玉米秸秆生物炭对 Cd²⁺的吸附特性及影响因素

徐楠楠 1,2, 林大松 2, 徐应明 2, 谢忠雷 1*, 梁学峰 2, 郭文娟 2

(1.吉林大学环境与资源学院,长春 130012; 2.农业部环境保护科研监测所 农业部产地环境质量重点实验室/天津市农业环境与 农产品安全重点实验室,天津 300191)

摘 要:以玉米秸秆生物炭为实验材料,研究了生物炭吸附重金属 Cd²⁺的性能,分析了吸附温度、吸附时间、初始 pH 值以及生物炭 粒径对吸附的影响,并对吸附前后生物炭样品进行傅里叶变换红外光谱分析(FITR)、X-射线衍射(XRD)和 X-射线光电子能谱 (XPS)表征以分析吸附机理。结果表明:玉米秸秆生物炭对 Cd²⁺的吸附可用 Langmuir 等温方程较好地拟合,在不同温度下其饱和吸 附量分别为 18.49 mg·g⁻¹(288.15 K)、23.51 mg·g⁻¹(298.15 K)、23.59 mg·g⁻¹(308.15 K)和 24.43 mg·g⁻¹(318.15 K),吸附动力学过程可 以由准二级动力学方程很好地拟合,约 40 min 即达平衡,pH 值为 5 时吸附量最大,生物炭粒径对吸附无明显影响。结构表征表明, 生物炭对 Cd²⁺的吸附机理主要为表面羟基(-C-OH)和羰基(-C=O)与 Cd²⁺发生络合化学反应作用。

关键词:生物炭;镉;吸附;吸附动力学;影响因素

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)05-0958-07 doi:10.11654/jaes.2014.05.019

Adsorption of Aquatic Cd²⁺ by Biochar Obtained from Corn Stover

XU Nan-nan^{1,2}, LIN Da-song², XU Ying-ming², XIE Zhong-lei¹, LIANG Xue-feng², GUO Wen-juan²

(1.College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130012, China; 2.Agro-Environmental Protection Institute of Ministry of Agriculture, Key Laboratory of Original Agro-Environmental Quality of Ministry of Agriculture/Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Agro-Product Safety, Tianjin 300191, China)

Abstract: Biochar has large surface and may be used to adsorb heavy metals from water. A lab experiment was carried out to investigate the effects of time, temperature(288.15~318.15 K), solution pH, and biochar particle size on adsorption of aquatic Cd²⁺ by biochar. The surface characteristics of biochar before and after Cd²⁺ adsorption were examined using X-ray diffraction analysis(XRD), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) and X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS). The results showed that the equilibrium adsorption was better fit by Langmuir model than Freundlich model. The maximum adsorption capacity of the biochar for Cd²⁺ at different temperatures was 18.49 mg \cdot g⁻¹ (288.15 K), 23.51 mg \cdot g⁻¹(298.15 K), 23.59 mg \cdot g⁻¹(308.15 K) and 24.43 mg \cdot g⁻¹(318.15 K), respectively. The adsorption kinetics could be well described by pseudo-second order kinetics model. The adsorption process was quick and the equilibrium was attained within 40 minutes. The optimum adsorption pH value was 5.0. The particle size of biochar had no significant effects on Cd²⁺ adsorption. The biochar adsorbed Cd²⁺ mainly via Cd²⁺ chelation with hydroxyl(-C-OH) and carbonyl(-C=O) as confirmed by XRD, FTIR and XPS. **Keywords**; biochar; aquatic Cd²⁺; adsorption; adsorption characteristics; influencing factors

生物炭(biochar)也称生物质炭,是指生物质在缺 氧或无氧条件下热裂解得到的一类含碳的、稳定的、 高度芳香化的固态物质^[1-4]。研究发现,生物炭基本保 留了原有生物质的良好孔隙结构,具有较大的孔隙度 和比表面积,如污泥炭化后形成的生物炭比表面积达 32.24 m²·g⁻¹,是污泥比表面积的5倍^[5]。生物炭具有高 度芳香化的结构,其表面含有羧基、酚羟基、羰基、酸 酐等基团,这些结构特性使生物炭具备了良好的吸附 特性及稳定性^[6-7]。

生物炭作为一类新型环境功能材料引起广泛关

收稿日期:2013-10-10

基金项目:国家自然科学基金项目(201107056,21177068,31200397); 公益性行业(农业)专项(201203045);农业部农业科研杰出 人才项目;中央级公益性科研院所基本科研业务费专项

作者简介:徐楠楠(1988—),女,硕士研究生,主要研究方向为环境污染化学与污染物控制技术。E-mail:nannan.buku@163.com
 * 通信作者:谢忠雷 E-mail:xiezl@jlu.edu.cn

注,在温室气体减排、农业土壤改良、农作物增产以及 污染土壤修复等方面有着巨大的应用潜力,成为近年 来的研究热点^[8-12]。研究表明,生物炭施入土壤,能够增大 田间持水量,增加土壤肥力,提高作物产量,改善土壤性 质(如提高土壤 pH 和阳离子交换量等)^[13]。此外,生物 炭对重金属离子(Cd²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺等)有较好的吸附固 定作用,可降低土壤中重金属的迁移性和有效性,从 而降低植物体内重金属含量^[12,14-16]。

生物炭原料来源广泛,农业废弃物如木材、秸秆、果壳及工业和城市生活产生的有机废弃物如垃圾、污泥和其他废料都是制备生物炭的重要原料^[17-18]。 玉米是我国北方的主要粮食作物,常年种植面积在 2333.3万hm²左右,其秸秆产量每年约为118亿t, 大部分秸秆作为燃料在田间直接烧掉,浪费了大量 宝贵的能量和氮素资源^[19]。本文选用玉米秸秆为原料 制备的生物炭作为实验材料,研究了吸附时间、温度 以及初始pH、生物炭粒径对生物炭吸附 Cd²⁺的影响, 通过模型拟合、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X-射线 衍射(XRD)和 X-射线光电子能谱(XSP)分析,对吸 附机理进行探讨,以期为开发玉米秸秆生物炭在土 壤重金属污染原位钝化修复中的应用提供理论依 据。

1 材料与方法

1.1 生物炭基本性质

生物炭原料为玉米秸秆,来自山东省东营市,在 550~600℃缺氧条件下热解 6~8 h 制备而成,基本性 能为:比表面积 62.11 m²·g⁻¹,孔体积 0.031 cm²·g⁻¹,平 均孔径 3.624 nm,含碳量为 45.44%。采用干筛法对生 物炭进行不同规格的尼龙筛过筛处理,获得 6 种不同 粒级的生物炭,分别为<0.10 mm、0.10~0.15 mm、0.15~ 0.30 mm、0.30~0.50 mm、0.50~1.0 mm、1.0~2.0 mm,装 入广口瓶中备用。

1.2 吸附实验

吸附等温线实验:准确称取 0.02 g 玉米秸秆 生物炭于 50 mL 聚乙烯离心管中,再加入 20 mL 初始 Cd²⁺浓度分别为 5~40 mg·L⁻¹ 的 Cd(NO₃)₂ 溶液,以 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaNO₃ 溶液作为支持电解 质,用稀 HNO₃ 和 NaOH 溶液调节 pH 为 5.0,选用 生物炭粒径为 0.10~0.15 mm。在 288.15 K、298.15 K、308.15 K 和 318.15 K 条件下恒温水浴振荡器上 振荡 8 h,离心后取上清液,Cd²⁺浓度用原子吸收分 光光度 计(SOLAAR M6,Thermo Fisher Scientific, USA)测定。

吸附动力学实验:向 1000 mL 塑料烧杯中加入 500 mL 浓度为 20 mg·L⁻¹ 的 Cd²⁺溶液, 298.15 K 下在 磁力搅拌器上搅拌, 加入 0.5 g 生物炭, 粒径为 0.10~ 0.15 mm,稀 HNO₃和 NaOH 溶液调节 pH 为 5.0, 298.15 K 下 1~120 min 内于不同的时间点分别取样 过 0.45 μ m 水系滤膜, 滤液中 Cd²⁺浓度用原子吸收分 光光度计测定。

pH 影响吸附实验:取初始浓度为 20 mg·L⁻¹的 Cd²⁺溶液 20 mL 于若干 50 mL 聚乙烯离心管中,稀 HNO₃和 NaOH 溶液调节 pH 为 2、3、4、5、6、7、8、9,分 别加入 0.02 g 生物炭,粒径为 0.10~0.15 mm,298.15 K 下在恒温水浴振荡器上振荡 8 h,离心后取上清液测 定 Cd²⁺浓度。

生物炭粒径对吸附的影响:分别称取粒径为<0.10、0.10~0.15、0.15~0.30、0.30~0.50、0.50~1.0、1.0~2.0 mm的生物炭 0.02 g 于 50 mL 聚乙烯离心管中,加入 20 mL浓度为 20 mg·L⁻¹的 Cd²⁺溶液,稀 HNO₃和 NaOH溶液调节 pH 为 5.0,298.15 K 下在恒温水浴振荡器上振荡 8 h,离心后取上清液测定 Cd²⁺浓度。

傅里叶变换红外光谱分析(FITR):用傅里叶变换 红外光谱仪(Nicolet 380, Nicolet Corp.)测定生物炭的 红外光谱,采用 KBr 压片制样,扫描波数范围为 400~ 4000 cm⁻¹。

X-射线衍射(XRD)分析:将供试样品粉末压片, 在 Bruker D8 Advance X-射线衍射仪上进行分析,测 试条件为:Cu K α (λ = 0.154 06 nm),Lynx Eye 阵列探测 器,Ni 滤波片,管电压 40 kV,管电流 40 mA,步进扫 描模式,步长为 0.02°,扫描速度为 7°·min⁻¹。

X-射线光电子能谱(XPS)分析:使用 Kratos Axis Ultra DLD 多功能电子能谱仪对生物炭进行分析,单 色 Al Kα 射线(1486 eV)为激发光源。

1.3 数据分析

平衡时,生物炭对 Cd²⁺的吸附量 $q_e(mg \cdot g^{-1})$ 按下 列公式计算:

 $q_e = V(C_0 - C_e)/m$

式中: q_e 为平衡时单位生物炭吸附溶液中重金属的量, mg·g⁻¹; C_0 为初始溶液的重金属离子质量浓度,mg· L⁻¹; C_e 为平衡时溶液的重金属离子质量浓度,mg·L⁻¹;V为溶液的体积,L;m为生物炭烘干质量,g。

所有检测的数据都重复3次,所有处理均独立重 复3次,以其平均值作为测定结果,用 Microsoft Excel 2003进行平均值的运算,作图软件为 Origin 8.5。

960

2 结果与讨论

2.1 等温吸附特征

本文采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程^[20]两 种模型对试验结果进行拟合,结果见图 1,相关参数 见表 1。Langmuir 方程属于理论推导公式:

 $q_e = q_m b C_e / (1 + b C_e)$

式中: q_m 为饱和时吸附剂对吸附质的最大吸附量,mg· g⁻¹,它是吸附剂吸附性能的重要指标;b为 Langmuir 吸附特征常数,L·g⁻¹,是表征吸附剂与吸附质之间亲 和力的一个参数,b值越大,吸附亲和力越大^[21]。

由拟合结果可知, Langmuir 方程和 Freundlich 方



Figure 1 Isotherms of Cd²⁺ adsorption by biochar

表1 生物	炭对 Cd ²⁺	的吸附等	温线拟合	ì参数
-------	---------------------	------	------	-----

Table 1 Parameters of isotherms for Cd2+ adsorption by biochar

<i>T/</i> K	Langmuir 等温线拟合			Freundlich 等温线拟合		
	R^2	$b/L \cdot g^{-1}$	$q_m/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	R^2	K_{f}	n
288.15	0.967 33	0.601 87	18.490 09	0.935 8	3.861 4	0.507 5
298.15	0.983 73	1.486 72	23.509 92	0.968 0	7.493 9	0.304 1
308.15	0.989 81	0.605 33	23.592 08	0.931 9	9.685 4	0.300 5
318.15	0.985 72	0.118 96	24.428 68	0.940 6	11.715	0.291 2

程均能较好拟合,其中 Langmuir 方程拟合效果更好。 同时可知,随反应温度升高,生物炭对 Cd²⁺的最大平 衡吸附量呈升高的趋势,288.15 K 时的最大平衡吸附 量为 18.49 mg·g⁻¹,318.15 K 时的最大平衡吸附量为 24.43 mg·g⁻¹,说明升高温度可提高生物炭对 Cd²⁺的去 除率。在低浓度段(0~5 mg·L⁻¹),Cd²⁺的吸附量随着溶 液浓度的升高迅速增大,但随着溶液浓度进一步增 大,Cd²⁺在生物炭上的吸附量则趋于平衡。

农业环境科学学报 第 33 卷第 5 期

Langmuir 吸附等温方程还可以定义成一个无量 纲的分离因子(平衡常数) $R_{L}:R_{L}=1/(1+bC_{0})$

*R*_L表示吸附剂对吸附质的亲和力。一般情况下, 在 0<*R*_L<1 时,有利于吸附;若 *R*_L>1,吸附性能不好;若 *R*_L=1,则属于线性关系;若 *R*_L趋于 0 时表示吸附过程 不可逆^[21]。以初始浓度 *C*₀ 为横坐标,*R*_L 为纵坐标作 图,结果见图 2,*R*_L 值随起始浓度的增大而减小,说明 提高起始浓度更有利于吸附,且 0<*R*_L<1,说明玉米秸 秆生物炭对 Cd²⁺的吸附性能较好。



图 2 分离因子与初始浓度的关系曲线



Freundlich 是指数型吸附等温方程,属于纯经验 公式: $q_e = K_f C_e^n$

方程中的 n 值可作为生物炭对重金属离子吸附 作用强弱的指标,n 值越小,吸附能力越大,K_f 值越 大,吸附能力越大^[21]。由表 1 可知,随温度的升高,K_f 值升高,n 值减小,说明随温度的升高,生物炭对 Cd²⁺ 的吸附固定能力增强。

2.2 吸附动力学

用一级动力学方程和二级动力学方程对实验结 果进行拟合,方程如下:

一级动力学方程: $Q_t=Q_e(1-e^{-k_t})$

二级动力学方程: $Q_i=Q_ek_2t/(1+Q_ek_2t)$

式中: Q_i 和 Q_e 分别为t时刻的吸附量和平衡时的吸

附量,mg·g⁻¹;t为时间,min; k_1 为一级吸附速率常数, min⁻¹; k_2 为二级吸附速率常数,g·mg⁻¹·min⁻¹。

玉米秸秆生物炭对 Cd²⁺的吸附量随时间变化情况见图 3,相关参数见表 2。由图 3 可知,生物炭对 Cd²⁺吸附可分为快反应和慢反应 2 个阶段,0~10 min 为快反应阶段,吸附量达到饱和吸附量的 75%以上,此后为慢反应阶段,40 min 时,吸附量基本达到平衡; 由表 2 知,虽然一级动力学模型拟合结果的 R² 为 0.958 6,但由该模型计算出的 Q_e理论值与实验观测 值相差较远,相比之下,生物炭对 Cd²⁺的吸附可以用 二级动力学方程拟合。化学键的形成是影响二级动力 学吸附作用的主要因子,说明生物炭对 Cd²⁺的吸附主 要以化学吸附为主。

表 2 生物炭对 Cd²⁺的吸附动力学方程拟合参数 Table 2 Kinetic parameters of Cd²⁺ adsorption by biochar



Figure 3 Kinetics of Cd²⁺ adsorption by biochar

2.3 溶液 pH、生物炭粒径对吸附量的影响

吸附过程中,溶液 pH 是一个重要参数。从图 4 可以看出,溶液初始 pH 对生物炭吸附 Cd²⁺的影响较 大。随着溶液初始 pH 的增加,玉米秸秆生物炭对 Cd²⁺的吸附量呈现先增加后减少的趋势。当溶液初始 pH 从 2 升高到 5 时,玉米秸秆生物炭对 Cd²⁺的吸附 量从 2.003 mg·g⁻¹ 增大到 12.76 mg·g⁻¹,在 pH 为 2~3 时增速缓慢,当 pH 为 3~5 时,随 pH 的增大,生物炭 对 Cd²⁺的吸附量增加速率较快,直到增加到吸附的最 高值;当溶液初始 pH 为 5~7 时,生物炭对 Cd²⁺的吸 附量随 pH 的增加呈下降趋势,随 pH 的进一步增大, 生物炭对 Cd²⁺的吸附量持续下降。由此可得出 pH 为





5 时吸附效果最好。

当溶液 pH 很低时,溶液中 H⁺浓度高,在生物炭 表面,大量存在的 H⁺与 Cd²⁺具有很强的竞争作用,没 有足够的吸附点位供 Cd²⁺发生吸附反应,所以生物炭 的吸附量降低。另外,由于 pH_{溶液}<pH_{PCC},酸性含氧官能 团带正电,与溶液中的 Cd²⁺有相互排斥作用^[22],低 pH 条件抑制了生物炭对Cd²⁺的吸附作用;随着溶液 pH 的升高,此时随着溶液中的 OH 浓度的增大,OH⁻与生 物炭表面的 H⁺结合,从而减少了 H⁺与 Cd²⁺间的静电 排斥作用,溶液中 H⁺浓度降低,H⁺的竞争作用逐渐减 弱^[23],使 Cd²⁺很容易和生物炭表面带负电荷的结合位 点结合,生物炭对 Cd²⁺的吸附量增大。本实验条件下, 在 pH 为 5 时,生物炭对 Cd²⁺的吸附量达最大值。在 pH 进一步增大时,溶液 Cd²⁺的吸附量达最大值。在 p影响因素,使得生物炭对 Cd²⁺的吸附量降低^[24]。

生物炭对 Cd²⁺的吸附量随生物炭粒径的变化如 图 5 所示,生物炭粒径大小对 Cd²⁺吸附无明显影响, 刘莹莹等^[26]的研究也得到了相似的结果。



Figure 5 Effects of biochar particle size on Cd²⁺ adsorption

2.4 生物炭吸附 Cd²⁺前后结构表征

傅里叶红外光谱分析法在判定官能团的存在及物质结构的变化方面具有优越性,生物炭吸附镉前后的红外谱图见图 6,3 421.48 cm⁻¹处的峰是 O-H 的伸缩振动,2 922.89 cm⁻¹ 处是脂肪性-CH₂ 不对称伸缩振动^[27-28],1 424.55 cm⁻¹ 处为 C=O 键伸缩振动^[29-30],1052 cm⁻¹ 处的强吸收峰是 C-O-C 吡喃环骨架振动^[21,25],1081、797 cm⁻¹ 和 466 cm⁻¹ 处的吸收峰对应的是Si-O-Si 的振动吸收^[31-32],617.54 cm⁻¹ 处是 C-H 伸缩振动^[25]。由此可知,生物炭分子结构中存在大量的羧基和羟基,而这些基团能够提供 H⁺,H⁺可与 Cd²⁺进行离子交换,由图谱可见,生物炭吸附 Cd²⁺后,3 421.48 cm⁻¹ 和 2 922.89 cm⁻¹ 处峰强均发生了位移,也许是 Cd²⁺与 O-H 中的 H⁺和-CH₂ 中的 H⁺发生了离子交换,羰基可与 Cd²⁺发生络合反应。

供试样品的粉晶 X-射线衍射图谱如图 7 所示, 生物炭吸附 Cd²⁺前后的 X-射线衍射图谱并没有明显





农业环境科学学报 第 33 卷第 5 期

的变化,说明生物炭吸附 Cd²⁺后并没有形成新的沉 淀,生物炭对 Cd²⁺的吸附主要机理是离子交换,生物 炭在 2θ 26.56°(*d*=3.35 Å)处的强峰说明 SiO₂ 的存在。

X-射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)是一种应用广泛的表面分析技术,可提 供准确的材料结构表面组分及其化学状态信息^[33]。由 图 8A 可知,C1s 窄区谱在 284.79 eV 附近有一尖锐 主峰,为脂肪族或芳香族 C-H、C-C或 C=C 碳基团中 的 C 原子,是碳存在的主要形式,占总碳量的76.39%



A:C 1s spectra of biochar before adsorption. B:C 1s spectra of biochar after adsorption. C:Cd 3d spectra of biochar after adsorption

图 8 生物炭吸附 Cd²⁺前后的 X-射线光电子能谱图

Figure 8 X–ray photoelectron spectroscopy of biochar before and after adsorption of $Cd^{2\!\star}$

2014 年 5 月 徐楠楠,等:玉米秸秆生物炭对 Cd²⁺的吸附特性及影响因素

左右,电子结合能为 286.39 eV 处的特征峰说明羟基 碳(-C-OH)的存在,288.27 eV 处的特征峰说明羰基 碳(-C=O)的存在;由图 8A、8B 可知,生物炭吸附 Cd²⁺ 后,284.79 eV 处的特征峰没有位移,说明以 C-H、C-C 或 C=C 形式存在的 C 原子没有参与 Cd²⁺的吸附, 羰基碳的电子结合能由 286.39 eV 降到了 286.00 eV, 羟基碳的电子结合能由 288.27 eV 升到了 288.71 eV, 说明羰基碳和羟基碳参与了生物炭对 Cd²⁺的吸附过 程^[34],羟基碳(-C-OH)、羰基碳(-C=O)与 Cd²⁺吸附为 表面络合化学反应作用;由图 8C 可知,405.69 eV 和 406.24 eV 处的是 Cd 3d₅₂ 特征峰,412.42 eV 和 412.99 eV 处对应的是 Cd 3d₅₂ 特征峰,Cd²⁺在被吸附 前 Cd 3d₅₂ 和 Cd 3d₃₂ 的结合能为 405 eV 和 412 eV, 吸附后结合能发生了改变,且其结合能均增大,说明 在吸附过程中 Cd²⁺有明显的失电子倾向。

FITR、XRD 和 XPS 分析表明,玉米秸秆生物炭对 Cd²⁺的化学吸附机制主要为表面羟基(-C-OH)和羰 基(-C=O)与 Cd²⁺发生络合化学反应作用。

3 结论

玉米秸秆生物炭是一种理想的生物吸附剂,生物炭对 Cd²⁺的吸附可用 Langmuir 等温方程较好地拟合;在不同温度下其饱和吸附量分别为 18.49 mg·g⁻¹ (288.15 K)、23.51 mg·g⁻¹ (298.15 K)、23.59 mg·g⁻¹ (308.15 K)、24.43 mg·g⁻¹ (318.15 K),随着温度升高,生物炭对 Cd²⁺的吸附量呈增大趋势;生物炭对 Cd²⁺的吸附量呈增大趋势;生物炭对 Cd²⁺的吸附约 40 min 即达平衡,准二级动力学方程可以很好地拟合;pH 为 5 时,吸附效果最好;生物炭粒径对吸附无明显影响;结构表征表明,玉米秸秆生物炭对 Cd²⁺的化学吸附机制主要为表面羟基(-C-OH)和羰基(-C=O)与 Cd²⁺发生络合化学反应作用。

参考文献:

- Gaunt J L, Lehmann J. Energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production[J]. *Environ – mental Science & Technology*, 2008, 42(11):4152–4158.
- [2] 何绪生,张树清,佘 雕,等.生物炭对土壤肥料的作用及未来研究[J].
 中国农学通报,2011,27(15):16-25.
 HE Xu-sheng, ZHANG Shu-qing, SHE Diao, et al. Effects of biochar on

soil and fertilizer and future research[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, 27(15):16–25.

[3] 张阿凤, 潘根兴, 李恋卿. 生物黑炭及其增汇减排与改良土壤意义[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(12): 2459-2463.

ZHANG A-feng, PAN Gen-xing, LI Lian-qing. Biochar and the effect

on stock enhancement, emission reduction of greenhouse gases and soil reclaimation[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(12): 2459-2463.

- [4] 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, 12(159): 3269-3282.
- [5] Méndez A, Gómez A, Paz-Ferreiro J, et al. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(11):1354–1359.
- [6] Sandeep K, Reginald E M, Lal C R, et al. Biochar preparation from Parthenium hysterophorus and its potential use in soil application[J]. Ecological Engineering, 2013, 55:67-72.
- [7] Pusker R, Jose L, Garcia M, et al. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 109:61–69.
- [8] Roberts K G, Gloy B A, Joseph S, et al. Life cycle assessment of biochar systems: Estimating the energetic, economic, and climate change potential[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(2):827–833.
- [9] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: Science and technology[M]. London: Earthscan, 2009:1–29, 107–157.
- [10] Cao X, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J]. *Bioresource Technol*, 2010, 101(14):5222-5228.
- [11] Cao X, Ma L, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science Technol*, 2009, 43 (9):3285-3291.
- [12] 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的 吸附特性研究[J]. 环境科学, 2013, 34(9):3716-3721.
 GUO Wen-juan, LIANG Xue-feng, LIN Da-song, et al. Adsorption of Cd²⁺ on biochar from aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9):3716-3721.
- [13] 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 Yu-xue, LIU Wei, WU Wei-xiang, 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.
- [14] Park J H, Choppala G K, Bolan N S, et al. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals[J]. *Plant Soil*, 2011, 348:439-451.
- [15] Hossain M K, Strezov V, Chan K Y, et al. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato(*Lycopersicon esculentum*)[J]. *Chemosphere*, 2010, 78: 1167–1171.
- [16] Van Z L, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility[J]. *Plant and Soil*, 2010, 327(1/2):235–246.
- [17] Lehmann J. Bio-energy in the black[J]. Frontiers in Ecology and the Environment, 2007, 5:381–387.
- [18] 安增莉, 方青松, 侯艳伟. 生物炭输入对土壤污染物迁移行为的影

964

农业环境科学学报 第 33 卷第 5 期

响[J]. 环境科学导刊, 2011. 30(3):7-10.

AN Zeng-li, FANG Qing-song, HOU Yan-wei. Effects on transfer behavior of soil pollutants from inputs of biochar[J]. *Environmental Science Survey*, 2011, 30(3):7-10.

- [19] 闫贵龙,曹春梅,鲁 琳,等.玉米秸秆不同部位主要化学成分和活体外消化率比较[J].中国农业大学学报,2006,11(3):70-74. YAN Gui-long, CAO Chun-mei, LU Lin, et al. Comparison of main chemical composition and in vitro digestibility in various sections of corn stalks[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2006, 11(3): 70-74.
- [20] 郑刘春. 玉米秸秆及其纤维素的改性和吸附水体镉离子的机理研 究[D]. 广州:华南理工大学, 2011.

ZHENG Liu-chun. Studies on the modification of corn stalk (Cellulose) and the mechanism of Cd(II) adsorption[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.

- [21] Dong X, Ma L Q, Li Y. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1-3):909-915.
- [22] Kadirvelu K, Kavipriya M, Karthika C, et al. Mercury(II) adsorption by activated carbon made from sago waste[J]. Carbon, 2004, 42(4): 745–752.
- [23] 李 力,陆宇超,刘 娅,等. 玉米秸秆生物炭对 Cd(Ⅱ)的吸附机 理研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11):2277-2283.
 LI Li, LU Yu-chao, LIU Ya, et al. Adsorption mechanisms of cadmium (Ⅱ) on biochars derived from corn straw[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(11):2277-2283.
- [24] Chen X, Chen G, Chen L, et al. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(19):8877-8884.
- [25] Kolodyńska D, Wnetrzak R, Leahy J J, et al. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197:295–305.
- [26] 刘莹莹, 秦海芝, 李恋卿, 等. 不同作物原料热裂解生物质炭对溶 液中 Cd²⁺和 Pb²⁺的吸附特性[J]. 生态环境学报, 2012, 21(1):146-152.

LIU Ying-ying, QIN Hai-zhi, LI Lian-qing, et al. Adsorption of Cd^{2*} and Pb^{2*} in aqueous solution by biochars produced from the pyrolysis of different crop feedstock[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21(1):146–152.

- [27] Xue S, Ye P, Sheng R. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by the nonliving biomass of Alligator weed:Kinetics and equilibrium[J]. Springer Science Business Media, LLC. Springer Science Business Media, LLC, 2008, 14:823-830.
- [28] Yuan J, Xu R, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technolo*gy, 2011, 102:3488–3497.
- [29] Wu W X, Yang M, Feng Q B, et al. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 47(12):268–276.
- [30] Chen B, Chen Z, Lv S, et al. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (2):716–723.
- [31] 陈尚钘, 勇 强, 徐 勇, 等. 稀酸预处理对玉米秸秆纤维组分及结构的影响[J]. 中国粮油学报, 2011(6):13-19.
 CHEN Shang-xing, YONG Qiang, XU Yong, et al. Effects of dilute acid pretreatment on fibre components and structure of corn stover[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2011(6):13-19.
- [32] 陈再明,方 远,徐义亮,等.水稻秸秆生物炭对重金属 Pb²⁺的吸附作用及影响因素[J].环境科学学报,2012,32(4):769-776.
 CHEN Zai-ming, FANG Yuan, XU Yi-liang, et al. Adsorption of Pb²⁺ by rice straw derived-biochar and its influential factors[J]. A cta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(4):769-776.
- [33] 王 砚, 谭文峰, 冯雄汉, 等. 水钠锰矿对几种重金属离子的吸附及 其与锰氧化度和吸附位点的关系[J]. 环境科学, 2011, 32(10):3128-3136.

WANG Yan, TAN Wen-feng, FENG Xiong-han, et al. Adsorption of heavy metals on the surface of birnessite relationship with its Mn average oxidation state and adsorption sites [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(10):3128-3136.

[34] Taty-Costodes V C, Fauduet H, Porte C, et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *Pinus* sylvestris[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 105(1-3):121-142.