

DOI: 10.11766/trxb202302020039

梁栋, 周巧林, 张辉, 马洪波, 宁运旺, 张永春, 徐聪, 焦加国, 汪吉东. 生物质炭和有机肥配施对水稻土溶解性有机质光谱学特征的影响[J]. 土壤学报, 2024, 61(4): 1123–1133.

LIANG Dong, ZHOU Qiaolin, ZHANG Hui, MA Hongbo, Ning Yunwang, ZHANG Yongchun, XU Cong, JIAO Jianguo, WANG Jidong. Effects of Biochar and Organic Fertilizers Combined Application on Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter in Paddy Soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024, 61(4): 1123–1133.

生物质炭和有机肥配施对水稻土溶解性有机质光谱学特征的影响*

梁 栋^{1, 2}, 周巧林^{1, 3}, 张 辉^{1, 2}, 马洪波^{1, 2}, 宁运旺^{1†}, 张永春^{1, 2},
徐 聪^{1, 2}, 焦加国³, 汪吉东^{2, 3†}

(1. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所/农业农村部江苏耕地保育科学观测站, 南京 210014; 2. 农业农村部盐碱土改良与利用(滨海盐碱地)重点实验室, 南京 210014; 3 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘 要: 为探究生物质炭对水稻土壤溶解性有机质 (DOM) 的影响及其与有机肥配施的协同效应, 通过 5 年连续定位试验, 探讨了生物质炭施用 5 年后不同施肥处理: 对照 (CK)、生物质炭 (BC)、化肥 (F)、生物质炭+化肥 (F+BC)、化肥+有机肥 (25% 氮替代, MF) 和化肥+生物质炭+有机肥 (25% 氮替代, MF+BC) 对水稻产量和土壤 pH、全氮、有效磷、速效钾、有机碳、易氧化有机碳 (ROC) 及溶解性有机碳的影响。采用紫外-可见光谱、荧光光谱结合平行因子分析方法对土壤中 DOM 的光谱特征和荧光组分进行表征, 分析了 DOM 的紫外光吸收系数和紫外光斜率系数以及荧光指数、腐殖化指数、生物指数和富里酸、色氨酸、胡敏酸相对含量。结果表明: 施用生物质炭和有机肥均能有效提高水稻产量, 缓解土壤酸化, 并且 MF+BC 处理水稻产量和土壤有效磷含量最高。水稻产量与 DOM 生物可利用性、芳香化程度、腐殖化程度、色氨酸组分含量和亲水性呈显著正相关 ($P < 0.05$)。提高 DOM 生物可利用性和腐殖化程度均表现为有机肥大于生物质炭。生物质炭显著增加 DOM 富里酸和色氨酸组分含量, 并且促进了水稻土中 ROC 向难氧化有机碳转化; 而有机肥有效增加 DOM 富里酸、色氨酸、胡敏酸和 ROC 含量。生物质炭和有机肥协同配施对提升水稻产量及增加 ROC、DOM 富里酸和色氨酸含量、芳香化程度、腐殖化程度和生物可利用性方面具有交互作用。综上所述, 在本研究条件下生物质炭配施有机肥在水稻增产和水稻土有机碳及 DOM 组分功能多样性提升方面具有长期效应。

关键词: 生物质炭; 有机肥; 溶解性有机质; 紫外-可见光谱; 三维荧光光谱; 交互作用

中图分类号: S153.6 文献标志码: A

Effects of Biochar and Organic Fertilizers Combined Application on Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter in Paddy Soil

* 国家自然科学基金项目 (42207353)、江苏省农业科技自主创新资金项目 (CX (21) -1009) 和水稻生物学国家重点实验室开放课题 (20210404) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 42207353), the Agricultural Science and Technology Innovation Fund of Jiangsu Province, China (No. CX (21) -1009), and the Open Project Program of State Key Laboratory of Rice Biology, China (No. 20210404)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: jidongwang@jaas.ac.cn; ningyunwang460@sina.com

作者简介: 梁 栋 (1990—), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事土壤肥力与植物营养理论与技术研究。E-mail: dliang@jaas.ac.cn

收稿日期: 2023-02-02; 收到修改稿日期: 2023-09-01; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2023-10-16

LIANG Dong^{1,2}, ZHOU Qiaolin^{1,3}, ZHANG Hui^{1,2}, MA Hongbo^{1,2}, Ning Yunwang^{1†}, ZHANG Yongchun^{1,2}, XU Cong^{1,2}, JIAO Jiaguo³, WANG Jidong^{2,3†}

(1. Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences/Jiangsu Scientific Observatory of Cultivated Land Conservation, Ministry of Agriculture and Rural Areas, Nanjing 210014, China; 2. Key Laboratory of Saline-Alkali Soil Improvement and Utilization (Coastal Saline-Alkali Lands), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Nanjing 210014, China; 3. College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: 【Objective】 This study aimed to investigate the long-term and synergistic effects of Biochar and organic fertilizer on dissolved organic matter (DOM) in paddy soil. 【Method】 Several fertilization treatments were tested over five years, including a control (CK), biochar (BC), fertilizer(N), biochar+fertilizer (N+BC), manure+fertilizer (MF, 25% nitrogen replacement), and manure+fertilizer+biochar(MF+BC, 25% nitrogen substitution). The effects of these treatments on soil pH, total nitrogen, available phosphorus, accessible potassium, soil organic carbon (SOC), readily oxidizable organic carbon (ROC), and dissolved organic carbon were examined. The spectral properties and fluorescence components of DOM were characterized using the ultraviolet-visible spectrum (UV-Vis), fluorescence spectrum, and parallel factor analysis. Also, the specific UV absorbance, UV absorption slope rate, fluorescence index, biological index, humification index, and relative amounts of fulvic acid, tryptophan, and humic acid of the DOM were examined. 【Result】 The results showed that by utilizing biochar and organic fertilizer, soil acidity could be decreased and rice productivity effectively increased. The MF+BC treatment had the highest rice productivity and soil available phosphorus of all the treatments. Significantly ($P < 0.05$) favorable correlations between rice yield and DOM's bioavailability, aromatization, humification, tryptophan concentration, and hydrophilicity were found. The order of the degree of humification and bioavailability increase in DOM was manure > biochar. Furthermore, biochar significantly increased DOM, fulvic acid, and tryptophan components and promoted the conversion of ROC to dysoxidizable-organic carbon, whereas organic fertilizer increased ROC, fulvic acid, tryptophan, and humic acid components. The application of Biochar and organic fertilizer had an interaction effect on the increase of rice production, ROC, DOM, fulvic acid, tryptophan, aromatization, humification, and DOM bioavailability. 【Conclusion】 Thus, the combined application of biochar and organic fertilizers increased rice yield while also enhancing the functional diversity of organic carbon and DOM components in paddy soil.

Key words: Biochar; Manure; Soil dissolved organic matter; Ultraviolet-visible spectrum; Excitation-emission fluorescence spectrum; Interaction effect

生物质炭是一种优越的土壤改良剂,在缓解土壤酸化、提升耕地质量和提高作物产量等方面效果显著。生物质炭类型多样且各类型间理化特征和稳定性能各不相同,具有稳定碳链结构的生物质炭在土壤中可保存几十年甚至上百年^[1]。溶解性有机质(Dissolved Organic Matter, DOM)是土壤有机质中的活性组分,具有较强的流动性和生物有效性。DOM是土壤微生物的重要碳源,对微生物群落结构和土壤碳循环起到重要作用。生物质炭DOM的分子量较高,生物可利用性低,腐殖化程度较高,且分子结构较复杂。生物质炭DOM中的荧光组分含量表现为富里酸类大于腐殖酸类和蛋白类^[2];同时,生物质炭在土壤中受到物理、化学和微生物等作用发生降解和老化,还可分解产生新的DOM^[3]。DOM在生物质炭有机质中仅占很小一部分,但对生物质

炭在土壤中的稳定性能有较大影响。近年来,研究发现生物质炭在土壤中发生横向和纵向迁移^[4],势必会影响土壤本底有机碳的转化,进而改变土壤活性有机碳的组成和结构。有机肥可有效提高旱区土壤质量,增强土壤碳“汇”功能^[5]。有机肥施用可增加黄土高原褐土DOM含量和分子结构复杂的芳香物质比例^[6]。有机物料的腐熟过程主要发生在耕层,并且增加了根际微生物的活性,因此耕层土壤DOM含量和组分对施肥反应最为敏感^[7]。土壤中DOM具有高亲和力,可与钙、铜和铁等离子形成络合物。有机肥对DOM的影响主要取决于有机肥用量和类型、土壤类型、土壤环境等条件^[8]。而目前,关于生物质炭协同有机肥施用对水稻土DOM的影响机制尚缺乏深入研究。

紫外-可见光谱(Ultraviolet-Visible spectrum,

UV-Vis) 可用于分析土壤 DOM 的芳香化和腐殖化程度及分子量大小。三维荧光光谱(Excitation-emission fluorescence spectrum, EEM)可精准分析土壤 DOM 中的荧光强度,结合平行因子分析法(Parallel Factor Analysis, PARAFAC),将复杂叠加荧光强度分解为独立的荧光组分,进而定性和相对量化分析 DOM 的组成和特征。本研究基于施用生物质炭的长期野外定位试验,通过分析生物质炭与化肥及有机肥协同施用对水稻产量、土壤养分、有机碳组分、DOM 的 UV-Vis 光谱和 EEM 光谱特征及组分的影响,探讨生物质炭和有机肥对土壤 DOM 的长期效应,为生物质炭和有机肥在水稻种植中协同施用提供理论依据和数据参考。

1 材料与方 法

1.1 试验地概况

试验点位于江苏省溧阳市南渡镇长期野外定位试验站(31°29'17"N, 119°19'57"E)。该区域位于长江三角洲平原,为亚热带季风气候,日平均温度 14.5~17.6℃,年降水量 992~1 200 mm。试验土壤属于水稻土。2016 年 5 月试验开始,耕层土壤基本理化性质为:pH 6.64,有机碳 19.5 g·kg⁻¹,全氮 1.36 g·kg⁻¹,有效磷 18.6 mg·kg⁻¹,速效钾 124 mg·kg⁻¹。试验所用生物质炭为樟树缺氧高温(450~550℃)热解所得。生物质炭的基本理化性质为:大于 2 mm 的颗粒大小占 65%以上,pH 9.43,总碳 685 g·kg⁻¹,总氮 4.61 g·kg⁻¹,总磷 13.2 g·kg⁻¹和总钾 24.1 g·kg⁻¹。

1.2 试验设计

试验共设置 6 个处理,分别为:(1)对照,不施用生物质炭和肥料(CK);(2)仅施用生物质炭但不施用化肥(BC);(3)仅施用化肥(F);(4)施用化肥和生物质炭(F+BC);(5)施用化肥和有机肥(MF);(6)施用化肥和有机肥及生物质炭(MF+BC)。3 次重复,小区面积为 30 m²。生物质炭仅在 2016 年 5 月施入,其余年份不施用,施用量为 30 t·hm⁻²,均匀撒施于小区地表,人工翻耕于 0~20 cm 土层。供试氮肥为尿素,施氮量为 270 kg·hm⁻²,水稻氮肥运筹为“基肥:分蘖肥:拔节肥=4:3:3”。磷、钾肥分别为过磷酸钙、氯化钾,全部用于基肥,施用量为 P₂O₅ 60 kg·hm⁻²和 K₂O

90 kg·hm⁻²。有机肥为猪粪与秸秆堆肥产品,有机肥各指标含量分别为:有机质大于 350 g·kg⁻¹,N、P₂O₅和 K₂O 含量分别为 20.3 g·kg⁻¹、42.1 g·kg⁻¹和 23.4 g·kg⁻¹。施用有机肥的处理中,有机肥氮替代尿素 25%,基肥施用。有机肥施用前测定养分含量,根据养分施用总量一致原则,磷和钾不足部分用化肥补充作为基肥一次施入。水稻品种选用南粳 46。每年 5—11 月仅耕种一季水稻,其余时间休耕。秸秆离田处理。

1.3 土壤样品采集与分析

2021 年 11 月水稻收获,每个小区测实产后,采集 0~20 cm 的耕层土壤,自然风干、研磨、过 2 mm 筛,在实验室避光保存,备用。pH 按水土比 5:1 用 pH 计测定;土壤有机碳(Soil Organic Carbon, SOC)采用重铬酸钾—外加热法测定;土壤全氮(Total Nitrogen, TN)采用凯氏定氮法测定;土壤易氧化有机碳(Readily Oxidizable Organic Carbon, ROC)采用高锰酸钾氧化法测定;土壤有效磷(Available Phosphorus, AP)采用碳酸氢钠浸提—钼锑抗比色法测定;土壤速效钾(Available Potassium, AK)采用醋酸铵浸提—火焰光度法测定。

土壤溶解性有机碳(Dissolved Organic Carbon, DOC)提取及测定:称取 3.00 g 过 0.15 mm 筛的土壤样品于 50 mL 离心管,以 1:10 的土水比添加 30 mL 蒸馏水后在摇床 300 r·min⁻¹ 振荡 30 min,静置 1 h,后取上清液过 0.45 μm 滤膜,收集滤液采用总有机碳(TOC)分析仪(multi N/C 2100,耶拿有限公司,德国)测定。

1.4 紫外-可见光谱(UV-Vis)特征分析

将上述土壤 DOC 滤液在 250~400 nm 范围内进行光谱扫描,以超纯水为空白。特征紫外光吸收系数(Specific Ultraviolet Absorbance, SUVA)SUVA₂₅₄(芳香化程度)和 SUVA₂₆₀(疏水性)分别以 A₂₅₄和 A₂₆₀吸光度与 DOC 浓度的比值表示;紫外光斜率系数(Ultraviolet Slope Ratio, S_R)(分子量大小)由 275~295 nm 波长区域斜率与 350~400 波长区域斜率的比值获得。

1.5 三维荧光光谱(EEM)特征参数分析

将上述滤液采用荧光光谱仪(F-7000,日立,日本)进行三维荧光光谱(EEM)扫描。激发光谱(Excitation spectrum, Ex)波长范围为 200~500 nm,

采集间隔 5 nm; 发射光谱 (Emission spectrum, Em) 波长范围为 250~550 nm, 采样间隔 2 nm。激发波长为 370 nm 时在 470、520 nm 两处荧光发射强度的比值即荧光指数 (Fluorescence Index, FIX); 激发波长为 254 nm 时, 发射波长在 435~480 nm 范围与 300~345 nm 范围的积分值的比值即腐殖化指数 (Humification Index, HIX); 激发波长为 310 nm 时在 380 nm 和 430 nm 两处的荧光发射强度的比值即生物指数 (Biological Index, BIX)。

1.6 数据分析

利用 DOM Fluor v1.7 工具箱在 MATLAB 2019 进行三维荧光光谱图的绘制和平行因子 (PARAFAC) 分析。采用 Origin 12.0 软件作图。用 SPSS 20.0 进行皮尔逊相关性分析和双因素方差分析, 以 $P < 0.05$ 为差异显著, $P < 0.01$ 为差异极显著。

2 结果

2.1 生物质炭和有机肥对水稻产量和土壤肥力的影响

不同施肥处理的水稻产量和土壤肥力指标见表 1。施肥和生物质炭分别极显著提高水稻产量 ($P < 0.01$), 并且施肥和生物质炭具有协同促进作用 ($P < 0.01$)。各处理较 CK 提高水稻产量 10.7%~113%, 达到显著水平。MF+BC 产量最高, 达到 $9.36 \text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$, 较 F 处理产量增加 6.33%。长期施用化肥导致土壤酸化加剧, 施用生物质炭和有机肥显著缓解土壤酸化。F+BC、MF 和 MF+BC 较 F 处理 (pH 5.61) 土壤 pH 分别提高至 5.90、5.95 和 6.14。各处理 TN、AP 和 AK 含量分别较 CK 提高 7.40%~30.6%、

表 1 不同处理下水稻产量和土壤肥力指标

Table 1 Rice yield and soil fertility index under different treatments

处理 Treatment	产量 Yield/ ($\text{t}\cdot\text{hm}^{-2}$)	酸碱度 pH	全氮 Total nitrogen/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	有效磷 Available phosphorus/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	速效钾 Available potassium/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
CK	4.38±0.28e	6.35±0.03b	1.21±0.03d	13.2±0.28e	109±3.3d
BC	4.85±0.15d	6.56±0.07a	1.30±0.07c	14.1±0.49d	134±5.9ab
F	8.73±0.34c	5.61±0.12e	1.52±0.02b	16.5±0.68c	117±3.3cd
F+BC	9.05±0.26b	5.90±0.11d	1.67±0.03a	17.3±0.17b	126±3.1bc
MF	9.16±0.36ab	5.95±0.08d	1.55±0.05b	17.9±0.25a	124±2.6bc
MF+BC	9.36±0.27a	6.14±0.08c	1.58±0.06b	18.3±0.41a	140±6.5a
施肥 Fertilizer	**	**	**	**	**
生物质炭 Biochar	**	**	*	**	**
施肥×生物质炭 Fertilizer×Biochar	**	$P=0.728$	$P=0.110$	$P=0.421$	$P=0.072$

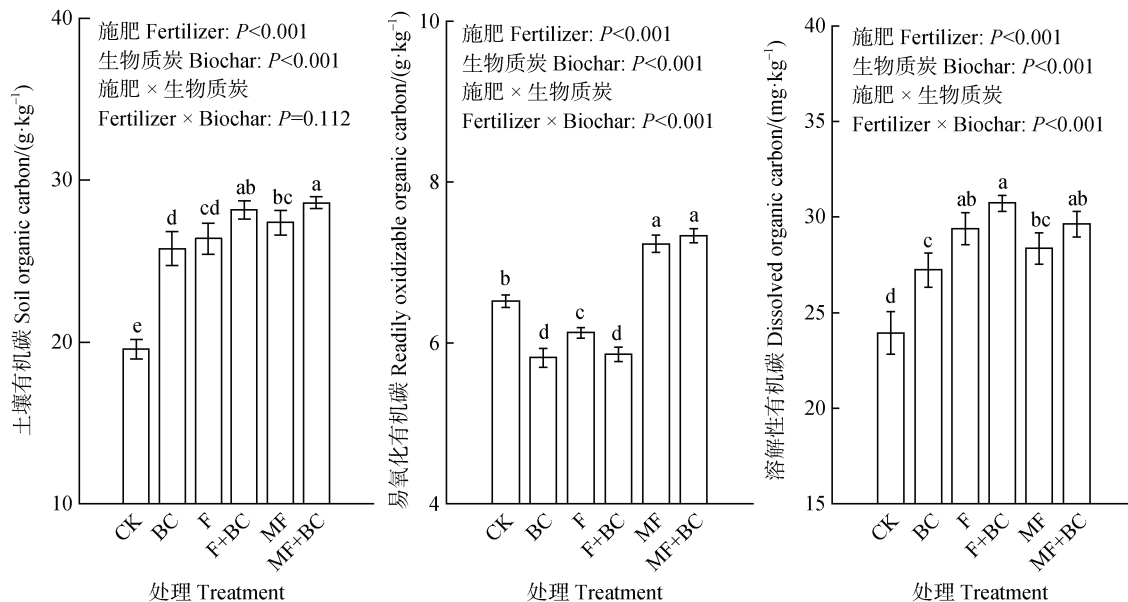
注: CK: 对照, 不施用生物质炭和肥料; BC: 仅施用生物质炭不施用化肥; F: 仅施用化肥; F+BC: 施用化肥和生物质炭; MF: 施用化肥和有机肥; MF+BC: 施用化肥和有机肥及生物质炭。水稻产量为 2016—2021 年的 5 年平均产量; *表示 $P < 0.05$, **表示 $P < 0.01$; 同列不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同。Note: CK: the control, with no biochar and fertilizer; BC: with biochar only; F: with fertilizer only; F+BC: with fertilizer and biochar; MF: with manure and fertilizer; MF+BC: with manure, fertilizer and biochar. The yield represents the 5-year average yield from 2016 to 2021; *and** indicate significant differences between the treatments ($P < 0.05$ and $P < 0.01$); Different letters in the same column indicate significant differences between the treatments ($P < 0.05$). The same as below.

7.58%~38.6%和 7.0%~82.1%。其中 TN、AP 和 AK 含量最高的处理分别为 F+BC、MF+BC 和 MF+BC。

2.2 生物质炭和有机肥对水稻土有机碳组分含量的影响

土壤 DOM 浓度通常用 DOC 浓度表示。不同处理对土壤不同有机碳组分 (SOC、ROC 和 DOC) 的影响见图 1。施肥和生物质炭分别显著影响 SOC、ROC 和 DOC ($P<0.001$), 并且施肥和生物质炭对

ROC 和 DOC 的影响具有交互作用 ($P<0.001$)。各处理 SOC 含量较 CK 分别显著提高 31.9%~46.5%, 其中 MF+BC 处理 SOC 最高, 达到 $28.6 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。BC、F 和 F+BC 处理 ROC 较 CK 降低 6.01%~10.1%, 而 MF 和 MF+BC 处理 ROC 分别较 CK 提高 11.0%和 12.5%, 其中 MF+BC 处理 ROC 含量最高, 达到 $7.33 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。各处理 DOC 较 CK 提高 13.8%~28.4%, 其中 F+BC 处理 DOC 最高, 达到 $30.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。



注：不同小写字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)。下同。Note: Different letters indicate significant differences between the treatments ($P<0.05$). The same as below.

图 1 不同处理下土壤有机碳、易氧化有机碳和溶解性有机碳含量

Fig. 1 The content of soil organic carbon, readily oxidizable organic carbon and dissolved organic carbon under different treatments

2.3 生物质炭和有机肥对水稻土 DOM 的 UV-Vis 光谱参数特征的影响

SUVA₂₅₄、SUVA₂₆₀ 和 S_R 分别用于表征 DOM 分子芳香性程度 (正比)、疏水性程度 (正比) 和分子量 (反比) [9-11]。不同处理对 DOM 的 UV-Vis 光谱参数的影响见图 2。施肥和生物质炭均极显著影响 DOM 的 SUVA₂₅₄、SUVA₂₆₀ 和 S_R ($P<0.01$), 并且施肥和生物质炭对 SUVA₂₅₄ ($P<0.05$) 和 S_R ($P<0.01$) 的影响具有交互作用。各处理 SUVA₂₅₄ 较 CK 显著提高 77.6%~196%, 其中 MF+BC 处理 SUVA₂₅₄ 值最高, 达到 1.24。各处理 SUVA₂₆₀ 较 CK 显著降低 13.1%~57.6%, 其中 MF+BC 处理 SUVA₂₆₀ 最低, 达到 0.479。F、MF 和 MF+BC 处理 S_R 与 CK 差异不显著, 而 BC 和 F+BC 处理 S_R 较 CK 降低 13.8%

和 21.9%。

2.4 生物质炭和有机肥对水稻土 DOM 的 EEM 光谱参数特征的影响

DOM 的 EEM 光谱 FI 值可用来评估 DOM 来源, FI<1.4 时, DOM 主要为外源输入 [12]。BIX 和 HIX 可表征 DOM 生物可利用性和腐殖化程度 [13]。由图 3 可知, 施肥显著影响 DOM 的 FI、BIX 和 HIX, 生物质炭显著影响 DOM 的 FI 和 HIX, 并且施肥和生物质炭对 FI、BIX 和 HIX 的影响具有交互作用。生物质炭对 BIX 影响不显著, 可能是因为生物质炭生物可利用性低且本身不含有微生物。各处理的 FI<1.4, 说明 DOM 主要为外源输入, 与 CK 相比, F 和 MF 处理 FI 分别显著降低 3.57%和 2.23%。各处理 BIX 和 HIX 较 CK 分别提高 20.1%~56.5%和

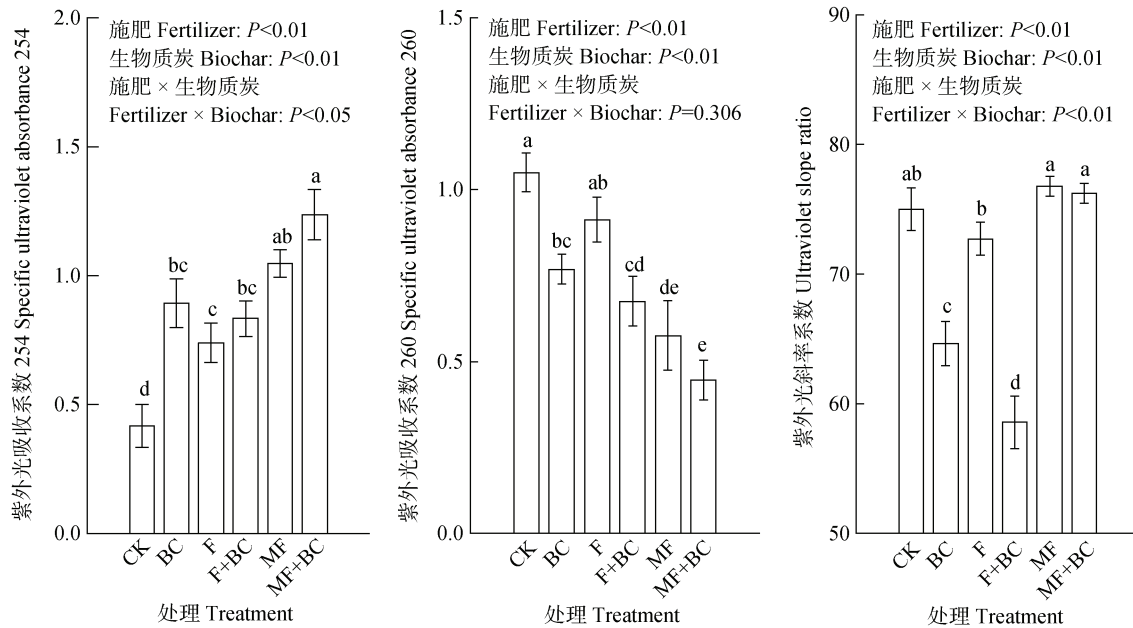


图 2 不同处理下土壤溶解性有机质的紫外-可见光谱特征值

Fig. 2 Characteristic values of Ultraviolet-Visible spectrum of dissolved organic matter under different treatments

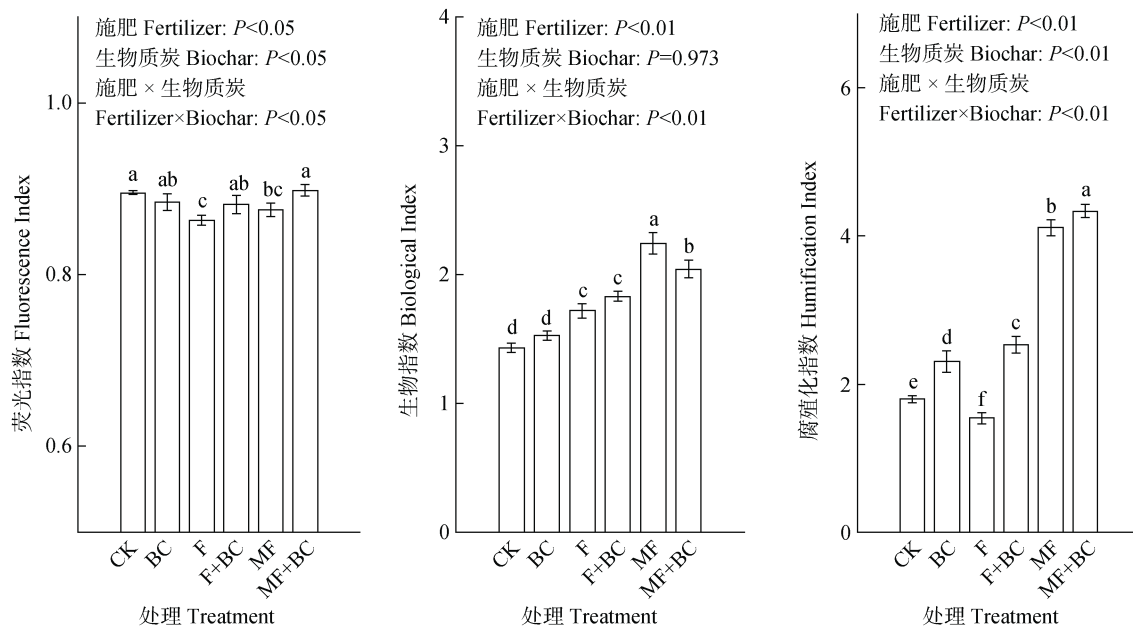


图 3 不同处理下土壤溶解性有机质的荧光光谱参数特征

Fig. 3 Characteristics of fluorescence spectrum of dissolved organic matter under different treatments

28.1%~141%,其中MF处理的BIX最高,达到2.04; MF+BC处理的HIX最高,达到4.33。

2.5 生物质炭和有机肥对水稻土DOM的EEM光谱荧光组分的影响

根据平行因子分析法(PAPAFAC)将土壤DOM分为三个荧光组分(图4),各组分的荧光强度可相

对定量表征对应的物质含量高低(图5)。C1、C2和C3组分分别表征富里酸类、蛋白类和胡敏酸类物质。C1特征峰位置Ex: 235(310)nm, Em: 426nm,该峰荧光特征类似于富里酸类物质,是一种相对分子量较小的腐殖质,通常来源于有机质的分解,腐殖化程度较低^[14]。C1含量顺序为:BC>

MF、MF+BC>F+BC>F>CK。C2 特征峰位置 Ex: 235 (290) nm, Em: 350 nm, 该峰表示蛋白类物质, 主要为游离或与蛋白质结合的氨基酸, 其荧光特征类似于色氨酸, 是植物或土壤有机物的分解、内源性产物和微生物代谢产生的 DOM^[15]。C2 含量顺序为: MF>MF+BC、BC>F+BC>F、CK。C3 特征峰位置 Ex: 269 (360) nm, Em:

465 nm, 该峰荧光特征类似于胡敏酸类物质, 分子量较大, 主要来源于陆生植物或土壤有机物^[16]。BC、F 和 F+BC 处理 C3 含量较 CK 显著降低。施肥显著影响 C1、C2 和 C3 的含量 ($P<0.05$), 生物质炭极显著影响 C1 和 C2 含量 ($P<0.01$), 并且施肥和生物质炭对 C1 和 C2 的影响具有协同促进作用 ($P<0.05$)。

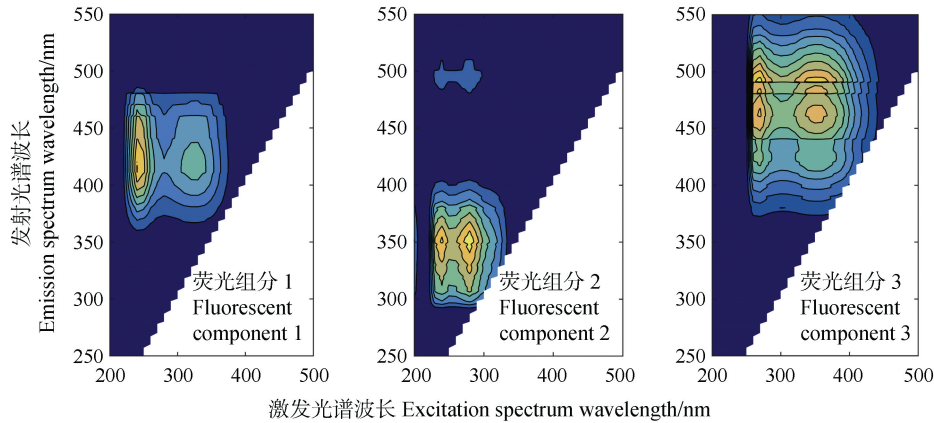


图 4 基于平行因子法分析的溶解性有机质的 3 种荧光组分

Fig. 4 Three fluorescence components of dissolved organic matter identified by parallel factor analysis

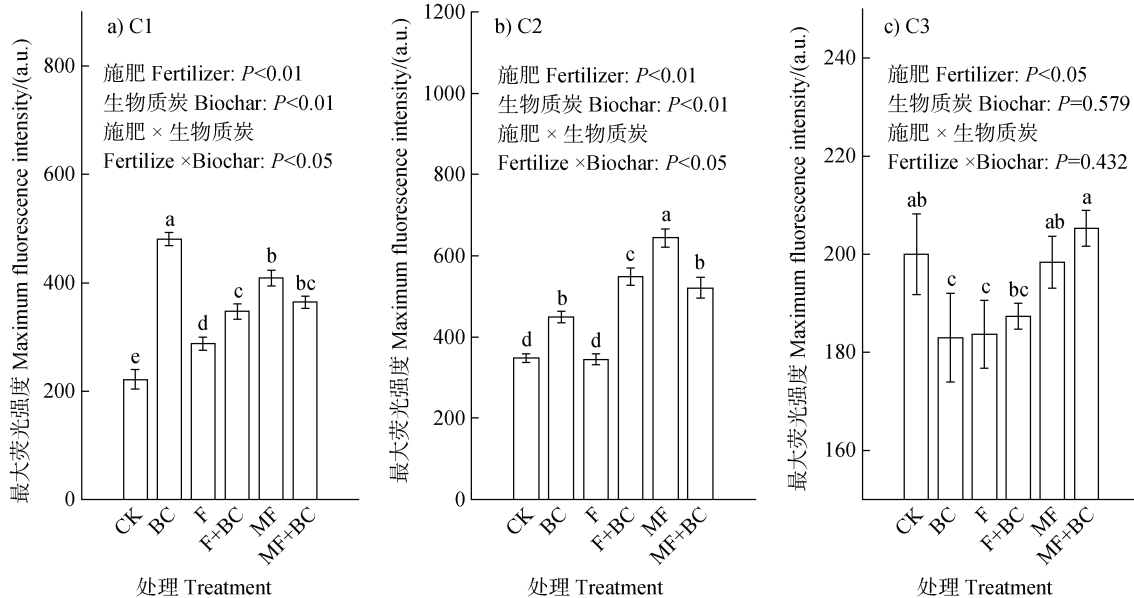


图 5 不同处理下溶解性有机质组分 1 (C1, a)、组分 2 (C2, b) 和组分 3 (C3, c) 的最大荧光强度

Fig. 5 Maximum fluorescence intensity of dissolved organic matter component 1 (C1, a), component 2 (C2, b) and component 3 (C3, c) under different treatments

2.6 DOM 的 UV-Vis 和 EEM 光谱组分与参数的相关性

不同参数间的相关性分析见表 2。水稻产量与 DOC、SOC、SUVA₂₅₄、BIX、HIX、C2 显著正相关

($P<0.05$), 而与 SUVA₂₆₀ 显著负相关 ($P<0.05$)。DOC 与 SOC、SUVA₂₅₄、BIX 显著正相关 ($P<0.01$), 并且 DOC 与 SUVA₂₆₀ 显著负相关 ($P<0.01$)。SOC 与 HIX 和 C2 显著正相关 ($P<0.01$)。ROC 与

SUVA₂₅₄、S_R、BIX、HIX、C3 组分显著正相关 ($P < 0.05$)。SUVA₂₅₄ 与 BIX、HIX、C1、C2 组分显著正相关 ($P < 0.05$)。SUVA₂₆₀ 与 BIX、HIX、C1、

C2 组分显著负相关 ($P < 0.05$)。BIX 与 HIX、C2 显著正相关 ($P < 0.01$)。HIX 与 C2、C3 显著正相关 ($P < 0.05$)。

表 2 水稻产量与土壤有机碳含量、溶解性有机质光谱参数的相关性

Table 2 Correlation between rice yield, soil organic carbon content and spectral parameters of dissolved organic matter

产量 Yield	DOC	SOC	ROC	SUVA ₂₅₄	SUVA ₂₆₀	S _R	BIX	HIX	C1	C2	C3	
产量 Yield	1											
DOC	0.831**	1										
SOC	0.833**	0.830**	1									
ROC	0.351	-0.023	0.231	1								
SUVA ₂₅₄	0.633**	0.593**	0.756**	0.511*	1							
SUVA ₂₆₀	-0.668**	-0.669**	-0.848**	-0.374	-0.849**	1						
S _R	0.048	-0.370	-0.147	0.792**	0.096	0.161	1					
BIX	0.522*	0.563*	0.705**	0.682**	0.763**	-0.735**	0.286	1				
HIX	0.821**	0.329	0.621**	0.804**	0.827**	-0.797**	0.353	0.837**	1			
C1	0.133	0.333	0.442	-0.031	0.648**	-0.547*	-0.299	0.343	0.448	1		
C2	0.558*	0.463	0.657**	0.456	0.681**	-0.781**	-0.051	0.805**	0.815**	0.570*	1	
C3	0.058	-0.361	0.064	0.716**	0.217	-0.224	0.403	0.338	0.528*	-0.233	0.206	1

注: DOC: 溶解性有机碳; SOC: 有机碳; ROC: 易氧化有机碳; SUVA₂₅₄: 紫外光吸收系数 254; SUVA₂₆₀: 紫外光吸收系数 260; S_R: 紫外光斜率系数; BIX: 生物指数; HIX: 腐殖化指数; C1: 荧光组分 1; C2: 荧光组分 2; C3: 荧光组分 3。表中*表示 $P < 0.05$, **表示 $P < 0.01$ 。Note: DOC: dissolved organic carbon; SOC: soil organic carbon; ROC: readily oxidizable organic carbon; SUVA₂₅₄: specific ultraviolet absorbance 254; SUVA₂₆₀: specific ultraviolet absorbance 260; S_R: ultraviolet slope ratio. BIX: biological index; HIX: humification index; C1: Fluorescent component 1; C2: Fluorescent component 2; C3: Fluorescent component 3. *and** indicate $P < 0.05$ and $P < 0.01$, respectively.

3 讨论

3.1 生物质炭和有机肥对水稻产量和土壤肥力的影响

本研究中, 生物质炭和有机肥处理水稻产量最高 (表 1)。生物质炭和有机肥通过提供养分和改善土壤环境而提高养分利用。施用生物质炭可显著降低土壤容重, 提高土壤通气性和保水能力, 提高土壤团聚体稳定性^[17]。

生物质炭和有机肥配施较单独施用在提高土壤 pH、DOC、碱解氮、速效磷和速效钾含量方面效果更显著^[18], 并且生物质炭与有机肥配施可有效减少养分淋失, 提高养分有效性。而本研究发现, 生物质炭和有机肥单独施用均显著影响土壤养分指标 (表 1)。生物质炭中氮和磷含量低, 而钾含量高; 有机肥中, 磷含量相对较高。在提升土壤全氮和有效磷方面表现为有机肥优于生物质炭, 而在提升土

壤速效钾方面表现为生物质炭大于有机肥。在提高水稻土 pH 方面, 生物质炭优于有机肥。因此, 生物质炭和有机肥配施可协同提高土壤养分有效性, 可能减少土壤养分流失。同样有研究表明, 生物质炭配施有机肥通过提高土壤碳、氮和磷的有效性, 减少养分流失, 进而增加玉米产量^[19]。有研究表明, 短期内生物质炭和牛粪施用对旱地砂性黏土的全氮和有机质具有交互作用^[20]; 而也有研究表明生物质炭和牛粪施用在盐碱土壤中对水稻产量的增加不存在交互作用^[21], 这可能与土壤属性、有机肥和生物质炭特性、种植模式等因素有关。

相关性分析表明生物质炭和有机肥施用通过提高 SOC 含量, 增加 DOC, 提高 DOM 中芳香性物质分子量、生物可利用性、腐殖化程度、色氨酸组含量和亲水性, 进而增加水稻产量 (表 2)。以上结果表明, 生物质炭和有机肥配施较单独施用可提高水稻产量, 缓解土壤酸化, 增加土壤养分有效性,

并且生物质炭和有机肥对水稻产量和水稻土的 DOM 组分的影响具有交互作用和积极的长期效应(表 1, 图 2, 图 3 和图 5)。

3.2 生物质炭和有机肥对水稻土不同形态有机碳的影响

生物质炭可在土壤中长期稳定存在, 对土壤固碳和质量提升具有重要意义。本研究表明, 水稻土中施用生物质炭 5 年后对 SOC 和 DOC 仍有提升作用(图 1)。生物质炭可增加土壤孔隙水中 DOC 含量, 并且生物质炭投入量越大, 旱地土壤 SOC 含量越高^[22]。表 2 可知, 水稻土 ROC 含量越高, DOM 芳香性程度越大, 分子量越小, 生物可利用性越高, 腐殖化程度越高, 腐殖酸类物质越多。本研究中水稻土 ROC 占 SOC 总量的 20.8%~33.3% 之间, 生物质炭增加了土壤 SOC, 减少了 ROC, 而有机肥同时增加了 SOC 和 ROC(图 1)。在提升土壤 SOC 和 ROC 方面, 有机肥优于生物质炭(图 1), 这可能是因为生物质炭中的碳是惰性的稳定性碳, 分解缓慢, 而有机肥中含有丰富的养分和 ROC, 并且有机肥作为活性碳源促进了 ROC 的生成。在酸性土壤中, 生物质炭与无机和有机肥料配施可增加土壤 pH、孔隙度和团聚体稳定性, 并改变土壤微生物群落的组成^[23]。本研究中, 生物质炭添加促进了水稻土中 ROC 向难氧化有机碳转化, 而有机肥施用增加了土壤中 ROC 含量(图 1)。生物质炭和有机肥配施较单独施用增加了土壤 SOC、ROC 和 DOM 等碳形态的丰富度(图 1, 图 2, 图 3 和图 5)。

3.3 生物质炭和有机肥对水稻土 DOM 组分及其光谱特征的影响

本研究中, MN+BC 处理 $SUVA_{254}$ 最高且 $SUVA_{260}$ 最低, 但与 MN 处理差异不显著(图 2)。生物质炭和有机肥均提高了 DOM 分子的芳香化程度和亲水性能, 但是有机肥的影响作用大于生物质炭(图 2)。同样有研究表明有机肥可增加中性紫色水稻土 DOM 腐殖化程度、芳香度和平均分子量^[24]。

有研究表明, 有机肥中的 DOM 主要以小粒径为主, 其腐殖化程度高, 蛋白组分含量较低^[25]。而在东北旱地玉米种植中, 施用生物质炭降低 DOM 腐殖化程度和复杂性^[26], 这可能与土壤理化属性和微生物活性差异有关。在 S_R 方面, CK、MF、MF+BC > F > BC > F+BC(图 2), 这说明生物质炭增加了 DOM 大分子物质, 而有机肥增加了 DOM 中小分子

物质, 这可能是因为生物质炭释放的 DOM 分子量较大且较难被分解, 有机肥中含有丰富的溶解性小分子物质^[27]。同样有研究发现, 在旱地中施用生物质炭, 增强了 DOM 的生物可利用性, 并且随着年限延长, DOM 芳香化程度和分子量增大^[14]。本研究中, 生物质炭和有机肥配施与单独施用相比, DOM 芳香性分子增多, 亲水性增强, 小分子和大分子物质增加。

各处理 FI < 1.4 表明水稻土 DOM 以外源输入为主, 且芳香化程度较高。在 BIX 方面表现为: MF > MF+BC > F 和 F+BC > CK 和 BC(图 3), 说明在提升水稻土 DOM 生物可利用性方面, 有机肥、化肥、生物质炭依次降低。有研究表明, 猪粪配合秸秆施用显著增加了水稻土 DOM 的微生物群落多样性和碳源代谢能力, 促进了微生物碳源偏好向多元化转变^[28]。

在 HIX 方面, MF+BC > MF > F+BC > BC > CK > F(图 3), 说明在提升水稻土 DOM 腐殖化程度方面, 有机肥、生物质炭、化肥依次下降, 并且生物质炭和有机肥施用可协同增加 DOM 腐殖化程度。

生物质炭 DOM 的分子量较高, 生物可利用性低, 腐殖化程度较高, 且分子结构较复杂^[8]。生物质炭 DOM 中的荧光组分含量表现为富里酸类大于腐殖酸类和蛋白类^[3]。采用 PARAFAC 方法分析土壤 DOM 中荧光组分的定量信息, 发现水稻土各组分的含量整体表现为富里酸类和蛋白类大于胡敏酸类(图 5)。相关性分析表明 DOM 中富里酸类含量越高, 芳香化程度越高, 亲水性越强(表 2)。生物质炭中含有丰富的富里酸类物质^[3], 而施肥增加了土壤微生物的活性, 由生物质炭释放的富里酸类可能被土壤微生物分解利用^[25]。生物质炭施用增加 DOM 中蛋白类组分, 但是 MF 处理蛋白类组分含量最高(图 5), 说明有机肥中含有大量蛋白类组分。相关性分析表明 DOM 蛋白类含量提高有利于提高水稻产量, 增加 DOM 芳香化程度、生物可利用性、腐殖化程度和富里酸类含量(表 2)。DOM 中胡敏酸类含量与 HIX 呈显著正相关(表 2), 有机肥处理水稻土 DOM 中胡敏酸类组分浓度越高, 腐殖化程度越高。有研究表明, 小麦秸秆生物质炭 DOM 的生物稳定性要高于其他有机肥, 生物可利用性低, 腐殖酸含量低于有机肥^[27]。施用化肥和生物质炭减少了胡敏酸组分, 而施用有机肥增加了胡敏酸组分,

这可能是因为化肥和生物质炭促进了 DOM 中胡敏酸的分解, 而有机肥中含有大量胡敏酸类物质。本研究中, 生物质炭和有机肥配施与单独施用相比, DOM 胡敏酸类物质增加 (图 5)。生物质炭和有机肥对水稻土 DOM 组分转化的微生物学机制和固碳效应尚需深入研究。

4 结论

本研究通过长期定位试验, 探究了生物质炭和有机肥配施对水稻产量、土壤理化性质、DOM 碳组分含量、紫外和荧光光谱学特征的影响。主要结论如下: (1) 生物质炭在水稻土中具有长期效应, 施用生物质炭 5 年后, 仍然可显著提高水稻产量, 缓解土壤酸化, 提高土壤 SOC 和 DOC 含量, 增加土壤 TN、AP 和 AK 养分含量, 并且生物质炭与有机肥共同施用处理水稻产量最高。(2) 生物质炭促进了水稻土 ROC 向难氧化有机碳的转化, 而有机肥施用可增加土壤 ROC 含量。生物质炭+有机肥处理的 DOM 芳香化程度和亲水性能最高, 富里酸和色氨酸类物质质量最多。在提升水稻土 DOM 生物可利用性方面, 有机肥、化肥、生物质炭依次降低, 在提高 DOM 腐殖化程度方面, 有机肥、生物质炭、化肥依次降低。(3) 生物质炭和有机肥协同施用提升水稻产量、增加土壤 ROC 和 DOC 含量、提高 DOM 芳香化和腐殖化程度、增加水稻富里酸和色氨酸含量方面均具有交互作用。

参考文献 (References)

- [1] Jin Z W, Chen C, Chen X M, et al. The crucial factors of soil fertility and rapeseed yield - A five year field trial with biochar addition in upland red soil, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649: 1467—1480.
- [2] Li F Y, Gui X Y, Xu J H, et al. Spectral analysis of dissolved organic matter from biochar[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39 (11): 3475—3481. [李飞跃, 桂向阳, 许吉宏, 等. 生物炭中溶解性有机质的光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39 (11): 3475—3481.]
- [3] Shi N N, Li W Q, Drosos M, et al. Compositional DOM of biochar from different raw materials[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42 (9): 281—290. [施暖暖, 李婉秋, Marios Drosos, 等. 不同原料生物炭 DOM 组分成分特性[J]. *环境科学学报*, 2022, 42 (9): 281—290.]
- [4] Pan Y, Zhang Y, Wang Y, et al. Effects of typical components of root exudates on the stability and transport of biochar colloids[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60 (3): 824—834. [潘岳, 张雨, 王洋, 等. 根系分泌物典型组分对生物炭胶体稳定性和迁移能力的影响[J]. *土壤学报*, 2023, 60 (3): 824—834.]
- [5] Liu Q, Liang X, Dong P L, et al. Effects of different fertilization methods on farmland soil active organic carbon and carbon pool management indicators in loess hilly area[J]. *Soils*, 2023, 55 (2): 446—452. [刘强, 梁鑫, 董佩丽, 等. 不同施肥措施对黄土丘陵区农田土壤有机碳组分和碳库管理指数的影响[J]. *土壤*, 2023, 55 (2): 446—452.]
- [6] Gao Z X, Zhou J B, Wang X, et al. Effects of different fertilizer treatments on content and characteristics of dissolved organic carbon in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47 (1): 115—121. [高忠霞, 周建斌, 王祥, 等. 不同培肥处理对土壤溶解性有机碳含量及特性的影响[J]. *土壤学报*, 2010, 47 (1): 115—121.]
- [7] Zhao H C, Liu J H, Zhao B P, et al. Effect of fertilization on soil dissolved organic matter under different yield levels of spring corn[J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2014, 23 (8): 1286—1291. [赵海超, 刘景辉, 赵宝平, 等. 施肥对不同肥力春玉米田土壤溶解性有机质的影响[J]. *生态环境学报*, 2014, 23 (8): 1286—1291.]
- [8] Zhou Y, Chu K J, Su L H, et al. Effects of agronomic measures on soil dissolved organic matter: A review[J]. *Soils*, 2022, 54 (3): 437—445. [周悦, 褚克坚, 苏良湖, 等. 农艺措施对土壤可溶性有机质的影响研究进展[J]. *土壤*, 2022, 54 (3): 437—445.]
- [9] Chang D N, Cao W D, Bai J S, et al. Effects of green manures on soil dissolved organic matter in moisture soil in North China[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37 (1): 221—226. [常单娜, 曹卫东, 白金顺, 等. 绿肥对华北潮土土壤可溶性有机物的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37 (1): 221—226.]
- [10] Gao J, Jiang T, Li L L, et al. Ultraviolet-visible (UV-vis) and fluorescence spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) in soils of water-level fluctuation zones of the Three Gorges Reservoir region[J]. *Environmental Science*, 2015, 36 (1): 151—162. [高洁, 江韬, 李璐璐, 等. 三峡库区消落带土壤中溶解性有机质 (DOM) 吸收及荧光光谱特征[J]. *环境科学*, 2015, 36 (1): 151—162.]
- [11] Qu Z, Li L N, Jia R. Contribution of water dissolved organic carbon to iron (III) reduction in paddy soils[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2018, 24 (2): 346—356. [曲植, 李丽娜, 贾蓉. 水稻土中水溶性有机碳对铁还原过程的贡献[J]. *植物营养与肥料学报*, 2018, 24 (2): 346—356.]

- [12] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity[J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46 (1): 38—48.
- [13] Ohno T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36 (4): 742—746.
- [14] Cory R M, McKnight D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (21): 8142—8149.
- [15] Yang X Y, Chang K H, Kim Y J, et al. Effects of different biochar amendments on carbon loss and leachate characterization from an agricultural soil[J]. *Chemosphere*, 2019, 226: 625—635.
- [16] Li W, Liang C L, Dong L, et al. Accumulation and characteristics of fluorescent dissolved organic matter in loess soil-based subsurface wastewater infiltration system with aeration and biochar addition[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 269: 116100.
- [17] Sun Q, Yang X, Meng J, et al. Effects of biochar on soil aggregate spatial distribution and soil organic carbon in brown earth soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41 (11): 2515—2524. [孙强, 杨旭, 孟军, 等. 生物炭对棕壤团聚体空间分布及有机碳的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2022, 41(11): 2515—2524.]
- [18] Chen L M, Li X Y, Peng Y T, et al. Co-application of biochar and organic fertilizer promotes the yield and quality of red pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) by improving soil properties[J]. *Chemosphere*, 2022, 294: 133619.
- [19] Yan B J, Zhang Y P, Wang Y Z, et al. Biochar amendments combined with organic fertilizer improve maize productivity and mitigate nutrient loss by regulating the C—N—P stoichiometry of soil, microbiome, and enzymes[J]. *Chemosphere*, 2023, 324: 138293.
- [20] Romero C M, Li C L, Jen O, et al. Nutrient cycling and greenhouse gas emissions from soil amended with biochar-manure mixtures[J]. *Pedosphere*, 2021, 31 (2): 289—302.
- [21] Nguyen B T, Trinh N N, Le C M T, et al. The interactive effects of biochar and cow manure on rice growth and selected properties of salt-affected soil[J]. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 2018, 64 (12): 1744—1758.
- [22] 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.]
- [23] Xie J, Zhao Y N, Chen X J, et al. Effect on soil DOM content and structure characteristics in different soil layers by long-term fertilizations[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38 (7): 2250—2255. [谢军, 赵亚南, 陈轩敬, 等. 长期不同施肥对土壤溶解性有机质含量及其结构特征的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38 (7): 2250—2255.]
- [24] Li C S, Wu Y Y, Chen L M, et al. Size fraction distribution and spectral characteristics of dissolved organic matter derived from different organic fertilizers[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2022, 28 (6): 961—971 [李财生, 吴月颖, 陈丽铭, 等. 不同来源有机肥释放的溶解有机质粒径分布与光谱特征[J]. *植物营养与肥料学报*, 2022, 28 (6): 961—971]
- [25] Lin Y, Suo H H, Wang K, et al. Effects of biochar on soil dissolved organic matter and its dynamics studied by located experiment in dryland[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2018, 32 (6): 149—155. [林颖, 索慧慧, 王坤, 等. 生物炭添加对旱作农田土壤溶解性有机质及其动态影响的定位研究[J]. *水土保持学报*, 2018, 32 (6): 149—155.]
- [26] Zhang H J, Wang S J, Tian C J, et al. Effects of maize straw and its biochar on the dissolved organic matter characteristics of black soil in northeastern China[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2021, 35 (2): 243—250. [张海晶, 王少杰, 田春杰, 等. 玉米秸秆及其生物炭对东北黑土溶解有机质特性的影响[J]. *水土保持学报*, 2021, 35 (2): 243—250.]
- [27] Zhan X H, Zhou L X, Lu Y Y. Fractionation and characterization of dissolved organic matter derived from different organic material commonly applied in agriculture[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30 (5): 619—624. [占新华, 周立祥, 卢燕宇. 农业常用有机物料中水溶性有机物的理化性质特征[J]. *中国环境科学*, 2010, 30 (5): 619—624.]
- [28] Xiao Y, Li Z, Huang R, et al. Effects of agricultural organic waste incorporation on the metabolic capacity of microbial carbon sources of dissolved organic matter in paddy soil[J]. *Environmental Science*, 2022, 43 (7): 3884—3894. [肖怡, 李峥, 黄容, 等. 有机物料还田对稻田土壤 DOM 碳源代谢能力的影响[J]. *环境科学*, 2022, 43 (7): 3884—3894.]

(责任编辑: 陈荣府)