

黑碳添加对土壤有机碳矿化的影响^①

刘燕萍, 高人*, 杨玉盛, 尹云锋, 马红亮, 薛丽佳

(湿润亚热带生态地理过程省部共建教育部重点实验室, 福建师范大学地理科学学院, 福州 350007)

摘要: 通过室内培养试验, 向土壤中分别添加不同温度制备的黑碳, 热解温度分别为 350℃ (T350)、600℃ (T600) 和 850℃ (T850), 研究了黑碳添加对土壤有机碳矿化的影响。结果表明, 不同温度条件制备的黑碳在 15℃ 和 25℃ 培养条件下, 土壤 CO₂ 释放速率总的趋势是前期分解速率快, 后期缓慢。在整个培养过程中 (112 天), 随着培养时间的延长, 土壤 CO₂ 释放速率下降趋势逐渐降低, CO₂ 释放速率相对值的大小随着培养温度的升高而增大。在不同温度培养条件下, 添加黑碳后土壤 CO₂-C 累计量均是 T350>T600>T850, T350 土壤 CO₂-C 累计量最高分别为 415.26 mg/kg 和 733.82 mg/kg。添加不同黑碳后, 土壤有机碳矿化增加率存在极显著差异 ($p<0.01$), 表明不同温度制备的黑碳对土壤有机碳矿化的影响显著。

关键词: 黑碳; 土壤有机碳; 矿化

中图分类号: S153

黑碳 (black carbon, BC) 是生物质或化石燃料不完全燃烧的产物, 普遍存在于土壤、沉积物、岩石和大气中, 是焦炭 (char)、木炭 (charcoal)、烟炱 (soot) 以及石墨碳 (graphitic carbon) 等一系列燃烧形成的连续统一体^[1-4]。不同类型黑碳共同的特征是碳含量高、具有高的芳香化结构, 但是化学活性却相差较大^[5-6]。研究发现, 黑碳具有较高的比表面积和羧基、羟基、酚羟基等多种功能团, 能吸附重金属和有机污染物, 同时增加土壤中阳离子的交换能力 (CEC), 对保持土壤肥力起着重要的作用^[7-11]。研究表明, 土壤中黑碳占有机碳的比例可高达 45%, 被认为是陆地碳库的重要组成部分^[6,12-14]。黑碳可作为一个重要的长期碳汇, 在全球的生物地球化学循环起到重要的作用, 因此, 已成为碳循环研究的焦点^[15-17]。

大量研究表明, 添加不同外源碳会促进或抑制土壤有机碳 (SOC) 的矿化^[18-19], 相比之下添加黑碳对土壤有机碳的影响研究较少^[20], 特别是国内, 还未见报道。了解黑碳添加对土壤碳库有何影响, 有助于揭示黑碳在全球碳循环中的作用。Hamer 等^[21]利用黑碳和砂子混合为研究对象, 发现黑碳促进了易分解的有机质 (¹⁴C 标记的葡萄糖) 的分解。在瑞典北部森林土壤中添加黑碳, 发现腐殖质的损失量增加, Wardle 等^[22]认为黑碳促进微生物生长和易分解有机质的分解, 但他们并没有直接证明黑碳和腐殖质之间关系, 是黑

碳促进腐殖质的分解还是腐殖质促进了黑碳的分解? 黑碳对有机碳矿化的影响机制还不清楚^[23], 不同温度制备的黑碳影响有何差异, 还需要进一步深入研究。本研究利用水稻秸秆, 在不同热解温度条件下制备黑碳, 通过室内培养, 研究添加黑碳对土壤有机碳矿化的影响, 为正确评价黑碳在土壤碳循环中作用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 黑碳的制备

黑碳制备方法参照文献^[17, 20-21]。将洗净的水稻秸秆置于烘箱中, 在 60℃ 中烘至恒重, 冷却后, 准确称取 2~3 g 秸秆于坩埚中, 用坩埚盖盖好放入马弗炉中, 关闭炉门, 达到预设的温度时开始计时燃烧 2 h, 之后打开炉门, 将坩埚移至炉口处冷却至 200℃ 左右, 移入干燥器中冷却至室温, 准确称重。燃烧温度分别为 250℃、350℃、450℃、550℃、600℃、650℃、750℃ 和 850℃, 每个处理重复 15 次, 样品制备完毕, 过 0.25 mm 筛备用。

1.2 供试土壤

供试土壤采自福建师范大学旗山校区校园内, 土壤连续种植甘蔗 10 年以上, 土壤有机碳为 8.40 g/kg、全 N 0.77 g/kg、pH 值 5.65, 将采集的土壤样品去除植物残体, 过 2 mm 筛备用。

①基金项目: 国家自然科学基金项目 (40801087)、福建省科技厅重点项目 (2007I0012) 和福建省自然科学基金项目 (2010J01248) 资助。

* 通讯作者 (r. gao@hotmail.com)

作者简介: 刘燕萍 (1986—), 女, 福建漳州人, 硕士研究生, 主要从事森林土壤碳循环研究。E-mail: liuyup021@163.com

1.3 室内培养

本研究选择 350℃、600℃、850℃ 温度制备的黑碳进行培养。以不加黑碳的土壤作为对照, 向土壤中分别添加不同温度制备的黑碳, 实验处理分别为 CK、T350、T600、T850, 每个处理重复 3 次。具体步骤如下, 将不同温度下制备的黑碳与新鲜土样 (相当于烘干土 50 g) 混合均匀, 黑碳添加量为 10 g/kg 土, 然后装入小培养瓶中, 放置于 1 L 的培养瓶中培养, 同时放置盛有 10 ml 0.5 mol/L NaOH 溶液的小瓶和装有蒸馏水的小瓶子各 1 个, 最后, 塞紧胶塞, 分别放入 15℃ 和 25℃ 的培养箱中培养 112 天。培养过程中定期补充水分, 保持土壤持水量 (WHC) 为 60%。

1.4 土壤释放 CO₂ 量的测定

在培养的第 3、7、14、21、28、56、112 天取出装有碱液的小瓶, 加入过量的 BaCl₂ 溶液和 2~3 滴酚酞指示剂, 再用 HCl 滴定至终点。通过下列公式计算土壤释放的 CO₂ 量:

$$\text{CO}_2 (\text{mg}) = 1/2 (V_2 - V_1) \times N \times 44$$

式中, V_1 : 滴定处理过样品中 NaOH 溶液所用的 HCl 溶液体积 (ml); V_2 : 滴定空白实验中 NaOH 溶液所用的 HCl 溶液体积 (ml); N : HCl 溶液的物质的量 (mol/L); 44 为 CO₂ 摩尔质量 (g/mol)。

1.5 数据分析

用 Excel 和 SPSS16.0 软件对数据进行处理。利用方差分析 (ANOVA) 对黑碳添加对土壤碳矿化显著性检验。

2 结果与分析

2.1 不同热解温度下黑碳的产率

由图 1 可以看出, 燃烧温度从 250℃ 到 850℃, 水稻秸秆随着燃烧温度的升高, 其剩余质量呈降低的趋势。250℃~350℃ 间损失最大, 剩余质量从 56% 下降到 39%, 750℃~850℃ 间, 秸秆的损失率不大 (相差 1.5%)。不同热解温度与黑碳剩余质量之间呈显著的线性负相关 ($R^2 = 0.8425$, $p < 0.01$)。温度越高, 燃烧越充分, 质量损失越大。

2.2 不同处理对土壤 CO₂ 动态变化的影响

土壤 CO₂ 动态是指单位干土每天矿化的 CO₂ 数量, 以每千克干土每天释放的 CO₂ 毫克数表示。在 15℃ 和 25℃ 培养下, 不同处理的土壤 CO₂ 动态变化不同, 但总的趋势是前期速率较快, 后期缓慢, 土壤 CO₂ 释放速率先升高后迅速下降, 变化幅度较大 (图 2)。CK 处理在不同温度条件下 (15℃ 和 25℃) 在培养的第 14 天土壤 CO₂ 释放速率达到最大, 而添

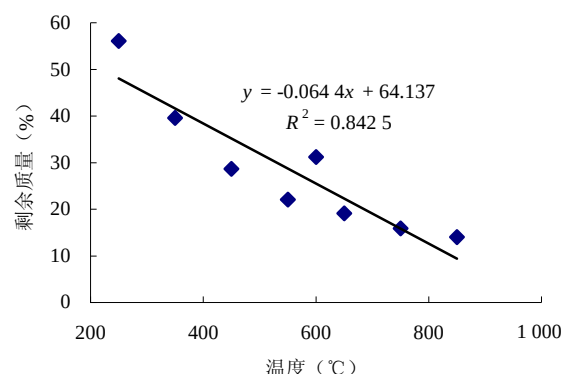


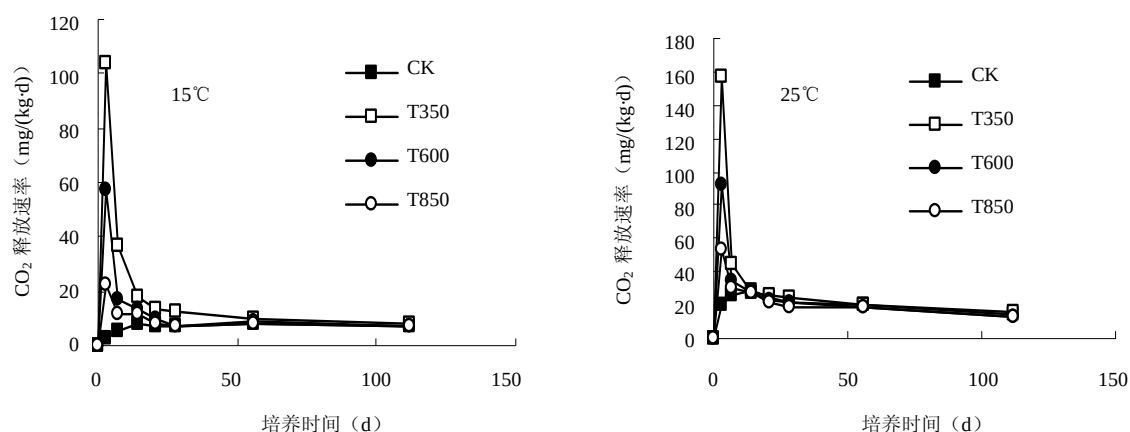
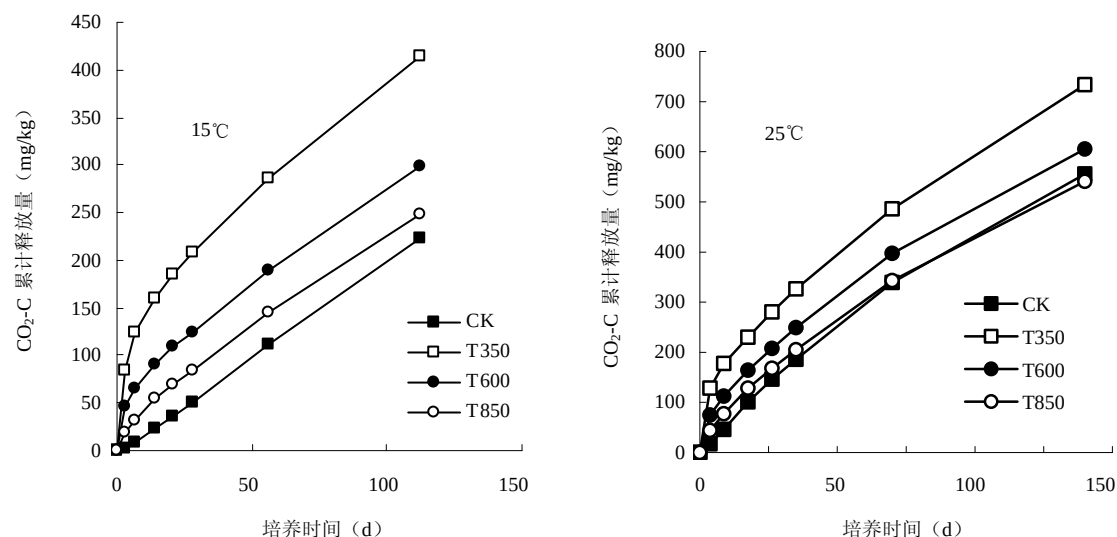
图 1 不同温度对秸秆剩余质量的影响

Fig. 1 Effects of different temperatures on the remaining mass of rice straw

加黑碳土壤 CO₂ 释放速率均在第 3 天达到最大。整个培养过程中, 添加黑碳处理土壤 CO₂ 释放速率均为 25℃ > 15℃, 表明土壤 CO₂ 释放速率初始值的大小随着温度的增加而增大, 且 CO₂ 释放速率下降速度快。15℃ 培养条件下, 在整个培养过程各处理土壤 CO₂ 释放速率均为 T350 > T600 > T850 > CK, 但在第 112 天发现 T600、T850 处理的土壤 CO₂ 释放速率小于 CK。在培养前期 (0~14 天) 不同处理的土壤 CO₂ 释放速率之间存在极显著差异 ($p < 0.01$), 在培养第 21 天时 T600、T850 和 CK 处理之间差异不显著 ($p > 0.05$)。在 25℃ 培养条件下, 在培养前期 (0~7 天) T350 处理的土壤 CO₂ 释放速率显著高于 T600、T850 和 CK 处理 ($p < 0.01$), 而培养后期 (7~112 天) T600、T850 处理的土壤 CO₂ 释放速率均小于 CK, 但差异并不显著 ($p > 0.05$)。

2.3 不同处理对土壤 CO₂-C 积累变化的影响

土壤有机碳分解释放的 CO₂-C 量是在一定时间内, 土壤有机碳分解为无机碳后所释放的 CO₂ 数量 (以每千克干土释放的 CO₂-C 毫克数计算), 它是土壤有机碳矿化速率的表征之一。由图 3 可知, 在相同温度条件下, 土壤有机碳分解所释放 CO₂-C 的速率均在前期较大, 其中 T350 处理变化强度最大, 但随着培养时间的延长, 释放速率趋于平稳。15℃ 培养条件下, 土壤有机碳分解释放 CO₂-C 的累积量随着培养时间的延长各处理间变化趋势为 T350 > T600 > T850 > CK; 25℃ 培养条件下, 其变化趋势为 T350 > T600 > CK > T850。在 25℃ 培养条件下, T350、T600、T850、CK 处理土壤有机碳分解释放的 CO₂-C 累计量分别为 15℃ 条件下的 1.8、2.0、2.2、2.5 倍, 说明温度不同对有机碳分解的影响不同, 25℃ 条件下明显增强了土壤微生物的活性, 提高了土壤呼吸强度, 对土壤有机碳的分解影响较明显。

图 2 不同处理土壤 CO₂ 释放速率的动态变化Fig. 2 Dynamics of CO₂ released rates under different treatments图 3 不同处理条件下土壤 CO₂-C 累计释放量Fig. 3 Cumulative amounts of CO₂-C released rates in different treatments

2.4 不同处理对土壤有机碳矿化的影响

矿化增加率为添加黑碳后有机碳矿化增加的量（与 CK 之差）与对照水平下有机碳的矿化量之比（表 1）。整个培养过程，添加黑碳后处理间土壤有机碳矿化增加率都是 T350>T600>T850，在不同的培养阶段土壤有机碳矿化增加率也是同样趋势；T350 处理的土壤有机碳矿化增加率都为正值，而在培养后期发现 T600、T850 处理的土壤有机碳矿化增加率呈现负值。添加黑碳后，在培养前期阶段土壤有机碳矿化有明显增加，后期阶段土壤有机碳矿化逐渐降低，甚至出现抑制作用，在

25°C 条件下这种变化趋势更加明显。在不同培养温度条件下整个培养阶段，添加不同黑碳后，土壤有机碳的矿化增加率存在极显著差异 ($p<0.01$)，说明 3 种温度制备的黑碳对土壤有机碳矿化的影响不同。

3 讨论

黑碳的形成与火燃烧的种类、温度和时间等有密切的联系。本研究表明，水稻秸秆在不同的温度下燃烧形成不同的黑碳，其剩余质量随着焚烧温度的升高而减少，两者呈现极显著的负相关（图 1），这与其他

表 1 不同处理下土壤有机碳的分解状况

Table 1 The mineralization of SOC under different treatments

温度	处理	培养时段 (天)							
		0 ~ 28		28 ~ 56		56 ~ 112		0 ~ 112	
		矿化量 (mg/kg)	增加率 (%)	矿化量 (mg/kg)	增加率 (%)	矿化量 (mg/kg)	增加率 (%)	矿化量 (mg/kg)	增加率 (%)
15℃	CK	50.0	—	60.9	—	111.7	—	222.6	—
	T350	208.3	317	77.5	27	129.5	16	415.3	87
	T600	123.9	148	65.0	7	109.5	-2	298.4	34
	T850	83.4	67	60.9	0	103.4	-7	247.8	11
25℃	CK	186.1	—	153.0	—	216.3	—	555.4	—
	T350	326.6	76	159.1	4	248.2	115	733.8	32
	T600	249.1	34	147.8	-0.3	208.4	-4	605.3	9
	T850	205.0	10	138.2	-10	197.4	-9	540.5	-3

研究者的结论一致^[17, 24]。Kuzyakov等^[17]以黑麦草为研究对象,发现黑麦草的剩余质量随着温度的增高和燃烧时间的延长都是呈降低的趋势。吴成等^[10]研究发现,随着温度的升高,黑碳的组成和结构等理化性质都发生变化,碳含量升高,芳构化程度加深,比表面积增大。

由于黑碳稳定的生物学和化学特性,在环境中非常难分解,是全球碳循环中一个重要碳汇。有研究表明,黑碳施用于土壤不仅能改善土壤质量、增加作物产量,而且能快速提升土壤稳定性碳库和减少 CH₄、N₂O 等温室气体的排放^[12]。Liang 等^[20]利用同位素标记方法,将黑碳添加到土壤中,发现黑碳对土壤中非黑碳组分的有机碳有影响。本研究表明,3 种不同黑碳添加到土壤中培养,土壤 CO₂ 释放速率总的趋势是前期速率较快,后期缓慢,这可能是土壤有机质在矿化分解的过程中,随着时间的增加,土壤中易分解的有机质逐渐被土壤微生物所分解,其中易分解的土壤有机质的含量越来越低,土壤微生物开始分解难分解的土壤有机质,分解速率降低,并逐渐趋于平稳。易分解的土壤有机质在培养前期(0~7 天)为微生物提供丰富的养分,使 CO₂ 释放速率很快达到高峰。陈吉等^[25]和吴建国等^[26]也发现类似的趋势。整个培养过程,25℃ 处理的土壤 CO₂ 释放速率大于 15℃ 处理的土壤 CO₂ 释放速率,这说明了土壤有机碳的分解有赖于温度的变化,25℃ 条件下温度对土壤有机碳的分解的影响较显著,明显提高了土壤呼吸的强度,增加了土壤 CO₂ 释放量。在不同温度培养条件(15℃ 和 25℃)下,不同黑碳处理的土壤 CO₂ 释放速率均是 T350>T600>T850,而土壤 CO₂-C 释放累积量的变化趋势基本一

致。从图 2 可以看出,添加黑碳后土壤培养前期与 CK 相比,具有显著的增加,到第 14 天后就没有明显差异了,甚至出现抑制土壤矿化的现象。这可能是由于添加黑碳,土壤的 pH 也随着增加^[27],促进了有机质的分解,随着黑碳进入土壤后,发生氧化作用或与土壤中的其他物质发生作用,其物理、化学性质发生了较大的变化所引起的结果。Hamer 等^[21]和 Wardle 等^[22]研究表明,黑碳促进易分解有机碳(葡萄糖和腐殖质)分解,认为这种促进作用可能是由于黑碳的一些营养物质提高了微生物活性而引起的。而 Liang 等^[20]则认为 Wardle 等的结果可能是由于碳偶然损失或黑碳和腐殖质混合物中的黑碳分解并不是黑碳促进了腐殖质的分解,因为 Wardle 的结论是基于黑碳不分解这个前提条件而得出的,并没有利用同位素方法证明黑碳是促进腐殖质分解。Kuzyakov 等^[17]利用 ¹⁴C 标记法测定不同土壤矿化的 CO₂ 量,结果表明,添加黑碳后,淋溶土 CO₂ 释放量略有增加,但并没有显著增加,而添加黑碳后培养后期黄土的 CO₂ 释放量减少了。由于黑碳进入土壤中,其表面必然会发生生物与非生物降解过程,这表面氧化最初的时间比较短(如几个月),然而团聚体内黑碳的优先存在,对黑碳具有一定的保护作用,这可能是黑碳可以长时间残留在土壤中的原因^[17, 28]。

本研究发现,在培养前期,添加黑碳后对土壤有机碳矿化具有增加的趋势,这种增加趋势表现为 T350>T600>T850,但在后期培养阶段却出现抑制现象。这可能是由于黑碳的多孔性,随着培养时间的延长,更多的微生物附着在黑碳的孔隙中,这些微生物大多数是不活跃的,会降低土壤有机碳的分解^[20]。吴成等

[10] 研究表明随着热解温度升高, 黑碳的比表面积增大, 低温热解提取黑碳的比表面积较低, 孔隙不发达, 仍残留有相当秸秆有机质, 高温热解温度, 孔隙发达。黑碳的孔隙越发达, 附着在黑碳孔隙的微生物越多, 直接影响了土壤有机碳的矿化, 这可能就是 T350 处理土壤有机碳矿化最快的原因。

参考文献:

- [1] Schmidt MI, Skjemstad JO, Czimezik CI, Glaser B, Prentice KM, Gelinas Y, Kuhlbusch TJ. Comparative analysis of black carbon in soils. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15(1): 163-167
- [2] Skjemstad JO, Reicosky DC, Wilts AR, McGowan JA. Charcoal carbon in U.S. agricultural soils. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66: 1 249-1 255
- [3] Schmidt MI, Noack AG. Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implication, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(3): 777-793
- [4] Glaser B, Haumaier L, Guggenberger G, Zech W. Black carbon in soils: The use of benzenecarboxylic acids as specific markers. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(4): 811-819
- [5] Masiello CA. New directions in black carbon organic geochemistry. *Marine Chemistry*, 2004, 92: 201-213
- [6] 张旭东, 梁超, 诸葛玉平, 姜勇, 解宏图, 何红波, 王晶. 黑碳在土壤有机碳生物地球化学循环中的作用. *土壤通报*, 2003, 34(4): 349-355
- [7] Qin YP, Cheng HY, Xu C, Sheng GD. Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead (II) adsorption. *Water Research*, 2008, 42(3): 567-574
- [8] Czimezik CI, Masiello CA. Controls on black carbon storage in soils. *Global Biogeochemical Cycles*, 2007, 1(3): 1 029-1 036
- [9] Yu XY, Ying GG, Kookana RS. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. *Agricultural Food Chemistry*, 2006, 54: 8 545-8 550
- [10] 吴成, 张晓丽, 李关宾. 黑碳制备的不同热解温度对其吸附菲的影响. *中国环境科学*, 2007, 27(1): 125-128
- [11] 章明奎, 王浩, 郑顺安. 土壤中黑碳的表面化学性质及其变化研究. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2009, 35(3): 278-284
- [12] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems-A review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006, 11(4): 403-427
- [13] 潘根兴, 张阿凤, 邹建文, 李恋卿, 张旭辉, 郑金伟. 农业废弃物生物黑炭转化还田作为低碳农业途径的探讨. *生态与农村环境学报*, 2010, 26(4): 394-400
- [14] DeLuca TH, Aplet GH. Charcoal and carbon storage in forest soils of the Rocky Mountain west. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2008, 6 (1): 18-24
- [15] 尹云锋, 杨玉盛, 高人, 郭剑芬, 马红亮, 邱敬, 李又芳. 黑碳在杉木人工林土壤不同分组中的分配规律研究. *土壤*, 2009, 41(4): 625-629
- [16] Czimezik CI, Preston CM, Schmidt MI, Schulze ED. How surface fire in Siberian Scots pine forests affects soil organic carbon in the forest floor: Stocks, molecular structure, and conversion to black carbon (charcoal). *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, 17(1): 1 020
- [17] Kuzyakov Y, Subbotina I, Chen HQ, Bogomolova I, Xu XL. Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by ^{14}C labeling. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41: 210-219
- [18] Hamer U, Marschner B. Priming effects of sugars, amino acids, organic acids and catechol on the mineralization of lignin and peat. *Journal of Plant Nutrition Soil Science*, 2002, 165(3): 261-268
- [19] Kuzyakov Y, Friedel JK, Stahr K. Review of mechanisms and quantification of priming effects. *Soil Biology and Biochemistry*, 2000, 32(11): 1 485-1 498
- [20] Liang BQ, Lehmann J, Sohi SP, Thies JE, Neill BO, Trujillo L, Gaunt J, Solomon D, Groosman J, Neves EG, Luizao FJ. Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(2): 206-213
- [21] Hamer U, Marschner B, Brodowski S, Amelung W. Interactive priming of black carbon and glucose mineralization. *Organic Geochemistry*, 2004, 35: 823-830
- [22] Wardle DA, Nilsson MC, Zackrisson O. Fire-derived charcoal causes loss of forest humus. *Science*, 2008, 320: 629
- [23] Lehmann J, Sohi S. Comment on "fire-derived charcoal causes loss of forest humus". *Science*, 2008, 321: 1 295
- [24] Bruun S, Jensen ES, Jensen LS. Microbial mineralization and assimilation of black carbon: Dependency on degree of thermal alteration. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(7): 839-845
- [25] 陈吉, 赵炳梓, 张佳宝, 沈林林, 张辉, 钦绳武. 长期施肥潮土在玉米季施肥初期的有机碳矿化过程研究. *土壤*, 2009, 41(5): 719-725
- [26] 吴建国, 艾丽, 茆伟. 祁连山中部四种典型生态系统土壤有机碳矿化及其影响因素. *生态学杂志*, 2007, 26(11): 1 703-1 711
- [27] 刘世杰, 窦森. 黑碳对玉米生长和土壤养分吸收与淋失的影响. *水土保持学报*, 2009, 23(1): 79-82
- [28] 刘玉学, 刘薇, 吴伟祥, 钟哲科, 陈英旭. 土壤生物炭环境行为与环境效应. *应用生态学报*, 2009, 20(4): 977-982

Effect of Black Carbon Addition on Soil Organic Carbon Mineralization

LIU Yan-ping, GAO Ren, YANG Yu-sheng, YIN Yun-feng, MA Hong-liang, XUE Li-jia

(Key Laboratory of Humid Subtropical Eco-geographical Process, Ministry of Education,

College of Geographical Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Black carbon material was produced by charring the rice straw under the different temperatures (350°C, 600°C and 850°C, respectively) and was mixed with soil, and incubated for 112 days at 15°C and 25°C. The results indicated that soil CO₂ releasing rates under different treatments were more quick at the earlier stage of incubation, and became slower in the later phase. Soil CO₂ releasing rates at 15°C and 25°C were decreased with incubation time, and the relative CO₂ releasing rates were increased with incubation temperature. Under the same temperature, the accumulation amount of soil CO₂-C changed with the following order of 350°C>600°C>850°C. Soil organic carbon mineralization rates had significant differences due to black carbon application, indicating that black carbon derived from different thermal temperatures had markedly influenced the mineralization of soil organic carbon.

Key words: Black carbon, Soil organic carbon, Mineralization