

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.06.026

热解温度对生物质炭性质及其在土壤中矿化的影响*

赵世翔¹ 姬强¹ 李忠徽¹ 王旭东^{1,2}

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100; 2. 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西杨凌 712100)

摘要: 以苹果树修剪的枝条为原料, 分别在 300、400、500、600℃ 条件下热解制备生物质炭, 在采用扫描电镜、红外光谱、物理化学吸附仪等手段研究其性质、结构差异的基础上, 通过培养试验研究不同温度制备生物质炭的矿化特征及其对土壤有机碳组分的影响。结果表明, 随着热解温度的升高, 生物质炭的碳含量、比表面积及碱性官能团的含量增加, O、H 及 H/C、O/C 和酸性官能团、总官能团的含量则降低, 生物质炭的芳香族结构加强, 稳定性升高。添加生物质炭可以增加土壤呼吸速率、微生物量碳 (MBC) 及可溶性有机碳 (DOC) 的含量, 且随着添加比例的增加而增加, 但随着热解温度的升高而降低。生物质炭的矿化率随着热解温度升高和添加比例增加而降低。利用双库模型揭示了生物质炭对土壤活性碳库、惰性碳库及其分解速率的影响。施用生物质炭后土壤有机碳的半衰期在 24.09 ~ 44.76 a 之间, 且随生物质炭制备温度升高而增大。考虑到生物质炭制备过程中有机碳的损失, 且从提升土壤有机碳含量方面考虑, 500℃ 为制备苹果枝条生物质炭的最佳温度。

关键词: 生物质炭 热解温度 呼吸速率 微生物量碳 半衰期

中图分类号: S154.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)06-0183-10

Characteristics and Mineralization in Soil of Apple-derived Biochar Produced at Different Temperatures

Zhao Shixiang¹ Ji Qiang¹ Li Zhonghui¹ Wang Xudong^{1,2}

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

2. Key Laboratory of Plant Nutrition and Agri-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: The aim of this study was to investigate the influence of pyrolysis temperature on the physico-chemical properties of biochar, and the effect of biochar addition on carbon contents of soil organic matter fractions and carbon mineralization characteristics. Biochars were produced by fast pyrolysis of apple tree twigs at 300, 400, 500 and 600℃, respectively. Characterizations of biochars were determined by elemental analysis, Brunauer - Emmett - Teller (BET) for surface area, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Four kinds of biochar were added to soils at five application rates as soil only (control), soil + 0.5% biochar, soil + 1% biochar, soil + 2% biochar and soil + 3% biochar, which were incubated at 25℃ in lab. Carbon mineralization was analyzed by alkali absorption of CO₂ released periodically over 180 d. Soil samples were analyzed for microbial biomass carbon (MBC) and soil dissolved organic carbon (DOC). The results showed that the generated biochars contained 62.20% ~ 80.01% of carbon (C), 2.72% ~ 5.18% of hydrogen (H) and 15.99% ~ 30.94% of oxygen (O). The BET surface area was 2.35 ~ 107.76 m²/g, basic functional groups were 0.11 ~ 0.40 mmol/g and acidic functional groups were 0.44 ~ 1.16 mmol/g. The increasing temperature (from 300℃ to 600℃) increased biochar C content, BET surface area and basic functional groups, while

收稿日期: 2014-06-16 修回日期: 2014-09-05

* “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAD14B11)和国家高新技术研究发展计划(863计划)资助项目(2011AA100504)

作者简介: 赵世翔, 博士生, 主要从事土壤化学与生物质炭应用研究, E-mail: zhaoshixiang1989@126.com

通讯作者: 王旭东, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤与环境化学研究, E-mail: wangxudong01@126.com

decreased the content of O and H, H/C and O/C ratio, acidic functional groups and total functional groups. Soil respiration, MBC and DOC were increased by biochar application. As pyrolysis temperature increased and biochar application rate decreased, soil respiration, MBC and DOC decreased in all soils. The mineralization of biochar C decreased significantly ($P < 0.05$) from 7.86% to 0.60% when pyrolysis temperature increased from 300°C to 600°C. A double-exponential equation was used to describe C mineralization kinetics and curve fitting was performed to mathematically define the size and turnover rate of two C source pools (labile and stable). The size of labile pool (A_1) varied from 0.31 g/kg to 0.94 g/kg, while the size of stable pool (A_2) varied from 6.88 g/kg to 30.82 g/kg. The decreased mineralization rates of the labile and stable pools (k_1 and k_2) were resulted from the increased pyrolysis temperature and the decreased biochar application rates. Half-life of C in soil varied between 24.09 a and 44.76 a and increased with the increase of pyrolysis temperature and biochar application rates. Conclusively, pyrolysis temperature had important effect on the physico-chemical properties of biochar and therefore resulting in different stabilities of soil organic matter. Considering the carbon loss in the process of preparing biochar, 500°C would be the optimal temperature for preparing apple-derived biochar due to the most significant promotion of soil organic carbon.

Key words: Biochar Pyrolysis temperature Respiration rate Microbial biomass carbon Half-life

引言

生物质炭是由生物质在完全或部分缺氧的情况下经热解炭化产生的一类多孔富碳,高度芳香化,难降解,类似活性炭的物质^[1]。生物质炭属于黑碳的范畴,有些研究者直接称其为黑碳^[2]。森林残余物、农业废弃物、城市废弃物、庭院垃圾等都可以作为制备生物质炭的原材料。科学界对生物质炭的再次关注源于对亚马逊地区原始农业所形成的特殊黑土“Terra Preta”的研究^[3],这类黑土由于富含生物质炭(黑碳)而保持了较高的土壤肥力。在全球变暖的大背景下,增加碳沉降,减缓气候变化已获得全球共识。Lehmann^[4]指出,植物通过光合作用吸收CO₂,合成并转化成碳水化合物储存在植物体内,可以在无氧或缺氧条件下将这些植物体热解处理,炭化后(即生物质炭)可重新施入并封存于土壤中,由于生物质炭具有稳定的碳结构,因此具有很强的碳封存作用,不仅能起到固碳减排的作用^[5-6],而且由于其独特的理化性质和结构,还可以改善土壤理化性状^[7-8],促进作物生长^[9],有效吸附固定重金属以及农药等污染物^[10-11]。生物质炭的理化性质及结构因生物质材料、热解条件不同而有较大的差异^[12]。这在一定程度上又决定了其在土壤环境中的作用及稳定性^[13]。国内外学者就不同生物质、不同热解条件下制备的生物质炭的基本特性及稳定性开展了一些研究^[14-16],受限于生物质炭理化性质和结构的不同,生物质炭在土壤中存在的时间从几年到几百年不等。但总体看来,从生物质炭的制备温度到结构特征再到土壤中的转化等还需要进一步系

统深入的研究。

渭北黄土高原地区是中国公认的苹果优生区^[17],但是随着苹果的连年种植,目前该地区果园发展呈现出以下两个问题:首先,果农为了减少病虫害等的发生而进行清园的管理方式,把果树枝条、落叶等废弃物大量燃烧,成为大气CO₂的重要来源^[18];其次,由于果园有机肥等投入不足,造成土壤质量下降,结构变差,从而严重影响果实的产量及品质。利用苹果枝条制备生物质炭归还于果园土壤中,不仅可以克服枝条、树叶等直接还田带来的病虫害传播问题,而且还能够改善果园土壤质量,保证苹果产业的持续发展。然而,目前关于苹果枝条不同热解条件下制备的生物质炭的性质差异以及在土壤环境中的作用及稳定性还少见报道。本文以苹果枝条为生物质,研究不同热解温度制备的生物质炭的理化特性及其在土壤中的稳定性和存留时间,旨在为果树枝条等农业废弃物的循环利用,及以生物质炭实现土壤有机碳库的提升提供理论和技术支撑。

1 试验材料与方法

1.1 生物质炭的制备

在黄土高原南部的礼泉县收集苹果园树枝,洗净、晾干后磨细过2 mm筛。采用间歇式热裂解工艺,升温速率为10°C/min,目标温度分别为300、400、500、600°C,加热前用氮气驱赶炉内的空气,形成氮气环境,在升温至目标温度后,仍热解130 min,热解结束后,裂解炉自动停止加热,温度随之下降,降至室温后,取出热裂解产物即得到不同温度下制备的生物质炭,分别标记为BC300、BC400、BC500

和 BC600。

1.2 生物质炭理化性质及结构分析

采用元素分析仪 (Vario EL III 型, 德国) 对生物质炭样品进行 C、H、N 等元素分析, 并计算元素比; 采用物理化学吸附仪 (ASAP 2020M 型, 美国) 测定其比表面积; 采用扫描电镜 (JSM-6360LV 型, 日本) 和傅里叶变换红外光谱仪 (Tensor27 型, 德国) 对生物质炭微结构和红外光谱特征进行观察和测定; 生物质炭表面官能团采用 Boehm 滴定法测定^[19]。

1.3 生物质炭稳定性研究

1.3.1 供试土样

采用杨凌的壤土 (土垫旱耕人为土) 作为试验土壤, 土壤质地为重壤, 显微碱性 (pH 值为 7.85)。土壤有机质质量比 7.24 g/kg, 全氮质量比 0.806 g/kg, 全磷质量比 0.787 g/kg, 碱解氮质量比 61.2 mg/kg, 速效磷质量比 15.0 mg/kg, 速效钾质量比 195.0 mg/kg。

1.3.2 试验设计与分析方法

取 200 mL 的塑料瓶, 装相当于干燥土质量 80.00 g 的风干土, 在 28℃ 下预培养 14 d 后, 添加 4 个温度生物质炭的处理, 生物质炭/土壤质量比分别为 0、0.5%、1.0%、2.0% 和 3.0%, 每个处理设 3 个重复。土壤与生物质炭混匀, 调节水分使土壤含水率达到田间持水率的 75%, 25℃ 下进行室内密闭培养, 用 NaOH 溶液吸收 CO₂。培养 1、3、6、10、20、40、60、90、120、180 d 时取样滴定, 计算土壤呼吸速率、生物质炭矿化率, 同时测定土壤微生物量碳 (MBC) 及土壤溶解性有机碳 (DOC) 的含量。

土壤 MBC 采用氯仿熏蒸浸提法^[20], 其含量计算为熏蒸和未熏蒸样品碳含量之差除以回收系数 $K_{EC} = 0.45$; 土壤溶解性有机碳用 0.5 mol/L K₂SO₄ 浸提 (水土质量比为 5:1), 用 TOC 分析仪测定^[21]。

1.3.3 计算和数据处理方法

土壤呼吸速率用单位时间 (每天) 单位质量干燥土壤 CO₂ 释放量来表示, mg/(kg·d)。

生物质炭矿化率计算式为 (假设添加生物质炭不存在激发效应)

$$M_R = \frac{C_{MC_t} - C_{MC_{ck}}}{I_{CC}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 M_R ——培养结束时, 生物质炭的矿化率, %
 C_{MC_t} ——培养结束时, 各个处理中累积 C 的释放量, g
 $C_{MC_{ck}}$ ——培养结束时, 对照中累积 C 的释放量, g
 I_{CC} ——各个处理中添加的碳质量, g

生物质炭有机碳累积率计算式为

$$A_R = \frac{M_{BC} C_{BC} (1 - M_R)}{M_{BM} C_{BM}} \times 100\% \quad (2)$$

式中 A_R ——生物质炭有机碳累积率, %
 M_{BC} ——炭化后生物质炭的质量, g
 C_{BC} ——炭化后生物质炭的含碳质量比, g/kg
 M_{BM} ——炭化前生物质的质量, g
 C_{BM} ——炭化前生物质的含碳质量比, g/kg

施用生物质炭后对土壤活性和惰性有机碳库的影响通过双库模型进行拟合, 分别得出土壤活性和惰性有机碳库 A_1 和 A_2 及其分解速率 k_1 和 k_2 ^[22-23]。

$$C_t = A_1 (1 - e^{-k_1 t}) + A_2 (1 - e^{-k_2 t}) \quad (3)$$

式中 C_t ——时间 t 内 C 的矿化量, g/kg
 A_1, A_2 ——活性、惰性有机碳库, g/kg
 k_1, k_2 ——活性、惰性有机碳库分解速率, d⁻¹

施加生物质炭后土壤有机碳的半衰期由惰性有机碳库的分解速率 k_2 通过下式计算

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_2} \quad (4)$$

双库模型采用 Origin 8 进行拟合, Microsoft Office Excel 2010 进行计算、绘图, 运用 SPSS 进行统计分析。

2 试验结果与分析

2.1 不同温度下制备生物质炭的性质及结构特征

2.1.1 生物质炭的元素构成

不同温度制备的生物质炭, 当温度从 300℃ 升高到 600℃ 时, 其 C 质量分数从 62.20% 升高到 80.01% (表 1), 差异达到显著水平; H 和 O 的含量均随着热解温度的升高而呈现下降的趋势, 600℃ 制备的 H 和 O 的含量和 300℃ 制备的 H、O 含量相比分别下降了 47.49% 和 48.32%, 差异也均达到显著水平; N 含量随着温度的变化呈现先增加后降低的趋势, 400℃ 制备的 N 含量最高, 随着热解温度的升高, N 含量又降低。总体看来, N 含量随温度变化比 C、H、O 的变化幅度小。

表 1 不同温度制备的生物质炭元素分析 (质量分数)

Tab.1 Element analysis of biochars produced at different temperatures %

处理	C	H	N	O
BC300	62.20 ± 0.68 ^d	5.18 ± 0.15 ^a	1.69 ± 0.05 ^c	30.94 ± 0.86 ^a
BC400	71.13 ± 2.48 ^c	4.03 ± 0.15 ^b	1.94 ± 0.04 ^a	22.91 ± 2.53 ^b
BC500	74.88 ± 0.59 ^b	2.88 ± 0.02 ^c	1.77 ± 0.03 ^b	20.47 ± 0.59 ^b
BC600	80.01 ± 2.08 ^a	2.72 ± 0.07 ^c	1.28 ± 0.03 ^d	15.99 ± 2.02 ^c

注: 表中同列不同小写字母表示差异显著, $P < 0.05$ 。下同。

Keiluweit 等曾用 H/C、O/C 等原子比来表征生

物质炭的芳香性和极性的大小, H/C 越小则芳香性越高, O/C 和 (N + O)/C 比值越大则极性越大^[24]。随着热解温度的升高, 生物质炭的 H/C、O/C 及 (N + O)/C 原子比均呈现下降的趋势(图 1), 这说明高温制备的生物质炭具有较高的芳香性, 极性则较弱。

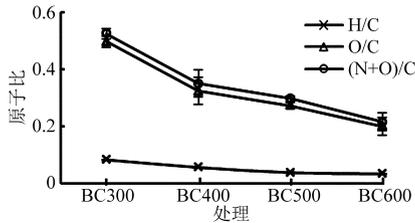
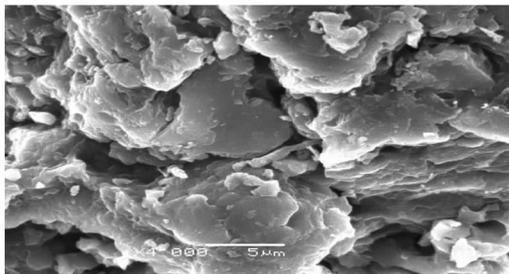


图 1 不同温度制备的生物质炭原子比
Fig. 1 Atomic ratio of biochars produced at different temperatures

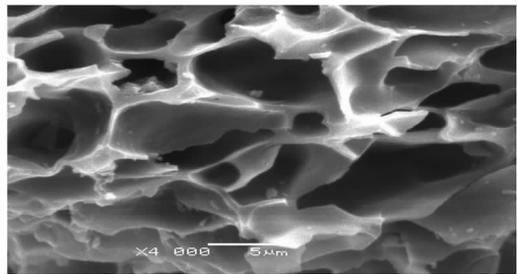
2.1.2 生物质炭比表面积及微结构特征

不同温度制备的生物质炭比表面积和微孔比表面积见表 2。随着热解温度的升高, 生物质炭的比表面积、微孔(小于 2 nm)比表面积均呈显著增加的趋势, 其中温度上升到 600℃ 时大幅度增加, 和 500℃ 制备的生物质炭相比, 分别增加了 933.17% 和 3122.90%。随着热解温度的升高, 微孔比表面积占总比表面积的比例显著增加。

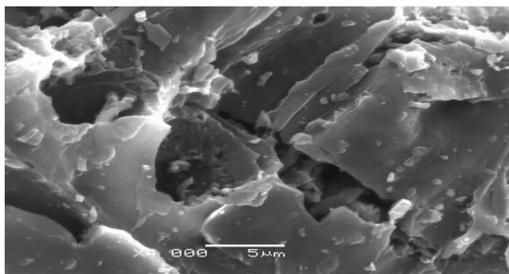
不同温度制备的生物质炭的电子扫描图(图 2)显示, 300℃ 下制备的生物质已经软化并融合成团矩阵, 并且由于生物质中挥发性气体的释放, 在其表面形成微小的囊泡; 随着温度的升高, 生物质中更多挥发性成分裂解, 生物质炭表面的囊泡破裂, 在生物质炭中形成大量的孔隙结构; 当温度上升到 500℃ 时,



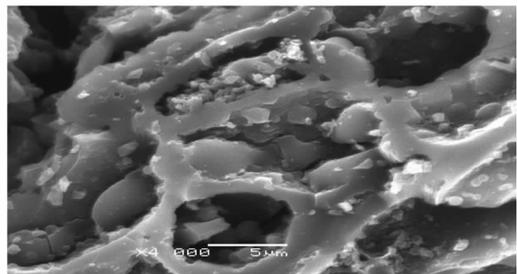
(a)



(b)



(c)



(d)

图 2 不同温度制备的生物质炭 SEM 图(放大 4000 倍)

Fig. 2 SEM pictures of biochars produced at different temperatures

(a) BC300 (b) BC400 (c) BC500 (d) BC600

由于生物质中更多成分的裂解以及挥发性产物的析出, 生物质炭已经很难保持原来的骨架结构, 开始有断裂现象的发生; 600℃ 制备的生物质炭, 其断裂现象更加明显, 同时由于此时木质素的分解, 产生大量的气体, 使生物质炭孔隙内部也出现断裂分层现象。从图中还可以看出, 在生物质炭表面有许多团聚的固体小颗粒, 主要是生物质中含有的灰分随着温度的升高而出现富集现象^[25]。

表 2 不同温度制备的生物质炭比表面积

Tab. 2 Effect of temperature on surface area of biochars

处理	BET 总比表面积 / (m ² · g ⁻¹)	微孔比表面积 / (m ² · g ⁻¹)	微孔比表面积比例 / %
BC300	2.35 ± 0.05 ^d	0.10 ± 0.02 ^d	4.26 ± 0.85 ^d
BC400	7.25 ± 0.05 ^c	1.47 ± 0.03 ^c	20.28 ± 0.31 ^c
BC500	10.43 ± 0.11 ^b	2.62 ± 0.07 ^b	25.12 ± 0.50 ^b
BC600	107.76 ± 0.53 ^a	84.44 ± 0.80 ^a	78.36 ± 0.38 ^a

2.1.3 生物质炭红外光谱图及表面官能团特征

红外扫描光谱显示(图 3), 不同温度制备的生物质炭具有相同的分子结构特点。波数 3200 ~ 3500 cm⁻¹ 出现酚羟基或醇羟基的伸缩振动宽峰, 波数 2935 cm⁻¹ 出现脂肪族 C—H 伸缩振动峰, 波数 800 ~ 1600 cm⁻¹ 出现芳香族 C—H, C=O 以及 C=C 伸缩振动峰。在 1614 cm⁻¹ 和 1437 cm⁻¹ 出现 C=O 或者芳香骨架的伸缩振动, 在 1317 cm⁻¹ 出现芳香族 C—C 伸缩振动峰以及 885 cm⁻¹ 出现芳香族 C—H 伸缩振动峰, 说明生物质炭是以芳香骨架为主, 可能含有羟基、芳香醚等官能团。

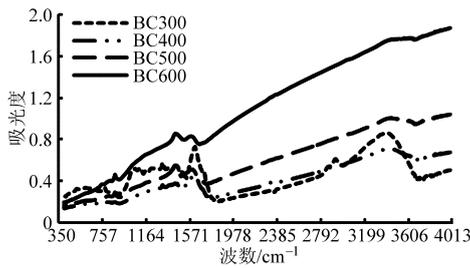


图 3 不同温度制备生物质炭的红外扫描图

Fig. 3 FTIR spectra of biochars produced at different temperatures

生物质炭表面官能团的数量也随制备温度的不同而产生变化(表 3),碱性官能团随着热解温度的升高呈现先升高后降低的趋势,500℃制备的生物质炭其碱性官能团含量达到最大值。酸性官能团随着热解温度的升高呈现降低的趋势,酸性官能团主要包括羧基、内酯基和酚羟基,均随着温度的升高而有

表 3 不同温度制备的生物质炭表面官能团

Tab. 3 Surface functional groups of biochars produced at different temperatures

处理	碱性官能团	酸性官能团			
		总酸性官能团	羧基	内酯基	酚羟基
BC300	0.11 ± 0.018 ^d	1.16 ± 0.073 ^a	0.49 ± 0.020 ^a	0.34 ± 0.022 ^a	0.33 ± 0.031 ^a
BC400	0.26 ± 0.016 ^b	0.76 ± 0.053 ^b	0.38 ± 0.005 ^b	0.22 ± 0.022 ^b	0.16 ± 0.026 ^b
BC500	0.40 ± 0.033 ^a	0.57 ± 0.044 ^c	0.29 ± 0.014 ^c	0.16 ± 0.013 ^c	0.12 ± 0.017 ^{bc}
BC600	0.22 ± 0.060 ^c	0.45 ± 0.044 ^d	0.23 ± 0.011 ^d	0.13 ± 0.015 ^d	0.09 ± 0.018 ^c

mmol/g

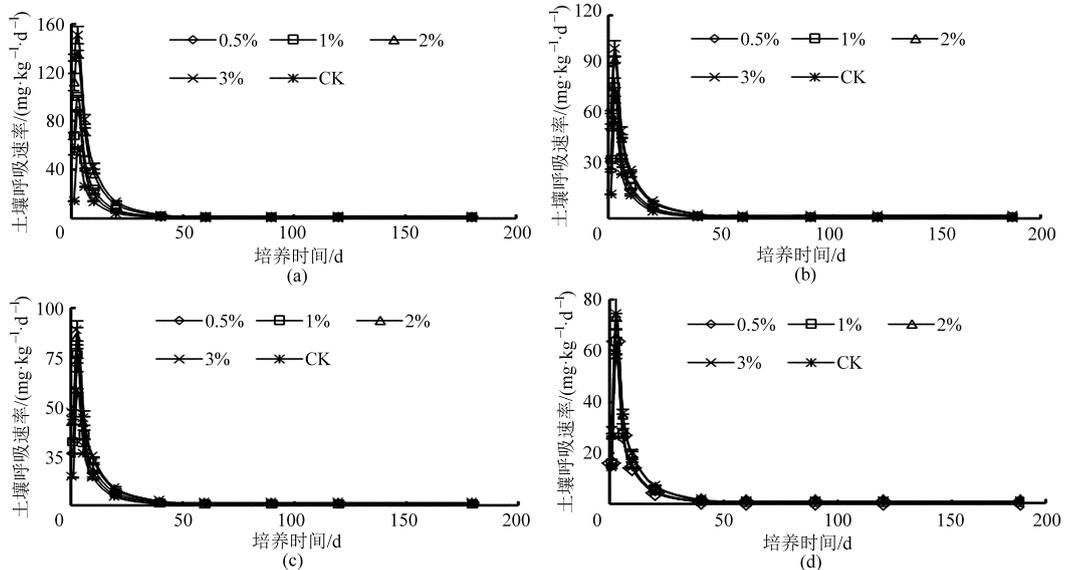


图 4 不同温度制备生物质炭及添加比例对土壤呼吸速率的影响

Fig. 4 Changes in soil respiration rates after incorporation of soil with biochars produced at different temperatures

(a) BC300 (b) BC400 (c) BC500 (d) BC600

2.2.2 培养期间土壤有机碳含量的变化

图 5 为培养前后添加不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳含量(质量比)的影响。图中不同处理间不同小写字母表示差异显著, $P < 0.05$, 下同。随着生物质炭添加比例的增加,土壤有机碳含量均呈增加趋势,且差异达到显著水平;不同制备温度间

不同程度的降低。

2.2 生物质炭的矿化

2.2.1 生物质炭对土壤呼吸的影响

图 4 为不同温度制备的生物质炭在不同添加比例下对土壤呼吸的影响。土壤呼吸速率可表明土壤中碳素的矿化强度。图 4 显示,所有处理土壤呼吸速率均表现为先增加而后降低的趋势,在培养第 3 天土壤呼吸达到最大值,并且和对照相比添加生物质炭在一定程度上增加了土壤呼吸速率。同一温度不同添加比例生物质炭的处理,在培养期间土壤呼吸速率均表现为:3% > 2% > 1% > 0.5%,其随着添加比例的增加而增加;而同一添加比例不同温度生物质炭的处理,随着制备温度的提高,呼吸速率明显降低,且均表现为:处理 BC300 > BC400 > BC500 > BC600 的变化顺序(均高于 CK 处理)。

相比,以 BC500 处理的土壤有机碳含量最高。培养 180 d 后 BC300、BC400、BC500 和 BC600 的有机碳含量平均比对照 (5.98 g/kg) 增加了 61.22%、64.26%、66.19% 和 57.73%。

2.2.3 培养期间土壤微生物量碳(MBC)含量变化

图 6 为培养期间土壤 MBC 含量(质量比)的变

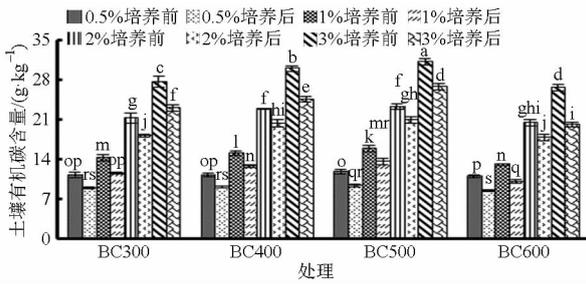


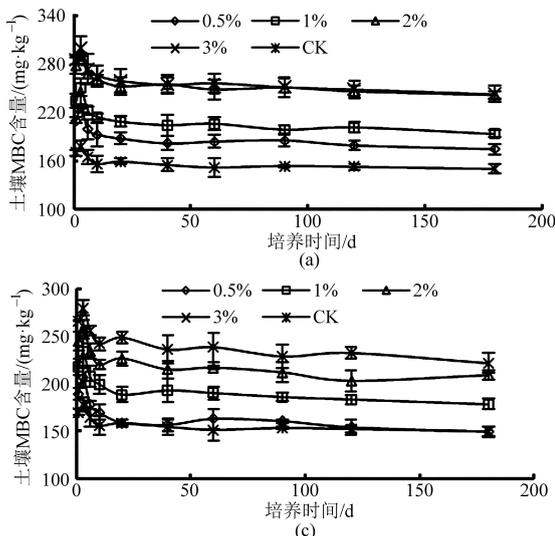
图5 不同温度制备生物质炭培养前后土壤有机碳含量
Fig.5 Carbon accumulation rate of biochars produced at different temperatures over 180 d

化。土壤 MBC 的动态变化可表明土壤中微生物的强度。从图 6 可以看出,所有处理土壤 MBC 均表现为先增加而后降低的趋势,在培养第 3 天土壤 MBC 达到最大值,并且和对照相比添加生物质炭在一定程度上增加了土壤 MBC 的含量。

同一处理在培养前 20 d,土壤 MBC 含量明显升高(添加生物质炭处理平均含量为 220.94 mg/kg),20 d 之后,与培养初期相比,同一处理土壤 MBC 含量显著下降。同一温度的生物质炭处理,在培养期间土壤 MBC 随着添加比例的增加而增加,且均表现为 3% > 2% > 1% > 0.5% 的顺序。而 4 种添加比例下不同温度生物质炭的处理,在培养期间土壤 MBC 含量随温度升高而降低,且均表现为 BC300 > BC400 > BC500 > BC600。

2.2.4 培养期间土壤溶解性有机碳(DOC)的变化

图 7 为培养期间土壤 DOC 含量(质量比)的变化。向土壤中添加生物质炭,和对照相比,可增加土壤 DOC 含量。同一温度不同添加比例生物质炭的处理,在培养期间土壤 DOC 含量均表现为 3% > 2% > 1% > 0.5%。而同一添加比例不同温度生物



质炭的处理,在培养期间则表现为处理 BC300 > BC400 > BC500 > BC600。说明随着生物质炭制备温度的提高,对土壤 DOC 含量的增加作用越来越小。

2.2.5 不同温度制备生物质炭的矿化率

不同温度不同添加比例生物质炭培养 180 d 后其矿化率见图 8。培养 180 d 后,生物质炭的矿化率在 0.60% ~ 7.86% 之间变化。随着热解温度的升高,生物质炭的矿化率呈下降趋势,其中 BC300 处理与其他处理差异达显著水平;而同一温度不同添加比例之间则随着添加量的增加其矿化率反而下降(BC600 除外);BC600 在 4 种添加比例下,生物质炭矿化率变化趋势并不明显。

2.2.6 添加生物质炭对土壤有机碳库及其半衰期的影响

通过双库模型拟合得到土壤有机碳的活性碳库、惰性碳库及其分解速率和土壤有机碳的半衰期(表 4)。和对照相比,添加生物质炭尤其是较低温度制备的生物质炭可以显著增加土壤活性碳库(A_1),而高温制备的生物质炭(BC600)在低施用量(0.5% 和 1%)时对活性碳库影响较小,在高用量(3%)时也可增加活性碳库。添加生物质炭可以显著增加土壤的惰性碳库(A_2),使活性有机碳(A_1)占总有机碳($A_1 + A_2$)的比例显著降低(BC300 处理,添加比例为 0.5% 除外)。总有机碳随着所施生物质炭温度的升高表现为先升高后降低的趋势,同一添加比例下 BC500 处理对土壤总有机碳的影响最为显著。

活性碳库的分解速率(k_1)和惰性碳库分解速率(k_2)均随着所施生物质炭温度的升高而降低,尤其

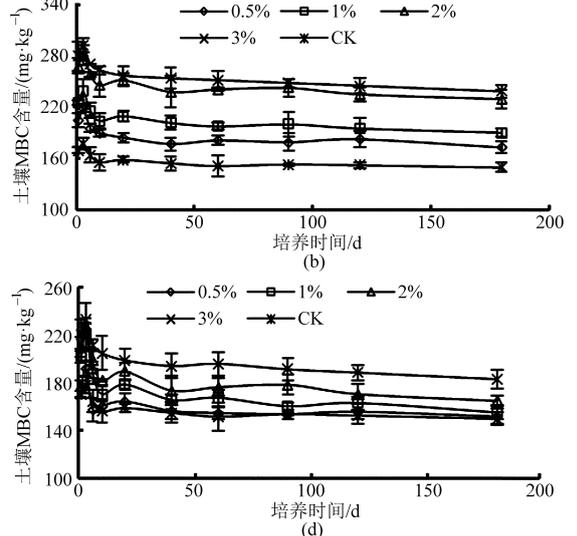


图 6 不同温度制备生物质炭及添加比例对土壤微生物量碳的影响

Fig.6 Changes in soil microbial biomass carbon (MBC) after incorporation of soil with biochars produced at different temperatures

(a) BC300 (b) BC400 (c) BC500 (d) BC600

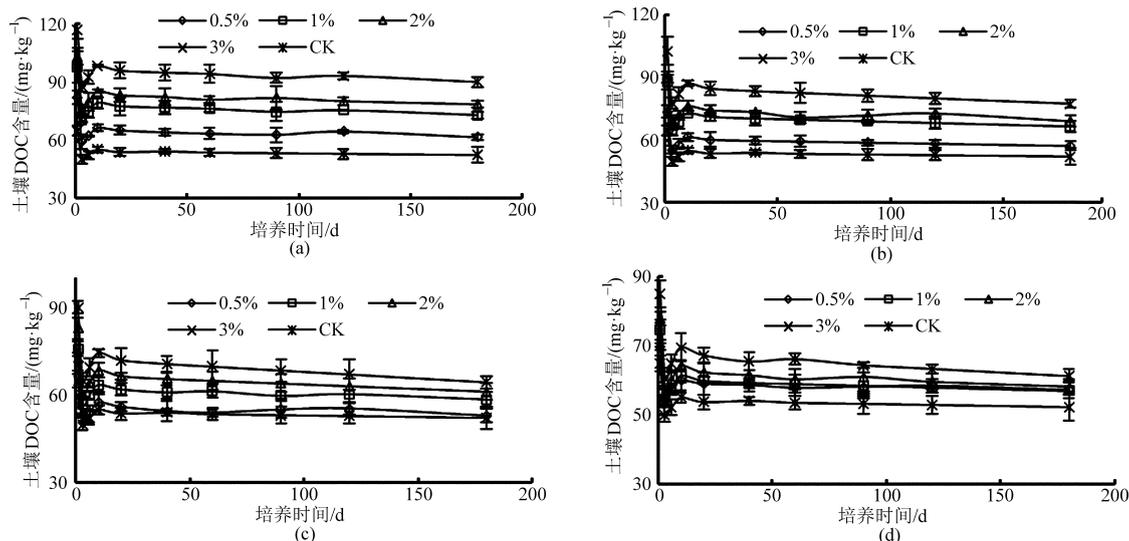


图 7 不同温度制备生物质炭及添加比例对土壤可溶性有机碳含量的影响

Fig. 7 Changes in soil dissolved organic carbon (DOC) after incorporation of soil with biochars produced at different temperatures (a) BC300 (b) BC400 (c) BC500 (d) BC600

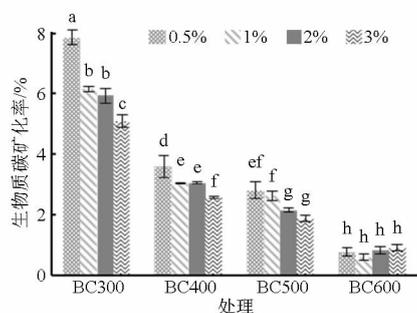


图 8 培养 180 d 后土壤中生物质炭矿化率

Fig. 8 Carbon mineralization rate of biochars produced at different temperatures over 180 d

是对于 k_2 , 下降幅度大于 k_1 。 k_1 随添加比例增加变化较小, 而 k_2 出现减小的趋势。 添加生物质炭可以显著增加土壤有机碳的半衰期, BC300、BC400、BC500 和 BC600 平均半衰期分别为 24.09、29.70、35.62 和 44.76 a, 比对照 (10.19 a) 分别增加了 136.41%、191.46%、249.56% 和 339.25%。 土壤有机碳的半衰期随着生物质炭添加比例的增加而增加。

3 讨论

3.1 制备温度对生物质炭理化性质的影响

生物质炭一般被视为纤维素、羧酸及其衍生物、

表 4 双库模型参数

Tab. 4 Kinetic parameters of carbon mineralization

处理	添加比例/%	A_1 /(g·kg ⁻¹)	k_1 /d ⁻¹	A_2 /(g·kg ⁻¹)	k_2 /d ⁻¹	$(A_1 + A_2)$ /(g·kg ⁻¹)	A_1 /($A_1 + A_2$)/%	半衰期/a
BC300	0.5	0.47 ± 0.01 ^f	0.22 ± 0.01 ^a	10.79 ± 0.51 ⁱ	$(8.34 ± 0.12) × 10^{-5b}$	11.26 ± 0.52 ⁱ	4.19 ± 0.14 ^a	22.77 ± 0.31 ^j
	1	0.57 ± 0.03 ^{cd}	0.21 ± 0.02 ^{abc}	13.80 ± 0.59 ^{gh}	$(8.10 ± 0.31) × 10^{-5c}$	14.37 ± 0.61 ^g	3.94 ± 0.06 ^b	23.44 ± 0.88 ^{ij}
	2	0.83 ± 0.03 ^b	0.20 ± 0.01 ^{abc}	20.51 ± 0.84 ^e	$(7.64 ± 0.30) × 10^{-5c}$	21.33 ± 0.83 ^e	3.88 ± 0.24 ^b	24.87 ± 0.96 ^{ij}
	3	0.94 ± 0.03 ^a	0.20 ± 0.01 ^{abc}	26.97 ± 0.99 ^c	$(7.51 ± 0.48) × 10^{-5c}$	27.91 ± 0.99 ^c	3.37 ± 0.15 ^{cd}	25.28 ± 1.47 ^{ij}
BC400	0.5	0.38 ± 0.01 ^{hi}	0.19 ± 0.01 ^{bc}	10.84 ± 0.68 ⁱ	$(6.79 ± 0.19) × 10^{-5d}$	11.23 ± 0.68 ⁱ	3.43 ± 0.27 ^c	27.96 ± 0.78 ^h
	1	0.43 ± 0.03 ^g	0.19 ± 0.01 ^{bc}	14.62 ± 0.13 ^{fg}	$(6.61 ± 0.34) × 10^{-5de}$	15.05 ± 0.11 ^{fg}	2.85 ± 0.20 ^e	28.71 ± 1.45 ^{gh}
	2	0.56 ± 0.03 ^d	0.18 ± 0.01 ^c	22.30 ± 0.17 ^d	$(6.30 ± 0.23) × 10^{-5ef}$	22.86 ± 0.19 ^d	2.43 ± 0.11 ^g	30.15 ± 1.07 ^{fg}
	3	0.60 ± 0.02 ^{cd}	0.18 ± 0.01 ^c	29.56 ± 1.38 ^b	$(5.94 ± 0.14) × 10^{-5fg}$	30.16 ± 1.40 ^b	1.99 ± 0.08 ^h	31.97 ± 0.78 ^{ef}
BC500	0.5	0.38 ± 0.01 ⁱ	0.19 ± 0.01 ^{bc}	11.46 ± 0.32 ⁱ	$(5.70 ± 0.15) × 10^{-5gh}$	11.84 ± 0.32 ⁱ	3.18 ± 0.04 ^d	33.32 ± 0.89 ^{de}
	1	0.43 ± 0.01 ^g	0.19 ± 0.01 ^{bc}	15.52 ± 0.40 ^f	$(5.50 ± 0.11) × 10^{-5hi}$	15.95 ± 0.39 ^f	2.69 ± 0.14 ^{ef}	34.54 ± 0.68 ^{de}
	2	0.49 ± 0.02 ^{ef}	0.19 ± 0.01 ^{bc}	22.76 ± 0.82 ^d	$(5.17 ± 0.01) × 10^{-5ij}$	23.25 ± 0.82 ^d	2.10 ± 0.09 ^h	36.71 ± 0.44 ^c
	3	0.51 ± 0.01 ^e	0.18 ± 0.01 ^c	30.82 ± 0.38 ^a	$(5.01 ± 0.12) × 10^{-5j}$	31.33 ± 0.39 ^a	1.63 ± 0.03 ⁱ	37.93 ± 0.91 ^c
BC600	0.5	0.32 ± 0.01 ^j	0.18 ± 0.01 ^c	10.67 ± 0.31 ⁱ	$(4.56 ± 0.01) × 10^{-5k}$	10.99 ± 0.31 ⁱ	2.93 ± 0.17 ^e	41.65 ± 0.87 ^b
	1	0.33 ± 0.02 ^j	0.18 ± 0.01 ^c	12.73 ± 0.32 ^h	$(4.37 ± 0.24) × 10^{-5kl}$	13.07 ± 0.32 ^h	2.56 ± 0.17 ^{fg}	43.45 ± 2.31 ^b
	2	0.41 ± 0.02 ^{ghi}	0.18 ± 0.01 ^c	20.01 ± 0.82 ^e	$(4.12 ± 0.13) × 10^{-5l}$	20.42 ± 0.83 ^e	1.99 ± 0.09 ^h	46.13 ± 1.47 ^a
	3	0.41 ± 0.02 ^{gh}	0.18 ± 0.01 ^c	26.42 ± 0.96 ^c	$(3.97 ± 0.16) × 10^{-5l}$	26.83 ± 0.94 ^c	1.54 ± 0.12 ⁱ	47.83 ± 1.95 ^a
CK		0.31 ± 0.02 ^j	0.22 ± 0.01 ^a	6.88 ± 0.18 ^j	$(18.63 ± 2.24) × 10^{-5a}$	7.19 ± 0.20 ^j	4.28 ± 0.16 ^a	10.19 ± 0.24 ^k

呋喃、吡喃以及脱水糖、苯酚、烷属烃及烯属烃类的衍生物等成分复杂各异的含碳物质构成,其元素组成主要包括碳、氢、氧等,其次是灰分^[26]。生物质炭的元素组成比例由炭化温度及生物质来源所决定,本研究表明,随着炭化温度的升高,其含碳量增加,氢和氧的含量降低(表1),H/C、O/C及(N+O)/C原子比呈现下降的趋势(图1)。这与 Claoston等^[27]的研究结论一致。Cantrell等^[28]认为,随着制备温度的升高,生物质炭表面极性官能团逐渐裂解消失,形成稳定性更高的芳香化结构,从而使H/C、O/C及(N+O)/C下降。生物质炭的红外光谱随着制备温度升高在波数为 $2\ 935\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰减弱,而在 $1\ 614\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 437\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰增强,进一步证实了其结构的脂肪族碳减少,而芳香化结构增多(表3)。Wan等^[29]对不同温度制备的生物质炭研究发现,随着热解温度的升高,生物质炭表面碱性官能团含量上升,酸性官能团含量下降,总官能团含量下降,这和本研究的结果一致。Uchimiya等^[30]发现生物质炭发生脱水、脱羧等反应是造成生物质炭表面含氧官能团数量减少和芳香化程度加剧的原因之一。

生物质炭的比表面积随制备温度升高而增加的同时,其微孔比表面积所占总比表面积的比例也增加(表2)。Vamvuka^[31]认为,生物质炭中的微孔隙是由裂解过程形成的无定型炭所致。当温度继续升高到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,生物质炭比表面积及微孔表面积均表现出了大幅度的增加,和 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 制备的生物制炭相比,分别增加了9.33和31.23倍;这一方面可能是因为随着木质素开始分解,产生大量的 H_2 和 CH_4 引起生物质炭的内部结构发生变化,另一方面高温下引起生物质炭芳香结构进一步压缩,从而造成生物质炭内部形成大量的微孔孔隙^[25]。

3.2 不同温度制备生物质炭对土壤碳库构成及其稳定性的影响

生物质炭被认为是一种化学及生物“惰性”物质,不易被矿化,故能长期保存在土壤中^[32]。本研究发现,添加生物质炭增加了土壤的呼吸速率和土壤MBC的含量(图4和图6),并且随着添加比例的增加而增加,这和Simone等^[33]的研究结果是一致的。而随着热解温度的升高,土壤呼吸速率和MBC的含量均出现下降的趋势,反映出制备温度越高,生物质炭越稳定。Lehmann等^[34]指出,在培养初期,生物质炭可能释放出各种有机分子,这是影响微生物活性的重要原因。另外,生物质炭具有庞大的比表面积,可促进土壤微生物的侵染能力、提高其数量及活性,其孔隙中储存微生物所需养分及水分有利

于土壤微生物的生长代谢过程^[35]。土壤DOC的变化也反映出不同温度制备的生物质炭的稳定性特征,低温制备的生物质炭处理土壤DOC含量高,而高温制备的则低。Kalbitz等^[36]认为外加C源及土壤微生物量均可能成为土壤DOC的主要来源。

土壤有机碳由不同稳定性成分组成,可划分为活性和惰性有机碳库^[37]。土壤活性有机碳库包括溶解性有机碳、微生物量碳、轻组有机碳和易氧化有机碳等。土壤活性有机碳库的稳定性较低,矿化速率较快(小于5a),通过影响有效养分的供应和周转,从而影响土壤微生物活性和土壤肥力^[38]。土壤惰性有机碳库是由结构相对复杂的芳香环碳、重组有机碳以及难氧化有机碳等组成,在土壤结构的维持、养分保蓄方面具有一定功能,其矿化速率较慢(几十年到上百年不等),在土壤中存留时间长,可以作为土壤碳的储备^[39]。添加生物质炭既可影响到土壤惰性有机碳库,也可影响到活性有机碳库。双库模型的参数(A_1 、 A_2)反映出了不同温度制备生物质对土壤惰性碳库、活性碳库影响的相对大小。相对而言,高温制备的生物质炭芳香化程度加强,稳定性高、自身矿化率低,添加到土壤后对土壤惰性有机碳库增加较多;而低温制备的生物质炭脂肪族和氧化态碳物质较多,稳定性相对较低、自身矿化率高^[40],添加到土壤后对土壤活性有机碳库的影响较大。生物质炭对土壤有机碳库的影响直接影响到土壤有机碳的半衰期,研究表明,和对照相比(不添加生物质炭的土壤),添加生物质炭可以显著增加土壤有机碳的半衰期。这可能是由于生物质炭是一种高度芳香化的物质,同时生物质炭可以吸附土壤中其他有机组分作为微生物生长的碳源,从而避免生物质炭本身的矿化,从而增加土壤有机碳的存留时间,提高土壤有机碳的半衰期。随着热解温度的升高,生物质炭的芳香化程度加强、稳定性高,施加到土壤中导致土壤有机碳半衰期呈现不同程度的增加。随着生物质炭添加比例的增加,土壤有机碳的半衰期呈现增加的趋势(表4)。这一方面可能与添加较多生物质炭时更有利于团聚体的形成及其稳定性提高,从而对生物质炭的物理保护作用更强有关。Sun等^[8]的研究发现,随着生物质炭添加比例的增加,土壤团聚体稳定性呈现不同程度的增强趋势。吴鹏豹^[41]等研究认为,生物质炭在改善土壤团聚体结构的同时也使其在土壤中更稳定持久。另一方面,随着生物质炭添加比例的提高,由双库模型计算的活性碳库所占比例($A_1/(A_1+A_2)$)减小,这可能导致有机碳的半衰期增大。当然,具体原因还需要进一步深入研究。本研究得出添加不同温度

制备的生物质炭后土壤有机碳的半衰期变化在 22.77 ~ 47.83 a 之间, 这和 Qayyum 等^[23]的研究结果基本一致, 但低于 Liang^[22]和 Hammes^[42]所报导的半衰期。Cheng^[43]指出, 自然条件下, 生物质炭的矿化速率明显小于培养实验, 这可能是由于在自然条件下微生物的活性受到各种因素的影响所致。Lehman^[44]也指出, 通过短期培养实验推算出的添加生物质炭对土壤有机碳半衰期的影响通常远低于真实半衰期。

3.3 生物质炭有机碳累积率以及最佳制备温度

在等量生物质(苹果枝条)的条件下, 不同温度制备的生物质炭培养 180 d 后有机碳累积率在 43.29% ~ 55.04% 之间(图 9), 以 300、400℃ 制备的较高, 随着热解温度的升高, 生物质炭的碳累积率呈下降趋势。这是由于高温制备的生物质炭其有机碳损失较高所致。因此, 从几个月到几年的短时间尺度考虑, 以较低温度制备的生物质炭对土壤有机碳的累积率较高。但高温制备的生物质炭稳定性高, 在土壤中矿化率低。因此, 从百年到千年的长时间尺度考虑, 施用高温制备的生物质炭, 累积率高, 土壤的固碳效果好。本研究表明, 在等生物质炭的情

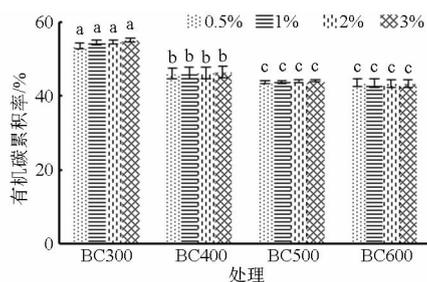


图9 培养 180 d 后生物质炭有机碳累积率

Fig.9 Carbon accumulation rate of biochars produced at different temperatures over 180 d

况下, 500℃ 制备的生物质炭对土壤有机碳的提升作用最为明显(图 5)。另外, 500℃ 制备的生物质炭, 具有较高的官能团含量(表 3), 其总官能团(碱性官能团和酸性官能团总和)数量比 600℃ 制备的生物质炭高 48%。因此, 综合考虑生物质炭对土壤有机碳库和土壤性质的潜在影响, 500℃ 为制备苹果枝条生物质炭的最佳温度。此温度下制备的生物质炭不仅具有较大的固碳潜力, 而且对土壤性质的影响也较大。

4 结论

(1) 由苹果枝条制备生物质炭, 随着热解温度的升高, 生物质炭的含碳量、比表面积及碱性官能团的含量均呈增加趋势; 而 O、H、N、H/C、O/C、(N + O)/C 和酸性官能团、总官能团的含量则随着热解温度的升高而降低。

(2) 添加生物质炭可以增加土壤呼吸速率、MBC 及 DOC 的含量; 在同一制备温度下, 随生物质炭添加比例的增加而增加, 但在同一添加比例下, 随着热解温度的升高而降低。

(3) 利用双库模型能够很好地描述添加不同温度生物质炭以及不同添加比例对土壤有机碳的活性碳库、惰性碳库及其分解速率的影响, 并以此计算施用生物质炭后土壤有机碳的半衰期。随着热解温度的升高, 生物质炭的矿化率降低, 土壤有机碳的半衰期升高。

(4) 考虑到生物质炭制备过程中有机碳的损失, 且从提升土壤有机碳含量方面考虑, 500℃ 为制备苹果枝条生物质炭的最佳温度, 而且该温度制备的生物质炭相对 600℃ 制备的生物质炭具有较多的官能团数量, 对土壤性质的影响也较大。

参 考 文 献

- 1 陈温福, 张伟明, 孟军. 农用生物炭研究进展与前景[J]. 中国农业科学, 2013, 46(16): 3324 - 3333.
Chen Wenfu, Zhang Weiming, Meng Jun. Advances and prospects in research of biochar utilization in agriculture[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2013, 46(16): 3324 - 3333. (in Chinese)
- 2 黄剑, 张庆忠, 杜章留, 等. 施用生物炭对农田生态系统影响的研究进展[J]. 中国农业气象, 2012, 33(2): 78 - 85.
Huang Jian, Zhang Qingzhong, Du Zhangliu, et al. Research advances in effects of biochar application on agroecosystem[J]. Chinese Journal of Agrometeorology, 2012, 33(2): 78 - 85. (in Chinese)
- 3 Glaser B, Haumaier L, Guggenberger G, et al. The Terra Preta phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics[J]. Naturwissenschaften-Dusseldorf, 2001, 88(1): 37 - 41.
- 4 Lehmann J. A handful of carbon[J]. Nature, 2007, 447(7141): 143 - 144.
- 5 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.
- 6 Case S D C, McNamara N P, Reay D S, et al. Can biochar reduce soil greenhouse gas emissions from a Miscanthus bioenergy crop? [J]. GCB Bioenergy, 2014, 6(1): 76 - 89.
- 7 Hardie M, Clothier B, Bound S, et al. Does biochar influence soil physical properties and soil water availability? [J]. Plant and Soil, 2014, 376(1 - 2): 347 - 361.
- 8 Sun F F, Lu S G. Biochars improve aggregate stability, water retention, and pore-space properties of clayey soil[J]. Journal of

- Plant Nutrition and Soil Science, 2014, 177(1): 26 - 33.
- 9 勾芒芒, 屈忠义, 杨晓, 等. 生物炭对砂壤土节水保肥及番茄产量的影响研究[J]. 农业机械学报, 2014, 45(1): 137 - 142.
Gou Mangmang, Qu Zhongyi, Yang Xiao, et al. Study on the effect of biochar on saving water, preserving fertility and tomato yield [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(1): 137 - 142. (in Chinese)
- 10 Cabrera A, Cox L, Spokas K, et al. Influence of biochar amendments on the sorption-desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil[J]. Science of the Total Environment, 2014, 470 - 471: 438 - 443.
- 11 Rees F, Simonnot M O, Morel J L. Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase[J]. European Journal of Soil Science, 2014, 65(1): 149 - 161.
- 12 王茹, 侯书林, 赵立欣, 等. 生物质热解碳化的关键影响因素分析[J]. 可再生能源, 2013, 31(6): 96 - 101.
Wang Ru, Hou Shulin, Zhao Lixin, et al. Analysis on influence factors of biomass pyrolysis carbonization[J]. Renewable Energy Resources, 2013, 31(6): 96 - 101. (in Chinese)
- 13 陆海楠, 胡学玉, 刘红伟. 不同裂解条件对生物炭稳定性的影响[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(8): 17 - 20.
Lu Hainan, Hu Xueyu, Liu Hongwei. Influence of pyrolysis conditions on stability of biochar[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 36(8): 17 - 20. (in Chinese)
- 14 柯跃进, 胡学玉, 易卿, 等. 水稻秸秆生物炭对耕地土壤有机碳及其 CO₂ 释放的影响[J]. 环境科学, 2014, 35(1): 93 - 99.
Ke Yuejin, Hu Xueyu, Yi Qing, et al. Impacts of rice straw biochar on organic carbon and CO₂ release in arable soil [J]. Environmental Science, 2014, 35(1): 93 - 99. (in Chinese)
- 15 Zavalloni C, Alberti G, Biasiola S, et al. Microbial mineralization of biochar and wheat straw mixture in soil[J]. Applied Soil Ecology, 2011, 50: 45 - 51.
- 16 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(3): 777 - 793.
- 17 曹裕, 李军, 张社红, 等. 黄土高原苹果园深层土壤干燥化特征[J]. 农业工程学报, 2012, 28(15): 72 - 79.
Cao Yu, Li Jun, Zhang Shehong, et al. Characteristics of deep soil desiccation of apple orchards in different weather and landform zones of Loess Plateau in China[J]. Transactions of the CSAE, 2012, 28(15): 72 - 79. (in Chinese)
- 18 葛玺祖, 岳西杰, 孙汉印, 等. 农田和果园土壤有机碳氧化稳定性和储量差异[J]. 土壤通报, 2012, 43(1): 87 - 92.
Ge Xizu, Yue Xijie, Sun Hanyin, et al. The difference of the storage and oxidation stability of soil organic carbon in the soil between farmland and orchards[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2012, 43(1): 87 - 92. (in Chinese)
- 19 Boehm H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons[J]. Carbon, 1994, 32(5): 759 - 769.
- 20 吴金水, 林启美, 黄巧云, 等. 土壤微生物生物量的测定方法及其应用[M]. 北京: 气象出版社, 2006.
- 21 Bolan N S, Baskaran S, Thiagarajan S. An evaluation of the methods of measurement of dissolved organic carbon in soils, manures, sludges, and stream water[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1996, 27(13 - 14): 2723 - 2737.
- 22 Liang B Q, Lehmann J, Solomon D, et al. Stability of biomass-derived black carbon in soils[J]. Journal of the Geochemical Society and the Meteoritical Society, 2008, 72(24): 6069 - 6078.
- 23 Qayyum M F, Steffens D, Reisenauer H P, et al. Kinetics of carbon mineralization of biochars compared with wheat straw in three soils[J]. Journal of Environmental Quality, 2011, 41(4): 1210 - 1220.
- 24 Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(4): 1247 - 1253.
- 25 Sharma R K, Wooten J B, Baliga V L, et al. Characterization of chars from pyrolysis of lignin[J]. Fuel, 2004, 83(11): 1469 - 1482.
- 26 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. Biochar and the effect on C stock enhancement, emission reduction of greenhouse gases and soil reclamation[J]. Journal of Agro-environment Science, 2009, 28(12): 2459 - 2463. (in Chinese)
- 27 Claoston N, Samsuri A W, Ahmad M H, et al. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of empty fruit bunch and rice husk biochars[J]. Waste Management and Research, 2014, 32(4): 331 - 339.
- 28 Cantrell K B, Hunt P G, Uchimiya M, et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical [J]. Bioresource Technology, 2012, 107: 419 - 428.
- 29 Wan Q, Yuan J H, Xu R K, et al. Pyrolysis temperature influences ameliorating effects of biochars on acidic soil [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(4): 2486 - 2495.
- 30 Uchimiya M, Wartelle L H, Klasson K T, et al. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(6): 2501 - 2510.
- 31 Vamvuka D. Gasification of waste biomass chars by carbon dioxide via thermogravimetry. Part I: effect of mineral matter[J]. Fuel, 2011, 90(3): 1120 - 1127.
- 32 刘玉学, 刘微, 吴伟祥, 等. 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): 239 - 244.
Liu Yuxue, Liu Wei, Wu Weixiang, et al. Environmental behavior and effect of biomass-derived black carbon in soil: a review [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2009, 20(4): 239 - 244. (in Chinese)
- 33 Simone E K, Kevin J F, Mathew E D. Effect of charcoal quantity on microbial biomass and activity in temperate soils [J]. Soil Science Society of America Journal, 2009, 73(4): 1173 - 1181.

- conversion to fermentable sugars[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 142:26–31.
- 17 Zhao C, Ding W, Chen F, et al. Effects of compositional changes of AFEX-treated and H-AFEX-treated corn stover on enzymatic digestibility[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 155:34–40.
- 18 NREL. Standard Biomass Analytical Procedures (LAPs) [R]. NREL (National Renewable Energy Laboratory), 2010.
- 19 Nlewem K C, Thrash Jr M E. Comparison of different pretreatment methods based on residual lignin effect on the enzymatic hydrolysis of switchgrass[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101:5426–5430.
- 20 Jin Y, Huang T, Geng W, et al. Comparison of sodium carbonate pretreatment for enzymatic hydrolysis of wheat straw stem and leaf to produce fermentable sugars[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 137:294–301.
- 21 Zeng Y, Zhao S, Yang S, et al. Lignin plays a negative role in the biochemical process for producing lignocellulosic biofuels[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2014, 27:38–45.
- 22 Himmel M E, Ding S, Johnson D K, et al. Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production[J]. *Science*, 2007, 315(5813):804–807.
- 23 陈尚妍, 勇强, 徐勇, 等. 稀酸预处理对玉米秸秆纤维组分及结构的影响[J]. *中国粮油学报*, 2011, 26(6):13–19.
Chen Shangxing, Yong Qiang, Xu Yong, et al. Effects of dilute acid pretreatment on fibre components and structure of corn stover [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2011, 26(6):13–19. (in Chinese)
- 24 Pang F, Xue S, Yu S, et al. Effects of combination of steam explosion and microwave irradiation (SE-MI) pretreatment on enzymatic hydrolysis, sugar yields and structural properties of corn stover[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 42:402–408.
- 25 秦伟军, 陈叶福, 赵换英, 等. 玉米芯碱液预处理条件优化[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(4):248–253.
Qin Weijun, Chen Yefu, Zhao Huanying, et al. Optimization of pretreatment conditions for corn cob with alkali liquor [J]. *Transactions of the CSAE*, 2010, 26(4):248–253. (in Chinese)
- 26 吕海丹, 柯扬船. 玉米芯的2步法预处理及其酶解条件优化研究[J]. *高校化学工程学报*, 2013, 27(2):236–242.
Lü Haidan, Ke Yangchuan. Investigations of two-step pretreatment and enzymatic hydration conditions optimizations of corn cob [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2013, 27(2):236–242. (in Chinese)
- 27 黄仁亮, 刘锐, 苏荣欣, 等. 玉米芯氨水预处理及酶解工艺研究[J]. *化学工程*, 2009, 37(9):40–43.
Huang Renliang, Liu Rui, Su Rongxin, et al. Aqueous ammonia pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn cobs [J]. *Chemical Engineering*, 2009, 37(9):40–43. (in Chinese)

(上接第 192 页)

- 34 Lehmann J, Rillig M C, Thies J, et al. Biochar effects on soil biota—a review [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43(9):1812–1836.
- 35 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.
- 36 Kalbitz K, Solinger S, Park J H, et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review[J]. *Soil Science*, 2000, 164(5):277–304.
- 37 McLauchlan K K, Ilobbie S E. Comparison of labile soil organic matter fractionation techniques [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2004, 68:1616–1625.
- 38 王苑, 宋新山, 王君, 等. 干湿交替对土壤碳库和有机碳矿化的影响[J]. *土壤学报*, 2014, 51(2):342–349.
Wang Yuan, Song Xinshan, Wang Jun, et al. Effect of drying-rewetting alternation on soil carbon pool and mineralization of soil organic carbon [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(2):342–349. (in Chinese)
- 39 房飞, 胡玉昆, 公延明, 等. 荒漠土壤微生物碳垂直分布规律对有机碳库的表征作用 [J]. *中国沙漠*, 2013, 33(3):777–781.
Fang Fei, Hu Yukun, Gong Yanming, et al. Desert soil organic carbon characterized by the vertical distribution of soil microbial carbon [J]. *Journal of Desert Research*, 2013, 33(3):777–781. (in Chinese)
- 40 Liu Z, Demisie W, Zhang M. Simulated degradation of biochar and its potential environmental implications [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 179:146–152.
- 41 吴鹏豹, 解钰, 漆智平, 等. 生物炭对花岗岩砖红壤团聚体稳定性及其总碳分布特征的影响 [J]. *草地学报*, 2012, 20(4):643–649.
Wu Pengbao, Xie Yu, Qi Zhiping, et al. Effects of biochar on stability and total carbon distribution of aggregates in granitic laterite [J]. *Acta Agrestia Sinica*, 2012, 20(4):643–649. (in Chinese)
- 42 Hammes K, Torn M S, Lapenas A G, et al. Centennial black carbon turnover observed in a Russian steppe soil [J]. *Biogeosciences Discussions*, 2008, 5(1):1339–1350.
- 43 Cheng C H, Lehmann J, Engelhard M H. Natural oxidation of black carbon in soils: changes in molecular form and surface charge along a climosequence [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(6):1598–1610.
- 44 Lehmann J. Bio-energy in the black [J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2007, 5(7):381–387.