

文章编号:1672-3031(2016)01-0007-09

生物炭吸附重金属污染物的研究进展

徐东昱, 周怀东, 高 博

(中国水利水电科学研究院 水环境研究所, 北京 100038)

摘要: 生物炭作为新型吸附剂, 其物理化学特性以及其对环境中的重金属污染物的吸附固定被广泛研究。本文主要对生物炭的表征、特性以及其对重金属污染物的吸附固定的机理研究进展进行综述, 并扼要地对生物炭的研究方向进行了展望, 为未来生物炭的应用提供一定的思路。通过文献总结, 我们发现重金属在生物炭上的吸附机理的研究仍然存在矛盾之处; 生物炭本身重金属毒性的释放研究是未来生物炭还田应用的研究方向; 利用化学手段对生物炭进行化学修饰, 以提高其吸附的有效性和针对性是在节能环保的前提下, 未来生物炭发展的新方向。

关键词: 生物炭; 重金属; 吸附; 土壤; 水

中图分类号: X52

文献标识码: A

doi: 10.13244/j.cnki.jiwhr.2016.01.002

1 研究背景

生物炭(Biochar)最早被人们熟悉和利用起源于亚马逊地区的古代印第安人对于制陶术和木炭技术的应用。他们将田间的有机物质残体燃烧制得的产物施用于土壤中, 以提高土壤的肥力和持水力^[1]。由于生物炭对于土壤肥力等方面的影响, 使越来越多的研究学者将生物炭视为土壤改良剂关注生物炭的环境应用。近几年, 科研人员在关注生物炭作为土壤修复剂提高土壤肥力和土壤稳定性的同时, 还把研究的方向转向其对土壤和水体污染物的修复方面, 作为新型吸附剂, 吸附固定土壤或者水体中的重金属污染物成为研究学者们广泛研究的方向。

生物炭的定义较多, 较为普遍的定义为: 生物质材料(例如木头、粪便或者叶片)在密闭空间或者缺氧条件下, 经过相对较低的温度(小于700℃)热解产生的一种含碳丰富的产物^[1]。它是环境黑炭(black carbon)的一种, 普遍存在于土壤和沉积物等环境介质中^[2]。国际生物碳联盟(International Biochar Initiative, IBI)对于生物炭给出了标准化的定义: 生物质在缺氧环境下通过热化学转化而得到的一种固体材料。

2 生物炭的特性

2.1 生物炭的物理化学特性 碳(20%~90%)、挥发性物质(0~40%)、矿物质(灰分: 0.5%~65%)和水分(1%~15%)是生物炭的主要组分^[1]。由于制备生物炭的条件(热解温度和生物质材料)不同, 生物炭的pH值、比表面积、挥发性有机物、灰分含量等物理化学性质存在很大差异。这些理化性质的差异影响了生物炭对污染物的去除和修复的效果。将近年来较有代表性的不同原材料和热解温度下制得生物炭的理化性质的文献总结如下表1。

由表1可知, 低温制得的生物炭的比表面积、灰分含量均低于高温制得的生物炭; 粪豆类制得的

收稿日期: 2015-05-11

基金项目: 水利部公益性行业科研专项(201501019); 中国博士后科学基金项目(2015M571072)

作者简介: 徐东昱(1984-), 女, 吉林吉林人, 博士后, 主要从事重金属污染物的生态水利修复研究。

E-mail: 54xudongyu@163.com

通讯作者: 周怀东(1957-), 男, 湖南澧县人, 教授级高级工程师, 主要从事污染物的生态水利修复、水环境和水资源保护等方面的研究。E-mail: hdzhou@iwhr.com

表1 不同生物炭的物理化学特性

原材料	热解温度/℃	C/%	O/%	O/C	灰分/%	pH	N ₂ 比表面积/(m ² /g)	参考文献	
牛粪	350	55.80	18.73	0.25	24.2	9.2	1.64	[3]	
	700	56.67	4.13	0.05	39.5	9.9	186.50		
畜禽粪便	350	53.32	15.70	0.22	28.7	9.1	1.34		
	700	52.41	7.20	0.10	44.0	10.3	145.20		
家禽粪便	350	51.07	15.63	0.23	30.7	8.7	3.93		
	700	45.91	10.53	0.17	46.2	10.3	50.90		
猪粪	350	51.51	11.10	0.16	32.5	8.4	0.92		
	700	44.06	4.03	0.07	52.9	9.5	4.11		
火鸡粪便	350	49.28	15.40	0.23	34.8	8.0	2.60		
	700	44.77	5.80	0.10	49.9	9.9	66.7		
棉籽外壳	350	77.00	15.70	0.15	5.7	6.9	4.70		[4]
	500	87.50	7.60	0.07	7.9	8.5	0		
	650	91.00	5.90	0.05	8.3	8.6	34.00		
	800	90.00	7.00	0.06	9.2	7.7	322.0		
肉鸡粪便	350	62.30	25.00	0.30	nd		60.00		
	700	79.00	13.00	0.12	nd		94.00		
松针	300	63.90	30.40	2.80	4.5		2.90		[5]
	400	70.70	25.50	3.70	7.9		4.80		
	500	90.50	6.70	18.01	7.7		175.40		
竹子	450	76.89	18.10	0.18		8.70	10.20		[6]
	600	80.89	14.86	0.14		8.93	375.50		
甘蔗	450	78.60	15.45	0.15		8.95	13.60		
	600	77.91	17.76	0.17		7.70	388.30		
核桃木	450	83.62	11.45	0.10		8.04	12.90		
	600	81.81	14.02	0.13		9.36	401.00		
巴西胡椒	450	75.63	17.22	0.17		9.36	0.70		
	600	76.99	17.65	0.17		9.67	234.70		
羊茅稻草	100	48.60	7.25	0.11	6.9		1.80	[7]	
	200	47.20	7.11	0.11	5.7		3.30		
	300	59.70	6.64	0.08	9.4		4.50		
	400	77.30	4.70	0.05	16.3		8.70		
	500	82.20	3.32	0.03	15.4		50.00		
	600	89.00	2.47	0.02	18.9		75.00		
	700	94.20	1.53	0.01	19.3		139.00		
橡胶	200	74.70	3.92	0.04	15.0			[8]	
	400	77.70	3.34	0.03	15.4		24.20		
	600	81.30	1.43	0.01	15.6		51.50		
	700	86.00	2.16	0.02	10.5		50.00		
云杉木	400	63.50			1.9	6.9	1.80	[9]	
	460	79.60			3.0	8.7	14.20		
	525	78.30			4.7	8.6	40.40		

生物炭的灰分含量和pH值高于植物类制得的生物炭的含量。因此可知,生物炭的原材料和热解温度使获得的生物炭的含碳量、含氧量、极性、pH值、灰分和比表面积等产生差异。随着热解温度的升高,热解能够使生物质中的碳水化合物碳化,生物炭的元素组分、表面官能团均发生变化。Keiluweit等^[7]对不同热解温度的生物炭的分子结构进行了研究,并给出了被广泛接受的分子模型,他将热解过程中生物质的变化划分为如下过程(a)对植物材料加热过程;(b)碳的无定型态——“软碳”;(c)碳的乱层微晶结构——“玻璃态”阶段,这一结果与天然有机质的模型很相似,他们指出这种生物炭的模型可能与生物质的细胞结构有关。Uchimiya等^[10]对300℃和700℃畜禽粪便制得的生物炭进行了研究,他们指出高温使生物炭表面的脂肪碳、甲基碳以及C-O这些表面官能团消失或者部分消失。可见,热解温度在生物炭的碳化形成过程中,起到了相当关键的作用。此外,Cao等^[4]利用牛粪作为生物质材料,在低于500℃的热解条件下对制得的生物炭进行理化性质的分析,结果表明随着生物炭热解温度的升高,其比表面积、灰分含量和pH值相应升高,而产率则呈现降低趋势。牛粪制得的生物炭除了大量的碳之外,还含有丰富的矿物元素(例如N、Ca、Mg和P)。Cantrell等^[3]对比了几种家畜粪便(牛粪、家禽粪便、猪粪、火鸡粪便等)制得的生物炭(350℃和700℃)。低温制得生物炭的pH值为8.0~9.2,灰分含量为24.2%~34.8%,而高温制得的生物炭的pH值为9.9~10.3,灰分含量为39.5%~52.9%。在此研究中还发现动物粪便具有较高的营养元素。综上可知,由于生物炭的原材料不同,导致其理化性质存在很大差异。目前,对于生物炭基本理化性质的表征的研究较多,常用的生物炭原材料可归结为农业生产残留,林业木制品生产残留,城市绿化废弃物,畜禽粪便、污泥以及其它有机质含量较高的生物质^[11-14]。

然而,对于这些不同生物质来源制得的生物炭的归类对比研究的报道,还不是很全面。不同生物质来源制得的生物炭的区别还不是十分系统。Sun等^[15]利用草类和木质类为原材料制得生物炭并进行物化性质的比较,结果发现草类生物炭的极性大于木质类生物炭的极性,这归因于草类的灰分含量较多。Xu等^[16]对草类和木质类制得的生物炭进行了光谱学分析,结果发现草类生物炭的灰分含量和表面极性比木质类生物炭高。因此,对不同生物质来源和热解温度制得的生物炭理化性质系统化的分析是未来生物炭深入性研究的基础。

2.2 光谱学表征在生物炭吸附重金属机理研究中的应用 生物炭理化性质的差异,影响了其在地球化学领域的应用。随着现代表征技术的不断深入,各种光谱分析技术等也被应用于生物炭的表征研究中,为科研人员进一步了解生物炭的结构特性提供了有利的技术支撑。其中,红外光谱学表征方法是研究人员较为常用的方法,了解生物炭的官能团结构,并能够更加深入的说明生物炭的吸附机理。Uchimiya等^[17]对比了棉籽壳在200~800℃下热解制得的生物炭的红外光谱谱图,结果发现,热解温度从200℃升高至500℃,引起羟基(-OH)官能团在3200~3500 cm^{-1} 峰值下的伸缩振动的强度降低,在2935 cm^{-1} 和2885 cm^{-1} 处分别引起不对称和对称的脂肪碳官能团伸缩振动的强度降低,另外,羧基官能团、芳香C=C官能团以及芳香C=O官能团在200~350℃的热解温度下增加,然后在350~500℃下降低,而在350~650℃的热解温度下,芳香的C-H的面外变形振动变得明显。Zhang等^[18]对棉花秸秆分别在100~600℃进行热解处理,研究表明在300℃下热解的生物炭在3400 cm^{-1} 的检测到-OH变形振动的吸收峰,说明纤维素和木质素的成分从300℃开始水解;而1514 cm^{-1} 、1375 cm^{-1} 以及1250 cm^{-1} 吸收峰处的信号的逐渐消失,说明棉花秸秆的原始的木质素结构从300℃开始由于热解温度的升高而被破坏。Jiang等^[19]通过红外光谱检测到了 CO_3^{2-} 的面外振动,以及-COO-和-OH的官能团信号,这些官能团能够与铅离子发生表面络合从而增加生物炭修复土壤对铅离子的专性吸附。而Cao等^[20]通过红外光谱对吸附铅离子的生物炭进行分析,结果发现与对照相比磷酸键在吸附铅离子之后其红外光谱的信号减弱或者消失,这是铅离子吸附后在生物炭表面形成了Pb-P的沉淀。通过对已有报道的分析总结,在生物炭对污染物的吸附机理的研究中红外光谱表征是较为常用并有效的检测生物炭表面官能团的实验手段。

在对生物炭的表征研究中,除了红外光谱的运用,核磁共振技术(NMR)^[15]、X-射线能谱衍射(XRD)^[16]、X-射线光电子能谱分析(XPS)^[21-22]等光谱学技术也被应用到生物炭的表征中,这对揭示生

物炭对污染物的吸附机理的研究给予了有利的实验证据。利用不同的表征手段,丰富生物炭特性的研究,对于更加明确的阐述生物炭对污染物的吸附机理的研究有着更为深远的科研意义。此外,科研人员利用电镜扫描技术(SEM)技术,发现了不同来源生物炭的结构差异^[23]。Ozcimen等^[24]的通过扫描电镜发现杏壳、榛壳和葡萄籽三种原材料制得的生物炭中均有颗粒形状的结构存在,而栗子壳制得的生物炭则存在类似海绵形状的结构。Sun等^[22]将SEM和能谱分析(EDS)结合对生物炭进行半定量的分析,发现生物炭具有空间异质性,同时指出未去矿的动物粪便制得的生物炭的矿物表面被有机质覆盖。因此,不同生物质来源制得的生物炭,通过表征方法的应用,能够发现其结构和组分的差异。然而,这些不同生物质来源制得的生物炭的特性是否存在统一的共性,对污染物的地球化学行为起到决定性的作用,有关这方面的研究报道还不够深入和全面。

3 生物炭对重金属污染物的吸附研究现状

目前,对于生物炭对污染物的吸附研究,主要可分生物炭对土壤、水体和沉积物中有机污染物的吸附研究^[25-26];其二,生物炭对土壤和水体中无机污染物的去除和修复^[27-28]。随着对土壤和水体中重金属污染物修复和治理研究的不断发展,生物炭作为新型吸附剂对重金属污染物的吸附行为已经成为科研人员关注的热点问题^[29]。利用ISI Web of Knowledge数据库检索,发现从2010—2014年关于重金属在生物炭上的吸附行为的报道已经达到80余篇,根据国际上发表论文情况的关注度可以了解到科研人员在生物炭作为吸附剂的研究中,对重金属污染物的吸附的研究已经成为研究的焦点^[23,28-29]。

3.1 生物炭对重金属的吸附机理研究

3.1.1 不同原材料和热解温度制得的生物炭对重金属的吸附影响 Chen等^[30]研究了硬木和棉花秸秆生物炭对Cu和Zn的吸附行为,指出Langmuir模型能够很好的描述吸附数据,同时发现硬木在热解温度为600℃时制得的生物炭对Cu和Zn的最大吸附量均高于棉花秸秆在450℃时制得的生物炭;Tong等^[31]研究了花生秸秆、大豆秸秆和菜籽秸秆生物炭对Cu的最大吸附量,结果为花生秸秆生物炭>大豆秸秆生物炭>菜籽秸秆生物炭,这可能归因于与花生秸秆生物炭和大豆秸秆生物炭相比,菜籽秸秆生物炭表面含有较多的表面负电荷;戴静等^[12]利用木屑、米糠、稻秆和玉米秸秆为原料,分别在300、400、500、600和700℃下热解制得的生物炭,分别对Pb²⁺和Cd²⁺进行吸附特性的研究,结果表明稻秆生物炭(700℃)的吸附容量最高,4种原材料制得的生物炭对Pb²⁺和Cd²⁺的吸附模型均属于Langmuir模型;夏广洁等^[32]指出在热解温度为700℃时,牛粪源生物炭对水中Pb²⁺和Cd²⁺的去除效率远高于木源生物炭,其中Pb²⁺和Cd²⁺在牛粪生物炭上与竞争吸附和单组分吸附结果类似,而在木源生物炭则表现为表面吸附为主。丁文川等^[33]研究了不同热解温度下(300、500和700℃)制得的生物炭对土壤中铅和镉形态变化的影响,结果表明土壤重金属的酸可提取态含量下降,残渣态含量上升,对目标重金属生物有效性降低的改良效果700℃>500℃>300℃。可见,不同原材料和热解温度制得的生物炭影响着重金属的吸附。

3.1.2 生物炭表面官能团对重金属吸附的影响 Uchimiya等^[34]发现不同原材料在不同热解温度下制得的生物炭的理化性质影响了其对土壤中Ni、Cu、Pb和Cd的固定效果。他们在后续的研究中指出生物炭对Cu的吸附机理主要是与生物炭表面官能团的络合。另外,这些生物炭表面的官能团与重金属(例如:Pb和Cu)络合过程中,官能团的极性(O/C比值)、零电点(pH_{pzc})和总体的酸性与重金属的吸附特性呈现相关^[35]。Jiang等^[19]通过红外光谱检测,指出CO₃²⁻、-COO⁻和-OH的官能团能够与铅离子发生表面络合从而增加生物炭修复土壤对铅离子的专性吸附。而Cao等^[20]的研究结果发现与对照相比磷酸键在吸附铅离子之后其红外光谱的信号减弱或者消失,这是由于铅离子吸附后,在生物炭表面形成了Pb-P的沉淀。Inyang等^[36]指出与乳制品生物炭相比,甜菜生物炭对水中Ni和Cd有较好的去除能力,而对于Pb的主要吸附机理是表面沉淀机制。生物炭对各类重金属的吸附机理的研究已经取得一定的成果,但是对于生物炭对重金属的吸附行为仍然存在矛盾之处,其原因尚不明确^[37],因此有

关不同类型生物炭对各类金属离子的吸附机理的研究应该更进一步的探讨。

另外,从生物炭微观结构与其对吸附的影响的角度进行研究,使生物炭对重金属吸附行为更加直观。Lu等^[38]利用污泥生物炭对Pb进行吸附机理的研究,Pb的吸附机理主要是与生物炭的矿物表面形成共沉淀或者与生物炭上的羧基和羟基官能团结合形成络合物,并通过XRD和SEM-EDX技术的应用,检测到吸附于生物炭表面的Pb以 $5\text{PbO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{SiO}_2$ 的形式存在。阳离子- π 作用是玉米秸秆生物炭对Cd的主要吸附机理,红外光谱技术分析表明,生物炭表面含氧官能团和 π 共轭芳香结构能够为Cd的吸附提供不同机理的吸附位点^[39]。然而,现代表征手段只是对于几种较为常见的重金属进行了吸附后表征的研究,这方面的科研工作需要进一步深入和完善,使科研人员通过对微观结构的观察和检测,更为深入的了解生物炭对重金属的吸附行为。

3.2 生物炭对土壤重金属污染修复的应用 研究生物炭对重金属的吸附机理,是为了更好的应用于土壤污染物修复。关于这方面的研究,国内外已经开展起来。侯艳伟等^[40]应用生物炭对污染红壤中重金属形态的影响进行了研究,结果表明生物炭施用后提高了土壤的pH值和有机质含量,土壤中Cu、Zn、Cd和Pb均主要以残渣态存在。向水稻土中分别加入10、20和40 t·hm⁻²的小麦秸秆生物炭,增加了水稻土的pH值,使土壤中的Cd浓度降低了16.8%~45.0%^[41]。Namgay等^[42]以玉米为模式植物,分别考察加入5%和15%的生物炭修复土壤中的重金属,结果表明对5种重金属修复效果排序为:Pb>Cu>Cd>Zn>As,对As的修复效果最差,说明生物炭不是对所有重金属的吸附都表现出较好的效果。Uchimiya等^[43]将生物炭加入到酸性沙壤中,研究其对重金属(Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺和Cd²⁺)的固定能力,结果表明生物炭对土壤固定重金属的能力取决于生物炭的特性、土壤本身特性以及实验所要达到的目的,而其中生物炭的表面官能团是重金属固定的关键因素。该课题组后续又分别对黏土含量丰富的碱性土壤以及侵蚀的酸性土壤加入生物炭后对Cu²⁺进行了吸附等温线的研究,结果表明混合土壤对Cu离子的吸附机理为静电作用,其中碳材料表面官能团和游离 π 电子与Cu离子络合作用和沉淀是吸附的主要机理^[34]。Jiang等^[19]将水稻生物炭分别按照3%和5%的比例与土壤混合对Pb离子的吸附进行研究,结果表明加入生物炭到土壤中使土壤的负电荷增多,并且通过修复土壤的表面络合作用增加了不同土壤对Pb离子的吸附。同年,该课题组又对Cu和Cd离子进行了研究,也得到了相似的结论^[44]。综上所述,向土壤中加入生物炭,随着加入比例的变化,其固定效果存在差异,这取决于不同生物炭修复土壤对重金属吸附机理的差异。因此,对于生物炭的应用研究需要广泛的开展,从而为生物炭的还田应用提供可靠的理论支持。

3.3 生物炭对水体中重金属吸附和去除的研究 目前,有关生物炭对于水体中重金属的吸附机理研究较为深入。近几年,对于水中不变价态的重金属离子在生物炭上的吸附研究较为广泛^[4,10,31,45],而对于可变价态的重金属离子的研究还有待深入^[46-48]。因为生物炭作为一种新型吸附剂,对于可变价态的离子进行吸附后,是否使其在水中的毒性发生变化,是科研人员较为关注的重点,这对于未来生物炭应用于污水处理有着重要的意义。生物炭对于Cr⁶⁺的吸附主要是由于含氧官能团使Cr⁶⁺降低至Cr³⁺后,与生物炭的负电的活性位点结合^[46]。Hsu等^[49]的研究指出生物炭对于六价铬的吸附机理有两部分组成,首先是六价铬的吸附,其次是吸附的六价铬转化为三价铬。因此可知,生物炭能够使水中的六价铬降低至毒性较小的三价铬从而进行吸附。然而,生物炭是否能够对于水中不同形态的重金属污染物均有吸附作用或者减小毒性的作用,该类研究还不够深入全面,是未来生物炭对水中重金属污染物吸附的研究方向。

4 新型生物炭对重金属吸附的影响

基于生物炭对重金属吸附机理的研究,科研人员逐渐开始思考如何通过化学手段对生物炭进行修饰,从而提高生物炭对重金属的吸附能力^[50-54],如表2所示。

由表2可知,对生物炭进行化学修饰,均能够提高其对有机和无机污染物的吸附能力,这主要是由于使用不同修饰方法修饰后,使生物炭的比表面积或者表面含氧官能团发生变化,增加了生物炭

表2 化学修饰后的生物炭

生物炭类型	具体方法	应用	化学修饰后生物炭的变化	参考文献
氧化镁修饰的生物炭 (MgO-biochar)	用氯化镁溶液对原材料浸泡后进行热解	磷酸盐和硝酸盐的吸附	1.由中孔变成微孔, 增加吸附位点; 2.提高了对硝酸盐和磷酸盐的吸附能力	[50]
氨基修饰的生物炭 (Amino-biochar)	将制得的生物炭利用浓硫酸和浓硝酸浸泡	铜离子的吸附	1.氨基官能团在生物炭表面形成化学键; 2.对铜离子的吸附提升5倍; 3.铜离子与表面的氨基官能团络合	[51]
铁修饰的生物炭 (Fe-biochar)	溶液浸泡	水中多种污染物的去除	1.铁在生物炭的空隙网络上结合; 2.增加了铅、铬、砷、磷酸盐以及甲基蓝的吸附	[53]
甲醇修饰的生物炭 (Methanol-biochar)	用制备好的生物炭进行溶液浸泡	去除水中的四环素	1.修饰后使生物炭的表面含氧官能团增加; 2.能够增加四环素的吸附	[54]

与重金属的吸附位点, 从而提高吸附能力。而对于生物炭的修饰方法, 存在一些差异。有直接利用制备好的生物炭进行修饰的, 也有将制备生物炭的原材料提前处理, 然后通过高温热解后制得生物炭。目前, 对于不同修饰方法制得的改性的生物炭的理化性质、分子结构和元素组成等还未进行系统的研究。因此, 开展此方面的研究工作, 有利于更清楚的了解生物炭更广阔的应用前景, 同时为节约能源提供有利的理论依据。

5 结论与展望

生物炭作为一种新型的吸附剂已经被科研人员大量研究, 并在其对土壤和水体中重金属污染物的吸附机理的研究中取得了一定的进展。但是, 随着现代表征技术的发展, 其吸附固定污染物的机理性的研究将更为系统化。通过文献总结, 我们发现由于制备生物炭的原材料和热解温度的差异, 使生物炭的物理化学特性存在较大差异, 对各类生物炭进行归类系统的研究, 以期更深入的了解生物炭的特性。而现代表征手段的丰富, 使科研人员能够更加直观的观察到生物炭的微观结构, 但这种微观结构能否深入的解释生物炭对重金属污染物的吸附固定机理, 还需要科研人员继续开展这方面的工作。此外, 生物炭对重金属污染物吸附方面的应用研究, 集中在还田应用的实验阶段, 而近年的水体重金属污染的情况不容忽视, 生物炭对于水体重金属污染的大量应用报道仍然很有限, 因此, 在得到还田应用的较好配比的同时, 加强对水体重金属污染物的去除研究是未来生物炭应用研究的方向。在生物炭的还田报道中, 有利也有弊, 但是究其原因, 这方面的研究鲜有报道, 是否是生物炭本身毒性释放进入土壤, 影响作物生长, 这方面的研究还需要深入细致的研究, 这对于生物炭能否作为未来节能环保的新型土壤改良剂的应用至关重要。同时, 科研人员在现有生物炭的研究基础上, 开展了化学合成的新型生物炭, 它们能够有针对性的吸附各种重金属污染物, 并能够提高吸附效率, 节省大量能源, 是未来生物炭发展的新方向。

参 考 文 献:

[1] Lehmann J, Joseph S . Biochar for environmental management: An introduction[M] . London. Science and Technology Earthscan, 2009 .

- [2] Downie A, Munroe P, Cowie A, et al. Biochar as a geoengineering climate solution; hazard identification and risk management[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, 42(3): 225–250.
- [3] Cantrell K B, Hunt P G, Uchimiya M, et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 107(3): 419–428.
- [4] Uchimiya M, Bannon D I, Wartelle L H, et al. Retention of heavy metals by carboxyl functional groups of biochars in small arms range soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(7): 1798–1809.
- [5] 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(8): 158–162.
- [6] Yao Y, Gao B, Chen H, et al. Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209–210(3): 408–413.
- [7] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4): 1247–1253.
- [8] 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.
- [9] Kloss S, Zehetner F, Dellantonio A, et al. Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(4): 990–1000.
- [10] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, et al. Immobilization of heavy metal ions (Cu(II), Cd(II), Ni(II), and Pb(II)) by broiler litter-derived biochars in water and soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(9): 5538–5544.
- [11] 许妍哲, 方战强. 生物炭修复土壤重金属的研究进展[J]. *环境工程*, 2015(2): 156–161.
- [12] 戴静, 刘阳生. 四种原料热解产生的生物炭对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附特性研究[J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 2013, 49(6): 1075–1083.
- [13] Duku M H, Gu S, Hagan E B, et al. Biochar production potential in Ghana—A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(8): 3539–3551.
- [14] Hossain M K, Strezov V, Chan K Y, et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(1): 223–228.
- [15] Sun K, Jin J, Keiluweit M, et al. Polar and aliphatic domains regulate sorption of phthalic acid esters (PAEs) to biochars[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118(8): 120–127.
- [16] Xu D Y, Zhao Y, Sun K, et al. Cadmium adsorption on plant- and manure-derived biochar and biochar-amended sandy soils: Impact of bulk and surface properties[J]. *Chemosphere*, 2014, 111(9): 320–326.
- [17] Uchimiya M, Wartelle L H, Klasson K T, et al. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(6): 2501–2510.
- [18] 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.
- [19] Jiang T Y, Jiang J, Xu R K, et al. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(3): 249–256.
- [20] 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.
- [21] 丁文川, 田秀美, 王定勇, 等. 腐植酸对生物炭去除水中 Cr(VI) 的影响机制研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(11): 3847–3854.
- [22] Sun K, Kang M, Zhang Z, et al. Impact of deashing treatment on biochar structural properties and potential sorption mechanisms of phenanthrene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(20): 11473–11481.
- [23] Beesley L, Marmiroli M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(2): 474–480.
- [24] Ozcimen D, Ersoy-Mericboyu A. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials[J]. *Renewable Energy*, 2010, 35(6): 1319–1324.
- [25] 杨放, 李心清, 王兵, 等. 生物炭在农业增产和污染治理中的应用[J]. *地球与环境*, 2012, 40(1):

- 100–108 .
- [26] 张耀斌, 刘建秋, 赵雅芝, 等 . 黑碳对沉积物和土壤中乙草胺吸附作用[J] . 大连理工大学学报, 2010, 50 (1): 26–30 .
- [27] 刘孝利, 曾昭霞, 陈求稳, 等 . 生物炭与石灰添加对稻田土壤金属面源负荷影响[J] . 水利学报, 2014, 45 (6): 682–691 .
- [28] Xu X Y, Cao X D, Zhao L, et al . Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar[J] . Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(1): 358–368 .
- [29] 林雪原, 荆延德, 巩晨, 等 . 生物炭吸附重金属的研究进展[J] . 环境污染与防治, 2014, 36(5): 83–88 .
- [30] Chen L, Long X H, Zhang Z H . Cadmium Accumulation and Translocation in Two Jerusalem Artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) Cultivars[J] . Pedosphere, 2011, 21(5): 573–580 .
- [31] Tong X J, Li J Y, Yuan J H, et al . Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws[J] . Chemical Engineering Journal, 2011, 172(2–3): 828–834 .
- [32] 夏广洁, 宋萍, 邱宇平 . 牛粪源和木源生物炭对 Pb(II) 和 Cd(II) 的吸附机理研究[J] . 农业环境科学学报, 2014, 33(3): 569–575 .
- [33] 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): 22–26 .
- [34] 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 .
- [35] Uchimiya M, Chang S, Klasson K T, et al . Screening biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional groups[J] . Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1–3): 432–441 .
- [36] 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(4): 50–56 .
- [37] 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(4): 19–33 .
- [38] 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 .
- [39] 李力, 陆宇超, 刘娅 . 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 .
- [40] 侯艳伟, 曾月芬, 安增莉 . 生物炭施用对污染红壤中重金属化学形态的影响[J] . 内蒙古大学学报: 自然科学版, 2011, 42(4): 460–467 .
- [41] Cui L Q, Li L Q, Zhang A F, et al . Biochar amendment greatly reduces rice cd uptake in a contaminated paddy soil: a two-year field experiment[J] . Bioresources, 2011, 6(3): 2605–2618 .
- [42] Namgay T, Singh B, Singh B P, et al . Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to maize (*Zea mays* L.)[J] . Aust J Soil Res, 2010, 48(6–7): 638–647 .
- [43] Uchimiya M, Wartelle L H, Klasson K T, et al . Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil[J] . Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(6): 2501–2510 .
- [44] Jiang J, Xu R K, Jiang T Y, et al . Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol[J] . Journal of Hazardous Materials, 2012, 229(8): 145–150 .
- [45] 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 .
- [46] Dong X, Ma L Q, Li Y, et al . Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing[J] . Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1–3): 909–915 .
- [47] Choppala G K, Bolan N S, Mallavarapu M, et al . The influence of biochar and black carbon on reduction and bioavailability of chromate in soils[J] . Journal of Environmental Quality, 2012, 41(4): 1–10 .
- [48] Bolan N S, Choppala G, Kunhikrishnan A, et al . Microbial transformation of trace elements in soils in relation to bioavailability and remediation[J] . Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2013, 225: 1–56 .

- [49] Hsu N H, Wang S L, Lin Y C, et al . Reduction of Cr(VI) by crop-residue-derived black carbon[J] . Environmental Science & Technology, 2009, 43(23): 8801-8806 .
- [50] Zhang M, Gao B, Yao Y, et al . Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions[J] . Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 26-32 .
- [51] Yao Y, Gao B, Chen J J, et al . Engineering carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues: Characterization and phosphate removal potential[J] . Bioresearch Technology, 2013, 138(6): 8-13.
- [52] Yang G X, Jiang H . Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater[J] . Water Research, 2014, 48(6): 396-405 .
- [53] Zhou Y M, Gao B, Zemmerman A R, et al . Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions[J] . Bioresource Technology, 2014, 152(6): 538-542 .
- [54] Jing X R, Wang Y Y, Liu W J, et al . Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions by methanol-modified biochar[J] . Chemical Engineering Journal, 2014, 248: 168-174 .

Review of sorption of heavy metal contaminant on biochar

XU Dongyu, ZHOU Huaidong, GAO Bo

(Department of water environment, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China)

Abstract: Biochar is a new sorbent, which attracts more attention on the research of their physico-chemical characteristics and the sorption and immobilization of the heavy metal contaminant on the biochar. In this paper, the characteristic of biochar and the sorption and immobilization mechanism of heavy metal contaminant on the biochar are reviewed. In addition, the future study on biochar is prospected, so as to provide perspectives on applications of the biochar. After summarizing the previous literatures, we have found that contradiction still exists in the sorption mechanism of the heavy metals on the biochar. The heavy metal-released research of the biochar-self toxicity and chemical modified biochar will become the new direction of the biochar research in the future. The research of the chemical modified biochar would improve the effectiveness and pertinence of biochar sorption capacity.

Key words: biochar; heavy metals; sorption; soil; water

(责任编辑: 韩 昆)