

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020050604

刘洁, 杨妍, 韩兰芳, 等. 生物质炭微生物矿化稳定性机制研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(1): 174-184.

LIU Jie, YANG Yan, HAN Lanfang, et al. Research progress on the mechanism of microbial mineralization stability of biochar[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(1): 174-184.

生物质炭微生物矿化稳定性机制研究进展*

刘洁¹ 杨妍¹ 韩兰芳² 孙可^{1**}

(1. 北京师范大学环境学院水环境模拟国家重点实验室, 北京, 100875; 2. 广东工业大学环境生态工程研究院, 广州, 510006)

摘要 生物质炭在碳封存和土壤改良等方面的应用潜力取决于其在土壤中的微生物矿化稳定性. 明确生物质炭在土壤中微生物矿化稳定性是推进生物质炭在土壤固碳、改良等领域应用的关键. 基于生物质炭在土壤中的微生物矿化稳定性研究进展, 本文系统总结了不同类型生物质炭的微生物矿化速率和在土壤中的平均驻留时间, 探讨了不同因素(生物质炭特性、土壤特性和外源不稳定有机质的添加等)对生物质炭微生物矿化稳定性的影响, 阐述了生物分解过程中生物质炭的性质变化及其与土壤微生物/有机质/矿物质的交互作用, 简述了生物质炭中内源矿物质和外源土壤矿物质对其矿化稳定性的影响机理. 最后, 总结现有研究的不足, 并提出今后的研究重点.

关键词 生物质炭, 微生物矿化, 稳定性, 生物分解.

Research progress on the mechanism of microbial mineralization stability of biochar

LIU Jie¹ YANG Yan¹ HAN Lanfang² SUN Ke^{1**}

(1. State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing, 100875, China;
2. Institute of Environmental and Ecological Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

Abstract: The potential of biochar for soil carbon sequestration and soil amendment depends on its microbial mineralization stability in soil. To clarify the microbial mineralization stability of biochar in soil is the key to promote the application of biochar in carbon sequestration and soil improvement. Based on the current research on microbial mineralization stability of biochar, we systematically summarized the decomposition rates and mean residence time of different kinds of biochar in soil. The effect of various factors (biochar characteristics, soil properties and the addition of exogenous labile organic matter, etc.) on microbial mineralization stability of biochar was discussed. Also, the variation of biochar properties and the interactions among soil microorganisms/organic matter/minerals in the process of biological decomposition were expounded and the mechanism of the influence of endogenous biochar minerals and exogenous soil minerals on the mineralization stability was briefly described. Finally, the deficiencies of the current research were summarized and the key points for future research were proposed.

Keywords: biochar, microbial mineralization, stability, biological decomposition.

2020 年 5 月 6 日收稿 (Received: May 6, 2020).

* 国家自然科学基金创新研究群体项目 (51721093) 和北京市自然科学基金 (JQ19033) 资助.

Supported by the Innovative Research Group of the National Natural Science Foundation of China (51721093) and Beijing Natural Science Foundation (JQ19033).

* * 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 010-58807493, E-mail: sunke@bnu.edu.cn

生物质炭的定义是康奈尔大学的 Lehmann 教授在其所著的《Biochar for Environmental Management: Science and Technology》一书中提出的,将生物质炭特指为生物质在缺氧或有限氧气供应条件下,在相对较低温度下(<700 ℃)热解得到的富碳产物,而且以施入土壤进行土壤管理为主要用途,旨在改良土壤、提升地力、实现碳封存^[1].2013 年,国际生物质炭协会(IBI)再次完善了生物质炭的概念和内涵,指出生物质炭是生物质在缺氧条件下通过热化学转化得到的固态产物,它可以单独或者作为添加剂使用,能够改良土壤、提高资源利用效率、改善或避免特定的环境污染,以及作为温室气体减排的有效手段.这一概念更侧重于在用途上区分生物质炭与其他炭化产物,进一步突出其在农业、环境领域中的作用.在中国,陈温福院士在其提出的“秸秆炭化还田”理论中指出,生物质炭是来源于秸秆等植物源农林业生物质废弃物,在缺氧或有限氧气供应和相对较低温度下(450—700 ℃)热解得到的,以返还农田提升耕地质量、实现碳封存为主要应用方向的富碳固体产物^[2-4].

生物质炭在碳封存和土壤改良方面的应用潜力主要取决于生物质炭的稳定性^[5],即生物质炭抵抗长时间的分解过程的能力,包括物理、化学和生物分解.生物质炭具有高度稳定性,通常被认为是一种化学及生物“惰性”物质^[6],在土壤中的平均驻留时间可达几百年至几千年^[7-10].这与生物质炭本身的性质有关,比如炭化程度高、具有紧密堆积的芳环结构,这种化学稳定机制能有效固定碳素^[11].另外,新的稳定性学说认为生物质炭中所含的碳水化合物等有机大分子物质容易与土壤中矿物形成有机-无机复合体,这种复合体会降低生物质炭在土壤微生物存在下的降解,可提高生物质炭的稳定性,对生物质炭的长期固碳具有重要的环境意义^[12-13],即生物质炭的稳定有机碳由生物质炭本身的矿物以及土壤矿物的稳定有机碳和生物质炭的芳香有机碳组成^[14].生物质炭的稳定性包括非生物稳定性和生物稳定性,有研究表明化学稳定性起着重要的作用^[15].虽然非生物过程也能使生物质炭分解,但土壤微生物是生物质炭分解的主要媒介,所以评估生物质炭在土壤中的微生物矿化稳定性更为重要.

因此,本文综述了国内外关于生物质炭的微生物矿化稳定性的研究,根据当前的研究现状,提出生物质炭微生物矿化稳定性的知识空缺及未来发展趋势.

1 生物质炭的微生物矿化稳定性 (Microbial mineralization stability of biochar)

生物质炭的微生物矿化稳定性指的是生物质炭抵抗土壤中微生物分解的能力,这种抵抗分解的能力既与生物质炭本身的性质有关,也与土壤的特性有关.一般,土壤中添加生物质炭后,会以生物质炭 CO₂ 释放量及释放速率作为判断生物质炭微生物矿化稳定性的重要指标.释放的 CO₂ 基本被认为是生物质炭的不稳定组分矿化所产生的.但 Zhu 等^[16]发现,生物质炭中稳定的芳香碳结构能够被微生物分解.也有研究发现测得的 CO₂ 主要来源于稳定的多环芳香族化合物,而不是任何微小的不稳定成分,比如非芳香碳和环数小于 7 的芳香碳^[17].生物质炭有不同的组分(不稳定的组分和稳定的组分),它们的稳定性不同,生物质炭的稳定部分含量是确定生物质炭生产条件时需要考虑的关键参数之一.然而,不稳定部分也很重要,因为生物质炭的不稳定部分在土壤中有可能影响微生物活动,从而影响整个土壤的功能.不稳定的部分,是微生物群落的主要能量来源,并能够增强土壤微生物的活性^[18-19],具有相当大的研究意义.因此,需要对生物质炭不稳定组分进行考察.例如, Bruun 等^[20]研究麦秆生物质炭施入土壤中,经过 115 d 的培养,生物质炭中的碳有 12% 以 CO₂ 的形式排放.平均有 90% 的总生物质炭的碳损失发生在实验的前 20 d,这强调了在评估特定生物质炭的固碳潜力时需要了解生物质炭中的不稳定部分.对于生物质炭中不稳定碳库与稳定碳库的量化,可采用双指数模型进行拟合,见式(1),该模型考虑到了生物质炭降解的异质性^[11].

$$C_t = C_L e^{-k_L t} + C_R e^{-k_R t} \quad (1)$$

式中, C_t 为生物质炭累积碳矿化量, t 为培养时间(d), C_L 和 C_R 分别为生物质炭不稳定碳和稳定碳比例(%), k_L 和 k_R 分别为生物质炭不稳定碳和稳定碳矿化率. $C_L + C_R = 100\%$.

与热解原料的碳元素微生物矿化率值相比,其对应的生物质炭的碳矿化率值较低.例如,在 60 d 的培养中,原料(鸡粪、污泥、桉木锯末和滤饼)及其所对应的生物质炭的碳损失分别为 2.4%—32% 和 0.8%—9.4%^[21].核磁共振(NMR)和近边 X 射线吸收精细结构光谱(NEXAFS)对生物炭的表征结果证明生物质炭的芳香结构和杂环芳香结构中碳和氮含量的增加,是导致生物质炭相比于其生物质原料碳

和氮矿化率下降的原因^[22].目前,很多文献报道了在实验室进行模拟研究阶段得出的生物质炭微生物矿化稳定性的实验结果,也有部分文献叙述了生物质炭用于田间实验的稳定性效果.在 1908 年, Potter^[23]首次证实了生物质炭的微生物氧化,文献指出,在 20—40 ℃ 的温度下,经过 20 d 的培养,部分木炭会流失.有研究评估了生物质炭矿化指标(CO₂释放量),计算出非生物培养的生物质炭碳释放量为微生物培养的 50%—90%^[24],证实了生物质炭的非生物稳定性更为重要.但是, Santos 等^[25]的实验表明像生物质炭这类的火成有机质在土壤中的矿化主要是生物介导的.目前,关于生物质炭在土壤中的微生物矿化稳定性的研究大量涌现出来.一般,研究者们会采用同位素标记法对土壤中生物质炭的稳定性进行研究,以便区分土壤中的碳元素和生物质炭中的碳元素,从而得出生物质炭在土壤中的分解率,为预测生物质炭在土壤中的平均驻留时间和半衰期奠定基础.有很多学者致力于用¹³C 和¹⁴C 同位素标记法进行生物质炭在土壤中稳定性的研究工作见表 1.

表 1 利用¹³C 和¹⁴C 同位素标记法的生物质炭在土壤中的微生物矿化稳定性研究

Table 1 Studies on microbial mineralization stability of biochar in soil using ¹³ C and ¹⁴ C isotope labeling methods					
原料 Feedstock	热处理温度 Heat treatment temperature/ ℃	实验时间 Experiment time	分解率 Decomposition rate/%	平均驻留时间 Mean residence time/a	参考文献 References
桉木	450、550	120 d *	0.4—1.1	—	[26]
水稻秸秆	250、350	112 d *	2.1—2.8	—	[27]
小麦秸秆、桉木	450	74 d *	0.2—0.3	—	[28]
玉米、黑麦草	350、800	60 d *	0.3—0.8	—	[29]
小麦秸秆	400	115 d *	3—12	—	[20]
芒草	350、700	87 d *	0.1—0.8	—	[30]
黑麦草	400	8.5 a *	0.7×10 ⁻³	4000	[31]
黑麦草	400	1181 d *	1.4×10 ⁻³	2000	[32]
松木	450	158 d **	0.3—0.5	40	[33]
桉木和树叶、造纸厂污泥、 家禽垃圾、牛粪	400、550	5 a *	0.5—8.9	90—1600	[34]
柳叶桉	450、550	2 a *	0.4—10.6	25—451	[35]
松木	350	48 d *	3.2	56	[36]
番茄、蓝桉	550	120 d *	0.3—1.4	22—67	[5]
松木	450	180 d *	0.4	389—605	[25]

注：* 实验室培养实验 Incubation experiment. ** 田间实验 Field experiment.

从表 1 可以看出,生物质炭的分解极其缓慢,这也得到了 X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线近边吸收光谱(XANES)这两种表征方法证实,并推断出在千年的时间尺度上,生物质炭的稳定性似乎保持不变^[37].不同实验时间得出来的生物质炭在土壤中的平均驻留时间有明显差异.因此,需要加强纵向的研究,得出并完善因实验时长引起的生物质炭分解率和平均驻留时间变化的科学规律. Major 等^[38]认为 75% 的生物质炭矿化损失发生在第一年,随着时间的推移,生物质炭中不稳定组分含量减少,生物质炭矿化损失量也随之降低.但是, Singh 等^[34]定时监测不同原料制备的生物质炭在 5 年内的微生物矿化稳定性,结果发现,生物质炭矿化率随时间的增加呈现出先减小后增加的变化趋势,这可能是由于较不稳定成分分解成很不稳定的化合物后使得底物可用性增加,或者是微生物群落随着时间的延长向能够使用较不稳定成分的物种转移.此外,生物质炭在土壤中的矿化会随着时间而改变的原因可能与土壤溶解性有机质(DOM)有关.因为, Xu 等^[39]发现 DOM 在微生物降解的过程中随时间发生改变,其芳香度、腐殖化系数和分子量在微生物降解过程中增加. Zimmerman 和 Ouyang^[40]也发现 DOM 会影响生物质原料和火成有机质碳的矿化率.可见,对于生物质炭矿化率随时间的变化关系需要进一步研究,同时需要加紧完善生物质炭微生物矿化稳定性的机制研究.

目前来看,对生物质炭在土壤中的稳定性和持久性的科学认识还很不完整.如果缺少关于土壤中生物质炭或其他高温热解碳产物的初始储量或输入的信息,根据土壤中生物质炭的含量对生物质炭分解的任何估计都可能是有争议的^[41-42].基于短期培养的实验结果进行推断可能很大程度低估了生物质炭

在土壤中的平均驻留时间,因为这些研究主要监测的是生物质炭的不稳定碳组分的矿化^[34,43]。虽然短期研究不能提供生物质炭长期稳定性的直接信息且出现信息不够准确的问题,但仍然需要增加短期动力学的知识来改进长期稳定性的模型^[22]。

2 影响生物质炭微生物矿化稳定性的因素 (Influence factors of microbial mineralization stability of biochar)

影响生物质炭微生物矿化稳定性的因素有很多,Chao 等^[44]运用决策树模型量化了影响生物质炭分解因素的相对贡献,发现生物质炭特性、培养条件和土壤特性分别占生物质炭分解速率变化的 28%、41%和 31%,其中培养时间是影响生物质炭分解速率的最主要因素,土壤特性和生物质炭特性对分解速率有显著的影响。先从生物质炭本身说起,不同热解方法制备的生物质炭在土壤中的稳定性存在明显的差异。通常,水热解生物质炭易于被生物降解,而干热解生物质炭较难降解^[45-46]。例如,Bamminger 等^[47]通过对干热解和水热解玉米秸秆生物质炭进行 57 d 的培养实验后,发现水热解生物质炭呼吸速率最大,矿化率可达 13%—16%,并且¹³C 技术表明水热解生物质炭促进了土壤有机碳的矿化。Lanza 等^[48]进行 2 年的田间实验,发现干热解生物质炭半衰期约为 80 a,而水热解生物质炭的半衰期在 49—61 a 之间。除了制备方法,热解温度对生物质炭的微生物矿化稳定性也有着极强的影响。Zimmerman^[24]发现生物质炭在矿化过程中 CO₂ 释放量随热解温度的升高而降低。Fang 等^[8]做了为期两年生物质炭的矿化实验,发现 450 °C 制备的生物质炭碳的矿化率 (1.2%—1.7%) 显著高于 550 °C 制备的生物质炭 (0.6%—1.0%),说明高温制备出的生物质炭的微生物矿化稳定性更高。多位学者都得出了类似的结论^[17,49-51],这可能是因为随着热解温度的增加生物质炭中稳定的稠环芳香结构增加,而不稳定的非芳香环结构在尺寸和数量上减小^[52]。但是这种规律不适用于所有的生物质炭种类,比如 350 °C 和 600 °C 制备出的橡木生物质炭微生物矿化稳定性在统计学上则无明显差异 ($P>0.05$)^[53]。此外,生物质炭的制备原料也会影响生物质炭的稳定性。Puakayastha 等^[54]比较了玉米秸秆、狼尾草茎、水稻秸秆和小麦秸秆生物质炭样品的理化和光谱特征与其在土壤中长期稳定性的关系,发现玉米秸秆生物质炭具有更强的结构表面官能团,包括芳香 C=C 的拉伸作用,使其具有更高的稳定性,因此在土壤中具有更大的长期碳封存潜力。研究发现以木本植物(苹果树树枝和橡树残体)为原料的生物质炭比以农作物残渣为原料(水稻壳)的生物质炭具有更多的稳定碳组分^[55]。Choudhary 等^[56]比较了 350 °C 热解制备的甘蔗滤饼、农家肥和稻壳生物质炭的稳定性评价指数 R_{50} ,发现 3 种生物质炭 R_{50} 值在 0.5 至 0.7 之间,其中,甘蔗滤饼生物质炭 R_{50} 值为 0.64,并显示出最高的碳封存潜力 (43.68%)。生物质炭中稳定芳香环结构的含量是非常重要的,因为它对生物质炭在环境中的归趋和反应活性起着决定性的作用,而原料类型、热解温度是控制生物质炭芳香性的主要的因素^[52]。同时,生物质炭的粒径大小会对其微生物矿化稳定性产生影响。例如,Sigua 等^[57]研究不同粒径大小的生物质炭在土壤的矿化,结果表明粉尘大小的生物质炭释放的 CO₂ 为 281 mg·kg⁻¹,明显高于大颗粒的生物质炭 (226 mg·kg⁻¹)。除此之外,矿物质也会对生物质炭微生物矿化稳定性有一定的影响,Li 等^[58]将高岭土、方解石、磷酸二氢钙等 3 种矿物以 20% 的比例添加到稻草原料中,热解制备出 3 种矿物质改性生物质炭,发现在好氧培养条件下,3 种生物质炭的微生物矿化率降低了 22.2%—88.7%,在厌氧培养条件下降低了 5%—61%。Zhao 等^[59]将含磷矿物重过磷酸钙与小麦秸秆以 (0.4—0.8):1 的比例混合热解制备出了改性生物质炭并评估其微生物矿化稳定性,发现与未改性生物质炭相比,改性生物质炭 60 d 培养总 CO₂ 排放量降低 67.8%。关于生物质炭内源矿物对其微生物矿化稳定性的研究以及外源矿物添加制备的生物质炭的微生物矿化稳定性的评估都较少,需要对此进行研究。

另外,培养温度、水分条件、土壤质地、土壤有机质也会对生物质炭微生物矿化稳定性有一定的影响。例如,Nguyen 等^[60]发现培养温度从 4 °C 升高到 60 °C,生物质炭碳损失可增加约 10%。Fang 等^[35]研究分别在 20、40、60 °C 下桉木生物质炭在土壤中的矿化率,发现生物质炭的矿化速率随培育温度的升高而升高,生物质炭的平均驻留时间随培养温度的升高而缩短。Nguyen 和 Lehmann^[53]研究饱和、不饱和以及交替饱和和不饱和等 3 种水分条件下,玉米残体生物质炭和橡木生物质炭的微生物矿化,发现在不饱和条件下,在第一年玉米残体生物质炭的碳损失为 16%,矿化速度明显快于其他水分条件下,而橡木生物质炭在交替饱和和不饱和条件下矿化最快 (12%),并且矿化率与水分条件无关。此外,有研究发现生物质

炭在黏质土壤中的矿化率低于砂质土壤^[35,61].Woo 等^[62]研究了不同有机质类型(玉米秸秆、纤维素、葡萄糖、木质素和精氨酸)及其对应的火成有机质在不同类型矿物中(石英、刚玉、针铁矿、高岭石、高岭石与针铁矿混合)的矿化情况.结果表明,炭化处理对生物质矿化作用的影响(4.7%—95%)大于矿物差异(3.7%—70%),并且火成有机质原料类型对矿化的影响程度强于矿物类型.有研究发现低温(200℃)制备的松果生物质炭在沉积土壤中的停留时间比侵蚀性土壤短^[50].Wu 等^[63]发现水稻秸秆生物质炭在水稻土中的累积矿化量随着土壤总有机碳含量的增加而增大,平均滞留时间从随着土壤总有机碳含量的增加而减少.

不稳定有机质的加入会影响生物质炭的微生物矿化稳定性.Gibson 等^[64]的研究发现蔗糖和腐殖酸分别引起火成有机质矿化的正激发和负激发.有证据表明不稳定有机质加入所引起的生物质炭矿化量的改变是多种激发机制共同作用的结果,每种机制的重要性取决于生物质原料和不稳定有机质的类型^[40].植物以及其根系的存在也会影响生物质炭微生物矿化稳定性.Fang 等^[8]发现随着甘蔗残渣投入量的增加,桉木生物质炭的矿化作用增强.Luo 等^[30]为确定黑麦草的添加对两种温度的芒草生物质炭矿化的影响,运用¹³C 稳定同位素技术进行实验,黑麦草的添加分别使 350℃下制备的生物质炭矿化率提高了 33%和 40%,700℃下制备的生物质炭矿化率提高了 137%和 70%.而 Zavalloni 等^[65]使用灌木林地树木制备的生物质炭,发现其在土壤中微生物矿化的培养实验中添加小麦秸秆,小麦秸秆对生物质炭的分解没有激发效应.另外,还有研究表明水稻秸秆生物质炭与玉米作物凋落物混合可使生物质炭矿化率降低 14%,凋落物对生物质炭存在负激发效应^[66].Ventura 等^[67]利用¹³C 稳定同位素技术评估生物质炭在野外条件下的稳定性,以及植物根系对生物质炭稳定性的影响,发现排除根系生长后,分别在砂壤土和粉砂壤土中添加生物质炭 245 d 和 164 d 后,只有 7%和 3%的生物质炭被分解,但是在有根的情况下,这一比例分别增加到 9%和 8%,说明根系对生物质炭分解产生正激发效应.Ventura 等^[68]接着又在意大利北部一个短轮作矮林中进行田间试验,对生物质炭与植物根系的相互作用进行了为期 3 a 的研究,采用双指数模型评估生物质炭平均驻留时间,结果发现生物质炭难降解组分(96%)的平均驻留时间为 24.3 a,在有植物根的情况下,平均驻留时间下降到 12.6 a,证实了先前观察到的根系对生物质炭分解的促进作用.Wu 等^[69]研究发现水稻植株对生物质炭的体积特性和分解速率没有显著影响,但水稻植株强化了生物质炭颗粒的表面氧化,并得出根系分泌物和生物质炭颗粒进入水稻植株可能会降低水稻土中生物质炭的稳定性.但是植物源不稳定碳还可以吸附到生物质炭上,增强氧化生物质炭表面的生物质炭-矿物络合反应,从而稳定生物质炭并提高土壤中的有机碳^[34].可见,生物质炭被施入田间后,其微生物矿化稳定性会与单纯在实验室培养下表现有很大的不同.但是目前针对模拟田间有植物存在情况下生物质炭的微生物矿化稳定性及其机制研究仍然不足.

3 生物质炭的生物分解及与土壤的相互作用 (The biological decomposition of biochar and its interaction with soil)

土壤中微生物对生物质炭的生物分解大致分为两个阶段:快速分解阶段和慢速分解阶段.生物质炭的不稳定或挥发组分在短时间内迅速分解,然后是芳香环结构的缓慢降解.生物质炭的生物分解非常复杂,也受各种因素的影响.在生物质炭矿化短期实验室培养中,土壤中添加生物质炭通常会产生正激发效应,即生物质炭添加后会使得土壤有机碳的矿化率增加^[5,31,35,42,70].添加生物质炭后土壤中 CO₂ 释放量的增加可能是由以下几个过程引起的:(1)某些生物质炭成分的生物消耗;(2)生物质炭中碳(碳酸盐或化学吸附的 CO₂)的非生物释放;(3)生物质炭本身含有的有机物质增强了土壤微生物活性^[71-72].但是,生物质炭对土壤团聚体形成的促进作用及其对土壤有机质的吸附作用,使得生物质炭可能会对土壤有机质的矿化产生负激发效应^[73-74].

生物质炭在土壤中的生物分解属于生物质炭老化的一部分,其主要是微生物主导的.生物质炭在生物分解的过程中,性质发生着变化.例如,Tan 等^[75]对苹果树枝生物质炭进行了 5 年的田间实验,发现生物质炭的比表面积较新鲜生物质炭增加了 23.91%,Dong 等^[76]发现经过 5 年田间老化的谷壳和棉籽壳混合制备出的生物质炭的比表面积增加了 98%—114.3%,场发射扫描电子显微镜(SEM)的结果表明生物质炭在老化过程中形成了新的小孔隙,老化的生物质炭比新鲜的生物质炭表面更光滑,说明不稳定的

物质被淋滤或矿物被溶解. de la Rosa 等^[77]在田间条件下进行实验,对老化的生物质炭进行 SEM 测试,显示生物质炭具有塌陷的结构,并且含有陷在其中的土壤物质和微生物物质.另外,老化后生物质炭表面含氧官能团的数量和氧含量相对于新鲜生物质炭有所增加,影响了生物质炭的吸附能力^[76].NMR 分析表明,老化后生物质炭中芳烃含量降低,而烷基的含量有所增加,基于老化后生物质炭组成结构的变化,de la Rosa 等^[77]认为,生物质炭的老化可能会增加生物质炭、土壤有机质、土壤矿物质、养分和污染物之间的相互作用.Singh 等^[78]的 XPS 数据表明,随着老化时间的延长,生物质炭样品中羧基的比例增加,生物质炭表面大量羧基的形成需要更长的时间(多于两年).Rechberger 等^[79]的实验发现,生物质炭表面粗糙度随分解时间的增加而增加,含氢、含氧官能团,特别是羧基的红外谱带总体增加,在酸性更强的土壤中,这些老化过程被加速.NMR 分析体现了生物质炭微生物分解过程中的碳结构变化,随着烷基氧/烷基碳的减少,羧基/羰基碳含量增加^[36].而核磁共振(NMR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和裂解气相色谱质谱联用(Py-GC/MS)显示老化的生物质炭和新鲜的生物质炭在化学结构上没有发现差异^[76].同时,老化还可以增加生物质炭碳骨架密度,降低了生物质炭孔隙因堵塞产生的碎片的水自吸率,然而,生物质炭孔隙度和储存的水的体积保持不变^[80].随着老化时间的增加,生物质炭表面变得更加亲水,从而与土壤溶液有更多的相互作用^[54],使土壤溶解性有机碳的浸出增加^[38].老化生物质炭亲水的原因可能是在水分存在条件下,疏水性的脂肪族官能团从生物质炭表面剥落,最终增加了生物质炭对水的亲和力^[81],另一方面,老化使得生物质炭表面极性官能团(例如羧基)增加,亲水性增强.Heitkötter 和 Marschner^[82]对松芯片和玉米渣制备的生物质炭在实验室培养 100 d,结果表明玉米渣生物质炭的阳离子交换能力在培养过程中有显著提高,而松芯片生物质炭的阳离子交换能力仅有轻微提高.生物质炭老化产生的羧基会增加生物质炭的阳离子交换能力,因为羧基会在土壤中与阳离子形成羧酸盐,同时释放出氢离子^[83].

生物质炭会影响土壤微生物.生物质炭具有丰富的多孔结构,可以为土壤微生物提供良好的栖息地,并且微生物反过来也会影响生物质炭的稳定性^[71,84].高温下(800 ℃)制备的生物质炭施用在土壤后,会使土壤-生物质炭混合物的真菌和细菌群落组成发生很大变化,这些变化与生物质炭的 pH 值和 O/C 有相关性($P < 0.005$),进而说明这些变化与热解温度有关^[85].Dai 等^[86]发现与 700 ℃制备的生物质炭相比,300 ℃制备的生物质炭添加到土壤中,测得土壤具有更高的微生物活性和更多有差异的菌群.不同热解温度的生物质炭引起土壤的细菌群落组成有很大的差异,16S rRNA 基因测序显示,放线菌是生物质炭添加到土壤后土壤的优势菌群,而与生物质炭的热解温度和土壤类型无关.Zhang 等^[87]通过对 49 项已发表的研究进行荟萃分析,发现添加生物质炭显著提高了土壤真菌与细菌的比例、革兰氏阳性菌与革兰氏阴性菌的比例、微生物生物量和活性.另外,有研究表明生物质炭可以通过改变土壤的理化性质等间接方式来影响微生物群落的结构^[88].但是,Lanza 等^[89]发现,土壤中添加干热解和水热解玉米秸秆生物质炭均能使微生物类群数量减少,对微生物群落结构没有明显的改变.因此,生物质炭对土壤微生物群落的具体影响还需进一步研究.

其次,生物质炭分解还会影响土壤团聚体以及土壤中的有机质和矿物结合^[90].Pituello 等^[91]进行了为期 2 年在砂质壤土和黏土中添加作物残体和生物质炭并评价土壤团聚体稳定性动力学研究,结果发现,在砂质壤土中,添加生物质炭增加的土壤比表面积促进了土壤有机碳的团聚;在黏土土壤中,较大的生物质炭添加量导致黏土团聚体孔隙结构发生了变化,形成更多的微孔隙(5—30 μm)和超微孔隙(0.1—5 μm),说明生物质炭促进了土壤团聚体的稳定性.这种促进土壤团聚体的稳定性可能是由于生物质炭的负电荷特性^[92].与鸡粪生物质炭相比,玉米秸秆生物质炭,特别是低温(350 ℃)制备的玉米秸秆生物质炭更适合于提高土壤的团聚性和结构稳定性^[93].

Kumar 等^[92]进行 180 d 的盆栽实验后将谷皮和牛粪生物质炭取出,利用能谱分析(SEM-EDX)结合电子探针(EPMA)技术观测到生物质炭表面和孔隙中已形成有机-无机微团聚体.Nguyen 等^[94]运用 XPS 技术在生物质炭输入土壤几年后表面发现铝、硅、多糖和少量铁的存在.Sorrenti 等^[80]也发现生物质炭在土壤中分解后,老化颗粒表面(0.5 nm)O、Si、N、Na、Al、Ca、Mn、Fe 元素含量增加,C、K 元素含量降低,证实了生物质炭与土壤无机、有机相的相互作用.El-Naggar 等^[95]利用 SEM-EDX 发现土壤与生物质炭之间的相互作用可能是由表面含氧官能团($\text{O}-\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$)引起的.有研究表明接近 30%的生物质

炭被物理包裹在颗粒态有机质中,生物质炭可能作为一种结合剂在受保护的土壤有机质分解过程中被选择性富集^[73].老化生物质炭会保护土壤有机质,但不如新鲜生物质炭有效^[96].还有研究表明,生物质炭可以通过增加大团聚体中碳的含量来增强土壤中有机质的物理保护作用,从而为土壤团聚体和碳汇的形成提供了一种新的机制^[97].施用生物质炭的土壤经田间老化处理后,生物质炭颗粒的 SEM 图像显示生物质炭中有微生物的定植和较多的有机质层.可见,微生物的产生和土壤有机质的吸收都可能是促进生物质炭分解的过程^[98].Vasilyeva 等^[99]对经过 55 a 修耕管理的休耕地和草地的火成有机质进行分析后,发现火成有机质含量没有减少,化学结构也没有变化,并指出火成有机质-矿物相互作用是重要的稳定过程.有研究表明,生物质炭和矿物质在较短时间就能够发生相互作用^[100-102].Brodowski 等^[12]通过 SEM-EDX 发现生物质炭结构边缘的氧化官能团容易与矿物发生相互作用并观察到吸附在矿物相上的各种生物质炭的形态.Yang 等^[103]将生物质炭与矿物质高岭石混合培养 3 个月,利用 X 射线衍射(XRD)、SEM-EDX 和 XPS 发现生物质炭表面与矿物质结合形成新物质,生物质炭内部孔隙和通道被细小的矿物颗粒堵塞,生物质炭与矿物界面形成有机金属配合物.Hilscher 和 Knicker^[104]利用¹³C 和¹⁵N 富集的 350 °C 烧焦的黑麦草火成有机质进行为期 28 个月的微宇宙实验,发现较多的火成有机质与土壤颗粒态有机质结合,并且火成有机质与矿物相能够快速结合.一般来说,老化生物质炭的表面特征及其与土壤成分的相互作用会随着土壤类型的不同而发生变化^[105-106].以上所叙述了生物质炭生物分解过程中发生的变化、生物质炭对土壤微生物的影响、生物质炭与土壤有机质和矿物质的结合,目前需要将这些影响与生物质炭的稳定性联系起来进行研究,并且这是一个重要的知识缺口.

土壤中矿物处于不断风化中,矿物的分解会产生纳米颗粒,纳米颗粒与有机质结合后有助于稳定碳,纳米颗粒也可以附着在微生物的细胞壁上,从而保护微生物^[107].由于在 600 °C 以下生产的生物质炭是在土壤中缓慢降解的非均相矿物和有机相组成的半导体,因此它们可能具有许多与合成纳米颗粒类似的特性^[107].生物质炭可以作为电极材料,进行微生物电合成过程,即微生物利用电能将 CO₂还原为有机物^[108],从而实现固碳.同时,无论是生物质炭的内源矿物质还是土壤中含有的矿物质,均具有半导体特性,并且有独特的光化学性质,它们会受到可见光光照的影响产生电子使微生物生长或产电^[109],因此矿物质会促进微生物电合成过程.生物质炭颗粒在土壤中放置 4 个月后,在其表面检测到生物膜,生物膜优先在矿物相上形成,如果了解生物质炭中矿物相与生物质炭表面和孔隙中特定微生物的丰度之间的相互作用,还需要进行更多的研究^[107].de la Rosa 等^[110]首次证实,真菌尖孢镰刀菌不仅定居在火成有机质的孔隙,而且还参与了其芳香结构的分解.火成有机质不仅能促进土壤有机质的微生物分解,而且还会受到微生物的攻击和分解,并发现在火成有机质中检测到的生物膜在其分解过程中起着至关重要的作用^[110].此外,生物质炭在老化过程中,自由基浓度可能会增加,这方面的论证还比较缺乏,有待于研究.

4 展望 (Expectation)

(1) 需要对生物质炭在土壤中微生物矿化稳定性评价指标的变化原因进行研究.目前,大部分研究只是量化了评价指标(矿化率等),并没有对不同数据变化的原因进行研究,特别是 CO₂的释放来源于生物质炭的哪些组分,矿化率变化趋势的具体原因,因此需要探索这些变化背后的机制.另外,需要系统地进行生物质炭微生物矿化稳定性的短、中、长期实验,针对不同时间的实验,填补生物质炭不同时段矿化规律及机制的研究.

(2) 加强生物质炭微生物矿化稳定性的田间实验研究.施入土壤的生物质炭的微生物矿化稳定性必然会受到土壤中植物的影响,需要进一步研究在土壤-植物系统对生物质炭的微生物激发机制.

(3) 开展生物质炭的生物分解机制的研究.明确生物质炭对土壤微生物群落结构的影响,反之,研究微生物对生物质炭的老化有什么影响,并探讨这些间接影响与生物质炭微生物矿化稳定性的关系;探究生物质炭老化后表面产生的生物膜对土壤微生物群落的影响;深入研究生物质炭在生物分解过程中物理化学性质的变化机制.

(4) 定量研究生物质炭内源矿物质和土壤矿物质对生物质炭的物理化学保护作用,并且还尚不清楚生物质炭的哪些性质可能通过物理和物理化学保护等机制影响生物质炭在土壤中的微生物矿化稳

定性。

(5) 继续加强矿物如何影响生物质炭的微生物矿化稳定性的研究,特别是矿物可以作为半导体介导的电微生物固碳光电驱动机制来揭示生物质炭的微生物矿化,为理解添加生物质炭后稻田微生物固碳机理提供新的视角。

参考文献 (References)

- [1] LEHMANN J, JOSEPH S. Biochar for environmental management: Science and technology[M]. London: Earthscan, 2009.
- [2] 陈温福, 张伟明, 孟军. 农用生物炭研究进展与前景[J]. 中国农业科学, 2013, 46(16):3324-3333.
CHEN W F, ZHANG W M, MENG J. Advances and prospects in research of biochar utilization in agriculture[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2013, 46(16):3324-3333(in Chinese).
- [3] 徐振涛, 梁鹏, 吴胜春, 等. 不同生物质炭对土壤中有效态汞的影响及其吸附特征分析[J]. 环境化学, 2019, 38(4):124-133.
XU Z T, LIANG P, WU S C, et al. [J]. Effects of different biochar on the available mercury in soil and characterization of Hg adsorption [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(4):124-133(in Chinese).
- [4] 陈灿, 潘亚男, 王欣, 等. 凤眼莲生物炭对稻田土壤肥力的影响[J]. 环境化学, 2017, 36(4):907-914.
CHEN C, PAN Y N, WANG X, et al. Influence of water hyacinth biochar on retention of nutrition in paddy soils[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(4):907-914(in Chinese).
- [5] MURRAY J, KEITH A, SINGH B. The stability of low- and high-ash biochars in acidic soils of contrasting mineralogy[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2015, 89:217-225.
- [6] 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.
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 (in Chinese).
- [7] CALVELO PEREIRA R, CAMPS ARBESTRAIN M, KAAL J, et al. Detailed carbon chemistry in charcoals from pre-european matorral gardens of new Zealand as a tool for understanding biochar stability in soils[J]. European Journal of Soil Science, 2014, 65(1):83-95.
- [8] FANG Y, SINGH B P, NAZARIES L, et al. Interactive carbon priming, microbial response and biochar persistence in a vertisol with varied inputs of biochar and labile organic matter[J]. European Journal of Soil Science, 2019, 70:960-974.
- [9] 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(3):430-440.
- [10] ALLER M F. Biochar properties: Transport, fate, and impact[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2016, 46(14/15):1183-1296.
- [11] 周丹丹, 吴文卫, 吴敏. 生物质炭的稳定性及其评价方法[J]. 重庆大学学报, 2015, 38(3):116-122.
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(in Chinese).
- [12] 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[J]. Geoderma, 2005, 128(1/2):116-129.
- [13] 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.
- [14] HAN L, SUN K, YANG Y, et al. Biochar's stability and effect on the content, composition and turnover of soil organic carbon[J]. Geoderma, 2020, 364:114184. DOI: 10.1016/j.geoderma.2020.114184.
- [15] CHENG C, LEHMANN J, THIES J E, et al. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes[J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(11):1477-1488.
- [16] ZHU X, MAO L, CHEN B. Driving forces linking microbial community structure and functions to enhanced carbon stability in biochar-amended soil[J]. Environment International, 2019, 133:105211. DOI: 10.1016/j.envint.2019.105211.
- [17] ZIMMERMANN M, BIRD M I, WURSTER C, et al. Rapid degradation of pyrogenic carbon[J]. Global Change Biology, 2012, 18(11):3306-3316.
- [18] LIAN F, XING B. Black carbon (biochar) in water/soil environments: Molecular structure, sorption, stability, and potential risk[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(23):13517-13532.
- [19] MASK O, BROWNSORT P, CROSS A, et al. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar[J]. Fuel, 2013, 103:151-155.
- [20] BRUUN E W, HAUGGAARD-NIELSEN H, IBRAHIM N, et al. Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(3):1182-1189.
- [21] GRUTZMACHER P, PUGA A P, BIBAR M P S, et al. Carbon stability and mitigation of fertilizer induced N₂O emissions in soil amended with biochar[J]. Science of the Total Environment, 2018, 625:1459-1466.
- [22] CHEN C, CHENG C, HUANG Y, et al. Converting leguminous green manure into biochar: changes in chemical composition and C and N mineralization[J]. Geoderma, 2014, 232/234:581-588.
- [23] POTTER M C. Bacteria as agents in the oxidation of amorphous carbon[J]. Proceedings of the Royal Society of London Series B, 1908, 539(80):239-259.
- [24] ZIMMERMAN A R. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar) [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4):1295-1301.

- [25] SANTOS F, TORN M S, BIRD J A. Biological degradation of pyrogenic organic matter in temperate forest soils[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2012, 51:115-124.
- [26] 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.
- [27] YIN Y, HE X, GAO R, et al. Effects of rice straw and its biochar addition on soil labile carbon and soil organic carbon[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2014, 13(3):491-498.
- [28] FARRELL M, KUHN T K, MACDONALD L M, et al. Microbial utilisation of biochar-derived carbon[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 465:288-297.
- [29] HAMER U, MARSCHNER B, BRODOWSKI S, et al. Interactive priming of black carbon and glucose mineralisation[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(7):823-830.
- [30] LUO Y, DURENKAMP M, De NOBILI M, et al. Short term soil priming effects and the mineralisation of biochar following its incorporation to soils of different pH[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43(11):2304-2314.
- [31] KUZYAKOV Y, BOGOMOLOVA I, GLASER B. Biochar stability in soil: Decomposition during eight years and transformation as assessed by compound-specific ^{14}C analysis[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2014, 70:229-236.
- [32] KUZYAKOV Y, SOBBOTINA I, CHEN H, et al. Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by ^{14}C labeling[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41(2):210-219.
- [33] MARESTRINI B, HERRMANN A M, NANNIPIERI P, et al. Ryegrass-derived pyrogenic organic matter changes organic carbon and nitrogen mineralization in a temperate forest soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2014, 69:291-301.
- [34] 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.
- [35] FANG Y, SINGH B, SINGH B P. Effect of temperature on biochar priming effects and its stability in soils[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2015, 80:136-145.
- [36] HILSCHER A, HEISTER K, SIEWERT C, et al. Mineralisation and structural changes during the initial phase of microbial degradation of pyrogenic plant residues in soil[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(3):332-342.
- [37] LIANG B, LEHMANN J, SOLOMON D, et al. Stability of biomass-derived black carbon in soils[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(24):6069-6078.
- [38] 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.
- [39] XU H, GUAN D, ZOU L, et al. Contrasting effects of photochemical and microbial degradation on $\text{Cu}(\text{II})$ binding with fluorescent DOM from different origins[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 239:205-214.
- [40] ZIMMERMAN A R, OUYANG L. Priming of pyrogenic C (biochar) mineralization by dissolved organic matter and vice versa[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2019, 130:105-112.
- [41] PURAKAYASTHA T J, DAS K C, GASKIN J, et al. Effect of pyrolysis temperatures on stability and priming effects of C3 and C4 biochars applied to two different soils[J]. *Soil and Tillage Research*, 2016, 155:107-115.
- [42] WANG J, XIONG Z, KUZYAKOV Y. Biochar stability in soil: Meta-analysis of decomposition and priming effects[J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2016, 8(3):512-523.
- [43] LENG L, XU X, WEI L, et al. Biochar stability assessment by incubation and modelling: Methods, drawbacks and recommendations[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 664:11-23.
- [44] CHAO L, ZHANG W D, WANG S L. Understanding the dominant controls on biochar decomposition using boosted regression trees[J]. *European Journal of Soil Science*, 2018, 69(3):512-520.
- [45] BAI M, WILSKE B, BUEGGER F, et al. Degradation kinetics of biochar from pyrolysis and hydrothermal carbonization in temperate soils[J]. *Plant and Soil*, 2013, 372(1/2):375-387.
- [46] MARCO G, CORA V, MIRIAM H, et al. Stability of pyrochar and hydrochar in agricultural soil - a new field incubation method[J]. *Geoderma*, 2016, 284:85-92.
- [47] BAMMINGER C, MARSCHNER B, JUSCHKE E. An incubation study on the stability and biological effects of pyrogenic and hydrothermal biochar in two soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 2014, 65(1):72-82.
- [48] LANZA G, STANG A, KERN J, et al. Degradability of raw and post-processed chars in a two-year field experiment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628/629:1600-1608.
- [49] FEOLA CONZ R, ABBRUZZINI T F, DE ANDRADE C A, et al. Effect of pyrolysis temperature and feedstock type on agricultural properties and stability of biochars[J]. *Agricultural Sciences*, 2017, 8(9):914-933.
- [50] ABNEY R B, JIN L, BERHE A A. Soil properties and combustion temperature: Controls on the decomposition rate of pyrogenic organic matter[J]. *Catena*, 2019, 182:104127. DOI: 10.1016/j.catena.2019.104127.
- [51] WHITMAN T, HANLEY K, ENDERS A, et al. Predicting pyrogenic organic matter mineralization from its initial properties and implications for carbon management[J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 64:76-83.
- [52] LENG L, HUANG H. An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 270:627-642.
- [53] NGUYEN B T, LEHMANN J. Black carbon decomposition under varying water regimes[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(8):846-853.
- [54] PURAKAYASTHA T J, KUMARI S, PATHAK H. Characterisation, stability, and microbial effects of four biochars produced from crop residues[J]. *Geoderma*, 2015, 239/240:293-303.
- [55] JINDO K, SONOKI T. Comparative assessment of biochar stability using multiple indicators[J]. *Agronomy*, 2019, 9(5):254. DOI: 10.

3390/agronomy9050254.

- [56] CHOUNHARY T K, KHAN K S, HUSSAIN Q, et al. Feedstock-induced changes in composition and stability of biochar derived from different agricultural wastes[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2019, 12(19):617. DOI: 10.1007/s12517-019-4735-z.
- [57] SIGUA G C, NOVAK J M, WATTS D W, et al. Carbon mineralization in two ultisols amended with different sources and particle sizes of pyrolyzedbiochar[J]. *Chemosphere*, 2014, 103:313-321.
- [58] LI F, CAO X, ZHAO L, et al. Effects of mineral additives on biochar formation: Carbon retention, stability, and properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014,48(19):11211-11217.
- [59] ZHAO L, CAO X, ZHENG W, et al. Phosphorus-assisted biomass thermal conversion: Reducing carbon loss and improving biochar stability[J]. *PLoS One*, 2014, 9(12):e115373. DOI: 10.1371/journal.pone.0115373.
- [60] 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.
- [61] BRUUN S, CLAUSON-KAAS S, BOBULSKA L, et al. Carbon dioxide emissions from biochar in soil: Role of clay, microorganisms and carbonates[J]. *European Journal of Soil Science*, 2014,65(1):52-59.
- [62] WOO S H, ENDERS A, LEHMANN J. Microbial mineralization of pyrogenic organic matter in different mineral systems[J]. *Organic Geochemistry*, 2016,98:18-26.
- [63] WU M, HAN X, ZHONG T, et al. Soil organic carbon content affects the stability of biochar in paddy soil[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2016, 223:59-66.
- [64] GIBSON C, HATTON P, BIRD J, et al. Interacting controls of pyrolysis temperature and plant taxa on the degradability of PyOM in fire-prone northern temperate forest soil[J]. *Soil Systems*, 2018,2(3):48. DOI: 10.3390/soilsystems2030048.
- [65] ZAVALLONI C, ALBERTI G, BIASIOL S, et al. Microbial mineralization of biochar and wheat straw mixture in soil: A short-term study [J]. *Applied Soil Ecology*, 2011, 50:45-51.
- [66] CUI J, GE T, KUZYAKOV Y, et al. Interactions between biochar and litter priming: A three-source ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ partitioning study[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2017,104:49-58.
- [67] VENTURA M, ALBERTI G, VIGER M, et al. Biochar mineralization and priming effect on SOM decomposition in two European short rotation coppices[J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2015, 7(5):1150-1160.
- [68] 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.
- [69] WU M, FENG Q, SUN X, et al. Rice (*Oryza sativa* L) plantation affects the stability of biochar in paddy soil[J]. *Scientific Reports*, 2015,5(1):10001. DOI: 10.1038/srep10001.
- [70] GURWICK N P, MOORE L A, KELLY C, et al. A systematic review of biochar research, with a focus on its stability in situ and its promise as a climate mitigation strategy[J]. *PLoS One*, 2013, 8(9):e75932. DOI: 10.1371/journal.pone.0075932.
- [71] AMELOOT N, GRABER E R, VERHEIJEN F G A, et al. Interactions between biochar stability and soil organisms: Review and research needs[J]. *European Journal of Soil Science*, 2013, 64(4):379-390.
- [72] WARDLE D A, NILSSON M C, ZACKRISSON O. Fire-derived charcoal causes loss of forest humus[J]. *Science*, 2008, 320(5876):629-629.
- [73] BRODOWSKI S, JOHN B, FLESSA H, et al. Aggregate-occluded black carbon in soil[J]. *European Journal of Soil Science*, 2006, 57(4):539-546.
- [74] SINGH N, ABIVEN S, MAESTRINI B, et al. Transformation and stabilization of pyrogenic organic matter in a temperate forest field experiment[J]. *Global Change Biology*, 2014, 20(5):1629-1642.
- [75] TAN L, SUN C, WANG Y, et al. Changes in biochar properties in typical loess soil under a 5-year field experiment[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020,20(1):340-351.
- [76] DONG X, LI G, LIN Q, et al. Quantity and quality changes of biochar aged for 5 years in soil under field conditions[J]. *Catena*, 2017, 159:136-143.
- [77] DELA ROSA J M, ROSADO M, PANEQUE M, et al. Effects of aging under field conditions on biochar structure and composition: Implications for biochar stability in soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 613/614:969-976.
- [78] SINGH B, FANG Y, COWIE B C C, et al. NEXAFS and XPS characterisation of carbon functional groups of fresh and aged biochars[J]. *Organic Geochemistry*, 2014,77:1-10.
- [79] RECHBERGER M V, KLOSS S, RENNHOFFER H, et al. Changes in biochar physical and chemical properties: Accelerated biochar aging in an acidic soil[J]. *Carbon*, 2017, 115:209-219.
- [80] SORRENTI G, MASIELLO C A, DUGAN B, et al. Biocharphysico-chemical properties as affected by environmental exposure[J]. *Science of the Total Environment*, 2016,563/564:237-246.
- [81] DAS O, SARMAH A K. The love-hate relationship of pyrolysis biochar and water: A perspective[J]. *Science of the Total Environment*, 2015,512/513:682-685.
- [82] HEITKOTTER J, MARSCHNER B. Interactive effects of biochar ageing in soils related to feedstock, pyrolysis temperature, and historic charcoal production[J]. *Geoderma*, 2015,245/246:56-64.
- [83] LI H, LU X, XU Y, et al. How close is artificial biochar aging to natural biochar aging in fields? A meta-analysis[J]. *Geoderma*, 2019, 352:96-103.
- [84] TAN Z, LIN C S K, JI X, et al. Returning biochar to fields: A review[J]. *Applied Soil Ecology*, 2017, 116:1-11.
- [85] BUDAI A, RASSE D P, LAGOMARSINO A, et al. Biochar persistence, priming and microbial responses to pyrolysis temperature series [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2016, 52(6):749-761.

- [86] DAI Z, BARBERAN A, LI Y, et al. Bacterial community composition associated with pyrogenic organic matter (biochar) varies with pyrolysis temperature and colonization environment[J]. *Mosphere*, 2017, 2(2):e00085-17. DOI: 10.1128/mSphere.00085-17.
- [87] ZHANG L, JING Y, XIANG Y, et al. Responses of soil microbial community structure changes and activities to biochar addition: A meta-analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 643:926-935.
- [88] LI M, WANG Y, LIU M, et al. Three-year field observation of biochar-mediated changes in soil organic carbon and microbial activity[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2019, 48(3):717-726.
- [89] LANZA G, REBENSBURG P, KERN J, et al. Impact of chars and readily available carbon on soil microbial respiration and microbial community composition in a dynamic incubation experiment[J]. *Soil and Tillage Research*, 2016, 164:18-24.
- [90] MENG C P, HANIF A H M, WAHID S A, et al. Short-term field decomposition and physico-chemical transformation of jatropha pod biochar in acidic mineral soil[J]. *Open Journal of Soil Science*, 2014, 4(7):226-234.
- [91] PITUELLO C, DAL FERRO N, FRANCIOSO O, et al. Effects of biochar on the dynamics of aggregate stability in clay and sandy loam soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 2018, 69(5):827-842.
- [92] KUMAR A, JOSEPH S, TSECHANSKY L, et al. Biochar aging in contaminated soil promotes Zn immobilization due to changes in biochar surface structural and chemical properties[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 626:953-961.
- [93] SAFFARI N, HAJABBASI M A, SHIRANI H, et al. Biochar type and pyrolysis temperature effects on soil quality indicators and structural stability[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 261:110190. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110190.
- [94] NGUYEN B T, LEHMANN J, KINYANGI J, et al. Long-term black carbon dynamics in cultivated soil[J]. *Biogeochemistry*, 2009, 92(1/2):163-176.
- [95] EL-NAGGAR A, AWAD Y M, TANG X, et al. Biochar influences soil carbon pools and facilitates interactions with soil: A field investigation[J]. *Land Degradation & Development*, 2018, 29(7):2162-2171.
- [96] JIANG X, TAN X, CHENG J, et al. Interactions between aged biochar, fresh low molecular weight carbon and soil organic carbon after 3.5 years soil-biochar incubations[J]. *Geoderma*, 2019, 333:99-107.
- [97] WANG D, FONTE S J, PARIKH S J, et al. Biochar additions can enhance soil structure and the physical stabilization of C in aggregates[J]. *Geoderma*, 2017, 303:110-117.
- [98] MUKHERJEE A, ZIMMERMAN A R, HAMDAN R, et al. Physicochemical changes in pyrogenic organic matter (biochar) after 15 months of field aging[J]. *Solid Earth*, 2014, 5(2):693-704.
- [99] VASILYEVA N A, ABIVEN S, MILANOVSKIY E Y, et al. Pyrogenic carbon quantity and quality unchanged after 55 years of organic matter depletion in a Chernozem[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43(9):1985-1988.
- [100] GLASER B, BALASHOV E, HAUMAIER L, et al. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(7):669-678.
- [101] FERNANDEZ-UGALDE O, GARTZIA-BENGOETXEA N, AROSTEGI J, et al. Storage and stability of biochar-derived carbon and total organic carbon in relation to minerals in an acid forest soil of the Spanish Atlantic area[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 587/588:204-213.
- [102] LIN Y, MUNROE P, JOSEPH S, et al. Nanoscale organo-mineral reactions of biochars in ferrosol: An investigation using microscopy[J]. *Plant and Soil*, 2012, 357(1/2):369-380.
- [103] YANG F, ZHAO L, GAO B, et al. The interfacial behavior between biochar and soil minerals and its effect on biochar stability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5):2264-2271.
- [104] HILSCHER A, KNICKER H. Degradation of grass-derived pyrogenic organic material, transport of the residues within a soil column and distribution in soil organic matter fractions during a 28 month microcosm experiment[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(1):42-54.
- [105] KNICKER H. Pyrogenic organic matter in soil: Its origin and occurrence, its chemistry and survival in soil environments[J]. *Quaternary International*, 2011, 243(2):251-263.
- [106] CAO T, CHEN W, YANG T, et al. Surface characterization of aged biochar incubated in different types of soil[J]. *BioResources*, 2017, 12(3):6366-6377.
- [107] JOSEPH S, GRABER E R, CHIA C, et al. Shifting paradigms: development of high-efficiency biochar fertilizers based on nano-structures and soluble components[J]. *Carbon Management*, 2014, 4(3):323-343.
- [108] 朱华伟, 张延平, 李寅. 微生物电合成-电能驱动的 CO₂ 固定[J]. *中国科学:生命科学*, 2016, 46(12):1388-1399.
- ZHU H W, ZHANG Y P, LI Y. Microbial electrosynthesis: CO₂ fixation driven by electricity[J]. *Scientia Sinica Vitae*, 2016, 46(12):1388-1399 (in Chinese).
- [109] 王莹, 刘同旭, 李芳柏. 微生物-矿物间半导体介导电子传递机制研究进展[J]. *地球科学进展*, 2016, 31(4):347-356.
- WANG Y, LIU T X, LI F B. Advances in the semiconductor-mediated electron transfer mechanism at microbe-mineral interface[J]. *Advances in Earth Science*, 2016, 31(4):347-356 (in Chinese).
- [110] DELA ROSA J M, MILLER A Z, KNICKER H. Soil-borne fungi challenge the concept of long-term biochemical recalcitrance of pyrochar[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1):2896. DOI: 10.1038/s41598-018-21257-5.