

农业废弃物制备的生物质炭对红壤酸度和油菜产量的影响^①

李九玉¹, 赵安珍¹, 袁金华², 徐仁扣^{1*}

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 甘肃省农业科学院, 兰州 730070)

摘要: 利用自行研制的生物质炭化炉在田间条件下制备花生秸秆炭和油菜秸秆炭, 采集秸秆气化站产生的稻壳炭, 研究了这 3 种生物质炭对酸性土壤的改良效果和对油菜产量的影响。结果表明: 施用稻壳炭、花生秸秆炭和油菜秸秆炭均可提高土壤 pH, 降低土壤交换性酸含量, 效果随施用量的增加而增强。生物质炭对酸性土壤的改良效果主要决定于其本身的含碱量, 施用花生秸秆炭和油菜秸秆炭显著增加土壤交换性盐基阳离子、有效磷、有效阳离子交换量和盐基饱和度, 并提高油菜籽产量。田间条件下施用花生秸秆炭和油菜秸秆炭 3 年后土壤 pH 仍明显高于对照处理, 说明生物质炭对土壤酸度的改良具有持续性。因此, 花生秸秆炭和油菜秸秆炭是优良的酸性土壤改良剂。

关键词: 生物质炭; 改良; 酸性土壤; 油菜产量

中图分类号: S156.6

我国南方分布着大面积的酸性红壤, 土壤酸化和铝毒是限制该地区农业高产和生态环境安全的主要障碍因子, 因此, 研发廉价、易得、高效的酸性土壤改良剂是目前的研究热点。近年来的研究发现有机物质经热解产生的生物质炭均含有一定量的碱性物质, 可作为酸性土壤的改良剂^[1-4]。生物质炭中的碱性物质主要以碳酸盐和有机阴离子的形态存在, 而且由豆科作物秸秆制备的生物质炭的含碱量要高于非豆科作物的生物质炭^[5]。生物质炭的含碱量随着热解温度的升高而增加。生物质炭表面的有机阴离子, 如羧基、酚羟基、内酯基等, 也是生物质炭表面负电荷的主要来源, 是生物质炭具有很高阳离子交换量的主要原因^[5]。因此, 用生物质炭改良我国南方酸性红壤, 不仅可以中和土壤酸度, 而且还可以提高土壤的阳离子交换量, 从而提高该类土壤的保肥能力^[3-4,6]。

目前绝大部分研究采用马弗炉在室内控制氧气条件下制备生物质炭, 该方法虽然可以很好地控制实

验条件, 但每次得到的生物质炭量有限^[3-5,7], 无法满足田间条件的实际需求。为此本课题组研制了能满足田间小区实验的生物质炭制备装置(ZL 201002068383459.3), 并以油菜秸秆和花生秸秆为原料制备得到了 2 种生物质炭; 另外, 还采集了南京市江宁区某秸秆气化站产生的稻壳炭, 研究了上述方法制得的生物质炭对红壤酸度的改良作用及其田间条件下的应用效果。

1 材料与方法

1.1 土壤与生物质炭

选择安徽省郎溪县的旱地(119°8'E, 31°6'N)红壤用于本研究的室内培养实验和田间小区试验。采集 0~20 cm 的耕层土壤样品用于室内培养实验, 样品风干并过 2 mm 筛。该土壤发育于第四纪红黏土母质, 其主要矿物组成为高岭石、水云母、绿泥石、蛭石, 以及少量的三水铝石、赤铁矿和针铁矿。土壤的主要理化性质见表 1。

表 1 红壤的基本性质
Table 1 Basic properties of red soil

土壤	pH	有机质 (g/kg)	游离氧化 铁(g/kg)	游离氧化铝 (g/kg)	交换性阳离子 (mmol _c /kg)					CEC (cmol _c /kg)
					K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	
红壤	4.02	18.24	34.40	6.04	4.4	1.9	23.3	4.9	53.8	12.05

基金项目: 国家重点基础发展规划项目(2014CB441003, 2014CB441001)和国家自然科学基金面上项目(41271010)资助。

* 通讯作者(rkxu@issas.ac.cn)

作者简介: 李九玉(1979—), 女, 湖南郴州人, 博士, 副研究员, 主要从事土壤酸化及其调控、胶体界面化学研究。E-mail: jyli@issas.ac.cn

制备生物质炭所需的油菜秸秆和花生秸秆均为当地农民收获油菜和花生后收集的秸秆，将秸秆晒干、粉碎、装入自制的生物质炭化炉(ZL 201002068383459.3)

制备而得。稻壳炭采自南京市江宁区某秸秆气化站。3 种炭的主要性质如表 2 所示，测定方法参照 Yuan 等^[5]以及袁金华和徐仁扣^[8]。

表 2 3 种生物质炭的主要性质
Table 2 Major properties of biochars

主要性质	稻壳炭	油菜秸秆炭	花生秸秆炭
pH	9.35	10.15	10.43
含碱量(cmol/kg)	36.79	167.59	186.90
CEC(cmol _c /kg)	81.43	115.67	103.12
交换态阳离子(cmol _c /kg)			
Ca ²⁺	16.09	58.14	24.33
Mg ²⁺	2.59	11.21	5.61
K ⁺	8.42	16.45	15.28
盐基阳离子(cmol _c /kg)			
Ca ²⁺	22.51	183.87	107.79
Mg ²⁺	2.80	47.53	66.97
K ⁺	15.39	158.58	111.92
Na ⁺	2.37	35.11	4.63
总盐基	43.07	425.10	291.41
总 P(cmol/kg)	6.02	9.50	8.70
总 C(g/kg)	335.1	537.5	397.1
总 N(g/kg)	8.0	17.9	20.9
碳酸盐(cmol/kg)	33.0	69.6	91.5

1.2 研究方法

1.2.1 室内培养实验 培养实验共设置 7 个处理，土壤中生物质炭的加入量分别为 10 g/kg 和 20 g/kg，设一不加生物质炭的处理作为对照，具体为：对照、稻壳炭 10 g/kg、稻壳炭 20 g/kg、花生秸秆炭 10 g/kg、花生秸秆 20 g/kg、油菜秸秆炭 10 g/kg、油菜秸秆炭 20 g/kg。

称取 200 g 风干红壤(过 2 mm 筛)放入塑料杯中，按不同处理分别加入生物质炭并充分混匀。用去离子水将土壤含水量调节至土壤田间持水量的 70%，塑料杯用塑料保鲜膜封口，并在保鲜膜中间留一小孔，以便气体交换并减少水分损失。然后将烧杯置于 25℃ 的恒温培养箱中培养，每隔 3 天称重 1 次并补充水分，以保持土壤含水量恒定。每个处理重复 3 次。培养时间为 60 天，期间在第 2、7、14、24、36、48 和 60 天分别采集新鲜样品测定 pH。培养结束后将样品风干、磨细过 60 目(0.25 mm)筛。按 1:2.5 的土水比测定土壤 pH。土壤交换性酸用 1.0 mol/L 氯化钾溶液淋溶提取，碱滴定法测定；土壤交换性盐基离子用 1.0 mol/L 醋酸铵溶液提取，原子吸收光度法测定 Ca²⁺ 和 Mg²⁺，用火焰光度法测定 K⁺ 和 Na⁺；土壤有效磷用盐酸-氟化铵法提取，钼锑抗比色法测定^[9]。土壤有效盐离子交换量(ECEC)由交换性酸和交换性盐基的总和求得。

1.2.2 田间试验 2010 年 9 月在安徽郎溪选择一旱地土壤进行田间小区试验，根据当时各种生物质炭的总量，设置了以下 5 个处理：对照、3 375 kg/hm² 的稻壳炭、3 375 kg/hm² 的花生秸秆炭、7 500 kg/hm² 的花生秸秆炭、7 500 kg/hm² 的油菜秸秆炭。小区面积为 2 m×10 m，每处理重复 3 次，并于 10 月份种植油菜。2011 年 5 月收获并测定油菜产量，另外在 2011、2012 和 2013 年的每年 9 月采集土壤样品。具体做法为：用直径为 5 cm 的土钻在每个小区采集 10 个土壤混合得到一个小区的混合样，土样风干、磨细后测定土壤 pH。

1.3 统计分析

生物质炭的改良效果用 SPSS15.0 进行显著性统计分析。

2 结果与讨论

2.1 生物质炭对土壤 pH 和交换性酸的影响

图 1 的结果表明：添加生物质炭的第 2 天即可不同程度地增加红壤的 pH，而且在整个培养期间，土壤 pH 的变化幅度不大，表明添加生物质炭可以快速中和土壤酸度。表 3 的结果表明：培养实验结束时花生秸秆炭、油菜秸秆炭和加入量为 20 g/kg 的稻壳炭均显著增加了土壤的 pH($P<0.05$)，而 10 g/kg 加入量的稻壳炭对土壤 pH 的增加效果不显著。同

样加入量下,不同生物质炭增加土壤 pH 的大小顺序为:花生秸秆炭>油菜秸秆炭>稻壳炭,这与生物质炭本身的含碱量的大小顺序一致(表 2)。生物质炭加入土壤的碱量与土壤 pH 有很好的线性相关性(图 2),相关系数(R^2)达 0.960 6。这些结果均表明生物质炭主要通过本身的碱性物质中和土壤酸度,从而提高土壤 pH,这与 Yuan 等^[4-5,8]的报道一致。生物质炭中的碱性物质主要是碳酸盐和表面的有机阴离子。碳酸盐在酸性土壤中会发生溶解或水解反应,释放出 OH^- 而中和土壤酸度;生物质炭表面的有机阴离子通常为弱酸根,在酸性土壤的 pH 条件下,可以通过与 H^+ 缔合而降低土壤溶液中的 H^+ 数量。因此添加生物质炭能快速中和土壤的酸度。另外,生物质炭中的阳离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等可以与土壤表面的 H^+ 、 Al^{3+} 发生交换,这种盐效应作用可降低土壤的 pH^[10-11],因此添加生物质炭处理随着培养时间的延长, pH 有一定的下降趋势,特别在油菜秸

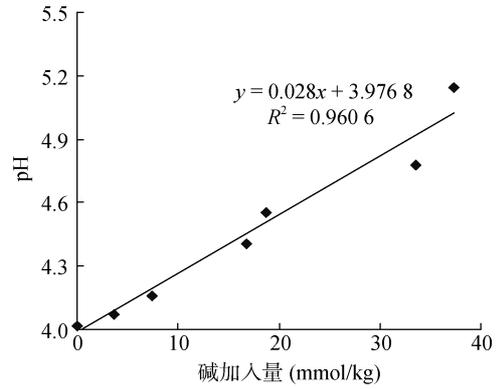
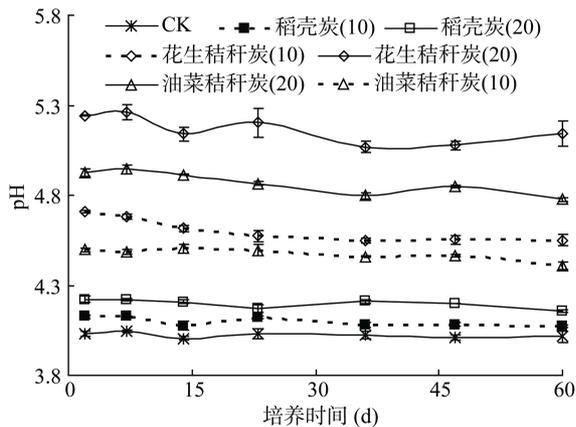


图 2 生物质炭的碱加入量与改良后土壤 pH 的关系
Fig. 2 Correlation between alkalinities added in biochars and soil pH after amelioration

秆炭和花生秸秆炭处理中,如加入量为 20 g/kg 油菜秸秆炭和花生秸秆炭处理中,第 60 天测定的土壤 pH 比第 2 天测定的土壤 pH 均下降了 0.16 单位。土壤溶液 pH 在培养过程中的变化决定于上述两种对立机制的相对贡献大小。因此,在培养过程中,土壤 pH 出现了小幅的波动(图 1)。生物质炭提高土壤 pH 的效果随加入量的增加而增强(图 1 和表 2)。

与生物质炭对土壤 pH 的影响基本一致,添加生物质炭均显著降低了红壤的交换性酸(包括交换性氢和交换性铝,其中绝大部分为交换性铝)的含量($P < 0.05$)(表 3)。随着土壤 pH 的增加,交换性铝会发生水解转化为非交换性的聚合态铝或铝的氢氧化物沉淀。生物质炭表面丰富的有机官能团,还可以与铝形成稳定的配合物或螯合物,使交换态铝转化成活性较低的有机结合态铝。同样加入量下,不同生物质炭降低土壤交换性酸能力的大小顺序为:花生秸秆炭~油菜秸秆炭>稻壳炭。生物质炭对交换性酸的降低幅度随着加入量的增加而增强。



(图例中的 10 和 20 分别代表生物质炭加入量为 10 g/kg 和 20 g/kg,下同)
图 1 室内培养过程中不同生物质炭对红壤 pH 的影响
Fig. 1 Effects of different biochars on pH dynamics of red soil during incubation

表 3 培养实验结束时生物质炭对土壤 pH、交换性盐基离子、交换性酸、有效阳离子交换量(ECEC)和盐基饱和度的影响
Table 3 Effects of different biochars on pH, exchangeable base cations, exchangeable acidity, effective cation exchange capacity, and base saturation in red soil at the end of incubation

处理	pH	交换性盐基离子(mmol _e /kg)					交换性酸(mmol _e /kg)	ECEC(mmol _e /kg)	盐基饱和度(%)
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	总盐基			
对照	4.02 f	23.26 d	4.09 f	4.41 g	1.93 c	33.69 f	54.27 a	87.96 d	38 f
稻壳炭 10 g/kg	4.07 f	24.96 d	4.16 f	5.31 f	1.71 c	36.14 f	51.49 b	87.64 d	41 e
稻壳炭 20 g/kg	4.16 e	25.38 d	4.86 e	6.95 e	2.90 c	40.09 e	46.10 c	86.18 d	46 d
花生秸秆炭 10 g/kg	4.55 c	33.10 c	10.53 c	15.99 d	2.04 c	61.66 d	28.52 d	90.18 c	68 c
花生秸秆炭 20 g/kg	5.14 a	52.19 a	16.76 a	25.85 b	2.04 c	96.83 b	5.40 g	102.24 b	95 a
油菜秸秆炭 10 g/kg	4.41 d	44.37 b	9.63 d	19.33 c	4.52 b	77.84 c	26.67 e	104.52 b	74 b
油菜秸秆炭 20 g/kg	4.78 b	54.36 a	12.78 b	32.13 a	6.14 a	105.42 a	8.02 f	113.44 a	93 a

注:同列不同小写字母表示处理间的差异在 $P < 0.05$ 水平显著。

2.2 生物质炭对土壤交换性盐基的影响

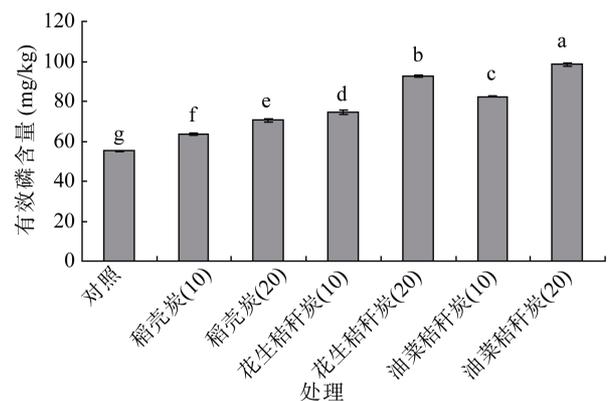
由于农作物秸秆和稻壳中均含有大量的盐基离子,由这些材料制备成生物质炭后,盐基离子的浓度均会进一步富集。因此,与有机物质相比,生物质炭中的盐基离子的浓度会更高,而且这些离子呈可溶态、交换态、以及矿物结合态存在。添加生物质炭到红壤中后,这些盐基离子可与土壤表面交换位上的 H^+ 、 Al^{3+} 发生交换反应,从而增加土壤的交换性盐基含量(表 3)。添加油菜秸秆炭、花生秸秆炭和稻壳炭均显著增加了土壤的交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 K^+ 的含量($P<0.05$),加入量为 10 g/kg 的稻壳炭除外。而且油菜秸秆炭还显著增加了土壤的交换性 Na^+ 的含量($P<0.05$)。计算发现,不同生物质炭对土壤交换性盐基阳离子的增幅量要大于生物质炭中以交换态盐基离子的加入量,如 20 g/kg 的油菜秸秆炭中以交换性 Ca^{2+} 加入红壤的 Ca^{2+} 为 11.6 mmol/kg 土,而该加入量下红壤交换性 Ca^{2+} 的增加量 31.1 mmol/kg 土,这表明不但生物质炭中的可溶态、交换性盐基离子均参与了土壤表面的交换反应,一些碳酸盐等难溶性的盐基离子通过溶解作用也参与了土壤表面的交换反应,因此生物质炭对土壤交换性盐基阳离子增幅的作用大小主要与生物质炭中总盐基阳离子的浓度大小顺序一致。如油菜秸秆炭中 Ca 的总量最高,因此油菜秸秆炭对红壤交换性 Ca^{2+} 的增幅最大,花生秸秆炭中 Mg 的总量最高,因此花生秸秆炭对红壤交换性 Mg^{2+} 的增加幅度也最大。最终,3 种生物质炭增加土壤交换性盐基阳离子总量的大小顺序为:油菜秸秆炭>花生秸秆炭>稻壳草炭,这也与这些炭中总盐基阳离子的大小顺序一致,表明生物质炭增加土壤交换性盐基离子的能力主要决定于其本身盐基离子的总量。

另外,由于生物质炭表面丰富的有机官能团,因此生物质炭的阳离子交换量通常较高(表 2),当向红壤和砖红壤等阳离子交换量低的土壤中添加生物质炭时,土壤的阳离子交换量显著增加^[3,4,6]。另一方面,添加生物质炭提高红壤的 pH,增加可变负电荷或降低可变正电荷,从而增加有效的负电荷密度;提高红壤土壤溶液的离子强度也增加土壤有效的负电荷密度^[10-11]。本实验中,添加花生秸秆炭和油菜秸秆炭均显著地增加了红壤的有效阳离子交换量(ECEC) ($P<0.05$)(表 3),表明这两种炭显著增加了土壤的有效负电荷量。由于生物质炭可显著增加土壤的交换性盐基阳离子的含量,同时降低土壤的交换性酸量,因此添加生物质炭可显著增加红壤的盐基饱和度($P<0.05$),添加 20 g/kg 的稻壳炭、花生秸秆炭和油菜秸

秆炭使红壤的盐基饱和度分别增加了 8%、57% 和 55%。

2.3 生物质炭对土壤有效磷的影响

磷是植物必须的三大元素之一,在农作物秸秆和稻壳中均含有丰富的磷素。在制备生物质炭的过程中,磷素也会进一步富集,因此稻壳炭、油菜秸秆炭和花生秸秆炭中磷的含量也较高(表 2)。添加生物质炭也显著增加了红壤中有效磷的含量($P<0.05$)。同一加入量下,不同生物质炭增加红壤有效态磷的大小顺序为:油菜秸秆炭>花生秸秆炭>稻壳炭,这与生物质炭本身含磷量的大小顺序一致。而且随着加入量的增加,生物质炭提高红壤有效磷的效果越显著。由于红壤中含有大量的铁铝氧化物,而且 pH 较低,因此施用的磷肥很容易被土壤固定。添加生物质炭不仅可以带入大量的磷素,而且其表面的有机阴离子可以与磷竞争土壤表面吸附位,因此不仅可减少磷的固定,还可促进固定态磷转化成有效磷,从而增加土壤有效磷的含量。



(柱图上方不同小写字母表示处理间差异在 $P<0.05$ 水平显著, 下图同)

图 3 添加生物质炭对土壤有效磷的影响

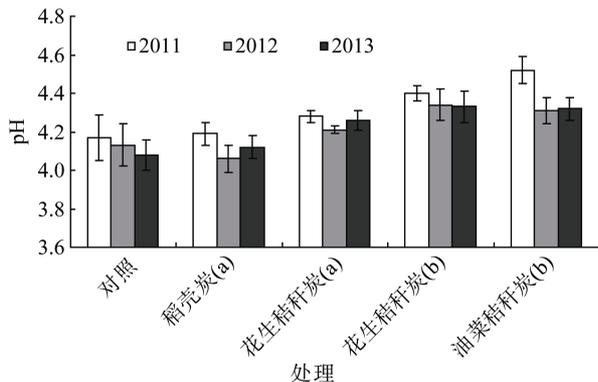
Fig. 3 Effects of different biochars on soil available phosphorus

2.4 生物质炭对田间试验土壤 pH 和油菜产量的影响

为了验证生物质炭在实际田间条件下对土壤酸度的改良效果,进一步布置了田间小区试验。结果表明(图 4):添加油菜秸秆炭、花生秸秆炭和稻壳炭 1 年后均可增加土壤的 pH,其中油菜秸秆炭和花生秸秆炭的效果较明显,这与室内实验的结果基本一致。与对照相比,油菜秸秆炭显著增加了土壤的 pH($P<0.05$)。在接下来的第 2 年和第 3 年内,虽然田间生物质炭处理的土壤 pH 有降低趋势,但与对照相比油菜秸秆炭和花生秸秆炭增加土壤 pH 的效果仍较明显,施用 3 年后仍提高红壤 pH 0.24 单位,表明

一次施用大量生物质炭可以较长期起到对土壤酸度的改良效果。虽然生物质炭的含碱量不如无机改良剂,如石灰类,改良效果也相对较弱,但生物质炭作为改良剂加入到土壤后,不但可以中和土壤酸度,而且还可以改善土壤的物理性质,增加土壤的保水保肥能力。因此生物质炭作为酸性土壤改良剂,其对酸性土壤质量的改良作用还应作多方面的评价。

另外,施用生物质炭也明显增加了油菜的产量(图 5),其中油菜秸秆炭和花生秸秆炭对油菜产量的增加作用达到了显著水平($P < 0.05$),7 500 kg/hm²的油菜秸秆炭和花生秸秆炭使油菜产量分别增加了 90.9% 和 67.4%。同一加入量下,油菜秸秆炭的增产效果最明显,其次为花生秸秆炭,稻壳炭的效果最小,这与 3 种生物质炭对土壤酸度的改良效果基本一致,表明施用生物质炭可通过改良土壤酸度,而增加油菜产量。



(a: 加入量为 3 375 kg/hm²; b: 加入量为 7500 kg/hm², 下同)

图 4 田间施用生物质炭对红壤后 3 年 pH 的影响

Fig. 4 Effects of different biochars on soil pH in the later 3 years after biochar application in field plot experiment

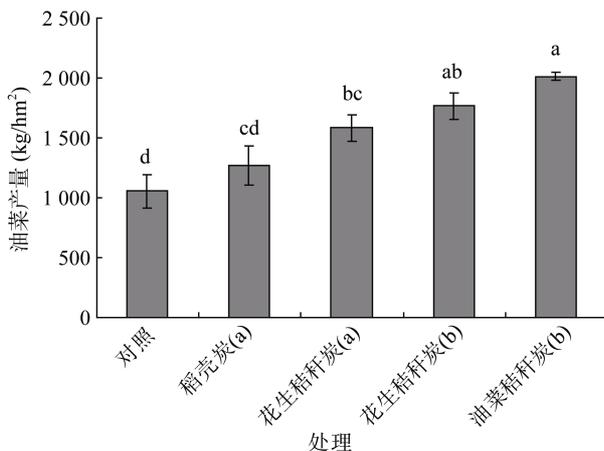


图 5 田间施用生物质炭对油菜产量的影响

Fig. 5 Effects of different biochars on canola yield in field plot experiment

3 结论

稻壳炭、花生秸秆炭和油菜秸秆炭作为酸性土壤改良剂施入红壤中,均可提高土壤 pH,降低土壤的交换性酸量,其改良效果主要决定于生物质炭本身所含碱量。同时施用生物质炭还可增加土壤的交换性 Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺ 和有效磷含量,生物质炭增加红壤中这些养分离子的能力主要决定于生物质炭中养分元素的含量。花生秸秆炭和油菜秸秆炭可显著增加土壤的有效阳离子交换量和盐基饱和度。田间条件下施用花生秸秆炭和油菜秸秆炭 3 年后红壤的 pH 仍明显高于对照处理,说明生物质炭对红壤酸度的改良效果具有持续性。施用花生秸秆炭和油菜秸秆炭显著提高油菜籽产量。因此,花生秸秆炭和油菜秸秆炭是优良的酸性土壤改良剂。

参考文献:

- [1] Yuan JH, Xu RK, Wang N, Li JY. Amendment of acid soils with crop residues and biochars[J]. *Pedosphere*, 2011, 21: 302–308
- [2] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭对酸性土壤改良作用的研究进展[J]. *土壤*, 2012, 44 (4): 541–547
- [3] Yuan JH, Xu RK. Effects of biochars generated from crop residues on chemical properties of acid soils from tropical and subtropical China[J]. *Soil Research*, 2012, 50, 570–578
- [4] Yuan JH, Xu RK. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol[J]. *Soil Use Management*, 2011, 27: 110–115
- [5] Yuan JH, Xu RK, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 3 488–3 497
- [6] Xu RK, Zhao AZ, Yuan JH, Jiang J. pH buffering capacity of acid soils from tropical and subtropical regions of China as influenced by incorporation of crop straw biochars[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12: 494–502
- [7] Chun, Y, Sheng, GY, Chiou, CT, Xing, BS. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 4 649–4 655
- [8] 袁金华, 徐仁扣. 稻壳制备的生物质炭对红壤和黄棕壤酸度的改良效果[J]. *生态与农村环境学报*, 2010, 26(5): 472–476
- [9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [10] 李九玉, 王宁, 徐仁扣. 工业副产品对红壤酸度改良的研究[J]. *土壤*, 2009, 41(6): 932–939
- [11] Li JY, Wang N, Xu RK, Tiwar D. Potential of industrial byproducts in ameliorating acidity and aluminum toxicity of soils under tea plantation[J]. *Pedosphere*, 2010, 20: 645–654

Amelioration Effects of Crop Residue-derived Biochars on Soil Acidity and Canola Yield in Red Soil

LI Jiu-yu¹, ZHAO An-zhen¹, YUAN Jin-hua², XU Ren-kou^{1*}

(1 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China*; 2 *Academy of Agricultural Sciences of Gansu Province, Lanzhou 730070, China*)

Abstract: Peanut straw and canola straw biochars produced with self-made biomass carbonization furnace and rice hull biochar collected from a gas gasification station were used to investigate amelioration effects of crop residue-derived biochars on soil acidity and canola yield in red soil. Results indicated that the application of all the three materials effectively increased soil pH and decreased soil exchangeable acidity. The amelioration effects of the biochars were primarily dependent on their alkalinity. Application of peanut straw and canola straw biochars significantly increased soil exchangeable base cations, available phosphorus, effective cation exchange capacity and base saturation, and thus increased the canola yield under field conditions. Soil pH for the treatments with peanut straw and canola straw biochars applied still higher than that for the control after 3 years of the soil amended with the biochars, suggesting that the ameliorating effect of the biochars on red soil is lasting. The amelioration effect on soil acidity and fertility in the red soil intensified with the application rates. Thus, peanut straw and canola straw biochars are good amendments for acid red soils.

Key words: Biochar; Amelioration; Acid soil; Canola yield