

重金属富集植物生物质的处置技术研究进展

刘维涛, 倪均成, 周启星*, 华 涛

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

摘 要:植物提取修复环境重金属污染会产生大量的重金属富集植物生物质, 如何安全地处置重金属富集植物生物质已成为亟需解决的重要科学问题之一。近年来, 基于减量化、无害化和资源化原则, 众多研究者陆续开展了重金属富集植物生物质处置技术的研究, 取得了一系列重要研究成果。本文对现有的重金属富集植物生物质处置技术进行了综述, 并对今后可能的研究方向做了展望, 以期将来的重金属富集植物生物质处置技术的研究提供一定参考, 更好地推动重金属富集植物生物质处置技术的发展。

关键词:重金属富集植物生物质; 植物提取; 处置技术; 研究进展

中图分类号: X506 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2014)01-0015-13 doi:10.11654/jaes.2014.01.002

Research Progress of Disposal Technology for Heavy Metal-Enriched Plant Biomass

LIU Wei-tao, NI Jun-cheng, ZHOU Qi-xing*, HUA Tao

(Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Ministry of Education / Tianjin Key Laboratory of Urban Ecology Environmental Remediation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Phytoextraction of heavy metal polluted environment generates large quantities of heavy metal-enriched plant biomass (HMEPB). How to safely dispose HMEPB has been one of the most important scientific issues. In recent years, disposal technologies for HMEPB have been extensively studied with aim at reduction, recycle and harmless treatment. This paper reviewed the progress in disposal technologies for HMEPB and proposed possible research directions so as to provide certain reference and better promote the development for disposal technologies of HMEPB in future.

Keywords: heavy metal-enriched plant biomass; phytoextraction; disposal technology; research progress

近年来, 环境中重金属污染问题日益加重, 严重威胁动物和人体健康, 引起人们的广泛关注^[1-3]。与传统的物理和化学修复技术相比, 植物修复技术以其成本低廉、对环境干扰小、操作简便、绿色、原位且易于为公众接受等优点, 引起了人们的广泛关注, 成为当前环境科学和污染生态学等领域的研究热点^[2,4]。其中, 植物提取修复技术即利用植物提取环境中的污染物并将其富集在可收割部位, 被认为是最为有效的植物修复策略之一^[5-7]。

植物提取修复土壤重金属污染一般采用两类植物: 超富集植物和大生物量速生植物^[8-9]。超富集植物

通常生物量较小, 而大生物量速生植物的重金属富集能力相对较低^[10]。对比研究发现, 大生物量速生植物具有与超富集植物相近的修复能力^[11], 甚至超过了一些超富集植物的修复能力^[12]。目前, 植物提取修复技术的研究重点在于植物对重金属的富集和解毒机制, 如细胞和亚细胞区室化分布特征^[13-14]、植物对重金属的吸收和转运机制^[15-17]以及植物提取修复土壤重金属污染的强化措施^[18-20], 而有关植物提取修复产生的重金属富集植物生物质 (Heavy metal-enriched plant biomass, HMEPB) 处置技术的研究相对缺乏, 很大程度上阻碍了植物修复技术的工程化应用^[21]。

植物提取修复环境重金属污染会产生大量的重金属富集植物生物质。Blaylock 等^[22]利用螯合剂 EDTA 强化印度芥菜 (*Brassica juncea*) 修复 Pb 污染土壤, 结果发现每个生长季 (6 周) 可收获地上部干重高达 $6 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$, Pb 的含量高达 $10\,000 \sim 15\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Chen 等^[23]研究证明蜈蚣草 (*Pteris vittata* L.) 是 As 超富集植物, 野外调查表明其鲜重可达 $36 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。Yang

收稿日期: 2013-05-15

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (21107052) 和重点项目 (21037002); 中央高校基本科研业务费专项资金; 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题 (PCRRF11005)

作者简介: 刘维涛 (1979—), 男, 博士, 副教授, 主要从事土壤重金属污染生态修复和污染生态学的研究。

E-mail: lwt@nankai.edu.cn

* 通信作者: 周启星 E-mail: zhouqx@nankai.edu.cn

等^[24-25]首次发现的 Zn/Cd 超富集植物东南景天(*Sedum alfredii* Hance) 地上部 Zn 含量高达 20 000 mg·kg⁻¹(占干重的 2%), Cd 含量达 500 mg·kg⁻¹, 野外试验表明其生物量干重可达 1.8 t·hm⁻²。据报道, 海州香薷(*Elsholtzia splendens*) 地上部 Cu 含量可达 3417 mg·kg⁻¹, 野外试验表明其生物量干重可达 9~10 t·hm⁻²^[26-27]。这些重金属富集植物生物物质一旦处置不当, 重金属元素很可能重新释放到环境中形成“二次污染”, 因此, 如何安全地处置重金属富集植物生物物质是今后亟需解决的重要科学问题之一^[28]。

作为植物提取修复的重要组成部分, 重金属富集植物生物物质的处置被认为是制约植物修复商业化应用的重要因素之一^[21]。值得关注的是, 基于减量化、无害化和资源化原则, 近年来众多研究者致力于利用焚烧法^[29-30]、灰化法^[31]、堆肥法^[32]、压缩填埋法^[33]、高温分解法^[34-37]、液相萃取法^[21]和植物冶金^[38-40]等技术处置重金属富集植物生物物质, 取得了一系列的重要研究成果。本文综述了重金属富集植物生物物质处置技术的最新研究进展, 并对未来可能的研究方向做了展望, 以期今后重金属富集植物生物物质处置技术的深入研究提供一定参考, 从而能够更好地推动重金属富集植物生物物质处置技术的发展。

1 传统处置技术

1.1 焚烧法

焚烧法是将需要处理的植物生物物质放入焚烧炉内并通入过量空气进行燃烧反应, 在高温条件下污染物被氧化、热解而被破坏, 是一种可同时使被焚烧的植物生物物质变为无害和最大限度的减量、避免或减少产生新的污染物、产生的热能可回收利用的“三化”高温处理技术^[41]。重金属富集植物生物物质可以使用回转炉技术在铅锌熔炼炉中焚烧, 焚烧过程中有机物分解, 重金属主要以氧化物的形式被释放出来, 在炉渣中蓄积或者随着废气一起释放, 先进的烟道气体净化技术可以确保对含有重金属的飞灰进行捕集^[21]。为了使植物生物物质的体积和重量减少、便于运输和避免运输过程中植物汁液流出而造成的二次污染, 在收获前, 通常会施加干燥剂, 如草甘膦或者其他除草剂^[42]。

焚烧法可显著减少重金属富集植物生物物质的体积和重量, 便于运输和储存, 被认为是最为有效的处置技术之一^[43]。采用富含 Cd 和 Pb 的野生植物铁芒萁(*Dicranopteris pedata*) 分别在 450、650、850 °C 温度下进行了焚烧模拟试验, 结果表明, 铁芒萁的灰分残留

量可以降低到 10% 以下, 超过 75% 的 Cd 和 Pb 被气化, 导致底灰中 Cd 和 Pb 的大量损失, 烟气中的 Cd 和 Pb 可能产生二次污染, 应采取措施加以防治^[44]。Yan 等^[29]研究发现, 焚烧可以显著减少 As 超富集植物蜈蚣草的体积和重量。在 400 °C 时 80% 的生物量被分解; 焚烧温度达 800 °C 时, 样品重量减少 94%。随着温度的增加(100~800 °C), As 的挥发有增加的趋势。低的焚烧温度对减少 As 的排放有重要的作用。

在焚烧过程中, 植物体中的重金属无法被破坏, 但可在较高温度下部分或全部被气化, 可考虑进行后续处理回收重金属^[45]。焚烧后, 具有高沸点的元素通常残留在底灰中, 而挥发性元素主要转移到气相中。Hg 和 Cd 被认为是高挥发性元素, Pb 和 Zn 为中等挥发性元素, Ni、Cr 和 Cu 属于非挥发性元素^[30, 46-48]。Lu 等^[30]采用水平管熔炉和垂直夹带流管炉两种热处理技术研究了 Cd/Zn 超富集植物伴矿景天(*Sedum plumbizincicola*) 和东南景天中重金属(Cd、Cu、Pb 和 Zn) 的释放特征。在水平管熔炉中, 焚烧比高温分解有利于 Cu 和 Cd 的挥发, 焚烧后在剩余物中的重金属比高温分解剩余物中的低, 特别是 Cd、Pb 和 Zn。然而在夹带流管炉中, Zn 在烟气中的含量随着温度的升高而增加。另外, 高的焚烧温度会增加剩余物中的 Cu 含量。Keller 等^[47]研究温度在 25~950 °C 时, Cd/Zn 超富集植物天蓝遏蓝菜(*Thlaspi caerulescens*) 和蒿柳(*Salix viminalis*) 的叶子和城市固体废弃物一起进行热处理, 结果发现焚烧法可以实现 Cd 和 Zn 的回收, 而且底灰可以作为肥料从而资源化利用, 表明焚烧法是一种处理重金属富集植物生物物质的可行办法。

近年来, 一些研究者对焚烧重金属富集植物生物物质产生的底灰的循环利用和飞灰的污染控制技术开展了相关研究^[49]。Ljung 等^[50]研究发现焚烧可使生物物质中重金属气化, 所有的 Ca、Mg、P 和 75% 的 K 和 Na 被富集在旋风灰中, 该灰分具有较高的生态安全性, 其中的营养元素可被再利用。Bonanno 等^[51]用焚烧法处理种植于污水污染的自然湿地中的能源植物芦苇(*Phragmites australis*) 和芦竹(*Arundo donax*), 结果发现底灰中的重金属含量是植物的 1.5~3 倍, 但并未超过农林用灰重金属含量法定限值, 因此可考虑将其作为肥料农用而非有害废物处理。Delplanque 等^[52]也认为焚烧富集了 Cd 和 Zn 的能源植物柳树所产生的底灰含有 Ca、P、Mg 和 K 等营养元素, 可在农田或林地中作为肥料施用, 但飞灰中 Cd 和 Zn 含量超过了

法国的排放标准,需要进行后续处理。Wu 等^[53]在实验室规模下采用夹带流管炉研究了焚烧 Cd/Zn 超富集植物伴矿景天的污染物排放特征和控制技术,结果表明:在未采用污染控制条件下,烟气中含 Cd、Zn 和多环芳烃分别为 0.101 、 $46.4 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ 和 $35.4 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$;在污染物控制实验中,高岭土作为吸附剂可去除烟气中 91.2% 的 Cd 和 88.1% 的 Zn;97.6% 的 Cd 和 99.6% 的多环芳烃可被活性炭去除,从而可保障焚烧法处理重金属富集植物生物质的环境安全性。

焚烧法可以有效地处理重金属富集植物生物质,焚烧大大减少了重量和体积(通常减少 90% 以上的干重),能源植物(如柳树)的底灰可用作农田和林地肥料,产生的热能可用于供电^[21]。但是焚烧法处理重金属超富集植物时,重金属元素在无机残渣中仍有部分残留,飞灰中的重金属含量通常超标,不能直接排放到环境中,仍需寻找适合的方法进行后续处理。此外,焚烧法所要求的设备以及运行费用昂贵,而且容易造成大气污染。

1.2 高温分解法

高温分解法也称热解法,是指在缺氧条件下,通过加热手段将生物质热降解为木炭(固体)、生物原油(液体)和燃料气体的技术^[54]。高温分解是处理城市垃圾的新方法,也被推荐用于处理重金属富集植物生物质^[21]。高温分解的整个处理过程是在密闭条件下进行的,不会向空气中排放有毒有害气体,高温分解使植物生物质的体积明显减少,所获得的裂解气可作为燃料利用。高温分解法的主要过程包括:(1)预干燥到初始含水量的 10% 以下,以便降低生物油中的水分;(2)将填料研磨到直径约 2 mm,从而保障这些细小颗粒能够迅速并完全反应;(3)分离木炭和收集生物油。原则上,高温分解法适用于处理所有生物质^[55]。根据作业条件,高温分解法可分为三类:传统热解法(慢速热解法)、快速热解法(Fast pyrolysis)和闪速热解法(Flash pyrolysis)^[56]。目前,高温分解法的首选技术是快速热解法或闪速热解法^[57]。

高温分解法释放出的重金属会进入裂解气和碎焦炭中,所以这意味着终产物仍具有一定的风险;但另一方面,高温热解 Pb 和 Zn 富集植物产生的碎焦炭可以进入炼熔炉,在冶炼过程中可以回收利用^[41]。Kopoolu 等^[34-36]利用金属醋酸盐和金属柠檬酸盐溶液将重金属 Ni、Zn、Cu、Cr 和 Co 合并到磨碎的玉米秸秆中,制成的合成超富集生物质(SHB)用以模拟真实超富集植物中的重金属浓度和化学特征,利用实验

室规模的流化床反应器高温热解浸染了 Ni、Zn、Cu、Cr 和 Co 的 SHB,超过 98.5% 的金属集中在炭中,炭中金属浓度范围为 0.7%~15.3%,比 SHB 中的金属浓度提高了 4~6 倍。在中试规模实验中利用喷动床气化炉热解 SHB,结果发现产品流中回收的金属将近 99% 集中在炭中,炭中金属浓度范围为 6.6%~16.6%,是 SHB 金属浓度 3.2~6 倍,可通过传统的矿石处理装置将炭中的金属分离出来。Liu 等^[58]通过生物吸附法-高温分解法联用技术研究发现通过高温分解技术可有效地从 Pb 污染的蒲草(*Typha angustifolia*)生物质中回收 Pb(回收率达 98.8%)。值得关注的是,Liu 等^[37]利用金属催化快速热解法研究发现,以 Cu 做催化剂可以加速重金属污染生物质(HMPB)的热解,而且 91% 以上的 Cu 进入固态物质中。在较低温时,HMPB 的体积和重量不仅显著减少,而且大部分的重金属在炭和灰分中。金属催化快速热解法使 HMPB 转化成可以作为燃料和化学原料的生物油,并且生物油和凝性成分中的重金属含量非常低,表明金属催化快速热解法是一种有效和对生态环境友好的 HMPB 处置技术。

高温分解过程中的工艺参数将直接影响产物的种类,这些参数包括:反应器温度、停留时间、升温速率、自然化学预处理、颗粒大小、反应器的几何构型和固体高温载体等^[59-63]。Lievens 等^[64-65]采用不同的热解温度(623、673、773、873 K)和不同的固体热载体(砂子和烟化硅石)研究了重金属在桦木属(*Betula*)植物和向日葵(*Helianthus annuus*)热解产物中的分布,结果发现,低温度热解生物质中的重金属集中于灰分或炭中(有利于进一步回收),Cd 在 673 K 热解温度下比 Cu、Pb 和 Zn 更易挥发,挥发随着温度的增加而增加。并且,Cd 和 Zn 的挥发与生物质的类型有关。673 K 温度下热解桦木属植物生物质,Pb 和 Cu 主要被烟化硅石而非砂子基质截留。该研究也证实重金属富集植物生物质的快速热解具有生产富含重金属的炭、生物油和燃料气体的潜力,可增加重金属富集植物生物质的附加值。Stals 等^[66-67]采用闪速热解法研究发现,热解温度是影响重金属向挥发性热解产物转移的首要因素,低热解温度可防止重金属挥发,从而生产有价值的热解油。例如,723 K 为适宜的热解温度,仅有极少量的 Cd 和 Zn 转移到热解油中。气流床是除温度外的另一个影响重金属转移的重要因素,热气过滤器的应用降低了热解油中 Cd 和 Zn 的含量,并未影响热解油和炭的产量。鉴于炭中的重金属含量高达

35%,并且炭对重金属具有较强的束缚作用,不建议将炭直接排放到环境中,可考虑用作过滤介质。在其后续的研究中,采用闪速热解法研究了不同温度(623、723、823 K)和利用热气过滤器对爆竹柳(*Salix fragilis*)热解油和炭产量和特性的影响,结果表明:723 K温度下,茎的主要热解产物为热解油;而623 K温度下,叶的主要热解产物为炭。723 K温度下,热解茎和叶的混合物比热解茎或热解叶产生更多的气体。热气过滤器并未显著影响热解油的成分组成。所有试验均显示,热解油的主要组成成分为酚类物质。623 K和723 K温度下,热解茎所产生的热解油所含的重金属含量较低。此外,有研究者通过对富含Cd、Cu、Pb和Zn的柳树快速热解发现,重金属在热解产物中的分布与植株部分有关(叶和枝),尽管如此,623 K温度下快速热解柳树枝和叶,其凝性和非凝性热解产物中的Cd、Cu和Pb未见检出,仅可检出极少量的Zn($< 5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[68]。

一般情况下,闪速热解法所产生生物油通常具有较高的含水量,限制了生物油的应用。闪速共热解法(Flash co-pyrolysis)处理重金属富集植物生物质与生物聚合物(聚乳酸、聚羧基丁酸酯和玉米淀粉等)则较好地解决了这一问题。闪速共热解处理技术不仅可以提高热解性能,还可通过生物质与生物聚合物的交互作用降低热解水的产量^[69-70]。Cornelissen等^[71]采用闪速共热解处理柳树和生物聚合物(1:1, W/W)的混合物,研究发现闪速共热解处理柳树和聚羧基丁酸酯(PHB)性能最佳,此外,处理柳树和聚乳酸(PLA)以及柳树和马铃薯淀粉混合物的效果也不错。Kuppens等^[72]从经济学角度对闪速共热解法处理短期矮林轮作(SRC)柳树和生物聚合物(1:1, W/W)进行了评价,与闪速热解处理纯粹柳树生物质或堆肥处理纯粹生物聚合物(除玉米淀粉外)相比,闪速共热解处理的附加值得到提高。在所有的供试生物高聚物中,聚羧基丁酸酯(PHB)和柳树的闪速共热解处理最有应用潜力。但在某些情况下,闪速共热解法可能伴随着负面作用,如闪速共热解处理柳树和玉米淀粉时,尽管所产生生物油具有较低含量的热解水,但生物油的产量与单一热解柳树相比却有所降低^[69-70]。

高温分解法能够显著减少重金属富集植物生物质的生物量并可后续资源化利用,获得附加值^[64],但它也存在不足,如生物质含水率的限值(30%)、高温分解设备以及运行费用昂贵等。生物质含水率可通过施加干燥剂(草甘膦等除草剂)或其他干物质混合

进行调节^[21]。此外,一些研究者建议将重金属富集植物生物质与城市垃圾一起高温分解,有望降低运行成本,但这方面的工作还少见报道^[33]。

1.3 堆肥法

堆肥法是一种高效和环境友好的有机固体废弃物处理技术,通过微生物作用使固体废弃物中的有机质得到降解和稳定,实质上就是有机质稳定化和腐殖化的过程^[73]。不管采用哪种堆肥方式都需要堆肥设备,若大批量堆肥,则堆肥装置必须严格地设计与制作,另外堆肥过程中各种工艺:环境条件如通风、水分控制、温度控制、内部条件(如C/N、粒度大小、养分含量等)以及无害化控制都要有严格的要求^[74]。

一些研究者推荐利用堆肥法处理植物提取修复产后的重金属富集植物生物质^[5,8,75],该方法可以有效降低重金属富集植物生物质的重量和体积,便于运输和后续处理^[21]。Hetland等^[76]在实验室中,将收获的用于提取修复Pb的向日葵生物质粉碎成直径小于0.16 cm的颗粒,置于125 mL的硼硅酸盐容器中堆肥处理。连续曝气两个月后发现,干物质总量减少了约25%。但淋滤实验显示,堆肥过程形成的可溶性有机化合物促进了Pb的溶解,仍需要对堆肥产物进行进一步处理方可排放到环境中,因此,堆肥法通常被认为是一种重金属富集植物生物质的预处理技术^[21]。

螯合剂常被用于强化植物提取修复土壤重金属污染,乙二胺四乙酸(EDTA)是应用最为广泛的一种螯合剂^[77-78]。EDTA可与土壤溶液中重金属形成重金属-EDTA的复合物,提高重金属的生物有效性,从而有利于植物吸收^[79]。Collins等^[80]利用离子色谱-电喷雾质谱联用技术在植物木质部汁液中检测到多种重金属-EDTA的复合物。Vassil等^[81]研究发现Pb-EDTA可被印度芥菜吸收并在地上部富集。Sarret等^[82]研究发现,菜豆(*Phaseolus vulgaris*)可吸收和积累重金属-EDTA的复合物。Tian等^[83]利用同步辐射手段研究也证实,水溶性的Pb-EDTA复合物可被东南景天吸收和积累。以上结果说明,使用EDTA等螯合剂强化植物提取修复会在植物体生物质中形成大量水溶性和易渗滤的重金属-EDTA复合物。因此,在堆肥过程中,必须谨慎操作和严格控制堆肥中的渗滤液,以免渗滤液进入环境,造成“二次污染”^[21]。

堆肥法处理过程中,重金属在堆肥中的形态变化和分布特征对于堆肥产物的后续应用十分关键,需要格外关注。堆肥自身含有有机和无机组分,重金属在堆肥中的分布取决于其与两种组分的亲和势以及堆

肥的氧化还原条件。Hetland 等^[76]认为堆肥可能促进了重金属(如 Pb)的溶解度,但也有研究则发现堆肥将重金属(如 Cr 和 Cu)固定于生物质中^[73]。最近,Cao 等^[32]在充气条件下用堆肥法处理高 As(As 浓度约 $4600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)和低 As(As 浓度约 $12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)含量的蜈蚣草 120 d 后发现,堆肥法分别降低了高 As 和低 As 含量蜈蚣草 38%和 35%的生物量,表明高含量 As 对堆肥中微生物的有害作用很小。蜈蚣草经堆肥处理后,总 As 和水溶性 As 含量分别降低了 25%和 32%,绝大部分损失的 As 主要存在于渗滤液中,仅有少部分挥发到大气中。而 As 固定主要通过将 As^{3+} 氧化为 As^{5+} ,然后形成砷镁石沉淀。Singh 和 Kalamdhad^[84]对凤眼蓝(*Eichhornia crassipes*)堆肥处理 30 d 后发现,重金属(Zn、Cu、Mn、Fe、Pb、Ni、Cd 和 Cr)总浓度增加,绝大部分重金属以残渣态存在,植物难以吸收。Cd 和 Cu 的总浓度与其他重金属元素相比尽管较低,但其可交换态和碳酸盐结合态浓度基本一致。添加适量的牛粪与凤眼蓝共同堆肥可显著降低重金属的可交换态和碳酸盐结合态浓度,这与增加了堆肥的腐殖化作用有关。

堆肥法处理过程中有一段时间的高温期,所以病原菌、寄生虫卵等几乎全部被杀死,但重金属因为不能降解而残留在堆肥中。此外,堆肥中由于具有较多的营养元素,可考虑将其作为肥料进行农业应用。对于 Cu 和 Zn 贫瘠的土壤,可考虑对 Cu 超富集植物(如海州香薷)和 Zn 超富集植物(如东南景天)进行堆肥处理,然后在缺 Cu 和 Zn 的土壤上定量施用。而对于堆肥中植物非必须元素(Cd、Cr、Pb 和 Hg 等),在其农用之前,必须将其去除或降低其含量。堆肥处理时,添加一些改良剂(天然沸石、赤泥、石灰、硫化钠、竹炭和竹醋液等)可将活性重金属形态转变为残渣态或非活性形态,从而降低其生物有效性,而黄孢原毛平革菌(*Phanerochaete chrysosporium*)可将堆肥中的 Pb 分离去除^[85]。近年来,一些研究者采用微生物(细菌、真菌和古生菌)处理污泥中的重金属取得较大进展^[86]。Couliard 等^[87]在污泥中加入氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*),通过该细菌的新陈代谢等活动使重金属硫酸化并溶解在污泥上层的溶液中,实现了污泥与重金属的分离。这为分离和去除堆肥中的重金属提供了新的思路。

令人遗憾的是,迄今尚未见重金属富集植物生物质堆肥农用的相关标准。目前,可供参考的、与堆肥相近的相关标准仅有《农用污泥中污染物控制标准》

(GB 4284—1984)、《城镇垃圾农用控制标准》(GB 8172—1987)、《城镇污水处理厂污泥处置园林绿化用泥质》(CJ 248—2007)和美国环保局的《园林废弃物和城市固体废弃物堆肥法则》(EPA 530-R-94-003)。近年来,一些研究者对《农用污泥中污染物控制标准》存在的相关问题进行了探讨,认为应启动该标准的修订工作^[88-89]。借鉴以上标准并结合我国实际国情,本文初步提出重金属富集植物生物质堆肥农用的污染控制技术参数(表 1),以期为今后的重金属富集植物生物质农用标准的制订提供一定参考。

表 1 重金属富集植物生物质堆肥农用的污染控制技术参数

Table 1 Limits of pollutants in composts from heavy metal-enriched plant biomass for agricultural uses

重金属	最高允许含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 干重	
	在酸性土壤上($\text{pH} < 6.5$)	在中性和碱性土壤上($\text{pH} \geq 6.5$)
总镉	<5	<20
总汞	<5	<15
总铅	<300	<1000
总铬	<600	<1000
总砷	<75	<75
总镍	<100	<200
总锌	<2000	<4000
总铜	<1000	<2000
硼	<250	<250

注:参照《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284—1984)、《城镇污水处理厂污泥处置园林绿化用泥质》(CJ 248—2007) 和美国环保局的《园林废弃物和城市固体废弃物堆肥法则》(EPA 530-R-94-003)。

堆肥法的优点主要有:可显著降低重金属富集植物生物质的体积和重量;对空间位置要求低,占地面积小;堆肥过程不受气候等因素的影响;堆肥产物经处理后可作为肥料农业应用等。但堆肥法也存在不足:堆肥的处理周期过长,通常需要 2~3 个月,且需要后续的处理;高成本的投入,包括设备的设计与制作、检测指标运行费用等^[21]。

1.4 压缩填埋法

压缩填埋法通常用于处理城市固体废弃物,Salt 等^[75]提出可采用压缩填埋法处理植物提取修复产后的重金属富集植物生物质。压缩填埋系统由压缩容器和渗滤液收集系统组成。当压缩重金属富集植物生物质时产生的渗滤液含有高浓度的重金属与螯合剂产生的复合物,如 Cd、Zn 和 Ni 的溶解态和生物有效态^[82,90-91]。渗滤液应当得到充分重视,不能让其再次进入环境中造成“二次污染”,应当将其收集起来再用适当的方式处理。把干燥后的重金属富集植物生物质压

缩填埋,使用飞灰和木屑的混合物收集渗滤液,之后进入焚烧设备,这些物质在运输和处理过程中就不会产生危害^[21]。

压缩填埋法的优点和堆肥法相似。但是和堆肥法相比,压缩填埋法在处理相同生物量的重金属富集植物生物质所用的时间更短。终产物(残余植物生物质和渗滤液)仍需作为废弃物处置。现有的文献中关于压缩填埋法的技术研究、渗滤液中的重金属回收以及压缩后产物的最终处理都没有具体报道,因此,今后仍需在这几个方面开展相关研究,尤其是渗滤液中的重金属回收更加值得深入研究。

1.5 灰化法

灰化法是利用高温条件使样品中有机质挥发而重金属等残留在灰分中,并可进一步利用的处理方法。灰化法可以显著减少重金属富集植物生物质的体积和重量,尽管在一些文献中经常被提及^[5,8,21-22,92],但尚未见实际应用的报道文献。Hetland 等^[76]在实验室规模下用次烟煤和含铅的植物生物质一起小火灼烧,发现植物生物质干重减少了90%以上,大部分铅存在于飞灰中。飞灰由于其含有氧化铝、二氧化硅、三氧化二铁、氧化钙、氧化镁和炭等物质从而具有多孔性、比表面大以及粒度小等性质,对污水处理有非常好的应用前景。此外,飞灰具有碱性,可以作为中性调节剂。但在使用飞灰前,应充分了解它的物理化学性质以及它的各种成分^[93]。Barbaroux 等^[31]通过处理 Ni 超富集植物 *Alyssum murale* 的灰分生成硫酸镍铵从而回收 Ni;用酸液将灰分淋洗,使沥出液中富含 Fe 和 Ni;通过添加碱液使 Fe 选择性沉淀,使上层清液富含 Ni 以及氢氧化铁沉淀;添加硫酸铵使之冷却结晶,形成硫酸镍铵盐(Ni 含量达13.2%,具有工业化潜力);溶解后再结晶使之纯化。该方法处理灰分具有较好的应用前景,但现在主要在实验室规模下实现,尚未见大规模工业应用的数据。

灰化法是减少重金属富集植物生物质体积和重量的有效方法,此法中的重金属可以被回收利用,但对其成本和收益的评估并未见相关报道^[21]。实验室条件下灰化法是十分可行的,但更多的关于燃烧设备、燃烧装置参数、实验室之外的实际应用和灰分处置研究还有待开展,方能确定其实际应用价值^[41]。

1.6 液相萃取法

Salt 等^[75]在 1995 年提出利用液相萃取法将重金属富集植物生物质中的重金属提取出来。Hetland 等评估了用螯合剂从重金属富集植物生物质中萃取提

取 Pb 的方法,在 Pb 和 EDTA 的物质的量之比为 1:4.76 且 pH 值为 4.5 时,经过两次连续萃取,植物中的 Pb 有 98.5%被提取出来,表明该方法非常有效而且有着诱人的前景,螯合剂和提取出来的重金属可以再次利用,剩余物质中重金属含量很低,可考虑堆肥处理。Pb 浓度为 $2000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的植物生物质利用液相萃取法后,剩余 Pb 浓度仅有 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,剩余物质不会存在环境风险而无需当作危险废物处理^[76]。Ni 超富集植物 *Alyssum murale* 的种子和花磨碎后,在温度 90°C 和固体浓度 15%条件下,在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中浸滤 120 min,会生成富集 Ni 的浸出液,液相萃取可回收 *Alyssum murale* 中 72.4%的 Ni^[94]。

浸滤剂和工艺参数的设计是液相萃取法回收植物生物质中重金属的关键所在。Nunez-Lopez 等^[95]比较了 EDTA 和无机铵盐对 *Salvinia minima* 中 Pb 的浸滤效果,发现 EDTA 的滤出率为 70%,而硝酸铵和醋酸铵的滤出率分别为 6.9%和 1.3%。草酸可以和 Pb 形成草酸铅沉淀从而分离出来。 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 是从伴矿景天中提取 Zn 的非常有效的浸滤剂。适宜条件下,Zn 的浸出率可以达到 97.75%,Cu 和 Pb 浸出率也有 89.48%和 95.52%。处理后植物生物质中的重金属能够达到国家标准^[96]。并且, $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 也是从东南景天中提取 Zn 非常有效的浸滤剂,Zn 的浸出率可以达到 97.79%以上,Cu 和 Pb 浸出率也达到了 88.66%和 95.45%。经过浸滤后,剩余物中的重金属(Zn、Cu 和 Pb)含量低于国家安全处置生物固体的标准限值^[97]。Wen 等^[98]发现硫氧化细菌 *Acidithiobacillus thiooxidans* 可以作为生物淋滤剂从污水污泥中提取重金属,利用元素硫作为能量来源,在低 pH 值和高氧化还原电位时,将重金属从污泥中去除,Pb、Cr、Cu 和 Zn 去除率分别是 41.6%、43.6%、96.2%和 96.5%,此方法也适用于重金属富集生物质淋滤液中重金属的萃取。值得关注的是,Pant 等^[99]提出化学萃取和生物萃取联合技术能够使大部分重金属析出,为今后液相萃取法处理重金属富集生物质提供了新的技术手段。

液相萃取法利用螯合剂可以有效地提取植物生物质中的重金属,但已有的研究大多局限在实验室范围,工业化应用的研究极少,并且螯合剂和重金属之间的作用机理并不是十分清楚,有待于更进一步研究探讨^[41]。今后的研究重点应放在有效的螯合剂的选取、螯合剂与重金属的作用机理以及萃取不同重金属的最佳条件,尤其是应逐步开展大规模的工业化应用的研究。

2 新兴的资源化处置技术

2.1 植物冶金

植物冶金是使用超富集植物在富含金属的土壤或水中生长,使金属超富集在植物组织内,成熟后收获再进行进一步处理,进而提取金属的技术^[38-39]。植物冶金是一种比较有前景的重金属富集植物生物质处置技术,它不仅可以收获可观的金属,获得较高的经济利益,而且能够改善环境和提高土壤的农性,降低有毒重金属元素通过食物链对人类健康的风险。

据报道,美国内华达州里诺矿务局最早开展了植物冶金的野外试验,将 Ni 超富集植物 *Streptanthus polygaloides* 种植于 Ni 含量约为 $3500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的蛇纹岩土中,收获的生物量干重为 $10 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$, Ni 含量为 $10\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,按当时 Ni 的市场价格估算,可获得 $513 \$ \cdot \text{hm}^{-2}$ 纯收益^[38]。Robinson 等^[38]开展了为期两年的植物冶金野外试验,通过施加氮肥+磷肥+钾肥的混合肥, Ni 超富集植物 *Alyssum bertolonii* 的干物质产量为 $9000 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$,干物质中的 Ni 含量为 $8000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (灰分中含量 $110\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),保守估计可实现 $72 \text{ kg Ni} \cdot \text{hm}^{-2}$,按当时的国际 Ni 价格,收益为 $539 \$ \cdot \text{hm}^{-2}$ 。在植物冶金另一个野外实验中,大生物量 Ni 富集植物 *Berkheya coddii* 的干物质产量高达 $22\,000 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$,干物质的 Ni 含量 $5500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,估计每公顷可获得 121 kg Ni ,总收益可达 $871 \$ \cdot \text{hm}^{-2}$ 。

Anderson 等^[100]研究表明:在实验室和温室条件下,可通过氰化物和硫氰酸盐诱导富集植物提取金,采用模型预测 1 hm^2 可以收获 10 t 富集植物(干重),植物体内金的浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 情况下, 1 hm^2 可产 1 kg 金;在随后的野外试验中采用印度芥菜和玉米 (*Zea mays*) 作为研究对象,试验结果证实金含量至少 $2 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 的土壤或矿场地中采用植物冶金技术, 1 hm^2 回收 1 kg 金是切实可行的。此外,研究人员还采用植物冶金技术对银、锌、硒、砷、铜、锰、镉和铅等元素开展了众多研究,取得了一系列研究成果,供试超富集植物体内的金属含量和生物量见表2。

植物冶金为从低经济价值的矿石、矿渣地以及金属污染的土壤中回收和资源化利用金属提供了可能^[40]。与露天采矿相比,植物冶金对环境的干扰和破坏程度低;通过植物富集环境中的金属元素,可以将土壤中的金属含量显著降低,从而降低了环境中有毒金属元素对人类和其他生物体的潜在风险^[38]。但是,富集植物

的选择对植物冶金至关重要,所选富集植物既要针对特定金属有强大的富集能力,同时应具有较大生物量。否则投入的成本得不到经济效益,工业化种植和处理也就得不到发展和应用。此外,植物冶金周期较长且受季节和气候影响显著,如受到土壤生物活动、根际分泌液、温度、湿度、pH 值、竞争性离子浓度以及金属离子在土壤中的溶解性等生物地球化学因素的影响。而且,植物冶金需要繁琐的处理步骤和较为复杂的工艺流程,不同富集植物和目标金属元素的处理步骤和工艺流程不尽相同,从而增加了植物冶金的成本。这些因素都在一定程度上限制了植物冶金的工业化应用^[38]。今后应在这些方面重点研究,将最适宜的提取条件和工艺参数等数据作为生产标准,从而投入大规模的工业化生产,将会带来可观的经济效益和环境效益。

2.2 热液改质法

热液改质法 (Hydrothermal upgrading, HTU) 是一种将生物质转变为高热值生物燃料的技术,一般在亚临界条件 ($300 \sim 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $10 \sim 18 \text{ MPa}$) 下利用水处理生物质 $5 \sim 20 \text{ min}$,生成热值为 $30 \sim 35 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的有机液体即生物原油^[111]。热液改质过程中,关键步骤是纤维素水解为葡萄糖^[111], K_2CO_3 是将葡萄糖转化为酚类化合物的高效催化剂^[112]。而添加 K_2CO_3 的浓度以及生物质与水的比例关系是影响热液改质产物的重要因素。Karagöz 等^[113]研究发现,在 $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $0.94 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 K_2CO_3 条件下,热液改质法处理生物质 15 min ,生物原油的产量最高,固体残渣减少到生物质的 4% 。

近年来,一些研究者发现热液改质法可作为重金属富集植物生物质的资源化处置技术。le Clercq 等^[114]研究证实,热液处理技术可以有效地从 Ni 超富集植物中回收 Ni,并获得生物燃料。Yang 等^[115]利用热液改质法处理东南景天,在 22.1 MPa , $370 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 并添加 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{CO}_3$ 的条件下处理 60 s 后,伴矿景天中超过 99.5% 的重金属 (Cu、Pb 和 Zn) 被去除,并且生物油 (主要为酚烃化合物及其衍生物) 产率高达 61.76% 。剩余残渣中的各种重金属含量都满足生物固体安全处置的国家标准。在另一项研究中,热液改质法处理伴矿景天的最大重金属去除效率超过 99% ,生物原油的产率超过 63% ,剩余固体残渣的重金属含量均低于相关的国家标准限值,因此,可作为农用生物肥料^[116]。

2.3 超临界水技术

水的临界压力和临界温度分别为 22.1 MPa 和 $374 \text{ }^{\circ}\text{C}$,当水的温度和压力超过临界点时,称为超临界水

表2 一些超富集植物体内的金属含量及生物量
Table 2 Metal concentrations and biomass of some metal hyperaccumulators

元素	植物种类	含量/mg·kg ^{-1a}	生物量/kg·hm ^{-2a}	参考文献
镉	<i>Thlaspi caerulescens</i>	3000(1) ^c	4000	[101]
钴	<i>Haumaniastrum robertii</i>	10 200(1)	4000	[102]
铜	<i>Haumaniastrum katangense</i>	8356(1)	5000	[102]
	<i>Elsholtzia splendens</i>	1000(1)	9000	[26,27]
锰	<i>Macadamia neurophylla</i>	55 000(400)	30 000	[103]
	<i>Phytolacca acinosa</i> Roxb.	14 480(400)	6000~8000	[104]
镍	<i>Alyssum bertolonii</i>	13 400(2)	9000	[105]
	<i>Berkheya coddii</i>	17 000(2)	18 000	[106]
	<i>Alyssum murale</i>	20 000(2)	10 000	[31,107]
	<i>Streptanthus polygaloides</i>	3500(2)	10 000	[38]
铊	<i>Iberis intermedia</i>	4055(1)	8000	[38]
	<i>Biscutella laevigata</i>	13 768(1)	4000	[39]
铅	<i>Thlaspi rotundifolium</i>	8200(5)	4000	[108]
铀	<i>Atriplex confertifolia</i>	100(0.5)	10000	[109]
锌	<i>Thlaspi calaminare</i>	10 000(100)	4000	[103]
	<i>Sedum alfredii</i> Hance	5000(100)	1800	[24]
硒	<i>Astragalus pattersoni</i>	6000(1)	5000	[109]
金 ^b	<i>Brassica juncea</i>	10(0.001)	20 000	[39]
	<i>Trifolium repens</i> cv. Prestige	27(0.001)	5000	[110]
砷	<i>Pteris vittata</i> L.	5070(3)	36 000 ^d	[23]

注:^a 含量和生物量数据为干重;^b 需硫酸铵强化提取;^c 括号内数据为该元素在非富集植物体内含量;^d 此数据为鲜重。

(Supercritical water, SCW)^[117]。超临界水是一种既不同于气态也不同于液态的新的流体态—超临界流体,主要特性包括:(1)低粘度;(2)高扩散性;(3)单相流动相特征,抑制多相界面间的转移现象;(4)由非极性变为强极性溶解介质,可溶解气体和有机化合物^[118-120]。目前,超临界水技术的应用和发展方向主要在超临界水氧化、超临界水生物质气化和聚合物在超临界水中的水解^[121]。

超临界水技术通过超临界气化和液化过程,可将生物质转换为气体(CO、H₂、CO₂、CH₄和N₂)和液体(液体燃料和有价值的化学品),是一种新兴的能源转换技术^[117]。众多亚/超临界水技术的研究主要处理模式化合物如葡萄糖、木质素和纤维素,近两年来才用于处理重金属富集植物生物质^[122-123]。Carrier等^[124]采用亚临界水(300℃,25MPa)和超临界水(400℃,25MPa)处理As污染和未污染的蜈蚣草叶子,结果发现,叶子的生物量减少了70%~77%。超临界水处理降低了两种蜈蚣草叶片中的碳和无机物含量,促进了CH₄的形成。As污染的蜈蚣草叶片中高含量的As、Fe和Zn降低了液相中的碳含量并抑制了环戊烯酮和苯二酚的形成;Al、Fe、P、Zn和Ca主要在固相中,而As和S被转移到液相中。温度从300℃升高到400℃,液相中环

戊烯酮和苯二酚的浓度升高,但愈创木酚和其他化合物的浓度降低。液相中的As可被水合氧化铁吸附而去除。在其后续的研究中发现半纤维素和木质素是环戊烯酮和糠醛的主要来源,半纤维素和纤维素的化学交互作用影响副产品的分布,碳水化合物降解主要产生五碳化合物(环戊烯酮和糠醛),而木质素降解主要形成六碳化合物(苯酚、愈创木酚和苯)^[125]。遗憾的是,超临界条件下,一些杂环原子如Cl和S等可转换为相应的酸如HCl和H₂SO₄,因此液体对设备具有高腐蚀性^[126]。另外,一些无机盐如NaCl和Na₂SO₄由于不溶于超临界水而易于形成沉淀,可能堵塞设备或通过交互作用降低催化剂效率^[121]。

2.4 其他资源化处置技术

最新的研究发现重金属富集植物生物质可用于制备纳米材料。Qu等^[127-128]利用Zn超富集植物灯笼草(*Physalis alkekengi* L.)成功制备出平均粒径为72.5nm的高纯度氧化锌纳米颗粒。在随后的研究中,利用Cu超富集植物印度芥菜又成功制备出粒径为97nm的Cu_{0.05}Zn_{0.95}O纳米颗粒和粒径为80nm的碳纳米管,该成果不仅为重金属富集植物生物质的资源化处置提供了新的思路,也为今后纳米材料的绿色合成提供了新的途径。

值得关注的是,重金属富集植物生物质还可用于制取高经济价值的化合物和催化剂。Xing 等^[25]利用声波降解/乙醇提取和大孔树脂柱(AB-8)分离技术,从 Zn/Cd 超富集植物东南景天获得红景天甙类代谢物,并且红景天甙类代谢物中 Zn 和 Cd 含量低于国家标准限值。Losfeld 等^[129]在法国新喀里多尼亚开展了 Ni 超富集植物 *Psychotria douarrei* 和 *Geissois pruinosa* 处置技术的研究,结果发现经过一些简单易行且价格低廉地处理过程后,植物生物质可用于生产路易斯酸催化剂,该催化剂可用于有机化学合成,该处置技术具有较好的经济、环境和生态效益,将为植物提取修复产业带来改变和提供动力。

3 小结与展望

近年来,基于无害化、减量化和资源化原则,众多研究者开展有关重金属富集植物生物质(HMEPB)处置技术的研究,取得了一系列重要研究成果。但对于这些处置技术的选择问题,学术界还存在一定争议。Sas-Nowosielska 等^[21]将堆肥法、压缩填埋法和高温分解法归为重金属富集植物生物质的预处置技术,并认为燃烧法是众多处置技术中最具经济和环境效益的可行技术,但 Keller 等^[47]却认为高温分解法比焚烧法更为有效,因为高温分解法能更好地促进重金属的挥发从而有利于回收,并且底灰中重金属含量低可作肥料使用。并且,近年来一些新兴的资源化处置技术也表现出非常好的处置效果。因此,本文对目前主要的处置技术进行了比较和总结(表3),以期今后的处置技术选择提供一定的参考。

如何科学和合理的处置收获的重金属富集植物生物质是植物修复研究亟需解决的重要科学问题。传统的重金属富集植物生物质处置技术大多借鉴于城市固体废弃物的处置技术,如压缩填埋法、燃烧法和高温分解法等,因此,最初目的主要是进行减量化和无害化处置。随着近年来多种处置技术的发展,特别是高温分解法和焚烧法的改进,众多的研究者已经将研究重点转移到资源化利用上^[50-52,66-68],而不仅仅是将重金属富集植物生物质作为废弃物处置。并且,越来越多的研究开始重视重金属富集植物生物质的资源化利用,一些新兴的资源化处置技术(如植物冶金法、热液改质法和超临界水处理技术等)相继开展并取得了一些有价值的研究成果,表现出了良好的商业应用前景。

结合重金属富集植物生物质处置技术的研究现状,本文认为今后处置技术可能的研究方向应从以下几个方面考虑。

(1)应将研究重点放在资源化利用而非简单的无害化或减量化处置,只有通过资源化处置获得较高的附加值,才能更好地推动植物提取修复技术的工程化应用,获得良好的环境和经济效益。

(2)对于生物量较小的重金属超富集植物,可开展基于高价值金属回收的资源化处置技术,如植物冶金法、液相萃取法和焚烧法等,通过最佳的工艺流程和参数选择,获得最高的经济效益。此外,对于利用超富集植物制取金属纳米材料和催化剂的研究仍需开展深入研究,加快其工业化应用进程。

(3)对于大生物量的能源植物(如柳树和玉米等),

表 3 各种处理技术比较

Table 3 Comparison of different disposal technologies for heavy metal-enriched plant biomass

处理方法	减量化	无害化	资源化	存在问题	参考文献
焚烧法	>90%	飞灰中的重金属超标,需后续处理	金属回收,底灰农用,热能发电	易污染大气,设备以及运行费用昂贵	[21,29,43-44]
高温分解法	>90%	环境风险低,不会向大气排放有害气体	生物油,金属回收,炭用作过滤介质,底灰农用	生物质含水率的限值(30%)、高温分解设备以及运行费用昂贵	[21,64-68]
堆肥法	>25%	堆肥中的渗滤液需严格控制	堆肥农用	处理周期长(2~3个月),堆肥产物需后续处理,大规模处理费用较高	[21,32,76,84-85]
压缩填埋法	>50%	渗滤液需收集处理	金属回收	技术不成熟,渗滤液中的重金属回收以及压缩后产物的最终处理未见具体报道	[21,82,90-91]
灰化法	>90%	飞灰中需收集处理	金属回收,灰分处理污水	技术不成熟,缺乏工业化应用数据	[21,31,76,93]
液相萃取法	>20%	环境风险较低	金属回收	技术不成熟,缺乏工业化应用数据	[76,94-97]
植物冶金	>20%	环境风险低	金属回收	周期较长且受季节和气候影响显著,工艺流程较复杂	[38,101-110]
热液改质法	未见报道	环境风险低	生物油,生物肥料	技术未成熟,设备和控制条件要求高	[114-116]
超临界水技术	70%~77%	液相中重金属需处理	生物燃料	设备和控制条件要求高,残余液对设备腐蚀性高,无机盐沉淀可能堵塞设备	[123-126]

重点开展基于能源利用的资源化处置技术,如高温分解法、热液改质法和超临界水处理技术等。其中高温分解法在获得生物油的同时,应考虑如何获得高质量的生物炭;而热液改质法和超临界水处理技术的技术尚未成熟,今后需在工艺参数设计和设备改进方面开展深入研究;并且这些处置技术大都缺乏工业化规模的数据,一些机理仍然需要重点研究。

(4)利用最新的科学技术手段,重点开发基于资源化利用的新处置技术。此外可考虑多种处置技术联用,既能获得较好的经济收益,又能避免“二次污染”,减小环境风险。

参考文献:

- [1] 刘维涛, 张银龙, 陈喆敏, 等. 矿区绿化树木对镉和锌的吸收与分布[J]. 应用生态学报, 2008, 19(4): 752-756.
LIU Wei-tao, ZHANG Yin-long, CHEN Zhe-min, et al. Adsorption and distribution of cadmium and zinc by tree species in a mining area[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19(4): 752-756.
- [2] 刘维涛, 周启星. 重金属污染预防品种的筛选与培育[J]. 生态环境学报, 2010, 19(6): 1452-1458.
LIU Wei-tao, ZHOU Qi-xing. Selection and breeding of heavy metal pollution-safe cultivars[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(6): 1452-1458.
- [3] He B, Yun Z, Shi J, et al. Research progress of heavy metal pollution in China: Sources, analytical methods, status, and toxicity[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(2): 134-140.
- [4] Ali H, Khan E, Sajad M A. Phytoremediation of heavy metals: Concepts and applications[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(7): 869-881.
- [5] Kumar P B A N, Dushenkov V, Motto H, et al. Phytoremediation: The use of plants to remove heavy metals from soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(5): 1232-1238.
- [6] 周启星, 宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
ZHOU Qi-xing, SONG Yu-fang. Principles and methods of contaminated soil remediation[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [7] Liu W, Zhou Q, Zhang Z, et al. Evaluation of cadmium phytoremediation potential in Chinese cabbage cultivars[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(15): 8324-8330.
- [8] Garbisu C, Alkorta I. Phytoremediation: A cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment[J]. *Bioresource Technology*, 2001, 77(3): 229-236.
- [9] Mahmood T. Phytoremediation of heavy metals: The process and scope for remediation of contaminated soils[J]. *Soil and Environment*, 2010, 29(2): 91-109.
- [10] Hernández-Allica J, Becerril J M, Garbisu C. Assessment of the phytoremediation potential of high biomass crop plants[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(1): 32-40.
- [11] Fischerová Z, Tlustoš P, Jiřina S, et al. A comparison of phytoremediation capability of selected plant species for given trace elements[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(1): 93-100.
- [12] Greger M, Landberg T. Use of willow in phytoremediation[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 1999, 1(2): 115-123.
- [13] Katayama H, Banba N, Sugimura Y, et al. Subcellular compartmentation of strontium and zinc in mulberry idioblasts in relation to phytoremediation potential[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2013, 85: 30-35.
- [14] Tian S K, Lu L L, Yang X E, et al. Stem and leaf sequestration of zinc at the cellular level in the hyperaccumulator *Sedum alfredii*[J]. *New Phytologist*, 2009, 182(1): 116-126.
- [15] Cestone B, Quartacci M F, Navari-Izzo F. Uptake and translocation of CuEDDS complexes by *Brassica carinata*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6403-6408.
- [16] Rezvani M, Zaefarian F, Miransari M, et al. Uptake and translocation of cadmium and nutrients by *Aeluropus litoralis*[J]. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 2012, 58(12): 1413-1425.
- [17] Zhivotovskiy O P, Kuzovkina Y A, Schulthess C P, et al. Lead uptake and translocation by willows in pot and field experiments[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2011, 13(8): 731-749.
- [18] Tack F M G, Meers E. Assisted phytoextraction: Helping plants to help us[J]. *Elements*, 2010, 6(6): 383-388.
- [19] Meers E, Tack F M G, Van Slycken S, et al. Chemically assisted phytoextraction: A review of potential soil amendments for increasing plant uptake of heavy metals[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2008, 10(5): 390-414.
- [20] Cherian S, Oliveira M M. Transgenic plants in phytoremediation: Recent advances and new possibilities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(24): 9377-9390.
- [21] Sas-Nowosielska A, Kucharski R, Małkowski E, et al. Phytoextraction crop disposal: An unsolved problem[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 128(3): 373-379.
- [22] Blaylock M J, Salt D E, Dushenkov S, et al. Enhanced accumulation of Pb in indian mustard by soil-applied chelating agents[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3): 860-865.
- [23] Chen T, Wei C, Huang Z, et al. Arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and its arsenic accumulation [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(11): 902-905.
- [24] Yang X E, Long X, Ni W, et al. *Sedum alfredii* H: A new Zn hyperaccumulating plant first found in China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(19): 1634-1637.
- [25] Xing Y, Peng H Y, Li X, et al. Extraction and isolation of the salidroside-type metabolite from zinc (Zn) and cadmium (Cd) hyperaccumulator *Sedum alfredii* Hance[J]. *Journal of Zhejiang University Science B*, 2012, 13(10): 839-845.
- [26] Yang M J, Yang X E, Römhild V. Growth and nutrient composition of *Elsholtzia splendens* Nakai under copper toxicity[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2002, 25(7): 1359-1375.
- [27] Jiang L Y, Yang X E, He Z L. Growth response and phytoextraction of copper at different levels in soils by *Elsholtzia splendens*[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 1179-1187.
- [28] Abhilash P C, Yunus M. Can we use biomass produced from phytoremediation?[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(3): 1371-1372.
- [29] Yan X L, Chen T B, Liao X Y, et al. Arsenic transformation and volatilization during incineration of the hyperaccumulator *Pteris vittata* L.[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(5): 1479-1484.
- [30] Lu S, Du Y, Zhong D, et al. Comparison of trace element emissions from thermal treatments of heavy metal hyperaccumulators[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(9): 5025-5031.

- [31] Barbaroux R, Plasari E, Mercier G, et al. A new process for nickel ammonium disulfate production from ash of the hyperaccumulating plant *Alyssum murale*[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 423:111–119.
- [32] Cao X, Ma L, Shiralipour A, et al. Biomass reduction and arsenic transformation during composting of arsenic-rich hyperaccumulator *Pteris vittata* L.[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, 17(3):586–594.
- [33] Ghosh M, Singh S P. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts[J]. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2005, 3(1):1–18.
- [34] Koppolu L, Clements L D. Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part I: Preparation of synthetic hyperaccumulator biomass[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2003, 24(1):69–79.
- [35] Koppolu L, Agblevor F A, Clements L D. Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part II: Lab-scale pyrolysis of synthetic hyperaccumulator biomass[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2003, 25(6):651–663.
- [36] Koppolu L, Prasad R, Davis Clements L. Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part III: Pilot-scale pyrolysis of synthetic hyperaccumulator biomass[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2004, 26(5):463–472.
- [37] Liu W J, Tian K, Jiang H, et al. Selectively improving the bio-oil quality by catalytic fast pyrolysis of heavy-metal-polluted biomass: Take copper (Cu) as an example[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(14):7849–7856.
- [38] Sheoran V, Sheoran A S, Poonia P. Phytomining: A review[J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22(12):1007–1019.
- [39] Anderson C W N, Brooks R R, Chiarucci A, et al. Phytomining for nickel, thallium and gold[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1999, 67(1–3):407–415.
- [40] Sheoran V, Sheoran A S, Poonia P. Phytomining of gold: A review[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 128:42–50.
- [41] 李 宁, 吴龙华, 孙小峰, 等. 修复植物产后处置技术现状与展望[J]. *土壤*, 2005, 37(6):587–592.
- LI Ning, WU Long-hua, SUN Xiao-feng, et al. Techniques for disposal or reuse of hytoremediating plants: Present and future[J]. *Soils*, 2005, 37(6):587–592.
- [42] Bennett A C, Shaw D R. Effect of preharvest desiccants on Group IV *Glycine max* seed viability[J]. *Weed Science*, 2000, 48(4):426–430.
- [43] Demirbas A. Combustion characteristics of different biomass fuels[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2004, 30(2):219–230.
- [44] 邢前国, 潘伟斌. 富含 Cd、Pb 植物焚烧处理方法的探讨[J]. *生态环境*, 2004, 13(4):585–586, 600.
- XING Qian-guo, PAN Wei-bin. On incineration of plants with high concentration of cadmium and lead[J]. *Ecology and Environment*, 2004, 13(4):585–586, 600.
- [45] Yang H C, Seo Y C, Kim J H, et al. Vaporization characteristics of heavy metal compounds at elevated temperatures [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 1994, 11(4):232–238.
- [46] Belevi H, Moench H. Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 1. Field studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(12):2501–2506.
- [47] Keller C, Ludwig C, Davoli F, et al. Thermal treatment of metal-enriched biomass produced from heavy metal phytoextraction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(9):3359–3367.
- [48] Šyc M, Pohorelý M, Jeremiáš M, et al. Behavior of heavy metals in steam fluidized bed gasification of contaminated biomass [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(5):2284–2291.
- [49] Narodoslawsky M, Obernberger I. From waste to raw material: The route from biomass to wood ash for cadmium and other heavy metals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, 50(2–3):157–168.
- [50] Ljung A, Nordin A. Theoretical feasibility for ecological biomass ash recirculation: Chemical equilibrium behavior of nutrient elements and heavy metals during combustion[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(9):2499–2503.
- [51] Bonanno G, Cirelli G L, Toscano A, et al. Heavy metal content in ash of energy crops growing in sewage-contaminated natural wetlands: Potential applications in agriculture and forestry? [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 452–453:349–354.
- [52] Delplanque M, Collet S, Del Gratta F, et al. Combustion of *Salix* used for phytoextraction: The fate of metals and viability of the processes[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2013, 49:160–170.
- [53] Wu L, Zhong D, Du Y, et al. Emission and control characteristics for incineration of *Sedum Plumbizincicola* biomass in a laboratory-scale entrained flow tube furnace[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2013, 15(3):219–231.
- [54] Demirbas A, Arin G. An overview of biomass pyrolysis[J]. *Energy Sources*, 2002, 24(5):471–482.
- [55] Bridgwater A V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 91(2–3):87–102.
- [56] Maschio G, Koufopoulos C, Lucchesi A. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization[J]. *Bioresource Technology*, 1992, 42(3):219–231.
- [57] Elliott D C, Beckman D, Bridgwater A V, et al. Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983–1990[J]. *Energy & Fuels*, 1991, 5(3):399–410.
- [58] Liu W J, Zeng F X, Jiang H, et al. Techno-economic evaluation of the integrated biosorption-pyrolysis technology for lead (Pb) recovery from aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(10):6260–6265.
- [59] Demirbas A. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 71(2):803–815.
- [60] Minkova V, Razvigorova M, Bjornbom E, et al. Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass[J]. *Fuel Processing Technology*, 2001, 70(1):53–61.
- [61] Williams P T, Nugranad N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks[J]. *Energy*, 2000, 25(6):493–513.
- [62] Chen G, Andries J, Luo Z, et al. Biomass pyrolysis/gasification for product gas production: The overall investigation of parametric effects[J]. *Energy Conversion and Management*, 2003, 44(11):1875–1884.
- [63] Haykiri-Acma H, Yaman S, Kucukbayrak S. Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed[J]. *Renewable Energy*, 2006, 31(6):803–810.
- [64] Lievens C, Yperman J, Vangronsveld J, et al. Study of the potential valorisation of heavy metal contaminated biomass via phytoremediation by fast pyrolysis: Part I. Influence of temperature, biomass species and solid heat carrier on the behaviour of heavy metals[J]. *Fuel*, 2008, 87(10–11):1894–1905.
- [65] Lievens C, Yperman J, Cornelissen T, et al. Study of the potential val-

- orisation of heavy metal contaminated biomass via phytoremediation by fast pyrolysis; Part II: Characterisation of the liquid and gaseous fraction as a function of the temperature[J]. *Fuel*, 2008, 87(10-11): 1906-1916.
- [66] Stals M, Thijssen E, Vangronsveld J, et al. Flash pyrolysis of heavy metal contaminated biomass from phytoremediation: Influence of temperature, entrained flow and wood/leaves blended pyrolysis on the behaviour of heavy metals[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010, 87(1): 1-7.
- [67] Stals M, Carleer R, Reggers G, et al. Flash pyrolysis of heavy metal contaminated hardwoods from phytoremediation: Characterisation of biomass, pyrolysis oil and char/ash fraction[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010, 89(1): 22-29.
- [68] Lievens C, Carleer R, Cornelissen T, et al. Fast pyrolysis of heavy metal contaminated willow: Influence of the plant part[J]. *Fuel*, 2009, 88(8): 1417-1425.
- [69] Cornelissen T, Yperman J, Reggers G, et al. Flash co-pyrolysis of biomass with polylactic acid. Part 1: Influence on bio-oil yield and heating value[J]. *Fuel*, 2008, 87(7): 1031-1041.
- [70] Cornelissen T, Jans M, Yperman J, et al. Flash co-pyrolysis of biomass with polyhydroxybutyrate: Part 1. Influence on bio-oil yield, water content, heating value and the production of chemicals[J]. *Fuel*, 2008, 87(12): 2523-2532.
- [71] Cornelissen T, Jans M, Stals M, et al. Flash co-pyrolysis of biomass: The influence of biopolymers[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85(1-2): 87-97.
- [72] Kuppens T, Cornelissen T, Carleer R, et al. Economic assessment of flash co-pyrolysis of short rotation coppice and biopolymer waste streams[J]. *Journal of Environmental Management*, 2010, 91(12): 2736-2747.
- [73] Greenway G M, Song Q J. Heavy metal speciation in the composting process[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, 4(2): 300-305.
- [74] Artola A, Barrena R, Font X, et al. Composting from a sustainable point of view: Respirometric indices as key parameter[J]. *Dynamic Soil, Dynamic Plant*, 2009, 3(Special Issue 1): 1-16.
- [75] Salt D E, Blaylock M, Kumar N P B A, et al. Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants[J]. *Nat Biotech*, 1995, 13(5): 468-474.
- [76] Hetland M D, Gallagher J R, Daly D, et al. Processing of plants used to phytoremediate lead-contaminated sites[M]//Leeson A, Foote E A, Banks M K, et al (Eds.). The sixth international *in situ* and on-site bioremediation symposium, San Diego, California, 4-7, June. Battelle Press. Columbus, Richland, 2001: 129-136.
- [77] Leštan D, Luo C L, Li X D. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 153(1): 3-13.
- [78] Saifullah, Meers E, Qadir M, et al. EDTA-assisted Pb phytoextraction[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(10): 1279-1291.
- [79] Krueger E, Darland J, Goldyn S, et al. Water leaching of chelated Pb complexes from post-phytoremediation biomass[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2013, 224(8): 1-11.
- [80] Collins R N, Onisko B C, McLaughlin M J, et al. Determination of metal-EDTA complexes in soil solution and plant xylem by ion chromatography-electrospray mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(12): 2589-2593.
- [81] Vassil A D, Kapulnik Y, Raskin I, et al. The role of EDTA in lead transport and accumulation by Indian mustard[J]. *Plant Physiology*, 1998, 117(2): 447-453.
- [82] Sarret G, Vangronsveld J, Manceau A, et al. Accumulation forms of Zn and Pb in *Phaseolus vulgaris* in the presence and absence of EDTA[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(13): 2854-2859.
- [83] Tian S K, Lu L L, Yang X E, et al. The impact of EDTA on lead distribution and speciation in the accumulator *Sedum alfredii* by synchrotron X-ray investigation[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(3): 782-788.
- [84] Singh J, Kalamdhad A S. Concentration and speciation of heavy metals during water hyacinth composting[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 124: 169-179.
- [85] Singh J, Kalamdhad A S. Reduction of heavy metals during composting: A review [J]. *International Journal of Environmental Protection*, 2012, 2(9): 36-43.
- [86] Lee J C, Pandey B D. Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction: A review[J]. *Waste Management*, 2012, 32(1): 3-18.
- [87] Couillard D, Mercier G. Optimum residence time (in CSTR and airlift reactor) for bacterial leaching of metals from anaerobic sewage sludge[J]. *Water Research*, 1991, 25(2): 211-218.
- [88] 郑国砥, 陈同斌, 高 定, 等. 对《农用污泥中污染物控制标准》中几个问题的商榷[J]. 中国给水排水, 2009, 25(9): 97-100.
- ZHENG Guo-di, CHEN Tong-bin, GAO Ding, et al. Discussion on several problems in control standards for pollutants in sludges from agricultural use[J]. *China Water & Waste Water*, 2009, 25(9): 97-100.
- [89] 陈同斌, 郑国砥, 高 定, 等. 关于《农用污泥中污染物控制标准》中锌限量值的讨论[J]. 环境科学学报, 2007, 27(7): 1057-1065.
- CHEN Tong-bin, ZHENG Guo-di, GAO Ding, et al. Approach to limit of zinc in "China's National Standards of Sewage Sludge Applied to Agricultural Soils" (GB 4284-1984)[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(7): 1057-1065.
- [90] Perronnet K, Schwartz C, Gérard E, et al. Availability of cadmium and zinc accumulated in the leaves of *Thlaspi caerulescens* incorporated into soil[J]. *Plant and Soil*, 2000, 227(1-2): 257-263.
- [91] Zhao F J, Lombi E, Brendon T, et al. Zinc hyperaccumulation and cellular distribution in *Arabidopsis halleri*[J]. *Plant Cell and Environment*, 2000, 23(5): 507-514.
- [92] Raskin I, Smith R D, Salt D E. Phytoremediation of metals: Using plants to remove pollutants from the environment[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 1997, 8(2): 221-226.
- [93] Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36(3): 327-363.
- [94] Barbaroux R, Mercier G, Blais J F, et al. A new method for obtaining nickel metal from the hyperaccumulator plant *Alyssum murale*[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 83: 57-65.
- [95] Nunez-Lopez R A, Meas Y, Gama S C, et al. Leaching of lead by ammonium salts and EDTA from *Salvinia minima* biomass produced during aquatic phytoremediation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1-3): 623-632.
- [96] Yang J G, Yang J Y, Peng C H, et al. Recovery of zinc from hyperaccumulator plants: *Sedum plumbizincicola*[J]. *Environmental Technology*, 2009, 30(7): 693-700.
- [97] Yang J G, Peng C H, Tang C B, et al. Zinc removal from hyperaccumu-

- lator *Sedum alfredii* Hance biomass[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(5):1353-1359.
- [98] Wen Y-M, Wang Q-P, Tang C, et al. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge by *Acidithiobacillus thiooxidans*: A comparative study[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12(6):900-908.
- [99] Pant D, Joshi D, Upreti M K, et al. Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology[J]. *Waste Management*, 2012, 32(5):979-990.
- [100] Anderson C, Moreno F, Meech J. A field demonstration of gold phytoextraction technology[J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18(4):385-392.
- [101] Reeves R D, Schwartz C, Morel J L, et al. Distribution and metal-accumulating behavior of *Thlaspi caerulescens* and associated metallophytes in France[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2001, 3(2):145-172.
- [102] Brooks R R. Copper and cobalt uptake by *Haumaniastrum* species[J]. *Plant and Soil*, 1977, 48(2):541-544.
- [103] Brooks R R. Plants that hyperaccumulate heavy metals[M]. Wallingford: CAB International. 1997.
- [104] Xue S G, Chen Y X, Reeves R D, et al. Manganese uptake and accumulation by the hyperaccumulator plant *Phytolacca acinosa* Roxb. (Phytolaccaceae)[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3):393-399.
- [105] Robinson B H, Chiarucci A, Brooks R R, et al. The nickel hyperaccumulator plant *Alyssum bertolonii* as a potential agent for phytoremediation and phytomining of nickel[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1997, 59(2):75-86.
- [106] Robinson B H, Brooks R R, Howes A W, et al. The potential of the high-biomass nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii* for phytoremediation and phytomining[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1997, 60(2):115-126.
- [107] Chaney R L, Angle J S, Broadhurst C L, et al. Improved understanding of hyperaccumulation yields commercial phytoextraction and phytomining technologies[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2007, 36(5):1429-1443.
- [108] Reeves R D, Brooks R R. Hyperaccumulation of lead and zinc by two metallophytes from mining areas of Central Europe[J]. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*, 1983, 31(4):277-285.
- [109] Cannon H L. Geochemistry of rocks and related soils and vegetation in the Yellow Cat area[J]. *US Geological Survey Bulletin*, 1964, 1176:1-127.
- [110] Piccinin R C R, Ebbs S D, Reichman S M, et al. A screen of some native Australian flora and exotic agricultural species for their potential application in cyanide-induced phytoextraction of gold[J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(14):1327-1330.
- [111] Srokol Z, Bouche A G, van Estrik A, et al. Hydrothermal upgrading of biomass to biofuel: studies on some monosaccharide model compounds[J]. *Carbohydrate Research*, 2004, 339(10):1717-1726.
- [112] Sinag A, Kruse A, Schwarzkopf V. Key compounds of the hydropyrol-ysis of glucose in supercritical water in the presence of K_2CO_3 [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(15):3516-3521.
- [113] Karagöz S, Bhaskar T, Muto A, et al. Hydrothermal upgrading of biomass: Effect of K_2CO_3 concentration and biomass/water ratio on products distribution[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(1):90-98.
- [114] le Clercq M, Adschiri T, Arai K. Hydrothermal processing of nickel containing biomining or bioremediation biomass[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2001, 21(1):73-80.
- [115] Yang J G, Tang C B, He J, et al. Heavy metal removal and crude bio-oil upgrade from *Sedum alfredii* Hance harvest using hydrothermal upgrading[J]. *Journal of Hazardous materials*, 2010, 179(1-3):1037-1041.
- [116] Yang J G. Heavy metal removal and crude bio-oil upgrading from *Sedum plumbizincicola* harvest using hydrothermal upgrading process[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(19):7653-7657.
- [117] Loppinet-Serani A, Aymonier C, Cansell F. Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment[J]. *ChemSusChem*, 2008, 1(6):486-503.
- [118] Kruse A, Gawlik A. Biomass conversion in water at 330-410 °C and 30-50 MPa: Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 42(2):267-279.
- [119] Kruse A, Dinjus E. Hot compressed water as reaction medium and reactant: Properties and synthesis reactions[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 39(3):362-380.
- [120] Qian Y, Zuo C, Tan J, et al. Structural analysis of bio-oils from sub- and supercritical water liquefaction of woody biomass[J]. *Energy*, 2007, 32(3):196-202.
- [121] Loppinet-Serani A, Aymonier C, Cansell F. Supercritical water for environmental technologies[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2010, 85(5):583-589.
- [122] Saisu M, Sato T, Watanabe M, et al. Conversion of lignin with supercritical water-phenol mixtures[J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(4):922-928.
- [123] Yu D, Aihara M, Antal M J. Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water[J]. *Energy & Fuels*, 1993, 7(5):574-577.
- [124] Carrier M, Loppinet-Serani A, Absalon C, et al. Conversion of fern (*Pteris vittata* L.) biomass from a phytoremediation trial in sub- and supercritical water conditions[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(2):872-883.
- [125] Carrier M, Loppinet-Serani A, Absalon C, et al. Degradation pathways of holocellulose, lignin and α -cellulose from *Pteris vittata* fronds in sub- and super critical conditions[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 43:65-71.
- [126] Kritzer P. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: A review[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2004, 29(1-2):1-29.
- [127] Qu J, Luo C, Cong Q, et al. Carbon nanotubes and Cu-Zn nanoparticles synthesis using hyperaccumulator plants[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2012, 10(2):153-158.
- [128] Qu J, Luo C, Cong Q, et al. A new insight into the recycling of hyperaccumulator: Synthesis of the mixed Cu and Zn oxide nanoparticles using *Brassica juncea* L.[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2012, 14(9):854-860.
- [129] Losfeld G, Escande V, Jaffré T, et al. The chemical exploitation of nickel phytoextraction: An environmental, ecologic and economic opportunity for New Caledonia[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(7):907-910.