

SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

学士学位论文

THESIS OF BACHELOR



论文题目: <u>模拟自然老化过程对生物炭固定</u> 土壤镉稳定性的影响

学生姓名:	徐子博
学生学号:	5131619013
专 业:	环境科学与工程
指导教师:	曹心德
学院(系):	环境科学与工程学院



摘要

生物炭具有丰富的表面官能团和矿物组分,施入土壤后,可以通过沉淀、络合、静电 吸附等作用固定重金属。然而,生物炭的碳结构及官能团容易受到自然老化过程,如干湿 交替、冻融循环等影响,从而改变其性质以及对重金属的固定能力。本论文选取牛粪生物 炭与木屑生物炭,考察干湿交替、冻融循环两种典型老化过程对其结构、性质以及固定重 金属 Cd 能力的影响。

两种老化过程中,生物炭的碱性均下降,释放的 DOC 增加,O/C 比上升,-OH、-C=O 等含氧官能团含量升高。干湿交替过程中,生物炭晶型矿物组分减少,而无定形态矿物组分增多;冻融循环过程中,生物炭出现了新的晶型矿物质如 CaC₂O₄和 Mg₂O(CO₃)。老化后的生物炭对土壤 Cd 的固定能力下降,经过 25 轮干湿交替和冻融循环后,牛粪生物炭对污染土壤中 Cd 的固定率从 70.2%分别下降至 66.9%和 67.7%;木屑生物炭的固定率从 56.6%分别下降至 53.3%和 51.8%。通过水溶液 MINTEQ 模型得知,由于老化过程对生物炭结构、性质包括含氧官能团、pH、DOC等的改变,老化生物炭通过沉淀作用固定的 Cd 量下降,通过吸附络合作用固定的 Cd 量上升,但老化生物炭对重金属 Cd 的总固定量减少。将生物炭先固定土壤重金属 Cd 后进行老化处理,经过 25轮干湿交替和冻融循环后,能够被 CaCl₂浸提出的 Cd 含量逐渐降低,即生物炭对土壤 Cd 的固定能力随老化过程增强。牛粪生物炭对 Cd 的固定率由 68.4%分别上升至 72.2%和 70.7%;木屑生物炭由 44.6%分别上升至 60.5%和 59.2%。这主要是由于在老化过程中生物炭的含氧官能团含量增加,提高了其对 Cd 的吸附络合量。

总之,老化过程可以通过改变生物炭的结构性质进而影响其对重金属 Cd 的固定。它不利于土壤中已存在的生物炭对于外来 Cd 的固定,但有利于土壤中的生物炭对已固定 Cd 的长期稳定性。

关键词: 生物炭, 干湿交替, 冻融循环, 土壤镉污染, 稳定性



EFFECT OF AGING PROCESS ON THE STABILITY OF BIOCHAR-INDUCED IMMOBILIZING OF CADMIUM IN SOIL

ABSTRACT

Biochar has abundant surface functional groups and mineral components which can immobilize the heavy metal by precipitation, adsorption, complexation and electrostatic effects. However, biochar in the soil is susceptible to natural aging processes, such as dry-wet cycles, freeze-thaw cycles, thus altering its structural properties and the ability to retain heavy metals. In this study, two typical biomass wastes, sawdust and dairy manure were selected to produce biochar. The changes in the structural properties and ability of biochar to immobilize Cd during dry-wet cycles and freeze-thaw cycles were investigated. The results show that the aging process made the alkalinity of biochar decrease, the release of dissolved organic carbon increase, O / C ratio increase, -OH, -C = O and other oxygen-containing functional groups increase, mineral components varied by the dry-wet cycle and freeze-thaw cycle. During the process of dry-wet cycle, the crystal mineral composition of biochar decreased and the mineral composition of amorphous state increased. During the process of freeze-thaw cycle, new crystal minerals such as CaC_2O_4 and Mg_2O (CO₃) appeared.

The immobilization capacity of aged biochar decreased. After 25 rounds of wet-dry cycles and freeze-thaw cycles, the immobilization rate of dairy manure biochar to contaminated soil decreased from 70.2% to 67.9% and 67.7%, respectively. The immobilization rate of sawdust biochar decreased from 56.6% to 53.3% and 51.8%. The amount of precipitated cadmium heavy metal decreased, the amount of complex heavy metal cadmium and the organic combined cadmium increased after 25 rounds of dry-wet cycle and freeze-thaw cycle simulated by MINTEQ model. When the biochar mixed with contaminated soil first and then aging, the Cd concentration which can be leached by CaCl₂ solution reduced, the fixation ability of biochar enhanced. The immobilization rate of cadmium by sawdust biochar increased from 44.6% to 60.5% and 59.2% after 25 rounds dry-wet cycles and freeze-thaw cycle, respectively. The change of dairy manure biochar was not obvious. During the dry-wet cycles and freeze-thaw cycle, the fixed capacity increased from 68.4% to 72.2% and 70.7%. In this situation, the mineral components and alkalinity didn't change obviously. The reason for the enhancement of the fixation capacity may be the increase of oxygen-containing functional groups of biochar.

In conclusion the aging process can change the structure properties and thus affect its ability



to immobilize the Cd. It is not conducive to the long-standing biochar in the soil for the immobilization of external heavy metal pollutants, but is conducive on the long-term stability of fixed pollutants.

Key words: Biochar, dry-wet cycle, freeze-thaw cycle, Cd-contaminated soil, stability



目 录

第一	·章	绪论	1
	1.1	生物炭概念与性质	1
	1.2	生物炭环境应用	2
		1.2.1 生物炭改良土壤	2
		1.2.2 生物炭的固碳减排效应	2
		1.2.3 生物炭修复环境污染	3
	1.3	生物炭对重金属的稳定化	3
	1.4	自然老化过程对生物炭稳定重金属的影响	4
	1.5	课题研究意义与技术路线	6
		1.5.1 研究意义	б
		1.5.2 技术路线	6
		1.5.3 研究内容	6
第二	〕章	模拟自然老化过程对生物炭性质的影响	8
	2.1	引言	8
	2.2	材料与方法	8
		2.2.1 材料与试剂	8
		2.2.2 仪器和设备	8
		2.2.3 生物炭的制备	8
		2.2.4 生物炭的表征	9
		2.2.5 生物炭老化实验	10
	2.3	结果与讨论	10
		2.3.1 老化过程对生物炭 pH 的影响	10
		2.3.2 老化过程对生物炭释放 DOC 的影响	11
		2.3.3 老化过程对生物炭元素含量的影响	12
		2.3.4 老化过程对生物炭官能团的影响	14
		2.3.5 老化过程对生物炭矿物晶型结构的影响	17
	2.4	本章小结	18
第三	:章	模拟自然老化过程对生物炭固定水中 Cd 的影响	19
	3.1	引言	19
	3.2	材料与方法	19
		3.2.1 材料与试剂	19
		3.2.2 仪器和设备	19
		3.2.3 老化后的生物炭对重金属吸附实验	19
		3.2.4 吸附重金属后的生物炭老化实验	19
		3.2.5 重金属脱附实验	20
		3.2.6 Visual MINTEQ 模型模拟	20
	3.3	结果与讨论	20
		3.3.1 生物炭对重金属的固定机理	20
		3.3.2 老化过程对生物炭吸附重金属 Cd 的影响	22
		3.3.3 生物炭吸附重金属后老化过程对生物炭固定重金属Cd能力的影响	24
		3.3.4 生物炭吸附重金属后老化过程对生物炭 pH 的影响	25



	3.3.5 生物炭吸附重金属后老化过程对生物炭释放的 DOC 的影响	25
	3.3.6 生物炭吸附重金属后老化过程对生物炭矿物晶型结构的影响	26
	3.3.7 生物炭吸附重金属后老化过程对生物炭官能团的影响	26
3.4	本章小结	29
第四章	模拟自然老化过程对生物炭固定土壤 Cd 的影响	31
4.1	引言	31
4.2	材料与方法	31
	4.2.1 材料与试剂	31
	4.2.2 仪器和设备	31
	4.2.3 土壤样品基本性质测试	32
	4.2.4 CaCl2浸提实验	32
	4.2.5 生物炭对 Cd 污染土壤的稳定化实验	32
	4.2.6 生物炭固定 Cd 污染土壤后的老化实验	32
4.3	结果与讨论	32
	4.3.1 土壤基本性质	32
	4.3.2 老化对生物炭固定土壤重金属 Cd 的影响	33
	4.3.3 生物炭修复Cd污染土壤后老化过程对重金属固定效果的影响	34
	4.3.4 生物炭修复 Cd 污染土壤后老化过程对生物炭土壤混合体 pH 的影响	35
	4.3.5 生物炭修复Cd污染土壤后老化过程对生物炭土壤混合体DOC的影响	35
	4.3.6 生物炭固定土壤重金属的长期稳定性研究	36
4.4	本章小结	36
第五章	结论与展望	38
5.1	研究结论	38
5.2	主要创新点和研究特色	39
5.3	展望	39
参考文	献	40
谢辞		49



第一章 绪论

早在两个世纪以前,美国地质学家 James Orton 的《亚马逊和印第安人》中就记载了位 于亚马逊的一种肥沃土壤。该土壤富含碳元素,并且其上部的暗色层达到了 0.3 米,与周围 贫瘠的缺乏有机质的土壤有着明显的区别。通过采样调查发现,该土壤中的有机碳有 35% 来自于森林大火所产生的高度芳香化的生物质黑炭,这些炭其实就是近几年来受到越来越 多关注的"生物炭""。

1.1 生物炭概念与性质

生物炭是由生物质废物如作物秸秆、动物粪便、活性污泥等在缺氧条件下,经过缓慢的 高温热解(小于 700℃)所产生的一类难溶、稳定、富含碳素、高度芳香化的固态物质^[1-4]。 在近几年的研究中发现,生物炭作为一种功能材料在环境修复与改善方面有着极大的应用潜 力^[4-6]。特别是在土壤改良、污染环境修复、温室气体减排等方面,生物炭提供了全新的解 决思路。另外,生物炭也是废弃生物质资源化的副产物,在生物质能与碳排放方面也有着重 要的地位^[7]。

生物炭主要由碳、氢、氧、氮等元素组成,并且碳含量高达 65%以上。它可以视为由 脂肪族羧酸类,纤维素类以及呋喃,苯酚等芳环类物质组成的复杂、高度芳香化的连续统一 体^[8],其中芳香环结构是最主要的成分^[9]。生物炭随着热解温度的提升,元素含量发生变化, 具体表现为 C、P 等元素的含量上升,而 O、S、H 等元素含量下降^[10]。

生物炭中含有一定量的无机组分,主要是热解过程中产生的金属氧化物与碳酸盐。这些 无机组分成为生物炭的矿物组成。矿物质的存在使得生物炭呈碱性^[11]。生物炭中也存在一 些碱性官能团^[12],这也是生物炭碱性的来源之一。生物炭的中矿物质含量随着热解温度升 高而增多,导致生物炭的 pH 随着热解温度而增高。Hossain^[13]等人研究发现,制备温度小 于 400 时,生物炭一般呈酸性,而制备温度大于 700 ℃ 时,制备的生物炭呈碱性。



图 1-1 生物炭扫描电镜图[12]

生物炭由紧密堆积的高度扭曲的芳香环片层组成(图 1-1)。并且生物炭表面具有很多



疏松的孔洞结构^[14],这些结构使得生物炭具有极高的比表面积与表面能。有学者^[14]在850℃的条件下碳化竹料和椰子壳,经过1h的碳化过程,竹炭比表面积达到370m²g⁻¹,椰子壳碳则为410m²g⁻¹。生物炭的表面性质十分活泼,一些研究^[15]中表明,生物炭表现出良好的吸附特性可能是因为其表面具有极为丰富的官能团,包括羧基、巯基、羰基、硝基等。并且这些官能团由于自身对于酸碱的缓冲能力以及亲水疏水的特性使得生物炭具有一定的缓冲能力。另外生物炭的表面具有大量的表面负电荷以及高电荷密度的特性^[16]。正因为生物炭具有丰富的表面性质,无论是在水中或是土壤中,生物炭都能固定和吸附无机离子以及有机物^[17]。

生物炭的结构,元素含量,灰分含量,片层特性,孔容,pH 等理化性质都会因为原材料,技术工艺,热解条件等差异而表现不同。性质不同的生物炭拥有不同的环境效应与环境应用。

1.2 生物炭环境应用

1.2.1 生物炭改良土壤

两个世纪以前的亚马逊流域居民长期使用森林大火产生的高度芳香化的黑炭作为肥料 ^[18]。这种肥料能够有效地增强土壤肥效,并且与传统的施肥方式相比,这种方法具有更长 的肥效时间。巴西亚马逊流域的原住民将这种黑炭称为"印第安人的黑土壤"^[19]。现代科学家 通过实验证明这种黑炭就是生物炭。

生物炭能够提升土壤 CEC,土壤 CEC 是土壤肥力的重要指标^[20]。CEC 可以反应土壤对 于金属离子和 NH₄⁺, NO₃⁻等土壤养分离子固持能力^[21]。生物碳提升土壤 CEC 通过提高土壤 pH、改变土壤质地、增大盐基交换量等。同时 Lehmann 等^[2]认为生物炭含有丰富的表面官 能团以及高度芳香化的结构,得以显著增加了生物炭的交换位点,使生物炭的活性更高,因 此施加生物炭之后,土壤的 CEC 提升,有利于土壤中的营养元素被植物吸收利用。

施用生物炭能够促进土壤有机质(Soil Organic Matter, SOM) 水平的提高^[22], 一方面生 物炭具有很高的表面活性从而得以聚集有机小分子形成 SOM^[23];另一方面生物炭本身的分 解速度缓慢,有助于土壤腐殖质的形成,从而增强了土壤的长期肥力^[24]。科学家在热带地 区通过取样证明了含有生物炭的土壤 SOM 更为稳定^[25],而其它形式的 SOM 在热带地区的 气候条件下较不稳定。生物炭提高了稳定的 SOM 含量,成为重要的土壤碳库。

土壤中存在的生物炭还有利于微生物的生长^[8]。生物炭的多孔特性和丰富的表面活性能够为微生物生存提供附着位点和充足的空间。同时生物炭能够调控土壤微环境的理化性质,影响和调控土壤微生物的生长、发育和代谢,进而改善土壤肥力^[26-28]。

最后,生物炭能改变土壤中有害元素的存在形式,减少有害重金属元素的生物可利用性, 从而有助于植株的健康发育^[8]。许多学者通过研究生物炭对植物生长的影响发现^[29,30],生物 炭施入土壤可以增大 pH,从而将 Al、 Cu、 Fe 等金属元素转化为难以被植物利用的沉淀 态,与此同时增加 Ca 和 Mg 等有益元素的生物可利用性。在降低有毒有害元素可利用形 态的同时,也增加了土壤中有益元素的肥效,从而有利于植物的成长,起到肥料的作用。

1.2.2 生物炭的固碳减排效应

全球变暖等气候变化是现代社会面临的重大挑战。以 CO₂ 为代表的温室气体的控制已 经成为了现代社会的重要议题。生物炭作为一种高度富碳的物质,并且具有一定的稳定性。 在其生产以及储存的过程中有效地减少了原材料生物质废弃物中的碳素重新进入大气,从而 有效减少了温室气体的排放,对增汇减排,减少温室效应都具有很大的积极作用^[31]。

生物炭的固碳作用主要通过两方面体现。一方面,生物炭本身具有高度的稳定性,生物 炭本身是高度碳化和芳香化的结构^[22],这种极高的化学稳定性使其可以抵御风化侵蚀。另 外,生物炭的表面有机结构与土壤中的矿物质形成有机无机键,形成的生物炭矿物复合体将



生物炭封存于其中,通过外围矿物质的保护,减少土壤微生物对生物炭的降解

另一方面, 生物炭通过降低土壤中有机碳的降解来实现减排。土壤排放 CO₂ 的主要途 径是 SOM 的矿化。因此降低二氧化碳排放量的一种方式就是减少土壤 SOM 的矿化。在一些研究中发现^[23]由于生物炭具有较大的比表面积, 高表面活性以及形成土壤团聚体的保护 作用, 从而使得 SOM 的总矿化量下降 25.5%。K.A. Spokas 等^[32]通过实验证明, 生物炭可 以有效的减少土壤呼吸作用中释放的温室气体。与未加生物炭的土壤相比较, 加有生物炭的 土壤二氧化碳的产生量最多可以下降 60%。

1.2.3 生物炭修复环境污染

本节只阐述生物炭对于有机污染物的修复,对于重金属污染物的修复将在下一节进行单 独阐述。

生物炭由于具有较大的比表面积以及发达的孔道结构,被认为是一种理想的有机污染物 污染修复材料。生物炭可以通过吸附和分配等作用去除有机物^[33-35]。Chen^[36]等研究表明, 松针制备的生物炭对于 4-硝基甲苯等含苯有机物都具有很好的去除效果,去除主要通过吸 附和分配作用,并且随着生物炭制备温度的升高,去除效率增加。生物炭对于有机物具有较 大的吸附容量。Yang^[37]等研究了生物炭对土壤中敌草隆的吸附稳定效果,发现当敌草隆含 量在 0~6mg L⁻¹的范围时,通过植物热解制备的生物炭的对敌草隆的稳定效果远超于土壤, 生物炭对其的吸附效果即起主导作用。

1.3 生物炭对重金属的稳定化

目前关于生物炭固定重金属的研究集中于生物炭固定重金属的机理与短期效应。



图 1-2 生物炭对重金属的稳定化机理图[12]

生物炭修复重金属污染的机理主要包括:

(1) 沉淀作用: 生物炭一般呈碱性,可以与重金属形成氢氧化物形式沉淀。并且生物炭中含有丰富的无机组分和矿物组分,它们会和重金属形成难溶盐沉淀。Cao^[6]研究发现牛粪生物炭对铅的固定机制主要是沉淀作用,粪便生物炭中具有含量丰富的磷元素,添加了生



物炭后会导致重金属铅形成碱式碳酸铅、β-磷酸铅等形式的沉淀物。Abdelhafez^[38]的研究表明甘蔗渣生物炭和橘皮生物炭施入土壤会提高土壤 pH,增加土壤有机质含量,从而将土壤中不稳定 Pb转变成难以被生物利用的形态,如 Fe、Mn氧化态或是有机结合态等。Jiang^[39]将秸秆生物炭加入到模拟污染土后发现土壤的 pH 上升从而导致土壤中 Cu²⁺、Pb²⁺和 Cd²⁺转变为氢氧化物,碳酸盐等形式的沉淀,并且生物炭对氢氧化物的吸附能力大于自由金属离子,从而进一步降低了重金属在土壤中的迁移能力。

(2)静电作用: 生物炭带负电^[16],当生物炭进入环境体系后,会与正电荷的重金属离 子形成静电吸引,从而起到固定重金属,修复重金属污染的效果。但是另一方面,也有研究 ^[34,40]指出,土壤体系中负电荷的增加会导致以阴离子形式存在的重金属,如 As 从土壤中解 吸释放,故生物炭的加入不利于土壤中的 As 的固定。

(3) 络合作用: 生物炭的表面具有丰富的官能团,这些官能团会与重金属形成络合物 从而固定重金属。Dong^[41]等研究了巴西辣椒生物炭对于 Hg 的固定,低温生物炭主要通过 表面羰基和羧基与 Hg 进行络合固定,而高温生物炭则主要通过芳香性的碳碳双键与 Hg 形 成 Hg-π 键进行固定。生物炭对于 Cu²⁺的固定主要通过络合作用,Tong^[42]的研究表明,生物 炭上的羧基与羟基的表面络合作用是生物炭固定 Cu²⁺的主要方式。

在生物炭与重金属反应的实际过程中,往往是多种机理的协同作用而并非是单一机理的作用(图 1-2)。有研究^[43]指出在生物炭对重金属 Pb 的吸附过程中,不同 pH 条件下,不同机理吸附的重金属所占的比例不同。有 38.2%~42.3%的 Pb 是与羧基或羟基络合,而发生沉淀的 Pb 则占到 57.7%~61.8%。

1.4 老化过程对生物炭稳定重金属的影响

生物炭作为固碳、土壤改良、环境修复材料受到越来越多的关注,而生物炭本身的长期 稳定性受到了质疑。有学者指出,生物炭的惰性可能会因为氧化、还原等老化过程而改变^[44]。

现有的生物炭老化的研究,主要集中在生物炭自然老化与加速老化的方法研究与老化前 后生物炭本身性质的改变。生物炭人为加速老化方法主要包括物理老化,化学老化,生物老 化等。物理老化指在不同的时间,温度,湿度光照等物理条件下对生物炭进行培养。主要包 括冻融循环处理,干湿交替处理,避光老化等。Hale^[45]在42个冻融循环培养周期中,分别 单独和与土壤混合培养了生物炭,使其处于冻融交替的过程,研究其性质变化。Mohanty^[46] 等人采用模拟雨水,在4℃、22℃、37℃条件下对生物炭进行干湿交替处理老化。也有研 究^[47]通过索氏提取器来模拟自然条件下的雨水淋溶对于生物炭的老化。化学老化指用化学 试剂氧化或还原生物炭,包括H₂O₂,H₂SO₄,HNO₃等,从而达到加速老化的作用。Qian^[48]等 利用 H₂SO₄/HNO₃ 的混合液酸化生物炭,以此来模拟酸雨对于酸雨的老化。Cross^[49]使用双 氧水加速老化生物炭,通过不同浓度的双氧水考察生物炭的长期稳定性。生物老化指将生物 炭与生物共同培养一段时间的过程。已有研究[45,50,51]中将生物炭暴露于培养液中与微生物 共同培养,培养液由营养液和一定量的葡萄糖溶液组成,营养液中含有 NH₄Cl, KH₂PO₄, CaCl₂, ZnCl₂, CuSO₄, MgCl₂等营养盐。更多生物炭老化方法的总结见表 1-1。老化生物炭 的性质会发生一系列的变化。包括 pH, 比表面积, 元素含量, CEC, 表面官能团等, 主要 表现为:(1) pH 值的下降, Mukherjee^[52]将松树青草制备的生物炭经过 15 个月的老化后发 现, pH 出现了明显的下降, Matthew. H^[53]用不同浓度的双氧水氧化老化生物炭,发现随着 双氧水浓度的上升,生物炭的碱性下降。但也有研究中并没有发现碱性下降的结论,Cheng^[54] 等人发现老化后的生物炭, pH 并没有出现明显的降低; (2) 比表面积下降, Mukheriee $A^{[52]}$ 通过生物炭老化试验发现生物炭的比表面积出现明显下降。Uchimiya. M^[55]将亚麻制备的生 物炭经过硝酸硫酸氧化,发现比表面积下降了11%~72%;(3)O/C比上升,CEC上升,Hale^[45] 等研究了 600 ℃ 玉米秸秆生物炭经过生物老化,物理老化,化学老化后结构性质的变化,



研究发现,生物炭经过老化,O/C 比上升,CEC 上升。(4)表面官能团含量增加,Qian^[48] 等研究了秸秆生物炭经过 H₂SO₄/HNO₃ 酸化老化处理前后的性质变化,发现生物炭经过老化 后,表面官能团增加。Ghaffar,A^[56]发现老化过程后,生物炭的含氧官能团特别是羟基官能 团出现了明显的增加。这些性质的变化与生物炭的环境功能如对于重金属,有机污染物的吸 附密切相关。

老化类别	老化方法	反应条件	参考文献
化学老化	H_2O_2 (1-30%)	固液比 1:20,25℃反应 2h	[53]
化学老化	$H_2O_2 \ (1-30\%)$	固液比 1: 33, 25 ℃ 反应 24h	[57]
化学老化	H_2O_2 (15-30%)	固液比 1:10 C反应 100h	[58, 59]
化学老化	H_2O_2	固液比 1:70,80℃反应 2h	[49]
化学老化	HNO ₃ , H ₂ SO ₄	固液比 1:80,70℃反应 6h	[48, 60]
化学老化	КОН	100℃反应 2h	[58]
化学老化	HNO ₃ (65%)	1:1 混合 100℃反应 3h	[58]
化学老化	HNO ₃ (65%)	1: 10 混合 80℃反应 48h	[61]
化学老化	HNO ₃ (25%)	1: 30 混合 90℃反应 4h	[62]
化学老化	HNO ₃ (25%)	1: 60 混合 100 ℃ 反应 4h	[63]
化学老化	H_2SO_4 (2%)	150	[58]
化学老化	$Na_2S_2O_8$, H_2O_2	固液比 1: 10 60 ℃ 反应 4h	[64]
化学老化	$K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4	固液比 1: 400 60 ℃ 反应	[65]
物理老化	干湿交替	50%持水量,每10天补水	[61]
物理老化	干湿交替	去离子水淹没,60℃干燥	[66]
物理老化	干湿交替	70%持水量,每10天补水	[67]
物理老化	冻融循环	-20℃冷冻,常温解冻	[66]
物理老化	冻融循环	-15 铃冻 36h,22℃解冻 34h	[46]
生物老化	微生物培养液混	配置微生物培养液(含 NH ₄ Cl,	[45]
	合培养	KH ₂ PO ₄ 等)与微生物混合培养	
生物老化	动物消化	通过牛的消化系统进行老化	[68]

表 1-1 生物炭老化方法总结

已有的研究中,也有部分关于老化过程对生物炭环境功能的研究。Qian^[48]等研究了秸 秆生物炭经过 H₂SO₄/HNO₃ 酸化老化处理前后对于 Al³⁺的吸附能力,研究发现,生物炭经过 酸化处理后,表面官能团增加,从而提高了对 Al³⁺的吸附能力。Zhang^[67]等研究了竹生物炭 经过干湿交替与潮湿培养前后对于有机污染物 DEP 的吸附能力的影响,研究发现,未经过 老化的生物炭的吸附能力是经过老化处理的生物炭的 3~3.5 倍。Guo^[69]等研究了 550 ℃ 稻草 秸秆生物炭经过 300 天的潮湿培养前后对于 Cu²⁺的吸附能力的变化,研究发现经过老化的 生物炭比表面积下降,从而导致了对于 Cu²⁺的吸附能力下降。Fang^[70]等人选取了污泥生物 炭,考察了其对于重金属 Pb, Cr, As 等元素的固定能力,并通过 30 天的培养实验考察了 生物炭对于重金属固定的长期能力得出,生物炭对于 Cr 和 As 可能具有长期稳定性,生物 炭固定重金属后,随着老化,重金属逐渐向沉淀态转化而增加了其长期稳定性。

但在己有研究中对于老化过程中生物炭材料性质的变化导致其对于固定土壤重金属等 环境修复效应的变化的报道还很少,并且不同的生物炭,不同的老化过程对于生物炭的环境 功能有不同的影响,老化过程对于生物炭的环境功能以及生物炭修复土壤污染的长期稳定性 还没有明确的结论,同时对于老化过程对于生物炭与生物炭土壤混合体的性质影响以及其于 生物炭固定土壤重金属的能力的影响机制的研究也不深入。



1.5 课题研究意义与技术路线

1.5.1 研究意义

将生物质转化为生物炭并输入土壤中被认为是一种具有潜力的大气 CO₂ 固定技术,同时,生物炭输入土壤还可以通过吸附、络合、沉淀等作用固定土壤中的重金属,起到修复重金属污染土壤的作用。但关于老化过程对生物炭稳定化土壤重金属的影响机理还缺乏系统研究。

一方面,对于生物炭修复重金属污染的研究集中于生物炭修复机理与短期效应。生物炭 输入重金属污染土壤后可以通过静电、沉淀、络合等作用固定重金属,而在实际条件下会受 到干湿交替与冻融循环等老化过程的影响,而这些老化过程对于生物炭的固碳能力与修复重 金属的长期稳定性都密切相关。但在已有研究中对于生物炭固定重金属的长期效应研究较 少,生物炭施用一段时间后对于重金属的固定机制也尚不明确。

另一方面,对于老化过程的研究也集中于生物炭本身的性质变化以及对于吸附能力的变化,而针对于老化过程对于生物炭固定土壤重金属的长期稳定性的研究很少。老化过程会影响生物炭的元素组成、pH、CEC、比表面积、表面官能团等,这些势必会影响生物炭对于重金属的固定能力。

本研究希望探明老化过程对于生物炭固定土壤重金属的长期稳定性的影响。对于生物炭 在土壤中的老化历程以及其对于修复土壤重金属的长期稳定性都具有指导意义与现实意义。



1.5.2 技术路线

图 1-3 技术路线

1.5.3 研究内容

本论文选取牛粪生物炭与木屑生物炭,考察干湿交替、冻融循环两种典型老化过程对其 理化性质以及固定重金属 Cd 能力的影响。具体内容如下:

(1)研究牛粪生物炭和木屑生物炭在干湿交替、冻融循环过程中,各种理化性质包括



pH、水溶态有机碳的释放量、元素组成、官能团含量、矿物组成以及 DOC 组成的变化。

(2)研究牛粪生物炭和木屑生物炭在干湿交替、冻融循环过程中,对于水相重金属 Cd 吸附能力的影响,并通过 MINTEQ 模型研究老化过程对于生物炭固定重金属 Cd 的形态的变化;研究生物炭吸附重金属后,老化过程对重金属固定能力的影响,并通过 FTIR、XRD 等仪器手段分析官能团、矿物组成的变化,从而推断重金属固定能力变化的原因。

(3)研究牛粪生物炭和木屑生物炭在干湿交替、冻融循环过程中,对于土壤重金属 Cd 固定能力的影响;研究生物炭与重金属污染土壤混合培养后,老化过程对重金属固定能力的影响。结合研究内容(1)和(2)的结论,阐明老化过程对生物炭固定重金属的长期稳定性的影响。



第二章 模拟自然老化过程对生物炭性质的影响

2.1 引言

近年来,生物炭作为环境功能材料受到越来越多的关注^[3]。生物炭施入土壤可以起到固 碳^[22]、增肥^[19]、修复土壤污染^[6]等作用。然而,生物炭进入环境后,容易受到自然老化过程 的影响,从而改变其表面结构和物理化学性质。这些结构性质的改变会影响生物炭的环境功 能,如生物炭与污染物的相互作用等。

为了研究生物炭受到自然老化过程前后材料性质的变化,本章节选取了木屑生物炭与牛 粪生物炭两种典型的生物质材料,通过实验室模拟自然老化过程中干湿交替与冻融循环两种 典型的物理老化过程,考察老化前后生物炭性质包括 pH、水溶态有机碳的释放量、表面官 能团、元素含量、矿物组成等性质的变化,为后续老化生物炭固定重金属,以及生物炭固定 镉的能力随老化过程变化提供理论依据与参考。

2.2 材料与方法

2.2.1 材料与试剂

生物质原材料主要为两类,牛粪采自上海市宝山区,木屑来自上海市某家具厂。 NaNO₃,Cd(NO₃)₂,HNO₃均为分析纯,KBr为优级纯,国药集团化学有限公司。 2.2.2 仪器和设备

马弗炉:上海意丰电炉有限公司,SX2-12-10 破碎机:河南省荥阳市三张机械厂,9FZ-40A型 离心机:湖南省长沙市鑫奥仪器仪表有限公司,GENIUS 6K-C 台式低速离心机 摇床:东莞市德生通用电器制造有限公司,TS-200B 元素分析仪:德国,Vario ELIII Elementar 电感耦合等离子体发射光谱仪:英国,ICP-AES,ICAP6000 Radial,Thermo TOC 分析仪:Elementar/德国元素,vario TOC 数显酸度计:梅特勒-托利多,pH710型 FTIR 红外光谱分析:日本,IR Prestige 21 FTIR,SHIMADZU X 射线衍射仪:日本岛津 X 射线衍射仪,XRD-7000

紫外-可见分光光度计:上海美谱达仪器有限公司, Mapada 16/18 系列

2.2.3 生物炭的制备

生物炭原材料选择牛粪与木屑。原材料风干后,全部破碎至粒径小于 2mm。将经过预处理的生物炭原材料放在自制的生物炭热解反应器(图 2-1 c)内^[11]。连续充入 N₂ 10 min 排出内部的 O₂,然后将装置放在马弗炉(图 2-1 a)内。控制升温速度为 10 ℃ min⁻¹,升温至 350 ℃下保持温度 4 h,使得物料充分热解。之后将反应器自然冷却至室温。热解装置内黑色的物质即为生物炭。将所制得的生物炭研磨全部过 1-mm 筛。放入密封袋中备用。将牛粪为原料的生物炭标记为 DMC (dairy manure biochar),木屑为原料的标记为 SDC (sawdust biochar)。







冬c

图 2-1 生物炭制备器材 (图 a: 马弗炉; 图 b: 制备得到的生物炭; 图 c: 自制生物炭 热解反应器)

2.2.4 生物炭的表征

生物炭中的 C、H、O、N 等元素使用元素分析仪测定

生物炭 pH 的测定^[71]:将生物炭与去离子水按固液比 1:20 混合,在 200 rpm 条件下震 荡 24 h,将混合液静置 1 h 后,利用 pH 酸度计测定平衡 pH

利用 FTIR 测定生物炭的官能团结构,采用 KBr 压片法,分辨率为 2 cm⁻¹,扫描范围为 400-4000 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次。

生物炭释放的水溶态有机碳测定:将生物炭与 0.01 M NaNO3 溶液按固液比 1:200 混合, 在 200 rpm 条件下震荡 24 h 后离心过滤,用 TOC 分析仪测定上清液中的可溶态有机碳含量。

生物炭中阴离子 (PO₄³⁻、CO₃²⁻) 的测定^[72]:将生物炭与 0.01 M NaNO₃ 溶液按固液比 1: 200.将混合溶液在 200 rpm 条件下震荡 24h 后离心过滤,过滤液中 PO43-的浓度采用离子色 谱仪(DX-320,美国戴安股份有限公司)进行测定;过滤液中 CO₃²的浓度使用 TOC 分析 仪(日本岛津公司,TOC-VCPN)进行测定。

生物炭中阳离子(Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+})的测定^[72]:将生物炭与 0.01 M NaNO₃溶液按固液 比 1: 200 将混合溶液在 200 rpm 条件下震荡 24h 后离心过滤。通过电感耦合等离子体发射 光谱仪测定溶液中金属阳离子浓度。

生物炭表面晶型结构测定:利用 X 射线衍射仪,用 Cu Kα 射线按 2θ=2° min⁻¹ 的速度 从 20=10°扫描至 20=90°。

2.2.5 生物炭老化实验





实验模拟两种自然老化过程,干湿交替与冻融循环。

模拟干湿交替老化^[45]: 称取 15 g DMC 与 SDC 于培养皿中,添加去离子水至生物炭最 大持水量的 120%。保持生物炭最大持水量的 120%下潮湿培养 16h,60 ℃ 干燥培养 8 h,干 燥样品重新补水至最大持水量的 120%。记为一次干湿交替老化循环。选取培养 5、10、15、 25 轮循环的样品干燥后,装入密封袋中保存。每个老化单独设立培养皿,选取破坏性取样 的方法。对于干湿交替生物炭,将其简称为 DWC (dry-wet cycle biochar)。

模拟冻融循环老化^[45]:称取 15 gDMC 与 SDC 于培养皿中,添加去离子水至生物炭最 大持水量的 100%。保持生物炭最大持水量的 100%条件下,-20 ℃ 冷冻培养 12 h,25 ℃ 常 温解冻 12 h。记为一次冻融交替老化循环。选取培养 5、10、15、25 轮循环的样品干燥后, 装入密封袋中保存。每个老化单独设立培养皿,选取破坏性取样的方法。对于干湿交替生物 炭,将其简称为 FTC (freeze-thaw cycle biochar)。

对于老化生物炭,分别测量其元素含量,pH,红外光谱,与新鲜生物炭进行对比。

2.3 结果与讨论

2.3.1 老化过程对生物炭 pH 的影响

实验选取了老化轮次为 5、10、15、25 轮次的老化生物炭, 检测其 pH, 结果见图 2-2。



图 2-2 老化过程对生物炭 pH 的影响 (DMC:牛粪生物炭, SDC:木屑生物炭)

生物炭呈碱性,生物炭呈碱性的原因为生物炭中含有一定的碱性矿物组分^[73]以及金属 离子如 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺;另一方面,生物炭中的碱性可能也来源于氨基等呈碱性的有 机官能团^[74]。牛粪生物炭的碱性高于木屑生物炭,可能与牛粪与木屑原材料的性质差异有 关,Yuan^[75]等人指出,生物炭中的灰分组成与元素组成与其原材料正相关。相关研究指出, 粪便类生物炭的灰分高于植物类生物炭^[76],从而牛粪生物炭的碱性大于木屑生物炭,与实 验结论一致。

伴随着干湿交替和冻融循环的老化过程,生物炭的碱性出现了下降,DMC 的碱性从 10.7 分别下降至 9 与 9.7, SDC 的碱性从 8.2 分别下降至 7.6 左右。牛粪生物炭的碱性下降更为 明显。碱性下降的原因可能是伴随着老化过程的进行,生物炭被氧化,含氧官能团增加, O/C 比上升,羧基的组分^[53]上升,这在相关的研究^[46, 48, 66, 77]中己有提及,并且与后续实验 中的结论相符合。另一方面,伴随着老化过程,生物炭中的碱性组分可能存在自身的沉淀转 化^[70],导致了整体生物炭的 pH 下降。并且也有研究指出,生物炭具有吸附 CO₂ 的能力^[78], 吸附的 CO₂ 带来的酸性降低了生物炭的碱性,并且也使得生物炭中的矿物组分转化为碳酸



盐的稳定沉淀态,不易显示出酸性。

2.3.2 老化过程对生物炭释放可溶态有机碳的影响

通过 NaNO3 浸提实验,测量了生物炭中水溶态的有机碳的释放量,结果见图 2-3。





生物炭会向水溶液中释放水溶态的有机碳。实验数据表面:牛粪生物炭释放的水溶态有 机碳大于木屑生物炭。水溶态有机碳的主要组成成分为小分子醛酮和酯类^[79]。伴随着老化 过程的进行,生物炭向水溶液中释放的水溶态有机碳逐渐增多,牛粪生物炭干湿交替老化过 程中水溶态有机碳的变化明显,从最初的0.70%增加至1.40%;冻融循环的由0.70%上升 至0.86%。木屑生物碳变化不如牛粪生物炭明显。干湿交替老化过程中由0.27%上升至 0.41%,冻融循环过程中由0.27%上升至0.31%。木屑生物炭的芳香性高于牛粪生物炭^[80], 这可能是其在老化过程中性质变化小,更为稳定的原因。

为了进一步探究生物炭向水溶液释放的水溶态有机碳的组分,我们对水溶态生物炭进行 了紫外扫描,扫描范围为 200 nm~600 nm (图 2-4、图 2-5)。



图 2-4 老化前后木屑生物炭释放的 DOC 的紫外光谱







参考水体 DOM 等水溶性有机物的紫外检测的方法^[81-86],我们通过 250 nm 与 365 nm 处 吸光度的比值表征 DOM 分子量的大小^[87, 88]。300 nm 与 400 nm 的比值表征腐化程度^[89],比值越大,腐化程度越低。280 nm^[90]的吸光度和 SUV₂₅₄^[91](254 nm 处的吸光度与该溶液 TOC 之比)用以表征有机质的芳构化程度。结果如下:

秋 2-1	工物风杆灰的	DOC的系기儿	相 35.16 月 11	
生物炭种类	E_{250}/E_{365}	E_{300}/E_{400}	E ₂₈₀	SUV ₂₅₄
原始牛粪生物炭	5.6	6.4	0.5	0.9
干湿交替老化牛粪生物炭	4.4	4.5	1.2	1.1
冻融循环老化牛粪生物炭	5.0	5.2	0.6	0.9
原始木屑生物炭	10.2	14.8	0.1	0.5
干湿交替老化木屑生物炭	7.2	8.4	0.2	0.8
冻融循环老化木屑生物炭	7.6	8.4	0.1	0.5

表 2-1 生物炭释放的 DOC 的紫外光谱数据分析

可以发现,生物炭在老化过程中,生物炭释放的水溶态有机碳分子量降低,芳香性增强,腐殖化程度增加。原因是生物炭在老化过程中,大分子的有机碳特别是芳香性的碳出现了键的断裂,这会形成新的官能团,大分子的芳香环也出现向低环数转化的现象^[92],导致释放进入水溶液的有机碳浓度增加,且呈现低分子量化的趋势。并且脂肪族比芳香性的碳更容易降解,由于生物炭中脂肪族碳与芳香族碳相连接,脂肪族碳的降解导致了芳香碳的释放^[93],从而水溶态的碳芳香性和腐殖化程度增加。在相关的研究中,也发现了生物炭中芳香族^[94,95]与脂肪族^[96]碳在老化过程中的分解。

2.3.3 老化对生物炭元素含量的影响

测量生物炭中C、N、H、S、O元素含量。具体数据见表 2-2。

木屑生物炭中 C,O 元素的含量高于牛粪生物炭。木屑生物炭中碳元素可以达到 61.8% 左右,而牛粪生物炭中碳元素含量约在 50%。相关研究中指出,植物类的生物炭碳含量较高,明显高于固废类^[97]。牛粪生物炭中含有一定量的 S 和 N 元素而木屑生物炭中几乎没有 S 元素,N 元素含量很低。这与生物炭中元素组成与原材料元素组成正相关的结论相一致^[75]。



衣 2-2 老化过程对生物灰的元素含重的影响						
	老化轮次					
生物炭种类	(DW: 干湿交替)	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
	(FT: 冻融循环)					
	原始	2.8	51.8	3.4	0.4	4.5
	DW5	2.7	50.2	3.2	0.3	6.2
牛粪生物炭	DW10	2.7	50.2	3.2	0.2	6.2
	DW15	2.5	48.4	3.1	0.2	8.2
	DW25	2.4	48.9	3.0	0.4	8.2
	原始	2.8	51.8	3.4	0.4	4.5
	FT5	2.5	50.8	3.1	0.4	6.0
牛粪生物炭	FT10	2.3	49.9	3.0	0.3	7.2
	FT15	2.4	48.4	3.0	0.3	8.3
	FT25	2.2	47.4	2.8	0.3	9.4
	原始	0.3	61.8	3.6	0.0	19.5
	DW5	0.4	61.7	3.6	0.0	19.7
木屑生物炭	DW10	0.4	61.6	3.5	0.0	19.8
	DW15	0.6	60.9	3.3	0.0	20.3
	DW25	0.4	60.8	3.3	0.0	20.5
	原始	0.3	61.8	3.6	0.0	19.5
	FT5	0.4	61.7	3.6	0.0	19.4
木屑生物炭	FT10	0.4	62.4	3.6	0.0	18.3
	FT15	0.4	61.3	3.5	0.0	13.3
	FT25	0.4	61.0	3.4	0.0	20.0

O/C 比一般用来表征生物炭的氧化老化程度^[45,66],将元素分析仪得到的生物炭元素含量数据含量进行分析,得出老化过程中,生物炭 O/C 比的变化趋势见图 2-6。



图 2-6 老化过程对生物炭 O/C 比的影响 (DMC:牛粪生物炭, SDC:木屑生物炭)

木屑生物炭的氧碳比高于牛粪生物炭。本实验测得生物炭的 O/C 相较于同类研究较低^[47],可能于制备温度相关,制备温度越低生物炭 O/C 越低^[98]。伴随着老化的进行,生物炭



的 O/C 比上升。牛粪生物炭上升更为明显,这与木屑生物炭芳香性更强,更为稳定的性质 相符合^[80,99]。生物炭经过老化后,O/C 上升,生物炭表面的官能团被氧化,含氧量上升^[45]。

H/C 比用于表征生物炭的芳香性^[97],生物炭的 H/C 比越低,生物炭的芳香性越强,老 化过程中生物炭的 H/C 比变化见图 2-7。

木屑生物炭的芳香性强于牛粪生物炭,这可能的原因是木屑中的木质素等分子在制备碳 化的过程中形成了多环的芳香环结构,从而导致了植物基的生物炭芳香性更强^[76,80,100]。另 一方面伴随着老化的过程,生物炭固体的芳香性增加,这与前文中生物炭释放进入环境中的 水溶性生物炭小分子的芳香性增加的结论相一致。生物炭在老化过程中,脂肪族的有机分子 先行被降解为小分子或者 CO₂^[96,101],而稳定的芳香族有机分子则在脂肪族之后被降解。故 伴随着老化过程,生物炭中脂肪族分子被降解,芳香性增加。



图 2-7 老化过程对生物炭 H/C 比的影响 (DMC:牛粪生物炭, SDC:木屑生物炭)

2.3.4 老化过程对生物炭表面官能团的影响

通过 FTIR 测定生物炭的官能团结构,采用 KBr 压片法,按质量比 1:200(生物炭: KBr)混合,扫描次数为 32 次,分辨率为 2 cm⁻¹,扫描范围为 400-4000 cm⁻¹ (图 2-8、图 2-9、图 2-10、图 2-11)。



图 2-8 干湿交替老化过程对牛粪生物炭的红外光谱的影响





图 2-9 冻融循环老化过程对牛粪生物炭的红外光谱的影响







图 2-11 冻融循环老化过程对木屑生物炭的红外光谱的影响



生物炭上有许多官能团的特征峰。包括在 2923 cm⁻¹ 和 2850 cm⁻¹ 的-CH₂-峰^[36, 102-104]; 3340 cm⁻¹左右的-OH 峰^[22, 99, 104]; 1601 cm⁻¹ 的芳香性 C=O 峰或是芳香性 C=C 峰^[105]; 木屑 生物炭中有明显的-COOH 特征峰,包括 1693 cm⁻¹ 的脂肪族 C=O 峰和 1211 cm⁻¹ 的羧酸-OH 峰^[36, 106], 1211 cm⁻¹ 的峰也可能是酚-OH 的峰^[61, 65];这些峰给生物炭提供了丰富的表面吸附 位点; 780 cm⁻¹ 的苯环取代峰与 873 cm⁻¹ 的芳香性 C-H 峰则表现出了生物炭具有芳香性^[105]。







通过观察生物炭的红外光谱发现生物炭的-OH 与 C=O 峰伴随着老化出现了明显的增强,为了表征生物炭伴随着老化产生的官能团的变化,我们参考相关文献采取半定量的分析 手法,原理如下:因为-CH₂-的峰较为稳定,制备完成后很少因为外界条件改变而改变,我 们将官能团的峰强与-CH₂-的峰强的比值作为比对其相对大小的表征方法^[105]。我们选择了 -OH 峰与 C=O 峰作为表征生物炭表面官能团变化的主要峰。结果见图 2-12 和图 2-13

生物炭在老化过程中表面官能团中的-OH 与 C=O 峰出现了明显的增加,这一方面归结 于生物炭的老化过程伴随着氧化的过程,生物炭上的含氧官能团被氧化^[93],O/C 上升^[45]; 另一方面,生物炭老化过程中可能伴随着生物炭中芳环结构的破坏,多环分解为小环的过程, 芳环结构的裂面性质活泼,从而生成了新官能团,从而导致了官能团的含量增加^[93],相关

第 16 页 共 49 页



研究中发现多环的芳环结构伴随着老化降解消失的情况^[107],也同时发现了-OH 峰的增强^[44, 56, 61]与-C=O 的增强^[48, 56, 60, 61, 108]。

2.3.5 老化对生物炭的晶型结构的影响

利用 X 射线衍射仪检测生物炭表面晶型结构,扫描范围为 10 °至 90 °,扫描速度为 2 °min⁻¹。扫描结果见图 2-14 和图 2-15。

原始木屑生物炭中的主要晶型结构表明其中含有 SiO₂, CaC₂O₄等晶型结构,经过干湿 交替老化,生物炭的 XRD 峰出现了明显的减少,许多峰形较小的峰消失,这可能是由于老 化过程中,矿物质反复的溶解析出过程导致生物炭中的一些矿物质逐渐向非晶型或无定形态 转化。而冻融循环的过程中,生物炭中出现了新的晶型结构,可能为 Mg₂O(CO₃),新的稳 定的沉淀态的生成可能是生物炭经过老化碱性下降的原因之一。

牛粪生物炭中的矿物质含量更高,矿物的晶型结构更为丰富。检测到了 KCl 与 CaCO₃^[72]的峰形,伴随着老化,老化过程对生物炭的矿物结构产生了明显的影响,生物炭中出现了明显的 CaC₂O₄的峰,推测原因是生物炭伴随着老化,脂肪族的有机质被氧化生成了小分子的 有机酸草酸^[93],从而出现了明显的草酸钙的峰强,有机小分子酸的产生也是生物炭碱性下降的主要原因。并且在干湿交替老化中出现了水合氧化钙氧化硅的晶体峰。



图 2-14 木屑生物炭老化前后的 XRD 图 (A:CaC₂O₄ B:SiO₂ C:Mg₂O(CO₃) D:CaCO₃)



图 2-15 牛粪生物炭老化前后的 XRD 图 (A:SiO₂ B:KCl C:CaCO₃ D:CaC₂O₄ E:MgHPO₄ F:Ca_{1.5}SiO_{3.5} xH₂O)



2.4 本章小结

本章制备了牛粪生物炭与木屑生物炭,通过实验室模拟自然老化过程实验,研究了生物炭在两种典型的物理老化过程,干湿交替和冻融循环过程中性质的改变。通过 FTIR,XRD 等仪器表征手段,研究了老化过程生物炭表面官能团,元素含量,矿物组分等性质的改变。具体研究结论如下:

(1)牛粪生物炭和木屑生物炭呈碱性,牛粪生物炭碱性远大于木屑生物炭,伴随着老化, 生物炭的碱性下降,可能原因是生物炭中羟基,羰基等含氧官能团氧化生成羧基带来的酸性 以及生物炭吸附 CO₂带来的酸性。

(2)牛粪生物炭和木屑生物炭在老化过程中,释放的 DOC(水溶态的有机碳)增加,并且水 溶态有机碳的分子量降低,芳香性和腐殖化程度增加,可能的原因是脂肪族碳的降解先于芳 香族碳,脂肪族有机碳和芳香族碳的裂解生成更多的有机小分子。

(3)老化过程中,牛粪生物炭和木屑生物炭的 O/C 上升,H/C 比下降,生物炭的氧化老化 程度上升,芳香性上升。可能的原因是脂肪族的有机质更容易降解,从而固体上的芳香碳比 例上升,芳香性增强。

(4)老化过程中,生物炭的表面官能团,特别是-OH,C=O等官能团出现了明显的上升。可能的原因是芳环断键处形成新的官能团以及表面含氧官能团的氧化。

(5)牛粪生物炭和木屑生物炭含有丰富的矿物组分,牛粪生物炭矿物组分更丰富,包括 KCl, CaCO₃等,木屑生物炭包括 CaC₂O₄, CaCO₃等。干湿交替过程中,生物炭中小晶体峰减少, 无定形态的矿物组分增多。冻融循环过程中,生物炭出现了更多的晶体峰。两种老化过程都 出现了新的矿物组分。如 Mg₂O(CO₃),新的稳定的沉淀态的生成可能是生物炭经过老化碱 性下降的原因之一。



第二章 模拟自然老化过程对生物炭固定水中 Cd 的影响

3.1 引言

第二章研究表明,生物炭具有丰富的表面官能团与矿物组分^[11, 15],且老化过程会显著的影响生物炭的表面官能团和矿物组成。生物炭可以通过表面官能团络合吸附固定重金属^[13, 109-111],通过矿物组分沉淀固定重金属^[6, 13, 112],故老化过程对生物炭固定重金属会产生影响,因此我们在本章节选用富有矿物组分的牛粪生物炭与富含官能团的木屑生物炭,考察模拟自然老化过程对生物炭去除水中 Cd 的影响。并采用 XRD 和 FTIR 等仪器,结合 Visual MINTEQ 模型探讨生物炭对重金属的去除机理以及老化过程对于生物炭固定重金属的影响,为生物炭 固定土壤重金属的长期稳定性研究提供数据支持和理论参考。

3.2 材料与方法

3.2.1 材料与试剂

以牛粪和木屑为原料制备生物炭,制备方法见第二章相关内容。NaNO₃,Cd(NO₃)₂,HNO₃均为分析纯,KBr为优级纯,国药集团化学有限公司。

3.2.2 仪器和设备

真空抽滤装置:浙江省临海市谭氏真空设备有限公司,2XZ-4 型旋片式真空泵

破碎机:河南省三张机械厂,9FZ-40A型

电子天平: 上海越平科学仪器公司 YO20002

电热干燥箱:上海申光仪器仪表公司 202A-2

离心机:湖南省长沙市鑫奥仪器仪表有限公司,GENIUS 6K-C 台式低速离心机

摇床:东莞市德生通用电器制造有限公司,TS-200B

电感耦合等离子体发射光谱仪:ICP-AES, ICAP6000 Radial, Thermo, 英国

总有机碳分析仪: Elementar/德国元素, vario TOC

数显酸度计: 梅特勒-托利多, pH710 型

FTIR 红外光谱仪: 日本, IR Prestige 21 FTIR, SHIMADZU

X 射线衍射仪 (XRD): 日本岛津 X 射线衍射仪, XRD-7000

原子吸收光谱仪:达丰瑞仪器股份有限公司, AAS-5000

离子色谱仪:瑞士万通有限公司,DX-320

3.2.3 老化后的生物炭对重金属吸附实验[72]

选取 5、10、15、25 轮循环的老化生物炭与新鲜生物炭进行吸附重金属 Cd 的实验。配置浓度为 2mM 的 Cd (NO₃)₂溶液,背景溶液为 0.01 M 的 NaNO₃溶液(保持吸附溶液的离子强度)。将生物炭与 Cd (NO₃)₂溶液按固液比为 1:200 混合震荡反应 24 h,离心后过 0.45- μ m 滤膜,取上清液酸化至 pH<2 通过原子吸收仪测定重金属 Cd 浓度,固体干燥保存。

3.2.4 生物炭吸附重金属后的生物炭老化实验

配置浓度为 0.02 M 的 Cd (NO₃)₂溶液,分别将 100 g 牛粪生物炭与木屑生物炭与 Cd (NO₃)₂溶液按固液比 1:20 混合,震荡反应 24 h 后,过 0.45-μm 滤膜后取上清液测定重金 属浓度。固体样品干燥后分别进行干湿交替与冻融交替的老化实验(详细方法见第二章)。 老化的生物炭进行生物炭浸提实验时,同时进行重金属的脱吸附实验,测定生物炭先固定重



(金) 上海交通大学

金属,后经历老化过程中,老化前后对于重金属的吸附固定能力。

3.2.5 重金属脱附实验

配置 0.01 M 的 NaNO₃溶液,按固液比 1:200 将吸附重金属后的生物炭固体(新鲜生物炭与老化 5、10、15、25 轮循环的生物炭)与 NaNO₃溶液混合。震荡反应 24 h,离心,过 0.45-μm 滤膜取上清液通过 TOC 仪测定可溶态生物炭的浓度,酸化后通过原子吸收仪重金属 Cd 的浓度。

3.2.6 Visual MINTEQ 模型模拟

Visual MINTEQ 是一款由美国国家环境保护局(EPA)开发,已经被广泛应用在模拟环境水平衡溶液中或水体中的离子和矿物平衡时的物质组成^[113,114]。该模型拥有强大的平衡常数数据库,可以计算模拟液相络合、溶解/沉淀、气吸附等多种平衡反应。

软件根据输入的溶液 pH 值、离子强度、温度、反应物的浓度以及可能生成的沉淀物等数据信息,计算化学物质的相互作用,以及通过平衡常数来判断化学物质的形态分布,预测金属的吸附和金属有机络合物,沉淀等形式的形成。

具体操作时,将生物炭吸附重金属后的上清液酸化后测定钾钙钠镁等金属元素,未酸化 的溶液测定 pH,用 TOC 仪测定 DOC 和碳酸根含量,利用离子色谱测定磷酸根,硝酸根, 硫酸根等阴离子含量^[3]。将上述结果输入模型中,计算其固相和液相的形态。 其余生物炭的 FTIR,XRD 表征同第二章相关表征方法(2.2.4)

3.3 结果与讨论

3.3.1 生物炭固定重金属的固定机理

生物炭可以通过沉淀固定和吸附络合固定重金属^[6, 13, 109-112], 我们通过 XRD 和 FTIR 分别论证两者的存在。

为了证明生物炭沉淀固定重金属的形态,我们通过 XRD 扫描了吸附重金属的生物炭样品,结果如下图:











图 3-2 牛粪生物炭吸附 Cd 前后的 XRD 扫描图 (A:SiO₂ B:KCl C:CdCO₃ D:CdH₄(PO₄)₂ E:K₄CdCl₆ F:CaCO₃)

实验发现,木屑生物炭吸附重金属后,生成了 CdCO₃ 沉淀,并且 CaCO₃ 的峰消失。牛粪生物炭吸附重金属 Cd 后,除了生成 CdCO₃,还生成了 CdH₄(PO₄)₂ 的磷酸盐沉淀,这可能由于牛粪生物炭中富含磷元素^[3,11],并且牛粪生物炭中丰富的 KCl 会与 Cd 形成 K₄CdCl₆。相关的研究中也证明了 CdCO₃ 的沉淀生成是生物炭固定重金属 Cd 的主要原因^[115]。

同时,我们扫描了生物炭样品吸附重金属 Cd 前后的 FTIR,结果见下图:



图 3-3 生物炭吸附重金属前后的红外扫描图

结果发现,生物炭吸附重金属 Cd 后出现了 1346 cm⁻¹ 的峰,这是由于加入 Cd (NO₃)₂ 产生的-NO₂峰^[116]。另外,在一些中研究中也认为,1600 cm⁻¹ 的芳香性 C=O 峰的增强是重 金属与-C=O 发生络合的证据^[48,104],为了证明峰强的增强,我们采用第二章中提到的半定量 检测方法^[105],检测了生物炭吸附重金属前后芳香性-C=O 峰的峰强变化。

生物炭吸附重金属后,芳香性-C=O 峰出现了明显的增加,生物炭可以通过-C=O 络合 Cd 吸附络合固定重金属。并且木屑通过络合固定重金属的能力比牛粪生物炭更加明显。





图 3-4 生物炭吸附前后 1620cm⁻¹羰基峰的变化

3.3.2 老化过程对生物炭吸附重金属 Cd 的影响

考察了老化 5,10,15,25 轮次的老化生物炭和新鲜生物炭对于重金属 Cd 的吸附固定 能力,结果见图 3-5。



生物炭经过干湿交替和冻融循环后,固定重金属的能力出现下降,特别是对于牛粪生物炭,固定率出现了明显的下降,分别从 75.3 %下降至 52.8 %和 47.1 %,木屑生物炭的下降趋势并不明显,分别从 17.7 %下降至 15.1 %和 13.4 %。相关研究中也发现了随着生物炭的老化,重金属固定能力下降的现象^[69]。

生物炭经过老化,固定重金属能力下降的原因可能与其 pH 下降,溶解性有机碳增加, 矿物组分改变,表面官能团改变相关。为了进一步探明其原因,我们将上一章得出的生物炭 老化对其性质改变的结论输入 MINTEQ 模型,通过 MINTEQ 模型拟合得出生物炭固定重金 属过程中,重金属 Cd 的形态分布,包括沉淀固定(生物炭中的碱性矿物质与重金属形成沉 淀),吸附络合(生物炭大分子通过表面官能团络合固定重金属),有机络合(游离态的有机 小分子与重金属结合),离子态(自由移动的重金属离子)等形态。结果见表 3-1 和图 3-6。





图 3-6 老化过程中生物炭固定重金属的浓度分布

由 MINTEQ 模型拟合可得,伴随着老化过程,由于生物炭自身性质的改变,包括生物炭的碱性下降,释放出的水溶态有机碳增加等性质,老化过程中,生物炭以沉淀态固定的重金属出现下降,络合吸附态的重金属略有上升,有机络合态上升,离子态上升。并且生物炭 主要通过 CdCO₃形式沉淀固定重金属 Cd。并且生物炭释放出的水溶态有机碳和生物炭大分 子的芳香性增加,相关研究中指出,高芳香性的分子对于重金属的络合能力更强^[117],从而 实际过程中吸附络合与有机络合态的重金属含量可能比模型拟合得出的更高。

老化过程中,沉淀态重金属下降,这可能的原因是生物炭的碱性以及一些阴离子含量 下降。生物炭沉淀固定重金属主要依靠其碱性和阴离子,减性的主要来源是生物炭中 Na, K, Ca 等金属的氧化物,碳酸盐的形式^[3, 6, 33]。并且对于牛粪生物炭来说,沉淀固定的重金 属占主导作用^[72],在相关研究中表明,牛粪生物炭中的矿物质可能起到了固定重金属 99% 以上的作用^[72]。而木屑生物炭主要通过其丰富的表面官能团吸附络合固定生物炭,故生物 炭碱性下降,从而导致了牛粪生物炭固定重金属能力迅速下降。



表 3-1 老化过程中生物炭固定重金属浓度分布					
生物炭种类	老化轮次 (DW: 干湿交替) (FT: 冻融循环)	沉 淀 态 (%)	吸附络合态 (%)	有机络合态 (%)	离 子 态 (%)
牛粪生物炭	原始	68.7	6.6	2.5	22.2
	DW5	62.8	7.5	3.5	26.2
	DW10	55.1	7.7	5.4	33.9
	DW15	49.4	8.3	5.9	36.4
牛粪生物炭	DW25 原始 FT5 FT10 FT15 FT25	43.9 68.7 60.1 48.9 45.7 40.2	8.9 6.6 6.7 6.8 7.0 7.9	7.2 2.5 4.4 5.9 6.5 7.0	39.9 22.2 29.9 38.5 40.8 45.9
木屑生物炭	原始	5.6	12.1	2.2	80.1
	DW5	5.0	15.0	2.0	77.9
	DW10	3.7	12.1	2.8	81.4
	DW15	2.8	13.3	3.2	80.7
	DW25	2.1	13.7	3.5	82.4
木屑生物炭	原始	5.6	12.1	2.2	80.1
	FT5	4.5	12.1	2.2	82.2
	FT10	3.6	11.1	2.4	83.0
	FT15	2.3	12.4	2.4	83.4
	FT25	1.8	12.6	2.7	83.9

3.3.3 生物炭吸附重金属后老化过程对生物炭固定重金属 Cd 能力的影响 为了考察生物炭先固定重金属,再老化过程时固定重金属能力的变化,我们通过脱附 实验考察老化 5、10、15、25 轮的生物炭固定重金属的能力。结果见图 3-7。





第 24 页 共 49 页



生物碳吸附重金属后,经过老化,生物炭对于重金属 Cd 的固定能力增强,脱附的重金 属的量下降,牛粪生物炭在干湿交替和冻融循环过程中,脱附重金属含量由 1.7 %下降至 0.5%和0.6%;木屑生物炭在干湿交替和冻融循环过程中,脱附重金属含量由31.4%下降至 14.1%和22.6%。为了探明生物炭先吸附重金属再老化过程中,固定能力增强的原因,我们 检测了其 pH, FTIR, 水溶态有机碳, XRD 等理化性质, 方法同第二章相关内容, 结果如下。

3.3.4 吸附重金属的生物炭老化过程中 pH 的变化

上海交通大學

如图 3-8 所示,在生物炭先吸附重金属后老化的过程中,生物炭的 pH 虽然略有下降, 但是整体变化幅度不大,相较于直接老化的生物炭,pH 的变化幅度大大降低,这可能是生 物炭中的碱性组分已经于 Cd 形成 CdCO3等沉淀^[115],从而 pH 的变化大大减小。另一方面, 生物炭吸附重金属 Cd 后, pH 已经达到 7 左右, 碱性很弱, 从而影响了其吸附 CO, 能力^[78] 和羧酸化导致碱性下降的程度。



3.3.5 生物炭先吸附重金属后老化过程中释放的水溶态有机碳的变化



图 3-9 生物炭吸附重金属 Cd 后老化过程对其释放 DOC 量的影响 (DMC:牛粪生物炭,SDC:木屑生物炭)

生物炭先吸附重金属后老化的过程中,生物炭可释放的水溶态有机碳增加(图 3-9), 牛粪生物炭干湿交替老化过程中水溶态有机碳从最初的 0.4% 增加至 0.53%; 冻融循环的由



0.4%上升至 0.54%。木屑生物碳变化不如牛粪生物炭明显。干湿交替老化过程中由 0.15%上 升至 0.19%,冻融循环过程中由 0.15%上升至 0.20%。木屑生物炭的芳香性高于牛粪生物炭 ^[80],这可能是其在老化过程中性质变化小,更为稳定的原因。但整体比较先吸附重金属再 老化和直接老化的过程,先吸附重金属后,水溶态有机碳的释放量变化明显小于直接老化, 这可能是碱性的下降导致了小分子的有机质与大分子的结合力增强,即酸性不利于小分子有 机质从生物炭上脱附^[118, 119]。水溶态有机碳的存在可能以桥联的方式将重金属固定在固相的 表面,从而增加的水溶态有机碳浓度可能导致脱附重金属含量的下降^[120, 121]。

3.3.6 生物炭先吸附重金属后老化过程中矿物晶型结构变化

通过 XRD 检测生物炭的矿物晶型结构的变化(图 3-10, 3-11)。可以发现,木屑生物炭 在老化前后,固定重金属的 CdCO₃ 沉淀形态没有发生明显变化,而牛粪生物炭的沉淀形态 中 CdH₄(PO₄)₂ 2H₂O, K₄CdCl₆ 的形态都发生了一定的变化,峰形出现了减弱,这可能是伴 随着老化过程,生物炭的形态向更稳定的沉淀态转化^[70]。



图 3-10 木屑生物炭吸附重金属 Cd 后老化过程对其晶型结构的影响 (A:CdCO₃)



图 3-11 牛粪生物炭吸附重金属 Cd 后老化过程对其晶型结构的影响 (A:CdCO₃ B:K₄CdCl₆ C:CdH₄(PO₄)₂ 2H₂O)

3.3.7 生物炭先吸附重金属后老化过程中官能团的变化 通过 KBr 压片法, FTIR 测定先吸附重金属再进行老化的生物炭样品的红外光谱(图



3-12、图 3-13、图 3-14、图 3-15):



图 3-12 牛粪生物炭固定重金属 Cd 后干湿交替老化过程对红外光谱的影响



图 3-13 牛粪生物炭固定重金属 Cd 后冻融循环老化过程对红外光谱的影响



图 3-14 木屑生物炭固定重金属 Cd 后干湿交替老化过程对红外光谱的影响

第 27 页 共 49 页





图 3-15 木屑生物炭固定重金属 Cd 后冻融循环老化过程对红外光谱的影响

生物炭上有许多官能团的特征峰。包括在 2923 cm⁻¹和 2850 cm⁻¹的-CH₂-峰^[36, 102-104]; 3340 cm⁻¹左右的-OH 峰^[22, 99, 104]; 1601 cm⁻¹的芳香性 C=O 峰或是芳香性 C=C 峰^[105]; 木屑生物炭 中有明显的-COOH 特征峰,包括 1693 cm⁻¹的脂肪族 C=O 峰和 1211 cm⁻¹的羧酸-OH 峰^[36, 106], 1211 cm⁻¹的峰也可能是酚-OH 的峰^[61, 65]; 这些峰给生物炭提供了丰富的表面吸附位点; 木 屑生物炭上还有明显的脂肪族碳的 C-H 峰^[65]; 780 cm⁻¹的苯环取代峰与 873 cm⁻¹的芳香性 C-H 峰则表现出了生物炭具有芳香性^[105]。1384 cm⁻¹的硝基峰^[116]的来源可能是吸附 Cd (NO₃)2 所形成的; 600 cm⁻¹以下的峰可能是碳酸盐或是磷酸盐的阴离子伸缩峰^[122]。

与前文相同,我们通过官能团峰强与-CH₂-的峰强的比值作为半定量分析的方法^[105],得出下述结论:



图 3-16 生物炭固定重金属 Cd 后老化过程对-OH 含量影响 (DMC:牛粪生物炭, SDC:木屑生物炭)









生物炭先吸附重金属 Cd 后老化的过程中,生物炭表面官能团中的-OH 与 C=O 峰出现 了明显的增加(图 3-16、图 3-17),并且木屑生物炭的增强幅度大于牛粪生物炭,干湿交替 老化过程大于冻融循环过程。生物炭的老化过程伴随着氧化的过程,生物炭上的含氧官能团 被氧化^[93],O/C 上升^[45];同时生物炭老化过程中可能伴随着生物炭中芳环结构的破坏,多 环分解为小环的过程伴随着断裂面性质活泼,从而生成了新官能团,从而导致了官能团的含 量增加^[93],相关研究中还发现多环的芳环结构伴随着老化降解消失的情况^[107]。木屑生物炭 的芳环结构多于牛粪生物炭,从而木屑生物炭的增强比起牛粪生物炭更为明显。在生物炭络 合配位固定重金属的过程中,羟基与羰基的增强可能是固定重金属能力增强的主要原因^[120, 123,124]。

对比木屑生物炭和牛粪生物炭,木屑生物炭以吸附络合固定重金属为主,牛粪生物炭以 沉淀固定重金属为主。而在先吸附重金属,再老化的过程中,生物炭的沉淀物,pH等性质 改变不大,而络合相关的官能团含量变化明显,且木屑生物炭的变化明显大于牛粪生物炭。 故伴随着老化过程木屑生物炭的固定能力大幅提升,可脱附的重金属含量显著降低。

3.4 本章小结

本章研究了两种典型的物理老化过程,干湿交替和冻融循环后,木屑生物炭和牛粪生物炭对于水溶液中 Cd 的固定能力的变化,并通过上章的主要结论和 MINTEQ 模型拟合得出变化规律与机理。同时通过脱附实验研究了生物炭吸附重金属后,老化过程中生物炭对重金属固定能力的变化。通过 FTIR, XRD 等仪器表征手段,研究了其变化机理,主要结论如下:

(1) 生物炭通过沉淀作用和络合吸附作用固定重金属 Cd,木屑生物炭固定 Cd 的主要 沉淀物为 CdCO₃,牛粪生物炭固定 Cd 的主要沉淀物为 CdCO₃和 CdH₄(PO₄)₂。1620 cm⁻¹处 的羰基峰的增强验证了生物炭可以通过吸附络合固定 Cd。

(2)两种生物炭经过干湿交替和冻融循环后,固定重金属 Cd 的能力出现下降,特别 是对于牛粪生物炭,固定率出现了显著的下降,分别从 75.3 %下降至 52.8 %和 47.1 %;木 屑生物炭的下降趋势不明显,分别从 17.7 %下降至 15.1 %和 13.4 %。

(3)通过 MINTEQ 模型得知,伴随着老化过程,生物炭通过沉淀作用固定重金属的量降低,通过吸附络合作用固定重金属 Cd 的量增加,有机络合态的 Cd 增加。牛粪生物炭主要通过沉淀作用固定重金属 Cd,木屑生物炭主要通过吸附络合作用固定重金属。



(4) 生物炭先固定重金属后,伴随着老化过程,可脱附的重金属含量降低。木屑生物炭可脱附的重金属含量降低明显,在干湿交替和冻融循环过程中,可脱附的重金属含量由 31.4%分别下降至14.1%和22.6%;牛粪生物炭变化不明显,在干湿交替和冻融循环过程中, 可脱附的重金属含量由1.7%分别下降至0.5%和0.6%。老化过程中 pH 和矿物组分的变化 并不明显,表面官能团的增强是脱附率降低的主要原因,并且以吸附络合为主要吸附机理的 木屑生物炭固定重金属能力增强更为明显。



第四章 模拟自然老化过程对生物炭固定土壤 Cd 的影响

4.1 引言

土壤重金属污染近年来受到愈来愈多的关注^[125]。土壤重金属污染难以通过微生物降解, 通过化学稳定法修复土壤重金属污染土壤受到了广泛的关注,化学稳定法是指通过添加原位 修复材料进入土壤,通过调节改变重金属在土壤中的赋存形态,使其转化为较为稳定的化合 物,从而降低重金属对动植物的毒性,是一种经济有效的污染修复技术^[126-130]。近年来,生 物炭材料被发现是一种新型的、经济的、绿色的、高效的土壤重金属污染修复材料^[131]。生 物炭可以通过沉淀效应,络合作用等方式固定土壤重金属^[6,132-136]。而前文的研究发现,老 化过程使得生物炭的碱性下降,释放的水溶性有机碳增加,O/C 比上升,-OH、-C=O 等含 氧官能团含量升高,并且使得生物炭固定水相重金属的能力下降。为了探究老化过程对生物 炭固定土壤重金属的影响,我们在本章节继续针对牛粪生物炭与木屑生物炭对固定土壤重金 属 Cd 的研究,考察老化过程对其的影响并根据前两章结论探讨影响机理,为生物炭固定土 壤重金属的长期稳定性提供理论基础。

4.2 材料与方法

4.2.1 材料与试剂

以牛粪和木屑为原料制备生物炭,制备方法见第二章相关内容。NaNO₃,Cd(NO₃)₂,HNO₃,无水CaCl₂,H₂O₂均为分析纯,KBr为优级纯,国药集团化学有限公司。Cd污染土壤采自沈阳某污灌区,为轻污染Cd土壤(Cd=1.86mg Kg-1)。为实验目的,人为添加Cd(NO₃)₂,形成高Cd污染土壤。

4.2.2 仪器和设备

真空抽滤裝置:浙江省临海市谭氏真空设备有限公司,2XZ-4 型旋片式真空泵 破碎机:河南省三张机械厂,9FZ-40A 型 离心机:湖南省长沙市鑫奥仪器仪表有限公司,GENIUS 6K-C 台式低速离心机 摇床:东莞市德生通用电器制造公司,TS-200B 电感耦合等离子体发射光谱仪:ICAP6000 Radial,Thermo,英国,ICP-AES TOC 分析仪:Elementar/德国元素,vario TOC 数显酸度计:梅特勒-托利多,pH710 型 FTIR 红外光谱分析:SHIMADZU,日本岛津公司,IR Prestige 21 FTIR 原子吸收光谱仪:德国耶拿分析仪器股份有限公司,AAS nov AA350 元素分析仪:德国,Vario ELIII Elementar 电热干燥箱:上海申光仪器仪表有限公司 202A-2 石墨消解仪:Environmental express SC150 4.2.3 土壤样品基本性质测试

土壤样品采用常规方法分析,土壤中重金属的全量分析采用 HNO₃/H₂O₂ 消解法来进行 ^[137,138]。将土壤样品过 2-mm 筛后和酸液按固液比 1:10 的比例放入石墨炉消解管中,温度调 节到 120 ℃,消解 5 小时后取出消解管,常温放置一段时间冷却,冷却后的溶液通过 0.45-μm 滤膜过滤,通过 ICP-MS 测定滤液中的重金属浓度。土壤 pH 采用 0.01 mol L⁻¹的 CaCl₂溶液





按固液比 1: 10 浸提, 200 r min⁻¹ 震荡 2h, pH 计测定。土壤 DOC 通过 TOC 分析仪测定, C、N、S 等元素通过元素分析仪测定。

4.2.4 CaCl2 浸提实验

将土壤样品过 2-mm 筛后,与 0.01 MCaCl₂ 按固液比 1:5 混合,200 r min⁻¹ 震荡 2h^[139]。 在相关研究中^[139],CaCl₂浸提土壤重金属 Cd 的浓度与土壤重金属 Cd 的植物可利用态相关 性最好,且已有研究^[140,141]通过 CaCl₂浸提实验研究干湿交替过程中土壤可浸提的重金属浓 度的变化。

4.2.5 生物炭对 Cd 污染土壤的稳定化实验

选取干湿交替与冻融交替中老化轮次为 25 轮次的生物炭与新鲜生物炭,分别将土壤样 品过 2-mm 筛后与生物炭按质量比 5%进行混合。具体操作为称取 40 gCd 污染土壤与 2 g 生 物炭样品,将 1.5 g 生物炭与 40 g 土壤充分混合,平铺于培养皿中,将培养皿中心处预留, 另将 0.5 g 生物炭单独放置于培养皿中心处,上层再覆盖土壤与生物炭的混合物,保持最大 持水量的 70%进行培养设置 3 组平行。在混合后 7、14、21、28、42 天后进行取样风干后 进行检测。每个取样时间单独设立培养皿,选取破坏性取样的方法。取样后的土壤样品用 0.01M 的 CaCl₂溶液进行浸提,考察生物炭与老化生物炭对于土壤重金属的固定能力同时进 行基本性质的表征实验。

4.2.6 生物炭固定 Cd 污染土壤后的老化实验

将土壤样品过 2-mm 筛后与牛粪生物炭和木屑生物炭分别按质量比 5%进行混合培养, 具体操作为称取 40g Cd 污染土壤与 2g 生物炭样品,将 1.5g 生物炭与 40g 土壤充分混合, 平铺于培养皿中,将培养皿中心处预留,另将 0.5g 生物炭单独放置于培养皿中心处,上层 再覆盖土壤与生物炭的混合物,保持最大持水量的 70%进行培养,先在自然条件下培养 14 天,使生物炭固定土壤中的重金属,后进行老化实验。老化实验同第二章。每个老化单独设 立培养皿,选取破坏性取样的方法。取样后的土壤样品用 0.01 M 的 CaCl₂溶液进行浸提, 考察生物炭固定土壤重金属后,其固定能力随着样品老化过程的影响并进行基础表征实验, 考察老化过程前后样品的性质变化。

4.3 结果与讨论

4.3.1 土壤基本性质

Cd 污染土壤经过添加 Cd (NO₃)₂培养,培养至高 Cd 污染含量,相关性质见表 4-1。

土壤性质	Cd 污染土壤
рН	7.2
有机质含量(%)	2.18
砂砾含量(2-2000μm)(%)	90.2
黏土含量(<2µm)(%)	9.8
Cd (mg Kg ⁻¹)	302.5
Cu (mg Kg ⁻¹)	24.86
As $(mg Kg^{-1})$	10.87
$Mn (mg Kg^{-1})$	373
Pb $(mg Kg^{-1})$	18.62
$Zn (mg Kg^{-1})$	90.97
Al $(mg Kg^{-1})$	9007
Ca $(mg Kg^{-1})$	4523
$Fe (mg Kg^{-1})$	16220

表 4-1 污染土壤基本性质



	续表 4-1
土壤性质	Cd 污染土壤
Mg (mg Kg ⁻¹)	4034
C(%)	1.96
H(%)	0.77
N(%)	0.2
S(%)	0
P(%)	0.39

4.3.2 老化后生物炭对于土壤 Cd 的稳定化效果

将干湿交替和冻融循环 25 轮后的生物炭与土壤混合培养 6 星期(w),得出固定效果 见图 4-1。





生物炭与土壤混合培养后, CaCl₂可浸提出的 Cd 浓度相较于未修复的土壤出现降低, 这说明生物炭对于 Cd 有固定效果。培养 1 w 后,牛粪生物炭处理的土壤的可浸提的 Cd 浓 度下降了 65.2 %~68.4 %,并且在 6 w 的时间内保持稳定。而木屑生物炭处理的土壤在开始 的一 w 可浸提的 Cd 浓度下降了 38.4 %~44.6 %,但在 6 w 的培养时间内逐步升高,最终能 达到 51.8 %~56.7 %。牛粪生物炭的固定效果优于木屑生物炭。两种生物炭的区别主要为牛 粪生物炭和木屑生物炭的性质区别^{176]},牛粪生物炭和木屑生物炭与土壤混合培养后,土壤 pH 由 7.2 分别提升至 8.0 和 7.5,原因是牛粪生物炭的碱性和矿物组分含量高于木屑生物炭, 从而其对于重金属 Cd 具有更好的固定效果。

经过老化的生物炭固定土壤重金属的能力下降,比较老化前后的生物炭修复土壤 6 w 后的固定效果:牛粪生物炭干湿交替和冻融循环后,生物炭固定土壤的固定率从 70.2 %下降 至 66.9 %和 67.7 %,木屑生物炭经过干湿交替和冻融循环后,生物炭的固定率从 56.6 %下 降至 53.3 %和 51.8 %。固定土壤重金属的能力下降的原因主要是 pH 的下降,第二章中发现 了经过老化生物炭碱性下降的现象^[53]。另一方面,生物炭会释放水溶态有机质进入土壤中, 第二章中发现了生物炭经过老化后水溶态有机碳增加的现象,与土壤混合后释放的水溶性有

第 33 页 共 49 页



机碳的结果见图 4-2。





老化生物碳与土壤混合后的 DOC 高于未经过老化的,有机质一方面会与重金属通过络合,静电吸附等方式形成有机-金属复合体^[142],另一方面也会与重金属竞争土壤上的吸附位点,从而增加重金属的释放量^[143,144]。因此水溶性有机碳的增加会显著地活化重金属,提升重金属的生物可利用性,改变重金属被生物炭吸附的能力^[136,145-148],从而使得生物炭固定重金属的能力下降。

4.3.3 生物炭修复 Cd 污染土壤后老化过程对重金属固定率的影响

生物炭修复 Cd 污染土壤后,一同进行干湿交替和冻融循环实验,通过氯化钙浸提实验 考察固定效果,结果见图 4-3。



图 4-3 生物炭修复 Cd 污染土壤后老化过程对重金属 Cd 固定率的影响 (DMC:牛粪生物炭 SDC:木屑生物炭)

生物炭先和污染土壤培养2w后,再进行老化,结果显示,在老化过程中,生物炭固定 土壤重金属的能力增加,木屑生物炭固定能力的增强更为明显,干湿交替和冻融循环过程中,



固定能力增强,固定率由 44.6 %分别上升至 60.5 %与 59.2 %;牛粪生物炭提升不明显,干湿交替和冻融循环过程中,固定能力由 68.4 %分别上升至 72.2 %和 70.7 %。

生物炭土壤混合体伴随着老化重金属固定能力增强的原因可能老化过程中土壤中吸附 位点的增加。老化过程使土壤熟化和不同程度的膨胀导致大团聚体转变为小团聚体,产生小 颗粒物,增大了比表面积^[149]。而另一方面,老化过程中对于生物炭的表面官能团产生影响, 生物炭上的含氧官能团被氧化^[93],O/C 上升^[45],这些结论也在前两章得到了证明。同时生 物炭老化过程中可能伴随着生物炭中芳环结构的破坏,多环分解为小环的过程伴随着断裂面 性质活泼,从而生成了新官能团,从而导致了官能团的含量增加^[93],在生物炭络合配位固 定重金属的过程中,羟基与羰基的增强可能是固定重金属能力增强的主要原因^[120, 123, 124]。 这可能是生物炭固定土壤后,伴随着老化过程中,固定能力增强的主要原因。

4.3.4 生物炭修复 Cd 污染土壤后老化过程对生物炭土壤混合体 pH 的影响 为了探明其重金属固定能力增强的原因,我们检测了其 pH 与水溶性有机碳,结果见图 4-4。



图 4-4 生物炭修复 Cd 污染土壤后老化过程对生物炭土壤混合体 pH 的影响

生物炭与土壤混合体在老化过程中, pH 略有下降但变化不明显。相关研究中表明, 老 化过程对于土壤本身的 pH 影响不大^[150, 151], 土壤生物炭混合体 pH 的下降主要来源于生物 炭的碱性下降, 但变化并不明显。这与前文第三章中的结论一致。可能的原因是生物炭中的 碱性组分已经于 Cd 形成 CdCO₃等沉淀^[115], 从而 pH 的变化大大减小。另一方面, 生物炭 固定土壤重金属 Cd 后, 生物炭土壤混合体的 pH 达到 8, 碱性很弱, 从而影响了其吸附 CO₂ 能力^[78]和羧酸化导致碱性下降的程度。

4.3.5 生物炭修复 Cd 污染土壤后老化过程对生物炭土壤混合体 DOC 的影响

伴随着老化过程,释放的水溶性有机碳逐渐增加,结果见图 4-5。牛粪生物炭固定土壤 后,经过干湿交替老化过程中水溶态有机碳从最初的 0.11 mg g⁻¹增加至 0.13 mg g⁻¹冻融循 环的由 0.14 mg g⁻¹上升至 0.13 mg g⁻¹。干湿交替老化过程中由 0.06 mg g⁻¹上升至 0.09 mg g⁻¹, 冻融循环过程中由 0.06 mg g⁻¹上升至 0.08 mg g⁻¹。木屑生物炭的芳香性高于牛粪生物炭^[80], 这可能是其释放水溶态有机碳的原因。而另一方面,土壤受到干湿交替和冻融循环过程,释 放的水溶性有机碳增多,矿化量增加^[152-154],这可能也是水溶性有机碳增多的原因。释放的 DOC 量虽然增加但整体增加幅度并不明显,远小于生物炭直接老化增加的水溶态有机碳。





图 4-5 生物炭修复 Cd 污染土壤后老化过程对生物炭土壤混合体 DOC 的影响 (DMC:牛粪生物炭 SDC:木屑生物炭)

4.3.6 生物炭固定土壤重金属的长期稳定性研究

干湿交替和冻融循环老化过程是土壤经历的非生物胁迫形式,是大自然的普遍现象^{[155,} ^{156]}。而干湿交替和冻融循环的老化过程会使得生物炭修复重金属污染土壤增强,故在一些 潮汐地区,多雨的季风气候地区^[155],生物炭固定重金属的能力会有一定的增强,然而一些 将生物炭作为土壤添加剂或肥料的地区(即没有土壤没有重金属污染),随着老化过程,土 壤对于重金属的环境容量降低,抵御外来重金属污染的能力降低。

我们假设强对流产生的暴雨带来的强降雨以及随后的干旱情况会导致干湿交替,同理,强对流产生的冰雹会造成冻融循环。根据上海市的相关统计资料,在 1994 年到 2004 年间,上海市区因强对流天气共出现暴雨 62 次,冰雹 4 次^[157]。平均每年出现暴雨 6.2 次,冰雹 0.4 次。通过(公式 4-1、公式 4-2)计算实验模拟的 25 轮实际对应上海市区内遭受的自然老化过程的情况。

冻融循环:
$$\frac{25}{4} \times 10 = 62.5$$
 (年) (4-2)

即 25 轮次的干湿交替越模拟上海 4 年所遇到的情况,25 轮次冻融循环模拟上海 62.5 年的情况,从而 4 年时间内,主要影响上海的老化过程为干湿交替,在 4 年的时间内,生物 炭受到的自然老化过程(忽略时间的影响^[93])的影响,对于固定污染重金属土壤的能力, 木屑生物炭上升 15.9%,牛粪生物炭上升 3.8%;对于提升未污染土壤的环境容量的能力, 木屑生物炭下降 4.3%,牛粪生物炭下降 3.3%。

4.4 本章小结

本章通过 CaCl₂ 浸提实验研究了两种典型的物理老化过程,干湿交替和冻融循环后,木 屑生物炭和牛粪生物炭对于污染土壤重金属 Cd 的固定能力的变化,同时考察了生物炭先与 重金属污染土壤混合培养,老化过程对生物炭固定土壤重金属能力的变化,并结合第二章和 第三章的主要结论推测机理。主要结论如下:

(1)两种生物炭均可以修复土壤重金属污染。牛粪生物炭修复效果优于木屑生物炭。

第 36 页 共 49 页

上海交通大学 SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

生物炭与土壤培养1w后,牛粪生物炭修复的土壤中可浸提的Cd浓度下降了65.2%~68.4%,并且在6w的时间内保持稳定。而木屑生物炭处理的土壤在开始的1w可浸提的Cd浓度下降了38.4%~44.6%,但在6w的培养时间内逐步降低,最终能达到51.8%~56.7%。

(2)两种生物炭经过 25 轮干湿交替和冻融循环后,修复土壤重金属 Cd 的能力出现下降,牛粪生物炭经过 25 轮干湿交替和冻融循环后,生物炭固定土壤重金属的固定率从 70.2 % 下降至 66.9 %和 67.7 %;木屑生物炭经过 25 轮干湿交替和冻融循环后,固定率从 56.6 %下降至 53.3 %和 51.8 %。固定土壤重金属的能力下降的原因主要是碱性的下降。

(3) 生物炭修复 Cd 污染土壤后,伴随着老化过程,稳定化效果增强。木屑生物炭经 过 25 轮干湿交替和冻融循环,固定率由 44.6 %分别上升至 60.5 %与 59.2 %;牛粪生物炭变 化不明显,25 轮干湿交替和冻融循环后,固定率由 68.4 %分别上升至 72.2 %和 70.7 %。老 化过程 pH 和 DOC 的变化并不明显,固定能力的增强的原因可能是生物炭官能团的增加和 土壤团聚体破碎导致的比表面积上升和吸附位点增多。

(4)以上海市区为例,分析干湿交替和冻融循环的自然老化过程对于生物炭固定土壤 重金属的长期稳定性。上海市区受到干湿交替的影响远大于冻融循环,生物炭修复重金属污 染土壤后,经过4年时间的自然老化,木屑生物炭和牛粪生物炭修复污染重金属土壤的能力 分别上升 15.9%和 3.8%;但是当生物炭在土壤环境中老化4年后,其固定外来的重金属污 染的能力分别降低 3.3%和 4.3%



第五章 结论与展望

5.1 研究结论

本论文选取了两种典型生物质废弃物,木屑和牛粪制备生物炭,通过实验室模拟老化试 验考察两种典型自然物理老化过程(干湿交替和冻融循环)对其结构性质的变化。实验发现 老化过程中,生物炭的官能团与矿物组分等性质均发生了改变。进而通过水相吸附、脱附实 验与土壤培养实验、浸提实验分别研究了生物炭先行老化再固定重金属,以及生物炭固定重 金属后进行老化两种过程中生物炭固定重金属能力的变化。并借助 FTIR、XRD 等仪器技术 手段研究变化机理。最后,通过老化过程对于生物炭固定重金属能力的变化估算生物炭固定 土壤重金属的长期稳定性。主要研究结果如下:

(1)通过实验室模拟干湿交替和冻融循环老化实验制备老化的牛粪生物炭和木屑生物炭,并研究了老化前后两种生物炭结构性质的变化,探讨了老化对生物炭结构性质影响的机理。结果表明:牛粪生物炭和木屑生物炭经过干湿交替和冻融循环老化过程后,碱性下降,释放的 DOC(水溶性有机碳)增加,且释放的 DOC 的芳香性上升,分子量降低,生物炭的 O/C 比上升,H/C 比下降,-OH、-C=O 等含氧官能团含量升高。干湿交替过程中,生物炭 晶型矿物组分减少,转化为无定形态矿物组分;冻融循环过程中,生物炭中出现了新的晶型 矿物质如 Mg₂O(CO₃)。老化过程中生物炭可能发生以下反应:1)生物炭中的有机键出现断键,其中芳环结构的破坏会导致在断键处生成了新的官能团以及释放小分子有机物;2)生物炭上的一些含氧官能团如-OH、-C=O 被氧化成羧基从而降低了生物炭的碱性;3)生物炭 中的碱性矿物组分因吸附 CO₂ 以及与生物炭释放的小分子有机酸如草酸反应生成稳定的沉淀矿物质,从而导致生物炭的碱性降低。

(2)通过吸附实验考察了老化前后的生物炭对于重金重的固定能力,两种生物炭经过 干湿交替和冻融循环后,固定 Cd 的能力出现下降,特别是对于牛粪生物炭,固定率出现了 显著的下降,分别从 75.3 %下降至 52.8 %和 47.1 %;木屑生物炭的下降趋势并不明显,分 别从 17.7 %下降至 15.1 %和 13.4 %。通过 MINTEQ 模型得知,伴随着老化过程,生物炭通 过沉淀作用固定重金属的量降低,通过吸附络合作用固定重金属 Cd 的量增加,有机络合态 的 Cd 增加。牛粪生物炭主要通过沉淀作用固定重金属 Cd,沉淀物为 CdCO₃和 CdH₄(PO₄)₂, 木屑生物炭主要通过吸附络合作用固定重金属。生物炭经过老化固定重金属能力下降的主要 原因是碱性下降导致的沉淀态固定重金属量的下降。

通过脱附实验考察生物炭先固定重金属再进行老化过程中,生物炭固定重金属能力的变化,木屑生物炭可脱附的重金属含量降低明显,在干湿交替和冻融循环过程中,可脱附的重 金属含量由 31.4 %下降至 14.1 %和 22.6 %;牛粪生物炭变化不明显,在干湿交替和冻融循 环过程中,可脱附的重金属含量由 1.7 %下降至 0.5 %和 0.6 %。老化过程中,生物炭碱性和 矿物组分的变化并不明显,表面官能团显著地增加是固定重金属能力上升的主要原因,以吸 附络合为主要吸附机理的木屑生物炭固定重金属能力进一步增强。

(3)通过培养实验与氯化钙浸提实验研究了两种生物炭老化前后对于重金属污染土壤的 稳定化效果以及生物炭修复重金属污染土壤后,老化过程对于其稳定化效果的影响。结果发 现:两种生物炭经过干湿交替和冻融循环后,修复土壤重金属 Cd 的能力出现下降,牛粪生 物炭干湿交替和冻融循环后,生物炭固定土壤的固定率从 70.2 %下降至 66.9 %和 67.7 %;

第 38 页 共 49 页



木屑生物炭经过干湿交替和冻融循环后,生物炭的固定率从 56.6%下降至 53.3%和 51.8%。 固定土壤重金属的能力下降的原因主要是 pH 的下降。生物炭先修复重金属污染土壤后,伴 随着老化过程,固定能力增强,固定率由 44.6%分别上升至 60.5%与 59.2%;牛粪生物炭 提升不明显,干湿交替和冻融循环过程中,固定率由 68.4%分别上升至 72.2%和 70.7%。 固定能力的增强的原因可能是生物炭含氧官能团的增加和土壤团聚体破碎导致的比表面积 上升。

以上海市区为例,分析干湿交替和冻融循环的自然老化过程对于生物炭固定土壤重金属的长期稳定性。上海市区受到干湿交替的影响远大于冻融循环,生物炭修复重金属污染土壤后,经过4年时间的自然老化,木屑生物炭和牛粪生物炭修复污染重金属土壤的能力分别上升15.9%和3.8%;但是当生物炭在土壤环境中老化4年后,其固定外来的重金属污染的能力分别降低3.3%和4.3%

综上所述,老化过程使得生物炭碱性下降,释放的水溶性有机碳增加,分子量降低, O/C 比上升,-OH、-C=O 等含氧官能团含量升高,矿物组分发生变化。从而使得其固定重 金属能力下降。而生物炭先固定重金属后,老化过程对于生物炭的矿物组分基本没有影响, 通过 O/C 上升以及-OH、-C=O 等含氧官能团含量的升高增强生物炭对于重金属的固定能力。 总之,老化过程不利于土壤中已长久存在的生物炭对于外来重金属污染物的固定,但有利于 土壤中的生物炭对已固定污染物的长期稳定性。

5.2 主要创新点和研究特色

(1) 通过模拟自然老化实验考察生物炭固定土壤重金属的稳定性。

(2)建立了老化过程生物炭性质的改变与其固定重金属能力之间的关系,阐述了老化 过程中重金属形态分布变化的规律。

(3)通过老化过程对于生物炭固定土壤重金属能力的影响,推测生物炭对固定土壤重 金属的长期稳定性,建立了加速老化过程与实际长期效果之间的联系。

5.3 展望

(1)本论文只研究了一种土壤,但在生物炭修复污染土壤的实际应用中,不同种类土 壤的性质相差很多,故需要全面考虑土壤环境因子如腐殖质,温度,铁锰氧化物等以及土壤 种类的如粘土,沙砾土,红土等的影响,研究单独土壤环境因子以及多土壤环境因子交互作 用对老化过程的影响。

(2)近年来越来越多的研究通过对原材料添加无机盐或矿物质从而对生物炭进行改性 ^[158-161],生物炭负载金属氧化物或是无机盐后,老化过程对于生物炭负载物质的稳定性是否 会产生影响,以及其对改性生物炭环境功能的影响也值得进一步的研究。

(3)本论文研究了老化过程对于生物炭固定土壤重金属的长期稳定性的影响,但是一般考察长期稳定性时还需要考虑培养时间对其影响,干湿交替,冻融循环等更多的被认为是加速老化过程。加速老化过程与自然培养过程对于生物炭性质的影响并不相同。要更为全面的考察生物炭固定土壤重金属的长期稳定性,因同时考虑这两种过程的影响,故应进一步研究自然培养过程对生物炭固定土壤重金属能力的影响,从而全面考察其长期稳定性。



参考文献

[1].Chun, Y.,Sheng, G. Y.,Chiou, C. T., et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. Environ. Sci. Technol., Sep, 2004, 38 (17): 4649-4655.

[2].Lehmann, J.,Gaunt, J.,Rondom, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems -a review[J]. Mitig Adapt Start for Glob Change, 2010, 11 403-427.

[3].Cao, X. D.,Harris, W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J]. Bioresource Technology, Jul, 2010, 101 (14): 5222-5228.

[4].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., Jan, 2010, 44 (2): 827-833.

[5].Schmidt, M. W. I., Noack, A. G. Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges[J]. Glob. Biogeochem. Cycle, Sep, 2000, 14 (3): 777-793.

[6].Cao, X. D.,Ma, L. N.,Gao, B., et al. Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine[J]. Environ. Sci. Technol., May, 2009, 43 (9): 3285-3291.

[7].Gaunt, J. L.,Lehmann, J. Energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production[J]. Environ. Sci. Technol., Jun, 2008, 42 (11): 4152-4158.

[8].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, (08): 1411-1421.

[9].Glaser, B.,Haumaier, L.,Guggenberger, G., et al. Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers[J]. Org. Geochem., 1998, 29 (4): 811-819.

[10]. Yuan, J. H.,Xu, R. K.,Zhang, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. Bioresource Technology, Feb, 2011, 102 (3): 3488-3497.

[11]. Zhao, L., Cao, X. D., Wang, Q., et al. Mineral Constituents Profile of Biochar Derived from Diversified Waste Biomasses: Implications for Agricultural Applications[J]. J. Environ. Qual., Mar-Apr, 2013, 42 (2): 545-552.

[12].Xu, X. Y.,Cao, X. D.,Zhao, L. Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars[J]. Chemosphere, Aug, 2013, 92 (8): 955-961.

[13].Hossain, M. K.,Strezov, V.,Chan, K. Y., et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar[J]. J. Environ. Manage., Jan, 2011, 92 (1): 223-228.

[14]. Antal, M. J., Gronli, M. The art, science, and technology of charcoal production[J]. Ind. Eng. Chem. Res., Apr, 2003, 42 (8): 1619-1640.

[15]. Cornelissen, G., Gustafsson, O., Bucheli, T. D., et al. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation[J]. Environ. Sci. Technol., Sep, 2005, 39 (18): 6881-6895.

[16].Bell, M. J., Worrall, F. Charcoal addition to soils in NE England: A carbon sink with environmental co-benefits?[J]. Sci. Total Environ., Apr, 2011, 409 (9): 1704-1714.

[17].Bird, M. I., Wurster, C. M., Silva, P. H. D., et al. Algal biochar - production and properties[J].



Bioresource Technology, Jan, 2011, 102 (2): 1886-1891.

[18]. Marris, E. Putting the carbon back: Black is the new green[J]. Nature, Aug, 2006, 442 (7103): 624-626.

[19].Major, J.,Steiner, C.,Ditommaso, A., et al. Weed composition and cover after three years of soil fertility management in the central Brazilian Amazon: Compost, fertilizer, manure and charcoal applications[J]. Weed Biol. Manag., 2005, 5 (2): 69-76.

[20].Knowles, O. A.,Robinson, B. H.,Contangelo, A., et al. Biochar for the mitigation of nitrate leaching from soil amended with biosolids[J]. Sci. Total Environ., Aug, 2011, 409 (17): 3206-3210.

[21].Laird, D.,Fleming, P.,Wang, B. Q., et al. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil[J]. Geoderma, Sep, 2010, 158 (3-4): 436-442.

[22].Kimetu, J. M.,Lehmann, J. Stability and stabilisation of biochar and green manure in soil with different organic carbon contents[J]. Aust. J. Soil Res., 2010, 48 (6-7): 577-585.

[23].Liang, B. Q.,Lehmann, J.,Sohi, S. P., et al. Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil[J]. Org. Geochem., Feb, 2010, 41 (2): 206-213.

[24].Laird, D. A.,Brown, R. C.,Amonette, J. E., et al. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar[J]. Biofuels Bioprod. Biorefining, Sep-Oct, 2009, 3 (5): 547-562.

[25].Glaser, B.,Haumaier, L.,Guggenberger, G., et al. The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics[J]. Naturwissenschaften, Jan, 2001, 88 (1): 37-41.

[26]. Pietikainen, J., Kiikkila, O., Fritze, H. Charcoal as a habitat for microbes and its effect on the microbial community of the underlying humus[J]. Oikos, May, 2000, 89 (2): 231-242.

[27].Grossman, J. M.,O'Neill, B. E.,Tsai, S. M., et al. Amazonian Anthrosols Support Similar Microbial Communities that Differ Distinctly from Those Extant in Adjacent, Unmodified Soils of the Same Mineralogy[J]. Microb. Ecol., Jul, 2010, 60 (1): 192-205.

[28].Graber, E. R.,Harel, Y. M.,Kolton, M., et al. Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media[J]. Plant And Soil, Dec, 2010, 337 (1-2): 481-496.

[29].Cox, D.,Bezdicek, D.,Fauci, M. Effects of compost, coal ash, and straw amendments on restoring the quality of eroded Palouse soil[J]. Biol. Fertil. Soils, May, 2001, 33 (5): 365-372.

[30]. Topoliantz, S., Ponge, J. F., Ballof, S. Manioc peel and charcoal: a potential organic amendment for sustainable soil fertility in the tropics[J]. Biol. Fertil. Soils, Jan, 2005, 41 (1): 15-21.

[31].Druffel, E. R. M. Comments on the importance of black carbon in the global carbon cycle[J]. Mar. Chem., Dec, 2004, 92 (1-4): 197-200.

[32].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, Oct, 2009, 77 (4): 574-581.

[33]. 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, Mar, 2014, 99 19-33.

[34]. Beesley, L., Moreno-Jimenez, E., Gomez-Eyles, J. L., et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils[J]. Environ. Pollut., Dec, 2011, 159 (12): 3269-3282.

[35]. Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y., et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review[J]. Bioresource



technology, 2014, 160 191-202.

[36].Chen, B. L.,Zhou, D. D.,Zhu, L. Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. Environ. Sci. Technol., Jul, 2008, 42 (14): 5137-5143.

[37]. Yang, Y. N., Sheng, G. Y. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns[J]. Environ. Sci. Technol., Aug, 2003, 37 (16): 3635-3639.

[38]. Abdelhafez, A. A.,Li, J. H.,Abbas, M. H. H. Feasibility of biochar manufactured from organic wastes on the stabilization of heavy metals in a metal smelter contaminated soil[J]. Chemosphere, Dec, 2014, 117 66-71.

[39].Jiang, J.,Xu, R. K.,Jiang, T. Y., et al. Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol[J]. J. Hazard. Mater., Aug, 2012, 229 145-150.

[40]. Mukherjee, A., Lal, R. The biochar dilemma[J]. Soil Res., 2014, 52 (3): 217-230.

[41]. Dong, X. L., Ma, L. N. Q., Zhu, Y. J., et al. Mechanistic Investigation of Mercury Sorption by Brazilian Pepper Biochars of Different Pyrolytic Temperatures Based on X-ray Photoelectron Spectroscopy and Flow Calorimetry[J]. Environ. Sci. Technol., Nov, 2013, 47 (21): 12156-12164.

[42]. Tong, X. J.,Li, J. Y.,Yuan, J. H., et al. Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws[J]. Chem. Eng. J., Aug, 2011, 172 (2-3): 828-834.

[43].Lu, H. L.,Zhang, W. H.,Yang, Y. X., et al. Relative distribution of Pb2+ sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. Water Res., Mar, 2012, 46 (3): 854-862.

[44]. Cheng, C. H., Lehmann, J., Engelhard, M. H. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, Mar, 2008, 72 (6): 1598-1610.

[45].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]. Environ. Sci. Technol., Dec, 2011, 45 (24): 10445-10453.

[46]. Mohanty, S. K., Boehm, A. B. Effect of weathering on mobilization of biochar particles and bacterial removal in a stormwater biofilter[J]. Water Res., Nov, 2015, 85 208-215.

[47].Naisse, C.,Girardin, C.,Lefevre, R., et al. Effect of physical weathering on the carbon sequestration potential of biochars and hydrochars in soil[J]. Global Change Biology Bioenergy, May, 2015, 7 (3): 488-496.

[48].Qian, L. B.,Chen, B. L. Interactions of Aluminum with Biochars and Oxidized Biochars: Implications for the Biochar Aging Process[J]. J. Agric. Food Chem., Jan, 2014, 62 (2): 373-380.

[49].Cross, A.,Sohi, S. P. A method for screening the relative long-term stability of biochar[J]. Global Change Biology Bioenergy, Mar, 2013, 5 (2): 215-220.

[50]. Nguyen, B. T., Lehmann, J., Kinyangi, J., et al. Long-term black carbon dynamics in cultivated soil[J]. Biogeochemistry, Jul, 2008, 89 (3): 295-308.

[51]. Yao, F. X., Arbestain, M. C., Virgel, S., et al. Simulated geochemical weathering of a mineral ash-rich biochar in a modified Soxhlet reactor[J]. Chemosphere, Aug, 2010, 80 (7): 724-732.

[52]. Mukherjee, A.,Zimmerman, A. R.,Hamdan, R., et al. Physicochemical changes in pyrogenic organic matter (biochar) after 15 months of field aging[J]. Solid Earth, 2014, 5 (2): 693-704.

[53].Huff, M. D.,Lee, J. W. Biochar-surface oxygenation with hydrogen peroxide[J]. J. Environ. Manage., Jan, 2016, 165 17-21.

[54]. Cheng, C. H., Lehmann, J., Thies, J. E., et al. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic



processes[J]. Org. Geochem., 2006, 37 (11): 1477-1488.

[55].Uchimiya, M.,Bannon, D. I.,Wartelle, L. H. Retention of Heavy Metals by Carboxyl Functional Groups of Biochars in Small Arms Range Soil[J]. J. Agric. Food Chem., Feb, 2012, 60 (7): 1798-1809.

[56]. Ghaffar, A., Ghosh, S., Li, F. F., et al. Effect of biochar aging on surface characteristics and adsorption behavior of dialkyl phthalates[J]. Environ. Pollut., Nov, 2015, 206 502-509.

[57].Sun, B. B.,Lian, F.,Bao, Q. L., et al. Impact of low molecular weight organic acids (LMWOAs) on biochar micropores and sorption properties for sulfamethoxazole[J]. Environ. Pollut., Jul, 2016, 214 142-148.

[58]. Yakout, S. M. Monitoring the Changes of Chemical Properties of Rice Straw-Derived Biochars Modified by Different Oxidizing Agents and Their Adsorptive Performance for Organics[J]. Bioremediat. J., Apr, 2015, 19 (2): 171-182.

[59]. Wang, B., Lehmann, J., Hanley, K., et al. Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH[J]. Chemosphere, Nov, 2015, 138 120-126.

[60].Qian, L. B.,Chen, M. F.,Chen, B. L. Competitive adsorption of cadmium and aluminum onto fresh and oxidized biochars during aging processes[J]. J. Soils Sediments, May, 2015, 15 (5): 1130-1138.

[61].Liu, Z. Y.,Demisie, W.,Zhang, M. K. Simulated degradation of biochar and its potential environmental implications[J]. Environ. Pollut., Aug, 2013, 179 146-152.

[62]. Hiemstra, T., Mia, S., Duhaut, P. B., et al. Natural and Pyrogenic Humic Acids at Goethite and Natural Oxide Surfaces Interacting with Phosphate[J]. Environ. Sci. Technol., Aug, 2013, 47 (16): 9182-9189.

[63]. Trompowsky, P. M., Benites, V. D., Madari, B. E., et al. Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal[J]. Org. Geochem., 2005, 36 (11): 1480-1489.

[64]. Khalid, F. N. M., Klarup, D. The influence of sunlight and oxidative treatment on measured PAH concentrations in biochar[J]. Environmental Science and Pollution Research, Sep, 2015, 22 (17): 12975-12981.

[65]. Ascough, P. L.,Bird, M. I.,Francis, S. M., et al. Alkali extraction of archaeological and geological charcoal: evidence for diagenetic degradation and formation of humic acids[J]. J. Archaeol. Sci., Jan, 2011, 38 (1): 69-78.

[66].Naisse, C.,Girardin, C.,Lefevre, R., et al. Effect of physical weathering on the carbon sequestration potential of biochars and hydrochars in soil[J]. GCB Bioenergy, 2015, 7 (3): 488-496.

[67].Zhang, X. K.,Sarmah, A. K.,Bolan, N. S., et al. Effect of aging process on adsorption of diethyl phthalate in soils amended with bamboo biochar[J]. Chemosphere, Jan, 2016, 142 28-34.

[68].Joseph, S.,Pow, D.,Dawson, K., et al. Feeding Biochar to Cows: An Innovative Solution for Improving Soil Fertility and Farm Productivity[J]. Pedosphere, Oct, 2015, 25 (5): 666-679.

[69].Guo, Y.,Tang, W.,Wu, J. G., et al. Mechanism of Cu(II) adsorption inhibition on biochar by its aging process[J]. J. Environ. Sci., Oct, 2014, 26 (10): 2123-2130.

[70].Fang, S. E.,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, Apr, 2016, 149 263-271.

[71]. Xu, X. Y., Cao, X. D., Zhao, L., et al. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by



the dairy manure-derived biochar[J]. Environmental Science and Pollution Research, Jan, 2013, 20 (1): 358-368.

[72].Xu, X. Y.,Cao, X. D.,Zhao, L., et al. Interaction of organic and inorganic fractions of biochar with Pb(II) ion: further elucidation of mechanisms for Pb(II) removal by biochar[J]. RSC Adv., 2014, 4 (85): 44930-44937.

[73].Singh, B.,Singh, B. P.,Cowie, A. L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment[J]. Aust. J. Soil Res., 2010, 48 (6-7): 516-525.

[74].赵牧秋,金凡莉,孙照炜,等. 制炭条件对生物炭碱性基团含量及酸性土壤改良效果的影响 [J]. 水土保持学报, 2014, (04): 299-303+309.

[75]. Yuan, J. H.,Xu, R. K. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol[J]. Soil Use Manage., Mar, 2011, 27 (1): 110-115.

[76]. 王群,李飞跃,曹心德,等. 植物基与固废基生物炭的结构性质差异[J]. 环境科学与技术, 2013, (08): 1-5.

[77]. Fristak, V., Friesl-Hanl, W., Wawra, A., et al. Effect of biochar artificial ageing on Cd and Cu sorption characteristics[J]. J. Geochem. Explor., Dec, 2015, 159 178-184.

[78]. Xu, X. Y., Kan, Y., Zhao, L., et al. Chemical transformation of CO2 during its capture by waste biomass derived biochars[J]. Environ. Pollut., Jun, 2016, 213 533-540.

[79].徐子博,俞璐,杨帆,等. 土壤矿物质-可溶态生物炭的交互作用及其对碳稳定性的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 1-11.

[80].Zhao, L.,Cao, X. D.,Masek, O., et al. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures[J]. J. Hazard. Mater., Jul, 2013, 256 1-9.

[81].李璐璐,江韬,闫金龙,等. 三峡库区典型消落带土壤及沉积物中溶解性有机质(DOM)的紫 外-可见光谱特征[J]. 环境科学, 2014, (03): 933-941.

[82].张雪英,张宇峰. 污泥堆肥前后水溶性有机物的性质变化研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, (04): 1667-1671.

[83]. 占新华,周立祥,沈其荣,等. 污泥堆肥过程中水溶性有机物光谱学变化特征[J]. 环境科学 学报, 2001, (04): 470-474.

[84].方芳,刘国强,郭劲松,等. 渗滤液中 DOM 的表征及特性研究[J]. 环境科学, 2009, (03): 834-839.

[85].吴元清,杜树新,严赟.水体有机污染物浓度检测中的紫外光谱分析方法[J].光谱学与光谱分析, 2011, (01): 233-237.

[86].谢理,杨浩,渠晓霞,等. 滇池优势挺水植物茭草和芦苇降解过程中 DOM 释放特征研究[J]. 环境科学, 2013, (09): 3458-3466.

[87]. Peuravuori, J., Pihlaja, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. Anal. Chim. Acta, Jan, 1997, 337 (2): 133-149.

[88].de Haan, H.,de Boer, T. Applicability of light absorbance and fluorescence as measures of concentration and molecular size of dissolved organic carbon in humic Lake Tjeukemeer[J]. Water Res., June, 1987, 21 (6): 731-734.

[89]. Artinger, R.,Buckau, G.,Geyer, S., et al. Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon[J]. Appl. Geochem., Jan, 2000, 15 (1): 97-116.

[90]. He, P. J., Xue, J. F., Shao, L. M., et al. Dissolved organic matter (DOM) in recycled leachate of bioreactor landfill[J]. Water Res., Apr, 2006, 40 (7): 1465-1473.

[91].Kang, K. H.,Shin, H. S.,Park, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications[J]. Water Res., Sep, 2002, 36 (16):



4023-4032.

[92].Mao, J. D., Johnson, R. L., Lehmann, J., et al. Abundant and Stable Char Residues in Soils: Implications for Soil Fertility and Carbon Sequestration[J]. Environ. Sci. Technol., Sep, 2012, 46 (17): 9571-9576.

[93].Mia, S.,Dijkstra, F. A.,Singh, B. Long-Term Aging of Biochar: A Molecular Understanding With Agricultural and Environmental Implications

[J]. Advances in Agronomy, 2017, - Volume 141 - 51.

[94].Cohen-Ofri, I.,Weiner, L.,Boaretto, E., et al. Modern and fossil charcoal: aspects of structure and diagenesis[J]. J. Archaeol. Sci., Mar, 2006, 33 (3): 428-439.

[95].Hockaday, W. C.,Grannas, A. M.,Kim, S., et al. Direct molecular evidence for the degradation and mobility of black carbon in soils from ultrahigh-resolution mass spectral analysis of dissolved organic matter from a fire-impacted forest soil[J]. Org. Geochem., 2006, 37 (4): 501-510.

[96]. Kuzyakov, Y.,Bogomolova, I.,Glaser, B. Biochar stability in soil: Decomposition during eight years and transformation as assessed by compound-specific C-14 analysis[J]. Soil Biol. Biochem., Mar, 2014, 70 229-236.

[97].陈静文,张迪,吴敏,等. 两类生物炭的元素组分分析及其热稳定性[J]. 环境化学, 2014, (03): 417-422.

[98].简敏菲,高凯芳,余厚平.不同裂解温度对水稻秸秆制备生物炭及其特性的影响[J].环境科学学报,2016, (05):1757-1765.

[99].Harvey, O. R.,Herbert, B. E.,Kuo, L. J., et al. Generalized Two-Dimensional Perturbation Correlation Infrared Spectroscopy Reveals Mechanisms for the Development of Surface Charge and Recalcitrance in Plant-Derived Biochars[J]. Environ. Sci. Technol., Oct, 2012, 46 (19): 10641-10650.

[100].Steinbeiss, S.,Gleixner, G.,Antonietti, M. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity[J]. Soil Biol. Biochem., Jun, 2009, 41 (6): 1301-1310.

[101].Braadbaart, F.,Poole, I.,van Brussel, A. A. Preservation potential of charcoal in alkaline environments: an experimental approach and implications for the archaeological record[J]. J. Archaeol. Sci., Aug, 2009, 36 (8): 1672-1679.

[102].Uchimiya, M.,Orlov, A.,Ramakrishnan, G., et al. In situ and ex situ spectroscopic monitoring of biochar's surface functional groups[J]. J. Anal. Appl. Pyrolysis, Jul, 2013, 102 53-59.

[103].Chen, B. L.,Chen, Z. M. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures[J]. Chemosphere, Jun, 2009, 76 (1): 127-133.

[104].Chen, Z. M.,Chen, B. L.,Chiou, C. T. Fast and Slow Rates of Naphthalene Sorption to Biochars Produced at Different Temperatures[J]. Environ. Sci. Technol., Oct, 2012, 46 (20): 11104-11111.

[105].Chen, Z. M.,Xiao, X.,Chen, B. L., et al. Quantification of Chemical States, Dissociation Constants and Contents of Oxygen-containing Groups on the Surface of Biochars Produced at Different Temperatures[J]. Environ. Sci. Technol., Jan, 2015, 49 (1): 309-317.

[106].Lumsdon, D. G., Fraser, A. R. Infrared spectroscopic evidence supporting heterogeneous site binding models for humic substances[J]. Environ. Sci. Technol., Sep, 2005, 39 (17): 6624-6631.

[107].Hammes, K.,Torn, M. S.,Lapenas, A. G., et al. Centennial black carbon turnover observed in a Russian steppe soil[J]. Biogeosciences, 2008, 5 (5): 1339-1350.

[108].Trigo, C.,Spokas, K. A.,Cox, L., et al. Influence of Soil Biochar Aging on Sorption of the



Herbicides MCPA, Nicosulfuron, Terbuthylazine, Indaziflam, and Fluoroethyldiaminotriazine[J]. J. Agric. Food Chem., Nov, 2014, 62 (45): 10855-10860.

[109].Chan, K. Y.,Van Zwieten, L.,Meszaros, I., et al. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment[J]. Aust. J. Soil Res., 2007, 45 (8): 629-634.

[110].Lehmann, J. A handful of carbon[J]. Nature, May, 2007, 447 (7141): 143-144.

[111].Qiu, Y. P., Cheng, H. Y., Xu, C., et al. Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead(II) adsorption[J]. Water Res., Feb, 2008, 42 (3): 567-574.

[112].黄益宗,胡莹,刘云霞,等. 重金属污染土壤添加骨炭对苗期水稻吸收重金属的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, (06): 1481-1486.

[113].Houben, D.,Pircar, J.,Sonnet, P. Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effects on metal leaching and phytoavailability[J]. J. Geochem. Explor., Dec, 2012, 123 87-94.

[114].Mang, Y.,Jiang, J. G.,Chen, M. Z. MINTEQ modeling for evaluating the leaching behavior of heavy metals in MSWI fly ash[J]. J. Environ. Sci., 2008, 20 (11): 1398-1402.

[115].Xu, X.,Cao, X.,Zhao, L., et al. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20 (1): 358-68.

[116].Seredych, M.,Hulicova-Jurcakova, D.,Lu, G. Q., et al. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance[J]. Carbon, Sep, 2008, 46 (11): 1475-1488.

[117].Meier, M.,Namjesnik-Dejanovic, K.,Maurice, P. A., et al. Fractionation of aquatic natural organic matter upon sorption to goethite and kaolinite[J]. Chemical Geology, May, 1999, 157 (3-4): 275-284.

[118].Smebye, A.,Ailing, V.,Vogt, R. D., et al. Biochar amendment to soil changes dissolved organic matter content and composition[J]. Chemosphere, Jan, 2016, 142 100-105.

[119].Weng, L. P., Van Riemsdijk, W. H., Hiemstra, T. Adsorption of humic acids onto goethite: Effects of molar mass, pH and ionic strength[J]. J. Colloid Interface Sci., Oct, 2007, 314 (1): 107-118.

[120].郭微,戴九兰,王仁卿. 溶解性有机质影响土壤吸附重金属的研究进展[J]. 土壤通报, 2012, (03): 761-768.

[121].吴龙华,骆永明,黄焕忠. 铜污染土壤修复的有机调控研究 I.可溶性有机物和 EDTA 对污染红壤铜的释放作用[J]. 土壤, 2000, (02): 62-66.

[122].Archanjo, B. S.,Araujo, J. R.,Silva, A. M., et al. Chemical Analysis and Molecular Models for Calcium-Oxygen-Carbon Interactions in Black Carbon Found in Fertile Amazonian Anthrosoils[J]. Environ. Sci. Technol., Jul, 2014, 48 (13): 7445-7452.

[123].姚瑞华,孟范平,张龙军,等.改性壳聚糖对重金属离子的吸附研究和应用进展[J].材料导报,2008, (04):65-70.

[124].任会学,高志敏,姜佳慧,等. 生物基材料去除废水中重金属离子的研究综述[J]. 净水技术, 2014, (06): 39-45.

[125].宋伟,陈百明,刘琳. 中国耕地土壤重金属污染概况[J]. 水土保持研究, 2013, (02): 293-298.

[126].李剑睿,徐应明,林大松,等. 农田重金属污染原位钝化修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, (04): 721-728.

[127].王立群,罗磊,马义兵,等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. 应用生态学报,



2009, (05): 1214-1222.

[128].胡克伟,关连珠. 改良剂原位修复重金属污染土壤研究进展[J]. 中国土壤与肥料, 2007, (04): 1-5.

[129].郭观林,周启星,李秀颖. 重金属污染土壤原位化学固定修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2005, (10): 1990-1996.

[130].串丽敏,赵同科,郑怀国,等. 土壤重金属污染修复技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2014, (S2): 213-222.

[131].Cao, X. D., Wahbi, A., Ma, L. N., et al. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid[J]. J. Hazard. Mater., May, 2009, 164 (2-3): 555-564.

[132].Namgay, T.,Singh, B.,Singh, B. P. Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to maize (Zea mays L.)[J]. Aust. J. Soil Res., 2010, 48 (6-7): 638-647.

[133].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 Cd~(2+)和 Pb~(2+) 的吸附特性[J]. 生态环境学报, 2012, (01): 146-152.

[134].Waqas, M.,Khan, S.,Qing, H., et al. The effects of sewage sludge and sewage sludge biochar on PAHs and potentially toxic element bioaccumulation in Cucumis sativa L[J]. Chemosphere, Jun, 2014, 105 53-61.

[135].Khan, S.,Chao, C.,Waqas, M., et al. Sewage Sludge Biochar Influence upon Rice (Oryza sativa L) Yield, Metal Bioaccumulation and Greenhouse Gas Emissions from Acidic Paddy Soil[J]. Environ. Sci. Technol., Aug, 2013, 47 (15): 8624-8632.

[136].侯艳伟,曾月芬,安增莉. 生物炭施用对污染红壤中重金属化学形态的影响[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版), 2011, (04): 460-466.

[137].Liang, Y.,Cao, X. D.,Zhao, L., et al. Biochar- and phosphate-induced immobilization of heavy metals in contaminated soil and water: implication on simultaneous remediation of contaminated soil and groundwater[J]. Environmental Science and Pollution Research, Mar, 2014, 21 (6): 4665-4674.

[138].Kan, J. H.,Sima, J. K.,Cao, X. D. Transformation and bioaccessibility of lead induced by steamed bread feed in the gastrointestinal tract[J]. Ecotox. Environ. Safe., Mar, 2017, 137 158-164.

[139].Meers, E.,Samson, R.,Tack, F. M. G., et al. Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by Phaseolus vulgaris[J]. Environ. Exp. Bot., Jul, 2007, 60 (3): 385-396.

[140].Meers, E.,Unamuno, V.,Vandegehuchte, M., et al. Soil-solution speciation of Cd as affected by soil characteristics in unpolluted and polluted soils[J]. Environ. Toxicol. Chem., Mar, 2005, 24 (3): 499-509.

[141].Meers, E.,Lamsal, S.,Vervaeke, P., et al. Availability of heavy metals for uptake by Salix viminalis on a moderately contaminated dredged sediment disposal site[J]. Environ. Pollut., Sep, 2005, 137 (2): 354-364.

[142].李廷强,杨肖娥. 土壤中水溶性有机质及其对重金属化学与生物行为的影响[J]. 应用生态学报, 2004, (06): 1083-1087.

[143].Kaiser, K.,Guggenberger, G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils[J]. Org. Geochem., 2000, 31 (7-8): 711-725.

[144].陶澍,梁涛,徐尚平, et al. 伊春河河水溶解态有机碳含量和输出通量的时空变化[J]. 地理学报, 1997, 52 (3): 254.



[145].王坤,宁国辉,谢建治,等. 土壤有机质和螯合剂对龙葵富集重金属 Cd 的影响[J]. 水土保持学报, 2014, (03): 259-263+270.

[146].徐龙君,袁智. 外源镉污染及水溶性有机质对土壤中 Cd 形态的影响研究[J]. 土壤通报, 2009, (06): 1442-1445.

[147].陈同斌,陈志军.水溶性有机质对土壤中镉吸附行为的影响[J].应用生态学报,2002, (02):183-186.

[148].孙花,谭长银,黄道友,等. 土壤有机质对土壤重金属积累、有效性及形态的影响[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2011, (04): 82-87.

[149].Bunemann, E. K.,Keller, B.,Hoop, D., et al. Increased availability of phosphorus after drying and rewetting of a grassland soil: processes and plant use[J]. Plant and Soil, Sep, 2013, 370 (1-2): 511-526.

[150].姜军,徐仁扣,潘经健,等. 宜兴乌栅土干湿交替过程中土壤 pH 与 Eh 的动态变化及原因 初探[J]. 土壤学报, 2012, (05): 1056-1061.

[151].王明,张晴雯,杨正礼,等. 宁夏引黄灌区干湿交替过程中土壤 pH 的动态变化及影响因素 [J]. 核农学报, 2014, (04): 720-726.

[152].王健波,张燕卿,严昌荣,等. 干湿交替条件下土壤有机碳转化及影响机制研究进展[J]. 土壤通报, 2013, (04): 998-1004.

[153].王苑,宋新山,王君,等. 干湿交替对土壤碳库和有机碳矿化的影响[J]. 土壤学报, 2014, (02): 342-350.

[154].任文畅,王沛芳,钱进,等. 干湿交替对土壤磷素迁移转化影响的研究综述[J]. 长江科学院院报, 2015, (05): 41-47.

[155].朴河春, 刘广深, 洪业汤. 干湿交替和冻融作用对土壤肥力和生态环境的影响[J]. 生态学杂志, 1995, (06): 29-34.

[156].Pires, L. F.,Bacchi, O. O. S.,Reichardt, K. Assessment of soil structure repair due to wetting and drying cycles through 2D tomographic image analysis[J]. Soil Tillage Res., Jun, 2007, 94 (2): 537-545.

[157].杨露华,尹红萍,王慧,等. 近 10 年上海地区强对流天气特征统计分析[J]. 大气科学研究 与应用, 2007, (02): 84-91.

[158].Agrafioti, E.,Bouras, G.,Kalderis, D., et al. Biochar production by sewage sludge pyrolysis[J]. J. Anal. Appl. Pyrolysis, May, 2013, 101 72-78.

[159].Hu, X.,Ding, Z. H.,Zimmerman, A. R., et al. Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis[J]. Water Res., Jan, 2015, 68 206-216.

[160].Mubarak, N. M.,Kundu, A.,Sahu, J. N., et al. Synthesis of palm oil empty fruit bunch magnetic pyrolytic char impregnating with FeCl3 by microwave heating technique[J]. Biomass Bioenerg., Feb, 2014, 61 265-275.

[161].Han, Z. T.,Sani, B.,Mrozik, W., et al. Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars[J]. Water Res., Mar, 2015, 70 394-403.



谢辞

时间如白驹过隙,转眼即逝。在曹心德老师课题组完成本科毕业论文的一年已经接近 了尾声,在上海交通大学本科学习的四年也已接近了尾声。在这四年的时间里,交大的老 师,师兄师姐,同学在生活和学习上都给予了我许多的帮助,我要向所有给予我支持,帮 助和鼓励的人表示我最诚挚的谢意。

首先我要感谢我论文的指导老师曹心德教授,我自大三时进入曹心德老师的课题组参 加大学生创新项目起,曹老师在科研和生活上的方方面面都传授了我许多的人生经验。科 研上曹老师是导师,指引我研究的方向;生活中曹老师是家长,无时无刻地关心着我的生 活。这份论文从选题、试验设计到结论都凝结了曹老师许多的心血,我由衷地感谢曹心德 老师。

赵玲老师在平时实验和工作上给予我很大的帮助,赵老师雷厉风行的办事态度,严谨 的处事风格在日常的办公室和实验室工作中对我影响颇多。能顺利完成这篇论文离不开赵 老师在日常生活中对于我的督促与指导。

感谢续晓云博士后在论文攥写与修改上给予我的帮助,晓云师姐精益求精的科研态度 在论文攥写上给予了我许多意见与帮助。

感谢杨帆师兄在实验上给予我的帮助,杨帆师兄自我大三进入课题组开始指导我实验, 让我从一个什么都不懂的学生逐渐参与科研,了解科研到独立完成毕业论文。虽然师兄已 经毕业,但杨帆师兄永远是我科研和学习生活中的榜样。

感谢课题组的其余所有成员,师兄陈明、范缙、王逸凡、顾博文、赵英豪、戴翌涵、 陈翔、肖东林,师姐司马菁珂、张月、南红岩、阚俊红、黄煌、宋冰清。感谢你们一直以 来在实验操作、论文攥写以及生活上对我的指导和帮助。

感谢上海交通大学环境科学与工程学院的各位老师,你们在四年时间内对我的课程教 育以及专业知识的传输是我顺利完成毕业论文的基础。亦师亦友的你们在学习和生活上都 给予了我很大的帮助。

感谢 F1316101 和 F1316102 的各位同学,大学四年有你们的陪伴是我最大的幸运,感谢你们在日常生活中带给我的欢声笑语。

感谢我最亲爱的家人在我学习过程中对我的关心和帮助,你们在背后给予我的默默支 持是我求学之路上最强大的后盾。

感谢论文评审和答辩组的各位专家老师。

徐子博

2017年6月1日于上海交通大学