小麦季对应处理略有降低; FA 含量分别为 1.67、1.58 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 较 T1 增加 0.84、0.75 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 较小麦季增加 1.62、0.10 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; Hu 含量分别为 6.69、6.74 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 较 T1 增加 0.81 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 0.86 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 较小麦季增加 0.54 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 0.35 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。以上研究结果表明, 施用生物质炭可通过提高土壤 HA、FA 和 Hu 的含量进而提高 SOC 含量; 随着 HS 各组分之间相

互转化, 与施用生物质炭前期相比后期土壤 HA 有减小转化趋势, FA 和 Hu 有增加趋势。

2.2 施用不同生物质炭土壤 HS 的元素组成

表 2 是小麦季和玉米季各处理土壤 Hu 的元素组成结果。小麦季和玉米季施用生物质炭处理 (T2 和 T3) 土壤 Hu 的 C 元素相对含量均高于 T0 处理, 且与 T0 处理相比, T2 和 T3 处理的 H/C 和 O/C 均降低。与玉米季相比, 小麦季 T2 处理 H/C 和 O/C 均降低了; 而 T3 处理 H/C 和 O/C 均升高。以上研究结果表明, 施用生物质炭后土壤 Hu 的 C 元素相对含量、缩合度增加, 氧化度降低。随着时间延长, 施用花生壳生物质炭土壤 Hu 的缩合度增加了, 氧化度降低; 而施用木材生物质炭随着时间延长土壤 Hu 的缩合度降低, 氧化度增加。

表 2 不同处理土壤胡敏素元素组成分析

Table 2 Elemental composition of Hu in the soil relative to treatment

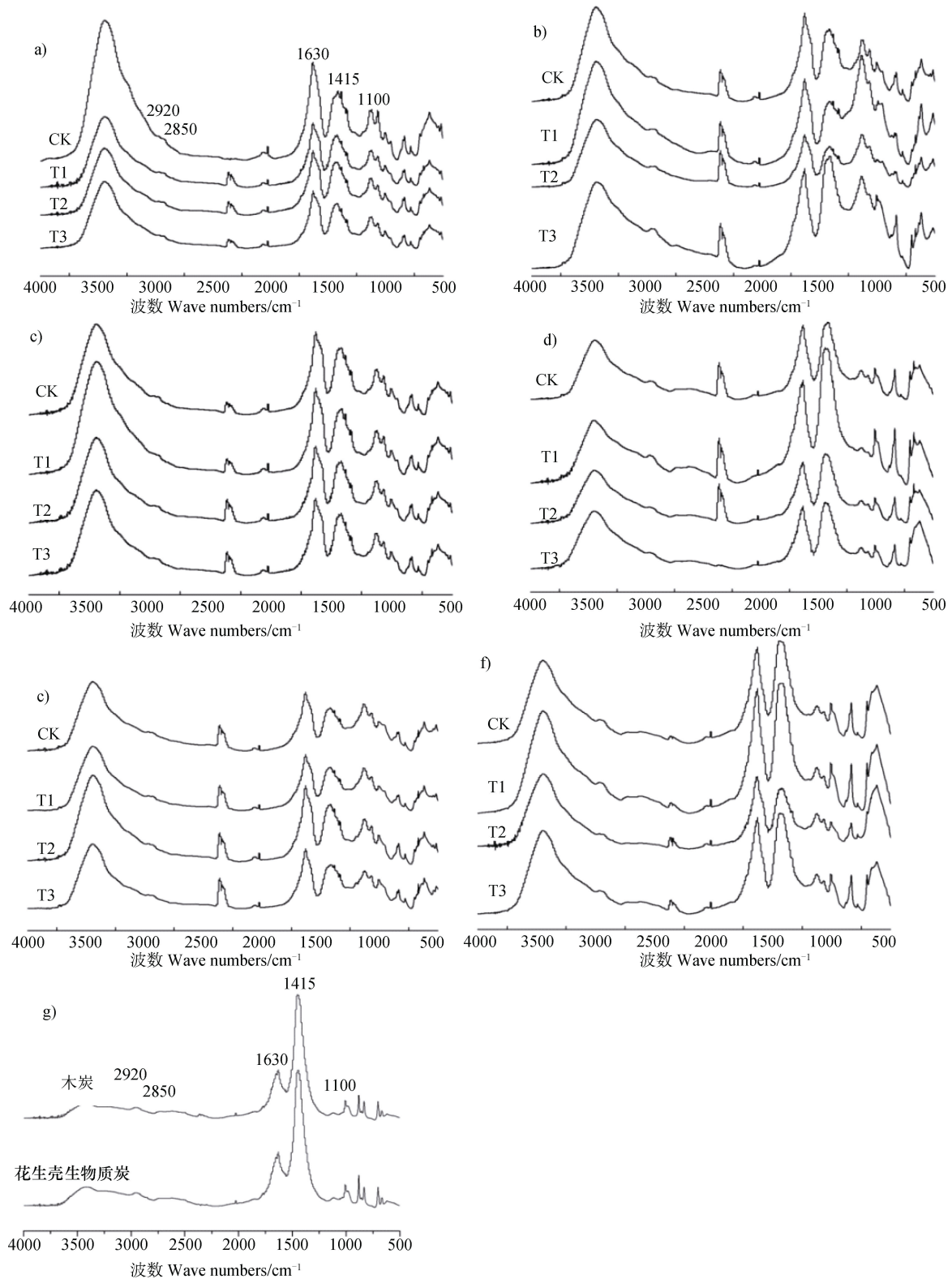
时期 Stage	处理 Treatment	C/%	H/%	N/%	O/%	H/C	O/C
小麦季 WGS	T0	20.7	1.54	0.24	77.52	0.074	3.745
	T1	19.8	1.99	0.25	77.96	0.101	3.937
	T2	30.3	1.98	0.27	67.45	0.065	2.226
	T3	27	1.98	0.27	70.75	0.073	2.620
玉米季 MGS	T0	16.4	1.52	0.16	81.92	0.093	4.995
	T1	15	1.59	0.16	83.25	0.106	5.550
	T2	32.7	1.66	0.23	65.41	0.051	2.000
	T3	22.1	1.65	0.22	76.03	0.075	3.440

2.3 施用不同生物质炭土壤 HS 的红外光谱特征

图 1 为小麦季和玉米季土壤 HA、FA、Hu 和生物质炭的红外光谱图, 表 3 是小麦季和玉米季土壤 HA、FA、Hu 和生物质炭红外光谱主要吸收峰的相对强度。2 920 cm^{-1} 和 2 850 cm^{-1} 处吸收峰是脂族结构中 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的 C-H 伸缩振动、1 630 cm^{-1} 处吸收峰代表芳香碳的 C=C 伸缩振动或醌、酮和酰胺 I 带的 C=O 伸缩振动, 1 415 cm^{-1} 处吸收峰代表苯酚类物质 C-O 伸缩振动或亚甲基和甲基的 C-H 变形振动^[13-14]; 1 100 cm^{-1} 处吸收峰代表多糖中 C-O 伸缩振动^[15]。其中 2 920/1 630 值为 (2 920 + 2 850) cm^{-1} 处峰面积和与 1 630 cm^{-1} 处峰面积的比值, 2 920/1 630 比值常用来评价物质芳香化或结构复杂化程度^[16]。

小麦季花生壳生物质炭和木材生物质炭处理的 HA 在 (2 920 + 2 850) cm^{-1} 处吸收峰相对强度由常规施肥的 1% 分别降至 0.78% 和 0.79%; FA 由常规施肥的 0.75% 分别升至 0.97% 和 1.13%; Hu 由常规施肥的 0.69% 分别升至 0.93% 和 1.12%。而在玉米季, 花生壳生物质炭和木材生物质炭处理的 HA、FA 和 Hu 在 (2 920 + 2 850) cm^{-1} 处吸收峰相对强度均较小麦季升高。说明施用生物质炭后土壤 HS 亚甲基和甲基相对含量随时间延长而增加, 并且受到生物质炭材料影响。

本研究中花生壳生物质炭烧制温度高于木材生物质炭, 表现出了芳香碳相对含量较高 (图 1 和表 3)。与小麦季相比, 玉米季花生壳生物质炭处理土



注: a) 小麦季土壤 HA; b) 玉米季土壤 HA; c) 小麦季土壤 FA; d) 玉米季土壤 FA; e) 小麦土壤 Hu; f) 玉米季土壤 Hu; g) 生物质炭。Note: a) . FTIR spectra of HA in WGS; b) . FTIR spectra of HA in MGS; c) . FTIR spectra of FA in WGS; d) . FTIR spectra of FA in MGS; e) . FTIR spectra of Hu in WGS; f) . FTIR spectra of Hu in MGS; g) . FTIR spectra of biochars.

图 1 土壤腐殖物质和生物质炭的红外光谱图
Fig. 1 FTIR spectra of HS and biochar relative to treatment

表 3 土壤腐殖物质和生物质炭红外光谱的主要吸收峰相对强度（半定量）

Table 3 Relative intensity of the main absorbance peak of soil HS and biochars (semi-quantity) in FTIR spectra/%

有机物料/腐殖物质组分		2 920 cm ⁻¹		2 850 cm ⁻¹		1 630 cm ⁻¹		1 415 cm ⁻¹		1 100 cm ⁻¹		(2 920+2850) / 1 630	
Organic materials/Humic fractions	处理												
	Treatment	小麦季	玉米季	小麦季	玉米季	小麦季	玉米季	小麦季	玉米季	小麦季	玉米季	小麦季	玉米季
		WGS	MGS	WGS	MGS	WGS	MGS	WGS	MGS	WGS	MGS	WGS	MGS
花生壳生物质炭 Peanut shell biochar													
		2.10		0.00		17.18		75.96		4.75		0.122	
木材生物质炭 Wood biochar													
HA	CK	0.77	1.03	0.029	0.025	50.48	46.50	34.80	34.85	13.92	17.60	0.016	0.023
	T1	0.95	1.28	0.051	0.029	46.05	43.59	38.00	19.52	14.95	35.59	0.022	0.030
	T2	0.76	1.40	0.020	0.045	45.05	44.13	39.07	26.03	15.10	28.39	0.017	0.033
	T3	0.77	2.11	0.019	0.002	46.93	39.53	35.89	43.03	16.39	15.32	0.017	0.054
FA	CK	0.74	1.56	0.059	0.018	45.87	41.99	38.46	51.25	14.88	5.18	0.017	0.038
	T1	0.71	1.51	0.039	0.003	47.62	34.53	36.31	62.61	15.32	1.34	0.016	0.044
	T2	0.96	1.31	0.007	0.006	46.40	40.63	37.15	54.06	15.48	3.99	0.021	0.032
	T3	1.09	1.26	0.042	0.006	48.63	40.84	28.00	53.82	22.24	4.07	0.023	0.031
Hu	CK	0.27	1.39	0.005	0.036	48.61	41.07	24.71	53.30	26.40	4.20	0.006	0.035
	T1	0.67	1.23	0.023	0.009	46.65	41.22	31.67	53.12	20.98	4.41	0.015	0.030
	T2	0.91	1.06	0.019	0.032	46.46	46.79	36.90	41.97	15.71	10.14	0.020	0.023
	T3	1.10	1.56	0.022	0.033	48.93	40.75	34.35	51.65	15.60	6.02	0.023	0.039

壤 HA、FA 在 1 630 cm⁻¹ 处吸收峰相对面积分别降低 2.46% 和 5.77%，而 Hu 在 1 630 cm⁻¹ 处吸收峰相对面积增加 0.33%；木材生物质炭处理 HA、FA、Hu 在 1 630 cm⁻¹ 处吸收峰相对面积分别降低 7.39%、7.79% 和 8.18%。与花生壳生物质炭处理相比，木材生物质炭处理土壤 Hu 在 1 630 cm⁻¹ 处吸收峰相对面积降低 6.04%。花生壳生物质炭处理土壤 HA 在 1 415 cm⁻¹ 处吸收峰相对面积降低 13.05%，FA 和 Hu 则增加了 16.91% 和 5.07%。木材生物质炭处理土壤 HA、FA 和 Hu 在 1 415 cm⁻¹ 处吸收峰相对面积分别增加了 7.14%、25.82% 和 17.30%。

以上研究表明，施用生物质炭随时间延长土壤 HA 和 FA 芳香性和苯酚类物质相对含量降低，Hu 受所用生物质炭材料影响。

3 讨论

3.1 生物质炭对盐化潮土 HS 组成的影响

施用生物质炭可有效增加土壤有机质的含量^[17]。稻草生物质炭的施用会增加 SOC 的积累^[18]。培养试验表明，向土壤中添加秸秆生物质炭和松枝生物质炭培养 45 d，土壤 SOC、HA 和 FA 含量、有效养分含量均有不同程度的增加，同时 HA 的色调系数 ΔlgK 降低^[4]。本研究表明，小麦玉米轮作条件下，田间施用花生壳生物质炭和木材生物质炭均可增加土壤 SOC 和 HS 的含量。施用生物质炭可通过提高土壤 HA、FA 和 Hu 的含量进而提高 SOC 含量；随着土壤 HS 各组分之间相互转化，与施用生物质炭前期相比后期土壤 HA 有减小转化趋势，FA 和 Hu

有增加趋势(表1)。花生壳生物质炭较木材生物质炭含碳量高,结构组成上芳香族化合物相对较多,因此更稳定,也表现为固碳效果更好。生物质炭在烧制过程中随温度升高其结构趋于复杂,富含芳香碳^[19]。将不同温度烧制成的生物质炭添加到土壤中可显著增加土壤 Hu 的含量,高温制备(>400℃)的生物质炭显著降低了土壤 HA 及 FA 的色调系数(ΔlgK)和 E4/E6 值,使土壤 HS 的结构复杂化,而低温制备的则相反^[20]。进入土壤中的秸秆或生物质炭主要增加了土壤 Hu 含量,但是生物质炭处理的土壤 Hu 含量增加的更多^[21-22]。生物质炭、堆肥或秸秆可分别取代 50.84%、41.03%和 38.55%的原土壤有机碳^[23]。可见,有机物料本身差异会影响其在土壤中的固碳效果以及土壤 HS 的形成转化。

3.2 生物质炭对盐化潮土 HS 化学结构的影响

相对于秸秆或堆肥,生物质炭可提高 SOC 中芳香碳的比例^[23]。向土壤中添加玉米秸秆生物质炭,黑土 HA 的分子缩合度升高,氧化度下降,热稳定性提高,使 HA 分子结构复杂化,有利于 SOC 的稳定^[9, 24]。已有研究表明,生物质炭可以转化为土壤 HS^[25]。而不同材料制成的生物质炭本身存在化学结构差异。本研究表明,相对于木材生物质炭,本试验中所用花生壳炭芳香性物质相对含量较高,苯酚类物质相对含量较低,在玉米季花生壳生物质炭处理土壤 HS 芳香性物质相对含量略有增加而苯酚类物质增加量相对小于木材生物质炭处理。元素分析结果也表明,随着时间延长,施用花生壳生物质炭土壤 Hu 的缩合度增加,氧化度降低;而施用木材生物质炭随着时间延长土壤 Hu 的缩合度降低,氧化度增加(表2)。相对于花生壳炭,本试验中所用木材生物质炭亚甲基和甲基相对含量高于花生壳炭,因此土壤 HS 受木材生物质炭影响,与花生壳炭相比,在玉米季木材生物质炭处理的土壤 HS 亚甲基和甲基相对含量较高(图1和表3)。不同材料制备的生物质炭对土壤 HS 化学结构影响存在差异。生物质炭是一种含碳的聚合物,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生物质炭具有较高的化学和生物学稳定性,较强的抵抗微生物分解的能力^[26]。本研究也证实施用生物质炭后土壤 HS 芳香族化合物相对含量增加(图1和表3)。土壤 Hu 是 HS 的重要组分,在环境分析中具有重要作用^[27]。生物质炭随烧制温度升高化学结构中 C-C

键长度减少表明脂族碳向芳香碳转化^[28]。¹³C 同位素示踪研究也表明,生物质炭进入土壤中主要存在于 Hu 组分,成为了土壤 Hu 的一部分^[29]。生物质炭的化学结构影响了土壤 Hu 的化学结构组成特征。

4 结 论

施用不同来源生物质炭均有利于提高土壤 HS 含量,主要增加土壤 Hu 的含量进而提高土壤 SOC 含量。施用生物质炭后土壤 Hu 的缩合度增加,氧化度降低。花生壳生物质炭和木材生物质炭所含各官能团比例存在差异,随着时间延长,施用花生壳生物质炭土壤 Hu 的缩合度增加,氧化度降低,而施用木材生物质炭则相反。小麦玉米轮作条件下,土壤 HS 亚甲基和甲基相对含量逐渐增加。Hu 化学结构相对更易受到制备生物质炭的材料所影响。

参考文献 (References)

- [1] Zheng H J, Xu H D, Wang X L, et al. The effect of different biomass materials on the composition of banana plantation soil organic matter[J]. *Soil and Fertilizer Sciences*, 2019 (3): 36—41. [郑慧杰, 徐豪东, 王学良, 等. 不同生物质材料对蕉园土壤有机质组成的影响[J]. *中国土壤与肥料*, 2019 (3): 36—41.]
- [2] 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.]
- [3] Fang J, Jin L, Cheng L L, et al. Advancement in research on stability of biochar in the environment[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56(5): 1034—1047. [方婧, 金亮, 程磊磊, 等. 环境中生物质炭稳定性研究进展[J]. *土壤学报*, 2019, 56(5): 1034—1047.]
- [4] Zhou G Y, Dou S, Liu S J. The structural characteristics of biochar and its effects on soil available nutrients and humus composition[J]. *Journal of Agro-Environment Science.*, 2011, 30(10): 2075—2080. [周桂玉, 窦森, 刘世杰. 生物质炭结构性质及其对土壤有效养分和腐殖质组成的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(10): 2075—2080.]
- [5] Conte P. Biochar, soil fertility, and environment[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2014, 50(8): 1175.
- [6] 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.]
- [7] Lee J H, Eom J Y, Jeong S H, et al. Influence of carbonized crop residue on soil carbon storage in red pepper field[J]. *Journal of Ecology and Environment*, 2017, 41: 40.
- [8] Wang Y H, Yang M, Hu L C, et al. Effects of biochar amendments synthesized at varying temperatures on soil organic carbon mineralization and humus composition[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32 (8): 1585—1591. [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.]
- [9] 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.]
- [10] Pang L H, Shao L, Ge C C, et al. Evaluation of main crop straw resources and economic benefit analysis of fertilizer utilization in Shandong Province[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2018, 50 (12): 80—85. [庞力豪, 邵蕾, 葛猜猜, 等. 山东省主要农作物秸秆资源评估及肥料化利用经济效益分析[J]. 山东农业科学, 2018, 50 (12): 80—85.]
- [11] 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.]
- [12] 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: 27.
- [13] Fuentes M, Baigorri R, González-Gaitano G, et al. The complementary use of ^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR and size exclusion chromatography to investigate the principal structural changes associated with composting of organic materials with diverse origin[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38 (12): 2012—2023.
- [14] González-Pérez M, Vidal Torrado P, Colnago L A, et al. ^{13}C NMR and FTIR spectroscopy characterization of humic acids in spodosols under tropical rain forest in southeastern Brazil[J]. *Geoderma*, 2008, 146 (3/4): 425—433.
- [15] 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.
- [16] Li Y, Dou S, Yin X B, et al. Possibility of axenically cultured cyanobacteria forming humic substances[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2016, 53 (6): 1452—1463. [李艳, 窦森, 尹显宝, 等. 纯培养条件下蓝细菌形成腐殖物质的可能性研究[J]. 土壤学报, 2016, 53 (6): 1452—1463.]
- [17] Zhang Y, Liu X, Jiao R F, et al. Effects of combined biochar and organic matter on soil fertility and maize growth[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2017, 25 (9): 1287—1297. [张影, 刘星, 焦瑞锋, 等. 生物质炭与有机物料配施的土壤培肥效果及对玉米生长的影响[J]. 中国生态农业学报, 2017, 25 (9): 1287—1297.]
- [18] Guan L Z, Jiang X N, Zhang G C, et al. Effects of rice straw-derived biochar on organic carbon activity in coastal saline paddy soil[J]. *Soils*, 2019, 51 (1): 205—209. [关连珠, 姜雪楠, 张广才, 等. 添加稻草生物质炭对滨海水稻土有机质活性的影响[J]. 土壤, 2019, 51 (1): 205—209.]
- [19] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management[M]. London: Routledge, 2009.
- [20] 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: 对土壤腐殖物质组成及性质的影响[J]. 环境科学, 2017, 38 (2): 769—782.]
- [21] 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.]
- [22] 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.]
- [23] 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.
- [24] 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.]
- [25] 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.]
- [26] Yun 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.]
- [27] Tadini A M, Nicolodelli G, Mounier S, et al. The importance of humin in soil characterisation: A study on amazonian soils using different fluorescence techniques[J]. Science of the Total Environment, 2015, 537: 152—158.
- [28] Xiao X, Chen B L. A direct observation of the fine aromatic clusters and molecular structures of biochars[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51 (10): 5473—5482.
- [29] 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)