

孟凡荣, 窦 森, 尹显宝, 等. 施用玉米秸秆生物质炭对黑土腐殖质组成和胡敏酸结构特征的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1): 122–128.

MENG Fan-rong, DOU Sen, YIN Xian-bao, et al. Effects of maize stalk biochar on humus composition and humic acid structure in black soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(1): 122–128.

施用玉米秸秆生物质炭对黑土腐殖质组成和胡敏酸结构特征的影响

孟凡荣, 窦 森*, 尹显宝, 张 葛, 钟双玲

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘 要:为探究不同施加量生物质炭对黑土中腐殖质组成和胡敏酸(Humic acid, HA)结构的影响,进行了盆栽试验研究,设置4个处理,分别为空白,生物质炭施加量为6、12、24 t·hm⁻²。结果表明:施加生物质炭3年能明显提高土壤有机碳(Soil organic carbon, SOC)含量, SOC随施加生物质炭量增加而提高,不同处理SOC含量较空白分别上升3.61%、13.40%和30.64%;不同处理水溶性物质(Water-soluble substances, WSS)中有机碳含量较空白分别上升30.88%、86.29%和116.18%;不同处理胡敏素(Humin, Hu)中有机碳含量较空白分别上升5.44%、19.46%和51.16%;不同处理HA中有机碳含量较空白分别上升7.89%、13.60%和25%;不同处理富里酸(Fulvic acid, FA)中有机碳含量较空白降低13.11%、24.60%和45.90%。施加生物质炭3年,能使HA分子结构发生变化。相较于空白,不同处理H/C摩尔比值分别降低0.01%、0.03%和0.05%;相对于空白,不同处理O/C摩尔比值分别降低0.05%、0.11%和0.17%,不同处理在2920 cm⁻¹处相对强度分别提高0.38%、0.41%和0.49%,在1620 cm⁻¹处相对强度分别提高0.94%、0.24%和0.39%。施用生物质炭能提高HA缩合度,降低HA的氧化度,增加HA的脂族性和芳香性,使HA结构复杂化。

关键词:玉米秸秆生物质炭;腐殖质组成;胡敏酸;结构特征

中图分类号:S153 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)01-0122-07 doi:10.11654/jaes.2016.01.017

Effects of maize stalk biochar on humus composition and humic acid structure in black soil

MENG Fan-rong, DOU Sen*, YIN Xian-bao, ZHANG Ge, ZHONG Shuang-ling

(College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: Biochar has showed to increase soil organic matter content. However, how biochar influences soil humus composition and humic acid(HA) structure is not well understood. Here a pot experiment was conducted to examine the effects of applying maize stalk biochar on humus composition and humic acid structural characteristics in black soil. Four treatments, namely CK and three rates of maize stalk biochar (equivalent to 6 t·hm⁻², 12 t·hm⁻² and 24 t·hm⁻²) were employed. Results showed: (1) Applying maize stalk biochar greatly improved soil organic carbon(SOC) at the third year. At the third year, biochar at 6, 12 and 24 t·hm⁻² increased SOC by 3.61%, 13.40% and 30.64%, enhanced water-soluble substances(WSS) by 30.88%, 86.29% and 116.18%, and elevated humin content by 5.44%, 19.46% and 51.16%, respectively, compared with CK. The content of HA was 7.89%, 13.60% and 25% greater, whereas that of fulvic acid(FA) was 13.11%, 24.60% and 45.90% lower than that of CK, respectively, in 6 t·hm⁻², 12 t·hm⁻² and 24 t·hm⁻² biochar treatments. (2) Compared with CK, applying maize stalk biochar for three year reduced H/C mole ratio by 0.01%, 0.03% and 0.05%, and O/C mole ratio by 0.05%, 0.11% and 0.17%, respectively, in 6 t·hm⁻², 12 t·hm⁻² and 24 t·hm⁻² biochar treatments. The relative intensity of 2920 cm⁻¹ increased by 0.38%, 0.41% and 0.49%, while that of 1620 cm⁻¹ increased by 0.94%, 0.24% and 0.39%, respectively, in 6 t·hm⁻², 12 t·hm⁻² and 24 t·hm⁻² biochar treatment, compared with CK. Maize stalk biochar applications improved HA degree of condensation, lowered HA oxidation, increased HA aliphatic and aromaticity, complicated the structure of HA.

Keywords: maize stalk biochar; humic substance composition; humic acid; structure

收稿日期:2015-08-08

基金项目:国家自然科学基金项目(41171188, 41571231)

作者简介:孟凡荣(1992—),男,黑龙江佳木斯人,硕士研究生,从事土壤生物化学研究。E-mail:604555998@qq.com

*通信作者:窦 森 E-mail:dousen@tom.com

腐殖质是土壤有机质的主要部分,是土壤中所特有的一类有机物,土壤腐殖质与作物产量之间有密切的关系^[1]。腐殖质作为组成土壤的主体,是影响全球碳平衡的重要碳库,其组成和结构变化直接影响土壤性质与肥力的改变^[2-3]。胡敏酸(HA)是土壤腐殖质的重要组成部分,其结构性质一直受到国内外学者的广泛关注。HA具有疏松多孔的网状结构,并含有羧基、羟基、甲氧基、氨基等官能团,在改善土壤团聚体组成,提高和保持土壤肥力等方面有显著作用^[4]。

生物质炭孔隙结构发达,比表面积大^[5],一般呈碱性,具有较强的吸附性。研究表明,生物质炭结构中含有大量的烷基和芳香结构^[6],能在土壤中稳定存在,是土壤稳定碳库的重要组成部分^[7]。近年来,向土壤中添加生物质炭已成为农业上改善土壤质量的重要途径。刘玉学等^[8]的研究表明,生物质炭具有较强的吸附特性,可有效降低农田氨的挥发,减少土壤养分淋失。同时,其发达的比表面积也能有效地促进水分流向根际下方,增加植物对水分和养分的利用率,从而提高作物产量^[9]。生物炭施入土壤后,增加了土壤的表面积,提高了土壤整体的吸附能力和保水性^[10]。Chintala等^[11]的研究结果表明,施加生物质炭有助于提高酸性土壤pH值。柯跃进等^[12]通过培养试验证明,施加生物质炭有利于土壤有机质的积累,提高土壤易氧化态碳的含量。周桂玉等^[13]通过向土壤中添加秸秆生物质炭和松枝生物质炭的培养试验证明,生物质炭能提高土壤有机碳(SOC)、HA含量,降低HA的色调系数 ΔE 。然而,关于施加生物质炭对土壤腐殖质组成和HA结构影响的研究还比较少,生物质炭进入土壤后,除了通过其自身性质改变土壤结构、腐殖质碳组成和增加作物产量,其结构中所具有的-COOH、-COH、-OH等含氧官能团和芳香基团也能对土壤HA结构产生影响。因此,本文采用元素组成法和红外光谱法,探究添加不同用量玉米秸秆生物质炭第3年后对土壤腐殖质组成和HA结构特征的影响,以期为生物质炭在改善土壤腐殖质组成、提高土壤肥力和农业生产上的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 供试土壤

供试土壤(吉林农业大学试验站黑土)于2012年春季采自吉林农业大学教学试验田(N 43°48'46", E 125°23'28") 0~20 cm土层,土壤类型为草甸黑土。

当地年平均气温 5.6 °C,年无霜期 140~150 d,年降雨量 500~600 mm,日照 2600 h,年积温 3200 °C,海拔高度 213 m。该试验田长期种植玉米。土壤基本性质如下:有机质 26.43 g·kg⁻¹、全 N 1.42 g·kg⁻¹、全 P 0.51 g·kg⁻¹、有效 P 24.3 mg·kg⁻¹、pH 6.72、C/N 为 29.21。

1.1.2 供试生物质炭

供试生物质炭(Bc)由玉米秸秆在 400 °C无氧条件下制成,在制备生物炭之前,玉米秸秆先在 80 °C的烘箱内烘干 12 h。玉米秸秆放入炭化炉(专利批准号:200920232191.9 中国科学院南京土壤研究所研制 ZBX1 型),抽真空后充入氮气,反复 3 次。在无氧状态下(充入高纯氮气)缓慢升温至 400 °C(炭化炉起始设定温度为 200 °C,每 3 h 升高 100 °C)。其生物质炭基本性质如下:含碳量 810.97 g·kg⁻¹、全 N 7.1 g·kg⁻¹、全 P 0.90 g·kg⁻¹、pH 9.2。

1.2 试验方法

1.2.1 盆栽试验设置与样品采集

试验设置如下,(1)对照处理 CK:供试土壤风干后,过 2 cm 筛以除去石块等杂质,取 10 kg 黑土加入花盆(直径 28 cm,高 28 cm)中,种植玉米种子 3 粒,施加复合肥(N:P:K=12:18:15),出苗后选取长势较好的 1 棵保留。(2)施加生物质炭处理:根据玉米秸秆 12 t·hm⁻² 的产量,分别增设半量(6 t·hm⁻²)和倍量(24 t·hm⁻²)两个施用量,于 2012 年春季一次性施用生物质炭,其中:P6(6 t·hm⁻²)为向 10 kg 风干黑土中添加 2.70 g·kg⁻¹ 生物质炭,P12(12 t·hm⁻²)为向 10 kg 风干黑土中添加 5.30 g·kg⁻¹,P24(24 t·hm⁻²)为向 10 kg 风干黑土中添加 10.60 g·kg⁻¹ 生物质炭。混合均匀后置于花盆(直径 28 cm,高 28 cm)中,其余处理同 CK。

盆栽露天置于吉林农业大学资源与环境学院围区,仅 2012 年施加生物质炭,此后不再施加生物质炭。每年春季松土,秋季玉米成熟后,去除玉米根系,将土混匀,取土 200 g 分析化验。本次试验于 2014 年春季松土之后种植玉米,并于 2014 年秋收后取土分析化验,采样时间为 2014-10-04。花盆其他处理与 CK 相同。共 4 个处理,每个处理 3 次重复。

1.2.2 土壤腐殖质组分的提取和测定

采用腐殖质组成修改法^[14-15]提取水溶性物质(WSS)、HA、富里酸(FA)和胡敏素(Hu),并测其有机碳含量。HA的提取和纯化:将过 60 目的干土 100 g 按土:液=1:10 的比例,用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 在室温下提取,向上述溶液中加入 2.5 mol·L⁻¹ HCl 酸化至 pH=1.5,将酸化了的混合液置于低速离心管中离心,离心

所得沉淀即为粗HA。粗HA处理具体步骤见文献[16]。

土壤及Hu有机碳的测定均采用重铬酸钾外加热法^[17]；HA、FA等水溶性有机碳含量采用岛津TOC-VCPH仪测定。

1.2.3 HA结构的测定方法

元素组成采用德国产VARIO EL III型元素分析仪(Vario EL analyzer)进行测定,应用CHN模式,O+S含量用差减法计算,依据样品中各元素的大致含量确定称样量(各样品称样量均为2~3 mg),并用差热分析的灰分和含水量数据对元素分析数据进行校正。

红外光谱分析(Infrared spectrometry, IR)应用美国NICOLET-EZ360红外光谱仪,扫描模式为4000~400 cm⁻¹,采用KBr压片法测定。通过OMNIC(Thermo Fisher, 美国)软件对谱线选取特征峰,并采用Origin 7.5(Origin Lab, 美国)对官能团的振动峰进行半定量分析。

1.3 统计分析

所有数据经Excel 2010(Microsoft, 美国)进行预整理,然后利用SPSS 21(Statistical Product and Service Solution, 美国)进行单因素方差分析(LSD-*t*检验, $P=0.05$),不同字母代表差异显著。红外光谱使用OMNIC软件进行分析,Origin 7.5软件作图。

2 结果与分析

2.1 施加玉米秸秆生物质炭对SOC含量及腐殖质组成的影响

施用玉米秸秆生物质炭对SOC含量及腐殖质各组分有机碳含量的影响如表1所示。随着外源生物质炭量的增加,总SOC含量逐渐上升,相比于CK, P6、P12和P24处理土壤的SOC含量分别上升3.61%、13.40%和30.64%; P6、P12和P24处理土壤的WSS

中有机碳含量分别上升30.88%、86.29%和116.18%; P6、P12和P24处理土壤的Hu中有机碳含量分别上升5.44%、19.46%和51.16%; P6、P12和P24处理土壤的HA中有机碳含量分别上升7.89%、13.60%和25%; P6、P12和P24处理土壤的FA中有机碳含量则分别降低13.11%、24.60%和45.90%。试验结果表明:施加生物质炭有利于土壤中SOC的积累,有利于提高Hu、HA中有机碳含量,降低FA中有机碳含量。

生物质炭对腐殖质各组分占SOC含量比例的影响见表2,施加生物质炭能有效改善腐殖质组分。P6、P12和P24处理WSS占总SOC比例较CK分别上升1.39%、3.37%和3.44%; P6、P12和P24处理Hu占总SOC比例较CK分别上升1.02%、3.08%和8.69%, P6、P12和P24处理FA占总SOC比例分别较CK下降3.08%、6.40%和11.24%。就HA占有有机碳比例来说, P6处理时,土壤中HA占总SOC比例最高,为18.61%,较CK上升0.74%; P12处理时, HA占总SOC比例为17.90%,仅比CK多0.03%; P24处理时, HA占总SOC比例为17.00%,较CK降低0.87%。

PQ值为HA在腐植酸中的比例,是反应有机质腐殖化程度的指标。从表2可以看出,随着生物质炭施用量的不断增加,土壤PQ值从CK的48.30%分别增加为P6的53.72%、P12的58.43%和P24的

表2 施用生物质炭对土壤腐殖质组分有机碳相对含量的影响

处理 Treatment	WSS/%	Hu/%	FA/%	HA/%	PQ/%
CK	5.33	57.60	19.12	17.87	48.30±2.60d
P6	6.72	58.62	16.04	18.61	53.72±0.01c
P12	8.70	60.68	12.72	17.90	58.43±0.80b
P24	8.77	66.29	7.88	17.00	68.26±1.53a

表1 施用玉米秸秆生物质炭对土壤腐殖质各组分含碳量的影响

Table 1 Effects of maize stalk biochar on TOC of every component of soil humic substance

处理 Treatment	SOC/g·kg ⁻¹	WSS/g·kg ⁻¹	Hu/g·kg ⁻¹	HA/g·kg ⁻¹	FA/g·kg ⁻¹
CK	12.76±0.34c	0.68±0.27c	7.35±0.34c	2.28±0.10c	2.44±0.15a
P6	13.22±0.47bc	0.89±0.21bc	7.75±0.20c	2.46±0.02b	2.12±0.02b
P12	14.47±0.64b	1.26±0.30ab	8.78±0.40b	2.59±0.06b	1.84±0.01c
P24	16.76±0.61a	1.47±0.22a	11.11±0.22a	2.85±0.01a	1.32±0.09d

注:CK为未施加生物质炭;P6、P12和P24表示生物质炭施加量分别相当于6、12 t·hm⁻²和24 t·hm⁻²。同列不同字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下表同。

Note: CK represents no biochar application, P6, P12 and P24 represent biochar rates equivalent to 6 t·hm⁻², 12 t·hm⁻² and 24 t·hm⁻², respectively. Different letters in a row indicate significant differences between treatments ($P<0.05$). The same below.

68.26%,说明生物质炭的施加有利于土壤的腐殖化程度提高,有利于土壤中 HA 的积累。

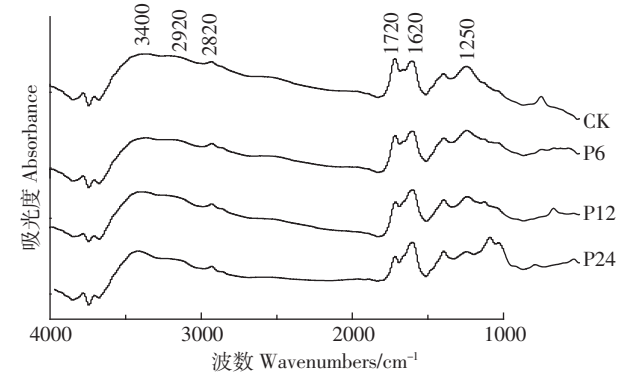
2.2 施加玉米秸秆生物质炭对 HA 元素组成的影响

元素组成是判断复杂有机化合物结构的有效方法之一。通过对土壤 HA 样品元素组成的分析,可以简单地判断 HA 的结构特征。表 3 为施加生物质炭后土壤中 HA 的元素组成变化。随着生物质炭施加量的提升,相对于空白,HA 中的 C、H、N 元素含量均有不同程度的增加,O 元素含量则减少,表明施加生物质炭有利于 HA 中 C、H 及 N 元素的累积,促进了 O 元素的消耗。O/C 摩尔比值同 HA 的氧化度呈正比,H/C 摩尔比值同 HA 的缩合度呈反比。表 3 数据结果显示,O/C 摩尔比值下降,H/C 摩尔比值亦下降,表明施加生物质炭降低了 HA 的氧化程度,提高了 HA 的缩合程度。

2.3 施加玉米秸秆生物质炭对 HA 红外光谱的影响

图 1 为施用生物质炭后土壤中 HA 的红外光谱变化。3400 cm⁻¹ 处为-OH 键的伸缩振动和 N-H 伸缩振动,2920 cm⁻¹ 及 2850 cm⁻¹ 处代表脂族碳的伸缩振动,1720 cm⁻¹ 处代表 C=O 双键的伸缩振动,1620 cm⁻¹ 处为芳香族 C=C 的伸缩振动,1250 cm⁻¹ 处为羧基上 C=O 不对称伸缩振动。

由图 1 可以看出,随着生物质炭施加量的增加,相比于 CK,HA 在 2920、2850 cm⁻¹ 处振动增强,而在 1720 cm⁻¹ 处振动幅度明显降低,说明施加生物质炭能够促进 HA 结构中形成脂族链烃,减少 HA 结构中



CK 为未施加生物质炭,P6、P12 和 P24 表示生物质炭施加量相当于 6、12 t·hm⁻² 和 24 t·hm⁻²。
CK represents no biochar application,P6,P12, and P24 represent biochar application rates at 6 t·hm⁻², 12 t·hm⁻², and 24 t·hm⁻², respectively

图 1 不同生物质炭施用量对盆栽土壤 HA 红外光谱的影响
Figure 1 Effects of maize stalk biochar applications on FTIR spectra of HA in black soil

的羧基官能团。

表 4 为胡敏酸红外光谱吸收峰相对强度的半定量分析结果,能够反映施用生物质炭对土壤 HA 结构单元和官能团数量的影响。由 Origin 7.5 拟合得出结果,其中 I₂₉₂₀/I₁₇₂₀ 比值为 I₍₂₉₂₀₊₂₈₅₀₎/I₁₇₂₀,用于反映土壤 HA 结构的氧化程度。I₂₉₂₀/I₁₆₂₀ 比值为 I₍₂₉₂₀₊₂₈₅₀₎/I₁₆₂₀,用于反映土壤 HA 结构的芳香性的强弱。结果表明,施用生物质炭后,土壤 HA 的 I₂₉₂₀/I₁₇₂₀ 和 I₂₉₂₀/I₁₆₂₀ 比值升高,且 1620 cm⁻¹ 处吸收峰相对强度(%)增强,说明施用生物质炭使 HA 的氧化度降低,脂族链烃和芳香碳

表 3 施入玉米秸秆生物质炭对土壤中 HA 元素组成的影响
Table 3 Effects of maize stalk biochar applications on elemental composition of humic acid in black soil

处理 Treatment	各元素含量/g·kg ⁻¹				摩尔比		
	C	H	N	O+S	O/C	H/C	C/N
CK	554.10±5.03d	44.73±0.45b	38.00±0.27c	363.17±5.10a	0.49±0.01a	0.97±0.02a	17.01±0.08b
P6	577.35±2.32c	46.22±0.22a	39.27±0.61b	337.15±2.12b	0.44±0.01b	0.96±0.01ab	17.15±0.29b
P12	605.16±2.79b	47.38±0.24a	40.55±0.62a	306.91±2.79c	0.38±0.01c	0.94±0.01b	17.41±0.28b
P24	639.10±8.61a	48.91±0.15a	41.45±0.96a	270.54±9.21d	0.32±0.02d	0.92±0.01c	17.99±0.33a

表 4 施加生物质炭对盆栽土壤 HA 的 FTIR 光谱主要吸收峰相对强度的影响
Table 4 Relative intensity of main absorption peaks of FTIR spectra of HA in black soil under different biochar rates

处理 Treatment	相对强度 Relative intensity/%				比值 Ratio	
	1620 cm ⁻¹	1720 cm ⁻¹	2850 cm ⁻¹	2920 cm ⁻¹	I ₂₉₂₀ /I ₁₇₂₀	I ₂₉₂₀ /I ₁₆₂₀
CK	16.08±0.05c	12.48±0.66a	2.11±0.07d	3.26±0.03d	0.43±0.02d	0.33±0.01d
P6	17.02±0.05b	9.78±0.35c	2.50±0.11c	3.64±0.02c	0.63±0.01c	0.36±0.01c
P12	17.26±0.07b	6.78±0.11b	2.88±0.08b	4.05±0.09b	1.04±0.01b	0.41±0.01b
P24	17.65±0.25a	5.09±0.15d	3.20±0.11a	4.54±0.06a	1.52±0.06a	0.44±0.01a

相对数量增加。

3 讨论

3.1 SOC 含量及腐殖质组成的变化及原因

土壤腐殖质是全球碳平衡过程中重要的碳库,在SOC的循环和转化中起到重要作用^[18]。腐殖质在土壤中的分解和积累很大程度上关系着土壤肥力,因而它是评价土壤肥力水平的重要指标之一^[19]。

根据本试验结果分析,就有机碳含量来说,随着生物质炭施入量的增加,总SOC含量及腐殖质组分中的WSS、Hu、HA呈上升趋势,FA含量降低,且均与CK呈显著性差异。这与肖春波等^[20]的研究结果相符合。

造成SOC含量上升的原因可能如下:一方面,生物质炭作为外源有机质,其本身含有大量的C元素^[21],是土壤有机碳库的重要组成部分,对提高SOC含量起到直接作用。另一方面,生物质炭具有较大的比表面积和较强的吸附性,进入土壤以后会吸附土壤中小的有机分子,并在其表面聚集成碳水化合物、酯族、芳烃等难以被微生物利用的大分子有机质^[22]。大量证据显示,生物质炭能通过微生物转变成腐殖质碳^[23],Zimmerman^[24]等的培养实验表明,生物质炭的分解是微生物降解和非微生物降解结合的结果。非生物降解包括自然降解、光化学氧化等,生物降解主要指微生物降解^[25]。生物质炭进入土壤后,在培养过程中会部分地自然降解,为微生物提供新的碳源,促进特定微生物的生长^[26]和改变土壤中微生物群落结构^[27],进而促进土壤中微生物的活动,微生物活动的增加又反过来促进生物质炭向腐殖质碳的转换^[28],从而提高了组分中有机碳的含量。除此以外,生物质炭的加入,促进了土壤物理性质的改变^[8-10],从而使微生物与动、植物残体有了更大的接触面积,这可能加速动、植物残体向腐殖质碳的转化,造成土壤腐殖质组分发生变化。王英惠^[29]等的研究表明,添加低温(<400℃)制备生物质炭的土壤腐植酸含量显著高于对照土壤。本试验中FA的含量降低,则可能是由于生物质炭具有发达的孔隙结构和巨大的比表面积,对FA的相对较小分子物质起到吸附保护作用,使其不容易被提取,从而导致测得的组分含量偏低^[30]。

试验结果表明,施入生物质炭后,土壤PQ值上升。生物质炭进入土壤后,其脂族碳部分容易矿化、分解,转化为HA等物质^[31],从而改善了土壤腐殖质组分,提高土壤的PQ值。就腐殖质不同组分来说,

WSS、Hu占有机碳比例呈上升趋势,FA含量随生物质炭施入量的增加而呈下降趋势,HA则呈先上升后下降的趋势。黄超等^[32]的研究表明,土壤中生物质炭施用量的增加,会造成土壤中活性组分(HA和FA)的比例逐渐下降,而Hu的组分比例上升,其原因可能是生物质炭更多地转移到Hu和WSS当中,造成HA占有机碳比例下降。

3.2 HA 结构特征的改变

胡敏酸是土壤腐殖质中的活跃物质,其组成结构和性质的变化与土壤的保肥和供肥能力相关^[31]。胡敏酸主要由C、H、O、N、S等元素组成,主体则是由-COOH和-OH取代的芳香族结构,烷烃、脂肪酸、碳水化合物和含氮化合物结合于芳香结构上。Haumaier等^[34]利用NMR(核磁共振)对HA以及人工氧化形成的焦化物进行分析,结果表明:生物质炭和高芳香性土壤HA的波谱特征具有明显的相似性。Kwapinski^[23]等的研究表明,生物质炭能通过微生物作用转变成腐殖质碳。

结合元素分析和红外光谱分析,施加生物质炭后,土壤HA的缩合程度升高,氧化程度降低,同时HA的脂族碳链结构有所增加,芳香性增强,氧化程度减弱。Cheng等^[31]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。Pessenda等^[35]的研究结果表明,生物质炭能增加土壤HA的芳香碳含量,施加生物质炭后,生物质炭的结构特性决定其能够为微生物提供良好的生存条件,大量的微生物活动促使一部分生物质炭分解进入土壤,重新组成形成HA中的链状结构,其结构中部分的C=C双键得以保留,增加了HA结构的稳定性。 I_{2920}/I_{1620} 和 I_{2920}/I_{2850} 比值升高,也说明生物质炭能促进HA结构中脂族碳的形成,促进其结构复杂化。

4 结论

(1)施用生物质炭第3年,能够提高SOC含量,改善土壤腐殖质组成,提高土壤PQ值。当生物质炭施用量为 $24\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 时,土壤PQ值最高,SOC增量最多,腐殖质组分WSS、Hu中有机碳含量最高,占SOC比例最高;HA中有机碳含量最高,占SOC比例最低。

(2)施用生物质炭3年,能够提高黑土中HA的缩合度,降低其氧化度,有利于HA脂族链烃的形成,提高HA结构中芳香环的比例,使HA结构复杂化。施用生物质炭量为 $24\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 时,效果最明显。

参考文献:

- [1] 夏荣基. 土壤有机质研究[M]. 北京:科学出版社, 1982:9-15.
XIA Rong-ji. Study of soil organic matter[M]. Beijing: Science Press, 1982:9-15.
- [2] 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.
WU Jing-gui, WANG Ming-hui, WAN Zhong-mei, et al. Chemical composition and structure of humic acid from composted corn stalk residue[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(3):443-451.
- [3] Stevenson F J. Humus chemistry: Genesis, composition reactions[M]. New York: John Wiley & Sons, 1994:123-229.
- [4] 窦 森. 土壤化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2001.
DOU Sen. Soil chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.
- [5] Amonette J E, Joseph S. Characteristics of biochar: Micro-chemical properties[C]/Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management science and technology. London: Earth Scan, 2009:33-52.
- [6] 张阿凤, 潘根兴, 李恋卿. 生物黑炭及其增汇减排与改良土壤的意义[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(12):2459-2463.
ZHANG A-feng, PAN Gen-xing, LI Lian-qing. 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.
- [7] Woolf D. Biochar as a soil amendment: A review of the environmental implications[M]. Swansea: Swansea University, 2008.
- [8] 刘玉学, 刘 微, 吴伟祥, 等. 土壤生物质炭环境行为与环境效应[J]. 应用生态学报, 2009, 20(4):977-982.
LIU Yu-xue, LIU Wei, WU Wei-xiang, et al. Environmental behavior and effect of biomass derived black carbon in soil: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(4):977-982.
- [9] Verheijen F, Jeffery S, Bastos A C, et al. Biochar application to soils[R]. Luxembourg: Institute for Environment and Sustainability, 2010.
- [10] Kolb S E, Fermanich K J, Dornbush M E, et al. Effect of charcoal quantity on microbial biomass and activity in temperate soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, 73(4):1173-1181.
- [11] 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*, 2013, 41(9):1-9.
- [12] 柯跃进, 胡学玉, 易 卿, 等. 水稻秸秆生物炭对耕地土壤有机碳及其 CO₂ 释放的影响[J]. 环境科学, 2014, 35(1):93-99.
KE Yue-jin, HU Xue-yu, YI Qing, et al. Impacts of rice straw biochar on organic carbon and CO₂ release in arable[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(1):93-99.
- [13] 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.
ZHOU Gui-yu, DOU Sen, LIU Shi-jie. 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.
- [14] 于水强, 窦 森, 张晋京, 等. 不同氧气浓度对玉米秸秆分解期间腐殖物质形成的影响[J]. 吉林农业大学学报, 2005, 27(5):528-532.
YU Shui-qiang, DOU Sen, ZHANG Jin-jing, et al. Effects of different oxygen concentrations on formation of humic substances during corn stalk decomposition[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2005, 27(5):528-532.
- [15] Kumada K, Sato O, Ohsumi Y, et al. Humus composition of maintain soil in central Japan with special reference to the distribution of P-type humic acid[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1967, 13(5):151-158.
- [16] 窦 森. 土壤有机质[M]. 北京:科学出版社, 2010.
DOU Sen. Soil organic matter[M]. Beijing: Science Press, 2010.
- [17] 劳家桎. 土壤农化分析手册[M]. 北京:农业出版社, 1988:241-297.
LAO Jia-cheng. Analytical handbook of soil and agro-chemistry[M]. Beijing: Agriculture Press, 1988:241-297.
- [18] 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.
CHEN Lan, TANG Xiao-hong, WEI Chao-fu. Spectroscopies of soil humic substances: A review[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2007, 23(8):233-239.
- [19] 江泽普, 黄绍民, 韦广泼, 等. 不同免耕模式对水稻产量及土壤理化性状的影响[J]. 中国农学通报, 2007, 23(12):362-365.
JIANG Ze-pu, HUANG Shao-min, WEI Guang-po, et al. Effects of different no-tillage modes on rice yield and properties of paddy soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2007, 23(12):362-365.
- [20] 肖春波, 王 海, 范凯峰, 等. 崇明岛不同年龄水杉人工林生态系统碳储量的特点及估测[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2010, 28:30-34.
XIAO Chun-bo, WANG Hai, FAN Kai-feng, et al. Carbon storage of *Metasequoia glyptostroboides* plantation ecosystems at different age stages in Chongming Island, East China[J]. *Journal of Shanghai Jiao-tong University(Agricultural Science)*, 2010, 28:30-34.
- [21] 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.
YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. Progress of the research on the properties of biochars[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(4):779-785.
- [22] 花 莉, 金素素, 洛晶晶. 生物质炭输入对土壤微域特征及土壤腐殖质的作用效应研究[J]. 生态环境学报, 2012, 21(11):1795-1799.
HUA Li, JIN Su-su, LUO Jing-jing. Effect of biochar on the micro-environment characteristics and humus in soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(11):1795-1799.
- [23] Kwapinski W, Byrne C, Kryachko E, et al. Biochar from biomass and waste[J]. *Waste Biomass Valor*, 2010, 1(2):177-189.
- [24] Zimmerman A R. Abiotic and microbial oxidation of laboratory produced black carbon (Biochar)[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44:1295-1301.
- [25] 张旭东, 梁 超, 诸葛玉平, 等. 黑碳在土壤有机碳生物地球化学循环中的作用[J]. 土壤通报, 2003, 34(4):349-355.
ZHANG Xu-dong, LIANG Chao, ZHUGE Yu-ping, et al. Roles of black carbon in the biogeochemical cycles of soil organic carbon[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2003, 34(4):349-355.

- [26] Hamer U, Marschner B, Brodowski S, et al. Interactive priming of black carbon and glucose mineralization[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(7):823-830.
- [27] Steiner C, Teixeira W G, Lehmann J, et al. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil[J]. *Plant and Soil*, 2007, 291:275-290.
- [28] 范分良, 黄平容, 唐勇军, 等. 微生物群落对土壤微生物呼吸速率及其温度敏感性的影响[J]. 环境科学, 2012, 33(3):932-937.
FAN Fen-liang, HUANG Ping-rong, TANG Yong-jun, et al. Altered microbial communities change soil respiration rates and their temperature sensitivity[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(3):932-937.
- [29] 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.
WANG Ying-hui, YANG Min, HU Lin-chao, 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.
- [30] Kramer R W, Kujawinski E B, Hatcher P G. Identification of black carbon derived structures in a volcanic ash soil humic acid by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(12):87-95.
- [31] Cheng C H, Lehmann J. Ageing of black carbon along a temperature gradient[J]. *Chemosphere*, 2009, 75:1021-1027.
- [32] 黄 超, 刘丽君, 章明奎, 等. 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.
HUANG Chao, LIU Li-jun, ZHANG Ming-kui, et al. Effects of biochar on properties of red soil and ryegrass growth[J]. *Journal of Zhejiang University(Agric & Life Sci)*, 2011, 37(4):439-445.
- [33] Shindo H, Yoshida M, Yamamoto A, et al. $\delta^{13}\text{C}$ values of organic constituents and possible source of humic substances in Japanese volcanic ash soils[J]. *Soil Science*, 2005, 170(3):175-182.
- [34] Haumaier L, Zech W. Black carbon-possible resource of highly aromatic components of soil humic acids[J]. *Original Research Article Organic Geochemistry*, 1995, 23(3):191-196.
- [35] Pessenda L, Ledru M, Gouveia S E, et al. Holocene palaeo environmental reconstruction in northeastern Brazil inferred from pole charcoal and carbon isotope records[J]. *The Holocene*, 2005, 15(6):812-820.
- [36] Yoshizaw A S. Application of charcoal compost mixture technology to big-toilet[J]. *Newsletter(Meisei University)*, 2008, 8(4):5-6.