

# 生物炭强化 *Acinetobacter* sp. 诱导碳酸钙 固定 Pb-Cd 的效果研究

周子健<sup>1</sup>, 杜海英<sup>1,2</sup>, 李琦晖<sup>1</sup>, 张祥熙<sup>1</sup>, 赖春蓉<sup>2</sup>

1. 成都理工大学生态环境学院, 国家环境保护水土污染协同控制与联合修复重点实验室, 成都 610059;

2. 四川科盛新环境科技有限公司, 成都 610100

**摘要:** 矿山开采被认为是重金属污染主要来源之一, 为了解决重金属污染对环境的负面影响, 本文利用菌株 *Acinetobacter* sp. 诱导生成  $\text{CaCO}_3$  联合生物炭固定土壤重金属 (Pb、Cd), 并探究其成抗压强度; 探究了生物炭种类、生物炭掺入量, 通过毒性浸出试验评价处理前后 Pb-Cd 的固定化效果; 利用土壤 pH、XRD、SEM 等分析了加入不同生物炭矿化产物的特征。结果表明, 在污染土壤与  $\text{CaCO}_3$  溶液混合物比例为 15 g : 5 ml 时, 矿化土样的无侧限抗压强度达到 2.96 MPa。掺入量为 1% 的玉米秸秆生物炭矿化土样无侧限抗压强度最高达 2.54 MPa, 且固定重金属的效果最佳, 与  $\text{CaCO}_3$  处理组相比, 重金属的浸出浓度大幅降低。生物炭的添加提升了基于  $\text{CaCO}_3$  的复合重金属污染土中  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  的固定化修复效果, 为矿山周边地区重金属污染土壤的修复提供新思路。

**关键词:** 生物炭; 碳酸钙; 固定化; 重金属

**中图分类号:** X53; X171.4 **文献标识码:** A

## Study on Effect of Biochar-Enhanced *Acinetobacter* sp. - Induced Calcium Carbonate Immobilization for Pb-Cd Fixation

ZHOU Zijian<sup>1</sup>, DU Haiying<sup>1,2</sup>, LI Qihui<sup>1</sup>, ZHANG Xiangxi<sup>1</sup>, LAI Chunrong<sup>2</sup>

1. State Key Laboratory of Collaborative Control and Joint Remediation for Soil and Water Pollution, College of Ecological and Environmental Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

2. Sichuan Keshengxin Environmental Technology Co., Ltd., Chengdu 610100, China

**Abstract:** Mining activities are recognized as one of the primary sources of heavy metal pollution. To address the environmental impacts of heavy metal contamination, this study employed the bacterial strain *Acinetobacter* sp. to induce calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) formation combined with biochar for immobilizing heavy metals (Pb, Cd) in soil. The unconfined compressive strength of the mineralized soil samples was investigated. The effects of biochar type and dosage on the immobilization efficiency of Pb and Cd were evaluated through toxicity leaching tests. Soil pH, X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM) were utilized to characterize the mineralization products with

收稿日期: 2024-07-20 改回日期: 2024-09-03

基金项目: 四川省大学生创新训练计划项目 (s202310616022 和 s202310616055); 成都经开区 (龙泉驿区) 应用基础研究项目 (成经开新科合同 (2022)34 号-11)

第一作者简介: 周子健 (2002-), 男, 本科生, 主要从事微生物诱导碳酸钙矿化方面工作。E-mail: zzz18010519265@outlook.com

引文格式: 周子健, 杜海英, 李琦晖, 等. 生物炭强化 *Acinetobacter* sp. 诱导碳酸钙固定 Pb-Cd 的效果研究 [J]. 地质灾害与环境保护, 2025, 36 (1): 108-115.

ZHOU Zijian, DU Haiying, LI Qihui, et al. Study on effect of biochar-enhanced *Acinetobacter* sp.-induced Calcium Carbonate immobilization for Pb-Cd fixation [J]. Journal of Geological Hazards and Environment Preservation, 2025, 36 (1): 108-115.

different biochar amendments. Results demonstrated that when the ratio of contaminated soil to  $\text{CaCO}_3$  solution was 15 g:5 mL, the unconfined compressive strength of the mineralized soil reached 2.96 MPa. The addition of 1% corn stalk biochar yielded the highest unconfined compressive strength (2.54 MPa) and optimal heavy metal immobilization. Compared to the  $\text{CaCO}_3$ -treated group, the leaching concentrations of heavy metals were significantly reduced. The incorporation of biochar enhanced the immobilization efficiency of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  in  $\text{CaCO}_3$ -based remediation of composite heavy metal-contaminated soil, providing a novel approach for rehabilitating heavy metal-polluted soils in mining-affected areas.

**Key words:** Biochar; Calcium carbonate; Immobilization; Heavy metal

## 0 引言

土壤重金属污染的主要来源是污水灌溉、污泥施用以及金属矿石的开采和冶炼作业。采矿被认为是重金属污染最重要的来源之一<sup>[1]</sup>。研究表明,被尾矿覆盖的土壤重金属浓度远远超过中国农业土壤的最大允许浓度,Cd 含量超标 13 倍,As 含量超标 24 倍<sup>[2]</sup>。Zhung 等人发现水稻土中 Cu、Zn 和 Cd 的平均浓度(分别为 502 mg/kg、498 mg/kg 和 3.92 mg/kg)分别是中国土壤环境质量二级标准(GB15618-1995)的 10 倍、2.5 倍和 13 倍<sup>[3]</sup>。土壤重金属污染修复目前主要有两种方法,一种是物理化学法,较为常用的有客土法<sup>[4]</sup>、淋洗技术<sup>[5]</sup>、螯合剂吸附<sup>[6]</sup>、固化/稳定化技术<sup>[7]</sup>;二是生物修复法,一般分为植物修复<sup>[8]</sup>和微生物修复<sup>[9]</sup>。其中,固化/稳定化重金属通常被认为是一种操作简单、成本低、环境友好、可同时处理多种重金属污染物等优点,成为土壤重金属污染修复的关键技术<sup>[10]</sup>。

近年来,生物炭在土壤修复、污水处理等方面广泛应用<sup>[11-13]</sup>。生物炭作为一种吸附剂,通过表面吸附和阳离子交换吸附土壤中的重金属<sup>[14]</sup>。但是,这些已经被吸附的重金属离子很容易被生物加以利用,未能达到真正修复的效果<sup>[15]</sup>。因此,如何提高生物炭对重金属的吸附效果,已经成为该领域的研究难点。

生物炭具有较高的内外孔隙率,可保存丰富的营养物质,从而使其成为土壤改良和细菌生长的有效基质<sup>[16]</sup>。此外,生物炭还可以作为生物修复的平台。研究发现生物炭和细菌的结合可以支持植物的生长和 Cd 的固定化<sup>[17]</sup>。Zhang<sup>[18]</sup>等人在微生物诱导碳酸钙技术(MICP)工艺中加入生物炭,研究其对镍(Ni)修复的影响。在初始浓度为 50 mg/l 和 100 mg/l 时,MICP 工艺分别固定化了 89%和 66%的  $\text{Ni}^{2+}$ 。此外发现生物炭的加入导致负责碳酸盐

形成的吸附键的减弱,导致碳酸盐结构的解离,这是首次将生物炭与 MICP 过程结合起来<sup>[19]</sup>。Xu<sup>[20]</sup>等人将细菌和生物炭作为普遍的土壤改良剂,基于 MICP 理论,构建了生物炭-细菌(Biochar-bacteria, 2B)体系,验证了其在土壤中 Cd 固定化中的高稳定性,以及对土壤特性和功能的影响。

针对生物炭吸附重金属效果不稳定的问题,利用生物炭加强 MICP,然后固定土壤中的重金属 Pb-Cd,从而实现重金属的长效强化固定,利用农林废弃物生物炭, *Acinetobacter* sp. 菌株诱导  $\text{CaCO}_3$  加固土样并固定重金属(Cd, Pb),以期为矿山周边地区重金属污染土壤的修复及提高土壤力学性能提供新思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究材料

所用生物炭原料为玉米秸秆生物炭和玉米芯生物炭,其他实验试剂:无水氯化钙、碳酸铵、LB 培养基、硝酸铅、四水硝酸镉、冰醋酸、氢氧化钠。本实验室保存的不动杆菌 *Acinetobacter* sp. 作为诱导剂。

### 1.2 实验流程

选用 *Acinetobacter* sp. 菌株在添加比例为 5%,  $\text{OD}_{600}=0.8$  诱导氯化钙、碳酸铵矿化得到碳酸钙的混合溶液。然后制备含 Cd-Pd 的重金属污染土壤,分别以“污染土壤:  $\text{CaCO}_3$  溶液混合物 = 15 g : 10 ml、15 g : 9 ml、15 g : 8 ml、15 g : 7 ml、15 g : 6 ml、15 g : 5 ml、15 g : 4 ml、15 g : 3 ml、15 g : 2 ml、15 g : 1 ml、15 g : 0 ml”为比例将其混合,并在模具中压制成型,测试其无侧限抗压强度,得出最佳混合比例。然后,加入不同种类的生物炭和不同生物炭掺入量,探究土壤 pH 值的变化趋势,通过毒性浸出试验分析不同处理组对复合重金属污染土壤中 Pb-Cd 的固定化效果,以及利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线衍射图(XRD)、扫描电子显微镜

(SEM)进一步了解  $\text{CaCO}_3$  联合生物炭固定化修复 Pb-Cd 复合重金属污染土壤的机制。

### 1.3 分析方法

(1) 无侧限抗压试验矿化的无侧限抗压强度

分别以“Pb-Cd 复合污染土壤:碳酸钙溶液混合物=15 g:10 ml,15 g:9 ml,15 g:8 ml,15 g:7 ml,15 g:6 ml,15 g:5 ml,15 g:4 ml,15 g:3 ml,15 g:2 ml,15 g:1 ml,15 g:0 ml”为比例将其混合,并在模具中压制成型,每个样品制作3个平行样,2 d后脱模得到型块,养护3 d后利用微机控制拉压材料试验机(WDW-50)测试其抗压强度。

(2) Pb-Cd 复合污染土壤矿化土样的 pH 结果

复合重金属污染土壤矿化土样用去离子水浸提测定 pH 值。将 5 g 土样和 12.5 ml 去离子水混合,震荡 30 min,静置 1 h 后使用 pH 测定仪测量上清液 pH 值。

(3) 毒性浸出实验

采用标准毒性浸出方法(Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP)测定浸提液中重金属离子浓度。将修复后的土壤与 TCLP 提取剂以 1 g:10 ml 比例混合,置于 50 ml 的离心管中混合,震荡 18 h,0.45  $\mu\text{m}$  滤膜收集于聚乙烯瓶中,用火焰原子吸收分光光度计测定。当土样的 pH 值 $<5$ 时,选用提取剂 1(pH:4.93 $\pm$ 0.05)提取。pH 值 $>5$ 时,选用提取剂 2(pH:2.88 $\pm$ 0.05)提取<sup>[20]</sup>。

(4) 傅里叶变换红外光谱(FTIR)

将生物炭粉末与 KBr 混合研磨后使用压片机制片,保证样片轻薄透明,再以空气为红外背景,将制片置于 NICOLET IS-10 型傅里叶变换红外光谱仪进行扫描测定,将得到的数据与参考文献上的数据库进行比对,对图谱进行理论分析。

(5) X 射线衍射(XRD)

利用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射分析仪对复合重金属污染土壤矿化土样进行扫描分析。分析参数设定为:扫描范围  $5^\circ \sim 80^\circ$ ,扫描速度 13.3 $^\circ/\text{min}$ ,采样步宽 0.05 $^\circ(2\theta)$ ,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA。获得的数据与 JADE 数据库中的标准卡片对比分析。

(6) 扫描电子显微镜(SEM)

本实验利用日本日立科技公司生产的 HT770 型扫描电子显微镜对得到的 Pb-Cd 复合重金属污染土壤矿化土样进行形貌表征,通过不同的放大倍数,得到样品的表面形态。

## 2 结果

### 2.1 复合重金属污染土壤与 $\text{CaCO}_3$ 溶液混合物的最佳混合比例

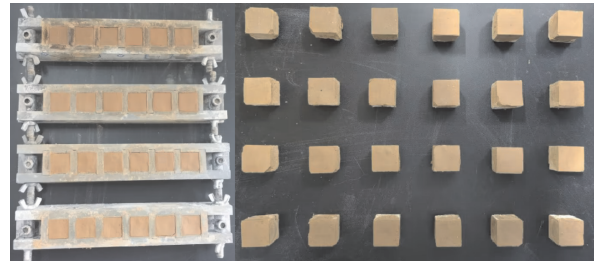


图1 复合重金属污染土壤矿化土样型块

由图1可以发现,经过矿化反应,重金属污染土壤可以固化稳定成型。随着混合比例的不同,复合重金属污染土壤矿化土样的无侧限抗压强度表现出一定的趋势:随着  $\text{CaCO}_3$  溶液混合物的增加,矿化土样的无侧限抗压强度先升高后降低;在混合比例为 15 g:5 ml 时,矿化土样的抗压强度达到最大(2.96 MPa),且矿化土样抗压强度均在 2.19~2.96 MPa 之间变化,结果如图2所示。综上,本实验以混合比例=15 g:5 ml 进行后续的  $\text{CaCO}_3$  联合生物炭对 Pb-Cd 复合重金属污染的固定化机制。

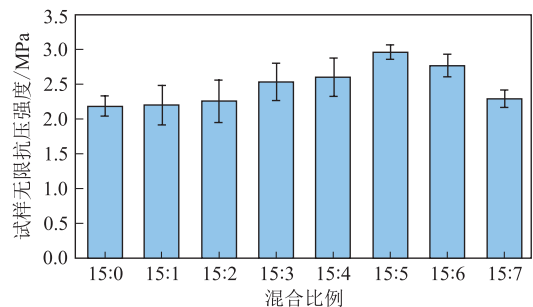
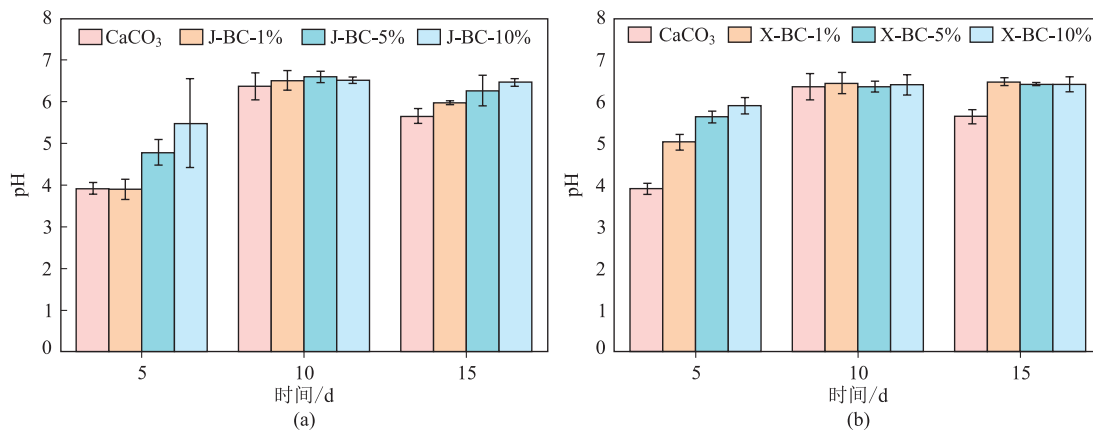


图2 不同混合比例的矿化土样无侧限抗压强度

### 2.2 $\text{CaCO}_3$ 联合生物炭对 Pb-Cd 复合污染土壤的固定化修复

(1) pH 与不同生物炭掺入量的关系

加入不同生物炭的复合重金属污染土壤的 pH 如图3所示。矿化时间为 5 d 时,加入不同的生物炭(玉米秸秆生物炭、玉米芯生物炭),pH 均比  $\text{CaCO}_3$  处理组的 pH 高。与  $\text{CaCO}_3$  处理组比较(第 5 d),J-BC-5%、J-BC-10%处理组的 pH 值分别增加了 0.87、1.57 个单位;而 X-BC-1%、X-BC-5%、X-BC-10%处理组的 pH 值分别增加了 1.12、1.72、1.99 个单位。也可以看出随着同一种生物炭掺入量的增加,土壤 pH 值表现出逐渐升高的趋势;加入玉米芯生物炭处理之后,土壤 pH 值升高得更加明

图 3 CaCO<sub>3</sub> 联合生物炭修复后的矿化土样 pH

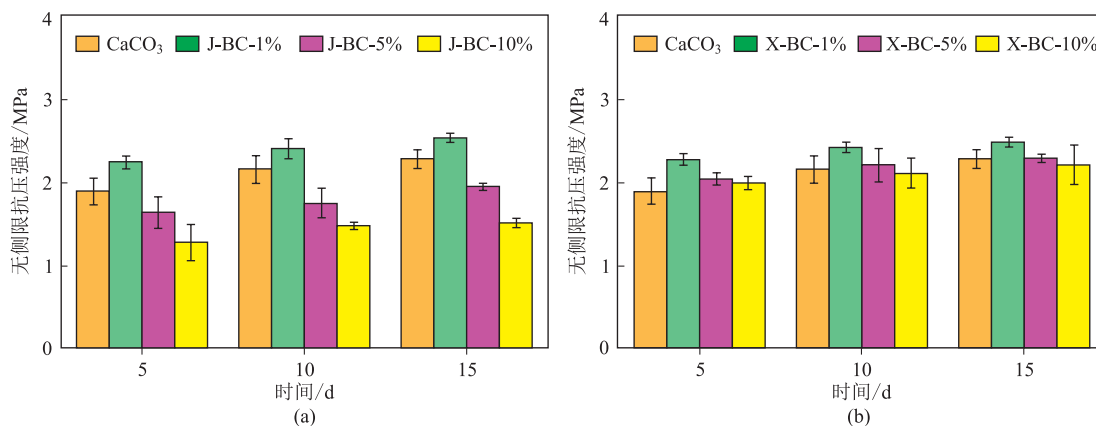
显。分析原因,玉米秸秆和玉米芯这两种生物炭含有机物和碱金属元素,在生物炭热解过程中形成碱性盐类等<sup>[21]</sup>。加入重金属污染土壤中,与土壤中的 H<sup>+</sup> 等酸性物质发生中和反应,使酸性土壤 pH 升高。在其中,微生物作用的矿化沉淀和生物炭表面的吸附作用对土壤中 pH 值的影响起主导作用,微生物将土壤中的交换态 Pb、Cd 转换为较为稳定的碳酸盐结合态,会使 pH 值降低,将 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 固定在矿物晶体结构中,从而降低了 Pb、Cd 的生物有效性和流动性,不同生物炭表面的孔径大小、结构不同吸附效果也有差别,但是均会对土壤 pH 值的变化产生较大影响。

综上所述可以得出结论:玉米芯生物炭对复合重金属污染土壤的 pH 值的提升量比玉米秸秆生物炭更

大,而且复合重金属污染土壤的 pH 值与加入的生物炭本身特点有关。而随着矿化时间的增加,每个处理组的复合重金属污染土壤的 pH 值也逐渐增加,但每个处理组之间的 pH 值无显著差异,pH 值稳定在 6.5 左右。

#### (2) 固化强度与不同生物炭掺入量的关系

整体上看,添加玉米芯生物炭联合 CaCO<sub>3</sub> 修复后的矿化土样固化强度比 CaCO<sub>3</sub> 处理组的高,如图 4 所示。可以发现矿化土样的无侧限抗压强度随着生物炭掺入量的增加逐渐降低。当生物炭掺入量相同时,添加玉米芯生物炭的矿化土样无侧限抗压强度总体上比添加玉米秸秆生物炭的效果好。且随着矿化时间的延长,CaCO<sub>3</sub> 处理组矿化土样的抗压强度也得到了一定的提高。

图 4 CaCO<sub>3</sub> 联合生物炭修复的矿化土样无侧限抗压强度

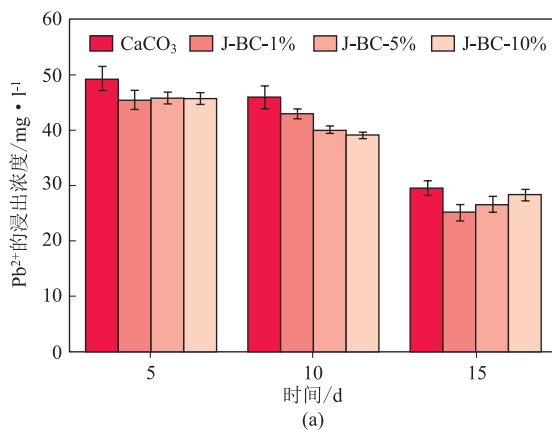
由图 4(a)可以看出,当复合重金属污染土壤中加入 1% 的玉米秸秆生物炭后,矿化土样的无侧限抗压强度达到最高为 2.54 MPa,比 CaCO<sub>3</sub> 处理组的矿化土样强度提高了 11.15% (第 15 d)。而当玉米秸秆生物炭的掺入量为 5%、10% 时,矿化土样的无侧限抗压强度相对 CaCO<sub>3</sub> 处理组分别降低了

13.57%、32.39% (第 5 d); 18.63%、31.32% (第 10 d); 14.68%、33.59% (第 15 d)。分析原因在于玉米秸秆生物炭呈现不规则的形态,压模不是很紧密,导致矿化土样固化强度较低。

由图 4(b)可以看出,当加入 1% 玉米芯生物炭时,矿化土样的无侧限抗压强度达到最高为 2.49

MPa,比  $\text{CaCO}_3$  处理组的矿化土样强度提高了 8.79%(第 15 d)。而当玉米芯生物炭的掺入量为 5%、10% 时,矿化土样的无侧限抗压强度相对  $\text{CaCO}_3$  处理组分别提高了 7.86%、5.23%(第 5 d); 2.52%、-2.00%(第 10 d); 0.62%、-3.14%(第 15 d)。在整个矿化周期内,玉米芯生物炭掺入量为 1% 的矿化土样无侧限抗压强度均高于其他处理组(5%、10%)。

2 种生物炭吸附材料中,当加入 1% 玉米秸秆生物炭时,矿化土样的无侧限抗压强度最高,可以达到 2.54 MPa。但整体分析,掺入玉米芯生物炭后的矿化土样的无侧限抗压强度均高于  $\text{CaCO}_3$  处理组。



(3)  $\text{Pb}^{2+}$  的浸出浓度与不同生物炭掺入量的关系

如图 5 所示,加入玉米芯生物炭和玉米秸秆生物炭的处理组中,试样中  $\text{Pb}^{2+}$  的浸出浓度均有所降低。但在矿化后期(第 15 d),加入玉米秸秆生物炭的  $\text{Pb}^{2+}$  浸出浓度有所升高。而玉米芯生物炭对于  $\text{Pb}^{2+}$  的固定效果比较稳定。对于固定 Pb 的最佳方案为在复合重金属污染土壤中加入 1% 的玉米秸秆生物炭,矿化土样抗压强度最高(2.54 MPa),且  $\text{Pb}^{2+}$  的浸出浓度与  $\text{CaCO}_3$  处理组相比,降低了 13.00%。玉米秸秆生物炭的添加提升了复合重金属污染土壤中  $\text{Pb}^{2+}$  的固定化修复效果。

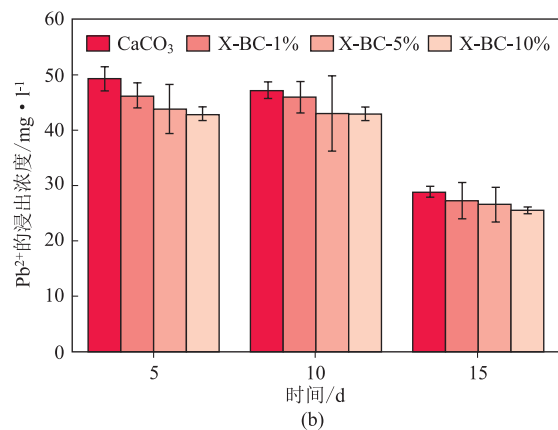
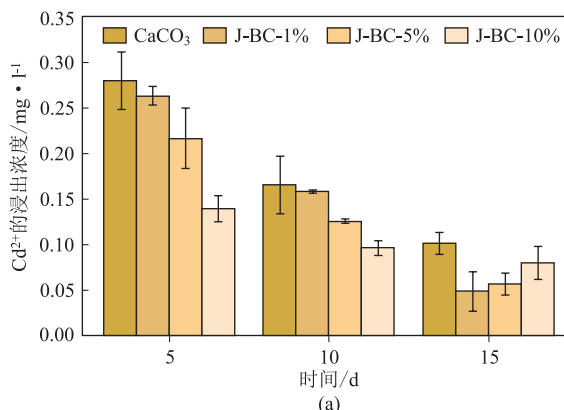


图 5  $\text{CaCO}_3$  联合生物炭修复后的  $\text{Pb}^{2+}$  浸出浓度

(4)  $\text{Cd}^{2+}$  的浸出浓度与不同生物炭掺入量的关系

图 6 为  $\text{Cd}^{2+}$  的浸出浓度与不同生物炭掺入量的关系。可以发现不同生物炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的浸出浓度趋势大致相同。在整个矿化周期内(1~15 d), $\text{Cd}^{2+}$  的浸出浓度逐渐降低。加入玉米芯生物炭和玉米秸秆生物炭的处理组中,试样中  $\text{Cd}^{2+}$  的浸出浓度均有不同程度的降低效果。对于掺入量为 1% 的玉米秸秆生物炭,该掺量下的矿化土样抗压强度最高(2.54



MPa),且与  $\text{CaCO}_3$  处理组矿化土样相比, $\text{Cd}^{2+}$  的浸出浓度降低了 51.97%,固定  $\text{Cd}^{2+}$  的最佳效果最佳。但玉米芯生物炭固定  $\text{Cd}^{2+}$  的效果在整个矿化周期(15d)比较稳定。

## 2.3 $\text{CaCO}_3$ 与生物炭联合修复的固定化机制分析

### 2.3.1 FTIR 表征

采用傅里叶红外光谱仪对两种生物炭表面的官能团进行分析,结果如图 7 所示。在  $3436\text{ cm}^{-1}$  处的峰,可以归因于生物炭表面的一OH 伸缩振动<sup>[22]</sup>。生

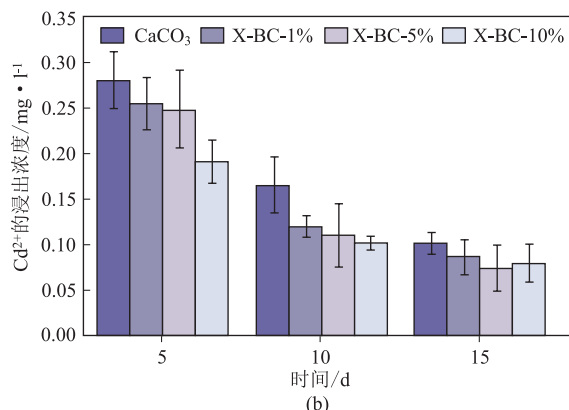
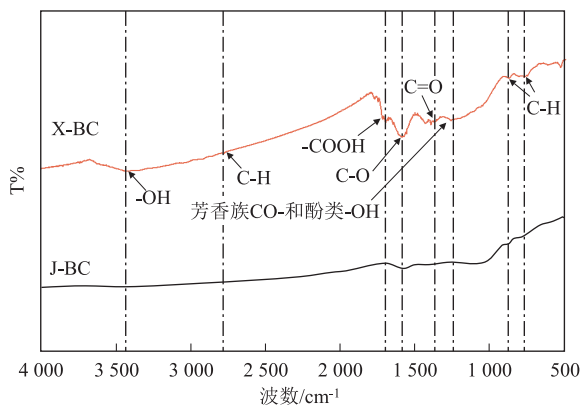


图 6  $\text{CaCO}_3$  联合生物炭修复后的矿化土样  $\text{Cd}^{2+}$  浸出浓度

物炭在  $1\ 369$ 、 $1\ 590$  和  $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$  处 FTIR 峰分别对应  $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ <sup>[23, 24]</sup>。在  $1\ 267\ \text{cm}^{-1}$  处为芳香族  $\text{CO}-$  和酚类  $-\text{OH}$  拉伸振动的峰<sup>[25]</sup>。而在  $750\sim 878\ \text{cm}^{-1}$  之间的吸收峰,这与  $\text{C}-\text{H}$  的伸缩振动有关<sup>[26]</sup>。对于玉米芯生物炭的 FT-IR 光谱,其所有的特征吸收峰比玉米秸秆生物炭较强,且玉米芯生物炭表面被丰富的官能团所覆盖,因此玉米芯生物炭可能具有成为各种有机和无机物质的优良吸附剂的潜力。



红色:玉米芯生物炭;黑色:玉米秸秆生物炭

图 7 不同生物炭的 FT-IR

### 2.3.2 XRD 表征

不同矿化土样 XRD 的对比结果如图 8 所示。从图中可以看出以玉米芯生物炭掺杂的样品形成的  $\text{CaCO}_3$  衍射峰都要比  $\text{CaCO}_3$  处理组样品较高,说明在玉米芯生物炭掺杂下,形成的  $\text{CaCO}_3$  晶粒较大,结晶度较高。且矿化土样样品中出现了  $\text{PbCO}_3$  和  $\text{CdCO}_3$  的特征衍射峰,同时还存在部分  $\text{CaCO}_3$  的特征衍射峰,这说明  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  被吸附在  $\text{CaCO}_3$  上,生成重金属-碳酸盐结晶。

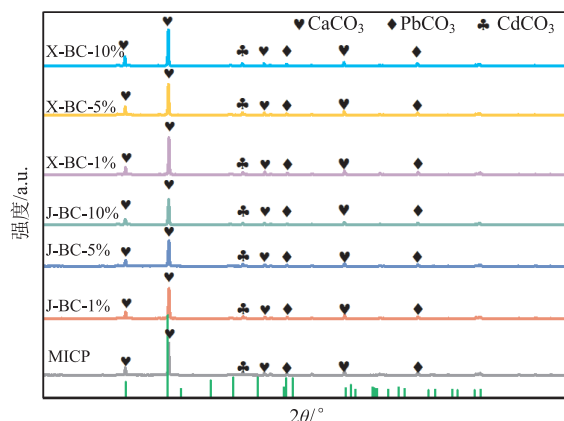
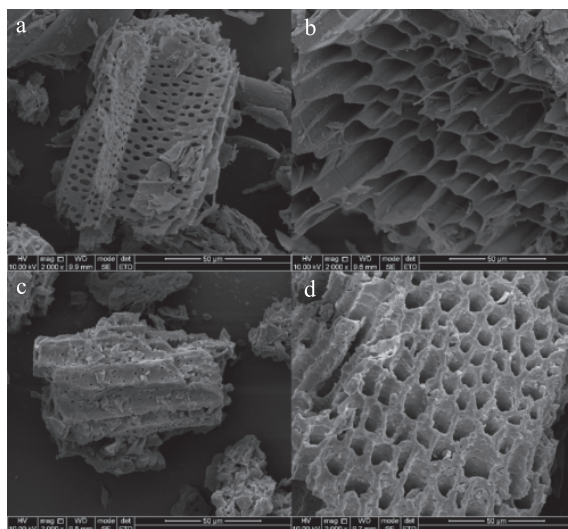


图 8 矿化土样的 XRD

### 2.3.3 SEM 表征

由图 9 可以看出玉米秸秆生物炭和玉米芯生物

炭呈不规则的形态,表面呈现出较规整的多孔结构,生物炭的内表面积大;但对比不同生物炭表面的孔状结构,玉米芯生物炭的孔径相比于玉米秸秆生物炭的孔径较小(图 9a,图 9c),这可能是由于原料的木质结构不同。



a,b:玉米秸秆生物炭;c,d:玉米芯生物炭

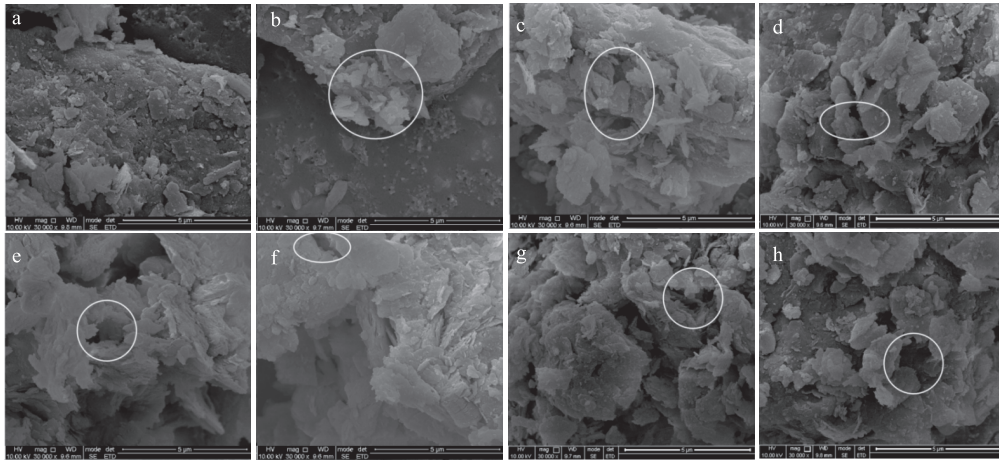
图 9 不同生物炭的 SEM

分析添加不同生物炭处理后的 SEM 如图 10 所示。经过  $\text{CaCO}_3$  处理后,可以看到土样表面有一簇簇的晶体状物质,分析是经过 *Acinetobacter* sp. 诱导生成的  $\text{CaCO}_3$ 。分析添加不同的生物炭处理后的 SEM 图,发现不同生物炭表面均被包裹,推测原因可能是生物炭表面的官能团(如  $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 等)对金属离子有较强的吸附能力,甚至吸附重金属离子进入生物炭的孔隙中;此外有报道发现,生物炭的添加也会促进水化反应的硅酸钙生成,进一步提高对重金属的吸附能力,并在一定程度上可以对重金属形成包裹作用;此外由于细菌表面带负电荷, $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  从土壤中浸出并吸附在细菌表面,与  $\text{CO}_3^{2-}$  结合,在细菌周围形成重金属-碳酸盐结晶<sup>[20]</sup>。

### 2.3.4 固定化机制

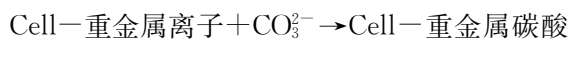
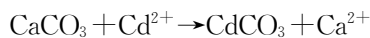
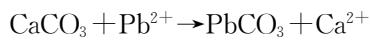
根据以上结果的分析,推测  $\text{CaCO}_3$  联合生物炭固定化修复 Pb-Cd 的机制如图 11 所示。

(1) 微生物作用的矿化沉淀对土壤中 Pb-Cd 的修复主要以碳酸盐矿化的方式体现。微生物将土壤中的交换态 Pb、Cd 转换为较为稳定的碳酸盐结合态,将  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  固定在矿物晶体结构中,从而降低了 Pb、Cd 的生物有效性和流动性。此外,由于微生物带负电的细胞壁结构,也使得  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  被 *Acinetobacter* sp. 吸附。



a. CK; b.  $\text{CaCO}_3$ ; c. J-BC-1%; d. J-BC-5%; e. J-BC-10%; f. X-BC-1%; g. X-BC-5%; h. X-BC-10%; 白色圆圈为生物炭的孔隙结构

图 10 经过不同处理的矿化土样 SEM



盐

(2) 土壤 pH 影响土壤中重金属的有效性。当土壤呈酸性时,  $\text{H}^+$  容易与重金属离子发生竞争吸附; 相反情况下, 生物炭则有更多的吸附重金属活性位点, 加入生物炭, 不仅提高了土壤 pH, 同时使生物炭有更多的吸附位点吸附  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 。

(3) 生物炭表面具有丰富的官能团(如  $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$  等)可以对重金属产生较强的吸附作用; 此外由两种不同生物炭的 SEM 图也可以看出, 均具有多孔结构且较大的表面积, 也在一定程度上促进了对重金属的吸附。

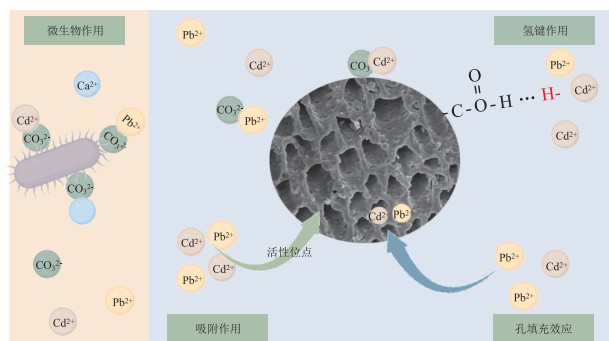


图 11  $\text{CaCO}_3$  联合生物炭固定化修复重金属机制

### 3 结论

本文利用 *Acinetobacter* sp. 诱导  $\text{CaCO}_3$  加固土样, 联合不同的生物炭吸附材料实现重金属 Pb-Cd 的固定化, 得出以下结论:

(1)  $\text{CaCO}_3$  和生物炭对复合重金属污染土壤的

物理和化学性质的影响: 随着  $\text{CaCO}_3$  溶液混合物的增加, 复合重金属污染土壤的无侧限抗压强度逐渐升高, 并在 15 g  $\text{CaCO}_3$  与 5 ml 溶液的比例时达到最大值 2.96 MPa。加入生物炭后, 该强度随生物炭含量的增加而逐渐降低。玉米芯生物炭处理组在保证较高抗压强度的同时, 比玉米秸秆生物炭更有效地提升了土壤 pH 值, 且 pH 值在矿化后期稳定在约 6.5。

(2) 重金属  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的固定化效率: 在  $\text{CaCO}_3$  处理下,  $\text{Pb}^{2+}$  的浸出浓度在矿化初期变化不大, 但经过 15 d 矿化后, 其浓度从 31.63 mg/l 降至 28.80 mg/l, 减少了 8.94%。加入 1% 玉米秸秆生物炭进一步将  $\text{Pb}^{2+}$  的浸出浓度降至 25.06 mg/l, 相较于仅  $\text{CaCO}_3$  处理组降低了 13.00%。 $\text{Cd}^{2+}$  的浸出浓度则随着矿化时间延长而持续下降。加入 1% 玉米秸秆生物炭时,  $\text{Cd}^{2+}$  的浸出浓度降低了 51.97%, 同时矿化土样的抗压强度也达到了最高的 2.54 MPa。

(3) pH 值的变化及其对重金属固定化的影响: 在整个矿化周期内,  $\text{CaCO}_3$  处理组的 pH 值始终高于对照组, 并且玉米芯生物炭对 pH 值的提升作用大于玉米秸秆生物炭。pH 值的增加有助于提高土壤对重金属  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的固定化效率, 特别是  $\text{Cd}^{2+}$  的固定化效果更为显著, 这表明 pH 值是影响重金属固定化的一个重要因素。

### 参考文献

- [1] LI Z, MA Z, KUIJP T J V D, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. [J]. Science of the Total Environment, 2014. DOI:10.1016/j.scitotenv.2013.08.090.

- [2] HONGYU L, ANNE P, BOHAN L. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China)[J]. *The Science of the total environment*, 2005, 339(1-3):153-166.
- [3] P Z, B Z, Y L N, et al. Heavy metal contamination in soils and food crops around Dabaoshan mine in Guangdong, China; implication for human health[J]. *Environmental geochemistry and health*, 2009, 31(6):707-715.
- [4] 汪雅各,王玮,卢善玲,等. 客土改良菜区重金属污染土壤[J]. *上海农业学报*, 1990, (3):50-55.
- [5] 胡颖,李冠超. 我国土壤污染与修复技术综述[J]. *广东化工*, 2018, 45(9):144-145.
- [6] YUFENG W, XIAO L, LU Y, et al. Review of soil heavy metal pollution in China: spatial distribution, primary sources, and remediation alternatives [J]. *Resources, Conservation & Recycling*, 2022;181.
- [7] ADRIANO D C, WENZEL W W, VANGRONSVELD J, et al. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup[J]. *Geoderma*, 2004, 122(2):121-142.
- [8] BOHAN W, SHIHUA L, HUANYAN L, et al. Improved phytoremediation of heavy metal contaminated soils by *Miscanthus floridulus* under a varied rhizosphere ecological characteristic[J]. *The Science of the total environment*, 2021, 808:151995-151995.
- [9] YUE J, ZHAO L, ZHANG B, et al. Effect of glutinous rice slurry on the reinforcement of silt in the Yellow River basin by Microbially Induced Carbonate Precipitation (MICP): mechanical property and microcosmic structure[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021.
- [10] 黄占斌,赵鹏,王颖南,等. 土壤重金属固化稳定化材料研发及其应用基础研究进展[J]. *农业资源与环境学报*, 2022, 39(3):435-445.
- [11] 马祥,闫婷婷,胡恒宇. 生物炭材料在垃圾渗滤液处理工艺中的应用进展[J]. *科技资讯*, 2023, 21(1):126-129.
- [12] 周振,黄丽,黄国棣,等. 生物炭和海泡石复配对镉和锌复合污染土壤的钝化修复[J]. *华中农业大学学报*, 2023, 42(2):158-166.
- [13] 胡莹. 废弃生物质热化学转化为生物燃料的研究[D]. 南昌:南昌大学, 2022.
- [14] 丁华毅. 生物炭的环境吸附行为及在土壤重金属镉污染治理中的应用[D]. 厦门:厦门大学, 2014.
- [15] ZHENGTAO S, YUNHUI Z, OLIVER M, et al. Characteristics and mechanisms of nickel adsorption on biochars produced from wheat straw pellets and rice husk [J]. *Environmental science and pollution research international*, 2017, 24(14):12809-12819.
- [16] PLAZA C, GIANNETTA B, FERNANDEZ J M, et al. Response of different soil organic matter pools to biochar and organic fertilizers [J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2016, 225:150-159.
- [17] WEILA L, YIFAN Y, VARENYAM A. Biochemical composite material using corncob powder as a carrier material for ureolytic bacteria in soil cadmium immobilization [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 802:149802-149802.
- [18] ZHANG Z-J, TONG K-W, HU L, et al. Experimental study on solidification of tailings by MICP under the regulation of organic matrix[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 265:120303-120303.
- [19] ZHANG J, KUMARI D, FANG C, et al. Combining the microbial calcite precipitation process with biochar in order to improve nickel remediation[J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 103:68-71.
- [20] XU X, CHENG K, WU H, et al. Greenhouse gas mitigation potential in crop production with biochar soil amendment—a carbon footprint assessment for cross-site field experiments from China[J]. *GCB Bioenergy*, 2019, 11(4):592-605.
- [21] 李驰,田蕾,董彩环,等. MICP 技术联合多孔硅吸附材料对锌铅复合污染土固化/稳定化修复的试验研究[J]. *岩土力学*, 2022, 43(2):307-316.
- [22] 张林,毕馥漩,董敏,等.  $\beta$ -环糊精功能化生物炭对重金属复合污染土壤的修复研究[J]. *东北农业大学学报*, 2023, 54(61):52-59.
- [23] MA Y, LIU W-J, ZHANG N, et al. Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 169:403-408.
- [24] SAQIB B, JUN Z, QINGLING F, et al. Comparing the adsorption mechanism of Cd by rice straw pristine and KOH-modified biochar [J]. *Environmental science and pollution research international*, 2018, 25(12):11875-11883.
- [25] PAKULA M, BINIAK S, SWIATKOWSKI A. Chemical and electrochemical studies of interactions between iron(III) ions and an activated carbon surface[J]. *Langmuir*, 1998, 14(11):3082-3089.
- [26] CAI W, WEI J, LI Z, et al. Preparation of amino-functionalized magnetic biochar with excellent adsorption performance for Cr(VI) by a mild one-step hydrothermal method from peanut hull [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 563:102-111.
- [27] XIN Y, YALI W, LI E W, et al. Reduced cadmium (Cd) accumulation in lettuce plants by applying  $KMnO_4$  modified water hyacinth biochar[J]. *Heliyon*, 2022, 8(11): e11304-e11304.