

铁锰锌负载生物炭材料对镉砷复合污染土壤的修复效果研究

解晓露^{1,2}, 李伟平^{1,2}, 刘桂建^{2,3}

1. 安徽国祯环境修复股份有限公司, 安徽合肥
2. 合肥市土壤及地下水修复工程技术研究中心, 安徽合肥
3. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽合肥

摘要: 为解决环境中Cd、As复合污染问题, 运用二次共沉淀法制备出铁锰锌负载生物炭复合材料FMZB (Fe:Mn:Zn=3:1:1), 通过吸附实验对比复合材料FMZB和BC对Cd、As的吸附动力学和热力学特征、分析环境因素pH和共存离子对FMZB吸附Cd、As的影响。同时开展淹水环境下的土培实验, 研究材料(FMZB)对复合污染土壤中有效态Cd、As的降低率。结果表明, FMZB和BC对Cd、As两种重金属均具有一定的吸附能力, 材料对重金属的吸附动力学和等温吸附实验均可用动力学方程和热力学方程较好的拟合, FMZB对Cd、As的最大吸附容量为21.72 mg·g⁻¹、35.16 mg·g⁻¹, 分别为BC的1.46倍和6.23倍; 两种材料对Cd和As的吸附过程可能包括离子交换、络合和沉淀。随着溶液pH的增加, FMZB对Cd的吸附先增加后趋于稳定, 对As的吸附量略有降低; 溶液中的硫酸根和氯离子对材料吸附Cd、As无显著影响, 磷酸根和碳酸根可使Cd的吸附量分别增加89.78%~94.85%、41.59%~91.64%, 而As的吸附量分别降低39.32%~59.55%、51.30%~69.86%; 土培实验结果表明: FMZB材料可同时降低土壤中的有效态Cd、As含量, 随着培养时间的延长, 土壤中有有效态Cd的降低率先增加后降低, 21d时最大(31.21%~40.29%); 有效砷含量变化相反, 21d时最小(3.52%~8.95%); 培养60d后, 有效态Cd含量降低率为20.59%~23.06%, 有效态As含量降低率为4.5%~10.58%, Cd由碳酸盐结合态转向残渣态, As由特异性结合态转向无定型水合氧化物态。

关键词: 铁锰锌, 生物炭, 重金属修复, 镉砷复合污染

Study on the Remediation Effect of Fe-Mn-Zn Modified Biochar Composites on Cadmium-Arsenic Contaminated Soil

Xiaolu Xie^{1, 2}, Weiping Li^{1, 2}, Guijian Liu^{2, 3}

1. Anhui Guozhen Environmental Restoration Co., LTD., Hefei, Anhui
2. Hefei Engineering Research Center for Soil and Groundwater Remediation; Hefei, Anhui
3. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui

Abstract: The synthesis of Fe-Mn-Zn modified biochar composite (FMZB) using the redox-coprecipitation method with an optimal ratio of Fe, Mn, and Zn (3:1:1) was found to be effective in reducing the risk of combined pollution of Cd and As in the environment. Adsorption experiments were carried out to compare the kinetic and thermodynamic characteristics of Cd and As adsorption by FMZB and biochar (BC). Both FMZB and BC exhibited adsorption

capacity for Cd and As, and the kinetics and isothermal adsorption experiments fit to the kinetic and thermodynamic equations well. The maximum adsorption capacity of FMZB for Cd was $21.72 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and for As was $35.16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which was 1.46 times and 6.23 times higher than that of BC, respectively. The main mechanisms of adsorption included ion exchange, complexation, and precipitation. The effect of pH and co-existing ions on the adsorption of Cd and As by FMZB was analyzed. The adsorption of Cd by FMZB initially increased and then stabilized with an increase in pH, while the adsorption of As slightly decreased. Sulfate and chloride ions did not significantly affect the adsorption of FMZB. However, phosphate and carbonate ions increased the adsorption of Cd by 89.78% to 94.85% and 41.59% to 91.64%, respectively. In contrast, the maximum adsorption capacity of As was reduced by 39.32% to 59.55% and 51.30% to 69.86% in the presence of phosphate and carbonate ions. The results showed that FMZB was able to simultaneously reduce the available Cd and As in soil. The highest reduction rate of available Cd (31.21% to 40.29%) was observed after 21 days of soil culture, while the available As exhibited the opposite effect, with the lowest reduction rate (3.52% to 8.95%) also occurring at 21 days. After 60 days of culture, the decrease rate of available Cd in soil was 20.59% to 23.06%, and available As was reduced by 4.51% to 10.58%. The fraction of Cd from CB-Cd to Res-Cd, and As was from specifically As to amorphous hydrated oxide As.

Keywords: Fn-Mn-Zn; Biochar; Heavy metal remediation; Cd and As combined pollution

1 引言

在工矿企业三废排放和农药化肥等人为活动的影响下,大量重金属进入环境中,继而通过食物链严重威胁居民健康[1]。重金属镉(Cd)和砷(As)具有致癌和致突变的特性[2,3],已成为广泛关注的典型农田重金属污染物[4,5]。Arancibia-Miranda N等[6]研究表明全球约1.5亿人暴露在含较高浓度的镉、砷等有毒元素的土壤、地表水和地下水环境中;我国土壤中镉、砷污染情况同样严峻,Mu等[7]从全国19个省份的土壤和水稻植物中成对收集113个固定样本分析镉砷等重金属含量变化,研究发现土壤中镉、砷含量均值分别高于农用地土壤污染风险筛选值的33.6%和6.19%,而且在沿江成矿带常常以复合污染的情况同时存在。然而,Cd和As在环境中具有截然不同的化学性质,因此实现土壤中镉砷污染的协同修复已经成为一项紧迫的挑战[8]。

生物炭(BC)是生物质经热解制备得到的多孔固体颗粒物,通常具有多种含氧官能团和较大的比表面积[9,10],对重金属具有很好的吸附能

力[11]。Zhang等[12]研究发现,不同热解温度的稻壳生物炭材料(添加比例5%)可使土壤中水溶态As和Cd浓度分别下降13%~92%和5%~64%。为了提高生物质炭对重金属的吸附作用,越来越多的研究集中在对其进行物理和化学改性。Irshad等[13]通过将铁锰氧化物负载到生物炭上,不仅提高了生物质炭对镉、砷的吸附能力,还可以改善单独使用铁锰氧化物吸附重金属时出现的易团聚、机械强度低的缺点[14-17]。因此,将铁锰氧化物负载生物炭作为一种土壤新型功能修复材料被不少学者应用到As、Cd污染修复中,如表1。Wu等[18]研究发现,在增加铜离子后,Fe-Mn-Cu三元氧化物相较于Fe-Mn双金属氧化物对As的吸附作用明显提高,可能的原因是电子从Cu(I)转移到Mn(IV)可以提高Mn(III)在FMCTO中的稳定性。Zhang等[19]则在Fe-Mn负载生物炭的基础上引入Ce氧化物,研究结果表明随着Ce的含量增加,土壤中特定结合态As含量最大可以降低9.19%~10.23%。进一步的研究结果表明,Fe-Mn-Ce三金属氧化物负载生物炭材料对As(III)的吸附量是原始生物炭的2.9倍[20]。目前对

金属氧化物负载生物炭的研究中多集中在铁锰二元金属氧化物上，对Fe-Mn-Me三金属氧化物的研究还较少，同时通常以单独吸附Cd或As污染为主，针对镉砷复合污染协同修复的研究较少。因此，本研究合成了一种新型的Fe-Mn-Zn负载稻壳生物炭的重金属修复材料（FMZB），分析了修复材料对镉和砷的吸附动力学和热力学特性，研究了环境影响因素pH和共存离子对修复材料吸附镉砷的影响。最后，通过土培实验研究了修复材料对镉砷复合污染农田土壤的修复效果及稳定性，研究结果可以为农田镉砷复合污染治理提供理论和技术支撑。

2 材料与方法

2.1 材料

材料及试剂：稻壳生物炭（BC）购自安徽鑫泉米业股份有限公司，热解温度约为500℃；高锰酸钾（KMNO₄）、氢氧化钾（KOH）、硝酸钾（KNO₃）均购于国药集团化学试剂有限公司；七水合硫酸亚铁（FeSO₄·7H₂O）和硫酸锌（ZnSO₄）购于上海麦克林生化科技股份有限公司；乙醇（95%）购于江苏强盛化工有限公司；硝酸（HNO₃，电子纯）购于天津市科密欧化学试剂有限公司；实验用水均为超纯水，仪器型号为Synergy UV，Merck Millipore。

2.2 铁锰锌负载生物炭材料（FMZB）的制备

铁锰锌负载生物炭复合材料的制备的方法参考Wu等[18]和Zhang等[19]。将200mL 0.6mol·L⁻¹的FeSO₄溶液加入到含一定量稻壳生物炭的2L容器中并置于搅拌器上搅拌，搅拌状态下加入等体积的KMNO₄溶液（0.2mol·L⁻¹）；30min后用适量1mol·L⁻¹的KOH调节混合溶液pH至6~7，待pH值稳定1h后缓慢通入等体积的ZnSO₄溶液（摩尔比Fe：Mn：Zn=3：1：1）；搅拌30min后通入1mol·L⁻¹ KOH调节溶液pH至10左右，继续搅拌1h后置于水浴（70℃）老化24h后抽滤，再用乙醇和去离子水清洗、烘干，最终所得固体为铁锰锌负载生物炭复合材料（FMZB），FMZB粉碎研磨后过100目并置于自封袋中密封保存。

2.3 吸附实验

2.3.1 动力学吸附

称取0.1g FMZB或BC材料至100mL含镉和砷的混合溶液的锥形瓶中，其中Cd和As浓度分别为20mg·L⁻¹和50mg·L⁻¹，使用0.01mol·L⁻¹的KNO₃作背景电解质。反应开始前，用KOH和HNO₃调节反应体系的pH呈中性，设定摇床的转速为180rpm·min⁻¹进行往返振荡。在5min、15min、30min、1h、2h、4h、8h、12h、24h取样10mL 溶液，过0.45 μm滤膜，弃去前2~3mL滤液后，剩

表1 生物炭负载铁锰氧化物对As、Cd的应用

生物炭	热解条件	改性剂	污染物	修复效果	文献
Biochar	Pyrolysis conditions	Modifier	Contaminant	Remediation effect	References
玉米秸秆	620℃ 3h	Fe(NO ₃) ₃ KMNO ₄	As(III)	最大吸附量为8.25 mg·g ⁻¹ ，约为未改性生物炭的2.84倍	[21]
玉米秸秆	600℃ 2h	Fe(NO ₃) ₃ KMNO ₄	As	非特异性结合态As降低40.66%~61.03%	[22]
洋槐树枝 榴莲壳	500℃ 2h	Fe(NO ₃) ₃ KMNO ₄	Cd	最大吸附量40~80 mg·g ⁻¹ ；添加量为3%时碱性土壤DTPA-Cd降低30.08%~37.73%	[23]
玉米茎粉	600℃ 2h	FeSO ₄ ·7H ₂ O KMNO ₄	As	最大吸附量为8.80mg/g，约未改性生物炭3倍	[24]
水稻秸秆	600℃ 6h	FeSO ₄ ·7H ₂ O	As Cd	As有效态降低12%~17%； Cd有效态降低32%~48%	[25]
稻壳	600℃ 1.5h	Fe(NO ₃) ₃ KMNO ₄	Cd(II)	最大吸附量为79 mg·g ⁻¹ ，约未改性生物炭的7倍	[26]
玉米秸秆	600℃ 2h	Fe(NO ₃) ₃ KMNO ₄	Cd(II)	最大吸附量为101.0 mg·g ⁻¹ ，约未改性生物炭的3.6倍	[27]

余溶液留存用于ICP-OES分析测试Cd和As的浓度。

2.3.2 等温吸附

称取0.02g FMZB或BC材料至20mL含镉和砷的混合溶液的锥形瓶中, Cd浓度分别设置为2、5、10、20、40、60 mg·L⁻¹, As浓度分别设置为5、10、20、40、80、100 mg·L⁻¹, 同时使用0.01 mol·L⁻¹ KNO₃做背景电解质。反应开始前, 用KOH和HNO₃调节反应体系的pH呈中性, 设定摇床的转速为180rpm·min⁻¹往返振荡12h。随后取样10mL 溶液过0.45 μm滤膜, 弃去前2~3mL滤液, 剩余溶液留存用ICP-OES分析Cd和As浓度。

2.3.3 pH的影响

配置初始Cd浓度为20mg·L⁻¹、As浓度为50 mg·L⁻¹的混合溶液, 取20mL到一系列50mL离心管中, 添加一定质量的FMZB或BC材料(最终浓度为1g·L⁻¹), 并用0.01 mol·L⁻¹ KNO₃做背景电解质。通过HNO₃或KOH调节设定反应体系pH分别为3~9, 其他条件保持不变, 设定摇床的转速为180rpm·min⁻¹往返振荡12h, 随后取样10mL溶液过0.45 μm滤膜, 弃去前2~3mL滤液, 剩余溶液留存用ICP-OES分析Cd和As浓度。

2.3.4 共存离子的影响

称取一定质量的FMZB或BC材料(最终材料浓度为1g·L⁻¹), 加入到10mL的镉和砷的混合溶液中, 初始Cd浓度20mg·L⁻¹, As浓度为100mg·L⁻¹。通过向溶液中加入不同浓度(2~10mmol)的共存离子(硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐或氯离子), 调节溶液pH为中性。设置背景电解质为0.01mol·L⁻¹ KNO₃, 设定摇床的转速为180rpm·min⁻¹往返振荡12h, 随后取样10mL溶液过0.45 μm滤膜, 弃去前2~3mL滤液, 剩余溶液留存用ICP-OES分析Cd和As浓度。

2.4 土培实验

土壤样品取自于池州市某连片农田土壤(耕作层0~20cm), 样品经风干过2mm筛后备用, 样品理化性质和重金属Cd、As含量见表2。在350mL带盖塑料碗中称取复合

污染土壤100g, 随后添加一定质量的FMZB材料, 设置添加量为土壤质量的2% (FMZB1)、5% (FMZB2)和1% (FMZB3), 同时设一组空白对照(CK), 共4个处理, 每个处理设三组重复。修复材料与土壤样品充分混合均匀后, 添加去离子水, 保持淹水2~3cm, 并于培养7d、14d、21d、28d、60d时采集样品, 风干后研磨过10目筛, 分析不同时期有效态Cd和As含量和形态。

2.5 分析及设备

溶液pH采用pH计分析, 土壤pH参考《土壤pH值的测定》(NY 1377-2007) [28]方法分析; 吸附实验中Cd、As使用ICP-OES测定; 土壤Cd、As总量参考HJ 803-2016《土壤和沉积物12种金属元素的测定王水提取—电感耦合等离子体质谱法》[29], ICP-MS分析测试; 土壤有效态Cd参考GB/T 23739-2009《土壤质量有效态铅和镉的测定原子吸收法》[30], 有效砷的提取参考福建省地方标准DB35/T 1459-2014《酸性土壤中有效砷、有效汞的测定原子荧光法》[31], 0.5 mmol·L⁻¹ NaH₂PO₄浸提。土培实验60天样品中Cd的形态采用Tessier五步连续提取法[32]分析, As的五步连续提取方法参考Wenzel等人[33]。

样品分析数据质量控制采用空白实验、平行实验或加标回收等方法, 所得数据均经空白校正, 其中ICP-MS测试样品中采用Rh作为回收率指示剂, 回收率为80%~120%, 定量分析采用6点校正曲线法, 每条校正曲线的相关因子为0.999。

2.6 数据处理

吸附动力学和热力学公式参考Yan等[34]研究: 准一级动力学方程按下列公式计算:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_2 t$$

准二级动力学方程计算公式为:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

式中, Q_e 和 Q_t 分别代表平衡时和t时刻的吸附容量(mg·g⁻¹); K_1 、 K_2 分别表示准一级动力学及准二级动力学反应的吸附速率常数[35];

Langmuir方程公式为：

$$Q_e = \frac{Q_m K C_e}{1 + K C_e}$$

式中， Q_m 为最大吸附容量（ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ）； C_e 为吸附达到平衡时溶液中Cd的浓度（ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ）； K 为吸附速率常数（ $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ），表征吸附剂与吸附质之间亲和力[36]；

Freundlich方程公式为：

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

式中， K_F 是吸附容量参数，与亲和力和吸附量有关； n 为Freundlich指数， n 值反映吸附剂的不均匀性或吸附反应强度[35]， n 值越大，吸附性能越好，与吸附剂-吸附质之间的亲和力有关；

土培实验有效态降低率计算公式为：

$$\text{降低率}\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

式中， C_0 和 C 分别代表对照浓度和处理后浓度（ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ）。

使用Excel 2019软件对数据的平均值及标准差进行前期整理，Origin 8.0制图，利用SPSS 26.0软件对数据进行分析，利用单因素方差分析（One-way ANOVA）对不同处理之间数据的差异性进行检验。

3 结果与讨论

3.1 铁锰锌负载生物炭复合材料（FMZB）的吸附动力学

稻壳生物炭（BC）和铁锰锌负载生物炭复合材料（FMZB）对Cd、As的吸附动力学结果分别如图1(a)、(b)所示，随着反应时间的增加，BC、FMZB两种材料对Cd和As的吸附过程均表现为在反应初始15min为快速吸附阶段，随后缓慢吸附并趋于动态平衡，主要是由于材料表面的结合位点不断减少导致吸附能力的下降，宋小旺等[37]研究认为快速阶段主要靠吸附剂的驱动力，而慢速阶段主要是由于颗粒的内扩散。

两种准动力学模型对动力学实验结果拟合参

数（表3）表明，相对于准一级动力学模型，准二级动力学模型拟合BC、FMZB吸附Cd、As的相关系数 R^2 更大，且拟合的平衡吸附量 Q_e 与实验值更接近，说明准二级动力学模型能较好的反应两种材料对Cd、As的吸附过程，材料对两种重金属的吸附速率受吸附剂表面吸附位点决定[35]，而吸附过程主要以化学吸附为主，包括离子交换作业或表面络合[37,38]。此外，准二级动力学拟合结果中FMZB对Cd、As的吸附量分别约为BC的2.2、1.65倍，但BC对Cd的吸附速率常数 K_2 大于FMZB，BC对As的吸附速率常数 K_2 则小于FMZB，可能是因为生物炭对Cd的吸附是通过表面吸附，相同数量的Cd使BC吸附速率更大[37]，然而BC对As则是通过孔隙填缝等更复杂、缓慢的吸附过程，因而吸附速率较小[39]。

3.2 等温吸附实验

图2(a)、(b)分别为材料FMZB和BC对Cd、As的等温吸附曲线，分别用Langmuir方程、Freundlich方程拟合FMZB、BC材料对两种重金属的吸附过程，拟合参数如表4所示。如图2所示：随着反应初始时重金属浓度的增加，FMZB和BC对Cd、As的吸附量不断提高，这可能是因为反应开始时材料表面活性位点被充分利用，吸附速率快，随着溶液中金属离子的增加，与材料表面的接触几率增加，吸附量逐渐增加，随后过大的初始浓度使材料的吸附能力趋于饱和，没有多余的吸附点位负载重金属，使得材料对重金属的吸附量不再增加[35]。FMZB对Cd、As的吸附能力均明显大于BC，说明铁锰锌氧化物的改性增加了原始稻壳生物炭的官能团位点或金属结合位点，对重金属的吸附亲和力较高[39]。

Langmuir和Freundlich模型均能较好的拟合FMZB、BC对重金属Cd和As的吸附过程， R^2 值均大于0.9，在Cd溶液中，Langmuir模型的 R^2 略高于Freundlich模型；FMZB对Cd的最大吸附容量为 $21.72 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，As的最大吸附容量为 $35.16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，分别是BC吸附量的1.46和6.23倍，铁锰锌改性后生物炭对Cd、As的吸附量显著提升，尤其是对砷的吸附，但FMZB和BC吸附速率常数 $K_{\text{Cd}} > K_{\text{As}}$ ，说明反应体系中FMZB、BC对Cd的吸附速率大于

表2 土壤基本理化性质和重金属Cd、As含量 (mg · kg⁻¹)

项目		阳离子交换量	有效磷	速效钾	总Cd	总As
Project	pH	CEC	Olsen-P	Olsen-K	T-Cd	T-As
	5.64	8.8	17.3	217	0.64	47.43

表3 BC和FMZB材料对Cd和As的吸附动力学拟合参数

重金属 Heavy metal	材料 Material	准一级动力学			准二级动力学		
		Pseudo first-order kinetic			Pseudo second-order kinetic		
		$Q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K_1/min^{-1}	R^2	$Q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_2/\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})$	R^2
Cd	BC	3.42	0.058	0.652	3.61	9.798	0.759
	FMZB	7.40	0.894	0.823	7.94	0.756	0.972
As	BC	5.44	0.259	0.915	5.61	1.884	0.991
	FMZB	8.88	0.203	0.896	9.27	3.066	0.982

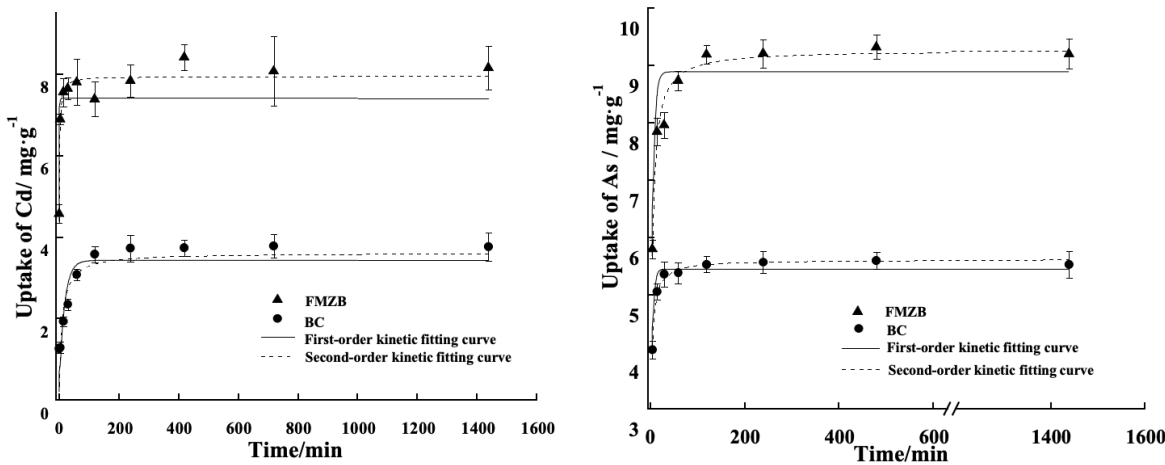


图1 BC和FMZB对Cd和As的吸附动力学及拟合 (a) :Cd, (b) :As

As。Freundlich方程主要用来描述吸附过程中既有物理吸附又有化学吸附的非均质多层吸附过程，而Langmuir方程是假定吸附剂表面均匀，吸附质之间没有相互作用，吸附质分子以单分子层吸附在吸附剂表面的化学吸附[40]。等温吸附的结果表明FMZB、BC对Cd和As的吸附过程既存在单层吸附，也存在多分子层吸附，吸附过程是一个多步骤过程，可能包括外表面扩散和粒子内表面扩散[36,41]，与动力学吸附过程的结果基本一致。

3.3 初始pH对FMZB吸附的影响

初始pH对FMZB复合材料吸附Cd和As的影响以及反应后溶液的pH结果如图3所示，吸附过程对

溶液pH的依赖度较高，Cd、As的去除效率随着溶液pH变化而变化。对随着pH从3增加到9，FMZB对Cd的去除效率从29.3%逐渐增加到60%左右，在5~9范围均保持较高的水平，然而随着pH增加，As的去除率从38%逐渐降低至17.4%。材料对镉砷相反的吸附行为与两种重金属的性质有关，Cd、As的离子电荷不同，镉主要以阳离子形式存在，酸性条件下Cd²⁺的活性高，而砷主要以阴离子或中性的形式存在，碱性条件下活性高，两者化学性质相反[39]；随着pH值的提高，形成Cd(OH)₂沉淀，有效性降低，但砷在pH较小时主要以无砷酸盐和亚砷酸盐的形式存在，有效性会提高[42]，FMZB表面的羟基与无机砷酸盐发生络合反应，因此在pH较低的情况下，

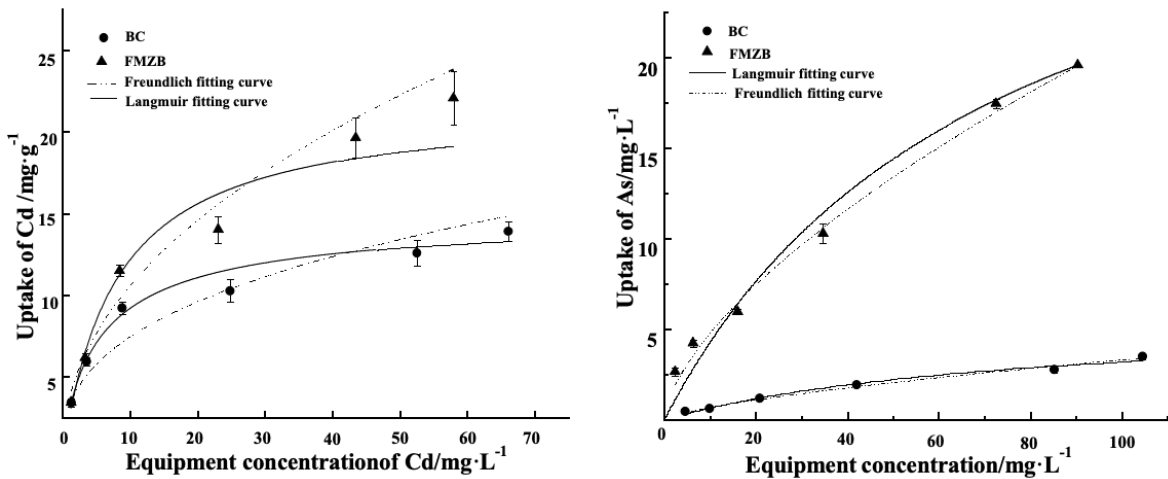


图2 FMZB和BC对Cd和As的等温吸附 (a): Cd, (b): As

对砷的吸附量略有增加[43]。

表4 铁锰锌氧化物负载生物炭材料 (FMZB) 对Cd和As的吸附动力学拟合参数

重金属 Heavy metal	材料 Material	Langmuir			Freundlich		
		$Q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Cd	BC	15.12	0.24	0.99	3.24	0.36	0.94
	FMZB	21.72	0.13	0.98	3.67	0.46	0.94
As	BC	5.64	0.01	0.98	0.14	0.69	0.99
	FMZB	35.16	0.01	0.99	1.10	0.64	0.99

对于FMZB材料吸附Cd的过程中，在低pH下溶液中的 H^+ 较多，优先与FMZB材料表面官能团发生质子化现象并与 Cd^{2+} 竞争吸附位点，减小对 Cd^{2+} 的吸附能力[36]。随着溶液pH值的增加，官能团逐渐产生去质子化现象，负电荷增加，静电吸附能力增强，从而可以有效吸附溶液中的阳离子[36,39]；当pH继续增加时，溶液中的 Cd^{2+} 与 OH^- 产生不溶性沉淀，吸附量减少[35]；连斌等[35,39]研究也证明在pH4~9范围内，Cd的去除率较高且相对稳定，说明FMZB材料在弱酸到弱碱性溶液中具有较好的缓冲能力，较高的pH加速镉的氧化物和氢氧化物的生成，抑制氧化砷的形成导致砷的去除率略微降低[39]。FMZB吸附污染物Cd后的溶液pH急剧增加最终稳定在7左右，这可能是因为FMZB与Cd在吸附过程中通过静电相互作用和共沉淀相互作用[39]；FMZB吸附As后的溶液pH变化不显著。

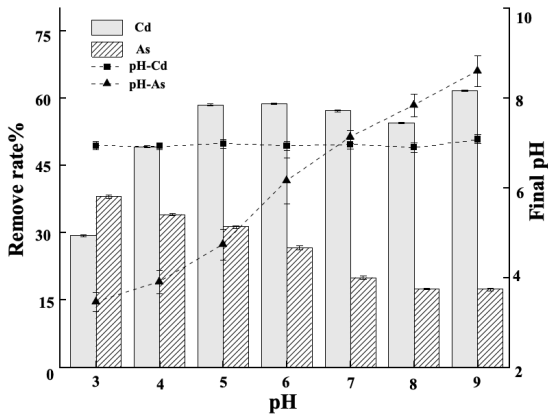


图3 溶液初始pH对铁锰锌氧化物负载生物炭材料 (FMZB) 吸附Cd和As的影响

3.4 共存离子对FMZB吸附的影响

不同共存离子 (PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 Cl^-) 对FMZB材料吸附重金属Cd、As的影响结果如图4。结果表明 SO_4^{2-} 、 Cl^- 对修复材料吸附重金属Cd、As无显著影响，这与Wu等[18]在研究共存离子对铁锰铜吸附As的影响结果一致。 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 的存在可显著促进FMZB对Cd的吸附， PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 分别可使FMZB材料对Cd的吸附增加89%~94.85%，41.59%~91.64%，然而 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 的存在对修复材料吸附As具有显著抑制作用，分别使As的吸附量降低39.32%~59.55%、51.30%~69.86%。 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 都属于多价的阴离子，和亚砷酸根离子以及砷酸根离子有相似的结构和离子常数，参与了竞争吸附表面活性位点[44]，

当结表面位点被 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 优先占据时,材料对As的吸附量减少;而 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 易于Cd结合生成 CdCO_3 、 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ 等沉淀进而促进材料对Cd的吸附[18,45,46]。

此外,有研究表明 PO_4^{3-} 可与材料形成内球型化合物, PO_4^{3-} 的结构与砷氧阴离子类似,均为四面体结构,与砷氧阴离子竞争材料表面活性位点, CO_3^{2-} 可与砷氧阴离子形成砷-碳酸盐络合物,如 AsCO_3^{3+} 、 $\text{As}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{As}(\text{CO}_3)(\text{OH})^{2-}$,从而阻碍砷氧阴离子在材料表面形成内球型络合物。同时,大量 CO_3^{2-} 存在时, CO_3^{2-} 易水解形成pH缓冲体系,增加溶液的pH值从而抑制了修复材料对As的吸附。

3.5 土培实验

3.5.1 镉和砷的修复效果

重金属有效态是植物根系所可以直接吸收利用的部分,是衡量农用地污染土壤修复成果的重要指标[39,47]。镉和砷复合污染土壤在添加FMZB材料淹水条件下培养60天内土壤有效态Cd和As结果如图5所示。与对照组相比,添加不同剂量的FMZB材料后,不同培养时期土壤中DTPA-Cd和 NaH_2PO_4 -As的含量表现出不同程度的降低。DTPA-Cd表现为先增加后降低,21天时降低率最大,为31.21%~40.29%; NaH_2PO_4 -As表现为先减小后增加,21天时降低率最小,仅为3.52%~8.95%。其差异可能是由于FMZB材料 Cd^{2+} 作用速率快,随着时间推移,吸附量的增加,材料表面正电荷逐渐增加,阴离子电荷As的吸附量增加[17]。培养60天后,DTPA-Cd含量从 $0.13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低至 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, NaH_2PO_4 -As含量从 $4.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低至 $3.78 \sim 4.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,不同添加剂量间DTPA-Cd和 NaH_2PO_4 -As的降低率无显著差异。

Tian等[48]通过对52篇文章数据进行Meta分析,发现添加生物炭会使土壤有效As含量增加2.39%,而本研究中施加FMZB却能使有效As含量降低4.5%~10.58%,可能是因为作用于As的不是生物炭本身,而是负载在其表面的铁锰氧化物,它能促进氧化还原反应、含氧阴离子交换和表面羟基的特异性吸附等化学作用吸附As并将其固定在结构内

部[35,39]。FMZB可同时降低镉砷复合污染土壤中的重金属有效态含量,可作为潜在的镉砷复合污染土壤修复材料,但需要注意修复时间,以达到良好的修复效果。

3.5.2 镉、砷赋存形态的变化

土培实验60天后添加FMZB材料对Cd、As赋存形态的影响变化如图6所示。图6(a)中,CK处理中Cd的形态主要以可交换态、铁锰氧化物结合态和残渣态的形式存在。与CK相比,添加FMZB材料后,土壤中可交换态Cd降低5.42%~9.17%,铁锰氧化物结合态含量降低7.36%~8.96%,残渣态含量增加了13.58%~19.51%,且随材料添加量的增加而增加;残渣态Cd百分比增加到51.04%,碳酸盐结合态和有机质结合态Cd的占比变化较小。添加FMZB材料后有助于土壤中可利用Cd转化为较为稳定的状态,减少Cd在土壤中的迁移。

添加FMZB材料对As赋存形态的影响变化如图6(b)所示,与CK相比,添加FMZB材料后,土壤中As的形态主要为特异性结合态(7.75%~17.24%)、无定型水合氧化物态(39.45%~48.85%)、结晶氢氧化物结合态(23.12%~23.93%)以及残渣态(19.24%~22.67%)。与CK相比,特异性结合形态占比降低3.95%~9.4%,无定型水合氧化物形态占比增加2.09%~9.40%,氢氧化物态和残渣态的占比增加的幅度较小。土壤中非特异性结合和特异性结合两种形态是决定As生物有效性的主要因素[19]。添加FMZB材料后,会导致As由特异性结合态向无定型水合氧化物形态转化。Tang等[49]研究认为砷的吸附主要受土壤找那个非晶氧化铁表面的控制,添加FMZB材料后,由于增加了土壤中Fe和其他金属氧化物如游离Fe、Mn和Zn氧化物,提高了As的固定能力;Matsumoto等[50]表明吸附体系中Fe含量越高对As的固定效果约好,生物利用率越低。

4 结论

(1) 新合成的Fe-Mn-Zn负载生物质炭对Cd和As均具有较好的吸附作用,复合准一级和准二级动力学方程,表明FMZB修复材料对Cd和As的吸附主

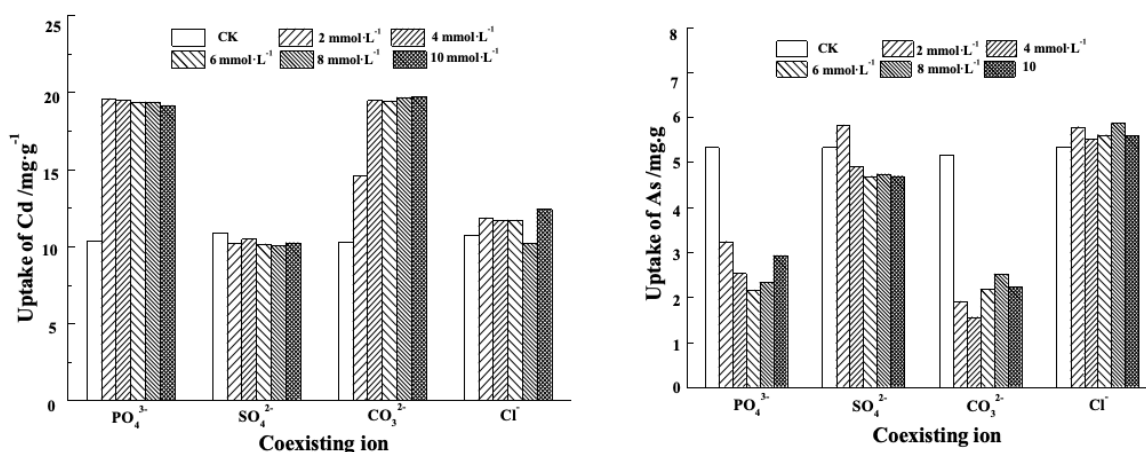


图4 共存离子及其浓度对铁锰锌氧化物负载生物炭材料 (FMZB) 吸附Cd和As的影响

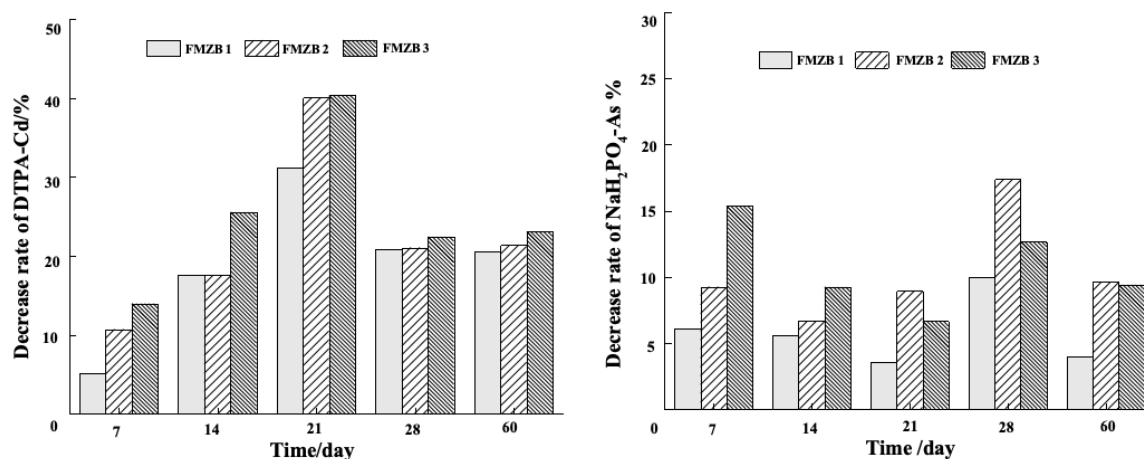


图5 淹水条件下铁锰锌氧化物负载生物炭材料 (FMZB) 对DTPA-Cd和NaH₂PO₄-As含量的影响

要以化学吸附为主。Langmuir和Freundlich模型结果表明, 吸附反应可能是一个既存在单层吸附也存在多分子层吸附的多步骤过程, 如离子交换、络合、沉淀等其他吸附作用。

(2) FMZB修复材料在pH5~9范围对Cd²⁺的去除率较为稳定, 最大去除率达到60%, 但是pH影响FMZB修复材料对As的去除率, 随着pH值从3增加9, 去除率从38%逐渐降低至17.4%。; 土壤中的共生离子SO₄²⁻、Cl⁻对FMZB修复材料吸附重金属Cd、As无显著影响, PO₄³⁻和CO₃²⁻可以抑制FMZB修复材料对As的吸附量, 却促进FMZB修复材料对Cd的吸附。

(3) 土培实验结果分析表明, FMZB复合材

料可同时降低土壤中的有效态Cd和As, 60d后有效态Cd的降低率为20.59%~23.06%, 有效态As的降低率为4.5%~10.58%。同时, FMZB材料有助于土壤中可利用Cd转化为难以利用的残渣态Cd, 可使特异性结合态As转化为更稳定的无定型结合态As, 因此FMZB可作为一种潜在的绿色、环境友好型镉砷复合污染土壤修复材料应用于农田镉砷复合污染治理。

参考文献

- [1] 李杰, 赵转军, 马翔邦, 等. 优化水铁矿-腐殖酸复合材料对镉、铅污染土壤的稳定化[J]. 环境化学, 2022, 41(8): 2693-2702.

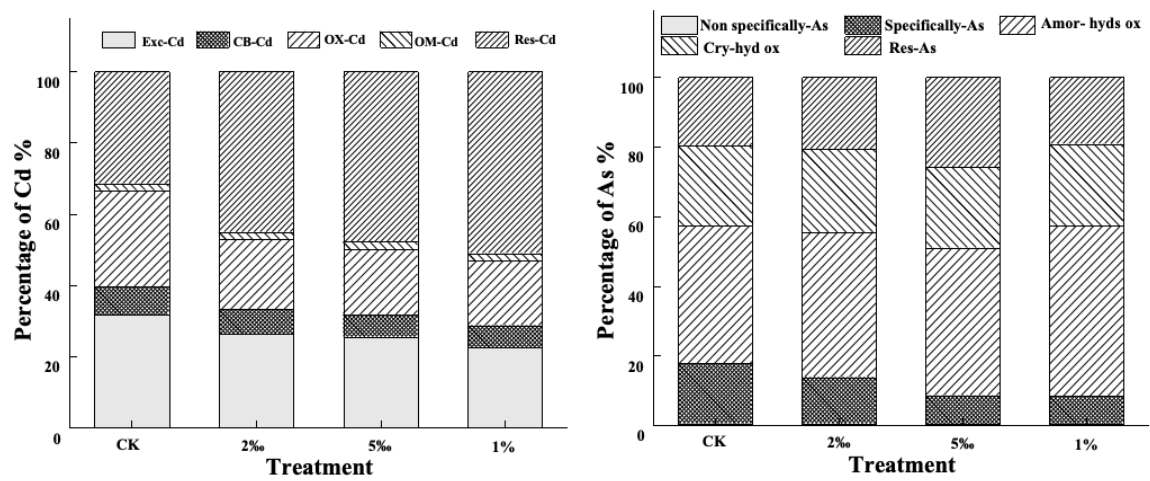


图6 土培60d时FMZB对Cd、As赋存形态的影响

[2] Wang MY, Li MY, Ning H, et al. Cadmium oral bioavailability is affected by calcium and phytate contents in food: Evidence from leafy vegetables in mice[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424(Pt A): 127373

[3] Zhou S, Du Y, Feng Y, et al. Stabilization of arsenic and antimony Co-contaminated soil with an iron-based stabilizer: Assessment of strength, leaching and hydraulic properties and immobilization mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2022, 301: 134644.

[4] Wang L, Li Z T, Wang Y, et al. Performance and mechanisms for remediation of Cd(II) and As(III) co-contamination by magnetic biochar-microbe biochemical composite: Competition and synergy effects[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 750: 141672.

[5] Shan DN, Shi Y, Zhou B, et al. Simultaneous and continuous stabilization of As and Cd in contaminated soil by a half wrapping-structured amendment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4).

[6] Arancibia-Miranda N, Manquian-Cerda K, Pizarro C, et al. Mechanistic insights into simultaneous removal of copper, cadmium and arsenic from water by iron oxide functionalized magnetic imogolite nanocomposites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398: 122940.

[7] Mu TT, Wu T, Z Zhou T, et al. Geographical variation in arsenic, cadmium, and lead of soils and rice in the major rice producing regions of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 677: 373-381.

[8] Tang XJ, Shen HR, Chen M, et al. Achieving the safe use of Cd- and As-contaminated agricultural land with an Fe-based biochar: A field study [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 706: 135898.

[9] 陈晨, 李方敏, 杨利, 等. 不同类型生物炭对稻田镉污染修复的机制与应用[J]. *环境化学*, 2022, 41(12): 4165-4179.

[10] Jiang XY, Ouyang ZZ, Zhang Z F, et al. Mechanism of glyphosate removal by biochar supported nano-zero-valent iron in aqueous solutions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 547: 64-72.

[11] 柯国洲, 彭书平, 徐涛, 等. 土壤重金属镉修复技术研究进展[J]. *广州化工*, 2017, 45(14): 28-31.

[12] Zhang W, Tan X, Gu Y, et al. Rice waste biochars produced at different pyrolysis temperatures for arsenic and cadmium abatement and detoxification in sediment[J]. *Chemosphere*, 2020, 250: 126268.

[13] Irshad MK, Noman A, Alhaithloul H A S, et al. Goethite-modified biochar ameliorates the growth of rice (*Oryza sativa* L.) plants by suppressing

- Cd and As-induced oxidative stress in Cd and As co-contaminated paddy soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 717: 137086.
- [14] Zhou QW, Liao BH, Lin LN, et al. Adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by ferromanganese binary oxide-biochar composites[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 115-122.
- [15] Lin LN, Qiu WW, Wang D, et al. Arsenic removal in aqueous solution by a novel Fe-Mn modified biochar composite: Characterization and mechanism[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 144: 514-521.
- [16] Lin LN, Gao M, Qiu WW, et al. Reduced arsenic accumulation in indica rice (*Oryza sativa* L.) cultivar with ferromanganese oxide impregnated biochar composites amendments[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231: 479-486.
- [17] 陈幸玲. 铁锰氧化物生物炭吸附、钝化镉砷研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2022.
- [18] Wu K, Wang M, Li AZ, et al. The enhanced As(III) removal by Fe-Mn-Cu ternary oxide via synergistic oxidation: Performances and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406.
- [19] Zhang GG, Liu XW, Gao ML, et al. Effect of Fe-Mn-Ce modified biochar composite on microbial diversity and properties of arsenic-contaminated paddy soils[J]. *Chemosphere*, 2020, 250: 126249.
- [20] Liu XW, Gao ML, Qiu WW. Fe-Mn-Ce oxide-modified biochar composites as efficient adsorbents for removing As(III) from water: adsorption performance and mechanisms[J]. *Research Article*. 2019: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04914-8>
- [21] Lin LN, Qiu WW, Wang D, et al. Arsenic removal in aqueous solution by a novel Fe-Mn modified biochar composite: Characterization and mechanism[J]. *Ecotoxicology*, 2017, 144: 514-521.
- [22] Lin L, Li Z, Liu, X, et al. Effects of Fe-Mn modified biochar composite treatment on the properties of As-polluted paddy soil[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 244: 600-607.
- [23] Yang T, Xu Y, Huang Q, et al. Adsorption characteristics and the removal mechanism of two novel Fe-Zn composite modified biochar for Cd(II) in water [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 333: 125078.
- [24] Lin L, Song Z, Huang Y, et al. Removal and oxidation of arsenic from aqueous solution by biochar impregnated with Fe-Mn oxides[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2019, 230(5): 105.
- [25] Tang XJ, Shen HR, Chen M, et al. Achieving the safe use of Cd and As-contaminated agricultural land with an Fe-based biochar: A field study[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 706: 13589.
- [26] Sun C, Chen T, Huang Q, et al. Enhanced adsorption for Pb(II) and Cd(II) of magnetic rice husk biochar by KMnO₄ modification [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(9): 8902-8913.
- [27] Zhou Q, Liao B, Lin L, et al. Adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by ferromanganese binary oxide-biochar composites [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 115-122.
- [28] 中华人民共和国农业部. 土壤pH的测定 NY/T 1377-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [29] 环境保护部. 土壤和沉积物 12种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法 HJ 803-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [30] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 土壤质量 有效态铅和镉的测定原子吸收法 GB/T 23739-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [31] 福建省质量技术监督局. 酸性土壤中有效砷、有效汞的测定 原子荧光法 DB35/T 1459-2014[S]. 福建: 福建地方标准出版社, 2014.
- [32] Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*(Washington), 1979, 51(7): 844-851.

- [33] Wenzel WW, Kirchbaumer N, Prohaska T, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 436(2): 309–323.
- [34] Yan XL, Shao JQ, Wen QQ, et al. Stabilization of soil arsenic by natural limonite after mechanical activation and the associated mechanisms[J]. *Science of Total Environment*, 2020, 708: 135118.
- [35] 连斌, 吴骥子, 赵科理, 等. 铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料对镉和砷的吸附机制[J]. *环境科学*, 2022, 43(3): 1584–1595.
- [36] 宋乐, 韩占涛, 吕晓立, 等. 利用改性生物质电厂灰钝化修复北方Cd污染土壤的试验研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(7): 1484–1494.
- [37] 宋小旺. 铁锰氧化物生物炭吸附/钝化镉研究[D]. 广州: 广东工业大学, 广东, 2020.
- [38] Liu L, Yue T, Liu R, et al. Efficient absorptive removal of Cd(II) in aqueous solution by biochar derived from sewage sludge and calcium sulfate[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 336: 125333.
- [39] 陈幸玲. 铁锰氧化物生物炭吸附、钝化镉砷研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2022.
- [40] 裴楠, 梁学峰, 秦旭, 等. 海泡石对镉污染稻田钝化修复效果的稳定性[J]. *农业环境科学学报*, 2022, 41(2): 0277–0284.
- [41] Lin CC, Lai YT. Adsorption and recovery of lead(II) from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa* PU21 beads[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1): 99105.
- [42] Reddy DHK, Lee SM. Magnetic biochar composite: facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 45: 96–103.
- [43] Zhang LF, Zhu TY, Liu X, et al. Simultaneous oxidation and adsorption of As(III) from water by cerium modified chitosan ultrafine nanobiosorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308: 1–10.
- [44] 周世明. 铁基纳米复合材料的制备及对砷吸附性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
- [45] Bandara T, Chathurika JBAJ, Franks A, et al. Interactive effects of biochar type and pH on the bioavailability of As and Cd and microbial activities in co-contaminated soils[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 23: 101767.
- [46] Li HY, Ye XX, Geng ZG, et al. The influence of biochar type on long-term stabilization for Cd and Cu in contaminated paddy soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 40–48.
- [47] Islam MS, Magid A, Chen Y, et al. Effect of calcium and iron-enriched biochar on arsenic and cadmium accumulation from soil to rice paddy tissues[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 785: 147163.
- [48] Tian X, Wang D, Chai G, et al. Does biochar inhibit the bioavailability and bioaccumulation of As and Cd in co-contaminated soils? A meta-analysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 762: 143117.
- [49] Tang XY, Zhu YG, Shan XQ, et al. The ageing effect on the bio-accessibility and fractionation of arsenic in soils from China[J]. *Chemosphere*, 2007, 66 (7): 1183e1190.
- [50] Matsumoto S, Kasuga J, Makino T, et al. Evaluation of the effects of application of iron materials on the accumulation and speciation of arsenic in rice grain grown on uncontaminated soil with relatively high levels of arsenic[J]. *Environment and Experimental Botany*, 2016, 125: 42e51.

