

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020042203

洪雅敏, 张亚平, 陈振焱, 等. 生物炭中多环芳烃的含量水平和应用风险研究综述[J]. 环境化学, 2021, 40(8): 2378-2387.

HONG Yamin, ZHANG Yaping, CHEN Zhenyan, et al. Review of the research on content levels and application risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (8): 2378-2387.

## 生物炭中多环芳烃的含量水平和应用风险研究综述\*

洪雅敏 张亚平\*\* 陈振焱 李贝贝

(东南大学能源与环境学院, 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 南京, 210096)

**摘要** 多环芳烃是一类具有致癌性等负面作用的持久性有机污染物. 由于在土壤改良、污染修复和碳固存方面的应用潜力, 生物炭受到了越来越多的关注. 许多研究已经证明热解制备生物炭过程中不可避免地会形成多环芳烃, 所以生物炭的应用也可能对环境和人类健康产生负面影响. 本文综述了生物炭中多环芳烃的研究现状, 包括生物炭制备过程中多环芳烃的形成机理、多环芳烃含量的影响因素、含有多环芳烃生物炭的应用风险评估. 此外, 还提出了一些将来可能的研究方向.

**关键词** 生物炭, 多环芳烃, 热解, 影响因素, 风险评估.

### Review of the research on content levels and application risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar

HONG Yamin ZHANG Yaping\*\* CHEN Zhenyan LI Beibei

(Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing, 210096, China)

**Abstract** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a family of persistent organic contaminants that are ubiquitous in the environment and have carcinogenic, teratogenic and mutagenic effects. Biochar from a wide range of raw materials has received growing attention owing to its potential applications in soil improvement, pollution remediation and carbon sequestration. The preparation process of biochar is in the environment of insufficient oxygen supply or anaerobic. Previous studies demonstrated that PAHs inevitably form during the process of preparing biochar by pyrolysis, hence, the application of biochar could also have a negative impact on environmental quality and human health. It is necessary to further understand the properties of biochar and ensure its safety in use. This paper reviewed the research status of PAHs in biochar, including the formation mechanism of PAHs in the preparation of biochar, influencing factors of PAHs content, and application risk assessment of biochar containing PAHs. The formation mechanism of PAHs and its content influencing factors should be considered to reduce the content of PAHs in biochar. In addition, it was recommended to develop risk assessment models and reference quality values for PAHs in biochar. We hope this review could provide a valuable reference for the safe application of biochar.

**Keywords** biochar, PAHs, pyrolysis, influencing factors, risk assessment.

2020年4月22日收稿(Received: April 22, 2020).

\* 国家重点研发计划项目(2018YFD0800304)资助.

Supported by the National Key R&D Program of China (2018YFD0800304).

\*\* 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 13912998728, E-mail: amflora@seu.edu.cn

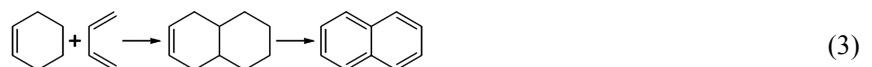
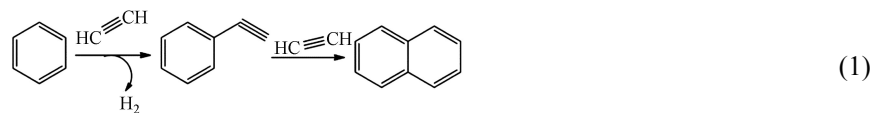
多环芳烃(PAHs)被定义为含有两个或两个以上苯环以线状、角状或簇状排列的稠环型化合物<sup>[1]</sup>, 是通过含有碳和氢这两种元素的有机物不完全燃烧或热解形成的<sup>[2]</sup>. 生物炭是生物质在绝氧或缺氧条件下生成的一种热裂解富碳产物<sup>[3]</sup>, 生物炭制备过程中也不可避免地会形成 PAHs<sup>[4-5]</sup>. 基于此, 不仅要关注生物炭的各种特性及其对固碳、土壤肥力改良、污染修复、废弃物再利用<sup>[6]</sup> 的有利贡献, 还应该关注生物炭应用时 PAHs 可能涉及的生态毒理和健康风险. 近年来国内外学者开展了许多有关生物炭中 PAHs 的研究, 对不同条件或原料生产的生物炭中的 PAHs 水平进行测定以及机理分析, 并用不同方法对生物炭中 PAHs 所带来的应用风险进行评估. 事实上, 大规模的现场实验和使用生物炭材料的商业业务已经开始, 但对于生物炭中 PAHs 带来的具体风险如何还知之甚少. 为了进一步了解生物炭的性质并保证生物炭使用的安全性, 更多的实验手段还是非常必要的, 在大规模应用前需要在保证生物炭良好性能的同时使其 PAHs 水平降到安全值以下.

本文的目的主要是就如何减少生物炭中 PAHs 可能导致的应用风险提出一些建议, 为生物炭的安全施用提供参考.

## 1 生物炭制备过程中 PAHs 的形成机理与分布规律(Formation mechanism and distribution law of PAHs during the preparation of biochar)

### 1.1 生物炭中 PAHs 的形成机理

热化学转化过程中, 生物质大分子聚合物被解聚, 过程中也发生着聚合和炭化反应. 有机固体废物热解过程中 PAHs 的形成机理多种多样, PAHs 可以通过木质素和纤维素的降解, 通过单分子反应如脱烷基化、脱氢、环化、芳构化和/或自由基反应形成<sup>[7]</sup>. 在本文所展开介绍的主要是较为普遍接受的机理, 其中最普遍接受的机理是氢提取乙炔加成(HACA)反应<sup>[8]</sup>, 例如方程(1), 根据这一机理, 萘是由苯生成苯乙炔之后继续反应生成的. 因此, 苯乙烯、苯等单芳香环化合物被认为是双环 PAHs 的主要前体. 对于带有芳香环的样品, 如某些塑料和木质素, 单芳香族化合物可以通过 HACA 反应产生双环 PAHs. 对于没有芳香环的样品, 如纤维素和半纤维素, PAHs 主要是通过狄尔斯-阿尔德反应(Diels-Alder reaction)形成的, 其中苯是由二烯烃和炔烃反应后脱氢形成的<sup>[9]</sup>, 例如方程(2). 通过狄尔斯-阿尔德反应形成萘的途径如方程(3)所示, 此外, 由于萘和烷基萘的形成, 缩合反应可能继续产生较高分子量的 PAHs<sup>[10]</sup>. 萘烯是一种典型的中间产物, 被认为是通过乙炔和萘形成的<sup>[11]</sup>, 萘烯可以通过 HACA 反应进一步生成更大分子量的 PAHs. 具有两个以上环的 PAHs 可能由 2 环的 PAH 和 1 环化合物形成, 比如基于萘和环戊二烯反应的另一种生成更高分子量 PAHs 的途径. Liu 等<sup>[8]</sup> 用图像, 较为详细地总结了通过 HACA 途径的 3 环和 4 环多环芳烃的形成机理以及通过自由基途径(基于萘和环戊二烯反应)的 3 环多环芳烃的形成机理. 此外, 他们用图像较为详细地展示了在纤维素、半纤维素和木质素的分解过程中, 不同温度下生成的焦油中 PAHs 的形成机理.



### 1.2 需要测定的 PAHs 种类

根据对人类的毒性和在危险废物场址的出现频率, 美国环境保护局(United States Environmental Protection Agency, EPA)将 16 种 PAHs 列为优先污染物. 根据苯环的数量, 这些化合物被分为 3 类: (1) 5 环和 6 环的高分子质量 PAHs: 苯并(b)荧蒹、苯并(k)荧蒹、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒹、苯并(g,h,i)芘、茚并(1,2,3-cd)芘. (2) 4 环的中等分子质量 PAHs: 荧蒹、芘、苯并(a)蒹、蒽. (3) 2 环和 3 环的低分子质量 PAHs: 萘、苊、苊烯、芴、蒽、菲. 先前大部分研究都测定了 EPA PAHs. 此外, 欧盟(European Union, EU)已将 15 种 PAHs 确定为食品中的优先有害物质, Fabbri 等<sup>[12]</sup> 还对生物炭中的 EU PAHs 水

平进行了研究. 当 PAHs 水平升高的生物炭被用于人类食品生产时, EU PAHs 可能会引起关注. 不过这个方面需要进一步调查. Keiluweit 等<sup>[13]</sup> 额外测定了热解产生的菲和蒽的烷基化形式的浓度, 以期进一步了解 PAHs 的形成机理和途径. 仅考虑 EPA PAHs 水平可能还是不够全面的, 未来的研究还可以考虑 PAHs 的烷基化形式的毒性. 本文所提到的 PAHs 一般指 EPA 所规定的 16 种 PAHs.

测定 PAHs 总含量一般都需要经历萃取、对提取液净化、浓缩、定容等步骤, 最后, 使用高效液相色谱(HPLC)或气相色谱-质谱(GC-MS)进行定量分析. 由于生物炭对 PAHs 具有很强的吸附能力, 所以萃取这一步骤对于测定生物炭中的 PAHs 非常关键, 其中最主要的是萃取剂、萃取方法的选择. 欧洲生物炭标准(European Biochar Certificate, EBC)中推荐的方法是使用甲苯进行索氏提取, 然后进行气相色谱-质谱(GC-MS)分析, 36 h 被认为是采用该方法的最佳提取时间<sup>[5, 12]</sup>. 若未特别说明, 本文中 PAHs 含量一般指生物炭中 PAHs 总量.

### 1.3 PAHs 在固、液、气三相中的分布规律

生物质热解得到固、液、气的 3 种形态产物. 先前的研究大部分都只测定了热解产生的生物炭中的 PAHs. 为了掌握热解过程中生成的 PAHs 的分布规律, 一些研究<sup>[14-16]</sup> 还测定了制备生物炭过程生成的生物油或生物气中的 PAHs. 若要作为回收的燃料, 生物油和生物气需要进一步改进, 因为它们很可能将 PAHs 输送到环境中.

Zhao 等<sup>[14]</sup> 的研究表明, 大部分 PAHs 集中在生物油中(72.7%—94.6%), 仅有一小部分保留在生物炭中(1.7%—11.1%)和生物气中(2.2%—16.2%). 相似地, Fagernas 等<sup>[16]</sup> 发现, 分别有 62%、37% 和仅有 0.6% 的 PAHs 分布在焦油、气体和焦炭中. 可见, 由于热气流和载气存在, 生物炭中的 PAHs 只占有很小的一部分, 大部分 PAHs 都进入了生物油中<sup>[17]</sup>.

## 2 生物炭中 PAHs 含量的影响因素(Influencing factors of PAHs content in biochar)

不同原料和热解条件下得到的生物炭中 PAHs 含量<sup>[18]</sup> 和丰度可能相差甚远. 比如, 许多研究<sup>[19-23]</sup> 表明生物炭中丰度最高的 PAH 通常是萘(或萘和菲)且低分子量的 PAHs 占总量的大部分. 但也有例外, 如 Eugenia Gonzalez 等<sup>[24]</sup> 在 400—600 °C 下制备的燕麦壳生物炭中最主要的 PAHs 是菲、芘和蒽; Devi 和 Saroha<sup>[25]</sup> 发现在造纸厂污泥生物炭中, 菲是最丰富的 PAHs, 在 200 °C、300 °C、400 °C 的温度下热解后生物炭中含量最高的 PAHs 分别为蒽和菲、蒽和芘、菲和蒽. 影响生物炭中 PAHs 含量的因素很多, 有必要深入研究这些影响因素, 以期减少生物炭中的 PAHs, 获得“清洁”的生物炭.

### 2.1 热解温度

制备生物炭的炭化温度范围大部分在 300—700 °C, 商业化生产中常用的温度范围在 400—600 °C<sup>[26]</sup>. 在文献中未找到生物炭中 PAHs 含量随温度变化的一致趋势, 很难准确地确定哪种温度最适合生产用于环境应用的最安全的生物炭<sup>[27]</sup>. 除了 PAHs 的形成以外, 汽化还决定了生物炭中 PAHs 的浓度. 这两种机理(PAHs 的形成和 PAHs 的汽化)都随热解温度的升高而增强(PAHs 的形成增加而汽化降低生物炭中 PAHs 的浓度), 这也许可以解释为什么在文献中未找到生物炭中 PAHs 含量随温度变化一致的趋势<sup>[28]</sup>.

温度还影响着不同 PAH 的丰度. 在一些研究<sup>[14-15]</sup> 中, 当热解温度的升高, 生物炭中低分子量 PAHs 浓度降低, 中、高分子量 PAHs 浓度增加, 但在 Zhang 等<sup>[20]</sup> 的实验中 5 到 6 环的 PAHs 浓度甚至低于检测阈值. Kloss 等<sup>[4]</sup> 发现随着热解温度(400、460、525 °C)的升高, 在所研究的生物炭类型中, PAHs 的组成都朝着以萘为主的方向变化. Dunnigan 等<sup>[22]</sup> 也发现, 对于每一种在 400 °C 到 800 °C 之间生产的生物炭, 最主要的 PAH 物种是萘, 其浓度通常随温度的升高而增加. 这可能是因为在高温下不仅发生了芳构化和热解合成 4 到 6 环 PAHs 的反应, 还有高分子量 PAHs 部分裂解为较稳定的小分子量 PAHs, 例如萘.

Keiluweit 等<sup>[13]</sup> 的实验中, 最高热解温度 $\geq 600$  °C 可使可萃取的 PAHs 浓度最小化, 这可能是由于非晶相的挥发, 芳香族化合物缩合成更大的、不可萃取的片状结构, 和/或由于炭化程度和缩合程度更高的生物炭相具有较强的吸附性<sup>[29]</sup> 而引起的. 高温生物炭似乎更适合在土壤中的应用<sup>[13]</sup>, 因为它们(1)将施加的生物炭带来的 PAHs 风险最小化(2)具有很大的固定 PAHs 的能力. 类似地, Devi 和 Saroha<sup>[25]</sup> 观察



到在 500 °C 下热解的造纸厂污泥生物炭中存在大量的致癌和致突变性 PAHs, 而这些化合物的浓度在 600 °C 时显著下降, 在 700 °C 时热解的生物炭中未被检测到. 罗飞等<sup>[17]</sup>发现在较高温度下制备的油菜饼粕生物炭中的 PAHs 含量及其潜在致癌风险都下降了. 一些研究<sup>[24, 30]</sup>认为, 在考虑 PAHs 的情况下, 较高的热解温度通常会产生具有更理想性能的生物炭.

## 2.2 生物质原料

一些研究<sup>[31-32]</sup>观察到富含木质素的原料生产的生物炭的 PAHs 浓度低于主要由果胶和纤维素组成的原料生产的生物炭. Fabbri 等<sup>[12]</sup>发现, 木质生物质缓慢热解产生的生物炭具有最低的吸附 PAHs 水平 ( $<10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Weidemann 等<sup>[21]</sup>的实验中, 小麦秸秆衍生生物炭的 PAHs 浓度(在某些情况下)几乎是从软木原料中获得的 PAH 浓度的 7 倍, 而且四至六环 PAHs 在小麦秸秆生物炭中比在其他原料制备的生物炭中更多. Gonddek 等<sup>[33]</sup>在较低温度 ( $(300\pm 10)^\circ\text{C}$ ) 下热解植物材料时, 油菜秸秆生物炭中 PAHs 含量最高, 木屑生物炭中 PAHs 含量最低. Buss 等<sup>[28]</sup>的研究中秸秆 (50/50 小麦: 油菜籽秸秆) 生物炭中 PAHs 的含量是软木 (5/95 松: 云杉) 生物炭中的 5.8 倍, 但两种原料的木质素含量非常接近. 木质素含量无法解释这一现象, 他们提到不同物质含有的木质素的组成不同, 而且 C、H、N、O 元素含量以及纤维素和半纤维素含量均有较大差异, 这可能可以解释 PAHs 含量的差异. Keiluweit 等<sup>[13]</sup>选用秸秆 (木质素贫乏的高羊茅秸秆) 和木材 (富含木质素的松木) 作为原料, 发现在 400 °C, 木材生物炭中 PAHs 的总含量 ( $\Sigma\text{PAHs}$ ) 超过秸秆生物炭的 2 倍; 在 500 °C 时, 秸秆生物炭超过木材生物炭  $\Sigma\text{PAHs}$  的约 3.7 倍. 所以, 要根据原料组成预测生物质中 PAHs 的浓度还是非常具有挑战性的.

Qiu 等<sup>[34]</sup>观察到, 在 450 °C 的温度下, 植物残渣衍生的生物炭的 PAHs 浓度最高, 而动物废物衍生的生物炭则相反. 矿物含量高是有机物解聚的原因, 它促进了 PAHs 的高产量. 相似地, 在 Zhang 等<sup>[20]</sup>的研究中, 在给定的热解温度下, 观察到生物炭中  $\Sigma 16\text{PAHs}$  与其灰分含量的正相关关系. 也说明了矿物在某些 PAHs 形成中的积极作用.

Van-Truc 等<sup>[15]</sup>的研究中所有咖啡渣生物炭的 PAHs 总浓度 ( $562-850 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 均低于以往大部分研究中来自不同材料的其他生物炭的 PAHs 总浓度, 他们认为咖啡渣生物炭是很有前途的潜在吸附剂.

Rollinson<sup>[35]</sup>以 7% 和 17% 的松木原料水分为实验变量制备生物炭, 当气化炉在较高水分含量的原料下运行时, 可提取的 PAHs 总浓度较高 ( $\Sigma 16\text{EPA PAH}$  ( $187\pm 18$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  相比于 ( $89\pm 19$ )  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). 这可能是因为原料水分含量 7% 的松木生物炭具有较高的比表面积和较大的微孔体积, 对 PAHs 的吸附能力更强.

## 2.3 热解装置/技术与载气流速

快速热解和气化产生的生物炭比慢速热解产生的生物炭含有更多的 PAHs<sup>[36]</sup>, 这可能是因为慢速热解为气体中 PAHs 损失提供了更多的机会. De la Rosa 等<sup>[19]</sup>采用了 3 种不同的热解反应器, 结果表明通过传统窑制备的木材生物炭的  $\Sigma\text{PAHs}$  值大约是使用其他热解反应器的 2 倍. 他们的假设是, 生物气和生物油与固相的分离可最大程度地减少 PAHs 的冷凝和掺入生物炭中. 他们还发现在相同原料和温度时, 根据总毒性当量浓度 (TTEC) 值表明连续式旋转反应器产生的生物炭最安全, 相比之下, 400 °C 和 500 °C 温度下的间歇反应器生产的生物炭具有最大的潜在风险. 传统窑炉由于不去除合成气和焦油<sup>[37]</sup>, 产生的生物炭中  $\Sigma\text{PAHs}$  较大, 而现代反应器通常能够生产出具有足够低 PAHs 浓度的生物炭, Schimmelpfennig 和 Glaser<sup>[38]</sup>也报告了 PAHs 的形成受生物炭生产工艺参数的影响较大.

类似地, 增加载气流速有利于去除热解生成的气体, 因而可以减少 PAHs 在生物炭中的吸附和冷凝. Buss 等<sup>[28]</sup>的实验结果显示, 最高热解温度和停留时间不变时, 生物炭中 PAHs 的浓度随载气流速的增加 ( $0, 0.33, 0.67 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 而降低. 在 Eugenia Gonzalez 等<sup>[24]</sup>制备的燕麦壳生物炭中, PAHs 的总浓度从  $0.16 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  到  $8.73 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  不等, 在相同的温度和停留时间下, 当载气流速分别为  $0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  和  $1.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  时, 两个生物炭中的 PAHs 浓度相差约  $6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

## 2.4 对生物炭进行改性

通过一定的改性方法对生物炭进行改性可以提升生物炭的吸附潜能, 更最大限度地利用生物炭进行环境治理. Zhao 等<sup>[14]</sup>研究了浸渍  $\text{FeCl}_3$  或  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  的大麦秸秆热解生成 PAHs 的过程, 与单独的大麦秸秆相比, 分别最多减少了 33% 和 21% 的 PAHs 形成, 特别是在 500—650 °C 的较高热解温度下. 但值

得注意的是,在较高的温度下,没有  $O_2$  的热解气氛中检测到更多的还原形式的 Fe,如  $Fe^0$  和  $FeO$ ,这种还原过程抑制了两种重要的 PAHs 前体( $C_2H_2$  和  $C_6H_5OH$ )的形成.由于经  $FeCl_3$  和  $Fe(NO_3)_3$  负载后  $C_2H_2$  和  $C_6H_5OH$  浓度均显著降低( $FeCl_3$  具有较高的抑制作用),导致 2 环 PAHs 的形成速度减慢,环数更多的 PAHs 不断合成,铁负载使得生物炭中的单位 PAH 的毒性当量(TEQ)比焦油和气相中大很多.该改性方法对其他种类生物炭中 PAHs 的影响以及其他改性方法对生物炭中 PAHs 的影响也非常值得进行研究.

### 2.5 其他因素

$CO_2$  的存在对气相中的加成反应有阻碍作用<sup>[39]</sup> 并且会增强原料热解产生的挥发性化合物的热裂解<sup>[40]</sup>(例如苯环的裂解<sup>[41]</sup>).这可能解释了根据热解温度不同, $CO_2$  气氛中产生的生物炭中 16 种 PAH 的有机溶剂提取态含量( $\sum 16 C_{tot}$  PAHs)比  $N_2$  气氛中低 34.5%—50.7%( $P \geq 0.05$ );载气从  $N_2$  变为  $CO_2$  也影响了生物炭中 16 种 PAH 的自由溶解态含量( $C_{free} \sum 16 PAHs$ ),随温度不同,在  $CO_2$  气氛中产生的  $C_{free} \sum 16 PAHs$  比在  $N_2$  气氛中低 15.0%—23.7%<sup>[42]</sup>.

关于热解过程中  $O_2$  对生物炭中 PAHs 浓度的影响,现有的资料较少. Madej 等<sup>[43]</sup> 将芒草在含有 0.5%、1.0% 和 2.0% 的  $O_2$  的氮气流中热解,结果表明在较高的载气流速下都能制备出低 PAHs 浓度的生物炭,氧气含量对 PAHs 浓度没有显著影响,他们建议应将  $O_2$  保持在最低水平,以免降低生物炭的产量. Hilber 等<sup>[44]</sup> 发现了类似的模糊影响,对于由芒草和经筛分的针叶木材残渣生产的生物炭,当  $O_2$  含量增加时生物炭中的 PAHs 浓度没有明显变化;但在增强的  $O_2$  环境下产生的甜菜生物炭中 PAHs 浓度显著升高.此外,他们将热解后的芒草生物炭暴露于臭氧中,与对照组相比, $O_3$  处理减少了  $C_{tot}$  PAHs,并且差异几乎是显著的( $P=0.09$ ).

Li 等<sup>[45]</sup> 研究了由 5 种不同粒径秸秆生产的生物炭中的 PAHs 含量,发现秸秆粉末的粒径对不同分子量的 PAHs 浓度影响不同,粒径从 9.31  $\mu m$  增至 101.9  $\mu m$ ,低分子量 PAHs 和中分子量 PAHs 浓度先增加后减少.随着生物炭粒径的增大,高分子量 PAHs 浓度逐渐降低,秸秆生物炭在原料粒径为 101.9  $\mu m$  时的应用风险最小.

热处理也可以减少 PAHs 污染,在 100  $^\circ C$ 、200  $^\circ C$  和 300  $^\circ C$  的温度下干燥生物炭会导致 PAHs 含量降低,对于不同种类的生物炭,在 100  $^\circ C$  的温度下干燥会使 PAH 含量降低 33.8%—88.1%<sup>[46]</sup>.干燥温度较低时,PAHs 从生物炭表面释放出来;将干燥温度提高到 200  $^\circ C$  和 300  $^\circ C$  时,水和挥发性成分逐渐释放,导致生物炭孔隙张开并进一步释放之前无法接触到的 PAHs,使 PAHs 含量进一步降低.

Khalid 和 Klarup<sup>[47]</sup> 的研究表明,在农业应用之前,将生物炭充分暴露在阳光和周期性的雨水下,将有助于减少生物炭带来的潜在 PAHs 土壤污染.

## 3 含有 PAHs 生物炭的应用风险评估(Application risk assessment of biochar containing PAHs)

当生物炭应用于环境修复时,其本身含有的 PAHs 有可能会对环境造成危害,有必要对其应用风险进行评估,本文列举了一些风险评估的方法.

### 3.1 PAHs 总含量( $\sum PAHs$ )

国际生物炭协会(International Biochar Initiative, IBI)规定的生物炭 PAHs 含量阈值为 6—20  $mg \cdot kg^{-1}$ ,EBC 将基本级生物炭中的 PAHs 限制为 12  $mg \cdot kg^{-1}$ ,而优质生物炭中的 PAHs 必须低于 4  $mg \cdot kg^{-1}$ .但仅仅依据这 16 种 PAHs 的总含量  $\sum PAHs$  是无法全面评估生物炭的环境风险的.

### 3.2 毒性当量(TEQ)

目前关于 PAHs 风险评价常用的方法之一是毒性当量法,许多研究<sup>[14, 17, 22, 25, 48]</sup> 都采用了这个方法.不同种类 PAH 的致癌性不同,便引入了毒性当量因子(TEF)这一重要概念.苯并(a)芘因为对人类的致癌性很强通常被选为参考化合物,取其 TEF 值为 1,以及其余 15 种 PAHs 类物质根据其相对苯并(a)芘的致癌性取值,见表 1.还考虑到不同种类 PAH 的丰度也不同,依据式(4)便可计算得到 PAHs 的 TEQ.

$$TEQ = \sum (PAH_i \times TEF_i) \quad (4)$$

式中,  $PAH_i$  为第  $i$  种 PAH 的浓度,  $mg \cdot kg^{-1}$ ;  $TEF_i$  为第  $i$  种 PAH 的毒性当量因子<sup>[49]</sup>.

鉴于轻质和低毒性的 PAHs 在生物炭中占主导地位, TEF 可能更适合进行生态毒理学风险评估.

表 1 16 种 EPA PAHs 的部分性质  
Table 1 Partial properties of 16 EPA PAHs

PAH	环数Ring number	分子式Molecular formula	TEF <sup>[50]</sup>
萘	2	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0.001
蒽	3	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	0.001
蒽烯	3	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	0.001
芴	3	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	0.001
蒽	3	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	0.01
菲	3	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	0.001
荧蒽	4	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	0.001
芘	4	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	0.001
苯并(a)蒽	4	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	0.1
蒽	4	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	0.01
苯并(b)荧蒽	5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	0.1
苯并(k)荧蒽	5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	0.1
苯并(a)芘	5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	1
二苯并(a,h)蒽	5	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	1
苯并(g,h,i)芘	6	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	0.01
茚并(1,2,3-cd)芘	6	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	0.1

### 3.3 生物可利用的 PAHs 含量

在评估环境风险时, 通常使用总污染物浓度作为污染水平的代表, 但总浓度可能大大高估了有机污染物的实际风险<sup>[51]</sup>. 生物可利用化合物是指在一定时间内可以从培养基中自由地穿过生物细胞膜的化合物<sup>[52]</sup>. 一旦这种转移发生, 贮藏、同化和降解过程就会在机体内发生. 此外, 这些生物可利用的化合物更不稳定, 能够渗透到周围区域. Konczak 等<sup>[42]</sup>提到, 测定生物炭中  $C_{tot}$  和  $C_{free}$  PAHs 的含量的是非常重要的. 一方面, 能够确定与生物炭中这些化合物的存在有关的直接风险; 而且通过准确地测定  $C_{tot}$  和  $C_{free}$  PAHs, 还可以确定生物炭与 PAHs 之间的相互作用强度( $K_d/K_{TOC}$ ). 基于此信息, 还可以预测 PAHs 的迁移可能性<sup>[53]</sup>. 聚甲醛膜(POM)被动采样技术常用于测定生物炭中自由溶解态 PAHs 含量, 一些研究<sup>[30, 54]</sup>利用  $C_{free}$  PAHs 浓度计算了生物可利用浓度. 慢速热解生物炭中生物可利用的 PAHs 的浓度范围为  $0.17 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  至  $10.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 低于报告的相对清洁的城市沉积物浓度<sup>[54]</sup>. 同样, Hilber 等<sup>[44]</sup>发现大多数生物炭样品显示出很低的 PAHs 生物利用度(基于纯水相中生物利用度的化学替代方法所得到的数据). 但考虑到污水污泥生物炭具有不同于通常用于热解的生物质的特性, 有必要确定污水污泥衍生的生物炭中的  $C_{free}$  PAHs, 以评估与其使用相关的风险. Zielinska 和 Oleszczuk<sup>[30]</sup>发现污水污泥生物炭所含的  $C_{free}$  PAHs 比相应的污水污泥少几倍, 在生物炭中未发现 5 和 6 环化合物,  $C_{free}$  PAHs 低, 与未污染沉积物中这些化合物的含量相当, 并且在大部分检测中  $C_{free}$  PAHs 与生物炭的毒性作用之间没有显著关系.

### 3.4 生物、温室和现场实验

在 Rombola 等<sup>[55]</sup>的种子发芽实验中, 来自家禽废弃物生物炭的毒性明显强于玉米秸秆生物炭(对种子萌发影响不大), 但二者溶剂萃取的 PAHs 浓度相当, 所以 PAHs 不是所观察到的毒性产生的原因. Zhang 等<sup>[56]</sup>制备的毛竹生物炭的重金属含量较低, PAHs 含量可能对水生环境构成风险, 然而重金属和  $\Sigma 16\text{EPA PAHs}$  从生物炭中浸出的潜力都很低, 可能不是对霍甫水丝蚓造成负面影响的主要原因. 随着热解温度的升高, 生物炭中重金属和  $\Sigma 16\text{EPA PAHs}$  的生物可利用组分降低. 他们认为在剂量  $< 3\%$  的沉



积物干物质时,生物炭可能可以安全地用于沉积物修复. Oleszczuk 等<sup>[57]</sup>对生物炭的毒理学评价是在一系列植物、细菌、原生动物和甲壳类动物生物实验的基础上进行的. 他们认为相较于土壤中的微量金属, PAHs 的含量可能构成真正的威胁, 但仅于对大型跳蚤, PAHs 含量与毒性之间表现出显著的相关性. Yang 等<sup>[58]</sup>系统地研究了生物炭毒性, 包括使用人肝和肺细胞的体外实验和使用果蝇的体内试验. 结果表明生物炭对果蝇的生存能力影响有限, 而在高浓度条件下对人肝、肺细胞的生长有负面影响. 但重金属和 PAHs 的浸出潜力很低, 可能不是抑制细胞生长的主要原因. Gondek 等<sup>[33]</sup>也没有找到生物炭对费氏弧菌的毒性与 PAHs 含量有直接关系的明确证据. 然而, Anjum 等<sup>[59]</sup>在 Ames 沙门氏菌/微粒体致突变试验中观察到生物炭中 PAHs 具有潜在的致突变作用. Oleszczuk 和 Koltowski<sup>[60]</sup>研究了经不同老化过程处理(化学老化、生物老化、物理老化)的生物炭的总 PAHs、自由溶解态 PAHs 和毒性变化, 发现在大多数老化方法中, PAHs 含量( $C_{\text{tot}}$ 、 $C_{\text{free}}$ )和毒性均有所降低, 这是一个积极的趋势. 他们还发现老化过程中  $C_{\text{tot}}$  PAHs 的变化与抑制根系生长(小麦秸秆生物炭、象草生物炭)和抑制费氏弧菌发光(象草生物炭)显著相关; 在任何情况下,  $C_{\text{free}}$  PAHs 与所研究的毒性参数之间都没有显著的相关性 ( $P \geq 0.05$ ).

De la Rosa 等<sup>[37]</sup>的温室实验中, 在未被 PAHs 污染的土壤中分别施加 10、20、40 t·ha<sup>-1</sup> 的 4 种生物炭会在土壤中产生不同浓度的 PAHs. 添加 10 t·ha<sup>-1</sup> 的木材和造纸污泥生物炭的土壤中 16 种 PAHs 的增加低于预期, 而用传统窑生产的木材生物炭改良的土壤中, 土壤中 PAHs 的含量增加到原来的 10 倍; 20 t·ha<sup>-1</sup> 和 40 t·ha<sup>-1</sup> 的生物炭添加量使 PAHs 浓度增加到与预测值相同的数量级(除了松木生物炭浓度是预期的 10 倍). 如果要使用传统窑产生的生物炭作为土壤改良剂, 必须格外谨慎. Kusmierz 等<sup>[61]</sup>在两年半的现场实验中, 观察到在土壤中添加生物炭导致 PAHs 含量增加, PAHs 的增加与生物炭的施用量成正比. 但生物炭的 PAHs 含量约为 4 mg·kg<sup>-1</sup>(根据 IBI, 优质级生物炭)时没有引起土壤中 PAHs 含量的显著增加. 即使在生物炭施加量为 45 t·ha<sup>-1</sup>, 也不会导致 PAHs 含量超过规范. 还发现尽管在土壤中存在生物炭这种强吸附剂, 预期 PAHs 的持久性会增加, 但在生物炭修复的土壤中 3 环和 4 环 PAHs 的快速减少是可能的. 他们提出有一个值得担忧的问题是 PAHs 向土壤剖面深处的迁移. Wang 等<sup>[62]</sup>测定了 35 种生物炭中 PAHs 水平, 商业生物炭通常比实验室制备的生物炭具有更高的 PAHs 总浓度, 毒性当量和生物可利用的 PAHs 浓度也比实验室制备的高. 他们通过温室和大田实验(生物炭施加量均为 3%), 测定了 PAHs 在蔬菜中的积累, 计算了成人因食用蔬菜而接触 PAHs 所导致的终生癌症风险增量(ILCR)值. 结果表明, 尽管 35 种生物炭中 PAHs 浓度未超过 IBI 倡议的 PAH 标准 20 mg·kg<sup>-1</sup>, 并且大部分生物炭中的 PAHs 浓度均低于 EBC 的 PAH 标准, 但 ILCR 值仍显示着较低的健康风险.

### 3.5 其他评估方法

因为还没有生物炭中 PAHs 的生态风险评估模型和参考质量值, 为了评估由生物炭施用于土壤后引起的 PAHs 的潜在生态系统风险, Zhang 等<sup>[20]</sup>采用了用于土壤的风险熵值法, 计算了 PAHs 的最低生态风险熵值( $RQ_{\text{NCs}}$ )和最高生态风险熵值( $RQ_{\text{MPCs}}$ ). 最终的评估结果为总的来说, 将作物残留物转化为生物炭用于环境和农业应用之后, 在土壤中每年施加 1% 的生物炭的情况下, 生物炭中 PAHs 的潜在生态风险相对较低.

## 4 结论与建议(Conclusion and suggestions)

要降低生物炭中 PAHs 可能带来的风险, 生产出较为优质的生物炭, 本文得出的结论与建议如下:

(1) 制备生物炭过程中 PAHs 的产生是不可避免的, 其形成机理多种多样, 可以从其形成机理入手, 以期阻止 PAHs 的形成途径. 如上文中提到的 Fe 复合型生物炭能够抑制两种重要的 PAHs 前体( $C_2H_2$  和  $C_6H_5OH$ )的形成, 采用正确的改性方式既能提升生物炭的性能, 又能减少其环境风险, 达到了一举两得的效果.

(2) 根据前人的研究, 生物炭中 PAHs 含量的影响因素中影响最大, 最关键的因素是热解温度, 不同热解温度下制备的生物炭 PAHs 含量差异可以达到几十倍之多, 热解温度对于 PAHs 种类的影响也很大, 这一点在前文中已论述. 可见, 热解温度对于制备和施用安全性相对较高的生物炭具有重要的指

导意义. 不同工况与处理方法下生物炭中 PAHs 的含量与风险水平不同, 生物炭中 PAHs 的含量是多个工况(热解温度、升温速率、载气流速等)共同作用的结果. 生物质原料和热解装置也是重要的影响因素, 显然现代反应器优于传统反应器, 但还没有能够确定哪类原料的 PAHs 产量少. 建议使用现代反应器, 采用慢速热解的方式, 适当的提高载气流速, 热解过程中 O<sub>2</sub> 含量的影响似乎并不明显, 建议将其保持在最低水平. 若想找出最佳工况, 可以采用响应曲面优化或者正交实验等方法. 热解过程中的 CO<sub>2</sub> 气氛以及热解之后的处理(比如热处理)也可以根据实际情况决定是否采用. 关于其他一些研究较少或还未研究过的工况与处理方法(比如热解前的生物质粒径)的影响可能还需要进一步验证, 而且有的条件(比如一些改性处理)可能目前还没有人研究, 还需要进行更多有针对性的实验. 若是相对于其他因素影响不明显的因素, 建议可以忽略, 考虑主要因素即可. 实际应用时, 还需要结合生物炭的产量, 理化性质等综合考虑, 以期产生出更优质生物炭. 此外, 需要注意的是, 不同的测定方法也会对实验结果造成一定的影响.

(3) 目前看来生物炭中的 PAHs 可能存在着较低的生态毒性和健康风险, 还缺乏关于生物炭中 PAHs 生物利用度以及随后是否可能产生任何不利影响的确切证据. 虽然 IBI 和 EBC 已经分别对生物炭中的 PAHs 总含量阈值作出规定, 但仍有必要制定生物炭中 PAHs 的风险评估模型和参考质量值以便于进一步评估生物炭的风险水平以及确定生物炭在不同环境下的施用量和可行性. 生物炭中的 PAHs 对于不同生物、不同植物的影响差别很大; PAHs 在水或土壤中的命运也受到很多因素的影响, 特别是 PAHs 的在土壤中的降解和生物利用度以及在植物中的积累更为复杂, 需要更多的了解. 因此, 在生物炭大规模应用之前, 需要进行长期和大量的实验来评估其风险并尽早制定出更加具体的标准(风险评估模型和参考质量值).

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] BAEK S O, FIELD R A, GOLDSTONE M E, et al. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, 60(3-4): 279-300.
- [ 2 ] KHALILI N R, SCHEFF P A, HOLSEN T M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(4): 533-542.
- [ 3 ] 马超然, 张绪超, 王朋, 等. 生物炭理化性质对其反应活性的影响 [J]. *环境化学*, 2019, 38(11): 2425-2434.  
MA C R, ZHANG X C, WANG P, et al. Effect of physical and chemical properties of biochar on its reactivity [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(11): 2425-2434(in Chinese).
- [ 4 ] KLOSS S, ZEHETNER F, DELLANTONIO A, et al. Characterization of slow pyrolysis biochars: Effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(4): 990-1000.
- [ 5 ] HILBER I, BLUM F, LEIFELD J, et al. Quantitative determination of pahs in biochar: A prerequisite to ensure its quality and safe application [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(12): 3042-3050.
- [ 6 ] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review [J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 19-33.
- [ 7 ] KUSMIERZ M, OLESZCZUK P. Biochar production increases the polycyclic aromatic hydrocarbon content in surrounding soils and potential cancer risk [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(5): 3646-3652.
- [ 8 ] LIU W J, LI W W, JIANG H, et al. Fates of chemical elements in biomass during its pyrolysis [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(9): 6367-6398.
- [ 9 ] WILLIAMS P T, WILLIAMS E A. Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, 51(1-2): 107-126.
- [ 10 ] CUNLIFFE A M, WILLIAMS P T. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1998, 44(2): 131-152.
- [ 11 ] KIM D H, MULHOLLAND J A, WANG D, et al. Pyrolytic hydrocarbon growth from cyclopentadiene [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(47): 12411-12416.
- [ 12 ] FABBRI D, ROMBOLA A G, TORRI C, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar and biochar amended soil [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 103: 60-67.
- [ 13 ] KEILUWEIT M, KLEBER M, SPARROW M A, et al. Solvent-extractable polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar: Influence of pyrolysis temperature and feedstock [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(17): 9333-9341.
- [ 14 ] ZHAO L, ZHAO Y H, NAN H Y, et al. Suppressed formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during pyrolytic production



- of Fe-enriched composite biochar [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382.
- [15] VAN-TRUC N, THANH-BINH N, CHEN C W, et al. Influence of pyrolysis temperature on polycyclic aromatic hydrocarbons production and tetracycline adsorption behavior of biochar derived from spent coffee ground [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 284: 197-203.
- [16] FAGERNAS L, KUOPPALA E, SIMELL P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in birch wood slow pyrolysis products [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(11): 6960-6970.
- [17] 罗飞, 宋静, 陈梦舫. 油菜饼粕生物炭制备过程中多环芳烃的生成、分配及毒性特征 [J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(11): 2210-2215.
- LUO F, SONG J, CHEN M F. Generation, distribution and toxicity characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons during the preparation of biochar from rapeseed cake [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(11): 2210-2215 (in Chinese).
- [18] 李增波, 王聪颖, 蒋新, 等. 生物质炭中多环芳烃的潜在环境风险研究进展 [J]. *土壤学报*, 2016, 53(6): 1357-1370.
- LI Z B, WANG C Y, JIANG X, et al. Environmental risk of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)in biochar [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2016, 53(6): 1357-1370(in Chinese).
- [19] DE LA ROSA J M, SANCHEZ-MARTIN A M, CAMPOS P, et al. Effect of pyrolysis conditions on the total contents of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochars produced from organic residues: Assessment of their hazard potential [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 667: 578-585.
- [20] ZHANG G X, ZHAO Z H, GUO X F, et al. Levels of persistent toxic substances in different biochars and their potential ecological risk assessment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(33): 33207-33215.
- [21] WEIDEMANN E, BUSS W, EDO M, et al. Influence of pyrolysis temperature and production unit on formation of selected PAHs, oxy-PAHs, N-PACs, PCDDs, and PCDFs in biochar-a screening study [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(4): 3933-3940.
- [22] DUNNIGAN L, MORTON B J, VAN EYK P J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons on particulate matter emitted during the co-generation of bioenergy and biochar from rice husk [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244: 1015-1023.
- [23] FREDDO A, CAI C, REID B J. Environmental contextualisation of potential toxic elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 171: 18-24.
- [24] EUGENIA GONZALEZ M, ROMERO-HERMOSO L, GONZALEZ A, et al. Effects of pyrolysis conditions on physicochemical properties of oat hull derived biochar [J]. *Bioresources*, 2017, 12(1): 2040-2057.
- [25] DEVI P, SAROHA A K. Effect of pyrolysis temperature on polycyclic aromatic hydrocarbons toxicity and sorption behaviour of biochars prepared by pyrolysis of paper mill effluent treatment plant sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 312-320.
- [26] 邱良祝, 朱脩玥, 马彪, 等. 生物质炭热解炭化条件及其性质的文献分析 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2017, 23(6): 1622-1630.
- QIU L Z, ZHU X Y, MA B, et al. Literature analysis on properties and pyrolyzing conditions of biochars [J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2017, 23(6): 1622-1630 (in Chinese).
- [27] WANG C Y, WANG Y D, HERATH H. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar - Their formation, occurrence and analysis: A review [J]. *Organic Geochemistry*, 2017, 114: 1-11.
- [28] BUSS W, GRAHAM M C, MACKINNON G, et al. Strategies for producing biochars with minimum PAH contamination [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 119: 24-30.
- [29] SUN H W, ZHOU Z L. Impacts of charcoal characteristics on sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Chemosphere*, 2008, 71(11): 2113-2120.
- [30] ZIELINSKA A, OLESZCZUK P. Effect of pyrolysis temperatures on freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in sewage sludge-derived biochars [J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 68-74.
- [31] SHARMA R K, WOOTEN J B, BALIGA V L, et al. Characterization of chars from pyrolysis of lignin [J]. *Fuel*, 2004, 83(11-12): 1469-1482.
- [32] SHARMA R K, HAJALIGOL M R. Effect of pyrolysis conditions on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from polyphenolic compounds [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, 66(1-2): 123-144.
- [33] GONDEK K, MIERZWA-HERSZTEK M, BARAN A, et al. The effect of low-temperature conversion of plant materials on the chemical composition and ecotoxicity of biochars [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2017, 8(3): 599-609.
- [34] QIU M Y, SUN K, JIN J, et al. Metal/metalloid elements and polycyclic aromatic hydrocarbon in various biochars: The effect of feedstock, temperature, minerals, and properties [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 206: 298-305.
- [35] ROLLINSON A N. Gasification reactor engineering approach to understanding the formation of biochar properties [J]. *Proceedings of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2016, 472(2192): 1-19.
- [36] COLE D P, SMITH E A, LEE Y J. High-resolution mass spectrometric characterization of molecules on biochar from pyrolysis and gasification of switchgrass [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(6): 3803-3809.
- [37] DE LA ROSA J M, PANEQUE M, HILBER I, et al. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar and biochar-amended

- agricultural soil from Southern Spain [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(2): 557-565.
- [38] SCHIMMELPFENNIG S, GLASER B. One step forward toward characterization: some important material properties to distinguish biochars [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(4): 1001-1013.
- [39] KWON E E, OH J I, KIM K H. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and volatile organic compounds (VOCs) mitigation in the pyrolysis process of waste tires using CO<sub>2</sub> as a reaction medium [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 160: 306-311.
- [40] KWON E E, JEON Y J, YI H. New candidate for biofuel feedstock beyond terrestrial biomass for thermo-chemical process (pyrolysis/gasification) enhanced by carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 123: 673-677.
- [41] GAO S P, ZHAO J T, WANG Z Q, et al. Effect of CO<sub>2</sub> on pyrolysis behaviors of lignite [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(3): 257-264.
- [42] KONCZAK M, GAO Y Z, OLESZCZUK P. Carbon dioxide as a carrier gas and biomass addition decrease the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar produced from sewage sludge [J]. *Chemosphere*, 2019, 228: 26-34.
- [43] MADEJ J, HILBER I, BUCHELI T D, et al. Biochars with low polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations achievable by pyrolysis under high carrier gas flows irrespective of oxygen content or feedstock [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 122: 365-369.
- [44] HILBER I, MAYER P, GOULIARMOU V, et al. Bioavailability and bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons from (post-pyrolytically treated) biochars [J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 700-707.
- [45] LI Y G, LIAO Y, HE Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons concentration in straw biochar with different particle size/[C]. LI J, DONG F. Selected Proceedings of the Tenth International Conference on Waste Management and Technology, 2016: 91-97.
- [46] KOLTOWSKI M, OLESZCZUK P. Toxicity of biochars after polycyclic aromatic hydrocarbons removal by thermal treatment [J]. *Ecological Engineering*, 2015, 75: 79-85.
- [47] KHALID F N M, KLARUP D. The influence of sunlight and oxidative treatment on measured PAH concentrations in biochar [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(17): 12975-12981.
- [48] DUNNIGAN L, MORTON B J, HALL P A, et al. Production of biochar and bioenergy from rice husk: Influence of feedstock drying on particulate matter and the associated polycyclic aromatic hydrocarbon emissions [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 190: 218-225.
- [49] TSAI W T, MI H H, CHANG J H, et al. Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in the bio-oils from induction-heating pyrolysis of food-processing sewage sludges [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 86(2): 364-368.
- [50] NISBET I C T, LAGOY P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic-hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, 16(3): 290-300.
- [51] VERSTRAETE W, DEVLIEGHER W. Formation of non-bioavailable organic residues in soil: Perspectives for site remediation [J]. *Biodegradation*, 1997, 7(6): 471-485.
- [52] SEMPLE K T, DOICK K J, JONES K C, et al. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(12): 228A-231A.
- [53] HARMSEN J, NAIDU R. Bioavailability as a tool in site management [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 840-846.
- [54] HALE S E, LEHMANN J, RUTHERFORD D, et al. Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(5): 2830-2838.
- [55] ROMBOLA A G, MARISI G, TORRI C, et al. Relationships between chemical characteristics and phytotoxicity of biochar from poultry litter pyrolysis [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(30): 6660-6667.
- [56] ZHANG C, SHAN B Q, JIANG S X, et al. Effects of the pyrolysis temperature on the biotoxicity of phyllostachys pubescens biochar in the aquatic environment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 376: 48-57.
- [57] OLESZCZUK P, JOSKO I, KUSMIERZ M. Biochar properties regarding to contaminants content and ecotoxicological assessment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 375-382.
- [58] YANG X, Ng W, Wong B S E, et al. Characterization and ecotoxicological investigation of biochar produced via slow pyrolysis: Effect of feedstock composition and pyrolysis conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 178-185.
- [59] ANJUM R, KRAKAT N, REZA M T, et al. Assessment of mutagenic potential of pyrolysis biochars by Ames Salmonella/mammalian-microsomal mutagenicity test [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 107: 306-312.
- [60] OLESZCZUK P, KOLTOWSKI M. Changes of total and freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons and toxicity of biochars treated with various aging processes [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237: 65-73.
- [61] KUSMIERZ M, OLESZCZUK P, KRASKA P, et al. Persistence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar-amended soil [J]. *Chemosphere*, 2016, 146: 272-279.
- [62] WANG J, XIA K, WAIGI M G, et al. Application of biochar to soils may result in plant contamination and human cancer risk due to exposure of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environment International*, 2018, 121: 169-177.