

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2023.03.018

王琪, 朱莹雪, 许连周, 等. 施用生物质炭对黑土腐殖质组成及水稳性团聚体分布的影响. 土壤, 2023, 55(3): 605–611.

施用生物质炭对黑土腐殖质组成及水稳性团聚体分布的影响^①

王琪¹, 朱莹雪¹, 许连周¹, 陈柏杨¹, 马献发^{1*}, 元野², 高珊³, 焦玉生², 胡继军⁴

(1 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030; 2 牡丹江烟草科学研究所, 哈尔滨 150076; 3 中国烟草总公司黑龙江省公司, 哈尔滨 150010; 4 牡丹江烟叶公司东宁分公司, 黑龙江牡丹江 157011)

摘要: 为探究生物质炭对土壤腐殖质组成和团聚体特征的影响, 以东北黑土区植烟土壤为研究对象, 于 2019—2020 年在田间设置了 3 个处理, 包括连续施用量低量(5 t/hm², C1)、高量(25 t/hm², C2)生物质炭和不施生物质炭(CK)处理, 分析了不同用量生物质炭对土壤腐殖质组分及水稳性团聚体分布的影响, 并利用傅里叶红外光谱(FTIR)和 ¹³C 核磁共振(¹³C-NMR)对土壤胡敏酸化学结构进行了表征。结果表明: C1 和 C2 处理分别使土壤富里酸减少了 16.90% 和 40.85%, 胡敏酸含量显著增加了 14.86% 和 33.78%, 胡敏酸在腐殖酸中占比也显著增加; FTIR 和 ¹³C-NMR 结果显示, C2 处理的土壤胡敏酸 I_{2920}/I_{1620} 吸收峰强度比值降低了 11.82%, 脂肪族碳/芳香族碳比值降低了 13.04%, 表明高量生物质炭使胡敏酸芳香化程度增强, 脂肪结构比例降低; 生物质炭的添加促使土壤大团聚体(>0.25 mm)比例增加, C2 处理提升大团聚体的作用更显著。结合相关性分析发现, 胡敏酸含量与 0.25~2 mm 大团聚体含量显著正相关, 胡敏酸分子的脂肪族官能团特征与 >2 mm 粒级团聚体显著正相关。此外, C1 和 C2 处理显著提高了烟叶产量。综上, 生物质炭能提升土壤腐殖质中胡敏酸的含量和结构, 有利于土壤大团聚体形成, 提高土壤固碳潜力, 对作物有一定的增产效果。

关键词: 生物质炭; 腐殖质组成; 胡敏酸结构; 光谱分析; 水稳性团聚体

中图分类号: S153.6+22 文献标志码: A

Effects of Biochars Application on Humus Composition and Water-stable Aggregates Distribution of Black Soil

WANG Qi¹, ZHU Yingxue¹, XU Lianzhou¹, CHEN Baiyang¹, MA Xianfa^{1*}, YUAN Ye², GAO Shan³, JIAO Yusheng², HU Jijun⁴
(1 College of Resource and Environmental Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China; 2 Mudanjiang Tobacco Science Research Institute, Harbin 150076, China; 3 China National Tobacco Corporation, Heilongjiang Province, Harbin 150010, China; 4 Dongning Branch of Mudanjiang Tobacco Company, Mudanjiang, Heilongjiang 157011, China)

Abstract: To investigate the effects of biochars on humus composition and water-stable aggregate characteristics in the tobacco-planting black soil region of Northeast China, three treatments including low quantity of biochar(5 t/hm², C1), high quantity of biochar (25 t/hm², C2) and no biochar application (CK), were setup in 2019 to 2020 in the field, the composition of soil humus and the distribution of water-stable aggregates were analyzed, and humic acid chemical structures were determined with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹³C-NMR). The results showed that C1 and C2 reduced fulvic acid by 16.90% and 40.85%, significantly increased the content of humic acid by 14.86% and 33.78%, respectively, the proportion of humic acid in soil humus also significantly increased. FTIR and ¹³C-NMR analyses showed that C2 decreased the I_{2920}/I_{1620} absorption peak intensity ratio of soil humic acid and the ratio of aliphatic carbon/aromatic carbon by 11.82% and 13.04%, respectively, suggesting the application of high quantity of biochar could enhance the aromatization degree of humic acid and reduce the proportion of aliphatic structure. The addition of biochars increased the proportion of soil large aggregates (>0.25mm), and C2 had the most significant effect. The content of humic acid was significantly positive correlated with the content of 0.25–2 mm aggregates, and the characteristics of aliphatic functional groups of humic acid molecules were significantly positive correlated with >2 mm size aggregates. C1 and C2 also significantly increased the yield of tobacco leaves. In conclusion, biochar can improve the content and structure of humic acid in soil humus,

①基金项目: 黑龙江省教育厅项目(1451ZD005)和烟草行业科研项目(20182300002700081)资助。

* 通讯作者(mxif7856@163.com)

作者简介: 王琪(1998—), 女, 黑龙江庆安人, 硕士研究生, 主要从事土壤有机碳组分研究。E-mail: wangqiqi0306@163.com

which is conducive to the formation of soil aggregates, improve the potential of soil carbon sequestration, and also have a positive impact on the crop yield.

Key words: Biochar; Humus composition; Humic acid structure; Spectral analysis; Water-stable aggregates

生物质炭是一种比表面积大的多孔材料,吸附性和稳定性强,富含各种含氧官能团^[1]。由于生物质炭高度的芳香结构,很难被微生物降解,能够将有机碳长期固定在土壤中^[2],对于土壤固碳和有机质提升具有重要作用。土壤腐殖质是土壤有机质的主要存在类型^[3]。有研究表明,生物质炭施入土壤后,胡敏酸和富里酸等腐殖质组分含量均有提高^[4]。腐殖质是团聚体形成的胶结物质,它的形成与转化是维持团聚体稳定性的关键因素。腐殖质还参与团聚体形成过程,可以促进土壤固碳功能,进而提高碳固持能力^[5]。作为土壤腐殖质的重要组成部分,胡敏酸的组成、结构和性质的变化与土壤理化性状及养分保持息息相关^[6]。董雪等^[7]将不同浓度的胡敏酸添加到土壤后,发现侵蚀程度不同的红壤水稳性团聚体 (>0.25 mm) 含量增加。王旭东和张一平^[8]运用差热和红外等分析方法研究表明,团聚体粒径由小到大,胡敏酸的芳构化度降低。

土壤胡敏酸的结构变化可以较为直观地反映土壤碳库的变化^[9]。有研究表明,有机物料培肥使得土壤胡敏酸脂族性增强,羧基量减少,芳香族比例降低,分子结构简单化^[10]。脂族链烃比例增加,胡敏酸结构活性增强,对于农田固碳和提高土壤质量具有重要影响^[11]。

生物质炭作为外源添加物,进入土壤后会与土壤中的微生物、矿物等发生相互作用,进而导致土壤的物理、化学性质发生一系列的变化^[12],并且其本身含有的羧基、羟基和芳香基等官能团,均会影响腐殖质的组成和胡敏酸的化学结构。腐殖化过程是复杂且连续的^[13],团聚体是土壤腐殖质形成的最主要“场所”,二者关系密切,不可分割^[14]。因此,本文以添加不同用量生物质炭的黑土为研究对象,利用傅里叶红外光谱和核磁共振光谱分析土壤腐殖物质结构组成特征,以揭示生物质炭促进土壤结构体形成与腐殖质结构组成特征间的相互关系,为深入了解土壤有机碳的稳定性及相互作用机制,提升黑土生产力,提高作物经济产量,促进农业可持续发展提供依据。

1 材料与方 法

1.1 试验区概况

试验区位于黑龙江烟草科学研究所宾西试验场

(45°47'55"N, 127°7'24"E, 海拔 165 m),土壤类型为典型黑土,地形地貌为漫岗地,属中温带大陆性季风气候,年平均气温 3.9℃,年均降水量 681 mm。供试土壤 pH 为 5.8,有机质含量 30.5 g/kg,有效磷含量 63.1 mg/kg,速效钾含量 183.7 mg/kg,碱解氮含量 114.1 mg/kg。

1.2 试验设计

试验共设 3 个处理:不施生物质炭(CK)、低量生物质炭 5 t/hm²(C1)、高量生物质炭 25 t/hm²(C2),每个处理 3 次重复,每个小区面积为 34.5 m²,随机区组排列。

供试玉米秸秆生物质炭 pH 为 8.0, C、H、N 含量分别为 29.7%、1.24%、0.56%,平均粒径为 82.54 μm,比表面积为 13.27 m²/g。本试验分别于 2019 年和 2020 年烤烟移栽前将生物质炭均匀撒施在供试土壤表面,通过小型机械翻耕均匀混入耕层土壤(0~20 cm)。供试烤烟品种为龙江 986,株距 50 cm,行距 115 cm。各处理化肥用量一致,均为硝酸钾(含 N135 g/kg, K₂O 445 g/kg),施用量为 100 kg/hm²,以口肥形式在距烟株两侧 10 cm 处用施肥器双侧施入,施肥深度 15 cm 左右。

1.3 样品采集与测定

1.3.1 土样采集与测定 于 2020 年烤烟采收末期(9 月下旬),采用 5 点取样法用土钻在每个小区采集耕层 0~20 cm 的表层土壤,自然风干,研磨,过筛备用。

采用湿筛法对土壤团聚体进行分级(套筛直径为 2、1、0.5、0.25 mm),筛分速度为 30 次/min,筛分 30 min,上下振幅为 5 cm。腐殖质的提取采用国际腐殖质协会(IHSS)推荐的方法^[15]。腐殖酸、胡敏酸和胡敏素(均以碳含量计, g/kg)含量测定采用重铬酸钾外加热法^[16]。富里酸含量由腐殖酸与胡敏酸差减法得到。

胡敏酸的傅里叶红外光谱(FTIR)和 ¹³C 核磁共振(¹³C-NMR)分析:称取风干土壤 5 g,经 0.1 mol/L NaOH+Na₄P₂O₇ 浸提,调节 pH 至 1.0~1.5 得到粗胡敏酸,再利用 HF-HCl 反复洗涤去除无机矿物,经冷冻干燥得到纯化后的胡敏酸^[17]。纯化的胡敏酸与干燥的 KBr 按照质量比 1:80 混匀研磨,压片机压片,利用 FTIR 仪测定。光谱范围设置为 400~4 000 cm⁻¹,

分辨率 4 cm^{-1} , 扫描频次 64 次。选取谱线特征峰, 并对相应的官能团进行半定量分析。另取纯化后胡敏酸采用核磁共振仪测定, 运用交叉极化魔角自旋 (CP-MAS) 技术获得固体样品的 ^{13}C -NMR 波谱。

1.3.2 烟株取样及烟叶产量统计 于烤烟打顶后, 每个处理取样 3 株, 所有样品 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 杀青, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重, 称量其总干物重(包括根、茎、叶), 计算单位面积干物质量(kg/hm^2)。另, 各小区去掉边行单独采收, 烘烤结束后, 将烟叶称重累加, 计算单位面积产量(kg/hm^2)。

1.4 数据处理

红外光谱采用 Origin 2018 软件分析, 核磁共振波谱采用 MestReNova 专业软件分析。经过分析提取源数据后采用 Excel 2010、SPSS 22.0 和 Origin 2018

进行数据处理和绘图。

2 结果与分析

2.1 土壤腐殖质组分

由表 1 可知, 添加生物质炭处理对腐殖酸和胡敏素的含量影响差异不显著; 而与 CK 处理相比, 显著地增加了胡敏酸的含量, C1 和 C2 处理分别增加了 14.86% 和 33.78%; 同时施用生物质炭使富里酸含量发生了不同程度的变化, C1 处理减少了 16.90%, C2 处理减少了 40.85% ($P < 0.05$)。与 CK 处理相比, 施用生物质炭处理土壤胡敏酸在腐殖酸中的占比(PQ 值)显著增加, C1、C2 处理分别增加了 16.16% 和 37.64%。由此可见, 随着生物质炭的施用, 土壤腐殖酸形成量和分解量基本保持平衡, 但更利于胡敏酸的积累。

表 1 不同用量生物质炭的土壤腐殖质组分含量
Table 1 Contents of soil humus components with different amounts of biochars

处理	腐殖酸(g/kg)	胡敏酸(g/kg)	富里酸(g/kg)	胡敏素(g/kg)	PQ 值(%)
C1	$1.44 \pm 0.03\text{ a}$	$0.85 \pm 0.04\text{ b}$	$0.59 \pm 0.06\text{ a}$	$5.65 \pm 1.15\text{ a}$	$59.31 \pm 3.65\text{ b}$
C2	$1.41 \pm 0.08\text{ a}$	$0.99 \pm 0.03\text{ a}$	$0.42 \pm 0.05\text{ b}$	$6.50 \pm 0.58\text{ a}$	$70.28 \pm 1.96\text{ a}$
CK	$1.45 \pm 0.06\text{ a}$	$0.74 \pm 0.04\text{ c}$	$0.71 \pm 0.08\text{ a}$	$4.97 \pm 0.28\text{ a}$	$51.06 \pm 3.70\text{ c}$

注: 同列不同小写字母表示不同处理间差异在 $P < 0.05$ 水平显著, 下同。

2.2 土壤胡敏酸的红外光谱及官能团特征

如图 1 所示, 不同处理的胡敏酸在红外光谱波数 $2\ 920$ 、 $2\ 850\text{ cm}^{-1}$ (脂族聚亚甲基), $1\ 620\text{ cm}^{-1}$ (芳香 $\text{C}=\text{C}$), $1\ 720\text{ cm}^{-1}$ (羧基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸展), $1\ 170$ 、 $1\ 040\text{ cm}^{-1}$ (多糖或脂族 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动)处有吸收峰^[18]。选取波数 $2\ 920$ 、 $2\ 850\text{ cm}^{-1}$ 处代表脂肪族官能团的吸收峰, 波数 $1\ 620\text{ cm}^{-1}$ 处代表芳香族官能团的吸收峰, 并以 I_{2920}/I_{1620} 吸收峰强度比值表征土壤胡敏酸脂肪族性和芳香性强弱的变化。由表 2 可知, 与 CK 处理相比, 添加生物质炭处理的胡敏酸在波数 $1\ 620$ 、 $2\ 850$ 和 $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰相对强度差异不显著, 但 C2 处理的土壤胡敏酸 I_{2920}/I_{1620} 吸收峰强度比值显著降低, 减少了 11.82%。说明添加低量生物质炭未使土壤胡敏酸分子结构发生改变, 而高量的生物质炭则减少了土壤胡敏酸的脂肪族碳含量, 增加了芳香碳含量, 高量和低量生物质炭对土壤胡敏酸的结构影响存在差异。

2.3 土壤胡敏酸的固态 ^{13}C 核磁共振波谱

土壤胡敏酸的固态 ^{13}C NMR 波谱, 可划分为 4 个主要的共振区, 即烷基碳区($\delta=0 \sim 45$)、烷氧碳区($\delta=45 \sim 110$)、芳香碳区($\delta=110 \sim 160$)和羰基碳区($\delta=160 \sim 220$)^[19]。如图 2 所示, 添加生物质炭处理胡

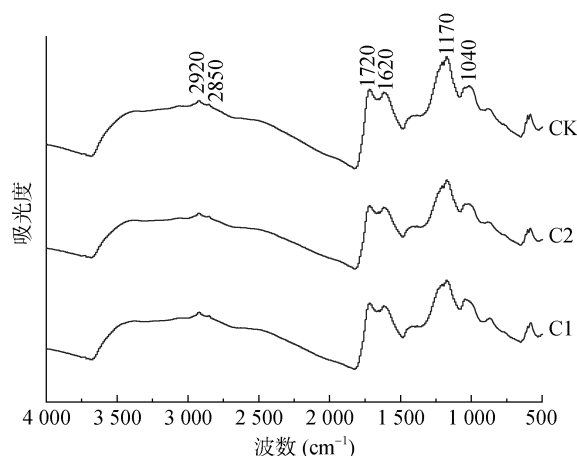


图 1 不同用量生物质炭处理土壤胡敏酸的红外光谱
Fig. 1 Infrared spectra of soil humic acid treated with different amounts of biochars

表 2 不同用量生物质炭处理的土壤胡敏酸红外光谱主要吸收峰的相对强度

Table 2 Relative intensities of main absorption peaks of soil humic acid treated with different amounts of biochars

处理	I			I_{2920}/I_{1620}
	$1\ 620\text{ cm}^{-1}$	$2\ 850\text{ cm}^{-1}$	$2\ 920\text{ cm}^{-1}$	
C1	5.83 b	21.56 a	26.96 a	8.32 a
C2	6.78 a	21.35 a	24.72 a	6.79 b
CK	6.18 ab	20.92 a	26.50 a	7.70 a

注: $I_{2920}/I_{1620} = (I_{2920} + I_{2850})/I_{1620}$

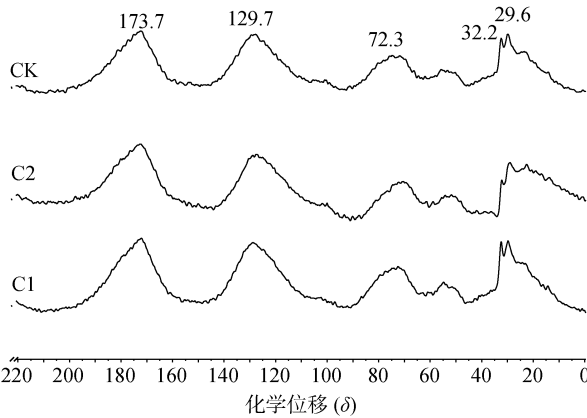


图 2 不同用量生物质炭处理土壤胡敏酸的核磁共振图谱
Fig. 2 NMR spectra of soil humic acid treated with different amounts of biochars

敏酸中烷基碳的吸收峰主要在 $\delta=29 \sim 32$ 处附近, 代表亚甲基碳; 烷氧碳的吸收峰在 $\delta=72 \sim 75$ 附近, 为碳水化合物碳的吸收; 芳香碳区中, $\delta=129$ 处主要为碳、氢取代的芳香碳结构单元; 羰基碳区中, 主要吸

收峰在 $\delta=164 \sim 173$ 处, 为羧酸及其衍生物。

由表 3 可知, 与 CK 处理相比, C1 处理烷氧碳比例显著增加, 烷基碳/烷氧碳比值显著减少了 33.06%; C2 处理使脂族碳/芳香碳比值显著降低了 13.04%。由此可见, 低量生物质炭使胡敏酸易分解碳的比例增加, 高量生物质炭则使胡敏酸分子结构趋于复杂化。

2.4 土壤团聚体组成

不同用量生物质炭处理对植烟土壤团聚体组成具有显著影响。根据表 4 所示, 与 CK 处理相比, C1 处理显著增加了 0.5 ~ 1 mm 和 0.25 ~ 0.5 mm 粒级团聚体含量; C2 处理显著增加了 1 ~ 2 mm 和 0.5 ~ 1 mm 粒级团聚体含量; 对于 <0.25 mm 粒级团聚体, C1 和 C2 处理下该粒级含量分别降低了 7.59% 和 10.89%, C2 处理下降达显著水平。可见, 施用生物质炭利于促进大团聚体形成, 高量生物质炭更加明显。

表 3 不同用量生物质炭处理的土壤胡敏酸不同官能团碳相对含量变化

Table 3 Carbon relative contents of soil humic acid functional groups treated with different amounts of biochars

处理	烷基碳	烷氧碳	芳香碳	羰基碳	烷基碳/烷氧碳	脂族碳/芳香碳	疏水碳/亲水碳
C1	24.72 b	15.55 a	28.89 a	30.84 b	1.62 b	1.39 a	1.16 a
C2	24.98 b	9.57 b	28.81 a	36.64 a	2.61 a	1.20 b	1.16 a
CK	26.04 a	10.78 b	26.72 b	36.46 a	2.42 a	1.38 a	1.12 a

注: 表中疏水碳/亲水碳=(烷基碳+芳香碳)/(烷氧碳+羰基碳)。

表 4 不同用量生物质炭处理下土壤团聚体组分比例(%)

Table 4 Proportions of soil aggregate components under different amounts of biochars

处理	>2 mm	1 ~ 2 mm	0.5 ~ 1 mm	0.25 ~ 0.5 mm	<0.25 mm
C1	1.03 ± 0.18 b	6.57 ± 1.47 ab	12.61 ± 1.04 a	15.40 ± 0.56 a	64.39 ± 3.20 ab
C2	2.33 ± 0.36 a	8.37 ± 0.27 a	13.40 ± 0.48 a	13.70 ± 0.51 b	62.19 ± 0.36 b
CK	1.87 ± 0.52 ab	4.87 ± 1.31 b	8.90 ± 1.15 b	14.67 ± 0.16 ab	69.69 ± 2.76 a

2.5 烤烟干物质质量及产量

由图 3 可知, 各处理间烤烟干物质积累量未达到显著性差异, 但 C1、C2 处理产量较 CK 处理显著提高了 22.18%、18.88%, 说明施用生物质炭能够显著提高烟叶产量。

3 讨论

3.1 施用生物质炭对土壤腐殖质组成的影响

新鲜有机残体和植物残留物可以被认为是土壤腐殖质的主要来源^[20]。在微生物分解、利用和转化的过程中, 会形成不同的腐殖质成分^[21]。胡敏酸是腐殖质中最重要的组分, 其阳离子交换量高, 对土壤结构的形成有重要的作用^[22]。本研究中, 低量和高量生物质炭均对胡敏酸的形成有促进作用, 高量

生物质炭更有利于胡敏酸的积累。这可能是由于本研究供试土壤为微酸性土壤(pH 5.8), 施用生物质炭

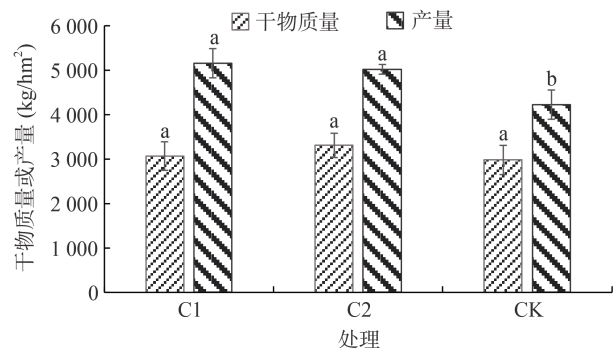


图 3 不同用量生物质炭的烤烟干物质质量和产量
Fig. 3 Dried matter weights and yields of flue-cured tobacco under different amounts of biochars

后改善了土壤的环境条件，土壤内部生物成分的化学和生物化学过程也发生改变，从而影响了腐殖物质组分中胡敏酸和富里酸相对含量。一方面，生物质炭本身的疏松多孔结构能够增加土壤的通透性，在氧气充足的条件下，有利于土壤富里酸的氧化、聚合，转化为胡敏酸，同时不利于富里酸本身的形成^[23]。另一方面，生物质炭的添加向土壤中归还了大量的碳源物质，微生物积极参与有机物料的分解，有利于胡敏酸的形成^[24]。胡敏素不溶于酸和碱，是稳定的腐殖质组分，且生物质炭本身不易分解，是惰性碳源，使其可能残留在胡敏素中并成为其中的一部分^[25]，所以生物质炭能够提高土壤胡敏素的相对含量。

胡敏酸在腐殖酸中的占比是衡量土壤腐殖化程度的一个重要指标，占比越大，腐殖质品质越好^[26]，本研究结果表明生物质炭能改善腐殖质的品质，有利于土壤碳库的更新和活化。

3.2 施用生物质炭对土壤胡敏酸化学结构的影响

土壤腐殖化过程可分为2个阶段：一是微生物分解有机残留物并将其转化为更简单的有机化合物；二是微生物合成多酚和醌或类似木质素的物质，然后聚合成高分子化合物，即腐殖质^[27]。前人研究表明，有机物料施入土壤后，能为微生物提供充足的碳源和更良好的栖息场所，微生物丰度及酶活性提高，结构复杂的胡敏酸在微生物代谢过程中被分解，稳定性降低，趋于简单化^[11,28]。本研究中，高量生物质炭的施用使土壤胡敏酸芳化度增强，脂化度降低。这可能是由于生物质炭具有的高度芳香化结构所致。Haumaier和 Zech^[29]的研究表明，生物质炭和高芳香性的土壤胡敏酸具有相似的核磁共振波谱，这证实了在一定条件下生物质炭能转化成腐殖质碳。随着大量生物质炭的不断腐解，腐殖物质在微生物的作用下，重新组成形成胡敏酸的链状结构，通过聚合反应形成新的芳香程度高、复杂稳定的化合物^[30]。

普遍认为，烷基碳是相对稳定的有机碳成分，它来源于难以降解的植物生物聚合物和微生物代谢产物^[31]。烷氧碳主要来自碳水化合物或类似乙醇的物质，相比之下，烷氧碳相对容易代谢和利用^[32]。烷基碳/烷氧碳比表征有机碳的分解程度，本研究中低量生物质炭的施入提高了易被微生物代谢利用的碳的比例，降低了胡敏酸的稳定性^[33]。

3.3 施用生物质炭对土壤团聚体组成的影响

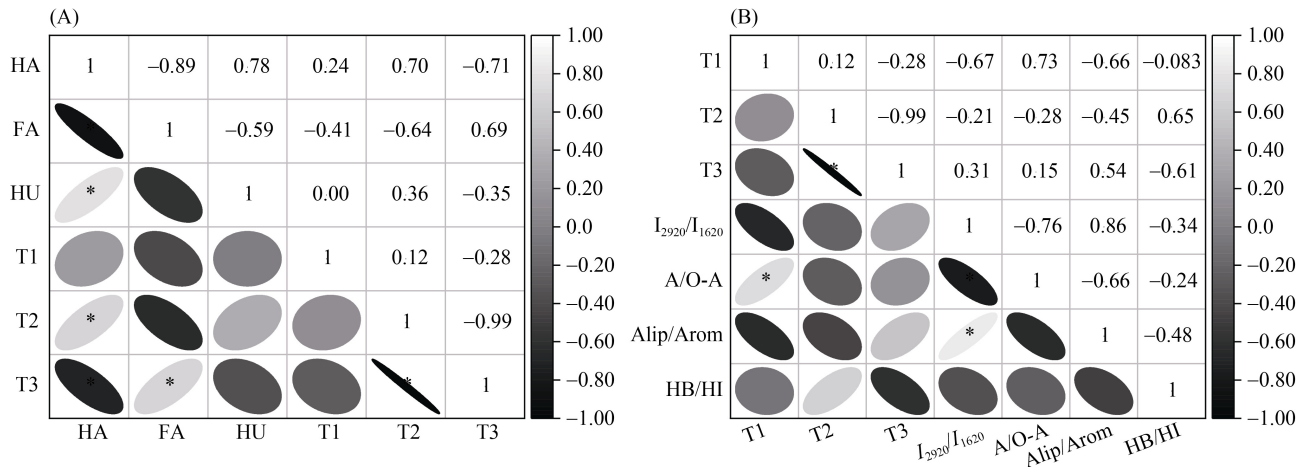
土壤团聚体是土壤结构的基本单元，而大团聚体

对土壤肥力提高有积极影响。有研究发现，生物质炭对土壤水稳性团聚体组成的影响因其原料、工艺、施入方式以及土壤条件而异。丁俊男等^[34]发现， <2.0 mm的各粒级团聚体含量随着生物质炭用量的增加有不同程度的减少。侯晓娜等^[35]发现，添加花生壳炭处理显著降低了1~2 mm和0.25~0.5 mm粒级团聚体含量。纪立东等^[36]将生物质炭基施，发现大团聚体的数量随着生物质炭用量的增加而增加。本研究结果与之一致，主要原因是生物质炭的施用向土壤中归还了大量的碳源物质，其本身含有大量的有机分子，有利于大团聚体的形成，同时生物质炭也能在团聚体的物理保护下长期固持在土壤中^[37]。其次，生物质炭的多孔结构有利于土壤生物的活动，产生的分泌物可以使土壤微团聚体胶黏在一起^[38]，也能促进腐殖质的形成，这些有机胶结物质对大团聚体的形成有积极作用。生物质炭的添加改善了土壤结构，有利于作物根系对养分的吸收，增强了土壤养分库容，从而提高了物质产量^[39]。

对于0.25~2 mm粒级水稳性团聚体，胡敏酸含量与其显著正相关，富里酸含量与其显著负相关；胡敏酸含量与 <0.25 mm团聚体显著负相关，富里酸含量与其显著正向相关(图4A)。说明不同的腐殖质组分对团聚体形成的作用不同，其中胡敏酸是影响土壤大团聚体形成的正向因素。烷基碳/烷氧碳比值与 >2 mm粒级团聚体呈显著正相关关系，烷基碳的相对富集有助于提高有机碳稳定性，由此说明大团聚体形成与施用生物质炭促进土壤有机碳的稳定性关系密切(图4B)。

4 结论

生物质炭添加可以增加黑土中胡敏酸的含量，促进 >0.25 mm大团聚体形成。低量生物质炭处理没有改变土壤中胡敏酸的分子结构，高量生物质炭处理增加了土壤中胡敏酸芳香族成分含量，增强了土壤胡敏酸的稳定性。施用生物质炭后，胡敏酸含量与大团聚体含量呈显著的正相关，说明胡敏酸是影响团聚体形成的主要因素。胡敏酸分子中烷基碳/烷氧碳比值与大团聚体(>2 mm)含量显著正相关，说明大团聚体利于有机碳的稳定性。总之，生物质炭的添加，改善了土壤腐殖质的组成，有效提高了大团聚体的比例，有利于团聚体对有机碳的物理保护，碳固存和稳定性增强，从而促进了土壤肥力提升和作物增产。



(图中 HA 表示胡敏酸, FA 表示富里酸, HU 表示胡敏素, A/O-A 表示烷基碳/烷氧碳; Alip/Arom 表示脂族碳/芳香碳; HB/Hi 表示疏水碳/亲水碳; T1、T2 和 T3 分别表示 >2、2~0.25 和 <0.25 mm 粒级团聚体含量; $n=9$; *表示在 $P<0.05$ 水平显著相关)

图 4 腐殖质与各粒级团聚体含量相关关系

Fig. 4 Correlations between humus components and aggregate content of each particle size

参考文献:

- [1] Li J M, Cao L R, Yuan Y, et al. Comparative study for microcystin-LR sorption onto biochars produced from various plant- and animal-wastes at different pyrolysis temperatures: Influencing mechanisms of biochar properties[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 794–803.
- [2] Yan S, Niu Z Y, Zhang A G, et al. Biochar application on paddy and purple soils in Southern China: Soil carbon and biotic activity[J]. *Royal Society Open Science*, 2019, 6(7): 181499.
- [3] Cui T T, Li Z H, Wang S J. Effects of *in situ* straw decomposition on composition of humus and structure of humic acid at different soil depths[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, 17(10): 2391–2399.
- [4] 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.
- [5] 李娜, 张一鹤, 韩晓增, 等. 长期不同植被覆盖对黑土团聚体内有机碳组分的影响[J]. *植物生态学报*, 2019, 43(7): 624–634.
- [6] 王维, 吴景贵, 李蕴慧, 等. 有机物料对不同作物根系土壤腐殖质组成和结构的影响[J]. *水土保持学报*, 2017, 31(2): 215–220.
- [7] 董雪, 王春燕, 黄丽, 等. 侵蚀红壤腐殖酸组分特点及其对水稳性团聚体的影响[J]. *土壤学报*, 2014, 51(1): 114–125.
- [8] 王旭东, 张一平. 土不同粒径团聚体中胡敏酸性结构研究[J]. *干旱地区农业研究*, 1997, 15(2): 69–72.
- [9] 陈晓东, 吴景贵, 李建明, 等. 有机物料施用下原生盐碱土胡敏酸结构特征[J]. *土壤学报*, 2020, 57(3): 702–709.
- [10] 朱青藤, 申连玉, 钱黎慧, 等. 有机物料对白土土壤胡敏酸结构特征的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2015, 21(2): 396–403.
- [11] 董珊珊, 窦森. 玉米秸秆不同还田方式对黑土有机碳组成和结构特征的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(2): 322–328.
- [12] 付琳琳, 蔺海红, 李恋卿, 等. 生物质炭对稻田土壤有机碳组分的持效影响[J]. *土壤通报*, 2013, 44(6): 1379–1384.
- [13] 李孟婵. 不同原料组合堆肥过程中碳转化特征及腐殖质含量与组分的变化规律研究[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2018.
- [14] 李凯, 窦森, 韩晓增, 等. 长期施肥对黑土团聚体中腐殖物质组成的影响[J]. *土壤学报*, 2010, 47(3): 579–583.
- [15] Kumada K, Sato O, Ohsumi Y, et al. Humus composition of mountain soils 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] Yeomans J C, Bremner J M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1988, 19(13): 1467–1476.
- [17] 郑延云, 张佳宝, 谭钧, 等. 不同来源腐殖质的化学组成与结构特征研究[J]. *土壤学报*, 2019, 56(2): 386–397.
- [18] 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.
- [19] 赵培平, 姜培坤, 孟赐福, 等. 中国亚热带 4 种林分类型凋落叶分解过程中 ^{13}C NMR 波谱特征[J]. *林业科学*, 2017, 53(6): 127–134.
- [20] Seddaiu G, Porcu G, Ledda L, et al. Soil organic matter content and composition as influenced by soil management in a semi-arid Mediterranean agro-silvo-pastoral system[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2013, 167: 1–11.
- [21] Zhou M, Wang C Y, Xie Z H, et al. Humic substances

- and distribution in Mollisols affected by six-year organic amendments[J]. *Agronomy Journal*, 2020, 112(6): 4723–4740.
- [22] 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.
- [23] 朱仁欢, 郑子成, 李廷轩, 等. 植茶年限对土壤水稳性团聚体腐殖质组分特征的影响[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(6): 1096–1104.
- [24] 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.
- [25] 赵婷婷, 刘蕾, 柳新伟, 等. 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.
- [26] 邵满娇, 窦森, 谢祖彬. 等碳量玉米秸秆及其腐解、炭化材料还田对黑土腐殖质的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(10): 2202–2209.
- [27] Gao X T, Tan W B, Zhao Y, et al. Diversity in the mechanisms of humin formation during composting with different materials[J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(7): 3653–3662.
- [28] Abiven S, Menasseri S, Chenu C. The effects of organic inputs over time on soil aggregate stability—A literature analysis[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41(1): 1–12.
- [29] Haumaier L, Zech W. Black carbon—Possible source of highly aromatic components of soil humic acids[J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23(3): 191–196.
- [30] 孙莹, 侯玮, 迟美静, 等. 氮肥与有机肥配施对设施土壤腐殖质组分的影响[J]. *土壤学报*, 2019, 56(4): 940–952.
- [31] 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.
- [32] Kögel-Knabner I. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2002, 34(2): 139–162.
- [33] 张久明, 刘亦丹, 张一雯, 等. 黑土长期不同施肥处理土壤 Hu 的光谱学特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(7): 2194–2199.
- [34] 丁俊男, 王慧, 李鑫, 等. 生物炭对东北大豆不同生育期根际黑土环境的影响[J]. *安徽农业科学*, 2021, 49(3): 170–175, 202.
- [35] 侯晓娜, 李慧, 朱刘兵, 等. 生物炭与秸秆添加对砂姜黑土团聚体组成和有机碳分布的影响[J]. *中国农业科学*, 2015, 48(4): 705–712.
- [36] 纪立东, 柳骁桐, 司海丽, 等. 生物炭对土壤理化性质和玉米生长的影响[J]. *干旱地区农业研究*, 2021, 39(5): 114–120.
- [37] 李有兵, 把余玲, 李硕, 等. 作物残体与其生物炭配施对土壤有机碳及其自身矿化率的提升[J]. *植物营养与肥料学报*, 2015, 21(4): 943–950.
- [38] 范围, 吴景贵, 李建明, 等. 秸秆均匀还田对东北地区黑钙土土壤理化性质及玉米产量的影响[J]. *土壤学报*, 2018, 55(4): 835–846.
- [39] 李娜, 龙静泓, 韩晓增, 等. 短期翻耕和有机物还田对东北暗棕壤物理性质和玉米产量的影响[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(12): 99–107.