

DOI: 10.11766/trxb202212050673

黄家威, 白嘉骏, 关松, 窦森, 张家麟, 王曦若. 田间老化生物质炭结构表征及吸附铵态氮效应[J]. 土壤学报, 2023, 60(5): 1468–1479.
HUANG Jiawei, BAI Jiajun, GUAN Song, DOU Sen, ZHANG Jialin, WANG Xiruo. Structural Characterization of Field-aging Biochar and Its Adsorption Effect on Ammonia Nitrogen[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(5): 1468–1479.

田间老化生物质炭结构表征及吸附铵态氮效应*

黄家威, 白嘉骏, 关松[†], 窦森, 张家麟, 王曦若

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘要: 为探讨田间自然老化生物质炭对土壤铵态氮持留性能的影响机制, 通过田间原位埋置尼龙袋法和室内批量平衡吸附试验, 采用场发射扫描电镜、BET 比表面、差热与热重等分析技术, 研究田间自然老化 1 年 (A1)、2 年 (A2) 和 3 年 (A3) 的生物质炭的表面结构特征等理化性质的动态变化及其对铵态氮吸附效应的影响。研究结果表明, 田间自然老化 3 年的生物质炭表面孔隙结构塌陷明显, 随着田间老化时间增加, 生物质炭的 BET 比表面积、总孔容、介孔孔容与平均孔径增加, 而微孔表面积减少, 与新鲜生物质炭 (A0) 相比, A3 处理生物质炭的 BET 比表面积、总孔容和平均孔径分别增加 18.93%、42.31% 和 20.71%, 微孔表面积减少 26.17%; 碳和氮元素含量分别增加 7.92% 和 95.61%, 生物质炭的芳构化程度有所降低, 热稳定性下降。随着田间老化时间的增加, 生物质炭对铵态氮吸附量明显减少, 吸附量大小为 A0 > A1 > A2 > A3, 但生物质炭依然保持较强烈的吸附性。批量平衡吸附试验表明准二级吸附动力学与 Langmuir 模型能更好地拟合生物质炭对铵态氮的吸附过程, 揭示了生物质炭对铵态氮的吸附机制主要为单分子层化学吸附, 其次为物理吸附。综上, 生物质炭对碳、氮素的富集效应及对铵态氮的吸附机制研究对于生物质炭在农田土壤生态系统中发挥固碳和氮素增效作用上具有积极意义。

关键词: 生物质炭; 老化; 结构表征; 铵态氮; 吸附机制

中图分类号: S153 **文献标志码:** A

Structural Characterization of Field-aging Biochar and Its Adsorption Effect on Ammonia Nitrogen

HUANG Jiawei, BAI Jiajun, GUAN Song[†], DOU Sen, ZHANG Jialin, WANG Xiruo

(College of Resource and Environmental Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: [Objective] Biochar application in soil has a positive effect on reducing nitrogen loss and improving nitrogen utilization efficiency. However, information on the interaction between naturally aged biochar and nutrients in the field is limited. Exploring the influence mechanism of aged biochar on soil nitrogen retention is helpful to further understand the environmental and chemical process of biochar in soil. [Method] The method of in-situ embedding of biochar in nylon bags in the field and batch equilibrium

* 国家重点研发计划项目 (2022YFD1500304, 2017YFD0200801) 和国家自然科学基金项目 (42077022) 资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China (Nos. 2022YFD1500304, 2017YFD0200801) and the National Natural Science Foundation of China (No. 42077022)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: guansong8888@163.com

作者简介: 黄家威 (1998—), 男, 广西百色人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境与生物化学研究。E-mail: huangjiaweiguangxi@163.com

收稿日期: 2022-12-05; 收到修改稿日期: 2023-04-03; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2023-06-25

adsorption experiment in the laboratory were carried out. The field experiment included four treatments, namely fresh biochar (A0), aged biochar for one year (A1), two years (A2) and three years (A3). The dynamic changes of surface structure characteristics and physicochemical properties of aged biochar and their effects on $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption were investigated using scanning electron microscopy, BET-specific surface, differential thermal and thermogravimetric analysis techniques. [Result] The results showed that the surface pore structure of biochar after naturally aging for three years in the field collapsed. With the increase of field aging time, the BET-specific surface area, total pore volume, mesoporous pore volume and average pore size of biochar increased, while the micropore surface area decreased. Compared with the A0 treatment, the BET-specific surface area, total pore volume and average pore size of biochar in the A3 treatment increased by 18.93%, 42.31% and 20.71%, respectively, and the micropore surface area decreased by 26.17%. With respect to the chemical structure of aged biochar, the contents of C and N elements increased by 7.92% and 95.61%, respectively, and the aromatization degree and thermal stability of biochar decreased. With the increase of field aging time, the amount of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorbed by biochar decreased in the order $\text{A0} > \text{A1} > \text{A2} > \text{A3}$, although aged biochar maintained a strong adsorption capacity. Also, batch equilibrium adsorption experiments showed that the adsorption rate of biochar to $\text{NH}_4^+\text{-N}$ complied with the pseudo-second-order adsorption kinetics and Langmuir models. [Conclusion] The present study suggests that the adsorption of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ to biochar mainly occurred through the single-molecular layer mechanism, followed by physical adsorption. Therefore, studies on the enrichment effect of biochar on carbon and nitrogen and the adsorption mechanism of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ are significant in exerting carbon sequestration and improving nitrogen utilization efficiency in the soil ecosystem for biochar.

Key words: Biochar; Aging; Structural characterization; Ammonium nitrogen; Adsorption mechanism

氮是植物细胞蛋白质的主要成分，也是作物生长所需要的营养元素之一。据统计，中国的化肥年消费量占世界化肥用量的 30% 以上，居世界首位^[1]。2020 年，我国农用氮肥和复合肥施用折存量分别为 $18.33 \times 10^6 \text{ t}$ 和 $22.21 \times 10^6 \text{ t}$ ^[2]。而在农业生产中氮肥有效利用率相对较低，仅有 30%~35%^[3]，通过铵态氮挥发、淋溶和地表径流等途径损失数量巨大，已经引起一系列环境问题。因此，探究土壤调控氮素蓄供作用机理、探索“化肥减施增效”对中国农业可持续发展具有重要意义，也是当前迫切需要解决的问题。

生物质炭 (Biochar) 是指在氧气限制条件下通过生物质热解获得的富碳多孔固体材料^[4]，孔隙结构丰富、比表面积大、理化性质稳定，且含有大量羧基、羰基、内脂基，羟基、酮基等含氧或碱性官能团以及芳香基团^[5]，表面吸附能力超强^[6]。较多研究已经表明其多孔特性和巨大的比表面积以及高的负电荷和电荷密度可吸附滞留铵态氮、降低铵态氮淋滤^[7-9]及地表径流中的铵态氮流失^[10]，也能减少氨的挥发^[11]。

在温度、降水、微生物活动、光照等各种环境因素作用下，生物质炭田间应用后会发生老化，即与土壤有机质、矿物质和溶质相互作用^[12]，发生碎裂、溶解或氧化，引起理化性质的改变，从而增强或损害生物质炭的田间应用性能^[12]。但生物质炭高

度稳定，其自然老化过程非常缓慢（生物质炭半衰期超过 1 000 年）^[12]，监测应用生物质炭的长期影响研究耗时。因此，较多研究通过物理、化学氧化、生物等实验室人工方法加速其老化，研究其表面结构变化^[13-14]，但用于指导实践具有一定的局限性。田间尺度上，生物质炭经历自然界冻融、干湿交替，四季气温、降水等气候变化的系列自然老化过程，其表面性质变化及对土壤肥力的影响更具代表性和实践性。现有少数研究表明，与新鲜生物质炭相比，在田间自然老化时间不等的生物质炭元素组成中，碳元素含量或增加^[15-16]或减少^[17]，氧或减少^[16]或增加^[17]，羧基等含氧官能团增加，但烷氧基减少^[15-16]，pH 和灰分含量下降^[15-16]，比表面积或增加^[17]或减少^[16]，阳离子交换量或提高^[15]或下降^[16]。受限于生物质炭田间自然老化试验的时间周期长及缺乏老化生物质炭与土壤分离的方法，迄今，田间自然老化后的生物质炭表面性质及与土壤矿物质、养分的相互作用研究信息仍有限。

因此，本研究采用田间原位埋置尼龙袋法，运用傅里叶变换红外光谱、扫描电镜等分析技术，研究生物质炭田间自然老化 3 年过程中表面性质的动态变化，利用批量平衡吸附试验探讨生物质炭老化对铵态氮滞留性能的影响机制，为深入理解生物质

炭的土壤环境化学过程、更好的发挥生物质炭的农学和环境效应提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究地概况

试验地点位于吉林省长春市吉林农业大学教学科研基地 (43°48'40"N, 125°23'38"E), 气候属温带半湿润大陆性季风气候, 年降水量 500 ~ 650 mm, 年均温度 0 ~ 6.7 °C。土壤类型为黑土, 壤质黏土。土壤有机碳 10.56 g·kg⁻¹、全氮 1.08 g·kg⁻¹、碱解氮 63.07 mg·kg⁻¹、全磷 0.53 g·kg⁻¹、全钾 24.32 g·kg⁻¹、有效磷 12.21 mg·kg⁻¹、速效钾 130.20 mg·kg⁻¹、pH 为 6.28。

1.2 试验设计

生物质炭老化试验始于 2018 年 5 月。称取 10 g (干基计) 稻壳生物质炭 (20 ~ 150 目) 装入 180 目尼龙袋 (13 cm × 16 cm) 中, 埋置于两株玉米苗中间位置 15 cm 土层深度。生物质炭田间原位埋置老化试验设置 3 个处理: 田间原位埋置 1 年 (A1)、田间原位埋置 2 年 (A2) 和田间原位埋置 3 年 (A3), 均以新鲜生物质炭 (A0) 为对照, 每个处理 4 次重复, 随机区组设计。生物质炭田间原位埋置老化试验小区单一种植作物为玉米, 株距 0.33 m, 行距 0.60 m, 播种密度为 5 万株·hm⁻²。常规施肥量为 N 225 kg·hm⁻²、P₂O₅ 90 kg·hm⁻² 和 K₂O 90 kg·hm⁻², 常规方法进行田间管理。回收后的老化生物质炭经室内风干、研磨过筛 (100 目) 后待分析用。

1.3 批量平衡吸附试验

1.3.1 吸附动力学 生物质炭吸附铵态氮采用批量平衡振荡法^[18]。分别称取 20 mg (100 目) 不同处理的生物质炭, 装入 100 mL 塑料瓶内, 加入 50 mL 200 mg·L⁻¹ 的 (NH₄)₂SO₄ 溶液, 25 °C 下振荡, 振荡时间分别为 3、5、10、20、40、60、90、120、180、480、720 和 1 440 min, 振荡完成后过 0.45 μm 滤膜。采用全自动流动分析仪 (AA3, Bran+Luebbe Corp, 德国) 测定滤液中 NH₄⁺-N 浓度并计算吸附量。

单位质量生物质炭对溶液中 NH₄⁺-N 的吸附量为:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (1)$$

式中, Q_t 为 t 时刻单位质量生物质炭吸附的 NH₄⁺-N

(mg·g⁻¹); C_0 和 C_t 分别为初始与 t 时刻溶液中 NH₄⁺-N 浓度 (mg·L⁻¹); V 为吸附溶液体积 (L); m 为添加生物质炭的质量 (干基, g)。

吸附动力学数据采用准一级 (式 (2))、准二级 (式 (3)) 拟合, 依次如下:

准一级动力学方程:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

准二级动力学方程:

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (3)$$

式中, Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻与吸附平衡时的吸附量 (mg·g⁻¹); k_1 (min⁻¹) 与 k_2 (g·mg⁻¹·min⁻¹) 分别为准一级动力学模型和准二级动力学模型的吸附速率常数。

1.3.2 吸附等温线 分别称取 20 mg (100 目) 不同处理的生物质炭, 装入 100 mL 塑料瓶内, 分别加入 50 mL 浓度为 20、40、60、80、100、150、200、250 和 300 mg·L⁻¹ 的 (NH₄)₂SO₄ 溶液, 25 °C 下振荡至平衡时间。测定 NH₄⁺-N 浓度并计算吸附量。

吸附等温线数据采用 Freundlich 和 Langmuir 方程进行拟合, 依次如下。

Freundlich 方程:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Langmuir 方程:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

式中, Q_e 为平衡态生物质炭吸附 NH₄⁺-N 的量 (mg·g⁻¹); Q_m 为最大吸附量 (mg·g⁻¹); C_e 为平衡态溶液中 NH₄⁺-N 浓度 (mg·L⁻¹); K_L 为 Langmuire 常数 (L·mg⁻¹); K_F 和 n 为 Freundlich 常数。

1.4 生物质炭基本性质及其形貌、结构特征测定

供试生物质炭由沈阳农业大学提供。制备生物质炭的生物质为稻壳, 在限氧条件下, 于马弗炉中 450 ~ 550 °C 热解 3 h 制备而成。供试生物质炭 pH10.06、有机碳 436.4 g·kg⁻¹、氢 28.55 g·kg⁻¹、氧 530.5 g·kg⁻¹、全氮 4.56 g·kg⁻¹、全磷 1.92 g·kg⁻¹、全钾 3.23 g·kg⁻¹、碱解氮 131.4 mg·kg⁻¹、有效磷 263.7 mg·kg⁻¹、速效钾 701.3 mg·kg⁻¹。

生物质炭的 C、N、H 含量由 CHN 元素分析仪

(VARIO EL III, Elementar Analysensysteme GmbH Inc., Frankfurt, 德国)测定, 差减法计算氧(O)与灰分的总含量; 傅里叶变换红外光谱(FTIR)由红外光谱仪(NICOLET AVATAR 360, ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, 美国)检测, 吸收峰相对强度由Omicron Version 8计算; 表面形貌特征应用场发射扫描电镜(SEM, Quanta FEG 250 Supra 55 (ZEISS), 美国)检测: 分辨率4 nm/0.1 kV, 放大倍率为1 000倍、3 000倍、10 000倍; 比表面积与全孔分析由全自动BET比表面和孔隙度分析仪(ASAP2020, Micromeritics instrument Inc., Norcross, 美国)检测; 差热(DTA)与热重(TGA)分析应用耐驰同步热分析仪(NETZSCH STA 2500 Regulus, 德国)测定, 利用热失重计算样品的灰分含量; 阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵交换法(GB7863-87)测定; 采用pHS-3C型pH计测定pH(炭:水=1:10)。

1.5 数据处理

数据分析采用Microsoft Excel 2010、SPSS 23软件, 采用单因素方差分析LSD方法进行5%水平的差异显著性分析。图表制作采用Origin 2018软件。

2 结果

2.1 生物质炭的形貌与孔隙特征

生物质炭老化前后扫描电镜如图1所示, 随着老化时间的增加, 其微观形貌发生了显著变化。原始生物质炭A0表面粗糙、凹凸不平、孔隙发达, 规则分布着大小不等、致密、似蜂窝状的管状和孔状、横截面为圆形的孔隙结构, 其表面和内壁零星分布一些碎屑状或簇状物质等灰分元素或硅化物结晶。

与A0相比, A1处理生物质炭孔隙结构偶有塌陷, 但仍存在规则的孔隙结构。老化至2年, A2处理生物质炭表面孔隙结构塌陷较为明显, 表面变得粗糙, 形成较多细小孔隙, 但大量孔隙仍清晰可见。老化3年, 相较于A2, A3处理生物质炭表面孔隙结构塌陷面积扩大, 孔隙破坏, 呈模糊状, 表面堆积破碎生物质炭, 孔隙内部充满块状、颗粒状、球状或簇状物质, 发光处疑是被吸附的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 或土壤有机质。

一般生物质炭内部孔隙主要分为大孔(>

200 nm)、介孔(中孔)(2 ~ 50 nm)和微孔(< 2 nm)。生物质炭孔隙结构特征随老化时间的变化如表1所示, 生物质炭田间老化3年, BET比表面积与外表面积随着老化时间的增加而逐渐上升, 3年分别提高18.93%与134.42%, 微孔表面积逐渐减少了26.17%, 总孔容与介孔孔容分别提高42.31%与58.33%, 平均孔径增加20.71%, 而微孔孔容下降16.67%。

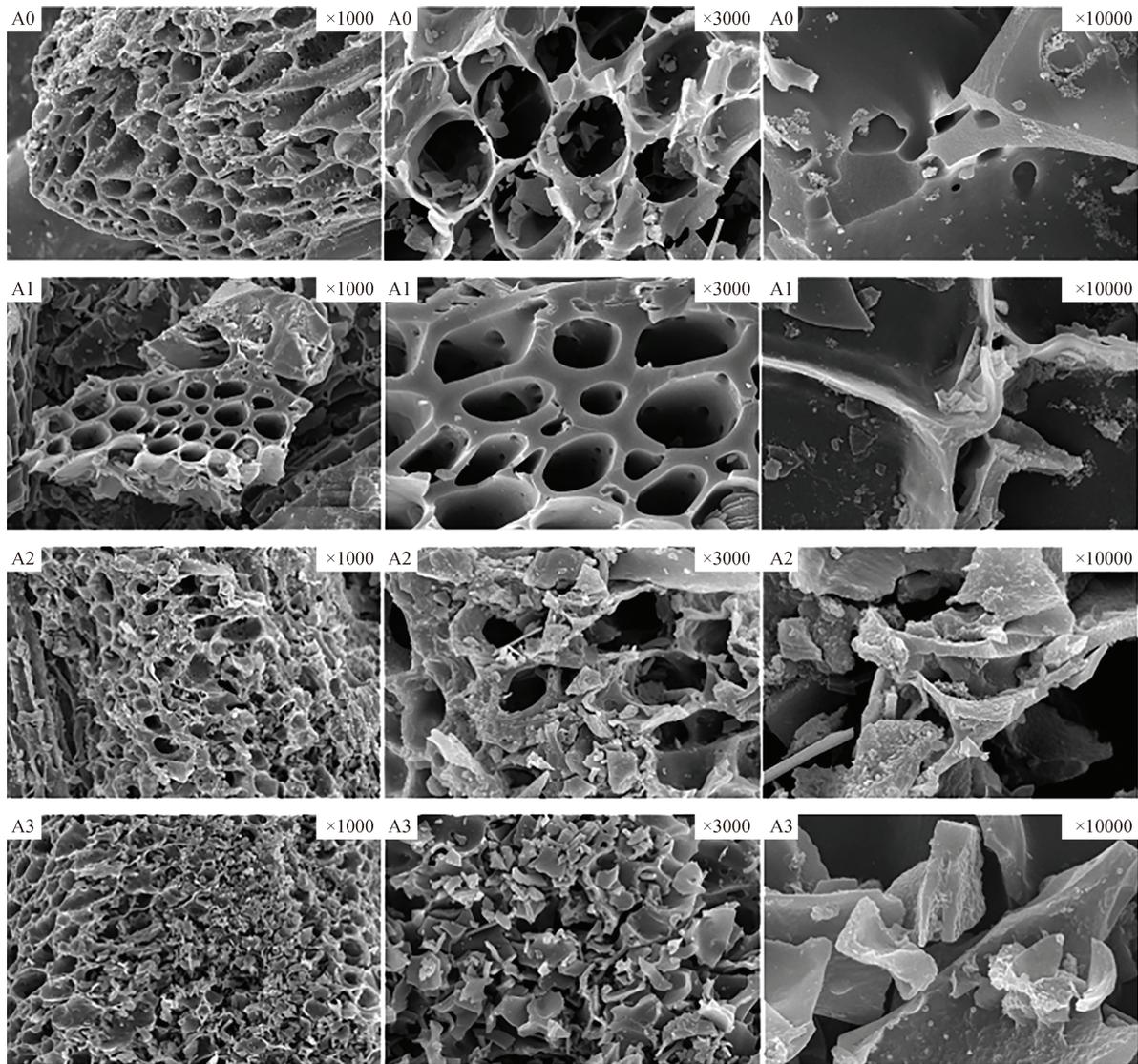
2.2 生物质炭元素组成及基本理化性质

根据表2, 生物质炭随田间老化时间的增加, 其元素组成变化显著。生物质炭田间老化期间, C和N元素含量随着老化时间增加而增加, 3年分别显著增加7.92%与95.61% ($P < 0.05$), H含量经历波动后, A3较A0处理显著减少13.31% ($P < 0.05$), 而O+灰分含量随老化时间增加不断下降, 3年显著减少6.62% ($P < 0.05$)。同时H/C (0.63 ± 0.01)与O/C (0.79 ± 0.04)摩尔比分别较A0处理 (0.79 ± 0.01 与 0.91 ± 0.02)显著下降了20.25%与13.19%, 表明生物质炭在化学组成上缩合度增加、氧化度下降。

如表2所示, 不同处理生物质炭呈碱性, pH随着老化时间增加逐渐降低, A3较A0显著降低18.59% ($P < 0.05$)。与A0相比, 生物质炭不同老化时间的阳离子交换量(CEC)均显著下降, 老化3年, CEC显著减少10.35% ($P < 0.05$)。对于灰分含量而言, 受雨水淋溶等自然老化作用影响, 生物质炭内部的可溶性矿物(K、Ca、Mg、Si等)被溶出, 逐渐减少, A3较A0显著下降了12.92% ($P < 0.05$)。与A0相比, 生物质炭不同老化时间的 NH_4^+ 含量均显著提高 ($P < 0.05$), 老化2年达到最高, 为 $128.7 \pm 1.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.3 傅里叶变换红外光谱

图2为不同老化时间生物质炭的红外光谱(FTIR), 其主要在3 400、1 600、1 095和800 cm^{-1} 处有较为明显的吸收峰: 3 400 cm^{-1} 处归属为水、醇、酚的-OH振动和-NH振动; 1 600 cm^{-1} 处为芳香C=C伸缩振动; 1 095 cm^{-1} 处为碳水化合物的C-O伸缩振动、硅酸盐的Si-O、醇C-O、醚C-O-C振动; 800 cm^{-1} 处为取代苯的C-H面外振动。此外, 有几处强度较弱的吸收峰: 2 920 cm^{-1} 处为不对称脂族C-H伸缩振动, 2 850 cm^{-1} 处为对称脂族C-H伸缩振动, 1 700 cm^{-1} 处为羧基的C=O伸缩振动, 1 382 cm^{-1} 处为脂族C-H变形振动和酚-OH的一些C-O伸缩或-COO反对称伸缩振动^[19]。



注：A0 为新鲜生物质炭；A1、A2、A3 分别代表自然老化 1 年、2 年和 3 年的生物质炭，下同。Note: A0 represents fresh biochar; A1, A2 and A3 represent naturally aged biochar for one year, two years and three years, respectively. The same below.

图 1 扫描电子显微镜 (SEM) 下生物质炭的表面形态

Fig. 1 Surface morphology of biochar under SEM

表 1 生物质炭的孔隙结构特征

Table 1 Changes in pore structure characteristics of biochar

处理 Treatment	BET 比表面积 Specific surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔表面积 T-plot micropore area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	外表面积 External surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容 Total pore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	介孔孔容 Cumulative volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔孔容 Micropore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 Average pore size/nm
A0	43.18	31.05	12.13	0.026	0.012	0.012	2.40
A1	48.81	30.57	18.25	0.034	0.019	0.012	2.76
A2	50.37	29.02	21.35	0.038	0.024	0.012	3.05
A3	51.35	22.93	28.42	0.037	0.019	0.010	2.90

表 2 生物质炭的元素组成及基本理化性质

Table 2 Elemental composition of biochar and basic physical and chemical properties

处理 Treatment	元素组成 Element composition/ (g·kg ⁻¹)				基本理化性质 Basic physical and chemical properties			
	碳 C	氢 H	氮 N	氧+灰分 O + ash	pH	阳离子交换量 CEC/ (cmol·kg ⁻¹)	灰分含量 Ash content/ %	NH ₄ ⁺ -N / (mg·kg ⁻¹)
A0	436.4±5.0b	28.55±0.01a	4.56±0.02c	530.5±5.0a	10.06±0.24a	41.05±1.52a	42.41±1.11a	120.7±2.8b
A1	446.9±7.2b	24.33±0.29b	6.71±2.20bc	522.0±8.7ab	8.64±0.01b	35.67±1.78b	38.34±0.50ab	127.3±2.5a
A2	458.1±10.4ab	29.21±1.62a	6.50±0.65ab	506.2±11.3bc	8.34±0.25b	36.73±1.58b	37.89±2.11ab	128.7±1.8a
A3	471.0±11.5a	24.75±0.13b	8.92±0.19a	495.4±11.7c	8.19±0.08b	36.80±3.19b	36.93±2.75b	127.7±1.5a

注：数据为平均值 ± 标准偏差，每列不同字母表示不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同。Note: The values are means ± standard deviation. Different letters within a column indicate a significant difference ($P < 0.05$) among treatments. The same below.

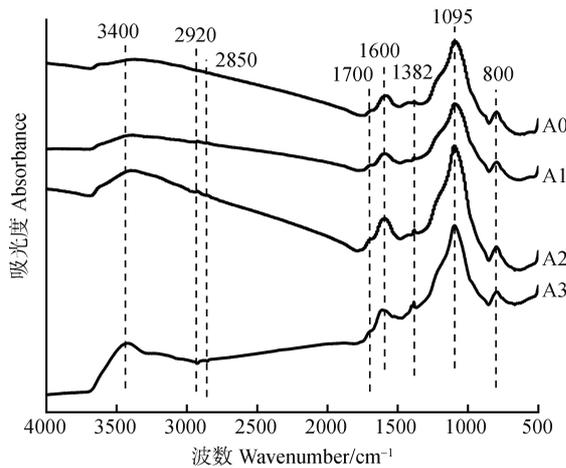


图 2 生物质炭红外光谱图
Fig. 2 The FTIR spectra of biochar

生物质炭吸收峰的相对强度随老化时间的变化如表 3 所示，其中，1 095 cm⁻¹处碳水化合物 C-O 伸缩振动与硅酸盐的 Si-O 键振动最强（图 2），峰强为 68.64%~79.52%，此处吸收峰强度如此之高，除了与碳水化合物的 C-O、醇 C-O、醚 C-O-C 伸缩振动有关以外，应归因于稻壳生物质炭富含硅元素^[20]。1 095 cm⁻¹处吸收峰强随着老化时间增加

而显著下降，与 A0 相比，老化 3 年下降 13.68% ($P < 0.05$)。3 400 cm⁻¹处水、醇、酚的-OH 振动和-NH 振动吸收峰强度为 8.97%~19.43%，随着老化时间增加，峰强显著增加 17.39%~116.61%。而 1 700 cm⁻¹处的羧基 C=O 吸收峰虽然较弱 (0.14%~0.35%)，但 A3 较 A0 峰强显著提高 150% ($P < 0.05$)，结合 3 400 cm⁻¹处羟基-OH 基团峰强的增加幅度，表明随着老化时间增加，生物质炭的羧基基团增加。

芳香性是生物质炭的重要属性，1 600 cm⁻¹处芳香 C=C 吸收峰强为 5.73%~7.31%，与 A0 相比，A2 显著提高生物质炭的芳香基团 21.43% ($P < 0.05$)，老化 3 年，A3 较 A2 有所减少，但二者间差异不显著。而在 800 cm⁻¹处取代苯的 C-H 面外振动峰强为 3.96%~5.12%，A3 较 A0 显著减少 16.60% ($P < 0.05$)。其他归属于生物质炭脂族基团的弱吸收峰如 2 920 cm⁻¹和 2 850 cm⁻¹脂族 C-H 以及 1 382 cm⁻¹脂族 C-H 变形和酚-OH 的一些 C-O 基团均随着老化时间的增加而增加。而 (2 920+2 850)/1 600 的脂族 C/芳香 C 特征比值随着老化时间增加而增加，生物质炭的脂族性有所发展。

表 3 生物质炭 FTIR 吸收峰的相对强度

Table 3 The relative intensity of the FTIR absorption peak of biochar

处理 Treatment	相对强度 Relative intensity/%								(2 920+ 2 850) / 1 600
	3 400 cm ⁻¹	2 920 cm ⁻¹	2 850 cm ⁻¹	1 700 cm ⁻¹	1 600 cm ⁻¹	1 382 cm ⁻¹	1 095 cm ⁻¹	800 cm ⁻¹	
A0	8.97±0.03d	0.08±0.01c	0.02±0.00c	0.14±0.00c	6.02±0.06bc	0.12±0.01b	79.52±0.10a	5.12±0.05a	0.017
A1	10.53±0.26c	0.21±0.00b	0.06±0.00b	0.27±0.01b	5.73±0.03c	0.18±0.01a	78.09±0.36a	4.94±0.19a	0.047
A2	14.12±0.31b	0.15±0.00bc	0.05±0.00b	0.25±0.00b	7.31±0.30a	0.19±0.01a	73.96±0.24b	3.96±0.22c	0.027
A3	19.43±1.45a	0.28±0.08a	0.09±0.02a	0.35±0.03a	6.82±1.13ab	0.11±0.01b	68.64±2.44c	4.27±0.03b	0.059

2.4 差热与热重分析

差热分析 (DTA) 与热重分析 (TGA) 是重要的热分析方法, DTA 可用于测定有机物质热反应时在特征温度下吸收或释放的热量, 260~350 °C 温度区间的特征峰为中温放热峰, 350 °C 以上为高温放热峰; TGA 是测定物质受热时质量下降的热分析技术, 180~320 °C 温度区间的特征峰为 TGA 的中温失重峰, 320~460 °C 为高温失重峰。DTA 与 TGA 的中温放热峰与失重峰均为有机物质分子的脂肪族侧键与羧基的裂解区域, 高温放热峰与失重峰为芳香核裂解区域^[21]。

图 3 为老化生物质炭的 DTA 与 TGA 曲线, 在 285~307 °C 中温和 441~469 °C 高温范围内存在放热峰, 但中温放热与失重峰极弱, 表明生物质炭分子以芳香基团为主。随着自然老化至 3 年, A3 的中温放热与中温失重量提高, 分别较 A0 显著提高 27.45% 和 18.05% ($P < 0.05$, 表 4), 这说明自然老化使生物质炭的脂族化合物增加。但 A3 的高温放热与高温失重量无显著变化。放热和失重的高/中比值随老化时间增加有所下降, 表明随着老化时间的增加, 生物质炭脂族性有所提高, 热稳定性降低, 与 FTIR 分析一致。

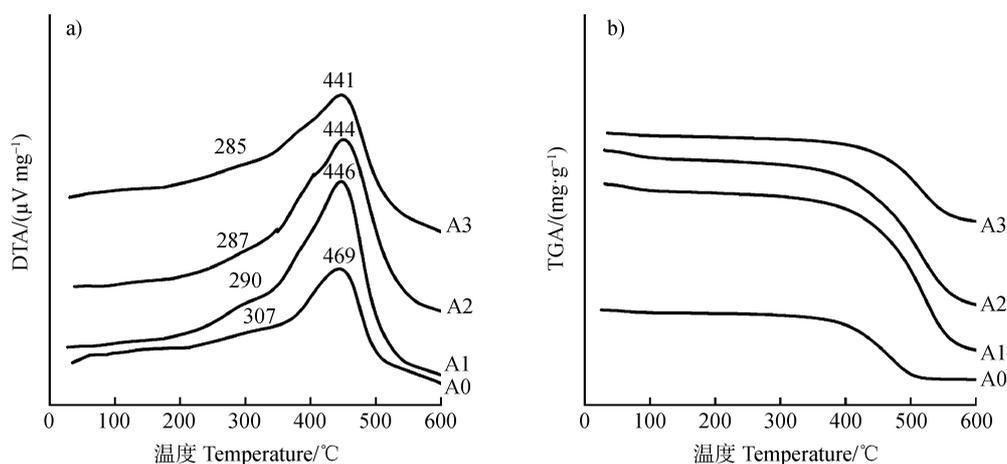


图 3 生物质炭的差热分析 (DTA) (a) 与热重分析 (TGA) (b) 曲线

Fig. 3 DTA and TGA curve of biochar

表 4 生物质炭的 DTA 放热量和 TGA 失重量

Table 4 Heat release in DTA and mass loss in TGA for biochar

处理 Treatment	放热量 Exothermic heat/ (kJ·g ⁻¹)			失重量 Mass loss/ (mg·g ⁻¹)		
	中温 (H1)	高温 (H2)	H2/H1	中温 (W1)	高温 (W2)	W2/W1
	Medium temperature	High temperature		Medium temperature	High temperature	
A0	0.051±0.003b	1.26±0.07a	25.0	5.43±0.19b	114.8±4.0a	21.1
A1	0.058±0.006ab	1.33±0.02a	22.9	6.27±0.33a	121.2±7.4a	19.3
A2	0.062±0.003a	1.40±0.13a	22.7	6.39±0.20a	122.9±3.1a	19.2
A3	0.065±0.003a	1.42±0.06a	21.9	6.41±0.18a	125.3±6.8a	19.6

2.5 生物质炭对铵态氮的吸附效应

图 4 为不同老化时间生物质炭对铵态氮的吸附动力学曲线, 其吸附类型基本一致。吸附量随着振荡时间的延长而增加。在 0~240 min 期间, 吸附量剧烈增加, 处于快速吸附阶段, 而在 240~1 440 min 期间, 吸附减慢趋于平衡。就不同处理而言, 随着老化时

间增加, 生物质炭对铵态氮的吸附量逐渐减少, 吸附量大小为 A0 > A1 > A2 > A3。由表 5 可知, 准一级与准二级动力学方程均可较好地拟合生物质炭对铵态氮吸附的过程, 相比较而言, 准二级动力学方程对数据拟合度最高, 其相关系数为 $0.962 < r < 0.973$, 高于准一级动力学方程。准一级动力学模型

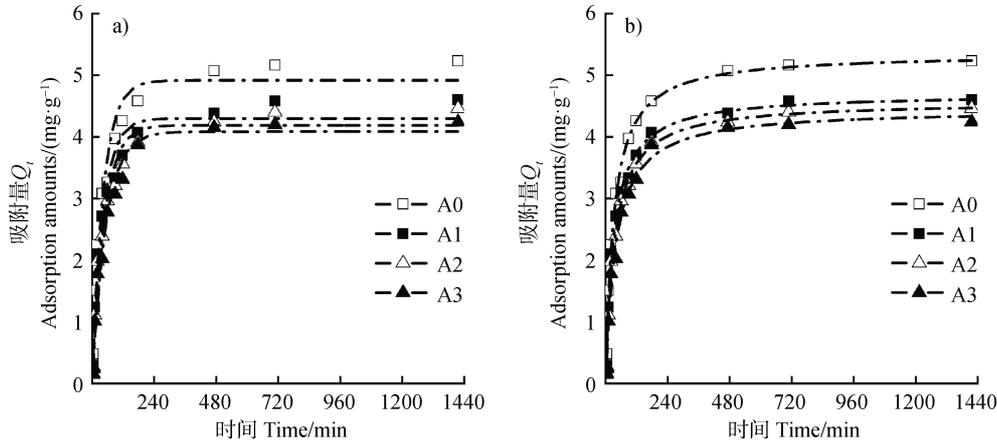


图 4 自然老化生物质炭吸附铵态氮的准一级动力学 (a) 和准二级动力学 (b) 曲线

Fig. 4 Curves of Pseudo-first-order kinetics (a) and Pseudo-second-order kinetics (b) for adsorbing $\text{NH}_4^+\text{-N}$ on naturally aged biochar

表 5 自然老化生物质炭吸附铵态氮的动力学方程拟合参数

Table 5 Fitting parameters of kinetic equation for adsorbing $\text{NH}_4^+\text{-N}$ on naturally aged biochar

处理 Treatment	准一级动力学 Pseudo-first-order kinetics			准二级动力学 Pseudo-second-order kinetics		
	$Q_e / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1 / min	r	$Q_e / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2 / (\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	r
A0	4.90	0.033	0.963	5.35	0.009	0.993
A1	4.29	0.023	0.962	4.71	0.007	0.989
A2	4.19	0.021	0.967	4.53	0.008	0.989
A3	4.08	0.018	0.973	4.45	0.006	0.987

假定吸附受物理扩散控制，而准二级动力学模型假定吸附速率由多孔介质表面未被占有的吸附空位数的平方决定，化学吸附过程占优势^[22]，故生物质炭对铵态氮的吸附过程主要以化学吸附为主，也在一定程度上受物理吸附控制。

生物质炭对铵态氮的吸附等温线如图 5 所示。

随着铵态氮初始浓度的增加，生物质炭对其吸附量不断增加，当铵态氮浓度大于 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，吸附量增幅有所减缓。不同处理之间相比，随着老化时间增加，生物质炭对不同浓度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量明显减少 (图 5, 表 6), 吸附量大小为: $\text{A0} > \text{A1} > \text{A2} > \text{A3}$ 。表 6 为生物质炭对铵态氮的吸附等温方程拟合参

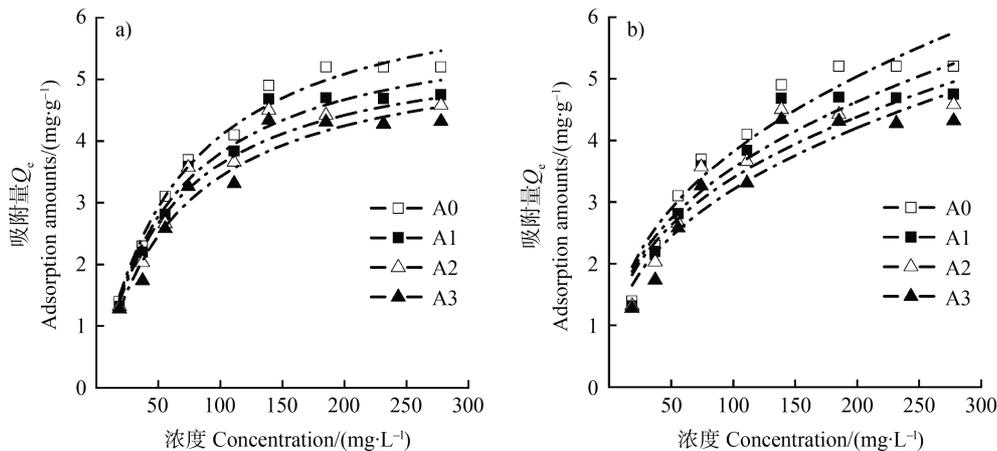


图 5 自然老化生物质炭对铵态氮的 Langmuir (a) 与 Freundlich (b) 吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherm of Langmuir (a) and Freundlich (b) for adsorbing $\text{NH}_4^+\text{-N}$ on naturally aged biochar

表 6 自然老化生物质炭对铵态氮的吸附等温方程拟合参数

Table 6 Fitting parameters of adsorption isothermal equation for adsorbing $\text{NH}_4^+\text{-N}$ on naturally aged biochar

处理 Treatment	Langmuir			Freundlich		
	$K_L / (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	$Q_m / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	r	K_F	n	r
A0	0.016	5.39	0.988	0.651	2.610	0.913
A1	0.010	5.20	0.978	0.626	1.930	0.877
A2	0.009	4.96	0.951	0.623	1.890	0.850
A3	0.009	4.96	0.941	0.617	1.765	0.868

数, Langmuir 方程和 Freundlich 方程均可较好地拟合生物质炭对铵态氮的吸附过程, 其中, Langmuir 方程对数据拟合度最高, 其相关系数 $0.941 < r < 0.988$, 高于 Freundlich 方程。Langmuir 模型反映吸附过程由单分子层化学吸附主导, Freundlich 模型主导吸附剂对离子的多分子层物理吸附。因此, 生物质炭吸附铵态氮过程主要受到单分子层化学吸附作用, 同时也存在一定的多分子层物理吸附。

3 讨论

3.1 田间自然老化对生物质炭物理结构特征的影响

生物质炭田间埋置 3 年, 表面孔隙结构塌陷明显, 比表面积、总孔容和平均孔径均有一定幅度增加, 而微孔表面积明显减少。自然因素如干湿循环、冻融交替可致生物质炭结构机械崩解破碎, 归因于结冰水分子的膨胀和融化水分子的收缩的交替进行^[12]。生物质炭破碎或无机矿物质溶解沉淀、元素与可溶性有机质吸附造成的孔隙堵塞会影响表面积、总孔容和孔径^[12], 孔隙堵塞可致微孔表面积下降^[23-24]。此外, 生物质炭与有机物质聚合或化学氧化而形成新孔隙也会增加其比表面积^[24], 这种比表面积和总孔容增加现象应有利于土壤有机碳和氮素等养分的固持^[25]。

3.2 田间自然老化对生物质炭化学结构特征的影响

元素分析表明, 随着田间埋置时间增加, 生物质炭的碳、氮元素逐渐增加, 3 年显著提高 7.93% 和 93.48% (表 2), 表明生物质炭对土壤有机碳和氮素具有富集效应。在同一科研小组研究中, 白嘉骏等^[26]发现, 田间埋置 2 年, 生物质炭袋炭际微域土壤有机碳显著提高 17.33%。先前的研究也发现, 自然火灾或生物质炭改良的土壤, 可吸附水溶性有机

碳与胡敏酸^[27], 且生物质炭数量越多, 对溶解性有机碳吸附量越大, 富炭土壤的有机碳矿化率降低^[28], 对于土壤碳封存意义重大。关于生物质炭对氮素的富集效应, 较多研究已经表明其多孔特性和巨大的比表面积以及高的负电荷和电荷密度可吸附氮素、减少氮损失^[8-11], 对于提高农业生产力和生态环境效应具有重要意义。

元素分析中 H/C 和 O/C 摩尔比是分别反映生物质炭的缩合度与氧化度的指标, 比值越大, 其缩合度和芳香性越低, 氧化度和亲水性越高^[26]。本研究中, 随着埋置时间增加, 生物质炭的 H/C 和 O/C 摩尔比逐渐下降, 缩合度提高, 氧化度降低, 但 Fan 等^[29]通过实验室化学氧化法老化生物质炭的研究结果表明其 O/C 比增加, 这可能是由于本研究中生物质炭吸附有机碳与氮素, C、N 含量提高, 而 O 含量是通过差减法获得, 导致 O/C 比减少。事实上, 在红外光谱分析中 (表 3), 生物质炭的羧基 C=O 与水、醇、酚的 -OH 基团随埋置时间的增加而大幅提高, 含氧官能团是增加的, 与 Dong 等^[30]研究结果一致, 可能归因于田间生物质炭经历风化所受到的氧化作用^[17]。

生物质炭的化学结构特征决定其稳定程度。生物质炭丰富的芳香碳结构使其具有化学稳定性与热稳定性, 可在自然界中存留长达数百年之久^[12]。C-H/C=C 比值可用于反映有机物质的芳构化程度^[29]。本研究的红外光谱与热性质分析表明, 随埋置时间的增加, 生物质炭的脂族 C/芳香 C 的特征比值有所增加, 高温放热/中温放热与高温失重/中温失重的比值下降 (表 4), 表明老化生物质炭的芳构化程度有所降低, 结构稳定性及热稳定性有所下降。王昊等^[17]研究表明生物质炭应用于土壤后热稳定性逐渐降低, 与本研究结果相符。

3.3 田间自然老化对生物质炭吸附铵态氮效应的影响

在室内批量平衡吸附研究中, 吸附动力学通常用于评价吸附速率, 这对表征吸附剂的吸附性能至关重要, 而拟合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线旨在进一步探究生物炭的吸附行为与机理^[31]。本研究中, 随着生物炭在田间自然老化时间的增加, 其对铵态氮的吸附性能依然强烈, 但吸附量明显减少(图 4, 图 5)。通过吸附动力学与吸附等温方程机理的拟合研究发现, 准二级吸附动力学与 Langmuir 模型更适合拟合生物炭对铵态氮的吸附过程, 揭示了生物炭对铵态氮的吸附机制主要为单分子层化学吸附, 其次为单分子层或多分子层物理吸附, 因为 Langmuir 模型是基于吸附发生在均匀表面上的完整单分子层的假设, 是化学吸附, 不可逆, 而 Freundlich 等温线用于描述非均相体系和可逆吸附, 是物理吸附^[31]。这与董彩琴^[32]研究结果一致。生物炭吸附铵态氮主要受比表面积、含氧官能团、pH、灰分含量和阳离子交换量等因素的影响^[12]。一般而言, 生物炭比表面积提高可增加与铵态氮的接触面积, 而羧基、羟基或酚羟基等含氧官能团的增加也可增加吸附位点^[22], pH 提高有利于含氧官能团的去质子化增加负电荷密度, 通过静电引力提高对铵态氮的吸附^[22]。此外, CEC 提高, 增加生物炭的阳离子交换能力, 有利于对铵态氮的吸附^[33]。本研究生物炭自然老化 3 年, SEM 图像显示孔隙结构虽有塌陷不规则, 但比表面积与外表面积分别提高 18.93%与 134.41%, 含氧官能团增加, 致生物炭仍存在较多的吸附位点, 生物炭依然保持较强烈的吸附性。但随埋置时间增加, pH 和 CEC 下降, 这不利于生物炭对铵态氮的吸附。此外, 土壤体系中矿物质元素或有机质与生物炭的相互作用会导致孔隙阻塞, 占据吸附位点, 影响生物炭的吸附性^[12]。因此, 生物炭田间自然老化 3 年, 对铵态氮的吸附性有所降低, 可能是上述因素共同作用的结果。

生物炭对铵态氮的吸附机制研究对于农田应用生物炭改良土壤、化肥减施增效实践无疑是具有参考价值的, 但本研究存在局限之处。为了创造生物炭自然老化的土壤环境, 也有利于老化生物炭的收集, 便于开展理论研究, 本研究采用尼龙袋埋置法, 尼龙袋目数为 180 目, 允许土壤细颗粒、

胶体和微生物进入尼龙袋内, 生物炭可与部分无机黏粒矿物、有机质和溶质等发生相互作用, 是生物炭自然老化的一方面。但事实上, 生物炭应用于农田, 是以离散的形式与土壤共存, 与土壤有机质、黏土矿物和溶质相互作用可能更加强烈^[12]。有研究发现, 土壤施用生物炭几个月后土壤矿物颗粒可与生物炭表面结合^[34], 可能归因于生物炭固有的芳香族化合物与矿物表面之间所发生的 π - π 作用^[35]。也有研究表明胡敏酸的存在极大抑制了蒙脱土-生物炭复合材料对诺氟沙星的吸附能力, 归因于胡敏酸与诺氟沙星的“竞争性吸附”及其吸附引起的“孔隙堵塞”^[36]。可以预测, 生物炭与土壤混合条件下, 老化程度可能更深, 对铵态氮的吸附效应影响更大。本研究通过尼龙袋埋置法将回收的老化生物炭应用于室内批量平衡吸附试验, 结果可一定程度反映土壤介质条件下老化生物炭对铵态氮的吸附效应。因此, 为科学评估生物炭在农田土壤生态系统中对养分的固持效应, 有必要对本研究背景下土壤理化性质进行研究, 并在土壤有机质和蒙脱土或高岭土矿物存在条件下研究生物炭对铵态氮的吸附效应, 以模拟土壤介质中生物炭随应用时间增加对氮素等养分固持能力的变化。

4 结 论

生物炭田间埋置 3 年, 对形貌和孔隙性质产生影响, 表面孔隙结构塌陷明显, BET 比表面积和总孔容明显提高, 微孔表面积下降。元素组成与化学结构发生一定的变化, 生物炭的碳、氮元素以及羟基、羧基含氧基团增加, 脂族 C/芳香 C 特征比值有所提高, 生物炭的芳构化程度有所降低, 热稳定性下降。随着田间埋置时间的增加, 生物炭对铵态氮的吸附量减少, 准二级吸附动力学与 Langmuir 模型更适合拟合生物炭对铵态氮的吸附过程, 其吸附机制主要为单分子层化学吸附, 其次为物理吸附。生物炭对碳、氮的富集效应及对铵态氮的吸附机制研究对于生物炭在农田土壤生态系统中发挥固碳和氮素增效上具有积极意义, 且在农业土壤污染改良及生态修复等领域具有较大的研究空间和应用前景, 但随生物炭老化, 其长期的农学与环境效应仍需加强研究。

参考文献 (References)

- [1] Hou M Y, Zhang L, Wang Z W, et al. Estimation of fertilizer usage from main crops in China[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34 (4): 360—367. [侯萌瑶, 张丽, 王知文, 等. 中国主要农作物化肥用量估算[J]. *农业资源与环境学报*, 2017, 34 (4): 360—367.]
- [2] National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. *China statistical yearbook*[M]. Beijing: China Statistics Press, 2021. [中华人民共和国国家统计局. *中国统计年鉴*[M]. 北京: 中国统计出版社, 2021.]
- [3] Coskun D, Britto D T, Shi W M, et al. Nitrogen transformations in modern agriculture and the role of biological nitrification inhibition[J]. *Nature Plants*, 2017, 3 (6): 17074.
- [4] Lam Y Y, Lau S S S, Wong J W C. Removal of Cd (II) from aqueous solutions using plant-derived biochar: Kinetics, isotherm and characterization[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2019, 8: 100323.
- [5] Chen W F, Meng J, Han X R, et al. Past, present, and future of biochar[J]. *Biochar*, 2019, 1 (1): 75—87.
- [6] Li J M, Cao L R, Yuan Y, et al. Comparative study for microcystin-LR sorption onto biochars produced from various plant- and animal-wastes at different pyrolysis temperatures: Influencing mechanisms of biochar properties[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 794—803.
- [7] Wu A L, Wang J S, Dong E W, et al. Effect of application of biochar and straw on fate of fertilizer N in cinnamon soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56(1): 176—185. [武爱莲, 王劲松, 董二伟, 等. 施用生物炭和秸秆对石灰性褐土氮肥去向的影响[J]. *土壤学报*, 2019, 56 (1): 176—185.]
- [8] Ma R, Guan S, Dou S, et al. Different rates of biochar application change ¹⁵N retention in soil and ¹⁵N utilization by maize[J]. *Soil Use and Management*, 2020, 36 (4): 773—782.
- [9] Shi W, Ju Y Y, Bian R J, et al. Biochar bound urea boosts plant growth and reduces nitrogen leaching[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 701: 134424.
- [10] Li Z G, Gu C M, Zhang R H, et al. The benefic effect induced by biochar on soil erosion and nutrient loss of slopping land under natural rainfall conditions in central China[J]. *Agricultural Water Management*, 2017, 185: 145—150.
- [11] Feng Y Y, Feng Y F, Liu Q, et al. How does biochar aging affect NH₃ volatilization and GHGs emissions from agricultural soils?[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 294: 118598.
- [12] Wang L W, O'Connor D, Rinklebe J, et al. Biochar aging: Mechanisms, physicochemical changes, assessment, and implications for field applications[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54 (23): 14797—14814.
- [13] Guo Y, Tang W, Wu J G, et al. Mechanism of Cu (II) adsorption inhibition on biochar by its aging process[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26 (10): 2123—2130.
- [14] Hale S, 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.
- [15] 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.
- [16] Xing D, Cheng H G, Ning Z P, et al. Field aging declines the regulatory effects of biochar on cadmium uptake by pepper in the soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 321: 115832.
- [17] Wang H, Nan Q, Qin Y, et al. Changes of physical and chemical characteristics of biochar in paddy field during natural aging[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2022, 39 (4): 758—765. [王昊, 南琼, 秦勇, 等. 稻田入土生物质炭自然陈化过程理化特性变化规律[J]. *农业资源与环境学报*, 2022, 39 (4): 758—765.]
- [18] Organisation for Economic Co-operation and Development. *Test No. 106: Adsorption — Desorption using a batch equilibrium method*[M]. Paris: OECD Publishing, 2000.
- [19] Karpukhina E, Mikheev I, Perminova I, et al. Rapid quantification of humic components in concentrated humate fertilizer solutions by FTIR spectroscopy[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19 (6): 2729—2739.
- [20] Suo G F, Lü H H, Wang Y Y, et al. Study on the adsorption properties of nitrogen by different biochars[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37 (6): 1193—1202. [索桂芳, 吕豪豪, 汪玉瑛, 等. 不同生物炭对氮的吸附性能[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37 (6): 1193—1202.]
- [21] Guan S, Dou S. Study on conservation mechanism of black soil fertility[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2020. [关松, 窦森. 黑土肥力保育机理研究[M]. 北京: 中国农业出版社, 2020.]
- [22] Yang H I, Lou K Y, Rajapaksha A U, et al. Adsorption of ammonium in aqueous solutions by pine sawdust and wheat straw biochars[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25 (26): 25638—25647.
- [23] Gámiz B, Velarde P, Spokas K A, et al. Changes in sorption and bioavailability of herbicides in soil amended with fresh and aged biochar[J]. *Geoderma*, 2019, 337:

- 341—349.
- [24] Tan L S, Sun C C, Wang Y, et al. Changes in biochar properties in typical loess soil under a 5-year field experiment[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, 20 (1): 340—351.
- [25] Baiamonte G, Crescimanno G, Parrino F, et al. Effect of biochar on the physical and structural properties of a sandy soil[J]. *Catena*, 2019, 175: 294—303.
- [26] Bai J J, Liu S J, Dou S, et al. Composition characteristics of natural aging biochar in the field and its effects on soil organic carbon in black soil[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2022, 44 (6): 723—732. [白嘉骏, 刘松健, 窦森, 等. 田间自然陈化生物炭组成特征及对黑土有机碳的影响[J]. *吉林农业大学学报*, 2022, 44 (6): 723—732.]
- [27] 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.
- [28] Kerré B, Willaert B, Smolders E. Lower residue decomposition in historically charcoal-enriched soils is related to increased adsorption of organic matter[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2017, 104: 1—7.
- [29] Fan Q Y, Sun J X, Chu L, et al. Effects of chemical oxidation on surface oxygen-containing functional groups and adsorption behavior of biochar[J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 33—40.
- [30] Dong X L, Li G T, Lin Q M, et al. Quantity and quality changes of biochar aged for 5 years in soil under field conditions[J]. *Catena*, 2017, 159: 136—143.
- [31] Hu X J, Zhang X B, Ngo H H, et al. Comparison study on the ammonium adsorption of the biochars derived from different kinds of fruit peel[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 707: 135544.
- [32] Dong C Q. Effects of biochar and its aging process on the adsorption mechanism of cadmium and ammonium[D]. Wuhan: Wuhan University, 2018. [董彩琴. 生物炭及其老化对镉、氨氮吸附机理的影响[D]. 武汉: 武汉大学, 2018.]
- [33] Cui X Q, Hao H L, Zhang C K, et al. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 539: 566—575.
- [34] Lin Y, Munroe P, Joseph S, et al. Nanoscale organo-mineral reactions of biochars in ferrosol: An investigation using microscopy[J]. *Plant and Soil*, 2012, 357 (1): 369—380.
- [35] Keiluweit M, Kleber M. Molecular-level interactions in soils and sediments: The role of aromatic π -systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43 (10): 3421—3429.
- [36] Zhang J H, Lu M Y, Wan J, et al. Effects of pH, dissolved humic acid and Cu^{2+} on the adsorption of norfloxacin on montmorillonite-biochar composite derived from wheat straw[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2018, 130: 104—112.

(责任编辑：卢 萍)