

吴文卫, 周丹丹. 生物炭老化及其对重金属吸附的影响机制[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(1): 7-13.

WU Wen-wei, ZHOU Dan-dan. Influence of biochar aging on its physicochemical properties and adsorption of heavy metals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(1): 7-13.

生物炭老化及其对重金属吸附的影响机制

吴文卫^{1,2}, 周丹丹^{1*}

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500; 2. 云南省环境科学研究院, 昆明 650034)

摘要: 生物炭具有富含氧官能团、多孔结构、阳离子交换量、芳香性结构等使其对重金属具有良好的固持作用, 进而在重金属污染土壤修复中具有良好的应用前景。生物炭施入土壤在与土壤接触过程中受物理、化学和生物作用而发生老化现象, 致使生物炭特性发生改变。本文综述了原料来源、热解温度和老化方法对老化生物炭特性的影响, 以及老化生物炭对重金属吸附的影响机制。老化作用对生物炭特性的改变主要体现在灰分、表面元素组成、含氧官能团、pH、形貌特征、孔隙结构及比表面积。老化生物炭表面含氧官能团、负电荷和CEC含量增加会促进其对重金属的吸附; 而比表面积和pH的降低、酚羟基和芳香醚含量增加以及羧基数量减少则抑制其对重金属的吸附。

关键词: 生物炭; 老化; 重金属; 吸附

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)01-0007-07 doi:10.11654/jaes.2018-0411

Influence of biochar aging on its physicochemical properties and adsorption of heavy metals

WU Wen-wei^{1,2}, ZHOU Dan-dan^{1*}

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Yunnan Institute of Environmental Science, Kunming 650034, China)

Abstract: Biochar has been recognized as an effective amendment in soil heavy metal remediation because of its strong ability to adsorb heavy metals due to its abundant oxygen-containing functional groups, porous structure, cation exchange capacity (CEC), and aromatic structure. Biochars are considered to develop multiple property changes with aging, which may create additional interaction mechanisms for the adsorption of heavy metals. These changes mainly include to chemical (e. g., increased ash, changes to surface elements, increased oxygen groups, decreased pH value) and physical (e. g., morphology, pore structure, and specific surface area changes) properties. The review indicated that aging biochars provided more adsorption sites (such as the oxygen-containing functional groups, negative charge, and CEC of biochar) to promote the adsorption of heavy metals. However, the adsorption of heavy metals was also inhibited due to decreased specific surface area, pH value, and carboxyl groups, or increased phenolic hydroxyl and aromatic groups on biochar.

Keywords: biochar; aging; heavy metal; sorption

生物炭(biochar)是由生物质在完全或部分缺氧的状态下热解(通常<700 °C)产生一类含碳量较高且高度芳香化固态物质^[1]。近年来,生物炭在固碳减排^[1]、土壤改良^[2]和污染修复^[3]等方面的环境效应和生态效应已经引起广泛关注。自然界中生物炭作为森

林火灾的残留物具有很长的寿命可以在土壤生态系统中保存时间超过10 000年^[4],但也有研究人员指出,生物炭的平均残留时间最少只有19年^[5]。因此,生物炭在进入环境以后,可能在生物、非生物过程中被很快降解,或者至少是表面迅速氧化,而这样的过

收稿日期: 2018-03-29 录用日期: 2018-06-12

作者简介: 吴文卫(1979—),男,安徽枞阳人,高级工程师,从事土壤重金属污染修复工作。E-mail: wuwwp@163.com

*通信作者: 周丹丹 E-mail: 01yongheng@163.com

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(41703121); 昆明理工大学人才启动项目(KKSY201722006); 云南省重点研发计划项目(2018BC004)

Project supported: The Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(41703121); Scientific Foundation of Kunming University of Science and Technology(KKSY201722006); The Yunnan Provincial Key Research and Development Program, China(2018BC004)

程无疑对生物炭的环境功效产生影响。例如,生物炭在其环境老化过程中,比表面积、孔体积、表面形态等表面化学性质都发生了改变^[6-8]。研究者初步证实,生物炭老化后一方面其表面含氧官能团(如羟基、酚羟基等)的增加可以促进其对重金属的吸附^[9],而另一方面其比表面积和pH的降低会导致生物炭对重金属吸附量降低^[10],那么老化过程对生物炭特性的改变及其对重金属吸附的促进或降低机制如何?这个问题还亟待研究解决。此外,老化生物炭对重金属吸附的降低显然会增大污染物的迁移和风险。因此,不应该忽视生物炭在环境中的老化过程,其对污染物行为和风险的影响也显然不能用生物炭的初始性质进行预测。全面理解生物炭的老化过程机制及其对重金属的相互作用,是对生物炭施用安全控制和环境效应评价的客观需求。本文在阐述老化作用对生物炭特性影响的基础之上,综述了老化作用对生物炭吸附重金属的影响机制,并提出生物炭的老化及其对重金属吸附影响进一步研究的相关科学问题。

1 老化作用对生物炭特性的影响

1.1 原料来源及热解温度对老化生物炭特性的影响

生物炭原料来源非常广泛,常见的有木屑、秸秆、竹屑、稻壳等^[11],也有动物粪便、沉积物、污泥等^[12-13],其主要组分是木质素、纤维素、半纤维素^[14]和无机矿物组分^[15]。研究表明生物炭的特性(如比表面积、孔结构、孔体积等)受到原料来源和热解温度的影响,如600℃制备的生物固体生物炭比表面积($20.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)较松针生物炭($207 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)小;随热解温度的升高,生物炭C、O、灰分含量及含氧官能团含量^[17]不断降低,而比表面积、孔容积不断增加^[17]等。

老化生物炭特性因原料来源和热解温度^[18]而表现出多元性。如,Ascough等^[19]利用重铬酸钾老化生物炭发现赤松炭 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化率高于海榄雌炭,这与原料中所含生物聚合物碳原子相对比例^[19]及其种类(如纤维素、木质素)^[20]有关。Jin等^[21]利用 HNO_3 对秸秆炭和粪便炭进行老化处理,其结果表明粪便炭极性基团丰度的变化较秸秆炭更为敏感,这可能是粪便炭中非芳香族C含量较高而芳香族缩合度较低,从而使其稳定性相对较低^[22];有机碳损失使得秸秆炭微孔表面积和微孔体积减少^[23];矿物质(可溶性盐和钾化合物)^[24]和脂肪族有机物质挥发使得阻塞的生物炭孔隙得到释放,从而导致粪便炭微孔表面积和微孔体积增加。此外,Suliman等^[25]研究结果表明,老化生物炭表面总

酸性官能团含量随热解温度的升高而降低;老化过程中低温生物炭与高温生物炭相比其CEC含量高,这可归因于低温生物炭中羧酸含量较高^[26]。生物炭对空气的敏感性随热解温度升高而降低,并形成更加稳定的多芳香族结构,其原因可能是低温生物炭含有更多的挥发物和不太稳定的芳香碳^[27]。这些研究均表明原料来源和热解温度对老化生物炭特性的影响是不容忽视的。但研究人员未对该方面做更为详细的研究,从而无法预测老化生物炭特性。

1.2 老化方法对生物炭特性的影响

因生物炭施入土壤中很难从非生物炭来源中将其分离出来,从而无法了解土壤中生物炭特性在自然老化进程中的变化规律。但通过实验室模拟对生物炭进行短期苛刻老化可以解决这一问题,它能够预测生物炭在自然环境中几百年至数千年老化后的特性^[23]。现有模拟生物炭在环境中老化进程的方法主要有4种,即化学老化(主要试剂: H_2O_2 、 HNO_3 、 KOH 、 KMnO_4 、空气、臭氧及重铬酸钾等)、物理老化(主要为冻融循环和高温老化)、生物老化和短期自然老化(主要是培育实验包括土培及田间试验)。

生物炭老化是指生物炭施入环境中其物理化学性质发生变化的过程,包括自然老化、化学老化、物理老化等。生物炭进入环境后会受到许多物理作用的影响。Skjemstad等^[28]发现自然环境中雨滴或者风力能够减小某些类型生物炭的颗粒尺寸,且草本植物生物炭比木本植物生物炭更易受到这些物理作用力的影响;在冻融循环或高温条件下,水渗透进入生物炭的孔隙内,冷冻膨胀的作用力能够使生物炭表面局部发生破裂^[29];当生物炭进入土壤后,植物根系可直接与生物炭颗粒相互作用,如植物细根或根毛扩展到生物炭表面并使其大孔暴露^[30]。综上这些物理作用都能使大块生物炭分裂成较小的颗粒,暴露更多的表面积,有利于化学和生物老化过程的进行。

生物炭的化学老化是指生物炭在环境中受到化学氧化作用使其表面性质发生变化的过程。许多研究者通过不同的化学氧化方法(例如氧气、高氯酸盐、硝酸、臭氧或者空气等)来模拟生物炭在环境中的化学老化过程,这些化学氧化剂能够剧烈地氧化生物炭,使得生物炭表面结构发生变化,且会产生含氧官能团(诸如羟基、羧基、硝基等)。如文方园等^[31]发现 HNO_3 处理生物炭的过程中会引入 NO_2 或 NO_3 基团从而使其表面积减小;Wang等^[10]研究发现经空气氧化后生物炭中含氧官能团数量增加,表面含硅矿物在老

化过程后会变成可溶性的Si; Jimenez-Cordero等^[32]用臭氧氧化葡萄糖生物炭,通过检测发现生物炭比表面积和微孔增加,而中孔或介孔贡献率及平均孔径降低,并形成独特的颗粒形态。综上,化学老化能使生物炭表面积及表面含氧官能团数量增加,这可能更有利于生物炭对重金属的固持。

生物老化主要是指微生物以生物炭为基质的同化和呼吸氧化作用等生命活动的过程。生物炭可视作纤维素、呋喃、吡喃以及脱水糖、羧酸及其衍生物、苯酚、烷烃及烯烃衍生物等成分^[33-34],能够为微生物的生命活动提供充足的营养物质。在土壤条件下,生物炭固定碳组分被微生物利用而分解^[35]; Zimmerman用生物和非生物培养方法对一系列不同生物质来源和燃烧条件所得的生物炭进行培养,通过检测其CO₂的释放发现,非生物培养生物炭的碳释放量只有生物培养的50%~90%^[36];在氧气充足的条件下,担子真菌(Basidiomycetes)在新陈代谢过程中,能够分泌胞外酶使生物炭中芳香结构的C-C键断裂,导致生物炭降解^[37];这些研究均表明微生物对环境中的生物炭老化作用是不容忽视的。这些老化作用与化学老化作用一样,亦产生生物炭理化特性(如比表面积、含氧官能团等)的变化。但研究人员未对该方面做更为详细的研究,从而无法预测生物炭与重金属相互作用,进而缺乏生物炭对重金属环境风险控制的长期预判。

生物炭老化过程极其复杂,其表现在自然环境中生物炭老化并非只受单一老化方法的作用,而是受物理、化学及生物等多种老化方法协同作用。尽管现有许多研究已对单一老化方法进行研究,并取得了上述研究成果,但缺乏对生物炭老化进程中不同老化方法协同作用的机理,从而无法正确理解生物炭与污染物之间的耦合作用。

不同老化方法导致生物炭特性的差异主要体现在5个方面(表1):①灰分含量的改变^[31]。如,化学试剂(如H₂O₂)能使被有机质覆盖或位于生物炭内部的难溶性矿物(Ca、Mg、Si等)被溶出而降低灰分含量^[38],相反老化作用亦会对生物炭中的无机矿物起浓缩作用,导致其灰分含量总体增加^[39]。②表面元素组成发生变化。一方面因生物炭中有机碳流失^[40]使得C含量降低而O含量增加^[25],另一方面因生物炭中不稳定物质(如碳水化合物)的溶解或分解^[41-42]导致C含量增加而O含量下降^[8]。③表面含氧官能团变化。老化过程中生物炭表面不饱和脂肪烃和芳香环被破坏并引入含氧官能团,使得O/C、极性、亲水性和阳离子

交换容量(CEC)增加,从而使Zeta电位与粒子间静电斥力降低^[29,43]。④比表面积变化。如碱处理能够增加生物炭的介孔/中孔和微孔体积(微孔是比表面积的主要贡献者,约占80%),使其比表面积增加,而酸处理促进细微孔和大孔^[44-45]的形成或引入含氧官能团于孔的入口处,从而阻碍了氮分子进入^[31]导致生物炭比表面积减少。此外,温和环境(如土壤实验)下生物炭中微孔及比表面积无明显变化^[7];⑤表面形貌发生改变。如短期自然老化过程中生物炭表面形态和微孔及比表面积无明显变化^[7],而长期自然老化过程中雨滴或者风力能够减小某些类型生物炭的颗粒尺寸,使其形貌发生改变。

2 老化作用对生物炭吸附重金属的影响

研究老化作用对生物炭吸附重金属的影响机制,对评估生物炭环境行为和其在修复重金属污染土壤中的应用价值具有重要的指导意义。众所周知,生物炭吸附重金属的机理主要包括表面络合作用^[51-52]、阳离子- π 作用^[53]、静电吸引^[54]、阳离子交换及(共)沉淀^[55]等。因生物炭老化过程中其表面元素组成、含氧官能团以及形貌特征等均发生不同程度的改变(表1),从而影响生物炭对重金属的吸附量(图1)。如,Cheng等^[56]研究表明长期暴露的木炭与新鲜木炭相比,其对Cu²⁺的吸附容量提高2~5倍,这与长期暴露使得生物炭表面负电荷的增强有关;而Guo等^[57]将生物炭在恒定温度(30±1℃)下以60%持水能力在黑暗中孵育300d,老化后生物炭表面的氧浓度、酚羟基、芳香醚等含氧官能团增多,而羧基略有下降,从而导致Cu²⁺在老化生物炭上吸附容量均小于新鲜生物炭。因而,老化作用对生物炭吸附重金属离子既有促进作用又有抑制作用。

老化作用对生物炭吸附重金属离子的促进作用主要表现在3个方面:①表面含氧官能团(如羟基、酚羟基等)的增加为生物炭与重金属离子(如Zn²⁺)之间提供了更多的络合位点^[9],使其与重金属离子之间的络合能力增强,从而使生物炭对重金属离子的吸附量增加;②表面负电荷的增强使得重金属离子(如Cu²⁺)与生物炭表面之间静电吸附作用增强^[56],从而促进生物炭对重金属离子的吸附;③CEC含量增加可能使生物炭表面可交换活性位点增多^[10,58],从而促进其与水溶液中重金属离子的结合,进而使生物炭对重金属离子吸附量增加。生物炭老化对重金属离子吸附的抑制作用主要为:①比表面积和pH的降低会导致生物

表1 老化过程中生物炭特性变化研究

Table 1 Research on the properties of aging biochar

老化方法	生物炭	温度/℃	性质变化	参考文献	
化学老化	H ₂ O ₂	茅草	200、500	C含量降低,灰分和O含量增加,极性增强,芳香性减弱,孔隙结构和比表面积影响并不显著	[31]
		桉木	550	C含量降低而O含量和CEC含量增加、表面含氧官能团(如羧基)增加使得O/C增加,极性增强,5% H ₂ O ₂ 使得物炭比表面积增加,但随氧化剂浓度的增加其比表面积降低,甚至低于未氧化生物炭	[43]
	HNO ₃	秸秆(水稻、小麦、玉米)和动物粪便(鸡、猪、牛)	450	O和N含量增加,表面含氧官能团(如羧基)增加,使得其极性和亲水性增强,脂肪族峰下降和羧酸基团增加,CO ₂ -SA和微孔体积增加	[21]
	HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (1:3, <i>III</i>)	花生壳	300、700	O含量和酸性官能团含量增加,C含量、比表面积、微孔含量以及脂肪族官能团含量均降低	[46]
	H ₂ SO ₄	水稻秸秆	550、650、750	生物炭结构被破坏形成较多细微孔和大孔,从而使比表面积减少	[47]
	KOH	水稻秸秆	550、650、750	形成中孔和介孔增加孔体积,从而使比表面积增大	[47]
	KMnO ₄	水稻秸秆	550、650、750	形成中孔和介孔增加孔体积,从而使比表面积增大	[47]
	空气	黄杉木、黄杉树皮、杂交杨树木	350~650	C、H和N含量降低,挥发性物质组分与酸性官能团(尤其是羧酸官能团)增加,微孔宽度保持相对不变	[25]
		市政污泥	400	含氧官能团数量和CEC增加,而pH降低。表面含硅矿物在老化过程后会变成可溶性的Si	[10]
	臭氧	葡萄籽	800	比表面积和微孔增加而中孔或介孔贡献率及平均孔径降低,并具有独特的颗粒形态	[32]
物理老化	重铬酸钾	欧洲赤松;海榄雌	300~600	O含量增加,C含量减少,O/C增加,δ ¹³ C值增加	[48-49]
	小分子有机酸	糠醛生产残渣	300~600	改善生物炭的孔隙度并增加了表面积,灰分含量降低,表面官能团基本不变,可溶性无机矿物含量增加	[51]
	自然环境	草本植物生物炭 木本植物生物炭	火灾	自然环境中雨滴或者风力能够减小某些类型生物炭的颗粒尺寸	[28]
冻融循环	牦牛粪	300、450、600	O/C和CEC增加,酸性官能团酸性增强,-OH增强,Zeta电位降低,粒子间静电力减弱	[29]	
高温老化(70℃,湿度为40%,2个月)	水稻秸秆	350	表面羟基转化为羧基,表面含氧官能团增加,O/C增加,P-O、Si-O-Si、-COOH和C=O增加并出现碳碳三键,而-OH减少	[6]	
生物老化	自然环境	植物生物炭	火灾	芳香结构的C-C键断裂,碳含量降低	[37]
	土培(未接种微生物、接种微生物)	橡木、松木雪松、伽马草、甘蔗、花梨木	250~650	CO ₂ 的释放量增加10%~90%	[36]
	土培	橡木、草	250、650	固定碳组分的氧化分解	[35]
短期自然老化	田间实验	混合物(30%谷壳和70%棉籽壳)	300~600	比表面积增加98%~114.3%,平均孔径减小,并形成新的小孔,表面更为平滑;C含量增加了2.44%,O含量减少了2.81%	[8]
	土培(60℃,12个月,湿度为80%)	杉木	300~600	表面形态和微孔比表面积无明显变化,含氧官能团增加	[7]

炭对重金属离子(如Pb²⁺)的吸附量降低^[10];②生物炭表面酚羟基和芳香醚含量增加而羧基数量减少,老化形成的酸性条件下含氧官能团难以解离,从而使得CEC含量降低,进而导致重金属离子在生物炭上的吸附受到抑制^[57];③在老化形成的酸性条件下,一些重金属离子发生还原反应并以沉淀物形式存在^[55、59],从而使生物炭对其吸附量降低。如在酸性条件下Cr⁶⁺直接或间接还原为Cr³⁺,使Cr³⁺主要以沉淀物Cr(OH)₃或共沉淀物Fe_xCr_(1-x)OH₃的形式存在有关。

氧化参数(主要是氧化剂浓度、氧化时间和温度)

影响老化生物炭的理化特性,进而影响其对重金属的吸附量。如Frišták等^[58]利用过氧化氢法并结合响应面法的Box-Behnken设计来优化生物炭老化过程,其结果显示氧化剂浓度是影响生物炭吸附Cu²⁺的关键因素,并随着氧化剂浓度的增加生物炭对铜的吸附量降低。在氧化时间方面,短期老化(≤60 d)使得生物炭比表面积和pH的降低会导致生物炭对Pb²⁺吸附量降低;而长期氧化(>60 d)使得生物炭表面含氧官能团(如羧基和羟基)和CEC增加,从而为Pb²⁺提供更多络合位点及阳离子交换容量^[10],进而增加生物炭对

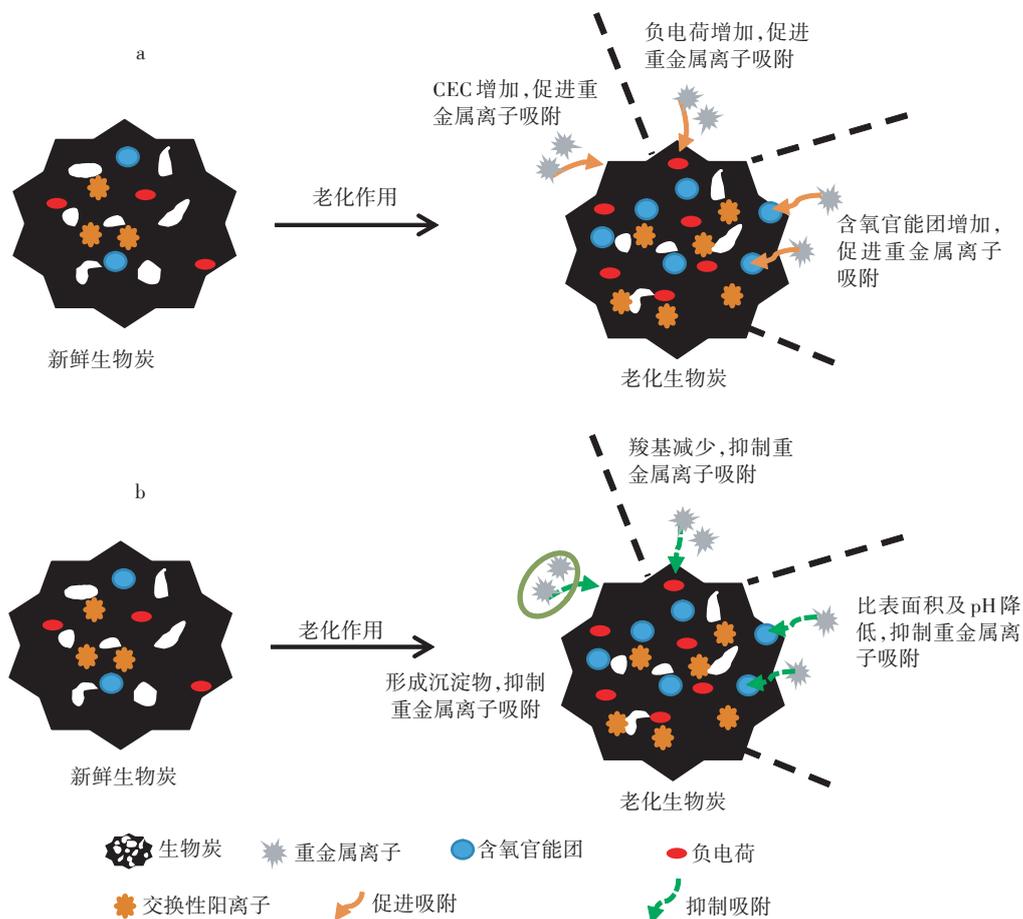


图1 老化作用影响生物炭吸附重金属机制示意图(a为促进作用,b为抑制作用)

Figure 1 The schematic graph of metal adsorption on biochars as affected by aging (Panel a is promotion, and Panel b is inhibition)

Pb^{2+} 吸附量。此外, Wang 等^[10]研究表明, 老化生物炭的比表面积和 pH 值随着氧化温度(4 ~ 45 °C)增加而降低, 因而氧化温度为 45 °C 时生物炭对 Cu^{2+} 的吸附量最低。综上, 老化作用对生物炭吸附重金属离子既有促进作用又有抑制作用, 但何种情况下产生促进作用? 何种情况下产生抑制作用? 需待进一步研究。

3 总结及展望

生物炭施入重金属污染土壤在固持土壤重金属和降低其生态毒性方面具有良好的效果。然而, 生物炭施入土壤将不可避免地受到化学、物理及生物的作用而发生老化现象, 且老化后的特性变化会进一步影响其对重金属的固持能力。大量研究表明老化过程使得生物炭表面形貌、孔隙结构、比表面积、含氧官能团及元素组成等发生改变, 从而使其对重金属固持产生抑制作用或促进作用。尽管有关生物老化的机理及其对重金属固持的研究已取得一些重要科学进展, 但仍有一些关键问题尚待解决, 需开展以下几个方面

的研究:

(1) 老化生物炭特性变化与其母源物质及热解温度之间相互关系尚不清楚, 因而需要进一步研究两者之间的关联性, 进而了解老化进程中生物炭与污染物相互作用的变化规律。

(2) 鉴于现有研究对物理、化学及生物老化的协同作用机制及贡献率尚不清楚, 因而后期应针对该内容进一步研究。

(3) 目前关于老化作用对生物炭吸附重金属既有抑制作用又有促进作用, 到底什么情况下起促进作用? 什么情况下起抑制作用? 这一点目前尚未明确, 因而有待进一步研究。

(4) 鉴于目前大多数研究是针对老化作用对生物炭吸附单一重金属的影响机制, 但在自然环境中往往是多种重金属同时存在。多种重金属共存会存在吸附竞争机制, 老化作用会对该机制有什么样的影响, 这一点目前尚不清楚, 有待后期进行深入研究。

(5) 目前研究者主要是静态终端地描述老化生物

炭特性,这无法有效评估生物炭在其生命周期内环境效应的动态变化过程,因而需要建立一种长期、动态示踪老化生物炭特性的方法。

参考文献

- [1] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: Science and technology[M]. London: Earthscan, 2009.
- [2] Yang Y, Sheng G. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(16): 3635-3639.
- [3] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 19-33.
- [4] Preston C M, Schmidt M W I. Black (pyrogenic) carbon: A synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions[J]. *Biogeosciences*, 2006, 3: 397-420.
- [5] Hamer U, Marschner B, Brodowski S, et al. Interactive priming of black carbon and glucose mineralisation[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(7): 823-830.
- [6] 陈昱, 梁媛, 郑章琪, 等. 老化作用对水稻秸秆生物炭吸附 Cd(II)能力的影响[J]. *环境化学*, 2016, 35(11): 2337-2343.
CHEN Yu, LIANG Yuan, ZHENG Zhang-qi, et al. Effect of aging on Cd(II) adsorption ability by rice-straw derived biochar[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(11): 2337-2343.
- [7] Shi K, Xie Y, Qiu Y P. Natural oxidation of a temperature series of biochars: Opposite effect on the sorption of aromatic cationic herbicides[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 114: 102-108.
- [8] Dong X L, Li G T, Lin Q M, et al. Quantity and quality changes of biochar aged for 5 years in soil under field conditions[J]. *CATENA*, 2017, 159: 136-143.
- [9] Kumar A, Joseph S, Tsechansky L, et al. Biochar aging in contaminated soil promotes Zn immobilization due to changes in biochar surface structural and chemical properties[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 626(1): 953-961.
- [10] Wang H, Feng M Y, Zhou F S, et al. Effects of atmospheric ageing under different temperatures on surface properties of sludge-derived biochar and metal/metalloid stabilization[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 176-184.
- [11] 刘玉学, 刘微, 吴伟祥. 土壤生物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. Environmental behavior and effect of biomass-derived black carbon in soil: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(4): 977-982.
- [12] 吴敏, 宁平, 吴迪. 滇池底泥制备的生物炭对重金属的吸附研究[J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2013, 38(2): 102-105.
WU Min, NING Ping, WU Di. Heavy metal sorption characteristics of biochars derived from Dianchi Lake sediment[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science Edition)*, 2013, 38(2): 102-105.
- [13] Li J, Liang N, Jin X Q, et al. The role of ash content on bisphenol A sorption to biochars derived from different agricultural wastes[J]. *Chemosphere*, 2017, 171: 66-73.
- [14] Mohan D, Pittman C U, Steele P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review[J]. *Energy and Fuels*, 2006, 20(3): 848-889.
- [15] Yaman S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks[J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45: 651-671.
- [16] 周丹丹, 吴文卫, 赵婧, 等. 花生壳和松木屑制备的生物炭对 Cu²⁺的吸附研究[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(3): 523-530.
ZHOU Dan-dan, WU Wen-wei, ZHAO Jing, et al. Study on the adsorption of Cu²⁺ to biochars produced from peanut shells and pine chips[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(3): 523-530.
- [17] Wang X B, Zhou W, Liang G Q, et al. Characteristics of maize biochar with different pyrolysis temperatures and its effects on organic carbon, nitrogen and enzymatic activities after addition to fluvo-aquic soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 538: 137-144.
- [18] McBeath A V, Smernik R J, Krull E S, et al. The influence of feedstock and production temperature on biochar carbon chemistry: A solid-state ¹³C NMR study[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2014, 60(2): 121-129.
- [19] Ascough P L, Bird M I, Wormald P, et al. Influence of pyrolysis variables and starting material on charcoal stable isotopic and molecular characteristics[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(24): 6090-6102.
- [20] Knicker H. "Black nitrogen" - an important fraction in determining the recalcitrance of charcoal[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41: 947-950.
- [21] Jin J, Sun K, Wang Z Y, et al. Effects of chemical oxidation on phenanthrene sorption by grass- and manure-derived biochars[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 598: 789-796.
- [22] Cross A, Sohi S P. A method for screening the relative long-term stability of biochar[J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2013, 5(2): 215-220.
- [23] Hale S E, Hanley K, Lehmann J, et al. Effects of chemical, biological, and physical aging as well as soil addition on the sorption of pyrene to activated carbon and biochar[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(24): 10445-10453.
- [24] Enders A, Hanley K, Whitman T, et al. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114: 644-653.
- [25] Suliman W, Harsh J B, Abu-Lail N I, et al. Modification of biochar surface by air oxidation: Role of pyrolysis temperature[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 85: 1-11.
- [26] Marion C, Ailsa G H, Ümit U, et al. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 96: 24-32.
- [27] Harry I D, Saha B, Cumming I W. Effect of electrochemical oxidation of activated carbon fiber on competitive and noncompetitive sorption of trace toxic metal ions from aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 304: 9-20.
- [28] Skjemstad J, Graetz R D. The impact of burning on the nature of soil organic matter in Australia[J]. *Agronomina*, 2003, 37: 85-90.
- [29] 汪艳如, 侯杰发, 郭建华, 等. 冻融循环对牦牛粪生物炭吸附氨氮的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(3): 566-573.
WANG Yan-ru, HOU Jie-fa, GUO Jian-hua, et al. Effects of freeze-

- thaw cycles on ammonium-nitrogen adsorption of yak dung biochar [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(3):566-573.
- [30] Prendergast-Miller M, Duvall M, Sohi S. Biochar-root interactions are mediated by biochar nutrient content and impacts on soil nutrient availability[J]. *European Journal of Soil Science*, 2014, 65(1):173-185.
- [31] 文方园, 陈建, 田路萍, 等. 过氧化氢氧化对生物炭表面性质的改变及其对双酚A吸附的影响[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2):628-635.
- WEN Fang-yuan, CHEN Jian, TIAN Lu-ping, et al. Chemical oxidation of biochars and the impact on bisphenol A sorption[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(2):628-635.
- [32] Jimenez-Cordero D, Heras F, Alonso-Morales N, et al. Ozone as oxidation agent in cyclic activation of biochar[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 139:42-48.
- [33] 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 C stock enhancement, emission reduction of greenhouse gases and soil reclamation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(12):2459-2463.
- [34] 李力, 刘娅, 陆宇超, 等. 生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J]. *环境化学*, 2011, 30(8):1411-1420.
- LI Li, LIU Ya, LU Yu-chao, et al. Review on environmental effects and application of biochar[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(8):1411-1420.
- [35] Khodadad C L M, Zimmerman A R, Green S J, et al. Taxa-specific changes in soil microbial community composition induced by pyrogenic carbon amendments[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43(2):385-392.
- [36] Zimmerman A R. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon(biochar)[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(4):1295-1301.
- [37] Czimezik C I, Masiello C A. Controls on black carbon storage in soils [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2007, 21(3):1-8.
- [38] 周丹丹, 吴文卫, 吴敏. 生物炭的稳定性及其评价方法[J]. *重庆大学学报*, 2015, 38(3):116-121.
- ZHOU Dan-dan, WU Wen-wei, WU Min. Stability of biochar and its evaluating methods[J]. *Journal of Chongqing University*, 2015, 38(3):116-121.
- [39] Zhang P, Sun H W, Yu L, et al. Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: Impact of structural properties of biochars[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244-245(3):217-224.
- [40] Chih-Hsin C, Lehmann J, Thies J E, et al. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(11):1477-1488.
- [41] Maestrini B, Abiven S, Singh N, et al. Carbon losses from pyrolysed and original wood in a forest soil under natural and increased N deposition[J]. *Biogeosciences*, 2014, 11:5199-5213.
- [42] Kasin I, Ohlson M. An experimental study of charcoal degradation in a boreal forest[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2013, 65:39-49.
- [43] Mia S, Dijkstra F A, Singh B. Aging induced changes in biochar's functionality and adsorption behavior for phosphate and ammonium [J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51:8359-8367.
- [44] Guo J, Xu W S, Chen Y L, et al. Adsorption of NH₃ onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H₂SO₄[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 281(2):285-290.
- [45] Guo J, Lua A C. Textural and chemical characterizations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation[J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 1999, 32(1/2):111-117.
- [46] Ghaffar A, Ghosh S, Li F F, et al. Effect of biochar aging on surface characteristics and adsorption behavior of dialkyl phthalates[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 206:502-509.
- [47] Yakout S M, Daifullah A E H M, El-Reefy S A. Pore structure characterization of chemically modified biochar derived from rice straw[J]. *Environmental Engineering & Management Journal*, 2015, 14(2):473-480.
- [48] Ascough P L, Bird M I, Francis S M, et al. Variability in oxidative degradation of charcoal: Influence of production conditions and environmental exposure[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75:2361-2378.
- [49] Chen D Y, Yu X Z, Song C, et al. Effect of pyrolysis temperature on the chemical oxidation stability of bamboo biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218:1303-1306.
- [50] Liu G C, Chen L, Jiang Z X, et al. Aging impacts of low molecular weight organic acids (LMWOAs) on furfural production residue-derived biochars: Porosity, functional properties, and inorganic minerals [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 607-608:1428-1436.
- [51] Cao X D, Ma L Q, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43:3285-3291.
- [52] Lu H L, Zhang W H, Yang Y X, et al. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. *Water Research*, 2012, 46:854-862.
- [53] Ma J C, Dougherty D A. The cation- π interaction[J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97(5):1303-1324.
- [54] Zhou F, Chen T, Yan C J, et al. The flotation of low-grade manganese ore using a novel linoleate hydroxamic acid[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 466:1-9.
- [55] Fang S, Tsang D C W, Zhou F S, et al. Stabilization of cationic and anionic metal species in contaminated soils using sludge-derived biochar[J]. *Chemosphere*, 2016, 149:263-271.
- [56] Cheng C H, Lin T P, Lehmann J, et al. Sorption properties for black carbon(wood char) after long term exposure in soils[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 70:53-61.
- [57] 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.
- [58] Frišták V, Friesl-Hanl W, Wawr A, et al. Effect of biochar artificial aging on Cd and Cu sorption[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 159:178-184.
- [59] Choppala G, Bolan N, Kunhikrishnan A, et al. Differential effect of biochar upon reduction-induced mobility and bioavailability of arsenate and chromate[J]. *Chemosphere*, 2016, 144:374-381.