

DOI: 10.11766/trxb202012250648

查全智, 卢伟伟, 胡嘉欣. 两种温度制备生物质炭在榉树人工林土壤中的原位稳定性[J]. 土壤学报, 2022, 59 (3): 854–863.

ZHA Quanzhi, LU Weiwei, HU Jiabin. *In Situ* Stability of Biochars Pyrolyzed at Two Different Temperatures in a *Zelkova serrata* Plantation Soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59 (3): 854–863.

两种温度制备生物质炭在榉树人工林土壤中的原位稳定性*

查全智, 卢伟伟[†], 胡嘉欣

(南京林业大学生物与环境学院, 南京 210037)

摘要: 研究生物质炭的稳定性是理解其土壤固碳功能的基础。以水稻为原料在两种温度 (300 °C 和 500 °C) 制备生物质炭, 利用 ¹³C 稳定同位素技术, 通过 182 d 的野外原位试验, 比较两种生物质炭在榉树人工林土壤中的稳定性。整个培养期间, 300 °C 和 500 °C 生物质炭的累积分解量分别为 10.5 和 3.65 g·m⁻²。双指数模型拟合的结果显示, 300 °C 和 500 °C 生物质炭的难分解碳库的平均停留时间分别为 99.8 a 和 302 a。300 °C 生物质炭的分解速率与土壤表层温度显著正相关 ($P = 0.034, r = 0.417, n = 26$), 而 500 °C 生物质炭的相关性不显著 ($P = 0.549, r = 0.123, n = 26$), 表明土壤温度对生物质炭稳定性的影响因制备温度而异。野外原位试验表明 500 °C 生物质炭具有更高的稳定性, 为深入探讨生物质炭的稳定性提供了基础数据。

关键词: 生物质炭; 稳定性; 人工林; 平均停留时间; 制备温度

中图分类号: S714 文献标志码: A

In Situ Stability of Biochars Pyrolyzed at Two Different Temperatures in a *Zelkova serrata* Plantation Soil

ZHA Quanzhi, LU Weiwei[†], HU Jiabin

(College of Biology and the Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: 【Objective】 The stability of biochar provides a basis for a better understanding of its potential to sequester soil carbon (C). This study aimed to study the stability of rice straw biochar in a *Zelkova serrata* plantation soil under *in situ* conditions and to explore the relationship between the stability of biochar, its chemical properties, soil temperature, and soil moisture content. 【Method】 Two biochars were produced by pyrolyzing rice straw at 300 °C and 500 °C. By using ¹³C isotope, the stability of the biochars in soils was examined through 182 d *in situ* experiments in a *Zelkova serrata* plantation. 【Result】 The cumulative decomposition of 300 °C and 500 °C biochars was 10.5 and 3.65 g·m⁻², respectively, during the entire experiment. The results of double-exponential fitting indicated that the mean residence time of the recalcitrant C in 300 °C and 500 °C

* 国家自然科学基金项目 (41701264)、江苏省自然科学基金项目 (BK20170931)、江苏省高校自然科学基金项目 (16KJB210005) 资助
Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41701264), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20170931), and the Natural Science Research Program of Jiangsu Higher Education Institutions (No. 16KJB210005)

[†] 通讯作者 Corresponding author, wwlu@njfu.edu.cn

作者简介: 查全智 (1996—), 男, 江苏南京人, 博士研究生, 主要从事森林土壤碳分解研究。E-mail: zhaquanzhi@njfu.edu.cn

收稿日期: 2020–12–25; 收到修改日期: 2021–03–24; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2021–07–20

biochars were 99.8 a and 302 a, respectively. The decomposition rate of 300 °C biochar was significantly positively correlated with surface soil temperature ($P = 0.034$, $r = 0.417$, $n = 26$) but not for 500 °C biochar ($P = 0.549$, $r = 0.123$, $n = 26$). This indicated that the effect of soil temperature on biochar stability depends on its pyrolysis temperature. 【Conclusion】 To sum up, this study demonstrated that biochar produced at 500 °C is more stable than biochar produced at 300 °C through *in situ* experiments, and provides basic data for further study on biochar stability.

Key words: Biochar; Stability; Plantation; Mean residence time; Pyrolysis temperature

生物质炭是在无氧或缺氧条件下以生物质为原料经过高温裂解生成的一种高度芳香化的多孔固体物质。与新鲜植物残体返还土壤相比, 生物质炭能够减少 CO₂ 的大气排放, 具有“碳负效应”, 因而被认为是土壤固碳的潜在有效措施之一^[1-3]。水稻是我国种植面积最大的农作物之一, 每年水稻秸秆产量约为 8×10^8 t^[4]。利用水稻秸秆制备生物质炭不仅容易获取原料, 也是利用生物质生产能源的途径之一。

生物质炭的分解包括生物和非生物过程, 前者包括生物同化和呼吸作用, 后者包括化学氧化、光化学氧化和溶解作用^[5-6]。Zimmermann 等^[7]使用新鲜和老化生物质炭分别在 30 °C、40 °C、50 °C 和 60 °C 下进行室内培养, 除高温 (50 °C 和 60 °C) 条件下老化生物质炭的分解由非生物过程主导外, 新鲜生物质炭的分解以及低温条件下老化生物质炭的分解都是生物过程占主导。生物质炭包含易分解碳和难分解碳。众多研究者利用双一级动力学模型对生物质炭分解过程进行拟合, 研究了生物质炭的 2 个碳库的分解速率和平均停留时间 (mean residence time, MRT)。其中, 难分解碳库的 MRT 的变化范围较大, 从数十年、数百年至数千年^[8-10]。Wang 等^[11]利用 24 项研究中生物质炭来源的 CO₂ 排放进行元分析 (meta-analysis), 通过双指数模型计算得到的生物质炭的快速碳库和慢速碳库的 MRT 分别为 108 d 和 556 a。然而, 目前关于生物质炭分解的报道主要是室内实验的结果, 野外原位试验相对缺乏。

制备温度是影响生物质炭理化性质的重要因素之一。随制备温度的升高, 生物质炭的芳香化程度、比表面积、C/N、pH 等主要理化性质均提高^[12-14]。一般而言, 高温制备生物质炭的稳定性高于低温制备生物质炭^[9]。前人对亚马逊富含黑炭的人为土的研究表明, 生物质炭的化学组成是影响其稳定性的重要因素^[15-16]。而且, 非芳香碳的比例和芳香碳的缩合程度可以用来预测生物质炭在土壤中的稳定性^[9]。但

是, 野外条件下土壤温度、水分等环境条件对生物质炭稳定性的影响还缺乏报道。

中国的森林碳汇主要来自人工林的贡献^[17]。在气候变化的背景下增强人工林土壤碳累积可能是弥补 CO₂ 排放的一种有效措施, 对于保障我国在世界碳贸易谈判中的发言权、维持全球及区域气候稳定, 以及实现我国提出的“碳达峰”和“碳中和”目标具有重要意义。桉树作为一种常见的景观树种, 在我国北亚热带地区具有较大的栽培面积。本研究依托于南京林业大学下蜀林场, 以水稻为原料在 300 °C 和 500 °C 下制备两种生物质炭, 利用 ¹³C 稳定同位素示踪技术开展野外原位试验, 旨在研究不同温度制备水稻生物质炭在桉树人工林土壤的稳定性, 探究生物质炭的稳定性与自身理化性质以及土壤温度、水分的关系。研究结果可以为深入探讨生物质炭稳定性的理论研究提供基础, 并为合理施用生物质炭的实践提供依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于江苏省句容市下蜀镇南京林业大学下蜀林场 (31°59'N, 119°14'E)。该区地处北亚热带季风气候区, 四季分明, 降水充沛, 日照充足, 日平均温度高于 10 °C 的植物生长期为 226 d, 总积温 4 860 °C, 年平均日照时间 2 157 h, 年平均降水量为 1 056 mm。林场位于呈东西走向的宁镇山脉东段的武岐山、空青山南侧。林场内的土壤以黄棕壤和山地黄棕壤为主^[18]。

1.2 供试材料

供试生物质炭以 ¹³C 标记水稻秸秆为原料。2016 年 5 月, 在南京林业大学下蜀林场开展水稻盆栽试验。9 月份水稻进入灌浆期后, 利用 ¹³C 脉冲标记法对水稻进行 ¹³C 标记^[19]。标记完成后收获水稻, 70 °C

烘至恒重。剪成 3~5 cm 长, 使用专业炭化炉 (专利批号 200920232191.9) 在 300 °C 和 500 °C 制备生物质炭, 制备方法详见 Lu 等^[20]。

采用 CHNS/O 元素分析仪 (PE 2400 系列 II, 珀金埃尔默公司, 美国) 测定生物质炭的全碳 (TC) 和全氮 (TN), 采用滴定法测生物质炭无机碳 (IC)^[21], 通过生物质炭全碳 (TC) 和无机碳 (IC) 的差值计算有机碳含量, 采用靛酚蓝比色法和紫外分光光度法测定铵态氮 (NH_4^+) 和硝态氮 (NO_3^-), 使用 pH 计 (雷磁 PHSJ-4F, 仪电科学仪器股份有限公司, 上海) 测定 pH。通过 760 °C 下燃烧 6 h 测定生物质炭的灰分含量^[22]。使用热重分析仪 (Q600 SDT, TA 公司, 美国) 在氮气环境 ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) 下测定生物质炭的挥发组分含量。热重分析仪的升温程序如下: 室温下以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度加热至 378 K 并保持 15 min, 以 $30 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率继续升温至 1 223 K 并保持 20 min^[23]。使用南京大学的 AV III 400 MHz 核磁共振仪 (Bruker 公司, 瑞士), 利用直接极化魔角旋转 (DPMAS) 技术测定生物质炭的有机碳 (OC) 功能团。生物质炭的 OC 功能团划分为烷基碳、O/N-烷基碳、芳基碳和羰基碳^[24]。

1.3 试验设计

试验共设 2 个处理, 分别为向榉树人工林土壤中添加 300 °C 和 500 °C 制备的生物质炭, 记为 B300 和 B500。每个处理设置 3 个重复。2016 年 11 月, 在林场内选取长势均一的榉树人工林。该榉树林的株行距是 2.5 m×2.5 m, 总面积约为 640 m², 立地条件均一。在林中选取 1 个 9.5 m×9.5 m 的区域作为样地。样地土壤 pH 6.37, 全碳 8.6 g·kg⁻¹, 全氮 0.7 g·kg⁻¹。随机将样地分为 6 个 2.5 m×2.5 m 的小样方, 在其中心位置, 钻取直径 9 cm、高 20 cm 的土壤, 剔除植物根系并过 4 mm 筛, 混合均匀。

取 1 100 g (以烘干土计) 已过筛土壤回填至 1 个底部带有纱布 (200 目) 且上部带有凹槽的 PVC 柱 (内径 8 cm、外径 9 cm、高 20 cm)。每个 PVC 柱的生物质炭添加量为 11.0 g (过 60 目筛, 土壤质量的 1%), 相当于 22 t·hm⁻² 的田间施用量 (20 cm 深, 土壤容重 1.10 g·cm⁻³ 计)。样地内共布置 6 个 PVC 柱, 稳定一周后开始气体样品采集。第 1 次采样时间为 2016 年 11 月 12 日, 记为 0 d。此后基本每周采集 1 次气体样品, 共采集 26 次 (因天气原因

第 2、3 次采气的时间间隔为 13 d), 最后 1 次采集样品的时间为 2017 年 5 月 13 日, 即 182 d。

1.4 样品采集与分析

采用静态箱法采集土壤所排放的气体样品。静态箱由 PVC 材料制成, 分为顶箱 (外径 11.0 cm、高 15.0 cm) 和上部带凹槽 (外径 12.3 cm) 的底座 (即 PVC 柱) 两部分。在顶箱的顶部有一开孔, 用螺丝固定一块有机玻璃 (聚甲基丙烯酸甲酯) 材料制作的圆片进行覆盖, 圆片上有一个黄色硅胶垫密封的采气孔。为了避免顶箱受太阳照射后升温, 顶箱外包装一层隔热石棉, 最外层再用铝箔包裹。顶箱内安装有一直径 50 mm 的直流风扇, 采样期间由一块电池驱动用于混合箱内气体。每次采集样品前, 先向底座凹槽中注入适量蒸馏水, 再将顶箱放置在凹槽中确保不漏气, 接通风扇电源, 接着用 30 mL 注射器将静态箱内气体混匀 3 次, 然后采集 25 mL 箱内气体并注入预先抽真空的气体样品瓶中。之后向静态箱内注入同等体积 (25 mL) 的高纯氮气以免产生负压。每次采样固定在上午的 10:00 至 11:30 进行, 每个 PVC 柱采集 4 针, 每针间隔 0.5 h, 即分别在静态箱密闭 0、0.5、1 和 1.5 h 后采集气体^[25]。每次采集气体时使用 AZS-100 土壤温湿度测定仪 (澳作公司, 北京) 测定 5 cm 深度处的土壤温度和水分含量。气体样品采完后将其带回实验室进行分析, CO₂ 浓度和 CO₂-δ¹³C 分别使用气相色谱仪 (7890B, 安捷伦公司, 美国) 和稳定同位素质谱仪 (Delta V Advantage, 赛默飞世尔, 美国) 进行测定。

1.5 数据处理

土壤 CO₂ 通量的计算公式如下^[26]:

$$F = \rho \frac{V}{A} \times \frac{P}{P_0} \times \frac{T_0}{T} \times \frac{dC_t}{dt} \quad (1)$$

式中, F 为被测气体的 CO₂-C 排放通量 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), ρ 为标准状态下 CO₂-C 的密度 ($0.54 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), A 为箱体底面积 (m^2), V 为箱体体积 (m^3), $\frac{dC_t}{dt}$ 为单位时间静态箱内被测气体浓度的变化量 ($10^{-6} \cdot \text{h}^{-1}$), T_0 (273.15 K) 和 P_0 ($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) 分别为标准状态下空气的绝对温度和压强, T (K) 和 P (Pa) 为取样时静态箱内空气的绝对温度和压强。

土壤 CO₂ 累积排放量的计算公式如下:

$$T = \sum_{i=1}^n (F_{i+1} + F_i) / 2 \times (t_{i+1} - t_i) \times 24 \times 0.001 \quad (2)$$

式中, T 为 $\text{CO}_2\text{-C}$ 累积排放量 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$), F 为土壤 $\text{CO}_2\text{-C}$ 排放通量 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), t 为采样时间 (d), i 为采样次数, n 为总采样次数, $t_{i+1} - t_i$ 为相邻两次采样的间隔天数 (d)。

生物质炭来源的 $\text{CO}_2\text{-C}$ 通量 (F_{soil} , $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) 的计算公式如下:

$$F_{\text{soil}} = F \times f_b \quad (3)$$

式中, F 为添加生物质炭的土壤 $\text{CO}_2\text{-C}$ 通量 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), f_b 为来自生物质炭的 CO_2 通量占总 CO_2 通量的比例, 其通过以下公式计算^[27]:

$$f_b = (\delta - \delta_s) / (\delta_b - \delta_s) \quad (4)$$

式中, δ_b 为生物质炭 $\text{OC-}\delta^{13}\text{C}$ (‰), δ_s 为土壤本身 $\text{OC-}\delta^{13}\text{C}$ (‰), δ 为添加生物质炭的土壤所排放的 $\text{CO}_2\text{-}\delta^{13}\text{C}$ (‰), 其是根据 Keeling Plot 原理通过线性拟合而得出:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{air}} = M(1/c) + \delta \quad (5)$$

式中, $\delta^{13}\text{C}_{\text{air}}$ 为箱内气体 $\text{CO}_2\text{-}\delta^{13}\text{C}$ (‰), c 为箱内气体 CO_2 浓度 (10^{-6}), M 为响应系数, 即线性拟合的斜率。

利用双指数模型对生物质炭的累积分解量进行拟合^[28], 公式如下:

$$C_{\text{Br}} = C \times (1 - e^{-K_{1t}}) + (100 - C)(1 - e^{-K_{2t}}) \quad (6)$$

式中, C_{Br} 为 t 时刻生物质炭累积分解的百分比 (%), C 和 $(100 - C)$ 分别为易分解组分和难分解组分的含量 (%), K_{1t} (d^{-1}) 和 K_{2t} (a^{-1}) 分别为易分解组分和难分解组分的分解速率常数。 K_{1t} 和 K_{2t} 的倒数即为生物质炭中易分解组分和难分解组分的 MRT。

采用独立样本 t 检验的方法对 2 种制备温度生物质炭的分解速率、MRT、累积分解量进行差异性比较, 显著性水平设为 $P < 0.05$ 。采用 Pearson 相关分析检验生物质炭的分解速率与土壤温度、水分之间的相关性。采用 SPSS 22.0 进行统计分析, 采用 Origin 2017 绘制图表。

2 结 果

2.1 制备温度对生物质炭理化性质的影响

300 °C 生物质炭的 pH、OC : ON、灰分含量均低于 500 °C 生物质炭, 而 TN、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和挥发组分含量均高于 500 °C 生物质炭 (表 1)。¹³C 核磁共振的结果表明, 300 °C 生物质炭含有更多烷基碳、O/N-烷基碳和羰基碳, 而 500 °C 生物质炭含有更多芳基碳 (表 1)。

表 1 两种温度制备生物质炭的基本性质

Table 1 Basic properties of biochars pyrolyzed at 300 °C and 500 °C

制备温度 Pyrolysis temperature	pH	全氮 Total nitrogen/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	有机碳 Organic carbon ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	氢 Hydrogen/%	有机碳 : 有机氮 Organic C : Organic N	氢 : 碳 Hydrogen : Carbon	铵态氮 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
300 °C	8.23	3.98	589	3.56	14.8	0.06	27.7
500 °C	9.88	3.18	615	0.66	19.4	0.011	28.8
制备温度 Pyrolysis temperature	硝态氮 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	灰分 Ash/%	挥发组分 Volatile matter/%	烷基碳 Alkyl C/%	O/N-烷基碳 O/N-alkyl C/%	芳基碳 Aryl C/%	羰基碳 Carbonyl C/%
300 °C	65.8	15.8	46.3	25.6	6.93	59.4	8.11
500 °C	11.7	22.8	19.2	4.15	2.58	89.5	3.74

2.2 生物质炭的分解速率和累积分解量

试验经历秋季、冬季和春季的季节交替, 土壤温度呈现明显的前期下降后期上升趋势, 最高值 (25.0 °C) 和最低值 (7.3 °C) 分别出现在 182 d 和 103 d, 平均温度为 14.7 °C (图 1)。土壤体积含水量的变化范围为 9.3%~14.0% (图 1), 变异系数为 9.9%。

以生物质炭来源的 CO₂ 释放通量表征生物质炭的分解速率, 300 °C 和 500 °C 生物质炭的分解速率均呈现前期快速降低, 之后相对稳定, 而后期又有所升高的趋势 (图 2a)。300 °C 生物质炭在 0~19 d 分解速率快速下降而 500 °C 生物质炭在 0~6 d 分解速率快速下降 (图 2a)。除 19 d 和 54 d 外, 300 °C 生物质炭的分解速率始终大于 500 °C 生物质炭 (图 2a)。整个培养期间, 300 °C 生物质炭的分解速率的最大值出现在 0 d (18.5 mg·m⁻²·h⁻¹), 最小值出现在 54 d (0.017 mg·m⁻²·h⁻¹), 平均值为 2.80 mg·m⁻²·h⁻¹。500 °C 生物质炭的分解速率的最大值出现在 0 d (5.24 mg·m⁻²·h⁻¹), 最小值出现在 139 d (0.019 mg·m⁻²·h⁻¹), 平均值为 0.927 mg·m⁻²·h⁻¹。相关性分析表明, 300 °C 生物质炭的分解速率与土壤温度显著相关 ($r = 0.417$, $P = 0.034$, $n = 26$), 与土壤含水量的相关性不显著 ($r = -0.035$, $P = 0.866$, $n = 26$); 500 °C 生物质炭的分解速率与土壤温度 ($r = 0.123$, $P = 0.549$, $n = 26$) 和土壤含水量 ($r =$

0.108, $P = 0.598$, $n = 26$) 的相关性均不显著。整个野外试验期间, 300 °C 生物质炭的累积分解量高于 500 °C 生物质炭, 分别为 10.5 和 3.65 g·m⁻² (图 2b), 分别占添加的生物质炭 OC 总量的 0.82% 和 0.27%。

2.3 生物质炭的平均停留时间

双指数模型拟合的结果表明, 与 500 °C 生物质炭相比, 300 °C 生物质炭拥有较高的易分解碳和较低的难分解碳 (表 2), 这与 300 °C 生物质炭含有较高的热水提取 DOC 含量以及更高的烷氧碳和羰基碳含量是一致的。300 °C 生物质炭的易分解碳库和难分解碳库的 MRT 分别低于 500 °C 生物质炭的相应碳库的 MRT (表 2), 表明 300 °C 生物质炭的分解速率更快。难分解碳库占生物质炭 OC 库的 99% 以上, 300 °C 和 500 °C 生物质炭的难分解碳库的 MRT 分别是 99.8 a 和 302 a (表 2)。

3 讨论

生物质炭的分解速率呈现前期迅速下降, 之后保持相对较低水平的动态 (图 2a), 这表明生物质炭的分解遵循双阶段模式, 与大部分的研究结果相一致^[9-11, 29]。试验前期, 生物质炭中一些不稳定形态的碳可能会优先被土壤微生物作为碳源利用, 这部分不稳定形态的碳在生物质炭中的含量较低, 会

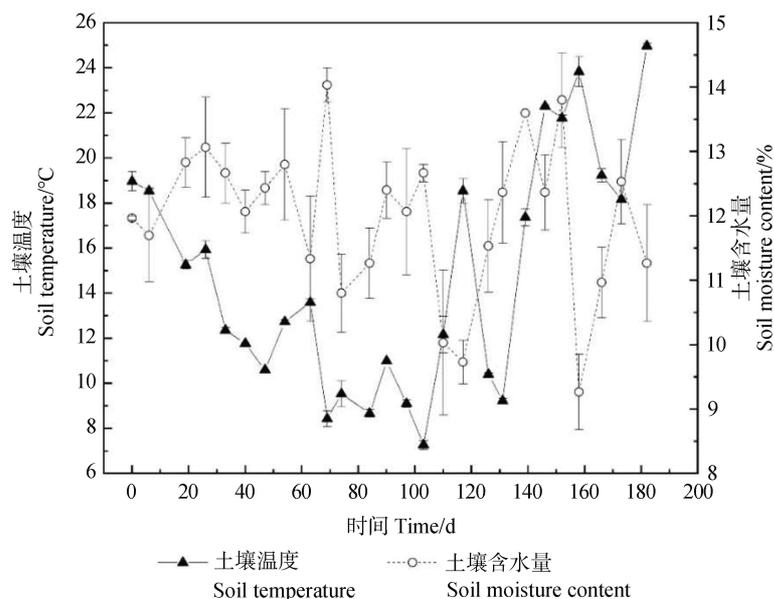
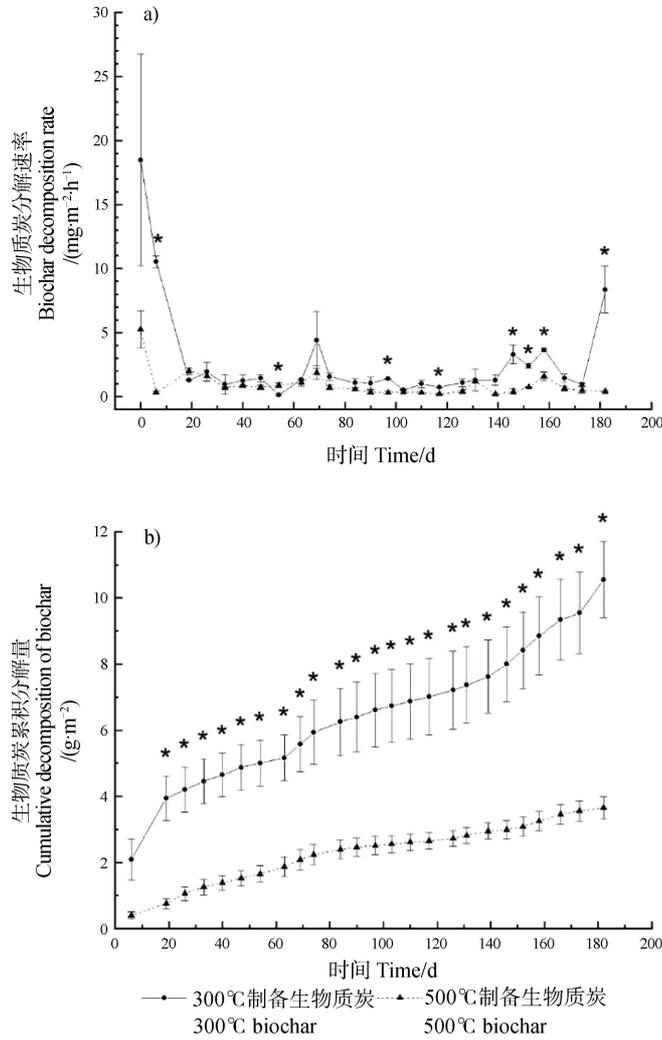


图 1 土壤温度和含水量随培养时间的变化

Fig. 1 Dynamics of soil temperature and moisture during the *in situ* experiment



注：相同培养时间，标有“*”的差异显著。Note: * denotes a significant difference between treatments on the same day at $P < 0.05$.

图 2 两种温度制备生物质炭在榉树人工林土壤的分解速率 (a) 和累积分解量 (b) 动态

Fig. 2 Dynamics of decomposition rate (a) and cumulative decomposition (b) of biochars pyrolyzed at 300 °C and 500 °C during 182 d *in situ* experiment in a *Zelkova serrata* plantation soil

表 2 300 °C 和 500 °C 生物质炭在榉树人工林土壤分解的双指数模型拟合

Table 2 Double exponential fitting of the decomposition of biochars pyrolyzed at 300 °C and 500 °C during 182 d *in situ* experiment in a *Zelkova serrata* plantation soil

处理 Treatment	C_1 /%	K_1 /d ⁻¹	MRT ₁ /d	C_2 /%	K_2 /a ⁻¹	MRT ₂ /a	R^2
B300	0.239	0.17	5.84	99.76	0.010025	99.8	0.974
B500	0.095	0.03	31.9	99.90	0.003310	302	0.989

注： C_1 和 C_2 分别为易分解碳库和难分解碳库所占比例， K_1 和 K_2 分别为易分解碳库和难分解碳库的分解速率，MRT₁ 和 MRT₂ 分别为易分解碳库和难分解碳库的平均停留时间。Note: C_1 and C_2 are the proportions of the labile C and recalcitrant C, K_1 and K_2 are the decomposition rates of the labile C and recalcitrant C, while MRT₁ and MRT₂ are the mean residence time of the labile C and recalcitrant C, respectively.

在较短时间内被分解^[30]。生物质炭中含量高的烷基碳和芳香碳，具有较高的化学和生物学稳定性，这

使得生物质炭在后期的分解缓慢^[31]。目前对生物质炭分解的研究主要是室内培养实验，得到的生物质

炭 MRT 跨度非常大,从几十年到几万年^[8, 32-35]。仅有几项有关生物质炭分解的原位研究^[32, 36-38](表 3),其中 Ventura 等^[36]得出气化生物质炭的 MRT 很低,只有 24.3 a。本研究中 300 °C 生物质炭的难分解碳库的 MRT 为 99.8 a,略低于 Rasse 等^[37]报道的芒草生物质炭(600~700 °C)在温带农田土壤 125 a 的 MRT,这可能是因为在本研究中生物质炭制备温度较低而引起的。本研究中 500 °C 生物质炭的难分解碳库的 MRT 为 302 a,高于 Maestrini 等^[38]报道的松木生物质炭(450 °C)在温带森林土壤 191 a 的 MRT,而低于 Major 等^[32]报道的芒果树生物质炭(400~600 °C)在热带稀树草原土壤 600 a 的 MRT,这可能主要是由研究地点、土壤类型等的差异而引起。

500 °C 生物质炭的 MRT 高于 300 °C 生物质炭(表 2)。低温制备的生物质炭含有更多的易分解组分,含有较多无定型形态的碳,更易被土壤微生物利用^[38]。生物质炭的芳香化结构是其能够长期保持相对稳定的重要基础^[31, 39]。一些研究认为, H : C 可以表征生物炭的芳香性。生物质炭的 H : C 比值越小,芳香性越强,结构越稳定^[14, 40]。300 °C 和 500 °C 的 H : C 分别为 0.060 和 0.011(表 1),证实生物质炭自身的化学组成对其稳定性影响显著。除生物质炭自身的性质外,生物质炭与土壤的交互作用也可能对其稳定性产生影响。高温制备生物质炭的 pH 较高,对土壤 pH 的提高可能会更大,从而改变土壤微生物的群落组成和结构^[41],最终影响生

物质炭分解的生物过程。此外,生物质炭添加至土壤后可能与土壤中的矿物形成有机-无机复合体^[42],降低其被土壤微生物利用的可能性,从而延长其在土壤中的停留时间。

环境温度对生物质炭分解的影响尚未达成一致。部分研究认为,温度条件会影响生物质炭的分解^[43-44]。与之相反,也有研究认为环境温度对生物质炭的分解影响较小,而生物质炭本身的理化性质的影响更大^[16, 45]。本研究发现,300 °C 生物质炭的分解速率与土壤温度正相关,而对于 500 °C 生物质炭则不存在相关性。生物质炭的分解主要是由土壤微生物所介导的过程。微生物对生物质炭的分解是在胞外酶作用下的酶促反应。一般而言,酶促反应的速率随土壤温度的升高而升高,这可能是 300 °C 生物质炭分解速率随土壤温度升高的原因。易分解性不同的有机碳温度敏感性不同。一些研究认为,易分解碳的温度敏感性高于^[46]或类似于^[47]难分解碳。然而,大部分研究支持难分解碳的温度敏感性高于易分解碳^[48-51],这是与化学反应的动力学理论相一致的。不同稳定性的生物质炭的温度敏感性由其碳结构所决定^[52]。因此,有机碳组成可能是导致 2 种生物质炭的稳定性与土壤温度的关系不一致的原因。

4 结论

通过 182 d 的野外原位试验,发现以水稻秸秆为

表 3 已报道的生物质炭在野外原位条件下的稳定性

Table 3 The reported stability of biochars through *in situ* experiments

制备原料 Raw material	制备温度 Pyrolysis temperature/°C	生态系统类型 Ecosystem type	土壤类型 Soil type	试验周期 Experimental duration/month	平均停留时间 MRT/a	参考文献 Reference
玉米 Maize	1 200 (气化 gasification)	温带杨树轮作矮林 Temperate poplar plantation	砂质壤土 Sandy loam	36	24.3	[36]
芒草 Miscanthus	600~700	温带农田 Temperate farmland	砂质壤土 Sandy loam	24	125	[37]
松木 Pine wood	450	温带森林 Temperate forest	壤质黏土 Loamy clay	12	191	[38]
芒果树 Mango tree	400~600	热带稀树草原 Tropical savannas	砂质黏壤土 Sandy clay loam	5	600	[32]

原料在 300 °C 和 500 °C 制备的生物质炭的累积分解量均不到其有机碳含量的 1%。双指数模型拟合表明, 500 °C 和 300 °C 生物质炭的难分解碳库的平均停留时间 MRT 分别为 302 a 和 99.8 a, 这与前者具有更高的芳香性相一致, 从而证明了生物质炭的稳定性主要由其自身有机碳组成和结构而决定。生物质炭的稳定性与土壤温度的关系与生物质炭制备温度有关, 300 °C 生物质炭与土壤温度的关系更密切。

参考文献 (References)

- [1] Lehmann J. A handful of carbon[J]. *Nature*, 2007, 447 (7141): 143—144.
- [2] Zhang H, Voroney R P, Price G W. Effects of temperature and processing conditions on biochar chemical properties and their influence on soil C and N transformations[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2015, 83: 19—28.
- [3] Lu W W, Zhang Y R, Yao Y X, et al. Biochar-induced priming effects in young and old poplar plantation soils[J]. *Phyton-International Journal of Experimental Botany*, 2020, 89 (1): 13—26.
- [4] Wang Y J, Bi Y Y, Gao C Y. The assessment and utilization of straw resources in China[J]. *Agricultural Sciences in China*, 2010, 9 (12): 1807—1815.
- [5] Wu M X, Yang M, Sun X, et al. Research progress in the biotic and abiotic oxidation of biochar[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2015, 35 (9): 2810—2818. [伍孟雄, 杨敏, 孙雪, 等. 生物质炭生物与非生物氧化特性研究进展[J]. *生态学报*, 2015, 35 (9): 2810—2818.]
- [6] Liu Y X, Liu W, Wu W X, et al. Environmental behavior and effect of biomass-derived black carbon in soil: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20 (4): 977—982. [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): 977—982.]
- [7] Zimmermann M, Bird M I, Wurster C, et al. Rapid degradation of pyrogenic carbon[J]. *Global Change Biology*, 2012, 18 (11): 3306—3316.
- [8] 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.
- [9] 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 & Technology*, 2012, 46 (21): 11770—11778.
- [10] Nguyen B T, Koide R T, Dell C, et al. Turnover of soil carbon following addition of switchgrass-derived biochar to four soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2014, 78 (2): 531—537.
- [11] Wang J Y, Xiong Z Q, Kuzyakov Y. Biochar stability in soil: Meta-analysis of decomposition and priming effects[J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2016, 8 (3): 512—523.
- [12] Cai Z H, Chu C J, Zheng H, et al. Effect of pyrolytic temperature and time on characteristics of *Typha angustifolia* derived biochar and preliminary assessment of the ecological risk[J]. *Environmental Science*, 2020, 41 (6): 2963—2971. [蔡朝卉, 楚沉静, 郑浩, 等. 热解温度和时间对香蒲生物炭性质的影响及生态风险评估[J]. *环境科学*, 2020, 41 (6): 2963—2971.]
- [13] Zhao S X, Yu X L, Li Z H, et al. Effects of biochar pyrolyzed at varying temperatures on soil organic carbon and its components: Influence on the soil active organic carbon[J]. *Environmental Science*, 2017, 38 (1): 333—342. [赵世翔, 于小玲, 李忠徽, 等. 不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响: 对土壤活性有机碳的影响[J]. *环境科学*, 2017, 38 (1): 333—342.]
- [14] Jian M F, Gao K F, Yu H P. Effects of different pyrolysis temperatures on the preparation and characteristics of bio-char from rice straw[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36 (5): 1757—1765. [简敏菲, 高凯芳, 余厚平. 不同裂解温度对水稻秸秆制备生物炭及其特性的影响[J]. *环境科学学报*, 2016, 36 (5): 1757—1765.]
- [15] Liang B Q, Lehmann J, Solomon D, et al. Stability of biomass-derived black carbon in soils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72 (24): 6069—6078.
- [16] Cheng C H, Lehmann J, Thies J E, et al. Stability of black carbon in soils across a climatic gradient[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2008, 113(G2): G02027.
- [17] Fang J Y, Chen A P. Dynamic forest biomass carbon pools in China and their significance[J]. *Acta Botanica Sinica*, 2001, 43 (9): 967—973. [方精云, 陈安平. 中国森林植被碳库的动态变化及其意义[J]. *植物学报*, 2001, 43 (9): 967—973.]
- [18] Li W Q. Study on ecosystem management mode of water conservation forest[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2009. [李文勤. 水源涵养林生态系统管理模式研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2009.]
- [19] Liu P, Jiang C Y, Li Z P. Quantitative research on effects of nitrogen application rate on distribution of photosynthetic carbon in rice-soil system using ¹³C pulse labeling technique[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52 (3): 567—575. [刘萍, 江春玉, 李忠佩. ¹³C 脉冲标记定量研究施氮量对光合碳在水稻-土壤系统中分布的影响[J]. *土壤学报*, 2015, 52 (3): 567—575.]
- [20] Lu W W, Ding W X, Zhang J H, et al. Biochar suppressed the decomposition of organic carbon in a cultivated sandy loam soil: A negative priming effect[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2014, 76: 12—21.

- [21] Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. [鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.]
- [22] Novak J M, Busscher W J, Laird D L, et al. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil[J]. Soil Science, 2009, 174 (2): 105—112.
- [23] Suliman W, Harsh J B, Abu-Lail N I, et al. Modification of biochar surface by air oxidation: Role of pyrolysis temperature[J]. Biomass and Bioenergy, 2016, 85: 1—11.
- [24] Solum M S, Pugmire R J, Grant D M. Carbon-13 solid-state NMR of Argonne-premium coals[J]. Energy & Fuels, 1989, 3 (2): 187—193.
- [25] Sackett T E, Basiliko N, Noyce G L, et al. Soil and greenhouse gas responses to biochar additions in a temperate hardwood forest[J]. Global Change Biology Bioenergy, 2015, 7 (5): 1062—1074.
- [26] Stavi I, Lal R. Agroforestry and biochar to offset climate change: A review[J]. Agronomy for Sustainable Development, 2013, 33 (1): 81—96.
- [27] Amelung W, Brodowski S, Sandhage-Hofmann A, et al. Combining biomarker with stable isotope analyses for assessing the transformation and turnover of soil organic matter[J]. Advances in Agronomy, 2008, 100: 155—250.
- [28] Keith A, Singh B, Singh B P. Interactive priming of biochar and labile organic matter mineralization in a smectite-rich soil[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45 (22): 9611—9618.
- [29] Kuzaykov Y, Bogomolova I, Glaser B. Biochar stability in soil: Decomposition during eight years and transformation as assessed by compound-specific ¹⁴C analysis[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2014, 70: 229—236.
- [30] Cross A, Sohi S P. The priming potential of biochar products in relation to labile carbon contents and soil organic matter status[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2011, 43 (10): 2127—2134.
- [31] Zhou D D, Wu W W, Wu M. Stability of biochar and its evaluating methods[J]. Journal of Chongqing University, 2015, 38 (3): 116—122. [周丹丹, 吴文卫, 吴敏. 生物炭的稳定性及其评价方法[J]. 重庆大学学报, 2015, 38 (3): 116—122.]
- [32] Major J, Lehmann J, Rondon M, et al. Fate of soil-applied black carbon: Downward migration, leaching and soil respiration[J]. Global Change Biology, 2010, 16 (4): 1366—1379.
- [33] Zimmerman A R. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar) [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44 (4): 1295—1301.
- [34] Wu M X, Han X G, Zhong T, et al. Soil organic carbon content affects the stability of biochar in paddy soil[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2016, 223: 59—66.
- [35] Ye L L, Wang C H, Zhou H, et al. Effects of rice straw-derived biochar addition on soil structure stability of an ultisol[J]. Soils, 2012, 44 (1): 62—66. [叶丽丽, 王翠红, 周虎, 等. 添加生物质黑炭对红壤结构稳定性的影响[J]. 土壤, 2012, 44 (1): 62—66.]
- [36] Ventura M, Alberti G, Panzacchi P, et al. Biochar mineralization and priming effect in a poplar short rotation coppice from a 3-year field experiment[J]. Biology and Fertility of Soils, 2019, 55 (1): 67—78.
- [37] Rasse D P, Budai A, O'Toole A, et al. Persistence in soil of *Miscanthus* biochar in laboratory and field conditions[J]. PLoS One, 2017, 12 (9): e0184383.
- [38] Maestrini B, Abiven S, Singh N, et al. Carbon losses from pyrolysed and original wood in a forest soil under natural and increased N deposition[J]. Biogeosciences, 2014, 11 (18): 5199—5213.
- [39] Yuan J H, Xu R K. Progress of the research on the properties of biochars and their influence on soil environmental functions[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2011, 20 (4): 779—785. [袁金华, 徐仁扣. 生物炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. 生态环境学报, 2011, 20 (4): 779—785.]
- [40] Sun K J, Zhang H R, Tang J C. Properties of hydrochars from different sources of biomass feedstock[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33 (11): 2260—2265. [孙克静, 张海荣, 唐景春. 不同生物质原料水热生物炭特性的研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33 (11): 2260—2265.]
- [41] Lu W W, Geng H L, Zhang Y R, et al. Effects of biochars pyrolyzed at different temperatures on soil microbial community in a poplar plantation in coastal Eastern China[J]. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Sciences Edition, 2020, 44 (4): 143—150. [卢伟伟, 耿慧丽, 张伊蕊, 等. 生物炭对杨树人工林土壤微生物群落的影响[J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2020, 44 (4): 143—150.]
- [42] Shang J, Geng Z C, Zhao J, et al. Effects of biochar on water thermal properties and aggregate stability of Lou soil[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2015, 26 (7): 1969—1976. [尚杰, 耿增超, 赵军, 等. 生物炭对壤土水热特性及团聚体稳定性的影响[J]. 应用生态学报, 2015, 26 (7): 1969—1976.]
- [43] 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.
- [44] Fang Y Y, Singh B P, Singh B. Temperature sensitivity of biochar and native carbon mineralisation in biochar-amended soils[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2014, 191: 158—167.
- [45] Nguyen B T, Lehmann J, Hockaday W C, et al. Temperature sensitivity of black carbon decomposition

- and oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (9), 3324—3331.
- [46] Reichstein M, Subke J A, Angeli A C, et al. Does the temperature sensitivity of decomposition of soil organic matter depend upon water content, soil horizon, or incubation time?[J]. *Global Change Biology*, 2005, 11 (10): 1754—1767.
- [47] Fang C M, Smith P, Moncrieff J B, et al. Similar response of labile and resistant soil organic matter pools to changes in temperature[J]. *Nature*, 2005, 433 (7021): 57—59.
- [48] Conant R T, Steinweg J M, Haddix M L, et al. Experimental warming shows that decomposition temperature sensitivity increases with soil organic matter recalcitrance[J]. *Ecology*, 2008, 89 (9): 2384—2391.
- [49] Wetterstedt J Å M, Persson T, Ågren G I. Temperature sensitivity and substrate quality in soil organic matter decomposition: Results of an incubation study with three substrates[J]. *Global Change Biology*, 2010, 16 (6): 1806—1819.
- [50] Xu X, Niu S L, Sherry R A, et al. Interannual variability in responses of belowground net primary productivity (NPP) and NPP partitioning to long-term warming and clipping in a tallgrass prairie[J]. *Global Change Biology*, 2012, 18 (5): 1648—1656.
- [51] Wang G B, Zhou Y, Xu X, et al. Temperature sensitivity of soil organic carbon mineralization along an elevation gradient in the Wuyi Mountains, China[J]. *PLoS One*, 2013, 8 (1): e53914.
- [52] Chen G H, Wang X J, Zhang R D. Decomposition temperature sensitivity of biochars with different stabilities affected by organic carbon fractions and soil microbes[J]. *Soil & Tillage Research*, 2019, 186 : 322—332.

(责任编辑：卢 萍)