

朱永琪,董天宇,宋江辉,等. 生物炭影响土壤重金属生物有效性的研究进展[J]. 江苏农业科学,2018,46(16):9-14.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.16.003

# 生物炭影响土壤重金属生物有效性的研究进展

朱永琪<sup>1</sup>,董天宇<sup>2</sup>,宋江辉<sup>2</sup>,杨光<sup>2</sup>,陈建华<sup>2</sup>,王海江<sup>1</sup>

(1. 石河子大学农学院,新疆省石河子 832000; 2. 新疆生产建设兵团绿洲生态农业重点实验室,新疆石河子 832000)

**摘要:**目前,农田土壤重金属污染治理和修复越来越受国家的重视,生物炭是从生物质中热解得到的一种富含碳的难溶性固态物质。生物炭施入土壤后,与土壤重金属发生吸附、沉淀、络合、离子交换等一系列反应,使土壤重金属钝化。土壤重金属的生物有效性是指土壤重金属在生物体内吸收、积累或产生危害的程度。生物炭可以通过改变土壤的理化性质及微生物群落结构来影响重金属的生物有效性。本文主要综述了生物炭修复土壤重金属污染的研究进展,阐述了不同材料以及不同裂解温度下生物炭对重金属生物有效性的影响,归纳总结了温度以及不同原材料对生物炭吸附行为的影响,探讨了生物炭对土壤重金属生物有效性的影响,并对今后的研究方向进行了展望。

**关键词:**生物炭;土壤;重金属;生物有效性

**中图分类号:**S156.2;X53

**文献标志码:**A

**文章编号:**1002-1302(2018)16-0009-06

土壤是构成生态系统的基本要素之一,与人类的生存和发展息息相关。近年来,随着全球工业化以及农业现代化的发展,加上农用资源的大力投入,使土壤污染日益加剧;而由于土壤重金属污染具有滞后性、不可逆性以及隐蔽性,学者对土壤重金属污染的关注也日益增多<sup>[1]</sup>。据报道,在全球范围内,由人类活动向环境投放的重金属约有 2 441.5 万 t<sup>[2]</sup>,而在我国受重金属污染的耕地面积约有  $2.0 \times 10^7 \text{ hm}^2$ <sup>[3]</sup>,其中广西、四川、辽宁、云南等地区的铅(Pb)含量是背景值的 2.5 倍,大部分省(区)的镉(Cd)含量是土壤背景值的 2 倍以上,某些省(区)甚至是背景值的 10 倍,Pb、铬(Cr)、铜(Cu)、锌(Zn)在部分省(区)超标也极为严重<sup>[4]</sup>。农业部农产品污染防治重点实验室调查显示,重金属超标的农产品面积占污染物超标农产品种植总面积的 80% 以上<sup>[5]</sup>。因此,明确土壤重金属的毒害机制,开展土壤重金属污染修复研究,对于缓解土壤压力、改善生态环境具有重大意义。

重金属的生物有效性是衡量重金属元素的迁移性以及

生态环境影响的重要指标之一。重金属的生物有效性是指重金属能对生物体产生毒性效应或被生物吸收的性质,包括毒性和生物可利用性,是评价生态地球化学的重要参数<sup>[6]</sup>。Lamba 等通过分析重金属的生物有效性认为,重金属的生物有效性不仅与总量有关,还与各形态之间分布密切相关<sup>[7]</sup>。故学者们通过研究不同形态的重金属对生物吸收的贡献程度,可以确定重金属的生物有效性<sup>[8]</sup>。土壤重金属总量、土壤 pH 值和土壤有机质含量等是影响农田土壤重金属生物有效性的重要因素,因此目前对土壤重金属生物有效性的研究多从土壤 pH 值、有机质含量、土壤重金属总量及其形态分布等着手。重金属的生物有效性决定着其在土壤中毒性的强弱,因此,在重金属污染土壤的修复过程中,通过降低重金属的生物有效性来改善土壤质量一直是学者们的研究热点,而生物炭作为一种新型的土壤改良剂,也逐渐被应用于修复土壤重金属污染。

生物炭最初被认为是肥力很高的“黑土壤”<sup>[9]</sup>,随后“生物炭之父”Wim Sombroek 进一步详细描述了生物炭的分布和特点,Lehmann 等在《Nature》上发表的文章中提出:Black is green<sup>[10]</sup>,随着相关研究的深入,学者对于生物炭的关注与日俱增。生物炭是指生物质在限氧条件下经高温慢热解(通常温度 < 700 °C)产生的一类难溶的、稳定的、芳香化的富碳物质<sup>[11]</sup>。国际生物炭协会(International Biochar Initiative,简称 IBI)指出,生物炭施加到土壤中具有农业应用价值和环境效益<sup>[12]</sup>。生物炭作为一种有机质,不仅可以增强土壤肥力,而且其较大的孔隙度和比表面积,具有很好的吸附性能,因此在

收稿日期:2017-03-02

基金项目:国家科技合作交流项目(编号:2015DFA11660);新疆生产建设兵团科技支疆项目(编号:2014AB002);石河子大学自然科学一般项目(编号:RCZX201522)。

作者简介:朱永琪(1993—),男,甘肃天水人,硕士研究生,主要从事土壤重金属污染改良研究。E-mail:960656931@qq.com。

通信作者:王海江,博士,副教授,主要从事农业信息化方面的研究。E-mail:whj-219@163.com。

factor in *Arabidopsis thaliana* accelerates multiple aspects of plant maturation[J]. The Plant Journal,2011,67(4):595-607.

[47] Kruska K, Pieczynski M, Windels D, et al. Role of microRNAs and other sRNAs of plants in their changing environments[J]. Journal of Plant Physiology,2012,169(16):1664-1672.

[48] 凌键. 黄瓜 WRKY 基因家族及 microRNA 的鉴定与分析[D]. 北京:中国农业科学院,2012.

[49] 李超汉. 黄瓜嫁接苗 microRNA 鉴定及对非生物胁迫的应答

[D]. 北京:中国农业科学院,2014.

[50] 梁超琼,刘华威,罗来鑫,等. 黄瓜中与黄瓜绿斑花叶病毒感染相关的 miRNA 表达特征分析[J]. 植物病理学报,2016,46(1):56-62.

[51] 郭清利. 基于高通量测序数据的黄瓜 Small RNA 识别和 PhaseTank 软件开发[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2014.

[52] 刘娜,杨景华,张明方. 嫁接西瓜 microRNA 的鉴定以及表达差异研究[C]. 中国园艺学会 2011 年学术年会. 合肥,2011.

镉污染的土壤中添加生物炭,对于作物拮抗重金属具有积极作用<sup>[13]</sup>,可以显著降低土壤重金属的生物有效性,从而减轻对作物和人类的毒害作用。生物炭在用于改良土壤后不会造成二次污染,改良后的土地不易发生反弹,即生物炭对土壤重金属的修复具有持久性<sup>[14]</sup>。

本文从生物炭的应用、生物炭对重金属生物有效性的影响以及不同裂解温度对重金属生物有效性的影响进行概述,并对生物炭修复重金属污染土壤的未来研究方向作出了展望。

## 1 生物炭的应用

生物炭富含稳定的碳元素,生物质在炭化后其比表面积增加了 3.7 倍,总孔隙度平均提高了 4 倍,固定碳量以及灰分含量都显著增加,故生物炭可以通过提高土壤肥力来降低重金属对植物的毒害作用<sup>[15]</sup>,土壤中的  $H^+$  与生物炭中的某些盐类结合,使土壤 pH 值升高<sup>[16]</sup>,因此生物炭可以通过提高土壤 pH 值来降低重金属的生物有效性<sup>[17]</sup>。由于生物炭丰富的多孔结构,含有较高浓度的碳和作物所需的营养元素,以及良好的理化性质和结构特性,因此可以作为一种很好的农业固水、保肥材料<sup>[18]</sup>。周劲松等在东北水稻苗期添加生物炭,结果表明,当添加外源生物炭的含量为 10% ~ 15% (生物炭质量占稻田土质量的比例)时,生物炭对水稻幼苗的生长有明显的促进作用,尤其可以促进水稻对矿质元素的吸收和利用<sup>[19]</sup>。生物炭可以通过影响土壤微生物生长代谢,间接对土壤中的各种化学过程产生影响,进而改良林业用地。在生态环境方面,生物炭有丰富的孔隙结构,可以把碳封存,控制农田  $CO_2$  排放<sup>[20]</sup>;生物炭对甲烷及  $N_2O$  也有明显的吸附作用,Rondon 等研究了生物炭对牧草地和大豆土壤的改良机制,发现生物炭对甲烷和  $N_2O$  的排放都有明显的抑制作用<sup>[21]</sup>。除此之外,生物炭还可以影响土壤微生物多样性以及群落结构。王光飞等研究了生物炭对辣椒疫病防控效果,结果表明,细菌、真菌及 4 种功能菌数量随着生物炭用量的增加而增加,但辣椒疫霉数量呈现先上升后下降的趋势,对病害的防效反而降低,表明施用过多的生物炭对土壤微生物活性也存在一定的抑制作用<sup>[22]</sup>。生物炭主要是通过改变土壤的理化性质来影响微生物的活性,施入生物炭可以显著地提高土壤的碳氮比 (C/N),而 C/N 值高的土壤中,固氮微生物的活性更高<sup>[23-25]</sup>。

作为吸附剂,生物炭可以消除农业有机污染。Jones 等应用生物炭研究杀虫剂西玛津在土壤中的行为特征,发现生物炭可以通过抑制土壤微生物活性来减缓有机污染物西玛津的降解,虽然生物炭抑制了西玛津对土壤的污染,但西玛津的杀虫效果也会大打折扣<sup>[26]</sup>。Lou 等探究了生物炭对除草剂五氯苯酚在土壤中的作用机制,发现生物炭有效地降低了土壤中五氯苯酚的浓度,并且对种子和作物根系也有显著的影响<sup>[27]</sup>。张涵瑜等发现,芦苇、污泥所制备的生物炭对水体中诺氟沙星的饱和吸附量分别可达 2.13、2.09 mg/g,且 pH 值越小,生物炭的吸附效果越好。故生物炭可以作为一种很好的农业有机污染物的吸附剂<sup>[28]</sup>。

尽管生物炭在农业减排、作物生长发育、生态环境修复方面有良好的应用潜能,但是当生物炭施用量高于 20 ~

540 mg/hm<sup>2</sup> 的最高限时,会影响弹尾目昆虫的繁殖<sup>[29]</sup>,对生态环境的生物多样性造成危害。因此适量适时适地地使用生物炭,充分发挥生物炭对于土壤、水体以及微生物的优势作用是有必要的。

## 2 生物炭影响土壤重金属的生物有效性

### 2.1 不同原料的生物炭对重金属生物有效性的影响

生物炭的制备原料多种多样,且成本低,对环境有较高的稳定性<sup>[30]</sup>,核桃青皮经过炭化后含有丰富的官能团,在施加量为 800、1 500 mg/L 时,对重金属具有显著的吸附效果<sup>[31]</sup>。而原料的差异也会影响对重金属的吸附性能,并且对重金属有效态的亲合力以及对土壤重金属的钝化效果也不尽相同。譬如,杨惟薇等研究了蚕沙、水稻秸秆、木薯秆、甘蔗等 4 种生物炭对土壤重金属的钝化效果,其钝化效果表现为蚕沙生物炭 > 水稻秸秆生物炭 > 木薯秆生物炭 > 甘蔗叶生物炭<sup>[32]</sup>;以土壤中弱酸可提取态 Cd 的含量为例,添加蚕沙生物炭、水稻秸秆生物炭、木薯秆生物炭、甘蔗生物炭使有效态 Cd 含量分别降低了 42.07%、31.18%、25.56%、24.71%<sup>[33]</sup>;在砷 (As) 污染的土壤中添加牛粪炭、松针炭、玉米秸秆炭,生物炭的吸附量大小为牛粪生物炭 > 松针生物炭 > 玉米秸秆生物炭<sup>[34]</sup>。

不同生物质来源的生物炭对土壤重金属污染均有很好的修复效果 (表 1)。由于原料、目标重金属、地理区域的不同,不同原材料对于重金属的修复效果也不同。

生物炭的制备不仅可以用农作物秸秆、牲畜粪便和木屑,王碧钰等研究了以醋糟为原料,在 700 °C 绝氧条件下制得的生物炭对目标污染物中重金属的吸附效果,并且与醋糟炭化前进行了对比,发现醋糟在炭化后具有更大的吸附容量,为 68.027 mg/g,即酒糟生物炭具有良好的吸附效果<sup>[44]</sup>。而 Inyang 等探讨了用甜菜和乳制品垃圾所制得的生物炭对目标污染物中重金属的吸附容量,结果显示,其吸附量高达 200 mmol/kg<sup>[45]</sup>。除此之外,Doumer 等以甘蔗渣、桉树林残留物、蓖麻粉、绿椰果皮和水葫芦为原料制备生物炭,结果显示,生物炭对目标污染物的平均去污率达 95%<sup>[46]</sup>。尽管大部分原材料所制得的生物炭对于土壤和水体的环境质量有很好的改良效果,但也有研究认为生物炭是一把“双刃剑”,由于其本身含有大量有毒元素,对生态环境具有潜在的毒害风险<sup>[47]</sup>。因此,深入探讨生物炭的元素组成、表面特征及其化学、物理特性,研究土壤的基本背景值以及不同生物炭的吸附动力学特征,因地制宜地选取可持续利用的生物炭显得尤为重要。

### 2.2 不同裂解温度下生物炭对重金属生物有效性的影响

生物炭对重金属的吸附作用不仅与原材料有关,还与其制备时所需的裂解温度相关。裂解温度能够显著影响生物炭中含氧官能团、矿物组分和芳香结构等性质,进一步对生物炭吸附重金属的机制产生影响<sup>[48]</sup>。卢欢亮等在 300 °C 的裂解温度下制得的污泥生物炭,其重金属二乙三胺五乙酸 (DTPA) 提取态含量最低,生物炭表面的官能团 (如羧基、羟基及酰胺等) 在 300 °C 时数量较多,作为污泥中重金属的配体进行结合,可以显著地降低重金属的生物可利用性,从而减缓环境风险<sup>[49]</sup>。在适宜的温度下裂解所制得的生物炭具有丰富的孔隙结构,不仅可以减缓重金属的毒害效果,还可以提

表 1 不同来源的生物炭对土壤重金属的修复效应

类型	原料	修复效应	参考文献
农作物	小麦	小麦秸秆炭含有较高的碳酸盐、磷酸盐等无机矿物组分以及相对较高的阳离子交换量,可与某些金属阳离子形成化学沉淀,对 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 有明显的去除效果	[35]
	水稻	随着水稻秸秆比例的增加,生物炭的含水率、pH 值、可溶性盐浓度[用电导率(EC 值)表示]、C 和钾(K)含量也随之增加。重金属有效态含量与土壤 pH 值、EC 值呈极显著负相关,因此,生物炭能够降低土壤中重金属的有效性,将重金属转化成为难以被植物吸收利用的形态	[35-36]
	玉米	玉米秸秆炭的有机碳及官能团含量较高,孔隙结构较好,比表面积大,可能主要通过表面吸附及官能团的络合作用去除 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ ,去除率随 pH 值的增加而增加	[35]
家畜粪便	牛粪	当牛粪生物炭使用量为 2.5 g/kg 时,铁-锰(Fe-Mn)氧化结合态镉、有机结合态镉含量的降幅最大;当使用量为 10 g/kg 时,酸可提取态镉含量降低 22.89%,残渣态镉含量升高 77.71%。牛粪生物炭对重金属镉污染土壤具有良好的钝化修复效果	[38]
	猪粪	生物炭提高土壤 pH 值的能力随着猪粪比例的增加而增加,重金属有效态含量与土壤 pH 值、EC 值呈极显著负相关,因此,猪粪生物炭可以有效地降低重金属有效态含量,减轻重金属的危害	[36]
	鸡粪	鸡粪生物炭是土壤重金属污染原位修复的潜力改良剂,并且可减少对植物的毒害效果,还可以通过影响其溶解性、有效性、形态转换和空间分布来显著影响土壤重金属的行为	[39]
污泥及其他	污泥	在相同的炭化温度下,炭化时间越长,污泥生物质炭化物产率越低。炭化过程也显著降低了重金属的有效性,降低了可交换态和结合态的比例,提高了残渣态比例,促使污泥中的重金属向无害化形态转化	[40-41]
	松木	通过分析富集数据以及转运系数,发现松木生物炭可以显著地降低作物的富集系数,从而抑制作物对重金属的吸收。无论是单一污染还是复合污染,生物炭对重金属都有很好的固定效果	[42-43]

高土壤的保水能力和透气性能,这些发达的孔隙结构还可以为土壤微生物提供栖息地,改善微生物的生存环境<sup>[50]</sup>。此外,温度变化还会影响生物炭的炭化程度、矿质溶解性以及含氧官能团的数量,生物炭的这些表现特性都会影响对重金属的吸附作用。

在不同裂解温度下,生物炭的表征特性以及对重金属的吸附效果不同(表 2)。炭化温度的升高,不同程度地提高了生物炭对重金属的钝化效果<sup>[33]</sup>。同样,原料的表现特性对于温度的响应机制也不同。随着一定范围内温度的升高,生物炭的比表面积和总孔容积有所增大,微孔容积呈现先增大后

减小的趋势,但随着温度继续升高,热分解反应加剧导致微孔塌陷,微孔容积有所减少,这将影响生物炭的吸附效果<sup>[58]</sup>。Qian 等认为,水稻秸秆炭化温度在 400 ℃ 时,对土壤重金属 Cr、Cd 的吸收效果最显著<sup>[59]</sup>。此外,生物炭吸附重金属的潜在影响因子包括含氧官能团、灰分含量、矿物质含量和 pH 值,温度可以通过影响生物炭的这些表面特性间接影响生物炭对重金属的吸附效果。随着裂解温度的升高,生物炭中酸性挥发物质含量有所降低,固体产物中灰分含量增加,从而使生物炭的 pH 值升高<sup>[58,60-61]</sup>,而土壤 pH 值的升高增加了土壤表面所带负电荷,进而提高了生物炭的吸附作用<sup>[62]</sup>,且随

表 2 不同裂解温度对目标污染物的影响

生物质	裂解温度(℃)	目标污染物	裂解温度对目标污染物的影响	参考文献
花生壳和中药渣	300~600	Cd	生物炭吸附镉的过程分为快吸附和慢吸附,随着温度升高快吸附在吸附中的比例降低,主要是因为高温( $\geq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ )使生物炭含氧官能团锐减,形成难溶晶体矿物,沉淀和离子交换是低温生物炭( $\leq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ )吸附 $\text{Cd}^{2+}$ 的主要机制	[51]
凤眼莲、稻草	250~550	Cd、As、Pb	随着裂解温度的升高,凤眼莲、稻草生物炭的表面酸性官能团出现不同程度的增加,表明生物炭表面阳离子吸附位点的主要贡献因素是酸性含氧官能团的数量	[47,52]
水稻秸秆	300~700	Cd	随着裂解温度的升高,生物炭的比表面积和总孔容增大,在 600 ℃ 时达到最大值,且不同温度下生物炭对镉的吸附率均高达 75%	[53]
松木条	300、500、700	Pb、Cd	随着温度的升高,生物炭对目标重金属生物有效性的抑制作用增强。生物炭微孔随着温度的升高而增加,且平均孔径变小,使一些重金属进入微孔内部后难以被溶出	[54]
椰子	300~700	Pb、Cd、As、Cr	随着炭化温度的升高,pH 值、阳离子交换量(CEC)和比表面积增加,使生物炭对重金属吸附率增加,随着制备生物炭温度的升高,生物炭对 Cd、Cr 的最大吸附量随之增加	[55]
猪粪	400、700	Cu、Zn、Mn	随着热解温度的升高,生物炭产率、基本元素(碳、氢、氧、氮)表面含氧官能团及平均孔径数量有所降低,而灰分含量、矿质元素含量、比表面积、微孔结构和芳香性结构等的增加也会增强生物炭的环境吸附性能	[56]
市政污泥	200~650	Cu、Zn、Cd、镍(Ni)、Pb	生物炭在炭化过程中显著降低了污泥中的重金属元素的有效性,城市污泥炭化温度为 350 ℃,这也是 Cu、Zn、Cd、Ni 钝化的最理想温度,而对于含 Pb 毒性大的污泥则需采用 500 ℃ 的炭化温度	[57]

着土壤 pH 值的升高,弱酸可提取态含量也会有所下降<sup>[63]</sup>。较高的温度有利于表面含氧官能团的形成,在升温过程中芳香环的形成,更有利于生物炭的稳定性<sup>[31,64]</sup>。因此,可以适当地提高裂解温度来制备生物炭,通过温度来改变生物炭的表观特性,进而提高生物炭的吸附作用,减缓重金属对生态环境的毒害作用。

此外,施用不同剂量的生物炭降低土壤重金属生物有效性的效果也不尽相同。刘冲等研究了水稻秸秆生物炭对油菜菜吸收重金属的影响,结果表明,油菜菜各部位 Cd、Cu、Pb、Zn 含量均随施炭量的增加呈递减趋势。以 Cd 为例,随着生物炭施用量由 1.5% 增至 3.0%,油菜菜地上部 Cd 含量较不施加生物炭的处理分别降低了 26.09% 和 31.88%<sup>[65]</sup>。并且随着生物炭通过螯合作用与土壤溶液中的  $\text{Cd}^{2+}$  形成难溶性络合物,促进了有机结合态镉向残渣态镉的转化<sup>[38]</sup>,减缓了土壤重金属的毒害效果,从而降低了土壤重金属的生物有效性。

### 2.3 生物炭对土壤重金属的生物有效性的作用机制

众所周知,重金属进入土壤之后,会以溶解-沉淀、吸附-解吸、络合-解离、氧化-还原等不同作用方式与土壤中的各组分持续发生作用,从而产生空间位置的迁移及形态转化<sup>[6]</sup>,形成不同形态的重金属,并表现出不同的生物活性。Tessier 等于 1979 年提出的五步连续提取法是较为常用的化学提取方法<sup>[67]</sup>。Tessier 连续提取法将沉积物或土壤中重金属的化学形态定义为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物还原态或结合态、有机质结合态和残渣态这 5 种形态,其中,有效态是重金属生物有效性的主要表征形态。在施入外源重金属的土壤中,生物炭的修复行为是直接将有有效态重金属转换成其他形态的重金属<sup>[68]</sup>,当采用重金属污染的土壤作为研究对象时,其中的重金属离子形态稳定,大部分是难以提取的残渣态,施入生物炭后,重金属有效态是先“活化”再“钝化”<sup>[16]</sup>,从而为作物提供良好的生存环境。生物炭降低土壤重金属的生物有效性主要通过影响土壤中重金属的迁移以及各形态间的转换,其主要机制如下:

当生物炭施入土壤之后,呈弱碱性的生物炭可以提高土壤 pH 值。当 pH 值在一定范围内 ( $<7$ ) 升高时,土壤溶液中的  $\text{H}^+$  对结合位点形成竞争吸附,而随着 pH 值的增大, $\text{H}^+$  的竞争优势减弱,更多的结合位点被释放出来;当 pH 值继续升高 ( $>7$ ) 时,重金属离子与土壤溶液中的  $\text{OH}^-$  等形成金属氢氧化物、碳酸盐或磷酸盐沉淀,使土壤溶液中可移动的重金属离子浓度下降,改变了重金属难溶盐的溶解性<sup>[69]</sup>,从而达到钝化土壤重金属和改变土壤重金属离子移动性的效果,降低了土壤重金属的生物有效性。

生物炭表面具有丰富的含氧官能团(羧基、酚羟基等酸性官能团)<sup>[70]</sup>,可以与土壤中的重金属离子形成特定的金属配合物,形成活性吸附位点,从而降低重金属离子对环境的毒害风险,这种配合物对于具有良好亲和力的重金属离子具有重大意义,主要反应式:  $\text{Surf}-\text{OH} + \text{M}^{2+} \rightarrow (\text{Surf}-\text{O})_2\text{M} + 2\text{H}^+$  (此反应是与表面酸性官能团交换, M 表示金属离子,  $\text{Surf}-\text{OH}$  和  $\text{Surf}-\text{O}$  分别表示表面羟基官能团和表面含氧官能团),另一种是与表面盐基离子发生交换,主要反应式:  $\text{Surf}-\text{ONa} + \text{M}^{2+} \rightarrow (\text{Surf}-\text{O})_2\text{M} + 2\text{Na}^+$ <sup>[69]</sup>。其中羧基被证实是生物炭吸附重金属最重要的官能团之一,羧基来自生物

炭表面及其表面羧酸和酸酐的水解,与此同时,酸性基团中氢与电负性强的原子形成氢键,从而提高了生物炭的吸附容量。

生物炭可以与重金属离子发生静电作用<sup>[69-71]</sup>,生物炭表面的芳香结构越丰富,给电能力越强,静电作用就越强,生物炭对重金属离子的吸附作用就越显著。离子交换和阳离子- $\pi$  作用也是生物炭吸附土壤重金属离子的重要机制,其中离子交换的本质是生物炭表面带负电荷基团与土壤溶液中正电荷的重金属离子的静电作用,阳离子- $\pi$  作用有一部分静电作用,而这 2 种吸附机制受 pH 值的影响较小<sup>[72]</sup>,其中阳离子- $\pi$  作用是生物炭吸附土壤中重金属离子的重要作用,其重要影响因素是  $\pi$  共轭芳香结构、表面积大小以及芳环的共轭程度等。

近年来有关生物炭的研究表明,由于生物炭具备特殊的理化性质,可以钝化土壤重金属,降低土壤重金属的生物有效性,从而达到修复土壤重金属污染的效果。不同类型的生物炭对土壤重金属离子的吸附效果不同,且在一定的炭化温度范围内,生物炭对土壤重金属的吸附效果随着温度的升高而增强,但是并非温度越高,生物炭的吸附能力就越强,炭化过程中生物炭的理化性质变化也是影响其炭化效果的因素之一,而且,土壤的理化性质以及所施用生物炭的表观特性同样会影响土壤重金属污染的改良效果。因此,获得环境友好型的生物炭,不仅需要适宜的温度,还要深入调查当地的土壤背景值以及生物炭的表观特性。除此之外,由于某些生物质来源制成的生物炭本身就含有重金属,因此施入生物炭也伴随着潜在的生态环境风险,但是,随着裂解温度的升高,其体内含有的重金属多分布在残渣态中,有效态含量有所降低,生物炭本身所具备的潜在生态风险也显著降低<sup>[73]</sup>。因此可见,施用生物炭可以降低土壤重金属生物有效性,缓解土壤压力。

### 3 展望

生物炭作为一种新型的土壤改良剂而取得的研究成效并不理想,主要是因为生物炭的表观特性有差异以及不同原材料、不同温度影响生物炭的修复特性<sup>[64]</sup>。

生物炭具有良好的吸附性能<sup>[74-76]</sup>。不同生物质来源以及不同裂解温度下制得的生物炭对于不同质地类型的土壤具有不同的修复效果<sup>[77]</sup>,因此,需要合理评价土壤重金属污染状况,选取合适的制作工艺参数,从生态环境和农业生产考虑,因地制宜地选取对环境友好的生物炭。

粪便和废弃物的回收再利用。农业废弃物、造纸厂废弃物以及养殖场家畜粪便均可以在一定的裂解温度下炭化,形成生物炭,不仅可以缓解生态环境的压力,还可以改善土壤环境。目前国内缺乏对于废弃物回收再利用所制得的生物炭的特征参数的研究。

长期定位监测生物炭的修复效果。由于某些生物炭本身含有重金属,对生态环境具有潜在的风险,这些生物炭本身所含有的重金属的最终去向有待研究。而且由于生物炭和环境的种种限制因素,导致生物炭在修复土壤重金属污染的后续效应方面的研究十分有限,因此,长期对某一特定区域进行定点监测是十分必要的。

随着现代化农业的快速发展,农业资源的过度施用,我国农田土壤污染的面积逐步扩大,而生物炭修复土壤重金属污

染的研究多在低纬度地区以及典型区域,在高纬度地区的研究鲜有报道。有研究表明,新疆天山北麓中段,准噶尔盆地西南缘的土壤重金属生态风险指数平均值为 230.87 mg/kg,表现为较高生态风险,而其中 Cd 是最主要的生态风险因子<sup>[78]</sup>,污染主要源于农药、地膜和化肥的大量使用。据统计,中国区域农田土壤重金属均有不同程度的富集,与当地土壤背景值相比,Cd 的富集最为严重,其次是 Pb,大多数重金属元素在我国超标的现象普遍存在<sup>[4]</sup>。因此,扩大应用生物炭修复农田土壤重金属污染的研究区域也是十分必要的。

## 参考文献:

- [1] 曾希柏,徐建明,黄巧云,等. 中国农田重金属问题的若干思考[J]. 土壤学报,2013,50(1):186-194.
- [2] 李法云,藏树良,罗义,等. 污染土壤生物修复技术研究[J]. 生态学杂志,2003,22(1):35-39.
- [3] 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,2013,22(10):1727-1736.
- [4] 张小敏,张秀英,钟太洋,等. 中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究[J]. 环境科学,2014,35(2):692-703.
- [5] 傅国伟. 中国水土重金属污染的防治对策[J]. 中国环境科学,2012,32(2):373-376.
- [6] 窦磊,周永章,高全洲,等. 土壤环境中重金属生物有效性评价方法及其环境学意义[J]. 土壤通报,2007,38(3):576-583.
- [7] Lamba D T, Ming H, Megharaj M, et al. Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) partitioning and bioaccessibility in uncontaminated and long-term contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1/2/3):1150-1158.
- [8] 武文飞,南忠仁,王胜利,等. 绿洲土 Cd、Pb、Zn、Ni 复合污染下重金属的形态特征和生物有效性[J]. 生态学报,2013,33(2):619-630.
- [9] Lehmann J. A handful of carbon[J]. Nature, 2007, 447(7141):143-144.
- [10] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Biochar sequestration in terrestrial ecosystems: a review[J]. Mitig Adapt Strat Global Change, 2006, 11(2):403-427.
- [11] Sohi S, Lopez-Capel E, Krull E, et al. Biochar, climate change and soil: a review to guide future research[R]. Canberra: CSIRO Land and Water Science Report, 2009.
- [12] 孙航,蒋煜峰,石磊平,等. 不同热解及来源生物炭对西北黄土吸附敌草隆的影响[J]. 环境科学,2016,37(12):4857-4866.
- [13] Kramer R W, Kujawinski E B, Hatcher P G, et al. Identification of black carbon derived structures in volcanic ash soil humic acid by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(12):3387-3395.
- [14] 戴静,刘阳生. 生物炭的性质及其在土壤环境中应用的研究进展[J]. 土壤通报,2013,44(6):1520-1525.
- [15] Kolton M, Harel Y M, Pasternak Z, et al. Impact of biochar application to soil on the root-associated bacterial community structure of fully developed greenhouse pepper plants[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2011, 77(14):4924-4930.
- [16] Gul S, Whalen J K, Thomas B W, et al. Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: mechanisms and future directions[J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2015, 206:46-59.
- [17] van Zwielen L, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papernill waste on agronomic performance and soil fertility[J]. Plant and Soil, 2010, 327(1/2):235-246.
- [18] 张伟明,管学超,黄玉威,等. 玉米芯生物炭对大豆的生物学效应[J]. 农业环境科学学报,2015,32(2):391-400.
- [19] 周劲松,闫平,张伟明,等. 生物炭对水稻苗期生长、养分吸收及土壤矿质元素含量的影响[J]. 生态学杂志,2016,35(11):2952-2959.
- [20] 陈温福,张伟明,孟军,等. 生物炭与农业环境研究回顾与展望[J]. 农业环境科学学报,2014,33(5):821-828.
- [21] Rondon M, Ramirez J A, Lehmann J, et al. Charcoal additions reduce net emissions of greenhouse gases to the atmosphere [C]// Proceedings of the 3rd USDA Symposium on Greenhouse Gases and Carbon Sequestration in Agriculture and Forestry. Baltimore: University of Delaware Press, 2005.
- [22] 王光飞,马艳,郭德杰,等. 秸秆生物炭对辣椒疫病的防控效果及机理研究[J]. 土壤,2015,47(6):1107-1114.
- [23] 张伟明. 生物炭的理化性质及其在作物生产上的应用[D]. 沈阳:沈阳农业大学,2012.
- [24] 姚玲丹,程广焕,王丽晓,等. 施用生物炭对土壤微生物的影响[J]. 环境化学,2015,34(4):697-704.
- [25] 殷丹阳,罗洁文,邱云霄,等. 生物炭改良林地土壤研究进展[J]. 世界林业研究,2016,29(6):23-28.
- [26] Jones D L, Edwards-Jones G, Murphy D V, et al. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2011, 43(4):804-813.
- [27] Lou L, Wu B, Wang L, et al. Sorption and ecotoxicity of pentachlorophenol polluted sediment amended with rice-straw derived biochar[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(5):4036-4041.
- [28] 张涵瑜,王兆伟,高俊红,等. 芦苇基和污泥基生物炭对水体中诺氟沙星的吸附性能[J]. 环境科学,2016,37(2):689-696.
- [29] Domene X, Enders A, Hanley K, et al. Ecotoxicological characterization of biochars: role of feedstock and pyrolysis temperature[J]. Science of the Total Environment, 2015, 512/513:552-561.
- [30] Mohan D, Sarswat A, Ok Y S, et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - a critical review [J]. Bioresource Technology, 2014, 160(5):191-202.
- [31] 谢超然,王兆伟,朱俊民,等. 核桃青皮生物炭对重金属铅、铜的吸附特性研究[J]. 环境科学学报,2016,36(4):1190-1198.
- [32] 杨惟薇,张超兰,曹美珠,等. 4 种生物炭对镉污染潮土钝化修复效果研究[J]. 水土保持学报,2015,29(1):239-243.
- [33] 徐楠楠,谢忠雷,林大松,等. 玉米秸秆生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附特性及影响因素[J]. 农业环境科学学报,2014,33(5):958-964.
- [34] 关连珠,周景景,张昀,等. 不同来源生物炭对砷在土壤中吸附与解吸的影响[J]. 应用生态学报,2013,24(10):2941-2946.
- [35] 李瑞月,陈德,李恋卿,等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 的吸附[J]. 农业环境科学学报,2015,34(5):1001-1008.
- [36] 王丽丽. 不同生物炭对铅锌矿尾矿重金属污染土壤修复效果的研究[D]. 杭州:浙江大学,2015.

- [37] 张振宇. 生物炭对稻田土壤镉生物有效性的影响研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2013.
- [38] 王丹丹, 林静雯, 丁海涛, 等. 牛粪生物炭对重金属镉污染土壤的钝化修复研究[J]. 环境工程, 2016, 34(12): 183–187.
- [39] Jin H P, Choppala G K, Bolan N S, et al. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals[J]. Plant and Soil, 2011, 348(1/2): 439–451.
- [40] 王 君, 陈 娟, 桂 丕, 等. 污泥炭化温度和时间对重金属形态及作物累积的影响[J]. 华南农业大学学报, 2015, 36(5): 54–60.
- [41] 袁浩然, 鲁 涛, 黄宏宇, 等. 市政污泥热解制备生物炭实验研究[J]. 化工学报, 2012, 63(10): 3310–3315.
- [42] 刘阿梅. 生物炭对植物生长发育及镉吸收的影响[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2014.
- [43] 朱庆祥. 生物炭对 Pb、Cd 污染土壤的修复试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011.
- [44] 王碧钰, 朱宇恩, 李 华, 等. 醋糟生物炭对水体中 Pb(Ⅱ) 吸附的影响[J/OL]. 环境工程, 2016, 34(12): 6–11. <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2097.X.20161103.1540.006.html>.
- [45] Inyang M, Gao B, Yao Y, et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass[J]. Bioresource Technology, 2012, 110(2): 50–56.
- [46] Doumer M E, Rigol A, Vidal M, et al. Removal of Cd, Cu, Pb, and Zn from aqueous solutions by biochars[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(3): 2684–2692.
- [47] 吴诗雪, 工 欣, 陈 灿, 等. 风眼莲、稻草和污泥制备生物炭的特性表征与环境影响解析[J]. 环境科学学报, 2015, 35(12): 4021–4032.
- [48] Angin D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake[J]. Bioresource Technology, 2013, 128(1): 593–597.
- [49] 卢欢亮, 叶向东, 汪永红, 等. 热解温度对污泥生物炭的表面特性及重金属安全性的影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9(3): 1433–1439.
- [50] Steinheiss S, Gleixner G, Antonietti M, et al. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2009, 41(6): 1301–1310.
- [51] 王震宇, 刘国成, 李锋民, 等. 不同热解温度生物炭对 Cd(Ⅱ) 的吸附特性[J]. 环境科学, 2014, 35(12): 4735–4744.
- [52] Chen Z M, Xiao X, Chen B L, et al. Quantification of chemical states, dissociation constants and contents of oxygen-containing groups on the surface of biochars produced at different temperatures[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(1): 309–317.
- [53] 简敏菲, 高凯芳, 余厚平, 等. 不同温度生物炭酸化前后的表面特性及镉溶液吸附能力比较[J]. 生态环境学报, 2015, 24(8): 1375–1380.
- [54] 丁文川, 朱庆祥, 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, 2011, 29(14): 22–25.
- [55] 楚颖超. 不同温度裂解椰子生物炭对重金属吸附的研究[D]. 海口: 海南大学, 2015.
- [56] 孟 俊. 猪粪堆制、热解过程中重金属形态变化及其产物的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [57] 王 君, 陈 娟, 桂 丕, 等. 污泥炭化温度和时间对重金属形态及作物累积的影响[J]. 华南农业大学学报, 2015, 36(5): 54–60.
- [58] 林珈羽, 张 越, 刘 沅, 等. 不同原料和炭化温度下制备的生物炭结构及性质[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 3200–3206.
- [59] Qian L B, Zhang W Y, Yan J C, et al. Effective removal of heavy metal by biochar colloids under different pyrolysis temperatures[J]. Bioresource Technology, 2016(206): 217–224.
- [60] 许燕萍, 谢祖彬, 朱建国, 等. 制炭温度对玉米和小麦生物质炭理化性质的影响[J]. 土壤, 2013, 45(1): 73–78.
- [61] 吴志丹, 尤志明, 江福英, 等. 不同温度和时间炭化茶树枝生物炭理化特征分析[J]. 生态与农村环境学报, 2015, 31(4): 583–588.
- [62] Beesly L, Marmiroli M. The immobilization and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar[J]. Environment Pollution, 2011, 159(2): 474–480.
- [63] 高凯芳, 简敏菲, 余厚平, 等. 裂解温度对稻秆与稻壳制备生物炭表面官能团的影响[J]. 环境化学, 2016, 35(8): 1663–1669.
- [64] 范世锁, 汤 婕, 程 燕, 等. 污泥基生物炭中重金属的形态分布及潜在生态风险研究[J]. 生态环境学报, 2015, 24(10): 1739–1744.
- [65] 刘 冲, 刘晓文, 吴文成, 等. 生物炭及炭基肥对油菜菜生长及吸收重金属的影响[J]. 中国环境科学, 2016, 36(10): 3064–3070.
- [66] 周启星, 黄国宏. 环境生物地球化学及全球环境变化[M]. 北京: 科学出版, 2001.
- [67] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844–851.
- [68] 曹 莹, 邸佳美, 沈 丹, 等. 生物炭对土壤外源福形态及花生籽粒富集福的影响[J]. 生态环境学报, 2015, 24(4): 688–693.
- [69] 郭文娟. 生物炭对镉污染土壤的修复效应及其环境影响行为[D]. 北京: 中国农业科学院, 2013.
- [70] Qiu Y, Chenu H, Xu C, et al. Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead(Ⅱ) adsorption[J]. Water Research, 2007, 42(3): 567–574.
- [71] 蒋艳艳. 生物炭吸附固定镉、铜效果的研究[D]. 荆州: 长江大学, 2014.
- [72] 李 力, 陆宇超, 孙红文, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd(Ⅱ) 的吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11): 2277–2283.
- [73] Spokas K A. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios[J]. Carbon Management, 2010, 1(2): 289–303.
- [74] 朱灵峰, 何怡雪, 张 昊, 等. 锰改性玉米秸秆生物炭吸附去除 1,4-苯醌[J]. 江苏农业学报, 2016, 32(3): 570–574.
- [75] 兰 天, 张 辉, 刘 源, 等. 玉米秸秆生物炭对 Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 的吸附特征与机制[J]. 江苏农业学报, 2016, 32(2): 368–375.
- [76] 刘 杰, 韩士群, 齐建华, 等. 生物炭含量对底泥活化原位脱氮及微生物活性的影响[J]. 江苏农业学报, 2016, 32(1): 106–110.
- [77] 范第武, 李秀芝, 黄 斌, 等. 稻壳炭施加对设施土壤的改良效果[J]. 江苏农业学报, 2016, 32(2): 345–350.
- [78] 赖营帅, 马媛媛, 王 卫, 等. 新疆“金三角”地区重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 环境化学, 2016, 35(7): 1381–1389.