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.
SHAO Man-jiao, DOU Sen, XIE Zu-bin. Effects of corn straw and its humified and carbonized materials applying to the black soil with an equal mass of carbon on soil humus[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(10): 2202-2209.

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

邵满娇[1,2], 窦　森[1,2*], 谢祖彬[3]

(1.吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118; 2.吉林省商品粮基地土壤资源可持续利用重点实验室, 长春 130118; 3.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)

摘　要:本文通过在高型塑料桶施加等碳量的玉米秸秆、腐熟秸秆和生物质炭的盆栽试验,以不施加有机物料作对照,研究不同还田材料对土壤腐殖质组成和胡敏酸结构性质的影响,为施用不同秸秆产品提供科学支持。试验共设4个处理,分别是不施加有机物料的对照(CK)、施加玉米秸秆(CS)、施加腐熟玉米秸秆(HCS)和施加玉米秸秆生物质炭(Bc),每个处理3次重复。结果表明:3种有机物料处理有利于增加土壤有机碳含量,改善腐殖质组成。Bc、HCS和CS处理SOC分别增加了18.20%、17.36%和1.45%,Bc和HCS处理差异显著;水溶性物质(WSS)含碳量分别增加36.36%、36.36%和18.18%,差异显著;胡敏素(HM)含碳量分别增加28.91%、24.69%和1.25%,Bc和HCS处理差异显著;胡敏酸(HA)含碳量分别增加21.64%、19.65%、8.46%,差异显著;富里酸(FA)含碳量显著减少;PQ值显著增加,从CK的62.86%分别增加到74.16%、69.86%和67.47%。不同材料对HA分子结构的影响不同,CS和HCS 2种秸秆处理的HA分子H/C和2920/1620比值增大(分别从1.056增加到1.075和1.107;从0.262增加到0.333和0.380),高温/中温放热比和失重比显著降低(分别从1.95降低到1.75和1.57;从1.56降低到1.50和1.41),说明施加玉米秸秆和腐熟秸秆使得HA分子缩合度和芳香性下降,脂族性增强,有利于HA分子向简单化方向发展;而Bc与秸秆处理相反,HA分子H/C和2920/1620比值减小(分别从1.056减少到1.025;从0.262减少到0.223),高温/中温放热比和失重比增加(分别从1.95增加到2.19;从1.56增加到1.65),说明施加生物质炭使得HA分子脂族与芳香碳比例下降,缩合度和芳香性增强,更有利于HA分子的稳定。秸秆和腐熟秸秆还田有利于增强HA的活性,而生物质炭还田更有利于土壤有机碳的固定。

关键词:玉米秸秆;腐熟秸秆;生物质炭;腐殖质组成;胡敏酸结构

中图分类号:S153.6　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1672-2043(2018)10-2202-08　　doi:10.11654/jaes.2018-0123

Effects of corn straw and its humified and carbonized materials applying to the black soil with an equal mass of carbon on soil humus

SHAO Man-jiao[1,2], DOU Sen[1,2*], XIE Zu-bin[3]

(1.College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2.Key Laboratory of Sustainable Utilization of Soil Resources in the Commodity Grain Bases in Jilin Province, Changchun 130118, China; 3.State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: In this study, pot experimentation was conducted to investigate the differences in carbon sequestration on humus composition and humic acid(HA) structure under applications of three different forms of corn straw(original, humified, and carbonized) to black soil with an

收稿日期:2018-01-22　　**录用日期**:2018-04-11

作者简介:邵满娇(1993—),女,吉林松原人,硕士研究生,从事土壤化学研究。E-mail:18946627323@163.com

***通信作者**:窦　森　E-mail:dousen1959@126.com

基金项目:国家科技重大专项项目(2016YFD0200304);国家自然科学基金项目(41571231);吉林省高等学校秸秆综合利用高端科技创新平台项目[吉高平台字(2014) C-1]

Project supported: The National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China(2016YFD0200304); The National Natural Science Foundation of China(41571231); The Jilin Provincial Straw Platform for Comprehensive Utilization, China[(2014) C-1]

equal mass of carbon. The four treatments were non-organic material amendment as control (CK), corn straw (CS), humified corn straw (HCS), and biochar (Bc). Each treatment material was fully mixed with the soil in triplicate. The following results were found. The Bc, HCS, and CS treatments increased the SOC contents by 18.20%, 17.36%, and 1.45%, respectively; the water soluble substance (WSS) contents had significant increases of 36.36%, 36.36%, and 18.18%, respectively, and the humin (HM) contents increased by 28.91%, 24.69%, and 1.25%, respectively. In addition, the HA contents with the Bc, HCS, and CS treatments significantly increased by 21.64%, 19.65%, and 8.46%, respectively. In contrast, the FA contents significantly decreased for all treatments, compared with that of the CK. The values of PQ were 62.86%, 67.47%, 69.86%, and 74.16% for CK, CS, HCS, and Bc, respectively. Great difference was observed in the HA molecular structure with the addition of different materials. The ratio of H/C and 2920/1620 of CS and HCS treatment increased, and the exothermic heat ratio of high temperature/moderate temperature and weight loss significantly decreased. These results indicated that corn straw and humified corn straw applications to the soil facilitated the simplification of the soil humic structure by decreasing the HA condensation, aromaticity, hydrophobicity, while simultaneously increasing the HA molecular aliphaticity. In contrast, the ratio of H/C and 2920/1620 of Bc treatment decreased, and the exothermic heat ratio of high temperature/moderate temperature and weight loss significantly increased. These results indicated that biochar application to the soil was helpful in promoting HA molecular condensation and aromaticity and the soil HA molecular tends to be complicated and stable. These results suggested that the CS and HCS treatments had the highest HA activities, whereas Bc treatment was beneficial to increase soil organic carbon.

Keywords: corn straw; humified corn straw; biochar; humus composition; humic acid structure

我国农作物秸秆产量巨大,是世界上秸秆资源总量最丰富的国家之一[1],并且秸秆种类繁多,其中秸秆数量以水稻、小麦和玉米最多,作物秸秆中含有大量的氮、磷、钾等养分,三大作物秸秆氮、磷、钾养分数量分别占到总量的68.8%、74.0%、73.9%,总养分占到总量的72.3%[2]。但是秸秆利用率不足,大量秸秆被焚烧或闲置。因此,农作物秸秆的利用和秸秆焚烧问题受到了国内学者的广泛关注[3-5]。秸秆还田可以有效解决秸秆利用问题,同时改善土壤性质[6]。

秸秆中含有大量的新鲜有机物料,在归还农田以后,经过腐解会转化成有机质和速效养分。研究表明,微生物是土壤有机质分解和转化的主要驱动力[7],秸秆还田可以刺激微生物增殖,提高土壤有机碳含量[8-9],同时可以提高土壤有效含水量、孔隙度和土壤团聚体稳定性[10],降低土壤容重,改善土壤理化性质,提高作物产量[11]。朱青藤等[12]研究结果表明,施有机肥和秸秆还田处理的土壤胡敏酸(HA)的脂族性增强,芳香度下降。

玉米秸秆在堆腐过程中,木质素以及一些分解的中间产物在微生物和酶的作用下合成了胡敏酸和富里酸,有利于土壤有机质的增加。研究表明,施用堆肥可以提高土壤有机质、氮、磷、钾含量及土壤含水量[13],降低土壤容重[14],提高土壤肥力和作物产量[15]。

玉米秸秆生物质炭是玉米秸秆在高温无氧或少氧条件下热裂解而成的。生物质炭作为土壤改良剂不仅可以显著增加土壤有机碳含量和pH值[16]、提高土壤质量、减少养分浸出[17]、提高土壤肥力[18]、促进作物生长、提高产量[19],而且有很好的固碳作用,减少温室气体排放[20-21],在农田施用生物质炭作为一种有效的碳封存技术更是得到了广泛应用。

虽然国内外学者对玉米秸秆直接还田、腐熟秸秆还田和生物质炭还田都做了大量试验,但是具体哪一种还田方式对改善土壤性质的效果更好,还没有在同一试验、同等条件下进行对比研究。因此,本文通过盆栽试验,将等碳量的玉米秸秆、腐熟秸秆和玉米秸秆生物质炭施入盆栽土壤中,研究其对土壤腐殖质组成和胡敏酸结构的影响。以期为提高土壤固碳能力,解决秸秆利用问题提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

本试验所用土壤于2016年5月采自吉林农业大学玉米试验田(43°49′5″N,125°24′8″E),采样深度为0~20 cm,土壤类型为半湿温半淋溶土亚纲黑土类,相当于美国系统分类的粘淀湿润软土(Argiudolls)。该土壤基本性质如下:有机质含量为26.43 g·kg^{-1}、全氮含量为1.42 g·kg^{-1}、全磷含量为0.51 g·kg^{-1}、碱解氮79.84 mg·kg^{-1}、有效磷含量为24.12 mg·kg^{-1}、速效钾88.73 mg·kg^{-1}、pH为6.72、C/N为10.8。

供试玉米秸秆(Corn Straw,CS)来自吉林农业大学试验田,经60 ℃烘干后粉碎过100目筛备用。

供试腐熟秸秆(Humified Corn Straw,HCS)2016年由吉林省农科院公主岭肥料厂提供,将样品经60 ℃烘干后,粉碎过100目筛备用。

供试玉米秸秆生物质炭(Biochar,Bc)2016年由长春市万合木炭开发有限公司在450 ℃高温无氧条件下制备而成。在生产生物炭之前,先将准备好的玉米秸秆放入80 ℃的烘箱内烘12 h,以减少其水分含量,之后再放入高温炭化炉内,抽到真空无氧条件后充入高纯氮气3次(氮气流量控制在230~260 L·h^{-1}之间),接着将高温炭化炉温度缓慢升温至450 ℃,对玉米秸秆进行高温煅烧持续12 h后,即得到生物质炭。待其自然冷却降温后,取出研磨过0.15 mm筛备用。

供试玉米秸秆、腐熟秸秆和玉米秸秆生物质炭的原材料均是来自吉林省中部典型黑土区的玉米秸秆,差别不大,其微小差异要远远小于腐解和炭化之后的差异。供试玉米秸秆、腐熟秸秆和玉米秸秆生物质炭的基本性质见表1。

表1 供试材料的基本性质

Table 1 Basic properties of the materials in the experiment

材料 Materials	C/g·kg^{-1}	N/g·kg^{-1}	H/g·kg^{-1}	C/N	H/C
CS	437.6	5.72	81.9	76.50	2.25
HCS	178.2	10.30	29.8	17.30	2.01
Bc	545.5	2.59	24.4	210.6	0.54

注:C/N为质量比,H/C为摩尔比。

Note: C/N represents the mass ratio, H/C represents atomic ratio.

1.2 试验设计

选用高型PE塑料桶进行盆栽试验,桶底直径为28 cm,桶口直径39 cm,桶高44 cm。试验共设4个处理,分别是不施加有机物料的对照(CK)、施加玉米秸秆(CS)、施加腐熟玉米秸秆(HCS)和施加玉米秸秆生物质炭(Bc)。每个处理3次重复,共12桶。玉米秸秆施用量按年产量12 000 kg·hm^{-2}全量还田进行计算,每桶施用267 g,相当于每公斤土施入5.33 g玉米秸秆,相当于每桶116.8 g碳量。腐熟秸秆和生物质炭施用量按等碳量每桶116.8 g计算,腐熟秸秆每桶施用656 g,相当于每公斤土施用13.12 g腐熟秸秆;生物质炭每桶施用214 g,相当于每公斤土施用4.28 g生物质炭。分别于2016年5月和2017年5月施加有机物料,将黑土过2 cm筛以除去石块等杂质,每桶装25 kg土,将有机物料与土混匀后装桶,由于HCS的C/N比已接近20∶1,固未作调整,而CS和Bc处理用尿素调秸秆C/N为20∶1。种植玉米种子3粒,品种为翔玉998(吉林省鸿翔农业集团鸿翔种业有限公司)。每桶施尿素18.71 g,磷酸二铵22.00 g,氯化钾8.20 g,盆栽露天放置,出苗后选取长势较好的保留。于2017年10月1日采集0~20 cm土层土壤,选取三点取样,取出后混匀,进行分析化验。

1.3 分析方法

1.3.1 腐殖质组成的测定

采用腐殖质组成修改法[22-23],对土壤样品进行腐殖质定量分组,提取水溶性物质(WSS)、腐殖物质(HE)、富里酸(FA)、胡敏酸(HA)和胡敏素(HM)。WSS、HE、HA含碳量采用重铬酸钾氧化法测定,FA含碳量采用差减法得到,即FA含碳量=HE含碳量-HA含碳量。PQ值=HA含碳量/HE含碳量。

1.3.2 HA样品的提取与纯化

采用IHSS国际腐殖质协会推荐的方法[24],对土壤HA进行定性分离,称取过2 mm筛风干土样100 g,按土水比1∶10加入0.1 mol·L^{-1}的HCl,低速离心后弃掉上清液。在氮气条件下加0.1 mol·L^{-1} NaOH调至土水比1∶10,用1 mol·L^{-1} NaOH调至pH=13~14提取HE溶液,用6 mol·L^{-1}的HCl将HE酸化(pH=1.0),沉淀用0.1 mol·L^{-1}的KOH溶解,之后用适量1 mol·L^{-1}的KOH调节pH=13~14,溶液高速离心,保留上清液。用6 mol·L^{-1}的HCl调节上清液pH=1.0,放置12~16 h后高速离心,弃掉上清液。用30 mL的HCl(0.1 mol·L^{-1})+HF(0.3 mol·L^{-1})浸泡HA,室温下振荡过夜后高速离心,弃掉上清液。电渗析除去氯离子,最后再用旋转蒸发、冻干去其水分后即得提纯好的胡敏酸样品。

1.3.3 HA的结构表征方法

元素组成测定:

称取1~1.5 mg HA样品,应用Vario-EL-III(Hanau,Germany)元素分析仪进行C、H、N质量分数测定,O+S质量分数用差减法计算,即:(O+S)%=100%-(C%+H%+N%)。

红外光谱分析:

采用KBr压片法,在美国Nicolet-AV360红外光谱仪上测定,波数范围为4000~400 cm^{-1},通过OMNIC软件对红外谱图进行特征峰选取,并采用半定量分析方法对不同波数的特征吸收峰进行峰面积计算,用某一峰面积占各峰总面积的百分比表示其峰强度,并采用Origin将红外光谱进行叠图。

差热和热重分析及灰分测定:

HA差热和热重分析应用德国耐驰热重同步分析仪(德国NETZSCH STA 2500 Regulus),称取3~10 mg HA样品,设置温度范围在35~750 ℃,升温速率15 ℃·min^{-1},在空气作为保护气的条件下,把样品放入Al_2O_3坩埚内进行测定。用仪器自带的Proteus Thermal

Analysis软件分析各样品的差热和热重曲线,测量峰面积,计算反应热,进行半定量分析,并采用Origin软件进行叠图。同时,利用热失重计算HA样品的灰分含量。

1.4 统计分析

采用Microsoft Office Excel 2007软件进行数据分析处理,采用SPSS Statistics17.0进行统计分析和差异显著性检验(P<0.05)。

2 结果与分析

2.1 土壤有机碳含量及腐殖质组成

玉米秸秆及其腐解、炭化材料对土壤腐殖质各组分有机碳含量的影响如表2所示。各处理土壤总有机碳含量表现为:Bc>HCS>CS>CK,与CK相比,Bc、HCS和CS处理下土壤总有机碳(SOC)分别增加了18.20%、17.36%和1.45%;WSS含碳量分别增加36.36%、36.36%、18.18%;HM含碳量分别增加28.91%、24.69%、1.25%;HA含碳量分别增加21.64%、19.65%、8.46%;FA含量显著减少。

PQ值是HA在可提取腐殖物质中所占的比例,是反映土壤有机质腐殖化程度的重要指标。从表2可以看出,Bc、HCS和CS 3种处理的土壤PQ值显著增加,从CK的62.86%分别增加到74.16%、69.86%和67.47%。说明Bc、HCS和CS 3种处理有利于增加土壤有机质腐殖化程度,其中Bc处理最显著。

2.2 HA元素组成分析

腐殖物质主要由C、H、O、N、S等元素组成,土壤HA元素组成见表3。与CK相比,Bc、HCS和CS 3种处理土壤HA的C和H元素含量均增加,C含量分别增加24.7、18.8 g·kg^{-1}和14.2 g·kg^{-1};H含量分别增加0.76、3.93 g·kg^{-1}和2.09 g·kg^{-1};O+S含量和(O+S)/C比均减少。CS和HCS处理N含量分别增加0.50 g·kg^{-1}和1.24 g·kg^{-1},H/C比显著增大;Bc处理N含量减少0.47 g·kg^{-1},H/C比显著减小。一般认为O/C与HA氧化度呈正相关,H/C比与缩合度呈反相关。因此Bc、HCS和CS 3种处理土壤HA氧化度下降,大小表现为CK>CS>HCS>Bc。H/C大小表现为HCS>CS>CK>Bc,说明CS和HCS处理HA缩合度下降,而Bc处理HA缩合度增强。

2.3 HA红外光谱分析

使用红外光谱测定HA结构,可以反映HA官能团组成等特点。HA的红外光谱(IR)如图1所示。HA的主要特征峰出现在2920、2850、1720、1620、1400 cm^{-1}和1050 cm^{-1}处。2920 cm^{-1}代表不对称脂族C-H伸缩振动,2850 cm^{-1}代表-CH_2-对称脂族C-H伸缩振动,1720 cm^{-1}代表羧基的C=O伸缩振动,1620

表2 施加玉米秸秆及其腐解、炭化材料对土壤腐殖质各组分含碳量的影响

Table 2 Effects of applied corn straw and its humified and carbonized materials on SOC and TOC of every component of soil humic substance

处理Treatment	SOC/g·kg^{-1}	WSS/g·kg^{-1}	HM/g·kg^{-1}	HA/g·kg^{-1}	FA/g·kg^{-1}	PQ/%
CK	17.91±0.90b	0.11±0.01c	10.41±0.79b	4.02±0.13c	2.37±0.05a	62.86±1.15c
CS	18.17±0.70b	0.13±0.02b	10.54±0.61b	4.36±0.17b	2.10±0.10b	67.47±1.92b
HCS	21.02±0.59a	0.15±0.01a	12.98±0. 60a	4.81±0.13a	2.08±0.15c	69.86±2.03b
Bc	21.17±0.25a	0.15±0.01a	13.42±0.31a	4.89±0.11a	1.71±0.19c	74.16±2.52a

注:CK为未施用秸秆,CS为施用玉米秸秆,HCS为施用腐熟秸秆,Bc为施用生物质炭。小写字母不同代表不同处理间各组分含量差异显著(P<0.05)。下同。

Note: CK represents no-corn straw incorporated, CS represents corn straw incorporation, HCS represents humified corn straw incorporation, Bc represents biochar incorporation. The different lower-case letters mean significant difference among different treatments at P<0.05 level. The same below.

表3 施加玉米秸秆及其腐解、炭化材料对土壤HA的元素组成的影响(无水无灰基)

Table 3 Effects of applied corn straw and its humified and carbonized materials on elemental composition of HA(moisture and ash free basis)

处理Treatment	灰分Ash/%	C/g·kg^{-1}	N/g·kg^{-1}	H/g·kg^{-1}	O+S/g·kg^{-1}	C/N	(O+S)/C	H/C
CK	1.041±0.01	525.5±8.01b	33.37±0.10bc	46.26±0.66c	394.9±8.57a	18.37±0.33b	0.564±0.02a	1.056±0.01c
CS	0.938±0.30	539.7±4.85ab	33.87±0.36b	48.35±0.54b	378.0±5.03ab	18.59±0.37b	0.525±0.01ab	1.075±0.01b
HCS	1.091±0.21	544.3±10.07a	34.61±0.35a	50.19±0.68a	370.9±10.95b	18.34±0.21b	0.511±0.02b	1.107±0.01a
Bc	0.601±0.13	550.2±4.21a	32.90±0.12c	47.02±0.87bc	369.9±4.83b	19.51±0.19a	0.504±0.01b	1.025±0.01d

注:C/N、(O+S)/C、H/C均为摩尔比。

Note: C/N, (O+S)/C, H/C are all atomic ratio.

cm^{-1}代表芳香C=C伸缩振动，1400 cm^{-1}代表脂族C-H变形，邻位取代芳香环的伸缩振动，1050 cm^{-1}代表硅酸盐杂质和脂族C-O伸缩振动。

半定量分析HA的IR光谱主要吸收峰相对强度见表4。与CK相比，Bc、HCS和CS 3种处理在1720 cm^{-1}处HA吸收峰的相对强度均减小，说明3种有机物料处理的土壤HA氧化度下降；CS和HCS处理在2920、2850、1400 cm^{-1}和1050 cm^{-1}处HA吸收峰的相对强度均增大，在1620 cm^{-1}处减小，Bc处理反之。由于HA的灰分含量仅为1%左右，所以Si-O几乎不起作用，因此CS和HCS处理在1050 cm^{-1}处HA吸收峰的相对强度增大，是脂族C-O振动增强的结果，这与CS和HCS处理在2920 cm^{-1}和2850 cm^{-1}处HA吸收峰的相对强度增大一致，表明了CS和HCS处理使得土壤HA分子脂族性增强。2920/1620比值可以反映HA脂族性和芳香性的强弱。与CK相比，CS和HCS处理均使得HA分子2920/1620比增大，说明施加玉米秸秆和腐熟秸秆使得土壤HA分子脂族性增强，芳香性下降，分子结构简单化，且HCS处理效果更显著。而Bc处理HA分子2920/1620比值减小，说明施加生物质炭使得HA分子芳香性增强，脂族性下降。

2.4 HA差热和热重分析

差热分析是热分析技术中最成熟和应用最广泛的技术。在逐步的程序升温过程中，HA结构被破坏，释放出中间产物，从而对其结构进行定性研究。中温放热和失重代表HA分子中脂族化合物的分解和外围官能团的脱羧等放热反应；高温放热和失重是HA完全氧化和分子内部芳香化合物分解的结果。高温放热峰峰温越高，代表其结构稳定性越强。

各处理HA的差热（DTA）和热重分析曲线（TG）见图2和图3。如图2所示，样品在受热分解过程中主要有两个放热峰：中温放热峰（331~347 ℃）和高温放热峰（469~520 ℃）。CK处理下HA的中温峰温为331 ℃，均低于其他处理。高温峰温的大小顺序为Bc（520 ℃）>HCS（506 ℃）>CS（490 ℃）>CK（469 ℃）。

半定量积分结果（表5）表明，与CK相比，CS和

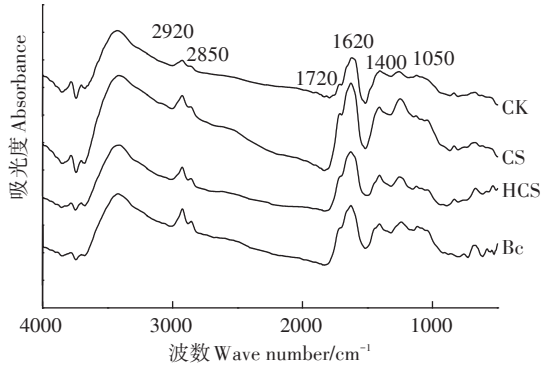

图1 施加玉米秸秆及其腐解、炭化材料对HA的IR谱图的影响

Figure 1 Effects of applied corn straw and its humified and carbonized materials on FTIR spectra of soil HA

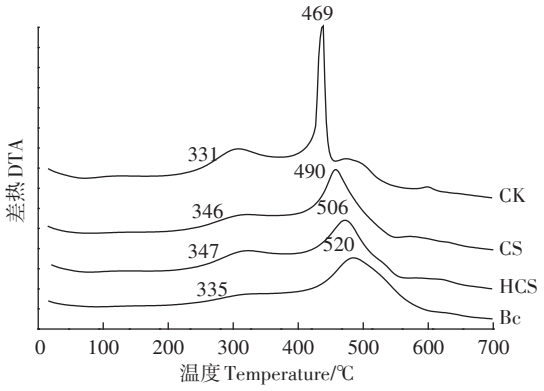

图2 施加玉米秸秆及其腐解、炭化材料对HA的DTA曲线的影响

Figure 2 Effects of applied corn straw and its humified and carbonized materials on DTA curve of HA

表4 施加玉米秸秆及其腐解、炭化材料对HA的IR光谱主要吸收峰相对强度的影响

Table 4 Effects of applied corn straw and its humified and carbonized materials on relative intensity of the main peaks of IR spectrum of HA in dark soil

处理 Treatment	相对强度 Relative intensity/%						比值 Ratio	
	2920 cm^{-1}	2850 cm^{-1}	1720 cm^{-1}	1620 cm^{-1}	1400 cm^{-1}	1050 cm^{-1}	2920/1720	2920/1620
CK	4.505±0.04c	2.562±0.12c	10.25±0.71a	26.98±0.67ab	7.292±0.04b	0.777±0.03c	0.690±0.03c	0.262±0.01c
CS	5.001±0.06b	3.068±0.07b	9.014±0.18b	24.27±1.26c	8.531±0.31ab	1.053±0.14b	0.895±0.02b	0.333±0.02b
HCS	6.207±0.33a	3.630±0.05a	8.275±0.42b	25.94±0.77bc	10.08±1.52a	1.252±0.04a	1.192±0.09a	0.380±0.02a
Bc	4.093±0.09c	2.318±0.10d	4.864±0.24c	28.71±0.97a	6.442±0.45b	0.730±0.03c	1.320±0.07a	0.223±0.01d

注：2920/1720 =（2920+2850）/1720（cm^{-1}），2920/1620 =（2920+2850）/1620（cm^{-1}）。

Note: The ratio of 2920/1720=(2920+2850)/1720(cm^{-1}), the ratio of 2920/1620=(2920+2850)/1620(cm^{-1}).

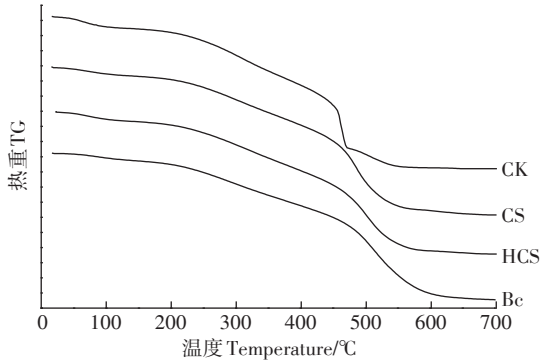

图3 施加玉米秸秆及其腐解、炭化材料对HA的TG曲线的影响

Figure 3 Effects of applied corn straw and its humified and carbonized materials on TG curve of HA

HCS处理中温放热量和失重有所增加,高温放热量和失重减少,且高温/中温放热比和失重比显著降低。而Bc处理中温放热量和失重减少,高温放热量和失重增加,且高温/中温放热比和失重比显著增加。说明施加玉米秸秆和腐熟秸秆使得土壤HA分子脂族性增强,芳香性下降,分子结构简单化,而施加生物质炭使得HA分子芳香性增强,脂族性下降。

与CK相比,CS和HCS处理的高温放热峰峰温相对降低,说明施加玉米秸秆和腐熟秸秆的土壤HA活性增强,而Bc处理的高温放热峰峰温增高,达到了520 ℃,说明施加生物质炭后HA稳定性增强。

3 讨论

3.1 在增加土壤有机碳含量,改善腐殖质组成方面的作用

本文研究结果表明,与CK相比,Bc、HCS和CS处理均有利于提高土壤和腐殖质各组分有机碳含量以及腐殖化程度(PQ),且Bc>HCS>CS>CK。这是由于玉米秸秆中含有大量的有机物料,还田后秸秆有机碳的矿化和腐殖化作用增强,促进了HA的形成,从而提高了土壤腐殖化程度[25];同时为微生物提供了丰富的碳源,刺激了土壤微生物的增殖[26],从而促进土壤的腐殖化,有利于土壤HA的合成,且FA有向HA转化的可能[27]。玉米秸秆经堆腐后各组分发生极其复杂的变化,在微生物及酶的作用下木质素以及分解的中间产物如多元酚、多元醌可与蛋白质、氨基酸等缩合成为高分子的腐殖质,如胡敏酸和富里酸,这些新合成的腐殖质进入土壤后,对更新土壤有机质具有重要作用[28]。

Bc、HCS、CS 3种处理相比,Bc处理对于提高土壤有机碳含量,改善腐殖质组成的效果最显著,这是因为生物质炭作为外源有机质,本身含有大量的C元素,可以直接增加土壤有机碳含量;同时,生物质炭进入土壤后,其脂族碳部分容易矿化,转化为HA等物质[29],从而改善了土壤腐殖质组分,提高土壤的PQ值。因此,施加生物质炭更有利于土壤的固碳能力,改善腐殖质组成。

3.2 不同还田材料对HA结构性质的影响

本研究表明,施加玉米秸秆和腐熟秸秆使得土壤HA分子脂族性增强,芳香性和缩合度下降,分子结构简单化,活性增强。这可能是因为秸秆本身含有丰富的脂族化合物,秸秆在分解的过程中脂族性碳向腐殖质转化,使得土壤HA结构中含有较多的脂族链烃。吴景贵等[30]研究表明,玉米秸秆腐解形成的胡敏酸的碳组成可分成三个部分:脂肪族碳、芳香族碳和羧基碳,它们的含量分别为59.62%、26.94%和13.44%。因此腐熟秸秆施入土壤后,土壤HA脂肪族碳比例增多。

而生物质炭的施用使得土壤HA分子芳香性和缩合度增强,脂族性下降,稳定性增强。一方面这可能是由于试验所用生物质炭的H/C比要比玉米秸秆和腐熟秸秆小得多(表1)。Fuertes等[31]研究也表明,生物质炭的H/C比要明显小于玉米秸秆。另一方面,由于脂族性分子结构较小,容易被生物质炭吸附,而芳香性分子结构较大不易被生物质炭吸附,所以生物

表5 施加玉米秸秆及其腐解、炭化材料对土壤HA放热和失重的影响

Table 5 Effects of applied corn straw and its humified and carbonized materials on exothermic heat and mass loss of HA

处理 Treatment	放热量 Exothermic heat/kJ·g^{-1}		热量高/中比值 Exothermic heat ratio of moderate and high temperature	失重 Mass loss/mg·g^{-1}		失重高/中比值 Ratio of high and moderate mass loss
	中温 Moderate temperature	高温 High temperature		中温 Moderate temperature	高温 High temperature	
CK	2.603±0.01bc	5.063±0.15b	1.95±0.07b	353.7±4.88bc	550.2±2.90b	1.56±0.03b
CS	2.711±0.02b	4.757±0.12bc	1.75±0.04c	363.3±5.81b	544.3±4.20bc	1.50±0.02c
HCS	2.929±0.11a	4.585±0.11c	1.57±0.02d	375.5±3.89a	530.1±7.50c	1.41±0.01d
Bc	2.513±0.08c	5.498±0.20a	2.19±0.13a	344.2±5.60c	567.9±9.85a	1.65±0.01a

质炭的施用可以增加土壤中溶解性有机质结构的芳香性[32]。研究表明,生物质炭本身化学结构中含有丰富的芳香结构,使得其结构的稳定性较强[33-34]。Raya-Moreno等[35]通过马弗炉测量不同温度下施加生物质炭的土壤和对照土壤的有机质含量,也表明了施加生物质炭的土壤热稳定性显著增加。

因此,秸秆和腐熟秸秆还田有利于增强HA的活性,而生物质炭还田更有利于增强HA稳定性,提高土壤固碳能力。

4 结论

(1)3种有机物料处理均有利于增加土壤有机碳含量,改善腐殖质组成。生物质炭、腐熟秸秆和玉米秸秆处理下SOC分别增加了18.20%、17.36%和1.45%;WSS含碳量分别增加36.36%、36.36%、18.18%;HM含碳量分别增加28.91%、24.69%、1.25%;HA含碳量分别增加21.64%、19.65%、8.46%;FA含碳量显著减少;PQ值从对照处理的62.86%分别增加到74.16%、69.86%和67.47%。

(2)不同材料对HA分子结构的影响不同,玉米秸秆和腐熟秸秆处理的HA分子H/C和2920/1620比值增大,高温/中温放热比和失重比显著降低,说明施加秸秆和腐熟秸秆使得HA分子缩合度和芳香性下降,脂族性增强,有利于HA分子向简单化方向发展;而生物质炭处理的HA分子H/C和2920/1620比值减小,高温/中温放热比和失重比增加,说明施加生物质炭使得HA分子脂族与芳香碳比例下降,缩合度和芳香性增强,更有利于HA分子的稳定。

参考文献:

[1] 郭冬生, 黄春红. 近10年来中国农作物秸秆资源量的时空分布与利用模式[J]. 西南农业学报, 2016, 29(4):948-954.
GUO Dong-sheng, HUANG Chun-hong. Spatial and temporal distribution of crop straw resources in past 10 years in China and its use pattern [J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2016, 29(4): 948-954.

[2] 高利伟, 马 林, 张卫峰, 等. 中国作物秸秆养分资源数量估算及其利用状况[J]. 农业工程学报, 2009, 25(7):173-179.
GAO Li-wei, MA Lin, ZHANG Wei-feng, et al. Estimation of nutrient resource quantity of crop straw and its utilization situation in China[J]. *Transactions of the CSAE*, 2009, 25(7):173-179.

[3] 石祖梁, 贾 涛, 王亚静, 等. 我国农作物秸秆综合利用现状及焚烧碳排放估算[J]. 中国农业资源与区划, 2017, 38(9):32-37.
SHI Zu-liang, JIA Tao, WANG Ya-jing, et al. Comprehensive utilization status of crop straw and estimation of carbon from burning in China [J]. *Chinese Journal of Agricultural Resources and Regional Planning*, 2017, 38(9):32-37.

[4] 张 国, 逯 非, 赵 红, 等. 我国农作物秸秆资源化利用现状及农户对秸秆还田的认知态度[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(5):981-988.
ZHANG Guo, LU Fei, ZHAO Hong, et al. Residue usage and farmers′ recognition and attitude toward residue retention in China′s croplands [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(5):981-988.

[5] 王俊芳. 生物质秸秆露天焚烧污染物排放特性及排放规模研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
WANG Jun-fang. Study on pollutant emissions and emission inventory from open burning of biomass straw[D]. Hangzhou:Zhejiang University, 2017.

[6] 窦 森, 陈 光, 关 松, 等. 秸秆焚烧的原因与秸秆深还技术模式[J]. 吉林农业大学学报, 2017, 39(2):127-133.
DOU Sen, CHEN Guang, GUAN Song, et al. Reasons for corn stover burning in fields and technical models for its deep incorporation to subsoil[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2017, 39(2):127-133.

[7] 刘书田, 窦 森, 郑 伟, 等. 基于配方施肥数据集的有机碳含量与温度和降水量相关性研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7):1413-1420.
LIU Shu-tian, DOU Sen, ZHENG Wei, et al. Correlation of organic carbon content and annual average precipitation and annual average temperatures based on soil testing and fertilizer recommendation data set [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7):1413-1420.

[8] 张翰林, 郑宪清, 何七勇, 等. 不同秸秆还田年限对稻麦轮作土壤团聚体和有机碳的影响[J]. 水土保持学报, 2016, 30(4):216-220.
ZHANG Han-lin, ZHENG Xian-qing, HE Qi-yong, et al. Effect of years of straw returning on soil aggregates and organic carbon in rice-wheat rotation systems[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2016, 30(4):216-220.

[9] 郭瑞华, 靳红梅, 常志州, 等. 秸秆还田模式对土壤有机碳及腐植酸含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(4):727-733.
GUO Rui-hua, JIN Hong-mei, CHANG Zhi-zhou, et al. Effects of returning patterns of straw to field on soil organic carbon and soil humus composition in rice-wheat double cropping systems[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(4):727-733.

[10] Mulumba L N, Lal R. Mulching effects on selected soil physical properties[J]. *Soil and Tillage Research*, 2008, 98(1):106-111.

[11] Zhang P, Wei T, Jia Z, et al. Soil aggregate and crop yield changes with different rates of straw incorporation in semiarid areas of northwest China[J]. *Geoderma*, 2014, 230:41-49.

[12] 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.
ZHU Qing-teng, SHEN Lian-yu, QIAN Li-hui, et al. Effects of organic material application on the structures of humic acids in low yield paddy soil[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2015, 21(2): 396-403.

[13] 张素梅. 秸秆腐熟还田对中低产田土壤及玉米生长发育的影响[J]. 甘肃农业科技, 2017(3):29-37.
ZHANG Su-mei. Effect of decomposition straw returning on soil of middle-low yield field and growth and development of corn[J]. *Gansu*

Agricultural Science and Technology, 2017(3):29-37.

[14] 杨显贺. 腐熟玉米秸秆对黄瓜根区土壤环境及品质和产量的影响[D]. 泰安: 山东农业大学, 2013.
YANG Xian-he. Effect of decomposed corn stalks on soil environment, the quality and yield of cucumber[D]. Tai′an: Shandong Agricultural University, 2013.

[15] Fagnano M, Adamo P, Zampella M, et al. Environmental and agronomic impact of fertilization with composted organic fraction from municipal solid waste: A case study in the region of Naples, Italy[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2011, 141(1):100-107.

[16] Rogovska N, Laird D A, Karlen D L. Corn and soil response to biochar application and straw harvest[J]. *Field Crops Research*, 2016, 187:96-106.

[17] Laird D, Fleming P, Wang B, et al. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil[J]. *Geoderma*, 2010, 158(3):436-442.

[18] Barrow C J. Biochar: Potential for countering land degradation and for improving agriculture[J]. *Applied Geography*, 2012, 34:21-28.

[19] Rogovska N, Laird D A, Rathke S J, et al. Biochar impact on midwestern Mollisols and maize nutrient availability[J]. *Geoderma*, 2014, 230:340-347.

[20] Chen B, Yuan M, Qian L. Enhanced bioremediation of PAH-contaminated soil by immobilized bacteria with plant residue and biochar as carriers[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12(9):1350-1359.

[21] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99:19-33.

[22] 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.

[23] 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(5):60-65.
YU Shui-qiang, DOU Sen, ZHANG Jin-jing, et al. Effect of different oxygen concentrations on formation of humic substances during corn stalk decomposition[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2005(5):60-65.

[24] Kuwatsuka S, Watanabe A, Itoh K, et al. Comparison of two methods of preparation of humic and fulvic acids, IHSS method and NAGOYA method[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1992, 38(1):23-30.

[25] 李翠兰, 张晋京, 窦 森, 等. 玉米秸秆分解期间土壤腐殖质数量动态变化的研究[J]. 吉林农业大学学报, 2009, 31(6):729-732.
LI Cui-lan, ZHANG Jin-jing, DOU Sen, et al. Dynamic change in amounts of soil humic and fulvic acid during corn stalk decomposition [J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2009, 31(6):729-732.

[26] 丁红利, 马晓玥, 李玖然, 等. 玉米秸秆对土壤有机质含量及微生物群落结构的影响[J]. 贵州农业科学, 2016, 44(10):77-83.
DING Hong-li, MA Xiao-yue, LI Jiu-ran, et al. Effects of corn stalk on organic matter content and microbial community structure in soil [J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 2016, 44(10):77-83.

[27] 李 艳, 窦 森, 刘艳丽, 等. 微生物对暗棕壤添加玉米秸秆腐殖化进程的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5):931-939.
LI Yan, DOU Sen, LIU Yan-li, et al. Effects of different microorganisms on humification of corn stover incorporated in dark brown soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(5):931-939.

[28] 王旭东, 于天富, 陈多仁, 等. 玉米秸秆腐解过程物质组成及胡敏酸的动态变化Ⅰ. 物质组成的动态变化[J]. 干旱地区农业研究, 2001(3):78-82.
WANG Xu-dong, YU Tian-fu, CHEN Duo-ren, et al. Dynamic change of chemical composition of corn straw and humus acid during different decomposition periods Ⅰ. the change of corn straw chemical composition[J]. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2001(3):78-82.

[29] Cheng C H, Lehmann J. Ageing of black carbon along a temperature gradient[J]. *Chemosphere*, 2009, 75:1021-1027.

[30] 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(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(3):443-451.

[31] Fuertes A B, Arbestain M C, Sevilla M, et al. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover[J]. *Soil Research*, 2010, 48(7):618-626.

[32] Smebye A, Alling V, Vogt R D, et al. Biochar amendment to soil changes dissolved organic matter content and composition[J]. *Chemosphere*, 2016, 142:100-105.

[33] Pereira R C, Kaal J, Arbestain M C, et al. Contribution to characterisation of biochar to estimate the labile fraction of carbon[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(11):1331-1342.

[34] Singh B P, Cowie A L, Smernik R J. Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(21):11770-11778.

[35] Raya-Moreno I, Cañizares R, Domene X, et al. Comparing current chemical methods to assess biochar organic carbon in a Mediterranean agricultural soil amended with two different biochars[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 598:604-618.