



文章栏目：土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202103128

中图分类号 X53

文献标识码 A

欧阳婷婷, 蔡超, 林姗姗, 等. 炭基和磷基复配材料钝化修复土壤镉污染[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2379-2388.

OUYANG Tingting, CAI Chao, LIN Shanna, et al. Immobilization of Cd in contaminated soils by biochar-phosphate based composites [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(7): 2379-2388.

炭基和磷基复配材料钝化修复土壤镉污染

欧阳婷婷^{1,2}, 蔡超¹, 林姗姗¹, 李云驹³, 张又弛^{1,*}

1. 中国科学院城市环境研究所, 中国科学院城市环境与健康重点实验室, 厦门 361000

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 云南磷化集团有限公司, 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 昆明 650600

第一作者: 欧阳婷婷(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 土壤污染修复材料研发。E-mail: ttouyang@iue.ac.cn

*通信作者: 张又弛(1983—), 男, 博士, 副研究员。研究方向: 土壤污染修复。E-mail: yczhang@iue.ac.cn

摘要 生物炭和磷基材料是常用土壤重金属钝化材料, 但单一施用均存在一定不足。为了更好地发挥生物炭和磷基材料的作用, 开展了炭基和磷基复配材料修复重金属镉(Cd)污染土壤研究。制备了猪粪生物炭(B)、浮选尾矿(F)、黄磷渣(H)、猪粪炭-浮选尾矿复配材料(BF)和猪粪炭-黄磷渣复配材料(BH)5种钝化材料, 并探讨了这些材料对溶液中Cd²⁺吸附-解吸特性和对土壤Cd污染的钝化修复效果。结果表明, BF和BH对Cd²⁺的吸附均能在6h内达到平衡, 吸附速率高于F而低于B或H。5种钝化材料对Cd²⁺的吸附能力排序为: H>BH>B>BF>F。将5种材料以1%或5%比例施入污染土壤后, 土壤Cd有效态含量降低幅度均可达70%以上; Cd有效态含量降低幅度均随材料施用比例增加而增加。复配材料BF和BH未表现出加和效应, 其钝化效果介于单一生物炭处理和单一磷基材料处理之间。炭基和磷基复配材料能够有效吸附和钝化Cd, 其中含黄磷渣的复配材料较含浮选尾矿的材料具有更好的Cd钝化效果。本研究结果可为复配修复土壤材料的开发提供参考。

关键词 土壤修复; 生物炭; 磷矿废弃物; 复配材料; 镉污染; 钝化修复

镉(Cd)是典型的土壤重金属污染物之一, 其易在土壤-植物系统间迁移, 会造成农产品Cd含量超标, 并能影响人群健康^[1]。化学钝化修复技术通过向污染土壤中施用钝化材料, 以降低土壤中Cd等重金属的迁移性, 从而达到减少植物对重金属吸收的目的。该方法具有成本低、见效快、操作简便等优点^[2]。生物炭和磷基材料是近年来较为热门的钝化材料。生物炭碱性强、比表面积高, 表面含氧官能团丰富^[3]。生物炭进入土壤环境后, 主要通过表面吸附、离子交换、络合作用、 π 键作用等机制吸附重金属离子^[4]; 同时, 施用生物炭还能够提高土壤pH, 进而达到降低重金属迁移性的目的^[5]。有研究表明, 生物炭具有钝化土壤重金属的潜力。ZHANG等^[6]发现, 稻草生物炭的添加使2种不同污染水平的土壤中可交换态Cd降低了45%~62%。磷基材料主要包括过磷酸钙、钙镁磷肥、羟基磷灰石、磷矿粉等, 其可以与土壤重金属污染物发生钝化反应。磷基材料与重金属离子作用机理包括: 1) 直接吸附重金属离子; 2) PO_4^{3-} 诱导间接吸附重金属离子; 3) 释放 PO_4^{3-} 与重金属离子形成难溶的金属磷酸盐^[7-8]。SESHADRI等^[8]发现, 磷酸氢二铵、活性天然磷酸盐岩和非

收稿日期: 2021-03-26; 录用日期: 2021-05-18

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC18027003); 厦门市科技计划项目(3502Z20182001); 云南省科技计划项目(2018BC004-3); 融合发展基金(RHZX-2019-004)

活性天然磷酸盐岩这3种不同的磷基材料均能有效降低土壤重金属迁移性,土壤中Cd、Pb和Zn钝化率分别达到1.56%~76.2%、3.21%~83.56%和2.31%~74.6%。但是,许多钝化材料在实际应用中都存在一定的缺点和局限性,甚至产生次生环境风险。上述炭基和磷基材料也不例外,如生物炭材料施入土壤后,会受到各种生物和非生物过程影响,表面形貌和官能团分布发生变化,对重金属固定能力减弱^[9],而施用磷基材料可能增加土壤环境磷流失风险^[10]。

2种或多种钝化材料复配使用,可以充分利用不同材料的优异性能,以达到提升土壤重金属污染修复效果。吴岩等^[11]在轻度污染土壤中按等比复配的方式施加生物炭和沸石,结果表明复合材料提高了污染土壤pH,同时有效态Cd比例可降低56.78%,实现了pH和吸附性能的相互补充。周航等^[12]发现,“羟基磷灰石+沸石”组配改良剂处理可显著降低土壤中重金属活性;Pb、Cd、Cu和Zn有效态含量分别降低了57.6%~80.1%、7.0%~40.9%、2.3%~22.7%和4.5%~33.2%。AHMAD等^[13]通过生物炭负载磷酸盐矿物制备复合材料,能够有效增加土壤有效磷含量2~3倍,同时降低Pb、Zn和Cu有效态含量可分别达46.53%、32.34%和48.05%。钝化材料复配应用已成为土壤钝化修复技术领域的研究热点之一,但目前针对炭基和磷基材料的复配研究较少,复配材料对重金属的吸附特性及其土壤污染修复效果均有待深入探讨。

本研究以猪粪为原料制备生物炭材料,并选取2种磷矿废弃物作为磷基材料,随后采用物理复配方式制备2种不同的炭基和磷基复配材料。通过溶液实验体系探讨3种单一材料和2种复配材料对Cd²⁺的吸附-解吸特征;并采用室内培养实验,研究不同材料对污染土壤中Cd有效性和赋存形态的影响,为炭基和磷基复配材料修复土壤重金属污染提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

采集猪粪样品,利用热裂解炉在500℃条件下,限氧热裂解2h制备猪粪炭(B);材料自然冷却后研磨过2mm筛,储存备用。2种磷矿废弃物来自云南磷化集团生产车间,分别为磷矿浮选尾矿(F)和黄磷渣(H),3种单一材料的理化性质如表1所示。材料F组分主要是氟磷灰石和二氧化硅等,总磷和有效磷含量分别为95.9和69.6 mg·kg⁻¹;材料H主要由无定型硅酸盐和磷酸盐矿物组成,总磷和有效磷含量分别为7.1 g·kg⁻¹和261.0 mg·kg⁻¹。将2种磷矿废弃物分别和猪粪炭按质量比1:1混合均匀,制备猪粪炭-浮选尾矿(BF)复配材料和猪粪炭-黄磷渣(BH)复配材料。

1.2 实验方法

1) 吸附动力学实验。称取四水合硝酸镉(Cd(NO₃)₂·4H₂O),以0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃为背景电解质溶液,配置100 mg·L⁻¹ Cd²⁺溶液。称取0.300 0 g材料于100 mL三角瓶中,加入30 mL Cd²⁺溶液,置于恒温振荡器(SHZ-82A,金坛市科兴仪器厂)中以25℃、150 r·min⁻¹振荡。分别于10、20、30、45、60、120、360、720、1 440和2 880 min取出0.30 mL样品,离心过滤,稀释,通过原子吸收光谱仪(M6,美国热电公司)测定Cd²⁺浓度,计算吸附量。每个处理组设置3个平行。

2) 吸附等温线实验。称取0.050 0 g材料于15 mL离心管中,分别加入5 mL不同浓度Cd²⁺溶液(0、50、100、150、200、250和300 mg·L⁻¹,以0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃为背景电解质),置于恒温振荡器中以25℃、150 r·min⁻¹振荡。48 h后,取样过滤,测定滤液Cd²⁺浓度,计算吸附量。每个处理组设置3个平行。

表1 材料基本理化性质

Table 1 Basic properties of materials

供试材料	pH	BET比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔隙体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
磷矿浮选尾矿	7.28	3.81	0.02	29.40
黄磷渣	9.82	5.72	0.01	12.05
猪粪生物炭	9.87	4.13	0.01	12.70

3) 解吸实验。吸附等温线实验后, 收集初始 Cd^{2+} 浓度为 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 实验组的固体样品, 干燥后备用。称取 0.1000 g 已吸附 Cd^{2+} 的材料于离心管中, 加入 $10 \text{ mL } 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 解吸溶液, 置于恒温振荡器中以 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 48 h 。取样过滤, 测定滤液 Cd^{2+} 浓度, 计算解吸率。每个处理组设置 5 个平行。

4) 室内土壤培养实验。供试土壤取自福建省晋江市井边村。土壤 pH 为 5.44 ± 0.05 , 有机质质量分数为 $(17.70\pm 2.00) \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 阳离子交换量为 $(10.60\pm 1.00) \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤 Cd 质量分数为 $(2.02\pm 0.05) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超过农用地土壤污染风险筛选值 $(0.30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ ^[14]。

将 5 种钝化材料以 1% 和 5% 添加量分别与土壤混合均匀, 装入培养容器。添加去离子水, 调节土壤含水率为土壤饱和持水量的 60%, 置于恒温培养箱 (SPX-250, 宁波海曙赛福实验仪器厂) 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 培养。同时, 设置不添加钝化材料的空白对照组 (CK)。每个处理组设置 4 个平行。

在培养第 15 d 和第 30 d 时, 分别取出部分土壤样品, 冷冻干燥。利用 pH 计 (STARTER 3100/F, 上海奥豪斯仪器有限公司) 测定土壤 pH, 水土比为 $2.5:1(v/w)$ 。采用 CaCl_2 溶液浸提土壤有效态 Cd^[15], 具体操作为: 称取 1.0000 g 土壤样品, 加入 $10 \text{ mL } 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液, 振荡 2 h , 离心过滤, 通过电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent 7500cx, 美国 Agilent 公司) 测定 Cd 含量。土壤 Cd 有效态含量降低百分比的计算如式 (1) 所示。

$$\text{Cd有效态含量降低百分比} = \frac{(\text{空白组Cd有效态含量} - \text{处理组Cd有效态含量})}{\text{空白组Cd有效态含量}} \times 100\% \quad (1)$$

采取 Tessier 连续提取法分析土壤中 Cd 的赋存形态^[16]。准确称取过 2 mm 筛的土壤样品 1.0000 g 置于 50 mL 离心管中, 按表 2 提取试剂及反应条件进行操作, 通过电感耦合等离子体质谱仪测定 Cd 含量, 计算土壤中不同形态 Cd 的比例。

表 2 Tessier 分级提取法
Table 2 Tessier sequential extraction method

步骤	赋存形态	提取剂	反应条件
1	可交换态	$8 \text{ mL } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ 溶液, pH=7	室温下 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 1 h 后离心
2	碳酸盐结合态	$8 \text{ mL } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaAc}$ 溶液 (HAc 调 pH=5)	室温下 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 6 h 后离心
3	铁锰氧化物结合态	$20 \text{ mL } 0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (溶于 25% (v/v) 的 HAc 溶液)	$96 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 4 h 后离心
4	有机结合态	1) $3 \text{ mL } 0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 和 $5 \text{ mL } 30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ (HNO ₃ 调 pH=2); 2) $5 \text{ mL } 3.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Ac}$ (质量分数 20% HNO ₃ 溶液); 3) $20 \text{ mL } \text{H}_2\text{O}$	1) $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 2 h ; 2) 继续振荡 3 h ; 3) 室温下连续振荡 30 min 离心
5	残渣态	$2 \text{ mL } \text{HClO}_4$ 和 $8 \text{ mL } \text{HNO}_3$	程序升温消解 ^[17]

2 结果与讨论

2.1 钝化材料对溶液中 Cd^{2+} 的吸附-解吸特性

1) 钝化材料对 Cd^{2+} 的吸附动力学特性。钝化材料对 Cd^{2+} 的吸附动力学曲线如图 1 所示, 5 种材料对 Cd^{2+} 的吸附动力学过程相似。随着时间增加, 不同材料对 Cd^{2+} 的吸附量逐渐增大, 直至达到吸附平衡。材料 B、F 和 H 对 Cd^{2+} 的吸附分别在 2、12 和 2 h 达到平衡, 复配材料 BF 和 BH 对 Cd^{2+} 的吸附均在 6 h 达到平衡。

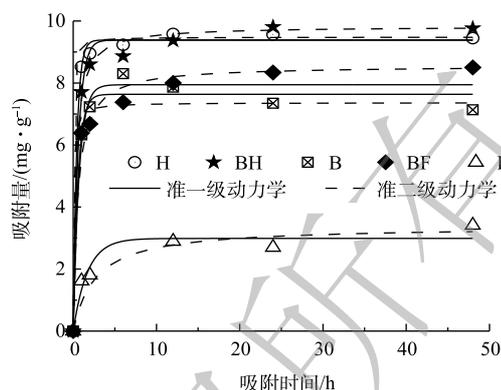
通过准一级和准二级动力学模型拟合不同材料对 Cd^{2+} 的吸附动力学过程, 拟合参数如表 3 所示。2 种动力学模型均能较好地拟合各材料对 Cd^{2+} 的吸附过程, 但准二级动力学模型拟合结果优于准一级动力学模型, 拟合度 R^2 均大于 0.97。已有研究表明, 磷基材料^[18] 和炭基材料^[19] 对重金属离

子的吸附符合准二级动力学模型。朱司航等^[20]也发现,小麦秸秆生物炭负载纳米羟基磷灰石前后对 Cu^{2+} 的吸附均符合准二级吸附动力学模型。准二级动力学模型假设吸附速率由吸附剂表面未被占有的吸附空位数目的平方值决定,材料对吸附质的吸附过程受化学吸附机理控制,因此5种材料对 Cd^{2+} 的吸附主要受化学吸附控制。

准二级动力学的速率常数 k_2 反映材料对 Cd^{2+} 的吸附速率快慢,其值越大,反应速度越快,达到平衡所需时间越短。BH和BF的 k_2 值相近,这表明2种复配材料对 Cd^{2+} 的吸附速率接近。与单一材料相比,不同的炭基和磷基复配材料对 Cd^{2+} 的吸附速率变化较大,BH对 Cd^{2+} 的吸附速率小于H,而BF高于F。通常材料pH和比表面积对 Cd^{2+} 的吸附过程影响较大。磷矿浮选尾矿F与具有更高pH和比表面积的生物炭B复配后,材料BF的pH和比表面积均增加,对 Cd^{2+} 的表面吸附位点增多,有利于离子扩散和离子交换^[21],提高了BF对 Cd^{2+} 的吸附速率。黄磷渣H和生物炭B的pH相近,但黄磷渣比表面积大于生物炭,复配后材料比表面积降低,使得BH对 Cd^{2+} 的吸附速率小于H。

2) 钝化材料对 Cd^{2+} 的等温吸附特性。不同钝化材料对 Cd^{2+} 的吸附等温线如图2所示。随着平衡质量浓度的增加,5种材料对 Cd^{2+} 的吸附量逐渐增加。5种材料对 Cd^{2+} 的吸附能力排序为 $F < BF < B < BH < H$,其中复配材料BH对 Cd^{2+} 的吸附量高于BF。模型拟合分析结果表明, Freundlich 吸附等温线模型对5种材料的等温吸附实验数据拟合度高于Langmuir 吸附等温线模型。Langmuir 吸附等温线模型假定吸附质在均匀表面发生单层吸附, Freundlich 吸附等温线模型假定吸附质在不均匀物质表面发生多分子层吸附。模型拟合结果表明, Cd^{2+} 在5种材料表面主要发生非均质吸附。生物炭表面存在羟基、酚羟基、羧基等多种表面官能团^[4],可以通过离子交换、静电吸附、络合等多种机制与 Cd^{2+} 发生吸附作用。磷基材料可以通过表面络合、诱导吸附、沉淀、共沉淀机制固定 Cd^{2+} ^[22]。因此,生物炭和磷基材料复配的钝化材料表面官能团更加多元化,对 Cd^{2+} 的吸附机制也呈多样化。

Freundlich 吸附等温线模型拟合参数 K_f 表示材料对离子的吸附强度, K_f 值越高,吸附强度越



注: B为生物炭; F为磷矿浮选尾矿; H为黄磷渣; BF为生物炭-磷矿浮选尾矿复配材料; BH为生物炭-黄磷渣复配材料。

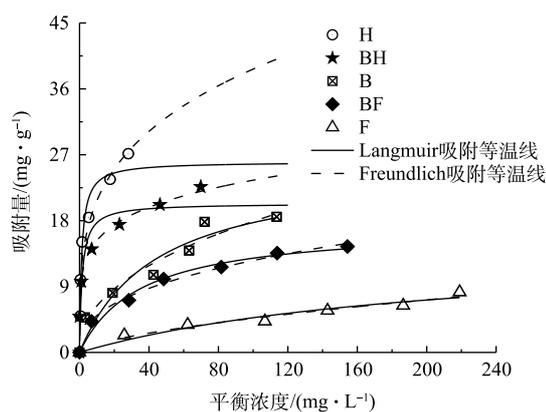
图1 不同钝化材料对 Cd^{2+} 的吸附动力学曲线

Fig. 1 Adsorption kinetics of Cd^{2+} on different materials

表3 不同材料对 Cd^{2+} 的吸附动力学模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of adsorption kinetics of Cd^{2+} on different materials

钝化材料	准一级吸附动力学模型			准二级吸附动力学模型		
	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/h^{-1}	R^2	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1})$	R^2
H	9.39	2.31	0.996 4	9.48	3.22	0.999 9
BH	9.39	1.63	0.986 9	9.83	0.33	0.999 8
B	7.52	1.82	0.959 8	7.37	2.04	0.996 5
BF	7.94	1.41	0.964 5	8.56	0.22	0.999 6
F	2.99	0.56	0.929 2	3.38	0.11	0.970 7



注: B为生物炭; F为磷矿浮选尾矿; H为黄磷渣; BF为生物炭-磷矿浮选尾矿复配材料; BH为生物炭-黄磷渣复配材料。

图2 不同钝化材料的 Cd^{2+} 吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherm of Cd^{2+} on different materials

大。通过比较 K_f 值大小发现, 5 种材料对 Cd^{2+} 的吸附强度排序为: $F < \text{BF} < \text{B} < \text{BH} < \text{H}$ 。矿物溶解性和有效磷含量是影响磷矿物材料吸附重金属的重要因素^[23]。在 2 种磷基材料中, 磷矿浮选尾矿主要含难溶性氟磷灰石, 结晶度高, 稳定性强, 有效磷含量低于黄磷渣。因此, 表面吸附可能是磷矿浮选尾矿对 Cd^{2+} 的主要作用机制。黄磷渣为无定型非晶质结构^[24], 有效磷含量高于 $260 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 表面可溶性磷酸盐易于溶解释放到环境中与 Cd^{2+} 反应^[25], 且黄磷渣碱性较强, 能够促进 Cd^{2+} 在黄磷渣表面吸附、沉淀和共沉淀。这可能是黄磷渣对 Cd^{2+} 的吸附强度高于磷矿浮选尾矿的主要原因。生物炭-磷矿浮选尾矿复配材料处理组的 K_f 值高于单一磷矿浮选尾矿处理组(表 4)。这表明引入的生物炭提高了磷矿浮选尾矿材料对 Cd^{2+} 的吸附强度。生物炭-黄磷渣复配材料处理组的 K_f 值小于单一黄磷渣处理组, 生物炭降低了黄磷渣对 Cd^{2+} 的吸附强度。这可能是由于生物炭对部分 Cd^{2+} 的吸附为离子交换、静电作用等弱吸附机制, 而黄磷渣对 Cd^{2+} 的吸附主要为沉淀和共沉淀机制^[26], 吸附强度更高。此外, 生物炭会通过表面吸附作用固定磷酸根离子^[27], 黄磷渣释放的大量磷酸根可能直接在生物炭上形成沉淀^[28], 降低游离的磷酸根浓度, 从而减少材料对 Cd^{2+} 的固定。

3) 钝化材料对 Cd^{2+} 的解吸特征。利用 CaCl_2 解吸实验分析不同钝化材料对 Cd^{2+} 的吸附稳定性, 结果如图 3 所示, 5 种钝化材料对 Cd^{2+} 的吸附稳定性存在较大差异。其中, 磷矿浮选尾矿的吸附稳定性最差, Cd^{2+} 解吸率达 20.86%, 显著高于其他钝化材料。引入生物炭的复配材料 BF 的 Cd^{2+} 解吸率较单一浮选尾矿材料 F 显著降低, 为 2.68%。这表明, 复配增强了浮选尾矿材料对 Cd^{2+} 的吸附强度。黄磷渣、生物炭和生物炭-黄磷渣处理组的 Cd^{2+} 解吸率低于 1%。这表明, 3 种材料对 Cd^{2+} 的吸附稳定性较强, 且材料处理间不存在显著差异。吸附稳定性对材料在土壤 Cd 污染修复应用潜力的意义较大。吸附稳定性高, 材料表面吸附的重金属不易随环境条件变化发生二次释放, 能够更有效地控制土壤重金属污染风险。BF 对 Cd^{2+} 的吸附稳定性高于 F, 与重金属离子的结合力较强, 应用于土壤 Cd 污染修复后, 其修复效果的稳定性可能更好; 而含黄磷渣的材料均具有较强的吸附稳定性, 在土壤污染修复中的应用价值优于含浮选尾矿的钝化材料。

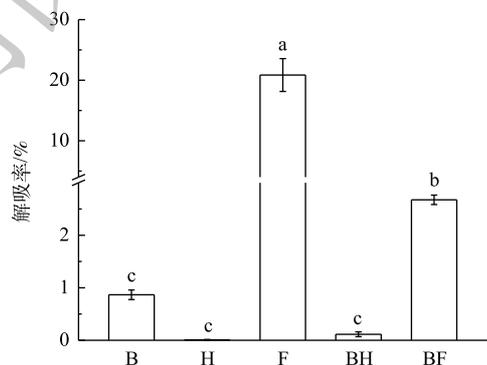
2.2 钝化材料对污染土壤中 Cd 有效性和赋存形态的影响

1) 钝化材料对土壤 Cd 有效性的影响。土壤重金属有效态是指利用化学试剂提取的土壤重金属部分, 有研究表明, 重金属有效态含量与植物可利用的重金属含量呈现很好的相关性^[29], 通常被认为是生物可利用部分, 是评价重金属污染修复效果的重要指标。与对照相比, 施用钝化材料的所有处理组均能显著降低土壤 Cd 有效态含量(图 4)。培养 30 d 后, B、F、BF、H 和 BH 处理组土

表 4 吸附等温线模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of adsorption isotherms

钝化材料	Langmuir 吸附等温线模型			Freundlich 吸附等温线模型		
	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_f / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$n / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	R^2
H	26.03	0.80	0.913 0	11.12	3.69	0.912 2
BH	20.36	0.67	0.759 7	9.95	5.35	0.993 4
B	25.54	0.02	0.841 7	2.26	2.23	0.915 8
BF	17.36	0.03	0.955 2	2.04	2.54	0.984 8
F	14.59	0.01	0.881 5	0.27	1.61	0.930 4

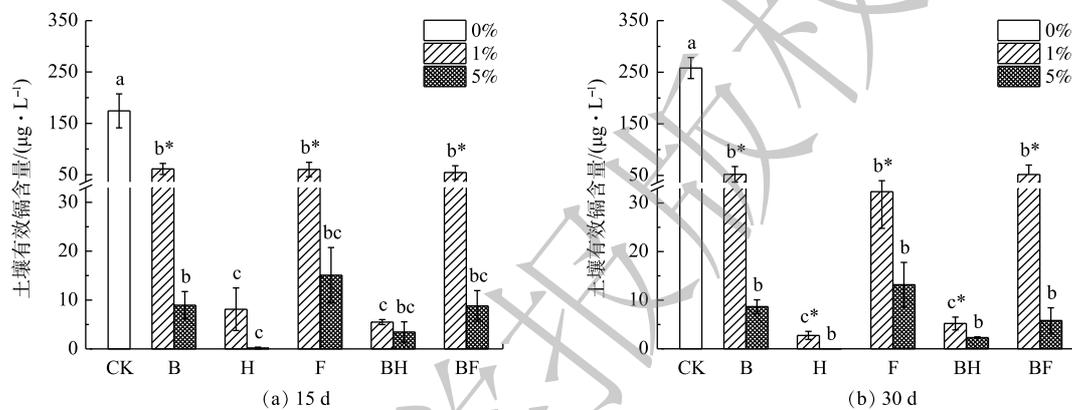


注: B 为生物炭; F 为磷矿浮选尾矿; H 为黄磷渣; BF 为生物炭-磷矿浮选尾矿复配材料; BH 为生物炭-黄磷渣复配材料; 不同字母代表处理组间解吸率存在显著差异 ($p < 0.05$)。

图 3 不同钝化材料的 Cd^{2+} 解吸率

Fig. 3 Desorption rate of Cd^{2+} in different treatments with CaCl_2 solution

壤 Cd 有效态含量分别降低了 79.77%~96.64%、87.48%~94.89%、79.89%~97.75%、98.93%~99.99% 和 97.98%~99.10%；Cd 有效态含量降低幅度随着材料添加比例的增加而增加。生物炭和磷基材料可以吸附 Cd^{2+} ，进入土壤环境后会通过表面吸附、离子交换、络合、磷酸盐沉淀/共沉淀作用钝化土壤中 Cd 污染物，从而降低 Cd 的生物有效性^[4,30]。施用钝化材料还会提高土壤 pH，其中复配材料处理提高土壤 pH 0.67~1.84 个单位。这可能是由于生物炭含有一定的灰分，灰分中的矿质元素以碳酸盐或氧化物形式存在，溶于间隙水后会提高土壤 pH^[31]；同时，磷基材料施入土壤后，释放的磷酸二氢根可被吸附在黏土颗粒上，导致土壤胶体表面的羟基释放量增加，使土壤 pH 也随之增加^[32]。土壤重金属活性与 pH 呈负相关关系，土壤 pH 增加，即氢离子浓度降低，则土壤胶体的表面负电荷增加^[33]，有利于钝化重金属离子，从而降低土壤重金属迁移性。因此，施用生物炭、磷基材料或复配材料也会通过改变土壤 pH 影响 Cd 的有效性。



注: B 为生物炭; F 为磷矿浮选尾矿; H 为黄磷渣; BF 为生物炭-磷矿浮选尾矿复配材料; BH 为生物炭-黄磷渣复配材料; 不同字母代表同一投加量下处理组间土壤 Cd 有效态含量存在显著差异 ($p < 0.05$); * 代表同一材料 1% 和 5% 投加量处理组间土壤 Cd 有效态含量存在显著差异 ($p < 0.05$)。

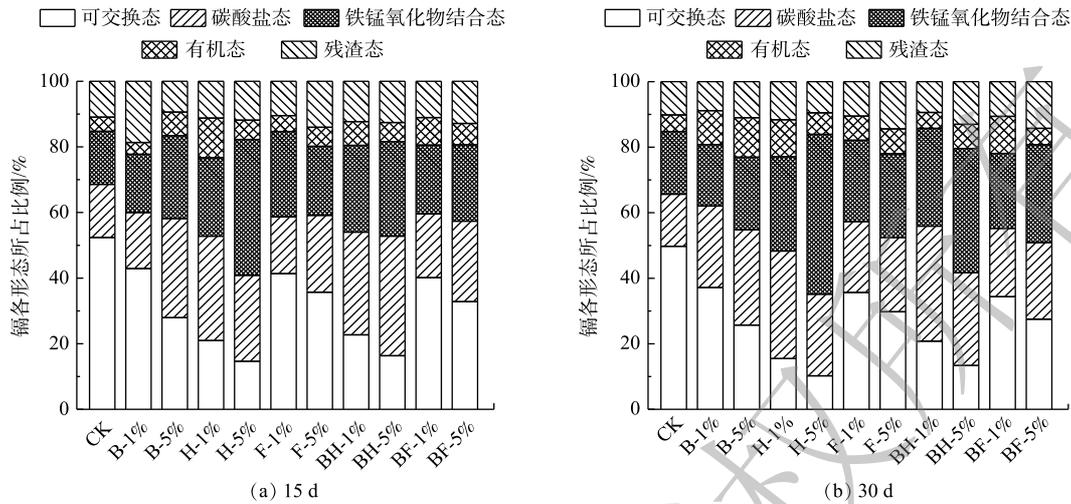
图 4 室内培养 15 d 和 30 d 后各处理下土壤 Cd 有效态含量

Fig. 4 Concentrations of available Cd in soils after 15 days and 30 days incubation with different treatments

当材料施用量为 1% 时，黄磷渣或生物炭-黄磷渣复配材料处理下土壤 Cd 有效态含量显著低于其他材料处理组。这可能是由于黄磷渣 pH 高，对 Cd 的钝化性能强，当低剂量施用材料时，含黄磷渣的单一或复配材料均比含磷矿浮选尾矿的单一或复配材料体系有更好的重金属钝化表现。当施用量增加为 5% 时，与对照相比，所有材料均能显著降低土壤 Cd 有效态含量，但 5 种材料处理组之间土壤 Cd 有效态含量没有显著差异。

2) 钝化材料对土壤 Cd 赋存形态的影响。土壤中 Cd 以多种化学形态存在，其中可交换态的可移动性最强。利用 Tessier 分级方法分析了钝化材料对土壤 Cd 赋存形态的影响，结果如图 5 所示。在对照土壤中，Cd 主要以可交换态和碳酸盐结合态形式存在，2 者占比总和超过 60%，显著高于其他 3 种形态^[34]，表明土壤存在一定的 Cd 污染风险。施用钝化材料后，土壤 Cd 赋存形态发生变化，可交换态 Cd 比例显著降低。B、F、BF、H 和 BH 处理下土壤可交换态 Cd 比例分别降低 9.50%~24.48%、11.04%~20.00%、12.27%~22.25%、31.43%~39.53% 和 28.97%~36.39%，而活性较低的铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态 Cd 比例增加。林爱军等^[35]、雷鸣等^[36] 和 LI 等^[37] 的研究也得出相似的结果，即施用生物炭或磷基材料能够降低土壤重金属可交换态含量。曹永强等^[38] 的研究也表明，将生物炭和磷肥复配施入重金属污染土壤，土壤可交换态 Cd 含量减少，碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态 Cd 含量增加。本研究中，添加 5 种钝化材料处理后，土壤中 Cd 均向更稳定形态转化，降低了土壤重金属污染风险。

复配材料 BH 处理组的土壤可交换态 Cd 比例比 H 处理组高 1.71%~5.31%，BF 处理组的土壤可



注: B 为生物炭; F 为磷矿浮选尾矿; H 为黄磷渣; BF 为生物炭-磷矿浮选尾矿复配材料; BH 为生物炭-黄磷渣复配材料。

图 5 室内模拟培养 15 和 30 d 后不同处理组土壤 Cd 赋存形态

Fig. 5 Speciation of Cd in soils after 15 days and 30 days incubation with different treatments

交换态 Cd 比例比 F 处理组降低 1.23%~2.91%。但是，复配材料处理下土壤可交换态 Cd 降低幅度与相应磷基材料处理间不存在显著差异。这与土壤 Cd 有效态含量变化趋势相似，当施用量达到或超过 1% 后，复配材料与单一材料对 Cd²⁺ 的吸附容量差异不影响材料对土壤 Cd 污染的钝化修复效果。除了直接吸附土壤中的 Cd 污染物外，钝化材料还能够通过提高土壤 pH 实现对重金属迁移性的降低作用。材料 BH 和 H 处理下土壤 pH 不存在显著差异，BF 和 F 处理下土壤 pH 也不存在显著差异(数据未显示)。在高 pH 条件下，土壤可交换态 Cd 易于向更稳定形态转化，这可能是复配材料与单一磷基材料钝化效果相近的原因。本研究中亦发现，几种钝化剂混合施用对重金属污染土壤的修复作用不一定优于其单独添加的修复效果，这和李飞跃等^[39]的研究结果相似。该研究中发现，生物炭复配矿物质处理对土壤重金属的钝化效果介于生物炭处理和矿物质处理之间，与土壤 pH 变化趋势相一致。因此，pH 被认为是影响实验中钝化材料应用效果的关键因素。

外源物质添加可能会对土壤环境产生不确定的影响，甚至风险。生物炭和磷基材料在土壤质量改良、肥力提升等农业应用中有多重效益^[40-41]。然而，有报道指出，生物炭或者磷基材料过量使用可能会在稳定重金属的过程中对土壤和植物产生一些负面影响，如增加土壤碱度^[42]，提高磷流失风险^[10]。因此，合理控制材料添加量非常重要。在本研究中，炭基和磷基复配材料未表现出明显的协同作用，但通过复配能够减少单一生物炭和单一磷矿废弃物的施用量，从而在保证修复效果的基础上，降低由于大量施用生物炭或磷基材料可能产生的环境风险。因此，发展合适的复配材料在土壤重金属污染修复的实践中具有长远意义。

3 结论

- 1) 材料 B、H、F、BH 和 F 对 Cd²⁺ 的吸附均符合准二级吸附动力学模型，表明吸附过程主要受化学吸附影响。BF 和 BH 对 Cd²⁺ 的吸附均在 6 h 内达到平衡，吸附速率高于 F 而低于 B 或 H。
- 2) 5 种材料对 Cd²⁺ 的吸附能力排序为：H > BH > B > BF > F。Freundlich 吸附等温线模型对 5 种材料对 Cd²⁺ 的吸附结果拟合度高于 Langmuir 吸附等温线模型，Cd²⁺ 在材料表面发生非均质吸附。
- 3) 材料 F 的 Cd²⁺ 解吸率显著高于其他处理组，BH、H 和 B 处理组解吸率均低于 1%，对 Cd²⁺ 的吸附稳定性较好。
- 4) 5 种钝化材料均可显著降低土壤 Cd 有效态含量，促进土壤中可交换态 Cd 向更稳定形态转化。炭基材料复配磷基材料处理未表现出加和效应，钝化效果介于单一生物炭处理和单一磷基材

料处理之间。其中,炭基和磷基复配材料BH的Cd钝化效果显著优于BF,表明生物炭和黄磷渣制备的炭基和磷基复配材料在土壤Cd污染修复中具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] HU B F, SHAO S, NI H, et al. Current status, spatial features, health risks, and potential driving factors of soil heavy metal pollution in China at province level[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 114961.
- [2] 王立群, 罗磊, 马义兵, 等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. *应用生态学报*, 2009, 20(5): 1214-1222.
- [3] NOVOTNY E H, MAIA C M B D F, CARVALHO M T D M, et al. Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use: A critical review[J]. *Revista Brasileira De Ciênci Do Solo*, 2015, 39(2): 321-344.
- [4] INYANG M I, GAO B, YING Y, et al. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, 46(28): 406-433.
- [5] CUI L, NOERPEL M R, SCHECKEL K G, et al. Wheat straw biochar reduces environmental cadmium bioavailability[J]. *Environment International*, 2019, 126(6): 69-75.
- [6] ZHANG R H, LI Z G, LIU X D, et al. Immobilization and bioavailability of heavy metals in greenhouse soils amended with rice straw-derived biochar[J]. *Ecological Engineering*, 2017, 98: 183-188.
- [7] 陈世宝, 李娜, 王萌, 等. 利用磷进行铅污染土壤原位修复中需考虑的几个问题[J]. *中国生态农业学报*, 2010, 18(1): 203-209.
- [8] SESHADRI B, BOLAN N S, CHOPPALA G, et al. Potential value of phosphate compounds in enhancing immobilization and reducing bioavailability of mixed heavy metal contaminants in shooting range soil[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 197-206.
- [9] KONG L L, ZHOU Q X. Influences of biochar aging processes by eco-environmental conditions[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 790: 467-470.
- [10] 周世伟, 徐明岗. 磷酸盐修复重金属污染土壤的研究进展[J]. *生态学报*, 2007, 27(7): 3043-3050.
- [11] 吴岩, 杜立宇, 梁成华, 等. 生物炭与沸石混施对不同污染土壤镉形态转化的影响[J]. *水土保持学报*, 2018, 32(1): 286-290.
- [12] 周航, 周歆, 曾敏, 等. 2种组配改良剂对稻田土壤重金属有效性的效果[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(2): 437-444.
- [13] AHMAD M, USMAN A R A, AL-FARAJ A S, et al. Phosphorus-loaded biochar changes soil heavy metals availability and uptake potential of maize (*Zea mays* L.) plants[J]. *Chemosphere*, 2018, 194: 327-339.
- [14] 中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618-2018[S]. 北京: 2018.
- [15] HOUBA V J G, TEMMINGHOFF E J M, GAIKHORST G A, et al. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2000, 31: 1299-1396.
- [16] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [17] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978.
- [18] 杜娇娇. 含磷材料原位修复Cd(II)污染地下水的实验研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2015.
- [19] 李瑞月, 陈德, 李恋卿, 等. 不同作物秸秆生物炭对溶液中Pb²⁺、Cd²⁺的吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(5): 1001-1008.
- [20] 朱司航, 赵晶晶, 楚龙港, 等. 纳米羟基磷灰石改性生物炭对铜的吸附性能研究[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(10):

2092-2098.

- [21] 石和彬. 磷灰石型环境矿物材料的制备与表征[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [22] FERNANE F, MECHERRI M O, SHARROCK P, et al. Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic hydroxylapatite particles[J]. *Materials Characterization*, 2008, 59(5): 554-559.
- [23] 雷涵韞, 王光火. 三种不同组成磷矿石的溶解特性比较[J]. *浙江大学学报(农业与生命科学版)*, 2005, 31 (1): 17-21.
- [24] 刘世荣, 肖金凯. 贵州黄磷渣的成分特征[J]. *矿物学报*, 1997, 17(3): 329-336.
- [25] 汤亚飞, 胡胜超, 王薇. 黄磷渣释放磷酸盐的特性研究[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(S1): 390-392.
- [26] SU X J, ZHU J, FU Q L, et al. Immobilization of lead in anthropogenic contaminated soils using phosphates with/without oxalic acid[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 28(2): 64-73.
- [27] ZHANG H, CHEN C, GRAY E M, et al. Roles of biochar in improving phosphorus availability in soils: A phosphate adsorbent and a source of available phosphorus[J]. *Geoderma*, 2016, 276: 1-6.
- [28] SHEPHERD J, JOSEPH S, SOHI S, et al. Biochar and enhanced phosphate capture: Mapping mechanisms to functional properties[J]. *Chemosphere*, 2017, 179(1): 57-74.
- [29] ZHAN F D, ZENG W Z, Yuan X C, et al. Field experiment on the effects of sepiolite and biochar on the remediation of Cd- and Pb-polluted farmlands around a Pb-Zn mine in Yunnan Province, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(8): 7743-7751.
- [30] 段然, 胡红青, 付庆灵, 等. 生物炭和草酸活化磷矿粉对镉镍复合污染土壤的应用效果[J]. *环境科学*, 2017, 38 (11): 392-399.
- [31] YUAN J H, XU R K, HONG Z. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 3488-3497.
- [32] KIM S U, OWENS V N, KIM Y G, et al. Effect of phosphate addition on cadmium precipitation and adsorption in contaminated arable soil with a low concentration of cadmium[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015, 95(5): 675-679.
- [33] 林青, 徐绍辉. 土壤中重金属离子竞争吸附的研究进展[J]. *土壤*, 2008, 40 (5): 706-711.
- [34] FAN J J, CAI C, CHI H F, et al. Remediation of cadmium and lead polluted soil using thiol-modified biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 122037.
- [35] 林爱军, 张旭红, 苏玉红, 等. 骨炭修复重金属污染土壤和降低基因毒性的研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(2): 232-237.
- [36] 雷鸣, 曾敏, 胡立琼, 等. 不同含磷物质对重金属污染土壤-水稻系统中重金属迁移的影响[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(6): 1527-1533.
- [37] LI H, YE X, GENG Z, 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.
- [38] 曹永强, 荆延德, 申磊, 等. 生物炭与磷肥配施对棕壤中Cd形态及其有效性的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2018, 34 (10): 939-945.
- [39] 李飞跃, 沈皖豫, 吴旋, 等. 生物炭复配矿物质钝化修复重金属复合污染土壤的研究[J]. *土壤通报*, 2020, 51(1): 195-200.
- [40] JIN S, HU Z, HUANG Y, et al. Evaluation of several phosphate amendments on rare earth element concentrations in rice plant and soil solution by X-ray diffraction[J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124322.

- [41] EL-NAGGAR A, EL-NAGGAR A H, SHAHEEN S M, et al. Biochar composition-dependent impacts on soil nutrient release, carbon mineralization, and potential environmental risk: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 241: 458-467.
- [42] WANG Y, LIU Y, ZHAN W, et al. Stabilization of heavy metal-contaminated soils by biochar: Challenges and recommendations[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 729(197): 139060.

(责任编辑: 金曙光)

Immobilization of Cd in contaminated soils by biochar-phosphate based composites

OUYANG Tingting^{1,2}, CAI Chao¹, LIN Shanna¹, LI Yunju³, ZHANG Youchi^{1,*}

1. Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361000, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. National Engineering and Technology Research Center for Development & Utilization of Phosphorous Resources, Yunnan Phosphate Chemical Group Co. Ltd., Kunming 650600, China

*Corresponding author, E-mail: yczhang@iue.ac.cn

Abstract Biochar and phosphate-based materials are commonly used as immobilization materials for heavy metals in soils, but there are still some limitation while using single material. In order to get better immobilization performance, this study was conducted to investigate the effects of biochar-phosphate based composites on the mobility of cadmium pollutants in soils. Five materials were prepared, including pig manure biochar (B), flotation tailing of phosphate rock (F), slag of yellow phosphate production(H), composite material with pig manure biochar and flotation tailing of phosphate rock (BF), and composite material with pig manure biochar and slag of yellow phosphate production (BH). The adsorption-desorption characteristics of Cd²⁺ on different materials were investigated, and the effects of these amendment materials on the availability and speciation of Cd in soil were explored. Results indicated that the adsorption of Cd²⁺ onto BF or BH reached equilibrium within 6 h, and the adsorption rates were faster than that onto F, but slower than that onto B or H. The adsorption capacity of five materials for Cd²⁺ followed the order of H > BH > B > BF > F. The concentrations of available Cd in soils were all significantly decreased over 70% after the amendment of either material into soils at the application rate of 1% or 5%, which were decreased with the increase in dosage. There was no synergetic effect observed in BH and BF treatment. The immobilization performance of the composite of biochar and phosphate-based material was between biochar alone and phosphate material alone. The composite materials showed great immobilization ability, where the yellow phosphate production containing-composite better than the composite containing flotation tailing of phosphate rock. The results provide technical support for the alleviation of heavy metal pollution in soils.

Keywords soil remediation; biochar; tailing of phosphate rock; composite; cadmium contamination; immobilization