



农业资源与环境学报

中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

稻田入土生物质炭自然陈化过程理化特性变化规律

王昊, 南琼, 秦勇, 吴伟祥

引用本文:

王昊, 南琼, 秦勇, 吴伟祥. 稻田入土生物质炭自然陈化过程理化特性变化规律[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(4): 758–765.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0410>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

施用生物质炭5年后夏玉米土壤呼吸研究

马雯琪, 蒋靖佰伦, 李典鹏, 唐光木, 徐万里, 贾宏涛

农业资源与环境学报. 2021, 38(1): 111–118 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0044>

小麦秸秆生物质炭对碱性土壤中油菜生长和镉吸收的影响

任心豪, 陈乔, 李锦, 贺飞, 吴思沛, 郭军康

农业资源与环境学报. 2021, 38(1): 119–126 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0012>

减肥条件下生物炭施用方式对土壤肥力及酶活性的影响

刘遵奇, 兰宇, 杨铁鑫, 张艺潇, 孟军

农业资源与环境学报. 2020, 37(4): 544–551 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0143>

pH对生物质炭吸附诺氟沙星和磺胺甲恶唑的影响

张亚茹, 张英, 史祥利, 刘莹, 刘宪斌, 卢少勇, 毕斌, 万正芬, 杨勇

农业资源与环境学报. 2020, 37(4): 552–561 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0230>

生物炭对施用沼液稻田土壤重金属生物有效性的影响

袁根, 汤逸帆, 申建华, 朱咏莉

农业资源与环境学报. 2022, 39(4): 775–784 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0286>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王昊, 南琼, 秦勇, 等. 稻田入土生物质炭自然陈化过程理化特性变化规律[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(4): 758–765.

WANG H, NAN Q, QIN Y, et al. Changes of physical and chemical characteristics of biochar in paddy field during natural aging[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2022, 39(4): 758–765.



开放科学 OSID

稻田入土生物质炭自然陈化过程理化特性变化规律

王昊, 南琼, 秦勇, 吴伟祥*

(浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058)

摘要:为探究生物质炭入土后其长期理化特性变化,以水稻秸秆生物质炭为试验材料,通过分析长期定位试验田中的入土生物质炭样品,探究了稻田土壤中生物质炭的理化特性变化规律。结果表明,入土生物质炭颗粒随时间推移经历持续性物理破碎,平均孔径显著降低,入土11年后,生物质炭比表面积从初始的 $55.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $259.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,氢与碳的摩尔比从最初的 0.423 提升至 0.568,不饱和度显著提升。入土生物质炭 $\text{C}=\text{O}$ ($1\ 600\sim 1\ 630 \text{ cm}^{-1}$) 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ($1\ 080 \text{ cm}^{-1}$) 的骨架振动强度和芳香族 $\text{C}-\text{H}$ (790 cm^{-1}) 的平面振动均增强,其含氧官能团的类型和含量呈现明显增加的趋势。与此同时,入土生物质炭的可热降解组分占比不断提高,热稳定性逐渐降低。研究表明,与实验室老化模拟试验结果明显不同,受诸多外力作用和环境因素的影响,稻田中入土生物质炭的理化特性发生了更显著的变化,稳定性随着时间的推移逐年降低。因此,为精准科学评估稻田生态系统生物质炭化还田的固碳减排效应,开展入土生物质炭长期稳定性分析测试与相关评价模型研究十分必要。

关键词: 生物质炭; 稻田土壤; 理化特性; 评估方法; 碳汇

中图分类号: S153

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2022)04-0758-08

doi: 10.13254/j.jare.2021.0410

Changes of physical and chemical characteristics of biochar in paddy field during natural aging

WANG Hao, NAN Qiong, QIN Yong, WU Weixiang*

(College of Environmental & Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: The return of biochar to the field is an important measure for soil carbon sequestration. The biochar changes in the soil determine its carbon sequestration effect. However, long-term changes in biochar after returning to the soil have rarely been reported. In this study, biochar prepared using rice straw was used as the test material. The change law of the biochar in the paddy soil was explored by analyzing the soil biochar in the long-term location test field. Results showed that biochar particles in the soil experienced continuous physical fragmentation over time, the average pore diameter decreased, and the specific surface area increased from $55.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ to $259.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Eleven years after returning to the field, the hydrogen-carbon molar ratio of biochar increased from 0.423 to 0.568, reflecting an increase in unsaturation. After the biochar was returned to the field, the frame vibration intensity of $\text{C}=\text{O}$ ($1\ 600\sim 1\ 630 \text{ cm}^{-1}$), $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ($1\ 080 \text{ cm}^{-1}$), and the plane vibration of aromatic $\text{C}-\text{H}$ (790 cm^{-1}) were enhanced. Meanwhile, the type and content of functional groups showed an upward trend. At the same time, the proportion of thermally degradable components of buried biochar continues to increase, and the thermal stability of biochar gradually decreased. Along with the influence of environmental factors, biochar returning to the field has undergone more significant changes, and its stability has decreased yearly, significantly different from the results of laboratory aging. Therefore, to accurately evaluate the carbon sequestration and emission reduction effects of biochar, it is particularly urgent to carry out long-term stability analysis and testing of the biochar returning to the field.

Keywords: biochar; paddy soil; physicochemical properties; evaluation method; carbon sequestration

收稿日期: 2021-07-05 录用日期: 2021-08-19

作者简介: 王昊(1997—),男,四川自贡人,硕士研究生,从事固体废物资源化处理研究。E-mail: 767908335@qq.com

*通信作者: 吴伟祥 E-mail: weixiang@zju.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(42077032, 41571241); 国家科技支撑计划项目(2015BAC02B01)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(42077032, 41571241); The National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China(2015BAC02B01)

随着全球气候变暖加剧,如何减少碳排放以减缓全球变暖成为科研工作者关注和研究的重要课题。农田作物通过光合作用固定大气中的CO₂,其收获后的废弃生物质可被炭化还田,不仅能实现作物增产,而且可以固持大气中的CO₂,有望成为减缓温室效应的一条重要途径^[1-2]。世界农田土壤的碳固存潜力约为每年全球大气CO₂总量增加值的1/4~1/3^[3]。稻田土壤作为一种特殊利用方式下的人为耕作土壤,由于长期处于淹水状态而具有较高的碳密度和较大的固碳潜力^[4-6]。水稻秸秆生物质炭化与还田相结合,有望成为我国稻田土壤碳固持的有效途径^[7-8],为实现我国碳达峰、碳中和目标作出重要贡献。

生物质炭稳定性指生物质炭对土壤中生物和非生物降解的抵抗力,可用于描述生物质炭的固碳潜力^[9]。生物质炭由约85%的稳定组分(主要是芳香族部分)和约15%的不稳定组分(主要是脂质和多糖)组成^[10-11]。生物质炭的不稳定组分易被土壤微生物降解矿化,稳定组分则难以被微生物降解,具有非常好的稳定性。因此,农业废弃物制备的生物质炭的稳定组分能够有效地将其碳封存在土壤中。生物质炭的稳定性是衡量其固碳潜力的重要指标。生物质炭稳定性的评估方法主要有理化性质(元素组成、芳香碳结构、抗化学氧化性等)的定性评估和利用矿化动力学模型的定量评估^[12-15]。由此可见,生物质炭的理化性质是反映其稳定性的重要指标。现有生物质炭稳定性研究主要采用实验室老化模拟试验,缺乏长期定位研究。然而,物理破碎、冻融循环、干湿交替、植物根系生长等实验室难以模拟的诸多环境因素都可能影响生物质炭性质^[16-18],导致实验室老化模拟试验结果难以反映真实情况。因此,开展长期定位试验探究秸秆生物质炭在稻田土壤中的理化特性变化特征,对科学准确评价稻田土壤中生物质炭的稳定性及其固碳效应具有重要指导意义。

本研究以水稻秸秆生物质炭为试验材料,探究11年长期定位试验田中入土生物质炭的物理结构、元素组成、官能团组成、热稳定性等理化特性变化规

律,旨在为科学精准地评估稻田土壤生态系统生物质炭的长期稳定性和固碳潜力提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验田概况和试验材料

试验田位于杭州市余杭区径山镇(30°22'N,119°51'E),是常年种植单季稻的水田,试验田土壤以黏壤土为主。该地气候为亚热带季风气候,年平均气温为17.2℃,年均降雨量为1490mm。本试验所制备的生物质炭以水稻秸秆为原料,切碎至粒径为2mm后经自制的自然内热式炭化炉在500℃左右裂解2h制成。试验田土壤和生物质炭的总碳(TC)、总氮(TN)、酸碱度(pH)、阳离子交换量(CEC)、有效磷(AP)、速效钾(AK)等基本理化性质如表1所示。

1.2 样品采集与分析

用直径为5cm的取样器从水稻田耕作层(3~15cm)收集土壤样本,每个区块用五点取样法取土,从土壤样品中挑取出生物质炭,分离方法参照已有研究^[19-20]。模拟老化1年生物质炭(在实验室条件下,取生物质炭与稻田土壤按还田比例混合,并保持淹水状态1年)以及入土3个月和5、6、10、11年后水稻成熟期土壤中的生物质炭分别记作1a-Lab、0.25a-paddy、5a-paddy、6a-paddy、10a-paddy、11a-paddy,以初始生物质炭(F-BC)为对照,超声清洗并在60℃下烘干。用以下方法对生物质炭理化特性进行表征:利用扫描电子显微镜(SEM)和全自动比表面积及孔隙度分析仪(BET)分析生物质炭物理结构变化;利用元素分析仪(EA)分析生物质炭元素组成;利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和X射线光电子能谱(XPS)分析生物质炭官能团组成变化;利用热重-微商热重法(TG-DTG)分析生物质炭热稳定性变化。

1.2.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

采集到的生物质炭样品用扫描电镜(SU-8010, Hitachi, 日本)进行分析,通过观察不同炭样的SEM图像比较分析其在不同还田年限表面形态特征的变化。

1.2.2 比表面积和孔隙结构(BET)分析

利用全自动物理化学吸附仪(ASAP2020, Mi-

表1 试验田土壤和生物质炭的基本理化性质
Table 1 Properties of the experimental soil and biochar

样品 Sample	总碳 TC/%	总氮 TN/%	pH	阳离子交换量 CEC/(cmol·kg ⁻¹)	有效磷 AP/(g·kg ⁻¹)	速效钾 AK/(g·kg ⁻¹)
土壤	2.13	0.28	5.1	8.91	0.01	0.08
生物质炭	55.20	1.51	9.8	50.10	1.20	3.30

chromeritics, 美国), 采用吸附等温线法, 以 99.99% 的 N_2 为吸附质, 在液氮温度 $-196.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下测定试样的吸附脱附等温曲线, 拟合不同相对压力下一系列 N_2 吸附等温线, 通过 BET 法计算总比表面积和平均孔径。

1.2.3 元素组成(EA)分析

用电子天平准确称取一定质量的生物质炭样品, 通过自动进样系统送样进入元素分析仪(Flash EA1112, Thermo Finnigan, 意大利), 测定生物质炭样品的碳(C)、氢(H)、氮(N)元素的百分含量。计算氢与碳的摩尔比以分析生物质炭样品的芳香化程度。

1.2.4 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

生物质炭样品经过精细研磨并过筛($150\text{ }\mu\text{m}$), 将 1 mg 处理后的生物质炭粉末与 200 mg 溴化钾(KBr)充分混合后压片, 用傅里叶变换红外光谱仪(AVA TAR370, Nicolet, 美国)进行测定, 以 2 cm^{-1} 的分辨率记录波长为 $400\sim 4\text{ }000\text{ cm}^{-1}$ 的 FTIR 光谱。生物质炭的 FTIR 图谱主要由 C、H、O 等元素形成的不同化学键的振动所构成^[21]。

1.2.5 X射线光电子能谱(XPS)分析

将样品置于涂有银胶的样品台上, 凝固后放入 VG ESCALAB MARK II X 光电子能谱仪(UK)中, 制样和测定都在 VT-SPM-PES 超真空系统中进行。利用 XPSPEAK Version 4.1 对官能团(C1s)的窄谱扫描结果进行分峰, 利用 Gaussian-Lorentzian 混合函数进行拟合, 通过计算各官能团对应结合能的峰面积来计算其相对含量。C=C、C—C 和 C—H 的结合能为 284.6 eV , C—O、C=O、O—C=O 的结合能分别为 286.2 、 287.6 、 289.1 eV ^[22]。

1.2.6 热重-微商热重(TG-DTG)分析

采用热重分析仪(TA SDT Q600, 美国)在氧化铝坩埚中以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率在高纯 N_2 气氛中加热 10 mg 生物质炭样品至 $1\text{ }000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 采集数据并进行热重-微商热重分析。

1.3 数据处理与分析

试验数据采用 Origin 2018 进行分析。由于生物质炭样品数量有限, 除元素分析外, 其他分析指标均采用平行处理取得的生物质炭等量混合进行测试分析。

2 结果与分析

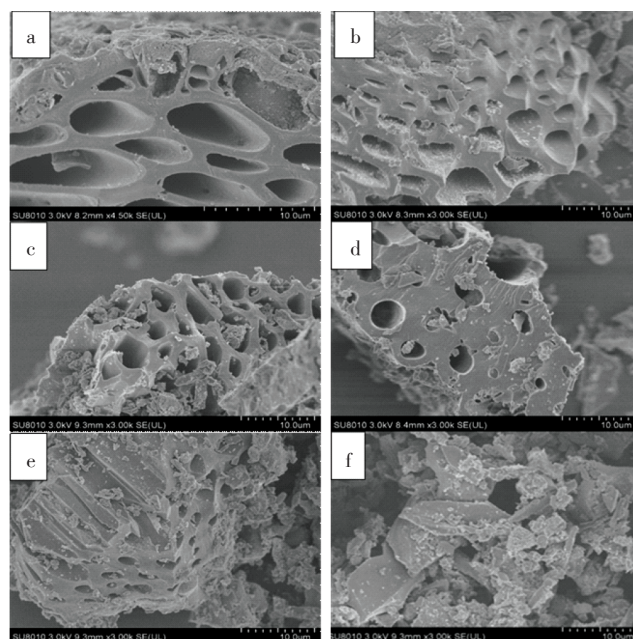
2.1 生物质炭物理结构变化特征

生物质炭还田后孔隙结构变化如图 1 所示。初始生物质炭孔径大小不一, 孔内壁较为光滑整洁, 孔隙中杂质较少, 没有明显的纹路, 表面有一些团聚的

固体小颗粒, 这主要是生物质中的灰分富集导致。与初始生物质炭相比, 还田 3 个月后生物质炭结构发生了明显变化, 其孔径变小, 孔内壁出现细小的附着物。随着还田时间的延长, 生物质炭破碎现象越发明显。在还田 5 年和 6 年后, 生物质炭孔内壁的附着物相比还田 3 个月的生物质炭明显变大。在还田 10 年和 11 年后, 生物质炭的结构破坏更为严重, 生物质炭内壁原有的部分孔隙完全破碎, 生物质炭颗粒的尺寸也随着还田时间推移而变小。可见, 在稻田土壤环境中生物质炭受各种外力作用, 难以保持原始状态的物理结构, 出现了明显的破碎、断裂等现象。

不同入土时间生物质炭的比表面积和孔隙结构特征如表 2 所示。初始生物质炭的比表面积为 $55.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 还田 3 个月后, 生物质炭比表面积增加至 $112.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。相比于还田 3 个月, 还田 5、6 年后生物质炭比表面积略有下降, 分别为 $96.6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $89.2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着还田时间的进一步增加, 生物质炭比表面积明显增大, 还田 10、11 年后分别增至 $106.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $259.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

初始生物质炭的孔体积($<100\text{ nm}$)为 $0.034\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径为 109.20 nm 。还田后, 入土生物质炭的孔体积($<100\text{ nm}$)呈现增长趋势, 还田 11 年后升至 $0.326\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。相反, 入土生物质炭的平均孔径总体



(a)F-BC; (b)0.25a-Paddy; (c)5a-Paddy; (d)6a-Paddy; (e)10a-Paddy; (f)11a-Paddy

图 1 入土生物质炭扫描电子显微镜(SEM)图

Figure 1 SEM images of fresh and aged biochar from paddy field

表2 入土生物质炭比表面积和孔结构参数

Table 2 Specific surface area and pore structure parameters of fresh and field-aged biochar

样品 Sample	比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积 Pore volume(<100 nm)/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 Average pore size/nm
F-BC	55.0	0.034	109.20
0.25a-paddy	112.0	0.068	53.75
5a-paddy	96.6	0.161	62.12
6a-paddy	89.2	0.112	67.25
10a-paddy	106.0	0.157	56.64
11a-paddy	259.0	0.326	23.14

呈现下降趋势,入土3个月平均孔径快速降到53.75 nm,入土5、6年后平均孔径分别为62.12 nm和67.25 nm,入土11年后降至23.14 nm。

2.2 生物质炭元素组成变化特征

生物质炭还田后元素变化情况如表3所示。初始生物质炭的C含量为55.20%,H含量为1.95%,N含量为1.51%,O和灰分等其余组分含量总共为41.36%。生物质炭在实际的稻田环境下入土0.25、5、6、11年后,C的含量呈现先略增高再持续下降的趋势,C含量分别为56.06%、47.67%、40.47%、40.36%。进入稻田土壤3个月后,生物质炭的氢与碳的摩尔比提升至0.476,第5、6、11年其氢与碳的摩尔比均超过0.550。尽管如此,在实验室模拟条件下,1年后的生物质炭氢与碳的摩尔比则从0.423降至0.408,表现出更加稳定的趋势。从生物质炭氢与碳的摩尔比变化结果可见,在实际的稻田生态系统中生物质炭老化进程更快,稳定性系数显著小于实验室模拟环境中培育的同等老化时间的生物质炭。

2.3 生物质炭红外光谱分析

不同入土时间生物质炭的官能团变化如图2所

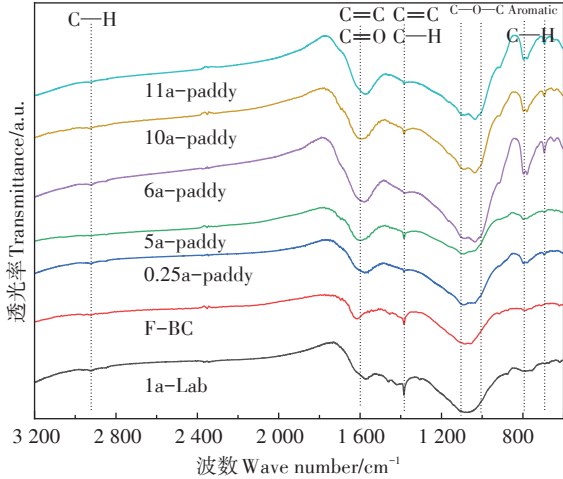


图2 稻田入土生物质炭的傅里叶变换红外光谱图

Figure 2 Fourier transform infrared (FTIR) spectra of fresh and aged biochar from paddy field

示。生物质炭在还田之后官能团组成发生了显著的变化,其中芳香化C=C骨架振动(1450~1600 cm⁻¹)及烯烃类C—H变形振动(1375 cm⁻¹)的强度均随着还田时间的增加而有所减弱,在还田11年后基本消失,而C=O(1600~1630 cm⁻¹)和C—O—C(1080 cm⁻¹)的骨架振动强度和芳香族C—H(790 cm⁻¹)的平面振动则有所增强,且含氧官能团对应的峰发生了红移,基团变得更加不稳定,表明生物质炭还田后经历了明显的氧化过程,稳定性降低。与之相比,在实验室条件下淹水1年老化的生物质炭官能团相较于初始生物质炭则变化较小。在实际稻田中,入土仅3个月的生物质炭烯烃类C—H(1375 cm⁻¹)变形振动迅速减弱,而实验室条件老化1年的生物质炭烯烃类C—H(1375 cm⁻¹)变形振动依然明显。随着入土时间增加,稻田土壤中的生物质炭开始出现芳香族C—H(790 cm⁻¹)的平面振动且愈发明显。

表3 稻田入土生物质炭元素组成变化特征

Table 3 Elemental composition of fresh and aged biochar from paddy field

样品 Sample	元素组成 Elemental composition/%				氢与碳的摩尔比 Hydrogen-carbon molar ratio
	C	H	N	O+灰分 (O+ash)	
F-BC	55.20±0.30b	1.95±0.05c	1.51±0.08ab	41.36±0.43d	0.423
1a-Lab	55.48±0.01b	1.89±0.03c	1.57±0.02a	41.07±0.06d	0.408
0.25a-paddy	56.06±0.08a	2.23±0.06a	1.45±0.08b	40.27±0.22e	0.476
5a-paddy	47.67±0.18c	2.21±0.03a	1.50±0.01b	48.62±0.22c	0.557
6a-paddy	40.47±0.19d	2.07±0.01b	1.27±0.04c	56.20±0.24b	0.614
11a-paddy	40.36±0.19d	1.91±0.02c	0.99±0.02d	56.75±0.23a	0.568

注:同列不同字母表示样品间差异显著(P<0.05)。
Note: Different letters in a column indicate significant differences among samples (P<0.05).

2.4 生物质炭 XPS 分析

不同入土年限生物质炭的官能团组成如表4所示。生物质炭在还田之后官能团的组成发生变化,初始生物质炭中C—C、C=C和C—H等不含氧官能团含量为72.03%,C—O含量为21.63%,C=O含量为5.85%,O—C=O含量为0.49%。生物质炭在大田土壤环境下历经0.25、5、6、11年后,C—C、C=C和C—H含量有所下降,其含量分别为69.74%、67.92%、69.72%、67.69%。然而,在实验室淹水1年老化的生物质炭C—C、C=C和C—H含量却高于初始生物质炭,达到74.70%。进入稻田土壤5、6、11年后的生物质炭C—O含量有所下降,而C=O和O—C=O含量均有上升,C—O、C=O和O—C=O等含氧官能团总含量有所上升,入土11年后的生物质炭的C—O、C=O、O—C=O含量分别为14.99%、12.51%、4.81%。

2.5 生物质炭热稳定性分析

通过TG-DTG分析(图3),确定了稻田不同入土年限生物质炭的热稳定性变化。生物质炭的热降解过程可以分为3个阶段:第一阶段发生在小于200℃,主要是挥发性物质的挥发阶段,初始生物质炭及进入稻田0.25、5、6、10、11年的生物质炭在小于200℃阶段的降解百分比分别为10.35%、7.91%、10.79%、7.75%、9.51%、9.87%。第二阶段发生在200~600℃,其中200~380℃降解范围主要为不稳定有机碳(例如脂肪族碳和碳水化合物),380~475℃降解范围主要为顽固性有机碳(例如芳香族碳),475~600℃降解范围主要为难熔有机碳(脂质和芳香族碳的缩聚形式)^[23]。初始生物质炭及进入稻田0.25、5、6、10、11年的生物质炭在380~600℃阶段的降解百分比分别为4.79%、6.97%、9.13%、9.19%、12.46%、8.76%。第三阶段发生在600~1000℃,降解范围主要为无机碳(碳酸盐)。

表4 稻田入土生物质炭的官能团(C1s)组成(%)

Table 4 Composition of carbon-containing functional groups (C1s) of biochar(%)

样品 Sample	C—C C=C C—H	C—O C=O O—C=O	C—O C=O O—C=O
F-BC	72.03	21.63 5.85 0.49	27.97
1a-Lab	74.70	19.20 6.10 0	25.30
0.25a-paddy	69.74	22.77 5.56 1.93	30.26
5a-paddy	67.92	14.36 13.66 4.06	32.08
6a-paddy	69.72	19.80 8.02 2.46	30.28
11a-paddy	67.69	14.99 12.51 4.81	32.31

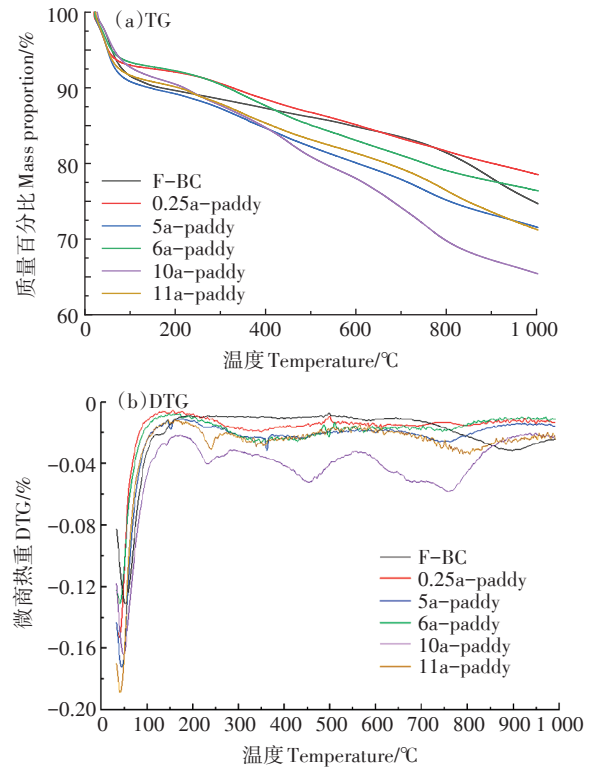


图3 稻田入土生物质炭热重损失(TG)和微商热重(DTG)曲线

Figure 3 Thermogravimetric(TG) and derivative thermogravimetric(DTG) analyses for fresh and aged biochar from paddy field

微商热重(DTG)曲线表明了生物质炭热降解过程中各温度范围的质量变化速率。由图3b可以看出,生物质炭热降解损失速率随入土时间的延长发生了明显变化。各生物质炭热降解速率均在小于100℃时最快,说明本研究中的所有生物质炭样品均含有一定量的挥发性物质,并且生物质炭所含挥发性物质并未随着入土时间增加而减少(图3a)。初始生物质炭在200~1000℃降解范围内的最快热降解损失速率发生在900℃左右,而其他的入土生物质炭样品在200~1000℃降解范围内最快热降解损失速率对应的温度均小于900℃。

3 讨论

3.1 生物质炭物理结构变化规律

生物质炭特殊的微孔结构使生物质炭能够提高土壤的养分持久性,并且可以作为固碳材料达到减缓温室气体排放的目的。在冻融交替、风化等环境作用、作物生长和人为扰动的综合作用下,生物质炭在施入土壤后物理性质会发生较大变化。本研究通过监测分析施入稻田土壤长达11年的生物质炭,发现

进入稻田土壤5年($96.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和6年($89.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)后的生物质炭比表面积小于还田3个月($112 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的生物质炭,这可能是由于孔结构的破坏和孔空间的堵塞所致^[24]。入土老化后的生物质炭小孔数量和孔体积明显增加,从而导致其比表面积增加^[20]。从生物质炭入土后孔体积($<100 \text{ nm}$)和平均孔径的变化可以看出,稻田土壤环境的综合影响因素对生物质炭的物理结构破坏是一个明显且持续的过程。本研究结果表明,生物质炭施入稻田土壤后物理结构遭到明显破坏,整体来看其比表面积增大、小孔增多、平均孔径减小。生物质炭施入稻田土壤后,可挥发性有机物挥发和灰分溶出均会增加生物质炭孔隙数量。受翻耕等人为耕作活动影响,生物质炭还田后粒径破碎现象严重,粒径加速减小^[25]。SORRENTI等^[26]通过研究受环境影响的生物质炭的理化特性发现,老化的生物质炭碎片的氧化主要发生在颗粒表面,生物质炭表面化学变化包括羰基和羧酸盐官能团的变化,同样主要发生在颗粒表面上。由于边缘处的碳环易于降解,芳族碳部分可通过风化进一步分解^[27],进而会影响生物质炭在环境中的稳定性和存留时间。因此,稻田土壤环境中生物质炭的物理结构被破坏,必然会影响到其在稻田土壤生态系统中的稳定性。

3.2 生物质炭氢与碳摩尔比的变化规律

氢与碳的摩尔比可以反映生物质炭的芳香化程度,常用来评价生物质炭稳定性^[28-29],这种方法已经被国际生物质炭协会(IBC)采用。本研究结果表明,稻田环境下生物质炭的元素组成和稳定性变化规律与实验室条件下存在明显的差异。实验室条件下淹水处理1年后的生物质炭元素组成和含量几乎没有变化,但进入实际稻田后的生物质炭各元素含量却发生了明显变化。进入稻田后的生物质炭碳含量经历了先升高再降低的过程,这主要是因为生物质炭含碳量较低、氢碳比较高的脂肪族部分(生物质炭中不稳定组分)会迅速降解,而含碳量下降和氢碳比升高则说明生物质炭在原有不稳定组分降解后其稳定组分依然在持续氧化^[29]。

3.3 生物质炭官能团变化规律

初始生物质炭含氧官能团含量为27.97%,在0.25、5、6、11年后,生物质炭含氧官能团含量分别为30.26%、32.08%、30.28%、32.31%。含氧官能团的增加表明生物质炭在还田之后经历了一定程度的氧化过程,导致其芳香化碳键、烯炔类C—H和脂肪族C—H等官能团减少,而C=O和C—O—C等含氧官能团增加。

生物质炭中与羰基碳和烷基碳键合的O在进入稻田土壤后均增加,表明了生物质炭易氧化组分的增加。HUANG等^[30]也通过实验发现,田间老化后的生物质炭样品中烷基碳和羰基碳比例增加,芳香碳比例降低。稻田土壤老化后C=O($1\,600\sim1\,630 \text{ cm}^{-1}$)和C—O—C($1\,080 \text{ cm}^{-1}$)等峰强度的变化主要是由含氧官能团变化引起的。这可能是由于作物生长期水稻根系作用于生物质炭,以及休耕期将生物质炭翻耕到土壤表面,经历风化过程,加速了生物质炭的氧化^[25]。在稻田土壤环境的作用下,生物质炭持续被氧化,含氧官能团增加,但这种变化规律在实验室模拟条件下却观察不到。由此可见,实验室模拟环境和实际稻田土壤环境对生物质炭老化进程的影响存在显著差异。

3.4 生物质炭热稳定性变化规律

通过热重分析不仅可以发现各种生物质炭随着温度升高所反映的组分变化,而且可以通过质量损失来反映生物质炭的热稳定性^[31-32]。随着入土时间变化生物质炭挥发性物质的含量没有明显的变化规律,生物质炭在380~600℃降解百分比呈增大趋势,初始生物质炭及进入稻田0.25、5、6、10、11年的生物质炭降解百分比分别为4.79%、6.97%、9.13%、9.19%、12.46%、8.76%。生物质炭可热降解组分含量并未随入土时间增加而减少,整体反而呈增大趋势。还田后生物质炭在200~600℃的热降解损失速率明显大于初始生物质炭,在600~1000℃降解范围的最快热降解损失峰相对于初始生物质炭都出现了左移,说明还田后生物质炭除总体可热降解组分增多外,其可热降解组分的主要损失温度也随之降低。这同样也表明生物质炭在还田后热稳定性逐渐降低。

3.5 生物质炭稳定性评估

生物质炭的稳定性是实现其在农田土壤生态系统固碳效应的核心。2019年联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)^[33]新增了生物质炭添加到草地和农田后矿质土壤有机碳储量年变化量的核算方法。因此,科学地认识生物质炭在稻田土壤生态系统中的稳定性变化对土壤有机碳储量核算具有重要意义。在现有的稳定性评估模型中,双指数模型是最契合生物质炭性质的模型,被科研工作者普遍认可^[34]。2019年IPCC核算方法主要是基于8项入土超过1年的生物质炭稳定性的双指数模型矿化实验数据进行拟合,其中仅有1项是在非实验室环境下进行的实验^[35],而其余7项均是实验室条件下的模拟实验研究。双指数模型认为生物质炭的不稳定组分和稳定

组分两部分碳库各自的降解速率是保持不变的。然而,本研究发现,生物质炭在实际稻田土壤中的理化特性变化特征与双指数模型的预测状况并不完全相同。双指数模型建立的前提假设是生物质炭的稳定组分降解速率随时间保持恒定不变,即生物质炭在还田后除前期不稳定组分快速降解外,生物质炭的性质不会发生太大变化。但从本研究结果来看,生物质炭施入稻田土壤后其理化特性在持续发生变化。生物质炭还田后其含碳量明显下降,芳香化结构也遭到破坏,还田后氢与碳的摩尔比随着时间推移不断提升,不饱和度提高;生物质炭还田后持续氧化,其含氧官能团的类型和比例呈现上升趋势,热稳定性也逐渐降低。由此可见,生物质炭在实际稻田土壤中的稳定性也随着入土时间的推移逐渐降低。依据本研究结果,公认的双指数模型评价方法会高估实际稻田土壤生态系统中生物质炭的稳定性。因此,为科学评估生物质炭在农田土壤生态系统中的固碳效应,精准核算生物质炭施用对农田土壤有机碳储量的贡献,建议在充分考虑人为耕作扰动、植物生长作用和环境条件变化等综合因素下,尽早开展系统性长期定位试验,以期建立更为科学与精准的农田土壤生态系统生物质炭稳定性预测模型。

4 结论

(1)稻田秸秆生物质炭随入土年限的延长经历持续性物理结构破坏,平均孔径随入土时间的增加而变小,比表面积则逐渐增大,还田11年比表面积从 $55.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 $259.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2)随还田时间的延长,稻田入土秸秆生物质炭含碳量明显下降(还田11年从55.20%降低到40.36%)、氢与碳的摩尔比提升(还田11年从0.423提升至0.568)、不饱和度提高,稳定组分的芳香结构遭到一定程度破坏。

(3)随还田时间的延长,稻田入土秸秆生物质炭含氧官能团的类型和含量呈明显增加趋势,热稳定性呈降低趋势。

综上所述,与实验室模拟试验结果不同,生物质炭在实际稻田土壤生态系统中的稳定性随入土时间增加呈逐年降低趋势。

参考文献:

[1] WOOLF D, AMONETTE J E, STREET-PERROTT F A, et al. Sustainable biochar to mitigate global climate change[J]. *Nature*, 2010, 56:

1-9.
[2] SOHI S P, KRULL E, LOPEZ E, et al. A review of biochar and its use and function in soil[J]. *Advances in Agronomy*, 2010, 105:47-82.
[3] 潘根兴, 赵其国. 我国农田土壤碳库演变研究: 全球变化和国家粮食安全[J]. *地球科学进展*, 2005, 20(4):384-393. PAN G X, ZHAO Q G. Study on evolution of organic carbon stock in agricultural soils of China: Facing the challenge of global change and food security[J]. *Advances in Earth Science*, 2005, 20(4):384-393.
[4] PAN G X, LI L Q, WU L S, et al. Storage and sequestration potential of topsoil organic carbon in China's paddy soils[J]. *Global Change Biology*, 2004, 10(1):79-92.
[5] 徐胜祥, 史学正, 赵永存, 等. 不同耕作措施下江苏省稻田土壤固碳潜力的模拟研究[J]. *土壤*, 2012, 44(2):253-259. XU S X, SHI X Z, ZHAO Y C, et al. Simulation of carbon sequestration potential from paddy fields in Jiangsu Province under different tillage practices[J]. *Soils*, 2012, 44(2):253-259.
[6] 徐敏, 伍钧, 张小洪, 等. 生物炭施用的固碳减排潜力及农田效应[J]. *生态学报*, 2018, 38(2):393-404. XU M, WU J, ZHANG X H, et al. Impact of biochar application on carbon sequestration, soil fertility and crop productivity[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2018, 38(2):393-404.
[7] 高诚祥, 刘玉学, 汪玉瑛, 等. 生物炭的稳定性及其对矿物改性的响应机制研究进展[J]. *应用生态学报*, 2019, 30(9):3245-3251. GAO C X, LIU Y X, WANG Y Y, et al. Stability of biochar and the mechanisms underlying its response to mineral modification: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2019, 30(9):3245-3251.
[8] 郑聚锋, 程琨, 潘根兴. 生物炭施用对深层土壤碳库的影响[J]. *南京农业大学学报*, 2020, 43(4):589-593. ZHENG J F, CHENG K, PAN G X. Impact of biochar amendment on deep soil organic carbon pool[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2020, 43(4):589-593.
[9] LI F Y, GUI X Y, JI W C, et al. Effect of calcium dihydrogen phosphate addition on carbon retention and stability of biochars derived from cellulose, hemicellulose, and lignin[J]. *Chemosphere*, 2020, 251:126335.
[10] IGALAVITHANA A D, MANDAL S, NIAZI N K, et al. Advances and future directions of biochar characterization methods and applications[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, 47(23):2275-2330.
[11] ZHONG Y, IGALAVITHANA A D, ZHANG M, et al. Effects of aging and weathering on immobilization of trace metals/metalloids in soils amended with biochar[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2020, 22:1790-1808.
[12] 金梁, 魏丹, 李玉梅, 等. 生物炭制备及其稳定性估测方法研究进展[J]. *农业资源与环境学报*, 2015, 32(5):423-428. JIN L, WEI D, LI Y M, et al. Progress on biochar preparation and its assessment methods of stability[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2015, 32(5):423-428.
[13] 顾博文, 曹心德, 赵玲, 等. 生物质内源矿物对热解过程及生物炭稳定性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(3):591-597. GU B W, CAO X D, ZHAO L, et al. Influence of inherent minerals on biomass pyrolysis and carbon stability in biochar[J]. *Journal of Agro-En-*

- vironment Science*, 2017, 36(3):591–597.
- [14] LENG L J, XU X W, WEI L, et al. Biochar stability assessment by incubation and modelling: Methods, drawbacks and recommendations[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 664:11–23.
- [15] LENG L J, HUANG H J, LI H, et al. Biochar stability assessment methods: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 647:210–222.
- [16] KUZUYAKOV Y, SUBBOTINA I, CHEN H Q, et al. Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by ^{14}C labeling[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2009, 41(2):210–219.
- [17] PAUSCH J, TIAN J, RIEDERER M, et al. Estimation of rhizodeposition at field scale: Upscaling of a ^{14}C labeling study[J]. *Plant and Soil*, 2013, 364(1/2):273–285.
- [18] HAN X G, SUN X, WANG C, et al. Mitigating methane emission from paddy soil with rice-straw biochar amendment under projected climate change[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:24731.
- [19] DONG X L, LI G T, LIN Q M, et al. Quantity and quality changes of biochar aged for 5 years in soil under field conditions[J]. *Catena*, 2017, 159:136–143.
- [20] TAN L S, SUN C C, WANG Y, et al. Changes in biochar properties in typical loess soil under a 5-year field experiment[J]. *Journal of Soil & Sediments*, 2020, 20:340–351.
- [21] WU W X, YANG M, FENG Q B, et al. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2012, 47:268–276.
- [22] 杨敏. 水稻秸秆生物质炭在稻田土壤中的稳定性及其机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013. YANG M. Stability of rice straw-derived biochar and its mechanism in paddy soil[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [23] ZORNOZA R, MORENO-BARRIGA E, ACOSTA J A, et al. Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments[J]. *Chemosphere*, 2016, 144:122–130.
- [24] UCHIMIYA M, BANNON D I, WARTELLE L H. Retention of heavy metals by carboxyl functional groups of biochars in small arms range soil[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2012, 60(7):1798–1809.
- [25] YI Q Q, LIANG B Q, NAN Q, et al. Temporal physicochemical changes and transformation of biochar in a rice paddy: Insights from a 9-year field experiment[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 721:137670.
- [26] SORRENTI G, MASIELLO C A, DUGAN B, et al. Biochar physico-chemical properties as affected by environmental exposure[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 563/564:237–246.
- [27] BIRD M I, TURNEY C S M, FIFIELD L K, et al. Radiocarbon analysis of the early archaeological site of Nauwalabila I, Arnhem Land, Australia: Implications for sample suitability and stratigraphic integrity[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2002, 21:1061–1075.
- [28] WIEDEMEIER D B, BRODOWSKI S, WIESENBERG G L B. Pyrogenic molecular markers: Linking PAH with BPCA analysis[J]. *Chemosphere*, 2015, 119:432–437.
- [29] BUDAI A, CALUCCI L, RASSE D P, et al. Effects of pyrolysis conditions on *Miscanthus* and corn cob chars: Characterization by IR, solid state NMR and BPCA analysis[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2017, 128:335–345.
- [30] HUANG Z Q, HU L C, TANG W, et al. Effects of biochar aging on adsorption behavior of phenanthrene[J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 759:137948.
- [31] HARVEY O R, KUO L J, ZIMMERMAN A R, et al. An index-based approach to assessing recalcitrance and soil carbon sequestration potential of engineered black carbons (biochars)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(3):1415–1421.
- [32] 陈静文, 张迪, 吴敏, 等. 两类生物炭的元素组分分析及其热稳定性[J]. 环境化学, 2014, 33(3):417–422. CHEN J W, ZHANG D, WU M, et al. Elemental composition and thermal stability of two different biochars[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(3):417–422.
- [33] IPCC. Method for estimating the change in mineral soil organic carbon stocks from biochar amendments: Basis for future methodological development[R]. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2019.
- [34] 伍孟雄. 秸秆生物质炭在淹水稻田土壤中的矿化特性及其潜在的固碳效应研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015. WU M X. Mineralization and potential carbon sequestration effect of rice straw-derived biochar in flooded paddy soil[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [35] MAJOR J, LEHMANN J, RONDON M, et al. Fate of soil-applied black carbon: Downward migration, leaching and soil respiration[J]. *Global Change Biology*, 2010, 16(4):1366–1379.