

热解油基钻屑/橘皮生物炭钝化修复铜铅污染土壤

刘向明¹, 邓小刚^{1*}, 徐倩霞², 罗斌³, 邱海燕¹, 兰贵红¹

(1. 西南石油大学 化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 中国民用航空飞行学院 数据工程与行为科学研究院, 四川 广汉 618307; 3. 四川省生态环境科学研究院, 四川 成都 610041)

摘要: 将热解油基钻屑 (OBDC) /橘皮 (OB) 生物炭 (OBDCs-OB) 加入到 Cu (II) 和 Pb (II) 污染土壤中进行为期 83 d 的钝化修复实验, 探究 OBDCs-OB 用于钝化修复铜铅污染土壤的效果及其对土壤微生物的影响。结果表明, OBDCs-OB 表面具有—OH 及—COOH 等官能团、碳酸盐岩和黏土矿物等矿物组成以及多孔结构, 可作为吸附剂使用; 对比空白土壤, 加入 OBDCs-OB 后, 土壤阳离子交换容量 (CEC) 增加 18.29 cmol/kg, 维持 pH 在 6.80; 土壤中可酸溶态 Cu (II) 和 Pb (II) 含量分别降低 18.21% 和 20.07%; Cu (II) 和 Pb (II) 的潜在浸出毒性分别降低 52.8% 和 92.8%, 有效钝化了 Cu (II) 和 Pb (II); 土壤微生物总数最大值为 8.6×10^{10} cfu/g, 土壤脱氢酶与脲酶含量最大值为 127.10 $\mu\text{g}_{\text{TPE}}/(\text{g} \cdot 6 \text{ h})$ 和 167.10 $\text{mg}_{\text{NH}_3\text{-N}}/(\text{kg} \cdot 24 \text{ h})$, 增加了土壤微生物群落多样性和丰富度, 可促进土壤微生物生长。

关键词: 热解油基钻屑; 重金属离子固定化; 铜; 铅; 微生物群落结构; 土壤修复; 环境保护

中图分类号: X53; X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 10-2286-08

Pyrolytic oil-based drilling cuttings/orange peel for remediation of copper-lead contaminated soil

LIU Xiangming¹, DENG Xiaogang^{1*}, XU Qianxia², LUO Bin³, QIU Haiyan¹, LAN Guihong¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 2. Institute of Data Engineering and Behavioral Sciences, Civil Aviation Flight University of China, Guanghan 618307, Sichuan, China; 3. Sichuan Academy of Eco-Environmental Sciences, Chengdu 610041, Sichuan, China)

Abstract: An 83-day passivation and remediation experiment was conducted by adding the pyrolytic oil-based drilling cuttings (OBDC)/orange bark (OB) biochar (OBDCs-OB) into Cu(II) and Pb(II) contaminated soil, and the passivation and remediation performance of OBDCs-OB on Cu(II) and Pb(II) contaminated soil and its influence on soil microorganisms were investigated. The results showed that OBDCs-OB had functional groups such as —OH and —COOH, mineral compositions such as carbonate rocks and clay minerals, and porous structure, which could be used as adsorbent. Compared with those of blank soil, the cation exchange capacity (CEC) of soil treated by OBDCs-OB increased by 18.29 cmol/kg, and the pH was maintained at 6.80. Moreover, acid-soluble Cu(II) and Pb(II) content in soil decreased by 18.21% and 20.07%, while the potential leaching toxicity of Cu and Pb decreased by 52.8% and 92.8%, respectively, indicating effective passivation of Cu(II) and Pb(II). The maximum value of soil microbial population was 8.6×10^{10} cfu/g, and the maximum value of soil dehydrogenase and urease activities was 127.10 $\mu\text{g}_{\text{TPE}}/(\text{g} \cdot 6 \text{ h})$ and 167.10 $\text{mg}_{\text{NH}_3\text{-N}}/(\text{kg} \cdot 24 \text{ h})$, showing enhancement in the diversity and richness and growth improvement of soil microbial community.

Key words: pyrolytic oil-based drilling cuttings; heavy metal ion immobilization; copper; lead; microbial community structure; remediation of soil; environmental protection

收稿日期: 2023-02-17; 定用日期: 2023-04-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230114

基金项目: 四川省科技计划项目 (2019YJ0514)

作者简介: 刘向明 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: xiangmingliu09@163.com。联系人: 邓小刚 (1963—), 男, 副教授, E-mail: 905229278@qq.com。

通常 Cu (II) 和 Pb (II) 会共存于污染土壤中, 经雨水等淋溶冲刷进入土壤^[1-2], 降低作物产量, 污染周边水域, 对生态系统和人类健康存在长期风险^[3]。目前, 重金属离子污染土壤修复的方法^[4]主要包括物理、化学、生物和联合修复法, 如客土法、化学淋洗、原位化学钝化法、植物与微生物法以及化学和生物修复技术联合等。其中, 原位化学钝化修复技术具有经济、便捷和快速等优势而被广泛应用^[5]。生物炭因其材料来源广泛和性能优异, 是重金属污染土壤修复中常用的化学钝化修复剂^[6], 如玉米芯、橘皮 (OB) 等常见废弃生物炭原材料。高岭土等黏土矿物类材料也可作为化学钝化剂^[7-8]。因废弃物成本低、来源广泛, 可通过低成本方式对废弃物进行处置再利用, 开发废弃物的应用价值, 满足废弃物处理的减量化、无害化和资源化利用。

在页岩气开采过程中, 产生大量油基钻屑 (OBDC), 其中包含多种有害有机物和无机物, 如石油烃与重金属等, 未经处理的 OBDC 属于危险废弃物, 不能随意转移或处置^[9]。近年来, 有文献报道 OBDC 热解处理后可对其油品进行回收和残渣二次利用^[9], 热解处理可将有机物从钻屑中脱出, 使水分和轻质油挥发, 重质油裂解, 产生气液固三相, 固相物是含有极少量有机物的剩余钻屑残渣^[10], 形成的碳基渣油是一种很有应用前途的吸附材料^[11]。LIU 等^[12]利用热解制备的 OBDC 衍生炭吸附水中的 Pb (II)、Cr (VI)、Cu (II), 其吸附能力优于椰壳等商用活性炭, 然而在土壤修复中的应用并不常见。未经处理的 OBDC 直接加入到酸性土壤中, 不会造成土壤重金属离子超标, 且随着 OBDC 加量的增大, 碳酸盐岩等矿物的溶解可使酸性土壤的 pH 升高^[13], 改善土壤理化性质。同时, 其特殊的物理化学组成可以吸附土壤中的重金属离子, 因此, 热解处理后油基钻屑残渣具备钝化修复重金属污染土壤的潜力。然而, 热解后 OBDC 残渣颗粒较细, 易发生团聚而影响使用效果, 因此, 可用废弃 OB 为载体共热解以改善其性能。

现有土壤钝化修复研究重点关注材料对重金属的固定作用, 对土壤微生物活性影响的观测研究较少。因此, 本文将 OBDC 与植物热解生物炭相结合, 以增强其生物相容性^[14-15]。以产自四川的 OB 废弃物和 OBDC 为原料, 制得热解 OBDC/OB 生物炭 (OBDCs-OB), 系统评价了 OBDCs-OB 钝化修复铜铅污染土壤时对理化性质的影响、钝化修复重金属效果及对土壤中微生物群落结构的影响, 从而展望热解 OBDC 在铜铅污染土壤钝化修复中的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂、材料与仪器

OBDC 取自四川威远页岩气田 H1 井; OB 产自四川成都; Cu(NO₃)₂、Pb(NO₃)₂、BaCl₂、NaOH、NaCl、甲苯、尿素、柠檬酸, AR, 成都市科龙化工试剂厂; 牛肉膏、蛋白胨, 生化试剂, 美国 OAOID 有限公司。

SK-G06123K 真空管式炉, 天津中环电炉股份有限公司; WQF-520 红外光谱仪, 北京瑞利分析仪器有限公司; X'Pert PRO MPD X 射线粉末衍射仪, 荷兰 PANalytical 公司; Zeiss Supra 55 扫描电子显微镜, 德国 Zeiss 公司; APSP 2460 全自动比表面积及孔径分析仪, 美国 Micromeritics 仪器公司。

原始土壤采集自四川成都西南石油大学 (30°83'16"N, 104°19'04"E) 三期 10~20 cm 表层土, 其理化指标: pH 为 7.52±0.02, 含水量为 17.30%, 有效氮 (AHP) 含量为 300.00 mg/kg, 有效磷 (AP) 含量为 129.26 mg/kg, 总有机碳 (TOC) 质量分数为 2.13%。污染土壤的制备: 将原始土壤自然风干后, 过 2 mm 筛, 备用; 在每千克原始土壤中加入 2.3500 g Cu(NO₃)₂ 和 1.5985 g Pb(NO₃)₂, 此时, 土壤中 Cu (II) 和 Pb (II) 含量分别约为 800 和 1000 mg/kg^[16], 为 GB 15618—2018《中国农用地土壤环境质量》规定重金属含量的 4 倍左右; 将土壤搅拌均匀后, 室温 (25 °C) 放置 3 个月, 平衡重金属离子含量。

1.2 吸附剂的制备与表征

在前期吸附剂的制备和评价过程中得到最优 $m(\text{OBDC}) : m(\text{OB}) = 1 : 1$ ^[17], 以此比例制备 OBDCs-OB。具体步骤为: 将 10 g OBDC 加入 500 mL 去离子水中搅拌 30 min, 再加入 10 g OB (80 °C 烘干 24 h、粉碎后过 2 mm 筛), 继续搅拌 2 h; 过滤后, 将混合物置于 80 °C 烘箱干燥 24 h; 然后放入真空管式炉中, 以 20 °C/min 的升温速率加热至 500 °C, 热解 30 min 后冷却至 25 °C, 得到热解产物, 用去离子水冲洗 3 次后, 于 80 °C 干燥 24 h^[18], 得到热解 OBDC/OB 生物炭 (OBDCs-OB)。采用相同的热解工艺^[17]制备了单组分的 OBDC 热解生物炭 (OBDCs) 和 OB 热解生物炭 (OBs)。

1.3 土壤修复实验

取 2500 g 污染土壤均分为 5 份, 取 1 份不作任何处理为空白对照组 (C0), 另取 4 份分别加入 5.0% (以体系总质量为基准, 下同) 的营养物质 (营养物质组成为: 94.4% 碳源的葡萄糖、4.7% 氮源氯化铵及 0.9% 磷源磷酸二氢钾, 均为质量分数)、5.0% 营养物质+5.0% OBs、5.0% 营养物质+5.0% OBDCs 和

5.0%营养物质+ 5.0% OBDCs-OB, 加入各物质后对应减小土壤质量, 保持每份总质量为 500 g, 混合均匀后, 放置在胶质花盆中^[19], 分别标记为 C1~C4, 每组进行 3 个平行实验, 在 25 °C 钝化修复 83 d, 每 2 d 翻动一次土壤, 定期取样测试土壤阳离子交换容量 (CEC)、pH、重金属离子含量及微生物活性与群落结构。加入营养物质的目的是维持微生物必要的生命活动。

1.4 表征与性能测试

1.4.1 土壤 CEC 和 pH 测定

采用 BaCl₂-NaOH 滴定法^[20]测定 CEC。土壤 pH 参照 HJ 962—2018《土壤 pH 值的测定电位法》测定。

1.4.2 土壤重金属离子提取与测定

用连续提取法 (BCR)^[21]对不同形态的 Cu (II) 和 Pb (II) 进行提取和测试。土壤中重金属形态分为可酸溶态 (F1)、可还原态 (F2)、可氧化态 (F3) 和残渣态 (F4)。采用毒性特征浸出法 (TCLP)^[22]分析了污染土壤中 Pb (II) 和 Cu (II) 的潜在浸出毒性。

1.4.3 土壤微生物活性与群落结构分析

取第 0、7、14、21、28、35、49、63、83 d 土壤 4 g 于 20 mL 灭菌后的离心管中, 加入 10 mL 无菌的去离子水, 振荡 5 min 提取, 用注射器抽取 1 mL 上清液至 9 mL 微生物培养基中, 逐级稀释 7 个梯度, 平行 3 次。在 37 °C 恒温培养箱中培养 48 h, 按照最大可能数法 (MPN)^[23]计算总菌数结果。微生物培养基制备方法: 3 g/L 牛肉膏、5 g/L 蛋白胨和 5 g/L 氯化钠, 用浓度 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 为 7.0 左右, 每 9 mL 分装至 10 mL 西林瓶中, 121 °C 高压蒸汽灭菌 20 min。

在进行土壤修复实验的第 0、7、14、28、35、41、49、56、63、73、83 d 取样, 测定了土壤脱氢酶和脲酶活性。采用三苯基四氮唑氯化物 (TTC) 法测定脱氢酶含量 (ISO 23753—1: 2019), 其中 TPE 代表三苯基甲脞。采用苯酚钠-次氯酸钠法测定脲酶含量 (T/NAIA 011—2020)。

取第 0、21、83 d 的土壤样品进行 DNA 提取和 16S rDNA 扩增子测序^[24], 分析微生物群落结构。提取样品 DNA, 用特异性引物扩增不同区域基因, 并生成测序文库, 并添加索引代码。最后, 在 Illumina NovaSeq 平台上对文库进行测序。将每个样本数据与脱机数据分别进行分析处理。

2 结果与讨论

2.1 材料表征与吸附性能

原始 OBDC 组成为: 有机物 [包括总石油烃 (TPH)] 质量分数 8.10%、气体 (H₂、CH₄ 和 CO)

质量分数为 2.70%、水质量分数 4.12% 及固体灰分质量分数 85.08%; 热解后去除了有机物、水和气体, 仅剩余 0.1% 固体残渣组分。

图 1a 为 OBs、OBDCs 和 OBDCs-OB 材料的 FTIR 谱图。可以看出, 3430 cm⁻¹ 处为材料表面—OH 的吸收峰, 2928 cm⁻¹ 处为脂肪族 C—H 的拉伸振动峰, 1608 和 1434 cm⁻¹ 处分别对应材料表面的羰基 C=O、酯基 C—O—C 或—COOH 的伸缩振动峰, 1100 cm⁻¹ 处为硫酸盐和硅酸盐的拉伸振动峰^[25]。结果表明, OBDCs-OB 同时含有 OBs 和 OBDCs 的官能团信息。

图 1b 为 OBs、OBDCs 和 OBDCs-OB 材料的 XRD 图。可以看出, OBDCs 由石英 (4, SiO₂)、方解石 (3, CaCO₃)、黄铁矿 (5, FeS₂) 和黏土矿物组成, 其中黏土矿物包括白云母 [1, KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂] 和高岭石 [2, Al₂Si₂O₅(OH)₄]。与文献报道的中国四川龙马溪组页岩组成一致^[26]。OBDCs-OB 的谱图具有 OBs 和 OBDCs 的衍射峰, 因此, 其兼具 OBs 和 OBDCs 部分无机物质组成。

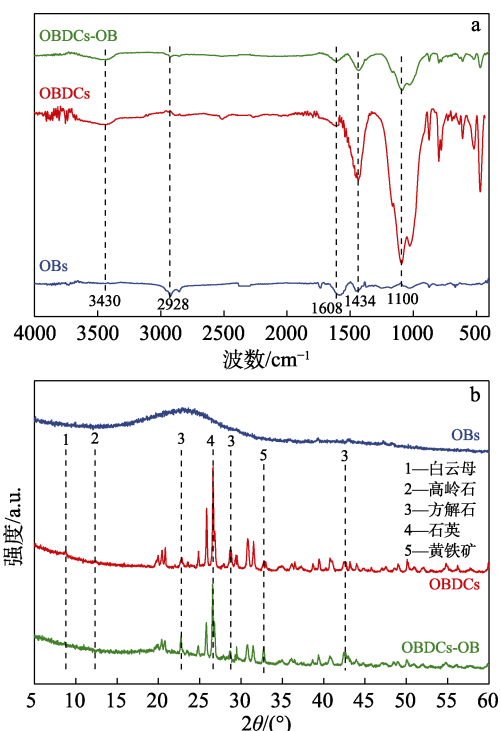


图 1 OBs、OBDCs 和 OBDCs-OB 的 FTIR (a) 和 XRD (b) 谱图

Fig. 1 FTIR spectra (a) and XRD patterns (b) of OBs, OBDCs and OBDCs-OB

OBs、OBDCs 和 OBDCs-OB 的 SEM 图如图 2 所示。如图 2a 所示, OBs 具有多孔结构和褶皱, 这些特性有利于对 OBDC 热解渣的负载。如图 2b 所示, OBDCs 颗粒形状不规则, 呈现出疏松层状微观结构。如图 2c 所示, OBDCs-OB 具有 OBs、OBDCs

的结构特征, OBDCs 附着在 OBs 的孔和内壁上, 使其内壁的整个表面变得粗糙。粗糙的表面提供了较大的比表面积和吸附位点, 为吸附 Pb (II) 和 Cu (II) 提供了基本条件。

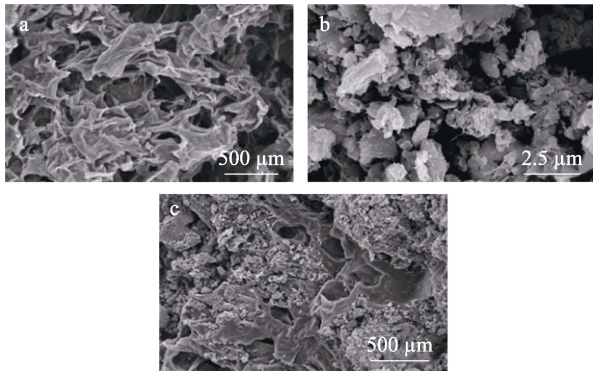


图 2 OBs (a)、OBDCs (b) 和 OBDCs-OB (c) 的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of OBs (a), OBDCs (b) and OBDCs-OB (c)

通过测定 OBs、OBDCs 和 OBDCs-OB 的氮气吸附-解吸等温线及其孔径分布可知, OBDCs 和 OBDCs-OB 的比表面积分别为 8.44 和 7.73 m^2/g , 大于 OBs 的 0.72 m^2/g ; OBDCs 和 OBDCs-OB 的微孔体积分别为 4.12×10^{-2} 和 4.86×10^{-2} cm^3/g , 大于 OBs 的 3.25×10^{-3} cm^3/g ; OBs、OBDCs 和 OBDCs-OB 的孔径分别为 18.14 、 19.55 和 15.78 nm。OBDCs-OB 的比表面积和微孔体积与 OBDCs 相似, 均高于 OBs。在 OBs 表面和孔隙上掺杂 OBDCs 使孔径变小, 微孔体积增加。大的比表面积增加了钝化剂与土壤的接触面积。

通过以上表征及分析可知, OBDCs-OB 表面具有一 OH 及一 COOH 等官能团、碳酸盐岩和黏土矿物等矿物组成以及多孔结构, 可作为吸附剂使用。

由课题组前期研究成果^[17]可知, OBDCs-OB 在水溶液中对 Cu (II) 和 Pb (II) 的理论最大吸附容量分别为 95.11 和 164.08 mg/g , 其吸附过程符合拟二阶动力学模型和 Langmuir 等温线吸附模型, 即吸附过程为单分子层的化学吸附过程。

2.2 土壤 CEC 和 pH 变化

图 3a 为 OBs、OBDCs 和 OBDCs-OB 加入后土壤 CEC 的变化。除 C0 和 C1 外, 所有实验组土壤 CEC 均有所增加, C2、C3 和 C4 土壤的 CEC 与原始土壤 (85.11 cmol/kg) 相比, 增幅分别为 3.89 、 12.94 和 18.29 cmol/kg 。因为热解炭表面的一 OH、一 COOH 等基团能与 Cu (II)、Pb (II) 结合, 黏土矿物特殊的层状结构中 Na (I)、K (I) 等与加入土壤中大量的 Cu (II)、Pb (II) 发生交换, 提高了土壤的 CEC^[26]。由图 3a 可以看出, OBDCs 对 CEC 的贡献大于 OBs 的贡献, OBDCs-OB 的 CEC 最大, 可

能是由于 OBDCs-OB 增加了黏土矿物与土壤的接触面积, 尽管 OBDCs-OB 的比表面积 (7.73 m^2/g) 略小于 OBDCs 的比表面积 (8.44 m^2/g), 但改善了 OBDCs 因自身团聚而无法发挥作用的弊端, 因此, OBDCs-OB 土壤 CEC 值增幅大于 OBs 和 OBDCs。

pH 可通过调节重金属溶液平衡, 影响重金属在土壤中的迁移率和生物有效性^[10-11]。土壤修复实验过程中 pH 随时间的变化如图 3b 所示。C0、C1、C2、C3 和 C4 的初始 pH 分别为 7.52 、 7.34 、 7.22 、 7.36 和 7.28 。在修复过程中 pH 在一定范围内波动。修复 83 d 后 pH 分别为 7.43 、 6.90 、 6.60 、 7.12 、 6.80 。在实验过程中, 微生物的生长代谢会降低土壤 pH, OBs 表面存在一 COOH 等酸性基团, OBs 本身的酸性性质可能有益于酸性微生物的生长, 使得 pH 下降幅度大于其他组实验。因 OBDC 具有碳酸盐岩结构的方解石和白云石, 它们是天然的缓冲体系^[26-27], 部分溶出的碳酸根离子发生水解, 产生的 OH⁻ 提供碱度, 对 pH 的降低有缓冲作用, 且缓冲能力与碳酸盐岩含量成正比。

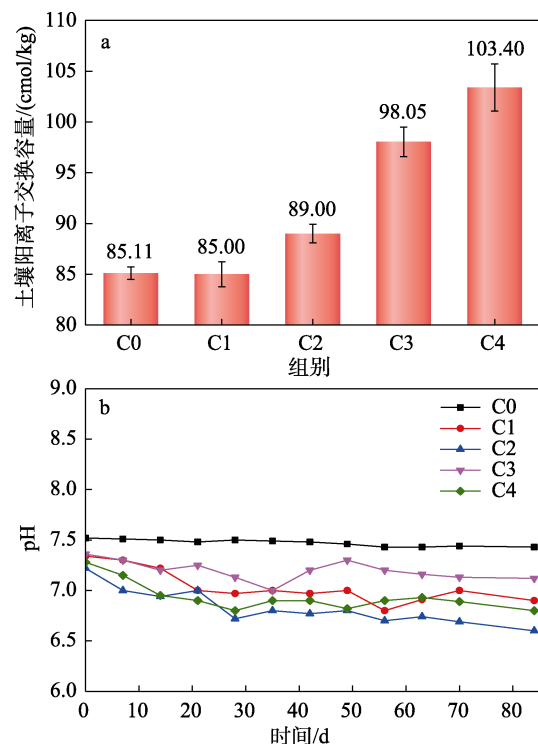


图 3 土壤 CEC (a) 和 pH (b) 的变化
Fig. 3 Change of CEC (a) and pH (b) of soil

2.3 土壤重金属离子形态

在土壤修复实验第 83 d 取样, 测试土壤中 Cu (II) 和 Pb (II) 的形态, 结果如图 4 所示。随着营养物质和热解生物炭的添加, Cu (II) 和 Pb (II) 的离子形态组成发生变化, 可酸溶态减少, 可还原态、可氧化态和残渣态均增加。与 C0 相比, C1、

C2、C3 和 C4 可酸溶态 Cu(II)含量分别降低 6.01%、11.61%、13.50%、18.21%，C1、C2、C3 和 C4 可酸溶态 Pb 含量分别降低 5.87%、13.76%、16.58%、20.07%。可酸溶态金属向可还原态、可氧化态和残渣态转变，使土壤中 Cu(II)和 Pb(II)的存在相对稳定。可酸溶态的 Pb(II)占比远小于 Cu(II)，说明对 Pb(II)的钝化效果更好。该现象可以通过软硬酸碱理论来解释，硬酸(软酸)优先与硬碱(软碱)结合，Pb(II)为硬酸，与土壤中—OH(硬碱)等的络合度高于 Cu²⁺(软酸)，这与相关报道结果相似^[16]。土壤 pH 较高时土壤环境出现 OH⁻等游离阴离子，可与重金属离子形成沉淀^[28-29]。黏土矿物层状结构中的 Na(I)、K(I)等会与 Cu(II)和 Pb(II)发生离子交换，从而起到钝化作用。

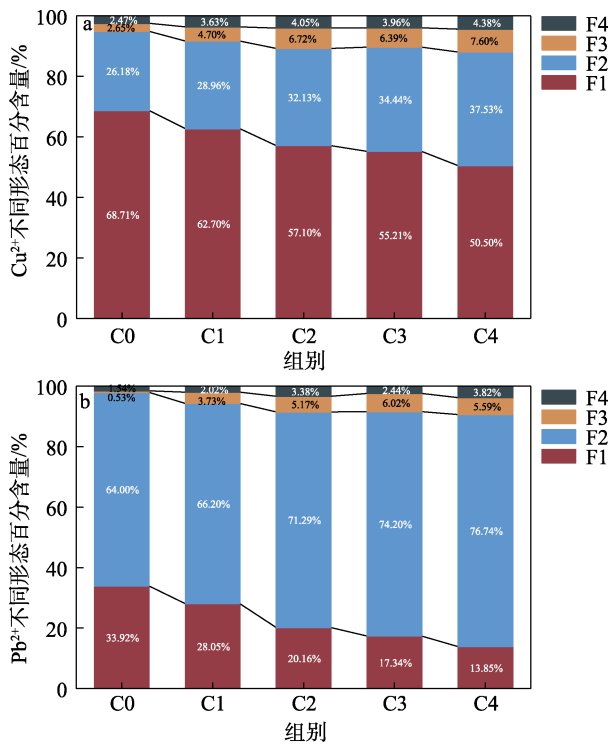


图 4 土壤修复期间土壤中 Cu(II)(a)、Pb(II)(b)的形态变化
Fig. 4 Morphological changes of Cu(II) (a) and Pb(II) (b) in soil during soil restoration

图 5 为土壤中 Cu(II)(a)和 Pb(II)(b)的潜在浸出毒性结果。可以看出，在 83 d 土壤修复过程中，C0 中 Cu(II)和 Pb(II)的潜在浸出毒性基本保持不变，其余处理方式均降低了 Cu(II)和 Pb(II)的潜在浸出毒性。OBDCs-OB 加入后第 83 d 时，对比 C0，C4 对 Cu(II)和 Pb(II)潜在浸出毒性分别下降 52.8%和 92.8%，降幅大于其他实验组。土壤中可酸溶态的重金属离子含量会影响潜在浸出毒性结果，OBDCs-OB 加入后 C4 组可酸溶态的 Cu(II)和 Pb(II)含量分别降低 18.21%

和 20.07%，大于单独使用 OBs 和 OBDCs，较高毒性的可酸溶态向毒性较低的残渣态等形态转变。由于钝化剂表面官能团与黏土矿物的离子交换等作用使重金属离子迁移能力减弱，导致可浸出 Cu(II)和 Pb(II)的量减少^[6]，毒性降低，由于 OBDCs-OB 加入后 Pb(II)的可酸溶态含量远低于 Cu(II)，所以 Pb(II)的潜在浸出毒性远低于 Cu(II)。

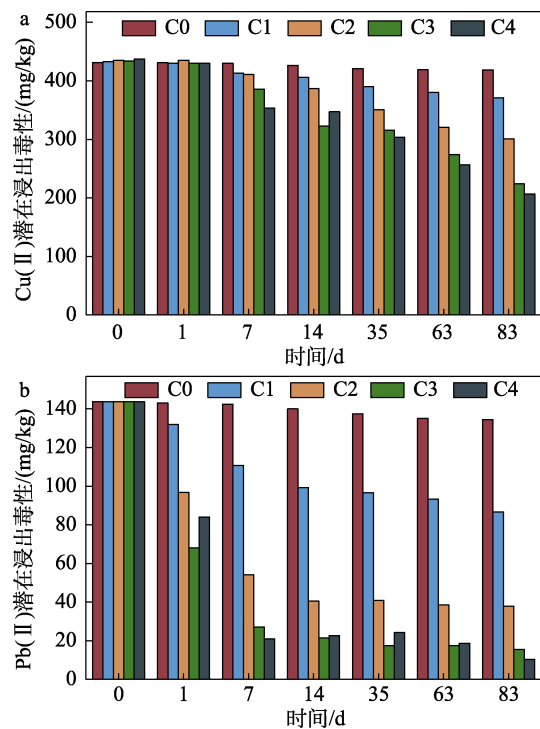


图 5 土壤中 Cu(II)(a)和 Pb(II)(b)的潜在浸出毒性
Fig. 5 Potential leaching toxicity of Cu(II) (a) and Pb(II) (b) in soil

2.4 土壤微生物活性变化

土壤基础理化性质和重金属离子会影响土壤微生物活性，体现在微生物数量和土壤酶活性的变化上^[11]。土壤修复过程中微生物总数变化如图 6 所示。除 C0 外，其他实验组的微生物总数整体呈现先增后减，后趋于稳定的趋势。随着土壤修复时间延长，OBDCs-OB 组中微生物总数变化表现出延时生长的特点，在修复第 28 d 达到最大值，C4 组微生物总数为 8.6×10^{10} cfu/g，优于 OBs 和 OBDCs；其次是 OBs 组，微生物总数在第 21 d 达到最大值。生物炭本身具有生物相容性好的特点，能促进微生物生长，与本实验结果一致^[14]。微生物生长会影响土壤 pH，同样 pH 也会影响微生物生长，OBDCs-OB 兼具 OBs 和 OBDCs 的理化特征，黏土矿物的存在能在一定程度上缓冲土壤 pH 的降低，稳定的 pH 有利于微生物的生长。加入钝化剂后，毒性较高的可酸溶态 Cu(II)和 Pb(II)含量降低，潜在浸出毒性降低，有利于土壤中微生物的生长。

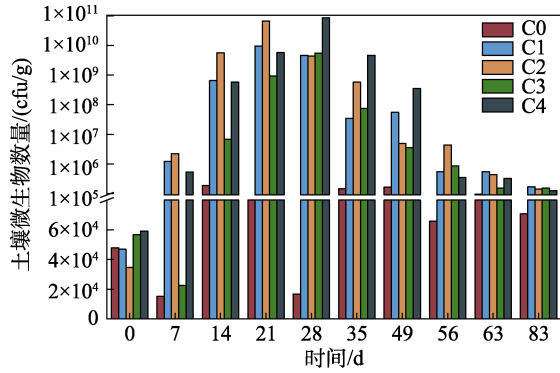


图 6 土壤微生物总数变化
Fig. 6 Change of soil microbial population

土壤修复实验中酶活性的影响如图 7 所示。可以看出, 脱氢酶和脲酶含量均随修复时间的延长呈现先升高后降低, 最终趋于平稳的趋势, 与土壤微生物总数变化趋势一致。OBDCs-OB 加入土壤后 C4 组的脱氢酶和脲酶含量在修复第 35 d 时达到最大值, 分别为 127.10 $\mu\text{g}_{\text{TPE}}/(\text{g}\cdot 6\text{ h})$ 和 167.10 $\text{mg}_{\text{NH}_3\text{-N}}/(\text{kg}\cdot 24\text{ h})$ 。土壤中酶活性与微生物总数量有关, 加入钝化剂后土壤的 pH 在较为稳定的范围内波动, 可酸溶态的 Cu (II) 和 Pb (II) 含量分别降低 18.21% 和 20.07%, 使土壤中 Cu (II) 和 Pb (II) 潜在浸出毒性分别降低 52.8% 和 92.8%, 由于重金属离子对微生物的毒害作用减小, 加上生物炭自身可促进微生物的生长, 使得微生物总数量增多, 微生物活性增强, 使土壤酶含量增加^[11]。OBs 加入土壤后酶活性仅略低于 OBDCs-OB, 说明热解生物炭可促进微生物生长, 使土壤酶活性增强, OBDCs 的存在会推迟土壤酶活性达到最大值的时间。OBDCs-OB 加入土壤中能钝化 Cu 和 Pb, 同时表现出良好的生物相容性, 有利于土壤修复。

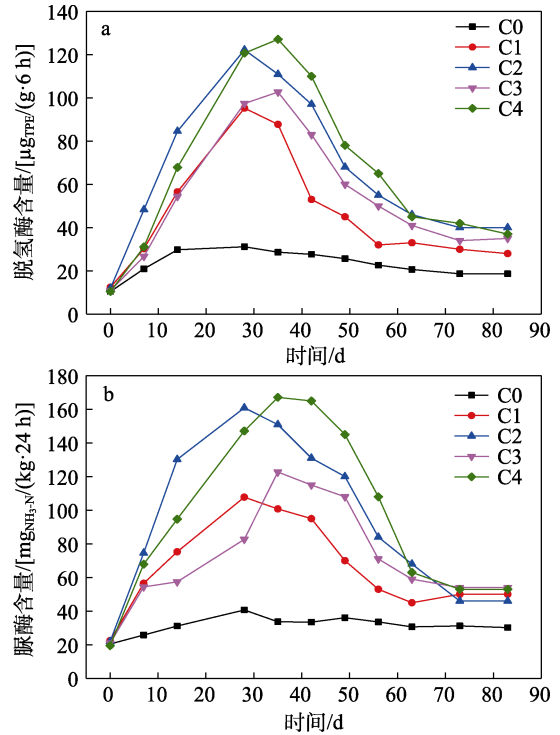


图 7 土壤中脱氢酶 (a) 和脲酶 (b) 含量的变化
Fig. 7 Change of dehydrogenase content (a) and urease content (b) in soil

2.5 土壤菌群结构变化

重金属离子的存在不仅影响微生物的活性, 而且影响微生物群落的组成。通过对不同处理土壤微生物 16S rDNA 测序, 研究土壤微生物群落结构在第 21 d 和第 83 d 的变化, 共得到 589894 条有效序列, 平均长度为 414~427 bp (bp 为有效序列的长度单位)。对所有样品的有效序列进行操作分类单元 (OTU) 聚类, 相似性为 97%, OTU 聚类共得到 10593 个, 测序结果如表 1 所示。

表 1 微生物群落测序结果
Table 1 Microbial community sequencing results

样品	有效序列/条	平均长度/bp	OTUs/个	香农指数	Chao1 指数	ACE 指数	覆盖范围/%
空白	38171	416	1064	4.29	1189.50	1257.01	99.2
C0 (21 d)	47066	423	1334	7.72	1445.47	1463.44	99.3
C1 (21 d)	44057	416	1361	8.17	1445.52	1442.70	99.3
C2 (21 d)	69657	414	1444	8.48	1535.78	1572.75	99.5
C3 (21 d)	46444	416	1404	8.44	1505.81	1501.68	99.4
C4 (21 d)	49950	415	1534	8.69	1658.06	1683.64	99.2
C0 (83 d)	43677	418	405	1.01	621.54	629.08	99.4
C1 (83 d)	57863	427	415	1.91	703.94	745.82	99.3
C2 (83 d)	65403	425	534	2.30	1000.96	985.02	99.2
C3 (83 d)	61164	419	510	2.12	769.17	882.44	99.1
C4 (83 d)	66442	421	588	2.26	1044.14	1068.43	99.3

注: 有效序列为土壤样品对应有效序列; 平均长度为有效序列长度; OTUs 为有效序列操作分类单元; 香农指数为用来估算物种多样性的指数, 越高说明群落多样性越高; Chao1 和 ACE 指数用来评估物种群落丰富度, 越高说明群落丰富度越高; 覆盖范围为分析数据占总序列的百分比。利用 Uparse 软件 (V7.0.1090) 对有效序列聚类, 使用 Qiime 软件 (V1.9.1) 计算香农指数、Chao1 和 ACE 指数。

可以看出, 随着时间的变化, 第 21 d 的 OTUs 数量远高于第 83 d, 说明物种丰富度在第 21 d 高于第 83 d。香农指数、Chao 1 丰富度和 ACE 值越大, 说明群落多样性和物种群落丰富度越高^[30]。在第 21 和 83 d 时, C4 的香农指数、Chao 1 丰富度和 ACE 值大部分高于其他处理组, 因此, 其物种群落多样性和丰富度大于其他处理组。与第 21 d 相比, 第 83 d 时物种群落多样性和丰富度均有所下降, 这可能是由于土壤微生物总数量减少, 酶活性降低所致。加入热解生物炭对土壤中微生物群落的多样性和丰富度均有促进作用, 其中 OBDCs-OB 效果最好。

图 8 为土壤修复第 21 和 83 d 时分别对应的门分类水平上排名前 10 的物种相对丰度柱形图。相对丰度较低 (<1%) 的门被合并到其他中。

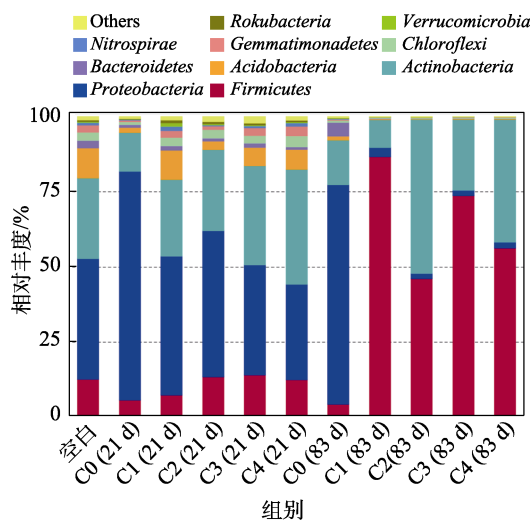


图 8 门水平上的物种相对丰度柱形图

Fig. 8 Bar diagrams of relative abundance of species at phylum level

由图 8 可见, 在土壤修复第 21 d 时, 优势菌门为变形菌门 (*Proteobacteria*)、放线菌门 (*Actinobacteria*)、厚壁菌门 (*Firmicutes*) 和酸杆菌门 (*Acidobacteria*) 等。而在土壤修复第 83 d 时, 优势菌门为变形菌门 (*Proteobacteria*)、放线菌门 (*Actinobacteria*) 和厚壁菌门 (*Firmicutes*) 3 种, 其他菌门相对丰度均极低, 表明在第 21 d 时物种多样性大于第 83 d。第 21 d 时土壤微生物活性和物种丰富度(表 1)均高于第 83 d。以往文献报道中^[31-34], 厚壁菌门 (*Firmicutes*)、变形菌门 (*Proteobacteria*)、放线菌门 (*Actinobacteria*)、酸杆菌门 (*Acidobacteria*) 是重金属污染环境中的优势菌和耐药菌。微生物在长期生长过程中存在驯化过程, 经过初期适应期后, 对重金属离子有抵抗力的微生物逐渐成为优势群落。C2、C3 和 C4 与 C1 只加入营养物质相比, 优势菌门分布并未发生明显改变。

3 结论

通过热解 OBDC 和 OB 制得具有一OH 及—COOH 等官能团、碳酸盐岩和黏土矿物等矿物组成以及多孔结构的 OBDCs-OB, 可以作为吸附剂使用, 将其作为钝化剂加入到铜铅污染土壤中进行修复实验, 结论如下:

(1) 加入 OBDCs-OB 后土壤 CEC 由处理前的 85.11 cmol/kg 增加至 103.40 cmol/kg, 增幅为 18.29 cmol/kg, 明显大于单独使用 OBs 和 OBDCs (3.89 和 12.94 cmol/kg)。

(2) 加入 OBDCs-OB 后, 能缓冲土壤 pH 的降低, pH 由处理前的 7.28 降至 6.80, pH 缓冲效果显著, 缓冲效果随碳酸盐岩含量的增加而增强。

(3) 加入 OBDCs-OB 后有效钝化了土壤中的 Cu(II) 和 Pb(II), Cu(II) 和 Pb(II) 由可酸溶态向更稳定的残渣态等形态转化, 可酸溶态 Cu(II) 和 Pb(II) 含量与处理前比分别降低 18.21% 和 20.07%, Pb(II) 的可酸溶态含量远低于 Cu(II); Cu(II) 和 Pb(II) 潜在浸出毒性与处理前比分别降低 52.8% 和 92.8%, 有效钝化了 Cu(II) 和 Pb(II), 其中 Pb(II) 的钝化效果好于 Cu(II)。

(4) 加入 OBDCs-OB 后, 有效促进土壤微生物的生长, 土壤微生物总数量、脱氢酶和脲酶含量达到最大值, 分别为 8.6×10^{10} cfu/g、127.10 $\mu\text{g}_{\text{TPE}}/(\text{g} \cdot 6 \text{ h})$ 和 167.10 $\text{mg}_{\text{NH}_3\text{-N}}/(\text{kg} \cdot 24 \text{ h})$ 。

(5) 加入 OBDCs-OB 后, 微生物群落多样性和丰富度明显增加, 土壤微生物优势菌门未发生明显变化, 具有良好的生物相容性。

因此, 热解 OBDCs-OB 可资源化用于 Cu(II) 和 Pb(II) 污染土壤的钝化修复过程。

参考文献:

- [1] WANG H Y (王海洋), HAN L (韩玲), XIE D N (谢丹妮), *et al.* Distribution characteristics of heavy metals in farmland soils around mining areas and pollution assessment[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2022, 43(4): 2104-2114.
- [2] HE J (何俊), XIE T J (谢腾蛟), YANG L H (杨旅涵), *et al.* Effects of simulated acid rain on leaching characteristics of heavy metals and water-retaining capacity of soil in soil remediation[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry (化工环保)*, 2020, 40(4): 388-395.
- [3] SUN N Y (孙宁妍), QIU H Y (邱海燕), LAN G H (兰贵红), *et al.* Adsorption performance of Pb^{2+} by magnetic hydroxyapatite modified boron nitride[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(4): 725-733.
- [4] LIU C (刘畅). Experimental study on remediation of copper-lead contaminated soil by waste concrete PRB-electrokinetic combined method[D]. Jilin: Northeast Electric Power University (东北电力大学), 2022.
- [5] MA R S (马荣生), CHEN J (陈杰), XIA P (夏鹏), *et al.* Remediation of Cu(II), Pb(II) and Cr(III) contaminated soils with CaCO_3 [J]. *Journal of Northwest A & F University: Natural Science Edition (西北农林科技大学学报: 自然科学版)*, 2017, 45(1): 119-123, 30.

- [6] ZHOU S K (周书葵), TIAN L Y (田林玉), RONG L S (荣丽杉), *et al.* Remediation of uranium contaminated soil with three combined stabilizers[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(10): 2105-2111.
- [7] TANG X C (唐行灿), CHEN J L (陈金林), ZHANG M (张民). Remediation effects of biochar on soil co-contaminated by copper, lead and cadmium[J]. *Guangdong Agricultural Sciences (广东农业科学)*, 2014, (12): 67-71.
- [8] LU J K (卢健康), WANG Z X (汪争先), WU C Y (吴称意), *et al.* Preparation and application of bentonite/sodium carboxymethyl cellulose hydrogel[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(7): 1376-1385.
- [9] FU S B (付韶波), MA Y (马跃), YUE C T (岳长涛). Research progress on harmless treatment and resource utilization of oil-based drill cuttings[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2021, 50(8): 2207-2214.
- [10] HUANG Z Q (黄志强), XU Z Y (徐子扬), QUAN Y H (权银虎), *et al.* Effect evaluation of hammer-milling thermal desorption technology on oil-based drilling fluid cuttings[J]. *Natural Gas Industry (天然气工业)*, 2018, 38(8): 83-90.
- [11] YANG H, DIAO H L, ZHANG Y, *et al.* Treatment and novel resource-utilization methods for shale gas oil based drill cuttings-A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 317: 115462.
- [12] LIU Y C, ZHOU S, LIU R, *et al.* Study on amino-directed modification of oil sludge-derived carbon and its adsorption behavior of bisphenol A in water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 298: 121625.
- [13] KUJAWSKA J, PAWLOWSKA M. The effect of amendment addition drill cuttings on heavy metals accumulation in soils and plants: Experimental study and artificial network simulation[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 425: 10.
- [14] EL NAGGAR A, LEE M H, HUR J, *et al.* Biochar-induced metal immobilization and soil biogeochemical process: An integrated mechanistic approach[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 698: 134112.
- [15] CHO D W, YOON K, AHN Y, *et al.* Fabrication and environmental applications of multifunctional mixed metal-biochar composites (MMBC) from red mud and lignin wastes[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 374: 412-419.
- [16] YE X X, KANG S H, WANG H M, *et al.* Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils[J]. *J Hazard Mater*, 2015, 289: 210-218.
- [17] GAO Z L, XU Q X, LIU Y Q, *et al.* Biochar composite adsorbent for the removal of copper (II) and lead (II) from wastewater prepared by the pyrolysis of oil-based drilling cuttings and orange peels[J]. *Analytical Letters*, 2023, 56(17): 1-19.
- [18] WU C, HUANG L, XUE S G, *et al.* Arsenic sorption by red mud-modified biochar produced from rice straw[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(22): 18168-18178.
- [19] BAO H Y, WANG J F, ZHANG H, *et al.* Effects of biochar and organic substrates on biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and microbial community structure in PAHs-contaminated soils[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 385: 121595.
- [20] SCHAUMANN G E, KUNHI M Y. Considerations on cross-linking by bivalent cations in soil organic matter with low exchange capacity[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2018, 181(3): 441-452.
- [21] GAO X L, ARTHUR C C T, WANG G, *et al.* Environmental status of Daya Bay surface sediments inferred from a sequential extraction technique[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2010, 86(3): 369-378.
- [22] CHEN C W, CHEN C F, HUNG C M, *et al.* Evaluating the leachable metals in Kaohsiung Harbor sediment using the toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 54(4/5): 1260-1269.
- [23] JIA J L, ZONG S, HU L, *et al.* The dynamic change of microbial communities in crude oil-contaminated soils from oil fields in China[J]. *Soil Sediment Contam*, 2017, 26(2): 171-183.
- [24] JIANG B, ADEBAYO A, JIA J L, *et al.* Impacts of heavy metals and soil properties at a Nigerian e-waste site on soil microbial community[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 362: 187-195.
- [25] MENG X, HU R. Nitrogen/phosphorus enriched biochar with enhanced porosity activated by guanidine phosphate for efficient passivation of Pb(II), Cu(II) and Cd(II)[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 323: 115071.
- [26] LIANG X Y, LIANG T B, ZHOU F J, *et al.* Impact of shut-in time on production after hydraulic fracturing in fractured shale gas formation: An experimental study[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 88: 103773.
- [27] ZOLFAGHARI A, DEGHANPOUR H, NOEL M, *et al.* Laboratory and field analysis of flowback water from gas shales[J]. *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*, 2016, 14: 113-127.
- [28] REES F, SIMONNOT M O, MOREL J L. Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase[J]. *European Journal of Soil Science*, 2014, 65(1): 149-161.
- [29] BIN Z, CHEN J, SHAFI M, *et al.* Effect of lead (Pb) on antioxidation system and accumulation ability of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*)[J]. *Ecotox Environ Safe*, 2017, 138: 71-77.
- [30] HARTMANN M, WIDMER F. Community structure analyses are more sensitive to differences in soil bacterial communities than anonymous diversity indices[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, 72(12): 7804-7812.
- [31] RAHMAN Z, SINGH V P. Assessment of heavy metal contamination and Hg-resistant bacteria in surface water from different regions of Delhi, India[J]. *Saudi J Biol Sci*, 2018, 25(8): 1687-1695.
- [32] ZHAO X Q, HUANG J, LU J, *et al.* Study on the influence of soil microbial community on the long-term heavy metal pollution of different land use types and depth layers in mine[J]. *Ecotox Environ Safe*, 2019, 170: 218-226.
- [33] ZHAO X Q, HUANG J, ZHU X Y, *et al.* Ecological effects of heavy metal pollution on soil microbial community structure and diversity on both sides of a river around a mining area[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(16): 218-226.
- [34] AWASTHI S K, LIU T, AWASTHI M K, *et al.* Evaluation of biochar amendment on heavy metal resistant bacteria abundance in biosolids compost[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 306: 123114.