

生物质炭及其与土壤腐殖质碳的关系*

窦 森[†] 周桂玉 杨翔宇 刘世杰 周 鑫 张 聪 武 华

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘 要 土壤中生物质炭(Biochar C, BcC)与腐殖质碳(Humus C, HC)之间是否存在发生学联系或转化关系是近年来土壤学和地球化学领域关注的热点和亟待解决的科学问题。BcC 是以生物中的活性有机质为原料,在低氧或无氧环境下经高温形成的含碳物质;而腐殖质是死亡的动植物在土壤中经微生物作用而形成的含碳的多聚体化合物。本文回顾了近 20 年来,特别是近 10 年来国内外学者对于 BcC 与 HC 之间关系的研究进展。已有的研究表明,BcC 可经微生物作用而转化为 HC,但二者间转化的途径以及二者间物理、化学以及生物学特性比较的研究仍存在不足。本文比较了化学氧化法、分子标志物法、氢热解法、热化学氧化法、紫外光氧化法、核磁共振法在 BcC 定量分析中的优劣;详细介绍了扫描电镜、元素组成分析、红外光谱、X 电光子谱能、热重分析、热解-气质-质谱和核磁共振法在 BcC 结构表征中的应用。系统论述了对 BcC 和 HC 进行结构比较和转化关系探究的可行性。

关键词 生物质炭;土壤腐殖质碳;定量分析;结构特征;稳定性;相互转化

中图分类号 S153.62 **文献标识码** A

生物质炭(Biochar C, BcC)是由植物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高度芳香化的固态难溶性物质。由于它的半衰期很长,特别是土壤中埋藏的生物质炭往往能存在成百上千年,所以其具有极强的稳定性。因此,BcC 作为一种绿色可再生能源和生物质能源,对它的开发和利用是调整能源结构、保证能源安全的重要措施。

1 关于生物质炭的定义

生物质炭是黑碳(black Carbon, BC)的一部分(不区分时可以统称 BC),与腐殖质碳同为土壤有机碳(soil organic Carbon, SOC)稳定性碳库的组成部分,但一般 BC 较 HC 更为稳定。目前,关于 BcC 或 BC 尚未有统一的定义,二者均是高温热解产生的富含碳且性质稳定的物质。BcC 主要是以植物或其他有机物为原材料,在低氧或无氧环境下高温形成的含碳物质,例如木炭、秸秆炭、竹炭、稻壳炭、生物烟灰和生物来源的高度聚集的多环芳烃类物质等。因此 Bc 较 BC 的范围窄些,不包括化石燃料产

物或地球成因形成的碳,如煤炭、焦炭、化石燃料烟灰、石墨碳、元素碳、火成碳等^[1-6]。

2 土壤中的黑炭

自然土壤中的 BC 和 BcC 来源多样,同时受环境生物或化学因素的影响和制约,其性质(孔径分布、比表面积、化学组成、结构特征等)各异^[7]。由于森林火灾或火耕的影响,土壤中必然含有 BcC;土壤中 BcC 的最重要来源是森林或草草大火或火耕,大部分有机物燃烧成挥发组分,剩下最初生物质的 0.1% 至 3.4% 形成 BcC^[3,8-10]。据估计全球每年产生的 BC 为 C 44 ~ 194 Tg a⁻¹,其中 80% 进入土壤,受火反复影响的土壤含有更丰富的 Bc^[11-12]。巴西亚马逊河流域 Terra Preta 黑色土(葡萄牙语)是人类早期烧荒耕作形成的,其表土层有机碳中 BcC 含量高达 35%,是相邻氧化土 BcC 的 10 倍,土质肥沃,久种不衰^[13-14],这引起了土壤学家的浓厚兴趣。

BcC 或 BC 对土壤固碳、土壤肥力和环境解毒有重要作用。BcC 或 BC 被认为是某些土壤和沉积物有机质的主要组成部分,对稳定 SOC 库具有重要

* 国家自然科学基金项目(41171188)和国家“973”项目(2011CB10053)资助

[†] 通讯作者

作者简介:窦 森(1959—),男,教授,博士生导师,从事土壤有机质研究。E-mail: dousen@tom.com

收稿日期:2011-11-21;收到修改稿日期:2012-02-21

作用^[13,15]。BcC 能间接提高土壤养分含量和生产力^[3,16],但其本身提供作物养分的意义不大^[17]。Bc 的弱碱性、疏松多孔的结构、巨大的比表面积以及能够保持水分和空气的特点可能为特殊类群的微生物的聚集提供了条件,从而促进土壤营养元素的循环^[18]。BC 对土壤中有机污染物有很强的吸附及解吸迟滞作用,对土壤有机质的保存有积极的意义^[19-21]。鉴于 BC 在全球碳循环中的重要作用和地位,近年来围绕土壤中 BC 性质、BC 对污染物吸附的研究越来越受到重视。

3 生物质炭的定量分析

由于 Bc 或 BC 的化学复杂性及其固有的化学惰性,同时也由于缺乏统一的界定、鉴别和测定技术标准,对不同类型土壤中 BC 的提取和定量分析及结构鉴定十分困难^[22-24]。研究发现,使用不同的方法测量的 BC 含量会有较大的差异,结果可相差几个数量级^[25-26],导致目前国内外对 BC 的研究还很不系统,结果也缺乏可比性。因此,研究和评价 Bc 的首要任务是如何将它们从不同类型土壤提取出来并进行定量分析和结构表征。

目前测定 BC 数量的方法主要有化学氧化法^[12,27-34]、分子标志物法^[25,35-36]、氢热解法^[22,37]、热化学氧化法^[38-40]、紫外光氧化法^[7]、核磁共振法(NMR)^[26,41-44]。其中分子标志物法是通过测量苯多羧酸(benzene polycarboxylic acids, BPCA)浓度来推算 BC 含量的方法,效果较好,但操作比较困难;氢热解法是使用 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 做催化剂,在 10 MPa 以上的氢气压下高温分离易分解的和难熔的碳组分,非常有应用前景,但所用仪器设备要求很高;热化学氧化法在 375℃ 下一次性化学氧化,操作较简单,但容易发生焦化,误差较大;紫外光氧化法是用高能紫外光将非黑碳部分氧化去除,然后应用 CPMAS-NMR(CPMAS 为交叉极化魔角自旋)对其芳香碳进行定量,这种方法可以避免人为 BC 的产生,并可直接测定芳香碳的组成,但此种方法在识别和除去非黑碳部分不够精确,操作时间较长,仪器昂贵;NMR 方法能直接测定 BC 内部化学组成,但测量之前,需使用化学试剂对有可能干扰 BC 测量的相关物质进行去除,该方法对黑碳测定范围最为广泛,但分析费用较高。因此,以上几种方法在定量分析中并不常用,应用最广的还是化学氧化法。

化学氧化法是在除去碳酸盐、Fe、Mn 氧化物和

硅酸盐、二氧化硅的基础上,采用过氧化氢^[27]、硝酸^[30]或者 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合液^[32] 氧化去除活性有机碳(非黑碳部分),剩余 BC 用元素分析仪测定。实验表明,采用过氧化氢处理,BC 容易发生分解,反应很难控制^[28],而采用硝酸处理,误差较大^[31]。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合液应用较多,且分离出来的 BC 样品误差较小^[29-30,33],能够更为严格地从化学性质的角度对 BC 进行定量分析^[12]。采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 处理方法虽然仍需改进,但如果合理控制氧化条件,对于 BC 定量还是比较可靠的。

4 生物质炭的结构表征

用于结构特征的定性分析方法主要有:扫描电镜^[26,45-46];元素组成分析^[47-49];红外光谱^[50-54];X 射线光电子能谱^[44,51,55]、热重分析^[56]、热解-气质-质谱^[57-58]和核磁共振^[44,59]等。

扫描电镜(SEM):SEM 用于描述 BC 颗粒形态、孔性等物理状态^[45]。通过对颗粒大小的判定和形态描述来判断 BC 颗粒的来源,例如粒度低于 50 nm 的小球形 BC 是化石燃料不完全燃烧的产物;呈较大的层状结构的 BC 是植物体不完全燃烧的产物,即 BcC; > 100 nm 的球状结构 BC 来自城市中的烟尘^[26,46];而 BcC 颗粒内碳形式可能取决于植物细胞结构中碳的特征、炭化条件(主要是温度和时间)以及形成过程(挥发性物质的浓缩或植物细胞直接炭化)^[7]。研究还表明 BcC 的多孔结构能解释其持水能力和吸附能力^[60-62]。BC 或 BcC 因其孔隙结构而具有很大的比表面积,据 Goldberg^[47] 报道,比表面积为 $89 \pm 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; Abdul 等^[56] 报道,采用 700℃ 炭化 3 h,竹材和椰子壳 BcC 的比表面积分别为 310 和 $280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。Glaser 等^[63] 结果表明,含 BC 丰富的土壤,其表面积是周围无炭土壤的 3 倍,田间持水量增加 18%。因此,在大孔隙或粗结构土壤中,施用 BcC 会增加持水量。

元素组成:主要包括碳(一般 $> 600 \text{ g kg}^{-1}$)、氢、氧等,其次是灰分(包括钾、钙、钠、镁、硅等)。据 Goldberg^[47] 报道,BC 的元素组成为:C($870 \text{ g kg}^{-1} \sim 925 \text{ g kg}^{-1}$)、H($1 \sim 2 \text{ g kg}^{-1} \sim 16 \text{ g kg}^{-1}$)、O($60 \text{ g kg}^{-1} \sim 110 \text{ g kg}^{-1}$);据 Demirbas^[49] 报道,BcC 的元素组成为:C($666 \text{ g kg}^{-1} \sim 87.9 \text{ g kg}^{-1}$)、H($12 \text{ g kg}^{-1} \sim 29 \text{ g kg}^{-1}$)、O($106 \text{ g kg}^{-1} \sim 266 \text{ g kg}^{-1}$)。BcC 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,其碳含量增加,氢和氧的含量降低,灰分含

量亦有所增加^[48]。

红外光谱(IR):使用IR检测到BC表面有含氧官能团^[50-51,54],Cheng等^[53]研究表明羧基和酚羟基是BC的主要官能团;Titirici等^[52]的红外光谱表明羟基、酚羟基、羧基、脂族双键和一定的芳香性是BcC的典型结构特征。

核磁共振(NMR)波谱:除了前边提到NMR用于BC定量外,NMR更适合用于定性。Liang等^[44]报道,BC含量高的与含量低的相邻土壤相比,其芳香性、羧基和酚羟基官能团均较高,其中芳香碳占总碳的比例为30%~42%,较邻近土壤高66%~81%。X射线光电子谱能。

X射线光电子能谱(XPS):用于探测固体样品表面大约10nm深度的官能团^[55],是测定BC表面官能团特征的有效手段^[51]。Liang等^[44]用高分辨率XPS在BC表面发现54.5%~61.3%的芳香碳结构,同时发现芳香碳的百分含量与BC的年龄没有明显的关系。Yao等^[64]利用XPS证明了在经历了长期的风化之后,生物质炭中的碳可以被氧化为羰基或羧基。

热性质:Abdul等^[56]利用热重分析(TGA)测定了含Bc混合物的热稳定性,结果表明加入5%的农业废弃物BcC后增加了环氧混合物的热稳定性;周桂玉等^[65]用差热分析(DTA)研究表明,玉米秸BcC和松枝BcC的均有明显的中温和高温放热峰及热失重峰,且玉米秸BcC的高/中温放热比值较松枝BcC低,说明玉米秸Bc的脂族性强,而松枝BcC的芳香性强。

热解-气质-质谱(Py-GC-MS):Kaal等^[57]使用该方法分析了西班牙崩积土古老橡树和桦树来源的木炭,结果显示这些木炭含有大量的芳香化合物、一系列的含氮化合物和一小部分的脂肪族物质。Song和Peng^[58]使用Py-GC-MS方法测定8个BC(正己烷烟灰、汽油烟灰、柴油烟灰、煤炭烟灰、牧草烟灰、木材烟灰、牧草炭和木炭)的化学结构,数据显示8个BC样品均含有大量的芳香结构,这些芳香结构由脂肪族和含氧官能团连接。8个BC样品还含有一小部分的脂肪族化合物,也存在含氧的热解产物。

IR、NMR、XPS等研究结果均表明BC中含有大量的芳香结构。Schmidt和Noack^[48]研究表明,Bc不仅由稳定芳香化结构组成,而且还含有许多脂肪族和氧化态碳结构。正是由于高度的芳香化结构和疏水性的脂族C使得BC较其他任何形式的有机

碳更具有生物化学和热稳定性,能够在环境和古沉积物中长期保存而不易被矿化。

关于HC的结构特征研究很多^[66],这里就不累述了。但有一点可以肯定,BcC的芳香性较HC强得多,因此,如果BcC参与了HC的形成,将使HC的芳香度提高。这将可能成为我们研究BcC对HC影响的方向性提示。

5 土壤黑炭与腐殖质碳的关系

HC包括富里酸(FA)、胡敏酸(HA)和胡敏素(Hu),从FA到Hu溶解性减弱。在植物自然大火中,BcC得到了最大量的积累,此外,高温使大部分HA组分转化为Hu,不可提取的Hu表现出明显的上升趋势;同时,部分土壤FA可能变成类HA的高分子。高温下,Hu是土壤中留下的最主要有机成分,与BcC共同积累^[67]。受大火影响BcC和HC均有不同程度的变化,腐殖质组分之间又可以相互转化,那么BcC和HC(HA和Hu)之间是否也存在一定的发生学关系?木质素是土壤HA中酚类化合物的主要来源,然而,有些土壤腐殖物质中酚类含量非常低^[68-69]。有人假设植物大火产生的烧焦物质(BcC)可能是土壤芳香物质的最初的主要形式^[67]。Shindo等^[70-71]比较了含烧焦植物残余物的火山灰土壤中的HA的IR和XPS特征,得出烧焦过程可能是某些火山灰土壤中HA的可能形成途径。为了推测BcC是否是HA的来源,Haumaier和Zech^[59]利用NMR分析了HA以及人工氧化形成的焦化物,结果表明,BC和高芳香性土壤HA的波谱特征具有明显的相似性。这些均说明Bc有可能转化为HC,而非仅仅来源于天然植物材料。尽管BcC的成因与HC完全不同,但其进入土壤环境后,经过沉降、掩埋、风化等地质年代的循环过程,与土壤Hu共同成为土壤碳慢库的重要组成部分。Kuzakov等^[72]报道,¹⁴C标记黑麦草属残余物BcC与微生物培养624d后,残余物中有96%的¹⁴C留下来,其中仅有1.5%~2.6%成为微生物生物量碳的一部分。大量证据表明BcC能通过微生物转变成HC^[17],即土壤微生物可能是土壤BcC和HC联系的纽带。有报道称BcC能增加土壤水分、营养物质含量,且能通过碳封存的方式降低土壤空气中CO₂的浓度,且BcC本身就可以充当微生物的居住环境和培养基,进而可以影响土壤微生物的数量^[4,73]。Hamer等^[74]进一步研究发现,有些微生物可以将BC作为生存的唯一碳

源, BcC 为微生物的生长提供了条件。许多实验室研究表明, 褐煤能被微生物降解^[75-76], 过氧化物酶参与了褐煤的降解^[77]。研究还发现, 褐煤降解得到的碳是富含褐煤土壤中腐殖质组分的一部分, 这也许说明了生物降解期间褐煤被氧化成为腐殖质组分的可能性^[76]。虽然褐煤和 BcC 具有不同的地质化学来源, 但二者的结构类似^[78]。由此可见, 土壤中 BcC 的存在应有利于 HC 的形成。

6 展 望

6.1 研究不足

由于 BcC 结构复杂和惰性, 目前多限于研究人工制备 BcC 对土壤和植物生长的影响, 而对土壤中原有 BcC 或 BC 的数量和结构研究较少, 更没有将 BcC 与 HC, 特别是与 HA、Hu 联系起来进行对比研究。除了本课题组的 1 篇研究论文和 1 篇硕士学位论文外, 尚未见到研究添加 BcC 对土壤 HC 数量、组成和结构特征影响的报道^[65]。

6.2 未来研究方向

可以假设 BcC 进入土壤可能会影响到 HC 的数量、组成和结构特征, 途径可能有两个: 一是 BcC 通过被微生物利用转化为 HC 或通过影响微生物活动影响 HC 的形成和转化; 二是 BcC 通过与 HC 物理混杂或化学结合影响 HC 的组成。因此, 需将土壤 BcC 和 HC 研究结合起来, 系统比较同为有机质组分的土壤 BcC 或 BC 与 HC 在结构特征上有何区别和联系? 哪个组分更为稳定? BcC 是否能转化为 HC, 特别是转化为 Hu 或 HA? 反过来, Hu 能否像在地质化学循环中是沥青的前体物质并随演化程度加深形成石墨那样, 也可以转化为土壤 BcC 或 BC? 推测土壤 BcC 与 HC 可能存在的发生学联系或转化关系, 是土壤学家和地球化学家十分关注和亟待解决的科学问题。

由于 BcC 可能较 HC 更为稳定, 能否利用生物质农业废弃物转化为 BcC 储存于土壤中达到固碳减排、培肥地力之目的也是当前的研究热点。要研究标记 BcC 在 HC 各组分中的分配及对 HC 数量和结构特征的影响; 研究 BcC 长期自然积累和人为施入对土壤 HC (Hu、HA、FA) 数量、组成和结构特征的影响; 为下一步研究土壤 BcC 与 HC 的稳定性和相互转化打下基础。为阐明农业废弃物炭化利用的土壤化学和生物化学机制提供新的资料。

参 考 文 献

- [1] Warnock D D, Lehmann J, Kuyper T W, et al. Mycorrhizal responses to biochar in soil—concepts and mechanisms. *Plant Soil*, 2007, 300(1/2): 9—20
- [2] Lehmann J, Joseph S. *Biochar for environmental management: Science and technology*. London: Earthscan Ltd, 2009
- [3] Knoblach C, Maarifat A A, Pfeiffer E M, et al. Degradability of black carbon and its impact on trace gas fluxes and carbon turnover in paddy soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43(9): 1 768—1 778
- [4] Durenkamp M, Luo Y, Brookes P C. Impact of black carbon addition to soil on the determination of soil microbial biomass by fumigation extraction. *Soil Biology and Biochemistry*, 2010, 42(11): 2 026—2 029
- [5] Downie A E, Zwieten L V, Smernik R J, et al. Terra Preta Australis: Reassessing the carbon storage capacity of temperate soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2011, 140(1/2): 137—147
- [6] Jones D L, Edwards-Jones G, Murphy D V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43(4): 804—813
- [7] Sohi S, Lopez-Capel E, Krull E, et al. Biochar, climate change and soil: A review to guide future research. *CSIRO Land and Water Science Series*, 2009, 1—56
- [8] Czimczik C I, Preston C M, Schmidt M W I, et al. How surface fire in siberian scots pine forests affects soil organic carbon in the forest floor: Stocks, molecular structure, and conversion to black carbon (charcoal). *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, 17: 1 020—1 040
- [9] Bond T C, Streets D G, Yarber K F, et al. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2004, 109(D14203): 1—43
- [10] Fearnside P M, Barbosa R I, Graça P M L. Burning of secondary forest in Amazonia: biomass, burning efficiency and charcoal formation during land preparation for agriculture in Apiaú, Roraima, Brazil. *Forest Ecology and Management*, 2007, 242(2/3): 678—687
- [11] Kuhlbusch T A J, Andreae M O, Cachier H, et al. Black carbon formation by savanna fires: Measurements and implications for the global carbon cycle. *Geophys Res*, 1996, 101: 23 651—23 665
- [12] Forbes M S, Raison R J, Skjemstad J O. Formation, transformation and transport of black carbon (charcoal) in terrestrial and aquatic ecosystems. *Science of the Total Environment*, 2006, 370(1): 190—206
- [13] Glaser B, Balashov E, Haumaier L, et al. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. *Org Geochem*, 2000, 31(7/8): 669—678
- [14] Sombroek W, Ruivo M, Fearnside P, et al. Amazonian Dark Earths as carbon stores and sinks. *Biomedical and life sciences. //Lehmann J, Kern D C, Glaser B. Amazonian Dark Earths: Origin,*

- properties, management. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004, Part 2, 125—139, DOI: 10. 1 007/1-4 020-2 597-1-7
- [15] Shi X, Ji L, Zhu D. Investigating roles of organic and inorganic soil components in sorption of polar and nonpolar aromatic compounds. *Environmental Pollution*, 2010, 158(1): 319—324
- [16] Novak J M, Busscher W J, Laird D L, et al. Impact of biochar amendment on fertility of a Southeastern Coastal Plain soil. *Soil Science*, 2009, 174(2): 105—112
- [17] Kwapinski W, Byrne C M P, Kryachko E, et al. Biochar from biomass and waste. *Waste Biomass Valor*, 2010, 1(1): 177—189
- [18] Ogawa M. Symbiosis of people and nature in the tropics. *Farming Japan*, 1994, 28(5): 10—30
- [19] Song J Z, Peng P A, Huang W L. Black carbon and kerogen in soils and sediments: Quantification and characterization. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(18): 3 960—3 967
- [20] Yang Y N, Sheng G Y. Pesticide adsorptivity of aged particulate matter arising from crop residue burns. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(17): 5 047—5 051
- [21] Sheng G Y, Yang Y N, Huang M, et al. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. *Environ Pollut*, 2005, 134(3): 457—463
- [22] Ascough P L. Hydroxyprolysis as a new tool for radiocarbon pretreatment and the quantification of black carbon. *Quaternary Geochronology*, 2009, 4(2): 140—147
- [23] Kuhlbusch T A J. Black carbon and the carbon cycle. *Science*, 1998, 280(5 371): 1 903—1 904
- [24] Kuhlbusch T A J, Crutzen P J. Black carbon, the global carbon cycle, and atmospheric carbon dioxide//Levine J S. *Biomass burning and global change*. Boston: MIT Press, 1996: 160—169
- [25] Glaser B, Haumaier L, Guggenberger G, et al. Black carbon in soils: the use of benzene carboxylic acids as specific markers. *Org Geochem*, 1998, 29(4): 811—819
- [26] Masiello C A. New directions in black carbon organic geochemistry. *Marine Chemistry*, 2004, 92(1/4): 201—213
- [27] Smith D W, Griffin J J, Goldberg E D. A spectroscopic method for the quantitative determination of elemental carbon. *Analytical Chemistry*, 1975, 47(2): 233—238
- [28] Wolbach W S, Anders E. Elemental carbon in sediments determination and isotopic analysis in the presence of kerogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(7): 1 637—1 647
- [29] Lim B, Cachier H. Determination of black carbon by chemical oxidation and thermal treatment in recent marine and lake sediments and Cretaceous Tertiary clays. *Chemical Geology*, 1996, 131(1/4): 143—154
- [30] Verardo D J. Charcoal analysis in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 1997, 42(1): 192—197
- [31] Middelburg J J, Nieuwenhuize J, Breugel P V. Black carbon in marine sediments. *Marine Chemistry*, 1999, 65(3/4): 245—252
- [32] Masiello C A, Druffel E R M, Currie L A. Radiocarbon measurements of black carbon in aerosols and ocean sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(6): 1 025—1 036
- [33] Rumpel C, Chaplot V, Planchon O, et al. Preferential erosion of black carbon on steep slopes with slash and burn agriculture. *Catena*, 2006, 65(1): 30—40
- [34] Han Y M, Cao J J, Posmentier E S, et al. The effect of acidification on the determination of elemental carbon and soot elemental carbon in soils and sediments. *Chemosphere*, 2009, 75(1): 92—99
- [35] Brodowski S, Rodionov A, Haumaier L, et al. Revised black carbon assessment using benzene polycarboxylic acids. *Org Geochem*, 2005, 36(9): 1 299—1 310
- [36] Brodowski S, Amelung W, Haumaier L, et al. Black carbon contribution to stable humus in German arable soils. *Geoderma*, 2007, 139(1/2): 220—228
- [37] Love G D, McAulay A, Snape C E, et al. Effect of process variables in catalytic hydroxyprolysis on the release of covalently-bound aliphatic hydrocarbons from sedimentary organic matter. *Energy Fuels*, 1997, 11(3): 522—531
- [38] Gustafsson O, Haghseta F, Chan C, et al. Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implications for PAH speciation and bioavailability. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(1): 203—209
- [39] Gelinas Y, Prentice K M, Baldock J A, et al. An improved thermal oxidation method for the quantification of soot/graphitic black carbon in sediments and soils. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(17): 3 519—3 525
- [40] Zencak Z, Elmquist M, Gustafsson O. Quantification and radiocarbon source apportionment of black carbon in atmospheric aerosols using the CTO-375 method. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(36): 7 895—7 906
- [41] Skjemstad J O, Clarke P, Taylor J A, et al. The removal of magnetic materials from surface soils—A solid state ¹³C CP/MAS NMR study. *Australia Journal of Soil Research*, 1994, 32(6): 1 215—1 229
- [42] Skjemstad J O, Donald A, Reicoskyb C, et al. Charcoal carbon in US. agricultural soils. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66(4): 1 249—1 255
- [43] Simpson M J, Hatcher P G. Determination of black carbon in natural organic matter by chemical oxidation and solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Org Geochem*, 2004, 35(8): 923—935
- [44] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Stability of biomass-derived black carbon in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(24): 6 069—6 078
- [45] Brodowski S, Amelung W, Haumaier L, et al. Morphological and chemical properties of black carbon in physical soil fractions as revealed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. *Geoderma*, 2005, 128(1/2): 116—129
- [46] Quéénéa K, Derennea S, Rumpel C, et al. Black carbon yields and types in forest and cultivated sandy soils (Landes de Gascogne, France) as determined with different methods: Influence of change in land use. *Org Geochem*, 2006, 37(9): 1 185—1 189
- [47] Goldberg E D. *Black carbon in the environment: Properties and distribution*. New York: John Wiley, 1985: 127
- [48] Schmidt M W I, Noack A G. *Black carbon in soils and sedi-*

- ments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14 (3): 777—793
- [49] Demirbas A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 72 (2): 243—248
- [50] Donnet J B, Bansal R C, Wang M J. Carbon black. Science and technology. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1993
- [51] Pena J M, Allen N S, Edge M, et al. Factors affecting the adsorption of fatty acids, alcohols and aromatic compounds on to carbon black pigments (flow micro-calorimetry studies). *Dyes and Pigments*, 2001, 49 (1): 29—49
- [52] Titirici M M, Thomas A, Yu S H, et al. A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. *Chemistry of Materials*, 2007, 19 (17): 4 205—4 212
- [53] 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72 (6): 1 598—1 610
- [54] Steinbeiss S, Gleixner G, Antonietti M. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41 (6): 1 301—1 310
- [55] Cheng C H, Lehmann J, Thies J E, et al. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Org Geochem*, 2006, 37: 1 477—1 488
- [56] Abdul K H P S, Firoozian P, Bakare I O, et al. Exploring biomass based carbon black as filler in epoxy composites. Flexural and thermal properties. *Materials and Design*, 2010, 31 (7): 3 419—3 425
- [57] Kaal J, Cortizas A M, Nierop K G J. Characterisation of aged charcoal using a coil probe pyrolysis-GC/MS method optimised for black carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85 (1/2): 408—416
- [58] Song J Z, Peng P A. Characterization of black carbon materials by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010, 87 (1): 129—137
- [59] Haumaier L, Zech W. Black carbon-possible source of highly aromatic components of soil humic acids. *Org Geochem*, 1995, 23 (3): 191—196
- [60] Day D, Evans R J, Lee J W, et al. Economical CO₂, SO_x, and NO_x capture from fossil-fuel utilization with combined renewable hydrogen production and large-scale carbon sequestration. *Energy*, 2005, 30 (14): 2 558—2 579
- [61] Ogawa M, Okimori Y, Takahashi F. Carbon sequestration by carbonization of biomass and forestation: Three case studies. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006, 11 (2): 429—444
- [62] Yu X Y, Ying G G, Kookana R S. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54 (22): 8 545—8 550
- [63] Glaser B, Lehmann J, Zech W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal-A review. *Biol Fertil Soils*, 2002, 35 (4): 219—230
- [64] Yao F X, Arbestain M C, Virgel S, et al. Simulated geochemical weathering of a mineral ash-rich biochar in a modified Soxhlet reactor. *Chemosphere*, 2010, 80 (7): 724—732
- [65] 周桂玉, 窦森, 刘世杰. 生物质炭结构性质及其对土壤养分和腐殖质组成的影响. *农业环境科学学报*, 2011, 30 (10): 2 075—2 080. Zhou G Y, Dou S, Liu S J. Structural characteristics of biochar and its effects on soil available nutrients and humus composition (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30 (10): 2 075—2 080
- [66] 窦森. 土壤有机质. 北京: 科学出版社, 2010. Dou S. Soil organic matter (In Chinese). Beijing: Science Press, 2010
- [67] Gonza'lez-Pe'rez J A, Gonza'lez-Vila F J, Almendros G, et al. The effect of fire on soil organic matter—A review. *Environment International*, 2004, 30 (6): 855—870
- [68] Hatcher P G, Schnitzer M, Vasallo A M, et al. The chemical structure of highly aromatic humic acids in three volcanic ash soils as determined by dipolar dephasing NMR studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53 (1): 125—130
- [69] Tate K R, Yamamoto K, Churchman G J, et al. Relationships between the type and carbon chemistry of humic acids from some New Zealand and Japanese soils. *Soil Sci Plant Nutr*, 1990, 36 (4): 611—621
- [70] Shindo H, Matsui Y, Higashi T. Humus composition of charred plant residues. *Soil Sci Plant Nutr*, 1986, 32: 475—478
- [71] Shindo H, Matsui Y, Higashi T. A possible source of humic acids in volcanic ash soils in Japan-charred residue of *Miscanthus sinensis*. *Soil Sci*, 1986, 141: 84—87
- [72] Kuzyakov Y, Subbotina I, Chen H Q, et al. Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by C-14 labeling. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41 (2): 210—219
- [73] Thies J E, Rillig M C. Characteristics of biochar: Biological properties//Lehmann J, Joseph S. *Biochar for environmental management*. London: Sterling, 2009: 85—105
- [74] Hamer U, Marschner B, Brodowski S, et al. Interactive priming of black carbon and glucose mineralization. *Org Geochem*, 2004, 35 (7): 823—830
- [75] Cohen M, Gabriele P D. Degradation of coal by the fungi *Polyporus versicolor* and *Poria monticola*. *Appl Environ Microbiol*, 1982, 44: 23—27
- [76] Rumpel C, Kogel-Knabner I. The role of lignite in the carbon cycle of lignite-containing mine soils: Evidence from carbon mineralisation and humic acid extractions. *Org Geochem*, 2002, 33 (3): 393—399
- [77] Bonnen A M, Anton L H, Orth A B. Lignin-degrading enzymes of commercial button mushroom, *Agaricus bisporus*. *Appl Environ Microbiol*, 1994, 60: 960—965
- [78] Poirier N, Derenne S, Rouzaud J N, et al. Chemical structure and sources of the macromolecular, resistant, organic fraction isolated from a forest soil (Lacadee', South-West France). *Org Geochem*, 2000, 31 (9): 813—827

BIOCHAR AND ITS RELATION TO HUMUS CARBON IN SOIL: A SHORT REVIEW

Dou Sen[†] Zhou Guiyu Yang Xiangyu Liu Shijie Zhou Xin Zhang Cong Wu Hua

(*College of Resource and Environmental Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China*)

Abstract For the past few years, whether there is any genealogical relationship between biochar C (BcC) and humus carbon (HC) has been a hot spot in both pedology and geochemistry and a scientific issue for urgent solution. BcC is a kind of carbon-contained material, transformed from bioactive organic matter in an environment high in temperature and low in or free of oxygen, while humus is a kind of carbon-contained polymeric compound formed as a product of microorganisms decomposing dead plants or animals in soil. This review covered works done by foreign and domestic researchers on the relationship between BcC and HC in the recent 20 years, especially the recent 10 years. The researches available suggested that BcC could be transformed into HC by microorganisms. But the work on paths of the transformation and comparison between BcC and HC in physical, chemical and biological feature is still insufficient. Advantages and disadvantages were analyzed of a variety of methods, such as chemical oxidation, molecule marker analysis, hydrolysis, thermo-chemical oxidation, UV-oxidation, and nuclear magnetic resonance (NMR), used in quantitative analysis of BcC. Detailed introduction was presented to the application of scanning electron microscopy (SEM), elementary analysis (EA), infrared spectroscopy (IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA), Pyrolysis-Gas chromatography-Mass spectroscopy (Py-GC-MS) and NMR to structural characterization of BcC. Feasibilities were also elaborated of exploring comparison in structure and transformation between BcC and HC.

Key words Biochar; Soil humus carbon; Quantitative analysis; Structural characteristics; Stability; Transformation