

生物质炭修复重金属及有机物污染土壤的研究进展^①

张小凯^{1,2}, 何丽芝^{1,2}, 陆扣萍^{1,2}, 王海龙^{1,2*}

(1 浙江农林大学环境与资源学院, 浙江临安 311300; 2 浙江省森林生态系统碳循环与固碳减排重点实验室, 浙江临安 311300)

摘要: 生物质炭是生物质原料在完全或部分缺氧条件下高温热解后的固体产物, 它具有丰富的孔隙结构和较高的碳含量。该物质具有巨大的表面积和较强的阳离子交换能力等特殊性质, 对受污染土壤中的重金属和有机物都具有很强的吸附能力, 有效地降低这些污染物的生物有效性和在环境中的迁移, 对改善土壤环境具有重大意义。近年来我国土壤污染严重, 利用生物质炭修复受污染土壤的技术得到了广泛的关注。本文简述了生物质炭修复土壤污染的基本原理, 探讨了与其他修复方法相比存在的优势, 阐述了国内外近年来利用生物质炭修复污染土壤的研究进展, 最后展望了今后需要进一步研究的领域。

关键词: 生物质炭; 有机物污染; 重金属污染; 土壤修复

中图分类号: S154.1

近年来, 工业生产中排放的大量废弃物、矿业废水废渣处理不当流失、污水灌溉、农业生产中使用的大量农药以及化学用品的泄露, 使土壤受到了严重的污染。土壤中的污染物质通过水流搬运、淋溶和挥发作用导致地表水、地下水以及大气污染, 不仅危害农业生产, 对人们的居住环境也造成了严重影响。在造成土壤污染的物质当中, 以重金属污染和有机物污染对土壤的危害最大, 并且难以治理。据我国农业部进行的全国污灌区调查, 在约 140 万 hm^2 的污灌区中, 遭受重金属污染的土地面积占污灌区面积的 64.8%, 其中轻度污染 46.7%, 中度污染 9.7%, 严重污染 8.4%^[1]。目前, 遭受重金属污染的耕地面积也已接近 2 000 万 hm^2 , 约占耕地总面积的 1/5^[2]。

造成土壤污染的成因复杂, 往往是有机污染与无机污染并存, 治理难度大, 影响范围广。我国自建国初期至 20 世纪 70 年代使用的主要为不易分解、稳定性强的无机类和有机氯农药, 特别是有机氯农药水溶性高、脂溶性低, 表现高残留、易迁移的特性, 致使此类农药禁用近 20 年后全国大部分地区土壤中仍有残留^[3-5]。目前由不同种类污染物引起的土壤污染问题已经十分严重, 在我国现有的约 $1 \times 10^8 \text{ hm}^2$ 耕地中, 近 1/5 受到不同程度的污染, 每年造成粮食减产达 $2.5 \times 10^9 \text{ kg}$, 农业总损失每年达 1×10^7 万元以上^[6]。初

步统计全国有机物污染农田达 3 600 万 hm^2 , 主要农产品的农药超标率达 16%~20%^[7], 农产品中的农药残留可以通过食物链在人体中富集, 从而对人体健康造成危害。

应对以上问题, 近年来, 不少学者对污染土壤的修复展开了大量的研究, 并取得了一些研究成果和经验。本文将针对我国土壤的重金属污染和有机物污染现状, 对比考察目前常用修复手段和生物质炭修复手段的优缺点, 并对其发展趋势进行综述, 为我国研究和控制土壤污染问题提供重要的科学依据。

1 目前污染土壤的修复方法

目前比较常用的污染土壤的修复方法有物理修复、化学修复、生物修复及其联合修复^[8]。

物理修复和化学修复方法是通过热脱附、微波加热、蒸汽浸提^[9-11]、土壤固化-稳定化技术、淋洗技术、氧化还原技术、光催化降解技术和电动力学修复^[8]等物理化学过程将有机污染物从土壤中去, 从而修复有机污染土壤。此方法过程较为复杂, 费用高昂, 且化学降解虽然可以降低土壤污染物的毒性或含量, 但是可能形成毒性更大的副产物^[6,12], 对环境造成不良影响。

生物修复方法包括植物修复和微生物修复。植物修复方法是利用植物的植物代谢积累、微生物降解、

基金项目: 浙江农林大学科研发展基金(人才引进)项目(2010FR097)、国家自然科学基金项目(41271337)、浙江省教育厅一般项目(Y201225755)和浙江农林大学研究生科研创新基金项目(3122013240179)资助。

* 通讯作者(nzhailongwang@gmail.com)

作者简介: 张小凯(1988—), 男, 河南新乡人, 硕士研究生, 主要研究领域为土壤资源与生态环境。E-mail: zhangxiao_6663@126.com

植物-微生物联合效应，转化、转移污染物而修复土壤^[13-18]，该技术虽然是一种经济、有效、非破坏型的修复技术，但修复时间较长，其效果很大程度上受污染物的生物可利用性影响。微生物修复方法是通过微生物分泌的酶来完成对污染物的降解^[19]，由于微生物以有机污染物为主要碳源和能源或者与其他有机物质进行共同代谢，因此，该方法主要用于修复有机物质污染的土壤^[8,20]。但是，自然环境在污染物浓度、环境温度、pH 等方面与实验室条件截然不同^[21]，而这些因素均是影响微生物分泌酶活性的关键因素。影响因素的不稳定导致该项技术的实施比较难控制，修复效果也难以预料。

2 生物质炭对污染土壤的修复

生物焦(biochar)，又名生物质炭，一般指生物质如木材、农林废弃物、植物组织或动物骨骼等在缺氧条件下高温热解而形成的产物。

生物质炭作为一种绿色的可再生能源，对许多研究领域都具有重要意义。一方面它可以通过农林废弃物资源化利用制备，避免造成资源浪费的同时减轻环境污染；另一方面也可以作为土壤改良剂，改善土壤的结构、提高土壤肥力，修复受污染土壤。

由于重金属和有机污染物对土壤造成的污染最为严重，因而及时对重金属及有机污染物污染的土壤进行修复是目前全球关注的重要问题。研究发现^[22]生物质炭的多孔结构和它表面丰富的含氧官能团使

其对有毒物质具有较强的吸附力，通过吸附固定作用使有毒物质固定在生物质炭内部，从而降低这些污染物在土壤中的化学活性和毒性，修复污染土壤。生物质炭作为一种新型的修复物质，对土壤污染的修复起着重大的作用，用生物质炭修复污染土壤已经成为全世界的研究热点。

2.1 生物质炭修复重金属污染土壤的研究

重金属污染土壤后在土壤中存留时间长、移动性差、不能被微生物降解，并且通过水体及植物体最终对人类健康造成危害，造成污染后治理的难度较大^[1]。目前已经有许多修复方法应用于修复重金属污染的土壤，但是都在不同程度上存在着缺陷^[23]，或存在环境风险易造成二次污染，或经济修复代价较高等。生物质炭可以利用其巨大的表面积吸附污染土壤中的重金属，并且可以改良污染土壤，大幅度降低农作物对重金属的吸收，从而为重金属污染土壤的修复提供一种新的实用技术。

2.1.1 生物质炭的施加对土壤中重金属的迁移转化的影响 生物质炭可影响土壤中重金属的迁移转化，从而修复受重金属污染的土壤，详见表 1。诸多研究表明，竹炭对土壤和水中的重金属 Cu、Hg、Ni、Cr 等都有一定的吸附作用^[24-26]，对土壤中的 Cd 污染也表现出良好的吸附效果^[27]。由于生物质炭含有碱性元素，因此，生物质炭一般呈碱性，在酸性土壤中施加生物质炭可以降低土壤的酸性^[22]，提高土壤 pH，降低重金属 (Cu 和 Zn)在土壤中的移动性，从而降低污染风险^[28]。

表 1 施用生物质炭对土壤中重金属迁移的影响
Table 1 Effect of biochar on the movement of heavy metals in soils

制备原料	制备温度	重金属污染类型	修复效果	文献来源
竹子	高温热解	Cd	能有效去除土壤中电动作用下迁移的 Cd，12 天去除 79.6%，且土壤 pH 和水分状况不变。	马建伟等 ^[27]
硬木	450℃	As、Cd、Cu、Zn	通过生物质炭后，污染土壤的去离子水渗滤液中 Cd、Zn 的浓度分别减少了 300 和 45 倍，增加渗滤液 pH，吸附过程不可逆。	Beesley 等 ^[29] ， Beesley 和 Marmiroli ^[30]
硬木	451℃	As、Cd、Cu、Pb、Zn	生物质炭改变 As、Cu、Pb 的移动和分布。	Beesley 和 Dickinson ^[31]
桉树	550℃	As、Cd、Cu、Pb、Zn	施入土壤后减少 As、Cd、Cu、Pb、Zn 在玉米嫩芽中的含量。吸附微量元素的顺序为 Pb > Cu > Cd > Zn > As，并且调节土壤中微量元素含量。	Namgay 等 ^[32]
锯末	200℃ 和 400℃	Cd、Zn	400℃ 时将锯末与土样混合热解 1 h 对 Zn、Cd 吸附高达 90% 和 93%。	Debela 等 ^[34]

生物质炭对不同种类重金属的吸附能力也各不相同，Beesley 等^[29-31]利用硬木制备的生物质炭修复重金属污染的土壤，结果表明，与直接通过污染土壤的去离子水渗滤液中的 Cd、Zn 的浓度相比，将渗滤液通过生物质炭后 Cd、Zn 的浓度分别减少了 300 和 45 倍，且吸附过程是不可逆的，与此同时，生物质

炭的施入改变了土壤中 As、Cu、Pb 的移动和分布，从而防止了二次污染。Namgay 等^[32]以桉树为原料在 550℃ 的条件下制备生物质炭，将其施入土壤后检测 As、Cd、Cu、Pb、Zn 在玉米嫩芽中的含量，结果表明，生物质炭吸附微量元素的顺序为 Pb > Cu > Cd > Zn > As。Cao 等^[33]研究发现，将牛粪在 200℃ 条件下

制备的生物质炭施入土壤后，其对土壤中的 Pb 具有很强的吸附能力，且比活性炭对 Pb 的吸附能力更强。

2.1.2 生物质炭的施加对土壤中重金属生物有效性的影响 重金属的生物有效性大小决定着其在土壤中毒性的强弱，因此，修复重金属污染土壤过程中，降低重金属的生物有效性对于改善土壤质量至关重要。利用生物质炭修复重金属污染土壤，可大大降低

土壤中重金属的生物有效性与生物利用度，详见表 2。Fellet 等^[35]研究发现，修复尾矿污染过程中，向其中加入生物质炭降低了 Cd、Pb 和 Zn 的生物利用度，并且对 Cd 降低量最大。周建斌等^[36]研究棉秆炭对 Cd 污染土壤的修复效果以及 Cd 污染土壤上小白菜对 Cd 吸收，其结果表明棉秆炭能够通过吸附或共沉淀作用降低生物对土壤中 Cd 有效利用。

表 2 施用生物质炭对土壤中重金属生物有效性和生物利用度的影响
Table 2 Effect of biochar on the bioavailability of heavy metals in soils

制备原料	制备温度	重金属污染类型	修复效果	文献来源
果园剪枝	500℃	Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn	减少 Cd、Cr、Pb 的浸出，降低 Cd、Zn、Pb 的生物利用率，对 Cd 的减少最大，同时提高 pH、EC 和保水能力，并具有一定肥作用。	Fellet 等 ^[35]
棉杆	450℃	Cd	通过吸附或共沉淀作用降低生物对土壤中 Cd 有效利用。	周建斌等 ^[36]
鸡粪和绿色废弃物	550℃	Cd、Cu、Pb	土壤中种植的印度芥菜对 Cd、Cu、Pb 的利用率明显降低，并且随着生物质炭施入量的增加，除了 Cu 之外，Cd、Pb 在印度芥菜体内的积累都大大减少。	Park 等 ^[37]
橡木	400℃	Pb	Pb 的生物利用度和生物有效性分别降低了 75.8% 和 12.5%。	Ahmad 等 ^[38]
硬木	400℃	As	加入生物质炭的土壤生长的芒草与未加的相比在枝叶中检测到 As 的比例显著减少，增加土壤的碱度。	Hartley 等 ^[39]

另外，不同用量的生物质炭对土壤中重金属的吸附能力也有所不同。Park 等^[37]将鸡粪和绿色废弃物制备的生物质炭施入从射击场采集的土壤中，结果表明在土壤中种植的印度芥菜对 Cd、Cu、Pb 的利用率明显降低，并且随着生物质炭施入量的增加，除了 Cu 之外，Cd、Pb 在印度芥菜体内的积累都大大减少。这项研究清楚地显示了，生物质炭对土壤中重金属的固定起重要作用，它可以降低土壤中重金属的生物有效性和对植物的毒害作用。

土壤中重金属的生物利用度与生物有效性的降低与施加生物质炭改变土壤 pH 有密切关系。Ahmad 等^[38]研究生物质炭对 Pb 在土壤中的生物有效性和生物利用度的影响，结果表明，施入生物质炭的土壤中，Pb 的生物利用度和生物有效性与未施生物质炭的土壤相比，分别降低了 75.8% 和 12.5%。该研究还证明，造成 Pb 的生物利用度和生物有效性降低的主要原因是施加生物质炭后提高了土壤的 pH。

各种研究均表明，生物质炭在重金属污染土壤的修复过程中，针对不同类型的重金属污染，生物质炭的修复效果也有所不同，其中对土壤中 Cd 污染的修复效果最为显著。另外，生物质炭施入土壤之后在吸附重金属污染的同时，对土壤中植物生长所需的微量元素也有吸附作用，故可利用生物质炭的这一特点来调节土壤中微量元素的含量，从而使微量元素在土壤中的含量更加有利于植物生长需要。

2.2 生物质炭修复有机物土壤污染的研究

我国土壤环境污染形势严峻，农药、多环芳烃、多氯联苯、二噁英等持久性有机污染物污染突出，影响粮食生产和农产品质量安全。生物质炭丰富的孔隙和巨大的表面积使其能够很好地吸附有机污染物，并将污染物固定下来，其表面丰富的含氧官能团也具有吸附有毒物质的能力，减少植物对有机污染物的吸收。将生物质炭施加到受有机物污染的土壤后，生物质炭不仅能通过其自身性质直接修复土壤，同时也可以增强土壤中微生物的活性，进而增强微生物对土壤中有机污染物的降解能力，更快更好地修复受污染土壤，保证农产品安全和人类健康。

2.2.1 生物质炭对土壤吸附/解吸有机污染物的影响 在施入生物质炭的土壤中，有机污染物的生物有效性和生物质炭的吸附-解吸行为密切相关。然而，到目前为止，对于生物质炭对土壤中有机污染物的吸附-解吸作用的研究较少(表 3)。Spokas 等^[40]通过研究表明，添加生物质炭的土壤与原来相比对乙草胺吸附量增加 1.5 倍，对莠去津的吸附也有所增加。

生物质炭对土壤中有机污染物的吸附解吸行为也与热解温度有关，James 等^[41]用 3 种软木在不同温度下制备的生物质炭，研究其对菲的吸附解吸行为，结果表明它们对菲均具有较好的吸附能力，但吸附能力随着制备原料与热解温度的变化而变化。Wang 等^[42]研究证明 700℃ 制备的生物质炭比 350℃ 炭化温度制备的生物质炭对特丁津具有更强的吸附能力且炭

化温度越高解吸能力越弱；同样的结论在 Yu 等^[43]制备的桉树炭施加于受污染土壤时也得到了论证。Sopeña 等^[44]研究了生物质炭对农药的吸附解吸行为，研究表明施加 1% 和 2% 的生物质炭，均提高了土壤对农药的吸附能力，降低了解吸能力，同时也减缓了农药在土壤中的生物降解，且施加 2% 比 1% 有更好的修复效果。这项研究清楚地展示了生物质炭在土壤中农药的吸附解吸中的作用，因此生物质炭施入土壤可以影响农药残留在土壤中存在的持久性以

及其降解产物的去向。

2.2.2 生物质炭对环境中有机污染物迁移的影响

另一方面，生物质炭通过对有机污染物的吸附隔离，减少污染物随水流移动造成地表及地下水污染(表 4)。Beesley 等^[29]的研究表明加入生物质炭可使土壤孔隙水中多环芳烃(PAH)的浓度降低 50%，这大大降低了污染物在环境中迁移的风险。Wang 等^[42]研究在土壤中添加生物质炭后，可以加强土壤对特丁津的吸附力，从而降低疏水性除草剂进入地下水而造成污染的可能性。

表 3 施用生物质炭对土壤中有机污染物吸附解吸的影响
Table 3 Effect of biochar on adsorption and desorption of organic pollutants in contaminated soils

制备原料	制备温度	有机物污染类型	修复效果	文献来源
混合木屑	500℃	莠去津和乙草胺	对乙草胺吸附量增加 1.5 倍，莠去津的吸附也有所增加，但吸附量不能确定。	Spokas 等 ^[40]
木炭	350℃	特丁津	修复土壤过程中使吸附增加 2.7 倍。	Wang 等 ^[42]
松木	700℃	特丁津	使土壤对特丁津的吸附增加 63 倍。	Wang 等 ^[42]
桉树	450℃和 850℃	敌草隆除草剂、毒死蜱和克百威杀虫剂	增加生物质炭的含量，植物吸收农药残留减少炭化温度越高，施入生物质炭量越大，吸附作用越强，解吸越滞后。	Yu 等 ^[43,45]

表 4 施用生物质炭对土壤中有机污染物迁移的影响研究
Table 4 Effect of biochar on the movement of organic pollutants in contaminated soils

制备原料	制备温度	有机物污染类型	修复效果	文献来源
硬木	450℃	PAHs	PAHs 含量减少>50%。	Beesley 等 ^[29]
牛粪	200℃和 350℃	莠去津	200℃时生物质炭对农药吸收与其含量呈正相关，炭化温度为 350℃时随含量增加吸附没有明显变化。	Cao 等 ^[33]
猪粪	350℃和 700℃	西维因	350℃和 700℃条件下制备的生物质炭对西维因均具有较强的吸附能力，而且低浓度时 BC700 >BC350；高浓度时 BC700 与 BC350 较接近。	张鹏等 ^[46]
小麦秸秆、炭化家禽垫料、猪粪	250℃和 400℃	除草剂	生物质炭对两种除草剂氟吡酮和达草灭均表现出了良好的吸附效果。	Sun 等 ^[47]
槭树、榆树、橡树修剪混合物、木屑和树皮	450℃	莠去津和西玛津	生物质炭对两种农药具有高吸附性，并且两种农药的吸附具有竞争性。吸附依赖 pH。	Zheng 等 ^[48]
辐射松	350℃	菲	明显提高吸收污染量，700℃制备的生物质炭大于 350℃制备的生物质炭吸附污染量。	Zhang 等 ^[49]
棉花秸秆	450℃和 850℃	毒死蜱和氟虫腈	分别施加 1% 的 450℃和 850℃制备的生物质炭，韭菜体内毒死蜱和氟虫腈含量与对照相比减少，分别为 450℃的 56% 和 20%，850℃的 81% 和 52%。	Yang 等 ^[50]
竹废料	600℃	五氯酚	施加 5% 的生物质炭后，土壤去离子水渗滤液中五氯酚的含量累计下降 42%。	Xu 等 ^[51]

除了与炭化温度有密切关系之外，生物质炭修复污染土壤过程中，有机污染物的浓度也能影响到其修复效果，张鹏等^[46]利用猪粪在 350℃和 700℃条件下制备生物质炭来吸附西维因，实验结果证明，在低西维因浓度下 700℃的生物质炭的吸附效率大于 350℃的生物质炭，高浓度下二者相近。这主要是因为不同热解温度条件下的生物炭的结构不同，导致吸附机制随温度变化不一。该研究还证明生物炭施加于土壤，不仅能够吸附土壤中过量的农药，从而阻止其随径流迁移造成的污染，而且能够碱催化水解土壤中长期积

累的农药，有效地修复农药污染土壤。

不同原料制备的生物质炭，具备不同的修复效果。Sun 等^[47]在 400℃和 250℃用小麦秸秆、家禽垫料、猪粪等原料制备了两种不同类型的生物质炭，一种称为热解生物质炭，一种为热液生物质炭。热液生物质炭是利用家禽垫料和猪粪在不锈钢管中用去离子水在 250℃条件下反应 20 h，之后，在 105℃温度下干燥经研磨过 250 μm 筛制成。热解生物质炭即为一般的制备方法，热解温度为 400℃。实验后发现，两种类型的生物质炭对除草剂均具有较高的吸附效

率,但由于热液生物质炭比热解生物质炭具有多样化的有机功能,因此相比之下热液生物质炭具有更高的吸附效率。

2.2.3 生物质炭的施加对有机污染物的生物有效性的影响 通过对生物质炭修复有机物污染土壤研究的分析表明,生物质炭可以高效吸收土壤中有机污染物,从而减少污染物的植物吸收率(表 5)。生物质炭对杀虫剂的吸附能力是土壤的 2 000 倍,即在土壤中施入少量的生物质炭,就可以大幅度减少杀

虫剂和其他有机污染物在植物中的积累^[42,52-53],有效降低有机污染物对植物的毒害作用。史明等^[54]通过向栽种玉米幼苗并受菲污染的土壤中添加水稻秸秆制备的生物质炭,两周后检测显示玉米幼苗对菲的吸收量显著降低。Song 等^[55]通过实验室研究证明了以小麦秸秆为原料制生物质炭施入土壤后使土壤吸附六氯苯的能力比原来提高了 42 倍,并且生物质炭降低了六氯苯在土壤中的耗散、挥发以及生物利用度。

表 5 施用生物质炭对土壤中有机污染物生物有效性与生物利用度的影响
Table 5 Effect of biochar on the bioavailability of organic pollutants in contaminated soils

制备原料	制备温度	有机物污染类型	修复效果	文献来源
小麦秸秆	250℃、300℃ 和 500℃	六氯苯	土壤吸附六氯苯的能力比原来提高了 42 倍。	Song 等 ^[55]
小麦秸秆	500℃	氯苯类物质	土壤中添加 1% 生物质炭能够抑制氯苯类消减,其老化残留显著高于对照,且残留率为 HCB>PeCB>1,2,3,4-TeCB。	宋洋等 ^[56]
赤桉树碎木屑	850℃	敌草隆	土壤对农药的吸附量随吸附接触时间延长和施入生物质炭含量而逐渐增加,土壤中生物质炭含量越高,吸附接触时间越长,农药越难被解吸。	余向阳等 ^[57]
硬木	600℃	PAHs	降低了 PAHs 的浓度和生物活性。	Gomez-Eyles 等 ^[58]

生物质炭修复有机物污染土壤的过程中,其修复效果与有机物老化时间密切相关,宋洋等^[56]研究表明土壤中添加 1% 生物质炭能够显著降低土壤中氯苯的生物有效性,并且随氯苯老化时间延长降低效果更为显著。除此之外,生物质炭的添加量也是影响和修复效果的另一重要因素,余向阳等^[57]研究表明向农药污染的土壤中添加的生物质炭含量越高、时间越长,土壤对敌草隆的吸附量越多,这种对农药的吸附与隔离作用有效降低了农药的生物利用性和移动性。

各项研究结果表明:不同类型的生物质炭对有机污染物的吸附效果不同,且在一定炭化温度范围内,生物质炭对污染土壤的修复效果随炭化温度升高而变强,但是并非炭化温度越高生物质炭吸附污染物的能力越大,还应考虑制备原料以及随温度升高生物质炭理化性质的变化等因素,如 Cao 等^[33]用牛粪为原料分别在 200℃和 350℃的温度下制备得到生物质炭,并施加于莠去津污染的土壤,研究表明 200℃时生物质炭对农药吸收与其含量呈正相关,炭化温度为 350℃时随含量增加吸附没有明显变化。另外,由于土壤受农药、有机废水等污染途径的不同,其污染物类型往往不是单一存在的,且土壤环境错综复杂,针对土壤有机物污染的修复要立足现实环境,科学修复。

3 生物质炭修复污染土壤的其他优势

综上所述,与传统的修复方法相比,将生物质炭添加到被重金属、有机物等污染的土壤中修复土壤污染时还具有以下几点优势:

- (1) 以农林废弃物等为原料制造生物质炭,不仅解决了农林废弃物的乱堆放对环境造成的危害,对能源生产也大有益处。热解产品除生物质炭外,还产生热值高的合成气和生物质油,可以进一步利用。
- (2) 生物质炭对土壤中养分的保持功能,不仅减少肥料使用量,降低生产成本,还可以减少土壤氮素淋失,从而降低环境污染风险^[59]。
- (3) 人为将生物质炭施入土壤可将碳长期储存在土壤中,对稳定土壤有机碳库、增加土壤碳库容量、维持土壤生态系统平衡发挥着重要作用。这种方式大大减少了大气中 CO₂ 的排放量,对全球碳的生物地球化学循环和缓解全球气候变化具有重要的影响。

4 结论与讨论

利用生物质炭来修复农药污染土壤的技术,是一项非常有前途的新技术,与其他的修复技术相比有很多的优点。但由于刚刚起步,它的理论体系和修复技术上还有许多不完善的地方。

研究中要解决的问题:(1) 目前对生物质炭的研究多以室内模拟和小规模的田间试验为主,要用来解决

决实际的污染土壤的修复问题需要进行大规模的批量生产。对于生产过程中的成本费用需要进行分析, 规模性的廉价制备应当成为当前着重解决的问题。

(2) 研究多以定性分析为主, 主要集中在具体修复何种污染以及修复该污染的效果。今后的研究应当加大定量分析, 即在实际的应用过程中应当在对土壤污染状况进行充分分析的前提下, 解决具体需要加入大量的生物质炭才能最大限度地减少植物对污染物的吸收, 并以此指导实践修复。

(3) 不同原料及不同条件下(如温度、加热时间)制备的生物质炭, 其性质也有较大的差异, 在修复受污染土壤的过程中所取得的效果也各不相同。目前国内外对于农作物秸秆的研究较多, 其他原料制备的研究较少; 对生物质炭的制备条件探讨也不够深入。今后的研究应当对不同原料制备的生物质炭修复污染土壤的效果进行对比, 在综合分析土壤污染状况以及不同原料制备生物质炭的成本的前提下, 选择最优的修复方案。

(4) 解决应用于农业生产的土壤污染问题是污染土壤修复方面需要解决的重大的问题之一。虽然生物质炭修复受污染的土壤有很好的效果已经得到证实, 但是对于修复时间并没有进行很好的研究。对于农业生产来说, 时间是影响生产的关键因素之一, 如何在有限的时间内更好地修复土壤污染是生物质炭技术研究的关键。因此在生物质炭修复土壤污染的过程中, 需要对其修复不同污染状况的土壤所需的时间进行观察分析, 以便更好地指导土壤污染修复。

(5) 在修复污染土壤的过程中, 生物质炭主要是通过吸附作用来减轻土壤污染。然而这种吸附作用也存在着一定的饱和度, 当生物质炭吸附的污染物达到其吸附饱和状态时就难以对污染土壤进行修复。由于农业生产过程中农药的施用很难避免, 依次推算, 每年会有不同量的农药进入土壤中, 这就会导致土壤中的污染物处于动态变化状态。因此有必要对生物质炭吸附污染物的饱和度进行研究, 通过其吸附污染物的饱和度来指导修复工作。

参考文献:

[1] 崔德杰, 张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤通报, 2004, 35(3): 366-370
[2] 席晋峰, 俞杏珍, 周立祥, 李德成, 张甘霖. 不同地区城郊用地土壤重金属含量特征的比较[J]. 土壤, 2011, 43(5): 769-775
[3] 刘长江, 门万杰, 刘彦军, 张浩. 农药对土壤的污染及污染土壤的生物修复[J]. 农业系统科学与综合研究, 2002, 18(4): 291-292, 297

[4] 宁春燕, 赵建夫. 农药污染土壤的生物修复技术介绍[J]. 农业环境保护, 2001, 20(6): 473-474
[5] 刘惠君, 刘维屏. 农药污染土壤的生物修复技术[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(2): 74-80
[6] 周东美, 郝秀珍, 薛艳, 仓龙, 王玉军, 陈怀满. 污染土壤的修复技术研究进展[J]. 生态环境, 2004, 13(2): 234-242
[7] 熊严军. 我国土壤污染现状及治理措施[J]. 现代农业科技, 2010(8): 294-297
[8] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势[J]. 化学进展, 2009, 21(2): 558-565
[9] Lee WJ, Shih SI, Chang CY, Lai YC, Wang LC, Chang-Chien GP. Thermal treatment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from contaminated soils[J]. Hazard. Mater, 2008, 160(1): 220-227
[10] Jones DA, Lelyveld TP, Mavrofidis SD, Kingman SW, Miles NJ. Microwave heating applications in environmental engineering—A review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2002, 34(2): 75-90
[11] Di P, Chang DPY, Dwyer HA. Modeling of polychlorinated biphenyl removal from contaminated soil using steam[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(8): 1 845-1 850
[12] 蒋小红, 喻文熙, 江家华, 曹卫承, 董成. 污染土壤的物理/化学修复[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(3): 210-214
[13] 骆永明. 金属污染土壤的植物修复[J]. 土壤, 1999, 31(5): 261-265, 280
[14] Ma LQ, Komar KM, Tu C, Zhang W, Cai Y, Kennelley ED. A fern that hyperaccumulates arsenic[J]. Nature, 2001, 409(6820): 579-579
[15] Whicker FW, Hinton TG, MacDonell MM, Pinder III JE, Habegger LJ. Avoiding destructive remediation at DOE sites[J]. Science, 2004, 303(5664): 1 615-1 616
[16] Mullainathan L, Arulbalachandran D, Lakshmanan GMA, Velu S. Phytoremediation: Metallophytes an effective tool to remove soil toxic metal[J]. Plant Archives, 2007, 7(1): 19-23
[17] Mendez MO, Maier RM. Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments—an emerging remediation technology[J]. Environmental Health Perspectives, 2008, 116(3): 278-283
[18] 沈源源, 滕应, 骆永明, 孙明明, 付登强, 盛下放, 李振高. 几种豆科、禾本科植物对多环芳烃复合污染土壤的修复[J]. 土壤, 2011, 43(2): 253-257
[19] 郭荣君, 李世东, 章力建, 李正. 土壤农药污染与生物修复研究进展[J]. 中国生物防治, 2005, 21(3): 129-135
[20] 李法云, 臧树良, 罗义. 污染土壤生物修复技术研究[J]. 生态学杂志, 2003, 22(1): 35-39
[21] 宋洋, 王芳, 蒋新. 微生物降解 1, 2, 4-三氯苯研究进展[J]. 土壤, 2011, 43(3): 343-349
[22] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4): 780
[23] 龙新宪, 杨肖娥, 倪吾钟. 重金属污染土壤修复技术研究的现状与展望[J]. 应用生态学报, 2002, 13(6): 757-762
[24] Skjemstad JO, Reicosky DC, McGowan JA, Wilts AR. Charcoal carbon in U.S. agricultural soils[J]. Soil Science Society of America Journal. 2002, 66(4): 1 249-1 255

- [25] Cheng CH, Lehmann J, Thies JE, Burton SD, Engelhard MH. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(11): 1 477–1 488
- [26] 张爱莉, 朱义年, 纪锐琳, 佟小微, 王敦球, 张学洪. 竹炭对氮氮的吸附性能及其影响因素的研究[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(6): 19–21
- [27] 马建伟, 王慧, 罗启仕. 电动力学-新型竹炭联合作用下土壤镉的迁移吸附及其机理[J]. *环境科学*, 2007, 28(8): 1 829–1 834
- [28] Sheng GY, Yang YN, Huang MS, Yang K. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 134(3): 457–463
- [29] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles JL. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6): 2 282–2 287
- [30] Beesley L, Marmiroli M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(2): 474–480
- [31] Beesley L, Dickinson N. Carbon and trace element fluxes in the pore water of an urban soil following greenwaste compost, woody and biochar amendments, inoculated with the earthworm *Lumbricus terrestris*[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43(1): 188–196
- [32] Namgay T, Singh B, Singh BP. Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to maize (*Zea mays* L.) [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48(7): 638–647
- [33] Cao XD, Ma LN, Gao B, Harris W. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43(9): 3 285–3 291
- [34] Debela F, Thring RW, Arocena JM. Immobilization of heavy metals by co-pyrolysis of contaminated soil with woody biomass. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, 223: 1 161–1 170
- [35] Fellet G, Marchiol L, Delle Vedove G, Peressotti A. Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(9): 1 262–1 297
- [36] 周建斌, 邓丛静, 陈金林, 张齐生. 棉秆炭对镉污染土壤的修复效果[J]. *生态环境*, 2008, 17(5): 1 857–1 860
- [37] Park JH, Choppala GK, Bolan NS, Chung JW, Chuasavathi T. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals[J]. *Plant and soil*, 2011, 348: 439–451
- [38] Ahmad M, Soo Lee S, Yang JE, Ro HM, Han Lee Y, Sik Ok Y. Effects of soil dilution and amendments (mussel shell, cow bone, and biochar) on Pb availability and phytotoxicity in military shooting range soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 79: 225–231
- [39] Hartley W, Dickinson NM, Riby P, Lepp NW. Arsenic mobility in brownfield soils amended with green waste compost or biochar and planted with *Miscanthus*[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(10): 2 654–2 662
- [40] Spokas KA, Koskinen WC, Baker JM, Reicosky DC. Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption /degradation of two herbicides in a Minnesota soil[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(4): 574–581
- [41] James G, Sabatini DA, Chiou CT, Rutherford D, Scott AC, Karapanagioti HK. Evaluating phenanthrene sorption on various wood chars[J]. *Water Research*, 2005, 39(4): 549–558
- [42] Wang HL, Lin KD, Hou ZN, Richardson B, Gan J. Sorption of the herbicide terbuthylazine in two New Zealand forest soils amended with biosolids and biochars[J]. *J. Soils Sediments*, 2010(10): 283–289
- [43] Yu XY, Ying GG, Kookana RS. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal[J]. *Agric. Food Chem.*, 2006, 54(22): 8 545–8 550
- [44] Sopena F, Semple K, Sohi S, Bending G. Assessing the chemical and biological accessibility of the herbicide isoproturon in soil amended with biochar[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(1): 77–83
- [45] Yu XY, Ying GG, Kookana RS. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(5): 665–671
- [46] 张鹏, 武健羽, 李力, 刘娅, 孙红文, 孙铁珩. 猪粪制备的生物炭对西维因的吸附与催化水解作用[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(2): 416–421
- [47] Sun K, Gao B, Ro KS, Novak JM, Wang ZY, Herbert S, Xing BS. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 163: 167–173
- [48] Zheng W, Guo MX, Chow T, Bennett DN, Rajagopalan N. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/3): 121–126
- [49] Zhang HH, Lin K, Wang HL, Gan J. Effect of *Pinus radiata* derived biochars on soil sorption and desorption of phenanthrene[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(9): 2 821–2 825
- [50] Yang XB, Ying GG, Peng PA, Wang L, Zhao JL, Zhang LJ, Yuan P, He HP. Influence of biochars on plant uptake and dissipation of two pesticides in an agricultural soil[J]. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, 2010, 58(13): 7 915–7 921
- [51] Xu T, Lou LP, Luo L, Cao RK, Duan DC, Chen YX. Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 414: 727–731
- [52] Kookana RS. The role of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: A review. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48(7): 627–637
- [53] Hilber I, Wyss GS, Mäder P, Bucheli TD, Meier I, Vogt L, Schulin R. Influence of activated charcoal amendment to contaminated soil on dieldrin and nutrient uptake by

- cucumbers[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(8/9): 2 224–2 230
- [54] 史明, 胡林潮, 黄兆琴, 代静玉. 生物质炭的加入对土壤吸附菲能力以及玉米幼苗对菲吸收量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(5): 912–916
- [55] Song Y, Wang F, Bian YR, Kengara FO, Jia MY, Xie ZB, Jiang X. Bioavailability assessment of hexachlorobenzene in soil as affected by wheat straw biochar[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012: 217–218, 391–397
- [56] 宋洋, 王芳, 杨兴伦, 卞永荣, 谷成刚, 谢祖彬, 蒋新. 生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 169–174
- [57] 余向阳, 王冬兰, 母昌立, 刘贤进. 生物质炭对敌草隆在土壤中的慢吸附及其对解吸行为的影响[J]. 江苏农业学报, 2011, 27(5): 1 011–1 015
- [58] Gomez-Eyles J, Sizmur T, Collins CD, Hodson ME. Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(2): 616–622
- [59] 花莉, 张成, 马宏瑞, 余旺. 秸秆生物质炭土地利用的环境效益研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(10): 2 489–2 492

Use of Biochar for Remediation of Soils Contaminated with Heavy Metals and Organic Pollutants: A Review

ZHANG Xiao-kai^{1,2}, HE Li-zhi^{1,2}, LU Kou-ping^{1,2}, WANG Hai-long^{1,2*}

(1 Zhejiang Provincial Key Laboratory of Carbon Cycling in Forest Ecosystems and Carbon Sequestration, Zhejiang A & F University, Lin'an, Zhejiang 311300, China; 2 School of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang A & F University, Lin'an, Zhejiang 311300, China)

Abstract: Biochar is produced by pyrolysis of biological residues. It has a high porosity and high carbon content. Typically biochars have relatively large surface areas and cation exchange capacities. Therefore, biochars can strongly adsorb heavy metals and organic pollutants, and reduce their mobility and bioavailability in contaminated soils. In recent years, soil contamination has become a serious problem in China. Use of biochar as a soil amendment for remediation of contaminated soils has attracted considerable attention. This paper provides an overview on the recent advances in the research and development of using biochar for remediation of contaminated soils, its underlying mechanisms, and the advantages and disadvantages associated with this technology. Further research directions are proposed to ensure a sustainable use of biochar as an amendment for remediation of contaminated soils.

Key words: Biochar, Organic contaminants, Heavy metals contaminants, Soil contamination