

小麦秸秆及其生物炭添加对黄绵土表面电化学性质的影响

涂坤^{1,2}, 胡斐南^{1,2}, 许晨阳^{1,2}, 马任甜^{1,2},

刘婧芳^{1,2}, 刘哲³, 宋松松², 王金晓^{1,2}

(1.西北农林科技大学资源环境学院,陕西 杨凌 712100;

2.中国科学院水利部水土保持研究所黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室,

陕西 杨凌 712100;3.陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司 西安 710000)

摘要: 土壤表面电化学性质是土壤具有肥力的重要基础,研究小麦秸秆及其生物炭添加对黄绵土表面电化学性质的影响,可为黄绵土耕地质量的提升及可持续利用、减少土壤侵蚀提供重要的理论及实践依据。通过室内恒温培养试验,设置对照(CK)、1%秸秆(J1)、3%秸秆(J3)、5%秸秆(J5)、7%秸秆(J7)、10%秸秆(J10)和1%生物炭(S1)、3%生物炭(S3)、5%生物炭(S5)、7%生物炭(S7)、10%生物炭(S10)11个处理。培养10个月后采集土壤样品,采用物质表面性质联合测定法测定表面电化学参数,包括表面电荷数量(SCN)、比表面积(SSA)、表面电荷密度(σ_0)、表面电位(φ_0)、表面电场强度(E_0),并通过冗余分析的方法解析了表面电化学性质与土壤基本理化性质之间的关系。结果表明:(1)施用秸秆和生物炭后,土壤碳酸盐含量下降,有机碳(SOC)、电导率、全氮(TN)及碳氮比(C/N)增加。添加秸秆会降低黄绵土的pH,而生物炭则会增加土壤的pH。(2)随着秸秆施用量的增加,Zeta电位下降,施用生物炭后,各个处理的Zeta电位都小于CK,但总体上随生物炭施用量的增加Zeta电位增加。(3)随着秸秆和生物炭施用量的增加,土壤的比表面积(SSA)和表面电荷数量(SCN)均增大。与CK相比,J10和S10的SSA分别提高114.0%和98.1%,SCN提高80.8%和88.3%。施用秸秆能够降低土壤表面电荷密度(σ_0),与CK相比,施用秸秆的土壤 σ_0 降低幅度可达5.5%~15.5%。总体上,随生物炭施用量的增加 σ_0 减小,当添加量超过5%后,施用生物炭土壤的 σ_0 小于CK。(4)冗余分析结果显示,有机碳是影响土壤表面电化学性质的最主要因素,其解释量在秸秆和生物炭添加处理中分别占88.1%和89.5%。施用秸秆和生物炭会显著提高黄绵土的有机碳含量,改善土壤基本理化性质。土壤的比表面积和表面电荷数量随秸秆和生物炭添加量的增加而增加,但表面电荷密度总体上呈下降趋势。有机碳含量是影响黄绵土表面电化学性质变化的主控因素。

关键词: 秸秆还田; 生物炭; 物理性质; 表面电化学性质; 黄绵土

中图分类号: S153.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2022)01-0360-08

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcbx.2022.01.046

Effect of Wheat Straw and Its Biochar Addition on Surface Electrochemical Characteristics of Loessal Soil

TU Kun^{1,2}, HU Feinan^{1,2}, XU Chenyang^{1,2}, MA Rentian^{1,2},

LIU Jingfang^{1,2}, LIU Zhe³, SONG Songsong², WANG Jinxiao^{1,2}

(1.College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100;

2.State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on the Loess Plateau, Institute of Soil and Water Conservation,

Chinese Academy of Sciences and Ministry of Water Resources, Yangling, Shaanxi 712100; 3.Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Company Limited, Xi'an 710000)

Abstract: Soil surface electrochemical characteristics are important basis for soil fertility. Studies on the effect of wheat straw and its biochar addition on the soil surface electrochemical properties can provide important theoretical and practical basis for improving the quality of cultivated land, sustainable utilization and reducing soil erosion. Through indoor constant temperature culture experiment, 11 treatments were set up: control (CK), 1% straw (J1), 3% straw (J3), 5% straw (J5), 7% straw (J7), 10% straw (J10), 1% biochar (S1), 3% biochar (S3), 5% biochar (S5), 7% biochar (S7), 10% biochar (S10). Soil samples were collected after 10 months, then determined for surface electrochemical parameters by the method of combined anal-

收稿日期: 2021-08-12

资助项目: 国家自然科学基金项目(41977024); 陕西省自然科学基金项目(2018JQ4005); 陕西省土地工程建设集团内部科研项目(DJNY2020-25)

第一作者: 涂坤(1995—),男,硕士研究生,主要从事土壤结构稳定性与侵蚀研究。E-mail: tukun12342021@163.com

通信作者: 胡斐南(1986—),男,博士,副研究员,主要从事土壤化学与水土保持研究。E-mail: hufn@nwafu.edu.cn

ysis of surface properties, including surface charge number (SCN), specific surface area (SSA) and surface charge density (σ_0), surface potential (φ_0), and surface electric field intensity (E_0). The relationships between surface electrochemical properties and soil physical and chemical properties were analyzed by redundancy analysis. The results showed that: (1) After applying straw and biochar, soil carbonate content decreased, while soil organic carbon (SOC), electrical conductivity, total nitrogen (TN) and carbon nitrogen ratio (C/N) increased. The addition of straw could reduce the pH of loessal soil, while increase the pH. (2) With the increase of straw application rates, Zeta potential decreased. After applying biochar, Zeta potential of each treatment was lower than that of CK, but Zeta potential increased with the increase of biochar application rates in general. (3) The SSA and SCN of soils increased with the increase of straw and biochar application rates. Compared with CK, the SSA of J10 and S10 increased by 114.0% and 98.1%; and SCN of J10 and S10 increased by 80.8% and 88.3%, respectively. Application of straw could reduce the surface charge density of soils. The σ_0 for straw-added soils was reduced by 5.5%~15.5% compared with that in CK. A small amount of biochar application could increase soil σ_0 compared with that in CK. On the whole, the σ_0 decreased with the increase of biochar application rates. When the amount of biochar was more than 5%, σ_0 for biochar-added soils was less than CK. (4) The results of redundancy analysis showed that SOC was the most important factor affecting the soil surface electrochemical properties and the explained amounts were 88.1% and 89.5% for straw and biochar addition, respectively. The application of straw and biochar could significantly increase the content of organic carbon and improve the basic physical and chemical properties of the Loessal soil. The SSA and SCN of soils increased while the surface charge density decreased with the increase of straw and biochar application rates. The content of organic carbon was the main controlling factor of the surface electrochemical properties.

Keywords: straw incorporation; biochar; physical properties; surface electrochemical characteristics; loessal soil

土壤表面电化学性质包括表面电荷密度、电荷数量、比表面积、表面电场强度以及表面电位,这些性质对土壤颗粒表面及周围所发生的许多物理化学和生物学过程具有重要影响^[1]。同时,土壤表面电化学性质决定着土壤颗粒间的相互作用,并对土壤团聚体稳定性^[2]、水分入渗及土壤侵蚀^[3]过程产生深刻的影响。秸秆和生物炭还田是改善土壤质量的重要措施,这些添加的外源有机物质必然会对土壤表面电化学性质产生重要影响^[1]。因此,研究秸秆和生物炭添加后土壤表面电化学性质的变化,对于深入揭示秸秆和生物炭的土壤改良机理具有重要的理论价值和实践意义。

秸秆还田对土壤理化性质和生物学性状产生重要影响。国内外研究表明,秸秆还田能够提高土壤肥力^[4],调节土壤酸碱度,缓冲土壤 pH^[5],增加土壤酶的活性和微生物数量^[5]。同时,秸秆还田还能有效提高土壤孔隙度,降低土壤容重,增强土壤通气性能^[6],提高田间持水量,提升土壤抗旱能力^[7]。有学者^[8]通过田间试验发现,秸秆还田能提高黑钙土土壤团聚体和有机碳含量,土壤有机碳含量随秸秆还田量和试验年限的增加而增加。王碧胜等^[9]采用室内恒温培养,以不同耕作措施下的土壤为研究对象发现,施用秸秆可显著增加耕作和免耕 2 种土壤的有机碳和大团聚体含量。因此,秸秆还田能够改善土壤理化性质,从而起到改良土壤的作用。生物炭一般由木材、农作物

废弃物、植物落叶等在缺氧和高温热解作用下生成。生物炭的多孔特性和巨大的比表面积能为土壤微生物提供舒适的生长环境,增加土壤的微生物种类和群落^[10]。已有研究^[11-12]表明,生物炭还田能不同程度提高土壤中养分含量、pH、孔隙度、有机质,降低土壤容重和重金属的生物有效性。生物炭显著增加土壤的比表面积,提升土壤的吸附能力,进而提高土壤的田间持水量,使得土壤中可供作物利用的有效含水量增加^[13]。生物炭还能增强对营养元素的吸附,提高土壤矿质元素利用效率,为作物提供更多有效养分^[14]。已有研究^[12-13]发现,生物炭施用能增加土壤阳离子交换量,但也有研究^[15]表明,添加生物炭对壤土阳离子交换量影响不显著。Yu 等^[2]通过短期室内培养试验发现,潮土添加秸秆后土壤表面电荷数量、比表面积增加,土壤表面电荷密度下降。马任甜等^[1]、Liu 等^[16]研究表明,随着植被恢复正向演替的进行,黄绵土表面电荷数量、比表面积、表面电荷密度均增加,其中有机物质的输入是影响土壤表面电荷性质变化的最主要因素。

目前,尽管有关秸秆和生物炭施用对土壤性质和功能影响的研究较多,但是主要集中在有机碳和养分元素循环、团聚体稳定性、水分入渗及微生物功能等方面,而关于土壤表面电化学性质如何变化尚缺乏系统研究。黄绵土是黄土高原地区极易发生侵蚀的一

种土壤类型,其主要特点是质地疏松,胶结物质含量低,结构稳定性差,肥力低下。因此,本研究通过室内短期培养试验,研究小麦秸秆及其生物炭添加对黄绵土表面电化学性质特征的影响,并辨析该过程中影响土壤表面电化学性质变化的主要因素,为深入理解秸秆和生物炭的土壤改良机理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自陕西省延安市安塞水土保持综合试验站(36°51′49″N,109°19′40″E)农田表层(0—20 cm)黄绵土,将采集的土壤去除杂物并风干,过 2 mm 筛装袋备用。采用传统方法测量土壤的基本性质^[17],土壤 pH 为 8.30,有机碳(SOC)含量为 12.24 g/kg,碳酸盐含量为 106.50 g/kg。

小麦秸秆及其生物炭制备:首先将收集的小麦秸秆在 60 ℃条件下烘干,然后进行剪切和粉碎处理,过 1 mm 筛得秸秆细末装袋备用。将风干后的小麦秸秆粉碎过 2 mm 筛,然后将秸秆细末置于马弗炉中在氮气氛围下进行厌氧热解,热解温度为 400 ℃,升温速率为 20 ℃/min,热解时间为 2 h。待自然冷却后去除表面灰分,将生物炭过 1 mm 筛后装袋备用。

秸秆和生物炭基本性质见表 1。其中全氮采用凯氏定氮仪测定(KDY-9830,KETUO);生物炭的 pH 用 pH 计测定(土水比 1:20);元素含量测定使用元素分析仪测定(Vario EL cube,英国);比表面积采用全自动比表面积及孔隙度分析仪(ASAP 2460,上海)进行测定。

表 1 秸秆和生物炭基本理化性质

供试材料	pH	全碳 (TC)/%	全氢 (TH)/%	全氧 (TO)/%	全氮 (TN)/%	比表面积(SSA)/ (m ² ·g ⁻¹)
小麦秸秆		40.93	3.68	47.93	0.75	0.78
生物炭	8.94	61.27	0.30	20.31	1.04	9.77

1.2 培养试验设计

秸秆和生物炭添加试验均设置 5 个不同添加量水平,即 1% 秸秆(J1)、3% 秸秆(J3)、5% 秸秆(J5)、7% 秸秆(J7)、10% 秸秆(J10),以及 1% 生物炭(S1)、3% 生物炭(S3)、5% 生物炭(S5)、7% 生物炭(S7)、10% 生物炭(S10);同时以不添加秸秆和生物炭的土壤作为对照(CK)。按照比例将小麦秸秆及生物炭与大约 800 g 土壤样品充分混匀,放入培养容器中(顶部留有通气孔用于气体交换),然后将培养容器置于 25 ℃的恒温培养箱中培养 10 个月。整个培养过程中,通过重量法不定期地补充添加蒸馏水将土壤含水量维持在田间持水量的 70%。

1.3 测定项目及方法

本试验于 2019 年 10 月至 2020 年 8 月,经过 10

个月培养后,随机取 3 个重复土壤样品,风干后进行相关指标测定。

Zeta 电位分析:采用高灵敏 Zeta 电位分析仪(Zeta PALS Brookhaven,美国)测定,参考徐仁扣等^[18]的方法测量 Zeta 电位。称取过 300 mm 筛的土壤样品 0.050 0 g,置于 250 mL 锥形瓶中,加入去离子水 200 mL,用超声波分散 1 h 后,将悬液平均分成 6 份,放置 2 天后用 Zeta 电位分析仪测定。

电导率测定:称取过 1 mm 筛风干土 10.0 g,放入 250 mL 的锥形瓶,加纯水 50 mL,振荡后过滤,得到 5:1 水土比浸出液^[17],最后通过电导率仪(DDSJ-308F)测定电导率。

1.4 土壤表面电化学性质的测定

土壤表面电化学性质主要包括表面电荷数量、比表面积、表面电荷密度、表面电位、表面电场强度。采用 Li 等^[19]建立的物质表面性质联合测定法测定土壤表面电化学性质,其主要步骤为:

(1)去除碳酸钙。称取过 0.25 mm 的 200 g 土壤放入 1 000 mL 烧杯中,慢慢加入 600 mL 的 0.5 mol/L 的 HCl 溶液,用玻璃棒充分搅拌,待不再有明显的气泡生成时,静置并用吸管吸去上清液,随后重新加入 HCl,如此反复多次直至土样中无二氧化碳气泡产生。

(2)制备氢饱和样。将去除碳酸钙的土壤离心弃去上清液,加入 0.1 mol/L 的 HCl 溶液 600 mL,振荡 5 h,之后离心弃去上清液。继续加入同样体积与浓度的 HCl 溶液,重复上述操作 3 次。待最后 1 次离心后,加入 600 mL 的去离子水,振荡并离心后,将土样在 65 ℃条件下烘干,所得到的土样即为氢饱和样变成,然后将土样研磨过 0.25 mm 筛装袋备用。

(3)离子交换吸附试验。称取 5~10 g 氢饱和样放入 100 mL 的离心管内,加入 0.007 5 mol/L 的 NaOH 和 Ca(OH)₂混合溶液 40 mL,在摇床上振荡 24 h(240 r/min,温度 25 ℃),随后用 1 mol/L 的 HCl 调节混合液的 pH 至 6~8 左右,振荡 12 h 后继续测定 pH,使混合液的 pH 维持在 6~8 的范围,最后离心获得上清液,用原子吸收仪测定混合液中 Ca²⁺、Na⁺ 的浓度。每种土样重复 3 次。

1.5 土壤表面电化学性质参数计算

按照 Li 等^[19]建立的计算表面电化学性质的方法计算土壤表面电化学参数,计算公式为:

$$\varphi_0 = \frac{2RT}{2(\beta_{Ca} - \beta_{Na})F} \ln \frac{a_{Ca}^0 N_{Na}}{a_{Na}^0 N_{Ca}}$$

(1)

式中:φ₀ 为表面电位(V);a_{Na}⁰、a_{Ca}⁰ 分别为溶液中 Na⁺、Ca²⁺ 活度(mol/L);N_{Na} (mol/g)和 N_{Ca} 为土壤中 Na⁺、Ca²⁺ 的吸附量(mol/g);T 为绝对温度,T=298 K;R 为理想气体常数,R=8.314(J/K/mol);F

为 Faraday 常数, $F=9.6485\times10^4$ (C/mol); β_{Ca} 和 β_{Na} 为 Ca^{2+} 和 Na^{+} 离子的有效电荷系数。

(1)表面电荷密度

$$\sigma_0 = \text{sgn}(\varphi_0) \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2\pi} (a_{Na}^0 e^{\frac{\beta_{Na} F \varphi_0}{RT}} + a_{Ca}^0 e^{\frac{2\beta_{Ca} F \varphi_0}{RT}}} \tag{2}$$

式中: σ_0 为土壤颗粒表面电荷密度(C/m²); ϵ 为水的介电常数,为 8.9×10^{-10} (C²/(J·dm))。

(2)表面电场强度

$$E_0 = \frac{4\pi}{\epsilon} \sigma_0 \tag{3}$$

式中: E_0 为表面电场强度(V/m)。

(3)比表面积

$$S = \frac{N_{Na} \kappa}{m a_{Na}^0} e^{\frac{\beta_{Na} F \varphi_0}{2RT}} = \frac{N_{Ca} F \varphi_0}{RT} \tag{4}$$

式中: S 为比表面积(m/g²); $m=0.5259\ln(c_{Na}^0/c_{Ca}^0)+1.992$; c_{Na}^0 、 c_{Ca}^0 分别为本体溶液 Na^{+} 、 Ca^{2+} 的溶度; κ 为德拜参数(L/dm),其倒数 κ^{-1} 为胶体颗粒扩散双电层的厚度, κ 值计算公式为:

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi F^2 C_0}{\epsilon RT}} \tag{5}$$

(4)表面电荷数量

$$SCN = 10^5 \frac{S \sigma_0}{F} \tag{6}$$

式中:SCN为表面电荷数量(cmol/kg)。

1.5 数据处理

数据使用 Microsoft Excel 2019 软件整理,用

SPSS 25.0 软件进行统计分析,利用 Pearson 相关分析研究土壤基本理化性质与表面电化学性质之间的相关性,通过 Canoco 5.0 软件进行冗余分析(RDA)。

2 结果与分析

2.1 添加秸秆和生物炭后土壤基本理化性质的变化

由表 2 可知,随着秸秆添加量的增加(0~10%),土壤 pH 降低,除 J1 处理与 CK 无显著差异外,其余处理的 pH 与 CK 相比均显著减小($P<0.05$)。随着秸秆添加量的增加,土壤碳酸盐含量显著减小($P<0.05$);与 CK 相比,J10 土壤碳酸盐含量下降 16%。土壤 SOC、TN 及 C/N 随着秸秆施用量的增加显著提升($P<0.05$),J10 处理的值最大,与 CK 相比分别增加 16.8,1.3,6.9 倍。土壤电导率随着秸秆施用量的增加而增大,J1、J3 的电导率较 CK 相比增加不显著($P>0.05$),J5、J7 和 J10 的电导率显著增加($P<0.05$),分别增加 50%,130%,143%。

随生物炭施用量的增加(0~10%),土壤的 pH 显著增加($P<0.05$);与 CK 相比,S10 的土壤 pH 增加 0.59。随着生物炭施用量的增加,土壤碳酸盐含量显著减小($P<0.05$),S10 的土壤碳酸盐含量较 CK 下降 12%。土壤 SOC、TN 及 C/N 随着生物炭添加量的增加显著提升($P<0.05$),S10 处理的值最大,与 CK 相比分别增加 34.5,1.6,13.1 倍。随着生物炭添加量的增加土壤电导率显著增加($P<0.05$),与 CK 相比,S1、S3、S5、S7 和 S10 土壤的电导率分别增加 56%,196%,255%,315%,415%。

表 2 秸秆和生物炭处理下黄绵土基本理化性质

供试材料	处理	pH	碳酸盐/(g·kg ⁻¹)	有机碳(SOC)/(g·kg ⁻¹)	全氮(TN)/(g·kg ⁻¹)	碳氮比	电导率(σ)/(S·m ⁻¹)
秸秆	CK	7.51a	100.84a	2.01f	0.49f	4.06f	0.020c
	J1	7.52a	95.40b	3.72e	0.54e	6.94e	0.020c
	J3	7.43b	92.73c	9.83d	0.67d	14.58d	0.023c
	J5	7.37c	89.43d	16.39c	0.87c	18.83c	0.030b
	J7	7.33d	87.09e	21.26b	0.97b	21.87b	0.047a
	J10	7.20e	84.31f	35.82a	1.12a	31.97a	0.049a
	CK	7.51f	100.84a	2.01f	0.49e	4.06e	0.020f
生物炭	S1	7.62e	99.59b	10.82e	0.57d	19.07d	0.031e
	S3	7.67d	96.98c	23.89d	0.73d	32.78c	0.060d
	S5	7.71c	94.31d	30.28c	0.75c	40.35b	0.071c
	S7	7.83b	91.14e	40.56b	1.00b	40.55b	0.084b
	S10	8.10a	88.35f	71.32a	1.25a	57.38a	0.103a

注:同列不同小写字母表示不同处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

2.2 添加秸秆和生物炭后土壤胶体 Zeta 电位的变化

由图 1 可知,施用秸秆和生物炭后,黄绵土胶体的 Zeta 电位值都为负值,且随着秸秆添加量的增加 Zeta 电位向正值方向移动,说明添加秸秆后,土壤表面正电荷增多。添加生物炭后,土壤 Zeta 电位表现为 $S1>S3>S5>S7>S10>CK$ 。随着生物炭添加量

增加 Zeta 电位绝对值升高,土壤表面负电荷增多。
为了进一步探究 pH 对 Zeta 电位的影响,对用于 Zeta 电位测量的悬液进行 pH 测定。由图 2 可知,与 CK 相比,随着秸秆添加量的增加悬液 pH 略微降低;随着生物炭添加量的增加悬液 pH 升高,最大增值达到 0.6。

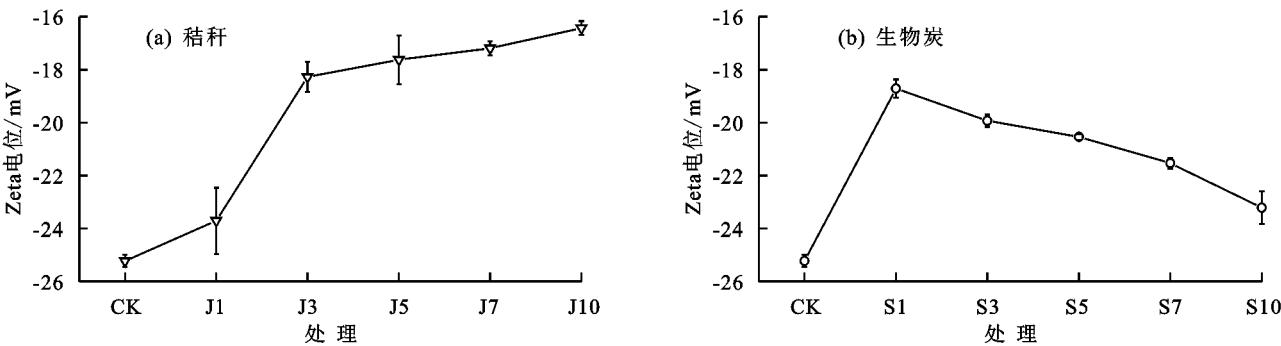
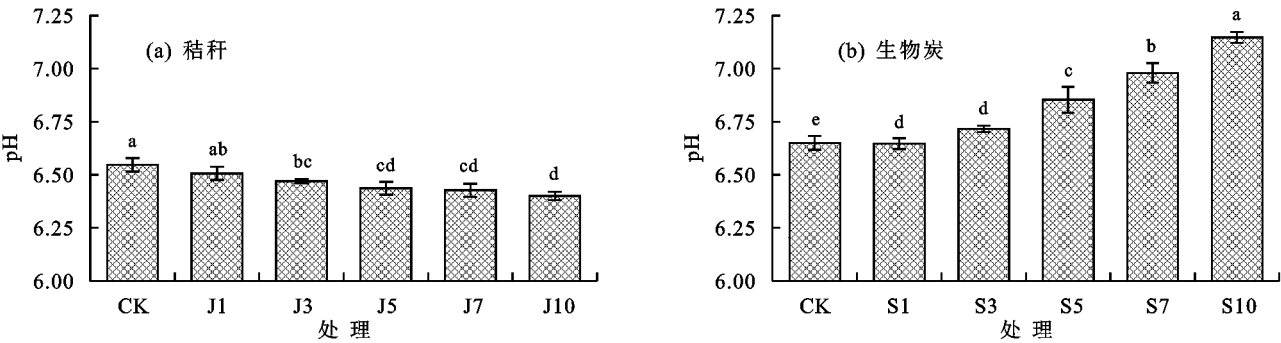


图 1 不同秸秆和生物炭添加量下的土壤胶体 Zeta 电位



注:图柱上方不同小写字母表示不同处理间差异显著($P<0.05$)。

图 2 不同秸秆和生物炭处理下 Zeta 电位悬液的 pH

2.3 添加秸秆和生物炭后土壤表面电化学性质变化

由表 3 可知,随着秸秆添加量的增加,土壤表面电荷数量(SCN)显著增加($P<0.05$)。其中,J1 处理的 SCN 小于 CK 处理,J3、J5、J7 和 J10 处理的 SCN 大于 CK 处理,分别是 CK 处理的 1.2,1.1,1.6,1.8 倍。土壤的比表面积(SSA)随着秸秆添加量的增加显著增加($P<0.05$)。J1、J3、J5、J7 和 J10 处理的 SSA 较 CK 处理分别增加 3%,27%,29%,91%,

114%。土壤的表面电荷密度(σ_0)随着秸秆添加量的增加而降低,J1 和 J3 处理的 σ_0 与 CK 处理没有显著差异($P>0.05$),J5、J7、J10 处理的 σ_0 与 CK 处理达到显著差异($P<0.05$)。随着秸秆添加量的增加,土壤表面电位(φ_0)绝对值逐渐减小,但各处理间电位值相差不大, φ_0 变化范围为-112~108 mV。土壤表面电场强度(E_0)随着秸秆添加量的增加而降低,其中,J5、J7 和 J10 处理的 E_0 与 CK 处理具有显著差异($P<0.05$)。

表 3 秸秆和生物炭处理下土壤表面电化学性质

供试材料	处理	表面电荷数量(SCN)/ (coml·Kg ⁻¹)	比表面积(SSA)/ (m ² ·g ⁻¹)	表面电荷密度 (σ_0)/(c·m ⁻²)	表面电位 (φ_0)/mV	表面电场强度(E_0)/ (-10 ⁸ V·m ⁻¹)
秸秆	CK	12.67±0.05e	33.86±2.15d	0.36±0.03a	-114.52±1.54d	5.11±0.36a
	J1	12.30±0.07f	34.82±2.49d	0.34±0.02ab	-112.24±1.22cd	4.82±0.33ab
	J3	14.94±0.07c	43.02±0.55c	0.34±0.01ab	-110.84±0.52bc	4.73±0.08ab
	J5	14.50±0.09d	43.87±2.23c	0.32±0.02b	-108.95±1.09ab	4.51±0.23b
	J7	20.55±0.10b	64.70±3.62b	0.31±0.02b	-108.54±1.27ab	4.33±0.25b
	J10	22.90±0.25a	72.62±5.95a	0.31±0.03b	-107.51±2.16a	4.31±0.38b
生物炭	CK	12.67±0.05e	33.86±2.15d	0.36±0.03bc	-114.52±1.54d	5.11±0.36b
	S1	13.27±0.01e	29.12±2.84d	0.44±0.05a	-119.87±2.31cd	6.25±0.67a
	S3	18.38±1.01d	44.60±3.57c	0.43±0.05ab	-121.69±4.23bcd	5.65±0.71ab
	S5	19.50±1.02c	47.16±3.80c	0.40±0.05abc	-117.23±4.36abc	5.67±0.74ab
	S7	21.27±0.33b	57.87±5.90b	0.36±0.04bc	-112.60±2.64ab	5.04±0.60b
	S10	23.86±0.21a	67.09±3.79a	0.34±0.02c	-111.29±1.39a	4.85±0.30b

随着生物炭施用量增加,黄绵土 SCN 逐渐增大。与 CK 相比,S1 处理的 SCN 增加不显著($P>0.05$),S3、S5、S7 和 S10 处理的 SCN 都显著增加($P<0.05$),分别是 CK 处理的 1.4,1.5,1.7,1.9 倍。施用生物炭后,土壤 SSA 随添加量增加而增大,与 CK 相比,除 S1 的 SSA 变化不显著外($P>0.05$),其余的生物

炭处理的土壤 SSA 都显著增加($P<0.05$),其中 S7、S10 的土壤 SSA 分别比 CK 增加 71%和 98%。随着生物炭施用量的增加,土壤 σ_0 呈下降趋势,S1、S3 和 S5 的 σ_0 大于 CK,分别比 CK 增加 22%,19%,11%,高水平生物炭施用量(S7、S10)的土壤 σ_0 与 CK 相比无显著差异($P>0.05$)。施用生物炭后,黄绵土 φ_0 绝对值随着施用量的

增加呈现先增加后减小的趋势,S3 值最大,为-122 mV,S1、S3、S5 处理的 φ_0 绝对值比 CK 大,S7、S10 比 CK 小。随着生物炭添加量的增加,土壤 E_0 呈现先增加后减小的趋势,其中 S1、S3 和 S5 的 E_0 大于 CK,S7 和 S10 小于 CK。

2.4 土壤基本理化性质对表面电化学性质的影响

由表 4 可知,对于秸秆添加处理,土壤 σ_0 与土壤 pH、碳酸盐、Zeta 电位呈极显著正相关($P<0.01$),与土

壤 SOC、电导率呈显著负相关($P<0.05$),与 TN、C/N 呈极显著负相关($P<0.01$);SSA 和 SCN 与 pH、碳酸盐呈显著负相关($P<0.05$),与土壤 SOC、电导率、TN、C/N 呈极显著正相关($P<0.01$)。对于生物炭添加处理,土壤 σ_0 与碳酸盐呈显著正相关($P<0.05$),与 pH、SOC、电导率、Zeta 电位、TN、C/N 呈显著负相关($P<0.05$);SSA 和 SCN 与 SOC、电导率、TN 呈极显著正相关($P<0.01$),与碳酸盐呈极显著负相关($P<0.01$)。

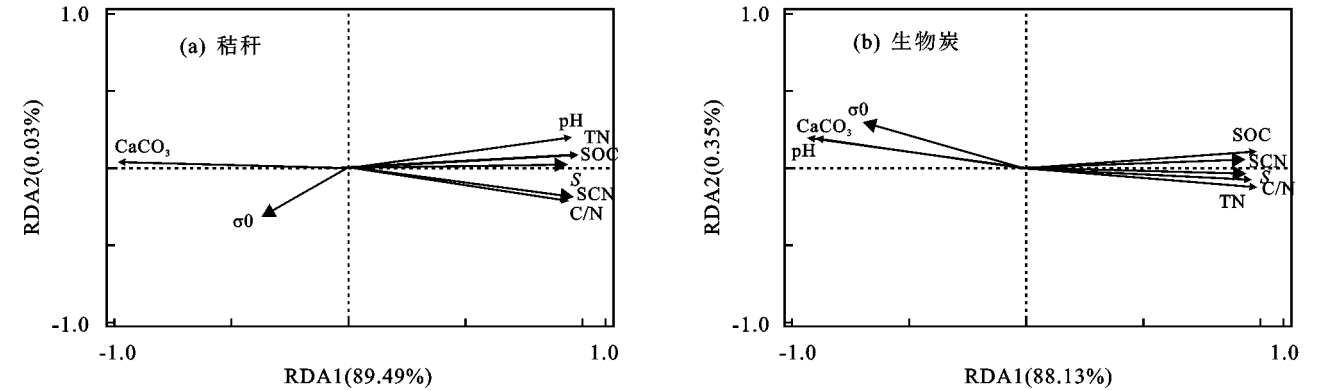
表 4 秸秆和生物炭处理下土壤理化性质与表面电化学性质的相关性

供试材料	电化学性质参数	pH	碳酸盐	有机碳(SOC)	电导率(σ)	Zeta	TN	C/N
秸秆	表面电荷密度(σ_0)	0.940**	0.990**	-0.896*	-0.893*	0.918**	-0.954**	-0.932**
	比表面积(SSA)	-0.928**	-0.897*	0.954**	0.983**	-0.790	0.943**	0.938**
	表面电荷数量(SCN)	-0.911*	-0.867*	0.944**	0.975**	-0.766	0.923**	0.923**
	表面电荷密度(σ_0)	-0.539*	0.589*	-0.560*	-0.514*	-0.818*	-0.620*	-0.357*
生物炭	比表面积(SSA)	0.924**	-0.975**	0.954**	0.965**	0.233	0.972**	0.904*
	表面电荷数量(SCN)	0.907*	-0.973**	0.948**	0.996**	0.028	0.949**	0.968**

注: *、** 分别表示显著性水平 $P<0.05$ 和 $P<0.01$ 。

为了进一步分析土壤基本理化性质与电化学性质相关程度,将表面电荷密度(σ_0)、表面电荷数量(SCN)、比表面积(SSA)作为响应变量,5 个土壤理化因子(pH、TN、C/N、SOC 和碳酸盐)作为解释变量进行 RDA 排序。由图 3 可知,对于秸秆添加处理,土壤基本理化性质在第 1 轴和第 2 轴的解释量分别

为 89.49%和 0.03%,前 2 轴累计解释量为 89.52%,土壤的 SOC、C/N、TN 与第 1 排序轴有较强的相关性。对于生物炭添加处理,土壤基本理化性质在 1 轴和第 2 轴的解释量分别为 88.13%和 0.35%,前 2 轴累计解释量为 88.48%,土壤的 SOC、碳酸盐与第 1 排序轴有较强的相关性。



注:图中大箭头表示电化学性质,小箭头表示基本理化性质。

图 3 秸秆和生物炭处理下土壤电化学性质与土壤基本性质的 RDA 排序

从表 5 可以看出,对于秸秆添加处理,SOC 和 C/N 对土壤基本理化性质的解释量较高,SOC 的解释量达到 88.2%,高于其他指标,且达到显著水平($P<0.05$)。对于生物炭添加处理,土壤基本理化性质指标的重要性排序依次为 SOC>碳酸盐>pH>C/N>TN,其中 SOC 的解释量达到 86.0%,且达到显著水平($P<0.05$)。整体来看,无论是秸秆还是生物炭处理,SOC 都是影响土壤电化学性质的主控因素。

3 讨论

3.1 秸秆和生物炭添加对土壤基本理化性质影响

本研究结果表明,添加秸秆和生物炭添加处理都显著增加了土壤的 SOC、电导率、TN 和 C/N。秸秆轻微降低了土壤 pH,而生物炭提升了土壤的 pH。

大量研究^[8-9,13]表明,随着秸秆还田和生物炭施用量的增加,土壤 SOC 含量显著增加。这主要是由于秸秆和生物炭本身都含有大量含碳有机化合物,能直接提高土壤 SOC 含量。同时,与秸秆相比,生物炭富含性质更加稳定的有机碳,因此,生物炭处理下土壤 SOC 提升效果更好。土壤电导率升高的原因是由于秸秆富含各种养分元素,提升土壤中阳离子含量^[4,11];而生物炭在高温裂解过程中产生的灰分中存在较多可溶性盐,导致生物炭中 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量高于原料^[11],因此,生物炭处理的土壤电导率增大更明显。生物炭和秸秆能显著提升土壤 TN、C/N,且随着添加量的增加而增加(表 2),这与前人^[20]的研究结果一致。秸秆和生物炭两者自身 C/N 都很高

(表 2),因此施用土壤后会直接提高土壤的 C/N。同时,由于生物炭的碳元素更加稳定,故生物炭处理的 C/N 更大。秸秆能增加土壤交换性盐基离子,提高土壤酸碱缓冲能力,使土壤趋向中性^[6]。侯建伟等^[21]研究表明,随着生物炭施用量的增加土壤 pH 增加,这与本研究的结果一致。生物炭呈碱性且性质稳定,能够直接增加土壤 pH^[11]。

表 5 秸秆和生物炭处理下土壤理化性质解释的重要性排序和显著性检验

供试材料	土壤理化性质	解释率/%	F	P
秸秆	SOC	88.2	119	0.001
	C/N	0.6	0.8	0.362
	pH	0.4	0.6	0.480
	TN	0.3	0.3	0.611
	碳酸盐	<0.1	<0.1	0.882
生物炭	SOC	86.0	98.3	0.002
	碳酸盐	1.8	2.2	0.150
	pH	0.3	0.4	0.576
	C/N	0.3	0.3	0.612
	TN	<0.1	<0.1	0.830

3.2 秸秆和生物炭添加对土壤表面电化学性质影响

本研究发现,施用秸秆和生物炭降低了土壤 Ze-ta 电位绝对值,分析其原因是 Zeta 电位受到离子强度的影响,随着离子强度的增加,悬液中共存阳离子浓度增加,土壤胶体双电层结构被压缩,Zeta 电位绝对值降低^[22]。与秸秆处理不同的是,随着生物炭施用量的增加,土壤的 Zeta 电位向负值方向移动,表明除了离子浓度外还有其他因素影响着 Zeta 电位。杨美红等^[23]研究表明,随着溶液 pH 的增加,生物炭的 Zeta 电位向负值方向移动。同样地,本研究也发现,随着生物炭添加量的增加生物炭处理的上清液 pH 也增加(图 2)。这是因为生物炭表面的一COO⁻和一OH 等含氧官能团随着 OH⁻的增加而发生去质子化,使得表面负电荷的增加,导致 Zeta 电位绝对值增加^[24]。

秸秆和生物炭添加处理增加了黄绵土表面电荷数量和比表面积,降低了土壤表面电荷密度(表 4)。这主要是由于秸秆腐解后的腐殖质和生物炭本身都具有很高的表面电荷数量和比表面积^[24-25],直接增加土壤的比表面积和表面电荷数量^[3]。杨彩迪等^[26]研究表明,秸秆直接还田和炭化还田都能增加土壤的表面电荷数量,并且在等量添加(1%)条件下,秸秆炭化还田提高 CEC 的效果比秸秆直接还田更好,较对照分别提高 67.4%和 50.9%。Cao 等^[27]通过大田试验发现,生物炭(8 t/hm²)施用后 CEC 增加,并发现有机碳与 CEC 存在正相关关系。土壤表面电荷密度是指单位面积上的电荷数量,与比表面积和表面电荷数量息息相关。Yu 等^[2]通过秸秆室内培养发现,施用

秸秆(50 g/kg)后潮土的表面电荷密度较对照组下降了 3.3%,这与本研究结论一致。但也有研究^[1]表明,随着植被的恢复,土壤有机质含量增加,土壤表面电荷密度增大(16.7%~29.2%),土壤对养分离吸附能力增加。分析可能是由于秸秆和生物炭的添加量多,室内培养时间较短,从而导致过多的有机碳残留使得土壤比表面积显著增大,进而使得土壤电荷密度随秸秆和生物炭的增多而减小。通过后续的 RDA 分析可知,无论是秸秆还是生物炭处理,有机碳都是影响土壤电化性质的关键因子^[28]。有机碳高的表面积电荷密度和阳离子吸附位点能增加土壤表面电荷数量^[29],有机碳还能通过促进土壤有机无机复合体中的形成,从而增加土壤表面电荷数量^[30]。土壤有机碳含量与土壤比表面积呈显著正相关,秸秆和生物炭都能显著增加土壤有机碳,从而使土壤比表面积增加。另外,秸秆和生物炭施入土壤后,有机碳中的官能团发生变化,羧基、羟基、醛基等活性基团增加^[31-32],它们能解离出 H⁺而使得土壤表面负电荷增加。土壤表面电化性质是影响土壤颗粒间相互作用及团聚体稳定性和土壤抗蚀性的主要因素之一。Li 等^[3]研究表明,随着土壤本体溶液离子浓度的降低,土壤表面电位绝对值增大,与颗粒间静电斥力增强,导致土壤团聚体破碎强度增大,流失量增强。Hu 等^[33]和 Yu 等^[2]的研究则进一步发现,秸秆和生物炭添加后,随着土壤有机碳的增加,土粒表面荷电性质发生变化,使得土壤颗粒间分子引力显著增大,进而增强了土壤团聚体稳定性。这表明,在黄绵土中合理施用秸秆和生物炭不仅能够改善土壤理化性质,还有利于提高土壤结构稳定性和抗蚀性。

4 结论

(1)施用小麦秸秆和生物炭显著增加土壤 SOC、电导率、TN 及 C/N,对黄绵土的理化性质具有较好的改善作用。

(2)施用秸秆和生物炭后,土壤比表面积、表面电荷数量均随着添加量的增加而增加,土壤的表面电荷密度随添加量的增加呈降低趋势。

(3)土壤 SOC、C/N 和碳酸盐与黄绵土表面电化性质呈显著相关,其中土壤有机碳是导致黄绵土表面电化性质变化的最主要原因,其解释率可达到 86%以上。综上,添加生物炭和秸秆能够很好地提高黄绵土保肥性和土壤缓冲性能。

参考文献:

[1] 马任甜,胡斐南,刘婧芳,等.黄土高原植被恢复过程土壤表面电化性质演变特征[J].土壤学报,2020,57(2): 392-402.

[2] Yu Z H, Zhang J B, Zhang C Z, et al.The coupling

- effects of soil organic matter and particle interaction forces on soil aggregate stability [J]. *Soil and Tillage Research*, 2017, 174: 251-260.
- [3] Li S, Li H, Xu C Y, et al. Particle interaction forces induce soil particle transport during rainfall [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2013, 77(5): 1563-1571.
- [4] Anning D K, Qiu H Z, Zhang C H, et al. Maize straw return and nitrogen rate effects on potato (*solanum tuberosum* L.) performance and soil physicochemical characteristics in Northwest China [J]. *Sustainability*, 2021, 13(10): 5508-5508.
- [5] 路怡青, 朱安宁, 张佳宝, 等. 免耕和秸秆还田对土壤酶活性和微生物群落的影响[J]. *土壤通报*, 2014, 45(1): 85-90.
- [6] 王娇, 王鸿斌, 赵兴敏, 等. 添加秸秆对不同有机含量土壤酸度及缓冲性能的影响[J]. *水土保持学报*, 2020, 34(6): 361-368.
- [7] 王秋菊, 常本超, 张劲松, 等. 长期秸秆还田对白浆土物理性质及水稻产量的影响[J]. *中国农业科学*, 2017, 50(14): 2748-2757.
- [8] 高洪军, 彭畅, 张秀芝, 等. 秸秆还田量对黑土区土壤及团聚体有机碳变化特征和固碳效率的影响[J]. *中国农业科学*, 2020, 53(22): 4613-4622.
- [9] 王碧胜, 于维水, 武雪萍, 等. 不同耕作措施下添加秸秆对土壤有机碳及其相关因素的影响[J]. *中国农业科学*, 2021, 54(6): 1176-1187.
- [10] Xu Q, Huang Q Q, Liu Y Y, et al. Effects of sepiolite and biochar on microbial diversity in acid red soil from southern China [J]. *Chemistry and Ecology*, 2019, 35(9): 846-860.
- [11] 戴静, 刘阳生. 生物炭的性质及其在土壤环境中应用的研究进展[J]. *土壤通报*, 2013, 44(6): 1520-1525.
- [12] Fellet G, Marchiol L, Delle V, et al. Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(9): 1262-1267.
- [13] Kinney T J, Masiello C A, Dugan B, et al. Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 41: 34-43.
- [14] Cox D, Bezdicek D, Fauci M, et al. Effects of compost, coal ash, and straw amendments on restoring the quality of eroded Palouse soil [J]. *Biology and Fertility of Soil*, 2001, 33(5): 365-372.
- [15] 陈心想, 何绪生, 耿增超, 等. 生物炭对不同土壤化学性质、小麦和糜子产量的影响[J]. *生态学报*, 2013, 33(20): 6534-6542.
- [16] Liu J F, Wang Z L, Hu F N, et al. Soil organic matter and silt contents determine soil particle surface electrochemical properties across a long-term natural restoration grassland [J]. *Catena*, 2020, 190: e104526.
- [17] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2007.
- [18] 徐仁扣, 赵安珍, 肖双成, 等. 农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用[J]. *环境科学*, 2012, 33(1): 142-146.
- [19] Li H, Hou J, Liu X M, et al. Combined determination of specific surface area and surface charge properties of charged particles from a single experiment [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75(6): 21-28.
- [20] 张红雪, 赵壮, 王晓朋, 等. 生物炭对亚热带红壤水稳性团聚体及其碳、氮分布的影响[J]. *中国土壤与肥料*, 2020(6): 27-33.
- [21] 侯建伟, 邢存芳, 邓晓梅, 等. 不同秸秆生物炭对黄壤理化性质及综合肥力的影响[J]. *西北农林科技大学学报*, 2019, 47(11): 49-59.
- [22] 姜军, 徐仁扣. 离子强度对 3 种可变电荷土壤表面电荷和 Zeta 电位的影响[J]. *土壤*, 2015, 47(2): 422-426.
- [23] 杨美红, 李志雄, 刘雨嫣, 等. 天然有机质和不同 pH 环境对纳米黑炭的迁移行为影响及作用机制[J]. *现代地质*, 2018, 32(1): 113-120.
- [24] 李琪瑞, 许晨阳, 耿增超, 等. 纳米生物炭的制备方法比较及其特性研究[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(7): 3124-3134.
- [25] Aabid H, Ghulam R, Mumtaz A, et al. Biochar for sustainable soil health: A review of prospects and concerns [J]. *Pedosphere*, 2015, 25(5): 639-653.
- [26] 杨彩迪, 卢升高. 秸秆直接还田和炭化还田对红壤酸度、养分和交换性能的动态影响[J]. *环境科学*, 2020, 41(9): 4246-4252.
- [27] Cao Y, Gao Y M, Qi Y B, et al. Biochar-enhanced composts reduce the potential leaching of nutrients and heavy metals and suppress plant-parasitic nematodes in excessively fertilized cucumber soils [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(8): 7589-7599.
- [28] 刘均阳, 周正朝, 苏雪萌, 等. 植物根系对土壤团聚体形成作用机制研究回顾[J]. *水土保持学报*, 2020, 34(3): 267-273.
- [29] Liang B J, Lehmann D, Solomon J, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70(5): 1719-1730.
- [30] 陈颖, 刘玉学, 陈重军, 等. 生物炭对土壤有机碳矿化的激发效应及其机理研究进展[J]. *应用生态学报*, 2018, 29(1): 314-320.
- [31] 黄兆琴, 胡淋潮, 祁本武, 等. 老化生物炭表面性质的变化及其对土壤吸附 Cu(II) 的影响[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2020, 10(12): 80-88.
- [32] 盛明, 龙静泓, 雷琬莹, 等. 秸秆还田对黑土团聚体内有机碳红外光谱特征的影响[J]. *土壤与作物*, 2020, 9(4): 355-366.
- [33] Hu F N, Xu C Y, Ma R T, et al. Biochar application driven change in soil internal forces improves aggregate stability: Based on a two-year field study [J]. *Geoderma*, 2021, 403: e115276.