

胡龙龙,曹 勇,胡友彪. 改性生物炭的制备及其环境应用进展[J]. 江苏农业科学,2020,48(21):46-52.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.21.008

改性生物炭的制备及其环境应用进展

胡龙龙,曹 勇,胡友彪

(安徽理工大学地球与环境学院,安徽淮南 232001)

摘要:生物炭因碳含量高、比表面积大、表面含有多种官能团、孔隙度发达、结构稳定等特点,越来越受到人们的重视。根据近年来已发表的文献,对改性生物炭的制备、环境应用进行了系统的分析和总结。生物炭的理化性质因原料种类、制备条件的不同而不同,对生物炭进行改性,可以显著提高其活性,增加其在环境修复中的应用潜力。生物炭可用气体活化、球磨、辐射、酸、碱、氧化剂、金属离子等处理方法进行改性,方法的选择取决于其应用领域。重点介绍了改性生物炭在土壤修复、污染水体净化、催化剂、电极材料等方面的应用研究。此外,还探讨了改性生物炭在实际应用中可能存在的问题及未来研究的主要方向,以期对改性生物炭的制备及其环境应用提供理论依据。

关键词:改性生物炭;改性方法;生物炭制备;环境修复;环境风险

中图分类号: TQ424.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)21-0046-06

生物炭的起源可以追溯至亚马逊流域内的“印第安黑土”。生物炭是生物质在一定的燃烧温度($<700^{\circ}\text{C}$)、有限的氧气条件下热裂解产生的富碳材料,这些生物质不仅包括动物粪便、农作物秸秆等农业废弃物,还包括城市生活垃圾、污泥等固体废物^[1]。生物炭的碳含量高达 60% 以上,还含有 N、K、P 等多种植物所需的营养元素,同时其具有阳离子交换容量较大、比表面积大、孔隙高度有序、结构稳定、表面富含多种官能团等优点^[2],因而生物炭被广泛运用于农业、环境、能源等领域。近年来的研究发现,生物炭由于生物质自身特点及制备条件的不同,其理化性质有较大差异,使其在实际应用中作用有限^[3]。为了满足生物炭的应用需求,需要对生物炭进行改性以改善其比表面积、孔隙结构、表面官能团等理化性质。目前常用的改性方法主要有物理改性、化学改性、浸渍、生物改性等方法^[4]。前人的研究表明,改性生物炭在环境应用中有很大的潜力^[5-6]。

本文对改性生物炭在土壤修复、水污染治理、催化活化、电极材料等方面的应用进行了系统总结和分析。为了更好地了解改性生物炭在环境中应

用的最新进展,本文还介绍了生物炭的主要改性方法,并对今后的研究提出了建议,旨在为改性生物炭的应用提供理论依据。

1 生物炭的改性

传统生物炭的制备方法难以实现材料形态、孔隙率和表面化学特性的调节,限制了生物炭的应用。因此,有必要对生物炭进行改性,以增加其比表面积和孔隙率,形成新官能团,增加其结构稳定性。

1.1 物理改性

物理改性主要包括气体活化改性、球磨改性、辐射改性等。表 1 介绍了物理改性生物炭去除污染物的研究进展。

气体活化改性通常是在生物炭表面引入多孔结构和羧基、酚羟基等多种含氧官能团,其包括 2 个过程:一是原料的热解,二是生物炭的气化。目前,常用的活化气体主要有水蒸气、 CO_2 等氧化性气体及 N_2 、He 等惰性气体^[19]。以水蒸气为例,改性过程中水分子中的氧被交换到碳表面的自由活性中心,同时产生的氢气与生物炭表面的碳反应形成表面氢络合物,从而去除热解过程中的不完全燃烧产物并促进生物炭中结晶碳的挥发和形成^[20]。Rajapaksha 等研究发现,蒸汽改性生物炭具有更大的比表面积,并能有效去除水中的抗生素^[21]。Kim 等研究发现,生物炭经 CO_2 改性后,其比表面积和总孔隙体积增加了 2 倍^[22]。因此,气体活化改性可以提高生物炭的比表面积,改善生物炭的孔隙结构。

收稿日期:2020-04-07

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金(编号:41601340)。

作者简介:胡龙龙(1994—),男,安徽淮南人,硕士研究生,主要研究方向为土壤重金属污染修复。E-mail:17865932508@163.com。

通信作者:胡友彪,博士,教授,主要研究方向为矿区生态环境修复。

E-mail:ybh@ust.edu.cn。

表 1 物理改性生物炭对污染物的吸附作用

原料	改性方法	污染物	吸附量 (mg/g) 或去除率		文献
			改性前	改性后	
甘蔗渣	球磨	亚甲基蓝	17.2	354	[7]
小麦秸秆、稻壳	球磨	佳乐麝香	$330 \times 10^3 \sim 746 \times 10^3$	$609 \times 10^3 \sim 2\,098 \times 10^3$	[8]
杨树木片	球磨	恩诺沙星	13.9%	80.2%	[9]
小麦秸秆	球磨	Hg(Ⅱ)		127.4	[10]
蘑菇废弃物	蒸汽活化	结晶紫	255	1057	[11]
油菜秸秆	蒸汽活化	Pb(Ⅱ)	108	195	[12]
废棕榈壳	微波辐射	垃圾渗滤液		595	[13]
水稻秸秆	蒸汽活化	Cu(Ⅱ)、四环素		95.75%、94.66%	[14]
野生梅仁	微波辐射	萘普生		73.14	[15]
椰壳	紫外辐射	甲苯	7.98	236.36	[16]
污泥	CO ₂ 活化	Pb(Ⅱ)	7.56	22.40	[17]
椰壳	紫外辐射	苯	7.27	67.25	[18]

当前对球磨法用于改善生物炭理化性质的研究较少。Shan 等研究发现,球磨可以促进超细磁性生物炭/Fe₃O₄ 复合物的合成,进而促进四环素等水性药物的吸附^[23]。Lyu 等的研究表明,球磨不仅增加了生物炭的内、外表面积,还增加了内酯基、羟基等多种表面含氧官能团^[24]。

辐射改性主要有紫外改性和微波改性。紫外改性可增加生物炭的羧基、羟基等表面含氧官能团的含量^[19]。李桥等的研究表明,与未改性生物炭相比,紫外改性生物炭可显著促进土壤中弱酸提取态和可还原态 Cd 向可氧化态转化^[25]。微波改性是基于频率从 300 MHz 到 300 GHz 的高频电磁波^[26]。与传统的低温热解工艺相比,该改性方法能快速有效地将生物质内能均匀分布到热解过程中,不需要直接接触,并能增加生物炭的官能团、比表面积^[27]。

1.2 化学改性

化学改性主要包括酸改性、碱改性、氧化剂改性等方法。表 2 介绍了化学改性生物炭去除污染物的研究进展。

酸改性是通过使用 HCl、HNO₃、H₃PO₄、H₂SO₄ 等去除生物炭中矿物元素等杂质,引入酸性官能团,提高生物炭亲水性^[37]。如 Chen 等用 H₃PO₄ 对猪粪生物炭进行改性,并同时与水稻秸秆生物炭进行了比较,结果显示, H₃PO₄ 有效地将灰分从 60.73% 降低到 43.98%,并使生物炭的碳含量、表面积分别增加了 16.39%、91.48 m²/g。而水稻秸秆生物炭的灰分质降低了 3.70%,碳含量、表面积分别只增加了 6.00%、2.95 m²/g,远低于猪粪生物炭^[38]。

表 2 化学改性生物炭对污染物的吸附作用

原料	改性方法	污染物	吸附量 (mg/g)		文献
			改性前	改性后	
番薯	KOH	Cd(Ⅱ)	41.67	72.43	[28]
城市生活垃圾	KOH	As(V)	24.5	31.0	[29]
猕猴桃树枝	HNO ₃ + NaOH	Pb(Ⅱ)	45.29	73.65	[30]
海藻-牛粪浆	KOH	Cu(Ⅱ)	21.12	50.71	[31]
柚皮	KOH	金霉素		555.56	[32]
花生壳	KMnO ₄ + KOH	Ni(Ⅱ)		87.15	[33]
污泥	KOH	Pb(Ⅱ)	7.56	57.48	[17]
小麦秸秆	HNO ₃	U(VI)	8.9	355.6	[34]
鲜麦冬	H ₂ O ₂	Cu(Ⅱ)	35.8	53.8	[35]
竹子	H ₂ O ₂	Hg(Ⅱ)	0	0.492	[36]

碱改性是采用不同浓度的 KOH 和 NaOH 浸泡或悬浮的方法,持续浸泡并搅拌数小时或数天(多数为 6~24 h),再经过洗涤和干燥得到所需的改性生物质。最后,将生物质在反应器中进行热解,得到最终的碱改性生物炭^[39]。碱改性的目的是增加表面积和含氧官能团,同时增加生物炭表面的正电荷,进而有助于吸附带负电荷的离子。朱银涛研究发现,KOH 改性能增加生物炭微孔数量、孔隙度、比表面积,从而提高对 Zn 的吸附量^[19]。Feng 等用 KOH 制备了一系列碱改性生物炭,并研究了其对菲(最简单的非直线式稠环芳烃)的吸附性能,发现碱改性提高了生物炭的比表面积和疏水性,并促进了对菲的吸附作用^[40]。

氧化剂改性是通过氧化剂增加生物炭表面含氧官能团的含量,氧化剂的种类和浓度须要结合目

标污染物的特性进行选择。Huff 等研究发现, H_2O_2 改性能使生物炭的 pH 值降低 1.5, 且其表面含氧官能团明显增加, 进而促进对亚甲基蓝的吸附。但当 H_2O_2 含量升高时, 改性生物炭对亚甲基蓝的吸附能力逐渐降低, 这表明生物炭对污染物的吸附能力随氧化剂浓度的变化而变化^[41]。

1.3 浸渍

浸渍是通过金属盐或氧化物与生物炭混合以促进金属离子在生物炭结构中发生物理或化学附着。金属盐或金属氧化物可以通过 2 种方式进行: 一是生物质在不同浓度的金属盐或金属氧化物溶液中浸渍、搅拌后, 在限氧条件下热解制备生物炭; 二是先对生物质进行热解, 然后将所得生物炭浸渍在金属盐或氧化物溶液中^[42]。Ajmal 等研究发现, $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 离子磁改性生物炭的比表面积略有减小, 但其对 PO_4^{3-} 的吸附量几乎是未改性生物炭的 2 倍, 说明磁性生物炭可以有效、经济地回收磷酸盐^[43]。赵旭等对 Fe_3O_4 改性生物炭吸附菲进行了研究, 发现改性生物炭的比表面积增大, 对菲的吸附量增加了 33.83 mg/g^[44]。

1.4 生物改性

生物改性主要有 2 种方法: 一是通过将微生物附着在生物炭的表面形成生物膜来提高其吸附能力; 二是先把生物质进行厌氧消化, 将消化后所得的残渣再进行热解^[4,45]。张慧用聚磷酸和有效微生物菌群改性生物炭后, 发现改性生物炭对氨氮、磷、化学需氧量 (COD) 的去除效果优于未改性生物炭^[46]。Yao 等对生蔗渣和厌氧消化蔗渣制备的生

物炭吸附磺胺甲基嘧啶 (SMX) 和磺胺吡啶 (SPY) 进行了研究, 结果发现, 厌氧消化蔗渣生物炭对 SMX、SPY 的吸附量均高于生蔗渣生物炭^[47]。Tao 等研究发现, 玉米秸秆生物炭经生物改性后, 对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的最大吸附量提高了 3 倍^[48]。

综上, 碱、球磨和气体改性通过改善生物炭的孔隙结构来增加比表面积, 然而与球磨和气体改性成本相比, 碱改性的成本相对较低。碳、氮、氧等元素的配比对生物炭的性能有重要影响, 氮碳比决定了生物炭的基本性质, 氧碳比决定了生物炭的亲水性^[49]。与酸改性相比, 碱改性可以导致较高的表面芳香度比和较高的氮碳比, 从而增加含氧官能团的含量, 但会导致氧碳比降低。同时酸、碱改性后的溶液需要进一步处理, 使生物炭的制备过程复杂化。氧化剂改性能增加生物炭的含氧官能团, 但氧化剂的成本和处理限制了其应用。与其他改性相比, 浸渍主要用于增加生物炭表面的活性位点, 但金属离子可能会从生物炭中释放出来。总而言之, 每种改性方法各有优劣, 因此要根据生物炭的应用选择改性方法。

2 改性生物炭在环境中的应用研究进展

生物炭是一种性价比高的碳质材料, 其来源广泛、比表面积大、孔隙发达、阳离子交换容量 (CEC) 大, 在环境中具有广阔的应用前景。同时生物炭改性后, 其比表面积、孔隙结构、表面官能团等理化性质得到了改善。因此, 改性生物炭在环境应用中的效果可能优于未改性生物炭 (表 3)。

表 3 生物炭改性前后对污染物的吸附量对比

原料	改性	污染物	吸附量 (mg/g)		文献
			改性前	改性后	
松木	赤铁矿	As (V)	0.265	0.429	[50]
小麦秸秆	KOH + FeNO_3	As (III)	1.05	65.20	[51]
污泥	氧化铝	Pb (II)	626.73	663.97	[52]
稻壳	聚乙烯亚胺 + 戊二醛	Cd (II)	23.09	435.70	[53]
小麦秸秆	羟基磷灰石	Cu (II)	32.65	57.01	[54]
玉米秸秆	HAP/ γ - Fe_2O_3	Pb (II)	88.82	210.85	[55]
香蒲	FeCl_3	硝态氮	-0.013 ± 0.002	0.754 ± 0.001	[56]
水稻秸秆	HAP	Pb (II)	561.80	1 000.00	[5]
茶叶枝	MnFe_2O_4	Sb (III)	199.60	237.53	[57]
污泥	H_2O_2	Pb (II)	6.5	25.0	[58]
玉米秸秆	ZnO/ZnS	Pb (II)、Cu (III)、Cr (VI)	63.29、27.05、15.23	135.8、91.2、24.5	[59]
玉米秸秆	FeCl_3	As (V)	0.017	6.800	[60]
稻壳	聚乙烯亚胺	Cr (VI)	23.1	436.0	[61]

2.1 改性生物炭在土壤修复方面的应用

研究发现,生物炭可改变土壤的 pH 值、有机质、CEC 等理化性质,因此被广泛应用于修复污染土壤^[62]。O'Connor 等将硫磺改性生物炭用于 Hg 污染土壤的修复,结果表明,所有改性生物炭处理组的毒性特征浸出 (TCLP) 渗滤液浓度更低,去除效率更高,其中 5% 改性生物炭处理的土壤能够将 TCLP 渗滤液中有效汞浓度降低至 0.2 mg/L 以下^[63]。Xia 等对石灰改性松木锯末水热炭钝化重金属污染土壤进行了研究,与未改性水热炭相比,改性水热炭表面官能团、pH 值、电负性增加,固定重金属的效率分别提高了 95.1% (Pb)、64.4% (Cd),对重金属的浸出毒性分别降低了 54.0% (Pb)、27.0% (Cd),说明改性水热炭对 Pb、Cd 的固定效果更加明显^[64]。

改性生物炭对污染土壤的修复效果较好,且应用潜力巨大。但很少有学者研究改性生物炭修复污染土壤的机制及其老化后对土壤的环境效应,因此还须开展这方面的工作。

2.2 改性生物炭在水污染治理方面的应用

当前水污染对人类健康和环境安全构成严重威胁,因此迫切需要有效、低成本的污水处理技术。由于重金属、有机污染物等难以生物降解和转化,吸附是目前最有效的处理技术。毕景望等用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 制备改性生物炭 (MBC),发现 MBC 的比表面积增加了 $43.801 \text{ m}^2/\text{g}$,且对 Pb(II) 的吸附量优于未改性生物炭^[65]。Gao 等的研究表明,正磷酸盐改性生物炭对 Pb 的去除能力远高于原始生物炭,同时生物炭中的磷通过形成铅沉淀对铅的去除起着重要作用^[66]。Mortazavian 等研究发现,纳米零价铁改性生物炭对三氯乙烯的去除速度快、效率高,且在较低的 pH 值下,去除效果进一步增强^[67]。上述研究大多侧重于改性生物炭对污染物去除的影响,但很少研究是关于改性生物炭吸附污染物后如何进行无害化处理的,因此其很少投入实际应用。

2.3 改性生物炭在其他方面的应用

除上述应用外,改性生物炭还能在催化剂、电极材料等方面有所应用。如 Park 等研究了 Fe 浸渍甘蔗生物炭 (FSB) 在不同 Fenton 氧化条件下对偶氮染料橙 G (OG) 的催化活性,发现 FSB 对 OG 的去除率高于 89.3%,且 FSB 能至少连续运行 4 次^[68]。Wan 等通过用 KMnO_4 对生物炭进行氧化改性,获得 MnO_2/WDB ,在 0.05 A/g 时, MnO_2/WDB 电极的比电容提高了 101 F/g ,约为 WDB 的 5 倍^[69]。但这些

研究仍处于实验室阶段,同时其对生态环境影响的研究很少。因此,仍须开展进一步研究来促进其深入应用。

3 改性生物炭应用的环境风险

改性生物炭中通常含有重金属、多环芳烃等多种污染物,而重金属主要有 2 个来源:一是原料中重金属含量高,如污水污泥、超富集植物等;二是在生物炭改性过程中加入重金属^[70-71]。周丹丹等研究发现,生物炭的芳香化结构和土壤团聚体的保护作用决定生物炭稳定性的基础^[72]。研究表明,生物和非生物过程会使改性生物炭中的脂肪族碳发生降解和矿化,导致芳香族碳、挥发性有机碳释放及无机碳溶解,破坏其结构,使其被分解成更小的颗粒,进而可能会释放这些内源污染物,随后可能导致更严重的环境污染^[73-74]。因此,改性生物炭在环境中应用时,必须考虑其稳定性及在长期老化作用下对环境的负面影响。

4 展望

近年来改性生物炭的应用研究虽然取得很大进展,但仍有不足之处。因此,改性生物炭的研究还须开展以下工作:

(1) 不同的改性方法对生物炭理化性质的影响是不同的,如酸碱改性可以调节生物炭表面官能团和表面积,金属离子或金属氧化物改性可以提高吸附容量和磁性,改善催化性能等。因此,对生物炭进行改性时须选择合适的改性方法,并可以尝试开展生物炭的复合改性。

(2) 原料种类、制备条件和改性方法会影响改性生物炭的催化活化性能,同时关于过硫酸盐活化机制的研究很少。因此,还须进一步研究生物炭的理化性质与合成条件之间的相关性及探讨过硫酸盐活化过程中生物炭性质的形成与活性物种类型之间的关系。

(3) 改性生物炭的孔隙结构和表面化学性质对其在不同电解质和电位下的电化学性能的影响尚不清楚,还有待进一步研究。

(4) 目前,改性生物炭研究大多是在实验室进行的,实际环境比实验室环境更为复杂,导致了改性生物炭对环境影响的不确定性。因此,须要开展进一步试验来推动其实际应用,并关注其在环境中的长期稳定性。

参考文献:

- [1] Tan X F, Liu Y G, Zeng G M, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions [J]. Chemosphere, 2015, 125: 70 – 85.
- [2] Rizwan M, Ali S, Qayyum M F, et al. Mechanisms of biochar – mediated alleviation of toxicity of trace elements in plants: a critical review [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23: 2230 – 2248.
- [3] Mohan D, Sarswat A, Ok Y S, et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent: a critical review [J]. Bioresource Technology, 2014, 160: 191 – 202.
- [4] 计海洋, 汪玉琰, 刘玉学, 等. 生物炭及改性生物炭的制备与应用研究进展 [J]. 核农学报, 2018, 32(11): 2281 – 2287.
- [5] Wang Y Y, Liu Y X, Lu H H, et al. Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II), and Zn(II) ions onto hydroxyapatite – biochar nanocomposite in aqueous solutions [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2018, 261: 53 – 61.
- [6] 王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 等. MgO 改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性 [J]. 环境科学, 2019, 40(11): 4987 – 4995.
- [7] Lyu H H, Gao B, He F, et al. Experimental and modeling investigations of ball – milled biochar for the removal of aqueous methylene blue [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335: 110 – 119.
- [8] Zhang Q R, Wang J M, Lyu H H, et al. Ball – milled biochar for galaxolide removal: sorption performance and governing mechanisms [J]. Science of the Total Environment, 2019, 659: 1537 – 1545.
- [9] Xiao Y, Lyu H H, Tang J C, et al. Effects of ball milling on the photochemistry of biochar: enrofloxacin degradation and possible mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123311.
- [10] Li R H, Zhang Y C, Deng H X, et al. Removing tetracycline and Hg(II) with ball – milled magnetic nanobiochar and its potential on polluted irrigation water reclamation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121095.
- [11] Sewu D D, Jung H, Kim S S, et al. Decolorization of cationic and anionic dye – laden wastewater by steam – activated biochar produced at an industrial – scale from spent mushroom substrate [J]. Bioresource Technology, 2019, 277: 77 – 86.
- [12] Kwak J H, Islam M S, Wang S Y, et al. Biochar properties and lead(II) adsorption capacity depend on feedstock type, pyrolysis temperature, and steam activation [J]. Chemosphere, 2019, 231: 393 – 404.
- [13] Lam S S, Yek P N Y, Ok Y S, et al. Engineering pyrolysis biochar via single – step microwave steam activation for hazardous landfill leachate treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 390: 121649.
- [14] Wang R Z, Huang D L, Liu Y G, et al. Synergistic removal of copper and tetracycline from aqueous solution by steam – activated bamboo – derived biochar [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121470.
- [15] Paunovic O, Pap S, Maletic S, et al. Ionisable emerging pharmaceutical adsorption onto microwave functionalised biochar derived from novel lignocellulosic waste biomass [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 547: 350 – 360.
- [16] 李 桥, 雍毅, 丁文川, 等. 紫外辐照改性生物炭对 VOCs 的动态吸附 [J]. 环境科学, 2016, 37(6): 2065 – 2072.
- [17] Zhang J J, Shao J G, Jin Q Z, et al. Sludge – based biochar activation to enhance Pb(II) adsorption [J]. Fuel, 2019, 252: 101 – 108.
- [18] 丁文川, 权国卿, 曾晓岚, 等. 紫外辐照引入含氧官能团对生物炭吸附气体和水中苯的影响 [J]. 环境科学学报, 2017, 37(2): 657 – 663.
- [19] 朱银涛. 生物炭改性制备及其对重金属 Zn 钝化效果的初步研究 [D]. 长春: 吉林农业大学, 2018.
- [20] Wang J L, Wang S Z. Preparation, modification and environmental application of biochar: a review [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 227: 1002 – 1022.
- [21] Rajapaksha A U, Vithanage M, Zhang M, et al. Pyrolysis condition affected sulfamethazine sorption by tea waste biochars [J]. Bioresource Technology, 2014, 166: 303 – 308.
- [22] Kim Y, Oh J I, Vithanage M, et al. Modification of biochar properties using CO₂ [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 383 – 389.
- [23] Shan D N, Deng S B, Zhao T N, et al. Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 305: 156 – 163.
- [24] Lyu H H, Gao B, He F, et al. Effects of ball milling on the physicochemical and sorptive properties of biochar: Experimental observations and governing mechanisms [J]. Environmental Pollution, 2018, 233: 54 – 63.
- [25] 李 桥, 高屿涛, 姜 蔚, 等. 紫外辐照改性生物炭对土壤中 Cd 的稳定化效果 [J]. 环境工程学报, 2017, 11(10): 5708 – 5714.
- [26] Wang B, Gao B, Fang J. Recent advances in engineered biochar productions and applications [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2018, 7: 2158 – 2207.
- [27] Mašek O, Budarin V, Gronnow M, et al. Microwave and slow pyrolysis biochar – Comparison of physical and functional properties [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 100: 41 – 48.
- [28] Goswami R, Shim J, Deka S, et al. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from *Ipomoea fistulosa* at different pyrolytic temperatures [J]. Ecological Engineering, 2016, 97: 444 – 451.
- [29] Jin H M, Capared S, Chang Z Z, et al. Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: sorption property and its improvement with KOH activation [J]. Bioresource Technology, 2014 169: 622 – 629.
- [30] 高超群. 生物炭及其改性材料对铅的吸附研究 [D]. 西安: 长安大学, 2018.
- [31] Jin H M, Hanif M U, Capareda S, et al. Copper(II) removal potential from aqueous solution by pyrolysis biochar derived from

- anaerobically digested algae – dairy – manure and effect of KOH activation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(1): 365 – 372.
- [32] Cheng D L, Ngo H H, Guo W S, et al. Feasibility study on a new pomelo peel derived biochar for tetracycline antibiotics removal in swine wastewater[J]. Science of the Total Environment, 2020, 720: 137662.
- [33] An Q, Jiang Y Q, Nan H Y, et al. Unraveling sorption of nickel from aqueous solution by KMnO_4 and KOH – modified peanut shell biochar; implicit mechanism[J]. Chemosphere, 2019, 214: 846 – 854.
- [34] Jin J, Li S W, Peng X Q, et al. HNO_3 modified biochars for uranium (VI) removal from aqueous solution[J]. Bioresource Technology, 2018, 256: 247 – 253.
- [35] Zuo X J, Liu Z G, Chen M D. Effect of H_2O_2 concentrations on copper removal using the modified hydrothermal biochar [J]. Bioresource Technology, 2016, 207: 262 – 267.
- [36] Shen B X, Liu Z, Xu H, et al. Enhancing the absorption of elemental mercury using hydrogen peroxide modified bamboo carbons[J]. Fuel, 2019, 235: 878 – 885.
- [37] Shen W Z, Li Z J, Liu Y H. Surface chemical functional groups modification of porous carbon [J]. Recent Patents on Chemical Engineering, 2008, 1 (1): 27 – 40.
- [38] Chen T W, Luo L, Deng S H, et al. Sorption of tetracycline on H_3PO_4 modified biochar derived from rice straw and swine manure [J]. Bioresource Technology, 2018, 267: 431 – 437.
- [39] Ma Y, Liu W J, Zhang N, et al. Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution[J]. Bioresource Technology, 2014, 169: 403 – 408.
- [40] Feng Z J, Zhu L Z. Sorption of phenanthrene to biochar modified by base[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2018, 12(2): 5 – 15.
- [41] Huff M D, Lee J W. Biochar – surface oxygenation with hydrogen peroxide[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 165: 17 – 21.
- [42] Tan X F, Liu Y G, Gu Y L, et al. Biochar – based nano – composites for the decontamination of wastewater; a review [J]. Bioresource Technology, 2016, 212: 318 – 333.
- [43] Ajmal Z, Muhmood A, Dong R J, et al. Probing the efficiency of magnetically modified biomass – derived biochar for effective phosphate removal [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 253: 109730.
- [44] 赵旭, 王淑娟, 郭伟, 等. 磁性稻壳生物炭对水体中非的去除特性[J]. 水资源保护, 2019, 35(5): 70 – 77.
- [45] 易鹏, 吴国娟, 段文焱, 等. 生物炭的改性和老化及环境效应的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(3): 37 – 43.
- [46] 张慧. 炭化秸秆对水体中氨氮、磷的去除效果研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2009.
- [47] Yao Y, Zhang Y, Gao B, et al. Removal of sulfamethoxazole (SMX) and sulfapyridine (SPY) from aqueous solutions by biochars derived from anaerobically digested bagasse[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(26): 25659 – 25667.
- [48] Tao Q, Chen Y X, Zhao J W, et al. Enhanced Cd removal from aqueous solution by biologically modified biochar derived from digestion residue of corn straw silage [J]. Science of the Total Environment, 2019, 674: 213 – 222.
- [49] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, et al. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater [J]. Bioresource Technology, 2016, 214: 836 – 851.
- [50] Wang S S, Gao B, Zimmerman A R, et al. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite [J]. Bioresource Technology, 2015, 175: 391 – 395.
- [51] 朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 等. 针铁矿改性生物炭对砷吸附性能 [J]. 环境科学, 2019, 40(6): 2773 – 2782.
- [52] 徐大勇, 张苗, 杨伟伟, 等. 氧化铝改性污泥生物炭粒制备及其对 Pb(II) 的吸附特性 [J]. 化工进展, 2020, 39(3): 1153 – 1166.
- [53] Ma Y, Liu W J, Zhang N, et al. Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution [J]. Bioresource Technology, 2014, 169: 403 – 408.
- [54] 朱司航, 赵晶晶, 楚龙港, 等. 纳米羟基磷灰石改性生物炭对铜的吸附性能研究 [J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(10): 2092 – 2098.
- [55] 张连科, 王洋, 王维大, 等. 磁性羟基磷灰石/生物炭复合材料的制备及对 Pb^{2+} 的吸附性能 [J]. 环境科学学报, 2018, 38(11): 4360 – 4370.
- [56] 李三姗, 王楚楚, 何晓云, 等. 改性水生植物生物炭对低浓度硝态氮的吸附特性 [J]. 生态与农村环境学报, 2018, 34(4): 356 – 362.
- [57] Wang Y Y, Ji H Y, Lu H H, et al. Simultaneous removal of Sb(III) and Cd(II) in water by adsorption onto a MnFe_2O_4 – biochar nanocomposite [J]. RSC Advances, 2018, 8(6): 3264 – 3273.
- [58] Wongrod S, Simon S, Guibaud G, et al. Lead sorption by biochar produced from digestates; consequences of chemical modification and washing [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 219: 227 – 284.
- [59] Li C J, Zhang L, Gao Y, et al. Facile synthesis of nano ZnO/ZnS modified biochar by directly pyrolyzing of zinc contaminated corn stover for Pb(II), Cu(II) and Cr(VI) removals [J]. Waste Management, 2018, 79: 625 – 637.
- [60] He R Z, Peng Z Y, Lyu H H, et al. Synthesis and characterization of an iron – impregnated biochar for aqueous arsenic removal [J]. Science of the Total Environment, 2018, 612: 1177 – 1186.
- [61] Pan J J, Jiang J, Xu R K. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{FeSO}_4$ combined with peanut straw biochar [J]. Chemosphere, 2014, 101: 71 – 76.
- [62] Yuan P, Wang J Q, Pan Y J, et al. Review of biochar for the management of contaminated soil: preparation, application and prospect [J]. Science of the Total Environment, 2019, 659: 473 – 490.
- [63] O'Connor D, Peng T Y, Li G H, et al. Sulfur – modified rice husk biochar; a green method for the remediation of mercury contaminated soil [J]. Science of the Total Environment, 2018, 621: 819 – 826.
- [64] Xia Y, Liu H J, Guo Y C, et al. Immobilization of heavy metals in contaminated soils by modified hydrochar; efficiency, risk assessment

郝田,范宁丽,于景金. CO₂ 浓度升高影响植物生长发育的研究进展[J]. 江苏农业科学,2020,48(21):52-56.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.21.009

CO₂ 浓度升高影响植物生长发育的研究进展

郝田,范宁丽,于景金

(南京农业大学草业学院,江苏南京 210095)

摘要:植物的生长发育如何响应及适应高浓度 CO₂ 环境,一直是当今学者广泛关注的热点问题。大气中的 CO₂ 浓度持续上升,引起全球降水格局的变化及温度的升高,给植物的生长发育带来极大的影响。这种影响不仅体现在植物的地上部分,还体现在植物的地下部分。综述了 CO₂ 浓度升高对植物地上部分发育进程、光合作用、抗逆性,地下部分根系生长及生物量的影响,并进行总结,以期对今后开展植物响应 CO₂ 浓度升高的研究提供参考。

关键词:CO₂ 浓度;植物生长发育;地上部分;地下部分

中图分类号:S688.401 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2020)21-0052-05

CO₂ 是大气的主要成分之一,其浓度在逐年上涨,预计到 21 世纪末,大气中 CO₂ 浓度可能会从目前的 400 μmol/mol 增加到 421~936 μmol/mol^[1-2]。出现这种情况,一方面是因为自 19 世纪工业革命以来,特别是最近几十年,人口数量快速增加,大量工业崛起,煤炭、石油、天然气等化石燃料过度燃烧,

导致生成的 CO₂ 大幅增加;另一方面是由于人类对森林的不合理砍伐,对草原过度放牧,为了城市和工厂的建设而损毁了大量农田,生态系统遭到严重破坏,使植物吸收的 CO₂ 量明显下降;再加之地表水域面积逐年减少,降水量呈下降趋势,水吸收溶解的 CO₂ 量也相应减少。这些因素共同作用,干扰了 CO₂ 生成和转化之间的动态平衡,导致大气中的 CO₂ 含量持续上升。

大气中的 CO₂ 是温室气体的主要成分,而温室气体排放量的增加是引发全球气候变暖的重要因素之一,气候变暖又引起降水模式改变,这些彼此关联的变化势必影响植物的生长发育、形态结构、

收稿日期:2020-02-08

基金项目:国家自然科学基金面上项目(编号:31971771);中国博士后科学基金面上项目(编号:2019M651866)。

作者简介:郝田(1996—),女,山西大同人,硕士研究生,主要从事草坪生理生态研究。E-mail:haotiancy18@163.com。

通信作者:于景金(1983—),博士,副教授,主要从事草坪生理生态研究。E-mail:jingjin_yu@126.com。

and potential mechanisms[J]. Science of the Total Environment, 2019,685:1201-1208.

[65]毕景望,单锐,韩静,等. 改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(II)的吸附特性[J]. 环境科学,2020,41(4):1770-1778.

[66]Gao R L, Fu Q L, Hu H Q, et al. Highly-effective removal of Pb by co-pyrolysis biochar derived from rape straw and orthophosphate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019,371:191-197.

[67]Mortazavian S, Jones-Lepp T, Bae J H, et al. Heat-treated biochar impregnated with zero-valent iron nanoparticles for organic contaminants removal from aqueous phase; material characterizations and kinetic studies[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019,76:197-214.

[68]Park J H, Wang J J, Xiao R, et al. Degradation of Orange G by Fenton-like reaction with Fe-impregnated biochar catalyst[J]. Bioresource Technology, 2018,249:368-376.

[69]Wan C C, Jiao Y, Li J. Core-shell composite of wood-derived biochar supported MnO₂ nanosheets for supercapacitor applications

[J]. RSC Advances, 2016,6(69):64811-64817.

[70]Wang C Y, Wang Y D, Herath H M S K. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar-their formation, occurrence and analysis; a review[J]. Organic Geochemistry, 2017,114:1-14.

[71]Rechberger M V, Kloss S, 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.

[72]周丹丹,吴文卫,吴敏. 生物炭的稳定性及其评价方法[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2015,38(3):116-122.

[73]Kaal J, Cortizas M A, Nierop K G J. Characterisation of aged charcoal using a coil probe pyrolysis-GC/MS method optimised for black carbon[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009,85(1/2):408-416.

[74]Kuzakov Y, Bogomolova I, Glaser B. Biochar stability in soil: decomposition during eight years and transformation as assessed by compound-specific ¹⁴C analysis [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2014,70:229-236.