

农田土壤中生物质炭的老化及其对有机污染物 吸附-解吸影响的研究进展^①

卿 敬^{1,2}, 张建强^{1*}, 关 卓², 唐翔宇²

(1 西南交通大学地球科学与环境工程学院, 成都 611756; 2 中国科学院水利部成都山地灾害与环境研究所, 成都 610041)

摘 要: 生物质炭独特的表面性质、形貌结构及丰富而离散的孔隙系统使其对有机污染物具有良好的持留与吸附作用, 可望用于土壤污染控制与修复。在田间条件下, 进入土壤的生物质炭自身不稳定组分会发生转化、淋溶, 并与土壤发生相互作用出现老化现象, 导致生物质炭的化学与物理性质发生显著变化。生物质炭在土壤中的老化过程具有复杂性和多样性, 主要包括: 生物质炭化学性质的变化, 如无机元素的流失、表面官能团组成的变化以及部分矿化反应; 生物质炭物理性质的改变, 主要是土壤有机质和矿物质对生物质炭的包覆作用造成生物质炭的孔隙特征发生改变。生物质炭在土壤中的老化可能会导致有机污染物的吸附-解吸行为发生改变, 且受土壤、生物质炭以及污染物性质的影响较大。本文综述了生物质炭在农田土壤中的老化机理及主要影响因素研究方面的进展, 总结了生物质炭在土壤中的老化对有机污染物吸附-解吸行为的影响, 提出了尚待解决的相关前沿科学问题。

关键词: 生物质炭; 土壤; 老化; 有机污染物; 吸附; 解吸

中图分类号: X53 文献标识码: A

生物质炭是在无氧或低氧的条件下, 将生物质热解炭化得到的一种多孔富碳固体^[1]。生物质炭含碳量高, 比表面积大, 孔隙度高, 表面官能团丰富, 作为一种新的环境友好型土壤改良剂, 其所表现出的修复污染土壤的潜力引起了研究者的广泛关注^[2-5]。近年来, 关于生物质炭应用于土壤污染修复及改良的研究报道较多。有研究指出, 当输入生物质炭量超过 0.5 g/kg 时, 土壤中大部分农药污染物都能被其吸附^[6]。余向阳等^[7]在研究生物质炭对敌草隆在土壤中吸附-解吸过程的影响时发现, 生物质炭的添加增加了土壤吸附容量和吸附强度, 降低了解吸量, 增强了土壤对污染物的固持作用。

生物质炭之所以具有土壤污染控制与修复功能, 一方面是因为其独特的表面性质和形貌结构, 另一方面是因为其良好的长期化学稳定性。生物质炭的稳定性不仅影响生物质炭的碳封存量, 还决定生物质炭的土壤污染修复效果及其环境效益的长效性。在大部分研究中, 生物质炭被视为“惰性”物质, 认为其在环境中表现出较高的物化稳定性以及生物稳定性^[8]。据报道, 生物质炭在亚马逊流域的黑土中存在着上千年

之久, 并且在海洋中也检测到了万年前的生物质炭类似物^[9-10]。但随着研究的深入, 越来越多的人开始质疑生物质炭的“惰性”^[11-13]。研究者认为生物质炭虽然相对稳定, 但添加到土壤后自身的不稳定组分会发生变化或淋失, 也会与土壤中的生物与非生物成分之间相互作用, 其表面结构仍然会发生一系列缓慢的变化, 这一变化过程被称为是生物质炭在土壤环境中的“老化”^[14-15], 而老化过程中生物质炭结构和性质的变化可能会影响其吸附污染物的能力。因此, 生物质炭进入环境后发生老化的机理及其生态与环境效应受到越来越多的关注。

生物质炭在土壤中的老化过程以及在环境污染控制中的应用虽取得一些研究进展, 但在界面微观机理及直接证据支持方面仍显缺乏, 尚需借助先进的研究方法与技术手段开展进一步的研究。本文对现有研究成果进行归纳与分析, 综述了土壤中生物质炭的老化过程以及生物质炭与土壤之间相互作用的基本机理, 总结生物质炭在土壤中的老化作用对土壤中有机污染物吸附-解吸行为的影响, 为生物质炭在土壤有机污染修复中的有效性及应用时效的评估提供理论

基金项目: 国家自然科学基金项目(21307152, 41471268)和高等学校博士学科点专项科研基金项目(20130184110027)资助。

* 通讯作者(13880178878@139.com)

作者简介: 卿敬(1991—), 女, 四川安岳人, 硕士研究生, 主要从事环境污染与修复研究。E-mail: 791806276@qq.com

参考。

1 生物质炭在土壤中老化的机理

生物质炭施入土壤后在不断变化的水热条件下受到多种生物与非生物作用而发生一系列物理化学变化。从生物质炭的制备过程中来看,生物质通过裂解作用在物料内部形成孔隙丰富的微观结构,同时产生高度共轭的芳香族类物质、脂肪族结构以及无机灰分^[16]。这些独特的理化性质构成了生物质炭在环境中老化的基础: 生物质炭具有高度的芳香结构,芳香化程度会造成生物质炭稳定性的差异^[17-18]; 生物质炭含有易降解的脂肪族结构,从而使其容易在环境中发生老化^[19]; 生物质炭成分复杂,部分可溶性盐以及有机质溶于土壤水中; 生物质炭表面通过化学键、静电力等粒子间相互作用力与土壤矿物质或有机质相结合。Kuzyakov 等^[20]采用 ¹⁴C 标记的多年生黑麦草地上部制备的生物质炭,在室内培养条件下进行老化,研究其主要组分苯多甲酸、多糖、脂类的降解速度,发现 3.5 a 后苯多甲酸类仅减少了 70 g/kg,是最稳定的组分。

生物质炭本身的稳定性和自然条件的限制使得生物质炭难以在环境中彻底矿化。Kuzyakov 等^[20]报导,8.5 a 后仅有少量的生物质炭矿化为 CO₂。生物质炭在土壤中老化所涉及的过程及机理复杂,主要体现在以下几个方面: 表面元素组成的变化。首先,土壤微生物通过直接降解、共代谢等方式使生物质炭部分矿化,造成碳素的流失;其次,生物质炭在土壤非生物因素作用下氧化生成含氧官能团,氧含量增加^[21]。唐伟等^[17]利用核磁共振、扫描电镜以及红外光谱等手段分析了老化前后生物质炭的形态,结果表明,老化后的稻壳生物质炭的 C/O 降低。表面官能团的变化。非生物氧化过程中,生物质炭表面含氧官能团生成,导致 pH、阳离子交换量(CEC)、零点电荷(ZPC)等发生不同程度的改变^[22-23]。生物质炭的表面电荷特性以及芳香性的改变与生物质炭自身的性质有关。核磁共振图谱分析表明,对于低温热解的稻壳生物质炭,老化过程不仅发生在表面,也会发生在深层次区域^[17]。盐基离子的释放。在降雨及灌溉条件下通过溶解、离子交换作用等发生盐基离子的淋失。物理性质与孔隙结构的变化。首先,在田间干湿交替作用下,土壤与生物质炭原本相互独立的孔隙之间可能会连通起来^[24];其次,土壤孔隙水中的细小悬浮颗粒和溶解性有机质则可能进入生物质炭孔隙,占据生物质炭上的吸附点位,并可能阻塞生物质炭孔隙^[25];

再者,土壤颗粒态物质尤其是有机质可能一方面占据生物质炭的表面吸附活性点位,另一方面覆盖包裹生物质炭,减小生物质炭的孔隙度和比表面积,改变生物质炭的表面电荷,从而影响生物质炭的吸附能力^[25]。Zhao 等^[26]对比了新制备生物质炭、土壤中老化 4 个月以及老化 10 a 的生物质炭的性质,新鲜生物质炭的孔隙度更高,比表面积更大;从微观结构来看,老化炭内部不规则,结构呈崩塌趋势。Guo 等^[27]在研究生物质炭吸附铜离子时发现,生物质炭经老化后比表面积降低,阳离子交换量增加,表面元素组成以及芳香结构发生变化。此外,生物质炭在老化过程中也可能形成一个表面氧化层,起空间阻隔与化学保护作用,而且该氧化层可能随着时间的增加而增厚。

2 影响生物质炭在土壤中老化的因素

近 10 a 来,有关生物质炭在土壤环境中的降解途径、动力学和归趋特征的长期试验研究已逐渐展开,并已取得初步的机理认识。决定生物质炭在土壤中老化的因素主要包括: 生物质炭性质(由原料和热解条件决定)、土壤性质和环境条件(图 1)^[23]。

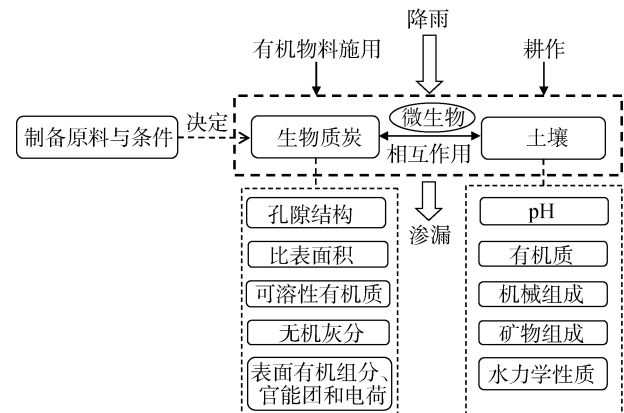


图 1 生物质炭在土壤中的老化作用及主要影响因素
Fig.1 The ageing of the biochar in soil and the main influencing factors

2.1 制备原料与条件对土壤中生物质炭老化的影响

热解原料和条件决定生物质炭的表面性质和内部结构^[28-29],从而影响生物质炭在土壤介质中的老化行为。不同制备原料的碳架结构差异较大,因而制成的生物质炭在碳微晶结构、表面化学性质以及稳定性上也表现出较高的多样性。如禽粪类生物质炭的挥发分高,芳香度低,易于矿化;草类生物质炭较为稳定,在砂土和黏土的半衰期远远大于禽粪类生物质炭^[30]。木制炭在土壤中的矿化速率比草制炭更低,这与原料木质素的含量有关^[31]。比较快速裂解、慢速裂解以

及气化等不同方式制备的生物质炭,元素含量、比表面积以及表面官能团等都存在差异,在慢速裂解条件下制备的生物质炭的比表面积更大,而快速裂解制备的生物质炭的羟基、烷基以及芳香性基团的含量相对较高^[32]。此外,裂解温度越高生物质炭的芳香性越高^[33-34]。

生物质炭在土壤中的老化与其芳香结构有很大的关系,芳香化程度、芳香族结构的大小和有序性都是决定生物质炭降解难易程度很重要的因素。Kuzakov 等^[20]发现,在生物质炭与土壤混合培养老化 3.5 a 后,芳香族类的降解率最低。Mašek^[13]将木屑生物质炭分为稳定和不稳定两部分,裂解温度越高,生物质炭稳定部分的含量越高,越有利于碳封存。进入土壤环境中的生物质炭在老化过程中,总体呈现含氧量增多,含碳量减少的趋势,但变化幅度因制备条件与原料的不同而各异。在自然条件下,生物质炭不仅会矿化为 CO₂,其表面含氧官能团也有所增加。对比 NMR 和 DRIFTS 图谱发现:350 °C 条件下裂解制成的生物质炭老化 300 d 后,极性含氧官能团(羧基和羟基)增加,因而增加了阳离子交换量;然而,550 °C 裂解得到的生物质炭在老化后,芳香性增强,极性官能团在氧的作用下桥接为非极性官能团,羧基减少,导致阳离子交换量降低。此外,550 °C 制备的生物质炭的老化主要发生在生物质炭表面,而 350 °C 制备的生物质炭的表面和深层的内部区域均会发生老化^[17]。

2.2 土壤理化性质对生物质炭老化的影响

土壤是由气、液、固三相组成的复杂体系,生物质炭在土壤中的老化除与自身表面性质、内部孔隙结构和化学组成密切相关之外,土壤理化性质也是重要的影响因素^[35]。

土壤有机质是土壤固相中十分重要的组分,它不仅影响有机污染物在土壤环境中的迁移,而且还会影响生物质炭在土壤中的矿化速率^[36-37]。Wu 等^[33]研究了水稻田土壤中有有机质对生物质炭稳定性的影响,在培养的前期(150 d 之前),土壤微生物直接分解生物质炭中的不稳定部分,故而土壤有机质对其分解速率的影响并不显著,但是在培养后期(225、300、390 d),有机质为微生物的共代谢提供基质,从而使生物质炭以共代谢的方式矿化,且矿化速率随着有机质含量的增加而增加。

水分条件对土壤中生物质炭组分的溶解过程、微生物介导的转化活动以及氧化还原作用极其重要。生物质炭进入土壤环境后,很容易发生可溶性盐和有机

物的溶解和浸出,尤其是在降雨量丰富的潮湿土壤中,可溶性盐的释放导致生物质炭的 pH 减小,但变化趋势与整个土壤体系的缓冲能力相关^[15]。生物质炭的矿化过程与土壤含水量密切相关^[38]。考虑到土壤团聚体破坏程度以及因氧浓度的差异可能导致生物质炭的氧化程度不同,对 3 种不同水分条件(水饱和、非饱和以及水饱和-非饱和交替)下生物质炭的老化处理与培养研究表明,水饱和培养条件下的生物质炭的碳流失量、C/O 值和阳离子交换量的变化幅度最小^[39]。生物质炭由表及里分布着大量的孔隙,在持续灌溉或者降雨后,孔隙的内、外部形成较大的水势梯度差,通过毛细管作用土壤水会携带细小矿物和有机质到孔隙内部,造成生物质炭孔隙的堵塞和比表面积的下降^[15]。

此外,土壤 pH、矿质组分以及机械扰动等也都会在不同程度上影响生物质炭的老化过程。生物质炭表面的碳酸盐以及某些有机官能团的存在使其呈碱性^[40],在酸性土壤中,氢离子可能吸附在生物质炭表面,占据生物质炭的吸附点位,并且会加速碳酸盐的流失。生物质炭与土壤矿质组分能通过静电作用、氢键以及 π 键电子供体和受体之间的作用结合,使生物质炭被包裹于小团聚体中^[15],从而对生物质炭起到物理保护作用。生物质炭与土壤形成的团聚结构可能会在机械扰动(耕作)过程中受到一定程度的破坏,导致土壤孔隙系统和水分运移规律发生改变,从而影响生物质炭在土壤中的老化进程。

2.3 土壤微生物对生物质炭老化的影响

土壤微生物是土壤系统非常重要的部分,施入土壤中的生物质炭通过改变土壤 pH、养分的有效供给水平、提供生长环境以及吸附有毒物质降低水相浓度等方式影响微生物的丰度与活性^[41],而土壤微生物也会影响土壤中生物质炭的老化。一方面,微生物通过直接分解和共代谢等方式氧化分解生物质炭;另一方面,微生物在生物质炭的中、大孔隙(直径大于 0.45 μm 的孔隙)内部生长,改变孔隙度及其结构特征;此外,微生物也可能生长附着于生物质炭表面,占据吸附点位。

微生物分解生物质炭可通过直接降解与共代谢两种方式完成。生物质炭丰富的孔隙度和高度的表面芳香化结构为微生物栖息提供了额外且独特的微生境,增加了某些适生或能降解芳香烃的微生物的相对丰度^[42-44]。已有研究表明,真菌和细菌都能够在生物质炭表面和孔隙中生长,其白腐真菌又能够降解

木材和低阶煤,说明某些微生物具有分解生物质炭的潜力^[45-47]。生物质炭-土壤体系培养试验发现,生物质炭中分子量小、结构简单的不稳定部分在微生物的作用下快速矿化^[48]。Hilscher 和 Knicker 对^[49]老化 28 个月后的生物质炭的研究也证实,生物质炭在微生物的作用下发生了部分生物质炭的分解。微生物除了能够直接降解生物质炭外,还可利用其他有机物质通过共代谢的方式促进生物质炭分解。Hamer 等^[36]的试验得到了相似的结论。但是有机物料的添加并不总是会引起生物质炭的共代谢。例如:玉米秸秆的加入并没有增加生物质炭的矿化,而甘蔗渣对土壤未炭化有机质降解的促进作用大于生物质炭^[50-52]。共代谢作用与添加的有机物料种类和分解难易程度、环境条件以及生物质炭性质有关。

3 生物质炭在土壤中的老化对有机污染物吸附-解吸的影响

3.1 生物质炭吸附有机污染物的机理

生物质炭对有机污染物的吸附主要通过分配作用、表面吸附以及孔隙填充实现^[53-55]。分配作用是有机物在水与生物质炭两相分配的结果,与有机物的溶解度与正辛醇-水分配系数(K_{ow})相关,吸附等温线往往呈线性。生物质炭与有机污染物之间还可以通过物理吸附(范德华力)或者化学吸附(形成化学键)等表面吸附的方式结合。例如,有机污染物的 π 电子与高芳香度的生物质炭表面上的 π 电子通过 π - π 键电子供体-受体作用吸附在生物质炭上。此外,孔隙填充作用在有机污染物的吸附过程中也有所贡献。Braida 等^[56]发现孔隙填充在枫木热解制成的生物质炭在吸附苯时发挥了作用,且表现为不可逆吸附。

在生物质炭吸附污染物的过程中,单一的吸附机理并不足以解释一些吸附现象。农药西维因在猪粪制备的生物质炭上的吸附呈现为非线性,分配作用、表面吸附以及孔隙填充 3 种机制中均有所体现:350 制成的生物质炭中,脂肪碳与芳香碳共存,表面既有分配作用,又有表面吸附作用;700 制成的生物质炭中脂肪碳转变为芳香碳,表面吸附是主要机制^[57]。不同有机物在生物质炭上的吸附机理也不尽相同,王菲等^[58]比较了 200 下裂解制备的玉米秸秆炭吸附萘(非极性物质)和普萘洛尔(极性物质)的机理,低温炭表面大量极性官能团的存在使得生物质炭表面形成水层,减弱了萘对于疏水性点位的可极性,萘主要通过萘分配于未炭化部分的有机质中吸附于生物质炭上。与萘不同,普萘洛尔能与炭表面的极性官能团

相互作用,表面吸附是主要吸附机制,普萘洛尔的官能团既能与生物质炭上芳香结构形成 π - π 电子受体-供体作用,也可作为氢键受体与含氢官能团形成氢键;同时,普萘洛尔的羟基作为氢键供体与生物质炭表面的氧和氮形成氢键;此外,普萘洛尔还能与生物质炭表面发生静电吸引。

生物质炭吸附有机污染物的强度取决于生物质炭独特的理化性质与污染物自身的性质。生物质炭制备过程中,生物质发生分解,水分与挥发性成分的丢失,原本的碳架结构发生根本变化,内部形成大量大小不一且高度离散的孔隙^[59]。生物质炭颗粒内部丰富的孔隙结构使其拥有较大的比表面积。比表面积越大,吸附容量越大。据报道,利用水稻秸秆在不同温度下制备生物质炭,当热解温度由 300 升高到 400 时,发现由于秸秆中纤维素、半纤维素以及脂肪组分的大量分解,炭的比表面积由 $0.16 \text{ m}^2/\text{g}$ 跃增至 $110 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[60]。其次,通过孔隙填充机制增加了小分子有机污染物的吸附强度,但大分子有机污染物可能因为空间位阻效应难以进入生物质炭颗粒内部,故而吸附容量较低。就表面化学性质而言,生物质炭含有脂肪双键、氧化态碳以及芳香族结构^[59]。这些特殊的结构可与有机污染物之间通过氢键、 π 键、离子偶极键等作用结合,发生不可逆吸附^[61]。生物质炭一般呈碱性,而 pH 会影响一些有机污染物(如:较易离子化的抗生素)的存在形态,从而改变其吸附方式。有机污染物的性质也是决定生物质炭吸附强弱的重要因素:有机污染物的分子大小和空间结构影响其进入生物质炭内部的几率以及占据生物质炭吸附点位的能力;有机污染物的水中溶解度、官能团构成、极性、疏水性以及芳香性等性质是生物质炭吸附有机物的主要影响因素^[61]。

3.2 生物质炭老化对土壤有机污染物吸附的影响

生物质炭添加到土壤后,因其碱性、较高的比表面积、孔隙度、阳离子交换量(CEC)、芳香性以及高度的表面异质性,使某些土壤的结构、物理与化学性质总体发生显著改善^[62-65]。生物质炭除了引入自身孔隙增加土壤的总孔隙度外,还可以通过改变土壤团聚作用或者起土壤基质孔隙桥梁作用改善土壤的孔隙分布特征以及连通性,引起土壤持水性的变化^[65-66]。而水分条件与微生物的活性、有机污染物的溶解作用密切相关。生物质炭本身通常呈碱性,能提高酸性土壤的 pH。而生物质炭的含氧官能团的引入不仅增加了亲水性,同时还提供表面负电荷,从而增加土壤的 CEC^[61]。Yu 等^[67]发现添加生物质炭(添加量为 5 g/kg)使 3 种土壤吸附啉虫脒的能力都有所增加,并且吸附

等温线的非线性程度增加。

然而,生物质炭施入农田土壤后,生物质炭逐渐发生复杂的老化作用,如氧化、表面覆盖、溶解以及孔隙堵塞等,从而造成生物质炭的表面元素(C、O),表面化学性质(表面酸性、官能团组成、阳离子交换量)以及物理结构(孔隙构成、比表面积)发生变化,进而引起生物质炭-土壤体系对有机污染物的吸附-解吸能力的变化(举例列于表 1)^[24,68]。Martin 等^[69]认为生物质炭吸附环境中的其他物质以及表面氧化是生物质炭吸附有污染物能力减弱的重要原因。环境中的有机物质(包括溶解性有机质)和矿物质占据了生物

质炭的表面吸附点位,故而相较于新鲜施用生物质炭的土壤,施加生物质炭(使用量为 10 t/hm²)经 3 a 老化后的土壤对阿特拉津与敌草隆的吸附能力明显弱于新鲜施用生物质炭的土壤,尤其是前者对阿特拉津的吸附能力接近于未加生物质炭的对照土壤。何丽芝等^[70]关于生物质炭老化对土壤吸附吡虫啉的影响的研究得到了相似的结论:对新垦红壤和熟化红壤,添加新鲜的竹炭和稻草炭都增加了土壤对吡虫啉的吸附,而经老化处理后,土壤的吸附能力降低,归因于源自土壤的溶解性有机质占据生物质炭的吸附点位并堵塞其孔隙。

表 1 生物质炭老化对土壤中有有机污染物吸附-解吸特性的影响
Table 1 Effects of biochar ageing on sorption-desorption behaviors of organic pollutants in soil

污染物特性	污染物	生物质炭种类	生物质炭老化方式	污染物特性变化	文献
吸附特性	菲	稻壳炭(350)	石英砂-生物质炭(10:1)混合培养 300 d	因生物质炭芳香性减弱,极性增强,吸附受到抑制	[17]
	菲	稻壳炭(550)	石英砂-生物质炭(10:1)混合培养 300 d	因生物质炭 ECEC 减少,脂肪族碳物质增加,羧基减少,芳香性增强,分配作用与表面吸附作用均得到增加	[17]
	敌草隆	污泥炭(550)	土壤中自然老化 3 a	因生物质炭表面氧化,吸附点位降低,吸附减弱	[69]
	吡虫啉	稻草炭	土壤中恒定湿老化培养 30 d	因生物质炭孔隙堵塞,吸附减弱	[70]
	吡虫啉	竹炭(500)	土壤中恒定湿老化培养 30 d	因生物质炭孔隙堵塞,吸附减弱	[70]
解吸特性	PAEs	稻草(500)	干湿交替老化 30 d	解吸增强	[75]
	PAEs	竹炭(500)	干湿交替老化 30 d	解吸增强	[75]
	PAEs	稻草(500)	恒湿老化 30 d	解吸不受影响	[75]
	PAEs	竹炭(500)	恒湿老化 30 d	解吸不受影响	[75]
	BED-47	小麦秸秆炭(600)	35 和 5 分别老化 15 d	解吸滞后指数降低	[76]

老化温度和时间是影响生物质炭性质与吸附特性变化的重要因素,老化后的生物质炭表面碳含量减少,含氧官能团(如羧基和酚类)增加,吸附对苯二酚的能力明显减弱^[11]。老化过程并不总是抑制生物质炭对有机污染物的吸附,而是因生物质炭制备条件而异。研究表明,350 °C 热解的稻壳炭老化后,羟基与羧基增加,极性增强,芳香性减弱,抑制了生物质炭对菲的表面吸附行为;550 °C 热解的稻壳炭老化后,脂肪族碳类物质与芳香性增加,羧基减少,分配作用与表面吸附均有所增加,反而促进生物质炭对菲的吸附^[17]。

3.3 生物质炭老化对土壤有机污染物解吸的影响

生物质炭和土壤对有机污染物的吸附降低了污染物的生态毒性,而结合残留于土壤中的有机污染物有可能发生解吸释放,这就有可能造成环境二次污染。因此,关注有机污染物在土壤中吸附的可逆性非常必要。研究表明,土壤有机质或者生物质炭

吸附有机污染物后,污染物都能进入到吸附剂内部从而表现出解吸滞后,而生物质炭的封存污染物的能力通常强于土壤有机质^[71-72]。Khorram 等^[73]认为生物质炭-土壤体系吸附有机污染物的可逆性与吸附剂的孔隙度和表面吸附能力有关。而 Braida 等^[56]则将生物质炭上有机污染物的解吸迟滞归因于生物质炭的微孔膨胀:污染物通过热力学作用和主动扩散的方式进入到生物质炭内部,造成微孔膨胀变形,吸附和解吸过程在不同物理条件下完成,从而表现为解吸迟滞。大分子有机污染物更易导致生物质炭的微孔膨胀,但是由于空间位阻效应,其很难进入到生物质炭颗粒内部。陈宁等^[74]研究滇池底泥生物质炭对菲的解吸发现,在孔径 300Å 左右的颗粒上的解吸滞后不明显,在孔径<100Å 的生物质炭颗粒上表现了非常强的滞后性。

生物质炭在土壤中老化后,孔隙结构以及表面性质会发生不同程度的变化,解吸能力也会因此受到影

响。对比未老化、恒湿和干湿交替两种老化条件下老化 30 d 后的生物质炭-红壤体系中邻苯二甲酸二乙酯 (DEP) 的解吸能力, 相较于未添加生物质炭的红壤, 生物质炭-红壤体系中的解吸滞后现象更为明显, 这可能是因为 DEP 被封存在生物质炭内部, 因而难以被解吸出来; 老化处理使 DEP 的解吸增强, 且干湿交替老化增强解吸的效果更为显著, 这被归因于干湿交替老化培养时, 生物质炭更易矿化, 表面官能团发生改变, 且孔隙结构受到破坏^[75]。刘锐龙^[76]的研究结果表明, 生物质炭-土壤体系老化后, 多溴联苯醚 (BDE-47) 的解吸滞后指数 HI 明显低于老化前, 由老化前的 0.32 ~ 1.08 降低到 0.05 ~ 0.30。

4 研究展望

大量研究证实生物质炭在土壤中的老化过程普遍发生, 而生物质炭性质、土壤性质、水热条件以及其他老化条件与时间等都是影响土壤中生物质炭老化进程的重要因素。生物质炭添加在吸附土壤有机污染物、降低其生态毒性方面往往有良好的效果, 但生物质炭固持有机污染物能力可能在老化后发生变化。生物质炭在土壤中发生的老化对有机污染物吸附和解吸的影响与生物质炭性质、土壤类型和污染物性质有关, 既可能产生正效应也可能产生负效应。尽管有关生物质炭在土壤中老化的机理及其对土壤中有机污染物的吸附固定-解吸释放行为的研究已取得一些重要科学进展, 但仍有必要借助现代分析仪器(如固态 ¹³C 核磁共振、傅里叶红外、扫描电镜-能谱仪等)、示踪技术(¹³C、¹⁴C 等)等手段, 聚焦一些尚待解决的关键问题, 重点开展以下几个方面的研究:

1) 鉴于大部分关于生物质炭老化影响土壤中有机污染物吸持行为的研究是针对某种单一的污染物, 需开展多种有机污染物共存条件下老化影响的机理研究。

2) 需对污染物吸附机制随老化进程的变化规律、各吸附机制的相对贡献以及老化炭和土壤的各自贡献率进行定量分割研究。

3) 应针对土壤与污染物的特性, 定向制备高效吸附、低解吸与固定化的生物质炭, 这对确保生物质炭的田间污染修复效果及其长效性具有重要意义。

4) 生物质炭老化对土壤结构、水力学性质、土壤团聚作用以及抗蚀性的影响鲜有综合研究, 需通过田间小区试验, 进行周年季节性及其多年长期观测研究。

5) 已有的生物质炭老化研究大多基于室内土壤培养模拟试验以及短期田间试验, 需对生物质炭在野

外环境中的实际老化过程及其对土壤中有机污染物环境行为的影响进行长期的田间试验与定位观测研究。

6) 需对生物质炭的生命周期评价以及其在土壤环境中的老化所造成的生态与环境效应开展综合、长期的跟踪研究。

参考文献:

- [1] Al-Wabel M I, Al-Omran A, El-Naggar A H, et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from cono-carpus wastes[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 131(3): 374-379
- [2] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99(3): 19-33
- [3] 刘园, Khan MJ, 靳海洋, 等. 秸秆生物炭对湖土作物产量和土壤性状的影响[J]. *土壤学报*, 2015(4): 849-858
- [4] 王军, 施雨, 李子媛, 等. 生物炭对退化蔬菜地土壤及其修复过程中 N₂O 产排的影响[J]. *土壤学报*, 2016, 53(3): 713-723
- [5] 许跃奇, 赵铭钦, 尤方芳, 等. 生物炭与常规施肥对烟草生长及镉污染吸收的影响[J]. *土壤*, 2016(3): 510-515
- [6] Yang Y N, Sheng G Y. Enhanced Pesticide Sorption by Soils Containing Particulate Matter from Crop Residue Burns[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(16): 3635-3639
- [7] 余向阳, 王冬兰, 母昌立, 等. 生物质炭对敌草隆在土壤中的慢吸附及其对解吸行为的影响[J]. *江苏农业学报*, 2011, 27(5): 1011-1015
- [8] Spokas K A. Review of the stability of biochar in soils: Predictability of O:C molar ratios[J]. *Carbon Management*, 2010, 1(2): 289-303
- [9] Glaser B, Haumaier L, Guggenberger G, et al. The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics[J]. *Naturwissenschaften*, 2001, 88(1): 37-41
- [10] Masiello C A, Druffel E R M. Black carbon in deep-sea sediments[J]. *Science*, 1998, 280(5371): 1911-1913
- [11] Cheng C H, Lehmann J. Ageing of black carbon along a temperature gradient[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(8): 1021-1027
- [12] Czimczik C I, Preston C M, Schmidt M W I, et al. How surface fire in Siberian Scots pine forests affects soil organic carbon in the forest floor: Stocks, molecular structure, and conversion to black carbon (charcoal)[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, 17(1): 20-31
- [13] Mašek O, Brownsort P, Cross A, et al. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar[J]. *Fuel*, 2013, 103(1): 151-155
- [14] Burrell L D, Zehetner F, Rampazzo N, et al. Long-term effects of biochar on soil physical properties[J]. *Geoderma*, 2016, 282: 96-102

- [15] Joseph S D, Camps-Arbestain M, Lin Y, et al. An investigation into the reactions of biochar in soil[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48(7): 501–515
- [16] 刘兆云. 土壤中黑炭的积累、分布特征及其稳定性的模拟研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013
- [17] 唐伟, 郭悦, 吴景贵, 等. 老化的生物质炭性质变化及对菲吸附的影响[J]. *环境科学*, 2014, 35(7): 2604–2611
- [18] 章明奎, 王浩, 郑顺安. 土壤中黑炭的表面化学性质及其变化研究[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2009, 35(3): 278–284
- [19] Singh B, Fang Y Y, Cowie B C C, et al. NEXAFS and XPS characterisation of carbon functional groups of fresh and aged biochars[J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 77(22): 1–10
- [20] Kuzyakov Y, Bogomolova I, Glaser B. Biochar stability in soil: Decomposition during eight years and transformation as assessed by compound-specific ^{14}C analysis[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2014, 70(6): 229–236
- [21] 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
- [22] Nguyen B T, Lehmann J, Kinyangi J, et al. Long-term black carbon dynamics in cultivated soil[J]. *Biogeochemistry*, 2008, 89(3): 163–176
- [23] Joseph S D, Campsarbestain M, Lin Y, et al. An investigation into the reactions of biochar in soil[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48(7): 501–515
- [24] Sorrenti G, Masiello C A, Dugan B, et al. Biochar physico-chemical properties as affected by environmental exposure[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 563/564: 237–246
- [25] 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*, 2015, 142:28–34
- [26] Zhao R D, Coles N, Wu J P. Carbon mineralization following additions of fresh and aged biochar to an infertile soil[J]. *Catena*, 2015, 125: 183–189
- [27] Guo Y, Tang W, Wu J, et al. Mechanism of Cu(II) adsorption inhibition on biochar by its aging process[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(10): 2123–2130
- [28] 陆海楠, 胡学玉, 刘红伟. 不同裂解条件对生物炭稳定性的影响[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(8): 11–14
- [29] 梁桓, 索全义, 侯建伟, 等. 不同炭化温度下玉米秸秆和沙蒿生物炭的结构特征及化学特性[J]. *土壤*, 2015, 47(5): 886–891
- [30] Lehmann J D, Joseph S. Biochar for environmental management: Science and technology[M]. London: Earthscan, 2009: 1–12
- [31] Preston C M, Schmidt M W I. Black (pyrogenic) carbon: A synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions[J]. *Biogeosciences*, 2006, 3(4): 397–420
- [32] Brewer C E, Schmidt-Rohr K, Satrio J A, et al. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2009, 28(3): 386–396
- [33] Wu M, Han X, Zhong T, et al. Soil organic carbon content affects the stability of biochar in paddy soil[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2016, 223: 59–66
- [34] Zimmerman A R. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1295–1301
- [35] Wang J, Xiong Z, Kuzyakov Y. Biochar stability in soil: meta-analysis of decomposition and priming effects[J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2015, 8(3): 512–523
- [36] Hamer U, Marschner B, Brodowski S, et al. Interactive priming of black carbon and glucose mineralisation[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(7): 823–830
- [37] Keith A, Singh B, Singh B P. Interactive priming of biochar and labile organic matter mineralization in a smectite-rich soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(22): 9611–9618
- [38] Foerid B, Major J. Modeling black carbon degradation and movement in soil[J]. *Plant and Soil*, 2011, 345(1): 223–236
- [39] Nguyen B T, Lehmann J. Black carbon decomposition under varying water regimes[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(8): 846–853
- [40] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(4): 779–785
- [41] 饶霜, 卢阳, 黄飞, 等. 生物炭对土壤微生物的影响研究进展[J]. *生态与农村环境学报*, 2016, 32(1):53–59
- [42] Graber E R, Harel Y M, Koltun M, et al. Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media[J]. *Plant and Soil*, 2010, 337(1): 481–496
- [43] Grossman J M, Thies J E. Amazonian anthrosols support similar microbial communities that differ distinctly from those extant in adjacent, unmodified soils of the same mineralogy[J]. *Microbial Ecology*, 2010, 60(1): 192–205
- [44] 宋延静, 张晓黎, 龚骏. 添加生物质炭对滨海盐碱土固氮菌丰度及群落结构的影响[J]. *生态学杂志*, 2014, 33(8): 2168–2175
- [45] Bruun S, Jensen E S, Jensen L S. Microbial mineralization and assimilation of black carbon: Dependency on degree of thermal alteration[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39(7): 839–845
- [46] Hofrichter M, Ziegenhagen D, Sorge S, et al. Degradation of lignite (low-rank coal) by ligninolytic basidiomycetes and their manganese peroxidase system[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1999, 52(1): 78–84
- [47] Laird D A, Chappell M A, Martens D A, et al. Distinguishing black carbon from biogenic humic substances in soil clay fractions[J]. *Geoderma*, 2008, 143(1): 115–122
- [48] Sun D, Meng J, Xu E G, et al. Microbial community structure and predicted bacterial metabolic functions in biochar pellets aged in soil after 34 months[J]. *Applied Soil Ecology*, 2016, 100: 135–143

- [49] Hilscher A, Knicker H. Degradation of grass-derived pyrogenic organic material, transport of the residues within a soil column and distribution in soil organic matter fractions during a 28 month microcosm experiment[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(1): 42–54
- [50] Lehmann J, Kern D C, Glaser B, et al. Amazonian dark earths origin properties management[J]. Dordrecht: Kluwer Academic, 2003: 125–139
- [51] Zavalloni C, Alberti G, Biasiol S, et al. Microbial mineralization of biochar and wheat straw mixture in soil: A short-term study[J]. *Applied Soil Ecology*, 2011, 50(1): 45–51
- [52] 杨敏. 水稻秸秆生物质炭在稻田土壤中的稳定性及其机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013
- [53] Nguyen T H, Cho H H, Poster D L, et al. Evidence for a pore-filling mechanism in the adsorption of aromatic hydrocarbons to a natural wood char[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(4): 1212–1217
- [54] 陈宝梁, 周丹丹, 朱利中, 等. 生物炭质吸附剂对水中有机污染物的吸附作用及机理[J]. *中国科学: 化学*, 2008(6): 530–537
- [55] Chen B, Chen Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(1): 127–33
- [56] Braida W J, Pignatello J J, Lu Y, et al. Sorption Hysteresis of Benzene in Charcoal Particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(2): 409–417
- [57] 张鹏, 武健羽, 李力, 等. 猪粪制备的生物炭对西维因的吸附与催化水解作用[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(2): 416–421
- [58] 王菲, 孙红文. 生物炭对极性与非极性有机污染物的吸附机理[J]. *环境化学*, 2016, 35(6): 1134–1141
- [59] 罗煜, 赵立欣, 孟海波, 等. 不同温度下热裂解芒草生物质炭的理化特征分析[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(13): 208–217
- [60] 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
- [61] 王宁, 侯艳伟, 彭静静, 等. 生物炭吸附有机污染物的研究进展[J]. *环境化学*, 2012, 31(3): 287–295
- [62] Chen Y, Yoshiyuki S, Masahiko T. Influence of biochar use on sugarcane growth, soil parameters, and groundwater quality[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48(7): 526–530
- [63] Laird D A, Fleming P, Davis D D, et al. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil[J]. *Geoderma*, 2010, 158(3/4): 443–449
- [64] Verheijen F, Jeffery S, Bastos A C, et al. Biochar application to soils[C]. Luxembourg: Institute for Environment and Sustainability, 2010
- [65] 王红兰, 唐翔宇, 张维, 等. 施用生物炭对紫色土坡耕地耕层土壤水力学性质的影响[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(4): 107–112
- [66] Ajayi A E, Holthusen D, Horn R. Changes in microstructural behaviour and hydraulic functions of biochar amended soils[J]. *Soil & Tillage Research*, 2016, 155: 166–175
- [67] Yu X Y, Mu C L, Gu C, et al. Impact of woodchip biochar amendment on the sorption and dissipation of pesticide acetamiprid in agricultural soils[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(8): 1284–1289
- [68] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L, et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3269–3282
- [69] Martin S M, Kookana R S, Van Z L, et al. Marked changes in herbicide sorption-desorption upon ageing of biochars in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 231/232(6): 70–78
- [70] 何丽芝, 张小凯, 吴慧明, 等. 生物质炭及老化过程对土壤吸附吡虫啉的影响[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(2): 535–540
- [71] Bhandari A, Novak J T, Berry D F. Binding of 4-Monochlorophenol to Soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(7): 2305–2311
- [72] Farrell J, Reinhard M. Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 1. Isotherms[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(1): 53–62
- [73] Khorram M S, Zhang Q, Lin D L, et al. Biochar: A review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 44(6): 269–279
- [74] 陈宁, 吴敏, 许菲, 等. 滇池底泥制备的生物炭对菲的吸附-解吸[J]. *环境化学*, 2011, 30(12): 2026–2031
- [75] 张小凯, 何丽芝, 毛霞丽, 等. 老化过程对生物质炭吸附-解吸邻苯二甲酸二乙酯的影响[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(12): 4012–4020
- [76] 刘锐龙. 生物质炭对 BDE-47 在土壤中吸附和解吸行为的影响[D]. 北京: 清华大学, 2013

Biochar Ageing in Agricultural Soils and Its Influences on Sorption and Desorption of Organic Pollutants

QING Jing^{1,2}, ZHANG Jianqiang^{1*}, GUAN Zhuo², TANG Xiangyu²

(*1Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China; 2 Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China*)

Abstract: Biochar has a strong ability to sorb various pollutants due to its unique surface properties, morphological characteristics and abundant, discretely-distributed pores, implying a great potential for use in soil pollution control and remediation. Following field application of biochar to soil, various ageing processes may occur due to the decomposition and leaching of biochar's labile components and the interactions between biochar, soil and microbes, leading to significant changes in biochar's chemical and physical properties over time. These mixed, complicated changes can be classified into: chemical changes (e.g., loss of inorganic elements, changes of surface functional groups, partial mineralization of unstable components) and physical changes (e.g., changes of pore system resulting from surface coating by soil-origin organic matter and minerals). Biochar's ageing may lead to changes in characteristics of sorption and desorption of organic pollutant in soil, which are highly dependent on properties of soil, biochar and organic pollutant. In this paper, the mechanisms and influential factors of biochar ageing in agricultural soil as well as its effects on the sorption and desorption of organic pollutants are reviewed, and the focuses of future study are also proposed.

Key words: Biochar; Soil; Ageing; Organic pollutant; Sorption; Desorption