

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.12.2016042803

孟梅, 华玉妹, 朱端卫, 等. 生物炭对重金属污染沉积物的修复效果[J]. 环境化学, 2016, 35(12): 2543-2552.

MENG Mei, HUA Yumei, ZHU Duanwei, et al. Remediation effect of biochar on sediment contaminated by heavy metals[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(12): 2543-2552.

## 生物炭对重金属污染沉积物的修复效果\*

孟 梅 华玉妹\*\* 朱端卫 赵建伟 万小琼

(华中农业大学资源与环境学院, 武汉, 430070)

**摘 要** 采用1%、2%和5%的生物炭钝化污染沉积物中的重金属,并研究生物炭修复对水体的生态影响.结果表明,生物炭添加后水体的pH值显著增大,上覆水和间隙水中溶解态Cu、Zn和Cd浓度均显著降低.1%(W/W)生物炭添加量使上覆水中溶解态Cu比对照降低了82.4%;在不同添加量下间隙水溶解态Zn降低幅度为11.7%—62.8%.通过BCR重金属形态分级发现沉积物中酸溶态重金属均有向残渣态转化的趋势.在5%生物炭添加量时,酸溶态Cu降低了73.08 mg·kg<sup>-1</sup>,降低幅度达到32.1%,而可氧化态Pb增加幅度达到67.8%.通过生物可利用实验(PBET)发现,当生物炭添加量为5%时,生物可利用性Cu降低9.8%,Zn、Pb和Cd的生物可利用性也有不同程度降低.生物炭添加到沉积物后,用于植物毒性试验的家独行菜(*Lepidium sativum*)茎长呈现19.5%—25.7%的增加,根长也随之增加,说明生物炭降低了沉积物重金属的植物毒性.

**关键词** 重金属, 沉积物, 生物炭, 生物可利用实验(PBET), 植物毒性.

## Remediation effect of biochar on sediment contaminated by heavy metals

MENG Mei HUA Yumei\*\* ZHU Duanwei ZHAO Jianwei WAN Xiaoqiong

(College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan, 430070, China)

**Abstract:** Heavy metals in contaminated sediments were immobilized by biochar with application rates of 1%, 2% and 5%, and the ecological impact of biochar remediation on aquatic environment was evaluated. The results indicated that biochar application led to significant increase of pH but significant decrease of dissolved Cu, Zn and Cd concentrations in the overlying water. Compared to the control, dissolved Cu concentration in the overlying water at biochar application rate of 1% (W/W) was reduced by 82.4%. With different rates of biochar application, the reduction of dissolved Zn concentrations in the sediment pore water ranged from 11.7% to 62.8%. BCR sequential extraction showed that heavy metals in the sediments tended to transform from acid-soluble fraction to residual fraction. Acid-soluble fraction of Cu decreased by 73.08 mg·kg<sup>-1</sup> (32.1%) at the biochar application rate of 5%, while oxidizable fraction of Pb increased by 67.8%. Physiologically based extraction test showed that, when 5% biochar was applied, bioavailable Cu was reduced by 9.8% with simultaneous decrease in bioavailable Zn, Pb and Cd. When the phytotoxicity test was carried out with sediments remediated by biochar, the stem length of *Lepidium sativum* significantly increased by 19.5% to 25.7%, and the root length increased as well. The result suggested that biochar application could reduce the phototoxicity of heavy metals in the sediments.

2016年4月28日收稿(Received: April 28, 2016).

\* 国家自然科学基金(50809030)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (50809030).

\*\* 通讯联系人, Tel: 13720296523, E-mail: ymhua@mail.hzau.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13720296523, E-mail: ymhua@mail.hzau.edu.cn

**Keywords:** heavy metals, sediment, biochar, physiologically based extraction test (PBET), phytotoxicity.

随着工业化的加快,大量重金属污染物通过大气沉降、废水排放和雨水径流等作用进入水体,继而经沉淀、吸附等途径累积到沉积物之中<sup>[1-3]</sup>.由于重金属的不可降解性,沉积物重金属含量可达到非常高的水平,如铜陵矿区河流沉积物中 Cu 含量可高达 2477.5 mg·kg<sup>-1</sup><sup>[4]</sup>.法国土伦港海岸带沉积物重金属浓度严重超标,Zn 的浓度达到 3493 mg·kg<sup>-1</sup>,存在严重的水环境生态风险<sup>[5]</sup>.沉积物重金属重度污染会对水生植物以及动物产生影响,Beasley 等根据河流无脊椎动物预测和分类系统得出沉积物重金属对大型无脊椎动物群落变化的影响约占 24%,其中 Zn 和 Ni 的影响最大<sup>[6]</sup>.

由于目前尚缺乏经济高效的手段将重金属直接去除,降低其迁移活性和生物有效性是减少重金属污染风险的重要途径<sup>[7]</sup>.一般处理重金属污染沉积物的方法是通过钝化剂固定和限制沉积物中的重金属<sup>[8]</sup>,合理选择钝化剂是钝化修复的关键环节.常用的化学钝化剂有钢渣、沸石、活性炭、硫酸亚铁等不同材料.Ghosh 等<sup>[1]</sup>研究表明,向沉积物中加入活性炭后,降低了底栖生物对重金属镉的生物吸收,且随着接触时间的增长,钝化效果更明显.沉积物重金属赋存形态是关系到重金属的生物有效性、毒性及其生态风险的重要指标<sup>[9]</sup>,可通过活性重金属形态的变化反映钝化效果<sup>[10]</sup>.

生物炭是一种高度芳香化的稳定物质,在改良农田、贮存碳汇、中和温室气体排放、生成可再生资源等方面都发挥着重要作用<sup>[11]</sup>,同时,对于土壤的固碳、肥力的改善和提高作物产量等方面均可发挥有效作用<sup>[12-13]</sup>.同时,因其多孔结构和表面丰富的含氧官能团使得生物炭对重金属有较强的吸附和固定能力,可治理废水和土壤重金属污染<sup>[14-16]</sup>.生物炭可以使土壤孔隙水中 Cd 的浓度降低 10 倍,从而减少 Cd 对植物的毒害作用<sup>[17]</sup>.近年来生物炭钝化土壤重金属的研究经验被应用到沉积物领域<sup>[18]</sup>,Josko 用粒径为 500 μm 的生物炭修复沉积物后,植物根生长抑制率较对照降低了 15.4%<sup>[19]</sup>.尽管生物炭修复重金属污染的土壤已有较为成熟的研究与应用,但水体环境有别于土壤环境,且其重金属的迁移转化直接涉及到水环境生态安全.生物炭修复沉积物的研究刚刚开展,已有的研究仅探索了修复后植物的生长情况,缺乏对沉积物重金属形态的探讨,而重金属形态的变化是反映生物炭钝化效果非常必要的环节.

本研究以湖北省大冶市典型重金属污染湖泊沉积物为研究对象,将生物炭运用到湖泊沉积物重金属的钝化,通过重金属形态的转变以及上覆水和间隙水溶解态重金属浓度的变化直接说明钝化效果,同时用植物毒性和生物可利用性来佐证其可行性,为重金属污染的湖泊沉积物治理提供了一定的理论参考.

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 沉积物与生物炭来源及钝化实验设置

沉积物采集于湖北省大冶市大冶湖,采样点位置为 N30°06'09.058"、E114°59'21.085",采集后的沉积物在实验室置于-50℃、真空度为 2.1 Pa 的 Labconco 冷冻干燥机进行冷冻干燥.生物炭由浙江大学环境保护研究所制备,其制备方法如下:将切割至 2 cm 左右并于 60℃干燥 24 h 含水率<10%的 10 g 水稻秸秆置于 GDL-1500X 型管式炭化炉中用于制备秸秆炭.燃烧管为刚玉管,N<sub>2</sub>流量为 1 L·min<sup>-1</sup>以保证无氧环境,加热速率为 5℃·min<sup>-1</sup>,于 400—500℃条件下炭化 2 h 后,在 N<sub>2</sub>环境下冷却至室温<sup>[20]</sup>.生物炭和冷冻干燥后沉积物样的基本理化性质如表 1 所示.其中重金属全量测定采用王水-高氯酸消解后原子吸收分光光度法测定<sup>[21]</sup>.利用全自动比表面积分析仪 (TriStar II 3020) 测定生物炭样品的比表面积和粒径,生物炭样品的脱气温度为 200℃,脱气时间为 8 h<sup>[22]</sup>.同时,将 60℃烘干后的生物炭,与无水 KBr 一起在玛瑙研钵中碾磨、混合均匀,压片制样后进行傅里叶红外光谱表征 (图 1).

钝化实验共设置 4 组,每组设置 6 个重复:① CK (对照,不添加任何钝化材料);② 1%BC (生物炭添加量 1%);③ 2%BC (生物炭添加量 2%);④ 5%BC (生物炭添加量 5%).每组取风干后过 1 mm 筛的沉积物 300 g 与相应量的生物炭在 1 L 的烧杯中充分混匀后,加 500 mL 水,在 25℃恒温培养箱放置 14 d,在第 1 天和 14 天取样测定<sup>[23]</sup>.

表 1 沉积物和生物炭基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the sediment and biochar

参数 Parameter	沉积物 Sediment	生物炭 Biochar
粒径/mm	—	<2
比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	—	50.2
pH 值	7.56	11.02
Cu/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	922.15	18.05
Zn/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	676.53	156.64
Pb/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	101.81	7.65
Cd/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	54.83	0.62

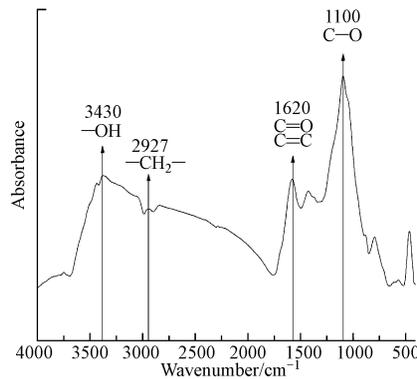


图 1 生物炭的傅里叶红外光谱

Fig.1 Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR) spectra of the biochar

## 1.2 测试方法

取冷冻干燥沉积物 10 g, 加入 25 mL 去除  $\text{CO}_2$  的水, 搅拌后静置 30 min, pH 计测定<sup>[24]</sup>. 间隙水重金属采用离心法分离, 即取新鲜沉积物样以  $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  进行离心 20 min, 然后分离上清液作为间隙水样,  $0.45 \mu\text{m}$  的滤膜对其进行过滤, 采用 AA240FS 型原子吸收分光光度仪进行测定.

重金属赋存形态的测定采用改进 BCR 法<sup>[25]</sup>, 利用国标土壤对重金属测定数据进行控制, 保证实验数据可靠性. 将冷冻干燥沉积物过 100 目筛, 依次加入不同浸提剂, 通过连续提取获得土壤重金属的酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态, 具体浸提步骤见表 2.

表 2 改进的 BCR 顺序浸提步骤

Table 2 Sequential extraction procedure of modified BCR

步骤 Procedure	形态 Fraction	提取剂 Extractant	提取条件 Extracting condition
I	酸溶态	$0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$	$22 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 连续振荡 16 h
II	可还原态	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , pH 2	$22 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 连续振荡 16 h
III	可氧化态	1) $30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ , pH 2	1) 室温间歇振荡 1 h, 水浴加热至 $85 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
		2) $30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ , pH 2	2) $85 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴
		3) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OAc}$ , pH 2	3) $22 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 连续振荡 16 h
IV	残渣态	$\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HClO}_4$	消煮

沉积物的植物毒性实验共设置 4 组, 即用修复 14 d 后 0%、1%、2% 和 5% 生物炭添加量的沉积物, 每组 3 个重复. 取冷冻干燥沉积物样品 70 g, 加入 45 mL 水, 使其完全浸润, 混匀, 抹平, 铺两张滤纸, 等间距放置 10 粒清水浸泡 24 h 后露白的家独行菜 (*Lepidium sativum*) 种子, 盖上盖子, 置于智能培养箱. 培养箱的温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 光强度为 3000 Lux, 明期和暗期各为 16 h、8 h. 培养第 4 天测各组根长和茎长, 并计算发芽率<sup>[19]</sup>.

将不同处理的风干沉积物样品进行生物可利用性实验<sup>[26]</sup>. 取 16.4 mL 10% 的稀盐酸, 加入去离子水

800 mL 和胃蛋白酶 10 g, 摇匀, 定容到 1000 mL 配得人工合成胃液. 称取 0.35 g 过 1 mm 筛的冷冻干燥沉积物样, 加入 35 mL 人工合成胃液, 于 37 °C 的 30 r·min<sup>-1</sup> 的摇床上振荡 1 h, 用 Whatman GF/F 0.7 μm 的硼硅酸盐玻璃滤膜过滤, 测定重金属浓度.

### 1.3 数据分析

采用 Excel 2003 软件进行数据处理, SPSS 19.0 软件对数据进行统计分析, Origin 8.0 软件作图.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 生物炭钝化对沉积物 pH 值的影响

不同添加量的生物炭使沉积物 pH 值有不同程度的增加 (图 1). 尽管生物炭 pH 值高达 11.02, 但由于添加量并不高, 所以对沉积物 pH 的提高并不明显. 第 1 天, 添加 1%、2% 和 5% 生物炭的沉积物分别比对照沉积物的 pH 值提高 0.13、0.22 和 0.46. 其中, 5% 生物炭添加量的沉积物 pH 值达到 8.02. 添加生物炭后沉积物 pH 值随着时间推移有所降低, 在第 14 天, 尽管不同处理的 pH 值之间差距减小, 但添加 5% 生物炭的沉积物 pH 值比对照仍高 0.26.

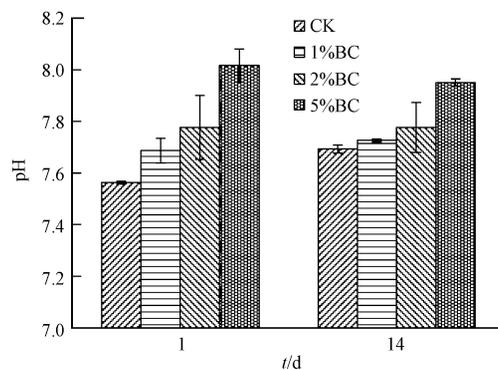


图 2 生物炭处理对沉积物 pH 值的影响

Fig.2 Effect of biochar application on sediment pH

生物炭呈碱性, 本研究中沉积物 pH 值因生物炭的添加而出现上升, 但上升幅度并不大, 最高为 8 左右. pH 值是沉积物中重金属活性的重要作用因素, 直接影响了沉积物中重金属的溶解性、迁移性和生态环境效应<sup>[27]</sup>. 沉积物/水界面能够形成羟基化的水化表面, 在水化表面上发生吸附、解吸等一系列表面反应, pH 值是影响沉积物吸附重金属能力大小的重要参数. 长江河口悬浮颗粒物对 Cu、Zn、Pb 和 Cd 等 4 种金属的吸附百分率都随着 pH 值的增大而增大<sup>[28]</sup>. 沉积物重金属吸附量随 pH 值增高而增大, 一方面是因为 pH 增高使 OH<sup>-</sup> 增加, 使沉积物表面负电荷数增加<sup>[29]</sup>, 另一方面, 促进重金属离子形成金属氢氧化物、碳酸盐或磷酸盐沉淀<sup>[30]</sup>. 因此, 生物炭修复过程中 pH 值的提高有助于促进重金属在沉积物中的固定.

### 2.2 生物炭钝化对上覆水和间隙水溶解态重金属的影响

上覆水中重金属浓度的变化可反映沉积物重金属释放情况. 第 1 天, 除了对照的上覆水检出很低浓度的溶解态 Cd 外, 其它处理均低于检测限 (表 3). 14 天时, 对照沉积物中 Cu、Zn 和 Cd 均有不同程度的释放, 上覆水溶解态重金属浓度随着生物炭量的增加而降低, 添加生物炭比对照的上覆水 Cu、Zn 和 Cd 浓度都显著降低 ( $P < 0.05$ ), 说明生物炭对沉积物中 Cu、Zn 和 Cd 都起到了一定的钝化作用. 生物炭对沉积物 Zn 释放的抑制作用最为明显, 与对照相比, 1%、2% 和 5% 生物炭添加量分别使上覆水 Zn 浓度降低 42.1%、60.2% 和 94.9%. 尽管生物炭对 Cd 的钝化效果 (降低幅度为 11.8%—48.1%) 不及 Zn, 但由于 Cd 的生态毒性更强, 即使对上覆水 Cd 的小幅度降低仍具有非常重要的生态意义.

在第 1 天生生物炭即呈现出其钝化效果 (表 4), 与对照相比, 5% 生物炭添加量使间隙水中溶解态 Cu 浓度降低了 30.5%, 溶解态 Cu 和 Zn 的浓度随着生物炭量的增加而显著降低 ( $P < 0.05$ ), 从而减少了由间隙水向上覆水的释放风险. 在第 14 天, 相比对照, 添加生物炭对间隙水 Zn 的降低最为明显, 溶解态 Zn

浓度降低幅度为 11.7%—62.8%。而溶解态 Cd 浓度仅在 5% 的生物炭添加量时出现了轻微降低,其它 2 种添加量时 Cd 浓度略有增加。所有沉积物的间隙水溶解态 Pb 浓度均低于检测限。

表 3 钝化沉积物上覆水中的溶解态重金属

Table 3 Dissolved metals in the overlying water of immobilized sediments

采样时间 Sampling time	生物炭添加量 Application rate of biochar	溶解态平均值 Average concentration of soluble metal/(mg·L <sup>-1</sup> )			
		Cu	Zn	Pb	Cd
第 1 天	0%	nd.	nd.	nd.	0.0009
	1%	nd.	nd.	nd.	nd.
	2%	nd.	nd.	nd.	nd.
	5%	nd.	nd.	nd.	nd.
第 14 天	0%	0.0108 a	0.1737 a	nd.	0.0788 a
	1%	0.0019 b	0.1006 b	nd.	0.0695 b
	2%	nd.	0.0692 c	nd.	0.0681 b
	5%	nd.	0.0088 d	nd.	0.0409 c

注:nd.表示低于检测线,同列数据后的不同小写字母表示各处理之间的差异显著性( $P<0.05$ )。

Notes: nd., not detected. The lower-case letters behind the data in same column means the significance of different treatments ( $P<0.05$ ).

表 4 钝化沉积物间隙水中的溶解态重金属

Table 4 Dissolved metals in the pore water of immobilized sediments

采样时间 Sampling time	生物炭添加量 Application rate of biochar	溶解态平均值 Average concentration of soluble metal / (mg·L <sup>-1</sup> )			
		Cu	Zn	Pb	Cd
第 1 天	0%	0.1655 a	0.0499 a	nd.	0.0334 ab
	1%	0.1528 ab	0.0363 b	nd.	0.0351 a
	2%	0.1416 b	0.0166 c	nd.	0.0338 a
	5%	0.1151 c	nd.	nd.	0.0282 b
第 14 天	0%	0.1130 a	0.2381 a	nd.	0.1577 b
	1%	0.0978 ab	0.2103 a	nd.	0.1712 a
	2%	0.1018 ab	0.1692 b	nd.	0.1731 a
	5%	0.0819 b	0.0885 c	nd.	0.1508 b

注:nd.表示低于检测线,同列数据后的不同小写字母表示各处理之间的差异显著性( $P<0.05$ )。

Notes: nd., not detected. The lower-case letters behind the data in same column means the significance of different treatments ( $P<0.05$ ).

上覆水溶解态重金属与水环境生态系统关系最为直接,生物体往往通过食物链对重金属进行富集,并且还可能把重金属转化成毒性更大的化合物,进而影响人类健康<sup>[31]</sup>。底栖贝类通过摄食、呼吸等活动进行重金属的吸收和累积,如沉积物中 Cu 为 17.5 mg·kg<sup>-1</sup>,上覆水 Cu 浓度仅为 0.96 μg·L<sup>-1</sup>,僧帽牡蛎体内 Cu 浓度却达到 72.4 mg·kg<sup>-1</sup>,可以看出其对 Cu 的富集倍数高达 75 倍<sup>[32]</sup>。鉴于重金属在水体环境中的生物放大效应,降低上覆水中重金属浓度可有效缓解重金属对整个水体环境的生态毒性影响。本研究中生物炭明显降低了上覆水中 Cu、Zn 和 Cd 浓度,进而可减少重金属产生的生态危害。沉积物-上覆水界面间的物质交换主要是通过间隙水来实现的,并且底栖生物的生长环境及其生物毒性效应都与间隙水体息息相关<sup>[33]</sup>。本研究间隙水中溶解态重金属的降低,除了与添加生物炭后 pH 值的升高有关之外,还与生物炭表面官能团可与金属离子形成特定的金属配合物有关<sup>[34]</sup>。傅里叶红外光谱可以定性反映生物炭表面的主要官能团,通过红外光谱表征(图 1)可看出,波数 3430 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰对应—OH 的伸缩振动;在双键伸缩振动区,一般认为波数 1620 cm<sup>-1</sup>左右的吸收峰对应羧基和酮类中的 C=O 伸缩振动和芳烃 C=C 的骨架振动;1100 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰对应 C—O 的伸缩振动,一般认为存在于酚类和羟基基团中<sup>[35]</sup>。重金属离子在生物炭上的吸附是重金属离子与生物炭离子化含氧官能团(如 C=O、—OH)相互作用的结果,如 C=O 可以与重金属发生络合反应<sup>[36]</sup>,同时,—OH 等官能团增加了生物炭表面负电荷,增强了生物炭对重金属的吸附能力<sup>[37]</sup>。

### 2.3 生物炭对沉积物重金属各形态变化的作用

由图 3 可知,尽管各处理之间的酸溶态 Cu 在第 1 天差异不显著( $P>0.05$ ),但添加 1%、2%和 5%生物炭的沉积物 Cu 的残渣态含量百分比,比对照分别增加了 11.0%、18.7%和 34.2%,反映了生物炭对 Cu 的钝化效果与添加量之间显著正相关( $r=0.992, P<0.01$ ).第 14 天,5%添加量时,活性较高的酸溶态和可还原态含量均出现降低,而活性较差的可氧化态和残渣态含量相应增加,残渣态增加较明显.其中,酸溶态 Cu 比第 1 天含量降低了  $73.08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (降低幅度 32.1%),说明随着生物炭作用时间和用量的增加,沉积物 Cu 由不稳定形态向更稳定形态转化.Zn 的形态转化整体与 Cu 有相似的趋势.

Pb 的酸溶态出现了明显降低,其中 5%生物炭添加量时,14 天的酸溶态 Pb 比第 1 天降低幅度高达 79.4%.两种稳定形态(可氧化态和残渣态)增加幅度较明显,在第 1 天,相比对照,残渣态含量百分比最高增加了 12 倍之多.第 14 天,不同生物炭添加量使可氧化态含量百分比增加幅度为 33.8%—67.8%.Cd 相对前 3 种金属而言,活性变化的幅度较小,但仍然出现活性降低,第 14 天,在 1%、2%和 5%生物炭添加量时,酸溶态含量百分比分别降低了 1.5%、3.8%和 9.7%.同时,酸溶态 Cd 含量比第 1 天降低了  $3.71 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (降低幅度 8.8%).

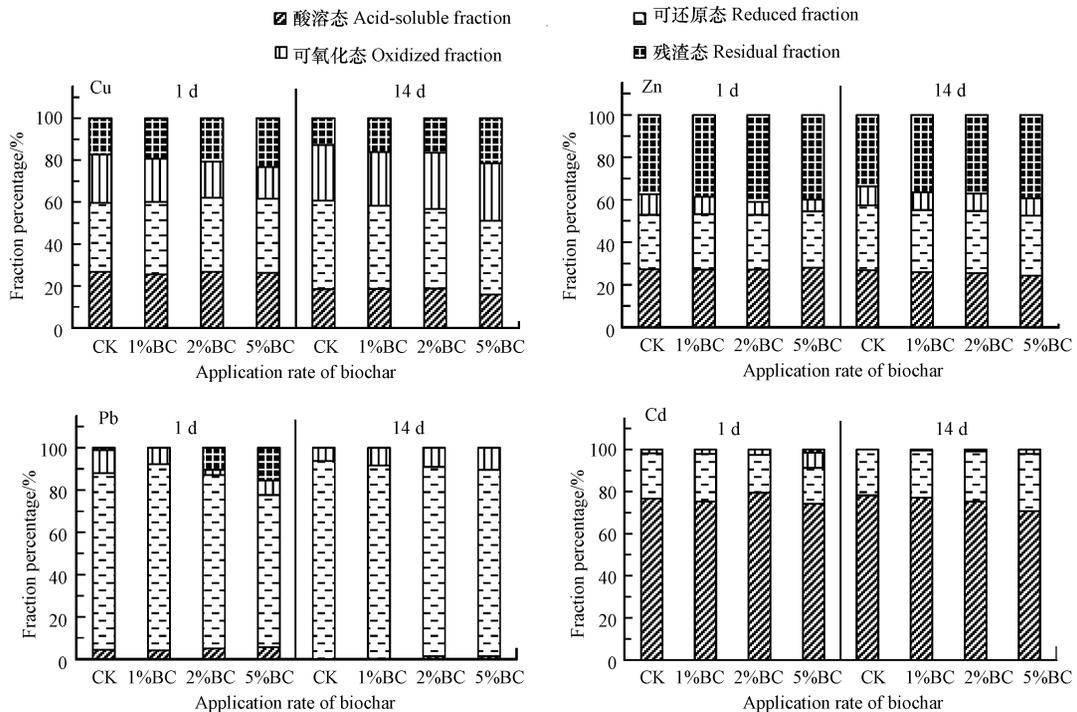


图 3 生物炭钝化对沉积物 Cu、Zn、Pb、Cd 形态分布的影响

Fig.3 Effects of biochar immobilization on the fractions of Cu, Zn, Pb, Cd in the sediments

### 2.4 生物炭钝化对沉积物重金属植物毒性的效应

生物炭添加量对沉积物重金属的植物毒性也产生了一定的作用(表 5).家独行菜种子因根茎分明和较快的生长速度而作为国际植物毒性标准操作中供试植物种子之一,尽管在 1%和 5%生物炭添加量条件下,家独行菜种子发芽率有所降低,但是并不显著( $P>0.05$ ).而随着生物炭用量的增加,家独行菜茎长有 19.5%—25.7%的显著增加( $P<0.05$ ).对于根生长而言,在 1%和 2%生物炭添加量的条件下略微有 6%的增加,当生物炭添加量为 5%时,相比对照根长增加 32.6%.

沉积物重金属形态变化可反映其迁移活性及生物有效性<sup>[38]</sup>.Cao 等<sup>[34]</sup>研究发现相比活性炭,生物炭通过磷酸盐与土壤中游离的  $\text{Pb}^{2+}$  作用,促进更多的难溶性  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  生成,从而降低 Pb 活性,且随着添加量和培养时间的增加而增强.过量的重金属会影响植物生长,如 Cd 在植物体内抑制硝酸还原酶和过氧化物歧化酶的活性,且妨碍光合作用,从而以植物为初级生产者的生态系统也受到破坏<sup>[39]</sup>.降低沉积物的植物毒性,无论对水生植物的生长,还是底栖生物的生存都有益.生物炭能够改变重金属

在土壤中的赋存形态,使其转化为难以被植物吸收利用的形式,从而降低重金属对植物的毒性<sup>[40]</sup>.本研究发现,生物炭的添加对家独行菜的生长有促进作用,茎长和根长都显著增加,说明生物炭的钝化作用降低了沉积物的植物毒性.

表 5 生物炭钝化后沉积物重金属对家独行菜毒性影响

Table 5 Phytotoxicity effects of heavy metals in biochar-immobilized sediments on *L. sativum*

生物炭添加量 Application rate of biochar	种子发芽状况 Seed growth		
	发芽率 Germination percentage/%	茎长 Stem length/cm	根长 Root length/cm
0%	90 a	2.57 b	5.83 b
1%	80 a	3.07 a	6.20 ab
2%	90 a	3.17 a	6.17 ab
5%	83 a	3.23 a	7.73 a

注:同列数据后的不同小写字母表示各处理之间的差异显著性( $P<0.05$ ).

Notes: nd., not detected. The lower-case letters behind the data in same column means the significance of different treatments ( $P<0.05$ ).

## 2.5 生物炭钝化对生物可利用实验(PBET)的影响

生物可利用实验(PBET)用作生物利用度近似的体外胃肠实验进行模拟<sup>[41]</sup>,用来说明重金属对底栖生物的可利用性和毒性<sup>[42]</sup>.对于修复 14 d 后的沉积物样进行 PBET 实验(图 4),发现添加不同浓度的生物炭后,各金属的 PBET 值均有显著降低( $P<0.05$ ),PBET Cu 降低最为明显.3 种生物炭添加量的沉积物比对照 PBET Cu 分别显著降低了 3.9%、6.4%和 9.8%( $P<0.05$ ),PBET Zn 也有 3.6%—6.9%的降低幅度.对于 PBET Pb,虽然不同添加量没有显著的差异,但是,比对照还是有显著的降低( $P<0.05$ ).在 1%生物炭添加量下 PBET Cd 与对照非常接近,2%和 5%的添加量下分别比对照低 3.2%和 4.4%.

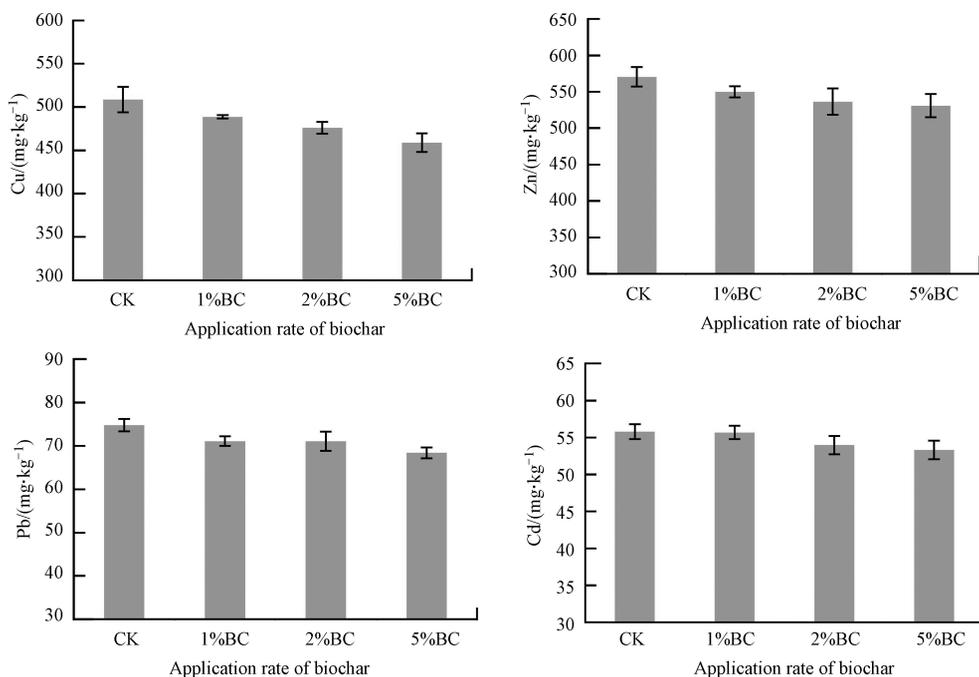


图 4 生物炭钝化对沉积物中 PBET(Cu、Zn、Pb、Cd)的作用效果

Fig.4 Effect of biochar immobilization on PBET(Cu,Zn,Pb,Cd) in sediments

PBET 在土壤等领域广泛用于评价重金属对人体的影响,以沉积物为食物来源的底栖生物体内能累积大量的重金属,通过食物链而最终影响人体健康,直接进行底栖生物毒性测试受试验周期长、动物的个体差异等因素的限制,PBET 通过体外实验进行模拟,近年来已经用于评估生物对沉积物重金属的生物可利用性<sup>[43-45]</sup>,从而可反映重金属在对底栖生物的毒害<sup>[46]</sup>.Geebelen 等<sup>[26]</sup>用磷矿石修复受污染的土壤时,PBET Pb 降低了  $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .本研究发现添加生物炭对降低 PBET Cu 的效果最明显,结合形态

分级结果(图3)可看出,在第1天和14天,添加生物炭都导致Cu残渣态含量百分比的增加幅度高于其它3种重金属,因此,Cu经生物炭钝化后生物可利用性降低较明显.同时,随着生物炭用量的增加,各重金属的PBET值均出现降低,说明生物炭降低了有效态重金属的浓度,使其转化为更稳定的形态.生物炭钝化沉积物可以降低重金属对底栖动物的生物可利用性,有助于减弱重金属对水体生态系统的负面影响.当然,生物炭的长期生态效应还需要进一步的探索.

### 3 结论(Conclusion)

(1)生物炭添加增大了沉积物的pH值,上覆水和间隙水中溶解态Cu、Zn和Cd在第14天均出现降低,且重金属浓度随着生物炭添加量增加而降低.

(2)生物炭的钝化使沉积物中酸溶态重金属浓度显著降低,且酸溶态随时间呈现减少的趋势.在5%生物炭添加量时酸溶态Cu在第14天,降低幅度达到32.1%,酸溶态Pb降低幅度高达79.4%.Pb的两种稳定形态(可氧化态和残渣态)明显增加,表明生物炭钝化促使重金属向更稳定的形态转化.

(3)生物炭对家独行菜的发芽率没有显著作用,但是对家独行菜生长有显著的改善.在生物炭添加量为5%时,茎长、根长分别比对照增加25.7%和32.6%,说明生物炭的添加降低了Cu、Zn、Pb和Cd的植物毒性.PBET Cu、Zn、Pb和Cd随着生物炭用量的增加均有降低,PBET Cu降低幅度达到9.8%,最为显著,说明生物炭的添加显著降低了Cu的生物可利用性.

致谢:浙江大学吴伟祥教授为该研究提供了秸秆生物炭材料,在此表示由衷的感谢.

#### 参考文献(References)

- [1] GHOSH U, LUTHY R G, CORNELISSEN G, et al. *In-situ* sorbent amendments: A new direction in contaminated sediment management [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(4): 1163-1168.
- [2] ZENG G M, WU H P, LIANG J, et al. Efficiency of biochar and compost (or composting) combined amendments for reducing Cd, Cu, Zn and Pb bioavailability, mobility and ecological risk in wetland soil[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(44): 34541-34548.
- [3] 秦延文,张雷,郑丙辉,等.太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征[J].*环境科学*,2012,33(12): 4291-4299.  
QIN Y W, ZHANG L, ZHENG B H, et al. Speciation and pollution characteristics of heavy metals in the sediment of Taihu Lake[J]. *Environment Science*, 2012, 33(12): 4291-4299 (in Chinese).
- [4] 叶宏萌,袁旭音,赵静.铜陵矿区河流沉积物重金属的迁移及环境效应[J].*中国环境科学*,2012,32(10): 1853-1859.  
YE H M, YUAN X Y, ZHAO J. Spatial migration and environmental effects of heavy metals in river sediments from in the Tongling mining area, Anhui province[J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(10): 1853-1859 (in Chinese).
- [5] MAMINDY-PAJANY Y, GERET F, HUREL C, et al. Batch and column studies of the stabilization of toxic heavy metals in dredged marine sediments by hematite after bioremediation[J]. *Environment Science Pollution Research Internationa*, 2013, 20(8): 5212-5219.
- [6] BEASLEY G, KNEALE P E. Investigating the influence of heavy metals on macroinvertebrate assemblages using Partial Canonical Correspondence Analysis (pCCA)[J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2003, 7(2): 221-233.
- [7] ENZO L Z, ZHAO F J, ZHANG G Y, et al. *In situ* fixation of metals in soils using bauxite residue: Chemical assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118(3): 435-443.
- [8] ZOUBEIR L, ADELIN S, LAURENT C S, et al. The use of the Novosol process for the treatment of polluted marine sediment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148(3): 606-612.
- [9] KWON Y T, LEE C W. Ecological risk assessment of sediment in wastewater discharging area by means of metal speciation [J]. *Microchemical Journal*, 2001, 70(3): 255-264.
- [10] 吴烈善,曾东梅,莫小荣,等.不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J].*环境科学*,2014,36(1): 309-313.  
WU L S, ZENG D M, MO X R, et al. Immobilization impact of different fixatives on heavy metals contaminated soil[J]. *Environment Science*, 2014, 36(1): 309-313 (in Chinese).
- [11] 孙红文.生物炭与环境[M].北京:化学工业出版社,2013.  
SUN H W. *Biochar and environment*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013(in Chinese).
- [12] 刘玉学,王耀锋,吕豪豪,等.生物质炭化还田对稻田温室气体排放及土壤理化性质的影响[J].*应用生态学报*,2013,24(8): 2166-2172.  
LIU Y X, WANG Y F, LV H H et al. Effects of biochar application on greenhouse gas emission from paddy soil and its physical and chemical properties[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2013, 24(8): 2166-2172 (in Chinese).

- [13] WU M X, YANG M, HAN X G, et al. 2016. Highly stable rice-straw-derived charcoal in 3700-year-old ancient paddy soil: Evidence for an effective pathway toward carbon sequestration[J]. *Environment Science Pollution Research*, 23(2): 1007-1014.
- [14] REGMI P, MOSCOSO J L G, KUMAR S, et al. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process[J]. *Journal Environment Management*, 2012, 109: 61-69.
- [15] 张伟明,张庆忠,陈温福. 镉污染土壤中施用秸秆炭对水稻生长发育的影响[J]. *北方水稻*, 2009, 39(2): 4-7.  
ZHANG W M, ZHANG Q Z, CHEN W F. Effects of crop-residue-derived charcoal amendment on growth and development of rice in a Cd-polluted soil[J]. *North Rice*, 2009, 39(2): 4-7 (in Chinese).
- [16] WAGNER A, KAUPENJOHANN M. Suitability of biochars (pyro- and hydrochars) for metal immobilization on former sewage-field soils[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2014, 65(1): 139-148.
- [17] BEESLEY L, MORENO-JIMENEZ E, GOMEZ-EYLES J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6): 2282-2287.
- [18] CHEN Z, WANG Y, XIA D, et al. Enhanced bioreduction of iron and arsenic in sediment by biochar amendment influencing microbial community composition and dissolved organic matter content and composition[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 311: 20-29.
- [19] JOSKO I, OLESZCZUK P, PRANAGAL J, et al. Effect of biochars, activated carbon and multiwalled carbon nanotubes on phytotoxicity of sediment contaminated by inorganic and organic pollutants[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 60: 50-59.
- [20] 杨敏. 水稻秸秆生物质炭在稻田土壤中的稳定性及其机理研究[D]. 杭州:浙江大学, 2013.  
YANG M. Stability of rice straw-derived biochar and its mechanism in paddy soil[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013 (in Chinese).
- [21] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 第三版. 北京: 中国农业出版社, 2000.  
BAO S D. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. 3rd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2000 (in Chinese).
- [22] DAI Z M, WANG Y N, MUHAMMAD N, et al. The effects and mechanisms of soil acidity changes, following incorporation of biochars in three soils differing in initial pH[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2014, 78(5): 1606-1614.
- [23] GILMOUR C C, RIEDEL G S, RIEDEL G, et al. Activated carbon mitigates mercury and methylmercury bioavailability in contaminated sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(22): 13001-13010.
- [24] NY/T 1377-2007. 土壤 pH 的测定 [S]. 北京. 中国农业出版社, 2007.  
NY/T 1377-2007. Determination of pH in soil [S]. Beijing. China Agriculture Press, 2007 (in Chinese).
- [25] RAURET G, LOPEZ-SANCHEZ J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1): 57-61.
- [26] GEEBELEN W, ADRIANO D C, LELIE D V, et al. Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilization of lead in soils[J]. *Plant and Soil*, 2003, 249(1): 217-228.
- [27] KARADAS C, KARA D. Chemometric evaluation for the relation of BCR sequential extraction method and *in vitro* gastro-intestinal method for the assessment of metal bioavailability in contaminated soils in Turkey[J]. *Environment Science Pollution Research Internationa*, 2012, 19: 1280-1295.
- [28] LEE S H, KIM E Y, PARK H, et al. *In situ* stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products [J]. *Geoderma*, 2011, 161(1): 1-7.
- [29] HUTCHINS C M, TEASDALE P R, LEE S Y, et al. The influence of small-scale circum-neutral pH change on Cu-bioavailability and toxicity to an estuarine bivalve (*Austriella cf. plicifera*) in whole-sediment toxicity tests[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 405(1-3): 87-95.
- [30] 张恩仁,张经. 长江河口悬浮物对几种金属吸附的 pH 效应[J]. *海洋与湖沼*, 2003, 34(3): 267-273.  
ZHANG E R, ZHANG J. Effects of pH on adsorption of several metals to suspended sediment in the Changjing river estuary [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2003, 34(3): 267-273 (in Chinese).
- [31] 杨超,杨振东,聂玉伦,等. 北运河表层沉积物对重金属 Cu, Pb, Zn 的吸附[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(10): 3438-3442.  
YANG C, YANG Z D, NIE Y L et al. Adsorption of heavy metals Cu, Pb, Zn over top sediment in North River Canal[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(10): 3438-3442 (in Chinese).
- [32] XU X Y, CAO X D, ZHAO L, et al. Interaction of organic and inorganic fractions of biochar with Pb(II) ion: Further elucidation of mechanisms for Pb(II) removal by biochar[J]. *Rsc Advances*, 2014, 85(4): 44930-44937.
- [33] 宝金花. 包头市南海子水体重金属污染的环境地球化学研究 [D]. 呼和浩特:内蒙古大学, 2006.  
BAO J H. Study on environmental geochemistry of heavy metal pollution in the water body of nanhai in baotou city [D]. Hohhot: Inner mongolia University, 2006 (in Chinese).
- [34] 阮金山. 厦门贝类养殖区海水、沉积物和养殖贝类体内重金属含量的初步研究[J]. *热带海洋学报*, 2008, 27(5): 47-54.  
RUAN J S. A preliminary study of heavy metal contents in sea water, sediments and cultured shellfish in shellfish culture areas of Xiamen [J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2008, 27(5): 47-54 (in Chinese).
- [35] 王书航,王雯雯,姜霞,等. 蠡湖沉积物重金属形态及稳定性研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(9): 3562-3571.

- WANG S H, WANG W W, JIANG X, et al. Heavy metal speciation and stability in the sediment of Lihu Lake[J]. *Environment Science*, 2013, 34(9): 3562-3571 (in Chinese).
- [36] CAO X D, MA L, LIANG Y, et al. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar[J]. *Environment Science & Technology*, 2011, 45(11): 4884-4889.
- [37] 安增莉, 侯艳伟, 蔡超, 等. 水稻秸秆生物炭对 Pb(II) 的吸附特性[J]. *环境化学*, 2011, 30(11): 1851-1857.  
AN Z L, HOU Y W, CAI C, et al. Lead (II) adsorption characteristics on different biochars derived from rice straw[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(11): 1851-1857 (in Chinese).
- [38] 林雪原, 荆延德, 巩晨, 等. 生物炭吸附重金属的研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2014, 36(5): 83-87.  
LIN X Y, JING Y D, KONG C, et al. Research progress on the sorption of heavy metals by biochar[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2014, 36(5): 83-87 (in Chinese).
- [39] 袁金华, 徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(4): 779-785.  
YUAN J H, XU R K. Progress of the research on the properties of biochars and their influence on soil environmental functions[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(4): 779-785 (in Chinese).
- [40] TOKALIOGLU S, KARTAL S. Statistical evaluation of the bioavailability of heavy metals from contaminated soils to vegetables[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, 76(2): 311-319.
- [41] 王模善, 赵铁铭. 重金属镉对沉水植物毒性效应的研究[J]. *西南大学学报*, 2008, 30(4): 128-134.  
WANG M S, ZHAO T M. Toxicity of cadmium to submerged macrophytes[J]. *Journal of Southwest University*, 2008, 30(4): 128-134 (in Chinese).
- [42] GARCÍA-LORENZO M L, MARTÍNEZ-SÁNCHEZ M J, PÉREZ-SIRVENT C. Application of a plant bioassay for the evaluation of ecotoxicological risks of heavy metals in sediments affected by mining activities[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, 14(10): 1753-1765.
- [43] RUBY M V, DAVIS A, SCHOOF R, et al. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test[J]. *Environment Science & Technology*, 1996, 30(2): 422-430.
- [44] DEVESA-REY R, DIAZ-FIERROS F, BARRAL M T. Trace metals in river bed sediments: an assessment of their partitioning and bioavailability by using multivariate exploratory analysis[J]. *Journal of Environmental Management*, 2010, 91(12): 2471-2477.
- [45] REN J, WILLIAMS P N, LUO J, et al. Sediment metal bioavailability in Lake Taihu, China; Evaluation of sequential extraction, DGT, and PBET techniques[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(17): 12919-12928.
- [46] DEVESA-REY R, PARADELO R, DÍAZ-FIERROS F, BARRAL M T. Fractionation and bioavailability of arsenic in the bed sediments of the Anllóns River (NW Spain)[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2008, 195(1/4): 189-199.