

侯新蕊,陈慧杰,杨士红,等. 干湿循环老化生物炭及其对农业生产与农田环境的影响研究进展[J]. 江苏农业科学,2023,51(11):11-19.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2023.11002

# 干湿循环老化生物炭及其对农业生产与农田环境的影响研究进展

侯新蕊<sup>1</sup>, 陈慧杰<sup>2</sup>, 杨士红<sup>1</sup>, 江贻伟<sup>1</sup>, 许伊<sup>1</sup>

(1. 河海大学农业科学与工程学院, 江苏南京 210098; 2. 山东省临沂市森林湿地保护中心, 山东临沂 276037)

**摘要:**生物炭在农田固碳、温室气体减排、土壤改良、土壤肥力提高和面源污染治理方面的作用逐渐得到认可,然而其在土壤中并不是一成不变的,会发生老化,而老化作用又导致其理化性质和表面结构发生明显改变。水分是影响生物炭稳定性的重要因素,土壤干湿循环的主要特征是水分的交替变化,因而干湿循环是引起生物炭老化的重要类型,而干湿循环老化生物炭在提高土壤肥力、促进作物生长和改善农田环境效应方面发挥重要作用。综述近年来国内外学者关于干湿循环老化对生物炭性质影响的研究进展,总结干湿循环老化生物炭对农业生产及农田环境效应影响的研究成果,针对现有问题进行分析,进一步提出后续有待研究的问题,旨在为生物炭的推广应用与农业可持续发展提供科技支撑。

**关键词:**生物炭老化;干湿循环;农业生产;土壤肥力;土壤重金属;农田环境效应

**中图分类号:**S181 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2023)12-0011-09

生物炭是将生物质和化石燃料在无氧或氧气含量极低的条件下,通过相对低温热解(一般为400~500℃)的方式得到的一种固态含碳产物<sup>[1]</sup>,具有高度生物化学和热稳定性,多孔结构使其具有较强的吸附能力,可广泛应用于农田固碳减排<sup>[2-3]</sup>、

重金属钝化<sup>[4-5]</sup>、改善土壤肥力<sup>[6-7]</sup>等,受到国内外学者的高度关注。生物炭在添加到田间土壤后会因外部因素如温度、湿度、降水、光照和微生物等的影响,使生物炭理化性质及表面结构发生改变,这便是生物炭的老化,其中土壤干湿循环是引起生物炭老化的重要方式<sup>[8-9]</sup>。由灌溉、降水引起的土壤干湿循环过程在农业生产中普遍存在,尤其在喷灌、滴灌、水稻节水灌溉技术等大面积推广应用条件下,探究干湿循环对生物炭理化性质和结构的影响、生物炭老化后的环境效应变化及老化生物炭对土壤肥力和作物生长的影响,对于改善农田土壤环境和保障粮食安全可以发挥积极作用。因此,本研

收稿日期:2022-08-11

基金项目:国家自然科学基金(编号:51879076);中央高校业务费项目(编号:B210204016、B220203009)。

作者简介:侯新蕊(1999—),女,辽宁凌源人,硕士研究生,主要从事节水灌溉与农田生态效应研究。E-mail:hxr0405@hhu.edu.cn。

通信作者:杨士红,博士,教授,主要从事节水灌溉与农田生态效应研究。E-mail:ysh7731@hhu.edu.cn。

[106] Harms K, Atzorn R, Brash A, et al. Expression of a flax allene oxide synthase cDNA leads to increased endogenous jasmonic acid (JA) levels in transgenic potato plants but not to a corresponding activation of JA-responder genes[J]. *Plant Cell*, 1995, 7(10): 1645-1654.

[107] 张润吉, 黄熙瀛, 向泉桔, 等. 外源茉莉酸甲酯诱导对香菇多糖代谢及关键酶基因表达的影响[J]. *菌物学报*, 2020, 39(12): 2338-2345.

[108] 张悦. 茉莉酸甲酯对甘遂黄酮积累的影响及 *EkFLS* (黄酮醇合成酶) 基因功能验证与表达调控研究[D]. 西安: 西北大学, 2020.

[109] 高文杰. 茉莉酸甲酯诱导下神农香菊萜类物质合成相关基因的挖掘及功能分析[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2019.

[110] Li Y, Lin Y, Jia B, et al. Transcriptome analysis reveals molecular

mechanisms underlying methyl jasmonate-mediated biosynthesis of protopanaxadiol-type saponins in *Panax notoginseng* leaves [J]. *Journal of Plant Biology*, 2022, 65: 29-41.

[111] Liu D Q, Zhao Q, Cui X M, et al. A transcriptome analysis uncovers *Panax notoginseng* resistance to *Fusarium solani* induced by methyl jasmonate [J]. *Genes & Genomics*, 2019, 41(12): 1383-1396.

[112] Hao D C, Chen S L, Osbourn A. Temporal transcriptome changes induced by methyl jasmonate in *Salvia sclarea* [J]. *Gene*, 2015, 558(1): 41-53.

[113] Yi S Y, Song X W, Yu W Y, et al. *De novo* assembly and transcriptome analysis of the *Momordica charantia* seedlings responding to methyl jasmonate using 454 pyrosequencing [J]. *Gene Expression Patterns*, 2021, 40: 119160.

究在综述现有研究成果的基础上,分析干湿循环老化对生物炭理化性质与表面结构的影响,阐明土壤肥力及作物生长对干湿循环老化生物炭的响应,总结干湿循环老化生物炭施用对农田土壤温室气体排放、农业面源污染及重金属钝化等环境效应的影响,并进一步提出后续有待研究的问题,旨在为生物炭的推广应用与农业可持续发展提供科技支撑。

## 1 农田土壤干湿循环

干湿循环是土壤普遍发生的一种自然现象,降水过程、农田灌溉等均会引起农田土壤干湿循环。干湿循环现象的主要特征是土壤含水量的变化,而含水量直接关系到土壤的化学性质和物理性状。近年来,随着全球温度升高,极端气候的出现导致降水和干旱模式不断变化,降水强度和频率的改变导致土壤含水量变化,进而加剧干湿交替现象<sup>[10]</sup>。干湿循环涉及 2 个过程,即干燥过程和复水过程,由

降水过程引发的土壤干湿循环主要通过自然环境中的雨季和旱季对土壤水分进行调控,进而实现土壤水分的蒸发和复水。干湿循环在农业节水技术应用中也普遍存在,如喷灌、滴灌、水稻控制灌溉技术和水稻干湿交替灌溉技术等。干湿交替现象在节水灌溉中可表达为根据作物需水规律,通过调控不同生育期的水分进而控制作物生长发育,实现节水高产目标<sup>[11]</sup>。

土壤干湿循环会引起土壤中氧气含量的频繁变化,这势必会导致土壤结构及理化性质发生改变,如土壤团聚体、有机质和微生物<sup>[12]</sup>,进而对土壤肥力和土壤养分损失产生影响,且土壤相关性状的改变也会影响施入到土壤的生物炭。可见,农田土壤干湿循环是一个复杂的过程(图 1),掌握干湿循环过程作用机理有利于对生物炭老化展开相关研究,对于了解生物炭干湿循环老化过程及老化产物性质的变化有一定研究意义。

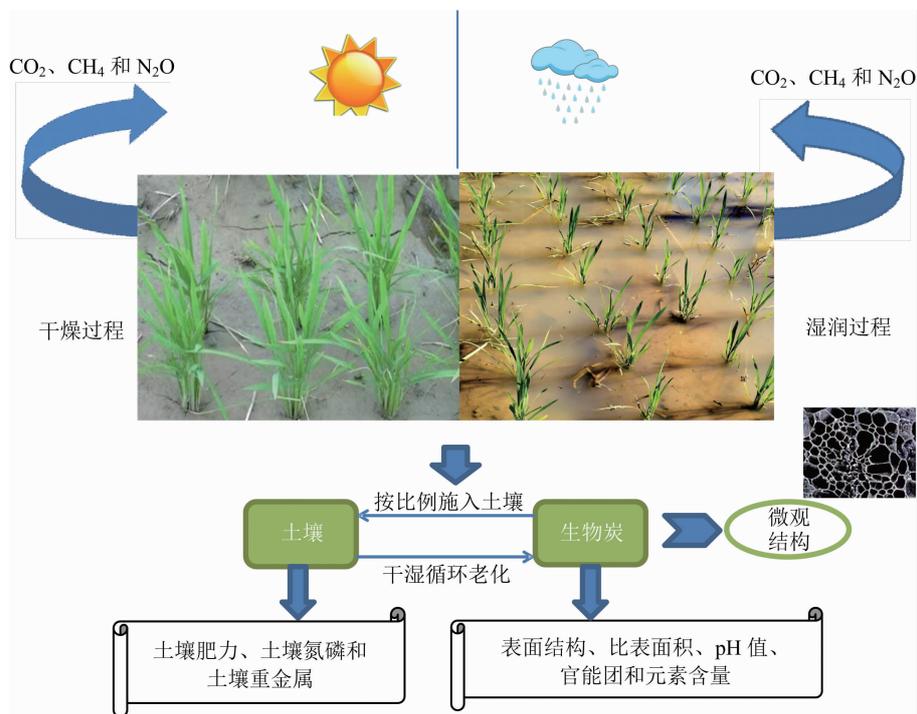


图1 农田土壤干湿循环过程

干湿交替通过土壤团聚体间接影响土壤肥力,一方面是调控团聚体周围水环境影响土壤团聚体的形成及其结构稳定性,团聚体结构稳定可为作物生长发育提供运输土壤养分、水分和空气的通道<sup>[13]</sup>;另一方面是通过改变微生物的群落和活性,影响团聚体内有机质和营养物质的释放<sup>[14]</sup>,释放过程有利于加快土壤养分循环。生物炭与土壤有机

质和微生物关系密切, Yang 等认为,土壤有机质含量高,有利于生物炭的矿化<sup>[15]</sup>; Stewart 等认为,土壤有机质含量低,土壤微生物会降解生物炭,其中部分不稳定碳优先被土壤微生物分解<sup>[16]</sup>。同时,生物炭丰富的微孔结构为土壤微生物提供了生长空间<sup>[17]</sup>,且微生物活性增强会加快生物炭的矿化速率<sup>[18]</sup>。

干湿循环通过调控土壤性质变化影响土壤与生物炭的相互作用过程。具体表现为氮磷是土壤养分的主要成分,干湿交替会影响土壤氮、磷的转化和运移过程<sup>[19-20]</sup>。土壤酸碱度与干湿循环的程度有关,浅干湿循环可促进土壤酸化,而土壤酸碱度又能够直接影响土壤养分的形态、转化和有效性。张泽洲等发现增强土壤干湿循环程度能够提高土壤 pH 值<sup>[21]</sup>,但 Fan 等发现 H<sup>+</sup> 浓度高有利于生物炭老化过程中含氧官能团的形成,进而增加土壤孔隙水和含水量<sup>[22]</sup>,老化生物炭官能团的形成可能会影响其碳、氧、氢、氮等元素含量。同样,Beare 等发现干湿循环因为促进硝化和反硝化作用发生,会加强 N<sub>2</sub>O 的产生,从而导致土壤氮素损失<sup>[23-24]</sup>。此外,由于生物炭优质特性会改善土壤结构,保障土壤良好的持水能力,从而提高土壤的固氮能力,且生物炭含有植物生长的营养元素,有助于提高土壤肥力<sup>[25]</sup>以及水稻吸收养分的能力<sup>[26]</sup>,从而促进水稻生长发育。

综上,在干湿循环的土壤环境中,生物炭能够与土壤相互影响。第一,土壤干湿循环引起土壤 pH 值、水分状况、氧气含量、微生物等因素发生变化<sup>[18]</sup>,这些因素通过影响生物炭的表面结构和理化性质使生物炭发生老化。第二,经土壤干湿循环老化的生物炭再次施加于稻田土壤,仍然会对土壤产生后续影响,如影响土壤肥力、水稻生长、土壤氮磷

减排、土壤重金属吸附钝化及稻田温室气体排放,但生物炭老化与土壤之间的交互作用规律还不明确,相关研究有待深入。研究生物炭在干湿交替环境下的物理老化过程,对生物炭应用于水稻种植区等类似干湿循环条件下的环境风险评估具有一定的意义。

## 2 干湿循环老化生物炭对土壤理化性质及作物生长的影响

### 2.1 干湿循环老化对生物炭表面结构和理化性质的影响

浸润、落干、频繁的干湿循环是稻田土壤中较常见的水分管理措施,生物炭添加到土壤中会因为干湿交替现象影响其稳定性,其表面结构及理化性质均会发生改变(表 1)。生物炭老化的主要表现是表面特征的变化,与长期淹水和不同田间持水量的水分管理模式相比,干湿交替条件下生物炭结构更易破碎,表面更粗糙<sup>[27]</sup>。在干湿循环过程中,生物炭吸附的水分子使生物炭结构处于“膨胀”和“收缩”循环状态,发物理裂解<sup>[28]</sup>,且生物炭的表面结构发生不规则破碎<sup>[29]</sup>。随着老化时间的延长,未破碎的部分变为碎片结构,表面光滑度降低,在这个过程中生物炭孔隙也被破坏<sup>[30]</sup>,表面微孔数增加<sup>[31]</sup>,微孔结构扩大<sup>[32]</sup>。

表 1 干湿循环老化生物炭特性变化研究

老化处理 (湿度-循环周期) 老化周期	生物炭 种类	表面形态	比表面积	酸碱度	元素含量	阳离子 交换能力	参考文献
40% -35 d 35 d	苹果树枝(AB) 玉米秸秆(MB)	孔结构破裂	减小 16.34% 减小 14.04%	下降	碳含量减少,氧含量 增加	—	Tan 等 <sup>[29]</sup>
30% -20 d/90% -20d 40 d	棉花秸秆	完整的管状结构被 破坏,表面光滑度下 降,变粗糙	增大	下降	碳含量明显减少,氧 含量明显增加	提高	鞠文亮等 <sup>[32]</sup>
30% -1 d/100% -2 d 45 d	花生壳	表面发生不规则破 裂,表面微孔数增多	增大	—	碳含量明显减少	提高	丛铭 <sup>[33]</sup>
30 ~ 40% -14 d/ 150% -7 ~ 9 d 365 d	玉米	—	—	升高	碳含量损失率为 16%, O/C 比为 0.31	提高	Nguyen 等 <sup>[38]</sup>
	橡树	—	—	下降	碳含量损失率为 12%, O/C 比为 0.30	提高	
60 °C -8 h/ 100% -16 h 30 d	玉米秸秆(CB)	孔结构均破裂,生物 炭的纵向褶皱及表 面结构破损	增大	下降	碳含量减少,氧含量 增加, O/C 值增加了 14.98% ~ 315.79%	—	卞园 <sup>[77]</sup>
	污泥(SB)						

目前已有的关于干湿生物炭老化后比表面积 (SSA) 变化的结论存在分歧。丛铭以花生壳生物炭为原料开展研究,发现干湿处理后的生物炭比表面积增大,主要原因是生物炭陈化后孔径增大和微孔数量增多,形成了新孔隙<sup>[33]</sup>。然而,Tan 等通过对苹果树枝和玉米秸秆生物炭进行研究,发现干湿老化生物炭比表面积减小<sup>[29]</sup>,这归因于生物炭结构的破碎和堵塞。生物炭中的无机物质在老化过程中历经溶解和再沉淀作用,或是生物炭表面被土壤微生物覆盖,堵塞了生物炭的孔隙,因而会降低生物炭的比表面积<sup>[31]</sup>。总体而言,生物炭在多种因素影响下可引发老化,其中干湿交替老化的生物炭比表面积的差异可能与生物炭原料以及土壤类型有关。

在干湿处理条件下,老化生物炭碱性降低,其原因可概括为 3 个方面:第一,老化后生物炭表面被氧化且酸性官能团增加,老化生物炭的酸性增强,则碱性随之降低<sup>[34]</sup>。第二,老化生物炭的氢氧化物被溶解以及新碳酸盐的形成<sup>[35-36]</sup>,从而降低生物炭的碱度。第三,老化过程中生物炭表面对环境中水分和氧的非生物化学吸附也促使老化生物炭 pH 值下降<sup>[31]</sup>。

老化显著影响生物炭表面官能团和元素组成。生物炭老化后其元素含量主要变化的研究结论一致。表现为生物炭的 C 含量降低,而 O 含量增加<sup>[29,31-32]</sup>,则氧/碳的值显著提高,也会进一步改变老化生物炭的极性、芳香性和亲水性,但干湿循环对生物炭芳香性的影响很小<sup>[36]</sup>。老化生物炭表面含氧官能团增多<sup>[37]</sup>,这可以合理解释生物炭 O 含量为什么会增加,而干湿处理后生物炭表面含氧官能团增加主要是由氧化反应引起的<sup>[29]</sup>。Nguyen 等采用饱和、不饱和、饱和-不饱和和交替等 3 种水分管理模式对黑炭分解情况进行试验,对生物炭进行为期 1 年的培养,在饱和-不饱和循环(干湿循环)条件下,C=O 和-OH 都明显增加,橡木生物炭的矿化率在干湿循环处理时较大,说明适宜的土壤水分管理模式或许有助于减缓生物炭的老化过程<sup>[38]</sup>。

## 2.2 干湿循环老化生物炭对土壤肥力及作物生长的影响

降水和灌溉引起的干湿交替显著影响土壤速效养分的转化和迁移,生物炭施加到干湿交替的环境中,可提高土壤的保水保肥能力以及作物产量<sup>[39]</sup>。

土壤团聚体稳定性是影响土壤肥力的关键因

素。老化生物炭在添加到土壤后由于其发达的孔隙结构会形成团聚体,其较强的吸附性能可促进土壤保持养分<sup>[40]</sup>。老化后的生物炭可以提高土壤的阳离子交换能力(CEC),从而增强土壤的缓冲能力并改良土壤。有机质是影响土壤肥力的重要指标,二者呈正相关关系。丛铭发现,干湿生物炭能够显著提升土壤有机质的含量<sup>[33]</sup>,增强土壤肥力。有机质分解还能提高土壤 pH 值<sup>[41]</sup>,土壤酸碱度能直接影响土壤肥力和养分保持的能力<sup>[42]</sup>,然而关于干湿循环老化生物炭对土壤 pH 值影响的结论并不统一。Xu 等认为,干湿老化过程中土壤 pH 值变化不明显,说明干湿老化对生物炭改变土壤 pH 值的影响程度较小<sup>[35,43]</sup>。同时,丛铭发现生物炭老化后对土壤 pH 值的提升效果减弱,干湿生物炭会显著降低土壤 pH 值<sup>[33]</sup>,这可能与生物炭老化过程中土壤碱性物质的溶解及生物炭某些含氧官能团的形成有关<sup>[44]</sup>,且随着老化作用的发生,生物炭中的芳香族被分解,以 C 的形式释放到环境中,会与 CO<sub>2</sub> 结合形成碳酸盐<sup>[45]</sup>,进而降低土壤 pH 值。周婷认为,在干湿循环的条件下土壤 pH 值先下降后上升,合理推断添加生物炭的土壤 pH 值可能会受到土壤水分状况的影响,所以在干湿循环环境中长期施用生物炭可能提高土壤 pH 值<sup>[46]</sup>。中性或近中性土壤可能更有利于作物生长,土壤酸化会严重影响全球作物生产,土壤酸化导致磷、钾、钙等营养物质的缺乏,从而制约作物生长<sup>[47]</sup>。因此,可以通过长期在干湿交替的环境中施用生物炭以提高土壤 pH 值,进而改良酸性土壤并促进作物生长。

干湿老化后的生物炭在促进作物生长方面的现有研究结论存在差异。干湿老化生物炭对土壤中钾的有关指标(全钾、速效钾、水溶性钾等)均有一定的促进作用<sup>[33]</sup>,且土壤中钾的含量会直接影响作物产量<sup>[48]</sup>,因此干湿老化生物炭可能有利于提高作物产量。卜祥焱认为,生物炭与干湿交替灌溉结合可以提高水稻干物质和氮素的积累<sup>[49]</sup>,干湿循环灌溉下添加生物炭水稻根系对土壤氮素的吸收与其根系活力呈极显著正相关关系,浅干湿灌溉下秸秆生物炭可以提高水稻全生育期的根系活力,保持水稻根系活力有利于水稻营养物质的吸收,间接促进水稻生长,提高水稻经济产量<sup>[50]</sup>。丛铭通过试验发现,干湿老化生物炭会削弱白菜吸收土壤养分的能力,降低白菜的叶绿素水平,表明干湿老化生物炭抑制白菜的生理生长<sup>[33]</sup>。总体来看,干湿老化生

物炭对土壤肥力和作物生长的研究还存在很多不足,今后应重点关注,评估老化生物炭的作物生产力对于保障粮食安全和农业可持续发展有一定的意义。

### 3 干湿循环老化生物炭对农田环境效应的影响

#### 3.1 干湿循环老化生物炭对农田温室气体排放的影响

人类活动引起温室气体排放增加,导致全球气候异常变暖,学者们便开始关注土壤固碳,以图减少温室气体排放<sup>[51]</sup>;农田由于具有减排和碳汇功能可在减缓气候变化中发挥重要作用<sup>[52]</sup>。将废弃物等生物质转化为生物炭,并储存于土壤中有利于减少 CO<sub>2</sub> 排放,且使用生物炭作为土壤改良剂有利于实现温室气体减排<sup>[53]</sup>。在干湿循环的土壤中施入生物炭,使生物炭进行自然条件下的干湿循环老化,在此过程中生物炭颗粒会被土壤破坏,其比表面积和孔隙增大<sup>[54]</sup>,从而提高生物炭的吸附能力,减少农田温室气体排放。

干湿交替环境下生物炭对 N<sub>2</sub>O 的减排效果显著,表现为 N<sub>2</sub>O 的排放量随着生物炭施用量增加而减少,减排效应主要是由于生物炭阻碍了土壤硝化过程,促进反硝化 N<sub>2</sub>O 还原为 N<sub>2</sub> 的过程,最终减少稻田 N<sub>2</sub>O 的排放量<sup>[55]</sup>。其中 N<sub>2</sub>O 还原过程受到微生物部分基因的影响,王鸿浩等认为,干湿循环处理的生物炭在室内培养 18 d 后,可以显著降低反硝化过程作用物浓度和(*nirK* + *nirS*)/*nosZ*<sup>[56]</sup>,而 *nirK* 和 *nirS* 基因丰度与 N<sub>2</sub>O 排放通量呈显著正相关关系,因此干湿循环老化生物炭可以减少 N<sub>2</sub>O 排放。干湿生物炭通过抑制土壤中酸性磷酸酶、土壤脱氢酶和土壤脲酶的活性来减弱土壤中碳的转化作用<sup>[33]</sup>,且生物炭的化学稳定性相对较好,因此在短时间效应内老化的生物炭具有一定的碳封存潜力<sup>[57]</sup>,有利于实现对 CO<sub>2</sub> 的固定,减缓气候变化。然而,Cao 等的研究结果呈现相反的趋势,即土壤经历干湿循环可加快有机碳的矿化速率,进而增加可溶性有机碳(DOC)含量<sup>[31]</sup>,导致土壤 CO<sub>2</sub> 排放增加。

Wang 等认为,通过改善生物炭的力学特性(主要指强度和硬度)增强其稳定性,也可能有利于减少 N<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 的排放<sup>[58]</sup>。然而,生物炭经历干湿循环老化,其表面结构普遍发生破碎、裂解,因此可以考虑先将生物炭改性以增强其强度和硬度,再进行干湿循环老化,最后施用于田间土壤,以实现 N<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 减排。

干湿循环条件下添加生物炭能够提高土壤有机质含量<sup>[33]</sup>,而土壤有机质含量与 CH<sub>4</sub> 排放量呈显著正相关关系<sup>[34]</sup>,因此干湿老化生物炭可以提高大气中 CH<sub>4</sub> 的含量。然而干湿老化后生物炭孔隙会增大<sup>[54]</sup>,大孔隙度有利于甲烷氧化菌生存,CH<sub>4</sub> 在甲烷氧化菌大量存在的条件下被氧化,干湿循环老化生物炭对 CH<sub>4</sub> 的减排效应增强。此外,CH<sub>4</sub> 排放量与土壤初始 pH 值呈正相关关系,表明较低的土壤初始 pH 值可能更有利于减缓 CH<sub>4</sub> 排放<sup>[59]</sup>。因此,关于干湿循环老化生物炭对农田土壤 CH<sub>4</sub> 是否具有减排效应还有待深入研究。

#### 3.2 干湿循环老化生物炭对农田氮磷损失的影响

张作合等认为,生物炭与干湿交替灌溉结合可以提高水稻植株氮素的积累量<sup>[50]</sup>,有学者针对长期施肥条件下对土壤磷素利用和积累的影响进行探究,发现磷肥施入量越多,残留在土壤中的磷肥越多,利用效率越低<sup>[60]</sup>,主要是因为磷肥易被土壤吸附固定<sup>[61]</sup>。磷和砷(As)是同主族元素,部分性质相似,干湿交替的培养环境中,铈锰改性生物炭在钝化土壤活性 As 的同时,也可能会吸附土壤中的有效磷<sup>[62]</sup>,这有可能实现土壤磷的减排,且生物炭在干湿交替培养后对磷的吸附量随着磷平衡浓度的增加而增大<sup>[63]</sup>。

农田氮素损失主要包括氮的气态损失(NH<sub>3</sub> 和 N<sub>2</sub>O 排放)、硝化-反硝化作用以及通过淋溶、径流或渗漏进入水体,其中 NH<sub>3</sub> 的挥发是稻田氮肥损失的重要途径之一<sup>[64]</sup>,而干湿老化生物炭能够减少农田 NH<sub>3</sub> 的挥发<sup>[56,65]</sup>。土壤氨挥发与土壤铵态氮和脲酶含量的变化密切相关,主要是因为氮肥(尿素为主)施入土壤后会被土壤中的脲酶分解,而干湿老化由于老化过程中温度和水分的剧烈变化抑制了土壤脲酶的活性<sup>[66]</sup>,同时干湿循环老化生物炭对氨态氮的吸附能力均强于新鲜生物炭<sup>[67]</sup>,可以有效减少尿素分解的气态产物 NH<sub>3</sub>。生物炭滞留能力的提高可能会使 N、P 的淋失量减少,在干湿循环的环境中老化会提升生物炭的滞水能力,老化作用明显,对养分淋溶减排效果较好,有可能实现对设施氮磷淋溶损失的长效调控<sup>[68]</sup>,关于干湿循环老化生物炭对土壤氮磷的相关研究潜力巨大,有待持续深入研究。

#### 3.3 干湿循环老化生物炭对土壤重金属固定化的影响

Zhang 等认为,生物炭能够降低土壤重金属和

有机污染物的生物可利用性<sup>[69]</sup>, Beesley 等发现发达的比表面积和微孔结构使生物炭成为一系列有机和无机化学品的吸附剂<sup>[70]</sup>, 被广泛应用于改良土壤环境。然而, 生物炭长期存在于土壤中便会发生老化作用, 生物炭老化的最本质特征是表面特性和吸附性能的变化, 老化处理和生物炭原料的不同导

致对不同重金属吸附性能的差异(表 2), 同时生物炭灰分含量、表面官能团和比表面积(SSA)等指标的改变也会影响老化生物炭的吸附性能<sup>[71]</sup>。生物炭在干湿交替条件中因生物炭颗粒的运动会影响细菌的去除能力, 和冻融循环相比, 干湿循环的风化作用可以显著提高生物炭在过滤性能方面的作用<sup>[35]</sup>。

表 2 干湿循环老化生物炭对土壤重金属吸附固定的研究

老化处理 (温度/湿度-处理时间, 老化时间)	生物炭种类	重金属	吸附/固定情况	参考文献
60 °C - 16 h/100% - 8 h, 30 d	玉米秸秆	Cd	Cd <sup>2+</sup> 的有效性显著降低	王哲等 <sup>[54]</sup>
25 °C - 16 h/60 °C - 8 h, 30 d	小麦秸秆 (WS) 玉米秸秆 (CS)	Cd Ni	镉小幅度减少 对镍影响较小	Yang 等 <sup>[36]</sup>
60 °C - 8 h/100% - 16 h, 30 d	玉米秸秆 (CB) 污泥 (SB)	Cd Cd	吸附能力下降 整体吸附能力下降, 个别升高	卞园 <sup>[74]</sup>
40% - 35 d, 35 d	苹果树枝 (AB) 玉米秸秆 (MB)	Pb Pb	由单层吸附变为多层吸附	Tan 等 <sup>[29]</sup>

老化是影响生物炭吸附固定重金属的重要过程, 随着生物炭老化时间的延长, 比表面积和含氧官能团是影响生物炭吸附性能的主要因素<sup>[29]</sup>。其中, 羧基和羟基是影响生物炭表面吸附重金属的主要官能团<sup>[72]</sup>, 2 个含氧官能团通过络合反应增强生物炭吸附 Pb(II) 的能力<sup>[29]</sup>, 老化过程将羧基官能团引入生物炭表面, 增加了镉的附加结合位点<sup>[73]</sup>。

当前关于干湿循环老化生物炭对不同重金属吸附能力的研究结果并不完全一致。Xu 等发现, 生物炭在干湿循环后表面—OH 的数量增加, 吸附重金属的能力变强<sup>[75]</sup>。干湿处理后生物炭的孔径变大, 增大了比表面积, 表明生物炭与重金属的接触面积变大, 生物炭表面的吸附位点增加, 因而整体增强老化生物炭对 Pb(II) 的吸附作用<sup>[29]</sup>。干湿交替老化生物炭通过抑制土壤过氧化氢酶、转化酶和脲酶的活性, 增强生物炭对土壤中 Ni 和 Cd 的吸附, 在循环变化的环境中生物炭可以稳定吸附土壤中的镉<sup>[37]</sup>。Hao 等分析老化对不同类型生物炭 Cu(II) 吸附行为的影响, 发现干湿老化后棉花生物炭对铜的吸附量增加, 花生生物炭对铜的吸附量减少<sup>[76]</sup>, 可见生物炭类型影响生物炭吸附容量, 而生物炭的 SSA 和灰分含量是决定老化生物炭吸附性能的主要因素。随着时间的延长, 老化生物炭的吸附性能会因含氧官能团络合反应的减弱而降低, 老化生物炭 pH 值下降造成络合反应减弱<sup>[46]</sup>。Hao 等认为, 物理老化的生物炭往往表现出吸附行为降

低, 主要是因为其含氧官能团数量少, 且无机矿物在冻融或干湿循环中被洗掉, 从而导致共沉淀能力下降<sup>[76-77]</sup>。干湿老化后生物炭灰分释放, 减弱了 Cd<sup>2+</sup> 与无机矿物的沉淀作用, 并显著抑制玉米秸秆老化生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附能力, 而污泥生物炭含氧官能团含量(主要是—COOH)的改变会影响其对重金属的络合作用, 这是污泥生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 吸附量改变的主要原因之一<sup>[74]</sup>。Xu 等发现, 干湿循环老化会降低牛粪和木屑生物炭对镉(Cd)的固定能力, 固定能力的改变主要与 pH 值降低和可溶性有机碳(DOC)含量的提高有关<sup>[35]</sup>。由于牛粪生物炭的碱度下降幅度大于木屑生物炭, 因此牛粪生物炭固定 Cd 的减少程度也大。该结果还表明, pH 值在镉固定化中发挥的作用远强于官能团, 尤其是当矿物沉淀是主要的固定机制时<sup>[78]</sup>。

虽然生物炭凭借发达的孔隙结构和比表面积以及其他优秀特性, 已广泛应用于土壤重金属吸附固定领域<sup>[4-5]</sup>, 但仍有学者对生物炭与干湿交替环境结合能否固定重金属提出质疑。Shen 等在干湿交替的环境中以施加与不施加生物炭处理对土壤中重金属(主要是 Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup>) 的迁移率和形态进行试验<sup>[79]</sup>, 发现干湿交替的环境有利于土壤去除重金属, 干湿循环会促进土壤溶液中重金属的浸出, 但生物炭对于干湿循环土壤溶液中重金属固定化没有明显的影响, 且长时间使用生物炭固定土壤重金属可能会有风险。出现上述现象的原因可

能与生物炭的原料有关,也可能是因为生物炭未经调制以致于对重金属的固定作用有限<sup>[80]</sup>。

#### 4 问题与展望

干湿循环老化生物炭普遍存在,其老化也会影响生物炭的自身结构、土壤理化性质、作物生长及其农田环境效应。干湿循环老化生物炭可能对农田环境效应产生积极或消极影响。一方面,老化生物炭可以改善土壤肥力,表面络合及物理吸附等作用有助于土壤重金属固定化以及对有机和无机污染物的吸附。从环境效应出发,整体上老化生物炭会减少温室气体排放。另一方面,应该注意到长期效应下生物炭改良土壤的潜在风险。然而,由于循环时间、湿度控制以及生物炭原料等方面的差异,干湿循环老化生物炭的研究还存在许多不足,需进行深入研究,主要体现在以下5个方面。第一,由于生物炭原材料、干湿循环过程等存在较大差异,不同老化生物炭的自身结构、营养成分变化方面的机理和规律还不明确,在未来可探究不同老化生物炭对干湿循环处理过程的响应。第二,干湿循环老化生物炭对土壤肥力、养分迁移转化及作物生长影响的研究目前还处在盆栽或小区试验阶段,后续应针对不同土壤肥力指标及不同作物种类开展相关研究,定期观测取样分析,评估老化生物炭对改善土壤肥力和促进作物生长的效应。第三,干湿循环老化生物炭对温室气体排放影响的报道较少,老化生物炭是否仍具有温室气体减排效应及其对温室气体排放影响机理还不明确。今后应加强研究干湿循环老化生物炭对CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O等3种主要温室气体减排效果,探索干湿老化生物炭对3种温室气体的协同或拮抗机制。第四,各种节水灌溉技术的大面积推广应用会频繁产生干湿交替过程,这会加速施入生物炭的老化,节水灌溉与生物炭施用两者结合条件下,土壤肥力、作物生长及其环境效应的研究有待深入,今后可研究将老化生物炭在改良土壤和改善环境效应方面的作用与作物生产力结合起来。第五,在不同的干湿循环老化处理和土壤环境质地条件下,生物炭老化对重金属之间的固定机制存在差异,且老化生物炭对重金属的固定化作用大多针对单一金属,老化生物炭固定不同金属之间的作用也不尽相同,因此今后的研究可以考虑探究出干湿老化生物炭对不同重金属的吸附机制,并对多种重金属同时开展生物有效性研究,考察不

同重金属对老化生物炭吸附固定化的响应。

#### 参考文献:

- [1] Lehmann J. Bio-energy in the black[J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2007, 5(7): 381-387.
- [2] Woolf D, Amonette J E, Street - Perrott F A, et al. Sustainable biochar to mitigate global climate change [J]. *Nature Communications*, 2010, 1: 56.
- [3] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems — a review [J]. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006, 11(2): 403-427.
- [4] 郭碧林, 陈效民, 景峰, 等. 施用生物炭对红壤性水稻土重金属钝化与土壤肥力的影响[J]. *水土保持学报*, 2019, 33(3): 298-304.
- [5] Tang J C, Zhu W Y, Kookana R, et al. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2013, 116(6): 653-659.
- [6] Partey S T, Saito K, Preziosi R F, et al. Biochar use in a legume-rice rotation system: effects on soil fertility and crop performance [J]. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 2016, 62(2): 199-215.
- [7] Liu W, Zhu Z, Li Y N, et al. The research on the effect of different of straw instead of nitrogen fertilizer on soil fertilizer efficiency [J]. *IOP Conference Series (Earth and Environmental Science)*, 2020, 601: 28-30.
- [8] Mia S, Dijkstra F A, Singh B. Long-term aging of biochar [M]// *Advances in agronomy*. Amsterdam: Elsevier, 2017: 1-51.
- [9] 胡昕怡, 徐伟健, 施珂珂, 等. 土壤/沉积物中黑碳的老化模拟研究进展 [J]. *环境工程技术学报*, 2020, 10(5): 860-870.
- [10] Giorgi F, Im E S, Coppola E, et al. Higher hydroclimatic intensity with global warming [J]. *Journal of Climate*, 2011, 24(20): 5309-5324.
- [11] 杨非, 谢小立. 稻田干湿交替过程生理生态效应研究综述 [J]. *杂交水稻*, 2010, 25(5): 1-4, 8.
- [12] Denef K, Six J, Bossuyt H, et al. Influence of dry-wet cycles on the interrelationship between aggregate, particulate organic matter, and microbial community dynamics [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2001, 33(12/13): 1599-1611.
- [13] 张威, 张旭东, 何红波, 等. 干湿交替条件下土壤氮素转化及其影响研究进展 [J]. *生态学杂志*, 2010, 29(4): 783-789.
- [14] 刘艳, 马茂华, 吴胜军, 等. 干湿交替下土壤团聚体稳定性研究进展与展望 [J]. *土壤*, 2018, 50(5): 853-865.
- [15] 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.
- [16] Stewart C, Zheng J Y, Botte J, et al. Co-generated fast pyrolysis biochar mitigates green-house gas emissions and increases carbon sequestration in temperate soils [J]. *GCB Bioenergy*, 2013, 5(2): 153-164.
- [17] Pietikäinen J, Kiikkilä O, Fritze H. Charcoal as a habitat for microbes and its effect on the microbial community of the underlying humus [J]. *Oikos*, 2000, 89(2): 231-242.

- [18] Kolb S E, Fermanich K J, Dornbush M E. Effect of charcoal quantity on microbial biomass and activity in temperate soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2009, 73 (4): 1173 – 1181.
- [19] Chen Y, Chen R Y, Liu Z, et al. Nitrogen process in stormwater bioretention; the impact of alternate drying and rewetting on nitrogen migration and transformation[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28 (32): 43803 – 43814.
- [20] Pezzolla D, Cardenas L M, Mian I A, et al. Responses of carbon, nitrogen and phosphorus to two consecutive drying – rewetting cycles in soils[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2019, 182 (2): 217 – 228.
- [21] 张泽洲, 王冬梅, 李梦寻. 干湿交替程度对土壤速效养分的影响[J]. 水土保持学报, 2021, 35 (2): 265 – 270.
- [22] Fan Q Y, Cui L Q, Quan G X, et al. Effects of wet oxidation process on biochar surface in acid and alkaline soil environments [J]. Materials, 2018, 11 (12): 2362.
- [23] Beare M H, Gregorich E G, St – Georges P. Compaction effects on CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O production during drying and rewetting of soil [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2009, 41 (3): 611 – 621.
- [24] Saetre P, Stark J M. Microbial dynamics and carbon and nitrogen cycling following re – wetting of soils beneath two semi – arid plant species [J]. Oecologia, 2005, 142 (2): 247 – 260.
- [25] 王欣, 尹带霞, 张凤, 等. 生物炭对土壤肥力与环境质量的影响机制与风险解析[J]. 农业工程学报, 2015, 31 (4): 248 – 257.
- [26] Spokas K A, Novak J M, Venterea R T. Biochar's role as an alternative N – fertilizer; ammonia capture [J]. Plant and Soil, 2012, 350 (1): 35 – 42.
- [27] 汤家庆. 水分条件对生物炭钝化污染水稻土铅镉铜锌的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2021.
- [28] Spokas K A, Novak J M, Masiello C A, et al. Physical disintegration of biochar: an overlooked process [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2014, 1 (8): 326 – 332.
- [29] Tan L S, Ma Z H, Yang K Q, et al. Effect of three artificial aging techniques on physicochemical properties and Pb adsorption capacities of different biochars [J]. Science of the Total Environment, 2020, 699: 134223.
- [30] 张小凯, 何丽芝, 毛霞丽, 等. 老化过程对生物质炭吸附 – 解吸附邻苯二甲酸二乙酯的影响 [J]. 环境科学学报, 2015, 35 (12): 4012 – 4020.
- [31] Cao Y Q, Jing Y D, Hao H, et al. Changes in the physicochemical characteristics of peanut straw biochar after freeze – thaw and dry – wet aging treatments of the biomass [J]. Bioresources, 2019, 14 (2): 4329 – 4343.
- [32] 鞠文亮, 荆延德. 陈化处理对棉花秸秆生物炭理化性质的影响 [J]. 环境科学学报, 2017, 37 (10): 3853 – 3861.
- [33] 丛铭. 生物炭及其老化对小白菜生长和土壤肥力的影响 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2021.
- [34] 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.
- [35] Xu Z B, Xu X Y, Tsang D C W, et al. Contrasting impacts of pre – and post – application aging of biochar on the immobilization of Cd in contaminated soils [J]. Environmental Pollution, 2018, 242: 1362 – 1370.
- [36] Yang K, Wang X L, Cheng H F, et al. Effect of aging on stabilization of Cd and Ni by biochars and enzyme activities in a historically contaminated alkaline agricultural soil simulated with wet – dry and freeze – thaw cycling [J]. Environmental Pollution, 2021, 268 (Pt A): 115846.
- [37] Wang L W, O'Connor D, Rinklebe J, et al. Biochar aging: mechanisms, physicochemical changes, assessment, and implications for field applications [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54 (23): 14797 – 14814.
- [38] Nguyen B T, Lehmann J. Black carbon decomposition under varying water regimes [J]. Organic Geochemistry, 2009, 40 (8): 846 – 853.
- [39] Blango M M, Cooke R A C, Moiwo J P. Effect of soil and water management practices on crop productivity in tropical inland valley swamps [J]. Agricultural Water Management, 2019, 222: 82 – 91.
- [40] 苗微. 生物炭陈化对土壤养分和水稻生长的影响 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2014.
- [41] Haynes R J, Mokolobate M S. Amelioration of Al toxicity and P deficiency in acid soils by additions of organic residues: a critical review of the phenomenon and the mechanisms involved [J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2001, 59 (1): 47 – 63.
- [42] Buss W, Shepherd J G, Heal K V, et al. Spatial and temporal microscale pH change at the soil – biochar interface [J]. Geoderma, 2018, 331: 50 – 52.
- [43] 张雪. 老化作用对生物炭固定重金属的响应 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2020.
- [44] Lawrinenko M, Laird D A, Johnson R L, et al. Accelerated aging of biochars; impact on anion exchange capacity [J]. Carbon, 2016, 103: 217 – 227.
- [45] He L Z, Zhong H, Liu G X, et al. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar; mechanisms, potential risks and applications in China [J]. Environmental Pollution, 2019, 252: 846 – 855.
- [46] 周婷. 老化作用对生物炭吸附土壤重金属能力的影响研究 [D]. 杭州: 杭州师范大学, 2017.
- [47] Pan X Y, Baquy M A, Guan P, et al. Effect of soil acidification on the growth and nitrogen use efficiency of maize in Ultisols [J]. Journal of Soils and Sediments, 2020, 20 (3): 1435 – 1445.
- [48] Zhang H M, Yang X Y, He X H, et al. Effect of long – term potassium fertilization on crop yield and potassium efficiency and balance under wheat – maize rotation in China [J]. Pedosphere, 2011, 21 (2): 154 – 163.
- [49] 卜祥焱. 干湿交替驱动下生物炭管理方式对水稻生长发育及氮素利用的影响 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2019.
- [50] 张作合, 张忠学, 李铁成, 等. 水炭运筹下水稻根系对氮素吸收利用的<sup>15</sup>N示踪分析 [J]. 农业机械学报, 2021, 52 (6): 295 – 304.

- [51] Smith W N, Grant B B, Campbell C A, et al. Crop residue removal effects on soil carbon: measured and inter - model comparisons[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2012, 161: 27 - 38.
- [52] Lal R. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security[J]. Science, 2004, 304(5677): 1623 - 1627.
- [53] Zhang C, Zeng G M, Huang D L, et al. Biochar for environmental management: mitigating greenhouse gas emissions, contaminant treatment, and potential negative impacts[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373: 902 - 922.
- [54] 王哲, 程俊丽, 卞园, 等. 老化作用对生物炭钝化白云鄂博矿区碱性土壤中  $Cd^{2+}$  的影响[J]. 环境科学, 2022, 43(11): 5205 - 5213.
- [55] Singh K. Microbial and enzyme activities of saline and sodic soils[J]. Land Degradation & Development, 2016, 27(3): 706 - 718.
- [56] 王鸿浩, 谭梦怡, 王紫君, 等. 不同水分管理条件下添加生物炭对琼北地区水稻土  $N_2O$  排放的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(8): 3943 - 3952.
- [57] 袁海静, 邓桂森, 周顺桂, 等. 生物炭的老化及其对温室气体排放影响的研究进展[J]. 生态环境学报, 2019, 28(9): 1907 - 1914.
- [58] Wang L, Gao C C, Yang K, et al. Effects of biochar aging in the soil on its mechanical property and performance for soil  $CO_2$  and  $N_2O$  emissions[J]. Science of the Total Environment, 2021, 782: 146824.
- [59] Feng Y Y, Feng Y F, Liu Q, et al. How does biochar aging affect  $NH_3$  volatilization and GHGs emissions from agricultural soils? [J]. Environmental Pollution, 2022, 294: 118598.
- [60] 黄绍敏, 宝德俊, 皇甫湘荣, 等. 长期施肥对潮土土壤磷素利用与积累的影响[J]. 中国农业科学, 2006, 39(1): 102 - 108.
- [61] Roberts T L, Johnston A E. Phosphorus use efficiency and management in agriculture [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2015, 105: 275 - 281.
- [62] 黄晓雅, 李莲芳, 朱昌雄, 等. 干湿交替对铈锰改性生物炭固定红壤 As 的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(12): 5997 - 6005.
- [63] 朱文静, 杨艳芳, 陈星, 等. 不同培养条件下生物炭对磷吸附解吸能力的影响[J]. 湖南农业科学, 2017(4): 46 - 50.
- [64] Yang H I, Lou K Y, Rajapaksha A U, et al. Adsorption of ammonium in aqueous solutions by pine sawdust and wheat straw biochars[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(26): 25638 - 25647.
- [65] 于小彦, 杨艳芳, 张平究, 等. 不同水分条件下生物质炭添加对湿地土壤微生物群落结构的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(9): 1163 - 1171.
- [66] 杨凯, 王营营, 丁爱中. 生物炭对铅矿区污染土壤修复效果的稳定性研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(12): 2715 - 2722.
- [67] 汪艳如. 牦牛粪生物炭老化对纳帕海高原湿地农田土壤氮流失的影响研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- [68] 张军, 宋萌萌, 高兴, 等. 生物炭填充方式与老化对生物滞留氮磷淋失的影响[J]. 中国给水排水, 2020, 36(15): 100 - 106.
- [69] Zhang X K, Wang H L, He L Z, et al. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(12): 8472 - 8483.
- [70] Beesley L, Moreno - Jiménez E, Gomez - Eyles J L, et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(12): 3269 - 3282.
- [71] Guo Y, Tang W, Wu J G, et al. Mechanism of Cu(II) adsorption inhibition on biochar by its aging process [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(10): 2123 - 2130.
- [72] Singh B, Singh B P, Cowie A L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment [J]. Soil Research, 2010, 48(7): 516.
- [73] Qian L B, Chen M F, Chen B L. Competitive adsorption of cadmium and aluminum onto fresh and oxidized biochars during aging processes [J]. Journal of Soils and Sediments, 2015, 15(5): 1130 - 1138.
- [74] 卞园. 老化作用对生物炭吸附钝化矿区土壤中镉的影响[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2021.
- [75] Xu M, Wu J, Luo L, et al. The factors affecting biochar application in restoring heavy metal - polluted soil and its potential applications [J]. Chemistry and Ecology, 2018, 34(2): 177 - 197.
- [76] Hao H, Jing Y D, Ju W L, et al. Different types of biochar: effect of aging on the Cu(II) adsorption behavior [J]. Desalination and Water Treatment, 2017, 95: 227 - 233.
- [77] Chang R H, Sohi S P, Jing F Q, et al. A comparative study on biochar properties and Cd adsorption behavior under effects of ageing processes of leaching, acidification and oxidation [J]. Environmental Pollution, 2019, 254: 113123.
- [78] Xu X Y, Cao X D, Zhao L, et al. Interaction of organic and inorganic fractions of biochar with Pb(II) ion; further elucidation of mechanisms for Pb(II) removal by biochar [J]. RSC Advances, 2014, 4(85): 44930 - 44937.
- [79] Shen Z T, Hou D Y, Zhao B, et al. Stability of heavy metals in soil washing residue with and without biochar addition under accelerated ageing [J]. Science of the Total Environment, 2018, 619/620: 185 - 193.
- [80] Yang X D, Wang L W, Guo J M, et al. Aging features of metal (loid)s in biochar - amended soil: effects of biochar type and aging method [J]. Science of the Total Environment, 2022, 815: 152922.