

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.03.016

生物炭的稳定性及其评价方法

周丹丹, 吴文卫, 吴敏

(昆明理工大学, 环境科学与工程学院, 昆明 650500)

摘要: 围绕生物炭稳定性概念, 论述了其影响因素, 并对比分析生物炭稳定性的研究方法及预测模型。结果表明, 生物炭稳定性的基础是其具有高度芳香化结构和土壤团聚体的保护作用, 温度、原料及环境条件是影响生物炭稳定性的主要因素, 生物炭稳定性最优评估方法为同位素标记法和双指数模型相结合, 但其仍具有一定的局限性。在此基础上, 指出不同土壤类型、轮作方式及预测模型是当前生物炭稳定性研究的前沿领域和深化方向。

关键词: 生物炭; 稳定性; 影响因素; 预测模型

中图分类号: X1

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2015)03-0117-07

Stability of biochar and its evaluating methods

ZHOU Dandan, WU Wenwei, WU Min

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of
Science and Technology, Kunming 650500, P.R. China)

Abstract: The influence factors of biochar stability are discussed on the basis of its concept, and the research methods and prediction models of biochar stability are comparatively analyzed. The results show that the stability of biochar is attributed to highly aromatic structure and protective effect of soil aggregates. The main factors affecting biochar stability are temperature, raw materials and environmental conditions. The optimal evaluation method for biochar stability is to combine the isotope labeling with double exponential model. Then, it is pointed out that different types of soil, crop rotations and prediction model is the development direction of current biochar stability research.

Key words: biochar; stability; influence factors; prediction model

生物炭属于黑炭的一种类型, 是由生物质在完全或部分缺氧的状态下裂解产生一类含碳量较高的高度芳香化固态物质^[1]。生物炭具有高度芳香化结构^[2], 这使其具有高的生物化学和热稳定性, 因此, 施入土壤后难以发生化学变化和被土壤微生物利用。现有研究表明, 生物炭在环境中非常稳定, 但其在环境中的存在时间却从几十年到上百万年不等。在自然环境中生物炭作为森林火灾的残留物在土壤生态系统中存在时间超过 10 000 a^[3]。同样, 在亚马逊地区被称为 Terra Preta 的土壤中含有大量的生物炭, 碳同位素测定表明土壤中的这些生物炭距今 500 ~ 7 000 a^[4]。此外, Zimmerman^[5] 研究表明环境中生物炭的半衰期为 622 ~ 4 × 10⁷ a。Singh 等^[6] 将桉树叶、桉树木、造纸污泥、家禽粪便及牛粪 400 °C 和 550 °C 下制得的生物炭, 在实验室中进行长达 5 a 的实验, 其研究结果表明生物炭中碳的平均停留时间(MRT)为 90 ~ 1 600 a, 该结果明显低于 Zimmerman 的研究。

收稿日期: 2015-01-06

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(41303092)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (41303092).

作者简介: 周丹丹(1984-), 女, 昆明理工大学博士生, 主要研究方向为土壤环境科学, (E-mail)01yongheng@163.com。

生物炭稳定时间的差异使其提供环境效益(土壤有机碳库稳定、持留土壤养分、修复污染土壤、控制温室气体的排放等)的持续时间具有不确定性,从而无法对生物炭在环境中的有效应用提供准确的理论指导。

生物炭作为一种技术在土壤中的应用能提供多种环境效益^[7],而其稳定性是其环境效益得以长期持续的基础。因此,了解影响生物炭在环境中稳定的因素及明确生物炭稳定时间的评估方法,对生物炭的应用具有深远的意义。本研究阐明影响生物炭稳定性的因素,对比分析生物炭稳定时间的评价方法优缺,为生物炭在环境中的有效应用提供理论支撑。

1 生物炭稳定性概念

生物炭的稳定性是指生物炭在土壤生态环境中抵抗生物和非生物降解的能力,不仅由生物炭的理化性质所决定的,也是自然因素和人为因素共同作用的结果。它取决于生物炭基本特性及其与土壤环境间的相互作用。生物炭稳定性的基础:1)生物炭高度炭化且芳香环和烷基机构紧密堆积,这种化学稳定机制能有效固定碳素^[8];2)生物炭中含有丰富的碳水化合物、长链烯烃等有机大分子与土壤中的矿物形成有机-无机复合体(即团聚体),通过团聚体的保护作用降低土壤微生物对其的降解,从而维持稳定^[9]。生物炭在环境中的降解包括生物(微生物中不同的组分在降解过程的稳定性有差异,降物降解和碳有氧呼吸)和非生物(化学氧化、光化学氧化、无机裂解等)降解作用。生物炭在土壤生态环境中的矿化过程分为两个部分,前期主要是易分解的脂肪族碳,而后期主要为相对难降解的芳香族碳,且该过程相当复杂,不仅受土壤里微生物的影响,也受其他环境因子和生物炭自身的理化性质的影响。

目前,已有的研究对生物稳定性的研究关注很多,如:生物和非生物氧化过程及半衰期或敏感性调查等^[10]。本研究主要关注生物炭半衰期或平均停留时间的预测。

2 生物炭多源性及其稳定性的多样性

常见的生物质炭包括木炭、秸秆炭、竹炭、稻壳炭等^[11],也有用动物粪便、沉积物、污泥等生产生物炭。生物炭组成元素为碳、氢、氧,其中碳含量最高,Ghani等^[12]研究指出生物质炭中含碳(82.3±0.5%~97.3±2.0%)、氢(1.10±0.1%~3.2±0.1%)、氧(0.50±0.4%~14.0±0.7%);其次是灰分(包括氮、磷、钾、钙、镁等)。生物炭的元素组成由最终炭化温度决定,随着最终炭化温度的升高,碳含量增加,氧、氢含量降低,灰分含量增加,其中灰分元素组成主要取决于生物炭的物料来源^[13]。生物炭可视为纤维素、呋喃、吡喃以及脱水糖、羧酸及其衍生物、苯酚、烷烃及烯烃衍生物等成分,其中烷烃和芳香化结构是生物炭最主要结构^[14-15]。由于生物炭具有多芳香环结构,使其表现出高度的化学和微生物惰性,进入土壤后能在环境中存在上千年甚至上万年。

从微观结构看,生物炭多由紧密堆积、高度扭曲的芳香环片层组成,X射线表明其具有乱层结构^[15]。生物炭具有巨大的表面积^[12],孔隙度发达,且具有大量的表面负电荷及高电荷密度的特性,能吸附水、土壤或沉积物中无机离子(Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 PO_4^{3-} 等)及极性和非极化合物^[16-18]。

受原料组成、裂解温度和裂解持续时间等影响,生物炭的化学性质和物理结构表现出非常广泛的多样性^[19],进而使其在环境中具有不同的稳定性。生物炭裂解温度和原料是影响生物炭环境行为与效应最为重要的两个因素。Bruun等^[20]对不同热解条件下小麦秸秆制备的生物炭进行培养实验,研究表明,随着热解温度升高生物炭中纤维素和半纤维素含量逐渐降低,秸秆炭的矿化速率减小,两者之间成线性正相关关系。Cheng等^[21]研究发现,生物炭主要由芳香基碳和氧-芳香基碳构成,且经过4个月培养后生物和非生物氧化作用对其结构没有显著性的影响,表明了生物炭中的芳香化碳的稳定性。此外,除生物质炭所含的芳香化碳,烷基碳和矿物质含量可能影响其稳定性。Hilscher等^[22]以黑麦草和松针为原料,炭化温度为350℃制备生物炭研究其初始阶段矿化速率,结果发现:黑麦草炭矿化速率是松针炭的5~6倍,但两者的芳香化碳含量基本相同。表明生物炭中芳香化碳含量不是影响其矿化速率的唯一因素,其他组分对其矿化速率的影响可能更为重要。Wu等^[23]利用水稻秸秆为原料,分析了不同炭化温度和炭化停留时间对生物炭结构及化学组成的影响,其结果表明,与炭化时间相比,炭化温度对水稻秸秆生物炭性质的影响较大;且芳香化程度随温度升高呈上升趋势。周桂玉等^[24]对不同原料在450℃下制备的生物炭进行芳香化程度和热稳定性分析,与秸秆炭相比,松枝炭的芳香化程度和热稳定性高。罗煜等^[25]研究表明低温生物质炭含有比较高的水溶性成

分,而高温生物质炭具有比较高的 pH 值、C/N 比、芳香化结构、持水量和比表面积。这些研究均表明温度和原料对生物炭理化性质的稳定性有着重要影响。

现有研究表明生物炭的存在时间受众多因素的综合影响。生物炭的多源性以及研究生物炭稳定性的实验方法和计算模型均影响生物炭在环境中的存在时间(见表 1)。炭化温度越高,炭化时间越长,获得生物炭组分中不易分解的碳含量越高,生物炭的寿命越长。同样培养时间为 12 个月的条件下,Zimmerman 研究表明生物炭的矿化速率范围为 0.3%~2.71%^[5],这与 Fang 等^[26]的研究(生物炭矿化速率范围为 0.4%~3%)结果类似,但前者利用一级动力学模型计算出的生物炭半衰期为 $10^2 \sim 10^7$ a 远高于后者利用双指数模型计算出生物炭的 MRT 为 44~610 a。这表明,我们有必要进一步明确如何在长期的生物炭在土壤中的矿化数据来的基础上,利用不同的模型评估生物炭的稳定性及其在土壤中的平均停留时间。培养时间和生物炭损失量的测定方法影响生物炭稳定性的评估。利用化学法结合元素测定仪测定土壤中黑炭含量以计算生物炭的 $t_{1/2}$ 为 15.4~21.1 a^[27] 远低于利用同位素标记法评估生物炭的 $t_{1/2}$ 为 1 400 a^[28],这可能与化学法无法将黑炭从土壤中完全分离有关。此外,有研究表明长的培养时间能更加真实的评价生物炭稳定性并且能更好的了解生物炭在矿化土壤中的稳定过程^[26]。

表 1 生物炭寿命研究
Table 1 Research on the life of biochar

生物质类型	制备温度	实验方法	计算模型	生物炭寿命/a	参考文献
长有桉树的盐沼中且在高浓度 CO ₂ 下生长两年的木质生物质	450 °C、550 °C	采用土培实验(12 个月),测定 CO ₂ -C 和 δ ¹³ C 对比 450、550 °C 下得到的木炭在四种土壤(Inceptisol, Entisol, Oxisol and Vertisol)中矿化速率。	双指数衰减模型	MRT 为 44~610	[26]
森林植物	自然火灾	构建一个长期的空间明确的火灾历史(参数:火灾时间与程度)和检查火灾的时空分布(参数:地貌、方位及森林组成),在研究区域设置 83 个点,并用树木年轮法推测生物炭存在时间	一级动力学反应模型	MRT 为 762	[29]
橡木、松木、雪松、伽马草、甘蔗、花梨木	250 °C、400 °C、525 °C、650 °C	通过土培对照实验(灭菌和微生物条件下,时间为 12 个月),测定二氧化碳排放量计算生物炭的矿化速率。	一级动力学反应模型	$t_{1/2}$ 为 260~4.0×10 ⁷	[5]
玉米秸秆	450 °C	在室温条件下采用盆栽实验(时间为 3 a)。利用化学酸解和氧化对土壤中生物炭进行分离,并 Vario,EL 元素分析仪测定土壤样品中生物炭含量。	一级动力学反应模型	$t_{1/2}$ 为 15.4~16.8 (75%田间持水量; $t_{1/2}$ 为 17.6~21.1(淹水)	[27]
¹⁴ C 标记的黑麦草	200~400 °C	将 ¹⁴ C 标记的多年生黑麦草炭进行土培实验(3.2 a),并通过测定 ¹⁴ CO ₂ 评估生物炭的矿化速率	一级动力学反应模型	最有条件下(矿化速率为 1.36×10 ⁻⁵ /d), $t_{1/2}$ 为 1 400	[28]

3 环境条件对生物炭稳定性的影响

当生物炭输入土壤后,在土壤发生复杂的反应降解。因此,生物炭在土壤中的稳定性受多重因素的影响,除生物炭特性,其存在的土壤特性及气候条件也影响其稳定性^[30]。在淹水、非淹水以及两者相互交换条件下生物炭的稳定性不一样,如,玉米芯制备的生物炭在非淹水条件下的矿化速率和氧化速率均高于淹水及

淹水与非淹水相互交化条件下,与非淹水和淹水—非淹水条件相比,淹水条件下生物炭的 O/C 比值没有显著增加,而 CEC 则增加显著^[31]。章明奎等^[27]的研究也证实这点,且与非淹水和淹水—非淹水条件相比,淹水条件下生物炭的 O/C 比值没有显著增加,而 CEC 则增加显著,这可能与淹水及淹水与非淹水环境中土壤的通透性和微生物的活性较非淹水环境中低有关且环境中生物炭的物理结构较其化学性质相对稳定。Fang 等^[26]的研究表明土壤类型和培养温度会对生物炭的稳定性产生影响,生物炭在 20 °C 与 40 °C 条件下培养,前者 MRT 明显高于后者且在粘土中高于在沙土中。粘土中 SOC 含量较沙土中 SOC 含量低,从而使生物炭在粘土中的稳定性高于在沙土中,进一步表明土壤中粘粒及矿物含量对土壤中生物炭的稳定性有重要影响。生物炭具有温度敏感性(Q_{10}),温度升高,生物炭分解速率加快,其稳定性越低^[32]。土壤 pH 值也会影响生物炭的降解,研究表明生物炭在较高 pH 的土壤中的矿化速率高于在 pH 较低的土壤中^[33-34],高 pH 土壤中,微生物受到 pH 刺激提高了其生物量和生物活性。Shneour 通过在土壤中添加不同种类的生物炭进行培养发现经过灭菌处理的生物炭降解比未经过灭菌处理的低,从而证实了微生物参与生物炭的降解过程,并影响生物炭降解程度^[35]。

4 评估生物炭稳定性的方法

近年来已有一部分研究者以生物炭本身的物理结构变化为研究对象,通过离土实验来评价生物炭的稳定性。Harry 等^[36]将差示扫描量热法的最高温度作为生物炭热稳定性定量检测指标,提出利用新的稳定性系数 R_{50} (即生物炭与石墨炭 50% 氧化/挥发时的温度比值) 评估生物炭的稳定性。Enders 等^[37]指出利用挥发性物质含量和用无机碳修正的 H:C 比值可以对生物炭的稳定性进行预测,而 Spokas^[38]的研究结果认为 O:C 比值相对挥发性物质含量则能更准确的评估生物炭的稳定性。这些研究对生物炭稳定性的评估只是从生物炭本身的结构出发,并未考虑到生物炭在土壤生态系统中,土壤环境因素对其降解的影响,因而具有很大的局限性。因此,应综合考虑气候及环境因子对生物炭稳定性的影响,通过估算生物炭在环境中的存在时间来评价生物炭的稳定性,从客观上为生物炭在生态环境中应用提供更为直接的量化标准。

预测生物炭寿命不仅是评估生物炭稳定性重要手段之一,也是为生物炭在农业生态系统的应用提供更为直接的依据。生物炭寿命的预测需要对生物炭进行长期的培养并且了解其在矿化土壤中的稳定过程。研究生物炭寿命过程中实验方法与评价模型对生物炭寿命的评价有重要作用。现有研究表明预测生物炭寿命的实验方法主要有野外直接布点¹⁴C 测年法^[29]、实验室培养试验^[27-28]。¹⁴C 测年法又称放射性同位素断代法,是建立在¹⁴C 的半衰期稳定的基础上,根据生物体死亡之后体内¹⁴C 衰减的速率来估计年代。该方法简便易行,测量范围广,样品易得,能够提供生物炭的平均分解速率^[32]。尽管如此,¹⁴C 测年法仍存在问题:1) 由于¹⁴C 测年是从植物体死亡时间开始算起,而非从生物炭产生时间开始,从而使对生物炭在环境中存在时间的预测与其实际存在时间产生较大差异;2) 测年样品会因为周围环境和后期成岩等作用的影响而受到污染,从而导致样品的¹⁴C 年龄与真实年龄之间产生差异^[39];3) 自然环境中的生物炭样品易受到土壤里的腐殖酸和富里酸等的污染从而使预测结果与实际值存在误差。

实验室培养试验主要是通过盆栽试验对培养期内生物炭的损失量评估生物炭的稳定性。培养期内生物炭的损失量可以通过培养期前后生物炭在土壤中的含量、土壤呼出气体 CO_2 中¹⁴CO₂ 含量以及 $\delta^{13}C-CO_2$ (‰) 获得。土壤中黑炭的测定方法归纳起来大致可分为 3 大类:光学法,化学法和热学法^[40]。光学法主要是对黑炭的颗粒和形态学特征进行描述,因此,应用很不广泛,在土壤中应用受到很大限制。化学和热学方法的理论前提是认为土壤中黑炭组分比非黑炭组分有机碳的化学和热稳定性更强,在经过化学或热氧化处理后,土壤中易氧化的非黑炭组分被氧化掉,残留部分即为黑炭组分。目前使用最多的是化学法,一般是用酸解(HCl、HF 等)或加热氧化(利用化学氧化剂如:重铬酸,硝酸,过氧化氢,高锰酸钾等在一定温度下进行加热氧化)土壤样品以获得含生物炭的样品,利用元素分析仪测定样品中生物炭含量。尽管化学法使用广,但其测定样品难获得且由于土样中含有碳酸盐、硅酸盐等物质用化学浸提剂浸提不易被完全消残,含有的蛋白质、脂类、糖类等物质在氧化过程中不易被完全氧化,这些物质可能部分存在于残留物中,而会对土壤中生物炭的分析结果造成一定偏差。土壤呼吸气体 CO_2 中¹⁴C 含量或 $\delta^{13}C-CO_2$ (‰) 获得生物炭损失量则是先利用同位素(¹³C、¹⁴C) 标记法标记用于制备生物炭的生物质,其经过裂解产生生物炭,通过培养试验测定生物炭在土壤环境中的损失量,其中土壤呼吸气体 CO_2 通量利用气相色谱仪等测定, $\delta^{13}C$ 可利用同位素质谱仪测定。

评价模型主要有一级动力学反应模型和双指数衰减模型^[27,41]。一级动力学反应模型与双指数评价模型均能给出生物炭分解速率的定量化信息,目前在生物炭稳定性研究上前者较后者使用更为广泛。生物炭的碳组分由易降解的脂肪族碳和相对稳定的芳香族碳组成,在降解过程中前期为易降解的脂肪族碳组分易矿化为 CO₂,而后期相对稳定的芳香族碳组分则降解缓慢,从而导致了生物炭降解速率的前后差异。一级动力学方程未能考虑生物炭在土壤中降解的异质性,其计算生物炭的降解速率为平均降解速率,从而使对生物炭后期(或长期)分解进程预测过高。双指数衰减模型考虑到生物炭降解的异质性,它较一级动力学反应模型能更好的描述生物炭在环境中降解动态,并能消除一级动力学反应模型对生物炭后期(或长期)分解进程的过高预测。但由于生物炭在试验环境中的培养时间较短,生物炭易降解的脂肪族碳和相对稳定的芳香族碳的降解速率很难准确计算,从而使双指数衰减模型对生物炭的稳定时间评估结果出现偏差。此外,双指数方程只是考虑生物炭本身的物理结构,而未考虑到微生物活性、土壤 pH 值、温度等环境因素对生物炭稳定性的影响,预测自然条件下生物炭的稳定性仍有一定的局限性。

5 结 语

生物炭的稳定性使其炭化还田的理论依据,对缓解全球气候变化和修复污染土壤具有重要作用。现有研究表明生物炭在停留时间跨度大,从几年到几十万年,毫无疑问生物炭性质及其存在的环境条件必定引起其停留时间或半衰期的差异,但实验手段和评价方法亦与此有很大关联。生物炭寿命的研究大多停留在实验室阶段,具有一定的局限性。而评估生物炭的稳定性时,不能仅仅在短时间培养中运用一级动力学方程对其平均停留时间或者半衰期进行推测,而应充分考虑它的异质特性。尽管已有研究人员利用双指数衰减模型对生物炭在环境中的稳定时间进行推测,但仍需要进一步改进。因此,急需野外实验与实验室试验相结合,采用多因子的评价模型对其进行预测。

目前有关不同类型土壤、轮作方式及气候条件对生物炭寿命的影响还缺乏研究,应积极展开相关方面的研究工作,从而为农业生物质资源有效利用和生物炭还田技术提供理论指导。

参考文献:

- [1] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: science and technology[M]. Britain: Earthscan, 2009.
- [2] Mcbeath A V, Smernik R J. Variation in the degree of aromatic condensation of chars[J]. Organic Geochemistry, 2009, 40: 1161-1168.
- [3] Preston C M, Schmidt M W I. Black (pyrogenic) carbon: a synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions[J]. Biogeosciences, 2006, 3(4): 397-420.
- [4] 何绪生, 张树清, 余雕. 生物炭对土壤肥料的作用及未来研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(15): 16-25.
HE Xusheng, ZHANG Shuqing, SHE Diao. Biochar effects on Soil fertilizer and the future research of biochar[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, 27 (15): 16-25.
- [5] Zimmerman A R. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar)[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44 (4): 1295-1301.
- [6] 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 and Technology, 2012, 46(11): 770-778.
- [7] Woolf D, Amonette J, Street-perrott F, et al. Sustainable biochar to mitigate global climate change [J]. Nature Communications, 2010, 1 (56): 1038-1053
- [8] 陈小红, 段争虎. 土壤碳素固定及其稳定性对土壤生产力和气候变化的影响研究[J]. 土壤通报, 2007, 38(4): 765-772.
CHEN Xiaohong, DUAN Zhenghu. Research on soil carbon fixation and stability of soil productivity and climate change[J]. Soil Science, 2007, 38(4): 765-772.
- [9] 潘根兴, 周萍, 李恋卿, 等. 固碳土壤学的核心科学问题与研究进展[J]. 土壤学报, 2007, 44(2): 327-337.
PAN Genxing, ZHOU Ping, LI Lianqing, et al. Core issues and research progresses of soil science of C sequestration[J]. Acta Pedologica sinica, 2007, 44(2): 327-337.
- [10] Ascough P L, Bird M I, Francis S M, et al. Variability in oxidative degradation of charcoal: Influence of production conditions and environmental exposure[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(9): 2361-2378.
- [11] 刘玉学, 刘微, 吴伟祥. 土壤生物质炭环境行为与环境效应[J]. 应用生态学报, 2009, 20(4): 977-982.

- LIU Yuxue, LIU Wei, WU Weixiang. Soil biomass carbon environmental behavior and effect[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2009, 20(4): 977-982.
- [12] Ghani W A W A K, Mohd A, da Silva G, et al. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration; Chemical and physical characterization[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 44: 18-24.
- [13] Schmidt M W I, Noack A G. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2000, 14: 777-94.
- [14] 张阿凤, 潘根兴, 李恋卿. 生物黑炭及其增汇减排与改良土壤意义[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(12): 2459-2463.
ZHANG Afeng, PAN Genxing, LI Lianqing. Biological black carbon emissions and increasing carbon sink and soil improvement significance [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 28(12): 2459-2463.
- [15] 李力, 刘娅, 陆宇超, 等. 生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(8): 1411-1420.
LI Li, LIU Ya, LU Yuchao, et al. On the ecological effects of biochar and its application [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(8): 1411-1420.
- [16] Kwon S, Pignatello J J. Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): Pseudo pore blockage by model lipid components and its implications for n_2 -probed surface properties of natural sorbents[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(20): 7932-7939.
- [17] Xu G, Sun J, Shao H, et al. Biochar had effects on phosphorus sorption and desorption in three soils with differing acidity[J]. Ecological Engineering, 2014, 62: 54-60.
- [18] 吴敏, 宁平, 吴迪. 滇池底泥制备的生物炭对重金属的吸附研究[J]. 昆明理工大学学报: 自然科学版, 2013, 38(2): 102-105.
WU Min, NING Ping, WU Di. Adsorption of Dianchi Lake sediment biochar prepared for heavy metals [J]. Kunming University of Technology: Natural Science, 2013, 38(2): 102-105.
- [19] Mcbeath A V, Smermik R J, Krull E S, et al. The influence of feedstock and production temperature on biochar carbon chemistry: A solid-state ^{13}C nmr study[J]. Biomass and Bioenergy, 2014, 60: 121-129.
- [20] Bruun E W, Hauggaar-Nielsen H, Ibrahim N, et al. Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(3): 1182-1189.
- [21] Chen C H, Lehmann J, Thies J E, et al. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes[J]. Organic geochemistry, 2006, 37(11): 1477-1488.
- [22] Hilscher A, Heister K, Siewert C, et al. Mineralisation and structural changes during the initial phase of microbial degradation of pyrogenic plant residues in soil[J]. Organic Geochemistry, 2009, 40(3): 332-342.
- [23] Wu W X, Yang M, Feng Q, et al. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment[J]. Biomass and Bioenergy, 2012, 47: 268-276.
- [24] 周桂玉, 窦森, 刘世杰. 生物质炭结构性质及其对土壤有效养分和腐殖质组成的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(10): 2075-2080.
ZHOU Guiyu, DOU Sen, LIU Shijie. The structural characteristics of biochar and its effects on soil available nutrients and humus composition[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30(10): 2075-2080.
- [25] 罗煜, 赵立欣, 孟海波, 等. 不同温度下热裂解芒草生物炭的理化特征分析[J]. 农业工程学报, 2013, 29(13): 208-217.
LUO Yi, ZHAO Lixin, MENG Haibo, et al. Physio-chemical characterization of biochars pyrolyzed from miscanthus under two different temperatures[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(13): 208-217.
- [26] Fang Y, Singh B, Singh B P, et al. Biochar carbon stability in four contrasting soils[J]. European Journal of Soil Science, 2014, 65(1): 60-71.
- [27] 章明奎, 顾国平, 王阳. 生物质炭在土壤中的降解特征[J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2010, 38(3): 329-335.
ZHANG Minkui, GUI Guoping, WANG Yang. Degradation characteristics of biomass carbon in soil[J]. Journal of Zhejiang University: Agriculture and Life Sciences, 2010, 38(3): 329-335.
- [28] Kuzyakov Y, Subbotina I, Chen H, 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.
- [29] Gavin D G, Brubaker L B, Lertzman K P. Holocene fire history of a coastal temperate rain forest based on soil charcoal radiocarbon dates[J]. Ecology, 2003, 84(1): 186-201.
- [30] Liang B, Lehmann J, Sohi S P, et al. Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil[J]. Organic Geochemistry, 2010, 41(2): 206-213.
- [31] Nguyen B T, Lehmann J. Black carbon decomposition under varying water regimes[J]. Organic Geochemistry, 2009, 40(8): 846-853.

- [32] Lehmann J, Czimczik C, Laird D, et al. Stability of biochar in soil[C] // Biochar for environmental management: science and technology. London: Earthscan, 2009; 183-205.
- [33] 冯琪波. 稻田土壤水稻秸秆生物质炭稳定性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
FENG Qibo. Stability of rice straw-derived biochar in paddy soil [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [34] Luo Y, Durenkamp M, de Nobili M, et al. Short term soil priming effects and the mineralisation of biochar following its incorporation to soils of different pH[J]. Oil Biology and Biochemistry, 2011, 43(11): 2304-2314.
- [35] Shneour E. Oxidation of graphitic carbon in certain soils[J]. Science, 1996, 15(1): 991-992.
- [36] 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 and Technology, 2012, 46(3): 1415-1421.
- [37] Enders A, Hanley K, Whitman T, et al. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance[J]. Bioresource Echnology, 2012, 11(4): 644-653.
- [38] Spokas K A. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios[J]. Carbon, 2010, 1(2): 289-303.
- [39] 刘伟, 初凤友, 李琦, 等. 海洋环境中松散沉积物的测年方法[J]. 东华理工大学学报: 自然科学版, 2011, 34(3): 257-264.
LIU Wei, CHU Fengyou, LI Qi, et al. Dating methods loose sediments in the marine environment[J]. Donghua University of Technology: Natural Science, 2011, 34(3): 257-264.
- [40] Schmidt M W, Skjemstad J O, Czimczik C I, et al. Comparative analysis of black carbon in soils[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2001, 15(1): 163-167.
- [41] Steinbeiss S, Gleixner G, Antonietti M. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2009, 41(6): 1301-1310.

(编辑 郑洁)