

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020062301

吴丹萍, 陈全, 李东梅, 等. 生物炭含氧官能团的生成溯源及其在污染物吸附-降解过程中的作用[J]. 环境化学, 2021, 40(10): 3190-3198.
WU Danping, CHEN Quan, LI Dongmei, et al. Traceability of oxygen-containing functional groups in biochars and their roles in the adsorption-degradation of contaminants.[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (10): 3190-3198.

生物炭含氧官能团的生成溯源及其在污染物吸附-降解过程中的作用^{*}

吴丹萍 陈 全 李东梅 吴 敏^{**}

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南省土壤固碳与污染控制重点实验室, 昆明, 650500)

摘 要 近年来, 生物炭在土壤、水体污染物去除中展现了良好的应用潜力. 大量学者围绕生物炭吸附-降解污染物的作用机制展开了深入的研究, 发现生物炭含氧官能团结构在污染物去除过程中扮演着重要角色. 生物炭制备温度是影响其含氧官能团结构的主要因素, 因此本文以生物炭热解温度为背景, 区分了生物炭中环境持久性自由基 (EPFRs) 降解污染物的贡献, 探究了生物炭中酚羟基 (Phenolic-OH) 和醌基团 (Quinoid C=O) 等活性含氧官能团对污染物的吸附-降解作用机制. 此外, 本文对生物炭中含氧官能团的产生和含量进行了溯源综述, 包括制备生物炭的生物质来源、制备工艺和制备温度, 总结了通过物理、化学改性方法对生物炭含氧官能团结构的影响, 针对性地提出了提高生物炭的氧化/还原能力的方法, 以及微生物与生物炭含氧官能团结构协同作用去除污染物的技术手段, 为后续生物炭的工程应用奠定理论基础.

关键词 生物炭, 含氧官能团, 电子传递, 吸附, 降解.

Traceability of oxygen-containing functional groups in biochars and their roles in the adsorption-degradation of contaminants.

WU Danping CHEN Quan LI Dongmei WU Min^{**}

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Yunnan Provincial Key Lab of Carbon Sequestration and Pollution Control in Soils, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500, China)

Abstract In recent years, biochars have shown good application potential in the removal of soil and water contaminants. Many researchers have carried out in-depth research on the mechanisms of how biochars adsorb and degrade contaminants, and the oxygen-containing functional groups (OCFGs) of biochars have been found to play an important role in the removal of contaminants. Therefore, this paper used the biochar pyrolysis temperatures as the background, distinguished the contribution of environmental persistent free radicals (EPFRs) of biochars in the degradation of contaminants, and explored the adsorption-degradation mechanism of active OCFGs such as Phenolic-OH and Quinoid C=O on contaminants. Moreover, this paper reviewed the traceability and content of OCFGs in biochars, including the biomass source, preparation process, and pyrolysis temperature. In addition, the effect of physical and chemical modification on the structure of OCFGs has been summarized.

2020 年 6 月 23 日收稿 (Received: June 23, 2020).

* 国家自然科学基金 (41977334, 41663013) 和云南省重点研发计划项目 (2018BC004) 资助.

Supported by National Natural Science Foundation of China (41977334, 41663013) and Key Research and Development Plan of Yunnan Province (2018BC004).

* * 通讯联系人 **Corresponding author**, E-mail: minwup@hotmail.com

The methods for improving the oxidation/reduction capacity of biochar, and the technical means for removing contaminants by the synergistic effect of microorganisms and OCFGs of biochar were proposed. This review attempted to provide a theoretical foundation for the subsequent practical engineering application of biochars.

Keywords biochar, oxygen-containing functional group, electron transfer, adsorption, degradation.

生物炭由于其价格低廉、来源广泛,并且在去除土壤、水体污染物应用中展现了良好的应用潜力^[1-3],引起了研究者对其与污染物相互作用机制的关注与探索.生物炭吸附-降解污染物能力与生物炭的比表面积、极性、芳香性以及表面官能团等结构有较大关联^[4-5],而上述结构特性均与生物炭制备温度密切相关^[6-7].前期研究显示,随着制备温度的增高,生物炭比表面积增大、C 结构形成致密的芳香环,但 O 元素随之下降,表面含氧官能团种类、数量也随之发生变化^[8-10].因此,由于制备温度产生的生物炭含氧结构的性质差异导致其与污染物之间的相互的作用方式也发生改变^[11-12].

早期研究者针对生物炭去除污染物的探索主要集中在吸附过程.随着研究的不断深入,研究者发现水体或土壤中添加生物炭后,污染物表观浓度的减少过程不仅包含吸附,还伴随着降解的作用^[13-14].这一结论引发了研究者对生物炭作为新型功能性材料去除污染物的机制新的思考与探索.在对生物炭降解作用的探索过程中,生物炭中的环境持久性自由基(environmentally persistent free radicals, EPFRs)对污染物的氧化作用吸引了研究者的关注^[15-17].有研究在生物炭-对硝基苯酚(PNP)降解体系中,将 EPFRs 列为降解的主要原因^[13]并排除了小分子自由基对 PNP 降解的贡献;还有研究组发现 EPFRs 活化过硫酸盐降解促进污染物降解的过程^[18].然而,随着研究的深入,污染物降解程度与 EPFRs 信号强度出现了不完全匹配的现象.通常,400—700 °C 制备的生物炭自由基信号最强,但自由基信号强度较弱的生物炭(小于 400 °C 或大于 700 °C 制备)的降解程度反而更高^[19-20].随着越来越多的降解现象无法通过 EPFRs 一种途径完全解释,研究者们提出,生物炭降解污染物机制可能还包含除了 EPFRs 以外的途径.近期,生物炭含氧结构参与降解污染物的想法被提出^[21],并逐渐成为生物炭去除污染物的研究重点.

为了明确生物炭表面含氧官能团类型以及含量在去除污染物过程中的作用,研究者通过不同的检测手段对生物炭表面含氧官能团进行定性、定量分析,并使用多种改性方式调控生物炭表面含氧官能团类型和相对含量^[4, 22-23],主要以物理、化学改性方式为主,针对性地提高生物炭的氧化或还原能力;还包括微生物作为电子供体与含氧官能团产生协同作用,达到增强污染物吸附-降解的目的^[23].本文以生物炭制备温度为背景,总结了不同温度制备的生物炭在吸附与降解污染物过程中因含氧结构的不同产生的差异,并在现有的研究基础上,归纳了通过不同热解方式、氧化/还原剂改性生物炭以及负载目标官能团等多种方式增强生物炭去除污染物的能力,为后期有选择性地应用生物炭提供一定的参考与依据.

1 生物炭含氧官能团在污染物吸附-降解中的作用(The role of oxygen-containing functional groups of biochar in the adsorption and degradation process of contaminants)

1.1 生物炭含氧官能团在污染物吸附过程中的作用

与活性炭、石墨烯等其他碳基材料相比,生物炭在吸附污染物方面展现出更优越的性能^[24].早期研究结果表明,吸附机制主要分为物理吸附和化学吸附.物理吸附与生物炭的孔半径、数量、C 结构有关^[25-26].在物理吸附过程中,100—400 °C 制备的生物炭保留着部分未完全炭化的结构,这些未炭化的部分也参与了部分吸附行为^[8, 26-27].此制备温度区间烧制的生物炭由于比表面积有限,更大程度上是通过氧化还原或催化的方式达到吸附污染物的目的^[24, 28].而 500—1000 °C 烧制的生物炭拥有更大的比表面积,以及更完整的芳香结构^[29].结构的变化导致生物炭吸附方式随之改变^[30],丰富的芳香结构使 500、1000 °C 烧制的生物炭极性降低,疏水性的增强在吸附污染物时发挥了巨大作用^[8, 27, 31].化学吸附过程当中,由于含氧官能团(—COOH 、 C=O 、 —OH)的亲水性^[26, 32],在吸附有机污染物,尤其是疏水性

污染物时, 具有更强的结合能力^[26]. 生物炭去除无机金属(例如金属汞、二价铜、二价铅, 六价铬)^[33]过程中, 生物炭表面—COOH 与酚羟基官能团(Phenolic-OH)反应表现出较高的活性^[34], 与有机污染物去除过程类似, 不同温度制备的生物炭对金属的去除同样表现出了差异性. 小于 400 °C 制备的低丰度的炭结构更有利于铅的固定, C=O 与金属离子形成 π 离子键, 能够有效地固定铜、镍、镉、铅^[35]. 而制备温度超过 500 °C 时, 生物炭 O 含量损失增多, 极性降低, 此时, 氢键和 π - π 键在生物炭对无机金属吸附中起主要作用^[36-37].

总体而言, 降低生物炭制备温度能够较好地保留炭表面的 O 元素, 含氧官能团的含量相对更加丰富, 更有利于吸附过程的进行, 其中—COOH、Phenolic-OH 等官能团参与了主要吸附过程. 从污染物的表观去除率来看, 热解温度超过 500 °C 的生物炭展现了更大的去除效率, 因为该过程除吸附以外, 降解效率占据较大的比重^[38]. 因此仅仅根据吸附效率判定生物炭去除污染物的能力是不客观的, 综合考虑生物炭对污染物吸附-降解效率才是评估生物炭环境效应最科学、全面的方式.

1.2 生物炭含氧官能团在污染物降解过程中的作用

前期, 部分研究者认为生物炭中 EPFRs 是生物炭降解污染物的主要因素^[18, 39]. 然而, 随着研究的进一步深入, 研究者观察到有机污染物降解程度与生物炭中 EPFRs 信号不匹配的现象, 并发现生物炭的降解能力与其表面的一种含氧结构——醌基团(Quinoid C=O)产生了紧密的关联^[40]. 在木炭制备的生物炭实验中, Saquing 等^[41]证明了生物炭具有氧化还原循环能力, 而该氧化还原循环功能与生物炭表面的 Quinoid C=O 有着紧密关联^[42-43]. 与生物炭吸附污染物过程一致, 因不同温度制备的生物炭而产生的结构差异在降解途径中也展现了不同机制^[44]. 在 Yu 等^[19]的研究中, Quinoid C=O 和 Phenolic-OH 被认为是表面的活性位点, 对生物炭降解五氯酚的贡献达到了 56%, 其中 900 °C 生物炭对五氯酚的降解效率大于 400 °C 生物炭, 因为 900 °C 生物炭表面 Quinoid C=O 数量明显更多, 其良好的导电性也一定程度上加速了电子传递. 在生物炭反硝化过程中, 300 °C 生物炭中 Phenolic 作为电子供体有效地增强了反硝化过程, 而 800 °C 生物炭中 Quinoid C=O 作为电子受体抑制了 N₂O 的反硝化过程, 但是其电导体结构促进了 N₂O 的还原^[14]. 大于 700 °C 制备的生物炭其导电结构在降解有机污染物过程中辅助 Quinoid 结构加速电子传递, 从而促进降解过程. 但最近的研究显示在水热炭厌氧催化甲烷的生成中排除了导电结构的作用, 再次强调了含氧官能团在电子传递过程中的重要性^[45]. 同样, 生物炭含氧官能团-重金属污染物体系中, 介导物质的加入间接影响降解的途径同样被证实, 在 Fang 研究组中, 金属的加入影响 EPFRs 种类、数量的形成, 间接影响酚类化合物降解效率^[46]. 文中虽未明确指出官能团参与反应过程, 但其电子传递氧化 Fe²⁺的过程同样涉及电子传递过程, 体系中含氧官能团的作用有待探究.

显然, 不管是通过吸附还是降解的方式, 两种机制均降低了污染物的表观浓度. 与吸附过程相同, 生物炭含氧官能团的种类受制备温度的影响, 在降解过程中也因其结构变化展现了一定差异性(表 1). 不同的是, 降解过程中电子接受或供给会影响中间产物的性质, 中间产物是否会对环境产生更大的毒害效应, 与生物炭性质以及其中的化学反应过程是紧密相关的. 因此, 生物炭的制备条件是决定其性质的重要因素, 后文将从生物质来源、制备温度以及不同的性质进行细致的区分, 并对生物炭结构特性进行细致的归纳总结.

表 1 生物炭含氧官能团在污染物吸附降解过程中的作用

Table 1 Role of oxygen-containing functional groups of biochars in the process of contaminants adsorption and degradation					
原生质	污染物	去除方式	制备温度/°C	官能团类型	参考文献
Raw materials	Contaminants	The way of the removal	Temperature	Functional groups	References
家禽粪便	除草剂	吸附	400	Hydroquinone	[24]
木材生物炭	汞	吸附	600	—COOH、Phenolic-OH	[33]
生物炭	罗丹明B	吸附	—	C=O、Phenolic-OH	[47]
橘子皮	1-萘酚; 萘	吸附	150—700	—OH	[30]
玉米秸秆	西马嗪	吸附	100—600	—COOH、C=O	[26]

续表 1

原生质	污染物	去除方式	制备温度/℃	官能团类型	参考文献
Raw materials	Contaminants	The way of the removal	Temperature	Functional groups	References
谷物	甲基紫	吸附	350	—COOH、Phenolic-OH	[48]
生物炭	N ₂ O	降解	300	Phenolic-OH	[14]
水稻秸秆	邻苯二甲酸二乙酯	降解	—	Quinoid	[49]
水稻秸秆	五氯酚	降解	900	Quinoid C=O	[19]
硬木生物炭	乙酸盐、硝酸盐	降解	550	Phenolic-OH、Quinoid C=O	[41]
水稻秸秆	罗丹明B	吸附、降解	500、1000	Quinoid C=O	[20]
水稻秸秆	对硝基苯酚	吸附、降解	500	Quinoid	[40]
碳基材料	—	氧化	—	—COOH	[50]

2 影响生物炭含氧官能团类型的重要因素(Important factors affect the types of oxygen-containing functional groups of biochar)

2.1 生物质来源对含氧官能团的影响

生物炭来源广泛且种类多样, 通常生物炭的制备多使用农业、工业废弃物以及动物粪便作为原料, 在低氧或无氧条件下进行热解处理^[51-52]. 不同来源的生物质在原始组成上包含一定的差异^[51], 例如以农业废弃物, 水稻秸秆、玉米秸秆等植物残留物为原料的生物炭中保留了 C、H、O、N、P、S、K、Mg、Si 等元素; 而以猪粪、牛粪等动物粪便制备的生物炭 Mg、Si 含量相对较少^[53]. 近年来较多的研究者使用活性污泥制备生物炭, 此类生物炭中包含较多残留的重金属物质^[54]. 制备过程中不同的原始材料组分的变化也不一样, 例如产率和灰分的含量^[55] 与原料中水分、纤维素、半纤维素、木质素的含量以及热解温度有关^[56]. 在热解过程中, 最先开始分解的是半纤维素成分, 其次是纤维素, 最后是木质素^[57]. Beesley 等^[58] 研究结果显示硬木原生质制备的生物炭更加适用于吸附有机污染物, 而软木原生质制备的生物炭对无机污染物吸附效率更高. 但在热解升温过程中, 不同生物质来源制备的生物炭元素组成、比表面积、官能团种类以及含量变化趋势是一致的.

2.2 制备方法对生物炭含氧官能团的影响

微波辐射加热法、水热炭化等方式是现阶段常见的制炭方法, 对比传统的马弗炉热解方式, 在同样的制备温度下, 微波辐射加热法制炭产率更高, 并包含更多的微孔结构^[59-60]. 随着制备温度的增高, 其 O 含量损失的速率也低于马弗炉加热, 这一过程直接导致了其极性和含氧官能团的数量高于传统的生物炭, 并且在同样制备温度(>500 ℃)下, 其产生的自由基浓度更高. 上述物理特性的优势均为其作为良好的吸附剂、氧化还原催化剂提供了潜在优势^[61]. 水热炭化法是另一种特殊的制炭方法, 以超临界水为介质, 原生质在一定的压力和温度下进行加热产生的碳材料^[62]. 水热法制备的碳材料能够较为完整地保留 O 元素, 因此其含氧官能团较传统热解制备的生物炭更为丰富^[23]. 虽然微波加热法和水热炭化法在制炭过程中较马弗炉热解法能更好地保留有机质含量, 但从经济的角度考虑其设备的价格, 制炭效率以及实验条件、操作简易程度而言, 马弗炉热解法更适于大范围的推广及应用.

2.3 生物炭制备温度对含氧官能团的影响

生物炭制备温度一般在 100—900 ℃ 之间, 通常生物炭制备的升温速率选择中低速热解方式^[63-64]. 生物炭比表面积、元素组成、自由基信号强度以及官能团种类等特性均受到热解温度的影响. O 元素作为生物炭中较活泼的次要元素存在于其表面不同的官能团结构中, 其中, Phenolic-OH 和 Quinoid C=O 是含氧官能团中供给和接收电子的两个主要位点^[65], 这两种结构在溶解性有机质(DOM)、热解炭材料中均存在, 但不同的热解温度会导致 O 元素与 C 元素结合方式发生变化, 这一改变将直接影响含氧官能团的性质. 制备温度低于 400 ℃ 的生物炭由于未完全炭化, 其比表面积(<100 m²·g⁻¹)以及形成 EPFRs 浓度较低, pH 值偏酸性. 此时生物炭 O 元素含量高(>20%), 表面含氧官能团总量较为丰富, 主要是以 Phenolic-OH、—COOH 等酸性官能团为主^[65]. 大量 Phenolic-OH 存在提高了生物炭极性^[24], 使还原能力大于氧化能力, 在吸附极性或非极性污染物时均发挥了巨大作用^[63, 66]. 当制备温度达到 500 ℃ 时, 原生质中无机碳被分解, 有机碳发生缩合反应, 形成高聚合芳香环, 生物炭还原、氧化能力以及

EPFRs 浓度均达到最大值,电子交换能力最大值能达到 $2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[65]. 此时,生物炭表面 Phenolic-OH 含量达到最大值、Quinoid C=O 数量也相小于 500°C 制备的生物炭逐渐增多. 随着制备温度继续增加,由于 H、O 等元素含量下降,此时 O 元素的含量小于总元素含量的 10%,含氧官能团数量也随之降低. 当制备温度超过 600°C 时,Phenolic-OH 在高温条件下被迅速分解,Quinoid C=O 含量大于 Phenolic-OH,此时生物炭主要表现出氧化性^[65]. 有研究者在对比了多种原生质在不同温度下制备的生物炭后,发现制备温度过高或过低均不利于官能团的形成, 600°C 生物炭含氧官能团数量比 300°C 生物炭下降率最多可达 96.2%^[6]. 傅里叶红外光谱 (FTIR) 和光电子能谱 (XPS) 是检测生物炭官能团两种最常见的手段,在红外光谱图中,Phenolic-OH、Quinoid C=O、—COOH 等官能团分别在波段 1262 、 1578 、 1712 cm^{-1} 有伸缩振动^[8, 26–27]. 随着制备温度的增加,光谱图上伸缩振动随之减弱或消失^[30],说明高温分解了这些酸性官能团,制备温度在 400 — 600°C 时,最有利于含氧官能团的形成^[6, 27, 37].

研究者在进行吸附-降解实验时,通常选择一系列温度制备的生物炭与污染物相互作用,不同温度的生物炭对污染物均存在吸附-降解现象,但其程度无法与生物炭中某一种特性相匹配,例如比表面积或自由基信号强度. 在生物炭-对硝基苯酚降解体系中,对硝基苯酚降解程度与自由基信号呈正比^[13],但在生物炭-罗丹明 B 体系中,低比表面积、低自由基信号强度的 200°C 生物炭对罗丹明 B 同样存在降解,降解程度甚至高于高比表面积、高自由基信号强度的 500°C 生物炭. 因此,生物炭对污染物的吸附/降解过程存在多种机制共存,需要多方面综合考虑.

3 不同改性方法以及微生物体系下生物炭含氧官能团的作用(The roles of modification methods of biochar on its oxygen-containing functional groups)

3.1 物理、化学改性方法对生物炭含氧官能团的影响

生物炭含氧官能团特性可以通过物理、化学改性方法进行调控. 通常物理方法可通过改变热解方式以及温度控制最大程度地保留生物炭的有机质组分,提高产率以及内孔大小、数量、以及表面官能团含量^[67–68],增加污染物与生物炭有效接触面积,增强吸附-降解效果^[27, 59];而化学改性是通过化学氧化剂或者还原剂的添加,在生物炭与污染物反应前对其进行预处理^[4],实现生物炭表面官能团相互转化,反应后通过与未处理生物炭对污染物吸附-降解程度进行对照,进一步掌握生物炭特定性质与污染物间的关联.

Phenolic-OH、Quinoid C=O 为生物炭表面典型的含氧官能团结构^[69],为了验证其在电子得失过程中的重要性,研究者通过化学改性或负载目标官能团调控生物炭表面含氧官能团种类、数量,针对性地提高生物炭氧化或还原能力. Klüpfel 等^[65]系统测定了 6 种来源的草本和木本原生质在 200 — 700°C 烧制下生物炭得失电子能力,泛醌(ubiquinone)作为 Quinoid 模型化合物通过吸附与生物炭表面结合,通过电化学工作站检测,反应后的生物炭电子接受能力(EAC)值增大,验证 Quinoid 在电子转移过程中提供了接受电子的位点,同时验证了表面 Quinoid 在生物炭电子转移过程中的重要作用. 上述方法是通过吸附特定的 Quinoid 等结构,通过负载的方式,增加生物炭表面活性位点数量,增强吸附-降解的效果. 而另一种改性方式是通过使用氧化剂或者还原剂实现生物炭表面官能团相互转化,增加特定含氧官能团含量,达到调控其氧化还原能力的目的. 实验常见的氧化剂主要包括 HNO_3 、 H_2SO_4 、 H_2O_2 ^[67],这些酸性氧化剂主要增加生物炭表面酸性含氧官能团,例如—COOH. 还原剂通常选用硼氢化物(KBH_4 、 NaBH_4)对生物炭进行前处理^[23],实现了生物炭表面酚羟基官能团和 Quinoid 数量的转化,使生物炭 EAC 或电子供给能力(EDC)达到相对最大的程度,进而明确 Phenolic-OH 或 Quinoid C=O 在降解时的贡献. 值得注意的是,通过化学改性调控生物炭 EDC/EAC,实际上是通过增加或减少生物炭表面某种特定的含氧官能团数量来影响其 EDC/EAC,这一过程的验证进一步强调了生物炭含氧官能团在氧化还原反应过程中的重要性.

3.2 微生物与生物炭协同作用对生物炭官能团的影响

微生物的添加同样被证实能够促进有机污染物的降解,与物理、化学改性方法不同的是,生物炭-有机污染物中,微生物的加入没有改变生物炭原有的特性,而是与生物炭表面含氧官能团产生协同作用,增强降解效率^[70]. Yu 等^[71]在实验中使用微生物作为电子供体,生物炭与胡敏酸分别作为电子受体

进行对照, 结果显示, 生物炭电子接收能力强于胡敏酸, 并且 900 °C 生物炭降解能力强于 500 °C 生物炭, Quinoid C=O 发挥了重要作用; Saquing 等的研究得到了同样的结论, 在微生物的作用下, 生物炭可以同时作为电子供体还原硝酸盐和电子受体氧化醋酸盐, Phenolic-OH 和 Quinoid C=O 发挥了主要作用. 总体而言, 生物炭在整个体系中充当了电导体以及电子接收的载体, 微生物的加入为电子转移加大了动力来源, 增强了体系中降解的程度.

综上所述, 物理或化学改性以及微生物的添加均是为了更好地理解生物炭性质与污染物的关联程度. 上述改性过程中, Phenolic-OH 和 Quinoid C=O 对降解作用再次被强调, 但目前的研究尚处于初步阶段. 生物炭的改性提高了吸附-降解的效率, 但改性过程中伴随着大量强酸、强碱化学物质的使用. 在土壤或水体改良中, 附着在改性生物炭表面的酸或碱会不会释放到土壤或水体造成二次污染? 甚至加大土壤或水体后续的治理难度? 因此, 如何正确使用生物炭在实际环境中的应用以及如何规避上述问题, 是未来生物炭应用中值得思考的问题.

4 结论及展望(Conclusion and Prospect)

生物炭作为土壤改良剂已在全国范围内大量推广与使用, 了解并掌握生物炭特性是其长期应用于环境的前提与保障. 通过前期的研究已得知生物炭理化性质、官能团种类、数量均受到制备温度的影响, 并系统地归纳生物炭不同特性与不同类型污染物吸附-降解的过程, 针对不同性质污染物选择合适来源、制备温度以及改性方式制备的吸附-降解效率最高的生物炭, 也同样是生物炭应用过程中不可或缺的一步. 目前, 针对生物炭与污染物相互作用仍存在以下几个典型的问题需要进一步研究与思考:

(1) 以制备温度为界限, 进一步归纳不同制备温度生物炭的结构特性, 并结合生物质来源、反应条件(例如 pH、光照)与污染物性质, 针对性地选择反应活性较高的生物炭, 最大程度地发挥生物炭环境功能.

(2) 虽然目前针对 EPFRs 在降解中的作用被逐渐弱化, 但其作用仍是不可忽视的. 从前期的研究结果来看, EPFRs 的形成机理以及与污染物的相互作用的机制仍然不清晰. 因此, 现阶段 EPFRs 在环境中的效应仍是研究的重点.

(3) 生物炭与微生物协同作用研究尚少, 自然(水体或土壤)环境中, 生物炭与环境将产生怎样的长期效应尚没有准确的预判, 但其与微生物的相互作用的过程是广泛存在于环境中的, 这一过程为生物炭在自然条件下的应用开辟了新的思考与想法, 同时也带来了更多需要考虑的环境效应.

(4) 生物炭研究的局限性较高. 普遍来看, 目前针对生物炭的研究还处于实验室研究阶段, 由于反应条件过于理想化的设置, 导致实验结果无法真实、客观地诠释生物炭在自然环境中的反应效应, 因此如何准确预估生物炭在自然环境下的迁移转换, 是当前解决生物炭研究局限性关键问题之一.

参考文献 (References)

- [1] LEHMANN J. A handful of carbon [J]. *Nature*, 2007, 447(7141): 143-144.
- [2] CHEN Q, ZHENG J, ZHENG L, et al. Classical theory and electron-scale view of exceptional Cd(II) adsorption onto mesoporous cellulose biochar via experimental analysis coupled with DFT calculations [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 1000-1009.
- [3] LEHMANN J, DA SILVA J P, STEINER C, et al. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthroisol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: Fertilizer, manure and charcoal amendments [J]. *Plant and Soil*, 2003, 249(2): 343-357.
- [4] CHU G, ZHAO J, HUANG Y, et al. Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 1-9.
- [5] KOLB S E, FERMANICH K J, DORNBUSH M E. Effect of charcoal quantity on microbial biomass and activity in temperate soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, 73(4): 1173-1181.
- [6] SUN J, HE F, PAN Y, et al. Effects of pyrolysis temperature and residence time on physicochemical properties of different biochar types [J]. *Acta Agriculturae Scandinavica Section B-Soil and Plant Science*, 2017, 67(1): 12-22.
- [7] NOVAK J M, BUSSCHER W J, LAIRD D L, et al. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil [J]. *Soil Science*, 2009, 174(2): 105-112.
- [8] CHUN Y, SHENG G Y, CHIOU C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17): 4649-4655.

- [9] KIM K H, KIM J Y, CHO T S, et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*) [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118: 158-162.
- [10] MENDEZ A, TARQUIS A M, SAA-REQUEJO A, et al. Influence of pyrolysis temperature on composted sewage sludge biochar priming effect in a loamy soil [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(4): 668-676.
- [11] CAO X, MA L, GAO B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3285-3291.
- [12] LU H, ZHANG W, YANG Y, et al. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar [J]. *Water Research*, 2012, 46(3): 854-862.
- [13] YANG J, PAN B, LI H, et al. Degradation of *p*-nitrophenol on biochars: Role of persistent free radicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(2): 694-700.
- [14] CHEN G, ZHANG Z, ZHANG Z, et al. Redox-active reactions in denitrification provided by biochars pyrolyzed at different temperatures [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 1547-1556.
- [15] DELLINGER B, LONINICKI S, KHACHATRYAN L, et al. Formation and stabilization of persistent free radicals [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31: 521-528.
- [16] LOMNICKI S, TRUONG H, VEJERANO E, et al. Copper oxide-based model of persistent free radical formation on combustion-derived particulate matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(13): 4982-4988.
- [17] 马超然, 张绪超, 王朋, 等. 生物炭理化性质对其反应活性的影响 [J]. *环境化学*, 2019, 11: 2425-2434.
MA C Y, ZHANG X C, WANG P, et al. Effect of physical and chemical properties of biochar on its reactivity [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 11: 2425-2434 (in Chinese).
- [18] FANG G, GAO J, LIU C, et al. Key role of persistent free radicals in hydrogen peroxide activation by biochar: implications to organic contaminant degradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(3): 1902-1910.
- [19] YU L, YUAN Y, TANG J, et al. Biochar as an electron shuttle for reductive dechlorination of pentachlorophenol by *Geobacter sulfurreducens* [J]. *Sci Rep*, 2015(5): 16221.
- [20] WU D, LI F, CHEN Q, et al. Mediation of Rhodamine B photodegradation by biochar [J]. *Chemosphere*, 2020, 256: 127082.
- [21] YU X, GONG W, LIU X, et al. The use of carbon black to catalyze the reduction of nitrobenzenes by sulfides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 198: 340-346.
- [22] ZHANG C, KATAYAMA A. Humic as an electron mediator for microbial reductive dehalogenation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(12): 6575-6583.
- [23] QIN Y, ZHANG L, AN T. Hydrothermal carbon-mediated fenton-like reaction mechanism in the degradation of alachlor: Direct electron transfer from hydrothermal carbon to Fe(III) [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(20): 17116-17125.
- [24] OH S Y, SON J G, CHIU P C. Biochar-mediated reductive transformation of nitro herbicides and explosives [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(3): 501-508.
- [25] ZHU D Q, KWON S, PIGNATELLO J J. Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(11): 3990-3998.
- [26] ZHANG G, ZHANG Q, SUN K, et al. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2594-2601.
- [27] CHEN B, ZHOU D, ZHU L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(14): 5137-5143.
- [28] OH S Y, SON J G, HUR S H, et al. Black carbon-mediated reduction of 2,4-dinitrotoluene by dithiothreitol [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2013, 42(3): 815-821.
- [29] YANG K, JIANG Y, YANG J, et al. Correlations and adsorption mechanisms of aromatic compounds on biochars produced from various biomass at 700 degrees C [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233: 64-70.
- [30] CHEN B, CHEN Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(1): 127-133.
- [31] CHEN T, ZHANG Y, WANG H, et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 164: 47-54.
- [32] CHEFETZ B, BILKIS Y I, POLUBESOVA T. Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments [J]. *Water Research*, 2004, 38(20): 4383-4394.
- [33] PARK J H, WANG J J, ZHOU B, et al. Removing mercury from aqueous solution using sulfurized biochar and associated mechanisms [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 244: 627-635.
- [34] CAO X, HARRIS W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14): 5222-5228.
- [35] UCHIMIYA M, KLASSON K T, WARTELLE L H, et al. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar

- amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(10): 1431-1417.
- [36] HARVEY O R, HERBERT B E, RHUE R D, et al. Metal interactions at the biochar-water interface: Energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5550-5556.
- [37] LIAN F, XING B. Black carbon (biochar) in water/soil environments: molecular structure, sorption, stability, and potential risk [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(23): 13517-13532.
- [38] WU C, LIU X, WU X, et al. Sorption, degradation and bioavailability of oxyfluorfen in biochar-amended soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 658: 87-94.
- [39] LIAO S, PAN B, LI H, et al. Detecting free radicals in biochars and determining their ability to inhibit the germination and growth of corn, wheat and rice seedlings [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15): 8581-8587.
- [40] YANG J, PIGNATELLO J J, PAN B, et al. Degradation of *p*-nitrophenol by lignin and cellulose chars: H₂O₂-mediated reaction and direct reaction with the char [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(16): 8972-8980.
- [41] SAQUING J M, YU Y H, PEI C C. Wood-derived black carbon (biochar) as a microbial electron donor and acceptor [J]. 2016, 3(2): 62-66.
- [42] KEMPER J M, AMMAR E, MITCH W A. Abiotic degradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine in the presence of hydrogen sulfide and black carbon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(6): 2118-2123.
- [43] ZEE F P V D, BISSCHOPS I A E, LETTINGA G, et al. Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(2): 402-408.
- [44] SUN T, LEVIN B D A, GUZMAN J J L, et al. Rapid electron transfer by the carbon matrix in natural pyrogenic carbon [J]. *Nature Communications*, 2017(8): 14873.
- [45] REN S, USMAN M, TSANG D C W, et al. Hydrochar-facilitated anaerobic digestion: Evidence for direct interspecies electron transfer mediated through surface oxygen-containing functional groups [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(9): 5755-5766.
- [46] FANG G, LIU C, GAO J, et al. Manipulation of persistent free radicals in biochar to activate persulfate for contaminant degradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(9): 5645-5653.
- [47] QIU Y, ZHENG Z, ZHOU Z, et al. Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(21): 5348-5351.
- [48] XU R K, XIAO S C, YUAN J H, et al. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(22): 10293-10298.
- [49] FANG G, LIU C, WANG Y, et al. Photogeneration of reactive oxygen species from biochar suspension for diethyl phthalate degradation [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, 214: 34-45.
- [50] CHEN C Y, JAFVERT C T. The role of surface functionalization in the solar light-induced production of reactive oxygen species by single-walled carbon nanotubes in water [J]. *Carbon*, 2011, 49(15): 5099-5106.
- [51] GASKIN J W, STEINER C, HARRIS K, et al. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use [J]. *Transactions of the Asabe*, 2008, 51(6): 2061-2069.
- [52] YUAN J H, XU R K. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol [J]. *Soil Use and Management*, 2011, 27(1): 110-115.
- [53] XIAO X, CHEN B L, ZHU L Z. Transformation, morphology, and dissolution of silicon and carbon in rice straw-derived biochars under different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(6): 3411-3419.
- [54] JIN J W, LI Y N, ZHANG J Y, et al. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 320: 417-426.
- [55] WANG Z, HAN L, SUN K, et al. Sorption of four hydrophobic organic contaminants by biochars derived from maize straw, wood dust and swine manure at different pyrolytic temperatures [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 285-291.
- [56] DEMIRBAS A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 72(2): 243-248.
- [57] LIU W J, LI W W, JIANG H, et al. Fates of chemical elements in biomass during its pyrolysis [J]. *Chem Rev*, 2017, 117(9): 6367-6398.
- [58] BEESLEY L, MORENO-JIMENEZ E, GOMEZ-EYLES J L, et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3269-3282.
- [59] CHU G, ZHAO J, CHEN F, et al. Physi-chemical and sorption properties of biochars prepared from peanut shell using thermal pyrolysis and microwave irradiation [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227: 372-379.
- [60] LUQUE R, MENENDEZ J A, ARENILLAS A, et al. Microwave-assisted pyrolysis of biomass feedstocks: the way forward? [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(2): 5481-5488.
- [61] MENENDEZ J A, DOMINGUEZ A, FERNANDEZ Y, et al. Evidence of self-gasification during the microwave-induced pyrolysis of coffee hulls [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(1): 373-378.

- [62] MUMME J, ECKERVOGT L, PIELERT J, et al. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(19): 9255-9260.
- [63] 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.
- [64] DEMIRBAS A, ARIN G. An overview of biomass pyrolysis [J]. *Energy Sources*, 2002, 24(5): 471-482.
- [65] KLÜPFEL L, KEILUWEIT M, KLEBER M, et al. Redox properties of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(10): 5601-5611.
- [66] SUN K, KEILUWEIT M, KLEBER M, et al. Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(21): 9897-9903.
- [67] 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, QIANG C C, ZHANG M Y. Characterization of the physical and chemical structures of biochar under simulated aging condition [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(10): 2107-2114(in Chinese).
- [68] 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, 8: 1735-1744.
HUANG Z Q, HU L C, CHENG D Y, et al. Characterization of physicochemical properties and microstructure of rice husk-derived biochar after chemical aging [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 8: 1735-1744(in Chinese).
- [69] QIN W, WANG Y, FANG G, et al. Evidence for the generation of reactive oxygen species from hydroquinone and benzoquinone: Roles in arsenite oxidation [J]. *Chemosphere*, 2016, 150: 71-78.
- [70] ZHANG P, ZHENG S, LIU J, et al. Surface properties of activated sludge-derived biochar determine the facilitating effects on *Geobacter* co-cultures [J]. *Water Research*, 2018, 142: 441-451.
- [71] YU L, WANG Y, YUAN Y, et al. Biochar as electron acceptor for microbial extracellular respiration [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2016, 33(6): 530-536.