

H₂O₂ 改性香蕉秆生物炭的结构变化及对玉米幼苗 Cr 吸收的影响

宋书会^{1,2}, 杨爽³, 王超¹, 李普旺¹, 焦静¹, 刘思汝¹, 何祖宇¹,
刘运浩¹, 周闯¹, 杨子明^{1*}

1. 中国热带农业科学院南亚热带作物研究所/海南省热带作物营养重点实验室, 广东湛江 524091; 2. 华南农业大学资源环境学院, 广东广州 510642; 3. 云南农业大学热带作物学院, 云南普洱 665000

摘要: 为研究过氧化氢 (H₂O₂) 对香蕉秆生物炭的改性效果及改性后生物炭对铬 (Cr) 胁迫下玉米 Cr 吸收的影响, 采用不同浓度 H₂O₂ 对 300 °C 下制备的生物炭进行改性, 分析其结构特征的差异, 并将改性生物炭应用于 Cr 胁迫下的玉米生长体系中, 研究改性生物炭对 Cr 胁迫下玉米植株生长及 Cr 吸收积累的影响。结果表明: 随着 H₂O₂ 浓度的升高, 生物炭表面含氧官能团数量增多, 其芳香性减弱、极性增强。改性后生物炭表面光滑, 孔直径增大, 其比表面积和孔隙体积随 H₂O₂ 浓度的升高而减小。20%、30% H₂O₂ 改性生物炭主要通过官能团的吸附作用固定重金属, 降低其生物活性, 减少玉米对 Cr 的吸收积累。20%、30% H₂O₂ 明显改变生物炭的表面结构, 有利于缓解重金属 Cr 对玉米植株的毒害, 30% H₂O₂ 改性生物炭对 Cr 胁迫下玉米的生长具有促进作用。

关键词: 过氧化氢 (H₂O₂); 生物炭; 铬 (Cr); 玉米; 生长

中图分类号: TQ424

文献标志码: A

Characteristics of Modified Biochar Obtained from Banana Stem by H₂O₂ and Its Effect on Cr Uptake by Maize

SONG Shuhui^{1,2}, YANG Shuang³, WANG Chao¹, LI Puwang¹, JIAO Jing¹, LIU Siru¹, HE Zuyu¹,
LIU Yunhao¹, ZHOU Chuang¹, YANG Ziming^{1*}

1. South Subtropical Crops Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences / Key Laboratory of Tropical Crops Nutrition of Hainan Province, Zhanjiang, Guangdong 524091, China; 2. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou, Guangdong 510642, China; 3. College of Tropical Crops, Yunnan Agricultural University, Pu'er, Yunnan 665000, China

Abstract: Biochar was modified with different concentrations of hydrogen peroxide, and the differences in its structural characteristics were analyzed to study the modification effect of hydrogen peroxide on biochar obtained from banana stem and the effect of modified biochar on Cr absorption of maize under Cr stress. The effects of modified biochar on the growth, Cr uptake and accumulation of maize under Cr stress were studied. With the increase of hydrogen peroxide concentration, the number of oxygen-containing functional groups on the surface of biochar increased, while the aromatics decreased and the polarity increased. After the modification, the surface of biochar was smooth, the pore diameter increased, and the specific surface area and pore volume decreased with the increase of hydrogen peroxide concentration. Modified biochar by 20% and 30% hydrogen peroxide mainly fixed heavy metals through the adsorption of functional groups, reduced its biological activity, and reduced the Cr absorption and accumulation by corn. The study showed that 20% and 30% hydrogen peroxide significantly changed the surface structure of biochar, which was condu-

收稿日期 2023-01-28; 修回日期 2023-04-13

基金项目 海南省自然科学基金项目 (No. 322MS119, No. 320QN324, No. 421MS078)。

作者简介 宋书会 (1989—), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向: 生物炭材料利用。*通信作者 (Corresponding author): 杨子明 (YANG Ziming), E-mail: yangziming2004@163.com。

cive to alleviating the toxicity of heavy metal Cr to corn plants. 30% hydrogen peroxide modified biochar promoted the growth of corn under Cr stress.

Keywords: hydrogen peroxide (H_2O_2); biochar; Cr; maize; growth

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2024.06.018

生物炭是利用动植物残体在缺氧的情况下, 经高温热解产生的一类高度芳香化的、富含碳素的固态物。生物炭的制备原料来源广泛, 农业废弃物如鸡粪、猪粪、木屑、秸秆以及工业有机废弃物、城市污泥等都可以转化为生物炭^[1]。生物炭材料多为质地较轻的黑色蓬松状固态物质, 其主要组成元素为碳(C)、氢(H)、氧(O)、氮(N)等, 含碳量多在 70%以上。生物炭具有丰富的微孔结构, 比表面积大, 吸附能力强, 表面官能团丰富, 因具备以上特点, 生物炭被广泛用于污水处理、土壤修复、固碳、生产有机堆肥、大气污染治理等方面^[2]。

近年来我国采矿、造纸、化工等工业迅猛发展, 工矿企业污水未经分流处理排入下水道, 进而与生活污水混合排放, 造成污灌区土壤重金属汞(Hg)、铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)等含量逐年增加^[3-4]。据统计, 我国已有上千万公顷土壤遭受重金属污染, 而我国七大水系中, 淮河、海河、长江及珠江水域重金属污染较严峻。水体中的重金属污染主要有 2 种解决方法: 一是将重金属从水体中彻底清除; 二是降低水体中重金属的移动性和生物有效性。而水体中 Cr^{6+} 的毒性约是 Cr^{3+} 的 100 倍, Cr^{6+} 不仅对生态环境和人类健康带来重大危害, 还具有较强的致癌、致突变性。误用 Cr^{6+} 污染的水源灌溉农田, Cr 会通过植物的富集向人体转移, 因此水体中 Cr 污染的去除和治理至关重要。

水体中 Cr 的去除方法主要包括: 吸附过滤、化学沉淀、光催化等^[5-7]。吸附沉淀是降低重金属生物有效性的有效方法之一, 吸附剂的选择直接决定重金属污染的控制效果, 衡量吸附剂的指标主要包括吸附能力、吸附时间、孔隙结构、是否具有二次污染等。生物炭因其具有丰富的孔隙结构和表面官能团能够为重金属离子提供更多的吸附位点而备受关注^[8]。吴卫蔚等^[9]研究磁改性麦秆生物炭对水体中 Cr 的吸附作用, 发现 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 联合改性, 且当生物炭投加量为 4 g/L, pH 为 2 时, Cr^{6+} 的去除率可达 95%以上。王雪扬等^[10]用

N-N-二乙基乙胺和二亚乙烯三胺对稻草秸秆生物炭进行改性, 发现 Cr 浓度为 100 mg/L, 生物炭投入量为 0.2% (w/V), pH 为 4 时, Cr 的吸附率可达 95%, 且该生物炭循环利用 3 次以上, 其吸附性能仍保持在 90%以上。通过化学和物理方法将 3-巯基丙基三甲氧基硅烷对生物炭进行复合改性, 得到巯基化改性生物炭, 改性生物炭对甲基汞和无机汞的吸附能力比原始生物炭分别提升大约 10 倍和 3 倍^[11]。诸多的研究结果显示, 改性后的生物炭对水体中重金属及其他污染物的吸附能力均显著提高^[12-14]。

生物炭改性方法主要包括化学改性、物理改性和生物改性。化学改性又分为酸碱改性、氧化剂改性、负载金属氧化物改性、有机化合物改性以及复合材料改性, 而物理改性主要是指球磨改性、蒸汽改性、气体吹扫改性、紫外改性以及等离子体改性^[1]。酸/碱改性和氧化剂改性均可以增加生物炭的比表面积和表面官能团的种类和数量, 其区别是酸改性可以去除存留在生物炭表面及孔隙内部的杂质, 并在生物炭表面引入酸性官能团, 而碱改性和氧化剂改性可以增加生物炭表面官能团的数量, 特别是含氧官能团数量, 生物炭的吸附能力也随之增强。常用的生物炭改性剂主要包括: H_2O_2 、 KMnO_4 、HCl、 H_2SO_4 、NaOH、KOH 等, 酸、碱及氧化剂的种类及浓度均会影响生物炭的吸附性能。 H_2O_2 作为一种强氧化剂, 安全无毒害, 不引起二次污染而被广泛应用于生物炭材料的改性。但 H_2O_2 的浓度, 特别是高浓度 H_2O_2 ($\geq 30\%$) 对生物炭材料的改性效果如何, 尚不明确。

本研究以香蕉秆作为原料在 300 °C 缺氧条件下制备生物炭, 采用 5%、10%、20%、30% H_2O_2 对其进行改性, 以未改性生物炭作为对照, 研究改性前后生物炭表面结构的变化, 并将其应用于 Cr 污染玉米生长体系中, 分析生物炭对 Cr 胁迫下玉米植株的生长状况的影响, 探究 H_2O_2 浓度对生物炭的氧化过程及改性生物炭对 Cr 胁迫下玉米植株 Cr 吸收积累的影响。

1 材料与方法

1.1 生物炭材料的制备与改性

生物炭的制备:选取收获期的香蕉秆,去除叶片保留茎秆,清水冲洗干净,自然晾晒风干,粉碎过 2 mm 筛,即得香蕉秆材料。取适量香蕉秆装入坩埚,锡纸密封,放入马弗炉,10 °C/min 升温至 500 °C,保留 2 h,自然冷却至室温后取出,研磨过 1 mm 筛,即为供试香蕉秆生物炭。

H₂O₂ 改性生物炭制备:取 8 g 香蕉秆生物炭浸渍于在 200 mL 质量浓度为 0、5%、10%、20%、30% 的 H₂O₂ 溶液中,室温振荡 4 h。去离子水洗涤生物炭 3 次,每次洗涤后均采用 0.45 μm 滤膜过滤,置于 90 °C 烘箱内烘干,保存于干燥容器。改性生物炭材料分别命名为: BH0、BH5、BH10、BH20、BH30。

1.2 生物炭材料的结构表征

生物炭元素含量测定:准确称取 5~10 mg 生物炭,包裹于锡舟中,放入元素分析仪 (vario PYRO cube) 进样盘,在 CNS 模式下测定 C、N、S 含量,在 HO 模式下测定 H、O 含量^[15]。

官能团结构分析:称取 1 mg 生物炭加入 200 mg 溴化钾,研磨均匀,压片,应用傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet iS50) 测定生物炭的红外光谱^[16]。

比表面积分析:在液氮温度 (77 K) 环境下,采用比表面积分析仪 (Quadrascorb SI) 测定生物炭的吸附等温线,利用 BET 理论和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型分别获得比表面积和孔径分布^[16]。

表面结构特征:采用扫描电子显微镜 (Tescan Mira4, Czechoslovakia) 在 1000 倍下观察生物炭的表面形貌^[17]。称取 1 g 生物炭样品,加入 10 mL 去离子水,室温下搅拌 5 min 后静置 30 min,利用 pH 电导率仪 (雷磁, PHSJ-3F) 测定生物炭材料的 pH 和电导率^[18]。采用惰性电解质滴定法测定生物炭材料表面等电点电荷 (pH_{pzc})^[19]。

1.3 重金属 Cr 胁迫下玉米生长试验

营养液配制:Ca(NO₃)₂ 2.0×10⁻³ mol/L, K₂SO₄ 7.5×10⁻⁴ mol/L, MgSO₄ 6.5×10⁻⁴ mol/L, KH₂PO₄ 2.5×10⁻⁴ mol/L, EDTA-Fe (II) 1.0×10⁻⁴ mol/L, H₃BO₃ 1.0×10⁻⁶ mol/L, CuSO₄ 1.0×10⁻⁷ mol/L, MnSO₄ 1.0×10⁻⁶ mol/L, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 5.0×10⁻⁹ mol/L。

含 Cr 营养液的配制:每升上述营养液中加入 70.7 mg 重铬酸钾,配制成 Cr 含量为 12.5 mg/L 的 Cr 营养液。

玉米培养:取饱满一致的玉米种子,于 10% H₂O₂ 中浸泡消毒 15 min,用去离子水清洗 3 遍,浸泡 24 h 后,转移到铺有湿纱布的培养皿中,上面盖一层湿纱布,25 °C 黑暗中催芽 1 d。选择发芽一致的种子放入洗净的石英砂中,置于 25 °C 培养箱中育苗。一周后 (两叶一心),选择长势一致的幼苗,去掉胚乳,原营养液培养 1 d 后进行生物炭试验。玉米幼苗 3 株为一组移入 250 mL 烧杯中,每个烧杯中加入 100 mL 营养液或含 Cr 营养液,加入 1 g 生物炭 (BH0、BH5、BH10、BH20、BH30),利用 1% NaHO 溶液调节培养液 pH 为 6.5,置于光照培养箱 (PRX-350D, 宁波海曙赛福实验仪器厂) 中培养,培养条件:光照时间为 12 h,光照强度为 18 000 Lux,白天温度 25 °C、夜间温度 20 °C,相对湿度为 70%,每隔 2 d 更换 1 次营养液和生物炭,培养 15 d。设置营养液培养组和重金属胁迫无生物炭添加组作为对照。培养结束后,记录玉米株高、茎粗、鲜重等生长指标,用 0.45 μm 滤膜过滤最后 1 次的生物炭材料,测定其中的 Cr 含量。

1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 2010 软件对数据进行统计分析,采用 Origin 8.5 软件作图,采用 SPSS 23.0 软件进行方差分析, LSD 法进行多重比较 ($P < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 改性生物炭的基本性质

由表 1 可知, H₂O₂ 浓度对生物炭的基本理化性质具有显著影响, H₂O₂ 改性后的生物炭中 C、H 质量百分比随着 H₂O₂ 浓度的增加逐渐降低, N、O 质量百分比随着 H₂O₂ 浓度的增加逐渐增加。主要是因为高浓度的 H₂O₂ 氧化能力强,使生物炭结构片段流失,导致 C、H 挥发损失,生物炭表面的一些官能团被高浓度的 H₂O₂ 氧化,形成含氧官能团特别是羧基官能团,重新整入生物炭材料中,导致 O 含量、O/H 随着 H₂O₂ 浓度的增加逐渐增加。H₂O₂ 的氧化能力不足以使含 N 官能团发生断裂分解,使 N 含量随着 H₂O₂ 浓度的增加逐渐富集。

C/H 表征生物炭的芳香性，其值越大，芳香性越强；而(N+O)/C 值越大，表明生物炭的极性越强。从表 1 中可以看出，随着 H₂O₂ 浓度的增加，改性生物炭的 C/H 由 14.30 下降至 11.03，说明其芳香性逐渐减弱，(O+N)/C 由 0.44 急剧增长至 1.42，说明生物炭的极性大大增强，主要是因为高浓度的 H₂O₂ 破坏生物炭表面的不饱和脂肪烃和芳香环，同时增加含氧官能团。从表 1 中也可

以看出，C/O 随着 H₂O₂ 浓度的增加逐渐减小，而生物炭的电导率逐渐增加，说明高浓度 H₂O₂ 改性的生物炭对土壤肥力的贡献更大。未改性生物炭的 pH 为 8.11，而 30% H₂O₂ 改性的生物炭(BH30) pH 仅为 3.79，这主要是因为高浓度 H₂O₂ 引入了较多的含氧官能团。改性香蕉秆生物炭表面等电点电荷 (pH_{pzc}) 也随 H₂O₂ 浓度的增加而逐渐降低，且表面等电点电荷均低于生物炭的 pH。

表 1 改性生物炭的基本性质
Tab. 1 Basic properties of modified biochar

指标 Index	BH0	BH5	BH10	BH20	BH30
C/%	54.11±0.09 ^b	54.89±0.05 ^a	44.80±0.10 ^c	35.80±0.08 ^d	29.90±0.12 ^c
N/%	0.51±0.01 ^c	0.52±0.02 ^c	0.52±0.03 ^c	0.62±0.02 ^b	0.76±0.02 ^a
H/%	3.78±0.03 ^b	3.88±0.02 ^a	3.27±0.01 ^c	2.68±0.03 ^d	2.71±0.01 ^d
O/%	23.51±0.04 ^c	29.31±0.06 ^d	33.82±0.06 ^c	41.54±0.04 ^b	41.64±0.05 ^a
C/H	14.30±0.09 ^a	14.14±0.04 ^b	13.70±0.01 ^c	13.35±0.13 ^d	11.03±0.01 ^e
O/H	6.21±0.06 ^d	7.55±0.04 ^c	10.34±0.01 ^b	15.49±0.18 ^a	15.36±0.06 ^a
C/O	2.30±0.01 ^a	1.87±0.01 ^b	1.32±0.01 ^c	0.86±0.01 ^d	0.72±0.01 ^e
(O+N)/C	0.44±0.01 ^c	0.54±0.01 ^d	0.77±0.01 ^c	1.18±0.01 ^b	1.42±0.01 ^a
(C+H)/O	2.46±0.01 ^a	2.00±0.01 ^b	1.42±0.01 ^c	0.93±0.01 ^d	0.78±0.01 ^e
pH	8.11±0.02 ^a	6.27±0.06 ^b	5.44±0.80 ^c	4.01±0.04 ^d	3.79±0.04 ^c
电导率/(mS·cm ⁻¹)	0.43±0.01 ^c	0.92±0.01 ^d	1.23±0.04 ^c	1.39±0.01 ^b	1.82±0.03 ^a
pH _{pzc}	6.37±0.04 ^a	5.47±0.04 ^b	5.38±0.15 ^b	3.28±0.02 ^c	2.15±0.01 ^d

注：同行不同小写字母表示不同处理间差异显著 (P<0.05)。
Note: Different lowercase letters in the same row indicate significant difference among treatments (P<0.05).

2.2 官能团结构变化

改性生物炭的傅里叶红外光谱图如图 1 所示，改性后生物炭的红外光谱发生较大变化。在 3455 cm⁻¹ 处出现的宽峰为-OH 的特征吸收峰，随着 H₂O₂ 浓度的增加，-OH 振动峰逐渐增强。在 2930 cm⁻¹ 处出现含脂肪族化合物-CH 键官能团振动吸收峰，随 H₂O₂ 浓度的增加振动峰逐渐增强。BH30 在 2500 cm⁻¹ 处出现新的官能团吸收峰。在 1617、1635、1436、1100 cm⁻¹ 处出现的峰分别为 C=O 官能团振动、氨基振动和 C-O 伸缩振动。在 1388 cm⁻¹ 处出现 C-H 振动，官能团振动吸收在高浓度 H₂O₂ 下急剧增强，特别是氨基振动随着 H₂O₂ 浓度的升高，逐渐显现出来。此外，BH20 和 BH30 中可以明显观察到 Fe-O 官能团和苯环结构中的 C-H 官能团振动吸收峰。说明高浓度 H₂O₂ 改性生物炭中高度稳定的芳香结构碳得以保留，金属离子 Fe 等富集，且高浓度的 H₂O₂ 使生物炭中引入了更多的含氧官能团，C=O、-OH、C-O 等均明显增长，与改性生物炭的元素含量变化规律一致。

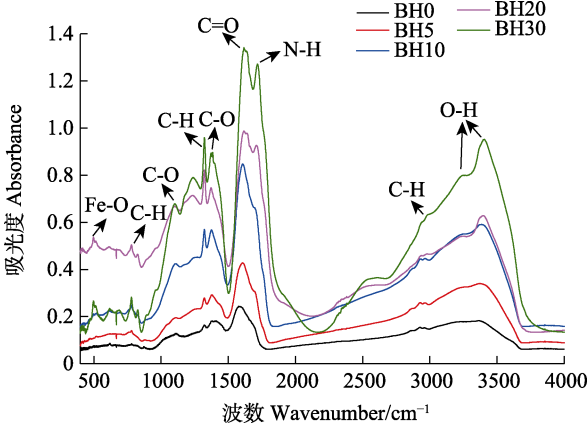


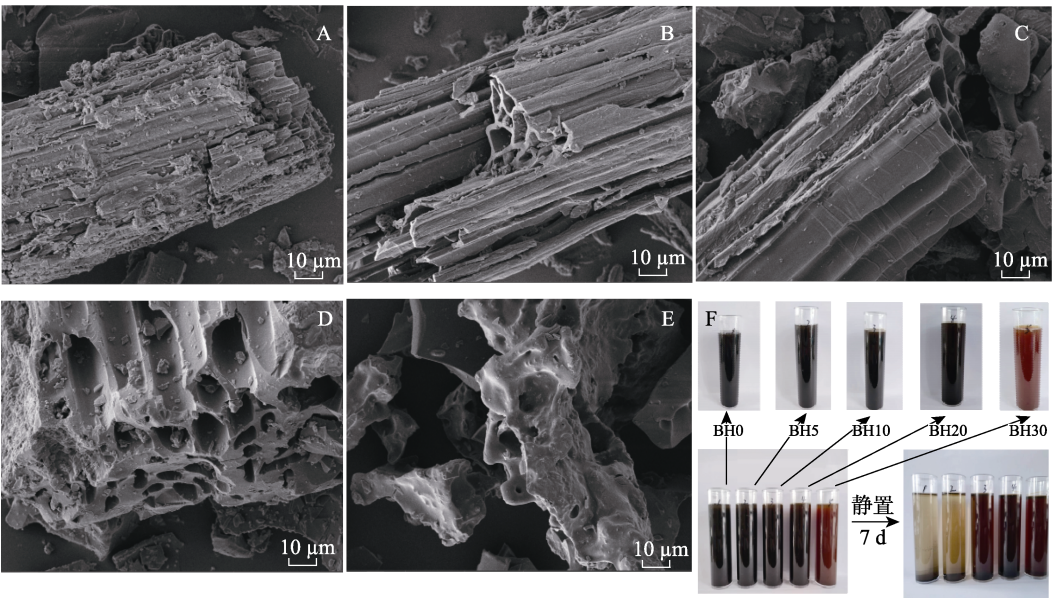
图 1 H₂O₂ 改性生物炭的红外光谱图
Fig. 1 FTIR of modified biochar by H₂O₂

2.3 改性生物炭的结构特征及水稳定性

图 2 为 H₂O₂ 改性生物炭的扫描电镜图，从图中可以看出不同浓度 H₂O₂ 制备的改性生物炭形貌结构存在差异。BH0 结构排列相对规律（图 2A），BH5（图 2B）、BH10（图 2C）、BH20（图 2D）表面光滑、结构整齐，但 BH30（图 2E）的

碳骨架坍塌,破坏孔直径增加,孔径结构不规律,表面光滑无规则。说明 30% H_2O_2 改变生物炭结构,引入的含氧官能团使生物炭内部结构重组。生物炭稳定性观察结果可知,不同浓度 H_2O_2 制备的生物炭悬液颜色差异明显,其中 BH0、BH5、BH10 颜色接近生物炭原有的黑色,而 BH20 为暗

棕色,BH30 悬液颜色呈现红棕色,且低浓度 H_2O_2 改性的生物炭水稳定性较差,静置 7 d 后,BH0、BH5 主要沉积于底部,BH10、BH20 部分沉积,BH30 较为稳定地分散于溶液中,未发生明显沉积(图 2F)。说明高浓度 H_2O_2 改性的生物炭亲水性更强,在溶液中均匀分散。



A: BH0; B: BH5; C: BH10; D: BH20; E: BH30; F: 生物炭稳定性。
A: BH0; B: BH5; C: BH10; D: BH20; E: BH30; F: Stability of biochar.
图 2 生物炭的扫描电镜图 ($\times 1000$) 及其在溶液中的稳定性
Fig. 2 SEM of biochar ($\times 1000$) and its stability in solution

2.4 生物炭材料孔径结构

由表 2 可知,未改性生物炭材料及改性生物炭材料的比表面积在 $0.4201\sim 3.2987\text{ m}^2/\text{g}$ 之间,生物炭材料孔直径在 $15.62\sim 22.48\text{ nm}$ 之间,主要为介孔结构。5% H_2O_2 处理的生物炭比表面积有增加的趋势,但增加量不明显。随着 H_2O_2 浓度的继续增加,生物炭材料的比表面积、孔体积均逐

渐降低。0、5%、10% H_2O_2 改性的生物炭介孔面积分别是其微孔面积的 2.5 倍、3.0 倍、11.8 倍,而 20%和 30% H_2O_2 改性生物炭的微孔面积大于介孔面积,前者是其后的 3.1 倍和 10.5 倍,说明低浓度 H_2O_2 改性生物炭的比表面积的降低主要是微孔转化为介孔,使介孔总体积大于微孔总体积。

表 2 生物炭材料的孔径结构特征
Tab. 2 Pore size structure characteristics of biochar

材料 Material	比表面积 $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	微孔面积 $S_{\text{Micro}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	介孔面积 $S_{\text{Meso}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔体积 $V_{\text{Tot}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	微孔体积 $V_{\text{Micro}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	介孔体积 $V_{\text{Meso}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	孔直径 D_{Tot}/nm
BH0	3.1978	0.9230	2.2748	0.01331	0.00037	0.0129	16.65
BH5	3.2987	0.8265	2.4722	0.01331	0.00031	0.0130	15.62
BH10	1.8626	0.1458	1.7168	0.00798	0.00002	0.0080	17.14
BH20	0.7633	0.5788	0.1845	0.00329	0.00025	0.0030	17.24
BH30	0.4201	0.3837	0.0364	0.00236	0.00015	0.0022	22.48

随着 H_2O_2 浓度的继续增加,较难挥发的物质被氧化分解,孔直径逐渐增加,使介孔数量急剧

减少,原有生物炭的孔结构遭到破坏,生物炭比表面积降低。生物炭材料对 N_2 的吸附解吸曲线符

合第Ⅳ类等温吸附曲线特征(图 3A),且随着 H_2O_2 浓度的增加,生物炭的吸附量逐渐降低。改性、未改性生物炭的孔径分布均为小于 50 nm 的介孔和微孔,低于 20% H_2O_2 改性的生物炭孔径主要分布于 0~20 nm 范围内,30% H_2O_2 改性的生物炭以大于 15 nm 的孔结构为主(图 3B)。且随着改性 H_2O_2 浓度的增加,生物炭孔直径的分布范围有减小的趋势,说明高浓度 H_2O_2 改性生物炭的孔结构逐渐趋于单一,多元化降低(图 3B)。随着孔直

径的增加,累积孔面积逐渐减小,小于 50 nm 的孔结构对生物炭累积孔面积的贡献较大,当孔直径小于 15 nm 时,随孔直径的减小,累积孔面积急剧增加(图 3C)。进一步说明高浓度 H_2O_2 的改性生物炭的孔结构发生重组。

2.5 生物炭对重金属 Cr 胁迫下玉米植株生长的影响

由表 3 可知,Cr 胁迫下玉米的株高、茎粗、鲜重均显著降低,说明重金属 Cr 对玉米植株生长的胁迫效果明显。与不加生物炭处理相比,添加原生物炭(BH0)、5% H_2O_2 改性生物炭(BH5)和 30% H_2O_2 改性生物炭(BH30)均能缓解重金属 Cr 对玉米株高的胁迫。在 Cr 胁迫下,与不添加生物炭处理相比,添加生物炭均能增加玉米的茎粗、鲜重,以 30% H_2O_2 改性生物炭的作用效果最好。说明 30% H_2O_2 改性生物炭对重金属胁迫下玉米植株的生长具有促进作用。在本研究中,30% H_2O_2 改性生物炭的添加显著增加玉米植株鲜重,可能也是因为 30% H_2O_2 改性生物炭对玉米植株生长起到了促进作用,提高了玉米的抗逆能力。

无生物炭添加时,玉米植株中的 Cr 含量高达 1293.41 mg/kg,添加生物炭均能显著降低玉米植株中的 Cr 含量,添加生物炭后玉米植株中的 Cr 含量仅为 348.10~578.17 mg/kg,前者是后者的约 2.2~3.7 倍,添加 30% H_2O_2 改性生物炭后玉米植株中的 Cr 含量最低。添加生物炭显著降低玉米植株的 Cr 积累量,其中添加 20% H_2O_2 改性生物炭后玉米植株的 Cr 积累量最少。随着 H_2O_2 浓度的增加,添加生物炭材料中的 Cr 含量逐渐增加,说明高浓度 H_2O_2 改性的生物炭对 Cr 具有吸附固定能力,降低 Cr 的生物可利用性。综合分析表明,高浓度 H_2O_2 改性的生物炭对 Cr 胁迫下玉米的生长具有促进作用,且能够显著缓解玉米对 Cr 的胁迫,减少玉米植株对 Cr 的吸收积累。

3 讨论

3.1 H_2O_2 改性生物炭的元素含量变化

文方园等^[20]以 20% H_2O_2 对茅草生物炭进行为期 1、2、4、7 d 的氧化,发现随着氧化时间的推进,碳、氢逐渐流失,而氧呈现富集趋势。本研究发现,随着 H_2O_2 浓度的增加,改性生物炭中碳损失量增加,这与 GUO 等^[21]的研究结果一致,说明氧化时间和氧化强度均可以改变生物炭的元素组成。但 HUFF 等^[22]采用松木在 400 °C 下制备

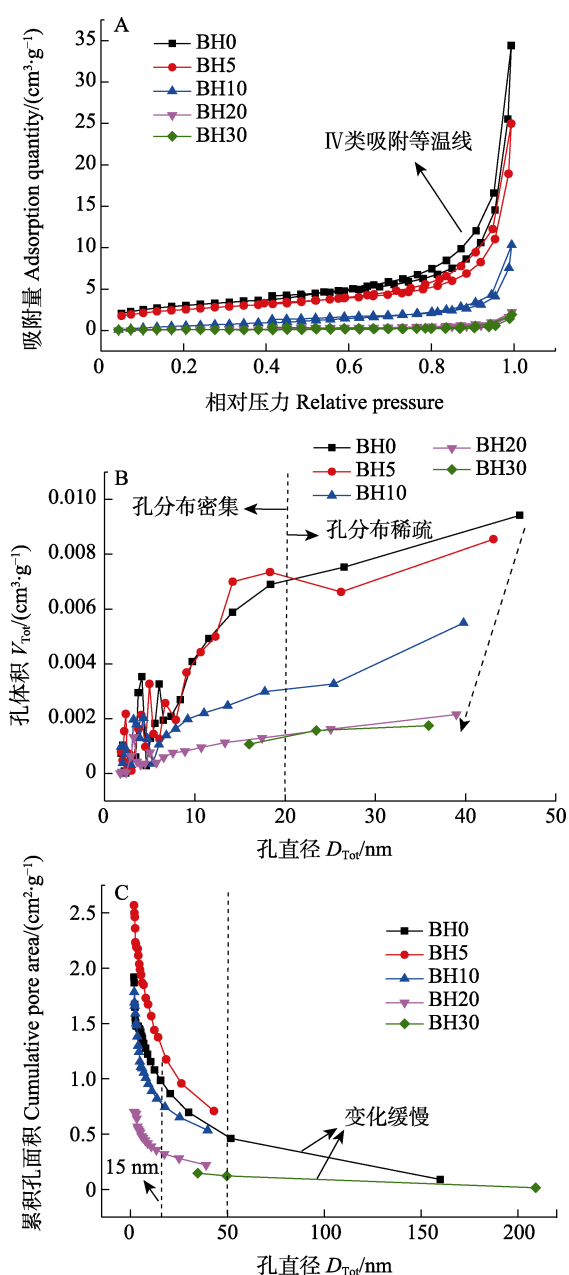


图 3 生物炭的吸附量 (A)、孔径分布 (B) 及累积孔面积 (C) 变化

Fig. 3 Adsorption capacity (A), pore size distribution (B) and cumulative area (C) change of biochar

表 3 改性生物炭对 Cr 胁迫下玉米植株生长及 Cr 积累的影响

Tab. 3 Effects of modified biochar on maize plant growth and Cr accumulation under Cr stress

处理 Treatment	株高 Plant height/cm	茎粗 Stem diameter/mm	鲜重 Fresh weight/g	植株 Cr 含量 Cr content of plant/(mg·kg ⁻¹)	单株 Cr 积累量 Accumulation of Cr per plant/μg	生物炭 Cr 含量 Cr content of bio- char/(mg·kg ⁻¹)
营养液	32.50±0.50 ^a	2.72±0.13 ^a	1.08±0.03 ^b	9.78±0.21 ^e	1.21±0.03 ^e	
含 Cr 营养液	21.63±0.55 ^e	1.85±0.05 ^e	0.70±0.03 ^e	1293.41±1.39 ^a	95.71±0.10 ^a	
BH0	24.87±0.35 ^c	2.02±0.08 ^{bc}	0.98±0.03 ^c	429.28±6.56 ^d	40.64±0.62 ^c	48.31±1.69 ^c
BH5	24.23±0.25 ^d	2.09±0.13 ^b	0.97±0.05 ^c	578.17±0.90 ^b	49.63±0.08 ^b	70.82±1.24 ^d
BH10	21.97±0.90 ^e	2.13±0.08 ^b	0.98±0.06 ^c	445.76±0.44 ^c	39.30±0.04 ^d	76.49±3.15 ^c
BH20	21.33±1.04 ^e	2.14±0.01 ^b	0.86±0.01 ^d	372.88±2.48 ^e	29.40±0.20 ^f	100.29±1.96 ^b
BH30	27.67±1.26 ^b	2.69±0.16 ^a	1.36±0.11 ^a	348.10±6.85 ^f	38.17±0.76 ^c	138.70±3.12 ^a

注：同行不同小写字母表示不同处理间差异显著（ $P<0.05$ ）。

Note: Different lowercase letters in the same row indicate significant difference among treatments ($P<0.05$).

生物炭,并分别用 1%、3%、10%、20%、30% H_2O_2 对其进行改性,发现 H_2O_2 未明显改变生物炭中的元素组成。该现象与本研究结果存在明显差异,可能是因为原材料和裂解温度直接决定所制备生物炭的理化性质^[23-25],不同生物质原料所制备的生物炭对 H_2O_2 反应不一致,本研究中的生物炭制备原料为香蕉秆,其成分主要以纤维素、半纤维素为主,加热后容易分解转化,制得的生物炭轻质蓬松,而松木成分主要为木质素,需要较高的温度才能够分解转化,且制得的生物炭结构紧致^[26]。

SONG 等^[27]和 WANG 等^[28]利用 H_2O_2 改性椰壳生物炭,发现 H_2O_2 改性生物炭的氧含量从 12.2%增加到 29.2%,主要是因为 H_2O_2 将生物炭表面炭化,增加羧基、羟基等含氧官能团, H_2O_2 改性后 O/C 和 H/C 也明显降低,本研究也发现相似的现象。QIU 等^[29]和 CHEN 等^[19]研究均发现,生物炭材料的等电点 (pH_{pzc}) 小于其 pH 时,生物炭被去质子化,生物炭表面以负电荷为主;反之,则以正电荷为主。负电荷对阳离子具有较强的吸附能力,本研究中生物炭的 pH 均大于其 pH_{pzc} ,说明生物炭表面主要携带负电荷,能够增加其对 Cr 离子的吸附固定作用。高浓度 H_2O_2 改性生物炭在溶液中的分散性及稳定性均增强,与水也具有较强的亲和力,但改性香蕉秆生物炭的 pH 急剧降低,在生产中使用高浓度 H_2O_2 改性生物炭需要关注 pH 变化对机体环境带来的影响,特别是应用于农田时需要与碱性材料配合使用。

3.2 表面结构变化

不同温度下制备的生物炭对 H_2O_2 氧化能力的反应不同,200℃制备的茅草生物炭随着 20% H_2O_2 老化时间的推进,生物炭比表面积有增加的

趋势,而 500℃制备的茅草生物炭随着 H_2O_2 老化时间的进行,生物炭比表面积呈现降低的趋势^[20]。ZUO 等^[30]利用 10%、20%、30% H_2O_2 改性香茅草生物炭,发现 H_2O_2 浓度大小与生物炭表面形貌的变化无显著相关性,比表面积孔体积和孔直径均未发生较大变化。也有研究结果显示, H_2O_2 改性后的粪肥生物炭的比表面积由 1.18 m^2/g 增至 6.36 m^2/g ,主要是因为改性后去离子水的洗涤作用损失掉一部分灰分^[28]。本研究中高浓度 H_2O_2 改性后生物炭的比表面积逐渐降低,主要是因为高浓度的 H_2O_2 氧化挥发了生物炭表面活性较高的 C、H 等,微孔逐渐向介孔扩大,孔直径增大。化学改性能明显改变生物炭的表面官能团,ZUO 等^[30]研究发现,高浓度的 H_2O_2 增加了生物炭中羧基、羟基、内酯键等含氧官能团,XUE 等^[31]利用 H_2O_2 改性花生壳生物炭,同样发现可以改变生物炭表面的含氧官能团类型,此类官能团的固定作用是增强生物炭对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等重金属离子吸附能力的重要途径^[32-33]。

3.3 改性生物炭对玉米植株生长的影响

生物炭的化学成分取决于生产中使用的原料的化学成分,主要包含稳定的有机碳、芳香族化合物、脂肪族化合物和灰分等^[34-35]。生物炭施入土壤能够促进作物生长,显著提高作物产量和品质^[36-37]。生物炭提高作物产量的主要原因是提高了土壤 pH,降低了土壤酸度,改变土壤的孔隙度,激活土壤中酶和微生物的活性^[38]。而利用不同原料生产的生物炭浸提液对生菜种子的发芽率和幼苗生长均表现出积极作用,100%生物炭浸提液抑制小白菜发芽,低浓度的生物炭和 2%梨木生物炭水提液均可以提高小白菜的发芽率^[39];10%竹叶

炭提取液可以明显促进水稻幼苗的活力指数, 提高水稻幼苗鲜重^[40]。主要是因为生物炭在制备、改性过程中增加了有机小分子、可溶性盐以及类黄腐酸、类腐殖酸等大分子有机化合物^[41]。此外, 生物炭中的有机化合物携带多个羧基、苯酚、烯醇基团等的配体, 可以与不同价态的金属形成金属配合物, 生物炭浸提液具有显著的氧化还原活性^[42]。本研究中 30% H_2O_2 改性的生物炭对 Cr 胁迫培养液中玉米的生长具有明显的促进作用, 主要是因为高浓度 H_2O_2 改性后生物炭中活性官能团数量增加, 这类含有活性官能团的大分子有机化合物既可以作为植物的养分, 也可以作为植物生长刺激素促进植物生长^[43]; 同时活性官能团吸附固定重金属, 降低 Cr 的生物可利用性, 减少 Cr 对玉米的毒害。

3.4 H_2O_2 改性生物炭减少玉米 Cr 吸收的机制

未改性或者 5% H_2O_2 改性的生物炭主要通过孔径吸附和部分表面官能团作用降低重金属活性, 高浓度 H_2O_2 改性的生物炭主要通过表面官能团吸附固定重金属 Cr, 降低玉米植株对重金属 Cr 的吸收积累。30% H_2O_2 改性的生物炭对玉米植株的生长具有促进作用。生物炭及 H_2O_2 改性生物

炭均能缓解重金属 Cr 对玉米植株生长的抑制现象。其原因可以从生物炭的物理吸附、化学吸附、表面静电吸附等方面分析 (图 4)。首先, 由于生物炭孔隙结构的吸附作用, 可以固定 Cr 离子, 减少 Cr 的移动性和可利用性。但是, H_2O_2 改性生物炭的孔隙结构发生变化主要表现为介孔数量增多、微孔数量减少、孔直径增大, 孔体积、比表面积减少, 且生物炭的吸附解吸能力随着改性生物炭所用 H_2O_2 浓度的增加逐渐减弱, 说明物理吸附不是降低 Cr 生物可利用性的主要方式。其次, 随着 H_2O_2 浓度的增加, 含氧官能团的数量明显增多, 含氧官能团对重金属 Cr 具有强烈的吸附作用, 且随着改性生物炭所用 H_2O_2 浓度的增加, 玉米生长体系中添加的改性生物炭的 Cr 含量也逐渐增加, 说明官能团吸附可能是降低 Cr 生物可利用性的主要途径。生物炭表面携带的负电荷均对 Cr 离子具有较强的吸附作用, 也是降低 Cr 生物可利用性的有效方法。此外, 改性后的生物炭材料能够均匀地分布于水溶液中, 其中的可溶性有机物质和微量元素能够提高玉米根际酶活性, 优化根际环境, 说明高浓度 H_2O_2 改性的生物炭具有一定的生物刺激作用, 也可能是高浓度 H_2O_2 改性

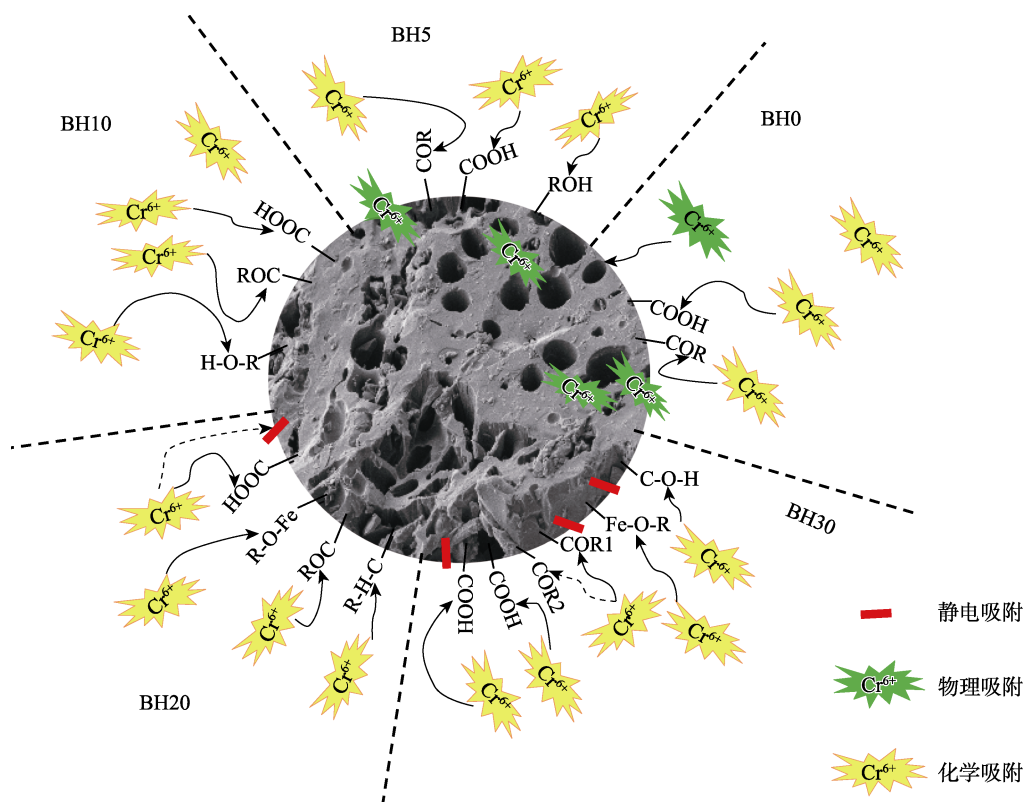


图 4 生物炭减少玉米 Cr 吸收的机制

Fig. 4 Mechanism of biochar reducing Cr absorption in maize

生物炭促进玉米生长、减少重金属 Cr 积累的机理之一。

4 结论

随着 H_2O_2 浓度的增加, 生物炭的孔结构重组、芳香性逐渐减弱, 含氧官能团: $\text{C}=\text{O}$ 振动、 $\text{C}-\text{H}$ 振动、 $-\text{OH}$ 振动以及 $\text{Fe}-\text{O}$ 振动均明显增强。30% H_2O_2 改性生物炭对重金属 Cr 胁迫下玉米的生长具有促进作用, 且能够显著缓解玉米对重金属 Cr 的胁迫, 减少玉米植株对重金属 Cr 的吸收积累。20%、30% H_2O_2 改性生物炭主要通过官能团吸附降低重金属的生物可利用性, 减少玉米对重金属 Cr 的吸收积累。

参考文献

- [1] 张倩茹, 冀琳宇, 高程程, 吕宏虹, YONG Sik-OK. 改性生物炭的制备及其在环境修复中的应用[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(5): 913-925.
ZHANG Q R, JI L Y, GAO C C, LYU H H, YONG S O. Preparation of modified biochar and its application in environmental remediation[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(5): 913-925. (in Chinese)
- [2] 袁帅, 赵立欣, 孟海波, 沈玉君. 生物炭主要类型、理化性质及其研究展望[J]. 植物营养与肥料学报, 2016, 22(5): 1402-1417.
YUAN S, ZHAO L X, MENG H B, SHEN Y J. The main types of biochar and their properties and expectative researches[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizer, 2016, 22(5): 1402-1417. (in Chinese)
- [3] 廖晓峰, 钟静萍, 陈云嫩, 邱廷省, 任嗣利. 功能化凹凸棒吸附材料的制备及其对重金属废水中 Pb^{2+} 的吸附行为[J]. 环境科学, 2022, 43(1): 387-397.
LIAO X F, ZHONG J P, CHEN Y N, QIU T S, REN S L. Preparation of functional attapulgite composite and its adsorption behaviors for congo red[J]. Environmental Science, 2022, 43(1): 387-397. (in Chinese)
- [4] 朱晓丽, 林姝欢, 张星, 张子夜, 马晓杰. 生物炭固定化解有机磷菌对 Pb^{2+} 的吸附行为研究[J]. 环境科学学报, 2023, 43(3): 116-126.
ZHU X L, LIN S H, ZHANG X, ZHANG Z Y, MA X J. Adsorption of Pb^{2+} by biochar immobilized organic phosphorus-degrading bacteria[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43(3): 116-126. (in Chinese)
- [5] 李亚宁, 郝亚超, 李亮, 袁俊生, 付春明, 肖彩英, 郝润秋, 张成凯, 刘祺. 响应曲面法优化纳滤去除废水中重金属离子的研究[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(6): 111-117.
LI Y N, HAO Y C, LI L, YUAN J S, FU C M, XIAO C Y, HAO R Q, ZHANG C K, LIU Q. Optimization of removal heavy metal ions from high-salt wastewater by nanofiltration based on response surface methodology[J]. Membrane Science and Technology, 2020, 40(6): 111-117. (in Chinese)
- [6] 许振民, 施利毅. 光催化去除水体中重金属离子的研究进展[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2020, 26(4): 491-505.
XU Z M, SHI L Y. Review on photocatalytic removal of heavy metals from water[J]. Journal of Shanghai University (Natural Science Edition), 2020, 26(4): 491-505. (in Chinese)
- [7] 李伟光, 罗才武, 雷林, 谢超, 赵勇, 蔡磊, 蒋天骄. 荷叶秸秆生物炭对废水中 Cr(VI) 的吸附性能研究[J]. 应用化工, 2022, 51(4): 1004-1008, 1014.
LI W G, LUO C W, LEI L, XIE C, ZHAO Y, CAI L, JIANG T J. Study on the adsorption performance of lotus leaf straw-based biochar to Cr(VI) in wastewater[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(4): 1004-1008, 1014. (in Chinese)
- [8] LI R, WANG B, NIU A, CHENG N, CHEN M, ZHANG X, YU Z, WANG S. Application of biochar immobilized microorganisms for pollutants removal from wastewater: a review[J]. Science of the Total Environment, 2022, 837: 155563.
- [9] 吴卫蔚, 毛磊, 胡慧兰, 甘文军. 不同铁改性剂对磁性麦秆生物炭吸附 Cr(VI) 的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(2): 90-98.
WU W W, MAO L, HU H L, GAN W J. Effect of Fe-bearing modifying agents on adsorption performance of magnetic straw-derived biochars for Cr(VI) [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(2): 90-98. (in Chinese)
- [10] 王雪扬, 许汝力, 张钱丽. 稻草秸秆生物炭的化学改性及其吸附 Cr(VI) 的研究[J]. 苏州科技大学学报(自然科学版), 2021, 38(4): 67-71.
WANG X Y, XU R L, ZHANG Q L. Modification of rice straw biochar and its adsorption for Cr(VI) [J]. Journal of Suzhou University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2021, 38(4): 67-71. (in Chinese)
- [11] LYU H H, XIA S Y, TANG J C, ZHANG Y, GAO B, SHEN B. Thiol-modified biochar synthesized by a facile ball-milling method for enhanced sorption of inorganic Hg^{2+} and organic CH_3Hg^+ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121357.
- [12] 刘转年, 邓伦聪, 刘凯, 李悦, 罗珺楠. 微波碳化- K_2FeO_4 活化制备生物炭及其对 Cr^{6+} 吸附性能[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(2): 67-74.
LIU Z N, DENG L C, LIU K, LI Y, LUO J N. Preparation of magnetic biochar using K_2FeO_4 microwave assisted for acti-

- vation of pomelo peel and its adsorption capacity for the removal of Cr^{6+} [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 45(2): 67-74. (in Chinese)
- [13] 王港, 陈丹, 李江舟, 张翠萍, 纳红艳, 代快, 杨肖娥. 铁基生物炭海绵与沉水植物协同净化水体中的氮磷[J]. *农业环境科学学报*, 2023, 42(2): 424-433.
- WANG G, CHEN D, LI J Z, ZHANG C P, NA H Y, DAI K, YANG X E. Iron-based biochar sponge and submerged plant synergistic purification on nitrogen and phosphorus in water[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(2): 424-433. (in Chinese)
- [14] 翟付杰, 张超, 宋刚福, 姜时欣, 单保庆, 宋志鑫. 木棉生物炭对水体中 Cr(VI) 的吸附特性和机制研究[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(5): 1891-1900.
- ZHAI F J, ZHANG C, SONG G F, JIANG S X, SHAN B Q, SONG Z X. The adsorption mechanism of kapok biochar on Cr (VI) in aqueous solution[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(5): 1891-1900. (in Chinese)
- [15] 宋书会. 磷肥减施及覆膜条件下黑土磷素供应特征与转化机制[D]. 北京: 中国农业科学院, 2019.
- SONG S H. Phosphorus supply and transformation in mollisol under reduced phosphate rate and plastic film mulching[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2019. (in Chinese)
- [16] ZHANG J, WANG Q. Sustainable mechanisms of biochar derived from brewers' spent grain and sewage sludge for ammonia-nitrogen capture[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 3927-3934.
- [17] MA Q, SONG W, WANG R, ZOU J, YANG R, ZHANG S. Physicochemical properties of biochar derived from anaerobically digested dairy manure[J]. *Waste Management*, 2018, 79: 729-734.
- [18] NOVAK J M, LIMAL I, XING B, GASKIN J W, STEINER C, DAS K C, AHMEDNA M, REHRAH D, WATTS D W, BUSSCHER W J, SCHOMBERG H. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand[J]. *Annals of Environmental Science*, 2009, 3: 195-206.
- [19] CHEN M, WANG F, ZHANG D, YI W, YI L. Effects of acid modification on the structure and adsorption NH_4^+ -N properties of biochar[J]. *Renewable Energy*, 2021, 169: 1343-1350.
- [20] 文方园, 陈建, 田路萍, 梁妮, 张迪, 吴敏. 过氧化氢氧化对生物炭表面性质的改变及其对双酚 A 吸附的影响[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2): 628-635.
- WEN F Y, CHEN J, TIAN L P, LIANG N, ZHANG D, WU M. Chemical oxidation of biochars and the impact on bisphenol adsorption[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(2): 628-635. (in Chinese)
- [21] GUO J H, CHEN B L. Insights on the molecular mechanism for the calcitrance of biochars: interactive effects of carbon and silicon components[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48: 9103-9112.
- [22] HUFF M D, LEE J W. Biochar-surface oxygenation with hydrogen peroxide[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 165: 17-21.
- [23] CONG P, SONG S, SONG W, DONG J, ZHENG X. Biochars prepared from biogas residues: temperature is a crucial factor that determines their physicochemical properties[J/OL]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022. (2022-08-22)[2023-01-10] <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03229-y>.
- [24] STEFANIUK M, OLESZCZUK P. Characterization of biochars produced from residues from biogas production[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 115: 157-165.
- [25] PARIYAR P, KUMARI K, JAIN M K, JADHAO P S. Evaluation of change in biochar properties derived from different feedstock and pyrolysis temperature for environmental and agricultural application[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 713: 136433.
- [26] CARDENAS A E, GASCO G, PAZ FERREIRO J, MENDEA A. The effect of biochar and compost from urban organic waste on plant biomass and properties of an artificially copper polluted soil[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 124: 223-232.
- [27] SONG X, LIU H, CHENG L, QU Y. Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption[J]. *Desalination*, 2010, 255(1/3): 78-83.
- [28] WANG Y, LIU R. H_2O_2 treatment enhanced the heavy metals removal by manure biochar in aqueous solutions[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628: 1139-1148.
- [29] QIU Y, CHENG H, XU C, SHENG G D. Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead (II) adsorption[J]. *Water Research*, 2008, 42(3): 567-574.
- [30] ZUO X J, LIU Z, CHEN M D. Effect of H_2O_2 concentrations on copper removal using the modified hydrothermal biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 207: 262-267.
- [31] XUE Y, GAO B, YAO Y, INYANG M, ZHANG M, ZIMMERMAN A R, RO K S. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: batch and column tests[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200: 673-680.
- [32] UCHIMIYA M, CHANG S, KLASSON K T. Screening

- biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional groups[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/3): 432-441.
- [33] UCHIMIYA M, WARTELLE L H, KLASSON K T, FORTIER C A, LIMA I M. 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(6): 2501-2510.
- [34] QIAN L, CHEN B. Dual role of biochars as adsorbents for aluminum: the effects of oxygen-containing organic components and the scattering of silicate particles[J]. *Environments Science and Technology*, 2013, 47: 8759-8768.
- [35] LEHMANN J, RILLIG M C, THIES J, MASIELLO C A, HOCKADAY W C, CROWLEY D. Biochar effects on soil biota: a review[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43(9): 1812-1836.
- [36] 宋大利, 习向银, 黄绍敏, 张水清, 袁秀梅, 黄伏森, 刘阳, 王秀斌. 秸秆生物炭配施氮肥对潮土土壤碳氮含量及作物产量的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2017, 23(2): 369-379.
- SONG D L, XI X Y, HUANG S M, ZHANG S Q, YUAN X M, HUANG F S, LIU Y, WANG X B. Effects of combined application of straw biochar and nitrogen on soil carbon and nitrogen contents and crop yields in fluvo-aquic soil[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2017, 23(2): 369-379. (in Chinese)
- [37] ZHANG K, CHEN L, LI Y, BROOKES P C, XU J M, LUO Y. The effects of combinations of biochar, lime, and organic fertilizer on nitrification and nitrifiers[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2017, 53(1): 77-87.
- [38] 刘秀梅. 土壤环境安全及其污染防治对策的研究[J]. *环境与发展*, 2019, 31(7): 40-42.
- LIU X M. Study on soil environmental safety and pollution prevention counter measures[J]. *Environment and Development*, 2019, 31(7): 40-42. (in Chinese)
- [39] 夏红霞, 喻大燕, 朱启红, 刘希东, 李强, 王书敏, 丁武泉. 生物炭浸提液对小白菜种子萌发及幼苗荧光作用的影响[J]. *中国农业科技导报*, 2020, 22(3): 31-37.
- XIA H X, YU D Y, ZHU Q H, LIU X D, LI Q, WANG S M, DING W Q. Effect of different biochar extracts on seed germination and seedling fluorescence of *Brassica campestris*[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2020, 22(3): 31-37. (in Chinese)
- [40] 王晋, 庄舜尧, 曹志洪, 蔡宪杰, 程森, 张伟, 孙平. 不同生物炭浸提液对水稻发芽及幼苗发育的影响[J]. *中国农学通报*, 2014, 30(30): 50-55.
- WANG J, ZHUANG S Y, CAO Z H, CAI X J, CHENG S, ZHANG W, SUN P. Effects of different biochar extracts on rice germination and seedling development[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2014, 30(30): 50-55. (in Chinese)
- [41] LIN Y, MUNROE P, JOSEPH S, HENDERSON R, ZIOLKOWSKI A. Water extractable organic carbon in untreated and chemical treated biochars[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(2): 151-157.
- [42] AESCHBACHER M, GRAF C, SCHWARZENBACH R P, SANDER M. Antioxidant properties of humic substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(9): 4916-4925.
- [43] 张小愚. 生物炭水提液对大麦生长及根际微生物的影响[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2022.
- ZHANG X Y. Effects of biochar aqueous extract on growth and rhizosphere microorganisms of barley[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2022. (in Chinese)