

郭凡婧<sup>1</sup> 申卫收<sup>1</sup> 熊若男<sup>1</sup> 王一頓<sup>1</sup> 李天玲<sup>1</sup> 王玉军<sup>2</sup>

# 生物质炭添加对土壤氧化亚氮排放影响的研究进展

## 摘要

氧化亚氮( $N_2O$ )是一种会破坏平流层臭氧的长寿命温室气体,农业土壤是大气 $N_2O$ 人为排放源中的最大贡献者,因此减少农业土壤 $N_2O$ 排放十分迫切.生物质炭是生物质在低温限氧条件下热解产生的碳材料,具有丰富的孔隙结构.已有研究表明,生物质炭是减少土壤 $N_2O$ 排放的重要手段之一,但对其影响效应和机理的系统报道很少.本文论述了生物质炭对土壤中 $N_2O$ 排放的影响,重点从生物与非生物的角度讨论了生物质炭影响土壤 $N_2O$ 排放可能的机制.从生物角度来看,生物质炭的“石灰效应”会升高土壤pH、改变土壤中微生物过程从而促进 $N_2O$ 还原为 $N_2$ ,同时生物质炭也会作为“电子穿梭体”加快这一过程.另外,生物质炭还会增加含有 $nosZ$ 基因的反硝化细菌数量,促进 $N_2O$ 的还原.而当土壤中 $N_2O$ 主要来自于硝化作用时,生物质炭增加土壤中氨氧化细菌 $amoA$ 丰度,进而增加土壤 $N_2O$ 排放量.从非生物角度来看,生物质炭能吸附 $N_2O$ 降低土壤 $N_2O$ 释放量,随后其表面的C=C可能会与 $N_2O$ 发生加成反应进而消耗 $N_2O$ .最后,本文归纳了生物质炭对土壤 $N_2O$ 的影响主要取决于生物质炭特性(原料、热解条件、C/N、施用量、老化程度)、氮肥施用量与土壤理化性质等,同时总结了当前利用生物质炭减少土壤 $N_2O$ 排放研究的不足之处,并对利用其减排土壤 $N_2O$ 的发展方向进行了展望.

## 关键词

农业土壤;碳中和;生物质炭;氧化亚氮( $N_2O$ ); $nosZ$ 基因

中图分类号 X511

文献标志码 A

收稿日期 2022-01-12

资助项目 国家自然科学基金(41771291);江苏省农业科技自主创新资金(CX(21)3183)

作者简介

郭凡婧,女,硕士生,研究方向为环境与土壤微生物学.1354594232@qq.com

申卫收(通信作者),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为土壤氮循环关键微生物过程、农牧业氨气与氧化亚氮排放控制机理、农牧废弃物资源化.wsshenn@nuist.edu.cn

## 0 引言

全球变暖是当今人类遇到最严重的生态环境问题之一.根据2021年政府间气候变化专门委员会(IPCC)第六次评估报告,2011年以来,大气中温室气体含量持续增加, $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $N_2O$ 的年平均质量浓度分别为 $805.36\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $1\,332.86\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $652.14\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [1].21世纪前20年(2001—2020年)全球平均温度比1850—1900年平均值高 $0.99\text{ }^\circ\text{C}$ ,而2011—2020年间全球平均温度较1850—1900年平均值高 $1.09\text{ }^\circ\text{C}$ ,人类活动排放的大气温室气体的增加是导致全球平均温度升高的主要原因.其中, $N_2O$ 是一种长寿命温室气体,尽管在大气中含量只是 $CO_2$ 的 $1/1\,000$ ,但其增温潜势却是 $CO_2$ 的265倍[2]. $N_2O$ 在对流层中非常稳定,其大气寿命约为114年到131年之间[3-5],还会通过紫外光光解在平流层中造成臭氧的破坏[6].近几十年来,大气中 $N_2O$ 质量浓度几乎呈线性增长,据估计,工业化前的 $N_2O$ 水平约为 $530.36\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,2016年的 $N_2O$ 水平为 $646.84\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [7],比工业化前的水平高出22%.全球 $N_2O$ 浓度可能在未来几十年内持续上升,预计到2030年,农业土壤对 $N_2O$ 总排放量的贡献率将高达59%[8].大气中 $N_2O$ 有57%是自然来源,主要来自土壤和海洋,其余43%是人为来源,其中70%为农业源,包括施用化学氮肥和有机肥、生物燃料燃烧、人类排泄物等.农业源中主要以土壤 $N_2O$ 排放为主[9],这也是大气中 $N_2O$ 浓度升高的最主要人为因素.另外,包括化石燃料和工业(主要是尼龙和硝酸生产)在内的直接人为源占排放总量的27%[10].土壤中 $N_2O$ 的排放与消除由一系列微生物过程所驱动,最主要的来源是由硝化作用、反硝化作用和异化硝酸盐还原为氨的过程等反应所生成[11],但能有效减少土壤 $N_2O$ 排放的生物技术却很少,具有 $nosZ$ 基因的细菌可以将 $N_2O$ 还原为 $N_2$ ,是目前已知唯一的 $N_2O$ 消除途径[8].在全球范围内,农业土壤是公认的人为排放 $N_2O$ 的最大贡献者,因此减少农业土壤 $N_2O$ 排放至关重要.

针对减少农业土壤 $N_2O$ 排放已经有很多研究报道,常见的技术方法有改进灌溉方式[12]、优化施肥用量及施肥方式、使用硝化抑制剂提高氮肥利用率[13-14]、接种微生物[15-16]和利用生物质炭[17-18]等.其中

1 南京信息工程大学 环境科学与工程学院/江苏省大气环境监测与污染控制高新技术重点实验室/大气环境与装备技术协同创新中心,南京,210044

2 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室/中国科学院南京土壤研究所,南京,210008

添加生物质炭是减少农田土壤  $N_2O$  的重要措施之一,作为一种低氧热解产生的碱性碳材料<sup>[19]</sup>,生物质炭具有大的比表面积、强吸附/吸收能力、低价环保、易与多种方法联合使用等优点,已在农业上广泛应用.例如,有学者通过荟萃分析发现土壤中生物质炭的添加会使得  $N_2O$  排放量显著减少 54%<sup>[17]</sup>,但也有结果表明生物质炭对  $N_2O$  的排放没有影响<sup>[20-23]</sup>,甚至会增加  $N_2O$  排放量<sup>[24-26]</sup>.关于添加生物质炭减少农业土壤  $N_2O$  的排放还需要进行深入研究,添加生物质炭对减少土壤  $N_2O$  排放的效应、机理和关键影响因素尚不清楚.本文旨在综述添加生物质炭对农业土壤  $N_2O$  排放的影响,明确可能的减排机制及影响因素,为未来研究农业土壤  $N_2O$  减排提供理论依据和实际指导.

## 1 生物质炭的基本特征及其应用

生物质具有可再生性及低污染等特性,在环境修复中应用广泛.有些生物质(例如杂草、秸秆、粪便、树叶、麦秆、种子壳、城市垃圾等)在缺氧或无氧的条件下经过高温操作,使生物质这些有机材料通过热解生成一种富碳产物,即生物质炭<sup>[27]</sup>(图 1).

早在 19 世纪,科学家们就在亚马逊流域展开了对生物质炭的研究<sup>[28]</sup>,它是一种低成本生物吸附材料,具有丰富多孔的结构,例如 Kim 等<sup>[29]</sup>的研究发现在生物质炭中存在许多不同大小的孔,每个孔对于生物质炭材料的吸附性能都起着至关重要的作用.生物质炭是一种碱性材料,能够改变土壤 pH 值<sup>[30]</sup>,且具有优异的导电性和表面丰富的官能团<sup>[31]</sup>.生物质炭结

构与特性通常与制备条件密切相关,热解温度的升高会形成稳定性高且具有芳香族碳结构的生物质炭,例如其孔隙率和表面积会随着温度的增加而显著升高<sup>[29]</sup>.这会导致具有较小粒度分布的生物质炭颗粒比例不断增加,从而使之具有比表面积大、透气性良好等特性,可以为微生物生长提供良好的介质.

近年来,生物质炭作为一种环境友好的碳质材料,在空气污染<sup>[32]</sup>、废水处理<sup>[33-35]</sup>、污染土壤的修复<sup>[36-37]</sup>、土壤碳汇和土壤地力提升<sup>[38]</sup>等方面的应用引起了越来越多的关注.生物质炭表面富含负电荷,这一大特征使其同其他碳材料相比与土壤中的重金属阳离子具有更高的亲和力,可以将重金属阳离子吸附在生物质炭表面以达到去除污染的目的<sup>[39-40]</sup>.这也是生物质炭用于土壤重金属污染修复的重要机制,使生物质炭被广泛应用于土壤环境污染的治理.随着对生物质炭相关研究的不断深入,很多学者发现在土壤中施用生物质炭还可以减少温室气体排放<sup>[41-42]</sup>.例如,在 Zhang 等<sup>[43]</sup>的研究中使用小麦秸秆生产的生物质炭改良水稻土,在田间试验中实现  $N_2O$  排放减少了 41.8%.然而,施加生物质炭对土壤  $N_2O$  的减排作用不尽相同,因此需要对不同的生物质炭进行广泛深入的研究,明确其在减少农业土壤  $N_2O$  排放中的效果.

## 2 添加生物质炭对土壤 $N_2O$ 排放的影响

### 2.1 添加生物质炭能够减少土壤 $N_2O$ 的排放

生物质炭独特的性质使其应用在各个领域,向土壤中添加生物质炭减少  $N_2O$  就是其中最为重要的

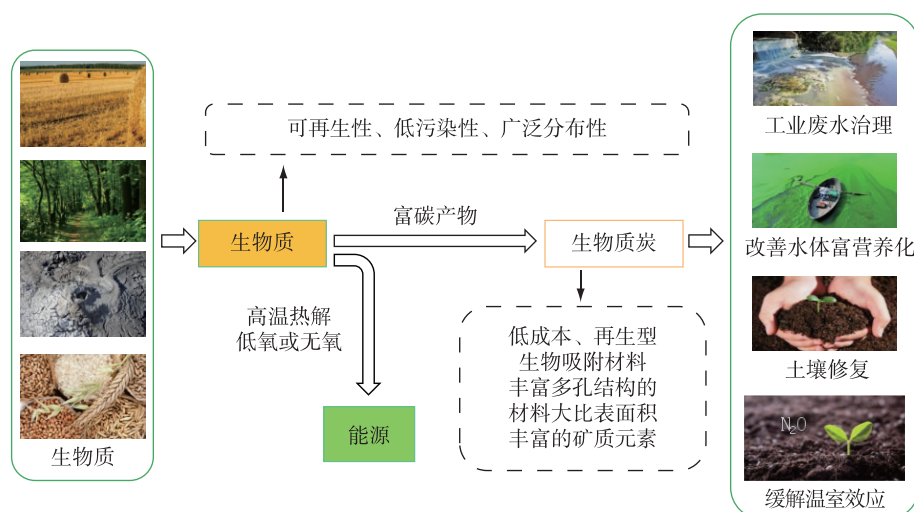


图 1 生物质炭的来源、特点及应用

Fig. 1 Source, characteristics and application of biochar

应用之一。早在 2005 年, Rondon 等<sup>[44]</sup>首次报道了利用生物质炭减少  $N_2O$  排放, 他们发现在哥伦比亚大草原极酸性、低肥力的氧化土中种植大豆和热带禾草并施加木质生物质炭后, 土壤的  $N_2O$  排放量分别减少了 50% 和 80%。从那时起, 添加生物质炭成为减排农业土壤  $N_2O$  排放的重要技术手段, 评估生物质炭处理土壤  $N_2O$  排放的研究数量呈指数增长, 不少学者也都证明了生物质炭具有减缓温室气体  $N_2O$  排放的潜力。Wang 等<sup>[45]</sup>向茶园土壤中添加了生物质炭, 发现在试验前 20 d, 添加生物质炭的处理土壤  $N_2O$  相对于不添加的对照显著降低了 51.1%。Case 等<sup>[18]</sup>研究了施用生物质炭对芒果土壤  $N_2O$  排放的影响, 经 4 个月的室内模拟试验, 添加阔叶木生物质炭减少了湿润土壤的  $N_2O$  排放; 在施加生物质炭后 60 h 内, 施用量为 1%、2%、5% 和 10% 生物质炭处理中,  $N_2O$  累积排放量分别比无生物质炭对照降低了 19%、19%、73% 和 98%。Malghani 等<sup>[46]</sup>研究了在农林土壤中添加玉米生物质炭对土壤  $N_2O$  排放的影响, 结果发现施加生物质炭的土壤  $N_2O$  排放量相较于对照土壤大大降低。Lan 等<sup>[47]</sup>通过盆栽试验研究了添加高热解温度下产生的生物质炭对土壤  $N_2O$  排放的影响, 结果表明所有生物质炭处理在施加氮肥 (75%~85%) 与不施加氮肥 (33%~45%) 条件下均显著减少了  $N_2O$  排放量。Wu 等<sup>[30]</sup>的研究结果表明, 在碱性农田土壤中施加生物质炭 2 年以上和只施加新鲜生物质炭的处理  $N_2O$  排放量分别降低了 36.5% 和 14.1%。添加生物质炭减少土壤  $N_2O$  排放的相关研究大多是短期室内模拟试验, 长期减排潜力的相关研究相对较少。Case 等<sup>[48]</sup>进行了长达 2 年的田间原位试验以明确生物质炭能否减少农业土壤  $N_2O$  的排放, 结果显示, 添加生物质炭可以使  $N_2O$  在 2 年内减少 37%。Wu 等<sup>[49]</sup>进行了为期 6 年的长期定位试验, 对我国东南部稻麦轮作系统施用生物质炭 (0、20 和 40  $t \cdot hm^{-2}$ ) 的  $N_2O$  排放情况进行了监测, 结果表明, 相较于不添加生物质炭的对照处理, 添加生物质炭使土壤  $N_2O$  排放量显著减少了 19.5%~26.3%, 这一结果明确了生物质炭在较长时间尺度上减少土壤  $N_2O$  排放的效应。

除了大量室内模拟或田间原位试验以外, 不少学者还对文献进行了统计综合分析, 例如 Cayuela 等<sup>[17]</sup>对 2007—2013 年间发表的 30 项研究中 261 个试验处理进行了分析, 结果表明, 在实验室和田间原位条件下, 生物质炭的施加使得土壤  $N_2O$  排放降低

了 54%。He 等<sup>[50]</sup>对 91 篇已发表的论文进行了荟萃分析, 得出施用生物质炭使得土壤  $N_2O$  排放通量降低了 30.92%。Song 等<sup>[51]</sup>对 61 项研究中的 296 项相关试验进行了荟萃分析, 结果显示在实验室条件下添加生物质炭使土壤  $N_2O$  减少了 15%, 在田间原位条件下可以减少 19%, 平均减少了 16%。Liu 等<sup>[52]</sup>的荟萃分析结果表明, 添加生物质炭后土壤  $N_2O$  排放量显著降低了 32%。从上述结果可以看出, 添加生物质炭可以明显减少农业土壤  $N_2O$  的排放。

## 2.2 添加生物质炭对土壤 $N_2O$ 的排放没有影响

少数研究结果发现向土壤中添加生物质炭对  $N_2O$  的排放没有影响。Spokas 等<sup>[53]</sup>研究表明田间老化生物质炭相对于不添加的对照并不能显著减少或增加  $N_2O$  的排放。Suddick 等<sup>[21]</sup>的研究发现, 向农业土壤添加高温核桃壳生物质炭相对于对照处理, 无论是在 7 d 内还是在 1 年内  $N_2O$  排放量均没有显著性影响。Buchkina 等<sup>[23]</sup>研究了向耕地土壤中添加生物质炭对  $N_2O$  排放的影响, 在整个试验期间, 施用快速高温热解的生物质炭对土壤  $N_2O$  排放并没有减排效果。这可能是由于所研究土壤中植物有效氮水平较低, 从而弱化了生物质炭对土壤  $N_2O$  排放的影响。

## 2.3 添加生物质炭能够增加土壤 $N_2O$ 的排放

随着对生物质炭相关研究的不断深入, 一些研究结果显示在土壤中添加生物质炭不仅不会减少, 反而会增加土壤  $N_2O$  的排放。Clough 等<sup>[26]</sup>在牧场土壤中施加松木生物质炭, 检测其对施用牛尿后土壤  $N_2O$  的排放, 在这项基于实验室的研究中, 添加生物质炭处理的  $N_2O$  通量相对于不添加的对照并没有明显降低, 并且在一段时间内刺激了  $N_2O$  的排放。Lin 等<sup>[54]</sup>研究了生物质炭对水稻土  $N_2O$  排放的影响, 经过 45 d 的室内模拟试验发现添加 4% 生物质炭的处理显著增加了未施肥与施肥土壤的  $N_2O$  排放量, 分别增加了 291% 和 256%; 此外, 添加 1% 生物质炭的处理在施用氮肥的情况下显著增加了土壤  $N_2O$  的排放量。Hawthorne 等<sup>[55]</sup>的研究表明, 在不施加尿素的情况下, 添加 1% 生物质炭的处理土壤  $N_2O$  排放量相对于不添加的对照无显著差异, 而添加 10% 生物质炭的处理土壤  $N_2O$  排放量增加了 191%。虽然 Wu 等<sup>[30]</sup>的研究发现向碱性土壤中添加生物质炭可以减少  $N_2O$  的排放量, 但在酸性土壤中情况有所不同, 添加新鲜生物质炭处理比对照处理  $N_2O$  排放增加了 150.1%。Verhoeven 等<sup>[25]</sup>向加利福尼亚州中北部的一个商业酿

酒葡萄园土壤中添加5%的生物质炭,结果表明,松木生物质炭处理每年的 $N_2O$ 累积排放量均显著高于不添加的对照处理,核桃生物质炭处理每年的 $N_2O$ 排放量虽然相较于对照差异不显著,但也高于对照.Escuer-Gatius等<sup>[56]</sup>通过室内盆栽试验研究了添加干草生物质炭对施用有机肥土壤的 $N_2O$ 减排效果,添加生物质炭的处理相对于不添加的对照并没有减少土壤 $N_2O$ 排放量,但随着生物质炭的添加,产生了更高的 $N_2O$ 生成量,其累积排放量显著高于不添加的对照土壤.Buchkina等<sup>[23]</sup>向土壤表层添加生物质炭,发现高温(900℃)工艺制作的生物质炭显著增加了 $N_2O$ 的排放.因此,不能笼统地认为添加生物质炭可以减少农业土壤 $N_2O$ ,需要深入认识利用生物质炭减少土壤 $N_2O$ 排放的机理,明确其起作用的先决条件和决定其减排效应的关键环境因子.

目前已有大量研究结果显示利用生物质炭能够减排农业土壤 $N_2O$ ,说明该技术具有可行性,但不同生物质炭会因为本身性质的不同或土壤的空间变异性等表现出不同的影响效应.例如,生物质炭原材料的差异会使其孔隙率或比表面积发生改变,这会影响到周围土壤的微生物群落,而土壤 $N_2O$ 排放情况也会随之而产生差异,而土壤性质<sup>[23]</sup>也会影响生物质

炭减排土壤 $N_2O$ 的效应,因此克服生物质炭空间差异以减少土壤的 $N_2O$ 排放是十分困难的,并且具有高度的不确定性.为了制定更有效的缓解策略来抵消 $N_2O$ 的增加,有必要更好地了解导致土壤 $N_2O$ 形成的潜在机制,探索利用生物质炭减排土壤 $N_2O$ 可能的机制有助于调控土壤 $N_2O$ 的排放.

添加生物质炭对土壤 $N_2O$ 排放的影响如表1所示。

### 3 生物质炭影响土壤 $N_2O$ 排放的机制

生物质炭的加入对土壤中 $N_2O$ 的影响途径有很多种,具有复杂性与时空变异性,这可能是生物过程和非生物过程相互作用的结果,因此,本文将从生物与非生物机制这两个方面论述添加生物质炭减少土壤 $N_2O$ 排放的潜在机制.

#### 3.1 生物机制

土壤中 $N_2O$ 由硝化作用、反硝化作用和异化硝酸盐还原为氨的过程等一系列微生物驱动的反应所生成<sup>[11]</sup>,以硝化作用和反硝化作用为主,生物质炭的施入会影响这些微生物过程,从而影响土壤 $N_2O$ 的排放.

表1 添加生物质炭对农业土壤 $N_2O$ 排放的影响

Table 1 Generalized overview of the effect of biochar on soil  $N_2O$  emission

土壤类型	土壤特性	生物质炭原料	热解温度/℃	施用量	效应	参考文献
放牧草地	灰土	辐射松	600/700/850/950	2.5%(质量分数)	减少	[47]
农田土壤	砂壤土	玉米青贮	500	1%(质量分数)	减少	[46]
芒花种植土壤	砂壤土	硬木树	400	49 t·hm <sup>-2</sup>	减少	[48]
芒果人工林土壤	砂壤土	硬木树	400	22 t·hm <sup>-2</sup>	减少	[18]
农田土壤	粉质粘壤土	麦秸	500	40 t·hm <sup>-2</sup>	减少	[49]
玉米叶耕地土壤	沙土	木材	500~600/900	10 t·hm <sup>-2</sup>	减少	[23]
农田土壤	粉砂壤土	玉米秸秆	400	48 t·hm <sup>-2</sup>	减少	[48]
农田土壤	粘土盐渍土	麦秸	500	40 t·hm <sup>-2</sup>	减少	[30]
茶园土壤	-	麦秸	500	0.4%(质量分数)	减少	[45]
农业/森林土壤	低活性淋溶土	麦秸	450	30 t·hm <sup>-2</sup>	减少	[57]
玉米叶耕地土壤	沙土	木材	500~600	10 t·hm <sup>-2</sup>	无影响	[23]
农田土壤	-	核桃壳	900	5 t·hm <sup>-2</sup>	无影响	[21]
葡萄田土壤	沙质粘壤土	核桃壳	900	0.5%(质量分数)	无影响	[25]
实验农场土壤	黑钙土	麦秸	450	0.2%(质量分数)	无影响	[44]
腐铁土壤	腐铁土壤土	豆杉	420	1%、10%(质量分数)	增加	[55]
农田土壤	砂壤土	干草	300/550/850	0.272%(质量分数)	增加	[53]
葡萄田土壤	沙质粘壤土	松木	500~650	0.5%(质量分数)	增加	[25]
牧场土壤	斑驳未成熟灰土	松木	600	20 mg·hm <sup>-2</sup>	增加	[26]
原生森林土壤	石英砂新成土	农业残渣	400~600	0.92%(质量分数)	增加	[22]
玉米叶耕地土壤	沙土	木材	900	10 t·hm <sup>-2</sup>	增加	[23]
糯稻土壤	水稻土	麦草	400	1%、4%(质量分数)	增加	[54]
农田土壤	粉砂壤土	玉米秸秆	400	48 t·hm <sup>-2</sup>	增加	[44]

生物质炭是一种碱性材料,可以通过“石灰效应”缓解土壤的酸度<sup>[22]</sup>.有学者已经证明“石灰效应”对土壤  $N_2O$  排放的作用<sup>[58]</sup>:向农业土壤施加石灰会提高土壤 pH<sup>[59]</sup>,使得硝化作用 ( $N_2O/(NO_2^- + NO_3^-)$ ) 的  $N_2O$  产生率降低;而在基于反硝化作用减少土壤中  $N_2O$  排放的主要途径中<sup>[11]</sup>,土壤 pH 的升高会促进  $N_2O$  还原为  $N_2$ , ( $N_2O/(N_2 + N_2O)$ ) 会因此而降低<sup>[60]</sup>.van Zwieten 等<sup>[61]</sup>已经将观察到的  $N_2O$  排放量的减少与生物质炭诱导的土壤 pH 升高联系起来,因为  $N_2O$  与  $N_2$  的质量比随着 pH 值的升高而降低,表明添加生物质炭可以通过改变土壤性质来影响微生物硝化、反硝化作用,进而调控土壤  $N_2O$  排放量.另外,生物质炭的多孔结构和大比表面积会改善土壤厌氧环境,增加土壤通气可以抑制反硝化途径中的  $N_2O$  排放<sup>[62]</sup>.

不同来源的生物质炭对土壤  $N_2O$  排放的影响程度和具体调控机制尚不清楚,但学者们通过大量研究揭示了一些可能的生物机制.早期 Cayuela 等<sup>[63]</sup>基于<sup>15</sup>N 稳定同位素技术提出了生物质炭可以作为一种“电子穿梭体”,促进电子向土壤中的反硝化微生物转移,即促进了反硝化的最后一步,外加生物质炭本身产生的石灰效应,这会使  $N_2O$  还原为  $N_2$  以减少  $N_2O$  的排放.虽然到目前为止,生物质炭是否可以作为土壤中的电子穿梭体来调控  $N_2O$  的排放尚不清楚,但学者们做了许多相关试验进行探究.Yuan 等<sup>[64]</sup>使用过氧化氢预处理来削弱生物质炭作为电子穿梭的功能,研究添加不同电子穿梭能力(接受和提供电子的能力)的生物质炭减少土壤  $N_2O$  排放的效果,证实了生物质炭作为电子穿梭体在降低土壤  $N_2O$  排放和  $N_2O/(N_2O + N_2)$  (质量比)的重要作用.添加具有较强电子穿梭功能的生物质炭能够促进微生物还原  $N_2O$  减少排放,但随着时间的推移,生物质炭会发生老化现象,且在老化的过程中生物质炭表面官能团的氧化使其可能丧失其石灰效应.最近 Yuan 等<sup>[65]</sup>发现  $C=O$  (羧基和羰基官能团) 的丰度与土壤  $N_2O$  排放量和  $N_2O/(N_2O + N_2)$  排放比呈显著正相关,且这两个指标也会随生物质炭氧化程度的增加而增加,其中表面生成的羧基官能团会对生物质炭减少土壤  $N_2O$  排放的潜力产生负面影响.土壤  $N_2O$  排放量会随着生物质炭表面含氧官能团丰度的增加而增加<sup>[64]</sup>,这一发现为生物质炭老化后可能会增加土壤  $N_2O$  排放的效应提供了合理的解释.

Chen 等<sup>[66]</sup>发现添加生物质炭显著增加了反硝

化细菌群落的丰度,较低热解温度生成的生物质炭具有的酚类官能团可以作为电子供体参与反硝化的电子传递,同时也显著增加了硝酸盐还原菌的数量,促进了  $N_2O$  还原为  $N_2$ ,而高温热解条件下生成的生物质炭中具有的醌类官能团作为电子汇减少了总氮的反硝化,同时增加了含有 *nosZ* 基因的反硝化细菌,促进了  $N_2O$  还原为  $N_2$ ,且所有生物质炭处理的  $N_2O$  累积排放量和  $N_2O/(N_2O + N_2)$  比值都显著降低.这表明添加生物质炭能够通过加强反硝化作用最后一步将  $N_2O$  还原为  $N_2$  来减少  $N_2O$  的排放.Harter 等<sup>[67]</sup>观察到的含有 *nosZ* 的微生物丰度和基因表达水平会随着生物质炭的添加而增加,这会促进微生物直接将  $N_2O$  还原为  $N_2$ ,从而减少土壤  $N_2O$  的净排放,这一现象也为 Cayuela 等<sup>[63]</sup>结果中  $N_2O/(N_2O + N_2)$  比值下降提供了证据.在 Wu 等<sup>[49]</sup>长达 6 年的田间原位试验中,生物质炭和氮肥处理显著提高了 *nosZ* 的丰度,同时降低了 *nirS* 和 *nirK* 的丰度,这说明生物质炭不仅对  $N_2O$  产生过程具有抑制作用,还可以促进  $N_2O$  进一步还原为  $N_2$ .这一结果为利用生物质炭减少土壤  $N_2O$  排放提供了直接证据.

也有学者对生物质炭增加土壤  $N_2O$  排放这一现象提出了一些可能机制.Ji 等<sup>[68]</sup>发现添加生物质炭会提高氨氧化细菌 *amoA* 的丰度,氨氧化细菌在硝化过程中会驱动硝化速率加快,从而诱导土壤  $N_2O$  的排放增加.生物质炭减少  $N_2O$  排放的有效性与其在土壤中主要的  $N_2O$  产生途径有关,当硝化作用对  $N_2O$  产生的相对贡献远大于反硝化作用时,添加生物质炭后氨氧化细菌数量的增加可能会对土壤  $N_2O$  排放产生促进作用.反之,当反硝化作用是  $N_2O$  生成的主要途径时, $N_2O$  排放净通量取决于  $NO_3^-$  还原为  $N_2O$  和  $N_2O$  还原为  $N_2$  的过程之间的平衡.Lin 等<sup>[54]</sup>和 Zhang 等<sup>[69]</sup>的研究也发现添加生物质炭会提高氨氧化细菌 *amoA* 的丰度.

总的来说,生物质炭具有石灰效应且拥有多孔结构和大比表面积,这会减少土壤  $N_2O$  的排放,添加到土壤中的生物质炭会抑制  $N_2O$  的产生过程,作为电子穿梭体促进  $N_2O$  还原为  $N_2$  以达到减少土壤  $N_2O$  排放的目的,但当土壤  $N_2O$  生成途径发生改变时也会增加其排放量.如何调控生物质炭的加入减少土壤  $N_2O$  的排放,还需要深入地探索生物质炭与  $N_2O$  产生和还原微生物的相互作用.

### 3.2 非生物机制

尽管生物机制和过程可能在调节土壤  $N_2O$  排放

中发挥关键作用,但非生物过程也可能对其产生影响.土壤中的  $N_2O$  生成与消耗过程中的非生物过程比较少,除了微生物过程以外的一些非生物调节机制所产生的  $N_2O$  作用主要来自于化学反硝化<sup>[70]</sup>.化学反硝化是指通过任何非生物化学反应所形成  $NO$ 、 $N_2O$ 、 $N_2$  的过程(图 2),包括:①  $NH_2OH$  与亚硝酸盐( $NH_2OH + HNO_2 \rightarrow N_2O + 2H_2O$ )反应产生  $N_2O$ <sup>[71]</sup>;②亚硝酸盐( $NO_2^-$ )的化学分解<sup>[70]</sup>;③硝酸铵在反应表面潮湿且具有光照的条件下分解生成  $N_2O$ <sup>[72]</sup>.在这些过程中,生物质炭作为“催化剂”的作用不容小觑.许多学者通过研究证明生物质炭减缓土壤  $N_2O$  排放过程中存在非生物机制.Lin 等<sup>[73]</sup>进行了室内培养试验研究微生物对添加生物质炭土壤  $N_2O$  排放的贡献,结果发现,相较于生物质炭处理,微生物处理的  $N_2O$  生成量没有显著差异,所以无法将产生的  $N_2O$  的原因完全归咎于特定的微生物群(例如真菌或细菌).这也表明在添加生物质炭的土壤中存在非生物过程产生或消耗  $N_2O$  的途径.因此,研究生物质

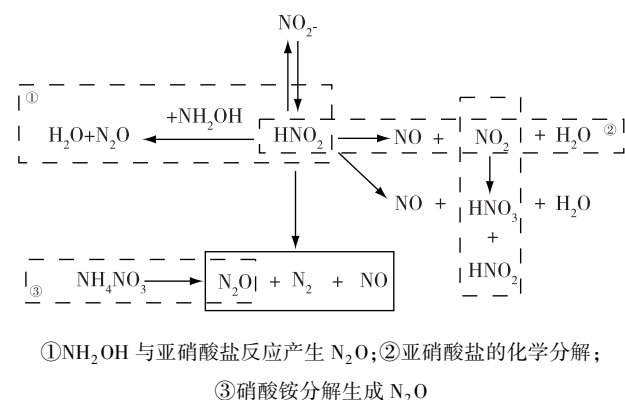


图 2 化学反硝化过程可能发生的反应

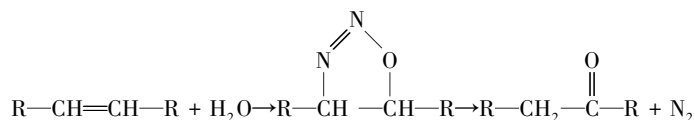
Fig. 2 Possible reactions in the process of chemical denitrification

Quin 等<sup>[78]</sup>也发现  $C=O$  在 5% 生物质炭添加的处理中显著增加; 同样地, He 等<sup>[79]</sup>的结果也显示  $C=O$  增加, 表明该加成反应可能已经发生. 虽然  $N_2O$  可以与  $C=C$  发生反应而消耗, 但氧化后生物质炭表面增加的  $C=O$  基团将与  $N_2O$  作为电子受体竞争电子, 从而再次抑制土壤中  $N_2O$  的还原过程, 这其中的先后顺序以及机制都需要进一步研究.

尽管许多学者从生物与非生物角度研究了利用

炭影响土壤  $N_2O$  排放的非生物机制, 对于进一步了解影响  $N_2O$  产生和消耗的过程具有重要意义.

生物质炭表面含有丰富的官能团<sup>[31]</sup>, 这些官能团不仅可以通过影响微生物电子得失调节  $N_2O$  的排放, 还可能通过吸附或后续化学反应(非生物反应)来影响  $N_2O$  的排放. 土壤中  $N_2O$  生成和消耗的非生物反应相关研究较少, 但生物质炭在其中发挥的作用值得深入探究. 有学者推测生物质炭减少土壤  $N_2O$  排放的一个可能的机制是生物质炭对  $N_2O$  的吸附. 例如 Cornelissen 等<sup>[74]</sup>在含纯  $N_2O$  的无水体系中, 首次测量了生物质炭对  $N_2O$  的吸附量变化, 并将这些结果与生物质炭抑制  $N_2O$  排放的结果进行了比较, 结果发现生物质炭上  $N_2O$  的最大吸附量在 20 °C 时为 50 000~130 000  $\mu g \cdot g^{-1}$ , 而以往的文献中生物质炭对  $N_2O$  的吸附量在 0.5~960  $\mu g \cdot g^{-1}$ <sup>[18, 75-77]</sup>时可显著减少土壤  $N_2O$  的排放, 从而得出生物质炭吸附  $N_2O$  是减少  $N_2O$  排放的一种可能的机制. Quin 等<sup>[78]</sup>研究了在三种水分状态下不同生物质炭含量对  $N_2O$  的减排作用以及可能的非生物反应, 其中 5% 的处理中  $N_2O$  下降明显, 在该处理中  $N-C, H-N, -O-C=N$  基团有较大的增加, 这说明  $N_2O$  可能已经被吸附. He 等<sup>[79]</sup>也进行了类似的研究, 发现 5% 的处理减少  $N_2O$  排放的效果最好, 元素分析结果发现该处理生物质炭表面的氮含量从 1.11% 增加到 1.50%, 而在 100% 生物质炭处理下, 炭表面的氮含量也从 1.11% 增加到 1.46%, 这为生物质炭吸附  $N_2O$  提供了依据. 此外, 吸附在生物质炭上的  $N_2O$  会与生物质炭的有机分子或生物质炭表面的土壤有机化合物发生后续氧化还原反应. 例如, Avdeev 等<sup>[80]</sup>在通过计算得出  $N_2O$  可以与  $C=C$  发生环加成反应, 使氧原子转移到  $C=C$  上, 该过程中间体分解会产生酮并向气相中释放出  $N_2$ , 具体反应如下:



生物质炭减少土壤  $N_2O$  的排放以及可能的机制, 但得到的结果都相对单一、系统性不够强, 生物质炭影响土壤  $N_2O$  排放的具体机制还没有明确的定论, 相关的生物或非生物机制仍需进一步探究. 在研究机制的同时, 不同的生物质炭、不同的土壤类型等关键因素会对生物质炭在实际应用中的减排效应产生影响, 因此明确影响生物质炭减少土壤  $N_2O$  排放的关键因素也十分重要.

## 4 生物质炭影响农业土壤 N<sub>2</sub>O 排放的关键因素

### 4.1 生物质炭性质

#### 4.1.1 原料与热解条件

Yu 等<sup>[81]</sup>发现不同的原料或不同的热解条件下制备的生物质炭的性质通常不同,而生物质炭的性质差异会对土壤中 N<sub>2</sub>O 的排放产生影响.Li 等<sup>[82]</sup>的研究结果表明,与动物粪便和生物固体产生的生物质炭相比,木质和草本生物质炭显示出更好的减少 N<sub>2</sub>O 排放的效应.Cayuela 等<sup>[17]</sup>的荟萃分析中,也发现木材和草本生物质炭施入土壤后 N<sub>2</sub>O 排放量会显著减少.在热解温度方面,Li 等<sup>[82]</sup>发现施用高温生物质炭(>600 °C)在降低 N<sub>2</sub>O 排放方面更为有效.Keiluweit 等<sup>[83]</sup>和 Bird 等<sup>[84]</sup>的研究结果表明随着温度的增加,生物质炭孔隙率和表面积随之显著升高,而比表面积对生物质炭所产生的的效应也具有一定的影响,生物质炭孔隙多且大的特征有利于微生物的生长.Liao 等<sup>[85]</sup>的研究结果表明,比表面积大的生物质炭可招募更多的 N<sub>2</sub>O 还原细菌以减少土壤 N<sub>2</sub>O 的排放.不同的热解温度对生物质炭表面的官能团也有很大的影响.例如, Yuan 等<sup>[65]</sup>发现在 600~800 °C 下生成的生物质炭具有相对较低的羧基官能团,有利于减少土壤 N<sub>2</sub>O 排放,在<400 °C 下产生的生物质炭含有相对较高的羧基,这会通过与 N<sub>2</sub>O 还原微生物竞争电子,抑制 N<sub>2</sub>O 的还原过程,从而增加土壤 N<sub>2</sub>O 的排放.

#### 4.1.2 碳氮比

生物质炭的 C/N(碳氮比)在减少土壤 N<sub>2</sub>O 排放中起着决定性的作用.Cayuela 等<sup>[17]</sup>的研究结果表明生物质炭的 C/N 高于 30 时,土壤 N<sub>2</sub>O 排放会显著减少.Rittl 等<sup>[22]</sup>向土壤添加 9 种不同的生物质炭,结果发现相对于高 C/N 的生物质炭,添加低 C/N 的生物质炭会增加土壤 N<sub>2</sub>O 的排放,而高温热解生成的生物质炭具有更高的 C/N,这与前文提到的高热解温度下所产生的生物质炭更能减少土壤 N<sub>2</sub>O 排放的观点相一致.

#### 4.1.3 添加量

生物质炭的添加量是减少土壤 N<sub>2</sub>O 排放的重要因素.Case 等<sup>[18]</sup>发现添加 1%、2%、5% 和 10% 的生物质炭处理中,60 h 内土壤的 N<sub>2</sub>O 累积排放量分别比无生物质炭的对照低 19%、19%、73% 和 98%,表明 N<sub>2</sub>O 累积排放量随着生物质炭添加量的增加而减少.Shakoor 等<sup>[86]</sup>的荟萃分析结果表明,≤ 30 t·

ha<sup>-1</sup> 的生物质炭添加量是保持作物较高产量和减少土壤 N<sub>2</sub>O 排放的最适宜用量.

#### 4.1.4 老化程度

生物质炭在土壤中会随着时间的推移而逐渐老化,生物质炭老化对土壤 N<sub>2</sub>O 排放的影响较为复杂.老化过程会使生物质炭表面官能团发生氧化.Yuan 等<sup>[64]</sup>的研究结果表明含氧官能团会促进土壤 N<sub>2</sub>O 的排放.Duan 等<sup>[87]</sup>发现老化生物质炭显著促进了土壤的硝化和反硝化作用, N<sub>2</sub>O 排放量增加了 43~78%.Wang 等<sup>[88]</sup>研究发现老化后的生物质炭表面具有丰富的微生物群落结构,其中包括促进或减少 N<sub>2</sub>O 排放的微生物群落,但生物质炭老化对微生物群落结构和基因丰度的影响及其与土壤 N<sub>2</sub>O 排放的关系还有待于进一步研究.

### 4.2 氮肥施用量

氮肥的施用量也会对生物质炭改善土壤 N<sub>2</sub>O 排放产生影响.Sun 等<sup>[57]</sup>研究结果表明,施氮量分别为 0、60 和 120 kg·hm<sup>-2</sup>·a<sup>-1</sup> 时,生物质炭改良剂对农田土壤 N<sub>2</sub>O 减排效果随着施氮量的增加而增强, N<sub>2</sub>O 累积排放量分别减少了 18.4%、17.3% 和 22.9%.Lan 等<sup>[47]</sup>发现生物质炭对施用氮肥处理的土壤 N<sub>2</sub>O 减少幅度(75%~85%)高于不施用氮肥的处理(33%~45%).Wang 等<sup>[89]</sup>发现氮肥施用量越高,生物质炭对反硝化过程的抑制作用越明显,能够显著减少土壤 N<sub>2</sub>O 的排放.

### 4.3 土壤理化性质

#### 4.3.1 土壤水分含量

土壤水分条件会影响生物质炭减少土壤 N<sub>2</sub>O 排放的效果.Stark 等<sup>[90]</sup>认为扩散路径长度会因为含水率低而变得曲折,生物质炭的加入使气体流动路径更加曲折,提供了更多的吸附点从而减少了 N<sub>2</sub>O 的释放,而高含水率时扩散路径曲折性降低,土壤 N<sub>2</sub>O 排放量则会明显增加.He 等<sup>[79]</sup>也证明了随着土壤孔隙含水量(WFPS)的增加, N<sub>2</sub>O 排放量会显著增加.该结果为 Stark 等<sup>[90]</sup>的猜想提供了证据,因此含水率的不同会使生物质炭对土壤 N<sub>2</sub>O 排放的影响产生差异.Yanai 等<sup>[76]</sup>发现土壤含水率接近饱和时生物质炭处理土壤 N<sub>2</sub>O 排放量越高,而含水率较小时生物质炭处理的 N<sub>2</sub>O 排放量则减少.

#### 4.3.2 土壤质地

相同的生物质炭施用于不同土壤时对 N<sub>2</sub>O 排放会具有不同的影响.Shakoor 等<sup>[86]</sup>的荟萃分析结果表

明,在不同土壤类型上,生物质炭在较细土壤(黏土、粉黏土、砂黏土)或中等土壤(壤土、黏壤土、粉土、粉黏壤土、粉壤土)的 $N_2O$ 释放量最高,而在粗糙土壤(砂黏壤土、砂壤土、壤砂土)中施用生物质炭则显著减少了 $N_2O$ 的排放.Cayuela等<sup>[63]</sup>的研究表明在质地较细的土壤中添加生物质炭降低了 $N_2O/(N_2+N_2O)$ .土壤质地的影响主要取决于土壤的湿度,Cayuela等<sup>[17]</sup>的荟萃分析结果表示低湿度条件下(WFPS<80%)生物质炭会减少粗糙土壤 $N_2O$ 的排放,而高湿度条件下(WFPS>80%),生物质炭更倾向减少质地细腻土壤的 $N_2O$ 排放.

## 5 结论与展望

本文主要综述了基于添加生物质炭的农业土壤 $N_2O$ 减排研究进展.向土壤中添加生物质炭可以减少 $N_2O$ 的排放,但也存在没有减排效应甚至增加 $N_2O$ 排放的情况.利用生物质炭减少 $N_2O$ 排放的机制包括生物机制(侧重微生物机制)和非生物机制两方面.生物质炭可以调控土壤中的微生物过程包括硝化反硝化作用进而影响 $N_2O$ 的排放,还能够提高土壤pH减少 $N_2O$ 的产生或增强 $N_2O$ 还原为 $N_2$ ;巨大比表面积的特点也使生物质炭招募更多含有 $nosZ$ 基因的微生物,促进 $N_2O$ 还原为 $N_2$ 来降低 $N_2O$ 的排放;生物质炭作为一种“电子穿梭体”可加快 $N_2O$ 的还原.另外,生物质炭本身还会吸附 $N_2O$ 并与其表面的C=C发生加成反应以达到消耗 $N_2O$ 的目的.而在有些土壤中(更多是酸性土壤)生物质炭会提高氨氧化细菌 $amoA$ 基因的丰度、促进硝化作用产生 $N_2O$ .生物质炭自身的性质、氮肥施用量和土壤理化性质是影响其对 $N_2O$ 减排效果的关键因素.

尽管利用生物质炭减少农业土壤 $N_2O$ 的排放取得了较大的进展,但是还存在很多问题与难点.首先,生物质炭在土壤中会逐渐老化,由于长期的物理、化学和生物作用影响,它的表面官能团会在老化过程中不断被氧化,其表面氧化官能团的丰度会增加(如羧基官能团)<sup>[64-65]</sup>,这会使生物质炭与微生物竞争电子从而抑制 $N_2O$ 还原为 $N_2$ ,对土壤 $N_2O$ 排放的缓解潜力减弱,甚至从抑制土壤 $N_2O$ 排放转变为促进土壤 $N_2O$ 排放.制备羧基丰度较低的生物质炭,并评价其对土壤 $N_2O$ 排放的影响,避免或抵消这种氧化所带来的负效应,将成为未来的一个研究重点.随着处理时间的延长,生物质炭的吸附量也会有所下降<sup>[74]</sup>,这可能会带来潜在的生态风险,未来应考

虑长期施用生物质炭引起的饱和效应.其次,已有的研究中基于田间原位试验较少,获得的结果也非常有限,在室内模拟条件下的发现和机制可能与田间原位条件下有所不同,不能简单类推到野外田间条件下<sup>[69]</sup>.因此,有必要进行更广泛的田间原位试验,研究施用生物质炭对农田土壤 $N_2O$ 的影响和长期效应,揭示减少 $N_2O$ 排放的机制.再次,由于缺乏长期系统的研究结果,利用生物质炭减少 $N_2O$ 排放的关键影响因素知之甚少,因此迫切需要进行系统深入的研究,明确原料、热解条件、产品特性、土壤特性、作物类型、灌溉率、田间管理条件等更多、更详细的信息<sup>[86]</sup>,在农田土壤中应用生物质炭来减缓温室气体排放之前,充分考虑这些重要因素,为进一步研究生物质炭减排土壤 $N_2O$ 机制的研究提供更多的可能;同时,进一步明确添加生物质炭引起的土壤微生物群落的变化,尝试从微生物角度深入细致研究利用生物质炭减排土壤 $N_2O$ 的生物机制<sup>[85]</sup>,例如明确生物质炭可以在土壤中招募的微生物群落类型,分离筛选含有 $nosZ$ 基因的菌群,从实验室纯培养角度出发以探究两者之间的相互作用,延伸至转录组或功能基因转录本的量化,探明其中机制;此外,这些结果是基于在没有种植植物的微宇宙中进行的短期培养,今后应当考虑田间条件下可能的植物-土壤-生物质炭相互作用<sup>[85]</sup>.最后,可以利用生物质炭作为载体,将分离筛选的 $N_2O$ 还原细菌定植于生物质炭表面,合成新型微生物生物质炭材料,运用于田间尺度或区域尺度测试其对 $N_2O$ 减排的贡献,这也为土壤 $N_2O$ 的减排提供了一个新思路.总而言之,在土壤中添加生物质炭减排土壤 $N_2O$ 是一种低成本、高效益、切实可行的方法,可为我国实现农业碳中和战略目标提供重要技术参考.

## 参考文献

### References

- [1] IPCC. Summary for policymakers [R] // Climate Change 2021; the Physical Science Basis. Cambridge, UK, and New York, USA: Cambridge University Press, 2021
- [2] Flato G, Marotzke J, Abiodun B, et al. Evaluation of climate models [R] // IPCC. Climate Change 2013: the Physical Science Basis. Cambridge, UK, and New York, USA: Cambridge University Press, 2013
- [3] Prather M J, Holmes C D, Hsu J. Reactive greenhouse gas scenarios: systematic exploration of uncertainties and the role of atmospheric chemistry [J]. Geophysical Research Letters, 2012, 39(9): L09803
- [4] Minschwaner K, Salawitch R J, McElroy M B. Absorption



- of solar radiation by O<sub>2</sub>; implications for O<sub>3</sub> and lifetimes of N<sub>2</sub>O, CFCl<sub>3</sub>, and CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1993, 98(D6): 10543-10561
- [ 5 ] Volk C M, Elkins J W, Fahey D W, et al. Evaluation of source gas lifetimes from stratospheric observations [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1997, 102(D21): 25543-25564
- [ 6 ] Kaiser J, Röckmann T, Brenninkmeijer C A M. Wavelength dependence of isotope fractionation in N<sub>2</sub>O photolysis [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, 4(18): 4420-4430
- [ 7 ] Prinn R G, Weiss R F, Arduini J, et al. History of chemically and radiatively important atmospheric gases from the Advanced Global Atmospheric Gases Experiment (AGAGE) [J]. *Earth System Science Data*, 2018, 10(2): 985-1018
- [ 8 ] Hu H W, Chen D L, He J Z, et al. Microbial regulation of terrestrial nitrous oxide formation; understanding the biological pathways for prediction of emission rates [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2015, 39(5): 729-749
- [ 9 ] Kroezeab A C. The global nitrous oxide budget revisited [J]. *Greenhouse Gas Measurement and Management*, 2011, 1(1): 17-26
- [10] Tian H Q, Xu R T, Canadell J G, et al. A comprehensive quantification of global nitrous oxide sources and sinks [J]. *Nature*, 2020, 586(7828): 248-256
- [11] Baggs E M. Soil microbial sources of nitrous oxide; recent advances in knowledge, emerging challenges and future direction [J]. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2011, 3(5): 321-327
- [12] Kallenbach C, Rolston D, Horwath W. Cover cropping affects soil N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> emissions differently depending on type of irrigation [J]. *Ecosystems & Environment*, 2010, 137(3/4): 251-260
- [13] Wang S W, Shan J, Xia Y Q, et al. Different effects of biochar and a nitrification inhibitor application on paddy soil denitrification; a field experiment over two consecutive rice-growing seasons [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 593/594: 347-356
- [14] Wu D, Senbayram M, Well R, et al. Nitrification inhibitors mitigate N<sub>2</sub>O emissions more effectively under straw-induced conditions favoring denitrification [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2017, 104: 197-207
- [15] Nishizawa T, Quan A H, Kai A, et al. Inoculation with N<sub>2</sub>-generating denitrifier strains mitigates N<sub>2</sub>O emission from agricultural soil fertilized with poultry manure [J]. *Biology & Fertility of Soils*, 2014, 50(6): 1001-1007
- [16] Domeignoz-Horta L A, Putz M, Spor A, et al. Non-denitrifying nitrous oxide-reducing bacteria; an effective N<sub>2</sub>O sink in soil [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2016, 103: 376-379
- [17] Cayuela M L, van Zwieten L, Singh B P, et al. Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions; a review and meta-analysis [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2014, 191(15): 5-16
- [18] Case S D C, McNamara N P, Reay D S, et al. The effect of biochar addition on N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> emissions from a sandy loam soil; the role of soil aeration [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2012, 51: 125-134
- [19] Shaaban M, Van Zwieten L, Bashir S, et al. A concise review of biochar application to agricultural soils to improve soil conditions and fight pollution [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 228(15): 429-440
- [20] Scheer C, Grace P R, Rowlings D W, et al. Effect of biochar amendment on the soil-atmosphere exchange of greenhouse gases from an intensive subtropical pasture in northern New South Wales, Australia [J]. *Plant and Soil*, 2011, 345(1/2): 47-58
- [21] Suddick E C, Six J. An estimation of annual nitrous oxide emissions and soil quality following the amendment of high temperature walnut shell biochar and compost to a small scale vegetable crop rotation [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 465: 298-307
- [22] Rittl T F, Butterbach-Bahl K, Basile C M, et al. Greenhouse gas emissions from soil amended with agricultural residue biochars; effects of feedstock type, production temperature and soil moisture [J]. *Biomass Bioenergy*, 2018, 117: 1-9
- [23] Buchkina N P, Hüppi R, Leifeld J. Biochar and short-term N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> emission from plant residue-amended soil with different fertilisation history [J]. *Zemdirbyste-Agriculture*, 2019, 106(2): 99-106
- [24] Van Z L, Singh B, Joseph S, et al. Biochar and emission of non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases from soil [M] // *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. London, UK; Earthscan, 2009: 227-249
- [25] Verhoeven E, Six J. Biochar does not mitigate field-scale N<sub>2</sub>O emissions in a Northern California vineyard; an assessment across two years [J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2014, 191(15): 27-38. DOI: 10.1016/j.agee.2014.03.008
- [26] Clough T J, Bertram J E, Ray J L, et al. Unweathered wood biochar impact on nitrous oxide emissions from a bovine-urine-amended pasture soil [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2010, 74(3): 852-860
- [27] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management; an introduction [M] // *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. London, UK; Earthscan, 2009: 1-11
- [28] Sombroek W G. Amazon soils; a reconnaissance of the soils of the Brazilian Amazon region [J]. *Revista Geográfica*, 1967, 133(4): 550
- [29] Kim K H, Kim J Y, Cho T S, et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*) [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118: 158-162
- [30] Wu Z, Zhang Q Q, Zhang X, et al. Biochar-enriched soil mitigated N<sub>2</sub>O and NO emissions similarly as fresh biochar for wheat production [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 701: 134943
- [31] Godlewska P, Schmidt H P, Yong S O, et al. Biochar for composting improvement and contaminants reduction; a review [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 193-202
- [32] Zhang X Y, Gao B, Fang J E, et al. Chemically activated hydrochar as an effective adsorbent for volatile organic compounds (VOCs) [J]. *Chemosphere*, 2019, 218:

- 680-686
- [33] Yin G C, Song X W, Tao L, et al. Novel Fe-Mn binary oxide-biochar as an adsorbent for removing Cr(Ⅲ) from aqueous solutions [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2020, 389: 124465
- [34] Fang Z, Gao Y R, Bolan N, et al. Conversion of biological solid waste to graphene-containing biochar for water remediation: a critical review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124611
- [35] Lu L, Yu W T, Wang Y F, et al. Application of biochar-based materials in environmental remediation: from multi-level structures to specific devices [J]. *Biochar*, 2020, 2: 1-13
- [36] Chen H B, Xing Y, Wang H L, et al. Animal carcass- and wood-derived biochars improved nutrient bioavailability, enzyme activity, and plant growth in metal-phthalic acid ester co-contaminated soils: a trial for reclamation and improvement of degraded soils [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 261(3): 110246
- [37] Bandara T, Franks A, Xu J M, et al. Chemical and biological immobilization mechanisms of potentially toxic elements in biochar-amended soils [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2019, 50(4): 903-978
- [38] Wu P, Ata-Ul-Karim S T, Singh B P, et al. A scientometric review of biochar research in the past 20 years (1998–2018) [J]. *Biochar*, 2019, 27(1): 23-43
- [39] Cao X D, Ma L N, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3285-3291
- [40] Jiang T Y, Jiang J, Xu R K, et al. Adsorption of Pb(Ⅱ) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(3): 249-256
- [41] Li Y F, Hu S D, Chen J H, et al. Effects of biochar application in forest ecosystems on soil properties and greenhouse gas emissions: a review [J]. *Plant and Soil*, 2018, 18(2): 546-563
- [42] Fungo B, Lehmann J, Kalbitz K, et al. Ammonia and nitrous oxide emissions from a field Ultisol amended with tithonia green manure, urea, and biochar [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2019, 55(2): 135-148
- [43] Zhang A F, Liu Y M, Pan G X, et al. Effect of biochar amendment on maize yield and greenhouse gas emissions from a soil organic carbon poor calcareous loamy soil from Central China Plain [J]. *Plant and Soil*, 2012, 351(1/2): 263-275
- [44] Rondon M A, Ramirez J A, Lehmann J. Greenhouse gas emissions decrease with charcoal additions to tropical soils [C] // *Proceedings of the 3rd USDA Symposium on Greenhouse Gases & Carbon Sequestration in Agriculture and Forestry*, 2005: 21-24
- [45] Wang H, Yi H T, Zhang X, et al. Biochar mitigates greenhouse gas emissions from an acidic tea soil [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2020, 29(1): 323-330
- [46] Malghani S, Gleixner G, Trumbore S E. Chars produced by slow pyrolysis and hydrothermal carbonization vary in carbon sequestration potential and greenhouse gases emissions [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2013, 62: 137-146
- [47] Lan Z M, Chen C R, Rezaei R M, et al. High pyrolysis temperature biochars reduce nitrogen availability and nitrous oxide emissions from an acid soil [J]. *GCB Bioenergy*, 2018, 10(12): 930-945
- [48] Case S D C, McNamara N P, Reay D S, et al. Can biochar reduce soil greenhouse gas emissions from a *Miscanthus* bioenergy crop? [J]. *GCB Bioenergy*, 2014, 6(1): 76-89
- [49] Wu Z, Zhang X, Dong Y B, et al. Biochar amendment reduced greenhouse gas intensities in the rice-wheat rotation system: six-year field observation and meta-analysis [J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2019, 278(15): 107625
- [50] He Y H, Zhou X H, Jiang L L, et al. Effects of biochar application on soil greenhouse gas fluxes: a meta-analysis [J]. *GCB Bioenergy*, 2016, 9(4): 743-755
- [51] Song X Z, Pan G X, Zhang C, et al. Effects of biochar application on fluxes of three biogenic greenhouse gases: a meta-analysis [J]. *Ecosystem Health and Sustainability*, 2017, 2(2): 14
- [52] Liu Q, Zhang Y H, Liu B J, et al. How does biochar influence soil N cycle? A meta-analysis [J]. *Plant and Soil*, 2018, 426(1/2): 211-225
- [53] Spokas K A. Impact of biochar field aging on laboratory greenhouse gas production potentials [J]. *GCB Bioenergy*, 2013, 5(2): 165-176
- [54] Lin Y X, Ding W X, Liu D Y, et al. Wheat straw-derived biochar amendment stimulated N<sub>2</sub>O emissions from rice paddy soils by regulating the *amoA* genes of ammonia-oxidizing bacteria [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2017, 113: 89-98
- [55] Hawthorne I, Johnson M S, Jassal R S, et al. Application of biochar and nitrogen influences fluxes of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O in a forest soil [J]. *Journal of Environmental Management* 2017, 192(1): 203-214
- [56] Escuer-Gatius J, Shanskiy M, Soosaar K, et al. High-temperature hay biochar application into soil increases N<sub>2</sub>O fluxes [J]. *Agronomy*, 2020, 10(1): 109
- [57] Sun L Y, Li L, Chen Z Z, et al. Combined effects of nitrogen deposition and biochar application on emissions of N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> from agricultural and forest soils [J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2014, 60(2): 254-265
- [58] Mørkved P T, Dörsch P, Bakken L R. The N<sub>2</sub>O product ratio of nitrification and its dependence on long-term changes in soil pH [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2007, 39(8): 2048-2057
- [59] Horák J, Kotuš T, Toková L, et al. A sustainable approach for improving soil properties and reducing N<sub>2</sub>O emissions is possible through initial and repeated biochar application [J]. *Agronomy*, 2021, 11(3): 582
- [60] Liu B B, Mørkved P T, Frostegard A, et al. Denitrification gene pools, transcription and kinetics of NO, N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> production as affected by soil pH [J]. *FEMS Microbiol Ecol*, 2010, 72(3): 407-417
- [61] van Zwieten L, Kimber S, Morris S, et al. Influence of biochars on flux of N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> from Ferrosol [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48(7):

- 555-568
- [62] Fan C H, Chen H, Li B, et al. Biochar reduces yield-scaled emissions of reactive nitrogen gases from vegetable soils across China [J]. *Biogeosciences*, 2017, 14 ( 11 ) : 2851-2863
- [63] Cayuela M L, Sanchez-Monedero M A, Roig A, et al. Biochar and denitrification in soils: when, how much and why does biochar reduce N<sub>2</sub>O emissions? [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1732
- [64] Yuan H J, Zhang Z J, Li M Y, et al. Biochar's role as an electron shuttle for mediating soil N<sub>2</sub>O emissions [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2019, 133: 94-96
- [65] Yuan D, Yuan H J, He X D, et al. Identification and verification of key functional groups of biochar influencing soil N<sub>2</sub>O emission [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2021, 57(4) : 447-456
- [66] Chen G H, Zhang Z R, Zhang Z Y, et al. Redox-active reactions in denitrification provided by biochars pyrolyzed at different temperatures [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615( 15 ) : 1547-1556
- [67] Harter J, Krause H M, Schuettler S, et al. Linking N<sub>2</sub>O emissions from biochar-amended soil to the structure and function of the N-cycling microbial community [J]. *ISME Journal*, 2014, 8(3) : 660-674
- [68] Ji C, Li S Q, Geng Y J, et al. Differential responses of soil N<sub>2</sub>O to biochar depend on the predominant microbial pathway [J]. *Applied Soil Ecology*, 2020, 145: 103348
- [69] Zhang L Y, Jing Y M, Chen C R, et al. Effects of biochar application on soil nitrogen transformation, microbial functional genes, enzyme activity, and plant nitrogen uptake: a meta-analysis of field studies [J]. *GCB Bioenergy*, 2021, 13( 12 ) : 1859-1873
- [70] Cleemput O V. Subsoils: chemo- and biological denitrification, N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> emissions [J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1998, 52(2/3) : 187-194
- [71] Bremner J M, Blackmer A M, Waring S A. Formation of nitrous oxide and dinitrogen by chemical decomposition of hydroxylamine in soils [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1980, 12(3) : 263-269
- [72] Rubasinghe G, Spak S N, Stanier C O, et al. Abiotic mechanism for the formation of atmospheric nitrous oxide from ammonium nitrate [J]. *Environmental Science Technology* 2011, 45( 7 ) : 2691-2697
- [73] Lin X R, Spokas K, Venterea R, et al. Assessing microbial contributions to N<sub>2</sub>O impacts following biochar additions [J]. *Agronomy*, 2014, 4( 4 ) : 478-496
- [74] Cornelissen G, Rutherford D W, Arp H P, et al. Sorption of pure N<sub>2</sub>O to biochars and other organic and inorganic materials under anhydrous conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47( 14 ) : 7704-7712
- [75] Spokas K A, Koskinen W C, Baker J M, et al. Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil [J]. *Chemosphere*, 2009, 77( 4 ) : 574-581
- [76] Yanai Y, Toyota K, Okazaki M. Effects of charcoal addition on N<sub>2</sub>O emissions from soil resulting from rewetting air-dried soil in short-term laboratory experiments [J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2007, 53 ( 2 ) : 181-188
- [77] Liu X Y, Qu J J, Li L Q, et al. Can biochar amendment be an ecological engineering technology to depress N<sub>2</sub>O emission in rice paddies? A cross site field experiment from South China [J]. *Ecological Engineering*, 2012, 42: 168-173
- [78] Quin P, Joseph S, Husson O, et al. Lowering N<sub>2</sub>O emissions from soils using eucalypt biochar: the importance of redox reactions [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 16773
- [79] He C H, Manevski K, Andersen M, et al. Abiotic mechanisms for biochar effects on soil N<sub>2</sub>O emission [J]. *International Agrophysics*, 2019, 33( 4 ) : 537-546
- [80] Avdeev V I, Ruzankin S F, Zhidomirov G M J K, et al. Molecular mechanism of direct alkene oxidation with nitrous oxide: DFT analysis [J]. *Kinetics and Catalysis*, 2005, 46( 2 ) : 177-188
- [81] Yu Z, Chen L, Pan S, et al. Feedstock determines biochar-induced soil priming effects by stimulating the activity of specific microorganisms [J]. *European Journal of Soil Science*, 2018, 69( 3 ) : 521-534
- [82] Li S, Harris S, Anandhi A, et al. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: a review and data syntheses [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 215( 0959-6526 ) : 890-902
- [83] 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
- [84] Bird M I, Wurster C M, Silva P HD P, et al. Algal biochar: production and properties [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102( 2 ) : 1886-1891
- [85] Liao J Y, Hu A, Zhao Z W, et al. Biochar with large specific surface area recruits N<sub>2</sub>O-reducing microbes and mitigate N<sub>2</sub>O emission [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2021, 156: 108212
- [86] Shakoor A, Arif M S, Shahzad S M, et al. Does biochar accelerate the mitigation of greenhouse gaseous emissions from agricultural soil? A global meta-analysis [J]. *Environmental Research*, 2021, 202: 111789
- [87] Duan P P, Zhang X, Zhang Q Q, et al. Field-aged biochar stimulated N<sub>2</sub>O production from greenhouse vegetable production soils by nitrification and denitrification [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642: 1303-1310
- [88] 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<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O emissions [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 782( 15 ) : 146824
- [89] Wang L, Yang K, Gao C C, et al. Effect and mechanism of biochar on CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O emissions under different nitrogen fertilization gradient from an acidic soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 747: 141265
- [90] Stark J M, Firestone M K. Mechanisms for soil moisture effects on activity of nitrifying bacteria [J]. *Applied Environmental Microbiology*, 1995, 61( 1 ) : 218-221

## Research advances in effects of biochar addition on soil nitrous oxide emissions

GUO Fanjing<sup>1</sup> SHEN Weishou<sup>1</sup> XIONG Ruonan<sup>1</sup> WANG Yidi<sup>1</sup> LI Tianling<sup>1</sup> WANG Yujun<sup>2</sup>

1 School of Environmental Science and Engineering/ Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control/Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

2 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation/Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008

**Abstract** Nitrous oxide ( $N_2O$ ) is a long-lived greenhouse gas that can destroy stratospheric ozone. Agricultural soil is the largest contributor to anthropogenic  $N_2O$  emissions. It is thus urgent to reduce  $N_2O$  emissions from agricultural soil. Biochar is a carbon material produced by pyrolysis of biomass at low temperature and limited oxygen with rich pore structures. Biochar is one of the important means to reduce greenhouse  $N_2O$  emissions, but there are few systematic reports on its effect and mechanism. We describe the effects of biochar on  $N_2O$  emissions from soil. We then discuss the possible mechanisms of biochar on soil  $N_2O$  emissions. From a biological point of view, the “liming effect” of biochar could increase soil pH and change soil microbial processes to promote the reduction of  $N_2O$  to  $N_2$ , and also act as an “electron shuttle” in this process. In addition, biochar could increase the population of denitrification bacteria containing *nosZ* gene to promote the reduction of  $N_2O$  to  $N_2$ . When soil  $N_2O$  was mainly generated through nitrification, the addition of biochar could increase the abundance of ammonia-oxidizing bacteria harboring *amoA* gene in soil, which led to the increase of soil  $N_2O$  emissions. From an abiotic point of view, the adsorption of  $N_2O$  on the surface of biochar could reduce the release of  $N_2O$  emission from soil, and then the surface  $C=C$  may react with  $N_2O$  to consume it. The effects of biochar amendments on  $N_2O$  emissions depend on the characteristics of biochar (raw materials, pyrolysis conditions, C/N ratio, application rate, and aging degree), nitrogen application rate, and soil physico-chemical properties. Finally, we summarize and put forward further prospect on biochar in reducing  $N_2O$  emissions from soil. This review will provide an important technical reference for mitigation of  $N_2O$  emissions from agricultural soil as well as agricultural carbon neutrality in the future.

**Key words** agricultural soil; carbon neutrality; biochar; nitrous oxide ( $N_2O$ ); *nosZ* gene