及业环境科学学报 JOURNAL OF AGRO-ENVIRONMENT SCIENCE

中文核心期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址: http://www.aes.org.cn

氧化老化玉米秸秆生物炭吸附镉机理研究

马凯悦, 张浩, 宋宁宁, 王芳丽, 林大松

引用本文:

马凯悦, 张浩, 宋宁宁, 王芳丽, 林大松. 氧化老化玉米秸秆生物炭吸附镉机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1230–1240.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1282

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制

何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 孙约兵, 王芳丽

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1877-1887 https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0310

施用玉米秸秆生物炭对镉生物有效性及其胁迫下生菜生长的影响

李明, 王磊, 范婷婷, 石佳奇, 高尚, 季韬, 万金忠, 龙涛, 袁旭音

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1236-1243 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1285

CO_2 - N_2 气氛下热解工艺对稻秆生物炭吸附 Cd^{2+} 的影响

周红卫, 陈振焱, 胡超, 张亚平, 顾东清

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1605-1612 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1406

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd²⁺的吸附研究

蒋子旸,徐敏,伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876-883 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123

玉米秸秆生物炭及其老化对石灰性农田土壤氨挥发的影响

王朝旭, 陈绍荣, 张峰, 崔建国

农业环境科学学报. 2018, 37(10): 2350-2358 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1727



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

马凯悦, 张浩, 宋宁宁, 等. 氧化老化玉米秸秆生物炭吸附镉机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1230-1240.

MA K Y, ZHANG H, SONG N N, et al. Mechanism of cadmium adsorption by oxidative aging corn straw biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(6): 1230–1240.

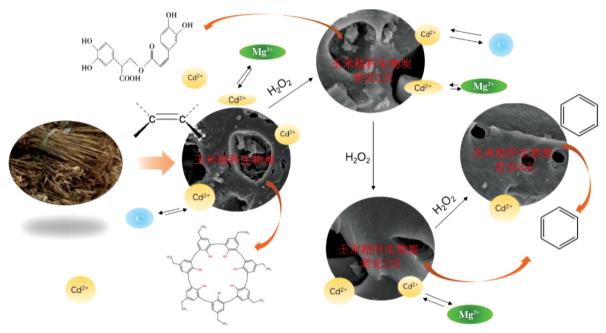


开放科学OSID

氧化老化玉米秸秆生物炭吸附镉机理研究

马凯悦1,2,张浩2,宋宁宁3,王芳丽3,林大松1,2*

(1. 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030; 2. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 3. 青岛农业大学资源与环境学院青岛市农村环境工程研究中心, 山东 青岛 266109)



摘 要:为研究玉米秸秆生物炭在经过模拟自然界老化后对 Cd^{2+} 的吸附响应,本文利用 H_2O_2 对玉米秸秆生物炭进行氧化老化 1、2、3次,利用元素分析仪、扫描电镜、红外光谱及碳谱等分析方法,分析老化前后生物炭对 Cd^{2+} 的吸附及响应机理。结果表明:玉米秸秆生物炭氧化老化过程中形成硅酸盐沉淀;经过 H_2O_2 老化后 H/C、O/C 和 (O+N)/C 的原子比逐渐升高,使得生物炭含氧官能团上升、芳香性减弱、极性增强;老化 1 次 (OYM1)、2次 (OYM2)、3次 (OYM3)后玉米秸秆生物炭碱性元素逐步被释放,碱性元素较未氧化玉米秸秆生物炭(YM)分别降低了 48.23%、95.04%、95.74%;不同处理生物炭对 Cd^{2+} 的最大吸附量表现为: YM $(12.42\ mg\cdot g^{-1})$ > $OYM1(5.98\ mg\cdot g^{-1})$ > $OYM3(3.88\ mg\cdot g^{-1})$ > $OYM2(3.61\ mg\cdot g^{-1})$,说明老化作用抑制了其对 Cd^{2+} 的吸附。在玉米秸秆生物炭长期利用过程中,生物炭的老化促进无机组分发挥作用,吸附性能减弱,在进行土壤及水污染修复时应合理使用。

关键词:生物炭;玉米秸秆;老化;吸附机理;Cd

中图分类号:X71;X505 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)06-1230-11 doi:10.11654/jaes.2021-1282

收稿日期:2021-11-06 录用日期:2022-03-09

作者简介:马凯悦(1997—),女,内蒙古通辽人,硕士研究生,从事土壤重金属污染修复研究。E-mail:419097610@qq.com

^{*}通信作者:林大松 E-mail:lindasong608@126.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41877403)

Mechanism of cadmium adsorption by oxidative aging corn straw biochar

MA Kaiyue^{1,2}, ZHANG Hao², SONG Ningning³, WANG Fangli³, LIN Dasong^{1,2*}

(1. College of Resource and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 3. Qingdao Rural Environmental Engineering Research Center, School of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: To study the adsorption response of corn straw biochar to Cd2+ after simulated natural aging, corn straw biochar was oxidized and aged for 1, 2, and 3 times using H₂O₂. The adsorption and response mechanism of Cd²⁺ by biochar before and after aging were analyzed using elemental analyzer, scanning electron microscope, infrared spectrum, and carbon spectrum. The results showed that silicate precipitation was formed during the oxidative aging of corn straw biochar. After H₂O₂ aging, the atomic ratios of H/C, O/C, and (O+N)/C gradually increased, resulting in the increase of oxygen-containing functional groups, weakening of aromaticity and enhancement of polarity of biochar. After aging for 1, 2, and 3 times, the alkaline elements of corn straw biochar OYM1, OYM2, and OYM3 were released, and the alkaline elements were reduced by 48.23%, 95.04%, and 95.74%, respectively compared with the unaged corn straw biochar (YM). The maximum adsorption capacity of aged corn straw biochar for Cd²⁺ was in the order as follows: YM (12.42 mg·g⁻¹)>OYM1(5.98 mg·g⁻¹)>OYM3(3.88 mg·g⁻¹)>OYM2(3.61 mg·g⁻¹), indicating that aging inhibits its adsorption of Cd²⁺. Long-term usage of corn straw biochar may probably promote the role of inorganic components and weaken its adsorption performance; therefore, it should be used reasonably in the remediation of soil and water pollution.

Keywords: biochar; corn straw; aging; adsorption mechanism; cadmium

镉(Cd)作为一种在自然界普遍存在的剧毒物 质,在1974年就被划定为重点污染物四,随着二战后 全球工业的发展,以Cd为主的各种有毒重金属释放 到环境中,对环境造成了广泛的污染[2],过量摄入Cd 会对人体肾功能、心肺系统造成损害,引起骨质疏松 症等[3]。在治理Cd污染的实践中,生物炭的施用最为 广泛,生物炭是通过生物质热解获得的碳基固体,富 含的碳、氮、氢、钾、镁等元素,可以为植物生长提供营 养物质[4],具有较大比表面积、丰富的官能团及多孔 结构,能有效地吸附重金属[5],又具有成本低、环境友 好、稳定性强、修复效果明显等优势,从而成为高效吸 附重金属的钝化材料。

生物炭虽然具有一定的稳定性,但在长期使用 中自然环境的变化引发的老化作用会改变其理化 性质的,从而影响其吸附重金属的效果。研究表明 老化作用可能会加强生物炭对重金属的吸附,也有 可能使吸附效果相对减弱四。自然老化1a的生物 炭离子间相互作用增强的同时,Cd的吸附能力相 应增强[®]。长时间投入农业生产的生物炭可被土壤 生化反应释放的H₂O₂氧化老化,因此实验室通常使 用H₂O₂模拟长期老化。相同老化条件下,不同生物 炭类型的响应有所不同[9]; CHANG 等[7]研究发现高 温玉米秸秆制得的生物炭经H2O2老化后对Cd的吸 附能力减弱;使用不同浓度H₂O₂对生物炭进行老 化,可能会逆转其对阳离子和阴离子的吸附能 力[10]。老化次数的不同可以模拟生物炭在自然界

老化程度的不同,本课题组先前对于老化生物炭的 研究中[11],在利用H₂O₂重复对稻壳生物炭老化后, 认为阳离子-π为主要吸附机制,且老化后对Cd²⁺的 吸附能力降低,与简单老化程度相比,老化程度的 加深似乎加大了Cd吸附过程中无机组分的贡献, 研究过程中,使用单一的生物炭材料难以对老化过 程做出进一步推断。玉米秸秆生物炭作为使用广 泛的生物炭之一,其富硅特性会影响氧化老化后生 物炭的吸附能力,总体来看,老化后的生物炭对重 金属的吸附效果因受温度、材料、农艺措施的影响 并不一致,生物炭老化后对重金属吸附效果和机制 存在争议,需要进一步解释。采用化学氧化在实验 室对生物炭进行模拟老化时,使用H2O2作为强氧化 剂,其在酸性或碱性条件下都可以与生物炭发生氧 化反应[12]。目前对于老化后生物炭表面及性能的 改变有较为丰富的研究,但有关广泛使用的富硅玉 米秸秆生物炭在深度氧化老化下,生物炭特别是其 中硅元素是否影响Cd的吸附及老化机理还有待 探讨。

本试验利用H₂O₂对玉米秸秆生物炭进行老化, 通过多次老化(与H₂O₂反应1、2、3次)模拟生物炭 在自然界中老化程度,探究模拟过程中生物炭对 Cd吸附能力的稳定性,研究不同老化程度生物炭 对Cd的吸附效果、生物炭及老化生物炭表面孔隙、 理化性质的变化及对重金属吸附的影响,为生物炭 吸附重金属的实际应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备

本研究采用的生物炭购自南京智融联科技有限公司,原料为玉米秸秆,采用"程序升温控制"技术,即每分钟升温 $8.5 \, ^{\circ}$ 、至最高温度 $500 \, ^{\circ}$ 、维持此温度直至出气口再无气体溢出,关闭加热程序,炭化过程持续 $10 \, \mathrm{h}$ 。

老化生物炭的制备:本研究选用 H_2O_2 对新鲜生物炭进行氧化处理,模拟生物炭在自然条件下的老化过程。具体操作如下:称取一定量玉米秸秆生物炭,加入15%的 H_2O_2 溶液,生物炭和氧化剂的比例为1:10(m:V),80 C水浴加热6h,氧化后将样品过滤,用超纯水反复清洗 $2\sim3$ 次,直至pH值稳定,将老化后生物炭转移至玻璃培养皿中放入烘箱在105 C下烘干,此为1次老化过程,制得生物炭标记为OYM1,重复上述操作制得老化2、3 次生物炭,标记为OYM2、OYM3,未氧化玉米秸秆生物炭标记为YM。

1.2 生物炭的表征

元素分析:利用元素分析仪(CHN-O-Papid,Heraeus)测定生物炭及老化生物炭的元素组成(C、H,N、O)并计算元素比例。

比表面积及孔径:采用比表面积及孔隙测定仪(ASAP2020,美国)测定生物炭比表面积和孔径。

电镜扫描:将适量生物炭用胶带粘在样品台上, 再对样品进行喷金处理,使用扫描电镜对样品进行分析,观察样品表面形貌。

傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析:采用傅里叶红外分析仪进行分析。采用溴化钾(KBr)混合压片法制片,制得的薄片干燥后在1.0 cm⁻¹的分辨率下,选择4000~400 cm⁻¹为扫描范围得到红外光谱分析图,分析生物炭表面官能团。

碳谱分析:使用固体核磁共振分析仪获得生物炭样品¹³C NMR 谱图,脉冲序列 cpmas,样品管 3.2 mm,转速 15 kHz,接触时间 5 ms,弛豫延迟 2 s,累加次数512 次。

1.3 Cd 吸附试验

1.3.1 吸附动力学试验

配制 100 mg·L¹的 Cd(NO₃)₂溶液,使用 0.01 mol·L¹的 NaNO₃作为背景电解质溶液,称取 2 g生物炭及老化生物炭于烧杯中,加入 500 mL的 Cd(NO₃)₂溶液,放置在磁力搅拌器上,在室温 25 ℃条件下以 220 r·min⁻连续搅拌 24 h。分别在搅拌的第 1、3、5、10、20、

 $30 \times 60 \times 120 \times 180 \times 240 \times 360 \times 540 \times 720 \text{ min}$ 和 1 440 min 取样,用 $0.45 \mu m$ 滤膜过滤,随后用火焰原子吸收光谱仪测定 Cd^{2+} 质量浓度。

1.3.2 等温吸附试验

配制浓度为 30、60、80、100、120 mg·L⁻¹和 150 mg·L⁻¹的 Cd溶液,称取 0.08 g生物炭及老化生物炭于 50 mL 离心管中,加入 20 mL上述溶液加盖密封充分混匀,置于恒温(10、25 $^{\circ}$ C和 45 $^{\circ}$ C)培养振荡箱(220 r·min⁻¹)振荡 24 h取出,过 0.45 $^{\circ}$ μm 滤膜至聚乙烯离心管中,加 1% 浓 HNO₃酸化,用火焰原子吸收光谱仪测定 Cd²⁺质量浓度。

1.4 数据处理

采用准一级动力学方程(Pseudo-first-order)和 准二级动力学方程(Pseudo-second order)进行非线 性拟合,其公式为:

$$q_t = q_e \left(1 - e^{-K_1 t} \right) \tag{1}$$

$$q_{i} = \frac{K_{2}q_{e}^{2}t}{1 + K_{2}q_{e}t} \tag{2}$$

式中:t为吸附时间, \min ; K_1 为准一级动力学方程速率常数, \min^{-1} ; K_2 为准二级动力学方程速率常数,g· mg^{-1} · min^{-1} ; q_i 和 q_e 分别为t时刻和吸附平衡时 Cd^{2+} 吸附量,mg· g^{-1} 。

Langmuir 和 Freundlich 方程常用来描述重金属 在碳质材料、土壤和无机矿物上的吸附,其具体方程 如下:

$$Langmuir: q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$
 (3)

Freundlich:
$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$
 (4)

式中: C_e 为吸附平衡时溶液中 Cd^{2+} 的浓度, $mg \cdot L^{-1}$; Q_m 为最大吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; K_L 是表征吸附剂和吸附质之间亲和力的参数, $L \cdot mg^{-1}$; K_F 为 Freundlich 吸附容量的参数, $(mg \cdot g^{-1})(L \cdot mg^{-1})^{1/n}$;n为方程的指数。

2 结果与讨论

2.1 生物炭老化前后的元素组成及含量分析

生物炭和老化生物炭的组成分析见表 1。与YM相比,化学氧化老化1次后,OYM1的C、O和H含量分别增加了3.18%、37.26%和12.69%,化学氧化老化2、3次后,OYM2和OYM3的O元素增加的同时C和H含量分别降低13.76%~37.04%、11.71%~33.04%,C含量的降低可能是由于1次老化生物炭中存在的可溶性物质被氧化去除[13],总体来看氧化程度越高,C含量相对降低越多[10],O元素随老化次数增加而增多,可

能是由于生物炭老化过程中形成了表面含氧官能团。 灰分可能间接受到了C元素产生的影响,OYM1、 OYM2、OYM3 灰分含量降低 11.94% 和增加 13.59%~ 60.91%,1次氧化反应使生物炭灰分损失相对较大, 表明此生物炭结构不稳定。继续老化可能会促进无 机组分的氧化产物、无机元素阴离子(CO²⁻、SiO²⁻等) 生成,无机矿物浓缩,较原始生物炭灰分含量上升。

化学氧化老化后,生物炭H/C原子比整体上比 YM 高,表现为 OYM1>OYM3>OYM2>YM, O/C 和(O+ N)/C的原子比逐渐升高,整体表现为OYM3>OYM2> OYM1>YM,表示生物炭在受到H₂O₂氧化后表面芳香 环被破坏,极性增强,含氧官能团被引入[14]。极性的增 强导致生物炭亲水能力增强,表面形成水膜,吸附能力 降低,从而对Cd²⁺的吸附能力减弱[15]。

2.2 EDS能谱分析

从EDS能谱图(图1)可以看出,玉米秸秆生物炭 表面主要由C、O及无机盐离子Si、Au、Cl、Mg、K组成, 随着老化次数增加,碱性元素(Mg、K)含量下降,其原 子百分比之和整体表现为YM (1.41%) >OYM1 (0.73%)>OYM3(0.07%)>OYM2(0.06%), 生物炭老 化后碱性元素百分比下降,相关研究结果表明[16],生 物炭老化时经常会伴随着碱性元素的释放,导致生物 炭吸附能力减弱。在农业生产中碱性元素对作物的 生长和重金属的固定尤为重要[17]。生物炭中的阳离 子(Mg²⁺、K⁺、Au²⁺)可以通过静电引力、沉淀及官能团 络合作用附着在生物炭上,并在Cd溶液中通过生物 炭对 Cd2+的吸附而置换出来[18], XU 等[19]研究发现,生 物炭表面阳离子可以通过离子交换作用吸附水溶液 中的 Cd2+,本研究中,随着老化次数的增多,阳离子百 分比降低,生物炭对Cd2+的吸附效果减弱,说明碱性 元素对生物炭吸附有一定的影响。

随着老化次数的增加,老化1、2次后C元素含量 降低,Si、O元素含量升高,尤其是OYM2的Si元素由 1.52%激增到14.29%,说明加深老化程度促进了无机 组分的作用,3次老化后C元素含量升高,Si元素降低

至 0.14%, 说明氧化老化过程中随着氧化反应的进 行,可溶性阴离子CO²⁻、SiO²⁻与Cd²⁺形成矿物沉淀,在 先前对于稻壳的深度老化过程中得到相同结论[11],证 实阳离子交换作用是去除Cd2+的主要机制。

2.3 孔径分布和 N₂吸附-脱附等温线

根据 N2吸附法测试材料结构,用 BET 公式获得 材料比表面积(表2),大小顺序为OYM2(36.49 m2·

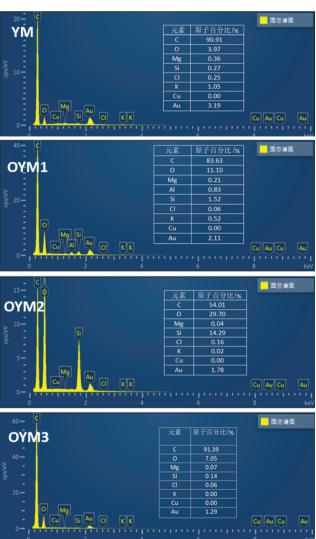


图1 生物炭YM、OYM1、OYM2、OYM3的EDS能谱图

Figure 1 EDS diagram of biochar YM, OYM1, OYM2, and OYM3

表1 生物炭和氧化生物炭组成分析

Table 1 Element contents of original and oxidized biochar

生物炭		元素组成Element composition/%				原子比 Atomic ratio		
Biochar	С	N	Н	0	H/C	O/C	(O+N)/C	Ash content/%
YM	49.62	1.54	2.27	12.64	0.55	0.19	0.22	32.738
OYM1	51.20	1.46	2.60	17.35	0.61	0.25	0.28	28.827
OYM2	42.79	0.82	2.00	16.35	0.56	0.29	0.30	37.188
OYM3	31.24	0.55	1.52	13.66	0.58	0.33	0.34	52.679

 g^{-1})>OYM3(24.08 $m^2 \cdot g^{-1}$)>OYM1(23.73 $m^2 \cdot g^{-1}$)>YM(11.92 $m^2 \cdot g^{-1}$),总孔体积大小顺序为OYM2(0.054 $cm^3 \cdot g^{-1}$)>OYM3(0.038 $cm^3 \cdot g^{-1}$)>OYM1(0.146 $cm^3 \cdot g^{-1}$)>YM(0.022 $cm^3 \cdot g^{-1}$),根据BJH计算得到平均孔径,大小顺序为YM(7.52 nm)>OYM3(6.29 nm)>OYM1(6.14 nm)>OYM2(5.94 nm),与YM相比老化生物炭OYM3 平均孔径缩小了16.36%,OYM1缩小了18.35%,OYM2缩小了21.01%,可见生物炭老化后表面性能比老化前有了很大提升,生物炭平均孔径缩小,对应微孔体积与比表面积增大,可能是氧化作用打开了生物炭内部孔道,孔隙结构的增强为重金属提供了更多的吸附点,从而加强了生物炭对重金属的物理吸附。

根据 N₂ 吸附-脱附曲线,由图 2a 所示,原始生物 炭及老化生物炭曲线测试呈现出曲线属于 IV 型吸附模型,在后段吸附线与脱附线分离,受毛细管凝聚现象的影响,出现较明显的 H3 型滞后环^[20], H3 滞后环表示在相对压力接近饱和时未达到平衡状态,表明所测生物炭由松散片状颗粒形成的孔道结构;图 2b 为生物炭的孔径分布图,可知生物炭和氧化生物炭的孔径分布在 2~10 nm 范围内,属于介孔范围内,表明生

物炭属于介孔材料,滞后环在相对压力变化0.6~1.0 区间产生,表示生物炭由介孔结构组成[21]。

2.4 生物炭老化前后吸附 Cd 的超微结构分析

由电镜图(图3)可以看出,原始玉米秸秆生物 炭作为秸秆类生物炭呈管状结构,表面较为光滑,孔 径较大,孔隙分布杂乱无序;随生物炭老化次数的增加,生物炭表面光滑度上升,表面凹槽更加清晰,管 状结构遭到破坏,孔洞坍塌,创造出很多中孔结构, 比表面积增大的同时,表面出现团聚的固体小颗粒, 可能是硅酸盐沉淀或生物质中灰分聚集现象[²²],这 与表1结果中灰分增大相同。生物炭吸附 Cd 后表面 出现颗粒状结晶,可能是吸附 Cd 后留下的含 Cd 矿物结晶^[23]。

2.5 生物炭老化前后吸附 Cd 的碳谱分析

固体 ¹³C 核磁共振谱图结果如图 4 所示, 烷基碳的相对化学位移为 0~45×10⁻⁶, 取代脂肪碳(醇、胺、碳水化合物、醚、甲基和乙醛)的相对化学位移为 45×10⁻⁶~93×10⁻⁶, 芳香碳的相对化学位移为 93×10⁻⁶~165×10⁻⁶, 酚碳的相对化学位移为 145×10⁻⁶~163×10⁻⁶, 羧基及羧基碳的相对化学位移为 165×10⁻⁶~220×10⁻⁶[24-25]。观察图 4 发现 125×10⁻⁶ 左右出现明显波峰,

表2 生物炭和氧化生物炭的孔隙结构参数

Table 2 Porous structures of original and oxidized biochar

生物炭 —— Biochar	总孔 Total hole		中孔 Mesopore		微孔 Micropore		平均孔径	
	比表面积/ (m²·g ⁻¹)	孔体积/ (cm³·g ⁻¹)	比表面积/ (m²·g ⁻¹)	孔体积/ (cm³·g ⁻¹)	孔径/ nm	孔体积/ (cm³•g⁻¹)	Average aperture/	
YM	11.92	0.022	12.391	0.022	0.548	0.025	7.52	
OYM1	23.73	0.036	23.202	0.035	2.657	0.039	6.14	
OYM2	36.49	0.054	28.895	0.049	1.207	0.061	5.94	
OYM3	24.08	0.038	20.504	0.035	1.475	0.038	6.29	

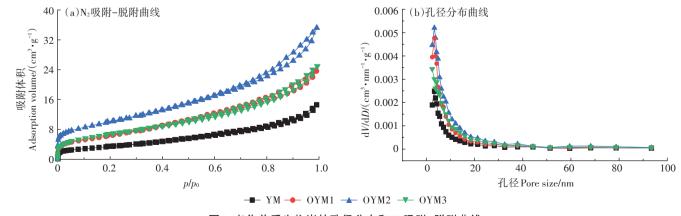


图 2 老化前后生物炭的孔径分布和 N2吸附-脱附曲线

Figure 2 Pore size distribution and N2 adsorption-desorption curves of original and oxidized biochar

OYM3

OYM2

OYM1

YM

烷基碳(0~45)

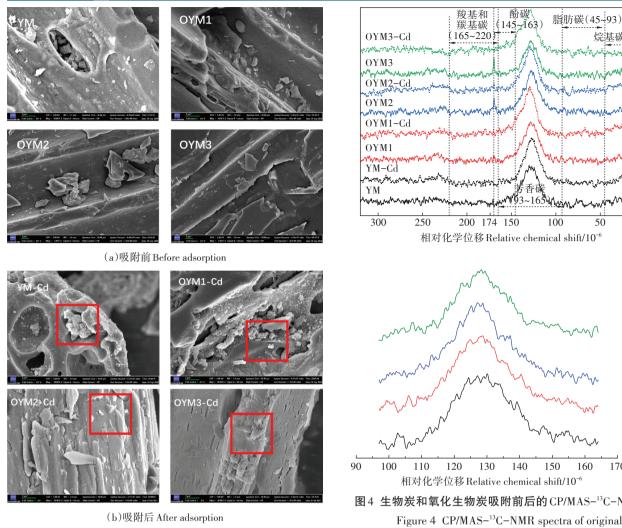


图3 生物炭吸附 Cd2+前后的 SEM 图

Figure 3 SEM before and after adsorption of Cd2+ by biochar

说明生物炭主要由芳香族组成,并随着生物炭老化次 数的增加,生物炭吸附 Cd2+后,吸收峰减弱,生物炭芳 香性降低对应 H/C 原子比增大, WANG 等[26]也得到相 同结论,说明阳离子-π键参与吸附 Cd²⁺的机制, OYM2与OYM3在165×10⁻⁶左右发现明显波峰,可能 是在老化过程中出现羧基碳[27]。含氧官能团的增加 与元素分析结果一致,波峰在吸附Cd2+后显著减弱,说 明老化后羧基碳含量增加并以偶极-偶极相互作用 (如阳离子-π)参与生物炭表面吸附作用[28],或许为主 要吸附机理[11],吸附后波峰的减弱证明芳香碳、羧基碳 参与Cd2+的吸收。相关研究证实[28],生物炭表面芳香 族结构能够与π电子结合,与Cd²+发生电子供体-受体 作用,影响吸附重金属。

2.6 生物炭老化前后吸附 Cd的 FTIR 分析

图 5 为玉米秸秆生物炭及老化生物炭吸附前后

图4 生物炭和氧化生物炭吸附前后的CP/MAS-13C-NMR图谱 Figure 4 CP/MAS-13C-NMR spectra of original and oxidized biochar

的 FTIR 图, 生物炭本身表面官能团丰富[29], 图中几 个主要吸收峰分别在3 402、2 929、1 593、1 410~ 1 100、1 080、799 cm⁻¹和 470 cm⁻¹。 其中 3 402 cm⁻¹是 由水分子中的-OH(羟基)伸缩振动导致的,生物炭 及老化生物炭吸附 Cd 后, 一OH 振动峰减弱, 其中 OYM3减弱效果明显,表示在吸附Cd的过程中Cd²⁺与 生物炭中的—OH发生络合或离子交换作用[30],1583~ 1 621 cm⁻¹处吸收峰是由 C=C和 C=O 键伸缩振动形 成的脂肪族或芳香族官能团,随着老化次数的增加, 生物炭发生脱氢脱氧反应,水减少,芳香化结构出现, 吸收峰振幅强烈[31]。随着生物炭老化, 一OH和C=O 的振动峰要强于新鲜生物炭,生物炭表面官能团含量 也增加[32],这与MARIA等[33]的研究结果相似,生物 炭吸附 Cd之后, C=C和 C=0 在 1 602、1 602、1 612、 1 621 cm⁻¹ 处的振动峰转移至1 592、1 583、1 602、 1592 cm⁻¹处,表明老化可能促进了两者的相互转化。

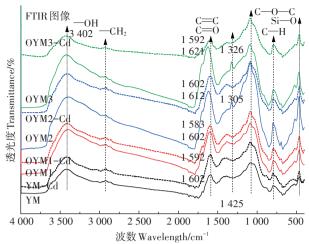


图 5 生物炭和氧化生物炭吸附前后的 FTIR 图

Figure 5 FTIR spectras of original and oxidized biochar

CUI 等[34]认为振动峰的转移说明生物炭表面含氧官 能团(-OH、C=C、C=O、C-O-C)可以与Cd发生 交互作用吸附 Cd2+,1 326~1 592 cm-1 处伸缩振动,并 在吸附 Cd2+后显著减弱,说明发生了 CO2-沉淀[35], 799 cm⁻¹ 处 C一H 衍射峰在吸收 Cd²⁺后振动减弱, 2 929 cm⁻¹处—CH₂振动峰也相对减弱,证实芳香结 构参与 Cd2+的吸收,生物炭 Cd2+-π作用发生[36],玉 米作为富硅作物,其秸秆在H₂O₂老化后在470 cm⁻¹ 处可见Si-O-Si振动峰[37],说明生物炭杂环结构 较强,除含氧官能团外,硅酸盐可能对Cd的吸附有 一定影响,OYM2峰值明显增大,表明老化促进了生 物炭无机组分的作用,这与常瑞海[38]利用H2O2对玉 米秸秆生物炭进行氧化所得的结果一致,EDS能谱 结果显示,吸收 Cd2+后吸收峰减弱,说明形成了硅酸 盐沉淀。结果表明本研究制备的生物炭及老化材料 在Cd吸收过程中,阳离子-π作用及无机组分贡献 均起到一定的促进作用。

2.7 老化前后生物炭对 Cd2+的吸附特性

2.7.1 吸附动力学

如图 6 所示, 生物炭老化前后对 Cd2+的吸附类型

基本一致,吸附量随着时间的延长而增加。0~60 min 内,4种生物炭均处于快速吸附阶段,而后吸附减慢趋于平衡,OYM2和OYM3在20 min后迅速趋于平衡,YM和OYM1在300 min时趋于平衡,总体吸附量表现为YM>OYM1>OYM3>OYM2。

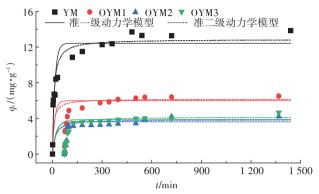


图 6 生物炭和氧化生物炭对 Cd²⁺的吸附动力学方程拟合 Figure 6 Kinetics of Cd²⁺ adsorption by original and oxidized biochar

由表3可知,YM、OYM1和OYM3的准二级动力 学方程拟合系数 R2分别为 0.944、0.968 和 0.975, 均大 于准一级动力学方程;而OYM2的准一级动力学方程 拟合系数为0.932,大于准二级动力学方程。因此,准 一级动力学方程适合描述 OYM2 对 Cd²⁺的吸附过程, 即物理吸附为主,准二级动力学方程更适合描述 YM、OYM1和OYM3对Cd2+的吸附过程,即化学吸附 为主,表面吸附及物理吸附共同作用[39]。故YM、 OYM1和OYM3对Cd2+的吸附不完全依赖于生物炭的 比表面积大小,而取决于表面的含氧官能团,或在生 物炭吸附过程中发生沉淀、络合、离子交换等多步骤 化学反应,化学老化或许会改变生物炭的吸附机制, 当到达一定氧化老化程度时(OYM2),对Cd2+吸附表 现为物理吸附或短暂占据主导地位,与稻壳生物炭相 比,由于材料本身结构的差异,玉米秸秆生物炭在老 化后不完全为化学吸附,生物炭比表面积及孔径的变 化使得生物炭稳定性较稻壳生物炭凹差,吸附过程更

表3 Cd2+吸附动力学相关参数

Table 3 Kinetic parameters of adsorption on Cd2+

生物炭	准一级动力学模	准一级动力学模型Pseudo-first-order dynamic model			准二级动力学模型 Pseudo-second-order dynamic model			
Biochar	$q_{\scriptscriptstyle e}/(\mathrm{mg} \! \cdot \! \mathrm{g}^{\scriptscriptstyle -1})$	K ₁ /min ⁻¹	R^2	$q_{\rm e}/({ m mg}\cdot{ m g}^{\scriptscriptstyle -1})$	$K_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2		
YM	12.42	0.067 9	0.887 2	12.87	0.008 6	0.943 8		
OYM1	5.98	0.073 5	0.924 9	6.17	0.020 7	0.967 8		
OYM2	3.61	0.049 0	0.931 8	3.87	0.015 6	0.926 6		
OYM3	3.88	0.038 1	0.964 5	4.16	0.011 9	0.975 4		

加多元,但由于老化后进行水洗的作用,根据SEM图 像显示,生物炭表面光滑不易吸附 Cd2+。

2.7.2 吸附等温线

本研究以吸附平衡浓度 C_e 为横坐标,生物炭吸附 量 qe 为纵坐标,在 283、298、318 K下达到吸附平衡的 数据做等温线拟合图,如图7所示,老化生物炭随 Cd2+浓度增加而迅速趋于平缓,即生物炭的吸附位点 逐渐等于或少于溶液中的 Cd2+。通过 Langmiur 和 Freundlich 拟合方程计算得出(表4),在283 K和318 K下对 Cd^2 的最大吸附量 (Q_m) 按老化次数增加依次

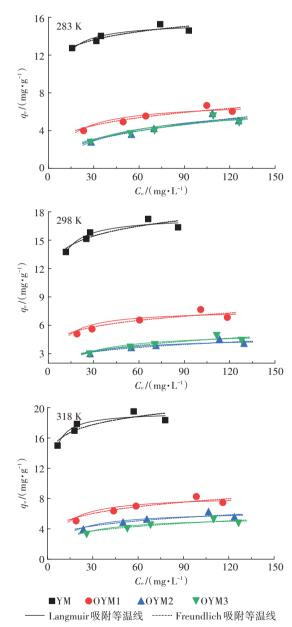


图 7 生物炭和氧化生物炭对 Cd2+的吸附等温线 Figure 7 Adsorption isotherms of Cd2+ on original and oxidized biochar

减小,YM的吸附量最大,OYM3吸附量最小;在298 K 下对 Cd^{2+} 的最大吸附量 (O_m) 按 $YM(17.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}) >$ $OYM1(7.59 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}) > OYM3(5.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}) > OYM2(4.64)$ mg·g⁻¹)依次减小,YM吸附量最大,OYM2吸附量最小。 在同一温度下,老化生物炭吸附量均低于YM,表明老化 后生物炭对Cd的吸收能力减弱,YM和OYM1对Cd的吸 附量在318 K达到最大,OYM2和OYM3在283 K达到最 大,说明老化后生物炭在温度升高后吸附效应减弱。

如图7所示,在3个温度条件下YM的Langmuir 拟合参数均大于Freundlich 拟合参数,表明Langmuir 模型更能够反映YM吸附重金属的形式为单分子层 吸附[40];在3个温度条件下OYM1的Freundlich拟合参 数均大于 Langmuir 拟合参数, OYM2 在 283 K 下 Freundlich 拟合参数大于 Langmuir 拟合参数, OYM3 在318 K下 Langmuir 拟合参数大于 Freundlich 拟合参 数,总体上看OYM1、OYM3的Freundlich拟合参数优 于Langmuir,吸附过程为多分子层吸附,吸附效应受 表面官能团及碱金属元素影响[41],表中所有反应中n 均小于1,表示在整个吸附过程属于有效吸附[42]。生 物炭对 Cd2+的吸附过程是多种混合机制。Langmuir 方程中参数 KL越大, 生物炭对 Cd的亲和力越大, 可以 看出老化生物炭对Cd2+吸附能力减弱。

2.7.3 老化生物炭对 Cd 的吸附机理

由表3可知,老化生物炭及生物炭对Cd2+的吸附 量表现为YM(12.42 mg·g⁻¹)>OYM1(5.98 mg·g⁻¹)> OYM3(3.88 mg·g⁻¹)>OYM2(3.61 mg·g⁻¹),化学氧化 老化抑制了生物炭对Cd的吸附,利用H2O2氧化模拟 的老化生物炭中,黄兆琴等[43]研究得出,在环境变化 下,生物炭表面含氧官能团增多的同时Cd2+的吸附量 也增多,这与本文得到的结果相反,在多次深度利用 H₂O₂对生物炭进行老化的过程中,生物炭极性增大、 芳香性降低,从而降低其表面吸附能力;比表面积及 孔径的增大均能增强其物理吸附效果。上述结果说 明生物炭对于Cd的吸附机制是由多因素决定,含氧 官能团的络合不是玉米秸秆生物炭吸附Cd的主要机 制(图8)。根据图1、图3可知,随着老化次数的增加, 生物炭表面阳离子及碱性元素降低,表面光滑度增 加,YM、OYM1、OYM3对Cd的吸附以化学吸附为主, 老化生物炭中O/C增大,H/C减弱,含氧官能团增大, 芳香性减弱,Cd2+-π作用下降;老化后生物炭中盐基 离子(Na+、K+、Ca2+和Mg2+等)含量降低,土壤中盐基离 子饱和度降低,抑制了土壤中Cd的离子交换[35],并一 定程度抑制表面官能团的络合作用和阳离子-π键等

Table 4 Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm equation fitting for Cd²⁺

					•		
生物炭	温度	Langmuir			Freundlich		
Biochar	Temperature/K	$K_{\rm L}/({\rm L}\cdot{\rm mg}^{-1})$	$Q_{\mathrm{m}}/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	R^2	$\overline{K_{F}/[(\operatorname{mg} \cdot \operatorname{g}^{-1})(\operatorname{L} \cdot \operatorname{mg}^{-1})^{1/n}]}$	n	R^2
YM	283	0.280 1	15.46	0.811 9	10.025 7	0.089 9	0.796 6
	298	0.313 4	17.46	0.860 5	11.202 0	0.094 4	0.764 4
	318	0.494 9	19.41	0.860 3	13.204 9	0.086 8	0.729 0
OYM1	283	0.066 2	7.00	0.839 4	1.999 6	0.241 5	0.869 6
	298	0.135 4	7.59	0.817 4	3.367 3	0.161 3	0.827 3
	318	0.101 8	8.36	0.842 3	3.023 6	0.202 6	0.862 4
OYM2	283	0.022 9	7.12	0.819 7	0.743 6	0.408 9	0.839 6
	298	0.074 4	4.64	0.836 2	1.613 0	0.200 5	0.827 1
	318	0.080 5	6.33	0.816 0	2.166 6	0.207 2	0.815 4
OYM3	283	0.028 9	6.55	0.815 5	0.894 1	0.365 3	0.840 8
	298	0.055 3	5.27	0.828 7	1.397 7	0.250 4	0.854 6
	318	0.067 0	5.60	0.850 0	1.745 3	0.222 1	0.845 9

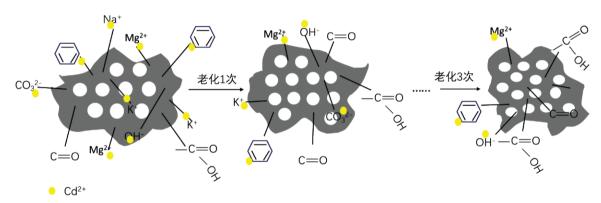


图 8 玉米秸秆生物炭对 Cd2+吸附及其老化作用响应机理

Figure 8 Adsorption of Cd2+ by corn straw biochar and its aging response mechanism

主要吸附机理。稻壳生物炭经过H₂O₂老化的研究也得到相似结论^[11],说明多次老化促进无机组分的作用,稻壳作为微孔材料与玉米秸秆生物炭这种介孔材料相比更加稳定,在老化过程中并未出现明显Si元素激增的现象,Si²⁺一部分形成SiO²⁺,与生物炭释放出来的可溶性阴离子(CO²⁺、OH⁻、PO²⁺等)一起与Cd²⁺结合形成沉淀,一部分Si²⁺氧化初期形成不稳定SiCO₃沉淀,一定程度干扰后续Cd²⁺的吸附^[23],但总体看来老化后生物炭吸附能力仍呈下降趋势,说明生物炭的吸附效果主要受机制影响。

3 结论

(1)利用 H_2O_2 模拟生物炭在自然界的深度老化过程,会促进无机组分发挥作用, Cd^2 的吸附能力主要依靠阳离子 $-\pi$ 作用及矿物共沉淀作用。

- (2)玉米秸秆生物炭作为介孔富硅类生物炭,结构不够稳定,氧化老化过程初期易形成碳酸硅沉淀干扰 Cd²+吸附能力,虽然能与Cd形成硅酸盐沉淀,但不作为主要吸附机理。
- (3)由吸附动力学及等温吸附试验可知,玉米秸秆生物炭老化后对 Cd²+的吸附能力减弱,吸附机理符合准二级动力学方程,氧化老化过程通过降低盐基离子饱和度抑制 Cd吸附。

参考文献:

- [1] 丁鸿, 杨杏芬. 环境镉危害早期健康效应风险评估的研究进展[J]. 国外医学(卫生学分册), 2007, 34(5):279-282. DING H, YANG X F. Research progress on risk assessment of early health effects of environmental cadmium[J]. Foreign Medicine (Hygiene Volume), 2007, 34(5):279-282.
- [2] ARAO T, ISHIKAWA S, MURAKAMI M, et al. Heavy metal contami-

- nation of agricultural soil and countermeasures in Japan[J]. *Paddy and Water Environment*, 2010, 8(3):247–257.
- [3] GUO F Y, DING C F, ZHOU Z G, et al. Assessment of the immobilization effectiveness of several amendments on a cadmium-contaminated soil using Eisenia fetida[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 189:109948.
- [4] KAVITHA B, REDDY P V L, KIM B, et al. Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: A review[J]. *Journal of Envi*ronmental Management, 2018, 227:146-154.
- [5] HE L Z. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252:846–855.
- [6] 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 physicochemical properties and microstructure of biochar after aging[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(10): 2107-2114.
- [7] CHANG R H, SOHI S P, JING F Q, et al. A comparative study on biochar properties and Cd adsorption behavior under effects of ageing processes of leaching, acidification and oxidation[J]. *Environmental Pollu*tion, 2019, 254;113123.
- [8] NAGODAVITHANE C L, SINGH B, FANG Y Y. Effect of ageing on surface charge characteristics and adsorption behaviour of cadmium and arsenate in two contrasting soils amended with biochar[J]. Soil Research, 2014, 52(2):155-163.
- [9] MICHAEL L, DAVID A L, ROBERT L J, et al. Accelerated aging of biochars: Impact on anion exchange capacity[J]. Carbon, 2016, 103: 217-227.
- [10] SHAMIM M, FEIKE A D, BALWANT S. Aging induced changes in biochar's functionality and adsorption behavior for phosphate and ammonium[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51 (15): 8359–8367.
- [11] 何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 等. 氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(9):1877-1887. HE Y L, SONG N N, LIN D S, et al. Effect of oxidative aging process on cadmium adsorption by biochar and its mechanism[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(9):1877-1887.
- [12] 龚梦莎. H₂O₂老化对生物炭吸附镉、磷酸盐和萘的影响[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021:18-19. GONG M S. Effect of H₂O₂ aging on adsorption of cadmium, phosphate and naphthalene on biochar[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021:18-19.
- [13] 闵露娟, 柳金明, 张鹏, 等. 不同老化过程对生物炭理化性质及吸附邻苯二甲酸酯的影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4):806-814. MIN L J, LIU J M, ZHANG P, et al. Effects of different aging processes on physicochemical properties and adsorption of phthalates on biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(4):806-814.
- [14] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物碳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. Structural characteristics of rice straw

- biochar and its adsorption performance for organic pollutants[J]. *Journal of Environmental Science*, 2013, 33(1):9-19.
- [15] FOLEY N J, THOMAS K M, FORSHAW P L. Kinetics of watervapor adsorption on activated carbon[J]. *Langmuir*, 1997, 13 (7): 2083 – 2089
- [16] 钱林波. 生物炭对酸性土壤中有害金属植物毒性缓解及阻控机理 [D]. 杭州:浙江大学, 2014:42. QIAN L B. Mitigation and inhibition mechanism of biochar on phytotoxicity of harmful metals in acidic soil[D]. Hangzhou; Zhejiang University, 2014:42.
- [17] 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, 99:19–33.
- [18] BERNARDO M, MENDES S, LAPA N, et al. Removal of lead (Pb²⁺) from aqueous medium by using chars from co-pyrolysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 409:158-165.
- [19] XU Z B, XU X Y, TSANG D C W, et al. Contrasting impacts of preand post-application aging of biochar on the immobilization of Cd in contaminated soils[J]. Environmental Pollution, 2018, 42:1362-1370.
- [20] 张昊. 有机硅烷改性介孔二氧化锰制备及吸附除铜机制研究[D]. 石家庄:河北科技大学, 2013:25. ZHANG H. Preparation and adsorption mechanism of organosilane modified mesoporous manganese dioxide[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2013:25.
- [21] LIN T, GUI D Y, GUANG M Z, et al. Synergistic effect of iron doped ordered mesoporous carbon on adsorption-coupled reduction of hexavalent chromium and the relative mechanism study[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 239:114-122.
- [22] SHARMA R K, WOOTEN J B, BALIGA V L, et al. Characterization of chars from pyrolysis of lignin[J]. *Fuel*, 2003, 83(11):1469–1482.
- [23] 王艺皓. 秸秆生物炭及其复配材料对碱性土壤镉的钝化作用及机制[D]. 北京:中国农业科学院, 2021:32. WANG Y H. Passivation effect and mechanism of straw biochar and its compound materials on cadmium in alkaline soil[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2021:32.
- [24] SUN K, GAO B, ZHANG Z Y, et al. Sorption of endocrine disrupting chemicals by condensed organic matter in soils and sediments[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(7):709-715.
- [25] ZHANG G X, ZHANG Q, SUN K, et al. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures[J]. *Envi*ronmental Pollution, 2011, 159(10):2594–2601.
- [26] WANG X L, ROBERT C, SHU T, et al. Sorption of organic contaminants by biopolymers: Role of polarity, structure and domain spatial arrangement[J]. Chemosphere, 2007, 66(8):1476–1484.
- [27] 程海明, 王磊, 王睿, 等. Zeta 电位法测定胶原及其降解物的等电点[J]. 皮革科学与工程, 2006(6): 40-43. CHENG H M, WANG L, WANG R, et al. Determination of isoelectric point of collagen and its degradation products by zeta potential method[J]. Leather Science and Engineering, 2006(6): 40-43.
- [28] OMAR R H, BRUCE E H, ROY D R, et al. Metal interactions at the biochar-water interface: Energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry[J]. Environmen-

- tal Science & Technology, 2011, 45(13):5550-5556.
- [29] WANG X L, SATO T, XING B S. Competitive sorption of pyrene on wood chars[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40 (10): 3267-3272.
- [30] 杜承臻. 玉米秸秆生物炭制备改性及对典型染料废水处理研究 [D]. 兰州:兰州理工大学, 2021:24. DU C Z. Study on preparation and modification of corn straw biochar and treatment of typical dye wastewater[D]. Lanzhou:Lanzhou University of Technology, 2021:24.
- [31] 郑奎, 张士秋, 刘海峰, 等. 不同处理方式对生物炭吸附 Sr(Ⅱ)的 影响机制[J]. 核化学与放射化学, 2019, 41(5):492-502. ZHENG K, ZHANG S Q, LIU H F, et al. Effect mechanism of different treatment methods on adsorption of Sr(Ⅱ) by biochar[J]. Nuclear Chemistry and Radiochemistry, 2019, 41(5):492-502.
- [32] 徐欣. 不同老化处理对生物炭吸附 Cd(Ⅱ)的影响及机理研究[D]. 聊城: 聊城大学, 2020: 17-18. XU X. Effects of different aging treatments on Cd(Ⅱ) adsorption by biochar and its mechanism[D]. Liaocheng: Liaocheng University, 2020:17-18.
- [33] MARIA V R, STEFANIE K, WANG S L, et al. Enhanced Cu and Cd sorption after soil aging of woodchip-derived biochar: What were the driving factors?[J]. *Chemosphere*, 2019, 216:463-471.
- [34] CUI X Q, FANG S Y, YAO Y Q, et al. Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by *Canna indica* derived biochar [J]. Science of the Total Environment, 2016, 562:517-525.
- [35] 闫翠侠, 贾宏涛, 孙涛, 等. 鸡粪生物炭表征及其对水和土壤镉铅的修复效果[J]. 农业工程学报, 2019, 35(13):225-233. YAN C X, JIA H T, SUN T, et al. Characterization of chicken manure biochar and its remediation effect on cadmium and lead in water and soil[J]. Transactions of the CSAE, 2019, 35 (13):225-233.
- [36] 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.
- [37] 闫双娇. 制备条件对秸秆生物炭理化性质和稳定性的影响[D]. 沈

- 阳:沈阳农业大学, 2018; 26. YAN S J. Effects of preparation conditions on physicochemical properties and stability of straw biochar [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2018; 26.
- [38] 常瑞海. 淋滤、酸化和氧化老化过程对生物炭性质及吸附 Cd²⁺行为的影响[D]. 北京:中国地质大学, 2019:60-61. CHANG R H. Effects of leaching, acidification and oxidative aging on the properties and Cd²⁺ adsorption behavior of biochar[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2019:60-61.
- [39] CHEN X Y, LI H P, LIU W Y, et al. Low-temperature constructing N-doped graphite-like mesoporous structure biochar from furfural residue with urea for removal of chlortetracycline from wastewater and hydrothermal catalytic degradation mechanism[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 600:124873.
- [40] PANG Y, ZENG G M, TANG L, et al. Preparation and application of stability enhanced magnetic nanoparticles for rapid removal of Cr(VI) [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 175;222-227.
- [41] 南志江, 蒋煜峰, 毛欢欢, 等. 玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(12):5896-5904. NAN Z J, JI-ANG Y F, MAO H H, et al. Effect of corn straw biochar on adsorption of aureomycin on calcareous soil[J]. Environmental Science, 2021, 42 (12):5896-5904.
- [42] TRAN H N, YOU S J, HOSSEINI-BANDEGHARAEI A, et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review[J]. Water Research, 2017, 120: 88-116.
- [43] 黄兆琴, 胡林潮, 程德义, 等. 化学老化后稻壳生物炭理化性质的改变及微观结构表征[J]. 环境化学, 2019, 38(8):1735-1744. HUANG Z Q, HU L C, CHENG D Y, et al. Changes of physicochemical properties and microstructure characterization of rice husk biochar after chemical aging[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38 (8): 1735-1744.

(责任编辑:叶飞)