生物质化学工程

第 51 卷第 4 期

2017 年7 月

Biomass Chemical Engineering

doi:10．3969/j． issn．1673-5854．2017．04．010

•综述评论 生物质材料•

生物质炭在重金属污染土壤修复中的应用研究现状

孙 康1 ，缪存标2 ，何 跃3\*

（ 1． 中国林业科学研究院 林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局 林产化学工程重点  
开放性实验室; 江苏省 生物质能源与材料重点实验室，江苏 南京 210042; 2． 福建元力活性炭股份  
有限公司，福建 南平 353000; 3． 环境保护部南京环境科学研究所; 国家环境保护土壤  
环境管理与污染控制重点实验室，江苏 南京 210042）

摘 要: 为充分发挥生物质炭多孔性、表面活性、选择性吸附和高碱性等性能在有效控制重金属生物迁移中的作用，以 期为重金属污染土壤修复技术提供参考。介绍了我国重金属污染土壤的概况，综述了生物质炭在重金属污染土壤修复 中的应用，重点介绍了植物修复、化学淋洗、土壤性能改良、固化/稳定化、热解吸修复和电动力学修复等技术的应用情 况，简要概述了原料种类、热解温度和表面官能团对生物质炭性质及生物质炭对土壤环境的影响，并展望了生物质炭在 重金属污染土壤修复中的发展前景。

关键词: 生物质炭; 重金属; 污染土壤; 修复

中图分类号:TQ35 文献标识码:A 文章编号:16735854（2017）04-0066-09

Prospects for the Utilization of Biochar on Remediating  
Soils Polluted by Heavy Metal

SUN Kang1 **，**MIAO Cunbiao2 **，**HE Yue3

（ 1． Institute of Chemical Industry of Forest Products，CAF; National Engineering Lab． for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab． of Forest Chemical Engineering，SFA; Key Lab． of Biomass Energy and Material，Jiangsu Province，Nanjing 210042， China; 2． Fujian Yuanli Active Carbon Co． ，Ltd． ，Nanping 353000，China; 3． Nanjing Institute of Environmental Sciences， Ministry of Environmental Protection; State Environmental Key Laboratory on Biosafety，Nanjing 210042，China）

Abstract: The role of biomass charcoal porous ，surface activity ，selective adsorption and high based properties in the effective control of heavy metal biological migration was given in order to provide reference for heavy metal contaminated soil remediation technology． The general situation of heavy metal contaminated soil in China was introduced and the application of biomass carbon in heavy metal contaminated soil remediation was reviewed． The effects of phytoremediation ，chemical leaching ，soil performance improvement ，curing / stabilization ，thermal desorption repair and electrokinetic repair were highlighted． The effects of raw material types ，pyrolysis temperature and surface functional groups on biomass carbon and biomass carbon on soil environment were briefly introduced． The future of biomass charcoal application in heavy metal contaminated soil remediation was prospected．

Key words : biochar ; heavy metal ; polluted soils; remediation

土壤污染给人类生存和生态安全带来极大风险**，**造成的危害事件已屡见不鲜**，**如著名的美国拉夫运 河事件、英国 Loscoe 事件、荷兰 Lekkerker 事件以及武汉毒地等**［**1－3**］**。土壤污染是长期工业化的产物**，** 工农业活动产生的“三废”**（** 废水、废气、废渣**）** 通过水体、大气等进入土壤**，**积累到一定程度且超过土壤 自净能力时**，**将导致土壤生态功能降低**，**进而对土壤动植物产生直接或间接的危害。受污染土壤如不进 行有效的管理与修复**，**可能引发许多环境问题和社会纠纷**，**成为社会的不稳定因素**［**4－6**］**。据统计**，**美国、 加拿大以及欧洲等主要发达国家和地区已确认受到污染的场地数目已有上万个之多。美国已开展了大 量现场污染土壤修复工程**，**其中以“超级基金”计划为典型代表**，**该计划规定全美682 个场地需要进行

收稿日期:2017-04-06

基金项目:中科院盱眙凹土应用技术研发与产业化中心开放性课题资助项目（ 201412，201506）

作者简介：孙康（1976—）,男，安徽当涂人，副研究员，博士，主要从事炭材料研究与应用；**E-mail：**sunkang0226@ 163. com \*通讯作者：何跃（1975—），男，副研究员，主要从事污染场地调查评估和土壤修复技术研究；**E-mail：**heyue@nies.org。

紧急修复**［**7**］**。我国政府也高度重视土壤污染问题**，**将全面推进土壤污染防治工作**，**坚持保护优先**，**探索 建立土壤污染责任追究制度**，**启动全国土壤污染状况详查**，**明确提出到2020 年**，**使得农用地土壤环境可 以得到有效的保护**，**遏制土壤污染恶化趋势**，**改善部分地区土壤环境质量**，**使全国土壤环境状况向着稳 中向好的趋势发展。在众多土壤污染中**，**重金属污染对生态链危害最为严重**［**8**］**。据国家环境保护部统 计**，**我国受重金属污染的农业耕地超过2 000 万公顷**，**每年被重金属污染的粮食达1 200 余万吨**，**造成的 直接经济损失超过200 亿元**，**而且被污染的农作物进入人体引发了多种疾病**［**9**］**。根据重金属污染土壤 的特点**，**修复技术主要有工程措施、物理化学方法、植物修复方法以及微生物修复方法。工程措施修复 彻底且稳定**，**但投资高、破坏土体结构**;**物理化学修复方法最为成熟**，**应用最广泛**;** 植物及微生物修复方 法应用性强**，**但受环境因素限制大**，**对土壤条件要求高。生物质炭通常指树木、农业废弃物、动植物组 织等生物质在无氧或者部分缺氧及相对低温（＜700\***）**条件下热裂解炭化形成的炭材料10。生物质 炭来源广泛，表面含有丰富的一COOH、一COH和一OH等含氧官能团，在重金属污染土壤修复领域有 着十分广阔的应用前景。 本文结合国内外有关生物质炭的最新研究进展**，**主要从生物质炭在重金属污 染土壤修复中的应用和对土壤修复的影响两个方面进行综述**，**以期为生物质炭修复重金属污染土壤的 研究提供借鉴意义。

1 重金属污染土壤概况

据2014年全国土壤污染状况首次调查结果显示**，**全国土壤受重金属污染总的超标率为16． 1 % **，**耕 地土壤点位超标率为19．4%**，**其中南方土壤污染要比北方严重**，**且珠江三角洲、长江三角洲、东北老工 业基地中部分区域的土壤污染问题最为突出**［**11－14**］**。 我国土壤无机污染物超标情况和不同土地利用类

型土壤环境质量情况见表1~表2。

表 1 我国土壤无机污染物超标情况［12］

Table 1 Excessive situation of inorganic pollutants of soil in China

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 污染物类型 type of pollutants | 点位超标率 /% exceed ratio | 不同程度污染点位比例 proportion of different degrees of pollution /% | | | |
| 轻微 slight | 轻度 mild | 中度 moderate | 重度 severe |
| 镉 Cd | 7． 0 | 5．2 | 0． 8 | 0． 5 | 0．5 |
| 汞 Hg | 1． 6 | 1．2 | 0． 2 | 0． 1 | 0．1 |
| 砷 As | 2． 7 | 2．0 | 0． 4 | 0． 2 | 0．1 |
| 铜 Cu | 2． 1 | 1．6 | 0． 3 | 0． 15 | 0． 05 |
| 铅 Pb | 1． 5 | 1．1 | 0． 2 | 0． 1 | 0．1 |
| 铬 Cr | 1． 1 | 0．9 | 0． 15 | 0． 04 | 0． 01 |
| 锌 Zn | 0． 9 | 0． 75 | 0． 08 | 0． 05 | 0． 02 |
| 镍 Ni | 4． 8 | 3．9 | 0． 5 | 0． 3 | 0．1 |

表 2 我国不同土地利用类型土壤环境质量情况  
Table 2 Soil environmental quality of different land in China

土地类型 点位超标率/% proportion of different degrees of pollution 主要污染物"

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| type of lands | exceed ratio | 轻微 slight | 轻度 mild | 中度 moderate | 重度 severe | main pollutants |
| 耕地 plowland | 19． 4 | 13．7 | 2．8 | 1． 9 | 1． 1 | Cd，Ni，Cu，As，Hg，Pb，DDT，PAHs |
| 林地 woodland | 10． 0 | 5．9 | 1．6 | 1． 2 | 1． 3 | As，Cd，HCH，DDT |
| 草地 grassland | 10． 4 | 7．6 | 1．2 | 0． 9 | 0． 7 | Ni，Cd，As |
| 未利用地 | 11． 4 | 8．4 | 1．1 | 0． 9 | 1． 0 | Ni，Cd |
| unused land |

1) DDT: 滴滴涕 dichlorodiphenyl trichloroethane; PAHs: 多环芳烃 polycyclic aromatic hydrocarbons; HCH: 六六六 hexachlorocyclohexane

近几十年来**，**长江三角洲地区电镀、农药、印染、化工等行业快速发展**，**企业数量众多**，**分布广泛**，**成 为该地区的主要经济支柱性产业**［**15**］，**也正是这个时期**，**注重了经济建设**，**而忽视了环境保护和生态建 设。 目前**，**土壤重金属污染已成为长江三角洲地区环境污染的主要因素之一。 环境中的重金属**，**不易在 物质循环与能量交换过程中被清除**，**并且易在生物体内富集和转移**，**通过食物链危害人类的生命和健

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 康。由于重金属在土壤-植物系统中的污染过程具有隐蔽性、潜伏性、不可逆性、长期性、间接危害性、  伴生性以及治理难和周期长等特点**［**16－17**］，**因此**，**健全与完善土壤质量变化和土壤环境污染监管系统**，**开 发土壤污染治理技术和先进材料**，**积极修复污染土壤**，**防止重金属进入食物链危害人体健康成为重中 之重。 | | | | |
| 2 生物质炭在重金属污染土壤修复中的应用 | | |  |  |
| **2**. **1** 概况  重金属污染土壤的修复技术是指通过物理、化学、生物、生态学等方法**，**采用人工调控措施**，**使土壤 中的重金属污染物浓**(** 活**)** 度降低**，**实现污染物无害化和稳定化**，**以达到人们期望的解毒效果的技术和 措施**［**18－20**］**。作为环境污染的保护措施之一**，**欧美等发达国家已采用生物质炭作为治理土壤污染的有效 手段**，**我国在该领域还相对滞后。从国际国内的研究现状来看**，**利用废弃的生物质资源开发经济高效和 绿色的土壤修复技术已经成为当前的主要趋势。该技术的优势主要体现在以下几方面**:** 1**)** 提供了绿色 环保材料**，**促进了生物质废弃物的综合利用**，**有效改善了生态环境**，**实现以废治废的目的**;** 2**)** 促进了农 村产业结构的优化**，**恢复耕地**，**推动农村多种经营和农村加工业的发展**;** 3**)** 防止污染物进入食物链**，**从 而不会对人体造成损害**，**又促进了土地资源的保护和可持续利用**［**21－22**］**。  目前**，**日本、韩国、新西兰、加拿大等国已开始从事生物质炭应用于重金属污染土壤修复的相关研 究和应用开发**，**处理的污染物质主要包括镉、铅、六价铬和汞等。同时**，**生物质炭应用于农业耕地还能 够有效地改善土壤肥力、减慢有机碳更新、增加农作物的产量。生物质炭的这种功能多重性和环境友 好性使其在土壤污染修复领域有着十分广阔的应用前景。各种修复技术特点和生物质炭可配合应用情 况如表 3 所示。  表 3 各种修复技术和生物质炭可配合应用情况 Table 3 Coordination application of various repair techniques and biochar | | | | |
| 修复技术  recovery technique | 优点  advantages | 缺点  disadvantages | 污染类型 type of pollutants | 生物质炭使用情况  utilization of biochar |
| 原位生物修复 in-situ bioremediation  生物修复 | 成本低、不改变土壤性 质、没有二次污染  low cost， without any changes of the soil propriety and secondary pollution | 耗时长、污染程度不能超 过修复植物正常生长范围 time consuming， the degree of pollution can't exceed the normal growth of phytoremediation | 重金属、有 机 物 污  染等  heavy metals， organic pollutant， etc | 配合使用效果好 cooperating use  produce good effect |
| bioremediation  异位生物修复 ex-situ bioremediation | 快速、安全、成本低  fast， safe and low cost | 条件严格、不宜用于治理 重金属污染  strict condition， not  applicable to controlling soil heavy metals pollution | 有机物污染  organic pollutant | 可配合使用  can be used together with other method |
| 溶剂浸提  solvent extraction | 效果好、长效性、易操 作、治理深度不受限 good effect， long acting， easy operation and  unrestricted by the depth of treatment | 成本高、需解决溶剂污染 问题  high cost， issues of solvent  pollution | 多氯联苯等  polychlorinated biphenyls， etc | 解决溶剂污染  issues of solvent pollution |
| 化学修复鷲化学氧化 chemical chemical  remediation oxidation | 效果好、易操作、治理深 度不受限  good effect， easy operation and unrestricted by the depth of treatment | 使用 范 围 较 窄、成 本 较 高、可能存在氧化剂污染 limited scope of application， high cost and possibly oxidant pollution | 多氯联苯等  polychlorinated biphenyls， etc | 可配合使用  can be used together with other method |
| 原位化学还原 与还原脱氯  in-situ chemical reduction and  reductive dechlorination | 效果好、易操作、治理深 度不受限  good effect， easy operation and unrestricted by the depth of treatment | 使用 范 围 较 窄、成 本 较 高、可能存在氧化剂污染 limited scope of application， high cost and possibly oxidant pollution | 有机物  organics | 可配合使用  can be used together with other method |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 续表3 | | | | | |
| 修复技术  recovery technique | | 优点  advantages | 缺点  disadvantages | 污染类型 type of pollutants | 生物质炭使用情况  utilization of biochar |
|  | 原位化学淋洗  in-situ chemical elution | 长效性、易操作、费用 合理  long acting，easy operation and reasonable cost | 治理深度受限，可能会造 成二次污染  restricted by the depth of treatment，possibly causing secondary pollution | 重金属、苯系物等  heavy metals，benzene series，etc | 配合使用可减少二 次污染  combined use with other methods can reduce secondary  pollution |
| 化学修复 chemical remediation | 异位化学淋洗  ex-situ chemical elution | 长效性、易操作、深度不 受限  long acting，easy operation and unrestricted by the depth of treatment | 成本较高、淋洗液处理问 题、二次污染  high cost， issues of  treatment for eluent and secondary pollution | 重金属、苯系物等  heavy metals，benzene series，etc | 可用于淋洗液处理 can be used for the treatment for eluent |
|  | 土壤性能改良  improvement of soil properties | 成本低、效果好  low cost and good effect | 使用范围窄、稳定性差 limited scope of application and poor stability | 重金属 heavy metals | 可配合使用  can be used together with other method |
|  | 蒸汽浸提技术  steam extraction | 效率高  high efficiency | 成本高、时间长  high cost，time consuming | VOC | 尾气处理  tail gas treatment |
|  | 固化/稳定化 solidification / stabilization | 效果好、效率高  good effect，high efficiency | 成本较高  high cost | 重金属、有机物等  heavy metals and organics，etc | 使用效果好  good effect |
|  | 水泥固化修复  cement solidification repair | 效果好、效率高  good effect，high efficiency | 成本 高、处理后不能再 农用  high cost and can't reuse in agriculture after treatment | 重金属等 heavy metals，etc | 无需使用生物质炭  needless biochar |
|  | 物理分离修复  physical separation remediation | 设备简单、费用低、可持 续处理  simple equipment， low cost and sustainable | 筛子 可能被堵、扬尘污 染、土壤颗粒组成被破坏 possibly block the sieve， dust pollution，destroy the soil particle composition | 重金属等 heavy metals，etc | 无需使用生物质炭  needless biochar |
| 物理修复  physical remediation | 玻璃化修复  vitrification  remediation | 效率较高，污染物去除 彻底  high efficiency，thorough removal of pollution | 成本 高、处理后不能再 农用  high cost and can't reuse in agriculture after treatment | 有机物、重金属等  organics and heavy metals，etc | 无需使用生物质炭  needless biochar |
|  | 热力学修复  thermodynamic  remediation | 效率较高、针对性强  high efficiency，strong pertinence | 成本 高、处理后不能再 农用  high cost and can't reuse in agriculture after treatment | 有机物、重金属等  organics and heavy metals，etc | 无需使用生物质炭  needless biochar |
|  | 热解吸修复  thermal desorption remediation | 效率高、设备集成度高  high efficiency， high  integration of equipment | 成本高  high cost | 有机物、重金属等  organics and heavy metals，etc | 尾气处理  tail gas treatment |
|  | 电动力学修复  electrokinetic  remediation | 效率较高、针对性强  high efficiency，strong pertinence | 成本高  high cost | 有机物、重金属等  organics and heavy metals，etc | 可配合使用  can be used together with other method |
|  | 换土法  cushion replacement | 效率 高、易操 作、治理 彻底  high efficiency， easy operation， thorough  governance | 成本高、污染土还需处理 high cost and the polluted soil need to be retreated | 有机物、重金属  organics and heavy metals，etc | 无需使用生物质炭  needless biochar |

**2**． **2** 不同修复技术的应用情况

**2**．**2**．**1** 植物修复 植物修复是利用植物去除土壤中污染物的技术。 有研究表明**，**利用生物质炭配合植物 修复，通过改变土壤中重金属的形态，对植物吸收重金属有显著影响23*。*Lee等24研究了生物质炭对植 物吸收土壤中重金属的影响**，**发现生物质炭降低了植物吸收累积的重金属量。 通过向植物修复过程添加 一定量的生物质炭**，**对修复过程可以起到促进的作用。

**2**．**2**．**2** 化学淋洗 化学淋洗是指用淋洗液把重金属污染物从被污染的土壤中除去。 该方法虽然具有长 效性、易操作等优点**，**但其产生的大量淋出液若处理不当**，**存在对地下水产生污染的风险**［**25**］**。 生物质炭疏 松多孔**，**且电荷密度较高、含大量负电荷**，**采用生物质炭对淋洗液进行吸附处理**，**可以达到水资源循环使用 和废水零排放的目的。 王建益等**［**26**］**研究了不同吸附材料对土壤淋洗液中砷的去除效果**，**结果显示氧化 铁+活性炭（体积比1： 1**）**材料对砷的去除率可达到100%，是处理含砷土壤淋洗液的较好材料。刘培 亚27采用碱性沉淀结合生物质炭吸附处理土壤淋洗废水，发现在添加2 %的双氧水，调节pH值至12.2**,** 生物质炭添加量为3.75g/L时,处理后的淋洗废水中Cd2+、Pb2+浓度均可达到国家污水综合排放标准。

1. 土壤性能改良 生物质炭丰富的多孔结构和含氧官能团**，**对提高土壤结构和性能有促进作用**［**28**］**。 向土壤中添加生物质炭,一方面可以提高土壤pH值，土壤颗粒表面的负电荷随之增加，对Pb2+、Cd2+、 Zn2+、Cu2+等重金属离子的静电吸附也增加**;**另一方面,与土壤溶液中游离的Pb2+、Cd2 +、Cu2+、Zn2+等重 金属离子易形成氢氧化物、碳酸盐及磷酸盐沉淀。 生物质炭不仅能直接吸附土壤中游离的重金属离子**，**也 能间接促进土壤颗粒对重金属离子的吸附。 郭利敏等**［**29**］**用生物质炭作改良剂**，**研究土壤中镉在小白菜中 的富集情况，结果表明，生物质炭可显著提高土壤pH值，改善土壤酸化状况，使土壤表面有效态镉含量增 加，从而显著降低小白菜体内的镉含量。丁文川等閃的研究结果表明，富磷污泥生物质炭对Pd（n**）**的吸附 去除率随pH值增加而升高，投加量至80 g/L**，**Pd （n**）**的去除率提高到98 %**，**可以作为一种廉价的重金属离 子吸附剂。Beesley等閔向污染土壤加入生物质炭，使得土壤孔隙水中镉的浓度降低，减少了镉对植物的 毒害作用。Beesley等32研究还发现，添加生物质炭后，土壤中可交换态Cd的含量显著下降，并与土壤的 pH值呈负相关。生物质炭显著地提高了土壤的pH值,是促进Cd在生物值炭孔隙和土壤颗粒中吸附的重 要原因。
2. 固化/稳定化 固化/稳定化技术是指通过向土壤中添加固化/稳定化药剂**，**改变土壤中重金属的 形态**，**从而降低重金属在土壤环境中的溶解迁移性、 浸出毒性和生物有效性。 常用的固定材料有工业废 渣、水泥、黏土矿物质和生物质炭等。 工业废渣、水泥、黏土矿物质等无机矿物质无法降解**，**致密度高**，**加 入土壤后**，**不利于土壤的回用。 而生物质炭来源于生物质资源**，**易降解、孔隙发达、 吸附固定重金属能力 强**，**具有明显优势。

林爱军等阴研究发现，土壤施加1%骨炭后，水溶态、交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态Pb 的浓度都显著下降，而土壤有机结合态Pb的浓度显著上升，骨炭处理对土壤中Cd、Cu和Zn化学形态的 影响与Pb相似。结果表明骨炭可以吸附、固定土壤中的Pb、Cd、Cu和Zn**,**改变重金属的化学形态，降低 其生物可利用性。Namgay等34以桉树为原料在550 \*的条件下制备生物质炭，并将生物质炭作为固化剂 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>Aso Fellet等阴研究发现，修复尾矿重金属污染过程中，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。Park等閔将鸡粪和绿色废弃物制备的生物质炭施入 被重金属污染的土壤中，结果表明在土壤中种植的印度芥菜中Cd、Cu、Pb的含量明显降低,表明植株对几 种重金属的利用率下降，并且随着生物质炭施入量的增加,Cd、Pb在印度芥菜体内的积累量都大大减少。

1. 热解吸修复 热解吸修复技术是通过加热污染物质**，**使污染物质达到沸点后挥发的方法。 热解吸 修复技术广泛应用在有机物以及重金属汞污染土壤的治理上。 热解吸修复过程中尾气极易产生二次污 染**，**生物质炭的多孔结构以及良好的吸附性能**，**使其可以在尾气处理中起到较大作用。 如江苏南通某农药 厂场地开展的热解析设备和密闭大棚都用生物质炭作为尾气处理的吸附材料。 贵州省某地区对汞污染土 壤进行热解吸修复**，**并采用生物质炭对热解吸尾气作净化处理**，**汞污染处理率可达95.73%**，**尾气中的汞被 生物质炭吸附固定**，**以残渣态汞为主**，**环境风险较小。
2. 电动力学修复 电动力学修复技术是通过外加电场作用**，**使得土壤中污染物定向移动并累积于电 极附近**，**取出电极以去除污染物**［**37 。 电动力学修复技术主要可分为**:**极性交换技术、逼近阳极技术、 注入 缓冲溶液技术和电动力学修复技术与其他修复技术的联用等。 其中**，**电动力学-吸附联合修复技术中**，**生

物质炭通过改变重金属的氧化还原状态、土壤体系的 pH 值**，**提高了修复效果。马建伟等**［**38**］**研究表明**，**在 相同电压梯度、电场48h切换周期下，配合使用生物质炭，土壤中的镉在12d后去除率达到79.6%，期间 土壤pH值和水分保持正常。谢国樑等39以柠檬酸预处理、竹炭吸附、电极周期性切换作为强化手段，采 用电动修复技术处理重金属污染河涌底泥，发现添加竹炭后，可显著提高重金属的去除率，其中Zn、Ni平 均去除率分别达到80.95%、68.26%。

3 生物质炭性质及对土壤环境的影响

**3**. **1** 不同条件生物质炭性质的影响

重金属在自然环境中是无法降解的**，**而生物质炭可以与重金属离子产生络合、 静电吸附等作用**，**从而 降低重金属对生态环境的危害。生物质炭随原料种类、 加工方式的不同**，**其比表面积、 孔径分布、 表面官 能团等物化性质均有差异**，**从而对重金属的吸附、 固化、 稳定化效果也有不同**［**40－42**］**。也正是由于这些差 异**，**给土壤重金属污染修复提供了更多选择的空间。

**3**.**1**.**1** 原料种类 生物质炭制备原料来源广泛**，**常用原料有农业秸秆、 畜禽粪便、 林产品剩余物等**［**43**］**。

Cao等同以动物粪便为原料,在不同的温度下炭化制备生物质炭，并探究了其对重金属的吸附能力，研究

发现生物质炭的比表面积比活性炭要小得多**，**但是生物质炭对铅的吸附量可达到活性炭的6 倍**，**并提出其 本身富含的P元素可以与土壤中的Pb形成不溶的磷酸盐，从而大大降低了土壤中Pb的活性。李瑞月 等阴选取小麦、水稻、玉米秸秆3种原料制备生物质炭，结果表明3种原料制备的生物质炭对Pb2+、Cd2 + 吸附速率有较大差别。高青等46以小麦秸秆为原料制备生物质炭，其对Cd2+的吸附去除率达90 %以上。 夏广洁等47研究了牛粪源和木源生物质炭对Pb( n**)**和cd( n**)**的吸附性能，发现牛粪源生物质炭比木源生 物质炭更适合去除各类重金属。刘莹莹等**［**48 选取小麦秸秆、 玉米秸秆和花生壳热裂解制备生物质炭**，**并 研究3种生物质炭对溶液中Cd2 +和Pb2+的吸附特性，结果表明,3种原料制备的生物质炭对溶液中Cd2 + 的去除率均在90%以上，而对溶液中Pb2+去除效果为玉米秸秆炭 > 小麦秸秆炭 > 花生壳炭。

**3**.**1**.**2** 热解温度 在热解温度较低的条件下制得的生物质炭孔隙率和比表面积都很小**，**但其表面含有大 量的含氧官能团**，**这使其与金属离子之间可以产生较强的静电引力**，**这也是生物质炭吸附重金属的主要作 用力。然而**，**随着热解温度的升高**，**生物质炭表面含氧官能团的含量下降**，**但是孔隙率增加**，**芳香化程度变 高，比表面积也逐渐增大，而吸附重金属的能力逐渐变小。安增莉等49发现热解温度为300 -600 T时，制 备的4种生物质炭对Pb (n**)**的吸附容量从小到大依次为RC600 < RC500 < RC400 < RC300**,**表明低温条件 下制备的生物质炭对重金属离子有更强的吸附能力。丁文川等50探究了 300、500和700T条件下制备的

生物质炭对Pb和Cd污染土壤的影响，结果发现不同热解温度制备的生物质炭对土壤改良效果从大到小 依次为700 T、500 T、300 T。罗煜等51研究发现高温生物质炭具有更高的pH值、C/N比、比表面积;而 低温生物质炭含有较高的水溶性成分。

**3**.**1**.**3**表面官能团 生物质炭表面含有丰富的一COOH、一COH和一OH等含氧官能团，这些官能团可以 与金属离子形成特定的金属配合物**，**从而可使重金属离子在土壤中固定**［**52－53 。佟雪娇等**［**54 研究稻草炭 对cu(n**)**的吸附时发现稻草炭表面丰富的含氧官能团(一cooh、一oh)与Cu2+形成有机络合物,cu(n**)** 在稻草炭表面发生了专性吸附。Glaser等阴研究表明，通过将土壤中的生物质炭表面部分轻度氧化形成

| 重金属离子  heavy metal ions | 迁移性  mobility | 吸附量  adsorbing capacity |
| --- | --- | --- |
| 阳离子 cation Pb、Cd、Cu 阴离子 anion Cr、As、Se、Sb | 降低 decrease 升高 increase | 升高 increase 降低 decrease |

羰基、酚基和醌基**，**可明显提高土壤的阳离子交换量**(** CEC**)**。

表 4 添加生物质炭对土壤中不同类型 重金属离子的影响

Table 4 Effect of adding biochar on different heavy metal ions in soil

**3**. **2** 对土壤环境的影响

土壤中添加生物质炭后**，**对不同类型重金属离子

的影响如表4 所示。生物质炭可以改变土壤的持水 量、 CEC、 pH 值等理化性质**，**从而减少土壤中重金属 对作物生长的影响。生物质炭可以不同程度地提高 土壤pH值，可以增加土壤表面活性吸附位点，还可 以形成金属磷酸盐、 碳酸盐或氢氧化物而沉淀**，**使土 壤对重金属阳离子的吸附更强**［**56－57 。姜玉萍等**［**58 综述了生物质炭特性及其对土壤环境和作物生长的影 响**，**土壤中施加一定量生物质炭**，**可增加土壤阴、阳离子交换量**，**减少养分损失**，**改变土壤微生物丰度及群 落**，**降解土壤污染物等**，**同时生物质炭还田是提高土壤肥力、增加碳封存时间的有效途径**，**能增加作物生物 量和产量。Pan等59以Fe(**皿)**对生物质炭进行表面改性，并研究了对土壤中As的吸附效果。结果表明**，** 在生物质炭上形成的非晶态氢氧化铁,明显减少了生物质炭表面的负电荷，并降低对As(V**)**的静电排斥 力;未改性的生物质炭对As(V**)**的吸附容量低，而Fe(III**)**改性大大增强了生物质炭对As(V**)**的吸附容量。 Beesley等32的研究表明，生物质炭不仅可以对As产生表面吸附，还可以对渗滤液中As的浓度产生显著 的影响。

4 结语与展望

随着产业结构的调整和城市布局的优化**，**目前全国范围内存在大批污染企业关闭和搬迁的情况**，**涉及 多个行业**，**将产生数百万亩被重金属污染的场地。 我国生物质资源贮存量丰富**，**生物质炭制备工艺集成化 程度高、绿色环保。 因此**，**研制土壤修复专用生物质炭**，**使其用于修复重金属污染土壤**，**符合土壤资源持续 利用的发展要求**，**具有广泛的应用前景。 具体表现在以下几方面**:** 1**)**从发达国家的环保产业发展趋势来 看**，**目前欧美发达国家的土壤修复产业已经占整个环保产业的50%以上。 尽管目前土壤修复产业在我国 还是一个崭新的领域**，**但随着公众环保意识的增强和环保投入的逐年增加**，**必将推动我国污染场地土壤修 复的产业化发展。 2**)**从项目的成果转化和应用来看**，**针对典型工业污染场地的突出环境问题**，**以技术创 新T设备研发T集成示范T修复标准T技术规范为研究主线，关键修复技术的突破和专用材料设备的研 制既有针对性**，**又有一定的普适性**，**技术成果与国家需求紧密结合**，**产业化周期短**，**易于推广**，**必将有利于 促进我国污染场地土壤修复的产业化发展。 3**)**从国内外的研究成果来看**，**生物质炭对重金属污染物的吸 附主要受生物质炭的理化性质和污染物的结构与性质两方面因素的影响。 因此**，**生物质炭吸附土壤中重 金属污染物最终负载容量以及实际修复效果还需要理论研究和工程化示范验证。

参考文献:

1**］** FERGUSON C C. Assessing risks from contaminated sites: Policy and practice in 16 European countries J**］** . Land Contamination and Reclamation, 1999,7 (2**)** :33 -54.

2**］** 张奕璞.毒地与人:美国拉夫运河事件J .青年与社会,2014(15**)**:354.

3**］** 俞淞.防范治理水污染刻不容缓J .化工管理,2014(25**)** :32-33.

4**］** 胡文.土壤-直物系统中重金属的生物有效性及其影响因素的研究D .北京：北京林业大学博士学位论文,2008.

5**］** 赵其国.现代生态农业与农业安全J .生态环境,2003,12(3**)** :253 -259.

6**］** 赵庆龄，张乃弟，路文如.土壤重金属污染研究回顾与展望**n—**基于三大学科的研究热点与前沿分析J**］**.环境科学与技术,2010,33 **(**7**):**102-106**，**137.

7谷庆宝，颜增光,周友亚，等.美国超级基金制度及其污染场地环境管理J .环境科学研究,2007,20(5**)** :84-88.

8樊霆，叶文玲,陈海燕，等.农田土壤重金属污染状况及修复技术研究J .生态环境学报,2013( 10**)** : 1727-1736.

9**］**中国固废网.我国农田重金属污染严重环保部制定防治规划EB/OL . (2011 -03 -01**)** 0016-03 -30**］**. http： 〃 news. qq. com/a/ 20110301 /000931. html

**［**10 LEHMANN J**，** GAUNT J**，** RONDON M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems**:** A review**［**J . Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**，**2006**，**11**(**2**):**395-419.

11**］**中国科学院地学部.东南沿海经济快速大展地区环境污染及其治理对策J .地球科学进展,2003,18(4**)** : 131-141.

12环境保护部，国土资源部.全国土壤污染状况调查公报J .中国环保产业,2014(5**)** : 10-11.

13**］** 俄胜哲，杨思存,崔云玲，等.我国土壤重金属污染现状及生物修复技术研究进展J .安徽农业科学,2009,37( 19**)** :9104-9106.

14**］** 高彦波，蔡飞，谭德远，等.土壤重金属污染及修复研究简述J .安徽农业科学,2015,43( 16**)** :93-95.

15**］** 周生路，廖富强，吴绍华，等.基于分等样地的江苏典型区农用地土壤重金属污染研究J .农业工程学报,2008,24(5**)** :78-83.

16**］** 王龙龙，郭笃发,李桥.土壤-直物系统重金属污染研究J .绿色科技,2013(6**)** :236-238.

17**］** 顾继光，林秋奇，胡韧，等.土壤-直物系统中重金属污染的治理途径及研究展望J . 土壤通报,2005,36( 1**)** : 128-133.

18**］** 腾应，黄昌勇.重金属污染土壤的微生物生态效应及其修复研究进展J . 土壤与环境,2002,11( 1**)** :85-89.

1. 夏立江，华路，李向东.重金属污染生物修复机制及研究进展J .核农学报,1998,12( 1) ：59 -64,
2. 唐浩，朱江，黄沈发，等.蚯蚓在土壤重金属污染及其修复中的应用研究进展J . 土壤,2013,5(1)： 17-25.
3. 顾继光，周启星，王新.土壤重金属污染的治理途径及其研究进展J .应用基础和科学学报,2003,11 (2): 143-151.
4. RAURET G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment J . Taianta, 1998,46 (3):449 -455.
5. ZACKRISSON O, NILSSON M C, WARDLE D A. Key ecological function of charcoal from wildfire in the boreal forest J . Oikos,996,7 (1)： 10-19.
6. LEE J W, KIDDER M, EVANS B R, et al. Characterization of biochars produced from corn stovers for soil amendment[J]. Environmental Science Technology, 2010, 44 (20) : 7970 -7974.
7. 孙涛，击扣萍，王海龙.不同淋洗剂和淋洗条件下重金属污染土壤淋洗修复研究进展J .浙江农林大学学报,015,2(1)： 140-149.

26王建益，张杨珠，阎秀兰，等.不同吸附材料去除土壤淋洗液中砷的效果研究J .湖南农业科学,013(9)：46M9.

27刘培亚.Cd、Pb重度污染农田土壤化学淋洗及淋洗污水处理的研究D .南京：南京农业大学硕士学位论文,015.

28 STEINER C, GLASER B, GERALDES T W, et al. Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferralsol amended with compost and charcoal[J . Journal of Plant Nutrition ＆ Soil Science, 2008, 171(6) : 893 -899.

29郭利敏，艾绍英,唐明灯，等.不同改良剂对镉污染土壤中小白菜吸收镉的影响J .中国生态农业学报,2010,18(3) :654-658.

1. 丁文川，土勇，曾晓岚，等.富磷污泥生物炭去除水中Pb(U)的特性研究J .环境化学,012,1(9)： 1375-1380.
2. BEESLEY L, MORENO-JIMoNEZ E, GOMEZ-EYLES J L. 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) :2282-2287.
3. BEESLEY L, MARMIROLI M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar[J . Environmental Pollution, 2011,159(2):474-480.
4. 林爱军，张旭红,苏玉红，等.骨炭修复重金属污染土壤和降低基因毒性的研究J .环境科学,007,8(2)：232 -237.
5. NAMGAY T, SINGH B, SINGH B P. 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.
6. FELLET G, MARCHIOL L, DELLE VEDOVE G, et al. Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation[J]. Chemosphere,2011,83(9):1262-1267.
7. PARK J H, CHOPPALA G K, BOLAN N S, et al. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals[J]. Plant ＆ Soil, 2011 (1):439-451.

B7刘文庆，祝方，马少云.重金属污染土壤电动力学修复技术研究进展J .安全与环境工程,2015,22(2) :55-60.

B8]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,007,8(8)： 1829-1834.

B9谢国樑，王德汉，林丹妮.重金属污染河涌底泥的电动■竹炭联合修复J .华中农业大学学报,009,8(2)： 174-178.

40王婷.高效诱变菌与生物炭复合修复重金属污染土壤的研究D .天津:南开大学博士学位论文,013.

41]米盼盼.制备工艺对介孔炭材料结构及性能的影响D .大连:大连理工大学硕士学位论文,013.

42王晶.耐镉细菌与土壤胶体作用对土壤中镉生物有效性的影响D .南宁:广西大学硕士学位论文,011.

43]杜锐,覃爱苗，韦春，等.生物质炭材料的制备及电化学应用研究进展J .材料导报,014,8(5)：93-97.

44 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.

45]李瑞月，东德，李恋卿，等.不同作物秸秆生物炭对溶液中Pb2+、Cd2+的吸附J .农业环境科学学报,015,4(5)： 1001-1008.

46高青，齐学斌,赵志娟，等.小麦秸秆和小麦秸秆生物质炭对低质量浓度Cd2+的吸附特性研究J .环境科学,016,6(2)： 12-19.

47夏广洁，宋萍，邱宇平.牛粪源和木源生物炭对Pb(U)和Cd(U)的吸附机理研究J .农业环境科学学报,014,3(3)：569-575.

48]刘莹莹，秦海芝,李恋卿，等.不同作物原料热裂解生物质炭对溶液中Cd2+和Pb2+的吸附特性J .生态环境学报,012,1 (1)： 146- 152.

49安增莉，侯艳伟，蔡超，等.水稻秸秆生物炭对Pb(U)的吸附特性J .环境化学,011,0(11)： 1851-1857.

50 丁文川，朱庆样,曾晓岚，等.不同热解温度生物炭改良铅和镉污染土壤的研究J .科技导报,011,9(14)：22-25.

51]罗煜，赵立欣，孟海波，等.不同温度下热裂解芒草生物质炭的理化特征分析J .农业工程学报,2013,29( 13) :208-217.

1. YANG Y N,SHENG G Y. Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns[J . Environmental Science and Technology,2003,37(16) :3635-3639.
2. CAO X D,MA L N,GAO B,et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J . Environmental Science and Technology, 2009,43(9):3285-3291.

54佟雪娇，李九玉,袁金华，等.稻草炭对溶液的Cu(U)的吸附作用J .环境化学,2012,31( 1) :64-68.

1. GLASER B,LEHMANN J,ZECH W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal: A review[J . Biology ＆ Fertility of Soils,2002,35 (4) :219-230.
2. NOVAK J M,BUSSCHER W J,LAIRD D L,et al. Impact of biochar amendment on fertility ofa southeastern coastal plain soil[J . Soil Science,

2009，174(2):105-112.

1. 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 -1437.

58]姜玉萍，杨晓峰，张兆辉，等.生物炭对土壤环境及作物生长影响的研究进展J .浙江农业学报,013,5(2):410-415.

59 PAN J J， JIANG J， QIAN W， et al. Arsenate adsorption from aqueous solution onto Fe( III) : Modified crop straw biochars[J . Environmental Engineering Science，2015，32( 11) :922-929.

欢迎订阅 2018 年《林产化学与工业》

《林产化学与工业》（ 双月刊，1981 年创刊） ，由中国林业科学研究院林产化学工业研究所、中国林学会 林产化学化工分会共同主办，为全国林产化工行业的学术类期刊。 报道范围是可再生的木质和非木质生 物质资源的化学加工与利用，研究领域为生物质能源、生物质化学品、生物质新材料、生物质天然活性成分 和制浆造纸等，主要包括松脂化学、生物质能源化学、生物质炭材料、生物基功能高分子材料、胶黏剂化学、 森林植物资源提取物化学利用、环境保护工程、木材制浆造纸为主的林纸一体化和林产化学工程设备研究 设计等方面的最新研究成果。

目前被美国《化学文摘》（CA核心）、荷兰《文摘与引文数据库》（Scopus）、美国“乌利希国际期刊指 南”、英国筷联邦农业和生物科学文摘》（CAB Abstracts）、英国《全球健康》、英国徨家化学学会系列文 摘》（RSC）、俄罗斯《文摘杂志》（P冰）等国外数据库收录;被“中国科学引文数据库（CSCD） ”核心库冲文 核心期刊'、“中国科技核心期刊'「RCCSE中国核心学术期刊（A） ”冲国农业核心期刊'、冲国期刊全 文数据库” “中国学术期刊综合评价数据库” “万方数据———数字化期刊群” “中文科技期刊数据库”、 “中国核心期刊（遴选）数据库”和《中国学术期刊文摘》等国内10多种大型刊库收录。

双月刊，逢双月月末出版，大16开，定价:国内¥15.00元/期，全年90.00元;国外$ 15.00美元/期，全 年$90.00美元。刊号:ISSN 0253 -2417, CN 32 -1149/S。国内外公开发行，国内邮发代号:28 -59；国外 发行代号:Q5941。

地 址:210042 江苏省南京市锁金五村16号 林化所内 电 话:（025）85482493

传 真:（ 025） 85482492 **E-mail**: cifp@ vip. 163. com **http**: //www. cifp. ac. cn