

不同老化方式的浒苔生物炭对养殖底泥中复合污染物的修复研究

赵汉胤, 张丽, 于纹鉴, 陈以芹, 余晏璐, 李娟英

引用本文:

赵汉胤, 张丽, 于纹鉴, 等. 不同老化方式的浒苔生物炭对养殖底泥中复合污染物的修复研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(12): 2860-2867.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0646>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

磁性活性炭原位修复养殖底泥中多溴联苯醚(PBDEs)的研究

张丽, 宣李, 黎晓宁, 于纹鉴, 李娟英, 王茜, 尹杰

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1818-1827 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1172>

生物炭老化及其对重金属吸附的影响机制

吴文卫, 周丹丹

农业环境科学学报. 2019, 38(1): 7-13 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0411>

玉米秸秆生物炭及其老化对石灰性农田土壤氨挥发的影响

王朝旭, 陈绍荣, 张峰, 崔建国

农业环境科学学报. 2018, 37(10): 2350-2358 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1727>

生物炭对土壤-植物体系中铅镉迁移累积的影响

黄连喜, 魏岚, 刘晓文, 吴颖欣, 李翔, 黄玉芬, 黄庆, 刘忠珍

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2205-2216 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0740>

生物炭添加对猪粪菌渣堆肥过程中Cu、Zn的钝化作用

王义祥, 李波, 叶菁, 刘岑薇, 林怡

农业环境科学学报. 2019, 38(5): 1176-1184 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0952>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

赵汉胤, 张丽, 于纹鉴, 等. 不同老化方式的浒苔生物炭对养殖底泥中复合污染物的修复研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(12): 2860–2867.

ZHAO Han-yin, ZHANG Li, YU Wen-jian, et al. PAHs and heavy-metal polluted aquaculture sediment remediation using different-aged *Enteromorpha* biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(12): 2860–2867.



开放科学 OSID

不同老化方式的浒苔生物炭对养殖底泥中复合污染物的修复研究

赵汉胤, 张丽, 于纹鉴, 陈以芹, 余晏璐, 李娟英*

(上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306)

摘要:为控制养殖底泥中重金属和PAHs等污染物的迁移性并降低其生物累积,从而保障水产品的质量安全,在探究热解对成品浒苔生物炭多环芳烃(PAHs)含量影响的基础上,进一步探讨了不同方法老化生物炭对养殖底泥中复合污染物稳定效果的影响。将制得的浒苔生物炭热解后分别进行自然老化及冻融循环老化,再以3%的比例投入到待修复的底泥中,以菲律宾蛤仔为生物指示物评估生物炭的修复效果。结果表明,热解后浒苔生物炭中PAHs的含量下降86%,达到了《European Biochar Certificate》使用标准;3%老化生物炭添加后重金属和PAHs的生物累积浓度均有下降,且自然老化的修复效果明显优于冻融循环老化,前者实验结束后,菲律宾蛤仔体内累积的重金属Cu、Pb、Cd、Cr和PAHs浓度分别下降了30%、41%、53%、43%和28%,且蛤仔的食用非致癌风险和致癌风险分别下降了42%和35%。因此,自然老化浒苔生物炭的添加不仅对底泥中的复合污染物有良好的稳定化效果,同时有助于提升水产品的质量,并保障消费者人体健康。

关键词:生物炭;老化;养殖底泥;多环芳烃PAHs;重金属

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)12-2860-08 doi:10.11654/jaes.2020-0646

PAHs and heavy-metal polluted aquaculture sediment remediation using different-aged *Enteromorpha* biochar

ZHAO Han-yin, ZHANG Li, YU Wen-jian, CHEN Yi-qin, YU Yan-lu, LI Juan-ying*

(College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: To control the migration of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aquaculture sediment reduce their bioaccumulation, and ensure the quality and safety of aquatic products, this study investigated the effects of different aging methods on the immobilization of combined pollution in sediments based on the effects of pyrolysis on the content of PAHs in *Enteromorpha* biochar. The pyrolysis of the produced *Enteromorpha* biochar was followed by spontaneous aging and freeze-thaw cycle aging. A total of 3% of the biochar was added to the contaminated aquaculture sediment. The remediation effect of biochar was evaluated using clams (*R. philippinarum*) as biological indicators. The results showed that after pyrolysis, the content of PAHs in *Enteromorpha* biochar decreased by 86%, which reached the *European Biochar Certificate* standard. After adding 3%-aged biochar, the bioaccumulation concentration of heavy metals and PAHs decreased and the immobilization effect of spontaneous aging was significantly better than that of freeze-thaw cycle aging. The concentrations of heavy metals (Cu, Pb, Cd, and Cr) and PAHs in the *R. philippinarum* decreased by 30%, 41%, 53%, 43%, and 28%, respectively. The non-carcinogenic and carcinogenic risks of *R. philippinarum* decreased by 42% and 35%, respectively. Therefore, the addition of *Enteromorpha* biochar after spontaneous aging not only had an acceptable stabilizing effect on the composite pollutants in the sediment but also improved the quality of aquatic products, thus protecting the health of consumers.

Keywords: biochar; aging; aquaculture sediment; PAHs; heavy metals

收稿日期: 2020-06-09 录用日期: 2020-08-24

作者简介: 赵汉胤(1995—),男,江苏苏州人,硕士研究生,主要研究养殖底泥中复合污染物的原位修复。E-mail: 604379932@qq.com

*通信作者: 李娟英 E-mail: jyli@shou.edu.cn

基金项目: 上海市科委科技基金项目(18050502100)

Project supported: The Shanghai Committee of Science and Technology, China(18050502100)

作为污染物的源和汇的养殖底泥污染已有较多报道^[1-2],且养殖底泥污染与养殖水产品的质量息息相关^[3]。曹菊花等^[4]对洞庭湖水产品中重金属的污染现状以及来源进行分析,发现As、Cd和Hg元素已超国家三级土壤标准且可能会影响水生生物的健康;谢文平等^[5]的研究表明珠江三角洲养殖鱼塘底泥中重金属的生态风险等级为中等,说明该地区重金属污染会对水产品产生潜在毒性危害。本课题组近年来对长三角地区养殖池塘底泥和水产品中污染物的调查与研究表明^[6-7],该地区的养殖水产品中重金属和有机物残留情况普遍存在,尤其以重金属和多环芳烃(PAHs)的检出频率较高。因此,对养殖池塘底泥的复合污染(重金属和PAHs)进行修复控制以保障水产品质量是非常必要的。

受污染底泥的修复方法主要有物理法、化学法及生物法,其中生物法的修复周期较长,且易受温度、气候等条件的影响,物理法存在处理成本高、破坏原有生态系统等问题,而化学法中的吸附法,则由于其稳定、高效的特点,应用较为广泛。生物炭作为一种新型修复材料,因其制作工艺简单、修复效果好、价格低廉,已被逐渐应用到受污染的水体治理和底泥修复等领域。大量研究表明,生物炭能够修复受重金属^[8]以及PAHs污染的土壤^[9]。在修复重金属时沉淀作用占主导地位^[10],而沉淀作用则是取决于生物炭的灰分含量。因此,炭基材料的不同对于生物炭的吸附性能及修复潜力的影响巨大,通常具有较高灰分含量的生物炭对重金属有较好的吸附固定能力。浒苔是一种海洋大型海藻,其在中国部分海域的大规模暴发严重破坏了海洋生态系统,威胁沿海渔业及旅游业的发展,而利用浒苔制成的生物炭具有较高的灰分含量^[11],已被证明对重金属和PAHs有良好的去除效果^[12],若将其作为修复材料不仅可以稳定化底泥中的污染物,同时也可实现浒苔资源化利用,解决浒苔暴发造成的环境问题。

本研究以养殖水产品和底泥中检出频率较高的重金属Cu、Pb、Cd、Cr和PAHs为研究对象,选择菲律宾蛤仔(*R.philippinarum*)作为受试生物,在实验室开展静态修复实验,将热解老化后的浒苔生物炭加入受

污染的底泥中,并通过生物累积实验评估该材料的修复效果。旨在探讨:(1)热解过程对浒苔生物炭中固有PAHs含量的影响;(2)老化浒苔生物炭的添加对降低生物体内重金属和PAHs的累积效果;(3)老化浒苔生物炭添加对水产品食用健康风险的影响,以期对养殖底泥原位修复和水产品质量的提高提供实验依据和理论指导。

1 材料与方法

1.1 药品与试剂

甲醇、二氯甲烷、丙酮和正己烷等有机溶剂均为色谱纯(Sigma-Aldrich);乙腈为色谱纯(沃凯试剂,中国);过氧化氢(30%)、硫酸、无水硫酸钠、氧化铝、硅胶、佛罗里硅土和铜片等为分析纯,均购自国药集团。无水硫酸钠、佛罗里硅土、层析硅胶和氧化铝分别在马弗炉中450、650、650℃和400℃下灼烧6h,冷却后转移到干燥器中保存待用;重金属Cu、Pb、Cd和Cr标准液购自国家标准物质研究中心(GSB04-1767-2004);PAHs标准物质购自Sigma-Aldrich公司(NIST1647F),4℃冰箱中保存待用。

1.2 生物炭的制备及老化

制备:浒苔(*Enteromorpha*)采自江苏如东沿岸,用蒸馏水洗净,在85℃烘箱中烘干,粉碎过100目筛,置于450℃的马弗炉(KSL-1200X-H)中碳化2h,碳化期间持续通入氮气以保证限氧环境,该条件是本课题组前期研究污染物去除率所得的最优结果。

热解:将制得的浒苔生物炭再置于200℃烘箱中热解24h,自然冷却至室温后保存于干燥器中。

老化:选择自然老化与冻融循环老化两种方法。自然老化:将热解后的浒苔生物炭放入密闭容器内,置于4℃冰箱中,避光老化28d;冻融循环老化:将热解后的浒苔生物炭放入密闭容器中并与水以1:5的比例混合,在-20℃的冰箱中放置24h,然后在20℃的冰箱中放置24h,循环28d^[13-14]。收集老化后的浒苔生物炭,粉碎过100目筛进行进一步表征(表1)和实验。

1.3 沉积物的采集与准备

利用彼得森采泥器采集上海东海鱼塘表层底

表1 两种生物炭的基本理化性质

Table 1 Physical-chemical properties of two biochars

生物炭 Biochars	pH	元素质量组成 Element composition/%						原子比 Atomic ratio		
		C	H	O	N	S	灰分	H/C	O/C	C/N
自然老化 Spontaneous aging	9.65	55.43	3.89	30.14	6.17	4.38	15.07	0.84	0.41	10.48
冻融循环 Freeze-thaw cycles aging	9.07	49.77	4.02	36.26	5.40	4.55	9.82	0.97	0.55	10.75

泥,置于放有冰袋的保温箱中带回实验室。称取底泥样品 2 kg(湿质量)放入 5 L 玻璃罐中。根据本课题组之前的研究结果^[15],按 3% 的干质量比加入上述两种老化后的浒苔生物炭并搅拌均匀,4 ℃ 避光保存 28 d 后用于生物累积实验。实验共分为 3 组,自然老化组、冻融循环老化组以及空白对照组,每组设置两个平行。

1.4 生物累积实验

实验中所用的菲律宾蛤仔购自上海市芦潮港水产市场,选取个头大小相近的蛤仔[壳长(32±2) mm、壳高(12±2) mm]运回实验室后,在盐度(25±2)和水温(20±1) ℃ 且连续曝气的条件下驯养 3 周以上。驯养过程中光照 16 h,黑暗 8 h,每天定时投加定量三角褐指藻喂养。在驯养结束后、累积实验前,对菲律宾蛤仔体内重金属和 PAHs 背景值进行分析,结果表明污染物的背景值均为 Nd(未检出)。生物累积实验参照 EPA 方法(EPA 600/R-99/064),称取老化后的底泥约 2 kg(湿质量)放入 30 cm×20 cm×20 cm 玻璃缸中,并在底泥表面覆盖 6 L 左右的人工海水(按照 ISO-10253 用海水素和蒸馏水配制)。静置 24 h 后,于每个玻璃缸中放入驯养后的蛤仔 30 只,进行持续 28 d 的生物累积实验。

1.5 重金属预处理及测定

取 0.1 g 冷冻干燥的蛤仔肌肉,过 50 目网筛后置于 50 mL 烧杯中,加入几滴纯水润湿,再加 2 mL 硝酸,盖上培养皿于电热板上加热至气泡消失。取下烧杯加入 0.5 mL 过氧化氢(30%),盖上表面皿后继续加热 20 min,再补加 1 mL 过氧化氢加热蒸发至溶液剩余 1 mL。继续向烧杯中加 1 mL 硝酸和 1.5 mL 过氧化氢并使溶液蒸至剩余 0.5 mL,再全量转入 10 mL 具塞比色管中加纯水定容至刻度线用于 Cu、Pb 和 Cd 的测定;重金属 Cr 的测定需取 0.2 g 冷冻干燥的蛤仔肌肉,消解方法同上,但在持续加热 20 min 后需补加 1.5 mL 过氧化氢,在全量转入比色管之后需加 1 mL 抗坏血酸溶液再定容至刻度线,经由 0.22 μm 玻璃纤维膜过滤后上机测定。所有重金属溶液样品用 TAS990 原子吸收分光光度计测定。

1.6 PAHs 预处理及测定

取 0.3 g 冷冻干燥蛤仔肌肉,过 50 目网筛后置于微波萃取管中并加入 12 mL 二氯甲烷,萃取 2 h,将萃取液吸取到 10 mL 玻璃离心管内,再用 5 mL 二氯甲烷溶液洗涤萃取管两次,同样吸取到 10 mL 玻璃离心

管内。将两次 10 mL 溶液氮吹合并至近干后加 4 mL 乙腈,使用旋转蒸发仪(RE10-50,上海百申仪器设备有限公司)漩涡振荡 1 min,再向上述溶液中加入 4 mL 乙腈饱和的石油醚[乙腈:石油醚(V/V)=1:5],使用旋转蒸发仪漩涡振荡 1 min,在 3 000 r·min⁻¹ 的条件下离心 30 min 后,去除上层油脂,余下部分用氮吹仪吹至近干,再加 2 mL 二氯甲烷。用活化铜和 Florisil 柱净化上述溶液,并用 10 mL 二氯甲烷洗脱,最后将洗脱液用氮气吹至近干,用乙腈定容至 0.5 mL,待上机测定。所有 PAHs 样品用气相色谱-质谱法(GC-MS, Agilent 7890B/5975C)测定。

1.7 食用风险计算

1.7.1 重金属目标危险系数计算

重金属的健康风险评价采用目标危险系数法^[16](THQ),计算公式如下:

单一重金属风险计算公式:

$$THQ = \frac{EF \times ED \times IR \times C}{RfD \times BW \times AT} \quad (1)$$

多种重金属复合风险计算公式:

$$THQ_s = \sum_{i=1}^n THQ_i \quad (2)$$

式中:EF 为重金属的暴露频率,365 d·a⁻¹;ED 是暴露期限,30 a;IR 是摄入速率,蛤仔为 48.9 g·d⁻¹[17];C 为水产品中重金属含量,μg·g⁻¹ dw;RfD 是口服参考剂量,Cu、Pb、Cd、Cr 分别是 4×10⁻²、4×10⁻³、1×10⁻³、1.5 μg·g⁻¹·d⁻¹;BW 是体质量,70 kg;AT 是平均年龄,70 a。

1.7.2 PAHs 的致癌风险计算

PAHs 的致癌风险用 ILCR (Incremental lifetime cancer risk) 进行计算:

$$BaP_{eq} = \sum_i (C_i \times TEF_i) \quad (3)$$

式中:BaP_{eq} 是 PAHs 的 BaP 毒性当量浓度,C_i 是每种致癌 PAHs 单体的浓度;TEF_i 是每种致癌 PAHs 单体相对于 BaP 的毒性因子(表 2)。

$$ILCR = \frac{BaP_{eq} \times CSF_{ingestion} \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (4)$$

式中:CSF 为致癌斜率因子,7.3 mg·d·kg⁻¹。

1.8 质量控制与保证

为保证实验结果的准确性和科学性,所有样品设定两个平行样,污染物浓度测定结果用平均值±标准偏差表示,蛤仔体内重金属和 PAHs 测定的检出限及回收率见表 3 和表 4。本文图表制作及数据分析均采用 Prism 8.0 完成。

表2 毒性当量因子(TEFs)

Table 2 BaP toxicity equivalent factor(TEFs)

PAHs	NAP	ANY	FLU	ACE	PHE	ANT	FLA	PYR	CHR	BaA	BbF	BkF	BaP	DBA	IPY	BghiP
TEFs	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.01	0.001	0.001	0.01	0.1	0.1	0.1	1	5	0.1	0.01

2 结果与讨论

2.1 生物炭的热解

有研究表明,生物炭在制备过程中会产生PAHs^[18],向底泥中施加生物炭可能会导致底泥中PAHs含量的增加,产生负面影响。而Koltowski^[19]等发现,通过对成品生物炭高温热解可显著降低其中PAHs的含量。本研究中未热解前的浒苔生物炭中PAHs的含量达到了3 865 ng·g⁻¹ dw(表5),其中低环PAHs(2环和3环)占ΣPAHs含量的92%。生物炭在制备过程中需通入N₂以达到限氧环境,在该条件下

表3 蛤仔体内重金属测定的检出限与回收率

Table 3 Detection limits and recoveries of the heavy metals in *R. philippinarum*

重金属 Heavy metals	检出限 Detection limits/(μg·g ⁻¹ dw)	回收率 Recovery/%
Cu	0.001 0	99.5
Pb	0.001 0	100
Cd	0.001 0	104
Cr	0.001 0	101

表4 蛤仔体内PAHs测定方法的检出限与回收率

Table 4 Detection limits and recoveries of PAHs in *R. philippinarum*

PAHs	检出限 Detection limits/(ng·g ⁻¹ dw)	回收率 Recovery/%
NAP	1.9	65.8
ANY	2.1	68.1
FLU	1.4	82.7
ANA	1.3	83.2
PHE	0.63	87.3
ANT	1.6	95.1
FLA	2.7	88.9
PYR	0.85	92.5
CHR	3.8	88.8
BaA	2.6	94.2
BbF	2.2	80.1
BkF	1.7	80.1
BaP	1.7	111.0
DBA	0.37	68.0
IPY	0.51	69.0
BPF	1.4	76.2

制备的生物炭主要生成的是低环和中环PAHs^[20],故其占比最高,这也与罗飞等^[21]研究结果相一致。本实验所用养殖池塘底泥的ΣPAHs含量为400 ng·g⁻¹ dw(表5),若将未热解的浒苔生物炭直接施入底泥则会加重底泥PAHs的污染。而经200℃热解24 h后的成品浒苔生物炭,PAHs受热脱附,其ΣPAHs的含量显著降低至560 ng·g⁻¹ dw,去除率为86%。已有的研究表明,生物炭中的PAHs能与生物炭紧密结合,其生物利用度较低^[22],且根据《European Biochar Certificate》(EBC)的规定,优质生物炭中16种PAHs的总和不应超过4 mg·kg⁻¹ dw,故本文所使用的浒苔生物炭经热解后可以在养殖池塘底泥中安全使用。

2.2 不同老化过程对底泥中复合污染物生物累积的影响

2.2.1 重金属的生物累积

生物炭的老化通常会导致其表面发生改变。已

表5 热解前后浒苔生物炭中PAHs的含量(ng·g⁻¹ dw)

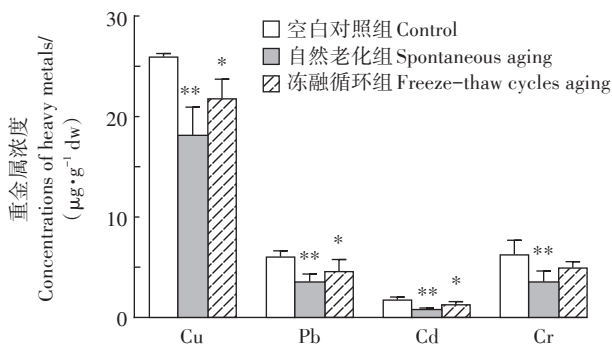
Table 5 Contents of PAHs in *Enteromorpha* biochar before and after pyrolysis(ng·g⁻¹ dw)

PAHs	未热解 Before pyrolysis	200℃热解24 h Biochar dried at 200℃ for 24 h	养殖池塘底泥 Aquaculture sediment
NAP	1674.40±141.36	527.91±159.29	Nd
ANY	Nd	Nd	Nd
FLU	1 297.42±633.77	Nd	45.93±8.00
ANA	176.99±45.81	Nd	234.51±23.25
PHE	191.24±43.66	13.93±1.33	2.63±0.24
ANT	74.28±15.60	1.37±0.24	14.50±4.15
FLT	152.96±19.25	Nd	41.27±5.87
PYR	37.91±4.02	Nd	3.70±0.56
CHR	20.12±2.01	Nd	4.86±2.19
BaA	150.45±13.92	1.29±0.33	13.07±3.54
BbF	8.41±1.77	Nd	7.23±2.22
BkF	45.98±16.28	6.23±0.50	16.03±2.39
BaP	10.96±4.00	Nd	5.97±0.25
DBA	5.22±0.47	Nd	Nd
IPY	13.81±2.00	Nd	Nd
BPF	5.61±0.70	5.89±1.00	10.67±2.61
ΣPAHs	3 865.76±655.18	556.63±153.37	400.37±18.23

注:Nd表示未检出。下同。
Note:Nd means not detected. The same below.

有的研究表明,老化后生物炭表面的含氧官能团会增多,而含氧官能团可以为重金属的吸附提供有效的吸附点位,且生物炭老化会导致其表面原有的可溶性有机物释放,增加其吸附能力^[23]。此外,老化浒苔生物炭对底泥进行修复需要一个合适的评价方法,菲律宾蛤仔可用作评估底泥污染状况的指示生物^[24]。因此本研究通过对蛤仔体内重金属浓度的分析来评价生物炭对底泥的修复效果。

生物累积实验结束后,自然老化组和冻融循环组蛤仔体内的4种重金属累积浓度均有不同程度的降低(图1)。与对照组相比,自然老化组蛤仔体内Cu的累积浓度从 $25.96 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ 下降至 $18.17 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$,Pb、Cd和Cr的含量也从 6.05 、 1.78 、 $6.27 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ 分别下降至 3.57 、 0.84 、 $3.57 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ 。总体来说,自然老化组蛤仔体内重金属Cu、Pb、Cd和Cr的累积浓度分别减少了30%、41%、53%和43%,均达到极显著差异水平($P<0.01$)。冻融循环组蛤仔体内Cu、Pb、Cd、Cr的浓度分别下降至 22 、 4.6 、 1.3 、 $5.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$,分别下降了16%、24%、27%、21%,除Cr外,其余均达到了显著差异水平($P<0.05$)。与冻融循环老化后的浒苔生物炭相比,自然老化组的效果较好,这可能是由于冻融循环老化过程中温度变化,导致生物炭表面性质发生了剧烈改变,如表面孔隙结构坍塌导致吸附点位的减少^[25],且冻融循环老化还可能会导致生物炭的灰分含量减少(表1)^[26],而灰分的主要成分为 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等矿物组分,生物炭中的这些元素可与重金属进行离子交换以达到固定重金属的效果。因此,冻融循环使得生物炭与重金属的离子交换能力减弱,致使其在吸附固定底泥中重金属时比自然老化的浒苔生物炭的效果差。



*表示差异显著($P<0.05$);**表示差异极显著($P<0.01$)

*indicates statistical significance at $P<0.05$, **indicates statistical significance at $P<0.01$

图1 菲律宾蛤仔体内重金属的浓度

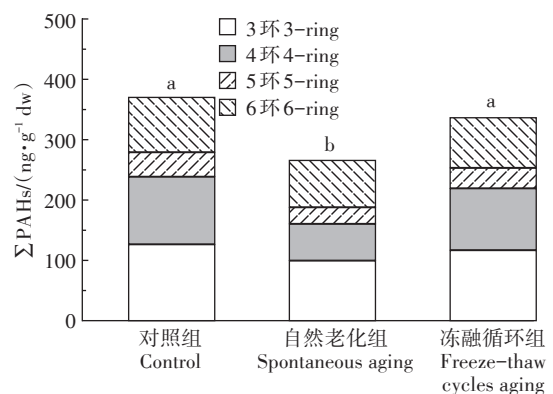
Figure 1 Concentrations of heavy metals in *R. philippinarum*

但总体上,生物炭表面含有的丰富的含氧官能团能对重金属产生络合作用,变成金属络合物,且生物炭表面存有的吸附点位能够吸附固定底泥中的重金属。此外,由于生物炭呈碱性,其也会与重金属产生共沉淀作用,使底泥中的重金属被固定在生物炭上,减少了向蛤仔体内的迁移,因此实验组中蛤仔重金属累积浓度较对照组明显下降,说明添加浒苔生物炭能有效控制并显著降低底泥中重金属的生物有效性。

与Pb、Cd、Cr相比,Cu的下降率相对较低,这可能是由于Cu是维持生物体正常生命活动必不可少的元素之一,因此生物炭的添加对其影响较小。Wang等^[27]的研究也发现,向土壤中添加生物炭对降低毛竹根、茎、叶中Cu的累积浓度并不显著。此外,底泥中重金属的存在形态也会影响重金属的下降率,因为生物炭的添加可以降低底泥中重金属的迁移率,提高其稳定性,但对不同重金属迁移率的影响并不一致^[28]。

2.2.2 PAHs的生物累积

生物炭除了能吸附固定重金属,对PAHs等疏水性有机污染物也具有良好的修复效果。生物累积实验结束后,对照组中蛤仔体内 ΣPAHs 的含量为 $371 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ (表6),环数分布以3~4为主(图2),5~6环次之,主要单体污染物为PHE、BkF、BPF。在向底泥添加生物炭后,自然老化组和冻融循环组中蛤仔体内 ΣPAHs 的含量分别下降至 $267 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ 和 $337 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$,环数仍以3~4环为主,但主要单体污染物PHE、BkF、BPF均有所下降(表6)。其中,3~4环PAHs下降较明显($P<0.05$),而高环(5~6环)PAHs的下降并不显著。一般认为,生物炭对低分子量PAHs的吸附能



不同字母表示处理间的差异显著($P<0.05$)。

The letters indicate significant differences between treatments ($P<0.05$).

图2 生物累积实验结束后生物体内PAHs的环数分布

Figure 2 Distribution of PAHs in organisms after the bioaccumulation experiment

表6 生物累积实验结束后生物体内PAHs的总量($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$)Table 6 Total PAHs in the organism after bioaccumulation experiment($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$)

环数 Rings	PAHs	对照组 Control	自然老化组 Spontaneous aging	冻融循环组 Freeze-thaw cycles aging
2	NAP	Nd	Nd	Nd
	ANY	Nd	Nd	Nd
	FLU	Nd	Nd	Nd
	ANA	Nd	Nd	Nd
3	PHE	89.73±24.16	74.54±20.35	83.00±1.63
	ANT	13.00±2.99	9.90±1.43	13.49±0.25
	FLT	24.30±10.61	15.65±2.34	20.94±2.64
4	PYR	28.14±7.05	18.94±0.43	21.58±0.52
	CHR	Nd	Nd	Nd
	BaA	9.88±5.12	6.54±1.63	7.06±0.39
	BbF	21.91±2.08	16.50±2.28	24.97±2.12
5	BkF	52.16±3.62	18.94±3.45	48.95±28.84
	BaP	40.64±2.88	27.59±3.92	33.87±10.53
	DBA	Nd	Nd	Nd
6	IPY	Nd	Nd	Nd
	BPF	91.43±31.94	78.05±20.74	83.51±18.51
ΣPAHs		371.20±31.67	266.60±51.17	337.36±18.11

力更好,因此能对底泥中低环的PAHs进行有效吸附固定,而5环和6环PAHs与底泥的结合能力较强,添加生物炭对其修复作用较弱^[29]。

与冻融循环老化组相比,自然老化组蛤仔体内累积的 ΣPAHs 含量降解较明显,这可能是由于冻融循环后浒苔生物炭中的O含量增加而C含量降低(表1),浒苔生物炭的O/C增加,即极性增加、亲脂性减弱,使得冻融循环后的浒苔生物炭对PAHs的吸附固定能力减弱,因此造成冻融循环老化的浒苔生物炭对降低蛤仔体内累积的 ΣPAHs 效果不明显^[30]。

2.3 不同老化浒苔生物炭添加对蛤仔食用风险的影响

2.3.1 重金属的目标危险系数

生物炭添加前后菲律宾蛤仔体内重金属的目标危险系数(THQ)的计算结果如表7所示。对照组蛤仔体内4种重金属的复合目标危险系数(THQs)大于1,表明长期食用此种水产品会存在潜在的非致癌风险。而当向底泥中添加两种不同老化方式的浒苔生物炭后,4种重金属的 ΣTHQs 值分别下降至0.70和0.91,下降了42%和24%,达到显著相关水平($P<0.05$)。Nisar等^[31]的研究结果也表明,向受污染的土壤添加生物炭,使小麦籽粒对成年人和儿童的重金属危害风险指数下降至安全范围内。其中Pb和Cd的

表7 各组底泥中菲律宾蛤仔的重金属目标危害系数

Table 7 Target hazard quotient of heavy metals of *R. philippinarum* in different groups of sediments

分组 Grouping	THQ				ΣTHQs
	Cu	Pb	Cd	Cr	
对照组 Control	0.19	0.45	0.53	0.001 30	1.20
自然老化组 Spontaneous aging	0.16	0.23	0.31	0.000 70	0.70
冻融循环组 Freeze-thaw cycles aging	0.19	0.30	0.43	0.001 00	0.91

THQ对 ΣTHQs 的贡献达到80%,为主要风险贡献元素,这与前人的研究一致^[32]。因此,通过在底泥中添加生物炭可控制底泥中重金属在生物体内的累积并显著降低水产品的食用风险。

2.3.2 PAHs的致癌风险

潜在的致癌性PAHs(BaA、BbF、BkF、BaP、DBA和IPY)在对照组中的总浓度为 $124\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ (表8),而在底泥中添加两种不同老化方式的浒苔生物炭后,生物体内致癌性PAHs的浓度分别下降至 $69\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ 和 $115\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ 。根据公式(4)计算累积实验结束后蛤仔体内PAHs的致癌风险ILCRs可知,自然老化和冻融循环老化分别可使PAHs的致癌风险下降35%和15%,达到显著差异水平($P<0.05$)。这与Ali等^[33]得出的结论相似,他们利用生物炭修复受OCP污染的土壤,使蔬菜对成人和儿童的平均致癌风险显著降低。

3 结论

(1)在450℃限氧炭化2h制备的浒苔生物炭继续热解可减少86%的残留PAHs,并达到EBC标准。

(2)生物累积实验结果表明,向底泥中添加自然老化的浒苔生物炭使蛤仔体内重金属Cu、Pb、Cd、Cr和PAHs分别下降30%、41%、53%、43%和28%,其效

表8 PAHs的致癌风险(ILCR)

Table 8 Incremental lifetime cancer risk(ILCR)of PAHs

分组 Grouping	$\Sigma\text{PAHs}/$ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$)	致癌性 ΣPAHs Carcinogenic $\Sigma\text{PAHs}/(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw})$	$BaP_{eq}/$ ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$)	ILCR
对照组 Control	371	124	51	1.11E-07
自然老化组 Spontaneous aging	267	69	33	7.24E-08
冻融循环组 Freeze-thaw cycles aging	337	115	43	9.44E-08

果显著优于冻融循环老化的浒苔生物炭,主要原因是不同老化方式使浒苔生物炭的理化性质发生了改变。

(3)自然老化和冻融循环老化的浒苔生物炭均可对受重金属和PAHs污染的养殖底泥进行修复,但在实际效果方面,应选自然老化的浒苔生物炭为宜。

参考文献:

- [1] 刘平,周益奇,臧利杰.北京农贸市场4种鱼类体内重金属污染调查[J].环境科学,2011,32(7):2062-2068.
LIU Ping, ZHOU Yi-qi, ZANG Li-jie. Investigation of heavy metal contamination in four kinds of fishes from the different farmer markets in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(7):2062-2068.
- [2] 谢文平,朱新平,郑光明,等.广东罗非鱼养殖区水体及鱼体中多环芳烃的含量与健康风险[J].农业环境科学学报,2014,33(12):2450-2456.
XIE Wen-ping, ZHU Xin-ping, ZHENG Guang-ming, et al. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and fish from *Tilapia* pond of Guangdong[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(12):2450-2456.
- [3] Yi Y, Yang Z, Zhang S. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10):2575-2585.
- [4] 曹菊花,黄春红,苏欣.洞庭湖水产品重金属富集的现状、污染来源与治理对策[J].贵州农业科学,2019,47(2):127-130.
CAO Ju-hua, HUANG Chun-hong, SU Xin. Current status, pollution source and countermeasures of heavy metal enrichment in aquatic products from Dongting Lake[J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 2019, 47(2):127-130.
- [5] 谢文平,余德光,郑光明,等.珠江三角洲养殖鱼塘水体中重金属污染特征和评估[J].生态环境学报,2014,23(4):636-641.
XIE Wen-ping, YU De-guang, ZHENG Guang-ming, et al. Residues and potential ecological risk assessment of metal in water and sediments from freshwater fish pond of Pearl River Delta[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(4):636-641.
- [6] 徐佳艳,彭自然,和庆,等.长三角地区池塘养殖水产品体内农药类污染与食用风险评价[J].生态毒理学报,2017,12(3):485-495.
XU Jia-yan, PENG Zi-ran, HE Qing, et al. Assessing pesticide residues in pond aquaculture products in Yangtze River Delta and the health hazard for human consumption[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(3):485-495.
- [7] 和庆,彭自然,张晨,等.长三角地区池塘养殖水产品重金属含量及其健康风险评价[J].农业环境科学学报,2017,36(6):1070-1077.
HE Qing, PENG Zi-ran, ZHANG Chen, et al. Heavy metals content of pond aquaculture products in Yangtze River Delta and the health risk associated with human consumption[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(6):1070-1077.
- [8] Puga A P, Abreu C A, Melo L C A, et al. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 159:86-93.
- [9] Beesley L, Moreno-Jiménez 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.
- [10] 王宏胜,唐朝生,巩学鹏,等.生物炭修复重金属污染土研究进展[J].工程地质学报,2018,26(4):1064-1077.
WANG Hong-sheng, TANG Chao-sheng, GONG Xue-peng, et al. Research progress in remediation of heavy metal contaminated soils with biochar[J]. *Journal of Engineering Geology*, 2018, 26(4):1064-1077.
- [11] 陈友媛,惠红霞,卢爽,等.浒苔生物炭的特征及其对Cr(VI)的吸附特点和吸附机制[J].环境科学,2017,38(9):3953-3961.
CHEN You-yuan, HUI Hong-xia, LU Shuang, et al. Characteristics of *Enteromorpha prolifera* biochars and their adsorption performance and mechanisms for Cr(VI)[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(9):3953-3961.
- [12] Qiao K, Tian W, Bai J, et al. Preparation of biochar from *Enteromorpha prolifera* and its use for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from aqueous solution[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2018, 149:80-87.
- [13] 陈昱,梁媛,郑章琪,等.老化作用对水稻秸秆生物炭吸附Cd(II)能力的影响[J].环境化学,2016,35(11):2337-2343.
CHEN Yu, LIANG Yuan, ZHENG Zhang-qi, et al. Effect of aging on Cd adsorption ability by rice-straw derived biochar[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(11):2337-2343.
- [14] 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.
- [15] 石文瑄.有机碳对养殖底泥中菊酯类农药生物有效性的影响研究[D].上海:上海海洋大学,2017:29-30.
SHI Wen-xuan. Research on the effect of carbonous materials on the bioavailability of sediment-associated pyrethroids[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2017:29-30.
- [16] Aendo P, Thongyuan S, Songserm T, et al. Carcinogenic and non-carcinogenic risk assessment of heavy metals contamination in duck eggs and meat as a warning scenario in Thailand[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 689:215-222.
- [17] Zhang B, Zhai F Y, Du S F, et al. The China health and nutrition survey, 1989-2011[J]. *Obesity Reviews*, 2014, 15(Suppl1):2-7.
- [18] 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.
- [19] Koltowski M, Oleszczuk P. Toxicity of biochars after polycyclic aromatic hydrocarbons removal by thermal treatment[J]. *Ecological Engineering*, 2015, 75:79-85.
- [20] 陈思.生物质热解油中多环芳烃的分布特征及其调控规律研究[D].广州:广东工业大学,2019:26-27.
CHEN Si. Distribution characteristics and regulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in biomass pyrolysis oil[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2019:26-27.

- [21] 罗飞, 宋静, 陈梦舫. 热解制备玉米秸秆和城市污泥生物炭过程中 PAHs 的污染特征[J]. 环境科学研究, 2016, 29(11):1651-1658.
LUO Fei, SONG Jing, CHEN Meng-fang. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons during the production of biochars from pyrolysis of corn stalk and municipal sludge[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29(11): 1651-1658.
- [22] 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.
- [23] Trigo C, Spokas K A, Cox L, et al. Influence of soil biochar aging on sorption of the herbicides MCPA, nicosulfuron, terbuthylazine, indaziflam, and fluoroethyldiaminotriazine[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2014, 62(45):10855-10860.
- [24] Schlodt J D, Stoeppler M, Schwuger M J. The Jülich environmental specimen bank[J]. *Science of the Total Environment*, 1993, 139/140: 27-36.
- [25] 汪艳如, 侯杰发, 郭建华, 等. 冻融循环对牦牛粪生物炭吸附氮氮的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(3):566-573.
WANG Yan-ru, HOU Jie-fa, GUO Jian-hua, et al. Effects of freeze-thaw cycles on ammonium-nitrogen adsorption of yak dung biochar [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(3):566-573.
- [26] 苏德丽. 冻融循环对生物炭理化性质及吸附性能的影响[D]. 昆明:昆明理工大学, 2016:26-27.
SU De-li. The effects of freeze-thaw cycles on physical and chemical properties and adsorption performance of biochar[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016:26-27.
- [27] Wang Y, Zhong B, Shafi M, et al. Effects of biochar on growth, and heavy metals accumulation of moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*), soil physical properties, and heavy metals solubility in soil[J]. *Chemosphere*, 2018, 219:510-516.
- [28] Zhang C, Shan B Q, Zhu Y Y, et al. Remediation effectiveness of *Phyllostachys pubescens* biochar in reducing the bioavailability and bioaccumulation of metals in sediments[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242:1768-1776.
- [29] Oleszczuk P, Zielińska A, Cornelissen G. Stabilization of sewage sludge by different biochars towards reducing freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 156:139-145.
- [30] 王迎娣. 老化生物质炭对 PAHs 和重金属生物有效性的影响[D]. 太原:山西大学, 2018:14-15.
WANG Ying-di. Effect of aged biochar on the bioavailability of PAHs and heavy metal in soils[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2018: 14-15.
- [31] Nisar M, Mohammad N, Muhammad H K, et al. Effect of biochars on bioaccumulation and human health risks of potentially toxic elements in wheat (*Triticum aestivum* L.) cultivated on industrially contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260:113887.
- [32] 程家丽, 马彦宁, 刘婷婷, 等. 中国部分海产品重金属污染特征及健康风险评估[J]. 卫生研究, 2017, 46(1):148-154.
CHENG Jia-li, MA Yan-ning, LIU Ting-ting, et al. Accumulation and health risks of heavy metals in the seafood from China[J]. *Journal of Hygiene Research*, 2017, 46(1): 148-154.
- [33] Ali N, Khan S, Yao H, et al. Biochars reduced the bioaccessibility and (bio) uptake of organochlorine pesticides and changed the microbial community dynamics in agricultural soils[J]. *Chemosphere*, 2019, 224: 805-815.