

生物炭修复重金属污染土壤研究进展

司马小峰, 孟玉, 沈贤城, 李堃, 于鹏 (安徽省城建设计研究院股份有限公司, 安徽合肥 230051)

摘要 作为一种经济有效的土壤原位修复材料, 生物炭可以通过对土壤重金属的固定与转化, 降低重金属的生物有效性。生物炭与植物、动物、微生物或其他类型材料联合使用对重金属污染土壤进行修复, 不仅能提高污染的修复效率, 还能增强污染修复效果的稳定性。探讨了生物炭单一修复对土壤理化性质及土壤重金属的影响, 并综述了生物炭与其他技术联合修复重金属污染土壤相关的研究进展, 展望了未来的研究趋势。

关键词 生物炭; 重金属; 污染土壤; 联合技术; 原位修复

中图分类号 X53 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2022)12-0031-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2022.12.007



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Research Progress on Biochar Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil

SIMA Xiao-feng, MENG Yu, SHEN Xian-cheng et al (Anhui Urban Construction Design Institute Co., Ltd., Hefei, Anhui 230051)

Abstract As an economical and effective soil remediation material, biochar can reduce the bioavailability of heavy metals through fixation and transformation of heavy metals in soil. Biochar combined with plant, animals, microorganism or other types of materials can not only improve the remediation efficiency, but also enhance the stability of the remediation effect of contaminated soil. In this paper, the effects of biochar single on soil physical and chemical properties and heavy metals were discussed, and the progress of its combination technology was reviewed, while the future development was prospected.

Key words Biochar; Heavy metals; Contaminated soil; Combination technology; In-situ remediation

随着矿产开采、金属冶炼、化工生产、污水灌溉等人类生产活动的进行, 土壤重金属污染日益严重。据 2014 年发布的《全国土壤污染状况调查公报》公开数据, 全国土壤总的点位超标率为 16.1%, 主要污染物为无机污染物, 其中镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌、镍 8 种重金属超标率分别为 7.0%、1.6%、2.7%、2.1%、1.5%、1.1%、0.9%、4.8%^[1]。重金属污染不仅会降低土壤肥力及作物产量, 而且会通过生物积聚、生物放大作用威胁人类健康, 并破坏生态环境^[2], 所以, 解决土壤的重金属污染问题刻不容缓。近年来, 生物炭的炭封存效应引起了广泛关注, 同时生物炭也开始用于土壤污染修复, 其孔隙率高、比表面积大等特点, 使其有极强的吸附能力, 能够降低土壤中重金属生物毒性^[3], 且生物炭制备来源广泛, 制备方式简单, 在土壤污染修复方面具有巨大潜力。

1 生物炭修复技术

生物炭是生物质(如木头、粪便、树叶等)在缺氧或限氧且相对低温(<700 °C)条件下加热制得的富含碳的固体残渣^[4]。生物炭主要成分是烷基和芳香结构, 组成元素主要为 C、H、O 等, 且含有 N、P、K 等植物生长所需的营养物质, 具有较高的 pH 和阳离子交换能力, 可以改善土壤肥力、促进作物生长。另外, 生物炭颗粒具有大量微孔结构和丰富的含氧官能团, 从而降低土壤重金属的迁移性和生物有效性, 因此, 利用生物炭修复土壤重金属污染得到了越来越多的关注^[5-6]。

1.1 对重金属的吸附固定作用 生物炭对土壤中重金属的吸附固定机理比较复杂。部分学者认为生物炭对重金属以物理吸附为主, 由于生物炭具有高比表面积和多孔结构, 重金属离子会被吸附至生物炭表面或扩散进入孔隙内^[7]。

Beesley 等^[8] 也认为生物炭降低 As、Cd 和 Zn 等重金属离子的迁移和生物有效性主要依靠物理吸附, 这种物理吸附主要源于分子间力, 故这种吸附可能是可逆的^[7]。相关研究发现^[9], 低温热解制备的生物炭对重金属离子的固定主要依靠静电作用, 这主要是由于低温条件热解制备的生物炭表面有更多含氧官能团, 使其带有更多的负电荷, 通过静电吸引力降低了重金属离子的移动性。沉淀作用也是生物炭固定重金属的重要机理, 生物炭的 pH 普遍较高, 在土壤中会促进重金属离子生成金属氢氧化物、金属磷酸盐或碳酸盐沉淀。Jiang 等^[10] 发现加入稻秸秆生物炭使土壤 pH 上升, 土壤生成氢氧化物沉淀, 且生物炭对氢氧化物的吸附力更大, 进一步降低了土壤中的重金属移动性。Cao 等^[11] 也通过 XRD 和 FTIR 表征方式证明了乳制品生物炭对土壤中 Pb 去除主要是由于生成磷酸盐与碳酸盐沉淀, 且沉淀在总吸附作用中占比达到 84%~87%。此外, 生物炭表面含氧官能团也能通过离子交换和络合作用参与重金属离子的吸附固定^[12-13]。

1.2 改变土壤性质与环境 生物炭在土壤中不仅可以直接与重金属离子发生反应, 还可以通过改变土壤的生物化学性质影响土壤重金属的迁移性与生物有效性。生物炭的添加主要会影响土壤 pH、有机质、阳离子交换量(CEC)、持水能力及微生物群落等。生物炭含有的碱性物质会导致土壤 pH 升高, 降低酸可提取态重金属的含量, 进而降低其生物有效性^[14]。生物炭含有的矿物质会导致土壤阳离子交换容量升高, 从而提高其对重金属的静电作用, 更容易发生络合, 促进重金属在土壤中的吸附^[15-16]。大量研究表明, 生物炭的添加会提高土壤有机质含量^[17-18], 其表面官能团会与重金属形成金属络(螯)合物, 从而影响重金属在土壤中的迁移^[19]。生物炭添加还会导致土壤可溶性磷含量提高, 与 Cd、Pb、Zn 等重金属形成磷酸盐难溶性物质, 促进对重金属的固定^[20]。

作者简介 司马小峰(1986—), 男, 湖北公安人, 高级工程师, 博士, 从事重金属污染土壤原位修复研究。

收稿日期 2022-01-11

2 生物炭联合修复技术

单一使用生物炭修复土壤存在一定的局限性,所以生物炭的联合修复逐渐兴起,将生物炭与植物、微生物、动物和其他添加物联合使用,可降低土壤重金属的生物有效性,缩短重金属污染土壤的修复周期。

2.1 生物炭与植物联合使用 植物修复技术是指利用植物生长特性对土壤重金属进行吸收和富集,并通过收割植物实现土壤重金属的转移。该技术具有治理成本低、土壤微生态影响小等优点,但是存在修复周期长、适应性弱及重金属植物毒害影响等局限性。生物炭的添加不仅对土壤重金属有一定的钝化作用,而且可以提高土壤肥力、改善土壤结构,缓解重金属对植物生长的毒害。

生物炭与植物修复联合用于土壤重金属修复时,生物炭不仅能通过吸附固定作用降低重金属的生物有效性,缓解重金属对植物的毒性,还能提供营养物质促进植物生长,从而有效修复土壤重金属。王玺洋等^[21]研究了稻秆炭与巨菌草联合修复铜、镉复合污染土壤,发现稻秆生物炭的施用不仅提高了巨菌草的成活率和其地上部分的生物量,也提升了巨菌草的地上部分对 Cu、Cd 的富集量,土壤有效态 Cu、Cd 含量显著降低。董双快等^[22]的研究也表明,土壤中过高浓度的 Cd 和 Pb 会抑制苏丹草的生长,而生物炭的添加能缓解这种抑制作用,并促进土壤对 Cd 和 Pb 的固持能力。然而,有研究发现这种协同促进作用与生物炭的添加量相关,刘蕾等^[23]发现采用麦秸秆生物炭、玉米秸秆生物炭和黑麦草联合修复镉污染土壤时,生物炭的添加可以提高黑麦草对土壤中镉的吸收效果,但过量添加反而会使镉固定在土壤中,这与笔者前期的相关研究结论类似^[24]。

2.2 生物炭-微生物联合修复技术 在重金属污染土壤中,部分微生物可以分泌一些特殊蛋白与重金属生成螯合物,或通过铁载体络合作用降低重金属的生物毒性,从而实现重金属污染土壤的修复^[25]。然而,游离微生物在污染土壤中极易遭受不良环境的影响,导致修复效果不佳,生物炭表面的孔隙结构可能成为微生物的庇护所,添加至土壤中能改善土壤的通气条件、pH 和保水能力,并提高土壤矿物质和有机物等含量,进而改善微生物栖息环境,促进土壤微生物丰度和数量的增加^[26-27]。

任晓斌等^[28]通过室内盆栽试验探究了光合细菌和生物炭对土壤铬污染的修复效果,修复 30 d 后,联合修复后土壤中铬的生物可利用性较单一光合细菌和生物炭修复分别降低了 8.03% 和 9.11%,土壤中的过氧化氢酶、脲酶、转化酶和碱性磷酸酶活性均显著增高,极大地促进了铬胁迫下小白菜植株生长,同时还大幅度降低了小白菜根系及地上部分的铬含量。龚诚君等^[29]研究发现,产吡啶乙酸菌与生物炭联合修复 Ni 和 Cd 污染土壤效果较好,土壤中重金属有效态的固定能力高于二者单独修复,小白菜的生长鲜重为 38.94 g,也远高于二者单独修复的 9.97 g 和 5.86 g,这可能是生物炭缓解了 Cd、Ni 对菌株的毒害作用,同时,其孔隙结构和营养元素为菌株生长提供了良好的环境,进而使得产吡啶乙酸菌保

持较高的活性。李琦等^[30]利用生物炭负载微生物修复石油烃-铜复合污染土壤的试验也得到了相似结论,生物炭固定化微生物使土壤中的可交换态镉含量显著降低,且明显低于单独添加生物炭和游离微生物,此外,固定化微生物可显著增加土壤细菌数量、土壤脱氢酶活性、过氧化氢酶活性以及多酚氧化酶活性。Zhang 等^[31]研究了内生菌、生物炭和植物 3 种方式协同强化固定化修复镉污染土壤,他们发现 3 种方式联合使用具有显著的植物促生效果,能显著降低土壤镉含量及有效态含量。

2.3 生物炭-动物联合修复技术 目前,生物炭与动物联合修复技术主要为蚯蚓相关的研究。蚯蚓广泛存在于土壤中,是典型的无脊椎动物,其体内含有的微生物能增加土壤微生物量,并提高重金属的生物有效性^[32]。苏倩倩等^[33-34]研究发现,蚯蚓与生物炭联合修复后,土壤的水溶态 As 含量明显低于蚯蚓或生物炭单独修复,蚯蚓的引入增加了变形菌门的相对丰度,而变形菌门与土壤水溶态 As 含量呈显著负相关,即变形菌门可能参与了土壤 As 的转化与固定,此外,生物炭添加后蚯蚓体内富集的 As 含量显著增加,且蚯蚓存活率没有明显变化。

2.4 生物炭-其他材料联合修复技术 近年来有研究人员开始将生物炭与其他材料联合用于土壤重金属修复。余红等^[35]将生物炭和堆肥产品联合用于土壤汞污染修复,结果显示,生物炭和堆肥产品联合修复时,汞的生物有效性下降 61.8%,明显优于生物炭或堆肥产品单独施用的修复效果,发现堆肥过程促进了生物炭表面活性基团的形成,同时生物炭促进了堆肥过程中腐殖质的形成,而腐殖质通过阳离子交换、吸附、形成配位化合物等方式进一步改变重金属的赋存形态^[36]。赵首萍等^[37]研究发现,石灰与生物炭联合使用对土壤镉有效态的降低发挥了叠加作用,对土壤理化性质的改善作用明显优于石灰或生物炭单独使用,并大幅度降低水稻中 Cd 含量。肖亮亮等^[38]研究发现,麦饭石的添加也能促进生物炭的修复效果,二者联合施用后,Cd 的弱酸提取态显著降低,残渣态明显增加,主要原因是麦饭石在短时间提高了土壤 pH,与生物炭提供的有机质共同作用促进了土壤重金属的吸附固定与沉淀作用。

3 展望

生物炭原位修复具有良好的生态和经济效益,但是单一的生物炭修复存在局限性,针对生物炭修复存在的问题,目前已有较多生物炭相关的联合技术研究,在一定程度上提高了修复效率,但仍然存在各种问题。如何进一步改善生物炭修复效果,提高修复效率,可以从以下几个方面进一步深入研究。①生物炭可以降低土壤重金属的生物有效性,但存在活化形成二次污染的风险,通过超富集植物可将重金属富集而从土壤移除,且经济环保,具有较好应用前景。但是需要进一步寻找生长周期短、环境适应能力强、且对多种重金属富集效率高的超富集植物。②将生物炭修复与植物、转基因、微生物、农艺措施等相结合,进一步提高重金属修复效率。③改性生物炭在土壤重金属修复方面相关研究也较多,

未来可考虑针对与其他技术联合修复进行定向改性研究。

④目前大部分的试验仍在实验室或小型田间进行,大规模田间试验将是后续研究的重点方向。

参考文献

- [1] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[R].2014.
- [2] 李富荣,王琳清,李文英,等.水芹对重金属的吸收累积及其应用研究进展[J].生态环境学报,2021,30(12):2423-2430.
- [3] 常春英,曹浩轩,陶亮,等.固化/稳定化修复后土壤重金属稳定性及再活化研究进展[J].土壤,2021,53(4):682-691.
- [4] LEHMANN J,JOSEPH S.Biochar for environmental management[M].2nd ed.London:Routledge,2015.
- [5] 鲁秀国,过依婷,奉向东.生物炭对土壤中重金属作用及影响研究进展[J].应用化工,2018,47(4):775-779.
- [6] 兰玉顺,刘维娜,王丹,等.施用典型有机固废生物炭对土壤重金属生物有效性的影响[J].环境工程学报,2021,15(8):2701-2710.
- [7] 王宏胜,唐朝生,巩学鹏,等.生物炭修复重金属污染土壤研究进展[J].工程地质学报,2018,26(4):1064-1077.
- [8] BEESLEY L,INNEH O S,NORTON G J,et al.Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil[J].Environmental pollution,2014,186:195-202.
- [9] 贾明云,王芳,卞永荣,等.秸秆生物炭吸附溶液中 Cu^{2+} 的影响因素研究[J].土壤,2014,46(3):489-497.
- [10] 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,2012,229/230:145-150.
- [11] CAO X D,MA L N,GAO B,et al.Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J].Environmental science & technology,2009,43(9):3285-3291.
- [12] DONG X L,MA L Q,ZHU Y J,et al.Mechanistic investigation of mercury sorption by Brazilian pepper biochars of different pyrolytic temperatures based on X-ray photoelectron spectroscopy and flow calorimetry[J].Environmental science & technology,2013,47(21):12156-12164.
- [13] SUN J K,LIAN F,LIU Z Q,et al.Biochars derived from various crop straws:Characterization and Cd(II)removal potential [J].Ecotoxicology & environmental safety,2014,106(2):226-231.
- [14] 李江遐,吴林春,张军,等.生物炭修复土壤重金属污染的研究进展[J].生态环境学报,2015,24(12):2075-2081.
- [15] 杨惟薇,张超兰,曹美珠,等.4种生物炭对镉污染潮土钝化修复效果研究[J].水土保持学报,2015,29(1):239-243.
- [16] 张迪,胡学玉,柯跃进,等.生物炭对城郊农业土壤镉有效性及镉形态的影响[J].环境科学与技术,2016,39(4):88-94.
- [17] SMEBYE A,ALLING V,VOGT R D,et al.Biochar amendment to soil changes dissolved organic matter content and composition [J].Chemosphere,2016,142:100-105.
- [18] 张华伟,甄华杨,岳士忠,等.水稻秸秆生物炭对污染土壤中镉生物有效性的影响[J].生态环境学报,2017,26(6):1068-1074.
- [19] 曹人升,范明毅,黄先飞,等.金沙燃煤电厂周围土壤有机质与重金属分析[J].环境化学,2017,36(2):397-407.
- [20] 牛晓丛,何益,金晓丹,等.酵素渣和秸秆生物炭钝化修复重金属污染土壤[J].环境工程,2018,36(10):118-123.
- [21] 王玺洋,辛在军,李晓晖,等.稻秆炭与巨菌草联合对铜镉污染土壤的修复[J].农业环境科学学报,2021,40(1):74-82.
- [22] 董双快,朱新萍,梁胜君,等.添加生物炭对苏丹草修复 Cd、Pb 污染土壤的影响[J].新疆农业大学学报,2016,39(3):233-238.
- [23] 刘蕾,王淑晴,黄子玲,等.生物炭联合黑麦草修复镉污染土壤研究[J].河南工程学院学报(自然科学版),2021,33(1):43-47,53.
- [24] 司马小峰,孟玉,吴东彪,等.生物炭-超富集植物联合修复镉污染土壤的研究[J].安徽农业科学,2021,49(6):80-84.
- [25] 杨雍康,药栋,李博,等.微生物群落修复重金属污染土壤过程中的作用[J].江苏农业学报,2020,36(5):1322-1331.
- [26] ZHENG H,WANG X,LUO X X,et al.Biochar-induced negative carbon mineralization priming effects in a coastal wetland soil:Roles of soil aggregation and microbial modulation[J].Science of the total environment,2018,610/611:951-960.
- [27] YUAN P,WANG J Q,PAN Y J,et al.Review of biochar for the management of contaminated soil:Preparation,application and prospect [J].Science of the total environment,2019,659:473-490.
- [28] 任晓斌,白红娟,卫燕红,等.光合细菌和生物炭对污染土壤中铬的稳定化效果及小白菜生长的影响[J].农业环境科学学报,2021,40(10):2141-2149.
- [29] 龚诚君,周昕霏,杨映,等.产 IAA 菌与生物炭对镍和镉复合污染土壤的修复[J].环境科学与技术,2021,44(5):140-147.
- [30] 李琦,王雅璇,罗廷,等.利用生物炭负载微生物修复石油烃-镉复合污染土壤[J].环境工程学报,2021,15(2):677-687.
- [31] ZHANG X,YU J L,HUANG Z L,et al.Enhanced Cd phytostabilization and rhizosphere bacterial diversity of *Robinia pseudoacacia* L. by endophyte *Enterobacter* sp.YG-14 combined with sludge biochar [J/OL].Science of the total environment,2021,787[2021-07-28].https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147660.
- [32] 成杰民,俞协治.蚯蚓在植物修复铜、镉污染土壤中的作用[J].应用与环境生物学报,2006,12(3):352-355.
- [33] 苏倩倩,李莲芳,朱昌雄,等.蚯蚓/改性生物炭对 As 污染红壤的稳定化效应[J].农业环境科学学报,2021,40(5):999-1007.
- [34] 杨生权.蚯蚓与生物炭联合作用对土壤吸附铅的影响[J].山西农业科学,2018,46(2):246-250.
- [35] 余红,檀文炳.生物炭和堆肥产品施用对水稻体系中汞生物有效性的影响[J].环境生态学,2021,3(2):47-52.
- [36] 罗高节,黄志宏.生物炭和腐殖质联合修复重金属污染土壤研究进展[J].河南科技学院学报(自然科学版),2018,46(6):5-10.
- [37] 赵首萍,陈德,叶雪珠,等.石灰、生物炭配施硅/多元素叶面肥对水稻 Cd 积累的影响[J].水土保持学报,2021,35(6):361-368.
- [38] 肖亮亮,丁园.药渣生物炭联合麦饭石对铜镉污染土壤修复研究[J].环境科学与技术,2019,42(2):145-150.