

DOI: 10.11766/trxb202506200296

CSTR: 32215.14.trxb202506200296

王浩伟, 侯雨橙, 姚嘉一, 黎梦薇, 方婧, 单胜道. 光照条件下施加生物质炭的水土界面中活性氧形成行为及影响因素[J]. 土壤学报, 2026, 63 (4): 1372–1383.

WANG Haowei, HOU Yucheng, YAO Jiayi, LI Mengwei, FANG Jing, SHAN Shengdao. The Behaviors and Influencing Factors of Reactive Oxygen Species Generation at the Soil-Water Interface Containing Biochar Under Simulated Solar Illumination Conditions[J]. Acta Pedologica Sinica, 2026, 63 (4): 1372–1383.

光照条件下施加生物质炭的水土界面中活性氧形成行为及影响因素*

王浩伟¹, 侯雨橙¹, 姚嘉一¹, 黎梦薇², 方婧^{1†}, 单胜道¹

(1. 浙江科技大学环境与资源学院, 杭州 310023; 2. 浙江环科环境研究院有限公司, 杭州 310012)

摘要: 为探索施用生物质炭的水土界面中活性氧 (Reactive oxygen species, ROS) 形成规律, 在模拟太阳光照条件下, 利用化学探针法定量分析了含 10 g·kg⁻¹ 生物质炭的水土界面中羟基自由基 (·OH)、过氧化氢 (H₂O₂) 和超氧阴离子自由基 (O₂^{·-}) 三种典型 ROS 的生成动力学过程及机制, 并考察了生物质炭制备温度 (300℃、500℃ 和 700℃)、生物质炭溶解性碳 (DBC)、黏土矿物 (高岭石) 和可溶性有机质 (富里酸) 对水土界面中 ROS 形成的影响。结果表明: 光照条件下, 施加生物质炭的水土界面中产生了大量的·OH 和 H₂O₂, 其浓度范围分别是 0.43~0.83 μmol·L⁻¹ 和 21.12~30.93 μmol·L⁻¹, 分别是不含生物质炭水土界面 (对照组) 的 1.39 倍~2.65 倍和 1.31 倍~1.91 倍; 但 O₂^{·-} 浓度则较低 (< 0.2 μmol·L⁻¹), 低于对照组。DBC 对水土界面中 ROS 形成具有重要作用, 去除 DBC 之后, 含生物质炭的水土界面中 H₂O₂ 生成受到显著抑制, 但·OH 的生成不受影响。高岭石能显著抑制光照下生物质炭介导固液界面生成 ROS 的能力 (高温生物质炭除外), 并抑制 H₂O₂ 向·OH 的转化效率。富里酸能显著增加光照下含生物质炭水土界面中 H₂O₂ 的生成能力, 但降低了·OH 的浓度。光照对含生物质炭水土界面介导 ROS 形成具有重要作用, 它促进含生物质炭水土界面中 H₂O₂ 的生成与转化, 有助于 O₂^{·-} 的转化及·OH 的生成, 但生物质炭介导的水土界面 ROS 生成不完全依赖于光照。生物质炭表面的持久性自由基、含氧官能团以及水土界面中溶解性有机碳和 Fe²⁺ 含量共同决定了光照下施加生物质炭水土界面中 ROS 的形成。本研究结果对认识生物质炭施用土壤中 ROS 的形成和分布具有重要参考价值。

关键词: 生物质炭; 活性氧; 羟基自由基; 过氧化氢; 超氧阴离子; 水土界面

中图分类号: X52 文献标志码: A

The Behaviors and Influencing Factors of Reactive Oxygen Species Generation at the Soil-Water Interface Containing Biochar Under Simulated Solar Illumination Conditions

WANG Haowei¹, HOU Yucheng¹, YAO Jiayi¹, LI Mengwei², FANG Jing^{1†}, SHAN Shengdao¹

* 国家自然科学基金项目 (42577019) 和浙江省重点研发计划项目 (2025C02097) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 42577019) and the Key Research and Development Program of Zhejiang Province, China (No. 2025C02097)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: rceesfangjing@126.com

作者简介: 王浩伟 (1999—), 男, 硕士研究生, 主要从事生物质炭开发与利用研究。E-mail: 287631775@qq.com

收稿日期: 2025-06-20; 收到修改稿日期: 2025-10-09; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2025-11-12

(1. School of Environment and Resources, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Zhejiang Environmental Science Research Institute Co. Ltd., Hangzhou 310012, China)

Abstract: 【 Objective 】 Reactive oxygen species (ROS) at the soil-water interface play a crucial role in carbon/nitrogen cycling and pollutant transformation. However, it is still unclear how biochar influences the formation of ROS at the soil-water interface. Thus, this study aims to explore the formation behaviors and factors influencing ROS generation at the soil-water interface containing biochar. 【 Method 】 Under simulated solar illumination conditions, the probe capture method was used to quantitatively analyze the generation kinetics and mechanisms of three typical ROS (hydroxyl radical $\cdot\text{OH}$, hydrogen peroxide H_2O_2 , and superoxide radical ($\text{O}_2^{\cdot-}$) at the $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ biochar-amended soil-water interface. The effects of biochar pyrolysis temperature, dissolved biochar carbon (DBC), clay minerals (kaolinite), and dissolved organic matter (fulvic acid) on ROS formation were also examined at such interfaces. 【 Result 】 The results showed that under light, substantial $\cdot\text{OH}$ and H_2O_2 were generated at the biochar-containing soil-water interface, with concentration ranges of $0.43\text{-}0.83 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $21.12\text{-}30.93 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, which were 1.39-2.65 times and 1.31-1.91 times higher than those at the biochar-free interface (control group). In contrast, $\text{O}_2^{\cdot-}$ concentration was low ($< 0.2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), significantly lower than that in the control. DBC played an important role in the formation of ROS, and after removing DBC, the generation of H_2O_2 in the water-soil interface containing biochar was significantly inhibited, but the generation of $\cdot\text{OH}$ was not affected. Also, kaolinite significantly inhibited the capacity of biochar to mediate ROS generation at the soil-water interface under light (except for high-temperature biochar) and reduced the conversion efficiency of H_2O_2 to $\cdot\text{OH}$. Fulvic acid significantly enhanced H_2O_2 generation at the light-irradiated, biochar-containing soil-water interface but decreased $\cdot\text{OH}$ concentration. 【 Conclusion 】 Light plays a critical role in mediating ROS formation at the biochar-amended interface: it not only promotes H_2O_2 generation and transformation, but also facilitates $\cdot\text{OH}$ production and $\text{O}_2^{\cdot-}$ conversion. However, biochar-mediated ROS generation at the interface is not entirely dependent on light. The generation of ROS at the light-irradiated, biochar-amended soil-water interface is collectively determined by biochar surface persistent free radicals, oxygen-containing functional groups, as well as dissolved organic carbon and Fe^{2+} contents at the interface. These findings provide an important reference for understanding the formation and distribution of ROS in biochar-amended soils.

Key words: Biochar; Reactive oxygen species; Hydroxyl radicals; Hydrogen peroxide; Superoxide radicals; Soil-water interface

活性氧 (Reactive oxygen species, ROS, 如羟自由基 $\cdot\text{OH}$ 、超氧阴离子 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、过氧化氢 H_2O_2) 普遍存在于土壤介质中, 在土壤碳、氮、微量元素循环及污染物转化与降解等环境地球化学过程中发挥着重要作用^[1]。ROS 具有超强的氧化能力, 与土壤有机质和有机污染物发生快速链式反应, 亦可有效转化土壤中具有氧化还原活性的重金属^[2]。在光的作用下, ROS 可在多种两相界面生成, 环境界面 (如空气-水界面、冰-水界面、水-土界面等) 中光激发产生 ROS 的过程与介质本体有着较大的区别^[3-4]。土壤中溶解性有机质、小分子酸、持久性自由基、铁离子、黏土矿物以及光照条件等均可对土壤中 ROS 的形成产生重要影响^[1, 5-6]。水土界面处的光子吸收能力相较于土壤或水单一相中更强, 能介导生成更多的 ROS^[6]。水土界面既是产生 ROS 的热点区

域, 也是营养物质和污染物积累的热点区域^[7-8]。因此, 了解和掌握水土界面中 ROS 的形成行为对增进环境元素循环和污染物转化的理解至关重要。

生物质炭是生物质在缺氧条件下热解形成的富碳固体物质, 具有“碳封存”、改良土壤和锁定污染物等多种功能, 在农业和环境领域被广泛应用。生物质炭表面具有丰富的含氧官能团 (Oxygen-containing functional groups, OFGs)、持久性自由基 (Persistent free radicals, PFRs) 和石墨结构, 它们的含量与生物质炭制备温度和原材料密切相关^[9]。生物质炭具有较好的电子交换能力, 诸多研究^[10-12]表明它们能够介导环境中 ROS 的生成和转化。Fang 等^[11]发现生物质炭中的 PFRs 能够直接与 O_2 反应生成 ROS, 每消耗 12 spins PFRs 会产生一个单位的 $\cdot\text{OH}$ 。Huang 等^[12]发现, 生物质炭通过快速电子传递促进了缺氧

条件下土壤中 Fe(III) 的还原, 从而增加了 ROS 的生成。此外, 生物质炭在水中可释放生物质炭溶解性碳 (Dissolved biochar carbon, DBC), DBC 在光照下可吸收光子跃迁至激发态, 并进一步转化为 ROS^[9]。Fu 等^[13]利用模拟日光照射 DBC 溶液, 检测到了大量的单线态氧和 $O_2^{\cdot-}$; 在太阳光照射时, 酸性和中性条件下生物质炭表面的酚羟基和 PFRs 介导产生较高浓度的 $\cdot OH$, 而碱性条件下, 生物质炭表面的醌基通过抗歧化反应自发形成半醌型 PFRs, 从而促进 H_2O_2 的产生。然而, 目前的研究主要集中在单一相介质中, 对于光照条件下施用生物质炭的水土界面中 ROS 的形成行为和影响因素研究较少, 其机制尚不明确。

因此, 本研究在模拟太阳光照条件下, 利用化学探针法定量分析并探讨了施加生物质炭的水土界面中 $\cdot OH$ 、 H_2O_2 和 $O_2^{\cdot-}$ 三种典型 ROS 的生成动力学过程和机制, 考察了生物质炭制备温度、DBC、黏土矿物 (高岭石) 和可溶性有机质 (富里酸) 对水土界面中 ROS 形成的影响。研究结果将为土壤中 ROS 的形成与分布提供新的见解, 为认识生物质炭调控环境地球化学过程提供新的科学视角, 推进生物质炭土壤环境效应领域的发展。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

香豆素 (COU, $\geq 98\%$)、7-羟基香豆素 (7-hCOU, 98%)、辣根过氧化物酶 ($\geq 150 U \cdot mg^{-1}$)、2,3-双(2-甲氧基-4-硝基-5-磺苯基)-2H-四氮唑-5-甲酰苯胺钠盐 (XTT, $> 90\%$) 和荧光红染料 ($> 98\%$) 购买于阿拉丁试剂公司。高岭石 (100 目)、七水硫酸亚铁 ($\geq 99\%$)、富里酸 ($\geq 90\%$) 和盐酸 (分析纯) 购于麦克林公司。氢氧化钠 (分析纯) 购于上海凌峰化学试剂公司。实验中使用超纯水 (HYJD-I-40L/H, 杭州永结达净化科技有限公司), 其电阻值为 $18.25 M\Omega \cdot cm$ 。

1.2 生物质炭制备和土壤采集

本研究中使用的水稻秸秆来自江苏连云港。在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 下将水稻秸秆干燥 24 h, 研磨后, 在通入 $10 mL \cdot min^{-1}$ 的 N_2 气氛管式炉 (GSL-1100X-S, 合肥科晶公司) 中裂解制备生物质炭, 以 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot min^{-1}$

升温速度达到终端温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 或 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温热裂解 6 h, 得到的生物质炭分别命名为 BC300、BC500 和 BC700。将冷却后的生物质炭用玛瑙研钵研磨并过 100 目筛, 储存在干燥的棕色瓶中以备后续实验使用。

实验中使用的土壤样品采自浙江科技大学位于浙江省桐乡市的试验基地, 采集深度为 $0\sim 10\text{ cm}$ 。将土壤样品经过干燥和研磨处理后, 用 100 目的筛网筛分以备使用。该实验土壤类型属于水稻土, 其基本理化性质与本实验室已发表文献^[14]一致, pH 为 7.1, 总碳含量为 $8.93\text{ g} \cdot kg^{-1}$ 。为了去除土壤中微生物的影响, 将土壤样品放入电热恒温干燥箱 (DHG-9076A, 上海晶弘实验仪器有限公司) 中, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下灭菌 2 h^[15]。将去除微生物的土壤样品装入密封袋中保存, 以备后续实验使用。

1.3 生物质炭和水土界面性质表征方法

利用元素分析仪 (Vario EL cube, 艾力蒙塔公司, 德国) 测定了生物质炭样品中 C、H 和 N 元素的丰度, 并通过质量平衡公式计算了生物质炭中 O 元素的含量。使用比表面积分析仪 (ASAP 2020 Plus HD88, 麦克默仪器公司) 测定生物质炭的比表面积。使用傅里叶变换红外光谱仪 (Tensor 27, 赛默飞科技公司) 分析了生物质炭表面官能团。使用 X 射线光电子能谱仪 (Thermo Scientific K-Alpha, 沃尔瑟姆公司) 检测生物质炭表面含 C 官能团的相对含量。使用电子顺磁共振波谱仪 (E500-10/12, 布鲁克公司, 德国) 测定了生物质炭的 PFRs 浓度。利用 pH 计 (雷磁 PHS-3C, 上海) 测定生物质炭的 pH, 固液比为 $20\text{ mg} : 20\text{ mL}$ (与水土界面实验中生物质炭添加量一致)。此外, 通过总有机碳 (TOC) 分析仪 (TOC-L, 岛津公司, 日本) 测定了水土界面中可溶性有机碳的含量。采用菲洛嗉法测定水土界面中 Fe^{2+} 含量^[16]。

1.4 水土界面中 ROS 形成动力学实验

称取 2 g 土壤与 20 mg 生物质炭在 50 mL 烧杯里混合, 加入 20 mL 超纯水, 搅拌均匀, 分别加入不同 ROS 检测探针, 接着用硫酸 ($0.1\text{ mol} \cdot L^{-1}$) 或氢氧化钠 ($0.1\text{ mol} \cdot L^{-1}$) 调节 pH 至 7 左右, 静置 30 min 形成 1 mm 的土层和 1.5 cm 的水层 (水土界面)。使用装备了 AM 1.5G 的光滤波片的氙灯系统 (MiroSolar 300) 模拟阳光照射水土界面, 辐照强度

100 mW·cm⁻²。照射不同时间(0、20、40、60、80、100、120 min)采集界面样品,并检测其中 ROS 含量。依据先前文献^[14],在取样 5 s 前先将水土界面搅拌形成悬浮液,快速采集 1 mL 悬浮液后,将样品过 0.22 μm 水系滤膜(尼龙,津腾),测定滤液中 ROS 的浓度。将未添加生物质炭的水土界面设置为对照组,仅含有生物质炭的固水界面为空白组。此外,本实验同时设置无光照(黑暗)对照组,即用黑色遮光布覆盖前述水土界面以模拟黑暗条件,在不同时间下取样测 ROS 含量。所有实验均重复三次。

1.5 去除溶解性碳生物质炭的水土界面中 ROS 形成动力学实验

通过清洗法去除生物质炭溶解性碳(DBC),余下的不溶性固体组分称之为“去除溶解性碳生物质炭”(Biochar removed dissolved carbon,BCRD)。具体的清洗步骤为,在 100 mL 的锥形瓶中,将 10 g 的生物质炭加入 50 mL 超纯水并振荡 0.5 h。然后,用 0.45 μm 滤膜过滤生物质炭悬浮液,并将剩余的生物质炭固体再次加入 50 mL 超纯水中。反复振荡和过滤 6~8 次,以尽可能去除 DBC。BC300、BC500 和 BC700 的 BCRD 分别命名为 BCRD300、BCRD500 和 BCRD700。将三种 BCRD 在 45 °C 电热恒温干燥 24 h,将干燥的 BCRD 储存在干燥的棕色瓶中以备实验使用。

称取 2 g 土壤与 20 mg BCRD 在 50 mL 烧杯内混合,加入 20 mL 超纯水,搅拌均匀,分别加入不同 ROS 检测探针,接着用硫酸(0.1 mol·L⁻¹)或氢氧化钠(0.1 mol·L⁻¹)调节 pH 至 7 左右,静置 30 min 形成 1 mm 的土层和 1.5 cm 的水层(水土界面)。将含 BCRD 的水土界面放置在模拟太阳光(辐照强度 100 mW·cm⁻²)下照射,在不同时间(0、20、40、60、80、100、120 min)采集界面水样,测定三种 ROS 含量。所有实验均重复三次。

1.6 高岭石-水界面中 ROS 形成动力学实验

称取 2 g 高岭石与 20 mg 生物质炭在 50 mL 烧杯内混合,加入 20 mL 超纯水,搅拌均匀,分别加入不同 ROS 检测探针,接着用硫酸(0.1 mol·L⁻¹)或氢氧化钠(0.1 mol·L⁻¹)调节 pH 至 7 左右,静置 30 min 后形成 1 mm 的高岭石土层和 1.5 cm 的水层(高岭石-水界面)。将含高岭石-水界面放置在模拟太阳光(辐照强度 100 mW·cm⁻²)下照射,在不同

时间(0、20、40、60、80、100、120 min)采集界面水样,测定三种 ROS 含量。将仅含高岭石和水形成的固液界面设为对照组,所有实验均重复三次。

1.7 富里酸对水土界面中 ROS 形成动力学的影响实验

称取 2 g 土壤与 20 mg 生物质炭在 50 mL 烧杯内混合,加入 20 mL 浓度为 25 mg·L⁻¹的富里酸溶液,搅拌均匀,分别加入不同 ROS 检测探针,接着用硫酸(0.1 mol·L⁻¹)或氢氧化钠(0.1 mol·L⁻¹)调节 pH 至 7 左右,静置 30 min 形成 1 mm 的土层和 1.5 cm 的水层(水土界面)。将形成的水土界面放置在模拟太阳光(辐照强度 100 mW·cm⁻²)下照射,在不同时间(0、20、40、60、80、100、120 min)采集界面水样,测定三种 ROS 含量。将不含富里酸的水土界面设为对照组,所有实验均重复三次。

1.8 ROS 的测定方法

本实验采用香豆素(COU)法测定·OH 的浓度^[17]。在实验的反应体系中添加 COU 使其最终浓度达 1.5 mmol·L⁻¹,水土界面中产生的·OH 与 COU 反应产生 7-hCOU,使用荧光分光光度计(Japan Hitachi F-4700,日立科学仪器公司,日本)在激发和发射狭缝为 5 nm、激发波长 350 nm、发射波长 460 nm 的检测条件下检测 7-hCOU 浓度。

采用辣根过氧化氢酶和荧光红(Ampliflu Red)测定 H₂O₂ 的浓度^[6]。在实验反应体系中添加辣根过氧化氢酶和荧光红染料,使其最终浓度分别为 1 U·mL⁻¹和 10 μmol·L⁻¹。利用荧光分光光度计在激发和发射狭缝为 5 nm、激发波长为 563 nm 和发射波长为 587 nm 条件下检测 H₂O₂ 的浓度。

采用 XTT 钠盐(2,3-双(2-甲氧基-4-硝基-5-磺苯基)-2H-四氮唑-5-甲酰苯胺钠盐)测定 O₂⁻浓度^[7]。在实验反应体系中,添加 XTT 钠盐使其最终浓度达到 5 mmol·L⁻¹。用紫外分光光度计(DR6000,哈希公司,美国)在 475 nm 波长处测得 O₂⁻与 XTT 钠盐反应产物 XTT 甲瓩的吸光度,根据下列公式计算得到 O₂⁻的浓度^[7]:

$$[O_2^{\cdot-}] = \frac{A_t^{475}}{\epsilon \times l \times 2} \quad (1)$$

式中,[O₂⁻]为超氧阴离子浓度, mol·L⁻¹; A_t⁴⁷⁵为 475 nm 处 XTT 甲瓩的吸光度; ε 为 XTT 甲瓩的消

光系数 ($23\ 800\ \text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); l 为光路长度, $1\ \text{cm}$; 2 为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 与 XTT 反应的转换系数。

1.9 数据分析

利用 SPSS 26 和 Origin 2021 软件进行单因素方差分析 (one-way ANOVA), 显著性水平设定为 $P < 0.05$ 。水土界面中 H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 的转化率计算公式如下:

$$R_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{[\cdot\text{OH}]}{[\cdot\text{OH}] + [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (2)$$

式中, $R_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为 H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 的转化率, %; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 为水土界面中光照射 120 min 后 H_2O_2 的累积浓度, $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\cdot\text{OH}]$ 为水土界面中光照射 120 min 后 $\cdot\text{OH}$ 的累积浓度, $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 生物质炭的性质

生物质炭的 pH、灰分含量、元素组成、元素摩尔比和持久性自由基 (PFRs) 信息如表 1 所示。BC300、BC500 和 BC700 三种生物质炭的 pH 分别为 7.20、8.40 和 9.90, 灰分含量分别为 315.2、398.1 和 $413.0\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。通常生物质炭灰分富含 Ca、Mg、K 等碱性金属碳酸盐或氧化物, 且高温热解 (如 $700\ ^\circ\text{C}$) 可促进生物质中的矿物质转化为稳定性更高的碱性氧化物, 这类成分在土水系统中通过溶解作用释放 OH^- , 直接提升体系 pH^[18]。因此, 随着生物质炭裂解温度的升高, 其 pH 和灰分含量同步升高。生物质炭制备温度从 $300\ ^\circ\text{C}$ 升至 $700\ ^\circ\text{C}$ 时, C 元素含量略有增加, O 元素含量显著降低, H/C、O/C 和 (O+N)/C 的摩尔比值明显降低。这说明随着生物质炭制备温度的升高, 其芳香性增加, 而亲水性和极性降低^[19]。BC300 和 BC500 检测到强烈的 PFRs 信号, 其数值分别为 $3.84 \times 10^{18}\ \text{spins}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $18.29 \times 10^{18}\ \text{spins}\cdot\text{g}^{-1}$, 且电子顺磁共振光谱分裂因子 (g-因子) 均小于 2.0030, 这表明 BC300 和 BC500 具有丰富的以碳为中心的 PFRs。而 BC700 中未检测出 PFRs 信号。这与之前的研究结果类似, 在中等制备温度 ($400\ ^\circ\text{C} \sim 500\ ^\circ\text{C}$) 下生物质炭的 PFRs 浓度最高, 当制备温度超过 $650\ ^\circ\text{C}$ 时, 生物质炭中的 PFRs 逐渐消失^[19]。

生物质炭官能团特征表征的红外光谱和 XPS C1s 能谱如图 1 所示。红外光谱 (图 1a) 显示, BC300 中检测到了明显的羧基 COOH ($1\ 695\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 447\ \text{cm}^{-1}$)、酚羟基 ($1\ 314\ \text{cm}^{-1}$)、羰基 $\text{C}=\text{O}$ 和醌基 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ ($1\ 608\ \text{cm}^{-1}$) 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ($1\ 093\ \text{cm}^{-1}$) 等官能团^[20-21]。BC500 中羧基峰和酚羟基峰消失, 羰基 $\text{C}=\text{O}$ 和醌基 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 减少, 而 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 仍然明显。BC700 中羧基、酚羟基、羰基 $\text{C}=\text{O}$ 、醌基 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 均大量减少。先前研究指出, 制备温度高于 $650\ ^\circ\text{C}$ 时, 生物质炭含氧官能团逐渐消失, 出现较多芳香性很强的石墨状结构^[10]。三种生物质炭 XPS C1s 能谱如图 1c~图 1d 所示, 通过分峰拟合分析, C1s 谱图中 C_1 归属于烷基 $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$, C_2 对应醚键与羟基 $\text{C}-\text{O}$, C_3 为羰基与醌基 $\text{C}=\text{O}$, C_4 代表羧基与酯基 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ^[21]。定量比较分析表明: C_2 指示的醚键与羟基 $\text{C}-\text{O}$ 含量表现为: $\text{BC300} > \text{BC500} > \text{BC700}$; C_3 指示的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 含量在 BC700 中最高, 分别为 BC300 的 2.5 倍、BC500 的 8.5 倍; C_4 指示的 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 含量在 BC500 中最高, 其次是 BC300 和 BC700。上述结果揭示: BC300 表面 OFGs 以羟基/醚键 $\text{C}-\text{O}$ 为主体, 含少量 $\text{C}=\text{O}$ 与 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$; BC500 同时富集羟基/醚键 $\text{C}-\text{O}$ 与羧基/酯基 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$; BC700 表面 OFGs 则以 $\text{C}=\text{O}$ 为主导, 羟基与羧基含量均明显下降。该结果进一步证实: 随着热解温度升高, 生物质炭表面碳-氧键的不饱和度显著提升, 羟基等给电子 OFGs 因高温下脱水、脱羟基反应而大量减少, 而羰基、醌基等氧化态 OFGs 则通过芳香环重构、双键氧化等过程得以富集。生物质炭红外光谱 (图 1a) 和 XPS 能谱数据结果 (图 1b~图 1d) 与元素分析结果 (表 1) 一致, 随着制备温度增加, 生物质炭的含氧官能团减少, 芳香性增强。

2.2 光照条件下施加生物质炭的水土界面中 ROS 形成动力学

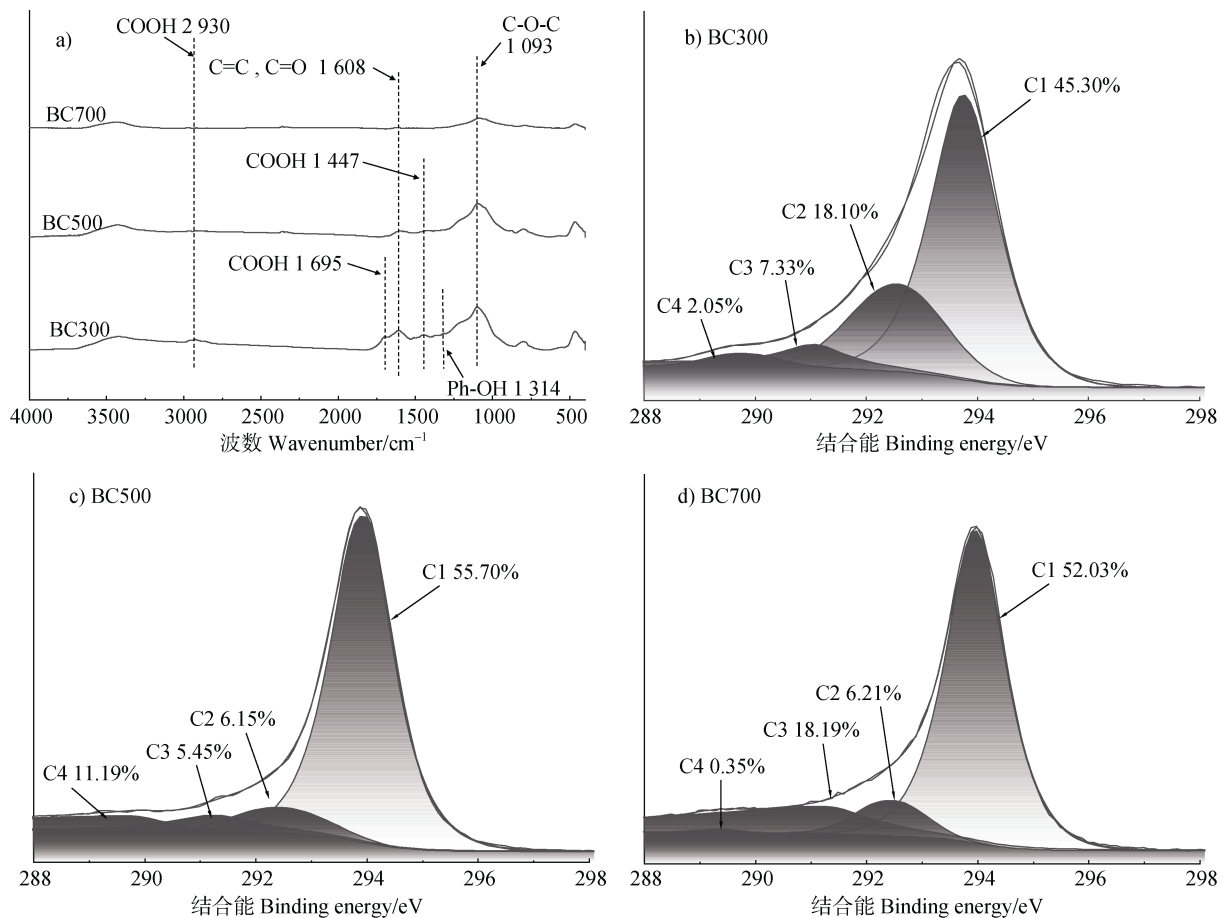
如图 2 所示, 含有生物质炭的水土界面中产生了大量的 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 , 且其浓度远高于不含生物质炭的水土界面 (对照组)。随着光照时间的增加, 水土界面中 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 累积浓度逐渐增加。光照 120 min 后, 含 BC300、BC500 和 BC700 水土界面产生的 $\cdot\text{OH}$ 浓度分别为 0.83 、 0.43 和 $0.62\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度分别是 21.12 、 30.93 和 $21.89\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。含生物质炭水土界面中 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 分别是不含生物质炭水土界面的 1.39 倍~2.65 倍和 1.31 倍~1.91

表 1 生物质炭基本理化性质

Table 1 The physical-chemical properties of biochar

生物质炭 Biochar	pH	灰分 Ash/ (g·kg ⁻¹)	元素含量 Element content/(g·kg ⁻¹)				元素摩尔比 Molar ratio			g-因子 g-factor	持久型自由基 PFRs/ (10 ¹⁸ spins·g ⁻¹)
			C	H	O	N	H/C	O/C	(O+N)/C		
BC300	7.2	315.2	467.3	34.5	174.0	8.5	0.89	0.28	0.29	2.0000	3.84
BC500	8.4	398.1	457.2	18.4	119.0	6.9	0.48	0.19	0.21	1.9995	18.29
BC700	9.9	413.0	485.4	13.1	81.1	7.8	0.32	0.12	0.13	-	-

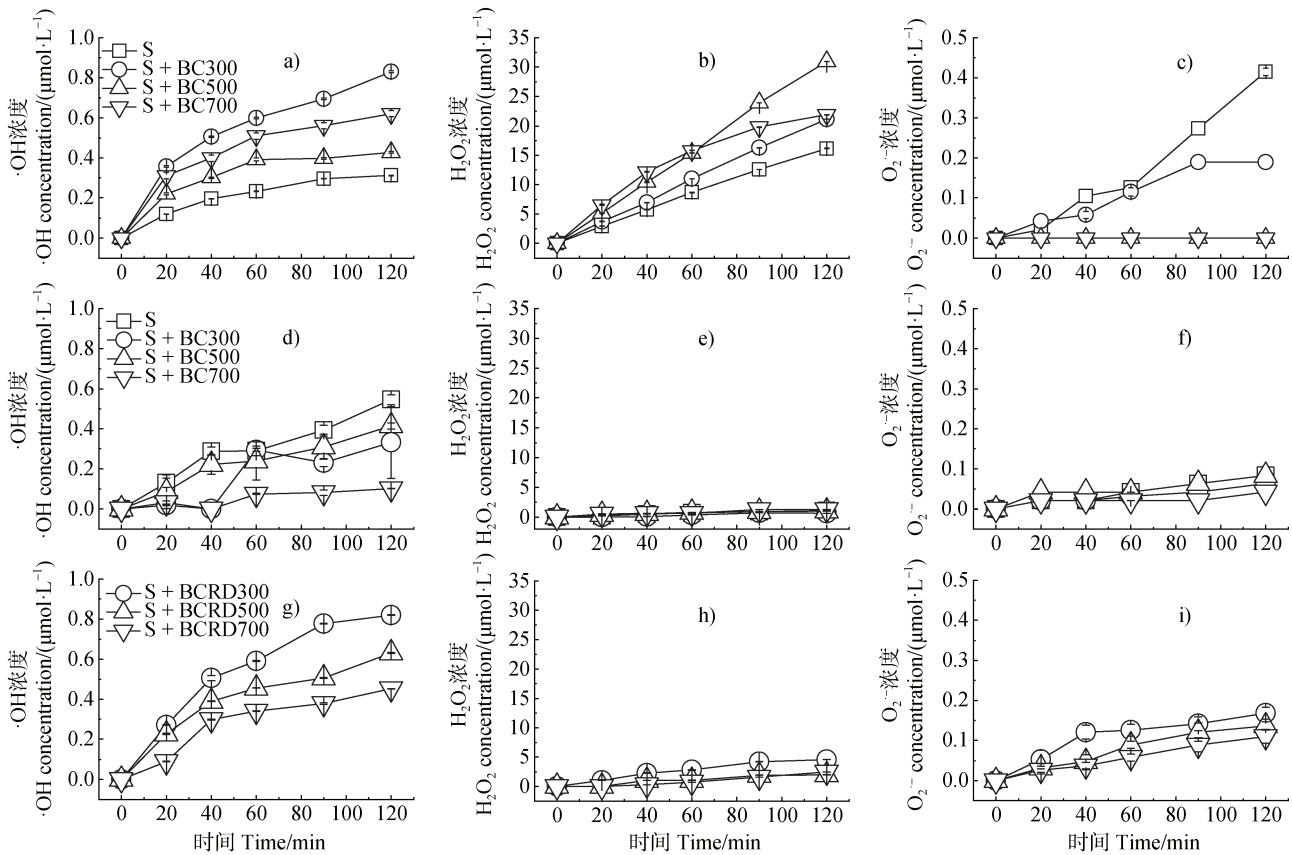
注：BC300：300 °C下制备的生物质炭；BC500：500 °C下制备的生物质炭；BC700：700 °C下制备的生物质炭。Note：下同。
BC300: 300 °C biochar; BC500: 500 °C biochar; BC700: 700 °C biochar. The same below.



注：C1：烃基 C-C/C-H；C2：醚键与羟基 C-O；C3：羰基与醌基 C=O；C4：羧基与酯基 O-C=O。Note：C1：hydrocarbon group C-C/C-H；C2：ether bond and hydroxyl group C-O；C3：carbonyl group and quinonyl group C=O；C4：carboxyl group and ester group O-C=O。

图 1 生物质炭的傅里叶变换红外光谱图 (a) 和生物质炭 BC300 (b)、BC500 (c)、BC700 (d) 表面 C 元素的 X 射线光电子能谱图

Fig. 1 The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of biochar (a) and X-ray photoelectron spectroscopy spectra of surface C for BC300 (b), BC500 (c), and BC700 (d)



注: S: 土壤; BCRD300: 去除溶解性碳的 300 °C 生物质炭; BCRD500: 去除溶解性碳的 500 °C 生物质炭; BCRD700: 去除溶解性碳的 700 °C 生物质炭。下同。Note: S: soil; BCRD300: 300 °C biochar removed dissolved carbon; BC500: 500 °C biochar removed dissolved carbon; BC700: 700 °C biochar removed dissolved carbon. The same below.

图 2 光照条件 (a~c)、黑暗条件 (d~f) 以及光照条件下含去除溶解性碳生物质炭 (BCRD) (g~i) 水土界面中·OH (a)、H₂O₂ (b) 和 O₂^{·-} (c) 生成动力学曲线

Fig. 2 The generation kinetic curves of ·OH (a), H₂O₂ (b), and O₂^{·-} (c) at the soil-water interface under light conditions (a-c), dark conditions (d-f), and light conditions for biochar removed dissolved carbon (BCRD) (g-i)

倍。本研究中含生物质炭水土界面在光照条件下检测到的·OH 和 H₂O₂ 浓度数值高于其他不含生物质炭体系。例如, Zhao 等^[7]发现在光照条件下海岸土壤的水土界面中·OH 产生浓度约为 0.08~0.38 μmol·L⁻¹。Wu 等^[6]发现水稻土和湿地土壤形成的水土界面在光照条件下产生的·OH 和 H₂O₂ 浓度分别约为 0.06 μmol·L⁻¹ 和 0.7 μmol·L⁻¹ (折算后浓度)。这说明生物质炭可能会促进自然条件下水土界面中·OH 和 H₂O₂ 的形成。对于 O₂^{·-}, 本研究发现光照条件下含生物质炭水土界面中检测到的 O₂^{·-} 浓度较低 (< 0.2 μmol·L⁻¹), 明显低于·OH 和 H₂O₂ 浓度, 也低于不含生物质炭的对照组 (图 2c), 这与文献[1]研究结果一致。例如, 河岸土壤中, O₂^{·-} 浓度范围仅为 0.6~25.96 μmol·kg⁻¹, 而·OH 和 H₂O₂ 浓度分别可

达 2.33~462 μmol·kg⁻¹ 和 31.8~509 μmol·kg⁻¹, O₂^{·-} 的最低浓度较·OH 和 H₂O₂ 的最高浓度低约 3 个数量级^[1]。O₂^{·-} 化学性质极不稳定, 在水中生成后会迅速通过异裂 (HO₂[·]+O₂^{·-}→H₂O₂+O₂+OH[·], $k=1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 与均裂 (HO₂[·]+HO₂[·]→H₂O₂+O₂, $k=8.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 歧化反应转化为 H₂O₂^[22]。

为了更好地探讨光照与非光照 (黑暗) 对含生物质炭水土界面中 ROS 形成的贡献, 本研究对比了黑暗条件下 ROS 的形成情况 (图 2d~图 2f)。黑暗条件下 (图 2d) 含 BC300、BC500、BC700 水土界面中·OH 浓度分别约为光照条件下 (图 2a) 的 40%、97%、16%, 且几乎无 H₂O₂ 积累 (图 2e)。黑暗条件下 (图 2f) 检测到的 O₂^{·-} 浓度也总体低于光照条件, 特别是含 BC300 的水土界面。这说明光照对含

生物质炭水土界面介导的 ROS 形成具有重要作用, 光照不仅显著促进含生物质炭水土界面中 H_2O_2 的生成与转化, 还有助于 $\cdot\text{OH}$ 生成及 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的转化 (避免积累)。但黑暗条件下依然检测到 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的存在, 尤其在含 BC500 的体系中, 黑暗与光照条件下 $\cdot\text{OH}$ 的生成量非常接近, 说明生物质炭介导的 ROS 生成不完全依赖光照。

光照条件下, 含生物质炭的水土界面中 ROS 的产生可能途径主要有: 一是生物质炭表面的 PFRs 介导 ROS 产生, PFRs 可为溶解氧提供电子, 产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 , H_2O_2 可被继续分解为 $\cdot\text{OH}$, 即 $\text{PFRs} \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH}$ ^[20]; 二是生物质炭和土壤中含有的溶解性有机碳 (DOC) 吸收光子后与 O_2 反应产生 ROS^[23]。BC300 和 BC500 中大量的 PFRs 可能直接介导了水土界面中 ROS 的形成。同时, 生物质炭会释放 DBC, 导致含生物质炭的水土界面中 DOC 含量显著高于不含生物质炭的水土界面 (表 2), 这使得含生物质炭的水土界面在光照条件下生成更多 ROS。实验表明, 剥离生物质炭中的 DBC 后, 含 BCRD300、BCRD500 及 BCRD700 的水土界面 H_2O_2 的生成 (图 2h) 受到显著抑制, 而 BCRD500 和 BCRD700 组的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 累积量略有增加 (图 2i)。这是由于水土界面中的 DOC 可作为光敏剂, 通过吸收光子从基态跃迁至激发态, 进而向 O_2 传递电子生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 后者经快速歧化反应转化为 H_2O_2 ^[23]。DBC 的去除使其丧失了 H_2O_2 生成的关键光敏催化作用, 但高温热解生物质炭的碳骨架 BCRD 依然可促进电子向 O_2 传递, 生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 从而导致 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的累积。而 $\cdot\text{OH}$

的生成主要依赖于酚羟基 OFGs 及 Fe^{2+} ^[1], 因此, 剥离 DBC 后其生成几乎不受影响 (图 2g)。含生物质炭的水土界面中 Fe^{2+} 含量显著高于对照体系 (表 2), 这也将有利于 $\cdot\text{OH}$ 的生成。

不同制备温度的生物质炭对水土界面中三种 ROS 形成的影响不同, 这与他们的 OFGs 和 PFRs 密切关联。先前研究指出, 生物质炭表面酚羟基 C-O 作为给电子体, 可通过单电子转移途径向 O_2 或 H_2O_2 提供电子, 驱动 $\cdot\text{OH}$ 生成; 而羰基 C=O 能作为电子穿梭体, 促进电子在生物质炭-氧化剂界面的传递^[21]。BC300 中含有较高的 PFRs 和最为丰富的 OFGs (表 1, 图 2), 尤其是含量最高的酚羟基 C-O 等给电子基团, 使得 BC300 可作为电子供体将大量的电子提供给 O_2 以产生 ROS, 而其中等含量的羰基 C=O 可作为电子穿梭体加速电子传递。这些结构使得施加 BC300 的水土界面中 H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 的转化效率最高, 为 3.9% (图 3a), 是不含生物质炭对照水土界面的 2 倍。BC500 中 PFRs 含量最高, 能较好地将电子传递给 O_2 产生 H_2O_2 , 然而 BC500 表面 OFGs 含量的减少, 尤其是酚羟基等给电子基团的消失, 使得大量的 H_2O_2 未及时得到足够的电子而被分解为 $\cdot\text{OH}$, 导致施加 BC500 的水土界面中 H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 的转化效率最低, 仅为 1.4% (图 3a)。对于 BC700, 虽然酚羟基 C-O 含量较低, 但其高芳香性共轭结构和丰富的羰基团赋予其优异的电子穿梭能力^[10], 能有效地将电子传递给 O_2 , 生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 。此外, BC700 灰分中富含 Fe 元素, 使其施加后的水土界面中溶解态 Fe^{2+} 含量最高 (达 $0.38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); 同时, 其表面的 HO-C=O 羧基可作为络合剂稳定 Fe^{2+} , 促进 Fe^{2+} 与 H_2O_2 发生芬顿反应 ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$), 并高效生成 $\cdot\text{OH}$, 最终在水土界面实现较高的 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH}$ 转化效率 (2.8%) (图 3a)。

2.3 高岭石对生物质炭-水固液界面形成 ROS 的影响

高岭石是土壤中重要的黏土矿物, 了解它与生物质炭作用介导 ROS 产生的行为规律对深入理解生物质炭施用后土壤中 ROS 的生成与分布具有重要意义。如图 4 所示, 光照条件下, 不含生物质炭的高岭石-水界面中仅检测到微量的 $\cdot\text{OH}$ ($0.02 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和少量 H_2O_2 ($2.78 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。这说明土壤中的黏土矿物高岭石对水土界面中 ROS 的贡献很小。这与 Wu 等^[6]检测到光照条件下高岭石-

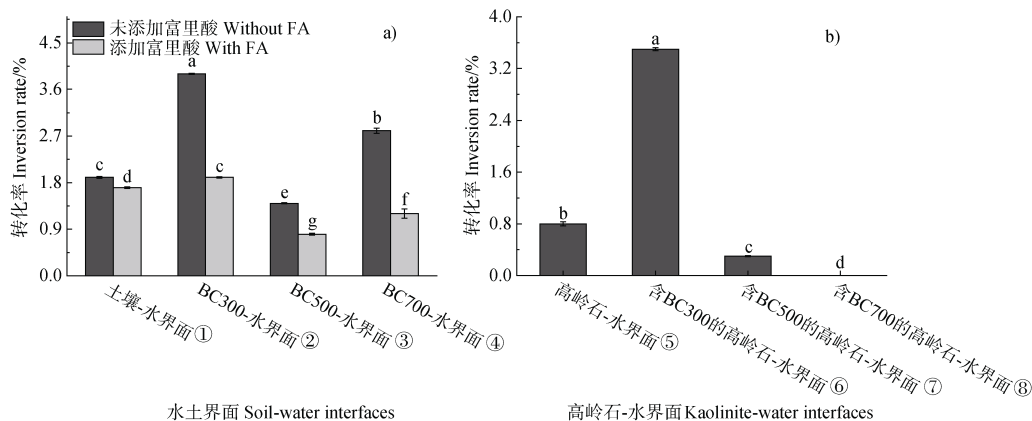
表 2 水土界面中溶解性有机碳 (DOC) 和 Fe^{2+} 含量

Table 2 The content of dissolved organic carbon (DOC) and Fe^{2+} in soil-water interfaces

水土界面类型 Soil-water interface type	溶解性有机碳 DOC / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fe^{2+} / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
水土界面 ^①	32.4	0.21
含 BC300 水土界面 ^②	47.3	0.23
含 BC500 水土界面 ^③	44.9	0.28
含 BC700 水土界面 ^④	36.1	0.38

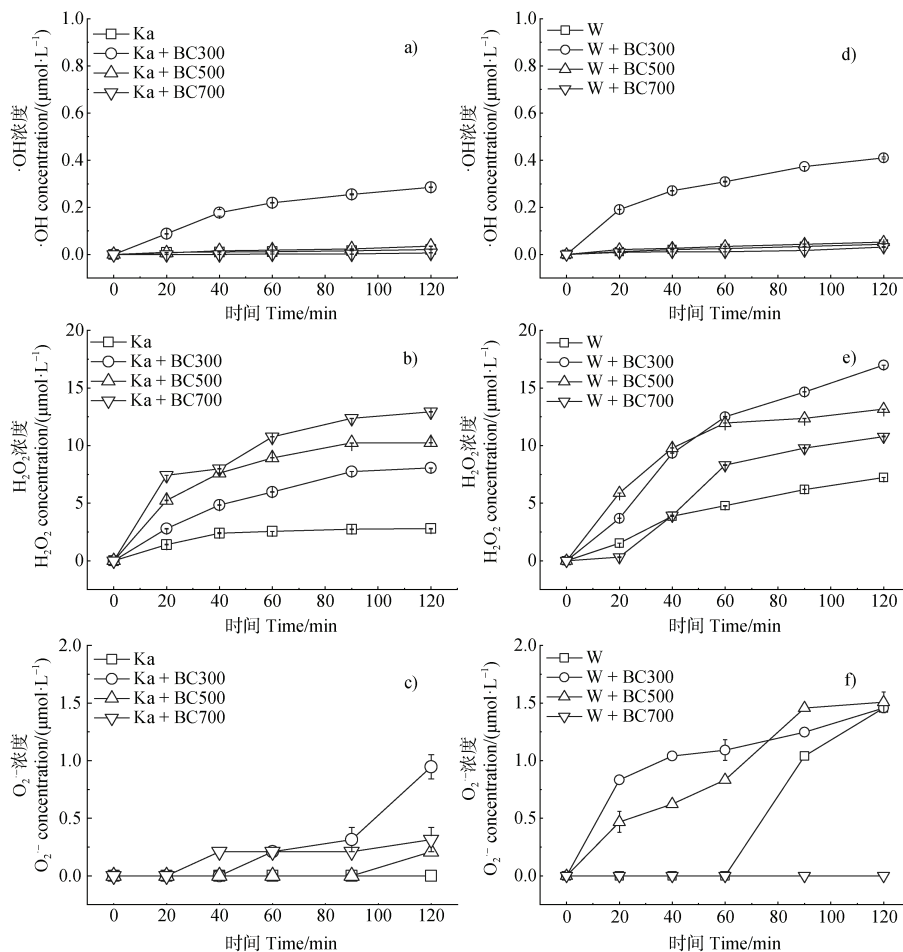
①Soil-water interface, ②Soil-water interface with BC300;

③ Soil-water interface with BC500; ④Soil-water interface with BC700.



注: FA: 富里酸。不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同。Note: FA: Fulvic acid. Different lowercase letters mean significant differences between different treatments ($P < 0.05$). The same below. ① Soil-water interface; ② Soil-water interface with BC300; ③ Soil-water interface with BC500; ④ Soil-water interface with BC700; ⑤ Kaolinite-water interface; ⑥ Kaolinite-water interface with BC300; ⑦ Kaolinite-water interface with BC500; ⑧ Kaolinite-water interface with BC700.

图3 不同水土界面中 H_2O_2 向 $\cdot OH$ 的转化率 (a. 添加和未添加富里酸含生物质炭的土壤界面, b. 高岭石-水界面)
Fig. 3 Conversion rate of H_2O_2 to $\cdot OH$ in different soil-water interfaces (a. soil-water interfaces with and without fulvic acid, b. kaolinite-water interfaces)



注: Ka: 高岭石; W: 水。Note: Ka: Kaolinite; W: Water.

图4 高岭石 (Ka)-水界面和生物质炭-水界面中 $\cdot OH$ (a, d)、 H_2O_2 (b, e) 和 $O_2^{\cdot -}$ (c, f) 生成动力学曲线
Fig. 4 The generated kinetic curves of $\cdot OH$ (a, d), H_2O_2 (b, e) and $O_2^{\cdot -}$ (c, f) on kaolinite (Ka)-water interfaces and biochar-water interfaces

水界面介导 $\cdot\text{OH}$ 产生浓度($0.015\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)接近。

相比不含高岭石的生物质炭-水固液界面中 ROS, 高岭石的存在使得 BC300-水固液界面产生 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 的浓度分别降低了29.3%和52.6%(图4)。含BC300的高岭石-水界面中 H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 的转化效率为3.5%(图3b), 低于含BC300水土界面中的转化效率(3.9%)(图3a)。高岭石使得BC500-水固液界面产生 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 的浓度分别下降了43.9%和32.2%(图4)。含BC500的高岭石-水界面 H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 的转化效率仅为0.3%(图3b), 该数值低于含BC500水土界面的转化效率(1.4%)(图3a)。这说明高岭石能显著抑制光照条件下BC300和BC500介导产生ROS的能力。土壤中低光活性物质或非光活性物质(如黏土矿物)的光吸收可能会部分抵消水土界面光子吸收效应^[6]。高岭石不具有氧化还原活性的官能团, 表面官能团主要为Si-OH、Si-O、Al-OH和-OH^[24], 但其具有较强的吸附性和胶体特性^[25]。当生物质炭与高岭石混合时, 生物质炭被高岭石吸附、包裹, 导致生物质炭表面PFRs与 O_2 接触降低, 从而导致生物质炭介导ROS的能力下降。然而, 高岭石的存在使得BC700-水固液界面产生的 $\cdot\text{OH}$ 浓度下降了79.1%, 但 H_2O_2 的浓度增加了19.8%(图4), H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 的转化效率几乎为零(图3b), 说明高岭石的存在完全抑制了 H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 的转化。该结果可能是BC700介导ROS的途径与BC300和BC500不同所致。BC700基本不含PFRs, 其介导

ROS的产生主要依赖于芳香性共轭结构及其较强的电子穿梭性能。

2.4 富里酸对生物质炭施用水土界面中 ROS 形成行为的影响

土壤有机质是土壤中最活跃的有机组分, 包括胡敏酸、富里酸和胡敏素等^[26]。探讨光照条件下土壤DOC对施加生物质炭水土界面产生ROS的影响, 对深刻认识土壤中ROS形成过程具有重要意义。如图5所示, 在不含生物质炭的水土界面中, 富里酸的加入能显著提高界面中ROS的浓度。与不添加富里酸的对照水土界面(图2)相比, 光照120min后含有富里酸的水土界面中 $\cdot\text{OH}$ 浓度从 $0.31\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $0.61\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 的浓度从 $16.17\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $35.28\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这与文献[6]研究一致, 光照条件下DOC有利于促进水土界面中ROS的生成。同时含有富里酸和BC300的水土界面 $\cdot\text{OH}$ 生成动力学曲线几乎与不含生物质炭时重合, 而同时含有富里酸和BC500(或BC700)的水土界面 $\cdot\text{OH}$ 生成浓度明显低于不含生物质炭水土界面(图5)。这说明生物质炭和富里酸对太阳光照水土界面中 $\cdot\text{OH}$ 的生成可能存在拮抗作用。同时含有富里酸和BC300(或BC700)的水土界面中 H_2O_2 生成动力学曲线几乎与不含生物质炭时重合, 但同时含有富里酸和BC500的水土界面 H_2O_2 生成浓度高于不含生物质炭组(图5)。这说明同时存在BC500与富里酸有利于水土界面中 H_2O_2 的生成。

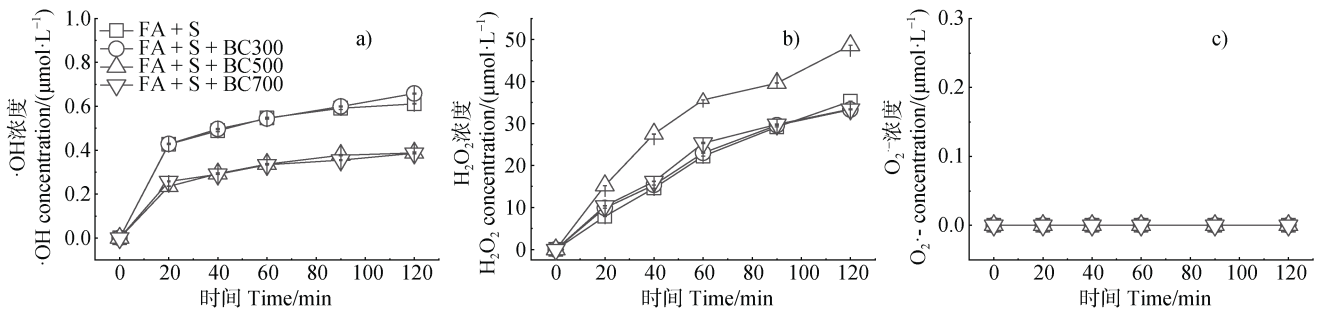


图5 含富里酸(FA)水土界面中 $\cdot\text{OH}$ (a)、 H_2O_2 (b)和 $\text{O}_2\cdot^-$ (c)生成动力学曲线

Fig. 5 The generated kinetic curves of $\cdot\text{OH}$ (a), H_2O_2 (b) and $\text{O}_2\cdot^-$ (c) on soil-water interfaces with fulvic acid (FA)

对比有无添加富里酸的含生物质炭水土界面 ROS 生成动力学曲线(图2和图5), 发现富里酸降低了含生物质炭水土界面 $\cdot\text{OH}$ 浓度, 但提高了 H_2O_2 浓度。添加富里酸后, 含BC300、BC500和BC700的水土界面中 $\cdot\text{OH}$ 浓度分别为0.66、0.39和

$0.39\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 较未添加富里酸时的浓度分别减少了20.8%、9.5%和37.1%; H_2O_2 浓度为33.28、48.60和33.43 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 较未添加富里酸时的浓度分别增加了57.5%、57.1%和52.7%。富里酸中存在还原性物质如氢醌, 可将 O_2 快速地转化为 H_2O_2 ^[27]。在太

阳光照射作用下, 富里酸会吸收光子并跃迁成为能量更高的三线态, 之后和生物质炭中的酚类化合物反应产生 $\text{OM}^{\cdot-}$, 后者与 O_2 反应生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 随后发生歧化反应产生 H_2O_2 ^[28]。本研究发现, 与未添加富里酸相比, 添加富里酸后含生物质炭水土界面 $\cdot\text{OH}$ 含量大幅度减少, H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 的转化率显著下降 (图 3a)。这可能是由于激发态的富里酸能够产生大量的 H_2O_2 , 然而过量的 H_2O_2 会与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成过氧自由基 (HO_2^{\cdot}), 使 $\cdot\text{OH}$ 浓度降低^[29-30]。研究指出, $\cdot\text{OH}$ 与 H_2O_2 发生反应 ($\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$) 的速率常数 $k_{\cdot\text{OH}, \text{H}_2\text{O}_2}$ 高达 $2.7 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 在 H_2O_2 浓度较高的反应体系中, $\cdot\text{OH}$ 与 H_2O_2 的相互作用是 ROS 转化路径中不可避免的关键环节^[30-31]。

3 结 论

光照条件下, 施加生物质炭能够显著提高水土界面中 ROS (尤其是 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$) 的生成, 且水土界面中 ROS 的主要贡献来自 H_2O_2 。生物质炭对水土界面中 ROS 生成的促进作用强弱因生物质炭的制备温度而异, 中等制备温度 (BC500) 最有利于介导 H_2O_2 生成, 而较低制备温度 (BC300) 最有利于介导 $\cdot\text{OH}$ 的生成。生物质炭表面的持久性自由基和含氧官能团、水土界面中的溶解性有机碳和 Fe (II) 离子含量共同决定了施加生物质炭的水土界面中 ROS 的生成。生物质炭表面含氧官能团和芳香共轭结构对 ROS 形成过程中 H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 的转化起着重要作用。土壤中的黏土矿物和可溶性有机质对施加生物质炭的水土界面产生 ROS 具有重要影响。高岭石能显著抑制光照条件下生物质炭-水界面中 $\cdot\text{OH}$ 的生成能力, 显著抑制 H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 的转化。富里酸能显著增加水土界面中 H_2O_2 的生成能力, 但却降低了 $\cdot\text{OH}$ 的浓度, 这归因于富里酸的存在使得 H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 的转化率显著下降。

参考文献 (References)

- [1] Yao J Y, Wang H, Fang J, et al. Distribution hotspots, formation mechanisms, and ecological effects of reactive oxygen species in soil and sediment: A critical review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2025, 59 (27): 13551—13565.
- [2] Dong H L, Zeng Q, Sheng Y Z, et al. Coupled iron cycling and organic matter transformation across redox interfaces[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2023, 4 (9): 659—673.
- [3] Anglada J M, Martins-Costa M T C, Francisco J S, et al. Photoinduced oxidation reactions at the air-water interface [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142 (38): 16140—16155.
- [4] Lin J Y, Dai Q, Zhao H, et al. Photoinduced release of volatile organic compounds from fatty alcohols at the air-water interface: The role of singlet oxygen photosensitized by a carbonyl group [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55 (13): 8683—8690.
- [5] Shi Y F, Liu Z W, Dai Y C, et al. Free radical property, redox capacity, and the relevant influencing factors of soil humin[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2021, 66 (20): 2596—2607. [石亚芳, 刘子雯, 代允超, 等. 土壤胡敏素的自由基特性、氧化还原性及其影响因素[J]. *科学通报*, 2021, 66 (20): 2596—2607.]
- [6] Wu B B, Zhou C, Zhao G Q, et al. Enhanced photochemical production of reactive intermediates at the wetland soil-water interface[J]. *Water Research*, 2022, 223: 118971.
- [7] Zhao G Q, Wu B B, Zheng X S, et al. Tide-triggered production of reactive oxygen species in coastal soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56 (16): 11888—11896.
- [8] Wang X X, Xiao X M, Xu X, et al. Rebound in China's coastal wetlands following conservation and restoration[J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4 (12): 1076—1083.
- [9] Wei Y J, Liu J Y, Chen Z M, et al. Effects of pyrolysis temperature on the generation and mechanism of active oxygen radicals produced by dissolved biochar with different structures under ultraviolet light[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43 (2): 286—299. [魏亚俊, 刘婧妍, 陈再明, 等. 裂解温度调控溶解性生物炭光敏化产生活性氧自由基[J]. *环境科学学报*, 2023, 43 (2): 286—299.]
- [10] Yuan J M, Wen Y H, Dionysiou D D, et al. Biochar as a novel carbon-negative electron source and mediator: Electron exchange capacity (EEC) and environmentally persistent free radicals (EPFRs): A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132313.
- [11] Fang G D, Zhu C Y, Dionysiou D D, et al. Mechanism of hydroxyl radical generation from biochar suspensions: Implications to diethyl phthalate degradation[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 176: 210—217.
- [12] Huang D Y, Chen N, Lin Y, et al. Pyrogenic carbon accelerates iron cycling and hydroxyl radical production during redox fluctuations of paddy soils[J]. *Biochar*, 2023, 5: 38.
- [13] Fu H Y, Liu H T, Mao J D, et al. Photochemistry of dissolved black carbon released from biochar: Reactive oxygen species generation and phototransformation[J].

- Environmental Science & Technology, 2016, 50 (3): 1218—1226.
- [14] Yang Z K, Cui X, Fan X G, et al. “Active carbon” is more advantageous to the bacterial community in the rice rhizosphere than “stable carbon”[J]. Computational and Structural Biotechnology Journal, 2024, 23: 1288—1297.
- [15] Rogers W J. 2-Steam and dry heat sterilization of biomaterials and medical devices//Lerouge S, Simmons A. Sterilisation of biomaterials and medical devices[M]. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science, 2012: 20—55.
- [16] Huang D Y, Chen N, Zhu C Y, et al. Dynamic production of hydroxyl radicals during the flooding–drainage process of paddy soil: An in situ column study[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57 (43): 16340—16347.
- [17] Geng P Y, Lv J T, Zhao L X, et al. Online chemiluminescence determination of the hydroxyl radical using coumarin as a probe[J]. Analytical Methods, 2023, 15 (39): 5233—5238.
- [18] Aurangzeib M, Zhang S L, Yan S H, et al. Biochar application can improve most of the chemical properties of acidic soils: A global meta-analysis[J]. ACS Agricultural Science & Technology, 2024, 4 (3): 292—306.
- [19] Fang J, Li W C, Tian Y Y, et al. Pyrolysis temperature affects the inhibitory mechanism of biochars on the mobility of extracellular antibiotic resistance genes in saturated porous media[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 439: 129668.
- [20] Zhang Y, Xu X Y, Zhang P Y, et al. Pyrolysis-temperature depended quinone and carbonyl groups as the electron accepting sites in barley grass derived biochar[J]. Chemosphere, 2019, 232: 273—280.
- [21] Chen L, Hu J, Han Q, et al. Resolving the enhancement effect of microwave-assisted pyrolysis on biochar redox properties from the structure-activity relationship[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, 167: 105706.
- [22] Sawyer D T, McDowell M S, Yamaguchi K S. Reactivity of perhydroxyl($\text{HOO}\cdot$) with 1, 4-cyclohexadiene(model for allylic groups in biomembranes) [J]. Chemical Research in Toxicology, 1988, 1 (2): 97—100.
- [23] Partanen S B, Erickson P R, Latch D E, et al. Dissolved organic matter singlet oxygen quantum yields: Evaluation using time-resolved singlet oxygen phosphorescence[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54 (6): 3316—3324.
- [24] Hu P W, Yang H M. Insight into the physicochemical aspects of kaolins with different morphologies[J]. Applied Clay Science, 2013, 74: 58—65.
- [25] Mohsenipour M, Shahid S, Ebrahimi K. Nitrate adsorption on clay kaolin: Batch tests[J]. Journal of Chemistry, 2015, 2015: 397069.
- [26] Brady N C, Weil R R. The nature and properties of soils[M]. Fifteenth edition, global edition. Harlow, England London New York: Pearson, 2016.
- [27] Page S E, Sander M, Arnold W A, et al. Hydroxyl radical formation upon oxidation of reduced humic acids by oxygen in the dark[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46 (3): 1590—1597.
- [28] Wang H, Zhou H X, Ma J Z, et al. Triplet photochemistry of dissolved black carbon and its effects on the photochemical formation of reactive oxygen species[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54 (8): 4903—4911.
- [29] Bekbölet M, Balcioglu I. Photocatalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous TiO_2 dispersions: The influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion[J]. Water Science and Technology, 1996, 34 (9): 73—80.
- [30] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in aqueous solution)[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17 (2): 513—886.
- [31] Hayyan M, Ali Hashim M, AlNashef I M. Superoxide ion: Generation and chemical implications[J]. Chemical Reviews, 2016, 116 (5): 3029—3085.

(责任编辑：陈荣府)