



农业资源与环境学报

中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

生物炭老化对土壤重金属的固定效应研究进展

黄晓雅, 李莲芳, 朱昌雄

引用本文:

黄晓雅, 李莲芳, 朱昌雄. 生物炭老化对土壤重金属的固定效应研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(1): 157–164.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0616>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高酸度芦苇活性炭的制备及其吸附性能

傅成锴, 郭千里, 梁成博, 郭子彰, 张成禄

农业资源与环境学报. 2017, 34(2): 175–181 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0275>

重金属污染农田原位钝化修复材料研究进展

吴霄霄, 曹榕彬, 米长虹, 林天松, 王天恕

农业资源与环境学报. 2019, 36(3): 253–263 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0101>

金属离子在铁(氢)氧化物与腐殖质微界面上的吸附机理和模型研究进展

王龙, 马杰, 邓迎璇, 陈雅丽, 彭皓, 任宗玲, 王进进, 翁莉萍, 李永涛

农业资源与环境学报. 2017, 34(5): 405–413 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0125>

堆肥工艺钝化粪肥中重金属及其形态变化的研究进展

郑丁珏, 王珏, 常瑞雪, 陈清

农业资源与环境学报. 2021, 38(5): 778–786 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0548>

钝化剂种类和粒径对复合污染土壤镉铅有效态的影响

袁启慧, 包立, 张乃明

农业资源与环境学报. 2019, 36(2): 192–197 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0121>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

黄晓雅, 李莲芳, 朱昌雄. 生物炭老化对土壤重金属的固定效应研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(1): 157-164.

HUANG X Y, LI L F, ZHU C X. Research progress on the fixation effect of biochar aging on heavy metals in soil[J]. *Journal of Agricultural*

Resources and Environment, 2022, 39(1): 157-164.



开放科学 OSID

生物炭老化对土壤重金属的固定效应研究进展

黄晓雅^{1,2}, 李莲芳^{1,2*}, 朱昌雄^{1,2}

(1. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081; 2. 农业农村部农业环境重点实验室, 北京 100081)

摘要:生物炭作为一种环境友好、稳定性强的钝化材料,因其巨大的比表面积、丰富的含氧官能团等特点成为目前修复重金属污染土壤的有效材料。然而,生物炭(改性)对重金属的固定能力及效应除受本身特性影响外,还受到材料老化过程及环境条件等因素的影响,导致生物炭(改性)固定土壤重金属的稳定性、持久性发生变化,从而使得生物炭材料的钝化性能受到影响。本文重点综述了当前生物炭(改性)及其老化产物对土壤重金属固定效应的相关进展,分析了生物炭及其老化产物固定重金属的相关机制及影响因素,并对生物炭及其老化过程可能带来的土壤重金属固定长效性影响,以及今后以此为为基础的钝化技术的研发趋势进行了展望,以期利用生物炭钝化修复重金属污染土壤及相关辅助技术研发提供支撑。

关键词:重金属;生物炭;老化;pH值;含氧官能团

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2022)01-0157-08

doi: 10.13254/j.jare.2020.0616

Research progress on the fixation effect of biochar aging on heavy metals in soil

HUANG Xiaoya^{1,2}, LI Lianfang^{1,2*}, ZHU Changxiong^{1,2}

(1. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. Key Laboratory of Agro-Environment, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100081, China)

Abstract: As an environment-friendly and stable passivation material, biochar has become effective for remediating heavy metals in soil due to its large specific surface area and abundant oxygen-containing functional groups. However, in addition to its own characteristics, the immobilization capacity and fixation effect of biochar (modified) on heavy metals are affected by the aging process of biochar and surrounding environmental conditions, which lead to changes in the stability and persistence of biochar (modified) to immobilize heavy metals in soil, thus affecting the passivation performance of biochar. In this study, the current progress of biochar (modified) and its aging products on the immobilization of heavy metals in soil was reviewed. The mechanisms and factors of biochar and its aging products influencing the immobilization of heavy metals in soil were analyzed along with the possible long-term effects of biochar and its aging process. Moreover, future research and development trends of the immobilization technology of biochar are prospected to meet the needs of remediation and related auxiliary technology of soil contaminated with heavy metals by utilization of biochar amendments.

Keywords: heavy metals; biochar; aging; pH value; oxygen-containing functional groups

土壤是人类赖以生存和现代生态文明建设的基础资源。近几十年来,随着工农业的加速发展,不同类型的污染物进入土壤并累积,造成了不同程度的土壤污染,其中重金属污染问题尤为突出^[1]。华南、西

南、中南以及东北老工业基地等区域都受到了不同程度的重金属污染,其中尤以镉、砷等重金属污染问题最为严重^[2],由此带来的食品安全及人体健康风险成为社会的重大问题。土壤重金属污染修复刻不容缓。

收稿日期:2020-10-23 录用日期:2021-01-11

作者简介:黄晓雅(1997—),女,内蒙古乌兰察布人,硕士研究生,从事环境污染与修复研究。E-mail:hhhuangxiaoya@163.com

*通信作者:李莲芳 E-mail:lilianfang@caas.cn

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFC1806401);国家基础性工作专项(2015FY111330)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China(2020YFC1806401);National Basic Work Special(2015FY111330)

与其他修复技术相比,土壤钝化修复具有良好的应用前景,性能良好的钝化材料研发是该技术的核心内容。生物炭作为成本低、环境友好、稳定性强、修复效果明显的钝化材料^[3],其在重金属污染土壤修复中的应用已被国内外广泛关注^[4]。然而生物炭进入土壤后,不仅可对土壤中某些重金属产生一定的钝化作用,而且会随着土壤环境的变化而发生一系列老化过程,导致生物炭固定重金属的稳定性及时效性随之发生变化。

1 生物炭(改性)对土壤重金属的固定效应

1.1 生物炭

生物炭是由工农林业废弃物在缺氧或无氧条件下热解(通常<700℃)产生的一类含碳量较高且高度芳香化的固态物质^[5],其制备原料来源十分广泛,农作物秸秆、畜禽粪便、动物残体、城市生活垃圾以及工业有机废弃物均可以制备成生物炭。我国农作物秸秆资源产生量已达8.55亿t^[6-7],并呈逐年增加趋势。由于秸秆焚烧带来空气污染等问题,当前我国对农作物秸秆的使用方式除饲料化、肥料化处理外,将其大量制备成生物炭应用于工农业生产,正成为节能减排、资源化利用及绿色发展的重要途径。已有大量研究表明,生物炭具有比表面积大、孔隙结构发达、含氧官能团丰富、理化性质稳定、抗氧化能力强等特点^[8-9],其对土壤重金属的固定效应已受到持续关注。

生物炭作为重要的环境功能性材料,其对重金属具有很好的吸附效果,能有效固定土壤中的重金属,从而有利于重金属超标农田的安全利用。据报道^[10],小麦秸秆生物炭可使农田土壤中Pb、Cr等重金属由酸溶态、还原态向可氧化态和残渣态转化,土壤有效态重金属含量及环境风险大大降低。与此相似,污水污泥生物炭和小麦秸秆生物炭亦可使土壤Pb、Cd转化为更加稳定的形态^[11-12]。此外,RIZWAN等^[13]还发现生物炭对土壤重金属的钝化效果随时间的推移更为显著。

1.2 改性生物炭

虽然生物炭对于大多数重金属的吸附固定起到了良好的效果,但越来越多的研究发现,生物炭对重金属的吸附固定能力尚十分有限,尤其是对于一些阴离子型污染物(如砷)的固定存在一些局限性^[14],使其达不到预期的钝化修复效果。针对上述技术瓶颈,很多研究者利用改性(表面修饰)手段使生物炭构筑良好孔道结构、增加结合位点、恢复表面有效官能团类

型及数量、为特定重金属提供有效结合位点等^[9],从而提升生物炭对重金属的吸附容量及钝化重金属污染土壤的效果。其技术手段主要涉及酸碱改性、氧化改性、微波改性、金属氧化物改性等多种方式^[15]。

有研究表明,酸碱改性会使生物炭开放更多闭塞孔道,增大比表面积,从而增加结合位点,提升重金属的吸附效能。氧化改性主要采用KMnO₄、H₂O₂等,通过增加含氧、含锰等官能团,进而增加生物炭表面的重金属结合位点^[9]。金属氧化物改性的生物炭表面可形成金属氢氧化物,增加生物炭的正电点位数量,从而提升其对Cr(VI)、As等主要以阴离子存在于土壤环境中的重金属离子的吸附固定性能^[16]。据报道,经盐酸超声改性后的生物炭降低酸溶性Cd的比例是未改性的2~3倍^[17];经NaOH改性的山核桃木生物炭对重金属的吸附能力提高2.6~5.8倍^[18];根据梁婷等^[19]的研究结果,经铈锰氧化物改性后的生物炭相比于未改性的生物炭,其吸附容量提升了104倍,将其应用于砷污染农田可使土壤中的As转化为活性较低的形态,对土壤有效砷的钝化率可超过90%,使As的环境风险大大降低,从而实现对砷污染土壤的修复。由此看来,改性生物炭对提高土壤中重金属的钝化效果显著。

2 生物炭老化作用对土壤重金属的固定效应

在土壤水分、空气、微生物和植物根系等作用下,生物炭物理化学性质及材料特性发生变化的过程称为生物炭老化,研究表明生物炭进入土壤环境后发生一系列的老化,涉及自然老化、物理老化、化学老化、生物老化等过程^[20]。

生物炭(改性)对重金属的固定能力及效应不仅会因制备原料、裂解温度、环境条件及农艺措施等因素存在差异^[21],其固定的重金属还可能会随着时间的变化又重新释放出来,使生物炭的钝化功效发生改变。经物理、化学、生物和自然老化等不同老化过程后,生物炭对土壤重金属的固定效应影响规律表现不一。老化作为影响生物炭钝化效应的重要过程,也是生物炭作为钝化剂是否成功修复重金属污染土壤的关键。因此,明确生物炭老化过程对土壤重金属固定效应的影响,是对生物炭施用安全性和环境效应进行评价的客观需要^[22],也可生物炭修复重金属污染土壤的长期应用提供理论依据。

2.1 物理老化效应

物理老化是指生物炭受环境中物理因素影响其性质发生变化的过程,如雨滴或风力的侵蚀可以减少

某类生物炭的尺寸,而冷冻膨胀则会使生物炭表面出现裂缝^[23-25]。常见的物理老化过程有冻融循环、高温老化和干湿交替三种。据报道,水稻秸秆生物炭进行冻融循环和高温老化处理后对Cd(II)的固定能力均有提高^[26];与之相反,将奶牛粪便和锯末生物炭经过干湿循环和冻融循环老化处理后施入土壤中却降低了对Cd的固定能力^[27]。另外,刘艳等^[28]采用氧化剂-干湿-冻融交替循环的方法对玉米秸秆生物炭进行老化,发现这种物理老化过程显著降低了土壤重金属(Pb、Cu、Cd)有效态含量,增强了生物炭固定土壤重金属的性能,且用量越大效果越好。

2.2 化学老化效应

化学老化是指生物炭在环境中会参与各种氧化反应,从而导致表面性质发生改变^[29]。关于生物炭化学老化方面的研究,一般是通过添加氧化剂来模拟生物炭在环境中的老化过程,化学氧化剂能够剧烈地氧化生物炭,使其表面结构发生变化,并且产生含氧官能团。常用的化学氧化剂包括H₂O₂、硝酸、硫酸、空气等。研究表明,将花生壳生物炭和空心莲子草生物炭进行HNO₃/H₂SO₄(体积比1:3)老化处理,发现花生壳老化生物炭对土壤活性酸和潜在酸含量的降低效果减弱,加重了土壤的酸化,甚至还增加了Al³⁺的含量,加剧了土壤铝毒作用,而空心莲子草老化后因孔结构遭破坏和羧基官能团减少,其对土壤Pb的钝化效应减弱^[30-31]。FRIŠTÁK等^[32]的试验发现经H₂O₂老化的生物炭对Cd具有更好的固定能力,而对Cu的固定能力下降,通过Box-Behnken Design(BBD)对化学老化条件及参数进行优化后,发现H₂O₂浓度是影响老化过程最重要的变量。可见,不同的化学老化条件可导致生物炭特性及固定土壤重金属的能力发生变化。

2.3 生物老化效应

生物老化指在生物因素(如微生物、土壤动物等)影响下,生物炭当作基质实现生物自身的同化/呼吸等各种生命活动,导致生物炭的特性发生改变的过程^[29]。生物老化生物炭的制备过程主要是将富集培养的微生物或土壤微生物提取液和一定的营养液加入到生物炭中,根据需要培养一定时间,得到微生物矿化的样品^[20]。直至当前,对于生物老化后的生物炭影响土壤重金属的钝化效应机理的研究还不多见。已有研究结果表明,经生物老化后的生物炭CEC增加^[33],这可间接影响土壤中重金属的活性。另有报道称,生物炭发生生物老化后不仅能够促进微生物的生长,同时还促进了不稳定性碳的分解^[34]。这些研究均

表明生物炭的生物老化过程可对土壤肥力及土壤中重金属污染物的行为产生重要影响。

2.4 自然老化效应

生物炭老化过程极其复杂,在自然环境中受物理、化学及生物等因素的联合影响发生自然老化过程。生物炭自然老化的研究一般会通过短期的土壤培养或田间试验来模拟其在自然环境中的老化。如HE等^[35]的研究发现经过2年的土培试验后,土壤中的弱酸提取态Pb、Cu含量明显降低,不稳定的Zn、Cd、As则增加。另外,椰壳、橙渣和污水污泥生物炭在受Cu污染土壤中培养2年后,可利用态Cu含量的降幅均远高于短期(一周)施用,且污水污泥生物炭施用效果最佳^[36]。另有研究报道藤条和树皮衍生生物炭在整个自然老化过程中可提取态重金属含量均明显下降,说明生物炭修复重金属污染土壤在一定时间范围内仍可保持稳定性^[37]。

由此可见,生物炭不同老化方法均可对其固定重金属的效应产生不同程度的影响,而生物炭老化后对重金属表现出的不同固定能力,主要归因于其在老化过程中结构、表面基团及化学组成等特性的改变。关于不同老化方法导致生物炭结构/性质的改变及其对重金属的固定/吸附效果的影响,已有相关文献报道(表1)。

3 生物炭老化产物特性及其对重金属的固定机制

生物炭在土壤中的老化经历了自表面到内部逐渐氧化的过程^[41-42],在老化的过程中生物炭表面特性、材料组成、pH值、官能团以及吸附容量等特性不断变化,从而导致相应的固定机制存在差异。生物炭施入土壤后首先在其表面开始发生老化,在老化过程中,一方面是生物炭的颗粒直径逐渐变小、表面变粗糙、微孔结构被破坏等,随着老化时间的增加生物炭内部也开始被氧化,主要表现为含氧官能团的增加^[42-44];另一方面,因制备生物炭的原料种类、热解温度以及老化方式的不同,生物炭老化后结构和性质的改变也会有所区别。而生物炭本身特性的变化尤其是老化过程带来其对重金属吸附解吸特性及固定机制的变化,直接影响其固定土壤重金属的稳定性和时效性。

在各种不同老化方式影响下,生物炭的表面形态、结构特性及矿物组成均发生各自不同的变化,根据DONG等^[45]的研究结果,在自然老化过程的影响

表1 老化生物炭的特性变化与固定重金属的效果

Table 1 Characteristic changes of aging biochar and the effect of fixing heavy metals

老化类型 Aging type	老化方法 Aging method	生物炭 Biochar	温度 Temperature/ ℃	性质改变 Change of nature	重金属 Heavy metal	吸附/固定情况 Adsorption and immobilization		参考文献 References
						新鲜生物炭 Fresh biochar	老化生物炭 Aging biochar	
化学老化 Chemical aging	空气(4℃/ 22℃/44℃三种 温度下老化)	污水污泥	400	CEC、O含量、含氧官能团增加; pH值、碱性基团降低; Si—O—Si拉伸增强	Pb Cr As	68 mg·kg ⁻¹ 67 mg·kg ⁻¹ 29 mg·kg ⁻¹	70 mg·kg ⁻¹ 66 mg·kg ⁻¹ 30.5 mg·kg ⁻¹	[38]
		浸出(去离 子水)	350	表面更加光滑;灰分含量、pH、 O含量、(O+N)/C降低;C含量 增加	Cd	12.10 mg·g ⁻¹	8.26 mg·g ⁻¹	[39]
		HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (体积比1:3)	350	表面光滑;C含量、H/C、pH降 低;O、N含量增加	Cd	12.10 mg·g ⁻¹	41.32 mg·g ⁻¹	[39]
	H ₂ O ₂ (5%)	玉米秸秆	350	表面光滑;C含量降低;O含量 增加	Cd	12.10 mg·g ⁻¹	41.49 mg·g ⁻¹	[39]
		空心莲 子草	350 650	比表面积、O含量、(O+N)/C、 O/C、(O=N)/C、含氧官能团增 加;Si—O—Si消失	Pb	350℃ 279.85 mg·g ⁻¹ 650℃ 286.07 mg·g ⁻¹	350℃ 242.57 mg·g ⁻¹ 650℃ 159.82 mg·g ⁻¹	[31]
物理老化 Physical aging	冻融循环	小麦秸秆	350	表面局部发生断裂,有利于内 部氧化;C含量降低,O含量上 升;—OH减少,—COOH和C=O 增加;P—O、Si—O—Si增加	Cd	20.73 mg·g ⁻¹	26.49 mg·g ⁻¹	[26]
	高温老化	小麦秸秆	350	表面局部发生断裂,增加重金 属吸附位点;C含量降低,O含量 上升;—OH减少,—COOH和C=O 增加;P—O、Si—O—Si增加	Cd	20.73 mg·g ⁻¹	33.30 mg·g ⁻¹	[26]
	冻融循环+ 干湿循环 (土壤培养)	奶牛粪便 (DM) 锯末(SD)	350	pH变化不明显;含O官能团增 加(施入土壤后老化)	Cd	固定效率: DM 68.4% SD 44.6%	固定效率: DM 70.7%~72.2% SD 59.2%~60.5%	[27]
生物老化 Biological aging	土培(接种或未 接种微生物)	橡木、甘 蔗、花梨木	250~600	未接种微生物培养的生物炭的 碳释放量只有接种微生物培养 的50%~90%				[40]
自然老化 Natural aging	田间试验 (土壤培养)	椰子壳 橙渣 污水污泥	500	含氧官能团、CEC增加;比表面 积增大	Cu	Cu可溶态和可交换态含量降低		[36]
	塑料容器培养 60 d	小麦秸秆	350	表面的孔道整体上没有发生显 著变化;C含量降低,O含量上 升;—OH减少,—COOH和 C=O增加;P—O、Si—O—Si增 加	Cd	20.73 mg·g ⁻¹	23.40 mg·g ⁻¹	[26]
	土壤培养2 a	洋麻芯 (KBC) 污水污泥 (SBC)	350 550	含氧官能团(酚羟基、羧基)增 加;污水污泥生物炭形状不规 则、表面粗糙	Pb Cu Zn Cd As	KBC:不稳定Pb降低8.12%~ 8.39%、Cu降低0.29%~ 2.42%、Zn增加12.2%~ 17.9%、Cd增加0~10.5% SBC:不稳定Pb降低4.9%~ 9.9%、Cu降低0.29%~ 2.42%、Zn增加123%~ 153%、Cd增加42.7%~54.8%		[35]

注:此表中未标注土壤培养的均为水体吸附实验,且“吸附/固定情况”一列中均为最大吸附量。

Notes: The soil incubation not marked in this table are all adsorption experiments, and the maximum adsorption capacity is listed in the column of “adsorption and immobilization”.

下,蘑菇生物炭材料表面变光滑,比表面积和总孔体积增加,同时其孔阻塞随着时间的流逝被冲走,有助于将不稳定的有机碳或碳酸盐溶解,导致生物炭的表面形貌、结构及组成发生变化;而ZHAO等^[46]比较了

新鲜树皮制成的生物炭与森林火灾氧化的树皮制备的生物炭材料特性差异,发现后者的比表面积、可溶性碱阳离子、离子交换量、挥发性物质、可溶性有机碳和可交换碱阳离子含量下降明显,但其pH值、O/C和

H/C均升高。另据BEIYUAN等^[47]的研究,高温制备的生物炭老化后因去除了含O、H官能团而具有更高的pH值。与之相反,锯末和奶牛粪便生物炭老化后pH值降低,奶牛粪便生物炭因原始pH值较高有利于CO₂的吸附,更易导致低分子量有机酸的生成,其老化过程中pH值下降趋势更为明显^[27]。据报道,经冻融循环的物理老化后,牦牛生物炭的pH值和Zeta电位均明显降低,这意味着其表面酸性官能团增加,Zeta电位降低表示生物炭粒子之间的静电斥力减弱^[23]。此外,经化学氧化的花生壳生物炭和水稻秸秆生物炭表面变粗糙、微孔结构严重破坏,还引入了羟基、羧基等含氧官能团,同时发现老化过程中H₂O₂相对于HNO₃氧化更为缓慢^[48-49]。在生物老化过程的研究方面,ZIMMERMAN等^[40]将几种不同原料制备的生物炭在接种或未接种微生物条件下进行培养,通过检测其CO₂的释放量,发现未接种微生物培养的生物炭,其碳释放量显著降低,为接种微生物培养情况下的50%~90%。因而,在不同的老化方式下,生物炭表面结构特性、矿物组成及官能团均发生了一系列变化,而这些特性的改变对老化生物炭固定重金属的时效性、稳定性及其土壤环境的风险都会产生影响。

一般说来,无论是生物炭还是老化生物炭,其固定土壤重金属的机制主要表现为吸附、离子交换、氧化还原、络合/沉淀作用以及阳离子- π 作用,但生物炭或老化生物炭对土壤重金属的修复并非单一机制,往往是一种或几种机制主导,多种机制协同进行^[50]。冯彦房等^[51]对载镉生物炭吸附As(V)的研究发现,吸附过程的初始阶段可能同时存在静电作用和离子交换,但随着反应的进行离子交换成为其主要机制。另有研究者开展了玉米秸秆生物炭对重金属的固定效果研究,发现老化的生物炭对重金属的固定效果更优,这是因为老化后的生物炭含氧官能团种类、数量增加,促进了与重金属配位体的结合,同时在老化过程中其表面形成的负电荷通过静电相互作用控制重金属的迁移、转化,从而降低了土壤中重金属的有效性^[28]。陈昱等^[26]的研究显示,在高温和冻融两种老化作用下,生物炭老化产物对重金属的吸附作用明显增强,这主要是由于老化作用使生物炭表面破碎,暴露更多吸附位点,且老化产物的含氧官能团增加,导致老化生物炭与重金属的络合/离子交换作用增强。而热解温度也是决定生物炭(改性)对Cd(II)固定的关键因素,低温条件制备的生物炭对Cd(II)的固定机制以表面络合和离子交换为主,高温条件下则因碳酸盐矿

物的沉淀和经水洗老化造成灰分降低从而导致其与Cd(II)络合作用减弱^[39]。此外,对As(V)与As(III)含氧阴离子型类重金属而言,虽难与生物炭上的负电荷发生吸附作用,但可通过改变其氧化还原能力使As(V)与As(III)的赋存形态发生变化,进而产生沉淀或降低生物毒性^[52]。与此类似,污泥生物炭固定Cr(VI)的主要机制是在酸性条件下将Cr(VI)直接或间接还原为Cr(III),还原后的Cr(III)主要以Cr(OH)₃沉淀或Fe_xCr_(1-x)OH₃共沉淀的形式存在,但其老化后表面负电荷增多,静电排斥作用增强^[38],导致生物炭老化产物对Cr(VI)的固定效率下降。

目前,对于生物炭及其老化机制的研究处于起步阶段,且主要聚焦在老化后固定效果的研究,对固定机制的研究尚不充分。随着研究的不断深入,尤其在同步辐射技术、XPS、SEM-EDS等现代仪器分析技术的推动下,相应的生物炭及其老化过程对重金属固定的机制会越来越明晰。

4 影响生物炭及其老化产物固定重金属的环境因素

已有大量的研究证实,土壤中重金属的有效性受环境因素的重要影响,包括土壤pH值、母质类型、温度、水分及农艺措施等^[53],任何影响土壤重金属活性的因素,均会影响生物炭及其老化产物固定土壤重金属的效应。首先,土壤pH值是决定土壤重金属有效性的重要因素,H⁺浓度过高时易与重金属离子竞争生物炭的吸附位点,而H⁺的浓度降低为生物炭吸附重金属提供更多的活性位点。但以阴离子基团存在的重金属则不同,pH值减小会增加生物炭对Cr(VI)的吸附^[54],而pH值升高可能会促进砷的解吸^[55]。其次,土壤母质类型也是主要影响因素之一。有研究表明,铈锰改性生物炭对As的钝化效果在不同类型土壤中由高至低排序为紫色土>黄壤>红壤^[19]。与此相似,温度和水分作为重要的环境因子,对土壤重金属的环境行为及生物有效性具有至关重要的影响。如高温对Cd的吸收、转运、分配具有促进作用^[56]。而水分的增加会提高黑麦草根对Pb的富集^[57]。此外,施肥等农艺措施也是影响钝化技术发挥重要作用的重要因素。据报道,生物炭与叶面硅肥配施能显著降低土壤和水稻籽粒Cd含量,且效果优于生物炭单施^[58]。

由此看来,在实际重金属污染土壤修复过程中,生物炭及改性生物炭对土壤重金属的固定效应不仅受多种老化过程的影响,还与环境因素及农艺措施有

关,如何在克服多种不利因素的影响下,进行重金属有效性的调控,使得生物炭(改性)固定土壤重金属朝着更稳定和长效的方向发展,是利用其成功修复重金属污染土壤的关键。

5 研究展望

生物炭(改性)对重金属具有良好的吸附固定作用,可降低重金属的生态毒性和植物可利用性,在修复重金属污染土壤方面具有广阔的应用前景。但土壤钝化修复是一个长期的过程,要想达到预期效果,所选用的修复材料需实现固定重金属的长效性及稳定性,一方面使被固定的重金属不再释放到土壤中,另一方面,保持修复材料对重金属的固定能力不下降。而生物炭的老化作用会对重金属的固定能力及钝化效应产生影响,虽然目前取得了一些进展,但尚存在诸多问题有待深入研究:

(1)生物炭及其老化产物固定重金属机制缺乏系统深入的研究,有关生物炭固定重金属的长效性评估方面较少涉及。

(2)已有的老化生物炭研究多集中在对某一种重金属的吸附固定,较少有研究涉及多种重金属共存时的竞争吸附对目标重金属吸附解吸的影响。

(3)国际上对改性生物炭老化过程影响重金属固定效应机理关注尚少。

(4)当前有关生物炭的研究大多集中在单一生物炭对土壤重金属的钝化效果,对生物炭复合钝化剂的研发与应用方面的研究较少。

(5)生物炭及其改性生物炭钝化土壤重金属的辅助技术及成套应用技术研发相当缺乏。

参考文献:

- [1] LI L F, ZHU C X, LIU X S, et al. Biochar amendment immobilizes arsenic in farmland and reduces its bioavailability[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(34):34091-34102.
- [2] 陈世宝,王萌,李杉杉,等.中国农田土壤重金属污染防治现状与问题思考[J]. *地学前缘*, 2019, 26(6):35-41. CHEN S B, WANG M, LI S S, et al. Current status of and discussion on farmland heavy metal pollution prevention in China[J]. *Earth Science Frontiers*, 2019, 26(6):35-41.
- [3] 王重庆,王晖,江小燕,等.生物炭吸附重金属离子的研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(1):692-706. WANG C Q, WANG H, JIANG X Y, et al. Research advances on adsorption of heavy metals by biochar[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(1):692-706.
- [4] 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. LI J X, WU L C, ZHANG J, et al. Research progress of biochar remediation of soil heavy metal pollution[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, 24(12):2075-2081.
- [5] 吕贝贝,张贵云,张丽萍,等.生物炭制备技术研究进展[J]. *河北农业科学*, 2019, 23(5):95-98. LÜ B B, ZHANG G Y, ZHANG L P, et al. Research progress of biochar preparation technology[J]. *Journal of Hebei Agricultural Sciences*, 2019, 23(5):95-98.
- [6] BARROW C J. Biochar: Potential for countering land degradation and for improving agriculture[J]. *Applied Geography*, 2012, 34:21-28.
- [7] 李一,王秋兵.我国秸秆资源养分还田利用潜力及技术分析[J]. *中国土壤与肥料*, 2020(1):119-126. LI Y, WANG Q B. Analysis on the potential and technical analysis of returning nutrients of straw resources[J]. *Soils and Fertilizers Sciences in China*, 2020(1):119-126.
- [8] 孟凡彬,孟军.生物质炭化技术研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2016, 50(6):61-66. MENG F B, MENG J. Research progress of biomass carbonization technology[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2016, 50(6):61-66.
- [9] 王守红,徐荣,王桂良,等.基于生物炭性能提升技术的稻田重金属污染修复策略研究展望[J]. *江西农业学报*, 2019, 31(12):87-98. WANG S H, XU R, WANG G L, et al. Research prospects of heavy metal pollution remediation strategies in paddy fields based on biochar performance enhancement technology[J]. *Acta Agriculturae Jiangxi*, 2019, 31(12):87-98.
- [10] 李伟亚,刘希灵,李志贤,等.生物炭对湘潭锰矿区土壤重金属的固化效应[J]. *生态环境学报*, 2018, 27(7):1306-1312. LI W Y, LIU X L, LI Z X, et al. Research on curing effect of biochar on heavy metals in soil of manganese ore[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(7):1306-1312.
- [11] KARIMI F, RAHIMI G, KOLAHCHI Z, et al. Using industrial sewage sludge-derived biochar to immobilize selected heavy metals in a contaminated calcareous soil[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2019, 11(6):2825-2836.
- [12] JING F, CHEN X M, WEN X, et al. Biochar effects on soil chemical properties and mobilization of cadmium(Cd) and lead(Pb) in paddy soil[J]. *Soil Use and Management*, 2020, 36(2):320-327.
- [13] RIZWAN M S, LMTIAZ M, HUANG G Y, et al. Immobilization of Pb and Cu in polluted soil by superphosphate, multi-walled carbon nanotube, rice straw and its derived biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(15):15532-15543.
- [14] LIU S B, HUANG B Y, CHAI L, et al. Enhancement of As(V) adsorption from aqueous solution by a magnetic chitosan/biochar composite[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(18):10891-10900.
- [15] 王靖宜,王丽,张文龙,等.生物炭基复合材料制备及其对水体特征污染物的吸附性能[J]. *化工进展*, 2019, 38(8):3838-3851. WANG J Y, WANG L, ZHANG W L, et al. Preparation of biochar-based composites and their adsorption performances for characteristic contaminants in wastewater[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(8):3838-3851.
- [16] 李三娜,王楚楚,何晓云.改性水生植物生物炭对低浓度硝态氮的吸附特性[J]. *生态与农村环境学报*, 2018, 34(4):356-362. LI S

- S, WANG C C, HE X Y, et al. Adsorption characteristics of low concentration nitrate-nitrogen onto modified macrophytes biochar[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2018, 34(4):356-362.
- [17] LIU H K, XU F, XIE Y L, et al. Effect of modified coconut shell biochar on availability of heavy metals and biochemical characteristics of soil in multiple heavy metals contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 645:702-709.
- [18] DING Z H, HU X, WAN Y S, et al. Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 33:239-245.
- [19] 梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 等. 钵锰改性生物炭对土壤As的固定效应[J]. *环境科学*, 2019, 40(11):5114-5123. LIANG T, LI L F, ZHU C X, et al. Cerium-manganese modified biochar immobilizes arsenic in farmland soils[J]. *Environment Science*, 2019, 40(11):5114-5123.
- [20] 袁海静, 邓桂森, 周顺桂, 等. 生物炭的老化及其对温室气体排放影响的研究进展[J]. *生态环境学报*, 2019, 28(9):1907-1914. YUAN H J, DENG G S, ZHOU S G, et al. Biochar ageing and its effects on greenhouse gases emissions: A review[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(9):1907-1914.
- [21] 袁帅, 赵立欣, 孟海波, 等. 生物炭主要类型、理化性质及其研究展望[J]. *植物营养与肥料学报*, 2016, 22(5):1402-1417. YUAN S, ZHAO L X, MENG H B, et al. The main types of biochar and their properties and expectative researches[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2016, 22(5):1402-1417.
- [22] 吴文卫, 周丹丹. 生物炭老化及其对重金属吸附的影响机制[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(1):7-13. WU W W, ZHOU D D. Influence of biochar aging on its physicochemical properties and adsorption of heavy metals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(1):7-13.
- [23] 汪艳如, 侯杰发, 郭建华, 等. 冻融循环对牦牛粪生物炭吸附氨氮的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(3):566-573. WANG Y R, HOU J F, GUO J H, et al. Effects of freeze-thaw cycles on ammonium-nitrogen adsorption of yak dung biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(3):566-573.
- [24] HEITKÖTTER J, MARSCHNER B. Interactive effects of biochar ageing in soils related to feedstock, pyrolysis temperature, and historic charcoal production[J]. *Geoderma*, 2015, 245/246:56-64.
- [25] SKJEMSTAD J, GRAETZ R D. The impact of burning on the nature of soil organic matter in Australia[J]. *Agronomina*, 2003, 37:85-90.
- [26] 陈昱, 梁媛, 郑章琪, 等. 老化作用对水稻秸秆生物炭吸附Cd(II)能力的影响[J]. *环境化学*, 2016, 35(11):2337-2343. CHEN Y, LIANG Y, ZHENG Z Q, et al. Effect of ageing on Cd adsorption ability by rice-straw derived biochar[J]. *Environment Chemistry*, 2016, 35(11):2337-2343.
- [27] XU Z B, XU X Y, TSANG D C W, et al. Contrasting impacts of pre- and post-application aging of biochar on the immobilization of Cd in contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242:1362-1370.
- [28] 刘艳, 王聪颖, 史志明, 等. 老化生物炭对小白菜积累重金属的影响[J]. *山西农业大学学报(自然科学版)*, 2019, 39(3):58-64.
- LIU Y, WANG C Y, SHI Z M, et al. Effect of aged biochar on the accumulation of heavy metals in pakchoi[J]. *Journal of Shanxi Agricultural University(Natural Science Edition)*, 2019, 39(3):58-64.
- [29] 张文杰. 生物炭/铁酸锰复合材料固定土壤中铅镉的长期稳定性研究[D]. 呼和浩特:内蒙古科技大学, 2020:12-13. ZHANG W J. Long-term stability of lead and cadmium in soil fixed with biochar/manganese ferrite composites[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2020:12-13.
- [30] 林庆毅, 张梦阳, 张林, 等. 老化生物炭对红壤铝形态影响的潜在机制[J]. *生态环境学报*, 2018, 27(3):491-497. LIN Q Y, ZHANG M Y, ZHANG L, et al. The potential mechanism of the effect of aging biochar on the aluminum morphology in red soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(3):491-497.
- [31] WANG X, JING Y D, CAO Y Q, et al. Effect of chemical aging of *Alternanthera philoxeroides*-derived biochar on the adsorption of Pb(II)[J]. *Water Science and Technology*, 2019, 80(2):329-338.
- [32] FRIŠTÁK V, FRIESL-HANL W, WAWRA A, et al. Effect of biochar artificial ageing on Cd and Cu sorption characteristics[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 159:178-184.
- [33] HAMER U, MARSCHNER B, BRODOWSKI S, et al. Interactive priming of black carbon and glucose mineralisation[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(7):823-830.
- [34] LIANG B, LEHMANN J, SOLOMON D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70(5):1719.
- [35] HE E K, YANG Y X, XU Z B, et al. Two years of aging influences the distribution and lability of metal(loid)s in a contaminated soil amended with different biochars[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 673:245-253.
- [36] MARIA I S G, MARIA I A S M, KAIRON R A, et al. Aged biochar changed copper availability and distribution among soil fractions and influenced corn seed germination in a copper-contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2020, 240:124828.
- [37] VENEGAS A, RIGOL A, VIDAL M. Effect of ageing on the availability of heavy metals in soils amended with compost and biochar: Evaluation of changes in soil and amendment properties[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(20):20619-20627.
- [38] WANG H, FENG M Y, ZHOU F S, et al. Effects of atmospheric ageing under different temperatures on surface properties of sludge-derived biochar and metal/metalloid stabilization[J]. *Chemosphere*, 2017, 184:176-184.
- [39] CHANG R H, SOHI S P, JING F Q, et al. A comparative study on biochar properties and Cd adsorption behavior under effects of ageing processes of leaching, acidification and oxidation[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254:113123.
- [40] ZIMMERMAN A R. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon biochar[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(7):1295-1301.
- [41] BRUUN S, JENSEN E S, JENSEN L S. Microbial mineralization and assimilation of black carbon: Dependency on degree of thermal alteration[J]. *Organic Geochemistry*, 2008, 39:839-845.

- [42] LEHMANN J, LIANG B Q, SOLOMON D, et al. Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: Application to black carbon particles[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2005, 19(1):1-12.
- [43] 高鹏. 生物炭修复后土壤重金属再迁移行为及驱动机制研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2018. GAO P. Migration behavior and driving mechanism of heavy metals in soil after biochar stabilization[D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2018.
- [44] 聂甜甜. 老化作用对生物炭吸附四环素和铜的影响及机制[D]. 杭州: 浙江大学, 2019: 22-24. NIE T T. Effect of aging on the adsorption of tetracycline and Cu^{2+} on biochar and mechanism research[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019: 22-24.
- [45] DONG X L, LI G T, LIN Q M, et al. Quantity and quality changes of biochar aged for 5 years in soil under field conditions[J]. *Catena*, 2017, 159: 136-143.
- [46] ZHAO R D, NEIL C, KONG Z, et al. Effects of aged and fresh biochars on soil acidity under different incubation conditions[J]. *Soil & Tillage Research*, 2015, 146: 133-138.
- [47] BEIYUAN J, AWAD Y M, BECKERS F, et al. Mobility and phytoavailability of As and Pb in a contaminated soil using pine sawdust biochar under systematic change of redox conditions[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 110-118.
- [48] 林庆毅, 姜存仓, 张梦阳. 生物炭老化后理化性质及微观结构的表征[J]. 环境化学, 2017, 36(10): 2107-2114. LIN Q Y, JIANG C C, ZHANG M Y, et al. Characterization of the physical and chemical structures of biochar under simulated aging condition[J]. *Environment Chemistry*, 2017, 36(10): 2107-2114.
- [49] 黄兆琴, 胡林潮, 程德义, 等. 化学老化后稻壳生物炭理化性质的改变及微观结构表征[J]. 环境化学, 2019, 38(8): 1735-1744. HUANG Z Q, HU L C, CHENG D Y, et al. Characterization of physicochemical properties and microstructure of rice husk-derived biochar after chemical aging[J]. *Environment Chemistry*, 2019, 38(8): 1735-1744.
- [50] 黄安香, 杨定云, 杨守禄, 等. 改性生物炭对土壤重金属污染修复研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(12): 5266-5274. HUANG A X, YANG D Y, YANG S L, et al. Advance in remediation of heavy metal pollution in soil by modified biochar[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(12): 5266-5274.
- [51] 冯彦房, 薛利红, 杨根, 等. 载钼生物炭吸附水体中 As(V) 的过程与机制[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(11): 2190-2197. FENG Y F, XUE L H, YANG B, et al. Adsorption of As(V) from aqueous solution by lanthanum oxide-loaded biochar: Process and mechanisms[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(11): 2190-2197.
- [52] WONGROD S, SIMON S, VAN H, et al. Assessing arsenic redox state evolution in solution and solid phase during As(III) sorption onto chemically-treated sewage sludge digestate biochars[J]. *Bioresource Technology*, 2018(11): 232-238.
- [53] GUO G L, ZHOU Q X, MA L Q. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: A review[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, 116: 513-528.
- [54] 王帅, 商建英, 胡克林, 等. 溶液初始 pH 值及裂解温度对玉米秸秆基生物炭吸附 Cr(VI) 的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(5): 443-448. WANG S, SHANG J Y, HU K L, et al. Impact of initial pH and pyrolysis temperature on the adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions on corn straw-based materials[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33(5): 443-448.
- [55] 李婧菲, 方晰, 曾敏, 等. 2 种含铁材料对水稻土中砷和重金属生物有效性的影响[J]. 水土保持学报, 2013, 27(1): 136-140. LI J F, FANG X, ZENG M, et al. Effects on biological availability of arsenic and heavy metals in paddy soil by two kinds of iron-containing materials[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, 27(1): 136-140.
- [56] 罗玲, 方宝华, 刘洋, 等. 不同生育时期温度处理对水稻镉积累特性的影响[J]. 杂交水稻, 2020, 35(2): 52-59. LUO L, FANG B H, LIU Y, et al. Effects of temperature treatment in different growth stages on cadmium accumulation characteristics in rice[J]. *Hybrid Rice*, 2020, 35(2): 52-59.
- [57] 朱剑飞. 环境因子对黑麦草富集土壤重金属 Cu、Pb 的影响[D]. 杭州: 浙江师范大学, 2018: 7-8. ZHU J F. Influence of environmental factors on soil heavy metal Cu and Pb enriched by ryegrass[D]. Hangzhou: Zhejiang Normal University, 2018.
- [58] 陈思慧, 张亚平, 李飞, 等. 钝化剂联合农艺措施修复镉污染水稻土[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(3): 563-572. CHEN S H, ZHANG Y P, LI F, et al. Remediation of Cd-polluted paddy soils using amendments combined with agronomic measures[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(3): 563-572.