

不同生物质黑碳对土壤中外源镉(Cd)有效性的影响

易 卿^{1,2}, 胡学玉^{1,2*}, 柯跃进^{1,2}, 刘红伟^{1,2}, 禹红红^{1,2}

(1.中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074; 2.中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074)

摘 要:选取水稻秸秆和樟木枝条两种生物质材料(分别代表农业生态系统和森林生态系统中的废弃生物质材料),分别在 300~700 °C 和 500~900 °C 温度下,采用限氧控温炭化法制备黑碳。为探讨不同生物质材料在不同热解温度下所制黑碳(BC)对污染土壤中镉(Cd)的固持作用,将一系列黑碳分别加入镉(Cd)污染土壤培养,检测重金属 Cd 形态以及土壤中有机质含量、阳离子交换量(CEC)的变化。结果表明:土壤中有效态 Cd 含量随着黑碳添加量和热解温度的升高而降低,即土壤对重金属 Cd 的固持作用增强。700 °C 水稻 BC 在添加量为 6% 时,土壤中有有效态 Cd 含量降幅最大,为 47.96%;900 °C 樟木 BC 在添加量为 6% 时,有效态 Cd 含量也降低了 31.91%。土壤培养 90 d 与 45 d 相比,添加水稻 BC 2%、4%、6% 的土壤平均有机质含量分别降低了 0.94%、12.93%、17.19%,类似的,添加樟木 BC 的土壤平均有机质含量分别降低了 5.33%、10.68%、20.70%,土壤有效态 Cd 含量与土壤中有机质的含量呈显著负相关。土壤培养结束后,水稻 BC 添加量为 2%、4%、6% 的土壤平均 CEC 值分别比对照增加了 4.71、6.38、7.25 cmol·kg⁻¹,樟木 BC 添加量为 2%、4%、6% 的土壤平均 CEC 值分别比对照增加了 2.90、8.33、8.52 cmol·kg⁻¹。生物质黑碳加入土壤后改变了土壤的基本性状,增强了土壤对 Cd 的固持作用,降低了土壤介质中有效态 Cd 的含量,也降低了迁移性和生物毒性,其生态风险性亦相应降低。

关键词:黑碳;热解;镉;污染土壤修复;有效态镉;生物炭

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)01-0088-07 doi:10.11654/jaes.2013.01.014

Impact of Different Biomass Black Carbon Amendments on Retention Capacity of Cadmium in Soil

YI Qing^{1,2}, HU Xue-yu^{1,2*}, KE Yue-jin^{1,2}, LIU Hong-wei^{1,2}, YU Hong-hong^{1,2}

(1.China University of Geosciences(Wuhan) and School of Environment, Wuhan 430074, China; 2.China University of Geosciences(Wuhan) State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Black carbon(BC) were produced from rice straw and camphorwood(represent waste biomass materials in agricultural ecosystem and in forest ecosystem) in the method of controlling pyrolysis temperature and limiting oxygen, at 300~700 °C and 500~900 °C respectively. To study the immobilization and mechanism to cadmium (Cd) in contaminated soil amended with black carbon (BC) which made from two biomass materials under different pyrolysis temperature. Black carbon were cultivated in Cd pollution soil, to detect changes of heavy metal form, organic matter content and Cation Exchange Capacity of soil. The results showed that:the content of bioavailable Cd in soil was decreased by 47.96% when the adding amount of Rice-BC reaches 6% at 700 °C, while it was reduced by 31.91% when the adding amount of Camphorwood-BC was 6% at 900 °C. After 90 days culturing, the content of average organic matter in soil reduced 0.94%, 12.93% and 17.19% when the adding amount of Rice-BC varies as 2%, 4% and 6%. While for Camphorwood-BC the corresponding decrement was 5.33%, 10.68% and 20.70%. It showed a significant negative correlation between the concentration of bioavailable Cd in soil and organic matter content in soil. The average CEC of soil increased 4.71 cmol·kg⁻¹, 6.38 cmol·kg⁻¹ and 7.25 cmol·kg⁻¹ when the adding amount of Rice-BC varies as 2%, 4% and 6%; and when it refers to Camphorwood-BC that increased 2.90 cmol·kg⁻¹, 8.33 cmol·kg⁻¹ and 8.52 cmol·kg⁻¹. The content of bioavailable Cd of most soils had a negative correlation with CEC value of soil. The results indicated that the soil characteristics changed after adding biomass BC, the soil immobilization to Cd was improved and the Cd mobility in soil was reduced, accordingly, its ecological risks were also decreased.

Keywords: black carbon; pyrolysis; cadmium; contaminated soil remediation; bioavailable Cd; biochar

收稿日期:2012-06-30

基金项目:国家自然科学基金(41071159);国家“十一五”科技支撑计划课题(2008BADA7B03)

作者简介:易 卿(1987—),男,河南开封人,硕士研究生,从事土壤污染修复的研究。E-mail:woshishuixiaoqing@126.com

* 通信作者:胡学玉 E-mail:huxueyu@cug.edu.cn

黑碳(Black Carbon, BC)是生物质或化石燃料不完全燃烧所形成的一类特殊产物, 普遍分布于大气、土壤、液态及固态水和沉积物中^[1]。其表面富含羧基、酚羟基、羰基、醌基等官能团^[2], 具有很大的比表面积、孔隙率和离子交换能力^[3], 可以吸附有机污染物和重金属^[4-8], 在控制环境污染方面起着重要作用。目前有关黑碳对土壤中污染物缓冲效应的研究多集中在有机物污染方面, 认为黑碳是有机污染物的超强吸附剂, 它可以通过表面吸附和分配作用强烈吸附土壤中的多环芳烃^[9]、多氯联苯^[10]、多氯代二苯并二恶英、有机农药(如敌草隆^[11]、菲^[12])等各种有机污染物。在土壤重金属污染方面, Uchimiya 等最近发现向对重金属吸附容量很低的酸性砂壤土中添加生物质黑碳, 可提高土壤对 Ni(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)和 Cd(Ⅱ)的吸附能力^[13-14]。另有研究表明, 将农作物秸秆制得黑碳添加到土壤中, 也能显著提高红壤对 Cu(Ⅱ)的吸附^[15]。

生物质黑碳的表面特性决定了其对土壤环境中重金属等污染物吸附能力的大小, 而制备生物炭的前体材料以及制备条件尤其是裂解温度是影响生物炭理化性状、表面特性乃至其潜在用途的主要因素。不同生物炭在土壤环境中的反应性是有差异的, 这些差异使得生物炭与土壤中包括污染重金属在内的不同组分间的相互作用关系变得异常复杂, 亟待研究。

本研究选取两种生物质材料: 水稻秸秆和樟木枝条, 以二者分别代表农业生态系统和森林生态系统中的废弃生物质材料, 分别在 300~700 ℃和 500~900 ℃温度下, 采用限氧控温炭化法制备黑碳。探讨土壤添加黑碳(BC)后, 土壤有效态 Cd 的变化趋势, 以及土壤有机质及土壤阳离子交换量(CEC)对这一趋势的影响。在此基础上, 分析生物质黑碳在土壤重金属 Cd 污染修复方面的作用潜力。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤取自武汉市市郊磨山村 0~20 cm 菜田表层土(黄棕壤), 其基本理化性质见表 1。

1.2 生物质黑碳的制备

采用限氧控温炭化法制备生物质黑碳^[16]。实验材

料水稻秸秆来自武汉市新洲区水稻田, 樟木枯枝来自中国地质大学(武汉)南望山樟木林。将洗净风干后的生物质碎屑(樟木枯枝或水稻秸秆)填满于瓷坩埚中, 放入控温马弗炉(KSW-4b-11A 型, 湖北英山县建力电炉制造有限公司), 缺氧条件下加热, 以 5 ℃·min⁻¹ 升至目标温度(水稻: 300、500 ℃和 700 ℃; 樟木: 500、700 ℃和 900 ℃), 在目标温度下保持 2 h, 关闭马弗炉, 待温度自然降至室温后取出, 研磨, 过 100 目筛。

于 100 mL 离心管中按 5 g 黑碳加 100 mL HCl(1 mol·L⁻¹)溶液比例浸泡, 振荡 6 h, 置于低速自动平衡离心机(SC-3610 型)上离心 15 min(6000 r·min⁻¹), 分离上层液, 用同样方法浸泡、离心 5 次; 按 5 g 黑碳加 100 mL HCl(1 mol·L⁻¹)/HF(1 mol·L⁻¹)溶液比例浸泡, 再振荡 6 h, 离心 15 min, 分离上层液, 反复 5 次; 用去离子水洗提离心分离黑碳 5 次, 于 105 ℃烘干, 贮于干燥器中, 备用。由水稻秸秆制得的黑碳分别标记为 R-300、R-500、R-700, 由樟木制得的黑碳样品分别标记为 C-500、C-700、C-900。

1.3 培养试验

在已有微量镉(Cd)的供试土壤中加入 0.09 g·L⁻¹ 的(CdCl₂·2.5H₂O)溶液, 使土壤中 Cd 浓度为 5 mg·kg⁻¹。搅拌均匀, 室温下预培养两周。将黑碳分别以 0%、2%、4%、6% 的添加量(质量比)与 Cd 污染土样混合, 每个处理重复 3 次。试验在室温(23 ℃±2 ℃)条件下进行, 每周用去离子水给土壤补充水分, 使土壤水分保持在田间持水量的 70% 左右。培养时间为 45 d 和 90 d。

1.4 分析方法

土壤理化性质测定方法: 碱解氮测定应用 1 mol·L⁻¹ NaOH-扩散法, 速效磷测定应用 0.5 mol·L⁻¹ NaHCO₃-钼锑抗比色法, 速效钾测定应用 1 mol·L⁻¹ NH₄OAc-火焰光度法, 全氮测定应用半微量凯氏法, 全磷测定应用 HClO₄-H₂SO₄-钼锑抗比色法, 全钾测定应用 NaOH 熔融-火焰光度法, 总镉测定应用王水-高氯酸-火焰 AAS 法。

土壤中重金属 Cd 有效态提取: 称取过 60 目筛的风干土壤 5.000 g 放入 150 mL 三角瓶中, 加入浸提剂 HCl(0.1 mol·L⁻¹)50.0 mL, 在室温(20 ℃)下, 置于

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Basic characteristics of the tested soil

pH 值	有机质/ g·kg ⁻¹	碱解氮/ mg·kg ⁻¹	速效磷(P ₂ O ₅)/ mg·kg ⁻¹	速效钾(K ₂ O)/ mg·kg ⁻¹	全氮/ g·kg ⁻¹	全磷(P ₂ O ₅)/ g·kg ⁻¹	全钾(K ₂ O)/ g·kg ⁻¹	总镉/ mg·kg ⁻¹
6.42	32.26	58.30	106.10	226.10	0.91	1.25	11.90	0.43

水平式往复振荡机上,以 $180 \text{次} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 2 h,以 $5000 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min,取上清液,过滤后测定其中 Cd 浓度,每个样品做 3 个重复。

土壤 Cd 有效态分析采用火焰原子吸收分光光度法^[17]测定 Cd 离子浓度,采用国家标准参比物质 GBW07403(GSS-3)进行分析质量控制;土壤有机质(OM)分析采用重铬酸钾氧化分光光度法^[18];土壤阳离子交换量(CEC)分析采用乙酸钠-火焰光度法^[19]。

1.5 数据统计与分析

实验数据用 Excel 2007 和 SPSS 17.0 统计软件进行统计分析,显著性检验设 $P < 0.05$ 。

2 结果与讨论

2.1 添加生物质黑碳对土壤中有效态 Cd 的影响

图 1 和图 2 所示为室内培养条件下土壤添加水稻秸秆黑碳后其中有效态 Cd 的变化。与对照相比,培养 45 d 后,添加 R-300 黑碳的土壤有效态 Cd 随添加量的增加(2%、4%、6%)分别比对照降低了 0.19、0.31、0.52 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;添加 R-500 黑碳的土壤有效态 Cd

随添加量的增加分别比对照降低了 0.14、0.43、0.70 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;添加 R-700 黑碳的土壤有效态 Cd 随添加量的增加分别比对照降低了 0.56、1.15、1.86 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。土壤中有有效态 Cd 的含量也随着 BC 热解温度的增加而降低,其中添加水稻 700 $^{\circ}\text{C}$ 黑碳的土壤有效态 Cd 降幅最大,为 14.53%~47.96%,而添加水稻 300 $^{\circ}\text{C}$ 黑碳的土壤有效态 Cd 降幅为 4.88%~13.40%。这表明生物炭的加入可以显著降低土壤中 Cd 的生物有效性,而且,高温下制备的 BC 对土壤中有有效态 Cd 的固持能力更强。这可能与 BC 碱性官能团的数量变化有关,碱性官能团的数量随着黑碳热解温度升高而增加,碱性官能团能够与重金属离子发生络合反应,降低重金属离子的活性^[20]。

图 3 所示为水稻秸秆和樟木两种生物质黑碳对土壤中有有效态 Cd 固持作用(45 d)的比较。与对照相比,添加水稻 500、700 $^{\circ}\text{C}$ 黑碳的土壤有效态 Cd 降幅分别为 3.56%~17.97%和 14.53%~47.96%,而添加樟木 500、700 $^{\circ}\text{C}$ 黑碳的土壤有效态 Cd 降幅分别为 6.48%~12.73%和 7.82%~31.91%。可见,在相同热解

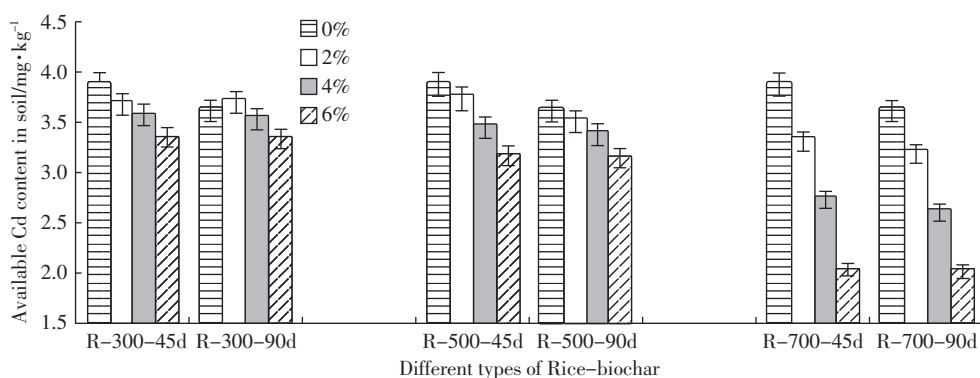


图 1 水稻秸秆黑碳对土壤有效态 Cd 的影响

Figure 1 Bioavailable Cd content of soil after adding Rice-BC

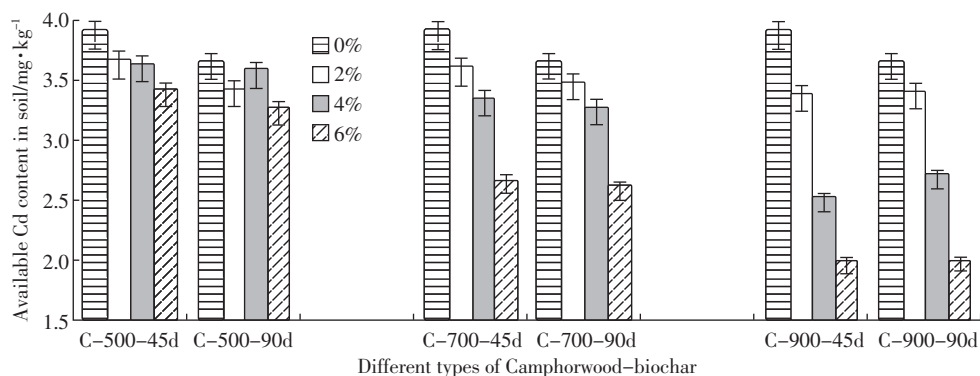


图 2 樟木黑碳对土壤有效态 Cd 的影响

Figure 2 Bioavailable Cd content of soil after adding Camphorwood-BC

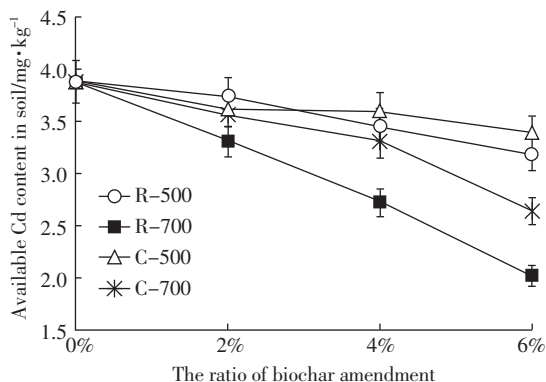


图3 不同类型黑碳对土壤有效态 Cd 的影响

Figure 3 Bioavailable Cd content of soil after adding Rice-BC and Camphorwood-BC

温度下,水稻秸秆黑碳对土壤中有有效态 Cd 含量的降低效果优于樟木黑碳,这可能与水稻秸秆黑碳有更多的官能团种类和数量以及较低的电荷零点有关^[13]。

2.2 添加生物质黑碳对土壤有机质含量的影响

由图 4、图 5 可知,黑碳加入土壤后能够增加土壤有机质含量,且随着黑碳添加量(2%、4%、6%)的增加土壤有机质含量呈增长趋势。在培养 45 d 时,添加水

稻黑碳的土壤有机质含量随着 BC 添加量(2%、4%、6%)的增加,分别比对照高了 3.80%~28.69%、27.43%~49.79%、42.19%~54.85%;添加樟木黑碳的土壤有机质含量随着 BC 添加量(2%、4%、6%)的增加,分别比对照高了 10.97%~27.43%、20.68%~38.82%、38.82%~61.60%。这一结果与 Novak 等^[21]的研究一致。

与培养 45 d 时相比,在相同添加量下,培养 90 d 后土壤有机质含量分别降低了 0.94%、12.93%、17.19%;不同添加量樟木 BC 处理的土壤有机质含量则分别降低了 5.33%、10.68%、20.70%。由此可以看出,随着培养时间的延长,高 BC 添加量(4%、6%)的土壤有机质降解速率更快,最大降幅出现在 6%R-700 处理的土壤。培养期间,土壤有机质的下降可能是由于黑碳中不稳定组分引起的激发效应所致,制取黑碳原材料和热解温度不同,其引起的激发效应的程度也不同,从而呈现不同的土壤有机质降解速率^[22]。

由土壤有效态 Cd 和土壤有机质的相关分析可以看出(表 2),添加 BC 后,土壤培养 45 d 时,土壤中有有效态 Cd 的含量与土壤中有有机质的含量呈显著的

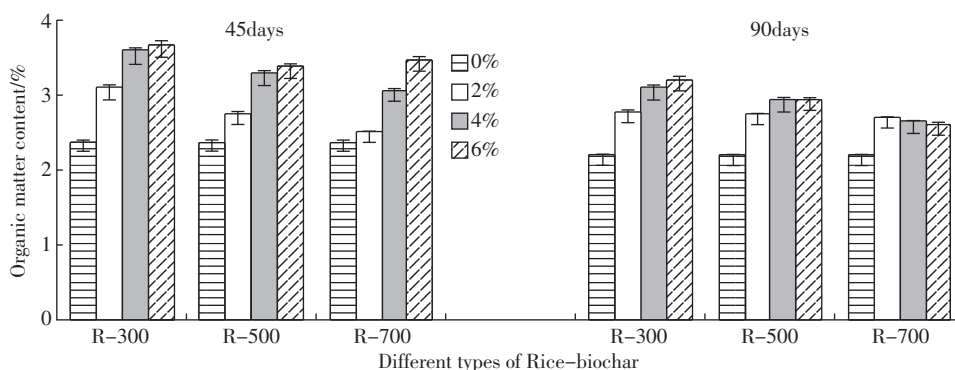


图4 添加水稻秸秆黑碳(R-BC)后对土壤有机质(OM)的影响

Figure 4 The OM value of soil after adding Rice-BC

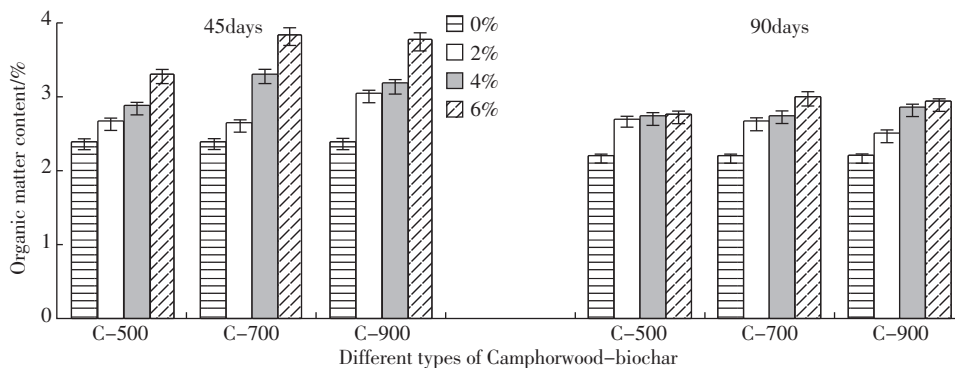


图5 添加樟木黑碳(C-BC)后对土壤有机质(OM)的影响

Figure 5 The OM value of soil after adding Camphorwood-BC

表 2 Cd 有效态含量与 OM 的相关性

Table 2 The correlation of Cd bioavailable contents with OM values

处理	45 d		90 d	
	线性公式	相关系数	线性公式	相关系数
R-300	$y = -0.064 \ 8x + 0.547 \ 4$	0.861*	$y = -0.046 \ 2x + 0.495 \ 7$	0.985**
R-500	$y = -0.234 \ 5x + 1.011 \ 7$	0.896*	$y = -0.123 \ 0x + 0.683 \ 6$	0.689
R-700	$y = -0.133 \ 4x + 0.677 \ 5$	0.979**	$y = -0.184 \ 7x + 0.808 \ 2$	0.998**
C-500	$y = -0.152 \ 8x + 0.771 \ 4$	0.912*	$y = -0.361 \ 6x + 1.308 \ 6$	0.995**
C-700	$y = -0.292 \ 4x + 1.134 \ 0$	0.992**	$y = -0.256 \ 4x + 1.023 \ 9$	1.000**
C-900	$y = -0.297 \ 3x + 1.074 \ 9$	0.939**	$y = -0.280 \ 0x + 1.035 \ 5$	0.865*

负相关($P < 0.05$)。

上述研究结果表明,生物质黑碳加入土壤后,在一定程度上增加了土壤有机质的含量,使得土壤吸附重金属 Cd 的能力增强,从而增强了其对土壤中 Cd 的固持能力,降低了土壤中 Cd 的迁移性和生物毒性。

2.3 添加生物质黑碳对土壤阳离子交换量的影响

两种生物质黑碳加入土壤,分别培养 45 d 和 90 d 后(图 6、图 7),土壤阳离子交换量(CEC)除个别处理不明显外,其余处理均高于不施加 BC 的对照。与

对照相比,随着添加量的增加,土壤 CEC 值升高。添加水稻 BC 的土壤培养 90 d 后,当添加量为 2%、4%、6%时,其土壤 CEC 值分别比对照增大了 4.71、6.38、7.25 $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$; 相同条件下,樟木 BC 处理的土壤 CEC 值分别增大了 2.90、8.33、8.52 $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。可以看出,随着培养时间的延长,各处理的土壤 CEC 均升高,且高 BC 添加量和添加高热解温度 BC 的土壤 CEC 升高幅度更大。

从图 6、图 7 还可看出,不同裂解温度下所制生物炭对土壤 CEC 的贡献不同。在相同添加量的情况

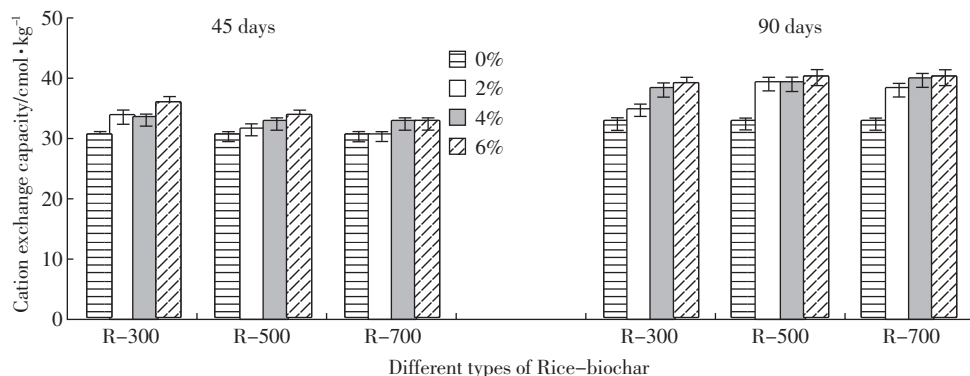


图 6 添加水稻秸秆黑碳(R-BC)后对土壤阳离子交换量(CEC)的影响

Figure 6 The CEC value of soil after adding Rice-BC

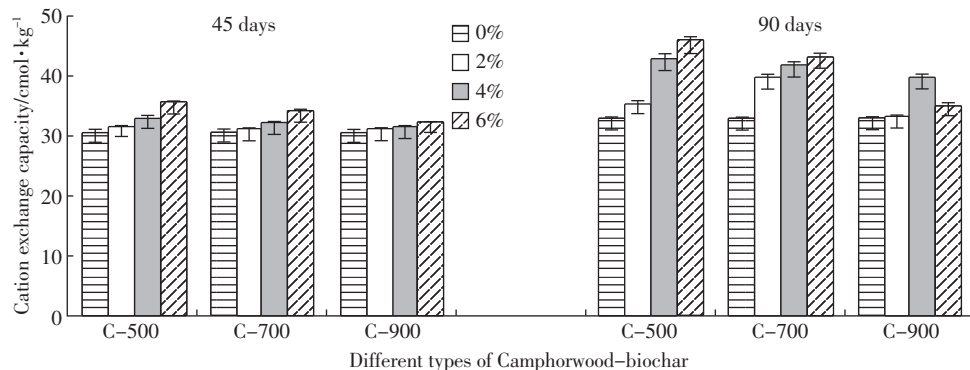


图 7 添加樟木黑碳(C-BC)后对土壤阳离子交换量(CEC)的影响

Figure 7 The CEC value of soil after adding Camphorwood-BC

下,较高裂解温度下形成的生物炭对土壤中 CEC 含量增加的贡献率相对较低,这一现象以培养 45 d 后的土壤 CEC 表现更明显。与对照相比,相同添加量水稻秸秆生物炭培养 45 d 后,土壤 CEC 值随着生物炭裂解温度的升高而降低,樟木枝条生物炭处理的土壤 CEC 也有相同表现,这可能与较高裂解温度下所形成生物质黑碳本身的阳离子交换量较低有关(本课题组未发表资料)。但培养 90 d 后,相同添加量条件下,生物炭的裂解温度对土壤 CEC 的影响具有不确定性。

生物质黑碳具有很大的比表面积,且显著的氧化作用会增加黑碳表面的含氧官能团。另外,黑碳在土壤中存在自由颗粒并能够在其微团聚体内部富集,与土壤颗粒形成土壤团聚体和有机无机复合体,使得土壤 CEC 增大,对阳离子的吸附能力更强^[23-25],从而表现出土壤对重金属 Cd 的固持作用。但是不同类型黑碳在土壤中的稳定时间和对有效态 Cd 的吸附速率不同,使得土壤 CEC 呈现不同的增减趋势^[21,26-27]。

黑碳的添加改变了土壤的基本理化性状及基本物理化学条件,增强了土壤对重金属 Cd 的固持作用,降低了土壤有效态 Cd 的含量,即降低了土壤介质中 Cd 的迁移性和生物毒性,其生态风险亦相应降低。因此,黑碳作为一种来源广泛、制备简便、固持效果良好的土壤改良材料,在土壤 Cd 污染修复治理方面有一定的应用前景。

3 结论

(1)土壤中有有效态 Cd 含量随 BC 添加量和 BC 热解温度的增加而降低。相同热解温度下,水稻 BC 降幅平均为 30.95%~46.35%,樟木 BC 降幅平均为 29.31%~36.53%,即水稻秸秆 BC 对土壤中有有效态 Cd 含量的降低效果优于樟木 BC。

(2)土壤中有有机质含量随着 BC 添加量的增加而升高,随着 BC 热解温度的升高而降低。在培养 45 d 时,添加水稻黑碳的土壤有机质含量随着 BC 添加量的增加分别比对照提高了 3.80%~28.69%、27.43%~49.79%、42.19%~54.85%;添加樟木黑碳的土壤有机质含量分别比对照提高了 10.97%~27.43%、20.68%~38.82%、38.82%~61.60%。有效态 Cd 的含量与土壤中有有机质的含量呈极显著负相关($P<0.05$)。

(3)土壤阳离子交换量随着 BC 添加量的增加而升高。随着培养时间的延长,土壤 CEC 含量也明显升高,且高 BC 添加量的土壤 CEC 升高速率更快。添加水稻 BC 的土壤培养 90 d 时,添加量为 2%、4%、6%

的土壤平均 CEC 值分别比对照增加了 4.71、6.38、7.25 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$;添加樟木黑碳 BC 的土壤 CEC 值分别比对照增加了 2.90、8.33、8.52 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

(4)不同生物质材料和不同热解温度制备的黑碳在土壤中的环境效应明显不同。总之,黑碳的加入改变了土壤的一些基本物理化学条件,由此增强了土壤对重金属 Cd 的固持作用,也降低了土壤介质中重金属 Cd 的迁移性和生物毒性。

参考文献:

- [1] Goldberg E D. Black carbon in the environment: Properties and distribution[M]. New York: John Wiley, 1985.
- [2] 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.
- [3] Pena J M, Allen N S, Edge M, et al. Analysis of radical content on carbon black pigments by electron spin resonance: Influence of functionality, thermal treatment and adsorption of acidic and basic probes[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 71(1): 153-170.
- [4] 刘建秋. 黑碳对乙草胺在土壤/沉积物中吸附/解吸行为的影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2008: 29-40.
LIU Jian-qiu. Impact of black carbon on the sorption/desorption behavior of acetochlor on soil/sediment[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008: 29-40.
- [5] Lohmann R, MacFarlane J K, Gschwend P M. Importance of black carbon to sorption of native PAHs, PCBs, and PCDDs in Boston and New York Harbor sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(1): 141-148.
- [6] 王汉卫, 王玉军, 陈杰华, 等. 改性纳米黑碳用于重金属污染土壤改良的研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(4): 431-436.
WANG Han-wei, WANG Yu-jun, CHEN Jie-hua, et al. Application of modified nano-particle black carbon for the remediation of soil heavy metal pollution[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(4): 431-436.
- [7] 成杰民. 改性纳米黑碳应用于钝化修复重金属污染土壤中的问题探讨[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(1): 7-13.
CHENG Jie-min. Discussion on application of modified nano-particle black carbon for the remediation of soil heavy metals pollution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(1): 7-13.
- [8] 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.
WANG Ning, HOU Yan-wei, PENG Jing-jing, et al. Research progress on sorption of organic contaminants to biochar[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(3): 287-295.
- [9] Yuan M, Li ming. Experimental studies on the formation of soot and carbon nanotubes in hydrocarbon diffusion flames[D]. University of Kentucky, 2002.
- [10] Cornelissen G, Gustafsson O. Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and

- native sorbates[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38 (1):148-155.
- [11] Barring H, Bucheli T D, Broman D, et al. Soot-water distribution coefficients for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polybrominated diphenylethers determined with the soot cosolvency-column method[J]. *Chemosphere*, 2002, 49(6):515-523.
- [12] Wang Shanli, Tzou Yuming, Lu Yihsien, et al. Removal of 3-chlorophenol from water using rice-straw-based carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(1-2):313-318.
- [13] Uchimiya M, Wartelle L H, Klasson K T, et al. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59:2501-2510.
- [14] Uchimiya M, Klasson K T, Wartelle L H, et al. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: I. Copper sorption isotherms and the release of cations[J]. *Chemosphere*, 2010, 82(5):1431-1437.
- [15] 佟雪娇, 李九玉, 姜 军, 等. 添加农作物秸秆炭对红壤吸附 Cu(II)的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2011, 27(5):37-41.
TONG Xue-jiao, LI Jiu-yu, JIANG Jun, et al. Effect of biochars derived from crop straws on Cu(II) adsorption by red soils[J]. *Rural Eco-Environment*, 2011, 27(5):37-41.
- [16] Chun Y, Sheng G, Chiou C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38 (17):4649-4655.
- [17] 环境保护部. HJ 491—2009. 土壤总镉的测定: 火焰原子吸收分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. HJ 491—2009. Soil quality-determination of total chromium: Flame atomic absorption spectrometry[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2009.
- [18] 环境保护部. HJ 615—2011. 土壤有机碳的测定: 重铬酸钾氧化分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. HJ 615—2011. Soil-determination of organic carbon: Potassium dichromate oxidation spectrophotometric method[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2009.
- [19] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000:4-17.
LU Ru-kun. Analysis methods of soil agricultural chemistry[M]. Beijing: Chinese Agricultural Science and Technology Press, 2000:4-17.
- [20] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, et al. Immobilization of heavy metal ions (Cu II, Cd II, Ni II, and Pb II) by broiler litter-derived biochars in water and soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58:5538-5544.
- [21] Novak J M. Short-term CO₂ mineralization after additions of biochar and switchgrass to a Typic Kandudult[J]. *Geoderma*, 2010, 154(3-4):281-288.
- [22] Uchimiya M, Chang S C, Klasson K T. Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190:432-441.
- [23] 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, 35:219-230.
- [24] Lehmann J, da Silva J P, Steiner C, et al. Nutrient availability and leaching in an archaeological anthrosol and a ferralsol of the central amazon basin: Fertilizer, manure and charcoal amendments[J]. *Plant and Soil*, 2003, 249:343-357.
- [25] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70:1719-1730.
- [26] 吴 成, 张晓丽, 李关宾. 黑碳吸附汞砷铅镉离子的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(2):770-774.
WU Cheng, ZHANG Xiao-li, LI Guan-bin. Sorption of Hg²⁺, As³⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ by black carbon[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2):770-774.
- [27] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Stability of biomass-derived black carbon in soils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72 (24):6069-6078.