

降雨产生的土壤源生物炭气溶胶

李芝澳 廉菲*

河北工业大学

DOI:10.12238/eep.v8i1.2466

[摘要] 生物炭由于其对土壤起到修复、改良的作用,在农业领域广泛应用,导致土壤中的生物炭逐渐积累。本研究为探究土壤中的生物炭颗粒是否能通过降雨撞击进入大气,准备了生物炭改良场地和对照场地,在其上方进行取样。利用扫描电子显微镜(SEM),在生物炭改良场地上方降雨时收集的大气总悬浮颗粒物(TSP)样品中观察到了生物炭颗粒,其来源是降雨撞击进入大气的土壤生物炭。然后,通过热光碳分析(TOT)和金属元素分析发现降雨产生的土壤源生物炭气溶胶增加了有机碳(OC)、无机碳(EC)和部分金属元素(包括Na、Mg、Al、K)在大气中的占比,分别为 $25.15 \pm 2.21\%$ 、 $8.25 \pm 1.33\%$ 、 $2.23 \pm 0.43\%$ 、 $1.43 \pm 0.20\%$ 、 $3.85 \pm 0.27\%$ 、 $3.68 \pm 0.67\%$ 。

[关键词] 土壤; 生物炭; 降雨; 土壤源气溶胶; 大气

中图分类号: S15 **文献标识码:** A

The soil-derived biochar aerosols generated by rainfall

Zhiao Li Fei Lian*

Hebei University of Technology

[Abstract] Biochar is widely used in agriculture, due to its role in soil repair and improvement, which leads to the gradual accumulation of biochar in soil. In order to investigate whether biochar particles in soil can enter the atmosphere through rainfall impact, a biochar improvement site and a control site were prepared, and samples were taken above them. Using scanning electron microscopy (SEM), biochar particles were observed in samples of total suspended particulate matter (TSP) in the atmosphere collected during rainfall above the biochar improvement site, which were derived from soil biochar impaction into the atmosphere by rainfall. Then, through thermo-optical carbon analysis (TOT) and metal element analysis, it was found that soil-derived biochar aerosols generated by rainfall increased the proportion of organic carbon (OC), inorganic carbon (EC) and some metal elements (including Na, Mg, Al and K) in the atmosphere. They were $25.15 \pm 2.21\%$, $8.25 \pm 1.33\%$, $2.23 \pm 0.43\%$, $1.43 \pm 0.20\%$, $3.85 \pm 0.27\%$ and $3.68 \pm 0.67\%$, respectively.

[Key words] soil; biochar; rainfall; soil-derived aerosols; atmosphere

引言

黑碳(BC)是在新鲜或者石化的生物质在缺氧条件下热解产生的不完全燃烧的碳质固体颗粒物,包括生物炭、木炭、炭和木炭^[1]。森林野火会产生大量的黑碳颗粒,其中大部分留在土壤中,是土壤黑碳的主要来源^[2]。除此之外,燃料燃烧和人为添加生物炭也是不可忽视的土壤黑碳的来源。因此,野火频发和生物炭的广泛使用导致大量黑碳进入陆地生态系统。

土壤生物炭颗粒可以通过耕种和风蚀进入大气成为土壤源生物炭气溶胶^[3]。先前有研究发现降雨撞击土壤可以产生土壤颗粒气溶胶。在雨滴撞击到土壤表面后经过气泡生成、气泡生长和气泡破裂三个步骤后,土壤中的颗粒物气溶胶化进入大气。降雨撞击土壤是否能产生气溶胶及产生气溶胶的量主要取决于

降雨条件和土壤湿润特性^[4]。然而,目前没有关于土壤中的生物炭颗粒是否会因降雨撞击成为气溶胶的研究。本研究探究了土壤中的生物炭颗粒通过降雨撞击土壤成为气溶胶的过程。

1 材料与方法

1.1 实验场地准备。本研究中的生物炭是使用木制生物炭在550℃下氮气中热解2h制备的。将制备的生物炭研磨并过100目筛。

在河北工业大学(117.72° E, 39.23° N)的农田中挑选两块面积为10m×10m的试验田进行两组不同的处理:生物炭改性区域和不施用生物炭的对照区域。在生物炭区域上施用2.0wt.%的生物炭,用铲子均匀的将生物炭填埋在20cm的表层土中。

1.2 样品采集。对每次降雨事件按照时间顺序进行编号,使用雨量筒记录24小时降雨量来量化降雨的强度,如表1所示。使用颗

颗粒物采集器(JH-120k, Qingdao Jingcheng Instrument, China)在场地上方采集大气总悬浮颗粒物(TSP),采集流量设置为140L/min。每次降雨事件进行三次取样:降雨前生物炭改性场地、降雨中生物炭改性场地和对照场地。降雨前采样时间设置为12h,而降雨中采样时间由降雨时间决定。石英纤维滤膜(MK360, AHLSTROM, FIN;有效直径:80mm)在450℃下预热6h来去除其中杂质,用来采集TSP样品。在采样前和采样后,过滤器在温度和湿度控制的真空干燥器(20±1℃,25±5%RH)中至少放置24h,然后进行重量分析。根据前后重量差计算大气中的TSP的浓度。所有收集的样品然后密封并保存在-18℃,等待进一步分析^[5]。

表1 降雨事件的记录

编号	采样时间	24小时降雨量(mm)	编号	采样时间	24小时降雨量(mm)	编号	采样时间	24小时降雨量(mm)
R1	2023.4.23	11.22	R6	2023.7.12	9.52	R11	2023.8.3	36.76
R2	2023.5.7	9.68	R7	2023.7.20	40.32	R12	2023.8.9	47.66
R3	2023.6.28	47.72	R8	2023.7.25	14.88	R13	2023.8.14	115.32
R4	2023.7.3	31.29	R9	2023.7.26	49.68	R14	2023.8.20	40.28
R5	2023.7.11	38.84	R10	2023.7.27	77.12	R15	2023.24	18.48

1.3样品分析。利用扫描电镜结合X-射线能谱(SEM-EDS; S4800, Hitachi, Ltd., Japan, 15kV)观察石英纤维滤膜上TSP的颗粒形态、尺寸和元素组成。

按照NIOSH 5040协议,利用热光碳分析(TOT)仪(Sunset Laboratory Inc., OR, USA)测定TSP样品中的有机碳(OC)和无机碳(EC)的含量。在不同温度下,OC1(140℃)、OC2(180℃)、OC3(480℃)和OC4(580℃)对氦气氛中的碳组分进行了阻聚。然而,在氧气含量为2%,氦气含量为98%的环境中,EC1在580℃,EC2在740℃,EC3在840℃时被检测到。采用635nm光反射率对热解有机碳(POC)进行监测。OC在操作上定义为OC1+OC2+OC3+OC4+POC,EC定义为EC1+EC2+EC3-POC^[5]。

切取1/8的收集了TSP样品的石英纤维滤膜置于微波消解管中,管中加入酸混合液(12mL的65%硝酸,6mL的36%盐酸和2mL的50%的氢氟酸)。加热至180℃,用消解仪保存20min。在消化管冷却后,将它们放在排酸装置上并加热以排酸。然后将溶液加入超纯水固定体积为10mL,用0.45μm注射器过滤。随后,利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Thermo Scientific iCAP TQ)对萃取剂进行分析得到金属元素(包括Na、Mg、Al、K、Ca、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn)的浓度。根据采样流量计算出每次采样时大气中的OC、EC和金属元素的浓度^[5]。

1.4数据统计。本研究使用Origin 2024进行数据统计和作图。所有数据以均值±标准差的形式记录。所有数据采用T检验进行统计学分析。P<0.05为有统计学意义。

2 结果与讨论

2.1颗粒物的形态、尺寸和元素组成。从SEM图中可以看出,在降雨中生物炭改良的场地(图1a)收集的TSP样品中颗粒数量明显高于对照场地(图1b),说明生物炭的掺混可以促进降雨撞击土壤生成土壤源气溶胶的过程。从形态上观察分析,降雨中在

生物炭改良场地上收集的TSP样品中观察到一些形状类似生物炭的颗粒,而在对照场地没有观察到。将类似生物炭的颗粒放大进一步观察,如图1c所示。同时,利用EDS对其进行分析,颗粒的碳元素分布和氧元素分布分别如图1d和e所示。颗粒的元素组成如图1f所示,碳元素占比为46.63%,氧元素占比为34.01%。除此之外,Na、Al、Si、K、Ca等也有少量的占比。此颗粒的元素组成和生物炭基本吻合。从形状、尺寸和元素组成进行分析,降雨中收集在生物炭改良场地相比于对照场地颗粒物数量明显增多,并且发现了一些生物炭颗粒。因此,可以认为土壤中的生物炭颗粒可以由于降雨撞击土壤转移进入大气。

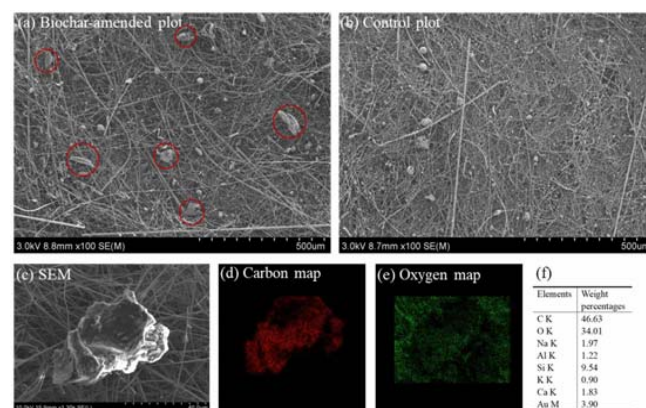


图1 降雨中,在生物炭改良的场地(a)和对照场地(b)收集的TSP样品的SEM图,其中类似生物炭的颗粒用红色圈出;将观察到的类似生物炭的颗粒进行放大观察:(c) SEM图、(d)碳元素分布图、(e)氧元素分布图、(f)元素组成。

2.2大气总悬浮颗粒物的分析。降雨前TSP的大气浓度为 $104.05 \pm 15.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$,可以看出每次降雨前TSP浓度没有明显的变化。降雨撞击是否能产生气溶胶和产生的气溶胶的量主要取决于降雨速度和土壤湿润特性^[4]。观察降雨中的TSP浓度可以看出其随降雨量增加先下降,再增加,到达峰值后又下降。首先,由于降雨对大气中颗粒物的湿清除效应,在低降雨量的降雨时TSP的浓度急剧降低,如降雨事件R1、R6、R15,在生物炭改良位点和对照位点分别为 $36.45 \pm 8.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $35.99 \pm 9.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。随着降雨量的增加,降雨撞击土壤能够产生气溶胶,导致TSP浓度增加。如降雨事件R3、R4、R5、R7、R9、R11、R12、R13,降雨时在生物炭改良场地和对照场地TSP浓度分别增加为 $57.42 \pm 11.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $51.59 \pm 10.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$,说明本研究使用的土壤适合降雨撞击产生气溶胶,并且生物炭改良的土壤更适合气溶胶的产生。因此,之后的研究只对降雨量适合产生气溶胶的降雨事件进行讨论。

2.3大气中各成分分析。表2展示了降雨前、降雨时生物炭改良场地和对照场地的各种成分(OC、EC和金属元素)的大气浓度及其在TSP中的占比。对此分析可以看出土壤源气溶胶对大气成分的影响。

OC的大气浓度在降雨前为 $18.28 \pm 1.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$,其在TSP中的占比为 $18.50 \pm 0.73\%$ 。在降雨时,生物炭改良场地和对照场地

的TSP分别降低到 $14.66 \pm 4.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $12.76 \pm 3.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。然而,由于降雨撞击会使土壤中的有机颗粒物进入大气^[6],所以其在TSP中的占比分别提升到 $25.15 \pm 2.21\%$ 和 $24.44 \pm 1.81\%$ 。

EC的大气浓度在降雨前为 $2.68 \pm 0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$,其在TSP中的占比为 $2.71 \pm 0.12\%$ 。降雨中,由于降雨对EC的强湿清除效应,在对照场地其大气浓度相对于降雨前急剧下降到 $0.58 \pm 0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。然而,在生物炭改良场地EC的大气浓度为 $4.86 \pm 1.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$,远高于对照场地,甚至高于降雨前。这是因为降雨撞击生物炭改良的场地导致土壤中的生物碳颗粒大量转移至大气成为生物炭气溶胶。

表2 有机碳(OC)、无机碳(EC)和金属元素的浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)及在TSP中的占比(%)

	大气浓度			成分的占比		
	降雨前	实验场地	对照场地	降雨前	实验场地	对照场地
TSP	104.05 ± 15.14	36.45 ± 8.39	35.99 ± 9.84			
OC	18.28 ± 1.48	14.66 ± 4.21	12.76 ± 3.44	18.50 ± 0.73	25.15 ± 2.21	24.44 ± 1.81
EC	2.68 ± 0.30	4.86 ± 1.67	0.58 ± 0.08	2.71 ± 0.12	8.25 ± 1.33	1.20 ± 0.38
Na	0.79 ± 0.07	1.32 ± 0.50	1.09 ± 0.44	0.80 ± 0.02	2.23 ± 0.43	2.04 ± 0.44
Mg	0.61 ± 0.05	0.84 ± 0.28	0.71 ± 0.26	0.62 ± 0.01	1.43 ± 0.20	1.35 ± 0.21
Al	1.34 ± 0.13	2.23 ± 0.58	1.97 ± 0.54	1.35 ± 0.03	3.85 ± 0.27	3.78 ± 0.31
K	0.58 ± 0.05	1.14 ± 0.44	0.79 ± 0.28	0.58 ± 0.02	1.92 ± 0.37	1.49 ± 0.23
Ca	1.83 ± 0.13	2.18 ± 0.82	1.99 ± 0.75	1.85 ± 0.03	3.68 ± 0.67	3.75 ± 0.69
V	0.07 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01
Ti	0.13 ± 0.01	0.08 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.13 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.15 ± 0.01
Cr	0.14 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.06 ± 0.03	0.07 ± 0.03
Mn	0.14 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.14 ± 0.01	0.13 ± 0.02	0.13 ± 0.02
Fe	1.30 ± 0.10	1.50 ± 0.42	1.41 ± 0.41	1.32 ± 0.02	2.58 ± 0.22	2.69 ± 0.25
Cu	0.16 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.08 ± 0.02	0.09 ± 0.03
Zn	0.27 ± 0.02	0.05 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.27 ± 0.01	0.10 ± 0.02	0.12 ± 0.04
总金属元素	7.49 ± 0.58	9.57 ± 3.05	8.27 ± 2.67	7.70 ± 0.08	16.34 ± 1.99	15.79 ± 1.94

总金属元素在降雨前的大气浓度为 $7.49 \pm 0.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$,其在TSP中的占比为 $7.70 \pm 0.08\%$ 。由于降雨撞击产生的土壤源气溶胶中会携带土壤中存在的金属元素,降雨时在对照场地金属元素大气浓度增加到 $8.27 \pm 2.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$,其在TSP中的占比为

$15.79 \pm 1.94\%$ 。其中,Na、Mg、Al、K、Ca、Fe在土壤中含量较高^[7],在降雨时浓度明显增加,而其他金属元素在土壤中几乎不存在,降雨后几乎完全消除。在生物炭改良场地降雨时,土壤源生物炭气溶胶含有一定的Na、Mg、Al、K等元素,导致其在TSP中的占比高于对照点。

经过对能够产生气溶胶的降雨事件的大气成分分析可以进一步证明降雨时土壤源生物炭气溶胶的生成。

3 总结

本研究准备了生物炭改良场地和对照场地,降雨前和降雨中在两个场地采样,对样品分别通过SEM-EDS和大气成分分析,证明了土壤中的生物碳颗粒可以由于降雨撞击土壤成为土壤源生物炭气溶胶。然而,土壤源生物炭气溶胶在大气中的老化、转移等过程还需要进一步研究,其在人类健康和地球气候方面的影响需要重点考虑^[8]。

[参考文献]

[1] PIGNATELLO J J, MITCH W A, XU W. Activity and Reactivity of Pyrogenic Carbonaceous Matter toward Organic Compounds [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(16): 8893–908.

[2] JONES M W, SANTIN C, VAN DER WERF G R, et al. Global fire emissions buffered by the production of pyrogenic carbon [J]. Nature Geoscience, 2019, 12(9): 742–7.

[3] LI C, BAIR D A, PARIKH S J. Estimating potential dust emissions from biochar amended soils under simulated tillage [J]. Science of The Total Environment, 2018, 625: 1093–101.

[4] JOUNG Y S, BUIE C R. Aerosol generation by raindrop impact on soil [J]. Nature Communications, 2015, 6(1).

[5] AINUR D, CHEN Q, SHA T, et al. Outdoor Health Risk of Atmospheric Particulate Matter at Night in Xi'an, Northwestern China [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(25): 9252–65.

[6] WANG B, HARDER T H, KELLY S T, et al. Airborne soil organic particles generated by precipitation [J]. Nature Geoscience, 2016, 9(6): 433–7.

[7] WAN X, FU P, KANG S, et al. Organic aerosols in the inland Tibetan Plateau: New insights from molecular tracers [J]. Science of The Total Environment, 2023, 884.

[8] LI J, CARLSON B E, YUNG Y L, et al. Scattering and absorbing aerosols in the climate system [J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2022, 3(6): 363–79.

作者简介:

李芝澳(2000--),男,汉族,济宁人,河北工业大学,研究生,研究方向:土壤生物炭扩散。