

烟秆生物炭及其改性对铅锌矿区污染土壤修复研究

胡 维^{1,2}, 程建中^{1,2,*}, 高维常³, 涂成龙¹, 唐 源¹

(1. 贵州医科大学 公共卫生与健康学院 环境污染与疾病监控教育部重点实验室, 贵阳 550025; 2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 3. 贵州省烟草科学研究院, 贵阳 550081)

摘要: 生物炭(BC)在修复重金属污染土壤时,其修复效果与制备条件及原材料密切相关。以不同碳化温度(300、500和700℃)的烟秆生物炭BC及其纳米羟基磷灰石(nHAP)改性生物炭(HBC)为研究对象,采用微宇宙培养实验探究不同时段(7、14和30d)烟秆BC及HBC对矿区Pb、Zn污染土壤的钝化修复效果。结果表明:不同温度的BC和HBC均能增加土壤pH值(7.81~8.56),并分别使土壤Pb毒性浸出浓度显著降低了30.02%~34.75%和28.23%~34.02%,使有效态Pb降低了37.95%~51.71%和22.56%~26.52%,有效态Zn降低了31.90%~55.52%和19.31%~41.70%;Pb、Zn生物有效性在培养7d时降低最明显,不同BC使土壤Pb、Zn酸溶态降低了8%~11%和6%~14%,同时增加了可还原态、可氧化态和残渣态;而HBC则促使Pb、Zn酸溶态和可还原态向可氧化态和残渣态转化。BC对土壤Pb、Zn修复效果与HBC相当,因此,烟秆BC和HBC在钝化矿区Pb、Zn污染土壤方面具有显著效果,可为矿区土壤污染修复提供科学依据。

关键词: 铅锌矿土壤; 烟秆生物炭; 改性; 迁移; 化学形态; 生物有效性

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2024)02-0144-10 **DOI:** 10.14050/j.cnki.1672-9250.2023.51.103

我国蕴藏着富饶的铅锌矿产资源,其产量已连续多年位居世界首位,矿产地广泛分布于全国的27个省、区、市^[1]。铅(Pb)是人体潜在的全身性有毒微量元素,低剂量即会损害器官、组织和系统,尤其对儿童神经毒性更敏感^[2]。而锌(Zn)是维持人体正常生理、生化功能、生长发育和生殖繁衍所必需的微量元素,但当其在机体内的浓度超过安全剂量范围时,也会影响人体健康^[3]。在采矿过程中形成的废水、废渣和尾矿里携带的重金属释放并迁移,造成矿区周围农田土壤环境污染并威胁到食物链^[4]。故而促使研究者们致力探索有效的土壤修复技术,包括物理修复(土壤置换、土壤隔离、玻璃化和电动法)、化学修复(固定技术和土壤洗涤)、生物修复(植物修复和微生物辅助)和施用改良剂^[5]。然而,每种方法都存在自身局限或不足:如土壤置换、土壤隔离和玻璃化法的成本昂贵、工作量大、可接受性低^[6];化学固定属于暂时性解决方案,可持续时间短,土壤洗涤萃取剂可能会造成环境问题,

二次污染风险高;生物修复需要的时间周期长,效率低^[7]。

如今,土壤改良剂的应用备受青睐。其中,生物炭(BC)就被认为是最有前景的原位修复技术之一,对环境造成的损害小,费用较低,能为土壤重金属污染问题提供一种可行的解决方法^[8]。BC是由废弃生物质在密闭容器中基于无氧或限氧条件下热解合成的一种多孔富碳固态材料^[9]。生物质来源广泛,包括各种作物秸秆(玉米、小麦、大麦、水稻和烟草秸秆)、有机废弃物、污泥、动物粪便(猪、奶牛和牛粪)、植物残渣(花生、山核桃、柳枝、椰壳、榛子壳和甘蔗渣)和酒糟等^[10-12]。中国作为世界上最大的烟草生产国,每年种植量超过100万公顷,产生烟秆废弃物达到300~500万吨^[13]。产量巨大且烟茎坚硬,基本闲置废弃于农田自然腐烂,导致田间被占据而减少用地面积,同时会滋生病原体、释放尼古丁等有害物质并感染农作物,或就地焚烧污染大气、土壤环境及浪费潜在的有用生物质^[14-15]。而

收稿日期:2022-12-26; 改回日期:2023-06-06

基金项目:贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2021]一般187、黔科合基础-ZK[2022]重点047);中国烟草总公司重点研发项目(110202102038)。

第一作者简介:胡 维(1996-)女,硕士研究生,主要研究方向为环境污染与修复。email: huwei@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者:程建中(1983-)男,博士,研究员,主要研究方向为碳氮循环与碳汇调控。email: chengjianzhong@mail.gyig.ac.cn.

将高产烟秆热解转化为生物炭用于重金属污染土壤的修复是促进农业废弃生物质资源化的有效途径。

目前,单一改良剂修复能力不足以钝化多金属污染土壤^[16],对生物炭进行改性以增强其修复性能成为研究的新方向。纳米羟基磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, nHAP)属于脊椎动物硬组织(骨骼和牙齿)的主要无机成分,是一种具有特殊矿物晶体化学特性的无机离子交换吸附材料,呈弱碱性($\text{pH} = 6 \sim 9$),离子交换能力极强,其 Ca^{2+} 易被 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等二价重金属离子置换,且置换速度快而高效^[17-18],也可通过螯合或沉淀反应来改变重金属的生物利用率并降低植物毒性^[19]。然而,nHAP粉末体结构易堆积造成比表面积减小,若以BC为其支撑构架,扩散HAP的纳米颗粒,协同叠加BC的性质,以优化其对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附性能,增强nHAP改性BC对矿区污染土壤Pb、Zn的钝化效果。

本研究以烟秆为原料,采用限氧控温炭化法在300、500和700℃制备不同温度BC及其nHAP改性的HBC。通过分析不同温度BC和HBC处理的矿区土壤Pb、Zn毒性浸出能力和化学形态变化,探讨烟秆BC和HBC修复矿区重金属污染土壤的可行性,以为烟秆废弃物循环资源化利用和矿区重金属污染修复提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

供试土壤采于贵州省黔西南某铅锌矿区,表层土壤(0~20 cm),采用5点梅花布点法进行布点设分,每个采样点所采土壤样品在室温条件下自然风干后,除去碎石、植物块茎等杂物,继而风干并按四分法混匀、磨碎过10目(2 mm)和100目(0.149 mm)筛储存备用。供试土壤基本理化性质: $\text{pH} = 7.57$, $\text{EC} = 1369.5 \mu\text{S}/\text{cm}$, $\text{CEC} = 7.28 \text{ cmol}/\text{kg}$,总Pb为54.09 g/kg,总Zn为54.35 g/kg。供试烟草秸秆采自贵州省福泉市,烟秆生物质用去离子水反复清洗3遍以上至干净(去除表面残留的土壤及灰尘),置于60℃烘箱中烘干、粉碎后装于自封袋待用。

1.2 BC和HBC的制备

本研究采用限氧控温炭化法制备BC,在石英半密闭容器中装入适量已前处理的烟草秸秆后,置于管式炭化炉(SG系列高温炉,中科院上海光学精密机械研究所)中于300、500和700℃温度下厌氧热

解,以10℃/min的速率分别升温至所设定的热解温度,同时通入适量 N_2 以隔绝氧气,恒温热解2 h,经自然降温至室温后取出并称重、计算产率,将BC研磨并过100、60和10目筛后装入自封袋储存待用,3个温度热解的BC分别标记为:BC1、BC2、BC3。

改性烟秆HBC制备:称取0.5%的nHAP置于2500 mL容量瓶中用超纯水定容后,转移至3000 mL烧杯中使用磁力搅拌器震荡30 min溶解成nHAP悬浊液,继而加入适量经前处理的烟秆碎屑于电动搅拌器下搅拌1 h使其充分混合后,将固液混合物置于60℃烘箱中烘干至恒重,于300、500和700℃温度下进行碳化,后续具体操作同上,用nHAP改性的烟秆HBC依次标记为:HBC1、HBC2、HBC3。

1.3 土壤理化性质测定

参考鲁如坤^[20]的《土壤农业化学分析方法》测定土壤基本理化性质,土壤pH值和电导率(EC)先用去离子水提取,再用雷磁pH计(PHS-3E)和电导率仪(DDS-307)测上清液(土水比为1:2.5)^[21];阳离子交换量用三氯化六氨合钴浸提-分光光度法(HJ 889-2017);土壤样品中总Pb、总Zn采用 HNO_3 -HF-HClO₄消解;土壤Pb、Zn化学形态分级采用BCR连续提取法,其可分为弱酸提取态(BCR1)、可还原态(BCR2)、可氧化态(BCR3)和残渣态(BCR4)^[22];土壤毒性特征浸出(Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP)采用浸提液提取^[23]。消解液和浸提液中Pb、Zn浓度使用等离子体原子发射光谱仪ICP-OES(美国,VISTA-MPX)测定。

1.4 BC和HBC理化性质及形貌表征

BC和HBC的pH值和EC值用除去 CO_2 的去离子水浸提,BC和HBC与去离子水比为1:10(m/v),用雷磁pH计(PHS-3E)和电导率仪(DDS-307)检测;生物炭的灰分测定方法参考《木炭和木炭试验方法(GB/T 17664-1999)》;使用能谱发射扫描电子显微镜(SEM-EDS,日本,JSM-7800F型)观察BC和HBC表面形貌及元素成分(Cu靶和K α 射线,操作电压20 kV,电流10 nA)、采用X射线衍射仪(XRD,荷兰,Empyrean DY1411)测定nHAP颗粒的结晶度(束斑1 μm 扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 60^\circ$),并运用Jade 6软件分析。BC和HBC的总Pb均 $<0.01 \text{ mg}/\text{kg}$,两者的总Zn分别为72.69 mg/kg和55.07 mg/kg。不同温度BC和HBC的基本性质见表1。

表1 不同温度 BC 和 HBC 的基本性质

Table 1 Basic properties of BC and HBC prepared at different temperatures

参数	BC1 (300 °C)	BC2 (500 °C)	BC3 (700 °C)	HBC1 (300 °C)	HBC2 (500 °C)	HBC3 (700 °C)
pH	9.69	9.92	10.40	8.78	8.48	8.04
EC/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	4.68	5.50	8.31	2.46	4.11	7.02
产率/%	34.70	29.44	27.10	42.80	38.50	35.70
灰分/%	11.02	12.51	15.47	29.41	26.51	22.10

1.5 微宇宙培养实验设计

分别称取 100 g(干重)过 40 目筛的风干土样,设置 3 个温度碳化 BC 和 HBC,添加 0、3% (w/w) 2 个水平,每个处理重复 3 次,置于 300 mL 烧杯中充分混匀,并调节到土壤田间持水量的 70%,加盖保鲜膜以防止蒸发过快(均匀刺破留孔),用称重法称量,及时补充水分,以不添加任何 BC 的原污染土壤作为空白对照组(CK),整个培养实验过程在(25±2)°C 的恒温温室条件下进行,白昼光照时间平均 12 h/d。先预培养 2~3 d 以稳定土壤微生物活性,共培养 30 d,期间,分别于第 0(加水拌匀后 12 h 取样)、7、14 和 30 d 取出足够土壤以用于分析培养后土壤基本理化性质和重金属 Pb、Zn 化学形态。

1.6 数据处理分析与质量控制

测试数据均使用 SPSS26.0 进行统计描述与分析,不同处理土壤 pH 采用单因素方差分析(One-Way ANOVA),利用 OriginPro 2021 制作图表。本研究质控过程中,使用空白对照、3 个平行样重复处理及国标土壤 GSS-5 作为质控标准物,Pb、Zn 回收率介于 97.60%~100.15%。

2 结果与分析

2.1 不同种类生物炭的结构形貌表征

2.1.1 扫描电镜能量色散 X 射线光谱(SEM-EDX)表征

BC 表面光滑,有一些分散碎片,呈蜂窝状或管状结构,丰富的孔隙结构有利于增加比表面积,可为重金属的固定提供更多吸附点位^[16],同时,可在 BC 中检测到 C、O、Mg、P、S、Cl、K 和 Ca 等元素(图 1a)。nHAP 呈疏松、多孔、不规则结构的白色颗粒状(图 1b),EDX 显示 nHAP 中含有 C、O、P、Ca。而 nHAP 颗粒明显附着并分散于 BC 表面或孔隙结构中构成 HBC,表明成功合成了负载 nHAP 的 HBC(图 1c)。通过 EDX 能谱扫描元素分析,HBC 元素含量整合了 BC 和 nHAP 组分,增加了 P、O、Ca 等元素的构成比例,有利于含铅沉淀形成^[24]。

2.1.2 X 射线衍射(XRD)表征

图 2a 分别显示了 BC、nHAP 和 HBC 的结晶度,nHAP 衍射峰与其标准衍射卡片库(JCPDS standard no. 01-072-1243)一致^[17],KCl 和 CaCO₃ 是 BC 的主要晶相。BC 与 nHAP 衍射图谱对比分析,复合材料 HBC 在同一位角显示出 HAP 晶相,含有少量 CaCO₃,表明 HBC 改性成功,随着 nHAP 含量减少,其衍射峰强度逐渐减弱^[25]。图 2b 显示了吸附 Pb²⁺ 和 Zn²⁺ 后 BC 与 HBC 的 XRD 图谱,由图可知,BC 主要吸附 Pb²⁺ 并生成 PbCO₃ 沉淀,而 HBC 可同时吸附 Pb²⁺ 和 Zn²⁺ 进而形成 PbCO₃ 和 ZnCO₃,且吸附 Pb²⁺ 和 Zn²⁺ 后的晶相不同于原材料 BC 与 HBC。不同材料吸附前后的峰位置和峰强度显著改变,在 2 θ = 22°和 2 θ = 26°附近出现窄而强烈的衍射峰,在 2 θ = 25°、37°、43°、46°和 50°左右处出现弱峰。

2.2 不同生物炭对土壤中 Pb、Zn 钝化修复效果的影响

2.2.1 不同生物炭对矿区污染土壤 pH 值的影响

培养 30 d 后,空白对照土壤(CK)的 pH 值为 7.67,BC 和 HBC 处理土壤 pH 值显著增加,HBC3 除外(图 3);对于添加 BC 的处理,随着碳化温度升高,土壤 pH 值逐渐升高,即 BC3>BC2>BC1,分别增加了 0.89、0.79 和 0.65 个单位,这归因于温度越高,生物炭酸性官能团(如羧基和羟基)在热解过程中越容易释放,剩余碱性官能团(如矿物元素钾、钙、镁和硅及灰分)含量相对增加,进而增加土壤 pH 值^[26];而 HBC 处理组,其 pH 值则随着碳化温度的升高而降低,即 HBC1>HBC2>HBC3,HBC1、HBC2 和 HBC3 较 CK 而言依次增加 0.65、0.55 和 0.14 个单位。HBC 增加土壤 pH 取决于 nHAP 溶解过程中特殊羟基的产生和 H⁺ 的消耗及叠加生物炭的性质^[19,27]。

2.2.2 不同 BC 和 HBC 对土壤 Pb、Zn 生物有效性影响

随着钝化时间的延续,不同类型 BC 处理土壤中有效态 Pb、Zn 含量均先减小后增大,但整体呈下

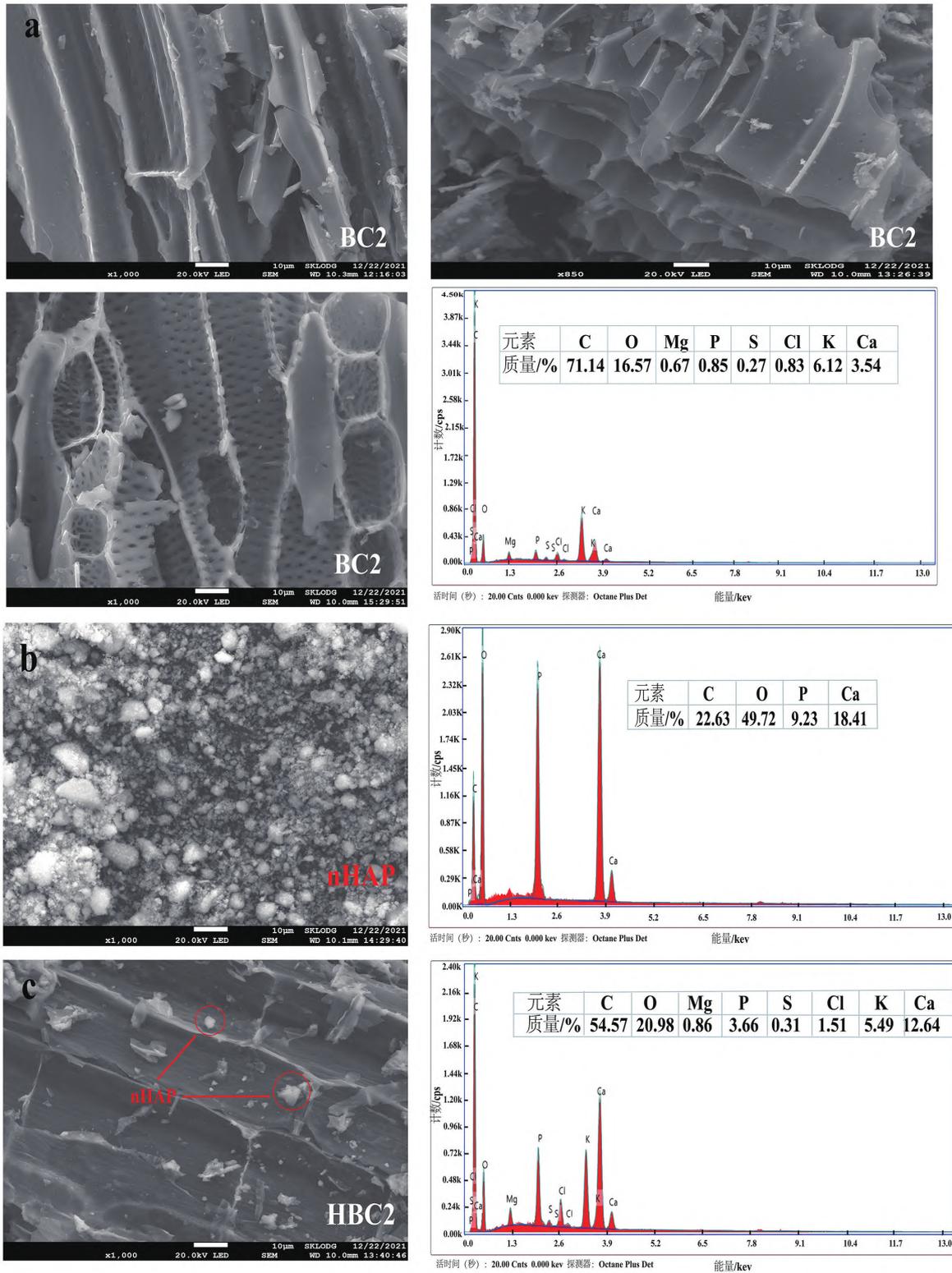


图 1 BC2(a)、nHAP(b)和 HBC2(c)的 SEM-EDX 图

Fig. 1 SEM-EDX images of tobacco stem-derived biochar (BC2) (a), nanohydroxyapatite (nHAP) (b) and its modified biochar (HBC2) (c)

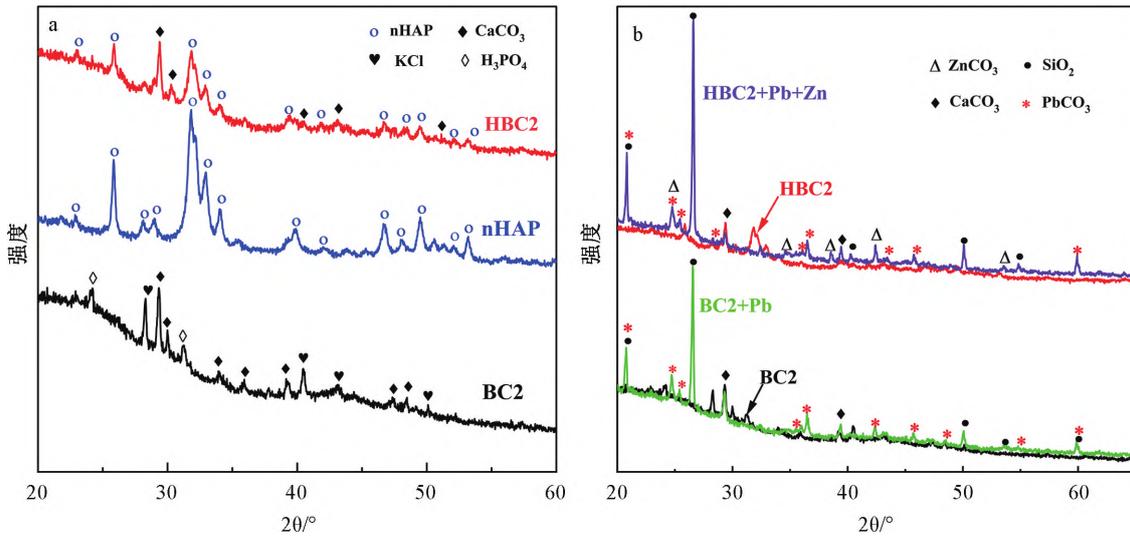
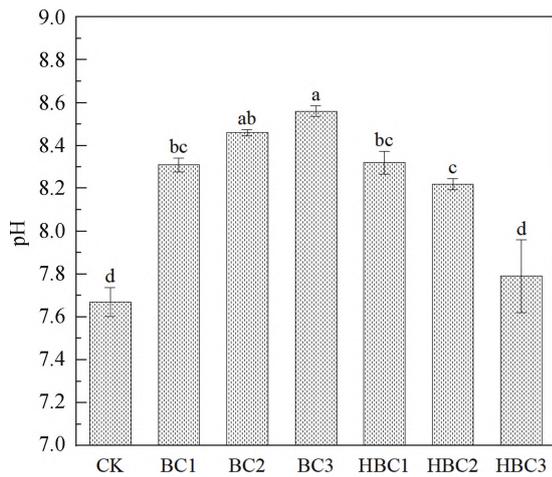


图2 BC2、nHAP和HBC2(a)及其吸附Pb²⁺和Zn²⁺前后(b)XRD图谱

Fig. 2 XRD images of BC2, nHAP and HBC2 before (a) and after (b) their adsorption of Pb²⁺ and Zn²⁺



不同小写字母表示不同处理组间的显著性差异 ($P < 0.05$)

图3 BC和HBC对矿区污染土壤pH值的影响

Fig. 3 Effects of BC and HBC on pH of contaminated soil in mining areas Different lowercase letters represent significant differences between different treatment groups ($P < 0.05$)

降趋势,其中Pb、Zn均在钝化第7d时达到最佳修复效果,此时有效态含量降幅最大(图4)。当添加了不同温度BC和HBC后,有效态Pb降幅分别介于37.95%~51.71%和31.90%~55.52%之间;在相同处理条件下,Zn的有效态含量降幅分别为22.56%~26.52%和19.31%~41.70%;在培养14~30d期间,Pb、Zn有效态含量均呈上升趋势,固定率下降。

在整个土壤培养过程中,随着钝化时间的延长,TCLP-Pb的毒性浸出浓度整体上显著降低,培养时间越长,降幅越小,固定量越大;而TCLP-Zn则无

明显变化(图5)。其中,在钝化7d后,TCLP-Pb呈现出最大降幅,修复效果最佳,与CK相比,施用BC1、BC2、BC3、HBC1、HBC2、HBC3后TCLP-Pb浓度分别降低了32.91%、34.75%、30.02%、33.58%、34.02%和28.23%;而在培养14d和30d时,降幅均减小,在14d时分别下降了0%、3.08%、14.86%、14.68%、7.57%和6.79%;钝化30d时分别降低了7.91%、13.29%、7.90%、27.56%、4.52%和10.46%。

2.2.3 不同BC对土壤中Pb、Zn赋存化学形态的影响

培养7d时,其他处理的土壤Pb相较于CK,施用BC3的钝化效果最佳,活性最强的BCR1降低了11%,最稳定的BCR4增加了3%,而用BC2处理时两个形态依次降低了8%和增加2%;BC1处理则无明显变化(图6)。对于HBC处理组而言,主要是BCR1和BCR2部分向BCR3和BCR4转化。其中,HBC3处理的BCR1和BCR2分别降低了7%和3%,BCR3和BCR4分别增加了6%和4%;施用HBC2时BCR1和BCR2依次降低4%和2%,BCR3和BCR4均增加了3%。而HBC1处理类似于BC1处理,不同形态之间变化不明显。同理,不同BC处理也改变了Zn的赋存化学形态,施用BC3和HBC3的钝化效果最理想。与CK相比,BC3处理土壤Zn的BCR1降低了14%,BCR4增加了4%;施用HBC3时两个形态依次降低了13%和增加了6%;其次是HBC2处理时,BCR1和BCR2分别降低了10%和1%,BCR3和BCR4依次增加了6%和4%;而BC2

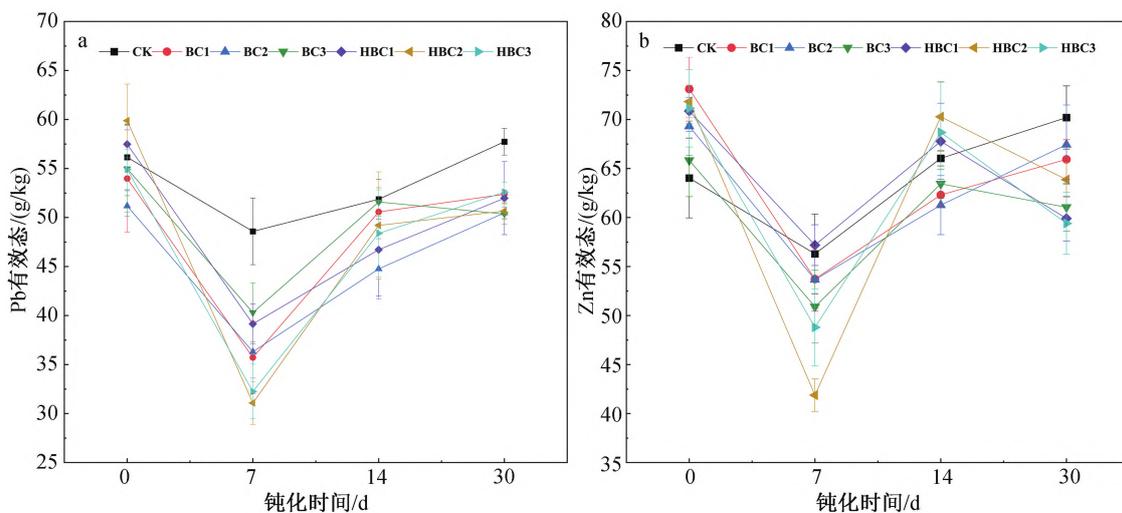


图 4 不同 BC 和 HBC 处理土壤中 Pb、Zn 有效态含量随钝化时间的变化

Fig. 4 Variation of bioavailable Pb/Zn in soil with incubation time after applied with different BC and HBC

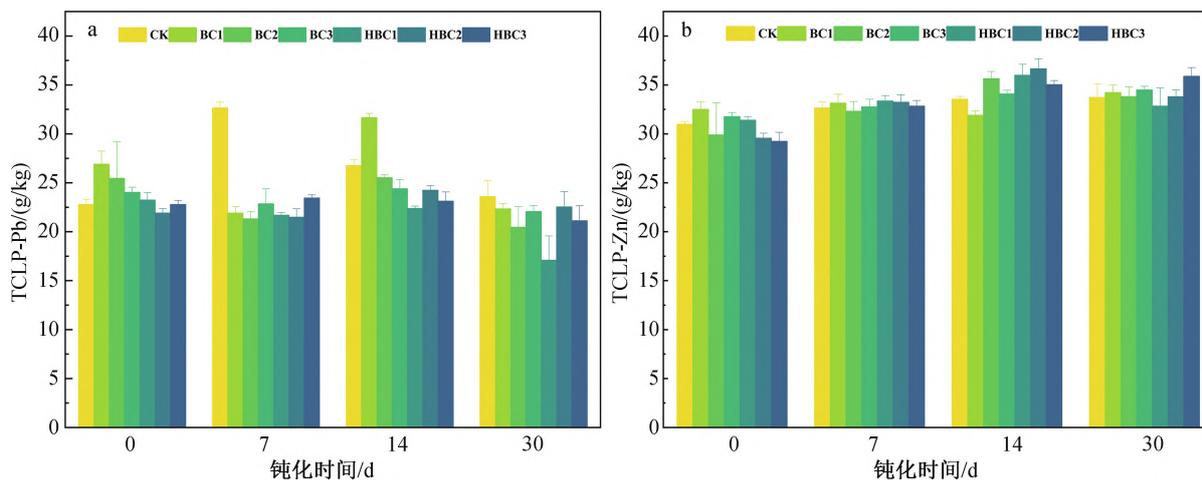


图 5 不同 BC 和 HBC 处理土壤中 Pb、Zn 毒性浸出浓度随钝化时间的分布

Fig. 5 Variation of leachate Pb/Zn concentration with incubation time after applied with different BC and HBC

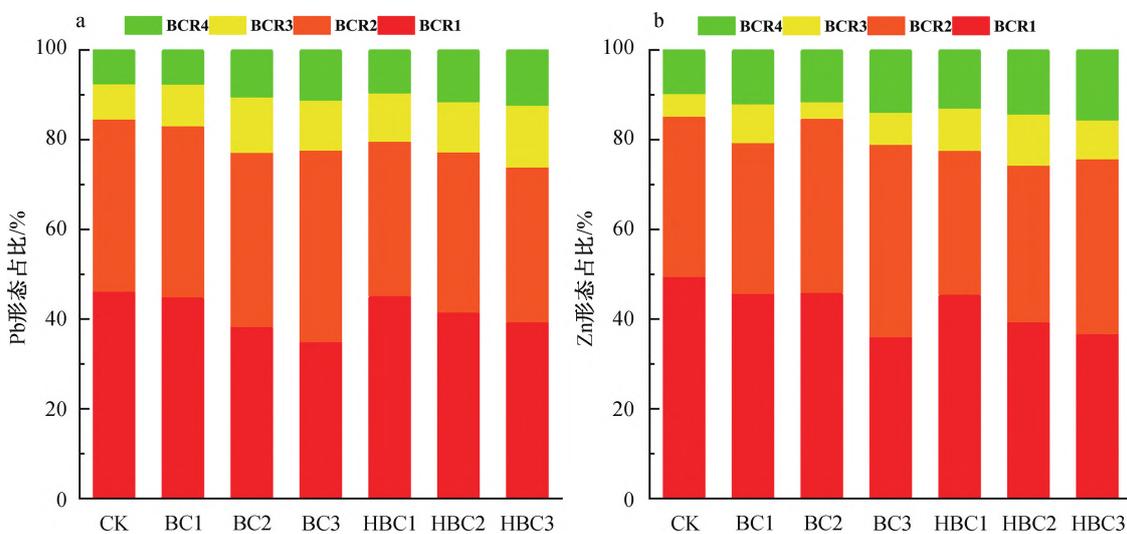


图 6 培养 7d 时不同处理土壤中 Pb、Zn 的化学形态分布

Fig. 6 Distribution of geochemical forms of Pb/Zn in soils under different treatments after 7 days of incubation

处理中 BCR1 降低 6%, BCR4 增加 2%; BC1 和 HBC1 处理 Zn 的 BCR1 均降低 4%, BCR4 分别增加 2% 和 3%。

3 讨论

3.1 不同 BC 和 HBC 对矿区土壤 Pb、Zn 迁移性的影响

TCLP 毒性浸出用于评估重金属污染土壤的修复效果,反映土壤重金属迁移的情况^[28]。相比于 Pb,不同 BC 和 HBC 处理对 Zn 的吸附基本无明显变化(图 5)。其原因可能是多种重金属间存在竞争性吸附,尤其是污染土壤中重金属浓度高且 BC 和 HBC 吸附能力有限时,更难以增加 Zn 的固定率,揭示 Zn 是一种移动性很强的元素,极易被 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等二价金属离子竞争^[29-30]。Sha 等^[31]研究也证实难以用改良剂稳定 Zn,与本研究结果一致。同时,从 XRD 分析发现 BC 和 HBC 表面生成 $PbCO_3$ 及 $ZnCO_3$ 晶体(图 2b),提示沉淀反应是其钝化 Pb 和 Zn 的主要机制,进而降低改良土壤中 TCLP-Pb 浓度。且随着培养时间延长,不同温度 BC 处理土壤 Pb 的浸出浓度逐渐减小,即第 30 d 相比于第 0 d, BC1、BC2、BC3 的 TCLP-Pb 浓度分别下降了 46.38%、39.38% 和 35.18%,表明制备 BC 的温度越高,稳定性越强,固定效果越好;而 BC 和 HBC 处理间变化情况恰好相反,施用 HBC1、HBC2 和 HBC3 的 TCLP-Pb 浓度随温度增加降低了 32.05%、32.5% 和 43.02%。施用不同温度的 BC 和 HBC,在培养 30 d 后的 TCLP-Pb 浸出率与其 pH 变化一致,即 BC 随着制备温度升高,TCLP-Pb 浓度下降,固定量增加;而 HBC 处理的 TCLP-Pb 浓度则随热解温度的升高而增加。究其原因,随着温度升高,BC 灰分含量增加,表面酸性基团(-COOH)挥发使得碱性官能团丰度相对增加,有助于 BC 提高土壤 pH 值,增加阳离子交换量并诱导 Pb 以 $PbCO_3$ 形式沉淀,以便更好地稳定 Pb^[32-33];Bashir 等^[34]在 Pb 污染土壤中施用 3% 的 BC 后,TCLP-Pb 浓度减少了 30.30%。然而,偏中碱性的 nHAP 使得 HBC 呈碱性并提高了土壤 pH 值,归因于 nHAP 溶解过程中特殊羟基的产生和 H^+ 的消耗,但随着碳化温度增加,HBC 的 pH 值逐渐降低,这主要是由于高温造成羟基基团挥发并导致酸度增加,从而削弱高温 HBC 对 Pb 的固定能力^[35-36]。该研究结果与 Lago-Vila 等^[37]和 Zhu 等^[38]一致。Yang 等^[17]施用 BC 负

载 nHAP 的材料修复 Pb 污染土壤,土壤 Pb 的固定率达到 56.8%。因此,BC 和 HBC 都能有效地降低矿区土壤 Pb 的迁移性,且与 BC 施用量、掺入深度、土壤性质及环境气候条件等密切相关^[39]。

3.2 不同 BC 和 HBC 对矿区土壤 Pb、Zn 生物有效性的影响

BC 和 HBC 的施用在培养到第 7 d 时均显著降低了 Pb、Zn 生物有效态含量(图 4),并改变了土壤中赋存的 Pb、Zn 化学形态。BCR1+BCR2 为不稳定组分且生物利用度高,其占比用于衡量重金属活性程度以反映生物有效性大小^[40]。BC 对 Pb、Zn 化学形态的影响主要是促进 BCR1 向 BCR2、BCR3 和 BCR4 转化;而 HBC 则是将有效态 BCR1 和 BCR2 转化为 BCR3 和 BCR4(图 6)。本研究 BC 和 HBC 都能使 Pb、Zn 从生物利用度较高组分转化为较低组分,进而降低它们的生物有效性,这与 Tu 等^[41]研究结果一致。培养 7 d 后,不同 BC 和 HBC 处理 Pb、Zn 生物有效态含量降至最低,而后随时间推移又逐渐升高(图 4),可能是 Pb、Zn 与 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 产生的沉淀再次溶解,导致生物有效性增加^[25]。Zhang 等^[42]的研究也证实了这一现象的存在。总体而言,HBC 促使生成稳定的残渣态含量高于 BC,在于 nHAP 修复土壤重金属污染的主要固定机制途径(离子交换、供磷、沉淀和络合)较多,且含丰富的 Ca^{2+} 可提供更多 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 交换点位以及在 nHAP 处理过程中生成 $Pb_3(PO_4)_2$ 或 $Pb_5(Pb_4)_3Cl$ 沉淀^[17,43];同时,孔隙结构丰富、比表面积较大的 BC 也更利于吸附 Pb、Zn^[44]。结果显示,700 °C 碳化的 BC3 和 HBC3 是本研究中钝化 Pb、Zn 效果最理想的温度。Zhou 等^[45]揭示了高温(700 °C)热解的 BC 可促进碳酸盐形成,并增加 $PbCO_3$ 沉淀的产生,表明沉淀是吸附 Pb 的主要机制。同样,Wei 等^[46]也证实了较高温度制备的 BC 对重金属的固定效果优于较低温度,并促进生物可利用组分(BCR1+BCR2)向稳定组分转化(BCR3+BCR4),是由于随着热解温度的升高,BC 中含氧官能团含量降低,芳香结构和碱性矿物成分含量增加。Huang 等^[47]发现随着热解温度升高(350~750 °C),Pb、Zn 生物有效性部分 BCR1 和 BCR2 分别降低了 1.14%、30.61% 和 30.07%、21.16%,而稳定态 BCR3+BCR4 含量增加,提示高温 BC 可降低环境中 Pb、Zn 生物有效性。在本研究中,施用 BC 和 HBC 后,可氧化 Zn 占比升高,表明 Zn 更有可能与有机质结合并形成金属-

有机复合物,从而降低了 Zn 的生物有效性^[48]。Pb 不同于 Zn,易与铁/锰氧化物结合形成沉淀,导致可还原部分 BCR2 和残渣态 BCR4 增加,稳定性增强;且 nHAP 能有效地将土壤中高生物利用度 Pb 转化为难以被生物吸收的形态,从而降低土壤中 Pb 的生物活性,以达到去除土壤 Pb 效果^[49]。

4 结论

1) SEM-EDX 结果显示疏松、多孔、不规则结构的 nHAP 均匀分布在表面光滑且孔隙结构丰富的 BC 上;XRD 显示复合材料 HBC 在同一位角显示出 BC 和 nHAP 晶相,且 BC、HBC 吸附 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 后的晶相发生改变。

2) BC 和 HBC 均能有效增加土壤 pH 值;TCLP

浸提实验结果表明,不同温度热解的 BC 和 HBC 都能有效降低 Pb 的迁移性和生物有效性,且迁移性随着温度增加效果越显著,但 TCLP-Zn 无明显变化;经 nHAP 改性的 HBC 相较于对应碳化温度的 BC 对 Pb、Zn 钝化效果未见明显优势,表明值得深入探究其影响改性效果的因素;同时,不同时间段短期钝化效果有所差异,后续有必要进行长期修复监测对比其修复效果,尤其针对移动性很强的 Zn 元素。

3) BCR 实验结果指出,培养 7 d 时,BC 的施用有效地降低了土壤 Pb 和 Zn 的酸溶态,增加了可还原态、可氧化态和残渣态;而 HBC 则促使 Pb、Zn 酸溶态和可还原态向可氧化态和残渣态转化,进而降低其生物有效性。然而随着时间延长,其效果有所反弹,应开展长期修复对比研究和田间试验。

参 考 文 献

- [1] 郑奎, 李林. 我国铅锌矿区的重金属污染现状及治理[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(30): 14837-14838, 14870.
- [2] Costa M, Henriques B, Pinto J, et al. Influence of salinity and rare earth elements on simultaneous removal of Cd, Cr, Cu, Hg, Ni and Pb from contaminated waters by living macroalgae[J]. Environmental Pollution, 2020, 266: 115374.
- [3] Han X, Liu F, Zhang Q, et al. Effects of Zn-enriched bifidobacterium longum on the growth and reproduction of rats[J]. Nutrients, 2022, 14(4): 783.
- [4] Proshad R, Kormoker T, Islam M S, et al. Potential health risk of heavy metals via consumption of rice and vegetables grown in the industrial areas of Bangladesh[J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2020, 26(4): 921-943.
- [5] Liu L W, Li W, Song W P, et al. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: principles and applicability[J]. Science of the Total Environment, 2018, 633: 206-219.
- [6] Khalid S, Shahid M, Niazi N K, et al. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 182: 247-268.
- [7] Lahori A H, Guo Z Y, Zhang Z Q, et al. Use of biochar as an amendment for remediation of heavy metal-contaminated soils: prospects and challenges[J]. Pedosphere, 2017, 27(6): 991-1014.
- [8] Palansooriya K N, Shaheen S M, Chen S S, et al. Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: a critical review[J]. Environment International, 2020, 134: 105046.
- [9] Lee J W, Kidder M, Evans B R, et al. Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(20): 7970-7974.
- [10] Manolikaki I, Diamadopoulos E. Agronomic potential of biochar prepared from brewery byproducts[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 255: 109856.
- [11] Méndez A, Paz-Ferreiro J, Araujo F, et al. Biochar from pyrolysis of deinking paper sludge and its use in the treatment of a nickel polluted soil [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 107: 46-52.
- [12] Zhang J Q, Li C B, Li G T, et al. Effects of biochar on heavy metal bioavailability and uptake by tobacco (*Nicotiana tabacum*) in two soils[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2021, 317: 107453.
- [13] Zhang J, Zhang J Y, Wang M Y, et al. Effect of tobacco stem-derived biochar on soil metal immobilization and the cultivation of tobacco plant [J]. Journal of Soils and Sediments, 2019, 19(5): 2313-2321.
- [14] Cai J X, Li B, Chen C Y, et al. Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application[J]. Bioresource Technology, 2016, 220: 305-311.
- [15] Di H H, Wang R, Ren X H, et al. Co-composting of fresh tobacco leaves and soil: an exploration on the utilization of fresh tobacco waste in farmland[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(6): 8191-8204.
- [16] Cao X D, Wahbi A, Ma L N, et al. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2/3): 555-564.
- [17] Yang Z M, Fang Z Q, Zheng L C, et al. Remediation of lead contaminated soil by biochar-supported nano-hydroxyapatite[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 132: 224-230.

- [18] Wang Y F, Li R Z, Liu W Z, et al. Exploratory of immobilization remediation of hydroxyapatite (HAP) on lead-contaminated soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(26): 26674–26684.
- [19] Wang F Y, Zhang S Q, Cheng P, et al. Effects of soil amendments on heavy metal immobilization and accumulation by maize grown in a multiple-metal-contaminated soil and their potential for safe crop production[J]. *Toxics*, 2020, 8(4): 102.
- [20] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 146–195.
- [21] 吴劲楠, 龙健, 刘灵飞, 等. 典型铅锌矿化区不同土地利用类型土壤重金属污染特征与评价[J]. *地球与环境*, 2018, 46(6): 561–570.
- [22] Hwang A, Ji W, Kweon B, et al. The physico-chemical properties and leaching behaviors of phosphatic clay for immobilizing heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(6): 1141–1145.
- [23] Wang B L, Xie Z M, Chen J J, et al. Effects of field application of phosphate fertilizers on the availability and uptake of lead, zinc and cadmium by cabbage (*Brassica chinensis* L.) in a mining tailing contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(9): 1109–1117.
- [24] Cui H B, Shi Y, Zhou J, et al. Effect of different grain sizes of hydroxyapatite on soil heavy metal bioavailability and microbial community composition[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2018, 267: 165–173.
- [25] Zhou C L, Song X, Wang Y W, et al. The sorption and short-term immobilization of lead and cadmium by nano-hydroxyapatite/biochar in aqueous solution and soil[J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131810.
- [26] Qi F J, Lamb D, Naidu R, et al. Cadmium solubility and bioavailability in soils amended with acidic and neutral biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 610/611: 1457–1466.
- [27] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: a review[J]. *Waste Management*, 2008, 28(1): 215–225.
- [28] Cao X D, Ma L Q, Rhue D R, et al. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3): 435–444.
- [29] Hussain Lahori A, Zhang Z Q, Guo Z Y, et al. Potential use of lime combined with additives on (im)mobilization and phytoavailability of heavy metals from Pb/Zn smelter contaminated soils[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 145: 313–323.
- [30] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 3488–3497.
- [31] Sha H C, Li J, Wang L Q, et al. Preparation of phosphorus-modified biochar for the immobilization of heavy metals in typical lead-zinc contaminated mining soil: performance, mechanism and microbial community[J]. *Environmental Research*, 2023, 218: 114769.
- [32] Weber K, Quicker P. Properties of biochar[J]. *Fuel*, 2018, 217: 240–261.
- [33] Hamid Y, Tang L, Hussain B, et al. Efficiency of lime, biochar, Fe containing biochar and composite amendments for Cd and Pb immobilization in a co-contaminated alluvial soil[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257: 113609.
- [34] Bashir S, Shaaban M, Hussain Q, et al. Influence of organic and inorganic passivators on Cd and Pb stabilization and microbial biomass in a contaminated paddy soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18(9): 2948–2959.
- [35] Zeng G M, Wan J, Huang D L, et al. Precipitation, adsorption and rhizosphere effect: The mechanisms for Phosphate-induced Pb immobilization in soils: a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 339: 354–367.
- [36] Cui H B, Zhou J, Zhao Q G, et al. Fractions of Cu, Cd, and enzyme activities in a contaminated soil as affected by applications of micro- and nanohydroxyapatite[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(4): 742–752.
- [37] Lago-Vila M, Rodríguez-Seijo A, Vega F A, et al. Phytotoxicity assays with hydroxyapatite nanoparticles lead the way to recover firing range soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 690: 1151–1161.
- [38] Zhu F, He S Y, Shang Z F. Effect of vegetables and nano-particle hydroxyapatite on the remediation of cadmium and phosphatase activity in rhizosphere soil through immobilization[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2019, 21(6): 610–616.
- [39] O'Connor D, Peng T Y, Zhang J L, et al. Biochar application for the remediation of heavy metal polluted land: a review of *in situ* field trials[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 619–620: 815–826.
- [40] He D Y, Cui J, Gao M, et al. Effects of soil amendments applied on cadmium availability, soil enzyme activity, and plant uptake in contaminated purple soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 654: 1364–1371.
- [41] Tu C, Wei J, Guan F, et al. Biochar and bacteria inoculated biochar enhanced Cd and Cu immobilization and enzymatic activity in a polluted soil[J]. *Environment International*, 2020, 137: 105576.
- [42] Zhang D, Ding A, Li T, et al. Immobilization of Cd and Pb in a contaminated acidic soil amended with hydroxyapatite, bentonite, and biochar[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, 21: 2262–2272.
- [43] Pham Minh D, Tran N D, Nzihou A, et al. Hydroxyapatite gel for the improved removal of Pb²⁺ ions from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 232: 128–138.
- [44] Qin C C, Yuan X Z, Xiong T, et al. Physicochemical properties, metal availability and bacterial community structure in heavy metal-polluted soil remediated by montmorillonite-based amendments[J]. *Chemosphere*, 2020, 261: 128010.
- [45] Zhou Z, Xu Z H, Feng Q J, et al. Effect of pyrolysis condition on the adsorption mechanism of lead, cadmium and copper on tobacco stem bio-

- char[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 187: 996–1005.
- [46] Wei J, Tu C, Yuan G D, et al. Assessing the effect of pyrolysis temperature on the molecular properties and copper sorption capacity of a halophyte biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251: 56–65.
- [47] Huang H, Yao W L, Li R H, et al. Effect of pyrolysis temperature on chemical form, behavior and environmental risk of Zn, Pb and Cd in biochar produced from phytoremediation residue[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 487–493.
- [48] Wu P, Cui P X, Fang G D, et al. Biochar decreased the bioavailability of Zn to rice and wheat grains: insights from microscopic to macroscopic scales[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 621: 160–167.
- [49] He M, Shi H, Zhao X Y, et al. Immobilization of Pb and Cd in contaminated soil using nano-crystallite hydroxyapatite[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2013, 18: 657–665.

Remediation of Contaminated Soil in Pb-Zn Mining Area by Raw and Modified Tobacco Stem-derived Biochar

HU Wei^{1,2}, CHENG Jianzhong^{1,2}, GAO Weichang³, TU Chenglong¹, TANG Yuan¹

(1. School of Public Health, the key laboratory of Environmental Pollution Monitoring and Disease Control, Ministry of Education, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. Guizhou Academy of Tobacco Science, Guiyang 550081, China)

Abstract: Tobacco stem biochar (BC) has been widely used in the remediation of heavy metal-contaminated soil, and its remediation effect is closely related to the preparation conditions and raw materials. Taking tobacco stem-derived biochar (BC) and its nano hydroxyapatite (nHAP) modified biochar (HBC) pyrolyzed at different temperatures (300, 500 and 700 °C) as research objects, the microcosmic cultivation experiment was used to explore the passivation and remediation effects of tobacco stem BC and HBC on Pb and Zn contaminated soil in mining areas at different periods (7, 14 and 30 days). The results showed that BC and HBC prepared at different temperatures could increase soil pH to 7.81–8.56, and significantly reduce the leaching concentration of soil Pb by 30.02%–34.75% and 28.23%–34.02%, respectively; and the soil available Pb decreased by 37.95%–51.71% and 22.56%–26.52%, respectively, while the soil available Zn decreased by 31.90%–55.52% and 19.31%–41.70%, respectively. The bioavailability of Pb and Zn decreased most significantly after 7 days of incubation. Different BC reduced the acid soluble state of Pb and Zn by 8%–11% and 6%–14%, respectively, and meanwhile, increased the reducible state, oxidizable state and residual state of Pb and Zn. HBC, on the other hand, promotes the transformation of acid soluble and reducible Pb and Zn into oxidizable state and residual states. The remediation effect of BC on soil Pb and Zn is equivalent to that of HBC. Therefore, tobacco stem-derived BC and HBC have significant effects in passivating Pb and Zn contaminated soil in mining areas, which can provide scientific basis for soil pollution remediation in mining areas.

Key words: soils in Pb-Zn mining area; tobacco stem-derived biochar; modification; mobility; geochemical forms; bioavailability