

生物炭制备及其稳定性估测方法研究进展

金 梁^{1,2}, 魏 丹^{1*}, 李玉梅¹, 郭文义³, 徐 猛³, 张 磊¹, 李一丹¹, 常本超¹

(1.黑龙江省农业科学院土壤肥料与环境资源研究所, 黑龙江省土壤环境与植物营养重点实验室, 黑龙江省农业科学院博士后科研工作站, 黑龙江 哈尔滨 150086; 2.东北林业大学博士后科研流动站, 黑龙江 哈尔滨 150010. 3.沈阳军区空军后勤部克东农副业生产基地, 辽宁 克山 161600)

摘 要:生物炭作为缓解气候变化策略的理想热解产物,投入土壤后可以存留成百上千年,其正效应表现在提高作物产量、增强土壤肥力和土壤持水性能等方面。本文从近期国内外生物炭研究文献出发,研究筛选关于生物炭制备方法及其特殊稳定性的文献资料,最终从各异的环境条件、生产原料角度推出估算生物炭(生物炭碳素)稳定性3种方法,即间接测量法、直接测量法和分子特性法。指出生物炭源因热解速率、热解温度和缺氧程度的广泛性,生产出来各种生物炭类型的稳定性需要建立新机制评估,以便多角度去评价生物炭生产和改良土壤的前景和限制性。

关键词:生物炭;稳定性;改良;定量评价;气候变化

中图分类号:X71

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2015)05-0423-06

doi: 10.13254/j.jare.2015.0102

Progress on Biochar Preparation and Its Assessment Methods of Stability

JIN Liang^{1,2}, WEI Dan^{1*}, LI Yu-mei¹, GUO Wen-yi³, XU Meng³, ZHANG Lei¹, LI Yi-dan¹, CHANG Ben-chao¹

(1.Institute of Soil Fertilizer and Environment Resource, Heilongjiang Academy of Agriculture and Science, The Key Laboratory of Soil Environment and Plant Nutrition of Heilongjiang Province, Postdoctoral Workstation of Heilongjiang Academy of Agriculture and Science, Harbin 150086, China; 2.Postdoctoral Programme of Northeast Forestry University, Harbin 150010, China; 3.Kedong Base of the Logistics Department of Shenyang Air Force, Keshan 161600, China)

Abstract: As a promising pyrolysis product for mitigating climate changes, biochar can be remained in soil for thousands years after field application. The positive benefits of biochar amendment into soil include crop yield increase, soil fertility improvement and water-holding capacity enhancement. The objective of this study is to quantify specific stability of the biochar by screening the relative documents towards directions including feedstock classification, biochar preparation, unique stability, etc. Finally three types of methods were summarized, such as indirect measurement methods, direct measurement methods and molecule properties methods for biochar stability, which resulted from various production conditions and feedstocks. Wide range of biochar feedstocks and specific stability of biochar preparation required new evaluation mechanism in order to evaluate prospect of biochar production process and relative soil amelioration and limitation with multiple perspectives.

Keywords: biochar; stability; melioration; quantitative evaluation; climate change

国内外学者对于生物炭在土壤中的留存和转化作了大量的研究,结果表明生物炭具有明显的土壤改良功能,添加生物炭可以降低土壤容重、增加阳离子交换量^[1]、提高土壤持水性能^[2]、促进土壤团聚体的

形成^[3]、调节 pH 值^[1]、提高土壤肥力^[4]、吸附无机氮^[5]和污染物^[6]、抑制土壤养分淋失^[7-8]的作用。同时施用生物炭被认为是培育高碳土壤和把碳封存在土壤中的重要途径^[9-11]。

施用生物炭的土壤碳库容量大幅度提高,且结构更稳定,在土壤中可以保存数百年至数千年^[12]。生物炭的制备过程及其本身特殊稳定性的量化评价一直没有统一的标准或者借鉴,本文总结了生物炭的碳源、制备方法及其稳定性研究进展,以期生物炭在农业上的广泛应用提供一定的依据和参考基础。

收稿日期:2015-04-12

基金项目:国家自然科学基金(41171245);黑龙江省自然科学基金(E201202);农业部行业专项(201303095,210303126)

作者简介:金 梁(1976—),副研究员,主要研究方向为土壤-作物模型。E-mail: jinliang19762003@aliyun.com

* 通信作者:魏 丹 E-mail: wd2087@163.com

1 生物炭制备

生物炭是指在厌氧或者绝氧的人工控制条件下对植物生物质进行热解,除生成 CO_2 、可燃性气体、挥发性油类和焦油类物质外,还产生含碳丰富、具有高度的芳香环分子结构和多孔特性的固体物质^[13]。固体生物炭产量会因热解过程温度高低而变化(表 1)^[14-15]。生物炭添加对土壤-作物系统性质和功能的影响日益成为焦点和热点。

基于不同技术包括干烘(低温热解初期过程),慢速热解、中速热解、快速热解、气化、水热碳化,或者闪蒸碳化以及不同温度区间的碳化有机物体现出各自的物化特性,而生成的这些特性决定了其用途^[16]。

热解技术可根据热解温度和停留时间进行划分^[14-15](表 1)。慢速热解(加热数分钟或秒钟)是个可持续过程,不携氧生物质转运到加热窑或炉内(气流会在另一端将生物炭挥发成分移除);快速热解则取决于快速转移加热,尤其针对 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上快热速率($\text{ca } 100\sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$)情况下细生物质颗粒^[17]而言。生物炭产品特性很大程度上受到热解内容(热解温度和停留压力)影响,而生物质尺寸、窑或炉停留时间^[14]则对其特性起决定性作用。挥发物和气体在窑内或炉内移动速率决定水蒸气停留时间^[17]。停留时间延长会导致二次反应,表现为生物炭表面出现焦油和焦油碳化^[18];热解气化是指一定程度上生物质源在大气中 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右或加压下在气化室被氧化^[18-19]。该过程主要产品是气体,生物炭、液体或其他产品极少或没有。水热碳化指的是 $200\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下生物质高压下悬浮在液体中数小时。产物有固、液和气态物^[20]。由于反应中生物质液体悬浮液并无氧分参与,水热碳化又称为“湿热解”^[21];生物质闪蒸碳化时,热风从底部沿着切线方向进入,产生向上气流,闪蒸火焰在高压下($1\sim 3\text{ Mpa}$)点燃,向上通过碳化床。闪蒸生物质在一个填充

床生物质下方剧烈燃烧。每公斤生物质由 $0.8\sim 1.5\text{ kg}$ 气流携带,进入干燥机。整个过程耗时低于 30 min ,热解温度控制在 $300\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间^[18]。闪蒸后产生气体和固体生物炭,其余冷凝物较少^[19]。

热解时随着温度和缺氧状况变化,生物炭结构也随之渐变。通常认为,随着炭化温度逐步升高,植物体产生芳香环结构,小的芳香单元进而形成较大的结合层^[22]。Keiluweit 等^[23]研究了 $100\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间温度渐变对木炭和草炭生产的影响,结果发现,木炭在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,草炭在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时产量分别快速下降,两炭产量于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时处于相对稳定的状态。最终草炭生产率为 29% ,高于木炭(22%)。温度升高过程中,FT-IR 光谱下发现,纤维素和木质素脱水作用在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时发生($3\,500\sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$),其转化产物于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时出现。学者们发现利用氮气吸附表征的生物炭比表面积可随着热解温度(中间段)升高而增加^[24-25],并利用木炭和草炭进行对比研究,结果表明比表面积分别从 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (木炭)和 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (草炭)时开始增加,最终值停留在 $347\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (木炭)和 $140\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (草炭)^[23]。

挥发性物质和固有碳组分被认为表征生物炭稳定与否的指标。热解温度升至 $400\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间内时,木炭和草炭的挥发性组分均有实质性降低^[26-27]。木炭中灰分于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时会略有增加,温度再稍高便会维持在 4% 左右,而草炭所含灰分保持在 19% 附近。 $300\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间内氧氢元素呈现快速损失,木炭和草炭出现相似冷凝反应。 H/C 和 O/C 比率随着脱水反应温度而递减^[28]。

可以看出,由气化和快速热解生成的产品产量显著低于慢速热解、闪蒸碳化和水热碳化及干燥过程的产量^[17]。同时热解温度升高,则相应产量也略有提升,这可以归结为生物质中其他可挥发组分的作用。近来 Dowie 等^[20]发现热解实验状况加热速率在 $10\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 情况下热解温度在 $673\sim 973\text{ K}$ 之间,生物炭最终产出

表 1 不同类型热解生物质产物

Table 1 Biomass feedstock products of different types of pyrolysis

热解技术 ^[14-15]	条件	产物构成		
		液体(生物油)/%	固体(生物炭)/%	气体(合成气体)/%
快速热解	$600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 热水蒸汽停留时间短	75	12	13
中速热解	低温, 热水蒸汽停留时间稍长	50	25	25
慢速热解	低温, 热水蒸汽停留时间长	30	35	35
气化	大于 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 热水蒸汽停留时间长	5	10	85
水热碳化	$200\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 一定压力	NRA	NRA	NRA
闪蒸碳化	$350\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 停留时间小于 30 min , $1\sim 3\text{ Mpa}$ 压力	NRA	50	50

注:“NRA”为不易获得数据。

率为 25~40%wt。在高效率生产生物炭的完整系统中,低温热解仍旧是少数研究中心和站点部署经济型技术研究的主要尺度。

2 生物炭稳定性

2.1 稳定性的科学理解

生物炭具有高度热稳定性,施入土壤后的留存时间要远远大于其他植物残体^[29-30]。生物炭又是具有长效性的^[31-32],人们必须加强对稳定性的理解^[33-34]。一些研究推测黑碳物质可在自然环境中稳定数千年^[35],其半衰期在百年左右^[36]。作为环境管理体系一个重要基本性质,一方面稳定性决定生物炭施入土壤后炭素固持到土壤的时间以及多久才能影响土壤圈温室气体的排放,减缓气候变化;另一方面,稳定性决定了生物炭何时能受益于土壤和水资源^[37]。一些研究调查了关于土壤中生物炭稳定性的室内分析估测工作^[38]和田间情况调查^[30,39-44],对稳定性做了估测(表 2)。

2.2 稳定性测量方法

2.2.1 间接测量法

间接测量法归纳定义为一种简单而又可靠测量生物炭碳素稳定性法,该方法适于在有资质的试验室内评估一种与生物炭稳定性相关的属性(通常为物理或化学性质)。其中典型的比率法如氢与有机碳摩尔比率^[46]和氧与碳摩尔比率^[47];作为生物炭中碳素有关的基本化合组分(氢和氧),可通过元素分析仪依次获取,而这两比率反应了生物炭稳定性的物理-化学特性。生物炭的元素组成与制炭过程中的炭化温度密切相关,具体表现为在一定范围内,随炭化温度的升高,碳含量增加,氢和氧含量降低,两比率下降^[48]。另外挥发性成分测量法,指的是生物炭中的挥发性成分观测到与生物炭稳定性有关,按平均滞留时间或者半衰期计算^[47,49]。挥发物有多种测量途径,通常可以热处理,如 ASTM 法 D1762-841613(2007)^[50-51],也称为近似

分析,该方法涵盖一些材料如水分、挥发物和灰分含量测定。挥发物与元素比率(O/C 和 H/C)相关性很好,它可以作为生物炭碳素稳定性预测因子。然而,学者 Spokas^[47]发现,挥发物内容与用 37 种生物炭样品测定数据估测生物炭半衰期相关性不强。因此,挥发物不能作为预测稳定性的最佳因子。

2.2.2 直接测量法

直接测量法可以直接测量生物炭在一个时间/时期内的损失,目前为止,本方法主要包括室内和田间培养及田间火成序列测定。Sander 等^[52]研究了不同温度下短期内 ¹⁴C 标记的生物质成炭并短期培养的微生物矿化和同化情况,结果显示培养初期生物炭表面基于非生物过程发生氧化,但短期内微生物同化并未出现。Nguyen 等^[53]研究了不同水分条件下由玉米秸秆和栎木屑在 350 ℃和 600 ℃下制备的生物质炭的稳定性,在 30 ℃下培养 1 年,结果表明玉米秸秆炭在淹水条件下的矿化和氧化速率低于土壤水分不饱和条件下。而 Kuzyakov 等^[32]以 ¹⁴C 标记的黑麦草为原料制备生物质炭,并进行了为期 3.2 年的室内培养实验考察其稳定性,结果显示生物质炭的平均停留时间(MRT)大约为 2 000 年,半衰期大约为 1 400 年。同时观测到培养过程中由于生物质炭降解而产生的 CO₂ 非常小,这也进一步证明生物质炭对温室气体 CO₂ 的减排起到了积极的作用。章明奎等^[38]在室内研究了生物炭的降解特征,培养试验结果表明,生物质炭在土壤环境中具有较高的稳定性,其降解的半衰期约为玉米秸秆等普通植物生物质的 20 多倍。叶丽丽等^[45]计算黑炭的周转时间约为 1 388 年,添加氮磷钾肥后黑炭周转时间缩短到 355 年。少数学者将结果的不确定性做了定量化评价:Hammes 等^[30]计算了生物炭的转化时间,跨度为 182~541 年。Major 等^[41]和 Nguyen 等^[44]通过一级衰减模型计算了平均留存时间,但没有讨论计算的不确定性。Lehmann 等^[54]在综合考虑气候、土壤质

表 2 生物炭稳定性的室内/田间试验

Table 2 Indoor / field experiments about the stability of biochar

研究文献	生物炭源	试验内容	降解速率
叶丽丽, 等 ^[45]	中稻秸秆炭	研究对土壤结构稳定性的影响	1 388 年(单施);355 年(与化肥配施)
Major, et al ^[41]	芒果树炭	2 年土壤呼吸和淋溶监测(生物炭施入后)	3 624 年(平均停留时间)
Haefele, et al ^[42]	稻壳炭	3 年生物炭碳素监测(生物炭施入后)	大于 1 000 年(平均停留时间)
Knoblauch, et al ^[43]	稻壳炭	2 年温室气体监测(生物炭施入后 2 年)	数百年(平均停留时间)
Hammes, et al ^[30]	天然野火	100 年前天然野火发生地测量炭库	293 年
Bird, et al ^[39]	天然野火	50 年前天然野火发生地测量木炭	半衰期小于 50 年
Nguyen, et al ^[44]	刀耕火种	100 年火成序列测量黑炭库	8.3 年(平均停留时间)

地等因素的条件下,模拟计算得出不同质地淋溶土中黑碳的平均留存时间在 718~9 259 年之间。

火成序列法即生物炭碳素损失速率是通过测定生物炭留存时间序列分布取样而确定。Liang 等^[55]利用光谱学和生物方法进行了研究了巴西亚马逊中心的壤土生物炭生物化学稳定性,结果表明不同富含生物炭土壤矿化程度近似(不考虑土壤质地),富含生物炭(72%~90%)的壤土中稳定性有机矿化组分高于含炭量低(2%~70%)的临近土壤有机组分。Nguyen 等^[44]在肯尼亚按火成序列使用 2 种方法在 9 个点的表层土壤(10 cm)上测算生物炭丰度,并观察到生物炭施入土壤 30 年后施入量的 70%被降解。采样点地势相对平坦,深层土壤淀积作用是很显著的。Yanai 等^[56]指出基于扰动本身(例如马或者犁)自然特性会随着时间而变化,应当推定有机物对按年代序列采集的土壤扰动做出了应激性反应。Nguyen 等^[44]在刀耕火种模式土壤的 10~12 cm 下,100 多年时间节点上选择 8 个点。同前者类似,Bird 等^[57]在津巴布韦采集了表层 5 cm 的木炭含量,同时注意到一些降解过程使木炭大颗粒转化成小颗粒,然后迁移到浅层采样深度以下。其他学者^[30,40,42]则通过测量土壤原位生物炭含量估算生物炭的稳定性。生物炭施入土壤后的平均留存时间因生物质炭的种类和土壤类型而异^[58]。元素组成变化、含氧官能团的形成和生物质炭表面负电荷增加等自然氧化过程都对生物质炭的稳定性产生影响^[59]。尽管室内培养数据很关键,能检验不同基质的相对稳定性和控制降解的机理^[47,60-61],但田间试验则在真实环境下提供唯一的生物炭稳定性估测的关键数据,是无法替代的。

2.2.3 分子测量法

分子测量法测量生物炭稳定性的分子特性,可以通过测定数据在特性间建立强关联性以验证间接测量法和直接测量法。然而,分子测量法可以建立非函数关系的经验关系式,在间接或直接法选项上提供保障。

众学者在光谱学、色谱和核磁共振方面从分子角度对生物炭进行了量化研究。Hockaday 等^[62]利用质谱分析结合经验公式测定土壤碳标准双键当量,通过鉴定缩合芳香环结构类别,从而鉴别生物炭降解产物。Brewer 等^[63]和 McBeath 等^[64]指出,NMR 光谱学全名 ^{13}C NMR 交叉极化魔角旋转技术核磁共振光谱学(DP/MAS ^{13}C NMR),是一项极好测量生物炭芳香度的方法。芳香度和碳稳定性具有强相关性。与约 130

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度下单共振相比,芳基碳的 ^{13}C 核磁共振光谱特征性很明显,能测到与芳香族碳有关的旋转边带。Kaal 等^[65-67]和 Fabbri 等^[68]采用了裂解气相色谱-质谱法-分析裂解做了相关研究,该方法是指将生物炭样品放在严格控制的环境中加热,使之迅速裂解成为可挥发的小分子,并用气象色谱和质谱法分离和鉴定这些热解过程中逐步产生的裂解碎片,从而推断样品的组成、结构和性质的一门技术。热解过程中会产生丰富碳化材料变化足迹(如单环芳香烃、多环芳香烃和氰苯),这些印迹的集合与生物炭中稠环芳香碳组分有关。环电流的核磁共振^[69]可测算生物炭的芳香环缩合度。通过生物炭结构性吸附 ^{13}C 标记的苯。被吸附的苯的 ^{13}C 核磁共振化学迁移受到抗磁性环电流影响,该感应电流是当生物炭放置在有磁场的田间时由其共轭芳香结构产生,且电流强度随着芳香环缩合度增加而呈量级加强。苯多羧酸(BPCA)^[69-71]是生物炭被硝酸氧化过程中形成的分子。羧酸群最大数量值反应了原始季炭原子数。生物炭芳香度越稠,与碳原子数量较少的苯多羧酸有关的季戊四醇(B5CA)和六羧酸苯甲酸(B6CA)组分比例越高。季戊四醇/全量六羧酸苯甲酸比率与生物炭稠环芳香碳芳香度正相关;比率越高芳香性越强。苯多羧酸数量浓度能够定量环境中的生物炭,如土壤中施入纯生物炭或者生物炭与其他有机物料的混合物。

3 结论和展望

生物炭可以由污泥、森林残余物、有机和农业废弃生物质不同热解条件和各种平衡作用下生成,生物炭常规分析法包括木炭化学分析涉及的工业分析(ASTM-D1762-84, 2007)和 O、H 和 C 的元素比率的标准法。其所含元素间的化学计量关系外的结构信息可通过光谱学或自动热重分析获得,该信息可针对生物炭稳定性进行较好的估测,然而,这些方法因没有足够改进空间或成本太高、耗时太久而只作为备选。长期定位试验可增强计算的碳组分稳定程度,为更准确预测生物炭百年留存提供了依据,基于长时期观测基础上的直接法可不断修正及完善。

生物炭在土壤中行为的研究是个新兴领域,体现在该领域内众多学者不同的反应,生产方法不统一,炭源不均匀分布的众多研究分项领域。今后应建立新型机制以便估测各种原材料和不同方法生产出来的生物炭在不同气候带和各种土壤类型下的稳定性,多角度去评价生物炭生产和改良土壤的前景和限制性。

参考文献:

- [1] Van Zwieten L, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility [J]. *Plant and Soil*, 2010, 327(1-2): 235-246.
- [2] 文 曼, 郑纪勇. 生物炭不同粒径及不同添加量对土壤收缩特征的影响[J]. 水土保持研究, 2012(1): 46-55.
WEN Man, ZHENG Ji-yong. Effects of different sizes of biochar and their addition rates on soil shrinkage characteristics[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2012(1): 46-55. (in Chinese)
- [3] Glaser B, Lehmann J, Zech W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal: A review[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2002, 35: 219-230.
- [4] 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.
- [5] Lehmann J, Da Silva J P, Steiner C, et al. Nutrient availability and leaching in an archaeological anthrosol and a ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments[J]. *Plant and Soil*, 2003, 249(2): 343-357.
- [6] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6): 2282-2287.
- [7] Singh B P, Hatton B J, Singh B, et al. Influence of biochars on nitrous oxide emission and nitrogen leaching from two contrasting soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(4): 1224-1235.
- [8] 葛顺峰, 周 乐, 门永阁, 等. 添加不同碳源对苹果园土壤氮磷淋溶损失的影响[J]. 水土保持学报, 2013(2): 31-35.
GE Shun-feng, ZHOU Le, MEN Yong-ge, et al. Effects of carbon application on nitrogen and phosphorus leaching in apple orchard soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013(2): 31-35. (in Chinese)
- [9] Goldberg E D. Black carbon in the environment: Properties and distribution[M]. New York: John Wiley, 1985: 1-45.
- [10] Lal R. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security[J]. *Science*, 2004, 304(11): 1623-1627.
- [11] Lehmann J A. Handful of carbon[J]. *Nature*, 2007, 447(10): 143-144.
- [12] Tenenbaum D J. 黑色的希望: 生物炭[J]. 资源与人类环境, 2010(7): 55-57.
Tenenbaum D J. Black hope: Biochar[J]. *Resource and Human Environment*, 2010(7): 55-57. (in Chinese)
- [13] Sohi S P, Krull E, Lopez-Capel E, et al. A review of biochar and its use and function in soil[J]. *Advances in Agronomy*, 2010, 105: 47-82.
- [14] Asensio V, Vega F A, Andrade M L, et al. Tree vegetation and waste amendments to improve the physical condition of copper mine soils[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2): 603-610.
- [15] IEA Bioenergy. IEA Bioenergy task 34: Pyrolysis[EB/OL]. <http://www.pyne.co.uk/?id=76>, 2010.
- [16] Zhang M, Gao B, Varnosfaderani S, et al. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 130: 457-462.
- [17] Meyer S, Glaser B, Quicker P. Technical, economical, and climate-related aspects of biochar production technologies: a literature review[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(22): 9473-9483.
- [18] Oliver D P, Pan Y F, Anderson J S, et al. Sorption of pesticides by a mineral sand mining by-product, neutralised used acid (NUA)[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 442: 255-262.
- [19] Bridgwater A V. The production of biofuels and renewable chemicals by fast pyrolysis of biomass[J]. *International Journal of Global Energy Issues*, 2007, 27(2): 160-203.
- [20] Dowie A, Crosky A, Muroe P. Physical properties of biochar[M]// Lehmann J, Joseph S, et al. *Biochar for Environmental Management*, London, UK: Earthscan, 2009: 47-82.
- [21] Libra J A, Ro K S, Kammann C, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis[J]. *Biofuels*, 2011, 2(1): 71-106.
- [22] 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.
- [23] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1247-1253.
- [24] Lehmann J. Bio-energy in the black[J]. *Front Ecol Environ*, 2007, 5(7): 381-387.
- [25] Chen B, Zhou D, Zhu L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(14): 5137-5143.
- [26] Schenkel Y. Modelisation des flux massiques et energetiques dans la carbonisation du bois en four Cornue[D]. Gembloux, Belgium, 1999.
- [27] Antal M, Gronli M. The art, science, and technology of charcoal production[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42(8): 1619-1640.
- [28] Baldock J A, Smernik R J. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red Pine) wood[J]. *Org Geochem*, 2002, 33(9): 1093-1109.
- [29] Sombroek, Wim G. Amounts, dynamics and sequestrations of carbon in tropical and subtropical soils[J]. *Ambio*, 1993, 22: 417-426.
- [30] Hammes K, Torn M S, Lapenas A G, et al. Centennial black carbon turnover observed in a Russian steppe soil[J]. *Biogeosciences*, 2008, 5(5): 1339-1350.
- [31] Lovins H L, Cohen B. Biochar, the way out kick-starting capitalism to save our economic ass[M]. New York: Hill and Wang, 2011: 390.
- [32] Kuzyakov Y, Subbotina I, Chen H Q, et al. Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by ^{14}C labeling[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41: 210-219.
- [33] Kameyama K, Shinogi Y, Miyamoto T, et al. Estimation of net carbon sequestration potential with farmland application of bagasse charcoal: life cycle inventory analysis through a pilot sugarcane bagasse carbonisation plant[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48: 586-592.
- [34] Ogawa M, Okimori Y, Takahashi F. Carbon sequestration by carbonization of biomass and forestation: three case studies[J]. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006, 11: 421-436.
- [35] Sohi S P, Krull E, Lopez-Capel E, et al. A review of biochar and its use and function in soil[J]. *Advances in Agronomy*, 2010, 105: 47-82.
- [36] Andrew Z R. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1295-1301.
- [37] Lehmann J, Czimczik C, Laird D, et al. Stability of biochar in soil[M]// Lehmann J, Joseph S, et al. *Biochar for environmental management:*

- Science and technology, London: Earthscan, 2009: 183–205.
- [38] 章明奎, 顾国平, 王 阳. 生物质炭在土壤中的降解特征[J]. 浙江大学学报, 2012, 38(3): 329–335.
ZHANG Ming-kui, GU Guo-ping, WANG Yang. Degradation characteristic of different biochar materials in soil environments[J]. *Journal of Zhejiang University*, 2012, 38(3): 329–335. (in Chinese)
- [39] Bird M I, Moyo C, Veenendaal E M, et al. Stability of elemental carbon in a savanna soil[J]. *Global Biogeochem Cycles*, 1999, 13: 923–932.
- [40] Cheng C h, Lehmann J C, 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: 1598–1610.
- [41] Major J, Rondon M, Molina D, et al. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol[J]. *Plant and Soil*, 2010, 333: 117–128.
- [42] Haefele S M, Konboon Y, Wongboon W, et al. Effects and fate of biochar from rice residues in rice-based systems[J]. *Field Crops Research*, 2011, 121: 430–440.
- [43] Knoblauch 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[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2011, 43: 1768–1778.
- [44] Nguyen B T, Lehmann J, Kinyangi J, et al. Long-term black carbon dynamics in cultivated soil[J]. *Biogeochemistry*, 2009, 92: 163–176.
- [45] 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.
YE Li-li, WANG Cui-hong, ZHOU Hu, et al. Effects of rice straw-derived biochar addition on soil structure stability of an ultisol[J]. *Soil*, 2012, 44(1): 62–66. (in Chinese)
- [46] Enders A, Hanley K, Whitman T, et al. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance[J]. *Bioresour Technol*, 2012, 114: 644–53.
- [47] Spokas K A. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O: C molar ratios[J]. *Carbon Management*, 2010(1): 289–303.
- [48] Krull E, Baldock J, Skjemstad J, et al. Characteristics of biochar: organo-chemical properties[M]. London: Earthscan, 2009.
- [49] Zimmerman A R. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar)[J]. *Environ Sci Tech*, 2010, 44(4): 1295–1301.
- [50] Major J, Lehmann J, Rondon M, et al. Fate of soil-applied black carbon: downward migration, leaching and soil respiration[J]. *Global Change Biology*, 2010b, 16: 1366–1379.
- [51] DeGryze S, Cullen M, Durschinger L. Evaluation of the opportunities for generating carbon offsets from soil sequestration of biochar[C]. Terra Globa Capital LLC, 2010.
- [52] Sander B, Jensen E S, Jensen L S. Microbial mineralization and assimilation of black carbon: Dependency on degree of thermal alteration[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39: 839–845.
- [53] Nguyen B T, Lehmann J. Black carbon decomposition under varying water regimes[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40: 846–853.
- [54] Lehmann J, Skjemstad J, Sohi S, et al. Australian climate-carbon cycle feedback reduced by soil black carbon[J]. *Nature Geosciences*, 2008(1): 832–835.
- [55] Liang B Q, Lehmann J, Solomon D, et al. Stability of biomass-derived black carbon in soils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72: 6069–6078.
- [56] Yanai Y, Toyota K, Okazaki M. Effects of charcoal addition on N₂O emissions from soil resulting from rewetting air-dried soil in short-term laboratory experiments[J]. *Soil Sci Plant Nutr*, 2007, 53: 181–188.
- [57] Bird M I, Moyo C, Veenendaal E M, et al. Stability of elemental carbon in a savanna soil[J]. *Global Biogeochem Cycles*, 1999, 13: 923–932.
- [58] 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: 1301–1310.
- [59] 袁金华, 徐仁扣. 生物质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.
YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. 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. (in Chinese)
- [60] Cheng C H, Lehmann J, Thies J E, et al. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37: 1477–1488.
- [61] Anderson C R, Condron L M, Clough T J, et al. Biochar induced soil microbial community change: Implications for biogeochemical cycling of carbon, nitrogen and phosphorus[J]. *Pedobiologia*, 2011, 54: 309–320.
- [62] Hockaday W C, Amanda M, Grannas B, et al. Direct molecular evidence for the degradation and mobility of black carbon in soils from ultrahigh-resolution mass spectral analysis of dissolved organic matter from a fire-impacted forest soil[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37: 501–510.
- [63] Brewer C, Unger R, Schmidt-Rohn K, et al. Criteria to select biochars for field studies based on biochar chemical properties[J]. *Bioenergy Research*, 2011(4): 312–323.
- [64] McBeath A V, Smernik R J, Schneider M P W, et al. Determination of the aromaticity and the degree of condensed aromatic condensation of a thermosequence of wood charcoal using NMR[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42: 1194–1202.
- [65] Kaal J, Cortizas M A, Nierop K G J. Characterisation of aged charcoal using a coil probe pyrolysis-GC/MS method optimised for black carbon [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 85: 408–416.
- [66] Kaal J, Rumpel C. Can pyrolysis-GC/MS be used to estimate the degree of thermal alteration of black carbon[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40: 1179–1187.
- [67] Kaal J, Schneider M P W, Schmidt M W I. Rapid molecular screening of black carbon (biochar) thermosequences obtained from chestnut wood and rice straw: A pyrolysis-GC/MS[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 45: 115–128.
- [68] Fabbri D, Torri C, Spokas K A. Analytical pyrolysis of synthetic chars derived from biomass with potential agronomic application (biochar): Relationships with impacts on microbial carbon dioxide production[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 93: 77–84.
- [69] Glaser B, Haumaier L, Guggenberger, et al. Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers[J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29: 811–819.
- [70] Brodowski S, Rodionov A, Haumaier L, et al. Revised black carbon assessment using benzene polycarboxylic acids[J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36: 1299–1310.
- [71] Schneider M P W, Hilf M, Vogt U F, et al. The benzene polycarboxylic acid (BPCA) pattern of wood pyrolyzed between 200 °C and 1000 °C [J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41: 1082–1088.