

小麦秸秆生物炭对石油烃污染土壤的修复作用

朱文英¹, 唐景春^{1,2,3*}

(1.南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071; 2.环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071; 3.天津市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300071)

摘要:以小麦秸秆为原材料,在 300 °C 下缺氧裂解 3、6、8 h 制备生物炭,比较了 3 种生物炭的产率、pH 值、灰分以及 C、H、N 元素含量,表征了 300 °C、6 h 生物炭的表面形态,并用其作为修复材料,对大港油田的石油污染土壤进行修复。结果表明,随裂解时间的延长,生物炭产率下降,pH 值升高,灰分含量增加,H/C 值下降,但产率、pH 值、灰分和 H/C 值都是从 3 h 到 6 h 差异显著,6 h 到 8 h 差异不显著。C 元素含量先升高后下降。石油污染土壤经生物炭修复 14 d 和 28 d 后,总石油烃降解率分别为 45.48% 和 46.88%,均显著高于对照组。修复 14 d 后土壤中的萘、苊、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘也都有不同程度的下降,其中苯并[a]芘含量下降幅度达 98.18%,其他几种 PAH 的降解率也都高于对照组,28 d 后这些 PAH 的含量又有上升趋势。这说明小麦秸秆裂解时间对生物炭的性质有影响;300 °C、6 h 生物炭可以用来修复石油污染的土壤。

关键词:小麦秸秆;生物炭;裂解时间;性质;石油污染;修复

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2014)03-0259-06

doi: 10.13254/j.jare.2014.0013

Remediation of Wheat–Straw–Biochar on Petroleum–Polluted Soil

ZHU Wen-ying¹, TANG Jing-chun^{1,2,3*}

(1.College of Environmental Science and Engineering, NanKai University, Tianjin 300071, China; 2.Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Ministry of Education, Tianjin 300071, China; 3.Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, Tianjin 300071, China)

Abstract: Biochar was made from wheat straw at 300 °C for 3, 6, 8 hours respectively. The productivity, pH, ash content and C, H, N content of these biochar were compared. The surface morphology of the 300 °C–6 h biochar was characterized, and it was used to remediate the petroleum–polluted soil of Dagang oil field. Results showed that, as the extension of pyrolysis time, the productivity of biochar decreased, pH increased, ash content increased, H/C decreased. But productivity, pH, ash content and H/C changed significantly from 3 h to 6 h, insignificantly from 6 h to 8 h. C content showed a downward trend after the first rise. After remediation of biochar for 14 and 28 days, the TPH degradation rate were 45.48% and 46.88% respectively, higher than control group. After 14 days remediation, content of naphthalene, acenaphthene, Benzo [a] anthracene, chrysene, Benzo [b] fluoranthene, Benzo [k] fluoranthene, Benzo [a] pyrene, Indene and [1,2,3-CD] pyrene were decreased to various degrees, with the Benzo [a] pyrene content decreased by 98.18%, and the degradation rate of other PAH higher than control group. After 28 days remediation however, content of these PAH showed a rising trend. It suggested that pyrolysis time had influence on biochar's characteristics, and 300 °C–6 h biochar could be used to remediate petroleum–polluted soil.

Keywords: wheat straw; biochar; pyrolysis time; characteristics; petroleum pollution; remediation

生物炭是各种生物质材料如木材、农业废弃物(稻草、坚果壳、米壳、甘蔗渣),动物粪肥和下水道污泥^[1]等在缺氧条件下高温慢裂解后得到物质,其富含

碳,疏松多孔,有着从纳米到中孔的结构和高的表面积^[2]。很多研究表明生物炭在碳封存和减少温室气体的排放^[3]方面起着很大作用,此外生物炭还可以提高土壤肥力^[4]和作物产量,是一种有效的土壤改良剂。另外,越来越多的研究表明,生物炭可以作为环境中污染物的经济、有效的吸附剂^[5],它可以应用于水生生态系统中营养元素的吸附来避免藻类爆发,也可以吸附水和土壤中的重金属^[6],还能控制环境有机污染物的归

收稿日期:2014-01-13

基金项目:博士点基金项目(博导类)(20120031110015);国家自然科学基金面上项目(31270544);“863”重大项目(2013AA06A205)

作者简介:朱文英(1988—),女,硕士研究生,主要从事生态修复研究。
E-mail:zhuwenying2011@163.com

* 通信作者:唐景春 E-mail:tangjch@nankai.edu.cn

趋和毒性^[7]。Gomez-Eyles 等^[8]研究了生物炭对 PAH 和潜在有毒元素的生物可利用性,结果表明生物炭对 PAH 的总量、生物可利用的(可通过环糊精萃取的)量都有降低,总量从 $449 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 减少至 $306 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,生物可利用的量从 $276 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 减少至 $182 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Kong 等^[9]用大豆秆制备的生物炭对水溶液中的菲进行修复,当菲的初始浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,去除率可达 99.5%。

目前很多关于生物炭性质的研究都集中在不同的原材料^[9]和不同的裂解温度^[10]对其性质的影响,而且裂解时间也长短不一。本实验在同一裂解温度下裂解不同的时间制备了小麦秸秆生物炭,考察裂解时间的长短对其性质的影响,并选择一种生物炭用于石油污染土壤的实验室修复研究,旨在研究小麦秸秆生物炭对土壤中石油烃及其组分的去除作用,为进一步的机理研究和场地试验提供依据。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备及表征

从山东某农田采集小麦秸秆,清洗后烘干,剪成 1 cm 长的小段,称取一定质量的秸秆放于带盖的坩埚中。密闭好的坩埚放于马弗炉中,在 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下缺氧裂解 3、6、8 h(分别记为 WBC-3, WBC-6, WBC-8)。冷却至室温后取出,称重。制备好的生物炭放于研钵中研磨,过 60 目筛。储存备用。

生物炭的产率通过裂解前后的质量计算:产率(%)=生物炭质量/小麦秸秆质量 $\times 100\%$,pH 值根据 GB/T 12496.7—1999《木质活性炭试验方法—pH 值的测定》测定,灰分测定方法按照 GB/T 12496.3—1999《木质活性炭试验方法灰分含量的测定》,C、H、N 元素用元素分析仪(EA3000,北京利曼科技有限公司)测定,表面形态用扫描电镜(S-3500,日本日立公司)测定。

1.2 石油污染的土壤采集及处理

石油污染的土壤采集自天津大港油田,地理坐标为 $38^{\circ}44'49''\text{N}$, $117^{\circ}33'55''\text{E}$ 。采集来的土壤一部分过 20 目筛添加生物炭后直接培养,另一部分风干、磨碎、过 20 目筛,用于基本性质分析。供试土壤的基本性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Properties of the tested soil

pH 值	TPH/%	烷烃/%	芳烃/%
7.8	5.03	1.78	1.25

1.3 生物炭与土壤的混合培养

将制备好的 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、6 h 生物炭按照 5% 的重量比加入到土壤中,搅拌均匀后放入培养箱内培养,以不加生物炭的土壤为对照,在同样条件下培养,培养温度 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$,每日光照时间为 9:00—19:00,每日加水保持一定湿度并翻搅补充氧气,在培养的第 14、28 d 取样,风干磨碎,过筛后测土壤中的 TPH 及其组分。

1.4 总石油烃(TPH)含量分析

总石油烃的含量用超声提取-重量法测定。称取 5.00 g 风干土样于 50 mL 离心管中,加 20 mL 二氯甲烷混合均匀,在功率为 60 W 下超声萃取 15 min, $4\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,将上清液倒入已恒重的烧瓶中,重复以上步骤萃取 3 次,将全部上清液 $54 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 旋转蒸发至干,称重。前后重量差即为总石油烃的重量。

1.5 饱和烃、芳香烃分析

超声萃取、旋转蒸发后的总石油烃用正己烷溶解,层析柱分离。玻璃层析柱规格为 $10 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$,填充物在马弗炉内活化后湿法装柱,压实,从下到上依次为活性硅胶 12 cm、活性氧化铝 6 cm、无水硫酸钠 1 cm。分别用 20 mL 正己烷洗脱饱和烃、50 mL 二氯甲烷/正己烷(体积比为 1:1)洗脱芳香烃。重量法分析。

1.6 PAH 的 GC-MS 分析

洗脱出的芳香烃旋转蒸发至干后用色谱纯正己烷溶解,气相色谱-质谱分析。PAH 混合标品购买于 Sigma-Aldrich Co. Ltd,16 种 PAHs 通过装有 Thermo Scientific TRACE TR-5MS 的气相柱子($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$, $0.25 \text{ } \mu\text{m}$ 膜厚度),氮载气流速保持在 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。PAH 的测定程序如下: $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 min, $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度上升至 $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 4 min,后 $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 上升至 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 4 min^[11]。

1.7 数据分析

生物炭的产率、灰分、元素组成、芳香性等基本性质数据,以及修复后对 TPH、烷烃、芳烃的修复效果用 SPSS 18.0 进行方差分析。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的产率、pH 值、灰分及元素分析

生物炭的产率及元素组成见表 2。由表 2 看出,小麦秸秆在 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下缺氧裂解,裂解时间越长,产率越低。裂解 6 h 比裂解 3 h 的产率明显下降,由产率为 61.258% 下降到 41.357%,且产率具有显著性差异($P < 0.05$);而裂解 8 h 比裂解 6 h 的生物炭产率下降幅度较小,其产率没有显著性差异($P > 0.05$)。这说明在一

表 2 生物炭的产率、pH 值、灰分及 C、N、H 各元素含量
Table 2 Productivity of biochar and its pH and C, N, H content

材料	温度/℃	时间/h	产率/%	pH 值	灰分/%	C/%	N/%	C/N	H/%	H/C
小麦秸秆	300	3	61.258a	7.03a	18.03a	50.288a	1.025a	49.061a	4.328a	0.086a
		6	41.357b	8.12b	26.22b	51.433a	0.997a	51.588a	3.226b	0.063b
		8	39.496b	8.17b	27.21b	48.482a	1.086a	44.643b	2.677c	0.055b

注:表中同一列的字母不同,表示差异性显著($P<0.05$)。下同。

定时间范围内,裂解时间越长,生物炭碳化程度越高。但是表 2 显示的生物炭的 C 元素含量并没有随着裂解时间的延长而升高,而是由 3 h 到 6 h 显著升高,6 h 到 8 h 显著下降,这可能是因为裂解 8 h 时,更多的有机碳成分变成了灰分,从而导致灰分含量升高,碳含量下降。表 2 中显示的灰分含量随裂解时间的增加也说明了这一点。

N 元素含量随裂解时间的变化不显著。C/N 值随裂解时间的延长,先升高后下降,在裂解 6 h 时达到最大值 51.588。H 元素的含量随裂解时间的延长显著下降,由 WBC-3 的 4.328%下降到了 WBC-8 的 2.677%。H/C 的值随裂解时间的延长而下降,这说明在一定裂解温度下,裂解时间越长,生物炭的芳香性越高^[12],但是裂解 3 h 和 6 h 制备的生物炭的芳香性具有显著性差异($P<0.05$),而 6 h 和 8 h 的生物炭芳香性没有显著性差异($P>0.05$)。另外,生物炭的 pH 值随裂解时间的延长而升高,且裂解 3 h 和 6 h 制备的生物炭的 pH 值具有显著性差异($P<0.05$),而 6 h 和 8 h 的 pH 值无显著性差异($P>0.05$)。

Kong 等^[5]的研究表明,大豆秆 700 ℃制备的生物炭,比其他条件下制备的生物炭碳化度高,灰分含量、比表面积也较高,其对亚甲蓝的吸附效果也最好。而由以上生物炭的性质随裂解时间的变化可知,碳含量在裂解 6 h 时最高,且裂解 6 h 时的灰分、pH 值、芳香性等显著高于裂解 3 h,6 h 和 8 h 时则无显著性差异,同时考虑到时间和能源成本,选择裂解 6 h 制备的生物炭用于石油污染土壤的修复。

2.2 生物炭表面形态

图 1 为 300 ℃裂解 6 h 制备的小麦秸秆生物炭

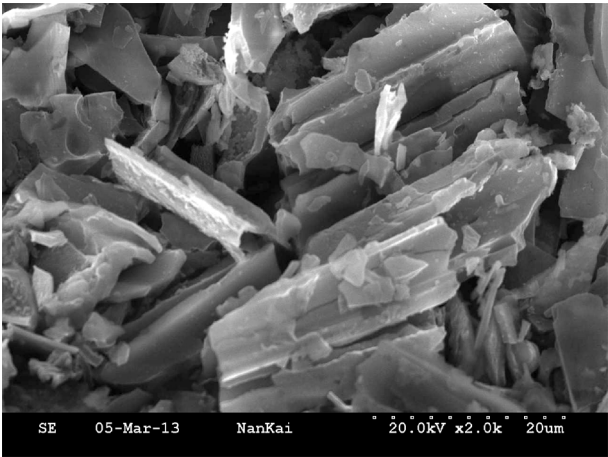


图 1 300 ℃裂解 6 h 制备的小麦秸秆生物炭的扫描电镜图

Figure 1 SEM of biochar made from wheat straw at 300 ℃ for 6 h

的扫描电镜图,由图 1 看出,它具有疏松的管状结构。这种结构能增大比表面积^[13],从而增强其对 PAH 等有机污染物的吸附能力^[14]。

Obst 等^[15]在亚微米尺度下对 PAH 在不同生物炭颗粒上的吸附研究表明,菲积累在生物炭互相连通的孔隙中。另外,生物炭的这种互相连通的孔隙和大的比表面积能为微生物提供良好的生存环境,刺激某些微生物的繁殖和活性^[16],从而使石油烃等有机污染物通过直接分解、共代谢和菌根际作用而降解^[17]。

2.3 土壤中总石油烃及其组分的含量

土壤中总石油烃及其组分含量见表 3。由表 3 看出,通过培养,不添加任何修复材料和添加生物炭修复的土壤中,TPH、烷烃及芳烃的含量都有了明显的下降,培养后 TPH 最高下降了 46.88%,烷烃最高下降了 20.91%,芳烃最高下降了 20.60%。之所以经培

表 3 总石油烃及烷烃和芳烃含量的变化

Table 3 Content variation of TPH, alkane and aromatic hydrocarbon

组别	培养时间/d	TPH 减少率/%	烷烃减少率/%	芳香烃减少率/%	烷烃+芳香烃去除率/%	其他组分减少率/%
CK	14	42.32a	17.22a	20.60a	37.82a	4.5a
	28	42.23a	20.91b	14.37b	35.28b	6.95b
生物炭	14	45.48b	19.67b	16.00b	35.67b	9.81c
	28	46.88c	17.89a	3.58c	21.47c	25.41d

养后总石油烃及其组分的含量有了很大的降低,可能是合适的温度、水分及光照为微生物提供了适宜的生存条件,刺激了它们的生长繁殖,加速了对石油烃的利用;另外,一定的光照、温度等条件也促使石油烃的某些成分通过光降解和易挥发组分的挥发而去除。另外,CK 培养 28 d 和生物炭培养 14、28 d 后,饱和烃减少率>芳香烃减少率,这是因为饱和烃比芳香烃更容易降解^[18]。

但是,在同样的条件下培养 14 d,添加生物炭修复组和对照组对 TPH 修复效果具有显著差异 ($P<0.05$),添加生物炭后其减少率达 45.48%,而对对照组只减少了 42.32%。这说明添加生物炭能加快总石油烃的去除,可能是生物炭吸附了石油烃,也可能是生物炭使得微生物的量和活性增强,加快了对石油烃的利用;同样培养 14 d,烷烃的去除率也是生物炭修复组显著大于对照组 ($P<0.05$),这也可能是烷烃降解菌的数量和活性增加引起的;但从表 3 中还可看出,并不是石油烃的每个组分的减少率都是生物炭修复组比对照组高,芳香烃的去除率是对照组比生物炭组高,分别为 20.60% 和 16.00%,可能是因为生物炭修复组中的一部分芳香烃被生物炭吸附后,降低了微生物的生物可利用性^[8],或者被吸附的多环芳烃在生物炭的孔隙中阻碍了光降解的进行和易挥发组分的挥发,另外还可能是因为生物炭的高含碳量致使吸附在上面的 PAHs 难以降解。Robert 等^[19]的研究就说明了这一点,他于 1986 年比较了苯并[a]芘和芘在 8 种煤灰上的光降解,结论表明煤灰的高含碳量有效抑制了苯并[a]芘和芘的光降解。黄国兰等^[20]也发现 PAH 在 3 种颗粒上的半衰期随着颗粒含碳量的增加而延长。培养 28 d 的土壤 TPH 去除率也是生物炭组>对照组,且二者具有显著性差异 ($P<0.05$),而烷烃和芳烃去除率均为对照组>生物炭组,这同样可能是由于生物炭降低了生物可利用性所致。

另外,从表 3 中还可以看出,无论是对照组还是生物炭组,TPH 去除率都是 28 d>14 d,这说明,随着

培养时间的延长,TPH 的修复效果会增强。但表 3 中显示的石油烃各组分的去除并不是时间越长效果越好:对照组烷烃和其他组分的减少率 28 d>14 d,芳烃减少率 14 d>28 d;生物炭组烷烃和芳烃减少率都是 14 d>28 d,其他组分减少率 28 d>14 d。

值得注意的是,芳烃减少率最高的一组是 CK 培养 14 d,而延长培养时间和添加生物炭都没能增大其减少率。CK 组培养 28 d 后,芳香烃降解率为 14.37%,比培养 14 d 的降解率低,即芳香烃的含量在 14 d 到 28 d 呈上升趋势,这与王斐等^[21]用牛粪堆肥对含油污泥进行生物处理的结果类似,从 0 到 30 d,芳香烃的含量呈上升趋势,这可能是随培养时间的延长,石油的其他组分降解生成的中间产物未能被微生物利用所致^[22]。同样,生物炭修复组的芳香烃降解率也有类似的结果,培养 14 d 的减少率比培养 28 d 的减少率高,分别为 16.00% 和 3.58%,这可能是其他组分的降解的中间产物积累,也可能是被生物炭吸附的芳香烃在培养过程或者萃取过程的重新释放所致。对照组和生物炭组其他组分的降解率都随培养时间的延长而增大,这是因为部分沥青质在一定条件下也能降解^[23]。而 Khokhlova 等^[24]用生物炭吸附剂修复石油污染土壤的研究中,30~40 d 后,芳香烃和烷烃的含量都明显下降,胶质和沥青质含量显著增加,所以本实验还需继续取样测定 TPH 及各成分的变化以研究长期修复效果。

2.4 几种 PAH 的含量

由表 3 已经知道,重量法测定的芳香烃在添加和未添加生物炭修复一定时间后都有了不同程度的减少,但这并不意味着各修复组的每种 PAH 的含量都有了下降,如表 4 所示,对比修复前的土壤中萘、苊、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘的含量,修复后各种 PAH 的变化情况不一致。其中苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘 3 种 PAH 的含量比修复前都有下降,下降幅度最高的是苯并[a]芘,未添加修复剂培养 14 d 的苯并[a]芘含量下降了 95.15%,而添加生物炭修复 14 d 下降了

表 4 修复前后土壤中几种 PAH 的含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Table 4 PAH content in soils before and after remediation($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

处理	时间	萘	苊	苯并[a]蒽	屈	苯并[b]荧蒽	苯并[k]荧蒽	苯并[a]芘	茚并[1,2,3-cd]芘
修复前		0.348a	0.307b	0.337a	0.348a	0.004a	0.307a	0.165a	0.195a
修复后	CK	14 d	0.366a	0.285b	0.366a	0.378a	0.004a	0.179b	0.008b
		28 d	0.380a	0.192c	0.368a	0.380a	0.004a	0.086c	0.004c
	生物炭	14 d	0.253b	0.225c	0.274b	0.286b	0.003b	0.176b	0.003c
		28 d	0.344a	0.352a	0.352a	0.368a	0.004a	0.124c	0.004c

98.18%,二者具有显著性差异($P<0.05$)。

由表4还可看出,培养14 d后与修复前相比,对照组各种PAH的含量变化不一致,萘、苯并[k]荧蒹和苯并[a]芘的含量下降,其减少率分别为7.17%、41.69%、95.15%,其他PAH不变或有所升高。而生物炭修复组每种PAH的含量都比修复前显著下降,并且与对照组相比,表4中有7种PAH含量具有显著性差异($P<0.05$)。培养28 d后,对照组仍然是萘、苯并[k]荧蒹和苯并[a]芘的含量比修复前下降,并且比培养14 d的相应PAH含量显著降低,即这几种PAH能随培养时间的延长而继续减少,而其他几种PAH含量与修复14 d时无显著差异,即在不添加任何修复剂条件下,这几种PAH含量基本不变。培养28 d后的生物炭修复组,除苯并[k]荧蒹的含量比14 d的含量低外,其他PAH的含量都比培养14 d的含量高,这与表3中所显示的生物炭组的芳烃降解率28 d<14 d的结果一致。不同PAH的含量变化趋势不同,这可能是由于PAH自身的性质以及和生物炭之间的相互作用所致,Korfmaacher等^[25]就把吸附在煤灰上的PAH对光的抵抗力归因于PAH自身的性质和它们在煤灰上的物理性质。

2.5 生物炭本身芳烃含量的影响

生物炭本身也可能含有多环芳烃^[26]。Hale等^[27]用不同的方法定量研究了59种250~900℃慢裂解的生物炭中总的和生物可利用的多环芳烃,结果表明,所有慢裂解产生的生物炭中,多环芳烃的总含量和生物可利用的含量均低于土壤环境质量标准。另外有限数量的生物炭的分析表明,燃烧过程产生的有毒的物质如PAH不会超过环境风险水平^[28]。因此,生物炭作为修复剂加入土壤中,其本身的芳烃含量不会对修复效果产生影响。

3 结论

小麦秸秆的裂解时间对生物炭产率、灰分、pH值、C含量、芳香性都有影响,裂解时间越长,产率越低、灰分含量越高、pH值越高、C含量先升高后下降、芳香性越高。但是,这些指标的变化都是从3 h到6 h变化较快,从6 h到8 h变化较慢,产率、芳香性、pH值等在3 h和6 h的值具有显著性差异,而6 h和8 h的值没有显著性差异。

修复28 d后,生物炭修复组对TPH的去除率比对照组高,且2个组别的TPH去除率具有显著性差异($P<0.05$);TPH去除率随培养时间的延长而增大,而烷烃和芳烃去除率却不一定随着生物炭的添加和培

养时间的延长而增大。

生物炭修复14 d后,萘、萘、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒹、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘的含量比对照组显著降低($P<0.05$)。28 d后,某些种类的PAH含量比对照组高。

生物炭对石油污染的土壤有一定程度的修复作用,但是还应延长修复时间,继续测定生物炭石油烃的修复效果,并对微生物群落的变化进行跟踪。

参考文献:

- [1] Sohi S P, Krull E, Lopez-Capel E, et al. A review of biochar and its use and function in soil[J]. *Advanced in Agronomy*, 2010, 105: 47–82.
- [2] Marris E. Putting the carbon back: black is the new green[J]. *Nature*, 2006, 422(10): 624–626.
- [3] Zhang Afeng, Cui Liqiang, Pan Gengxing, et al. Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain[J]. *Agriculture, Ecosystem and Environment*, 2010, 139(4): 469–475.
- [4] Broun Glaser, Johannes Lemann, Wolfgang Zech. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal: A review[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2002, 35(4): 219–230.
- [5] Kong Huoliang, He Jiao, Gao Yanzheng, et al. Cosorption of phenanthrene and mercury(II) from aqueous solution by soybean stalk-based biochar[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2001, 59(22): 12116–12123.
- [6] Cao Xinde, Harris Willie. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14): 5222–5228.
- [7] Gerard Cornelissen, Orjan Gustafsson. Effects of added PAHs and pre-precipitated humic acid coatings on phenanthrene sorption to environmental black carbon[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141(3): 526–531.
- [8] Jose L Gomez-Eyles, Tom Sizmur, Chris D Collins, et al. 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.
- [9] Keri B Cantrell, Patrick G Hunt, Minoru Uchimiya, et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 107: 419–428.
- [10] Chun Yuan, Sheng Guangyao, Cary T Chiou, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(17): 4649–4655.
- [11] Wang Xin, Cai Zhang, Zhou Qixing, et al. Bioelectrochemical stimulation of petroleum hydrocarbon degradation in saline soil using U-tube microbial fuel cells[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2012, 109: 426–433.
- [12] Chen B L, Johnson E J, Chefetz B, et al. Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: the role of polarity and accessibility[J]. *Environmental Science and Technology*,

- 2005, 39: 6138–6146.
- [13] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: science and technology[M]. London: Earthscan, 2009: 1–29, 107–157.
- [14] Chen Baoliang, Yuan Miaoxin. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(1): 62–71.
- [15] Martin Obst, Peter Grathwohl, Andreas Kappler, et al. Quantitative high-resolution mapping of phenanthrene sorption to black carbon particles[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(17): 7314–7322.
- [16] Steinbeiss S, Gleixner G, Antonietti M. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41(6): 1301–1310.
- [17] Sarand I, Timone S. Microbial biofilms and plasmid harbouring degradative fluorescent pseudomonads in Scots pine mycorrhizosphere developed on petroleum contaminated soil[J]. *TEMS Microbiology Ecology*, 1998, 27(2): 115–126.
- [18] Routani J F, Bosser–Joulak J F, Rambeloarisoa E, et al. Analytical study of astharta crude oil asphaltene bioremediation[J]. *Chemosphere*, 1985, 14: 1413–1422.
- [19] Robert A Y, Arlene A G, Wehry E L, et al. Photochemical transformation of pyrene and benzo [a] pyrene vapor-deposited on eight coal stack ashes[J]. *Environmental Science and Technology*, 1986, 20(1): 86–90.
- [20] 黄国兰, 庄源益, 戴树桂. 颗粒物上多环芳烃的光转化作用[J]. 南开大学学报: 自然科学版, 1997, 30(1): 98–101.
HUANG Guo-lan, ZHUANG Yuan-yi, Dai Shu-gui. Phototransformation of PAH on particulate matter[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis*, 1997, 30(1): 98–101. (in Chinese)
- [21] 王 斐, 唐景春, 林大明, 等. 牛粪强化高含油污泥堆肥生物处理及评价[J]. 生态学杂志, 2013, 32(1): 164–170.
WANG Fei, TANG Jing-chun, Lin Da-ming, et al. An evaluation of intensified bio-disposal of oily sludge by composting it with cattle dung [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2013, 32(1): 164–170. (in Chinese)
- [22] Chaîneau C H, Rougeux G, Yepremian C, et al. Effects of nutrient concentration on the bioremediation of crude oil and associated microbial populations in the soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, 37: 1490–1497.
- [23] 李凤梅, 郭书海, 牛之欣, 等. 稠油降解菌的筛选及其对胶质和沥青质的生物降解[J]. 土壤通报, 2006, 37(4): 764–767.
LI Feng-mei, GUO Shu-hai, NIU Zhi-xin, et al. Screening of degrading bacteria of thickened oil and its biodegradation on colloid and asphalt[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37(4): 764–767. (in Chinese)
- [24] Khokhlova L, Strelko V, Khokhlov A, et al. Bioremediation of oil-polluted soil with sorptive bio-complexes[J]. *Shandong Science*, 2010, 23(6): 1–4.
- [25] Korfmacher W A, Wehry E L, Mamantov G, et al. Resistance to photochemical decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons vapor-adsorbed on coal fly ash[J]. *Environmental Science and Technology*, 1980, 14(9): 1094–1097.
- [26] Ana M Mastral, Maria S Callen. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(15): 3051–3057.
- [27] Sarah E Hale, Johannes Lehmann, David Rutherford, et al. Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(5): 2830–2838.
- [28] Saran Sohi, Elisa Lopez–Capel, Evelyn Krull, et al. Biochar, climate change and soil: A review to guide future research[R]. CSIRO Land and Water Science Report series ISSN, 2009: 1834–6618.