

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023010202

梁安琪, 郭耀祖, 李浩, 等. 生物炭尺寸效应对土壤污染修复的差异调控[J]. 环境化学, 2023, 42(8): 2740-2753.

LIANG Anqi, GUO Yaozu, LI Hao, et al. Size effect driven regulatory mechanisms of biochar on remediating soil contaminants: A review[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (8): 2740-2753.

## 生物炭尺寸效应对土壤污染修复的差异调控\*

梁安琪 郭耀祖 李浩 郝毅 马传鑫\*\*

(广东工业大学生态环境与资源学院, 大湾区城市环境安全与绿色发展教育部重点实验室, 广州, 510006)

**摘要** 生物炭是一种富含碳的材料, 可以由各种有机废物原料制备, 例如木材废料、农业废物和城市污水污泥. 生物炭因其碳含量高、阳离子交换容量高、比表面积大、结构稳定等特性而受到越来越多的关注. 本文系统地分析和总结了生物炭的原料来源与性质及在污染土壤修复方面的应用. 基于生物炭的理化性质差异, 重点阐明了生物炭尺寸效应对土壤污染物的作用机理, 并对其修复土壤污染物和改善土壤质量进行了深入讨论. 此外, 在将生物炭实际应用于环境修复时, 应更加关注生物炭老化后性能的改变. 综上所述, 生物炭在环境修复中具有广阔的应用前景, 尺寸效应差异调控土壤污染物的作用机理需要更深一步的研究.

**关键词** 生物炭, 原料来源, 理化性质, 颗粒尺寸, 土壤污染, 植物响应.

## Size effect driven regulatory mechanisms of biochar on remediating soil contaminants: A review

LIANG Anqi GUO Yaozu LI Hao HAO Yi MA Chuanxin\*\*

(Key Laboratory for City Cluster Environmental Safety and Green Development of the Ministry of Education, School of Ecology, Environment and Resources, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

**Abstract** Biochar is a carbon-rich material that can be prepared from various organic waste materials, such as wood waste, agricultural waste and municipal sewage sludge. Biochar has received increasing attention because of its high carbon content, high cation exchange capacity, large specific surface area and stable structure. This paper systematically analyzes and summarizes the raw material sources and properties of biochar and its applications in remediation of contaminated soil. Based on the differences in the physicochemical properties of biochar, the underlying mechanisms of size effects of biochar on removing soil contaminants are elucidated, and its roles in remediating soil contaminants and improving soil quality are discussed in-depth. In addition, when biochar is practically applied to environmental remediation, aging, one of the most important factors that can alter the properties of biochar, should be considered. In conclusion, biochar has broad application prospects in environmental remediation; more importantly, the roles of size effects of biochar in differentially regulating soil contaminants need to be further characterized.

**Keywords** biochar, raw material source, physicochemical properties, particle size, soil contamination, plant response.

2023年1月2日收稿(Received: January 2, 2023).

\* 国家自然科学基金(52261135625, 42177191)资助.

Supported by The National Science Foundation (52261135625, 42177191).

\*\* 通信联系人 Corresponding author, E-mail: chuanxin.ma@gdut.edu.cn

土壤作为生态系统的重要组成部分,本质上是一种不可再生的资源,同时也是人类赖以生存和发展的自然资源.土壤不仅为地球上大多数物种提供栖息地,还为作物提供必需的生活条件,从而土壤健康日益受到重视,维持土壤健康对人类可持续性发展至关重要<sup>[1-2]</sup>.然而随着工农业的发展和高强度的人为活动,土壤污染和退化日趋严重.土壤中的污染物主要包括重金属和有机化合物,如镉、铅、锌、砷、铬、农药、化肥、抗生素、石油烃、多环芳烃、多氯联苯等<sup>[3-4]</sup>.这些污染物在土壤中积累对土壤健康状况构成了复杂的影响,不仅影响作物产量和质量,导致大气和水环境质量进一步恶化,而且具有致癌、致畸、诱变和基因毒性,可通过食物链威胁着人类的健康<sup>[5-6]</sup>.2018年的一项研究预测,欧盟有280万个可能受到土壤污染的地点,而中国约有16.1%的土壤样品超过了《中国土壤环境质量标准》(GB15618-1995)<sup>[7-8]</sup>.特别是我国农田土壤中的污染物非常复杂,据2014年环境保护部和国土资源部联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》数据显示,我国耕地点位超标率达19.4%<sup>[9]</sup>.我国耕地土壤环境质量堪忧,已经威胁到我国的食品安全和人民健康<sup>[10-12]</sup>.与此同时,到2050年,全球农业产量必须翻一番,以满足不断增长的人口和提高生活水平的预期需求<sup>[13]</sup>.因此迫切需要新技术改善土壤环境、提高作物产量与品质、提升农业生产力与保护土壤健康势在必行,从而实现联合国2030年可持续发展目标<sup>[14-15]</sup>.

在早期文献中,报道了一种特殊的“黑土壤”,其含有丰富的黑炭,具有很强的土壤生产力,激起了科研工作者的兴趣<sup>[16]</sup>.近几年,作为黑炭的一种,生物炭因其在环境中的多重效益得到了密切的关注.从农业科学、环境科学的角度定义,生物炭通常是指有机质在有限的供氧和相对低温( $<700\text{ }^{\circ}\text{C}$ )条件下经过热裂解而产生的富含碳、官能团的多孔物质<sup>[17]</sup>.已有大量研究表明,由于生物炭大的比表面积和高的反应活性而被广泛应用于多个领域中且均表现出巨大潜力,例如生物炭常被用于改良土壤、修复土壤污染以及大气碳库增汇减排等环境领域.在土壤改良方面,生物炭可以减少养分的流失,提高土壤有机质含量,增强土壤保肥效果和植物的生产力<sup>[18-21]</sup>;在土壤污染治理方面,生物炭由于丰富的官能团、较大的比表面积及丰富的孔状结构等特点,常作为吸附剂,用于吸附其中的有机和无机污染物<sup>[22-24]</sup>;在固定碳方面,生物炭的制备本身就完成了碳元素的固定,进而减少了温室气体如甲烷和一氧化二氮的排放<sup>[25-26]</sup>.此外,生物质热解制备的生物炭是一种经济有效的固体废物处理方式.

随着纳米技术的飞速发展,将传统生物炭通过机械研磨等绿色合成方法把尺寸减小到纳米级以制造纳米生物炭,使其具有高表面积、高孔隙率、丰富的表面功能团和表面活性点.由于纳米级生物炭更优越的性能,被广泛应用在许多领域,包括农业、能源、航空和生物医学,增加对污染物的吸附、增强营养物质的保留以及对污染物的感应是纳米生物炭的重要应用<sup>[27]</sup>.粒径大于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒称为大颗粒生物炭,粒径在 $100\text{ nm}-1\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒称为微米级生物炭,粒径 $\leq 100\text{ nm}$ 的为纳米生物炭<sup>[28]</sup>.由于微纳米级生物炭具有更大的比表面积、表面疏水性和微孔率,对重金属、除草剂、多氯联苯和多环芳烃等多种污染物具有更高的吸附能力,其还具有在农业中对植物的保护能力.同时,纳米生物炭颗粒具有类似于其他碳材料的特性,而且纳米碳材料的原料与传统生物炭一样种类繁多,加上改性的工程碳纳米颗粒具有更强的目的性,由此纳米生物炭的应用成为了环境科学和农业领域的又一个重要课题.

根据 Scopus 数据库检索“biochar”、“nanobiochar”等相关主题,文献发表量由2010年的76篇生物炭文章上升到2020年4711篇,表明生物炭的研究越来越深入(图1).

在2017年之前,关于纳米生物炭主题的出版物很少,但此后每年的出版物数量逐年增加(图1).本综述的主要目的是总结关于生物炭尺寸效应对土壤污染修复的差异调控的研究结果,重点在于对比并总结传统大颗粒尺寸生物炭与微纳米尺寸生物炭对土壤中污染物修复影响的差异,以便对知识差距进行批判性分析,从而以整体方式探索对未来研究的见解.

此外,本文系统地分析和总结了生物炭的原料来源与不同尺寸下生物炭的性质差异,以加深对生物炭的认识;并从生物炭本身性质出发,阐明了生物炭修复土壤污染物的作用机理.同时对生物炭的环境意义进行了分析,探究生物炭与纳米生物炭促进植物增产与提高植物品质的潜力.

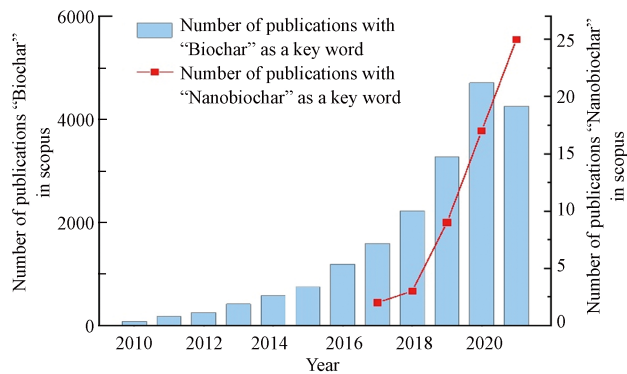


图1 Scopus 数据库中 2010—2021 年(截至 2021 年 5 月 31 日)生物炭和纳米生物炭的发表文献

Fig.1 Number of publications on biochar and nanobiochar in the Scopus database During 2010–2021 (May 31, 2021).

## 1 生物炭的特点 (Characteristics of biochar)

生物炭的制备方法包括热解、水热炭化和微波炭化等<sup>[29-31]</sup>,不同的原料和制备工艺会影响生物炭的理化性质,如产率、pH 值、灰分、含碳量、比表面积、孔结构、官能团类型和数量、阳离子交换容量等,进而影响其作为添加剂改善土壤质量的效果。

### 1.1 原料来源

生物质资源具有广泛的可利用性,大多数都含有丰富的有机碳和主要养分(氮和磷),是生物能源和肥料生产的优质资源<sup>[32]</sup>。据估计,全球废弃生物质资源可达 1400 亿 t,与此同时,我国也拥有巨大的废弃物生物质资源,据农业农村部统计 2016 年仅农作物秸秆产生总量高达  $9.84 \times 10^8$  t。大量的生物质资源如果不合理利用,将带来严重的环境问题,影响农业生态系统的稳定,各国对废弃物无害化处理的研究和产业化循环利用都十分重视。将来源广泛、类型众多的废弃生物质作为生物炭生产原料,通过热解的方式制备生物炭,不仅经济高效而且还绿色可持续。本文在 Scopus 检索系统中以“biochar”、“nanobiochar”、“soil”、“heavy metals”、“contamination”等相关检索词查询了 2014 年—2020 年的英文文献,筛选给出具体生物炭土壤环境污染修复应用(100 个)的文献并对数据进行整理及统计分析。根据生物质材料的来源,绘制出图 2,可将用于合成生物炭的废弃生物质主要分为三大类:植物源生物质,动物源生物质和城市源生物质。

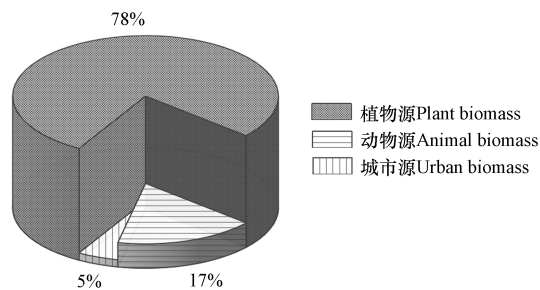


图2 生物炭来源

Fig.2 The source of biochar

植物源生物质是指来自植物的生物质,如园林树枝、甘蔗渣、竹子、稻壳、花生壳、豆秸、玉米秆、大麦草、椰壳、木材和锯末等;动物源生物质是指来指动物加工过程的剩余废弃物,如动物粪便、贝壳、皮毛、骨头等;城市源生物质是指城市生产过程的剩余废弃物,如城镇污泥、家庭厨余垃圾、餐厨垃圾等。图 2 表明植物源生物质制备的生物炭研究数量居多,因为从植物生物质中获得的木质纤维素物质是一种天然的丰富资源,从而其作为合成各种功能材料的原始碳材料具有很大的潜力<sup>[33-34]</sup>。然而,不同的生物质来源有不同含量的纤维素、半纤维素、木质素和矿物质,因此导致生物炭的碳含量、化学结构和灰分含量不同,生物炭的产量和质量也受影响<sup>[35-37]</sup>。

其中,植物源之一的木材所制备的生物炭通常有较高的纤维素、半纤维素和木质素含量,从而其具有高比表面积和低灰分含量<sup>[38]</sup>。但由不同木材种类生产的生物炭也可能会有很大差异,硬木来源的



生物炭与软木来源的生物炭相比,具有更高的碱度、芳香性、阳离子交换容量和微孔体积,这种差异可能归因于硬木的木质素含量高于软木<sup>[39-40]</sup>。同时原料中的纤维素、半纤维素和木质素等有机成分在热分解过程中很大程度上会以挥发物和气体的形式转化和释放,这些组分的热稳定性遵循半纤维素<纤维素<木质素的顺序,从而影响生物炭的形态,决定着生物炭的物理性质<sup>[41-42]</sup>。因此,拥有较高木质素含量的木材来源的生物炭与作物残渣或草来源的生物炭相比,生物炭的结构会更加有序,在实际应用中也具有更高的稳定性<sup>[43]</sup>。

而相较于植物源生物炭,动物粪肥和污泥来源的生物炭,一般都更富含矿物质且具有更低的表面积、碳含量、挥发性物质和较高的灰分含量。有研究报道,污泥来源的生物炭的灰分含量较高(>50%),而木材来源的生物炭的灰分含量最低(<20%),动物粪便来源的生物炭中的固定碳含量则在20%至35%的范围内<sup>[44]</sup>。生物炭中的灰分含量高度依赖于初始原料的化学组成,这是因为在热解过程中原料的无机矿物成分大部分被保留,并且生物炭灰分含量高低大多遵循污泥>动物废物>作物残渣>木材的顺序<sup>[45]</sup>。此外,已有研究证明生物炭的矿物质成分对有机和无机污染物表现出不同的亲和力,这进一步影响了生物炭在特定污染中的修复应用<sup>[46-48]</sup>。

除了吸附和保留环境污染物外,生物炭还可以作为土壤肥料,生物炭的营养物质含量体现着其原料中养分的含量,即原料来源决定生物炭的元素组成。动物源生物炭通常比植物源生物炭具有相对较高的营养物质含量<sup>[49-51]</sup>。城市源生物炭总氮含量比纯植物源的高很多;而且相对于其他形式的常用农业有机肥料,生物炭含有更高的钙、镁、钾和磷含量也广为报道,从而生物炭在土壤中的应用可作为矿物质营养的直接来源,为植物生长贡献必不可少的养分,促进了植物生长<sup>[52-54]</sup>。也有研究提出单子叶植物(如水稻、小麦、玉米、大麦和甘蔗)会以植硅体的形式在植物组织中积累硅,其作为原料制备的生物炭可以用作硅肥料,来提高作物产量以及缓解农田土壤严重脱硅等问题<sup>[55-58]</sup>。

总的来说,不同原料制备的生物炭呈现出较大的性质差异,热解温度、原料材料是影响生物炭性质与功能的主要因素,从而直接或间接影响了生物炭的应用。与传统生物炭一样,原料材料也直接影响了纳米生物炭的最终类型。

## 1.2 生物炭的性质

在广泛应用生物炭之前,如果要最大限度地发挥生物炭的效益,就必须了解生物炭的理化特性及其与土壤功能的关系,从而建立适当的工艺条件来生产具有所需特性的生物炭。

通过表面改性方法,可以进一步提高生物炭的吸附能力。生物炭的物理改性作为一种比化学活化更环保、更具成本效益的技术,最近受到了关注。通过将生物炭的尺寸从宏观尺度缩小到纳米尺度是一种物理改性,可以提前增强生物炭的表面积和性质<sup>[59]</sup>。纳米生物炭的物理化学和机械性能是决定其应用的关键指标。本文通过在 Scopus 检索系统中搜索“biochar”、“nanobiochar”、“physicochemical properties”、“particle size”等相关检索词,筛选给出具体的各尺寸生物炭各理化性质的文献 28 篇并对数据进行整理及统计分析。如图 3 所示,归纳了大颗粒级、微米级和纳米级尺寸下生物炭 pH、碳含量、灰分的范围分布。

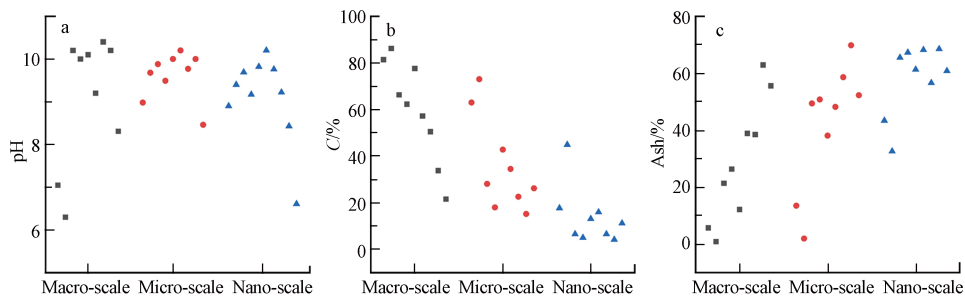


图 3 不同尺寸生物炭的 pH(a)、碳含量(b)、灰分(c)的分布

Fig.3 Distribution of pH(a), C content(b) and ash content (c) of biochar at different sizes

图 3 表明,在不同尺寸颗粒大小的比较下,各种类型的生物炭显示出了较大的结构和化学差异。通过比较从不同尺寸生物炭的化学性质发现,生物炭的元素组成,随着粒径的减小至纳米级,碳含量明显



降低,而灰分含量明显增加.这一趋势在木材、草本和农业废弃物等植物生物质来源产生的生物炭中更为明显,其中灰分含量随颗粒尺寸的减小而显著增加.灰分含量较高的生物炭一般有更多的矿物质含量<sup>[60-61]</sup>.矿物组成是不同原料来源的生物炭最显著的特征之一,并导致了不同的应用场景<sup>[37]</sup>.通过X-射线衍射分析(XRD)表征生物炭的矿物组成,一般植物源木材、草本植物和农用残留物生物炭以石英( $\text{SiO}_2$ )为主;而市政来源的粪便和污泥生物炭则富含  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$  和铝硅酸盐等多种矿物相.与大块生物炭相比,在微米级和纳米级生物炭中发现了一些新的尖峰且有着更强的峰值信号,这表明大部分矿物质集中在微米级和纳米级的生物炭中<sup>[62-63]</sup>.此外,生物炭的 H:C 比值表明其稳定性和芳香性;生物炭的极性通过其 O:C 比值来反映.纳米级生物炭,碳含量降低,表面官能团增加,芳香性降低,O:C 和 H:C 比率都较高.且不同尺寸下的生物炭一般都呈碱性,不仅对土壤修复还是农业应用都有积极作用.总的来说,从比较不同尺寸生物炭性质的研究结果表明,生物炭纳米粒的性质与其宏观尺度上的对应物的性质有所差异.在 pH, 阳离子交换容量,特定元素的含量以及芳香性/极性方面的差异不仅取决于生物炭的类型,还取决于其宏观和纳米形式之间差异的规律性.纳米生物炭比对应的传统大颗粒生物炭具有更大的表面积和较小的孔径,并且具有比大颗粒生物炭更高的负 zeta 电势和更大的结晶形式.

然而生物炭并不是完全惰性的,随着生物炭释放到自然环境中,就会发生物理、化学和生物转化,各种过程包括(光)化学(氧化还原)反应、生物相互作用以及与环境成分(如天然有机物、黏土矿物)的相互作用改变了生物炭的物理化学性质,从而改变了生物炭在自然环境中的聚集和迁移,同时也改变了生物炭与污染物的相互作用<sup>[64]</sup>.先前研究表明,生物炭一旦应用于土壤就会经历老化过程,其理化特性由于老化而发生变化,生物炭的年龄是影响其吸附-解吸动力学的另一个重要因素<sup>[65-69]</sup>.由于土壤中的生物炭以颗粒形式存在,尽管尺寸非常小,可能首先在颗粒表面开始氧化且随龄期发生显著变化.阳离子交换容量(CEC)不仅是衡量生物炭保持正电荷离子的能力,也是测量生物炭氧化的一种方法.一般老化的生物炭通常显示出更高的 CEC 值,这可归因于表面氧化.例如,在  $110\text{ }^\circ\text{C}$  下老化,生物炭的 pH 值提高了 3 个单位,阳离子交换能力提高了 50%<sup>[70]</sup>. Padhye 等<sup>[71]</sup> 系统研究了更多含氧官能团对生物炭表面的影响,并发现铵离子( $\text{NH}_4^+$ )和硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )的吸附受到含氧官能团(带负电荷的基团)的强烈影响;酚类、内酯、羧基等含氧官能团与 $\text{NH}_4^+$ 等带正电离子相互作用形成氢键,增加生物炭的阳离子交换能力;而表面的酸性官能团则吸引 $\text{NO}_3^-$ 等负电荷离子.因此,生物炭老化所发生的理化特性变化对其吸附能力的影响还需要使用来自不同原料和不同制造工艺的生物炭进行更多的测试以得出系统性的结论,从而有针对性地应用于不同温度生产的生物炭以及不同来源、不同特征的土壤.

## 2 不同尺寸生物炭在土壤修复的应用 (Application of different sizes of biochar in soil remediation)

随着工业的发展,人类活动导致大量的重金属、有机污染物进入土壤,由于这些污染物具有高毒性、不可生物降解性和累积特性,不仅会在植物中积累导致食品品质不断下降,还会通过植物进入食物链,最终对人类健康构成潜在威胁<sup>[72]</sup>.此外,每年都有新的化合物,如药物、个人护理产品、纳米颗粒、阻燃剂等被合成并引入环境中,因此,迫切需要寻求有效的方法来减少土壤中重金属和有机污染物的污染.由于生物炭具有许多优越的性能,它已广泛地用于修复被重金属,多环芳烃、农药和其他有机污染物污染的土壤<sup>[22-24]</sup>.

### 2.1 生物炭与污染物的相互作用

#### 2.1.1 生物炭的化学组成对污染物吸附的影响

用于制备生物炭的生物质,一般既含有有机组分,又含有无机组分.在生物炭中最常见的矿物质包括钾盐( $\text{KCl}$ )、石英( $\text{SiO}_2$ )、无定形二氧化硅、方解石( $\text{CaCO}_3$ )、羟基磷灰石( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ )和其他矿物相,例如磷酸钙、硬石膏、各种硝酸盐、Ca、Mg、Al、Ti、Mn、Zn、Fe 的氧化物和氢氧化物<sup>[73-75]</sup>.在生物炭的制备过程中,有机组分会逐渐被裂解为有机碳组分,而无机矿物组分则以灰分形式被保留下来.研究表明,生物炭中的有机碳组分和无机矿物组分对重金属离子、有机污染物的吸附起重要作用;如图 4 所示生物炭的化学组成往往与重金属发生沉淀或络合反应.而对于矿物含量较低的生物炭,包括一些作物残渣生物炭,重金属的吸附主要是通过重金属与生物炭上的有机含氧官能团(如 $-\text{COOH}$ 、

醇—OH 或酚—OH)之间形成表面络合物来实现<sup>[76]</sup>. 然而,对于富含矿物质的生物炭,如粪肥生物炭和污泥生物炭,重金属与矿物成分之间的相互作用可能是吸附的主导因素<sup>[29, 77-79]</sup>. 已有研究表明生物炭能去除金属 90% 可能是因矿物质所起到的作用<sup>[80-81]</sup>. 例如,  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  与朝鲜蓴叶来源的生物炭矿物质络合,即与生物炭表面的金属离子(如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Na}^+$ )交换生成沉淀<sup>[82]</sup>.

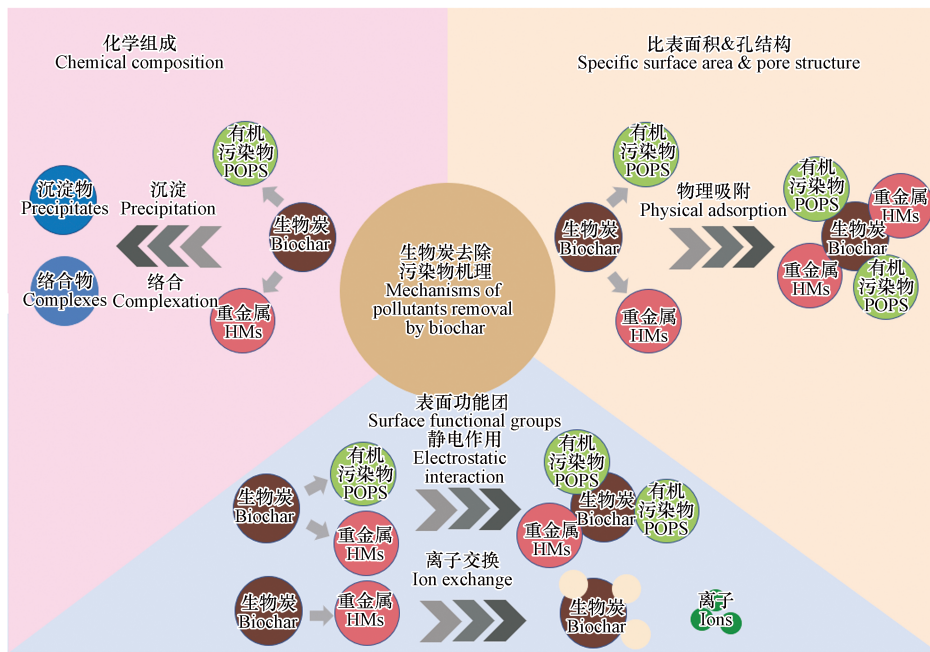


图 4 生物炭去除污染物机理

Fig.4 Mechanisms of pollutants removal by biochar

此外,一般认为生物炭的有机碳含量决定了生物炭对有机污染物的吸附能力. 研究表明,在相同碳化温度下,含碳量高的松针生物炭对硝基苯的吸附作用大于含碳量相对较低的水稻秸秆生物炭<sup>[83]</sup>. 尽管生物炭中矿物相与有机相的比例相对较小,但有研究采用氢氟酸脱矿质处理 300 °C 和 500 °C 温度下制备的生物炭中去除无机矿物质,结果显示生物炭矿物质有助于双酚 A 的吸附但抑制磺胺甲恶唑的吸附<sup>[84]</sup>. 这表明生物炭的无机矿物组分在吸附污染物时也起着一定的作用,从而在处理特定污染物时除了分析有机组分在吸附污染物中的贡献,同时还要考虑无机矿物组分在吸附污染物中的贡献.

#### 2.1.2 生物炭的比表面积和孔结构对污染物吸附的影响

从生物炭的表面多孔结构考虑,生物炭为高度稳定的炭质有机物,表面具有大量微小孔隙,同时带有大量的表面电荷以及高的电荷密度,因而对水、土壤或沉积物中的极性或非极性有机污染物以及重金属都有较好的吸附固定作用,且能为微生物提供住所. 因而,生物炭通常作为一种表面吸附剂,在控制环境污染方面起着重要作用. Sun 等<sup>[85]</sup> 研究发现,氟草敏的最大有机碳吸附量与生物炭比表面呈显著相关性,表明吸附主要受比表面积影响. Kasozi 等<sup>[86]</sup> 研究生物炭对邻苯二酚的吸附,发现 Freundlich 吸附亲和系数  $K_f$  和固水分配系数  $K_d$  与比表面积呈正相关性,表明生物炭的表面积特别是微孔结构对邻苯二酚的吸附起主要作用. 众所周知,比表面积和孔结构是影响重金属和有机污染物吸附的重要因素,因此有研究通过掺入纳米颗粒或者是通过机械研磨进一步制备微纳米级尺寸的生物炭,来增加生物炭表面积达到增强其对金属的吸附能力的目的. 例如, Yan 等<sup>[87]</sup> 通过在磁性生物炭上沉积 ZnS 纳米晶体,合成了磁性生物炭/ZnS 复合材料;该生物炭对铅的最大吸附能力达到  $368 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,是对照生物炭的 10 倍. 同样, Gan 等<sup>[88]</sup> 从甘蔗渣中制备了 Zn—生物炭纳米复合材料,显示出比原始生物炭增加了 1.2—2.0 倍的  $\text{Cr}^{6+}$  去除效率. Lyu 等<sup>[89]</sup> 发现,球磨增加了生物炭内、外比表面积,进而提高了球磨改性的微纳米级尺寸的生物炭的吸附能力,结果表明,球磨改性的微纳米级尺寸的生物炭对  $\text{Ni}^{2+}$  的去除效果较原始未改性大颗粒尺寸的生物炭优异. Naghdi 等<sup>[90]</sup> 研究发现,球磨后松木生物炭的平均粒径为 60 nm,其微孔比表面积发达,提高了其对有机材料的吸附亲和,认为其对各种有机污染物(如酚类化合



物、多芳香烃农药和除草剂)具有较好的吸附能力。

### 2.1.3 生物炭的表面官能团对污染物吸附的影响

在生物炭的制备过程中,特殊的条件导致其含有了大量的功能性表面基团,例如羧基、酚类、羧基、羰基和醌<sup>[91]</sup>。Qian 等<sup>[92]</sup>研究了牛粪生物炭对小麦的铝植物毒性,认为生物炭对铝的吸附主要是通过羧基与  $[Al(OH)]^{2+}$  及其单体表面的络合,从而缓解铝植物毒性。Samsuri 等<sup>[93]</sup>研究生物炭对砷(As)的吸附机制,通过生物炭吸附 As 前后的 FTIR 光谱比较表明吸附 As 后与羟基( $3386\text{ cm}^{-1}$ )、C—H 基团( $2925\text{ cm}^{-1}$ )、COO—基团( $1576\text{ cm}^{-1}$ )、CH<sub>2</sub>—基团( $1369\text{ cm}^{-1}$ )以及醇的 C—O 酯、羧酸基团和羧酸( $1020\text{—}1300\text{ cm}^{-1}$ )相应的吸收带发生了变化,同时出现了新的峰;这强有力的证据表明与含氧官能团络合是生物炭吸附 As 的重要机制。除静电作用,生物炭表面酸性含氧官能团通过电离 H<sup>+</sup>或表面碱离子与重金属离子或阳离子有机污染物进行交换。此外,生物炭表面官能团可以与有机分子本身的官能团通过共价键、氢键、电子受体供体等特殊作用力结合。Uchimiya 等<sup>[94]</sup>研究生物炭对有机磷农药的吸附发现,马拉硫磷亲核的硫基团与生物炭表面的羰基形成共价键;脱异丙基莠去津质子化后,通过阳离子交换被吸附,二嗪农的叔胺基与生物炭表面的金属阳离子形成六元环。

### 2.2 生物炭修复土壤重金属的应用

土壤一旦受重金属污染后,很难彻底去除,目前很多学者已经对去除重金属的各种物理、化学或生物方法做了大量的研究与治理工作;虽然在受污染的土壤中添加生物炭是固定重金属和降低生物利用度的有效方法,但重金属污染的防治及其污染土壤的修复仍是土壤及环境领域面临的热点和难点问题。并且环境是一个复杂的体系,多种污染物往往共同存在。Zhou 等<sup>[95]</sup>研究了城市污泥生物炭对 Cr、Mn、Cu 和 Zn 的吸附和迁移的影响,在单一金属吸附试验中,污泥生物炭对 Zn 的吸附能力最大,而在多金属吸附试验中,Mn、Cu 和 Zn 的吸附能力下降,但 Cr 的吸附能力上升。Cui 等<sup>[96]</sup>在田间实验中以  $10\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 、 $20\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$ 、 $40\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$  施加生物炭,使可氯化钙浸提的  $\text{Cd}^{2+}$  和 DTPA 浸提的  $\text{Cd}^{2+}$  最高降低 50%。

此外,土壤中重金属的总量无法反映它们的植物毒性和对植物的可利用性。植物利用度是指容易被植物吸收的重金属形式。因此,降低重金属对受污染土壤中植物的可利用性非常重要。添加生物炭可以改变土壤的化学性质,为重金属的固定化提供合适的条件,从而减少植物对重金属的吸收<sup>[97]</sup>。例如,Wabel 等<sup>[98]</sup>研究发现,木材生物炭显著降低了玉米植株的枝条重金属浓度,减少了玉米植物对重金属的可用性和吸收。进一步的研究发现,生物炭的加入可以改变土壤微生物群落、根系分泌物、土壤酶活性等方面,进而影响着重金属的迁移转化<sup>[99-102]</sup>。Qiu 等<sup>[103]</sup>研究表明,施加生物炭能大量吸附镉,减缓了镉对土壤酶活性的抑制,土壤酶所分解的有机物有利于土壤微生物和植物的吸收利用,降低了镉对土壤微生物的毒性,一方面也促进了镉胁迫下的植物生长。

而近年来,通过改性生物炭(例如负载金属、改变尺寸大小等),使其表面吸附位点增加以提高其吸附性能用来满足完全去除重金属离子的需要的研究成为了热点<sup>[104-107]</sup>。例如,有研究制备了的生物炭负载的羧甲基纤维素(CMC)-稳定的纳米级硫化铁(FeS)复合材料(CMC—FeS@biochar),与普通生物炭和单独 FeS 颗粒相比该复合材料有更大的比表面积,从而有更多的吸附位点,使 TCLP 可浸出的  $\text{Cr}^{6+}$  减少了 94.7%,远高于相同浓度生物炭和 FeS(分别减少 47.1% 和减少 75.5%),不仅具有更高的去除  $\text{Cr}^{6+}$  的能力,而且大大降低了  $\text{Cr}^{6+}$  对小麦和蚯蚓的生物利用度<sup>[105]</sup>。Yue 等<sup>[108]</sup>研究了平均粒径 59 nm 的稻壳纳米生物炭对水稻植株生长和  $\text{Cd}^{2+}$  吸收的影响,与低温( $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ )纳米生物炭和大型生物炭相比,高热解温度纳米生物炭( $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ )显著降低了  $\text{Cd}^{2+}$  的吸收和植物毒性。相同地,Liu 等<sup>[109]</sup>研究表明,纳米生物炭不仅降低了土壤中有效镉的含量,还减少了植物对镉的吸收,尤其是在 1% 小麦秸秆纳米生物炭处理的大白菜根部和地上部分的 Cd 含量分别显著降低了 95.1% 和 86.5%,显著降低了镉的植物毒性,改善了植物的生长;该研究还发现纳米生物炭的加入显著提高了微生物生物量、微生物丰度和放线菌和类杆菌的多样性,这对污染土壤的修复是有利的。近期,以动物骨为原料制备的生物炭的相关研究报道较多,例如, Park 等<sup>[110]</sup>研究发现,鸡骨生物炭吸附的最大  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  含量分别为 130、109、93  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 优于大多数传统生物炭,例如以山核桃木、竹原料和芝麻秸秆为原料制备的生物炭。Xiao 等<sup>[111]</sup>发现以牛骨为原料制备的球磨改性至微纳米尺寸的生物炭的去除性能远优于植物物质生物炭,认为动物骨微纳米尺寸的生物炭在重金属去除方面更具竞争力。现有微纳米级



尺寸的生物炭对重金属污染的去除研究主要聚焦于水体,对土壤环境重金属的去除还有待进一步研究。

生物炭对土壤重金属污染的修复属于原位钝化修复技术,此技术弊端是没有将重金属从土壤中分离开来,长时间可能会有重金属重新释放的危险。因此,关于磁化改性纳米生物炭已经展开了应用研究,从而我们可以将磁性生物炭用于土壤重金属污染的修复治理工作中,当修复完成之后利用磁铁将吸附了重金属的生物炭从土壤中剥离出来。而目前,相比较于传统生物炭的纳米级生物炭已被用作一种材料,更好地吸附土壤中的污染物,改善土壤环境,并且减缓植物胁迫,提高植物生产力;但应用纳米生物炭的潜在风险还需进一步研究。

### 2.3 生物炭对土壤中有有机污染物的影响

一般来说,生物炭可以增强土壤对有机污染物的吸附能力,降低其在土壤中的解吸和流动活性,降低其在土壤孔隙水中的生物有效性,并为提高土壤微生物活性提供必要的营养物质加强微生物降解,改善土壤理化性质等。

Wu 等<sup>[112]</sup>研究了在 0—6 个月内经不同剂量的稻壳生物炭(BCR)处理后,土壤的根和芽对乙氧氟草醚(除草剂)的吸收情况;结果显示在 BCR 处理的土壤中,乙氧氟草醚的降解速度比未处理的土壤快;且生物炭使大豆植物对乙氧氟草醚的吸附能力也有所下降,对乙氧氟草醚的吸收量减少了 18%—63%。Chen 等<sup>[61]</sup>研究表明生物炭的应用减少了植物对共同污染土壤中镉和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)的吸收,尤其在 2% 的猪生物炭处理过的低有机碳含量土壤中观察到植物对 DEHP 的吸收最大减少了 52.0%。Zhang 等<sup>[113]</sup>将玉米秸秆和猪粪制成的生物炭施用于含有噻虫啉的黑土,并探讨了噻虫啉的吸附和降解过程;结果表明,生物炭通过改变土壤的理化性质改变了土壤中的微生物群落,从而促进了噻虫啉的生物降解。

同样地,纳米生物炭在土壤去除有机污染物的应用研究也比较少,大部分都是在水体中研究去除有机污染物的应用。Naghdi 等<sup>[90]</sup>使用松木来源的纳米生物炭从水中吸附卡马西平(CBZ);结果表明平均粒径为 60 纳米的纳米生物炭在 3 小时的接触时间后,可以去除高达 95% 的 CBZ,而原始未改性的大颗粒尺寸生物炭去除率 $\leq 14\%$ 。Mahmoud 等<sup>[114]</sup>通过使用由朝鲜蓟叶制备的生物炭(Artich-Bch)并额外修饰以在表面加载氢氧化钠生产改性形式的 Artich-Bch-NaOH 来探究其从水溶液中去除盐酸二甲双胍抗糖尿病药物(MFH)的性能;结果显示 Artich-Bch-NaOH 对自来水、废水和海水中的 MFH 抗糖尿病药物( $10 \text{ mg L}^{-1}$ )的去除率分别为 87.0%、97.0% 和 92.0%,其作为一种高效的生物炭吸附剂得到了肯定。Ramanayaka 等<sup>[115]</sup>使用 3 种不同尺寸的生物炭(其一,粒径 $< 4 \text{ mm}$ 为大颗粒生物炭;其二,粒径为  $100 \text{ nm}—1 \text{ }\mu\text{m}$  胶体生物炭;其三,粒径 $< 100 \text{ nm}$ 为纳米生物炭)评估从人尿中去除土霉素(OTC)的吸附能力;结果表明胶体生物炭对 OTC 的吸附容量最高达  $136.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,在 3 种不同尺寸生物炭中的微纳米级生物炭在吸附去除人尿中 OTC 表现出最佳性能及对废水处理的能力。

综上,在水体当中得到的结论能够为纳米级生物炭在土壤中的应用提供一定研究基础,然而纳米级生物炭对土壤中有有机污染物生物有效性的影响仍需更加深入的机制研究。

## 3 生物炭和纳米生物炭的环境意义 (Environmental significance of biochar and nano biochar)

众所周知,生物质作为可再生资源具有环境友好性<sup>[116]</sup>。尤其是以动植物废弃物为主要原料,加以绿色合成技术,不仅原料纯天然、无毒、成本低,合成技术还具有能耗低、合成过程危险小、合成材料稳定性强等优势,将其应用到土壤中对环境保护和可持续发展具有重要积极作用。Xiao 等<sup>[111]</sup>报道,以牛骨为原料制备的球磨改性至微纳米尺寸的生物炭,其比表面积和微孔面积均显著提高,吸附重金属能力增强,对  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  吸附量分别为 165.77、287.58、558.88  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,比原始未改性的大颗粒尺寸生物炭吸附量分别提高 93.91%、75.56% 和 64.61%。Huang 等<sup>[117]</sup>发现球磨改性生物炭对磺胺甲噁唑的去除率为 83.3%,对磺胺吡啶的去除率为 89.6%,而原始未改性大颗粒尺寸的生物炭对磺胺类抗生素几乎没有去除作用。基于各尺寸的生物炭在从水溶液中去除重金属和有机污染物方面显示出的潜力,相信在土壤环境下也会产生更大规模的应用潜力。此外,生物炭通过诱导植物增强系统抗性,提供营养物质,改良土壤理化特性,改变土壤微生物群落结构,增加土壤有益微生物类群的丰度和活性,吸附病原菌及其产生的有毒物质等来降低病原菌对寄主植物的侵害作用,从而促进植物生长和增强植株抗病

性<sup>[118-120]</sup>。生物炭对病害的抗病效果与生物炭的原料类型、用量、土壤及病害类型等有关。

提高植物抗逆性对农业生产和环境的可持续性也至关重要,但低抗逆作物需要消耗更多的水和肥料,这样会极大地增加环境负担。从而使用创新的纳米技术开发和应用新型肥料是显著提高全球农业产量以满足日益增长的人口数量所需的潜在有效选择之一。纳米肥料的出现和使用,可减少肥料的施用量,降低肥料中养分流失的速率。无论是传统肥料还是纳米肥料,植物都是无差别地吸收可溶性营养离子。但是,由于纳米肥料的粒径小得多,而且比表面积也较大,因此它们在水或土壤溶液中的溶解速率和程度应高于相对的传统大颗粒肥料。已有研究,对用生物炭改良的土壤进行的 371 项植物生产力研究的 Meta 分析表明,生物炭能够显著提高地上生产力和作物产量(生产力和产量的  $P < 0.01$ , 分别平均增加 30% 和 19%),而且相比之下,生物炭改良剂在增加植物磷和钾组织浓度方面优于肥料<sup>[19]</sup>。最近的报告显示,包裹在纳米材料组合中的控释肥料产品和营养物质,特别是锌、铁、锰和铜氧化物的纳米颗粒,有可能通过土壤或叶片输送植物营养物质,以提高作物产量和微量营养素的使用效率。而以动物骨头来源制备的生物炭含有大量的磷、钙及少量锌等微量元素,不仅能作为肥料还是土壤修复良好的钝化剂<sup>[121]</sup>。

总而言之,生物炭所具备的独特性能不仅在土壤污染修复上,降低土壤污染物的有效性,增加土壤污染物的去除率;在农业生产应用中,生物炭能够缓解对作物受到的生物或非生物胁迫,并减少农用化学品的使用,达到提高作物品质,减少环境污染的双重目的。值得指出,微纳米尺寸生物炭能够进一步增强传统生物炭的上述优点,进一步提高对土壤污染物的修复效率,改善土壤环境质量及作物生长水平。然而,微纳米尺寸生物炭的潜在生态环境风险尚未明晰。郭赛赛等<sup>[122]</sup>发现,以小麦秸秆为原料制备的球磨改性微纳米尺寸生物炭对微生物毒性明显高于原始未改性的大颗粒尺寸生物炭,认为其对生态系统有一定毒性效应。因此,关于改性的微纳米尺寸的生物炭潜在毒性影响研究仍然有限。

#### 4 结论与展望(Conclusion and perspective)

本文对生物炭的原料来源和性质进行了介绍,并综述了生物炭作为吸附材料对土壤中重金属和有机物的去除作用及其主要机理,对比分析了传统大颗粒生物炭与纳米级生物炭在土壤修复中的应用现状,列举了近几年来生物炭去除重金属和有机污染物的部分研究成果。最后,提出了生物炭的环境意义,土壤环境下应用生物炭,不仅可以清除土壤中的污染物,改良土壤,而且可以保护和抵抗植物病害,提高植物抗逆性。此外,生物炭在改善土壤环境、提高作物产量与品质,提升农业生产方面具有优势,因此研究生物炭的应用对可持续发展具有重要意义。

目前,在生物炭的应用中还存在以下问题:

纳米技术及其应用已成为改造传统粮食和农业产业最有前途的技术之一,其目的是可持续农业,提高食品的质量和安全性,但是由于纳米生物炭的超小粒径可能会对植物、动物和人类直接引起毒性作用,从而在各种应用中大规模地使用纳米生物炭之前,需要进行生态毒性评估。植物对生物炭材料的反应不同,具体取决于特定的纳米材料、研究基质(环境类型是土培或水培)、暴露剂量和时间以及目标植物。此外,施用生物炭后土壤微生物群落组成的变化研究也非常有限,不同植物的响应差异表明其与生物体相互作用的机制还需深入探究,亦是生物炭在环境中广泛应用的基础和前提。

尽管与生物炭相关的研究数量正在呈现快速的上升趋势,但与短期修复性能等其他研究领域相比,对生物炭的长期环境行为的探索要少得多。基于各种老化机制,生物炭特性的变化可以增强或抑制生物炭在土壤改良、环境修复和减缓气候变化方面的性能,可考虑将人工老化的生物炭应用于农业。

此外,虽已有大量将改性生物炭应用于污染水土修复的深入研究,然而无论采用哪种改性或设计方法,与未改性的生物炭材料相比,都应注意生物炭材料所改变的特性以及其稳定性,例如其去除污染物的能力和生产成本,并要减少或避免生物炭物理或化学改性引起的二次污染,还要确保使用合适的试剂进行洗脱以实现有效的生物质回收。

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] CASSIDY E S, WEST P C, GERBER J S, et al. Redefining agricultural yields: From tonnes to people nourished per hectare [J].

- [Environmental Research Letters](#), 2013, 8(3): 034015.
- [ 2 ] JANSSON J K, HOFMOCKEL K S. Soil microbiomes and climate change [J]. [Nature Reviews Microbiology](#), 2020, 18(1): 35-46.
- [ 3 ] CACHADA A, ROCHA-SANTOS T, DUARTE A C. An Introduction to the Main Issues [M]//Cachada A, Rocha-Santos T, Duarte AC. *Soil Pollution: From Monitoring to Remediation*. New York: Academic Press, 2018: 1-28.
- [ 4 ] SUN J T, PAN L L, TSANG D C W, et al. Organic contamination and remediation in the agricultural soils of China: A critical review [J]. [Science of the Total Environment](#), 2018, 615: 724-740.
- [ 5 ] CARRÉ F, CAUDEVILLE J, BONNARD R, et al. Soil contamination and human health: A major challenge for global soil security [M]//Field DJ, Morgan CLS, McBratney AB. *Global Soil Security*. Cham: Springer, 2017: 275-295.
- [ 6 ] ZENG S Y, MA J, YANG Y J, et al. Spatial assessment of farmland soil pollution and its potential human health risks in China [J]. [Science of the Total Environment](#), 2019, 687: 642-653.
- [ 7 ] RODRÍGUEZ N, PÉREZ A P. Status of local soil contamination in Europe European Commission [R]. 2018. .
- [ 8 ] ZHAO F J, MA Y B, ZHU Y G, et al. Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies [J]. [Environmental Science & Technology](#), 2015, 49(2): 750-759.
- [ 9 ] 中国环境保护部, 中国国土资源部. 2014年全国土壤污染状况调查公报 [R]. 2014  
Ministry of Environmental Protection of China, Ministry of Land and Resources of China. 2014 National Soil Pollution Survey Bulletin [R]. 2014 (in Chinese).
- [ 10 ] HU B F, JIA X L, HU J, et al. Assessment of heavy metal pollution and health risks in the soil-plant-human system in the Yangtze River Delta, China [J]. [International Journal of Environmental Research and Public Health](#), 2017, 14(9): 1042.
- [ 11 ] LIANG Z B, GAO L, ZHAO X F, et al. Assessment of metal pollution, its potential health risks, and origin in different land use types in Zhuhai city, China [J]. [Archives of Environmental Contamination and Toxicology](#), 2019, 76(2): 295-307.
- [ 12 ] WU Y Y, XI X C, TANG X, et al. Policy distortions, farm size, and the overuse of agricultural chemicals in China [J]. [Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America](#), 2018, 115(27): 7010-7015.
- [ 13 ] TILMAN D, BALZER C, HILL J, et al. Global food demand and the sustainable intensification of agriculture [J]. [Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America](#), 2011, 108(50): 20260-20264.
- [ 14 ] KING A. Technology: The future of agriculture [J]. [Nature](#), 2017, 544(7651): S21-S23.
- [ 15 ] FAO. The State of Food and Agriculture 2017. Food and Agriculture Organization [R]. 2017.
- [ 16 ] GLASER B, LEHMANN J, ZECH W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal—a review [J]. [Biology and Fertility of Soils](#), 2002, 35(4): 219-230.
- [ 17 ] O'LAUGHLIN J, MCELLIGOTT K. Biochar for environmental management: Science and technology [M]. Place published: Earthscan, 2009: 535.
- [ 18 ] EL-NAGGAR A, LEE S S, RINKLEBE J, et al. Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects [J]. [Geoderma](#), 2019, 337: 536-554.
- [ 19 ] BIEDERMAN L A, HARPOLE W S. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: A meta-analysis [J]. [GCB Bioenergy](#), 2013, 5(2): 202-214.
- [ 20 ] 刘强, 袁延飞, 刘一帆, 等. 生物炭对盐渍化土壤改良的研究进展 [J]. [地球科学进展](#), 2022, 37(10): 1005-1024.  
LIU Q, YUAN Y F, LIU Y F, et al. Research progress: The application of biochar in the remediation of salt-affected soils [J]. [Advances in Earth Science](#), 2022, 37(10): 1005-1024 (in Chinese).
- [ 21 ] 王秀梅, 安毅, 秦莉, 等. 对比施用生物炭和肥料对土壤有效镉及酶活性的影响 [J]. [环境化学](#), 2018, 37(1): 67-74.  
WANG X M, AN Y, QIN L, et al. Effects of different fertilizers on Cd bioavailability and enzyme activity in soil [J]. [Environmental Chemistry](#), 2018, 37(1): 67-74 (in Chinese).
- [ 22 ] RIZWAN M, ALI S, QAYYUM M F, et al. Mechanisms of biochar-mediated alleviation of toxicity of trace elements in plants: A critical review [J]. [Environmental Science and Pollution Research](#), 2016, 23(3): 2230-2248.
- [ 23 ] IPPOLITO J A, BERRY C M, STRAWN D G, et al. Biochars reduce mine land soil bioavailable metals [J]. [Journal of Environmental Quality](#), 2017, 46(2): 411-419.
- [ 24 ] KOLTOWSKI M, HILBER I, BUCHELI T D, et al. Effect of steam activated biochar application to industrially contaminated soils on bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and ecotoxicity of soils [J]. [Science of the Total Environment](#), 2016, 566/567: 1023-1031.
- [ 25 ] ZHOU B B, FENG Y F, WANG Y M, et al. Impact of hydrochar on rice paddy CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O emissions: A comparative study with pyrochar [J]. [Chemosphere](#), 2018, 204: 474-482.
- [ 26 ] FENG Y F, LI D T, SUN H J, et al. Wood vinegar and biochar co-application mitigates nitrous oxide and methane emissions from rice paddy soil: A two-year experiment [J]. [Environmental Pollution](#), 2020, 267: 115403.
- [ 27 ] COZZENS S, CORTES R, SOUMONNI O, et al. Nanotechnology and the millennium development goals: Water, energy, and agri-food [J]. [Journal of Nanoparticle Research](#), 2013, 15(11): 2001.



- [ 28 ] RAMANAYAKA S, VITHANAGE M, ALESSI D S, et al. Nanobiochar: Production, properties, and multifunctional applications [J]. *Environmental Science:Nano*, 2020, 7(11): 3279-3302.
- [ 29 ] van ZWIETEN 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): 235-246.
- [ 30 ] LIU Z G, QUEK A, KENT HOEKMAN S, et al. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization [J]. *Fuel*, 2013, 103: 943-949.
- [ 31 ] YU F, DENG S B, CHEN P, et al. Physical and chemical properties of bio-oils from microwave pyrolysis of corn stover [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2007, 137(1): 957-970.
- [ 32 ] LIU B, RAJAGOPAL D. Life-cycle energy and climate benefits of energy recovery from wastes and biomass residues in the United States [J]. *Nature Energy*, 2019, 4(8): 700-708.
- [ 33 ] HUBER G W, IBORRA S, CORMA A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering[J]. *ChemInform*, 2006, 37(52): no.
- [ 34 ] HU B, WANG K, WU L H, et al. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(7): 813-828.
- [ 35 ] BASTA A H, FIERRO V, SAIED H, et al. Effect of deashing rice straws on their derived activated carbons produced by phosphoric acid activation [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(5): 1954-1959.
- [ 36 ] BASTA A H, FIERRO V, EL-SAIED H, et al. 2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high-performance activated carbons [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(17): 3941-3947.
- [ 37 ] ZHAO L, CAO X D, MAŠEK O, et al. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 256/257: 1-9.
- [ 38 ] SHAHEEN S M, NIAZI N K, HASSAN N E, et al. Wood-based biochar for the removal of potentially toxic elements in water and wastewater: A critical review [J]. *International Materials Reviews*, 2019, 64(4): 216-247.
- [ 39 ] JIANG S S, NGUYEN T A H, RUDOLPH V, et al. Characterization of hard- and softwood biochars pyrolyzed at high temperature [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, 39(2): 403-415.
- [ 40 ] YARGICOGLU E N, SADASIVAM B Y, REDDY K R, et al. Physical and chemical characterization of waste wood derived biochars [J]. *Waste Management*, 2015, 36: 256-268.
- [ 41 ] JAHIRUL M I, RASUL M, CHOWDHURY A, et al. Biofuels production through biomass pyrolysis—a technological review [J]. *Energies*, 2012, 5(12): 4952-5001.
- [ 42 ] ZHANG J S, WANG Q Q. Sustainable mechanisms of biochar derived from brewers' spent grain and sewage sludge for ammonia–nitrogen capture [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 3927-3934.
- [ 43 ] LENG L J, HUANG H J. An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 270: 627-642.
- [ 44 ] WANG L W, OK Y S, TSANG D C W, et al. New trends in biochar pyrolysis and modification strategies: Feedstock, pyrolysis conditions, sustainability concerns and implications for soil amendment [J]. *Soil Use and Management*, 2020, 36(3): 358-386.
- [ 45 ] SINGH B, SINGH B P, COWIE A L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment [J]. *Soil Research*, 2010, 48(7): 516-525.
- [ 46 ] QIAN L B, CHEN B L. Dual role of biochars as adsorbents for aluminum: The effects of oxygen-containing organic components and the scattering of silicate particles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15): 8759-8768.
- [ 47 ] QIAN L B, ZHANG W Y, YAN J C, et al. Effective removal of heavy metal by biochar colloids under different pyrolysis temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 206: 217-224.
- [ 48 ] SUN K, KANG M J, ZHANG Z Y, et al. Impact of deashing treatment on biochar structural properties and potential sorption mechanisms of phenanthrene [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(20): 11473-11481.
- [ 49 ] GASKIN J W, STEINER C, HARRIS K, et al. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use [J]. *Transactions of the ASABE*, 2008, 51(6): 2061-2069.
- [ 50 ] MULLEN C A, BOATENG A A, GOLDBERG N M, et al. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2010, 34(1): 67-74.
- [ 51 ] UZOMA K C, INOUE M, ANDRY H, et al. Effect of cow manure biochar on maize productivity under sandy soil condition [J]. *Soil Use and Management*, 2011, 27(2): 205-212.
- [ 52 ] XU X Y, ZHAO Y H, SIMA J K, et al. Indispensable role of biochar-inherent mineral constituents in its environmental applications: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 887-899.
- [ 53 ] AMINI S, GHADIRI H, CHEN C R, et al. Salt-affected soils, reclamation, carbon dynamics, and biochar: A review [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(3): 939-953.
- [ 54 ] GUNES A, INAL A, SAHIN O, et al. Variations in mineral element concentrations of poultry manure biochar obtained at different

- pyrolysis temperatures, and their effects on crop growth and mineral nutrition [J]. *Soil Use and Management*, 2015, 31(4): 429-437.
- [ 55 ] PIPERNO D R, RANERE A J, HOLST I, et al. Starch grain and phytolith evidence for early ninth millennium B. P. maize from the Central Balsas River Valley, Mexico [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(13): 5019-5024.
- [ 56 ] LI Z M, DELVAUX B. Phytolith-rich biochar: A potential Si fertilizer in desilicated soils [J]. *GCB Bioenergy*, 2019, 11(11): 1264-1282.
- [ 57 ] COOKE J, LEISHMAN M R. Consistent alleviation of abiotic stress with silicon addition: A meta-analysis [J]. *Functional Ecology*, 2016, 30(8): 1340-1357.
- [ 58 ] SONG Z L, WANG H L, STRONG P J, et al. Increase of available soil silicon by Si-rich manure for sustainable rice production [J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2014, 34(4): 813-819.
- [ 59 ] RAMANAYAKA S, TSANG D C W, HOU D Y, et al. Green synthesis of graphitic nanobiochar for the removal of emerging contaminants in aqueous media [J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 706: 135725.
- [ 60 ] YANG X, LIU J J, MCGROUTHER K, et al. Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(2): 974-984.
- [ 61 ] CHEN H B, YANG X, GIELEN G, et al. Effect of biochars on the bioavailability of cadmium and di-(2-ethylhexyl) phthalate to *Brassica chinensis* L. in contaminated soils [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 678: 43-52.
- [ 62 ] QU X L, FU H Y, MAO J D, et al. Chemical and structural properties of dissolved black carbon released from biochars [J]. *Carbon*, 2016, 96: 759-767.
- [ 63 ] SONG B Q, CHEN M, ZHAO L, et al. Physicochemical property and colloidal stability of micron- and nano-particle biochar derived from a variety of feedstock sources [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 661: 685-695.
- [ 64 ] LIAN F, XING B S. Black carbon (biochar) in water/soil environments: Molecular structure, sorption, stability, and potential risk [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(23): 13517-13532.
- [ 65 ] MENG Z W, HUANG S, XU T, et al. Transport and transformation of Cd between biochar and soil under combined dry-wet and freeze-thaw aging [J]. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 2020, 263(Pt B): 114449.
- [ 66 ] QUAN G X, FAN Q Y, CUI L Q, et al. Simulated photocatalytic aging of biochar in soil ecosystem: Insight into organic carbon release, surface physicochemical properties and cadmium sorption [J]. *Environmental Research*, 2020, 183: 109241.
- [ 67 ] 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]. *The Science of the Total Environment*, 2017, 607/608: 1428-1436.
- [ 68 ] HUA Y, ZHENG X B, XUE L H, et al. Microbial aging of hydrochar as a way to increase cadmium ion adsorption capacity: Process and mechanism [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 300: 122708.
- [ 69 ] 林庆毅, 姜存仓, 张梦阳. 生物炭老化后理化性质及微观结构的表征 [J]. *环境化学*, 2017, 36(10): 2107-2114.  
LIN Q Y, JIANG C C, ZHANG M Y. Characterization of the physical and chemical structures of biochar under simulated aging condition [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(10): 2107-2114 (in Chinese).
- [ 70 ] 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 & Technology*, 2011, 45(24): 10445-10453.
- [ 71 ] PADHYE L P. Influence of surface chemistry of carbon materials on their interactions with inorganic nitrogen contaminants in soil and water [J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 532-547.
- [ 72 ] RODRÍGUEZ N, MCLAUGHLIN M, PENNOCK D. Soil pollution: A hidden reality [M]. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2018.
- [ 73 ] NOVAK J, BUSSCHER W, LAIRD D, et al. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil [J]. *Soil Science*, 2009, 174: 105-112.
- [ 74 ] 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*, 2011, 102(3): 3488-3497.
- [ 75 ] LEHMANN J, JOSEPH S. Biochar for environmental management: science, technology and implementation [M]. Second Edition.
- [ 76 ] TONG X J, LI J Y, YUAN J H, et al. Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172(2/3): 828-834.
- [ 77 ] HASS A, GONZALEZ J M, LIMA I M, et al. Chicken manure biochar as Liming and nutrient source for acid Appalachian soil [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(4): 1096-1106.
- [ 78 ] ZHANG W H, MAO S Y, CHEN H, et al. Pb(II) and Cr(VI) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 147: 545-552.
- [ 79 ] CAO X D, MA L N, GAO B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3285-3291.

- [ 80 ] WANG Z Y, LIU G C, ZHENG H, et al. Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 177: 308-317.
- [ 81 ] 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 Advances*, 2014, 4(85): 44930-44937.
- [ 82 ] MAHMOUD M E, ABOU-ALI S A A, ELWESHAHY S M T. Efficient and ultrafast removal of Cd(II) and Sm(III) from water by leaves of *Cynara scolymus* derived biochar [J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 141: 111334.
- [ 83 ] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能 [J]. *环境科学学报*, 2013, 33(1): 9-19.  
CHEN Z M, CHEN B L, ZHOU D D. Composition and sorption properties of rice-straw derived biochars [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(1): 9-19(in Chinese).
- [ 84 ] ZHAO J, ZHOU D D, ZHANG J, et al. The contrasting role of minerals in biochars in bisphenol A and sulfamethoxazole sorption [J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128490.
- [ 85 ] SUN K, KEILUWEIT M, KLEBER M, et al. Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(21): 9897-9903.
- [ 86 ] KASOZI G N, ZIMMERMAN A R, NKEDI-KIZZA P, et al. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6189-6195.
- [ 87 ] YAN L L, KONG L, QU Z, et al. Magnetic biochar decorated with ZnS nanocrystals for Pb (II) removal [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(1): 125-132.
- [ 88 ] GAN C, LIU Y G, TAN X F, et al. Effect of porous zinc-biochar nanocomposites on Cr(vi) adsorption from aqueous solution [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(44): 35107-35115.
- [ 89 ] LYU H H, GAO B, HE F, et al. Effects of ball milling on the physicochemical and sorptive properties of biochar: Experimental observations and governing mechanisms [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233: 54-63.
- [ 90 ] NAGHDI M, TAHERAN M, PULICHARLA R, et al. Pine-wood derived nanobiochar for removal of carbamazepine from aqueous media: Adsorption behavior and influential parameters [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(8): 5292-5301.
- [ 91 ] CHENG C H, LEHMANN J, THIES J E, et al. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(11): 1477-1488.
- [ 92 ] QIAN L B, CHEN B L, HU D F. Effective alleviation of aluminum phytotoxicity by manure-derived biochar [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(6): 2737-2745.
- [ 93 ] SAMSURI A W, SADEGH-ZADEH F, SEH-BARDAN B J. Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, 1(4): 981-988.
- [ 94 ] MINORI U, WARTELLE LYNDA H, BODDU VEERA M. Sorption of triazine and organophosphorus pesticides on soil and biochar [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(12): 2989-97.
- [ 95 ] ZHOU D, LIU D, GAO F X, et al. Effects of biochar-derived sewage sludge on heavy metal adsorption and immobilization in soils [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(7): 681.
- [ 96 ] CUI L Q, LI L Q, ZHANG A F, et al. Biochar amendment greatly reduces rice Cd uptake in a contaminated paddy soil: A two-year field experiment [J]. *Bioresources*, 2011, 6(3): 2605-2618.
- [ 97 ] PARK J H, CHOPPALA G K, BOLAN N S, et al. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals [J]. *Plant and Soil*, 2011, 348(1): 439-451.
- [ 98 ] AL-WABEL M I, USMAN A R A, EL-NAGGAR A H, et al. *Conocarpus* biochar as a soil amendment for reducing heavy metal availability and uptake by maize plants [J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2015, 22(4): 503-511.
- [ 99 ] ANDERSON C R, CONDRON L M, CLOUGH T J, et al. Biochar induced soil microbial community change: Implications for biogeochemical cycling of carbon, nitrogen and phosphorus [J]. *Pedobiologia*, 2011, 54(5/6): 309-320.
- [ 100 ] WANG X B, SONG D L, LIANG G Q, et al. Maize biochar addition rate influences soil enzyme activity and microbial community composition in a fluvo-aquic soil [J]. *Applied Soil Ecology*, 2015, 96: 265-272.
- [ 101 ] GU Y A, HOU Y G, HUANG D P, et al. Application of biochar reduces *Ralstonia solanacearum* infection via effects on pathogen chemotaxis, swarming motility, and root exudate adsorption [J]. *Plant and Soil*, 2017, 415(1): 269-281.
- [ 102 ] WU H M, QIN X J, WU H M, et al. Biochar mediates microbial communities and their metabolic characteristics under continuous monoculture [J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125835.
- [ 103 ] QIU Z, TANG J W, CHEN J H, et al. Remediation of cadmium-contaminated soil with biochar simultaneously improves biochar's recalcitrance [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 256: 113436.
- [ 104 ] FAN Z X, ZHANG Q, LI M, et al. Removal behavior and mechanisms of Cd(II) by a novel MnS loaded functional biochar: Influence of oxygenation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 256: 120672.
- [ 105 ] LYU H H, ZHAO H, TANG J C, et al. Immobilization of hexavalent chromium in contaminated soils using biochar supported



- nanoscale iron sulfide composite [J]. *Chemosphere*, 2018, 194: 360-369.
- [106] LYU H H, TANG J C, CUI M K, et al. Biochar/iron (BC/Fe) composites for soil and groundwater remediation: Synthesis, applications, and mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125609.
- [107] WANG B, ZHU C, AI D, et al. Activation of persulfate by green nano-zero-valent iron-loaded biochar for the removal of p-nitrophenol: Performance, mechanism and variables effects [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126106.
- [108] YUE L, LIAN F, HAN Y, et al. The effect of biochar nanoparticles on rice plant growth and the uptake of heavy metals: Implications for agronomic benefits and potential risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 656: 9-18.
- [109] LIU W, LI Y L, FENG Y, et al. The effectiveness of nanobiochar for reducing phytotoxicity and improving soil remediation in cadmium-contaminated soil [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 1-10.
- [110] PARK J H, CHO J S, OK Y S, et al. Competitive adsorption and selectivity sequence of heavy metals by chicken bone-derived biochar: Batch and column experiment [J]. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2015, 50(11): 1194-1204.
- [111] XIAO J, HU R, CHEN G C. Micro-nano-engineered nitrogenous bone biochar developed with a ball-milling technique for high-efficiency removal of aquatic Cd(II), Cu(II) and Pb(II) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387: 121980.
- [112] WU C, LIU X G, WU X H, et al. Sorption, degradation and bioavailability of oxyfluorfen in biochar-amended soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 658: 87-94.
- [113] ZHANG P, SUN H W, MIN L J, et al. Biochars change the sorption and degradation of thiacloprid in soil: Insights into chemical and biological mechanisms [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 158-167.
- [114] MAHMOUD M E, EL-GHANAM A M, SAAD S R, et al. Promoted removal of metformin hydrochloride anti-diabetic drug from water by fabricated and modified nanobiochar from artichoke leaves [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2020, 18: 100336.
- [115] RAMANAYAKA S, KUMAR M, ETAMPAWALA T, et al. Macro, colloidal and nanobiochar for oxytetracycline removal in synthetic hydrolyzed human urine [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 115683.
- [116] LIU W J, JIANG H, YU H Q. Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(22): 12251-12285.
- [117] HUANG J S, ZIMMERMAN A R, CHEN H, et al. Ball milled biochar effectively removes sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics from water and wastewater [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113809.
- [118] FRENKEL O, JAISWAL A K, ELAD Y, et al. The effect of biochar on plant diseases: What should we learn while designing biochar substrates? [J]. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 2017, 25(2): 105-113.
- [119] ELMER W H, PIGNATELLO J J. Effect of biochar amendments on mycorrhizal associations and *Fusarium* crown and root rot of *Asparagus* in replant soils [J]. *Plant Disease*, 2011, 95(8): 960-966.
- [120] GRABER E R, FRENKEL O, JAISWAL A K, et al. How may biochar influence severity of diseases caused by soilborne pathogens? [J]. *Carbon Management*, 2014, 5(2): 169-183.
- [121] 孙晓艺, 王丹, 王萌, 等. 骨炭粉对Cd污染农田的修复效果与稳定性评价 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(10): 4449-4456.  
SUN X Y, WANG D, WANG M, et al. Remediation effect of bone charcoal on Cd polluted soil and its sustainability assessment under field condition [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(10): 4449-4456 (in Chinese).
- [122] 郭赛赛, 刘小妹, 陈宏坤, 等. 球磨生物炭的性质及其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的毒性效应研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(7): 1468-1475.  
GUO S S, LIU X M, CHEN H K, et al. Properties of ball-milled biochar and its toxic effects on *E. coli* and *S. aureus* [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(7): 1468-1475 (in Chinese).