

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.15.002

生物炭对污泥碱热水解液中激励素类物质的吸附特征

李左月¹, 张毅彪¹, 申遥¹, 王硕^{1,2}, 李激^{1,2}

(1. 江南大学环境与生态学院 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214122;

2. 江苏省高校水处理技术与材料协同创新中心, 江苏 苏州 215009)

摘要: 污水污泥碱性热水解衍生的微生营养激励素(MNS)富含N、P、氨基酸、矿物质及植物激素等营养物质,在改良土壤、提高作物品质和抗逆性方面具有重要作用,但其作为水溶肥仍面临养分流失和利用效率低下等问题。因此,考察了不同粒径生物炭(40 nm、45 μm 、150 μm)对MNS中激励素类物质的吸附特性及其机制。结果表明,三种生物炭均具有相似的高含碳量(54.05%~55.95%),但N、S含量较低,表明其作为土壤改良剂的养分补充能力有限。吸附试验发现,40 nm生物炭对MNS中的氮素(TN、FAA)和P具有较强固定能力,而45 μm 和150 μm 生物炭对总有机碳(TOC)的吸附效果更佳(66.62%和68.70%)。值得注意的是,150 μm 生物炭吸附后MNS中P和K含量上升,表明粒径可调控养分的吸附与释放。此外,三种生物炭对荧光组分(色氨酸类蛋白质,98.54%~99.60%)、植物激素及化感物质均表现出高效固定能力。结合官能团和孔隙结构分析发现,纳米级生物炭主要依赖物理吸附高效固定N、P养分,而微米级生物炭则通过表面官能团介导的氢键、共价键交联及 π - π 相互作用和大孔隙结构富集大分子有机质。整体而言,45 μm 生物炭在吸附-解吸动态平衡方面具有优势,40 nm生物炭适用于氮素控释,而150 μm 生物炭有助于P、K的缓释补充。因此,可基于生物炭粒径制定精准调控策略,从而实现MNS的高效利用和养分缓释目标。

关键词: 污泥碱热水解液; 生物炭; 微生营养激励素; 尺寸效应; 吸附机理

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)15-0008-09

Adsorption Characteristics of Microbial Nutrient Stimulants in Sludge Alkaline Thermal Hydrolysate by Biochar with Different Particle Sizes

LI Zuo-yue¹, ZHANG Yi-biao¹, SHEN Yao¹, WANG Shuo^{1,2}, LI Ji^{1,2}

(1. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, School of Environment and Ecology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu College Water Treatment Technology and Material Collaborative Innovation Center, Suzhou 215009, China)

Abstract: Microbial nutrient stimulants (MNS) derived from alkaline thermal hydrolysate of activated sludge are rich in nitrogen (N), phosphorus (P), amino acids, minerals, and plant hormones, offering potential benefits for soil improvement, crop quality enhancement, and stress resistance. However, MNS application as water-soluble fertilizers remains limited by nutrient loss and low utilization efficiency. This study systematically investigated the adsorption characteristics and mechanisms of biochar with different particle sizes (40 nm, 45 μm , and 150 μm) on stimulants in MNS. Results showed

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3207602); 江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金资助项目(BE2022303)

通信作者: 李激 E-mail: lij@jiangnan.edu.cn

that all three type of biochar exhibited high carbon content (54.05%–55.95%) but low N and sulfur (S) levels, indicating limited nutrient supplementation capacity as the soil amendment. Adsorption experiments revealed that 40 nm biochar effectively immobilized N substances (total nitrogen, TN; free amino acids, FAA) and P, whereas 45 μm and 150 μm biochar demonstrated superior adsorption capacity of total organic carbon (TOC), with efficiencies of 66.62% and 68.70%, respectively. Notably, adsorption by 150 μm biochar increased P and potassium (K) levels in MNS, suggesting that biochar particle size can modulate nutrient adsorption and release. Additionally, all biochar exhibited high immobilization efficiencies for fluorescent components (tryptophan-like proteins, 98.54%–99.60%), plant hormones and allelochemicals. Functional group and pore structure analysis revealed that nano-sized biochar primarily relied on physical adsorption to immobilize N and P efficiently, whereas micron-sized biochar facilitated nutrient retention through hydrogen bonding, covalent cross-linking, and π – π interactions mediated by surface functional groups, alongside macropore-driven enrichment of macromolecular organic matter. Overall, 45 μm biochar exhibited superior adsorption–desorption equilibrium properties, 40 nm biochar was optimal for controlled N release, and 150 μm biochar enhanced the slow release of P and K. This study proposes biochar particle size-based precision regulation strategy to improve the efficiency of MNS utilization and nutrient release control.

Key words: sludge alkaline thermal hydrolysate; biochar; microbial nutrient stimulants (MNS); size effect; adsorption mechanism

污泥碱热水解液是污水处理厂活性污泥在碱热水解处理过程中得到的高氮液体产品,富含多肽、氨基酸、腐殖质等有机养分以及Ca、Fe、Mg、Zn等植物生长所必需的微量元素,对其进行浓缩后,碱热水解液中具有生物刺激作用的物质含量显著提高,这种浓缩液即为微生营养激励素(MNS)^[1]。MNS对改善土壤质量、促进作物生长发育和改良品质具有积极作用,将MNS用于50%替代化肥后,小白菜叶片叶绿素含量提高了60.0%~63.9%,净光合速率较对照组提高85%^[2]。但MNS作为一种水溶性液体肥料,在施用过程中存在养分流失、利用率低的缺点,如TOC淋溶损失高达48%(土柱试验)^[3]。此外,MNS中的大分子有机物和生物激励素成分需要通过土壤微生物的转化,这也会显著降低MNS养分利用效率^[4]。

生物炭是一类具有比表面积大、孔隙率高、吸附容量高等特点的富碳材料^[5]。有研究表明,添加生物炭有助于增加土壤团聚体中的有效磷含量,提高土壤氮、磷的利用率^[6]。生物炭与有机肥共同施用能够改善根际土壤微生物群落的多样性和群落结构^[7]。因此,生物炭有望作为MNS的载体并发挥协同效应,在留存水分和养分、提高养分利用率、保

持土壤健康等方面具有潜力。

不同来源的生物炭对MNS中的养分及生物激励素物质具有不同的吸附固定特征^[3]。生物炭粒径对其吸附能力也有较大的影响,随着粒径的减小,生物炭对 NH_4^+ 的吸附能力、初始吸附速率和解吸效率均有所提高,表明生物炭粒径减小有助于增强吸附能力,但是其缓释能力有所降低^[8]。Lian等研究了小牛胸腺DNA在纳米生物炭与块状生物炭上的吸附动力学,与块状生物炭相比,纳米生物炭的吸附速率和最大吸附容量都更高^[9]。尽管已有研究报道了生物炭粒径的吸附差异,但对MNS复杂组分(氨基酸、微量元素和植物激素等)的选择性吸附机制尚未明确。

基于此,选取三种粒径的木屑生物炭(40 nm、45 μm 和150 μm),分析不同粒径生物炭的理化性质;量化不同粒径生物炭对MNS中N、P、矿物元素和游离氨基酸(FAA)的吸附差异,探究其对MNS中生物激励素成分的吸附固定特征;分析了其吸附机理,以期对MNS炭基肥制备和实际应用提供指导。

1 材料和方法

1.1 试验材料

微生营养激励素购于山西某公司,其含水率为

(41.23±2.06)%, pH为10.42±0.20, 有机碳、速效磷、钙、镁、铁、蛋白质、游离氨基酸、总氮、 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 含量分别为(72.30±7.80)、(0.12±0.01)、(19.52±1.26)、(0.15±0.01)、(0.68±0.13)、(296.30±5.00)、(31.85±5.00)、(47.40±0.80)、(0.84±0.01)、(6.10±0.07) g/kg。采用三种粒径的生物炭(40 nm、45 μm 和150 μm)对微生物营养激励素进行养分和激励物质的吸附,其均购自河南某公司,以木屑为原料,在450~550 $^{\circ}\text{C}$ 下制备。

1.2 生物炭理化性质测定

三种粒径的生物炭经干燥后,采用元素分析仪测定C、N、H、S含量。通过扫描电子显微镜对生物炭的表面形貌进行表征。取微量生物炭样品直接黏附到导电黏合剂上,并采用溅射镀膜仪喷金45 s。用扫描电子显微镜拍摄样品形貌。将干燥后的生物炭与适量干燥的溴化钾粉末加入研钵中,充分研磨多次,然后放入压片机上压片。采用傅里叶变换红外光谱仪对样品的光谱特性进行检测。光谱在波数为4 000~520 cm^{-1} 的范围内连续扫描16次,分辨率为2 cm^{-1} 。此外,通过表面积分析仪测定三种生物炭的比表面积,样品在110 $^{\circ}\text{C}$ 下解吸8 h后,再进行 N_2 吸附。

1.3 吸附试验

为了研究MNS营养物质与不同粒径生物炭吸附剂接触时间的影响,在300 mL MNS(稀释800倍, pH=10.49)中分别加入1 g不同粒径的生物炭样品,并在20 $^{\circ}\text{C}$ 和200 r/min下振荡。在0、1、5、10、15、60 min采集样品,每次采集1 mL,通过0.45 μm 滤膜后采用总有机碳(TOC)表征三种粒径生物炭对MNS有机物的吸附能力。

1.4 营养成分分析

对MNS稀释800倍(1.25 mg/mL),将1 g不同粒径的生物炭分别与300 mL的MNS稀释液在20 $^{\circ}\text{C}$ 和200 r/min下振荡1 h,随后自然沉淀24 h,取上清液分析相关营养指标。采用pH计和便携式电导率仪测定pH和电导率;采用钼锑抗比色法测定总磷和磷酸盐;采用紫外分光光度计测定总氮、氨氮和硝态氮;采用总有机碳分析仪测定TOC;上清液经微波消解后采用电感耦合等离子体质谱仪测定矿物元素。采用日立F7000荧光分光光度计分析MNS溶液经三种粒径生物炭吸附前后的三维荧光特性,同时使用超纯水将MNS溶液稀释至TOC浓度低于

1 mg/L以扣除背景荧光;激发波长(λ_{ex})为200~450 nm,发射波长(λ_{em})为200~600 nm,扫描速度为12 000 nm/min。最后采用荧光区域积分法,使用MATLAB 2018b与DOM Fluor工具箱对各个荧光区域进行积分,获得各组分的占比。

1.5 植物激素和化感物质测定

将0.4 g生物炭与30 mL的MNS稀释液(稀释200倍, 5 mg/mL)混合,在20 $^{\circ}\text{C}$ 和200 r/min下振荡24 h,随后静置2 h,取上清液用于测定植物激素和化感物质。取500 μL 上清液和10 μL 肉豆蔻酸内标物(0.3 mg/mL, Sigma Aldrich, 366889)混合,在0.8 mL甲醇水溶液(体积比=3:1)中溶解。样品涡旋5 min后超声处理10 min,在4 $^{\circ}\text{C}$ 下储存10 min,然后在13 500 r/min下离心10 min。随后将样品在室温下进行真空干燥。加入80 μL 甲氧基胺盐酸盐(溶于吡啶中,浓度为15 mg/mL),剧烈涡旋2 min,并在37 $^{\circ}\text{C}$ 下孵育90 min。向混合物中加入80 μL N-甲基-N-(三甲基硅基)三氟乙酰胺和20 μL 正己烷,剧烈涡旋2 min,然后在70 $^{\circ}\text{C}$ 下衍生60 min。之后将样品进行GC-MS分析,通过与内标峰面积比较,用半定量的方法计算植物激素和化感物质的浓度。

2 结果与讨论

2.1 生物炭理化性质

三种粒径生物炭的元素组成如表1所示。

表1 生物炭基本理化性质

Tab.1 Basic physicochemical properties of biochar

生物炭 粒径	C/%	H/%	N/%	S/%	C/N	H/C原 子比
40 nm	54.05	2.97	0.64	0.26	84.45	0.66
45 μm	55.21	2.76	0.48	0.56	115.02	0.60
150 μm	55.95	2.72	0.63	0.26	88.80	0.58

三种生物炭的C、H、N元素含量差异较小,碳含量在54.05%~55.95%之间。45 μm 生物炭以较高的碳含量和最高的C/N显著区别于其他两种生物炭,表明其具有较高的有机质抗分解性^[10],较低的C/N(20~30)更有利于土壤微生物的分解作用^[11],表明45 μm 生物炭稳定性较好,较适用于土壤改良和长期固碳。150 μm 生物炭以最低的H/C原子比呈现高度芳香化特征,表明其热解程度高、化学性质稳定。而40 nm生物炭具有最高的H/C原子比,表明其在短期碳循环中可能具有较高的反应活性。不同生物炭样品中均含有少量的N和S,说明生物

炭作为土壤改良剂时存在养分限制的问题,需要将其与含氮肥料协同施用。

2.2 吸附容量和效率

以MNS(TOC=326.8 mg/L)为研究对象,研究了三种粒径生物炭的TOC吸附特性。就总体而言,接触时间对三种生物炭的吸附效果影响并不大。相比较而言,40 nm和45 μm生物炭的吸附效果在60 min时达到最高值,分别约为14.29、40.75 mg/g;150 μm生物炭的吸附量则在60 min后依然有缓慢的提升(36.04~41.48 mg/g),表明该生物炭能够在其表面吸附TOC并将TOC扩散到孔隙中。可见,45 μm和150 μm能够有效吸附MNS中的TOC,而40 nm生物炭对于TOC的吸附效果不如前两者。

生物炭投加量对MNS吸附效果的影响如图1所示。当投加量逐渐增加到8 g/L时,45 μm与150 μm生物炭的去除率增速趋缓,这可能是因为在MNS浓度不变的前提下,过量生物炭提供的吸附位点超出溶液中可吸附物质的总量,导致单位质量生物炭的吸附容量利用率下降。40 nm、45 μm和150 μm生物炭对MNS中TOC的最大吸附率分别为46.57%、66.62%和68.70%,表明MNS中的某些物质不能被生物炭有效吸附。此外,45 μm和150 μm生物炭的TOC去除率均高于40 nm生物炭。这可能是由于生物炭粒径减小到纳米级别后,其表面结构和孔隙通道与大粒径生物炭有较大差异^[12]。

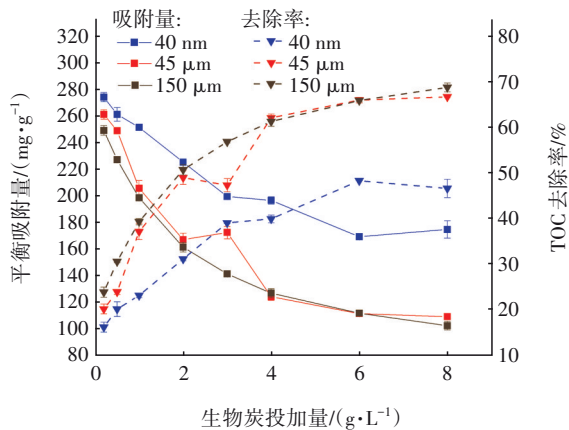


图1 生物炭投加量对MNS吸附效果的影响

Fig.1 Effect of biochar dosage on adsorption efficiency of MNS

2.3 营养物质吸附特性

2.3.1 矿物元素

在MNS溶液的pH为10.42±0.20、电导率为

(15.20±0.7) μS/cm条件下,经40 nm和150 μm生物炭吸附后,溶液pH分别降至8.08和6.03,表明这两种生物炭可通过吸附作用中和MNS溶液的碱性。在低pH下生物炭表面带正电荷,具有更多的吸附位点,进而提升其吸附效率^[13]。经45 μm生物炭吸附后,溶液pH基本没有变化(约为10.32),这可能是因为生物炭中矿物元素(K、Na、Ca、Mg等)溶出后呈弱碱性。经三种生物炭吸附后,MNS溶液的电导率分别升至347.07、382.50和324.16 μS/cm,可能与生物炭添加后离子迁移过程有关^[14]。

三种粒径生物炭吸附前后MNS溶液中Al、Fe、Mg、P、S、K、Ca等矿物元素浓度的变化如表2所示。经过40 nm、45 μm和150 μm生物炭吸附后,MNS溶液中Fe元素含量分别减少了63.66%、57.93%和66.25%,表明这三种生物炭能够有效固定Fe。经过150 μm生物炭吸附后,MNS溶液中的P含量增加了26倍,这可能是由生物炭组分中P元素的释出所致。MNS经稀释后,其溶液中Ca元素含量较高,这是由于在碱热水解过程中投加了氧化钙以强化污泥破壁效果^[15]。生物炭吸附MNS后,Ca元素含量分别减少了34.77%、64.68%和70.48%。此外,经过40 nm和45 μm生物炭吸附后,MNS溶液中K元素浓度降低,而经150 μm生物炭吸附后K元素浓度升高。这些结果表明,生物炭对MNS溶液中的矿物元素普遍具有较好的固定效果,生物炭粒径和组成结构在此过程中具有重要影响。

表2 生物炭吸附前后溶液矿物元素浓度的变化

Tab.2 Change in mineral elements content before and after biochar adsorption mg·L⁻¹

项目	Al	Fe	Mg	P	S	K	Ca
MNS	0.95±0.07	3.63±0.21	1.15±0.07	0.89±0.25	11.11±0.14	12.45±0.26	48.14±1.48
40 nm	0.77±0.04	1.32±0.01	1.41±0.00	0.52±0.04	11.58±0.26	6.127±0.73	31.40±3.50
45 μm	0.69±0.01	1.53±0.00	1.31±0.14	0.90±0.18	9.72±0.25	7.73±0.02	17.00±1.86
150 μm	0.73±0.07	1.23±0.07	1.31±0.01	24.04±0.59	11.63±0.45	18.71±0.89	14.21±1.26

2.3.2 氮、磷物质吸附

在MNS溶液(稀释800倍)的初始TP、TN分别为(0.44±0.02)、(19.14±1.54) mg/L条件下,经40 nm和45 μm生物炭吸附后,TP浓度分别降至

(0.26 ± 0.04)、(0.12 ± 0.01) mg/L,各减少了40.90%和72.72%; $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度分别降至(0.23 ± 0.02)、(0.21 ± 0.02) mg/L,各减少了63.83%和67.02%。而经过150 μm 生物炭吸附后,TP和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量显著增加至(26.80 ± 0.56)、(29.12 ± 1.18) mg/L,这可能因为生物炭中的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放到溶液中。40 nm和45 μm 生物炭可以固定MNS溶液中的磷,有望在施用于土壤后提高土壤微生物对磷的利用率。

三种粒径生物炭吸附前后MNS溶液中氮浓度的变化见图2,其中,a、b、c表示组间差异显著性,不同字母代表差异显著($P < 0.05$)。经40 nm生物炭吸附后, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和TN浓度分别降低46.73%、77.78%和60.39%。经45 μm 和150 μm 生物炭吸附后,三者浓度分别降低89.20%、77.78%、28.10%和90.36%、66.72%、18.12%。上述结果表明,40 nm生物炭对TN的吸附能力强于其他两种生物炭,45 μm 和150 μm 生物炭对无机氮有较好的吸附固定效果。由于MNS中的氮多为有机氮,上述结果证明40 nm生物炭能够较好地固定MNS中的有机氮养分。

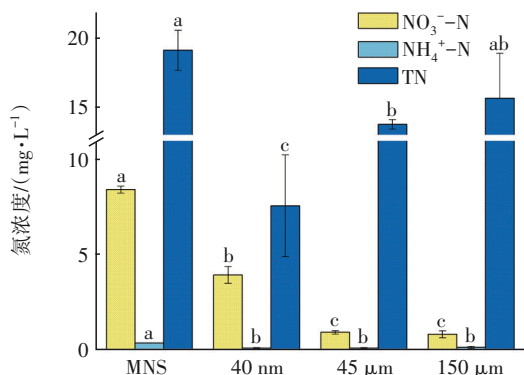


图2 生物炭吸附后MNS溶液中氮养分变化

Fig.2 Change in nitrogen nutrients in MNS after biochar adsorption

经过三种粒径生物炭吸附后,MNS溶液中游离氨基酸浓度由(350.18 ± 33.56) mg/L分别下降至(220.67 ± 12.40)、(242.08 ± 7.56)、(206.84 ± 11.78) mg/L,分别下降了36.98%、30.86%和40.93%。150 μm 生物炭对FAA的吸附能力最强,其次是40 nm生物炭。但是经生物炭吸附后,氨基酸组分和丰度的组成没有发生显著变化(见图3)。上述结果表明,生物炭对N、P养分具有较好的固定能力,氮、磷吸附呈现出较为显著的粒径特异性。将生物炭与

MNS协同施用有望减少MNS中氮、磷养分的流失,且大粒径生物炭对无机氮的固定作用以及小粒径生物炭对有机氮的固定作用均能起到缓释效果,促进土壤微生物的繁殖^[16-17]。

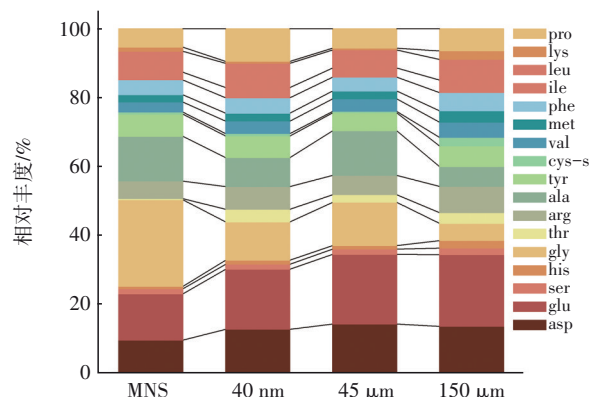


图3 生物炭吸附后游离氨基酸组分变化

Fig.3 Change in free amino acid composition after biochar adsorption

2.4 功能物质固定特性

2.4.1 激励素组分

MNS中检测到大量生物激励素物质,包括植物激素和化感物质等,它们具有营养和生物刺激的双重性质,是促进植物生长的关键成分^[18-19]。经三种粒径生物炭吸附后,MNS溶液中均未检测到羟基苯乙酸(HPAs),但检测到微量吲哚乙酸(IAs),表明生物炭对植物激素有较好的固定效果(见图4)。

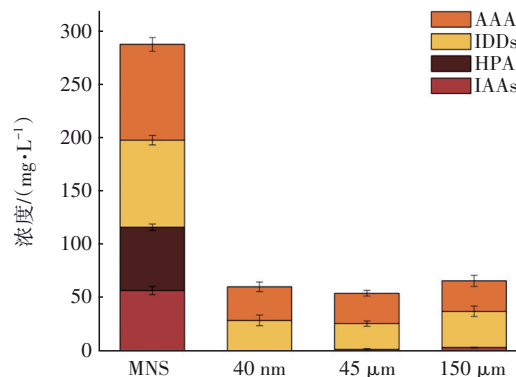


图4 生物炭吸附后MNS稀释液中植物激素和化感物质浓度的变化

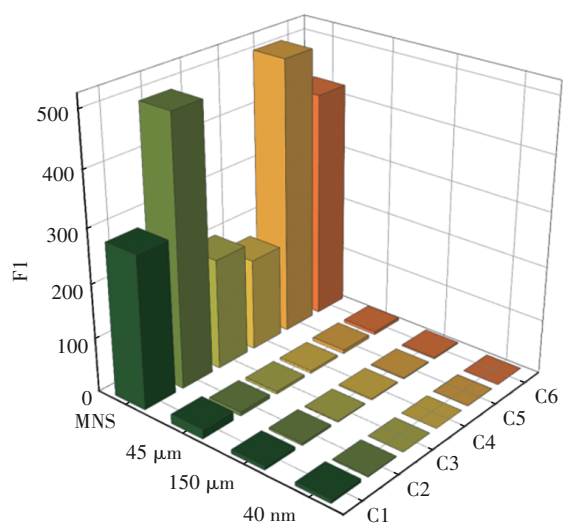
Fig.4 Change in plant hormones and allelochemicals in MNS after biochar adsorption

此外,经40 nm、45 μm 和150 μm 生物炭吸附后,吲哚衍生物(IDDs)的浓度分别降低了64.55%、70.20%和58.42%,表明45 μm 生物炭对IDDs的固定能力更强。芳香族氨基酸(AAAs)的浓度分别降

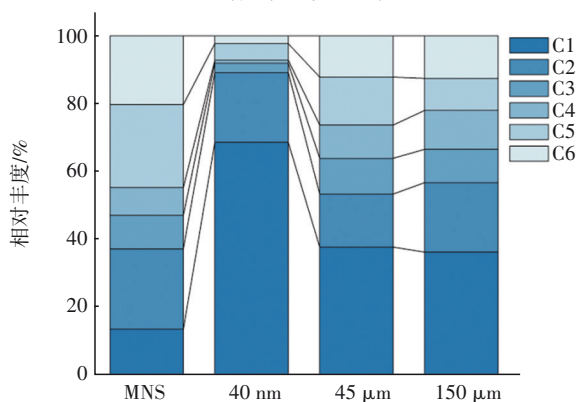
低了65.18%、68.54%和67.82%,说明这三种生物炭对其固定能力较为接近。上述结果表明,三种粒径的生物炭都对MNS中的植物激素和化感物质有较好的吸附固定作用,可显著提高污泥资源化效果。

2.4.2 荧光特征组分

在三种粒径生物炭吸附前后的MNS溶液中,均检出EEM数据集中的6类荧光成分,包括酪氨酸类蛋白质(C1)、色氨酸类蛋白质(C2)、富里酸类有机物(C3)、腐殖酸类有机物(C4)、可溶性微生物副产物(C5)和可见海洋腐殖酸类有机物(C6)^[20]。经三种粒径生物炭吸附后MNS溶液中各组分的荧光强度(FI)如图5(a)所示。



a. 各组分的荧光强度



b. 各组分的相对丰度

图5 不同粒径生物炭吸附后MNS溶液中各组分的荧光强度和相对丰度

Fig.5 Fluorescence intensity and relative abundance of various components in MNS solution after biochar adsorption

MNS溶液中含有较多的溶解性有机物,40 nm、

45 μm 和 150 μm 生物炭对各类荧光组分的固定率分别可达到97.66%~99.94%、93.87%~98.73%和97.52%~99.64%,表明三种生物炭均能够较好地固定MNS中的荧光物质,对荧光组分的固定效率没有明显差异。三种粒径的生物炭对色氨酸类蛋白质的吸附率最高(98.54%~99.60%)。色氨酸是一种含吲哚环的芳香族氨基酸,侧链具有共轭的 π 电子体系^[21],能够与生物炭通过 π - π 相互作用^[22];吲哚环具有强疏水性,能与生物炭的疏水表面通过疏水相互作用形成强吸附力^[23]。此外,三种粒径生物炭吸附前后,MNS溶液中荧光组分的比例存在差异[见图5(b)],40 nm生物炭对色氨酸类蛋白质和酪氨酸类蛋白质的吸附能力稍弱于45 μm 和 150 μm 生物炭,这可能与生物炭粒径、表面结构和孔隙通道有关^[24-25]。

2.5 吸附机理

2.5.1 FTIR 分析

生物炭吸附MNS前后的FTIR光谱见图6,它揭示了其存在差异化吸附的机制。

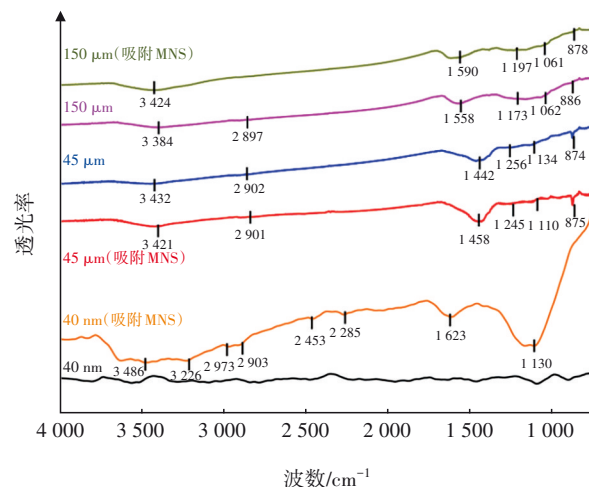


图6 三种粒径生物炭吸附后的傅里叶变换红外光谱分析

Fig.6 Fourier transform infrared spectroscopy analysis of biochar with different particle sizes

对于40 nm生物炭而言,吸附前的图谱几乎为一条平整的直线,特征峰峰强较弱,可能由于该生物炭在热解和后续破碎过程中经历了高温处理,炭化程度较高,这使得生物炭具有较高的稳定性和相对较少的官能团。在发生吸附后,3486 cm^{-1} 处出现O—H的伸缩振动峰,3226 cm^{-1} 处出现N—H的伸缩振动峰,表明40 nm生物炭能够吸附MNS溶液中的氮类物质。位于2973/2903 cm^{-1} (C—H的反对称和

对称伸缩振动峰)和 $2\,453/2\,285\text{ cm}^{-1}$ 处(C—H的伸缩和弯曲伸缩振动峰)特征峰的出现,证实该生物炭能够吸附MNS中的碳氢化合物。 $1\,623$ 和 $1\,130\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现了C=O和C—O的伸缩振动峰,表明生物炭能吸附酸或酯等结构^[26]。 40 nm 生物炭能够吸附MNS溶液中某些化合物(如氨基酸、矿物质等),并且该吸附作用主要是通过生物炭表面与有机物间形成氢键作用^[27]。

对于 $45\text{ }\mu\text{m}$ 生物炭而言,吸附MNS溶液后的红外光谱与吸附前相比, $3\,432\text{ cm}^{-1}$ 处的O—H峰的峰宽更宽、峰强减弱,位置产生偏移;吸附后位于 $1\,256$ 和 $1\,134\text{ cm}^{-1}$ 处的C—O、C—O—C伸缩振动峰峰强明显增加,表明被吸附的MNS类物质主要以分子间的作用力与生物炭相结合^[28],N的吸附以物理吸附为主,与 $\text{NH}_4^+\text{--N}$ 吸附率一致。吸附MNS溶液后, $150\text{ }\mu\text{m}$ 生物炭中的O—H官能团由 $3\,384\text{ cm}^{-1}$ 偏移至 $3\,424\text{ cm}^{-1}$ 处,并且 $1\,173\text{ cm}^{-1}$ 处C—O和 $1\,062\text{ cm}^{-1}$ 处C—O—C的伸缩振动峰峰强明显增加。 $1\,558\text{ cm}^{-1}$ 处C=O的伸缩振动峰明显增强,对应P释放导致的pH下降,表明 $150\text{ }\mu\text{m}$ 生物炭能够有效吸附MNS溶液中的有机物。上述结果表明, 40 nm 生物炭对氮有较好的固定效果, $45\text{ }\mu\text{m}$ 和 $150\text{ }\mu\text{m}$ 生物炭能够较好地固定MNS溶液中的大分子有机物,光谱结果与吸附结果相对应,为生物炭粒径筛选提供了分子层面的证据。

2.5.2 孔隙结构分析

揭示生物炭对MNS中养分的吸附机制对于制备不同功能的生物炭基肥至关重要。吸附行为受生物炭的表面基团、多孔结构和矿物成分等特性影响,涉及物理吸附、表面沉淀、静电吸引和离子交换等多重相互作用^[29]。为此,通过分析三种粒径生物炭吸附MNS前后的孔隙结构变化来揭示粒径特异性的潜在吸附机制,结果见表3。生物炭吸附MNS后, 40 nm 、 $45\text{ }\mu\text{m}$ 和 $150\text{ }\mu\text{m}$ 生物炭的比表面积分别减少56.88%、18.03%和8.96%,表明随着生物炭尺寸增大,吸附MNS后的比表面积下降幅度减小。先前的研究表明,生物炭对氮、磷的吸附能力受其表面积的影响^[30]。如表3所示,生物炭的粒径越大,其吸附MNS后的比表面积也越大,但其对总氮和磷的吸附效果越差,这与Kizito等有关氮吸附率与表面积呈负相关的研究结果一致^[31]。此外, 40 nm 生物炭吸附MNS后总孔体积下降20.19%(从 $1.04\text{ cm}^3/\text{g}$

到 $0.83\text{ cm}^3/\text{g}$),这进一步证明小粒径生物炭主要通过物理吸附固定MNS中的N、P、小分子有机物及激励素类物质,导致总孔体积减少。

表3 吸附前后生物炭比表面积、总孔体积和孔径变化

Tab.3 Change in specific surface area, total pore volume, and pore diameter of biochar

项目		BET表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔 径/nm
40 nm	吸附前	195.92	1.04	43.20
	吸附后	84.47	0.83	39.37
45 μm	吸附前	643.64	0.62	3.83
	吸附后	527.60	0.72	3.09
150 μm	吸附前	882.36	0.83	3.77
	吸附后	803.34	0.85	4.61

SEM分析进一步验证了不同粒径生物炭的吸附特性(见图7)。相较于吸附前, 40 nm 生物炭吸附MNS后表面更为致密,而大粒径生物炭($45\text{ }\mu\text{m}$ 和 $150\text{ }\mu\text{m}$)吸附后表面粗糙度增加,这可能是由官能团(—OH、C=O)介导的氢键、共价键交联及 $\pi\text{--}\pi$ 相互作用增强^[5],促进了大分子有机质的富集吸附。综上所述,生物炭的粒径决定了其对MNS中营养物质和激励素类物质的吸附机制。小粒径生物炭主要依赖物理吸附,高效固定N、P养分,符合其增强P在酸性土壤中保留的特点,而大粒径生物炭则依靠表面官能团作用和大孔径结构富集大分子有机质。总体而言,这一尺寸效应为基于作物养分需求优化生物炭基肥提供了科学依据。

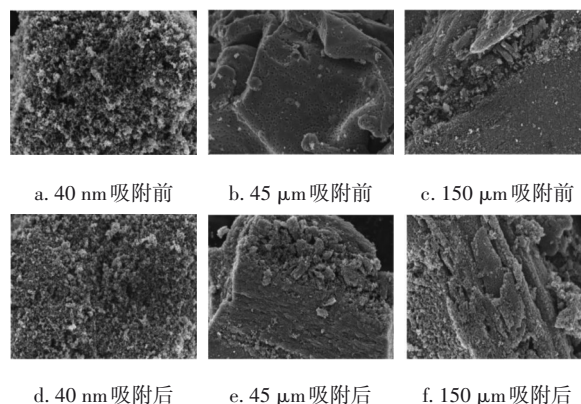


图7 吸附MNS前后生物炭电镜照片

Fig.7 SEM morphology of biochar before and after MNS adsorption

3 结论

① 三种粒径生物炭的含碳量较高(54.05%~

55.95%),但N和S含量较低、芳香化程度较高,表明其作为土壤改良剂的养分补充能力有限。因此,建议与含氮肥料协同施用,以弥补营养缺陷。40 nm和150 μm 生物炭吸附导致MNS溶液pH下降,所有粒径生物炭均引起电导率升高,表明生物炭吸附MNS有助于改良碱性土壤。

② 40 nm生物炭对氮素(TN、FAA)和P具有较强的吸附能力,而150 μm 生物炭促进了MNS中P和K的释放,显示其对养分缓释的潜力。此外,40 nm、45 μm 和150 μm 生物炭对MNS中TOC的吸附率分别为46.57%、66.62%和68.70%,表明微米级生物炭在有机碳截留方面更具优势。同时,三种生物炭均能高效固定荧光组分(色氨酸类蛋白质,98.54%~99.60%)、植物激素、化感物质及Ca和Fe等微量元素,表明其作为有机养分载体的普适性。

③ 纳米级生物炭(40 nm)主要依赖物理吸附高效固定N、P养分和激励素类物质;微米级生物炭(45 μm 和150 μm)则通过表面官能团介导的氢键、共价键交联及 π - π 相互作用和大孔径结构富集大分子有机质;45 μm 生物炭在养分的吸附-释放动态平衡方面表现最佳。生物炭可通过尺寸效应调控MNS中养分的吸附固定与缓释行为。

参考文献:

- [1] 郝家厚,谭嘉怡,张悦,等. 微生物营养激励素的特征解析及其作物效应研究[J]. 环境工程, 2023, 41(9): 80-88.
HAO Jiahou, TAN Jiayi, ZHANG Yue, *et al.* Investigation on character analysis and crop effect on microbial nutrient stimulants [J]. Environmental Engineering, 2023, 41(9): 80-88(in Chinese).
- [2] HAO J, TAN J, ZHANG Y, *et al.* Metabolomics reveals the molecular mechanism of sewage sludge-derived nutrients and biostimulants stimulating resistance enhancement and the redistribution of carbon and nitrogen metabolism in pakchoi cabbage [J]. Science of the Total Environment, 2023, 891: 164330.
- [3] HAO J, ZHANG X, ZONG S, *et al.* Biochar as a highly efficient adsorption carrier for sewage sludge-derived nutrients and biostimulants: component fixation and mechanism [J]. Biochar, 2024, 6(1): 42.
- [4] CHEN S, SUBLER S, EDWARDS C. Effects of agricultural biostimulants on soil microbial activity and nitrogen dynamics [J]. Applied Soil Ecology, 2002, 19(3): 249-259.
- [5] XIAO X, CHEN B, CHEN Z, *et al.* Insight into multiple and multilevel structures of biochars and their potential environmental applications: a critical review [J]. Environmental Science Technology, 2018, 52(9): 5027-5047.
- [6] ZHAO Y, HU Z, LU Y, *et al.* Facilitating mitigation of agricultural non-point source pollution and improving soil nutrient conditions: the role of low temperature co-pyrolysis biochar in nitrogen and phosphorus distribution [J]. Bioresource Technology, 2024, 394: 130179.
- [7] GU Y, ZHANG H, LIANG X, *et al.* Impact of biochar and bioorganic fertilizer on rhizosphere bacteria in saline-alkali soil [J]. Microorganisms, 2022, 10(12): 2310-2317.
- [8] HE Z, CAO H, LIANG J, *et al.* Effects of biochar particle size on sorption and desorption behavior of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ [J]. Industrial Crops and Products, 2022, 189: 115837.
- [9] LIAN F, YU W, ZHOU Q, *et al.* Size matters: nano-biochar triggers decomposition and transformation inhibition of antibiotic resistance genes in aqueous environments [J]. Environmental Science Technology, 2020, 54(14): 8821-8829.
- [10] BAIAMONTE G, CRESCIMANNO G, PARRINO F, *et al.* Effect of biochar on the physical and structural properties of a sandy soil [J]. Catena, 2019, 175: 294-303.
- [11] 张冬毅,刘宁,刘航,等. 生物炭对土壤中氮转化的影响[J]. 黑龙江科学, 2024, 15(14): 20-23.
ZHANG Dongyi, LIU Ning, LIU Hang, *et al.* Effects of biochar on nitrogen conversion in soil [J]. Heilongjiang Science, 2024, 15(14): 20-23(in Chinese).
- [12] SULTAN H, LI Y, AHMED W, *et al.* Biochar and nano biochar: enhancing salt resilience in plants and soil while mitigating greenhouse gas emissions: a comprehensive review [J]. Journal of Environmental Management, 2024, 355: 120448.
- [13] 张健,陈孝杨,牛经纬,等. 酸/碱改性秸秆共热解生物炭对水中双酚A的吸附特性及机制[J]. 环境科学学报, 2025, 45(4): 99-117.
ZHANG Jian, CHEN Xiaoyang, NIU Jingwei, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of acid/alkali modified straw co-pyrolysis biochar for bisphenol a in water [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2025, 45(4):

- 99–117(in Chinese).
- [14] LU J, LUO Y, HUANG J, *et al.* The effect of biochar on the migration theory of nutrient ions [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 845: 157262.
- [15] HUI W, ZHOU J, JIN R. Proteins recovery from waste activated sludge by thermal alkaline treatment [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(2): 107311.
- [16] LIAO W, THOMAS S C. Biochar particle size and post-pyrolysis mechanical processing affect soil pH, water retention capacity, and plant performance [J]. *Soil Systems*, 2019, 3(1): 14–20.
- [17] ZHANG J, SHEN J. Effects of biochar on soil microbial diversity and community structure in clay soil [J]. *Annals of Microbiology*, 2022, 72(1): 35.
- [18] HUANG S, ZHENG X, LUO L, *et al.* Biostimulants in bioconversion compost of organic waste: a novel booster in sustainable agriculture [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 319: 128704.
- [19] TANG Y, XIE H, SUN J, *et al.* Alkaline thermal hydrolysis of sewage sludge to produce high-quality liquid fertilizer rich in nitrogen-containing plant-growth-promoting nutrients and biostimulants [J]. *Water Research*, 2022, 211: 118036.
- [20] 曹佳锐, 龚可杨, 别宇静, 等. 水土保持林恢复土壤可溶性碳氮组分动态与三维荧光特征分析 [J]. *生态学报*, 2021, 41(19): 7679–7688.
- CAO Jiarui, GONG Keyang, BIE Yujing, *et al.* Analysis of dynamics of soil dissolved carbon and nitrogen fractions and its three-dimensional fluorescence characteristics during restoration of soil and water conservation forests [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2021, 41(19): 7679–7688(in Chinese).
- [21] BARIK S. The uniqueness of tryptophan in biology: properties, metabolism, interactions and localization in proteins [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21(22): 8776.
- [22] ZHAO H, LIU C, DING W, *et al.* Manipulating cation- π interactions with genetically encoded tryptophan derivatives [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(15): 6742–6748.
- [23] BELHAMDI B, MERZOUGUI Z, LAKSACI H, *et al.* The removal and adsorption mechanisms of free amino acid *L*-tryptophan from aqueous solution by biomass-based activated carbon by H_3PO_4 activation: regeneration study [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2019, 114: 102791.
- [24] MOZRALL A, HERNANDEZ-CHARPAK Y, TRABOLD T A, *et al.* Effect of biochar content and particle size on mechanical properties of biochar-bioplastic composites [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2023, 35: 101223.
- [25] XU X, WENG Y, ZHUANG J, *et al.* Enhanced adsorption capacity of antibiotics by calamus-biochar with phosphoric acid modification: performance assessment and mechanism analysis [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2024, 161: 105541.
- [26] GUO X, PENG Y, LI N, *et al.* Effect of biochar-derived DOM on the interaction between Cu(II) and biochar prepared at different pyrolysis temperatures [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 421: 126739.
- [27] DONG W, XING J, CHEN Q, *et al.* Hydrogen bonds between the oxygen-containing functional groups of biochar and organic contaminants significantly enhance sorption affinity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 156654.
- [28] LI B, JING F, HU Z, *et al.* Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from biogas slurry by Fe-modified biochar [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2021, 25(4): 101213.
- [29] LUO D, WANG L, NAN H, *et al.* Phosphorus adsorption by functionalized biochar: a review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 21(1): 497–524.
- [30] YIN Q, ZHANG B, WANG R, *et al.* Biochar as an adsorbent for inorganic nitrogen and phosphorus removal from water: a review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(34): 26297–26309.
- [31] KIZITO S, WU S, KIPKEMOI W, *et al.* Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 505: 102–112.

作者简介: 李左月(1998–), 女, 江苏南京人, 硕士研究生, 主要从事废物资源化研究。

E-mail: 6221403007@stu.jiangnan.edu.cn

收稿日期: 2025-03-16

修回日期: 2025-04-23

(编辑: 李德强)