

生物炭在土壤重金属污染物固定化方面的研究

支君傲¹ 旦增¹ 陈冠益^{1*} 刘丽薇¹

1 西藏大学生态环境学院 2 天津大学环境学院

DOI:10.12238/eep.v7i4.2033

[摘要] 生物炭作为新兴的环境友好型富碳材料有着广泛的应用前景。本文综述了生物炭制备过程对生物炭性质的影响,分析了生物炭在土壤中固定重金属的机理,阐述了生物炭与土壤微生物和植物之间的相互作用关系,提出生物炭应用于土壤中应当考虑的环境风险评估,并指出了当前生物炭材料修复技术的不足,为生物炭应用于土壤修复添加剂提供了新思路。

[关键词] 生物炭; 重金属污染; 土壤微生物; 土壤修复

中图分类号: G633.91 **文献标识码:** A

Biochar in the immobilization of heavy metal pollutants in soil

Junao Zhi¹ Zeng Dan¹ Guanyi Chen^{12*} Liwei Liu¹

1 School of Ecology and Environment Tibet University 2 School of Environment Tianjin University

[Abstract] Biochar, as an emerging eco-friendly carbon-rich material, holds significant promise across various applications. This paper explores the impact of the biochar preparation process on its properties, delves into the mechanisms through which biochar immobilizes heavy metals in soil, elucidates the intricate relationships between biochar and soil microorganisms as well as plants, proposes essential environmental risk assessments for biochar application in soil, and highlights the existing shortcomings in current biochar remediation technologies. This paper offers a fresh perspective on leveraging biochar as an additive in soil remediation efforts.

[Key words] biochar; heavy metal pollution; soil microorganisms; soil remediation

引言

生物炭被定义为生物质或有机废物在无氧/缺氧条件下通过热转化而获得的碳质多孔固体^[1]。目前,生物炭的原料来源仍以农业废弃物、城市垃圾、厨余垃圾、污水污泥等生物质资源和自然资源中的有机废弃物为主。原料类型以及热解或水热碳化参数条件是影响生物炭特性(如元素成分、芳香性和pH值)的主要控制因素。将生物炭用于土壤改良以改善受污染的土壤和沉积物具有多种益处,例如可提高土壤肥力、植物生长、碳固存、生物燃料生产、有机废物处理和固定污染物等环境效益。低温制备的生物炭具有较好养分利用率,而高温生物炭则可用于提高土壤的长期固碳能力。

1 生物炭的性质和影响因素

生物炭具有固定和吸附污染土壤中重金属的潜力。据报道,用鸡粪制备的生物炭和核桃壳制备的活性炭在浸出实验中用于结合和固定重金属镍、铜和镉,固定效果比活性炭更理想。Xu从甘蔗渣和核桃屑中提取的生物炭可用于消除水介质中的汞离子,与从椰子壳中提取的活性炭相比,生物炭可达到13-50mg/g的汞离子吸附量^[2]。生物炭表面官能团比活性炭更能提高固碳和络合效率。生物炭在热解过程中的不完全碳化会产生不同比

例的有机物、碳化物和无定形物,使其物理化学特征更接近土壤和沉积物中的有机物。生物炭在受重金属污染土壤中的施用可以改善土壤的理化性质,在田间试验中施用生物炭4年后,养分吸收率比未施用生物炭的地方高出3.3倍,且土壤质地、孔隙度和密度也因生物炭而得到改善^[3]。

1.1 制备原料对理化性质的影响

原料的特性决定了生物炭的物理化学特性,因此,获得具有所需特性的生物炭,选择原料是非常重要的一步。生物炭产量和原料中固定碳含量呈正相关,与挥发性物质含量呈负相关。农作物秸秆是常见的已被用作生产生物炭的原料,农作物秸秆的生物质主要由木质纤维素构成。在木质素、纤维素和半纤维素的热化学转化过程中,木质素、纤维素和半纤维素一般在240-370°C的温度下开始分解^[4]。随着热解温度的升高,pH值从偏酸性变为碱性,这主要是由于随着温度的升高碱性盐的浓度提高和酸性官能团的丧失。

1.2 热解温度对理化性质的影响

生物质通常于200-900°C温度条件下制备,通过低于1mm筛分来分析生物炭的不同理化特性,如产率、pH值、CEC值、EC值、碳含量、灰分含量、水分含量、挥发性物质、元素组成和表面

积。生物炭产量主要受热解温度的影响,并随着温度的升高而降低,这表明原料中有机物的分解率很高。在高温热解条件下获得的生物炭含有大量可溶性矿物质盐,可以提高土壤的导电率。生物炭中的灰分含量较高,灰分含量百分比往往随温度升高而增加,这表明生物炭中存在大量无机矿物质的,主要来源是原料中有机物的热解和碱性矿物质。生物炭的比表面积范围从 1.02 到 $888\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 均有分布,较高温度下制备的生物炭比表面积较高^[5]。

生物炭中较低的O/C摩尔比意味着生物炭在表现出较低的亲水性,H/C原子比和极性指数 $[(\text{O}+\text{N})/\text{C}]$ 表明高温热解生物炭是一种高度碳化的芳香结构。O/C摩尔比表明生物炭的成熟度、稳定性以及与高温热解生物炭极性的关系。H/C或O/C原子比表现了生物炭的芳香度和碳化指数,受形成过程中的脱羧、脱碳和脱水过程影响。

2 生物炭对重金属污染土壤的修复

温度、加热速率、停留时间和生物质原料会影响生物炭在环境管理方面的效用。生物炭的特性会因原料、热解条件的不同而有所差异,因此必须对其制备条件进行优化以达到修复目的。高热解温度下获得的生物炭因其孔隙结构和高表面积而具有去除有机污染物的潜力,而在低热解温度下获得的生物炭因其阳离子和氧官能团而具有去除无机污染物的高效率。生物炭与离子/非离子和极性/非极性有机污染物以及阴离子和阳离子重金属的亲合力不同。因此,每种生物炭在吸附污染物时都不是对称有效的,在将其用于环境应用之前必须给予足够的重视,需根据具体用途对其进行表征和标准化,进行必要的改良和优化,利用处理技术开发清洁原料,以消除有害物质。

2.1 生物炭固定土壤中重金属的机理

含有重金属的土壤会在食物链通过生物富集作用造成严重的健康风险。与其他传统方法(如物理、化学、生物和植物修复法)相比,生物炭的修复更具有成本效益。在土壤中的应用生物炭是一种可行且环保的重金属污染修复方法。通过生物炭改良受重金属污染的土壤近年来一直是研究人员关注的焦点,并取得了令人满意的成果,如降低植物毒性、固定重金属、提高肥力等。土壤pH值是影响吸附效果的重要因素之一,在酸性土壤中,大多数潜在的有毒重金属是铬、钴、镍和铜,其中镉的生物利用率很高。在这种情况下,呈碱性的生物炭可发生石灰化效应加速重金属的固定化。

生物炭的表面官能团带来了较高化学活性,可吸附土壤中的多种有毒元素,如酸性土壤中的 H^+ ,以及受污染土壤中的铝、锰、砷和镉^[6]。生物炭可将潜在的有毒金属从可溶转化为不溶态,附着在农田中的碳酸盐氧化物和有机物上,从而降低生物有效性。生物炭对土壤中重金属物种的结合和吸附行为的作用机理取决于氧化、共沉淀、静电吸附、离子交换和 π 电子等复合功能团的作用^[7]。上述作用机制通过甲基化/去甲基化、活化、浸出、氧化还原和植物从土壤中吸收等不同过程固定重金属。值得注意的是,热解过程中反应器内发生的不锈钢的腐蚀有时

会导致铬和镍污染生物炭现象的出现,因此生物炭的生产必须注意制备时间和剂量。

2.2 生物炭与土壤中微生物的关系

生物炭独特的理化性质可以极大地改变土壤的酸碱度、养分和保水性,并在微生物群落中引发了积极的异质性反应。生物炭与微生物的相互作用机制改变了养分的循环和功能,这些养分调节着生物地球化学过程催化过程中的酶活性,改变了受污染土壤中微生物群落数量。生物炭提高了氮和磷等重要养分的结合能力,这些养分会促进微生物的生长。生物炭对各种特性和土壤性能(如pH值、持水能力、阳离子交换能力和肥力)的影响可通过生物炭的比表面积、多孔性、特定功能基团和CEC值等特性来调节。在污染土壤中施用生物炭可以改善土壤结构、孔隙度、保水能力、容重、植物的地上和地下生物量、根部土壤微生物的活性。生物炭有机物、矿物质和自由基的组成会影响微生物活性、酶活性、土壤结构变化和元素循环功能,微生物生物量的增减与生物炭中的矿物质和有机物有关。

2.3 生物炭和植物的关系

土壤中重金属的积累不仅取决于微生物,还取决于植物根系与生物炭和重金属生物可利用性的相互作用。此外,对重金属有抗性的分离物会直接增加植物的萃取,并间接增加金属在根系生物链中的积累。植物、生物炭和土壤之间的相互作用受到生物利用率、气候因素和植物种类的综合影响。生物炭会影响土壤碳和氮的供应,改变微生物生物量的丰度和群落结构,影响土壤的有机碳循环,进而对植物的生长产生作用。在土壤中添加生物炭会使细菌群落向产碳量低的细菌类群迁移,起到稳定土壤的作用。生物炭能增加植物种子的发芽率,但对植物根系的生长影响不大。

根据学者们在土壤中的应用生物炭进行小规模试点试验得知,常见的重金属污染物,如镉、铅、锌和铜,它们以化合物或二价离子的形式共存于土壤、沉积物和水,添加生物炭可促进这些有毒重金属的固定化。由于使用铜杀菌剂,农田中的铜浓度很高,导致表层土壤中的持久性问题,并对土壤生物多样性产生破坏性影响,从而影响当前管理下的作物产量。研究表明,高温生物炭对铜离子的吸附能力下降,而低温稻草基生物炭则可显著提高吸附能力。鸡粪在 350°C 温度下产生的生物炭施用于土壤中,由于有机矿物质、带负电的基团及其较高的pH,可以使铜和铅的生物利用率显著降低。与米糠生物炭相比,家畜粪便基生物炭的固定化潜力更高^[8]。砷是一种常见的高毒性土壤污染物,生物炭可促进高毒性的五价砷向较低毒性的三价砷转化,高pH值会降低砷的流动性,并促进其与离子交换位点(如铝、锰和铁的氧化物和氢氧化物)结合,从而降低其毒性和生物利用率^[9]。从柳木中提取的生物炭可缩短砷从受污染土壤中清除的时间。在碱性土壤中六价铬的还原速度较慢,生物炭的氧化还原潜力可通过将六价铬转化为三价铬的过程,降低土壤中六价铬的生物利用率和毒性^[10]。

3 生物炭带来的潜在环境风险

生物炭在修复重金属研究中的特性和潜力已得到证实和讨论,但在“生物炭-土壤-植物-人类”系统中相关的风险尚未得到充分了解。生物质热解时,生物炭表面吸附的焦油含有苯和多环芳烃等芳香族化合物,可能带给土壤环境额外的有机物污染。由于生物炭的表面特性,其对除草剂和杀虫剂等农用化学品有吸附作用,这些化学品的失活或积累也有可能成为新污染物的源头。因此,需要对生物炭在土壤中的最终归宿进行长期调查和进一步评估。

4 前景与展望

富碳生物炭材料在修复受重金属污染土壤方面具有很大潜力,已被推荐为一种替代技术,但因为不同的因素有可能相互关联,必须对土壤改良的各个方面进行估算,从而决定生物炭制备以应用不同特性。显然,在这些方向还需要更多的研究。

迄今为止,生物炭在土壤中的改良主要是在盆栽实验、培养实验和实验室中进行,在实际应用之前,必须进行大规模野外实验,包括在碳排放和潜在环境风险等方面的问题仍需严格验证。

由于微生物降解和氧化过程的复杂机制,生物炭的特性和潜力,如表面的吸附能力和功能基因,会随着时间的推移而发生变化,因此有必要对生物炭在土壤中的稳定性进行长期观察研究。通过对以上问题进行不断研究,可以为生物炭修复重金属污染土地的工程应用提供更多理论支持和技术支撑,使得环境友好型的生物炭技术可以在多方面发挥更大的环境效益,实现生态环境可持续发展的目标。

[参考文献]

[1]李志杰,孙井梅,刘宝山.人工湿地脱氮除磷机理及其研究进展[J].工业水处理,2012,32(04):1-5.
[2]Xu X, Schierz A, Xu N, et al. Comparison of the characteristics and mechanisms of Hg(II) sorption by biochars and activ-

ated carbon[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 463:55-60.

[3]Atkinson C J, Fitzgerald J D, Hips N A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review[J]. Plant and Soil, 2010, 337(1):1-18.

[4]常勇,黄忠勤,周兴根,等.不同麦秸还田量对水稻生长发育、产量及品质的影响[J].江苏农业科学,2018,46(20):47-51.

[5]Gale M, Nguyen T, Moreno M, et al. Physicochemical Properties of Biochar and Activated Carbon from Biomass Residue: Influence of Process Conditions to Adsorbent Properties[J]. ACS Omega, 2021, 6(15):10224-10233.

[6]唐仲,周明,张隽,等.生物炭和碳酸钙粉对高、低镉积累型水稻镉积累及根际微生物群落的影响[J].农业环境科学学报,2022,41(10):2102-2110.

[7]Ahmad M, Moon D H, Vithanage M, et al. Production and use of biochar from buffalo-weed (*Ambrosia trifida* L.) for trichloroethylene removal from water[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2014, 89(1):150-157.

[8]Kumar A, Joseph S, Tschanschky L, et al. Biochar aging in contaminated soil promotes Zn immobilization due to changes in biochar surface structural and chemical properties[J]. Science of The Total Environment, 2018, 626:953-961.

[9]马茹茹,刘锦卉,史晓凯,等.不同种类生物炭对砷污染土壤的改良效应[J].环境污染与防治,2021,43(02):200-205.

[10]吴卫蔚,毛磊,胡慧兰,等.不同铁改性剂对磁性麦秆生物炭吸附Cr(VI)的影响[J].有色金属工程,2022,(02):90-98.