

# 不同裂解温度下生物炭释放溶解性有机质的光谱特征分析

赵敏<sup>1,2</sup>, 陈丙法<sup>1,2</sup>, 冯慕华<sup>1</sup>, 陈开宁<sup>1</sup>, 潘继征<sup>1\*</sup>

1. 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 江苏 南京 210008
2. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要** 生物炭释放的溶解性有机质(DOM)具有复杂的生物地球化学特征,影响着污染物的迁移与转化和全球碳循环等诸多环境过程。相比对生物炭理化性质、结构特征的研究,生物炭DOM的研究仍相对匮乏,其中裂解温度驱动下生物炭释放DOM的光谱特征鲜有报道。以两种常见且具有较好应用前景的生物炭—竹炭(楠竹生物炭)和木炭(柏木生物炭)为研究对象,通过紫外-可见光谱、三维荧光光谱结合平行因子法(3DEEMs-PARAFAC),研究不同裂解温度下(100~700℃)两种生物炭释放DOM的光谱特征。结果表明,裂解温度决定两种生物炭释放DOM的潜能及其光谱特征。裂解温度越高,DOM释放量越小,且400℃是所研究两种生物炭DOM释放的临界裂解温度,当裂解温度低于400℃,生物炭DOM释放明显,当裂解温度高于400℃,生物炭释放量很低且趋于稳定。柏木生物炭的DOM释放量明显高于楠竹生物炭。低温裂解过程中(<300℃)两种生物炭DOM存在大量紫外-可见发色团,并随着裂解温度上升逐步分解。通过3DEEMs-PARAFAC从生物炭荧光溶解性有机物(FDOM)中分离出2个类腐殖质荧光物质(C1和C2)及1个类蛋白荧光物质(C3),3个荧光组分对裂解温度的响应不同,类腐殖质荧光强度在300℃出现峰值,而后随裂解温度上升而下降,类蛋白物质始终随着裂解温度的上升而下降。低温裂解(<200℃)以类蛋白荧光为主,随着温度上升,类腐殖质组分占主导。此外,基于光谱特征分析,裂解温度还影响两种生物炭DOM诸多生物地球化学特征,随着裂解温度上升,两种生物炭DOM的相对分子质量,芳香性、疏水性和腐殖化程度均先增大再减小,但对应的峰值温度各不一致。因生物炭原料差异,楠竹生物炭DOM的相对分子质量,芳香性、疏水性和腐殖化程度均明显大于柏木生物炭。该研究结论将进一步为生物炭DOM的环境行为研究,生物炭应用过程中环境管理与评估提供有益的参考。

**关键词** 生物炭; 裂解温度; 溶解性有机质; 紫外-可见光谱; 三维荧光光谱

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)08-2505-07

## 引言

生物炭是由废弃生物质原料经过低温(<700℃)限氧裂解形成的富炭材料。近年来,因拥有较强的离子交换能力,较大的比表面积和孔隙体积,富含有机碳且芳香化结构存在,目前生物炭在土壤改良及修复中得到广泛关注。生物炭可以促进土壤对营养盐的保持能力,从而提高土壤质量;同时生物炭可以络合固定土壤中有毒有害物质(重金属及持久性有机物),减轻污染物的生物可利用性<sup>[1]</sup>。然而生物炭的工程应用受到生物炭的原料来源、制备方法等诸多因素的制约。生物炭来源及制备条件的差异使得生物炭功能性质差异

很大,并影响其实际应用。因此,全面掌握生物炭的性质是工程应用的前提。

大量研究已对生物炭的元素组成、表面形貌、官能团含量及结构、晶体结构、热解行为及热稳定性等理化性质进行了详细报道<sup>[2]</sup>。生物炭由稳定性不同的含碳物质组成,制备过程中会产生稳定性较差的溶解性有机质(dissolved organic carbon, DOM),并且很容易释放到环境中。已有研究表明生物炭释放的DOM会与重金属形成络合物,影响重金属在环境中的毒性及归趋<sup>[3]</sup>。此外,生物炭DOM还参与全球碳循环,有报道显示生物炭释放DOM含量占全球河流可移动性DOM含量的10%<sup>[4]</sup>。显然,在进行大规模工程化应用前对生物炭DOM的释放潜能及特征进行研究至关重要。

收稿日期: 2019-07-14, 修订日期: 2019-11-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(41001324)和国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07603-005)资助

作者简介: 赵敏, 1995年生, 中国科学院南京地理与湖泊研究所硕士研究生 e-mail: zhaomin171@mails.ucas.ac.cn

\* 通讯联系人 e-mail: jzhp@niglas.ac.cn

相比对生物炭理化性质、结构特征及其应用研究,国内外对生物炭 DOM 的研究仍较少。木炭和竹炭是两种常见且具有较好应用前景的生物质炭。裂解温度是影响生物炭稳定的关键因子,因此有必要对不同裂解温度下竹炭和木炭释放的 DOM 进行深入研究。通过 DOM 光谱特征分析,可以得到 DOM 诸多生物地球化学特征。目前,紫外可见光谱、三维荧光光谱结合平行因子法(3DEEMs-PARAFAC)等光谱分析因不破坏样品结构、操作便捷、灵敏度高、选择性好、可识别光谱重叠现象等诸多优点已被广泛应用于 DOM 研究<sup>[5-6]</sup>。与其他生物炭相比,以木炭和竹炭等为代表的植物源生物质炭目前在土壤修复,水处理和炭隔离等方面得到广泛研究与应用。本文以木炭和竹炭为研究对象,研究不同裂解温度下竹炭和木炭释放溶解性有机质的光谱特征,以期对生物炭 DOM 的环境行为研究和生物炭工程应用提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 生物炭的制备

所用楠竹(*Phyllostachys pubescens*)及柏木(*Cupressus funebris*)屑用自来水洗净后,自然风干,在烘箱中 80 °C 烘干 24 h 后,通过微型植物粉碎机粉碎过 2 mm 筛。然后将两种过筛的生物质原料放在坩埚中并压实,使用真空气氛炉对生物质原料进行裂解,通过反复抽真空-充氮气(反复 5 次)去除炉膛中的空气,以 5 °C · min<sup>-1</sup> 升温至 100, 200, 300, 400, 500, 600 和 700 °C 并炭化 2 h,待马弗炉温度下降至室温后取出生物炭样品,研磨过 0.15 mm 筛备用。

### 1.2 溶解性有机质的提取

称取 1.00 g 生物炭于 50 mL 离心管中,加入 40 mL 超纯水于 25 °C, 180 r · min<sup>-1</sup> 避光震荡 24 h,然后在 4 000 r · min<sup>-1</sup> 离心 15 min,用 0.45 μm 滤头(Membrana, 德国)过滤所得滤液即为所提生物炭 DOM。所得滤液在 4 °C 冰箱保存,并在 5 d 完成样品分析。滤液用总有机碳测定仪(TOC5000A, 岛津)测定溶解性有机碳(DOC)。则生物炭水溶性(水溶性有机碳)WSOC(mg · g<sup>-1</sup>)按如下公式计算

$$WSOC = V_c / m$$

其中,  $V_c$  和  $m$  分别为 DOM 溶液的体积(L), DOC 浓度(mg · L<sup>-1</sup>)和所称取的生物炭的质量(g)。

### 1.3 紫外-可见及三维荧光光谱分析

紫外吸收光谱使用紫外分光光度计(UV-2700, 岛津)在 200~800 nm 间以 1 nm 间隔扫描。吸收系数 $[a(\lambda), m^{-1}]$ 的计算方法为 $a(\lambda) = 2.303A(\lambda)/L$ ,其中  $A(\lambda)$  为在  $\lambda$ (nm) 波长处的吸光度,  $L$  为比色皿的长度(m)<sup>[5]</sup>。通过对紫外可见光谱中提取的特征光谱参数可以表征溶解性有机碳(DOM)的诸多性质,用 SUVA<sub>254</sub> 表征 DOM 中腐殖质含量的高低及含不饱和 C=C 键的芳香族化合物的含量, SUVA<sub>254</sub> 值越大说明腐殖质含量与芳香族化合物含量越高。用  $M$  值表征 DOM 的相对分子大小,  $M$  值与 DOM 相对分子大小成反比。SUVA<sub>254</sub> 及  $M$  值的计算方法参考文献[5]。

利用 HORIBA-Fluorolog-3 荧光光谱分析仪扫描样品的三维荧光光谱,设置激发波长范围为 250~450 nm,间隔为 5

nm,发射波长范围为 250~580 nm,间隔为 1 nm。狭缝宽度为 5 nm,积分时间为 0.2 s。每 10 个样品进行纯水的空白及拉曼校正。采用 MATLAB 软件运行 drEEM 和 N-way 数据包,对三维荧光图谱进行内滤校正和 PARAFAC 分析。从荧光光谱中可以得到表征 DOM 性质的荧光参数。其中腐殖化指数(HIX)表征 DOM 腐殖程度,其值越高腐殖化程度越高。自生源指数(BIX)反映新产生的 DOM 在全部 DOM 中所占的比例,可用于评估 DOM 的自生源生物活性, HIX 及 BIX 的计算方法参考文献[5]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 裂解温度对生物炭溶解性有机碳释放的影响

裂解温度控制着 DOC 释放,随着裂解温度的上升,生物质有机组分不断裂解,生物炭中易分解的纤维素、半纤维组分的含量逐渐降低,溶解性有机质释放呈现指数下降趋势(图 1)。柏木和楠竹生物炭释放 DOC 分别从(20.65 ± 0.30) mg · g<sup>-1</sup>(100 °C)下降至(0.63 ± 0.04) mg · g<sup>-1</sup>(700 °C), (9.72 ± 0.18) mg · g<sup>-1</sup>(100 °C)下降至(0.43 ± 0.02) mg · g<sup>-1</sup>(700 °C),与文献[7]等报道的结果一致。当裂解温度大于 400 °C 时,生物炭炭化明显,生物炭原不稳定有机组分(纤维素及半纤维素)已经很低,稳定组分占主导,DOC 的释放不明显。受生物质原料本身性质的差异影响,柏木生物炭的 DOC 含量明显大于楠竹生物炭( $p < 0.05$ )。受本身结构特征的影响,不同来源的生物炭溶解性有机碳的释放特征可能有所差别。如稻草生物炭溶解性有机质释放量在裂解温度大于 500 °C 才明显下降<sup>[7]</sup>,不同来源生物炭溶解性有机质的释放的临界温度还需要后续大量研究数据的进一步对比统计。

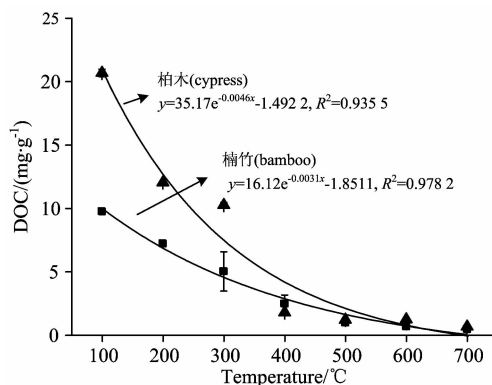


图 1 不同裂解温度下楠竹生物炭和柏木生物炭溶解有机碳释放特征

Fig. 1 Characteristics of dissolved organic carbon released from cypress and bamboo biochar at different pyrolysis temperatures

### 2.2 裂解温度对生物炭溶解性有机质紫外-可见光谱特征的影响

不同裂解温度下楠竹、柏木生物炭 DOM 的紫外可见光谱特征如图 2(a,b)所示,裂解温度越高,生物炭 DOM 的紫外-可见光谱吸收系数则越低,低温裂解时(楠竹: <200 °C;

柏木: <300 °C)两种生物炭 DOM 的紫外可见光谱均在 250 ~300 nm 处出现明显的特征峰,这是因为低温裂解过程中,生物质中的氨基酸、核酸及其他的一些酚醛类发色团中共轭 C=C 及 C=O 键在此波段内有很强的吸收<sup>[8]</sup>。随着裂解温度的升高,这些有机发色团逐步分解,特征吸收峰消失,

紫外-可见吸收系数随波长呈现指数衰减趋势,这与自然环境中 DOM 的紫外可见光谱特征相似<sup>[9]</sup>。也表明生物炭的工程化应用会向环境中输送有机发色团,裂解温度越低,输送量则越大。

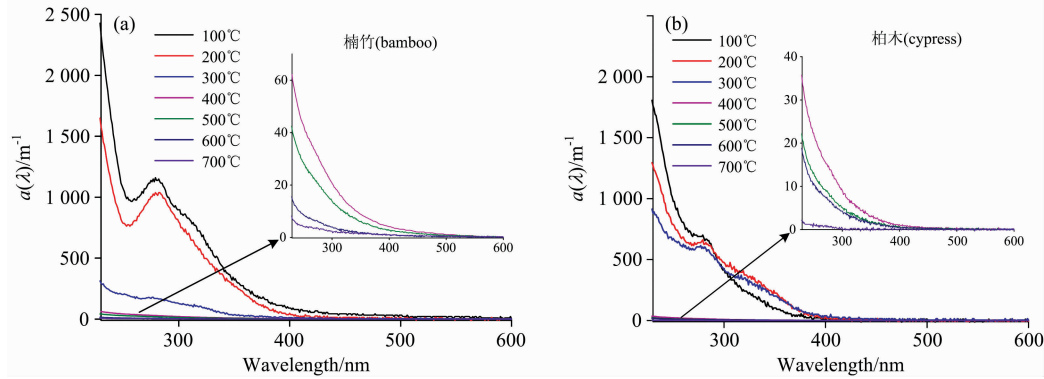


图 2 裂解温度对楠竹生物炭和柏木生物炭 DOM 紫外可见光谱特征的影响

Fig. 2 Effect of pyrolysis temperature on ultraviolet-visible spectra of DOM released from cypress and bamboo biochar

不同裂解温度下生物炭 DOM 紫外-可见光谱参数如表 1 所示,随着裂解温度的上升,两种生物炭 M 值均存在先上升后下降的趋势。这可能是由于在低温裂解过程中易分解的大分子有机物首先裂解为小分子有机质,随着裂解温度的继续上升,生物质内部 C 结构重新聚合成大分子组分。但柏木生物炭 M 值的峰值温度(500 °C)高于楠竹生物炭峰值温度(300 °C),表明楠竹生物质裂解炭化较柏木更快,大分子有机物分解迅速,且更容易在相对较低的裂解温度下重新聚合成大分子组分。此外,楠竹生物炭 DOM 的 M 值明显低于柏木生物炭( $p < 0.01$ ),说明楠竹生物炭 DOM 相对分子大小明显大于柏木生物炭,这也造成两种生物炭 DOM 生物可利用性及与污染物结合能力的差异,相对分子量较小的 DOM 可能更易被生物利用,有文献报道了 DOM 相对分子量大小与污染物络合呈线性关系,但定量描述还受 DOM 其他性质如荧光组分的影响等。

SUVA<sub>254</sub> 值可以表征 DOM 的芳香性与亲疏水性。SUVA<sub>254</sub> 值越大其疏水性及芳香性则越强, SUVA<sub>254</sub> > 4 L ·

mg<sup>-1</sup> · m<sup>-1</sup> 则表明 DOM 中的疏水性及芳香性物质组分占比重大,当 SUVA<sub>254</sub> < 3 L · mg<sup>-1</sup> · m<sup>-1</sup> 表明 DOM 中的亲水性组分比占主导<sup>[10]</sup>。本研究中,两种生物炭 DOM 的 SUVA<sub>254</sub> 值均呈现先上升后下降的趋势,这是因为低温条件下,生物质中的易分解组分(纤维素和半纤维素)快速分解,而一些难分解物质分解较慢,从而使芳香性结构短暂增强,但是随着裂解温度进一步增加,疏水且芳香性强的组分被进一步降解。本研究中,除楠竹生物炭在 <200 °C 时,DOM 组分中疏水性及芳香性较强外(SUVA<sub>254</sub> > 4 L · mg<sup>-1</sup> · m<sup>-1</sup>),其他裂解温度下的两种生物炭 DOM 均呈现较高的亲水性能,这与文献[7]研究的马尾松、猪粪和污泥生物炭的结论一致。高亲水性及低芳香性说明两种生物炭 DOM 具有更多的活性官能团,这将使得 DOM 与重金属络合能力增强,进一步影响环境中的重金属环境行为。后续裂解温度驱动下生物炭 DOM 性质的变化如何影响污染物在环境中的迁移转化是值得研究的科学问题。

表 1 不同裂解温度下楠竹和柏木生物炭溶解有机质紫外-可见光谱参数

Table 1 UV-visible spectral parameters of dissolved organic matter in cypress and bamboo biochar at different pyrolysis temperatures

裂解温度/°C	M		SUVA <sub>254</sub> /(L · mg <sup>-1</sup> · m <sup>-1</sup> )	
	楠竹	柏木	楠竹	柏木
100	5.18 ± 0.04b	5.20 ± 0.30bc	4.03 ± 0.05b	1.74 ± 0.09b
200	5.03 ± 0.20b	5.79 ± 0.32cb	4.29 ± 0.06a	2.43 ± 0.05a
300	6.40 ± 0.21a	6.13 ± 0.20bc	1.27 ± 0.05c	2.43 ± 0.07a
400	5.53 ± 0.37b	8.75 ± 0.67a	0.76 ± 0.12d	0.72 ± 0.00c
500	5.32 ± 0.39b	9.62 ± 1.05a	0.49 ± 0.03e	0.29 ± 0.06d
600	5.30 ± 0.47b	7.17 ± 0.24b	0.36 ± 0.08ef	0.19 ± 0.17de
700	3.16 ± 0.77c	3.96 ± 0.71d	0.31 ± 0.07ef	0.07 ± 0.02de

注: a, b, c, d, e, f 为差异显著性

### 2.3 裂解温度对生物炭溶解性有机质三维荧光光谱特征的影响

通过平行因子分析分离出 3 个荧光组分, 与 OpenFluor 在线数据库中 (<https://openfluor.lablicate.com>) 目前已经发表的荧光组分信息进行比较, 并以激发波长和发射波长相似度超过 0.95 为约束条件。3 个荧光组分的光谱如图 3 及表 3 所示, 其中 C1 峰位于激发波长 305 nm 和发射波长 420 nm

处[图 3(a,d)], 属于类腐殖质 C 峰, 该峰与陆源或微生物源类腐殖质有关<sup>[11]</sup>。C2 峰位于激发波长 367 nm 和发射波长 487 nm 处[图 3(b,e)], 属于类腐殖质 C 峰, 在多种湖泊、河口和沿海近岸水体中均有发现<sup>[12]</sup>。C3 峰位于激发波长 285 nm 和发射波长 329 nm 处[图 3(c,f)], 属于 T 峰, 是自生源类蛋白质, 通常与微生物活动相关, 对微生物降解作用敏感<sup>[5]</sup>。

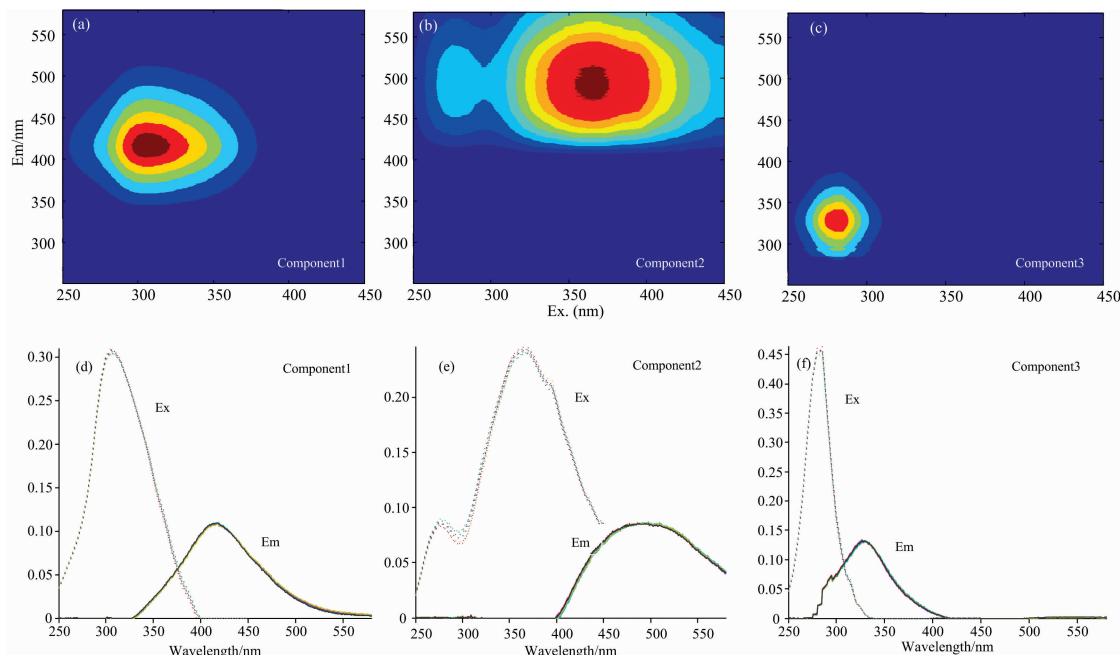


图 3 DOM 组分荧光光谱的 PARAFAC 模型输出(a—c)及其验证结果(d—f, 左峰: 激发波长载荷谱, 右峰: 发射波长载荷谱)  
Fig. 3 PARAFAC model output showing fluorescence signatures of three fluorescence components (a—c), and split-half validation results of the three components (d—f); excitation (left) and emission (right) loading spectra were estimated from six unique halves of model, and the overall model

表 2 楠竹和柏木生物炭释放 DOM 中 3 种荧光组分特征  
Table 2 Characteristics of three fluorescence components in DOM released from cypress and bamboo biochar

荧光组分	Ex/Em	峰型	荧光物质类型	参考文献
C1	305/420	C	类腐殖质, 陆源/由微生物产生	[11]
C2	365/487	C	类腐殖质	[12]
C3	285/329	T	类蛋白质, 自生源且对微生物降解敏感	[5, 13]

为定量表征裂解温度对生物炭 DOM 荧光组分动态变化的影响, 以三维荧光光谱经过 PARAFAC 分析后所得荧光峰值强度 ( $F_{\max}$ ) 来表征溶解性荧光有机物 (FDOM) 的变化特征 [图 4(a,b)]。两种生物炭 FDOM 的类腐殖质组分 (C1 和 C2) 均在 300 °C 出现明显的峰值强度, 文献[14]所报道的家禽粪便生物炭在 350 °C 出现荧光强度峰值的结论接近, 这可能是由于该温度下的生物炭中胶体物质聚集, 并富有羧基等物质促进了类腐殖质荧光物质的释放。与类腐殖质组分不同是, 类蛋白组分 C3 随着裂解温度的上升出现快速下降。当温度

达到 400 °C 时, 3 类荧光组分释放量均已很低并随着裂解温度的增加而趋于平缓 (<1 R. U.), 这说明生物炭的稳定性进一步增强, FDOM 的释放不明显。当裂解温度 < 200 °C 时, 楠竹生物炭 FDOM 中类蛋白组分含量低于柏木生物炭, 而类腐殖质的含量却相反, 这说明了两种生物质原料化学组成及结构特征的差异。

不同裂解温度下生物炭 FDOM 中三种荧光组分比重分布特征如图 5(a,b) 所示, 生物炭的裂解程度决定着 FDOM 的比重分布特征。楠竹生物炭 FDOM 在裂解温度低于 200 °C 时以类蛋白荧光物质为主, 当温度超过 300 °C 时则以腐殖质为主, 荧光组分比重分布与裂解温度的梯度变化无明显关系。而柏木生物炭 FDOM 中类蛋白组分随着温度升高不断降低, 并于 500 °C 后达到平缓, 类腐殖质随着温度上升而增加并于 500 °C 趋于平衡, 这说明两种生物质原料对裂解温度的响应不同, 柏木生物炭 FDOM 中荧光组分的分布受裂解温度的影响更为敏感。

从三维荧光光谱中提取的荧光光谱参数可以有效表征水中溶解性有机质诸多可靠信息。本研究中, 在裂解温度低于 600 °C 时, 两种生物炭 DOM 的腐殖化指数 (HIX) 随着裂解温度的增加而增加, 这表明生物炭 DOM 的腐殖化程度随着

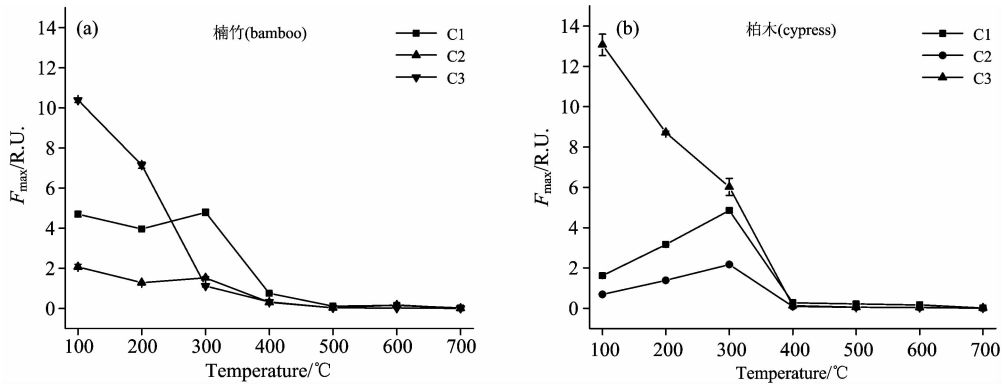


图 4 裂解温度对楠竹和柏木生物炭释放 DOM 中 3 种荧光组分  $F_{max}$  的影响

Fig. 4 Effects of pyrolysis temperature on  $F_{max}$  of three fluorescence components of DOM released from cypress and bamboo biochar

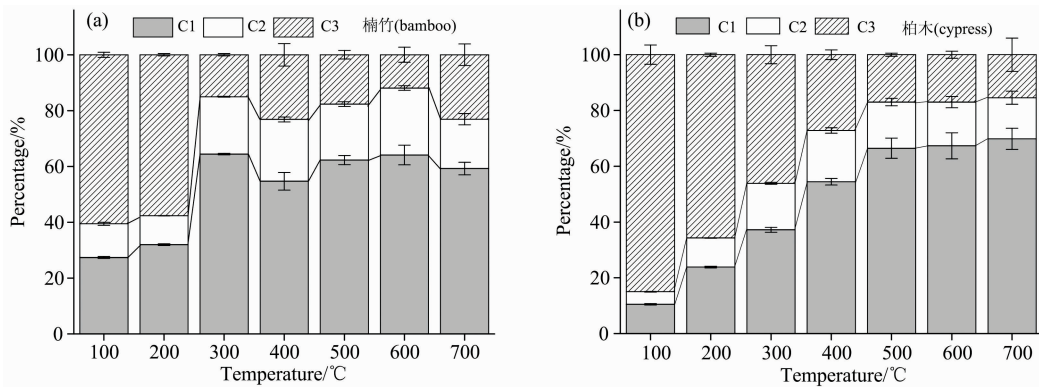


图 5 不同裂解温度下三种荧光组分的分布特征

Fig. 5 Distribution characteristics of three fluorescence components at different pyrolysis temperatures

裂解温度的上升而不断增强(表 3), 有研究表明生物炭 DOM 的腐殖化程度是影响 DOM 与多环芳烃结合的关键因子<sup>[15]</sup>, 较高裂解温度下生物炭明显增加土壤的腐殖化程度, 因此相对高的裂解温度(600 °C)更利于土壤中多环芳烃等有机污染物的迁移转化。值得注意的是, 当裂解温度达到 700 °C 时两种生物炭 FDOM 的 HIX 骤然下降, 这主要是因为当温度高于 600 °C 时, 生物炭聚合的组分进一步发生裂解从而导致腐殖化程度的下降。比较可知, 楠竹生物炭 FDOM 的 HIX 值则明显高于柏木生物炭, 说明楠竹生物炭 FDOM 腐殖化, 芳香化程度、相对分子质量更高, 含氧官能团含量则偏低<sup>[9]</sup>。从表 3 可知, 两种生物炭 DOM 的 BIX 值除 100 °C 时接近 1 外其他温度组均明显低于 1, 且裂解温度对 BIX 无显著影响 ( $p > 0.05$ ), 这表明裂解后两种生物炭 DOM 的生物活性出现明显下降, 裂解过程提高了生物炭稳定性。

### 3 结 论

通过紫外-可见光谱, 三维荧光光谱结合平行因子法研究了不同裂解温度下竹炭和木炭释放溶解性有机质的光谱特征, 得到如下结论:

(1) 裂解温度是两种生物炭 DOM 释放的关键因子, 裂解

表 3 不同裂解温度下楠竹和柏木生物炭溶解有机质荧光光谱参数(不同单元格字母不同代表在不同裂解温度下差异显著 ( $p < 0.05$ ))

Table 3 Fluorescence spectrum parameters of dissolved organic matter in cypress and bamboo biochar under different pyrolysis temperatures (Different letters for each column indicate significant differences among different pyrolysis temperatures ( $p < 0.05$ ))

裂解温度/°C	楠竹		柏木	
	HIX	BIX	HIX	BIX
100	0.36±0.01c	0.96±0.01a	0.18±0.00ec	1.21±0.04a
200	0.31±0.03c	0.78±0.01b	0.28±0.00d	0.69±0.04bc
300	0.94±0.01c	0.57±0.01de	0.38±0.03d	0.74±0.02bc
400	1.22±0.26c	0.71±0.03c	1.45±0.05ec	0.72±0.01bc
500	2.96±0.39b	0.64±0.06d	2.58±0.44b	0.71±0.01bc
600	5.36±1.98a	0.59±0.03de	3.30±0.27a	0.57±0.00bc
700	0.69±0.07c	0.82±0.05b	0.43±0.24d	0.81±0.14b

温度越高, DOM 释放量越小, 且 400 °C 是所研究两种生物炭 DOM 释放的临界裂解温度。柏木生物炭的 DOM 释放量明显高于楠竹生物炭。

(2) 裂解温度决定了生物炭释放 DOM 的紫外-可见光谱

及荧光光谱特征, 生物炭的工程化应用会向环境中输送紫外-可见及荧光发色团, 裂解温度越低, 输送量则越大。通过 PARAFAC 法分离出 2 个类腐殖质荧光物质和 1 个类蛋白荧光物质, 低温裂解 ( $<200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 以类蛋白荧光为主, 随着温度上升, 类腐殖质荧光组分占主导。

(3) 基于光谱分析, 裂解温度的差异影响两种生物炭

DOM 生物地球化学特征, 随着裂解温度上升, 两种生物炭的相对分子质量, 芳香性、疏水性和腐殖化程度均先增大再减小, 但对应的峰值温度各不一致。研究结论为研究两种生物炭的工程化应用带来的环境效应, 如对污染物迁移转化的影响等提供有益的参考。

## References

- [ 1 ] Shen Zhengtao, Hou Deyi, Zhao Bin, et al. *Science of The Total Environment*, 2018, 619-620: 185.
- [ 2 ] JIAN Min-fei, GAO Kai-fang, YU Hou-ping(简敏菲, 高凯芳, 余厚平). *Journal of Environmental Science(环境科学学报)*, 2016, 36(5): 1757.
- [ 3 ] Li Gang, Khan S, Ibrahim M, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 348(20): 100.
- [ 4 ] Jaffé R, Ding Y, Niggemann J, et al. *Science*, 2013, 340 (6130): 345.
- [ 5 ] Chen Bingfa, Huang Wei, Ma Shuzhan. *Water*, 2018, 10(7): 861.
- [ 6 ] FAN Gong-duan, LIN Hui, LUO Jing, et al(范功端, 林 辉, 罗 静, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2019, 39(6): 1792.
- [ 7 ] Wei Siye, Zhu Mengbo, Fan Xingjun, et al. *Chemosphere*, 2019, 218: 624.
- [ 8 ] He Zhongqi, Mao Jingdong, Honeycutt C W, et al. *Biol. Fertil. Soils*, 2009, 45: 609.
- [ 9 ] LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, et al(梁 俭, 江 韬, 卢 松, 等). *Environmental Science(环境科学)*, 2016, 37(7): 2496.
- [10] Matilainen A, Gjessing E T, Lahtinen T, et al. *Chemosphere*, 2011, 83(11): 1431.
- [11] Chen Meilian, Kim J H, Nam S I, et al. *Scientific Reports*, 2016, 6: 39213.
- [12] Liu Chen, Du Yiheng, Yin Hongbin, et al. *Environmental Pollution*, 2019, 246: 207.
- [13] Hambly A, Arvin E, Pedersen L F, et al. *Water Research*, 2015, 83: 112.
- [14] Uchimiya M, Hiradate S. *Energy Fuels*, 2015, 29(4): 2503.
- [15] Tang Jianfeng, Li Xinhui, Luo Yan, et al. *Chemosphere*, 2016, 152: 399.

## Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter Released From Biochar at Different Pyrolysis Temperatures

ZHAO Min<sup>1,2</sup>, CHEN Bing-fa<sup>1,2</sup>, FENG Mu-hua<sup>1</sup>, CHEN Kai-ning<sup>1</sup>, PAN Ji-zheng<sup>1\*</sup>

1. State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** The dissolved organic matter (DOM) released from biochar has complex biogeochemical characteristics, affecting the migration and transformation of pollutants, carbon cycle and many other environmental processes. Compared with researches on the physicochemical and structural characteristics of biochar, researches on biochar DOM are few. The spectral characteristics of DOM released by biochar driven by pyrolysis temperature are rarely reported. We choose cypress and bamboo biochar, which are common and have a good application prospect, as research object. Spectral characteristics of DOM released from two kinds of biochar under different pyrolysis temperature ( $100\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) were identified by ultraviolet-visible spectra, and three-dimensional fluorescence spectra combined with parallel factor method (3DEEMs-PARAFAC). The results show that the pyrolysis temperature determines the DOM release potential and spectral characteristics of biochar. The amount of DOM decreases when the pyrolysis temperature increase and  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  is the critical temperature. When the pyrolysis temperature is lower than  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the biochar DOM is obviously released; but the release amount of DOM is low and tends to be stable when the pyrolysis temperature is lower than  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The amount of DOM released from cypress biochar is apparently higher than bamboo biochar. During the pyrolysis process at low temperature ( $<300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), a large number of UV-visible chromophore exists in the DOM of biochar, which decomposes gradually with the increase of pyrolysis temperature. We isolated two humic-like fluorescent components (C1 and C2) and one protein-like fluorescence component (C3) from the fluorescent dissolved organic matter (FDOM) by 3DEEMs-PARAFAC. Three components show different responses to pyrolysis temperature, humic-like components appeared fluorescent

intensity peak at 300 °C, and then decrease when the temperature rises. Meanwhile, the fluorescent intensity of protein-like component decrease from beginning to end. FDOM under low pyrolysis temperature (<200 °C) is dominated by protein-like substance, but humic-like substance predominated when pyrolysis temperature increase. In addition, pyrolysis temperature also affects many biogeochemical characteristics of two kinds of biochar. With the increase of temperature, the relative molecular weight, aromaticity, hydrophobicity and humification degree firstly increase and then decrease, but the peak appears in different temperature. Due to the differences in raw materials, the relative molecular weight, aromaticity, hydrophobicity and humification degree of bamboo biochar was significantly higher than that of cypress. The conclusion of this study further provides beneficial references for the study on the environmental behavior of biochar DOM and the environmental management and assessment in the engineering application of biochar.

**Keywords** Biochar; Pyrolysis temperature; Dissolved organic matter; UV-visible spectroscopy; Three dimensional fluorescence spectra

(Received Jul. 14, 2019; accepted Nov. 21, 2019)

\* Corresponding author

---

## 关于《光谱学与光谱分析》调整审稿费收费标准的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者：本刊自 2018 年 7 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 200 元/篇，在您投稿之前，为免受经济损失，请您必须考虑：

1. 没有创新的一般性稿件，请您不要投稿。
2. 没有国家级基金资助的稿件，请您不要投稿。
3. 不是光谱专业的稿件，请您不要投稿。
4. 与其他文章重合率超过 10% 的稿件，请您不要投稿。

所投稿件经初审通过后，作者会收到缴纳审稿费的通知。请作者及时从我刊网站(<http://www.gpxygpx.com>)查询稿件是否处于交审稿费状态，在收到通知后，请及时缴纳审稿费；如在 10 天之内没有收到您的审稿费，被视为自动放弃，本刊不再受理。交费后本刊开据增值税电子普通发票，并传至作者提供的电子邮箱，作者可自行打印。

联系电话：010-62181070，62182998

电子邮箱：chngpxygpx@vip.sina.com

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱！

《光谱学与光谱分析》期刊社

2018 年 6 月 30 日