

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.06.018

两类生物炭的抗氧化性比较^{*}

陈静文 张迪^{**} 吴敏 王朋

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650500)

摘 要 通过对有机碳损失率及其半衰期的考察,探讨了植物及沉积物两类生物炭在 4 种不同的氧化剂 NaClO、H₂O₂、Fenton 试剂和 KMnO₄ 氧化时的稳定性.结果表明,木质素的含量是影响植物及其生物炭抗氧化性的主要因素;而对于沉积物及其生物炭,无机矿物对有机碳的保护作用是其稳定的主要机理.与原生物质相比,所有生物炭均表现出较高的稳定性,可以更加稳定地固定碳.

关键词 生物炭, 氧化, 稳定性, 沉积物.

Comparison of oxidation resistance of two biochars

CHEN Jingwen ZHANG Di^{**} WU Min WANG Peng

(Faculty of Environmental Science & Engineering, Kunming University of Science & Technology, Kunming, 650500, China)

Abstract: In this study, the oxidation resistance of two biochars was assessed based on the loss rate and half-life period of organic carbon. Four oxidants were used for the oxidation experiment of biochars, including NaClO, H₂O₂, Fenton and KMnO₄. The content of lignin in plants and plant-derived biochars was the major factor for oxidation resistance. For sediments and sediment-derived biochars, the oxidation resistance mechanism was the protection of inorganic mineral for organic carbon. Compared with the original biomass, all of biochars showed higher oxidation resistance, implying that biochar could sequester carbon more stably and effectively.

Keywords: biochar, oxidation, stability, sediment.

稳定性是生物炭基础研究中重要的一环,大量研究表明,燃烧温度、氢碳物质的量之比、氧碳物质的量之比、土壤特性以及气候条件等因素均会影响生物炭的稳定性^[1],但是影响程度大小还不清楚.对生物炭稳定性的评价主要从 3 个方面入手,包括物理稳定性、化学稳定性和生物稳定性.物理稳定性主要考察生物炭的热稳定性;生物稳定性的评价通常是在不同温度下接种微生物,考察微生物对生物炭的降解能力,进而反映生物炭的生物稳定性^[2];对于化学稳定性,其稳定机理尚不明确,但氧化反应是其中最重要的过程.

本实验拟采用 H₂O₂、NaClO、KMnO₄、Fenton 试剂等氧化剂模拟强化自然氧化过程,考察香蕉秆、玉米芯、泥炭土和草海底泥生物炭的化学稳定性(抗氧化性),筛选较为稳定的生物炭类型,为生物炭在土壤改良和固碳领域中的应用提供理论依据.

1 材料和方法

1.1 生物炭的制备

本研究以滇池底泥疏浚的两种沉积物(泥炭土和草海底泥)和云南广泛种植的两种植被(玉米芯及

2013 年 10 月 11 日收稿.

^{*} 国家自然科学基金(41303093)资助.

^{**} 通讯联系人: Tel: 158-8721-5550, E-mail: zhangdi2002113@sina.com

香蕉杆)为原料制备生物炭.所有沉积物和植物自然风干,使用前置于烘箱(60 ℃)烘干 1 d,然后用铝薄纸包好,放入马弗炉内.先通入氮气 20 min,以排出箱内的空气,缓慢升温至 400 ℃,并保持氮气流通状态烧制 4 h,待冷却后取出.将制备所得生物炭和原样研磨过 200 目筛后保存于棕色玻璃瓶中待用.

1.2 植物纤维素、木质素和灰分的测定

取植物样品 1 g 放入 100 mL 碘量瓶中,根据文献中的方法进行纤维素、木质素和灰分的测定^[3].

1.3 物炭降解实验

实验所用氧化剂^[4-7]分别为 6 wt% NaClO、30% H₂O₂、5 mg·mL⁻¹ KMnO₄和 Fenton 试剂.分别取上述氧化剂 5 mL 与 4 种生物炭及其原样混合反应(固体为 500 mg),每日离心后以等量的新氧化剂(5 mL)置换上清液.依据文献,各种氧化剂的氧化时间分别为:NaClO 氧化 7 d,取 1、2、3、5、7 d 的样品进行分析;H₂O₂氧化 10 d,取 1、3、6、8、10 d 的样品进行分析;KMnO₄氧化 2 d,分析 2 d 后的样品;Fenton 试剂氧化 1 d,分析 1 d 后的样品.测定氧化后上清液的 pH 值.

对氧化前后的样品进行质量分析,并通过元素分析仪测定氧化前后 C 含量的变化,以 C 含量降低量作为生物炭抗氧化性的评价指标.氧化前后碳的损失率 $W(\%)$ 为:

$$W=(M_0\times N_0-M\times N)\times 100\%/(M_0\times N_0)$$
 (1)

式中, $M_0(\text{mg})$ 为氧化前样品质量, $N_0(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$ 为氧化前样品中碳含量, $M(\text{mg})$ 为氧化后样品质量, $N(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$ 为 t 时间的含碳量, k 为降解速率, t 为时间, N 与氧化次数/时间的关系即为碳降解曲线,拟合方程为:

$$N=N_0\times e^{-kt}$$
 (2)

计算出降解速率 k 后,通过 k 值进而计算可得碳氧化的半衰期:

$$t_{1/2}=\ln 0.5 /-k$$
 (3)

2 结果与讨论

2.1 植物样品中纤维素、木质素和灰分的测定

玉米芯中除表 1 中的几种物质外,还包含 5%—17%的淀粉类物质^[8].由表 1 可以看出,玉米芯的木质素含量高于香蕉杆的木质素含量.香蕉杆的灰分含量较高,主要为氯化钾(KCl)和草酸钾(K₂C₂O₄);香蕉杆生物炭中的灰分主要为氯化钾(KCl)和碳酸氢钾(KHCO₃).这些灰分(可能含 C)可溶于水,在氧化过程中会贡献一定的 C 损失.

表 1 植物样品中木质素纤维素的测定
Table 1 The determination of lignin and cellulose in plant samples

	纤维素/%	木质素/%	灰分/%
玉米芯	51.3	17.2	4.2
香蕉杆	71	9.3	18.8

2.2 NaClO 氧化

通过 NaClO 氧化动力学实验可以发现(图 1),在为期 7 d 的氧化过程中,所有生物炭比其原样均表现出较低的 C 损失率,说明生物炭具有较高的抗氧化性.不同生物炭的抗氧化性表现为:玉米芯生物炭>草海底泥生物炭>泥炭土生物炭>香蕉杆生物炭.

对比两种植物样品可以发现,玉米芯的抗氧化性略高于香蕉杆,可能与本次实验所用的玉米芯木质素含量比香蕉杆高有关.因为在弱碱性环境条件下(pH 8.7)NaClO 对纤维素的氧化较强烈,主要攻击纤维素的羟基,破坏纤维素结构.而对木质素的氧化较缓慢,NaClO 与木质素的反应属于亲核反应,但 NaClO 分解时会产生自由基和氯,从而与木质素发生自由基反应,以及氯与木质素的亲电反应.NaClO 主要攻击木质素苯环的苯醌结构和侧链的共扼双键,先是酚型结构单元的亲电取代反应,生成氯代木质素,然后脱甲基形成邻苯二酚,继而被氧化成邻苯醌^[9].由于植物样品的主要组分大都为纤维素和木质素,无机组分较低,故这两种植物原样的 C 损失率和总质量损失率基本持平.

草海底泥和泥炭土都属沉积物,其中含有大量的天然有机质,天然有机质被 ClO^- 和 HClO 氧化时,首先可能形成高分子含氯化合物,然后苯环分裂成三氯甲烷及氯乙酸^[10].沉积物中由于含有大量的无机矿物,在生物炭制备过程中,天然有机质易于与无机矿物结合形成致密的有机无机复合体,有机质受无机矿物的保护,从而提高了生物炭的抗氧化性^[11],这一点可以通过后续的 H_2O_2 氧化实验证实.此外,由于碱性环境下沉积物中含 C 较多的部分腐殖质可能被溶出,在实验中随上清液带走,导致沉积物 C 损失量大于总质量损失量.

另外, NaClO 对沉积物及其生物炭的氧化基本在 5 d 内完成,而植物样品香蕉杆及其生物炭的氧化完成时间可达 7 d,玉米芯及其生物炭甚至在 7 d 内未达到完全氧化.说明在 NaClO 的氧化下沉积物 C 要比植物 C 更快达到降解平衡,这可能是由于植物较丰富的纤维素、木质素结构以及细胞壁的保护作用,减缓了 C 的降解速率^[9].

2.3 H_2O_2 氧化

通过 H_2O_2 氧化动力学实验发现(图 2),在为期 10 d 的氧化过程中,香蕉杆生物炭和草海底泥生物炭较其原样表现出较高的抗氧化性,玉米芯生物炭和泥炭土生物炭的抗氧化性则没有明显的提高.不同生物炭的抗氧化性表现为:玉米芯生物炭>香蕉杆生物炭>草海底泥生物炭>泥炭土生物炭.各种生物炭的氧化动力学显示,沉积物生物炭及其原样的氧化速率先快后慢,3 d 后基本完成氧化过程.而植物生物炭及其原样氧化速率先慢后快,8 d 后氧化速率加快,10 d 内未完成氧化过程,这与 NaClO 的氧化过程类似,可能也归因于木质素氧化较慢及细胞壁的保护作用.

和 NaClO 的氧化相比,沉积物在 H_2O_2 中的氧化速率明显变快(3 d 基本完成).这是由于 H_2O_2 可以与矿物中的金属元素强烈反应,从而破坏矿物及有机无机复合体的结构,这一点可以通过实验现象有力地证明:植物及其生物炭与 H_2O_2 反应缓慢,而沉积物及其生物炭与 H_2O_2 反应剧烈,产生大量气泡并伴随着发热现象,反应直到第 4 d 后才趋于平缓.有机质在失去无机矿物保护后,抗氧化性明显下降,从而导致沉积物生物炭稳定性普遍低于植物生物炭. H_2O_2 对植物及其生物炭的氧化速率则比 NaClO 还要慢.一方面可能是由于小分子脂肪族(C5—C8)比有些芳香族在 $\cdot\text{OH}$ 下反应慢^[9],另一方面可能是由于木质素在碱性条件(NaClO)下易分解,而在酸性条件下(H_2O_2)分解较慢^[12],这也是沉积物生物炭抗氧化性低于植物生物炭的另一原因.

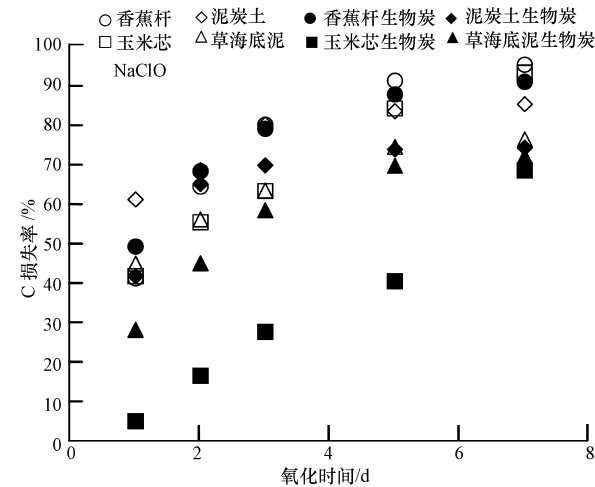


图 1 NaClO 对生物炭及其原样的氧化动力学
Fig.1 The oxidation kinetics of biochar, plant and sediment by NaClO

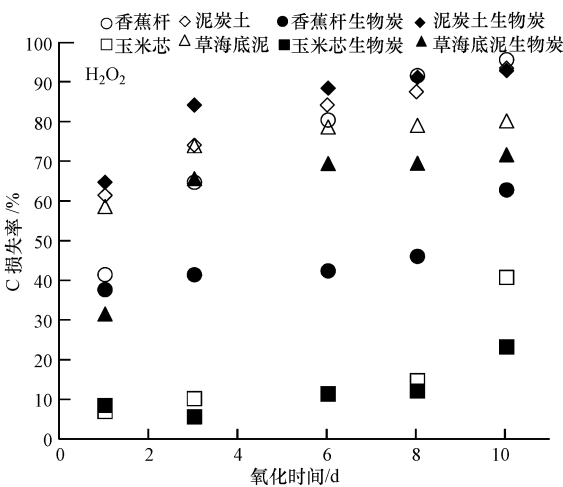


图 2 H_2O_2 对生物炭及其原样的氧化动力学
Fig.2 The oxidation kinetics of biochar, plant and sediment by H_2O_2

2.4 Fenton 试剂氧化

Fenton 试剂由 H_2O_2 和 FeSO_4 盐组成,由于 Fe^{2+} 的加入大大提高了 H_2O_2 的氧化能力(氧化原理如 H_2O_2 的氧化结果中所示),因此本实验将 Fenton 试剂作为 H_2O_2 的增强性试剂对各生物炭进行 1 d 的短期氧化.如图 3 所示,各种生物炭在 Fenton 试剂氧化下的稳定性为玉米芯生物炭>香蕉杆生物炭>草海生

物炭>泥炭土生物炭,且所有生物炭较其原样均表现出较高的抗氧化性,这与H₂O₂的氧化结果相一致.

由于沉积物中原本就含有金属离子,因此额外 Fe²⁺ 的加入对沉积物及其生物炭抗氧化性影响不大,可以观察到,沉积物及其生物炭的 C 损失率和H₂O₂氧化下的 C 损失率接近,只是氧化速率更快.而对于植物及其生物炭,由于本身不含金属离子,因此 Fe²⁺ 的加入极大地增加了 C 的损失率.香蕉杆生物炭在 Fenton 试剂短短 1 d 的氧化下,C 的损失率已超过H₂O₂氧化 10 d 的 C 损失率;在制备生物炭过程中,木质素可能形成了更为稳定的石墨烯 C 结构,从而提高了生物炭的稳定性^[13],因此玉米芯生物炭(玉米芯木质素含量较高)表现出较高的抗氧化性,这与H₂O₂氧化 1 d 的结果是可比的.另外,Fenton 试剂反应初始时 pH 值为 3.5,H₂O₂在碱性介质中可以被碱活化,双氧水分子发生离解,而在酸性介质中很稳定,分解速率非常低,溶液 pH 值越低,木质素的抗·OH氧化性越强^[14],故在 Fenton 试剂的氧化下,木质素抗·OH氧化的性能比在H₂O₂中更强,这也是玉米芯及其生物炭的 C 损失较少而香蕉杆及其生物炭的 C 损失较大的可能原因.

2.5 KMnO₄氧化

为期 2 d 的 KMnO₄氧化实验显示,各种生物炭的抗氧化性为草海底泥生物炭>玉米芯生物炭>泥炭土生物炭>香蕉杆生物炭,沉积物总体比植物抗 KMnO₄的氧化性强,且所有生物炭较其原样均表现出较高的抗氧化性.

图 3 中,在 KMnO₄的氧化下 C 的降解率比其他 3 种氧化剂低,这是因为氧化时间较短,氧化不完全,而表 2 中降解半衰期数据可以为抗氧化性的评价提供更可靠的依据.表 2 中结果表明,对于沉积物,KMnO₄的氧化性普遍低于其他 3 种氧化剂.对于植物,KMnO₄的氧化性高于H₂O₂,但低于 NaClO 和 Fenton 试剂.这可能是因为高锰酸钾在碱性介质中(生物炭为弱碱性)氧化性较弱,主要发生的是醚键断裂,氧化后产物羟值增加^[15].物质中的木质素可以被 KMnO₄氧化,生成一系列的芳香酸,在碱性环境且有金属氧化物催化时,可以产生碱性硝基苯氧化产物及多种二聚酮和酸^[16].相对植物样中的有机质来说,沉积物中的有机质更不易被 KMnO₄降解^[16],因此沉积物比植物抗 KMnO₄氧化性强.

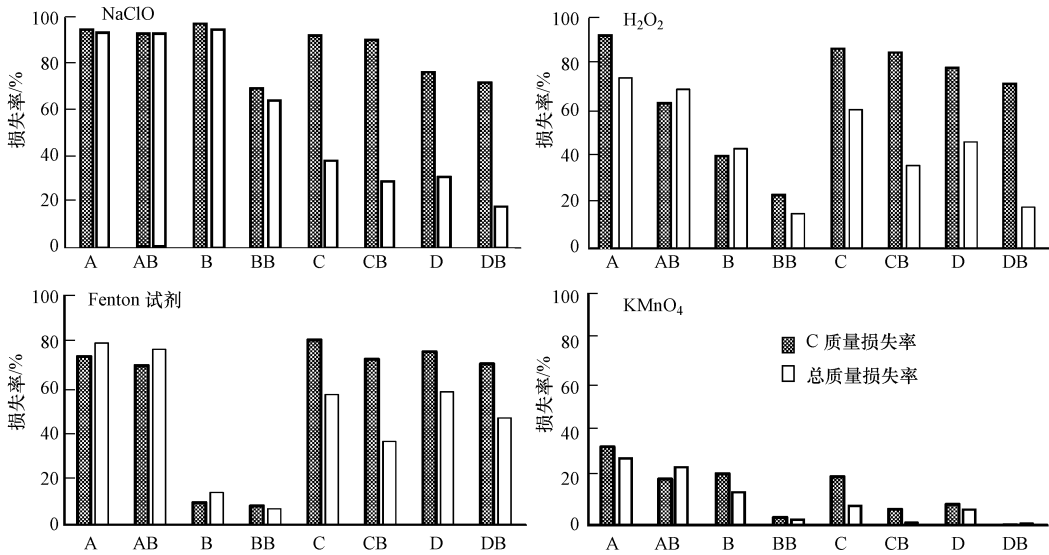


图 3 4 种氧化剂作用下生物炭及其原样的 C 质量损失率和总质量损失率

(A:香蕉杆;AB:香蕉杆生物炭;B:玉米芯;BB:玉米芯生物炭;C:泥炭土;CB:泥炭土生物炭;D:草海底泥;DB:草海底泥生物炭)

Fig.3 The carbon and total mass loss rates of biochar, plant and sediment under oxidation of four different oxidants

2.6 4 种氧化剂氧化下 C 的半衰期

短期的急性氧化实验可以模拟生物炭在自然环境中降解的相对快慢程度^[17],本实验用碱性、酸性、中性 3 类氧化剂(其中 NaClO 为碱性氧化剂,H₂O₂ 和 Fenton 试剂同为酸性氧化剂,且 Fenton 试剂为 H₂O₂ 加强型酸性氧化剂,KMnO₄为中性氧化剂)进行氧化实验.研究表明,NaClO 氧化 4 个周期基本可以完全氧化土壤中可被氧化的有机质^[10],而H₂O₂可能需要 20 d 至 40 d^[6],因此,本实验中的生物

炭及其原样多数并没有达到完全氧化.碳氧化半衰期可以作为评价生物炭抗氧化性的参数,且不需要达到完全氧化就可以通过公式(2)、(3)计算得出.由表 2 可见,本实验中各种氧化剂下 C 氧化的半衰期大致为:Fenton 试剂 < NaClO < H₂O₂ < KMnO₄,而不同生物炭对不同氧化剂表现出不同抗氧化性,故并不是所有生物炭的半衰期都满足这个规律.

玉米芯及其生物炭在各种氧化剂下(除 KMnO₄外)均表现出最强的抗氧化性.玉米芯主要成分为纤维素、半纤维素和木质素,且木质素较多;纤维素和半纤维素主要是由五元和六元含氧杂环构成的高分子聚合物^[18],木质素是由苯基丙烷单位构成的芳香环三维结构,稳定性较强,不易被氧化分解,这是玉米芯及其生物炭具有较高抗氧化性的主要原因.另外,研究结果表明木质素在高温热解时可形成类似于石墨的石墨烯片层,制备温度升高,石墨烯片层横向生长,穿插于无定型碳基体中,再加上石墨微晶比无定型 C 更密集,导致木质素含量较高的生物质制备的生物炭结构较为紧实^[19-20],从而增加了抗氧化性.

对比沉积物生物炭可以发现,除 KMnO₄氧化外,草海底泥及其生物炭与泥炭土及其生物炭在其他 3 种氧化剂作用下的抗氧化性相差不大.沉积物中大量的无机矿物与有机质形成有机无机复合体对有机碳起到了很好的保护作用^[21].两种沉积物及生物炭的灰分含量接近(均为 50%左右),这可能是其抗氧化性差别不大的主要原因.

生物炭可粗略地分为相对稳定的 C,不稳定的 C 和灰分.当生物炭中稳定的 C 较多时可以增加生物炭中不稳定 C 的稳定性;而当生物炭中不稳定的 C 较多时,其相对稳定的部分 C 的稳定性也可能降低^[22-23].本实验中木质素和有机无机复合体中的 C 分别是植物和沉积物中较稳定 C 的存在形式.

表 2 几种生物炭在不同氧化剂下的半衰期平均值
Table 2 The average half-life of several biochars under different oxidants

	NaClO/d	H ₂ O ₂ /d	Fenton/d	KMnO ₄ /d
香蕉秆	0.66	6.79	0.51	3.33
香蕉秆生物炭	1.58	6.90	0.57	6.13
玉米芯	1.20	12.99	6.36	5.41
玉米芯生物炭	3.89	25.52	7.38	34.10
泥炭土	1.86	3.32	0.41	6.79
泥炭土生物炭	2.02	2.54	0.53	28.15
草海底泥	1.90	4.21	0.48	14.11
草海底泥生物炭	1.82	5.41	0.56	44.62

3 结论

本研究中不同来源的生物炭对 4 种氧化剂 NaClO、H₂O₂、Fenton 试剂和 KMnO₄表现出不同的抗氧化性,表明生物炭的稳定性和氧化环境、制备条件以及生物质来源密切相关.对于植物及其生物炭,木质素的含量是决定其抗氧化性的主要因素;而对于沉积物及其生物炭,无机矿物对有机碳的保护作用是其稳定的主要机理.与原生物质相比,所有缺氧热解生成的生物炭均表现出较高的稳定性和较强的芳香性,可以更加稳定地固定碳.

参 考 文 献

[1] Bhattacharya S, Abdul Salam P. Low greenhouse gas biomass options for cooking in the developing countries[J]. Biomass and Bioenergy, 2002, 22 (4) :305-317

[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] 薛惠琴, 杭怡琼, 陈谊. 稻草秸秆中木质素、纤维素测定方法的研讨[J]. 上海畜牧兽医通讯, 2001, (2) :15

[4] Mikutta R, Kleber M, Torn M S, et al. Stabilization of soil organic matter: Association with minerals or chemical recalcitrance? [J]. Biogeochemistry, 2006, 77 (1) :25-56

[5] Menegatti A, Frueh-Green G L, Stille P. Removal of organic matter by disodium peroxodisulphate; effects on mineral structure, chemical

- composition and physicochemical properties of some clay minerals[J]. *Clay Minerals*, 1999, 34 (2):247-257
- [6] Andreozzi R, Apuzzo A D, Marotta R. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide[J]. *Water Research*, 2002, 36 (19):4691-4698
- [7] Bavel B V. Comparison of Fenton's reagent and ozone oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged contaminated soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2006, 6 (4):208-214
- [8] 王欲晓,周琳琳,孙怡婷,等. 一种定量分析玉米芯主要化学成分的新方法[J]. *徐州工程学院学报*, 2011, 26 (2):58-63
- [9] Lavkulich L, Wiens J. Comparison of organic matter destruction by hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its effects on selected mineral constituents[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1970, 34 (5):755-758
- [10] Zimmermann M, Leifeld J, Abiven S, et al. Sodium hypochlorite separates an older soil organic matter fraction than acid hydrolysis[J]. *Geoderma*, 2007, 139 (1):171-179
- [11] Siregar A, Kleber M, Mikutta R, et al. Sodium hypochlorite oxidation reduces soil organic matter concentrations without affecting inorganic soil constituents[J]. *European Journal of Soil Science*, 2005, 56 (4):481-490
- [12] 李靖,吴敏,毛真,等. 热解底泥对两种氟喹诺酮类抗生素和双酚 A 的吸附[J]. *环境化学*, 2013, 32 (4):613-621
- [13] Kuwatsuka S, Watanabe A, Itoh K, et al. Comparison of two methods of preparation of humic and fulvic acids, IHSS method and NAGOYA method[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1992, 38 (1):23-30
- [14] 武文祥. 天然竹纤维的木质素去除及其细化研究[D].北京:北京服装学院硕士学位论文,2007
- [15] 赵磊.化学氧化法裂解木质素 [D].北京:北京化工大学硕士学位论文,2012
- [16] Chen W, Hou L, Luo X, et al. Effects of chemical oxidation on sorption and desorption of PAHs in typical Chinese soils[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157 (6):1894-1903
- [17] Liu Z, Demisie W, Zhang M. Simulated degradation of biochar and its potential environmental implications[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 179:146-152
- [18] 梁涛,黄才欢,欧仕益. 玉米芯降解物抗氧化能力的研究[J]. *食品工业科技*, 2012, 33 (19):121-123
- [19] 黄苹,潘波,焦杏春. 滇池底泥制备的生物炭对菲的吸附-解吸//持久性有机污染物论坛 2011 暨第六届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集[C]. 哈尔滨:持久性有机污染物论坛 2011 暨第六届持久性有机污染物全国学术研讨会,2011:161-162
- [20] Mullen C A, Boateng A A, Oldberg N M, et al. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis[J]. *biomass and bioenergy*, 2010, 34 (1):67-74
- [21] 吴敏,宁平,李今. 底泥制备的生物炭对卡马西平的吸附解吸研究[J]. *昆明理工大学学报:自然科学版*, 2012, 37 (3):69-73
- [22] Keith A, Singh B, Singh B P. Interactive priming of biochar and labile organic matter mineralization in a smectite-rich soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (22):9611-9618
- [23] 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):288-295