

DOI: 10.20103/j.stxb.202210162931

张聪,王震洪.生物炭及其老化对农田 NH_3 挥发及 N_2O 排放的影响.生态学报,2024,44(4):1418-1428.

Zhang C, Wang Z H. Effects of biochar and its aging on ammonia volatilization and nitrous oxide emission from farmland. Acta Ecologica Sinica, 2024, 44(4):1418-1428.

生物炭及其老化对农田 NH_3 挥发及 N_2O 排放的影响

张 聪^{1,2}, 王震洪^{1,2,*}

1 长安大学 旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室, 西安 710064

2 长安大学水利与环境学院, 西安 710064

摘要:生物炭具有减缓农田 NH_3 挥发和 N_2O 排放的重要潜力,但在施入环境后常常存在“老化”现象,这为其缓解全球变暖的长期有效性带来了不确定性。为了探明生物炭的长期效应,人工加速模拟了自然界中水分、温度、氧气、土壤矿物质及微生物多种老化因素,结合多元表征手段对比不同老化方式对生物炭性质的影响,利用主成分分析法建立新的生物炭性质综合指标来反映老化强度。再通过大田控制试验,采用原位通气法和静态箱—气相色谱法监测夏玉米生长周期内老化前后生物炭施用对农田 NH_3 挥发和 N_2O 排放的影响,为生物炭的可持续应用提供科学依据。结果表明,老化过程增加了原生物炭(BC)的氧含量、比表面积(S_{BET})、总孔容(V_t)及含氧官能团数量,降低了灰分、碱性、碳含量、平均孔径及其芳香性,各老化作用强度排序为:氧化老化生物炭(OBC) > 矿化老化生物炭(KBC) > 微生物老化生物炭(MBC) > 干湿循环老化生物炭(WBC) > 冻融循环老化生物炭(FBC) > BC。生物炭的添加减少了 13.57%—29.50% 的 NH_3 挥发量。与 BC 相比,OBC 和 KBC 分别显著降低了 14.71% 和 9.38% 的 NH_3 挥发($P < 0.05$),MBC 降低了 3.38% 的 NH_3 挥发($P > 0.05$)。相反,WBC 和 FBC 分别增加了 4.55% 和 2.72% 的 NH_3 挥发($P > 0.05$)。同时,生物炭的添加降低了 22.36%—40.43% 的 N_2O 排放量。其中,BC 减排效果最优,老化作用均削弱了原生物炭对 N_2O 的减排效应。与 BC 相比,OBC 和 KBC 显著增加了 30.34% 和 26.36% 的 N_2O 排放量($P < 0.05$),MBC、FBC 和 WBC 分别增加了 19.96%、18.29% 和 10.92% 的 N_2O 排放量($P > 0.05$)。综上,不同老化方式会对生物炭的理化性质造成不同改变,进而影响土壤气态氮释放。通过对比不同的老化方式,OBC 影响最为显著,其次为 KBC,MBC 居中,WBC 和 FBC 的影响最弱。

关键词:生物炭;老化; NH_3 挥发; N_2O 排放

Effects of biochar and its aging on ammonia volatilization and nitrous oxide emission from farmland

ZHANG Cong^{1,2}, WANG Zhenhong^{1,2,*}

1 Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effects in Arid Region of the Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, China

2 School of Water and Environment, Chang'an University, Xi'an 710064, China

Abstract: Biochar has an important potential to alleviate ammonia (NH_3) volatilization and nitrous oxide (N_2O) emission from farmland, but there is often an “aging” phenomenon after biochar enters the environment, which brings uncertainty to the long-term effectiveness in alleviating global warming. To explore the long-term effect of biochar, a variety of aging factors such as water, temperature, oxygen, soil minerals, and microorganisms in nature were artificially accelerated, combined with multiple characterization methods to compare the effects of different aging methods on the properties of biochar, and used the principal component analysis (PCA) method to establish new comprehensive indicators of biochar properties to reflect the aging intensity. Through field experiment, the effects of aged biochar application on NH_3 volatilization and N_2O emission from summer maize planting farmland were monitored by in-situ ventilation and static chamber-gas chromatographic

基金项目:中央高校基本科研业务费资助项目(300102292902);国家自然科学基金项目(40861015)

收稿日期:2022-10-16; **网络出版日期:**2023-12-01

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: w_zhenhong@126.com

techniques, providing scientific evidence for the sustainable application of biochar. The results showed that the aging process increased the oxygen content, specific surface area (S_{BET}), total pore volume (V_t), and the number of oxygen-containing functional groups of biochar (BC), while reduced the ash, pH, carbon content, average pore diameter, and aromaticity. The aging intensity was ranked as follows: oxidation aging biochar (OBC) > mineralized aging biochar (KBC) > microbial aging biochar (MBC) > wet-dry cycle aging biochar (WBC) > freeze-thaw cycle aging biochar (FBC) > BC. The addition of biochar reduced the NH_3 volatilization by 13.57%—29.50%. Compared with BC, OBC and KBC significantly reduced NH_3 volatilization by 14.71% and 9.38%, respectively ($P < 0.05$), while MBC reduced NH_3 volatilization by 3.38% ($P > 0.05$). On the contrary, WBC and FBC increased NH_3 volatilization by 4.55% and 2.72%, respectively ($P > 0.05$). At the same time, the addition of biochar reduced N_2O emissions by 22.36%—40.43%. Among them, BC had the best emission reduction effect, and aging has weakened the emission reduction effect of raw biochar on N_2O . Compared with BC, OBC and KBC significantly increased N_2O emissions by 30.34% and 26.36% ($P < 0.05$), while MBC, FBC and WBC increased N_2O emission by 19.96%, 18.29% and 10.92%, respectively ($P > 0.05$). In summary, different aging methods can cause different changes in the properties of biochar, thereby affecting the release of soil gaseous nitrogen. By comparing different aging methods, OBC had the most significant impact, followed by KBC, with MBC in the middle, and WBC and FBC had the weakest impact.

Key Words: biochar; aging; NH_3 volatilization; N_2O emission

NH_3 挥发和 N_2O 排放作为我国农田氮肥损失的主要途径,不仅降低了氮肥利用率,还会造成雾霾、氮沉降和温室效应等环境问题^[1]。有研究表明,中国是世界上 NH_3 排放量最大的国家,年排放量约为 14 Tg,农业 NH_3 排放共占 NH_3 排放总量的 88%,其中 50% 来自化肥施用^[2]。 N_2O 是三大温室气体之一,其增温潜势是 CO_2 的 296 倍^[3]。有资料表明,80%—90% 的 N_2O 来源于土壤,而氮肥的施用则是影响农田 N_2O 排放的重要因素^[4]。生物炭由于其独特的结构和性质,施入土壤后可有效减少农田 NH_3 挥发和 N_2O 排放,但在进入环境后,会受到外界不同环境要素的影响,使其理化性质发生缓慢改变,称之为生物炭的“老化”^[5-6]。性质决定其性能,即老化导致的性质改变会对生物炭的施用效果造成影响^[7]。

一些研究报道了老化生物炭对农田 NH_3 挥发和 N_2O 排放的影响^[8-9]。董玉兵等表明自然老化 3 年的生物炭更能显著减少土壤 NH_3 挥发损失,且老化后仍具有 N_2O 减排能力^[10]。王朝旭等得出添加冻融循环或高温老化生物炭的土壤 NH_3 挥发累积量减少了 30%—34%,添加自然老化和新鲜生物炭的土壤 NH_3 挥发量减少了 17%—23%^[11]。Yuan 等发现新鲜生物炭对 N_2O 有减排作用,但 H_2O_2 氧化老化的生物炭增加了 N_2O 排放^[12]。但研究生物炭的自然老化效应可能需要数年至数十年的时间,且目前的研究主要集中于单一的老化方式,在相同管理条件的不同老化方式对生物炭性能的影响差异尚未可知。因此,不同老化过程会对生物炭性质造成什么改变? 这些改变又如何影响生物炭对农田 NH_3 和 N_2O 气体的减排效果? 其中的相互关系是什么? 对于这些问题仍有待探索。

因此,本研究通过模拟干湿循环(由降雨事件引起)、冻融循环(由温度变化引起)、氧化老化(大气氧气)、矿化老化(土壤矿物质)和生物降解(土壤微生物活动)五种常见老化过程:(1) 采用多元表征手段对比不同老化生物炭的性质差异,结合主成分分析法整合多种性质指标,量化不同老化作用的强度;(2) 通过田间实际施用,采用原位通气法和静态箱—气相色谱法监测不同老化生物炭施用对土壤 NH_3 挥发、 N_2O 排放的影响;(3) 利用相关分析探究老化前后生物炭的性质对 NH_3 挥发及 N_2O 排放之间的相互关系。

1 材料与方法

1.1 生物炭的老化与表征

供试生物炭的原材料为玉米秸秆(河南省立泽环保科技有限公司),是以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至

500 °C 限氧裂解制备而成的(BC)。所有人工老化过程均采用同批次生物炭进行:(1)干湿循环老化(WBC):用 0.075 mm 尼龙网将生物炭固定在土壤中,用去离子水饱和至 100% 保持 16 h,然后在 60 °C 下干燥 8 h,共循环 25 次^[13];(2)冻融循环老化(FBC):在人工气候箱和冰箱中以 5 h (-18 °C)+19 h (25 °C) 模式循环 50 d^[14];(3)H₂O₂ 氧化老化(OBC):将生物炭与 15% H₂O₂ 以 1:20 (m:v) 比例在 80 °C 的水浴中氧化 6 h,而后过滤并于 105 °C 烘箱中干燥过夜,以蒸发过量的 H₂O 和 H₂O₂^[15];(4)高岭土矿化老化(KBC):制备含有 5 mmol/L CaCl₂ 和 200 mg/L HgCl₂ 的背景溶液,按生物炭:高岭土:背景溶液=1:1:5 的比例混合,在 150 r/min 和 25 °C 的旋转振荡器上温浴 30 d,后通过 0.45 μm 滤膜过滤除去背景溶液,并置于 105 °C 的烘箱中干燥^[16];(5)微生物老化(MBC):首先从新鲜土壤中分离获得土壤菌源接种液,再按比例配置营养液,最后将 5% 的 BC 加入接种液和培养液 (1:1) 中,置于 35 °C 培养箱中避光培养 90 d,期间保持水分和通风,并避光培养^[17]。

灰分按照《GB/T 12496.3—1999》方法进行测定,pH 值通过 PHS-3C pH 计测定(炭水比 1:10),C、H、O、N 的含量利用 Vario EL cubc 元素分析仪进行测定,比表面积(S_{BET})、孔容(V_t)和孔径采用 ASAP 2020 M 快速比表面积/孔隙分析仪测定,含 C 官能团使用 X 射线光电子能谱仪(Thermo Scientific K-Alpha)进行测定。再对 17 个指标进行主成分分析,建立新的综合评价指标,以表征生物炭老化强度。在具体分析中,通过线性模型(1)计算各主成分的表达式^[18]:

$$Y_i = a_{1i}ZX_1 + a_{2i}ZX_2 + \cdots + a_{pi}ZX_p \quad (1)$$

式中, $a_{1i}, a_{2i}, \cdots, a_{pi} (i=1, \cdots, m)$ 为因子 X 的特征向量, $ZX_1, ZX_2, \cdots, ZX_p$ 是生物炭理化性质指标原始变量经过标准化处理(极差标准化法)。

再以各主成分的方差贡献率 λ_i 为权重,用公式(2)计算表征不同生物炭老化强度的综合指数:

$$Y = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4} Y_1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4} Y_2 + \frac{\lambda_3}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4} Y_3 + \frac{\lambda_4}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4} Y_4 \quad (2)$$

1.2 大田控制试验设计

试验选在山西省运城市韩家后村农田中开展(35°14'16"N, 111°30'77"E),该地海拔 778 m,年均降雨量为 600 mm,主要集中在 7—10 月。土壤类型为褐土,基本理化性质为:pH 值为 7.8,有机质 9.77 g/kg,总氮 0.89 g/kg,有效磷 15.52 mg/kg,速效钾 266.96 mg/kg。采用随机微区组试验设计,共设置 8 个处理:对照(C),只施肥但不施生物炭(F),施肥并施加六种老化前后生物炭(BC、WBC、FBC、OBC、KBC、MBC),每个处理各设 3 个重复,随机排列在 24 个 1 m×1 m 的独立微区中,小区面积为 24 m²。供试玉米品种为先赢 311,于 2021 年 6 月 7 日播种,9 月 25 日收获。播种行距为 50 cm,株距为 30 cm,每个微区留苗 4 株^[19]。各处理施氮量 187.5 kg N/hm²,以含氮量 46% 的尿素为氮源,按 1:1 的比例分两次施用。施磷肥 120 kg P/hm²,钾肥 105 kg K/hm²,分别以含 P₂O₅ 12% 的过磷酸钙和含 K₂O 60% 的氯化钾作为肥料。在试验开始前,对土地进行翻耕,平整,设置田埂。同时,为保证小区单元的独立性,除各小区间设置隔离带外,四面隔离田埂以薄膜包被以防串水。生物炭、基肥均在播种前撒于地表用人工翻耕方式与地面 0—20 cm 的土层均匀混合,生物炭施用量均为 10 t/hm²,大喇叭口期再追施氮肥,每次施肥后进行灌溉,其余田间管理措施和当地习惯保持一致^[20]。

1.3 NH₃ 挥发通量测定

使用磷酸甘油—双层海绵吸收通气法测定土壤 NH₃ 挥发量(图 1)^[21]。通气装置由聚氯乙烯塑料管制成,内径 15 cm,高度 15 cm。在测定过程中,分别将两块厚度为 2 cm,直径 16 cm 的海绵均匀浸以 25 mL 的磷酸甘油溶液(50 mL 磷酸+40 mL 丙三醇,定容至 1 L),

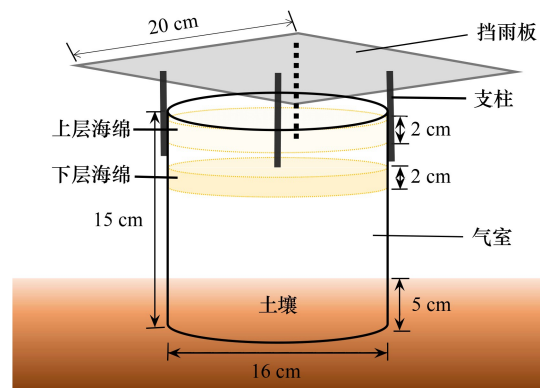


图 1 通气法 NH₃ 捕获装置

Fig.1 NH₃ capture device by venting method

置于管中。下层海绵距管底 5 cm, 用于吸收土壤挥发出的 NH_3 , 上层海绵与管顶相平, 用于防止空气中的 NH_3 和灰尘进入。取样时, 将下层海绵取出迅速装入塑封袋中密封, 同时换上另一块刚浸泡过磷酸甘油的海绵, 上层海绵视干湿情况 3—7 d 更换一次。把取下的下层海绵剪碎放入 500 mL 容量瓶中, 浸入 300 mL 1 mol/L 的 KCl 溶液中, 振荡 1 h, 通过纳氏试剂比色法测定浸提液中氨态氮的含量。 NH_3 挥发的捕获于施肥后的当天开始, 在每个小区分别放置通气法捕获装置, 共 24 个样本。第 1 周每天采样 1 次, 次日 7:00 取样, 第 2 周每 3 d 取样 1 次, 之后延长至 7 d, 直至土壤 NH_3 挥发量很低, 或与空白没有差别, 监测不到 NH_3 挥发为止。土壤 NH_3 挥发计算公式如(3):

$$R_{AV} = \frac{M}{A \times D} \times 10^{-2} \quad (3)$$

式中, R_{AV} 表示 NH_3 挥发速率 ($\text{kg N hm}^{-2} \text{d}^{-1}$); M 为通气法单个装置平均每次测的氨量 (mg); A 表示氨气采集装置的截面积 (m^2); D 表示 NH_3 采集间隔的时间 (d)。 NH_3 累计挥发量就是将测量期间每次的 NH_3 挥发量进行累计 (kg/hm^2)。

1.4 N_2O 排放通量测定

采用静态箱—气相色谱法测定 N_2O 排放通量测定 (图 2)^[22]。静态箱由不锈钢箱体和底座构成, 箱体规格为 50 cm × 50 cm × 70 cm, 四面和顶部封闭, 箱体内装有小风扇, 以保持箱内气体均匀。底座规格为 50 cm × 50 cm × 25 cm, 于基肥前埋入地下 5 cm 深处, 整个生长季不在移动。采样时将箱体扣在底座凹槽内并加水密封, 采样时间固定在当天上午 9:00—11:00, 分别于扣箱后 0、5、10、20、30 min 时进行抽气, 并记录采样时间、气温、5 cm 地温和表层土壤水分, 观测频率同 NH_3 一样。样品采集后注入气体采样袋中, 带回实验室进行测定, 检测设备为装有 ECD 与 FID 检测器的安捷伦气相色谱仪 Trace Ultra (Thermo, USA), 检测温度为 300 °C, 载气为高纯 N_2 (99.999%), 流速为 20 mL/min, 尾吹气为氩气、甲烷混合气体。 N_2O 排放通量计算公式如 (4)^[23]:

$$F = \frac{M}{V_0} \times H \times \frac{d_c}{d_i} \times \frac{273}{273 + T} \times k \quad (4)$$

式中, F 为 N_2O 排放通量 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$); M 为 N_2O 分子中纯氮的摩尔质量 (g/mol); V_0 为标准状态下气体的摩尔体积; H 为采样箱体高度 (m); d_c/d_i 为 N_2O 浓度变化速率 ($\mu\text{g/h}$); T 为采样时箱内实时温度 (°C); k 为量纲转换系数。以相邻 2 个观测日排放通量为基准, 采用线型内插法估算未观测日排放通量, 将日排放通量逐日累加得到周期内排放总量。

1.5 数据统计与分析

利用 Microsoft Office Excel 2019 对数据进行整理, 在 Origin 9.1 中进行绘图。利用 SPSS 26.0 对生物炭多个性质指标进行主成分分析, 新建老化强度指标。再采用单因素方差分析和 LSD 法比较不同处理间的差异显著性, 利用 Pearson 相关系数检验判断生物炭性质与 NH_3 挥发、 N_2O 排放之间的相关关系及显著性水平, 显著性差异为 $P < 0.05$, 极显著差异为 $P < 0.01$ 。

2 结果与分析

2.1 老化对生物炭性质的改变

老化过程降低了生物炭的灰分、pH、碳含量, 表现为: $\text{BC} > \text{WBC} > \text{FBC} > \text{MBC} > \text{KBC} > \text{OBC}$ 。与 BC 相比, 老化

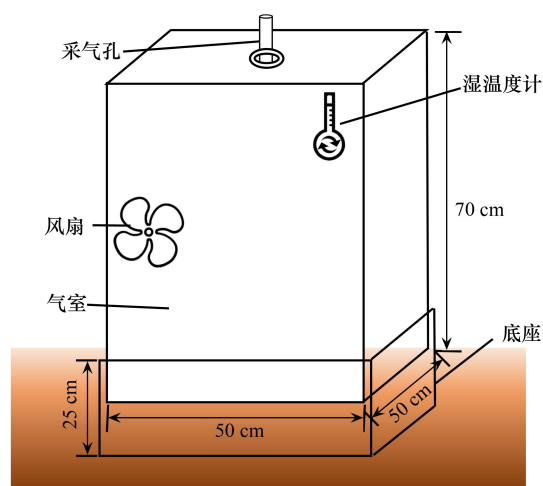


图 2 静态箱 N_2O 收集装置

Fig.2 Static chamber device for N_2O collection (right)

过程降低了 11.50%—30.06% 的灰分值, 3.54%—40.17% 的 pH 值及 0.54%—28.46% 的 C%。但老化过程增加了生物炭的氧含量, 导致了 O/C、H/C 和 (O+N)/C 的升高, 表现为: OBC>KBC>MBC>FBC>WBC>BC, 与 BC 相比, 老化生物炭的 O/C 增加 1.13—2.39 倍, H/C 增加 1.20—1.40 倍, (O+N)/C 增加 1.12—2.24 倍。在生物炭理化性质表征中, H/C、O/C 和 (O+N)/C 比值分别表示生物炭的芳香性、亲水性和极性, 三者比值越大分别表示芳香性越小、亲水性越强和极性越高。因此, 老化过程有助于提高生物炭的氧含量, 增强生物炭的极性和亲水性, 并降低其芳香化程度。同时, 不同老化过程也增加了生物炭的 S_{BET} 及 V_t , 二者表现一致: KBC>OBC>MBC>FBC>WBC>BC。老化作用使生物炭的 S_{BET} 提升了 2.77—18.26 倍, V_t 提升了 1.07—4.55 倍。但平均孔径的大小规律存在着差异: BC>FBC>MBC>WBC>KBC>OBC, 这是由于老化使生物炭表面产生大量的中孔和微孔结构, 降低了孔隙结构的平均水平。对比老化前后生物炭的 C 原子官能团百分数的变化, OBC、MBC 和 KBC 的含氧官能团比例更高, 相应地导致了其 C—C/C—H 官能团比例的下降, WBC 和 FBC 对生物炭表面官能团的影响甚微 (表 1)。

表 1 老化前后生物炭的性质参数

Table 1 Performance parameters of biochar before and after aging

处理 Treatment	灰分 Ash/%	pH	元素组成 Elementary composition/%							
			C	O	H	N	S	H/C	O/C	(O+N)/C
BC	20.26a	9.61a	62.55a	14.41e	1.54d	1.07c	0.17a	0.025d	0.23e	0.25e
WBC	17.93b	9.27a	62.21a	16.46d	2.01a	1.10b	0.29a	0.032b	0.26d	0.28d
FBC	17.73b	9.05b	61.82a	16.87d	2.05a	1.05c	0.47a	0.033a	0.27d	0.29d
OBC	14.17d	5.75e	44.75d	24.48a	1.54d	0.74d	0.13a	0.035a	0.55a	0.56a
KBC	15.64c	6.90d	54.74c	20.14b	1.87b	1.20b	0.16a	0.034a	0.37b	0.39b
MBC	16.40c	8.41c	57.23b	18.23c	1.70c	1.58a	0.12a	0.030c	0.32c	0.35c
处理 Treatment	比表面积 SBET/(m ² /g)	总孔容 Vt/(cm ³ /g)	平均孔径 APD/nm	原子百分数 Atomic percentage /%						
				C—C/C—H	C—O	C=O	O—C=O			
BC	2.17f	0.010f	15.37a	78.67a	12.95c	3.98c	2.46b			
WBC	5.98e	0.010f	6.82b	78.39a	11.70d	5.26b	2.93a			
FBC	6.76d	0.013e	7.89b	78.52a	12.77c	5.08b	2.67b			
OBC	32.32b	0.034b	3.92c	71.65c	17.00a	6.32a	3.12a			
KBC	39.33a	0.042a	4.38c	72.92b	15.62b	5.77a	2.85a			
MBC	9.87c	0.018c	7.27b	71.75c	15.91a	6.26a	2.94a			

表中数据为 3 次重复的平均值, 同列不同字母表示差异显著 (LSD 法, $P=0.05$); BC: 原生物炭 Biochar; WBC: 干湿循环老化生物炭 Wet-dry cycle aging biochar; FBC: 冻融循环老化生物炭 Freeze-thaw cycle aging biochar; OBC: 氧化老化生物炭 Oxidation aging biochar; KBC: 矿化老化生物炭 Mineralized aging biochar; MBC: 微生物老化生物炭 Microbial aging biochar

2.2 生物炭老化强度的评估

基于主成分分析结果, 提取的 4 个主成分 (Y_1, Y_2, Y_3, Y_4) 累计方差贡献率达 97.27%, 信息损失量仅为 2.73%, 满足主成分分析对信息损失量的要求 (图 3)。通过线性模型 (1) 建立反映老化前后生物炭性质的四个主成分值, 每个主成分的载荷大小和方向都存在明显差异, 表明 4 个主成分对老化前后生物炭性质指标具有代表性。此外, 计算综合评价指数 Y 代表生物炭的不同老化强度, 大小排序为 OBC>KBC>MBC>WBC>FBC>BC。未老化的 BC 值最小, OBC 值最大, OBC、KBC 和 MBC 的综合评价指数远高于 BC (表 2)。

2.3 老化生物炭对农田 NH_3 挥发的影响

由图 4 可见, 夏玉米季的土壤 NH_3 挥发通量呈双峰变化趋势, 各施肥处理显著增加了 NH_3 挥发量。基肥和追肥后, NH_3 挥发量迅速增加, 于施肥后第 2 天出现 NH_3 挥发峰值。基肥后的峰高表现为: F>BC>WBC>FBC>MBC>KBC>OBC>C, 追肥后的峰高为: F>WBC>BC>FBC>MBC>KBC>OBC>C, 追肥后的 NH_3 挥发峰值要高于基肥。基肥和追肥后的 NH_3 挥发动态变化基本一致, 施肥后的第 3 天, NH_3 挥发速率下降, 施肥 7 d 后, 各处理的 NH_3 挥发速率接近一致, 施肥 15 d 后, 各施肥处理与未施肥处理之间无明显差异。在整个试验周期

内,各处理 NH₃ 累计挥发量表现为:F>WBC>FBC>BC>MBC>KBC>OBC>C。生物炭的添加显著降低了土壤 NH₃ 累计挥发量,与 F 相比,老化前后生物炭的添加降低了 13.57%—29.50%的 NH₃ 挥发量 ($P<0.05$),OBC 减少最多,其次为 KBC 和 MBC,BC 减少了 17.34%的 NH₃ 挥发量。对比老化前后生物炭施用对 NH₃ 挥发的影响,相比 BC,OBC 和 KBC 分别显著降低了 14.71%和 9.39%的 NH₃ 累计挥发量 ($P<0.05$),MBC 减少了 3.38% ($P>0.05$),而 WBC 和 FBC 分别增加了 4.55%和 2.72% ($P>0.05$)。

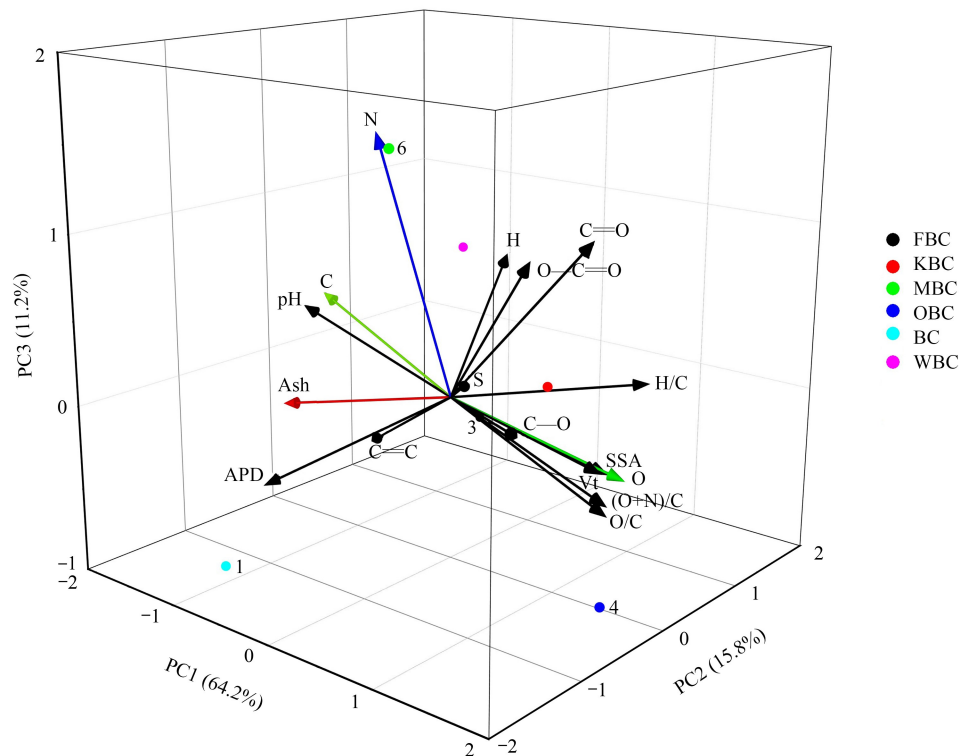


图3 主成分 biplot 图

Fig.3 Biplot diagram of PCA

C:空白对照;F:仅施肥;BC: 原生物炭;WBC: 干湿循环老化生物炭;FBC:冻融循环老化生物炭;OBC:氧化老化生物炭;KBC:矿化老化生物炭;MBC:微生物老化生物炭

表 2 生物炭老化前后性能综合指标

Table 2 Comprehensive index of biochar performance before and after aging

处理 Treatment	主成分 1 Y_1	排序 Rank	主成分 2 Y_2	排序 Rank	主成分 3 Y_3	排序 Rank	主成分 4 Y_4	排序 Rank	综合指数 Y	排序 Rank
BC	-1.19	6	0.82	3	-1.10	6	0.41	4	-0.75	6
WBC	-0.52	4	1.87	2	0.42	4	0.56	3	0.05	4
FBC	-0.53	5	2.12	1	-0.54	5	0.27	5	-0.05	5
OBC	1.86	1	-0.95	6	1.98	1	-0.44	6	1.27	1
KBC	1.06	2	0.65	5	0.94	3	0.67	2	0.96	2
MBC	0.31	3	0.81	4	1.07	2	1.50	1	0.55	3

BC:原生物炭;WBC:干湿循环老化生物炭;FBC:冻融循环老化生物炭;OBC:H₂O₂氧化老化生物炭;KBC:高岭土矿化老化生物炭;MBC:微生物老化生物炭

2.4 老化生物炭对农田 N₂O 排放的影响

由图 5 可见,C 处理的 N₂O 排放通量始终处于较低水平 (10.30—107.91 μg m⁻² h⁻¹),其余各施肥处理则表现出更大的变异性。各施肥处理的 N₂O 排放动态变化趋势基本一致,均呈现双峰波动趋势,基肥和追肥后

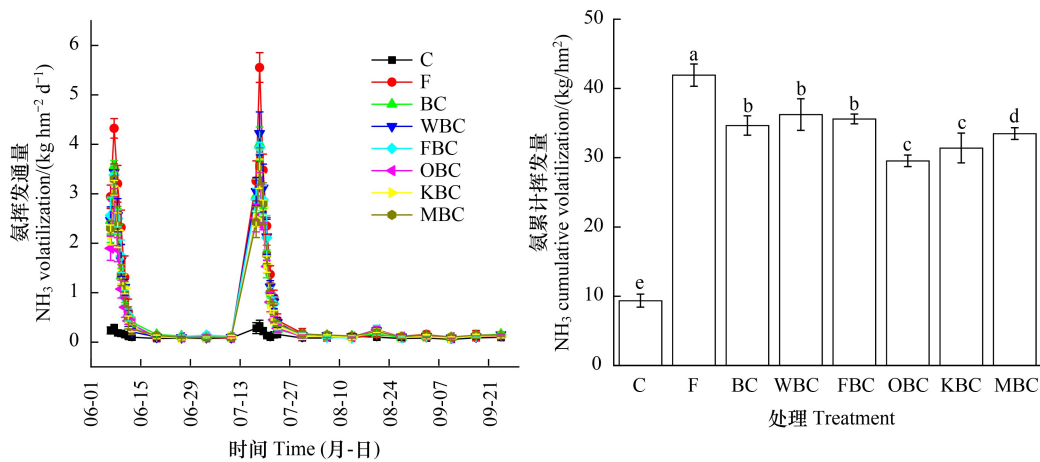


图4 老化生物炭对农田NH₃挥发的影响

Fig.4 Impact of aged biochar on NH₃ volatilization in farmland

图中数据为平均值±标准差 ($n=3$);不同字母表示样本间差异显著 ($P<0.05$);C:空白对照;F:仅施肥;BC:原生物炭;WBC:干湿循环老化生物炭;FBC:冻融循环老化生物炭;OBC:氧化老化生物炭;KBC:矿化老化生物炭;MBC:微生物老化生物炭

的N₂O排放峰表现一致:F>OBC>KBC>MBC>FBC>WBC>BC>C,但追肥后的峰值高于基肥。在同等施肥条件下,BC的N₂O峰值最低,各老化处理均增加了N₂O排放峰值。在整个试验周期内,各处理N₂O累计排放量表现为:F>OBC>KBC>MBC>FBC>WBC>BC>C。各施加生物炭处理的N₂O累计排放量显著低于不施炭的F处理,生物炭的添加减少了22.36%—40.43%的N₂O排放量。其中,BC处理的减排效果最好,与F相比减少了40.43%的N₂O排放量,OBC处理的减排效果反而最弱。不同老化作用均削弱了原生物炭对N₂O的减排效果,与BC相比,各老化作用增加显著了10.92%—30.34%的N₂O累计排放量 ($P<0.05$)。其中,OBC增加最多,其次为KBC,增加了26.36%,MBC、FBC和WBC分别增加了19.96%、18.29%和10.92% ($P<0.05$)。

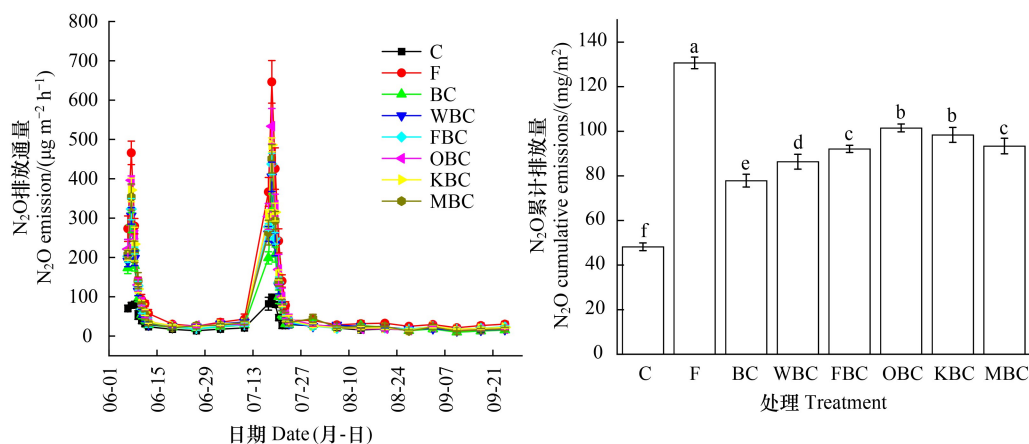
表3 土壤NH₃挥发、N₂O排放量与生物炭理化性质的皮尔逊相关系数

Table 3 Pearson correlation coefficient between soil NH ₃ volatilization, N ₂ O emissions and biochar physicochemical properties										
类型 Type	灰分 Ash/%	pH	元素组成 Elementary composition/%							
			C	O	H	N	S	H/C	O/C	(O+N)/C
NH ₃	0.68 **	0.84 **	0.86 **	-0.80 **	0.21	0.27	0.37	-0.36	-0.82 **	-0.82 **
N ₂ O	-0.86 **	-0.81 **	-0.75 **	0.86 **	0.05	-0.11	-0.14	0.79 **	0.78 **	0.79 **
类型 Type	比表面积 SBET/(m ² /g)	总孔容 V _t /(cm ³ /g)	平均孔径 APD/nm	原子百分数 Atomic percentage /%						
				C—C/C—H	C—O	C=O	O—C=O			
NH ₃	-0.77 **	-0.78 **	0.46	0.76 **	-0.86 **	-0.48 *	-0.38			
N ₂ O	0.78 **	0.78 **	-0.84 **	-0.73 **	0.54 *	0.80 **	0.45 *			

* 和 ** 分别代表在 $P<0.05$ 和 $P<0.01$ 水平显著;S_{BET}是指用 BET 法计算的比表面积;V_t指总孔容 Total pore volume;APD 指平均孔径 Average pore diameter

2.5 农田NH₃挥发、N₂O排放与生物炭理化性质的关系

表3为农田土壤NH₃挥发、N₂O排放与生物炭理化性质的相关性分析,由表可知,生物炭的灰分、pH、C%、C—C/C—H键百分比与土壤NH₃挥发量呈极显著正相关关系 ($P<0.01$),生物炭的O%、O/C、(O+N)/C、S_{BET}、V_t、C—O键百分比与NH₃挥发量呈极显著负相关关系 ($P<0.01$),NH₃挥发量与C=O键百分比呈显著负相关关系 ($P<0.05$)。农田土壤N₂O排放量与生物炭的O%、H/C、O/C、(O+N)/C、S_{BET}、V_t、C=O键百分比呈极显著正相关关系 ($P<0.01$),与生物炭的C—O、O—C=O键百分比呈显著正相关关系 ($P<0.05$),与生物炭的灰分、pH、C%、平均孔径、C—C/C—H键百分比呈极显著负相关关系 ($P<0.01$)。

图5 老化生物炭对农田 N_2O 排放的影响Fig.5 Impact of aged biochar on N_2O emission in farmland

图中数据为平均值 $\pm$ 标准差 ($n=3$);不同字母表示样本间差异显著 ($P<0.05$);C:空白对照;F:仅施肥;BC:原生物炭;WBC:干湿循环老化生物炭;FBC:冻融循环老化生物炭;OBC:氧化老化生物炭;KBC:矿化老化生物炭;MBC:微生物老化生物炭

3 讨论

3.1 生物炭老化对农田 NH_3 挥发的影响

土壤 NH_3 挥发受环境因素、土壤性质和田间管理措施等多方面的影响,但根本在于土壤 NH_4^+ 的浓度以及土壤对 NH_4^+ 和 NH_3 的吸附能力。氮肥添加之后,极易通过水解反应生成 NH_4^+ 和 OH^- ,从而迅速提高土壤表层 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的含量,使得 NH_3 挥发量在短时间内达到最大值^[24]。因此,各施肥处理均呈现双峰波动趋势。生物炭具有巨大的比表面积和发达的孔隙结构,表面附着大量的含氧官能团对 NH_4^+ 和 NH_3 有很强的吸附,施入土壤后可以显著降低农田土壤 NH_3 挥发损失^[25]。Taghizadeh-Toosi 等采用 ^{15}N 同位素示踪技术研究了生物炭配施氮肥对土壤 NH_3 挥发的影响,表明生物炭能够显著降低土壤 NH_3 挥发,降幅为 26.25%—28.21%^[26]。然而,老化过程会影响生物炭的比表面积、孔隙率和表面官能团数量等性质,从而改变生物炭的吸附性能。本研究设计的五种老化处理的 NH_3 累计挥发量表现为: $\text{F} > \text{WBC} > \text{FBC} > \text{BC} > \text{MBC} > \text{KBC} > \text{OBC} > \text{C}$,可以看出,老化生物炭的施用也显著减少了 NH_3 挥发量,对比 BC、OBC、KBC 和 MBC 更显著地降低了 NH_3 挥发量,但 WBC 和 FBC 增加了 NH_3 挥发量 ($P>0.05$) (图 3)。这是由于老化过程会改变生物炭的表面结构,使其具有更大的比表面积、更多的含氧官能团和更高的孔隙率,提高对 NH_4^+ 和 NH_3 的吸附能力,进而减少土壤 NH_3 挥发量。由相关分析结果可知, NH_3 挥发量与生物炭的 $\text{O}\%$ 、 O/C 、 $(\text{O}+\text{N})/\text{C}$ 、 S_{BET} 、 V_t 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 键百分比均呈显著负相关关系,验证了上述结论。

对比老化前后生物炭施用效果,由于不同老化过程对生物炭的氧化程度不同,也会影响土壤对 NH_4^+ 和 NH_3 的吸附能力。氧化程度的提高可以增强生物炭表面官能团之间的静电相互作用、分散作用和氢键相互作用,从而促进生物炭对 NH_4^+ 和 NH_3 的吸附,减少 NH_3 挥发^[27]。因此,在不同老化过程中,氧化程度最高的 OBC 挥发的 NH_3 最少,其次为 KBC、MBC 居中, FBC 和 WBC 对上述性质的影响相对较小,提高吸附能力的作用相对较弱 (表 1)。土壤 pH 也是影响 NH_3 挥发的重要因素之一。土壤液相中 NH_4^+ 向 NH_3 的转化过程受土壤酸碱度的影响, pH 越大,越有助于土壤 NH_3 向大气中扩散^[28]。多数生物炭由于自身 pH 值较高,施用后会在一定程度上提高土壤 pH 值,进而打破土壤环境的化学平衡,促进土壤 NH_3 挥发。董怡华等研究表明土壤 NH_3 挥发速率与土壤 pH 呈正相关^[29]。我们的相关分析结果也得出, NH_3 挥发量与生物炭 pH 值呈显著正相关关系,即 pH 越高, NH_3 挥发越多。因此,老化过程能够降低生物炭的 pH 值,氧化老化、矿化老化和生物老

化过程对生物炭 pH 的降幅更大, pH 值的降低则会减少土壤 NH_3 挥发。

结合相关分析, 我们认为 OBC、KBC 和 MBC 能够更加有效减少土壤 NH_3 挥发的原因有: (1) 这些老化过程显著增加了原生物炭的比表面积, 使其孔隙结构更发达, 增强了对 NH_4^+ 和 NH_3 的吸附作用; (2) 这些老化过程显著降低了生物炭的 pH 值, 改变了液相 NH_4^+ 和 NH_3 的转化平衡, pH 值的降低不利于土壤 NH_3 挥发; (3) 这些老化生物炭的表面具有更丰富的含氧官能团, 含氧量的增加有助于提高氨氧化细菌活性, 促进土壤氨氧化作用, 进而减少土壤 NH_3 挥发量。

3.2 生物炭老化对农田 N_2O 排放的影响

土壤中氮素的硝化作用与反硝化作用是农田土壤 N_2O 排放的主要来源, 硝化过程需要氧的参与, 将土壤中的 NH_4^+ 氧化为 NO_3^- 的过程中有 N_2O 产生, 反硝化过程是反硝化微生物在厌氧条件下将土壤中的 NO_3^- 、 NO_2^- 还原成 N_2O 和 N_2 的过程, 因此土壤中的氮素有效性是影响 N_2O 排放的主要因素^[30]。由图 4 可见, 各处理在基肥和追肥后出现了 N_2O 的排放峰值, 肥料的施用为硝化和反硝化过程带来充足的底物, 有利于 N_2O 的排放。由于生物炭独特的性质和结构特点, 能够有效吸附溶液中的无机氮, 降低土壤中的氮素有效性, 进而减少 N_2O 的底物可利用性, 降低了 N_2O 排放^[31–32]。Singh 等表明生物炭能够减少 N_2O 的排放, 主要与土壤 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度有关, 生物炭对 NH_4^+ 的吸收导致土壤无机氮含量降低, 从而减少土壤中 N_2O 的排放^[33]。

本研究中, 老化前后生物炭施用均降低了 N_2O 排放量, BC 的减排效果最优, 不同老化作用均削弱了原生物炭对 N_2O 的减排效果, 其中, OBC 和 KBC 极显著的削弱了原生物炭的减排效果, 其次为 MBC 和 FBC, 最后为 WBC (图 4)。相关分析表明, N_2O 排放量与生物炭的 H/C 呈极显著正相关关系 ($P < 0.01$), 老化过程会增加生物炭的 H/C, 降低其芳香结构稳定性, 使得酸性官能团增多, 导致生物炭电子传递能力降低, 因此老化会减弱生物炭对 N_2O 的减排效果^[34]。另外, 老化过程也会显著增加生物炭的 S_{BET} 和 V_t , 改善了土壤的通气状况, 进而增加硝化过程中的 N_2O 释放^[33–34], 这与相关分析结果中 N_2O 排放量与生物炭的 S_{BET} 、 V_t 呈极显著正相关关系的结论相验证。pH 也是影响土壤 N_2O 产生和消耗的重要变量之一。有研究表明添加生物质炭导致土壤 pH 升高, 增强了 N_2O 还原酶活性, 从而促进反硝化作用进行, 使得更多的 N_2O 还原为 N_2 , 减少了 N_2O 排放^[35–36]。这与本研究结果一致, 土壤 N_2O 排放量与生物炭的 pH 呈极显著负相关关系 ($P < 0.01$), 老化过程显著降低了生物炭的 pH, 相比原生物炭施用效果, 老化生物炭的添加则会增加土壤 N_2O 排放量。同时, 反硝化过程中执行最后一个还原步骤的酶由功能基因 *nosZ* 编码, 该基因对低的土壤 pH 具有高度敏感性。土壤 pH 值降低, 则会抑制 N_2O 还原酶的表达, 导致 N_2O 排放量增加。

结合相关分析, 我们认为老化生物炭削弱原生物炭对 N_2O 的减排效果的原因有: (1) 氧化后的生物炭的芳香碳结构破坏, 稳定性降低, 电子传递能力减弱, 进而影响对氮素的吸附能力; (2) 氮素转化需要大量氧化剂和还原剂的参与, 在硝化过程中, 硝化细菌利用碳源获取能量并产生副产物 N_2O , O_2 作为电子受体^[37]。老化过程增加了生物炭的 S_{BET} 和 V_t , 改善了土壤的含氧量, 进而促进了硝化过程中的 N_2O 释放; (3) 生物炭老化后, pH 值会显著降低, OBC 和 KBC 对生物炭 pH 的降低效果最显著, 使得 N_2O 还原酶活性受到抑制, 进而导致 N_2O 排放量增加。

4 结论

生物炭的老化效应通过不同的机制改变生物炭的性质和对土壤的影响, 从而导致土壤 NH_3 挥发和 N_2O 排放的差异。在不同老化作用中, OBC 和 KBC 对农田土壤 NH_3 挥发和 N_2O 排放的影响最为显著, MBC 居中, MBC 和 FBC 的影响最弱, 但是老化后的生物炭仍具有对土壤 NH_3 挥发和 N_2O 排放的抑制作用。

参考文献 (References):

- [1] Degaspri I A M, Soares J R, Montezano Z F, Del Grosso S J, Vitti A C, Rossetto R, Cantarella H. Nitrogen sources and application rates affect emissions of N_2O and NH_3 in sugarcane. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2020, 116(3): 329–344.

- [2] Streets D G, Bond T C, Carmichael G R, Fernandes S D, Fu Q, He D, Klimont Z, Nelson S M, Tsai N Y, Wang M Q, Woo J H, Yarber K F. An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003, 108(D21).
- [3] Clough T J, Cardenas L M, Friedl J, Wolf B. Nitrous oxide emissions from ruminant urine: science and mitigation for intensively managed perennial pastures. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2020, 47: 21-27.
- [4] Allen S K, Plattner G K, Nauels A, Xia Y, Stocker T F. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. An overview of the Working Group I contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). EGU General Assembly Conference Abstracts. EGUGA, 2014.
- [5] Mia S, Dijkstra F A, Singh B. Aging induced changes in biochar's functionality and adsorption behavior for phosphate and ammonium. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(15): 8359-8367.
- [6] Wang L W, O'Connor D, Rinklebe J, Ok Y S, Tsang D C W, Shen Z T, Hou D Y. Biochar aging: mechanisms, physicochemical changes, assessment, and implications for field applications. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(23): 14797-14814.
- [7] José María de la Rosa, Rosado M, Paneque M, Miller A Z, Knicker H. Effects of aging under field conditions on biochar structure and composition: implications for biochar stability in soils. *Science of the Total Environment*, 2018, 613-614: 969-976.
- [8] Hagemann N, Harter J, Kaldamukova R, Guzman-Bustamante I, Ruser R, Graeff S, Kappler A, Behrens S. Does soil aging affect the N_2O mitigation potential of biochar? A combined microcosm and field study. *GCB Bioenergy*, 2017, 9(5): 953-964.
- [9] Wang L, Gao C C, Yang K, Sheng Y Q, Xu J, Zhao Y X, Lou J, Sun R, Zhu L Z. Effects of biochar aging in the soil on its mechanical property and performance for soil CO_2 and N_2O emissions. *Science of the Total Environment*, 2021, 782: 146824.
- [10] 董玉兵, 吴震, 李博, 许欣, 熊正琴. 追施生物炭对稻麦轮作中麦季氨挥发和氮肥利用率的影响. *植物营养与肥料学报*, 2017, 23(5): 1258-1267.
- [11] 王朝旭, 陈绍荣, 张峰, 崔建国, 李红艳. 老化玉米秸秆生物炭对碱性农田土壤氨氧化作用的影响. *生态环境学报*, 2018, 27(1): 31-39.
- [12] Yuan H J, Zhang Z J, Li M Y, Clough T, Wrage-Mönnig N, Qin S P, Ge T D, Liao H P, Zhou S G. Biochar's role as an electron shuttle for mediating soil N_2O emissions. *Soil Biology and Biochemistry*, 2019, 133: 94-96.
- [13] Xu Z B, Xu X Y, Tsang D C W, Cao X D. Contrasting impacts of pre- and post-application aging of biochar on the immobilization of Cd in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 1362-1370.
- [14] Frišták V, Friesl-Hanl W, Pipiška M, Micháleková B R, Soja G. The response of artificial aging to sorption properties of biochar for potentially toxic heavy metals. *Nova Biotechnologica et Chimica*, 2014, 13(2): 137-147.
- [15] Tan L S, Ma Z H, Yang K Q, Cui Q L, Wang K, Wang T T, Wu G L, Zheng J Y. Effect of three artificial aging techniques on physicochemical properties and Pb adsorption capacities of different biochars. *Science of the Total Environment*, 2020, 699: 134223.
- [16] Ren X H, Wang F, Zhang P, Guo J K, Sun H W. Aging effect of minerals on biochar properties and sorption capacities for atrazine and phenanthrene. *Chemosphere*, 2018, 206: 51-58.
- [17] Hale S E, Hanley K, Lehmann J, Zimmerman A R, Cornelissen G. Effects of chemical, biological, and physical aging as well as soil addition on the sorption of pyrene to activated carbon and biochar. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(4): 2479-2480.
- [18] 王震洪. 云贵高原典型陆地生态系统研究. 二, 典型流域生态系统、水生态过程与面源污染控制. 科学出版社, 2013.
- [19] 张胜爱, 郝秀钗, 王志辉, 崔爱珍, 陈素英. 夏玉米行距与株距交互作用对产量及产量构成的影响. *中国农学通报*, 2013, 29(21): 51-56.
- [20] 袁访, 李开钰, 杨慧, 邓承佳, 梁红, 宋理洪. 生物炭施用对黄壤土壤养分及酶活性的影响. *环境科学*, 2022, 43(9): 7.
- [21] 王朝辉, 刘学军, 巨晓棠, 张福锁. 田间土壤氨挥发的原位测定—通气法. *植物营养与肥料学报*, 2002, (02): 205-209.
- [22] 张振超, 王金牛, 孙建, 蒋海波, 魏天兴. 土壤温室气体测定方法研究进展. *应用与环境生物学报*, 2019, 25(05): 1228-1243.
- [23] Denmead O T. Approaches to measuring fluxes of methane and nitrous oxide between landscapes and the atmosphere. *Plant and Soil*, 2008, 309(s1-2): 5-24.
- [24] Zhuang S Y, Yin B, Zhu Z. Model estimation of volatilization of ammonia applied with surface film-forming material. *Pedosphere*, 1999, 9(4): 299-304.
- [25] Korus A, Szłęk A, Samson A. Physicochemical properties of biochars prepared from raw and acetone-extracted pine wood. *Fuel Processing Technology*, 2019, 185: 106-116.
- [26] Taghizadeh-Toosi A, Clough T J, Sherlock R R, Condon L M. A wood based low-temperature biochar captures NH_3 -N generated from ruminant urine-N, retaining its bioavailability. *Plant and Soil*, 2012, 353(1): 73-84.

- [27] Zhao B, O'Connor D, Shen Z, Tsang D C W, Rinklebe J, Hou D. Sulfur-modified biochar as a soil amendment to stabilize mercury pollution; an accelerated simulation of long-term aging effects. *Environmental Pollution*, 2020, 264: 114687.
- [28] 邹长明, 颜晓元, 八木一行. 淹水条件下的氨挥发研究. *中国农学通报*, 2005, 21(2): 167-170.
- [29] 董怡华, 张玉革, 孙树林, 金丹, 王英刚. 不同尿素配施处理下土壤氨挥发特性. *生态学杂志*, 2014, 33(11): 2943-2949.
- [30] 张秀玲, 孙贇, 张水清, 岳克, 曹红亮, 林杉. 生物质炭对华北平原 4 种典型土壤 N_2O 排放的影响. *环境科学*, 2019, 40(11): 5173-5181.
- [31] Ding Y, Liu Y X, Wu W X, Shi D Z, Yang M, Zhong Z K. Evaluation of biochar effects on nitrogen retention and leaching in multi-layered soil columns. *Water Air & Soil Pollution*, 2010, 213(1-4): 47-55.
- [32] Cao X D, Ma L N, Gao B, Harris W. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3285-3291.
- [33] Singh B P, Hatton B J, Singh B, Cowie A L, Kathuria A. Influence of biochars on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(4): 1224-1235.
- [34] 潘凤娥, 胡俊鹏, 索龙, 王小淇, 季雅岚, 孟磊. 添加玉米秸秆及其生物质炭对砖红壤 N_2O 排放的影响. *农业环境科学学报*, 2016, 35(2): 396-402.
- [35] Aamer M, Shaaban M, Hassan M U, Huang G Q, Liu Y, Tang H Y, Rasul F, Ma Q Y, Li Z L, Rasheed A, Zhang P. Biochar mitigates the N_2O emissions from acidic soil by increasing the *nosZ* and *nirK* gene abundance and soil pH. *Journal of Environmental Management*, 2020, 255: 109891.
- [36] Van Zwieten L, Singh B P, Kimber S W L, Murphy D V, Macdonald L M, Rust J, Morris S. An incubation study investigating the mechanisms that impact N_2O flux from soil following biochar application. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2014, 191: 53-62.
- [37] Takaya N, Shoun H. Nitric oxide reduction, the last step in denitrification by *Fusarium oxysporum*, is obligatorily mediated by cytochrome P450nor. *Molecular & General Genetics Mgg*, 2000, 263(2): 342-348.