

DOI: 10.11766/trxb202401030007

CSTR: 32215.14.trxb202401030007

黄琴, 童非, 王博, 杜晓菲, 樊广萍, 刘丽珠, 张明超, 邱一格, 高岩. 锰改性生物质炭调控土壤-溶液体系中砷赋存形态的机制研究[J]. 土壤学报, 2025, 62(3): 752–765.

HUANG Qin, TONG Fei, WANG Bo, DU Xiaofei, FANG Guangping, LIU Lizhu, ZHANG Mingchao, QIU Yige, GAO Yan. Mechanisms of Mn-modified Biochar to Mediate Inorganic Arsenic Speciation in the Soil-Solution System[J]. Acta Pedologica Sinica, 2025, 62(3): 752–765.

## 锰改性生物质炭调控土壤-溶液体系中砷赋存形态的机制研究\*

黄 琴<sup>1,2</sup>, 童 非<sup>1,3</sup>, 王 博<sup>1,4</sup>, 杜晓菲<sup>1,2</sup>, 樊广萍<sup>1,3</sup>, 刘丽珠<sup>1,3</sup>,  
张明超<sup>5</sup>, 邱一格<sup>6</sup>, 高 岩<sup>1,2,3,4†</sup>

(1. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 南京 210014; 2. 南京林业大学南方现代林业协同创新中心, 南京 210037; 3. 农业农村部长江下游平原农业环境重点实验室, 南京 210014; 4. 江苏大学环境与安全工程学院, 江苏镇江 212013; 5. 江苏省耕地质量与农业环境保护站, 南京 210036; 6. 江苏省生态环境监测监控有限公司, 南京 210019)

**摘 要:** 淹水稻田土壤中砷 (As) 的还原释放增强。利用具有高氧化和吸附能力的锰 (Mn) 改性生物质炭 (MBC), 通过炭-土混合和分离处理探究 MBC 抑制土壤-溶液体系中砷释放的作用机制, 揭示其调控土壤砷形态转化的可能路径。结果表明, 与对照和未改性生物质炭相比, 负载锰氧化物的生物质炭 (MBC) 显著促进土壤溶液 As (III) 氧化为 As (V), 在培养期间始终维持低浓度 As (III) ( $0.02 \sim 0.88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 且向土壤溶液释放的 Mn 离子易与 As (V) 形成沉淀。MBC 丰富的孔隙结构和含氧官能团促进吸附更多的无机砷 (iAs), 同时 MBC 对铁 (Fe) 表现出较好的亲和力 (吸附的 Fe 含量达  $3.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 显著降低了土壤溶液 Fe 浓度, 并通过 MBC 上锰氧化物的还原提高土壤溶液 pH ( $0.08 \sim 0.22$  个单位) 以促进 Fe 离子在固相中沉淀, 增强固相对 iAs 的吸附。28 d 时 MBC 吸附的 As 含量为未改性生物质炭的 12 倍。MBC 高氧化性能抑制铁矿物的还原溶解, 显著降低土壤有效态 Fe 和 As 含量 ( $P < 0.05$ ), 促进土壤有效态 As 向更稳定的铁锰结合态和残渣态 As 转变。综上, 添加 MBC 能够抑制固相砷释放, 促进淹水稻田土壤溶液中的砷向土壤稳态砷转化, 显著降低稻田土壤砷活性与毒性。

**关键词:** 锰改性生物质炭; 锰氧化物; As (III); 赋存形态; 炭-土混合处理; 炭-土分离处理

中图分类号: S156.2 文献标志码: A

## Mechanisms of Mn-modified Biochar to Mediate Inorganic Arsenic Speciation in the Soil-Solution System

HUANG Qin<sup>1,2</sup>, TONG Fei<sup>1,3</sup>, WANG Bo<sup>1,4</sup>, DU Xiaofei<sup>1,2</sup>, FAN Guangping<sup>1,3</sup>, LIU Lizhu<sup>1,3</sup>, ZHANG Mingchao<sup>5</sup>,

\* 国家自然科学基金项目 (41807140)、江苏省农业科技自主创新资金项目 (CX (21) 3074)、江苏省受污染耕地安全利用推进区 (太仓示范基地) 建设项目 (TCGGZY-2021G161) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41807140), the Fund for Independent Innovation of Agricultural Sciences in Jiangsu Province, China (No. CX (21) 3074) and the Construction Project of Polluted Farmland Safe Utilization Promotion Area in Jiangsu Province (Taicang Demonstration Base), China (No. TCGGZY-2021G161)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: ygao@jaas.ac.cn

作者简介: 黄 琴 (1996—), 女, 福建霞浦人, 硕士研究生, 主要从事土壤污染与修复研究。Email: qinhuang\_njfu@126.com

收稿日期: 2024-01-03; 收到修改稿日期: 2024-04-23; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2024-07-22

QIU Yige<sup>6</sup>, GAO Yan<sup>1, 2, 3, 4†</sup>

(1. Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 2. Co-Innovation Center for Sustainable Forestry in Southern China, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 3. Key Laboratory of Agro-Environment in Downstream of Yangtze Plain, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Nanjing 210014, China; 4. School of the Environment and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China; 5. Jiangsu Cultivated Land Quality and Agricultural Environmental Protection Station, Nanjing 210036, China; 6. Jiangsu Province Ecological Environment Monitoring Co., LTD, Nanjing 210019, China)

**Abstract:** 【Objective】The reductive release of arsenic (As) from paddy soils can be enhanced under waterlogged conditions. This study aimed to investigate the mechanisms of Mn-modified biochar (MBC), with high oxidation and adsorption capacity, on inhibiting As release in the waterlogged paddy soil microcosms and to reveal the potential pathways of mediating As transformation and speciation in soil solution and soil. 【Method】This study determined changes in the basic properties of soil solution, soil, and biochar through mixed or separate incubation of biochar and flooded soil. 【Result】The results showed that, compared with the control and unmodified biochar, MBC significantly promoted the oxidation of As (III) to As(V) in the soil solution, keeping a low concentration of As (III) ( $0.02\text{--}0.88\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) throughout the incubation period. The Mn released from MBC into the soil solution was readily precipitated with As(V). Also, the MBC containing rich pore structure and oxygen-containing functional groups would promote its adsorption for more inorganic arsenic (iAs). MBC showed greater affinity for Fe ( $3.12\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  of Fe was adsorbed on MBC after 28 d), leading to a significant decrease of Fe concentrations in the soil solution ( $P < 0.05$ ) and enhanced the adsorption of iAs on the solid-phase. The reduction of Mn-oxides on MBC increased the pH ( $0.08\text{--}0.22$  pH units) of the soil solution, which further promoted the precipitation of Fe on the solid phase thereby strengthening its adsorption for iAs. As a result, the concentration of iAs extracted from the MBC was 12 times higher than that of the unmodified biochar after incubation of 28 d. The high oxidative properties of MBC inhibited the reductive dissolution of Fe minerals, thereby significantly reducing the soil-available Fe and As concentrations ( $P < 0.05$ ). This led to the transformation of soil available As to iron-manganese bound and residual fraction As. As a result, the soil available As was stabilized under a lower range of concentrations. 【Conclusion】Generally, the addition of MBC to waterlogged paddy soil can inhibit the release of iAs from the solid phase and promote the transformation of mobile iAs into more stable forms in the soil, resulting in a significant reduction in arsenic mobility and toxicity in waterlogged paddy soil.

**Key words:** Mn-modified biochar; Mn-oxides; As (III); Speciation; Biochar-soil mix treatments; Biochar-soil separation treatments

砷 (As) 是一种有毒的类金属, 进入食物链后严重威胁人体健康。在过去的几十年里, 采矿活动、滥用农药、化肥和使用砷污染地表水、地下水进行灌溉导致世界各地农田砷污染问题普遍存在<sup>[1]</sup>。在淹水条件下, 水稻积累的无机砷含量要远高于其他谷物类作物。水稻土中砷主要以亚砷酸盐 (As (III)) 和砷酸盐 (As (V)) 的无机砷 (iAs) 形式存在, 其中, As (III) 较 As (V) 具有更强的毒性和迁移性<sup>[2]</sup>。因此, 研发环保高效、低成本的材料吸附、氧化土壤中的 As (III) 是当前的研究热点。

生物质炭 (Biochar) 作为一种环境友好型材料, 具有含碳率高、比表面积大、表面官能团丰富和理化性质稳定等特点, 已被广泛应用于土壤和水中污

染物的去除<sup>[3]</sup>。许多研究表明, 受到表面电荷、阴离子交换容量和活性位点的影响<sup>[4]</sup>, 生物质炭可有效地吸附固定土壤中的阳离子 (如镉、铅、锌), 但对砷、磷阴离子的吸附能力有限<sup>[3]</sup>。为提高生物质炭对砷阴离子的吸附能力, 开展了酸碱活化、表面官能团修饰和负载金属氧化物 (氧化铁、氧化镁、氧化锰) 等方法<sup>[5]</sup>。其中, 在生物质炭上负载锰氧化物表现出更好的吸附与氧化能力, 但改性方法和条件对 As (III) 吸附和氧化能力影响较大。课题组系统比较了温度、改性方法、锰 (Mn) 负载量对锰改性生物质炭吸附、氧化 As (III) 的影响, 制备出一种对 As (III) 具有高效氧化和吸附能力的锰改性生物质炭<sup>[6]</sup>, 在纯溶液培养体系中能将  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的

As(Ⅲ)快速氧化吸附,使游离态 As(Ⅲ)浓度降至  $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,对 As(Ⅲ)的吸附容量达到了  $32.06 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而该材料在土壤中对砷的氧化-吸附效果以及作用机制尚待进一步深入研究。

前期已有较多文献通过生物质炭与土壤混合培养试验研究了施用不同类型改性生物质炭对土壤砷转化过程的影响与机制<sup>[4-7]</sup>。结果表明,添加改性生物质炭后,土壤中 As 的移动性降低,可能由于改性生物质炭增加了土壤胶体的正电荷,进而增强了土壤对 As 的静电吸附能力<sup>[8]</sup>,或引起了土壤 pH 和溶解性有机质(DOM)等的变化<sup>[9]</sup>。然而,这些混合培养研究未进一步阐明改性生物质炭对 As 在土壤-生物质炭-土壤溶液中赋存形态变化的直接贡献和具体作用机制。改性生物质炭自身可通过静电吸附、表面络合、沉淀和氧化还原等作用直接影响土壤中 As 的形态<sup>[5]</sup>;也可释放或吸附 Mn、铁(Fe)、可溶性有机碳(DOC)等影响土壤溶液中游离态 Mn、Fe 和 DOC 含量,最终影响土壤中 As 的迁移转化<sup>[10-11]</sup>。向土壤中添加锰改性生物质炭后,As、Mn、Fe 和 DOC 等可竞争吸附或络合于土壤和生物质炭两种固相界面,这种竞争结合作用可能对 As 氧化还原反应和赋存形态的变化有重要贡献<sup>[11]</sup>。因此,在土壤-生物质炭-土壤溶液系统中,解析锰改性生物质炭这一固相界面本身影响 As 迁移转化的具体贡献和作用机理有着重要的意义,而目前尚缺乏相关报道。

因此,本研究选用生物质炭和锰改性生物质炭两种材料,在炭-土混合培养下,另外设置炭-土分离处理<sup>[12]</sup>,即将生物质炭放入尼龙网袋中与土壤分隔开,该设置是为了采集生物质炭周围溶液和生物质炭固体以分析生物质炭直接引起的土壤溶液-生物质炭性质的动态变化。通过研究生物质炭影响土壤-土壤溶液-生物质炭体系中砷赋存形态的机制,并结合生物质炭、土壤固相与土壤溶液 pH、DOC、锰和铁等的动态变化揭示锰改性生物质炭影响砷赋存形态的可能途径,为进一步阐明锰改性生物质炭调控土壤无机砷的转化机制提供理论支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

试验土壤采自江苏省南京市农业科学院试验基

地 0~20 cm 水稻土,经风干、磨碎、过 2 mm 筛后,将 2.6 g  $\text{NaAsO}_2$  溶解于 500 mL 超纯水中配置成  $\text{NaAsO}_2$  溶液均匀喷洒在大约 15 kg 土壤中,通过圆筒混合机(YG-30KG,深圳市进杰工业设备有限公司)不断翻搅使污染物与土壤混合均匀,随后在阴凉处放置风干,经过 6 星期的老化后再次过 2 mm 筛,得到模拟高砷污染土壤作为供试土壤备用。供试土壤的基本理化性质根据《土壤农业化学分析方法》<sup>[13]</sup>测得:pH 为 7.82,可溶性有机碳 DOC 为  $40.73 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,土壤中全锰、全铁、总砷含量分别为 423.52、13 245.48、97.15  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,其中土壤 As 含量远高于我国土壤环境质量标准(GB 15618-2008)中的风险筛选值(pH > 7.5,总 As < 20  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。

### 1.2 生物质炭的制备

试验小麦秸秆采自江苏省农业科学院试验基地,经过脱穗、清洗、静置、烘干、磨碎并过 0.25 mm 筛。将秸秆粉末装入石英舟中,放入管式炉(OTF-1200X,合肥科晶材料技术有限公司)内,在连续通氮气的条件下,升温( $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )至 600  $^\circ\text{C}$  并恒温保持 2 h,冷却至室温后取出,得到未改性生物质炭,记作 BC。根据 Huang 等<sup>[6]</sup>的研究结果,选用最佳的制备条件,即将 4.0 g BC 和 1.40 g  $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  混合均匀再超声混合 1 h,随后将溶解的  $\text{KMnO}_4$  (0.87 g)逐滴加入混合液中,同时搅拌,滴加完后再搅拌 1 h,静置 24 h 后,进行抽滤并用超纯水反复清洗,最后置于 65  $^\circ\text{C}$  烘箱中干燥,得到锰改性生物质炭,记作 MBC。该方法制备过程简单,根据公式: $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$ 可直接在生物质炭表面生成无定型锰氧化物  $\delta\text{-MnO}_2$  (PDF: NO. 18-0802)。BC 和 MBC 的基本性质见表 1。

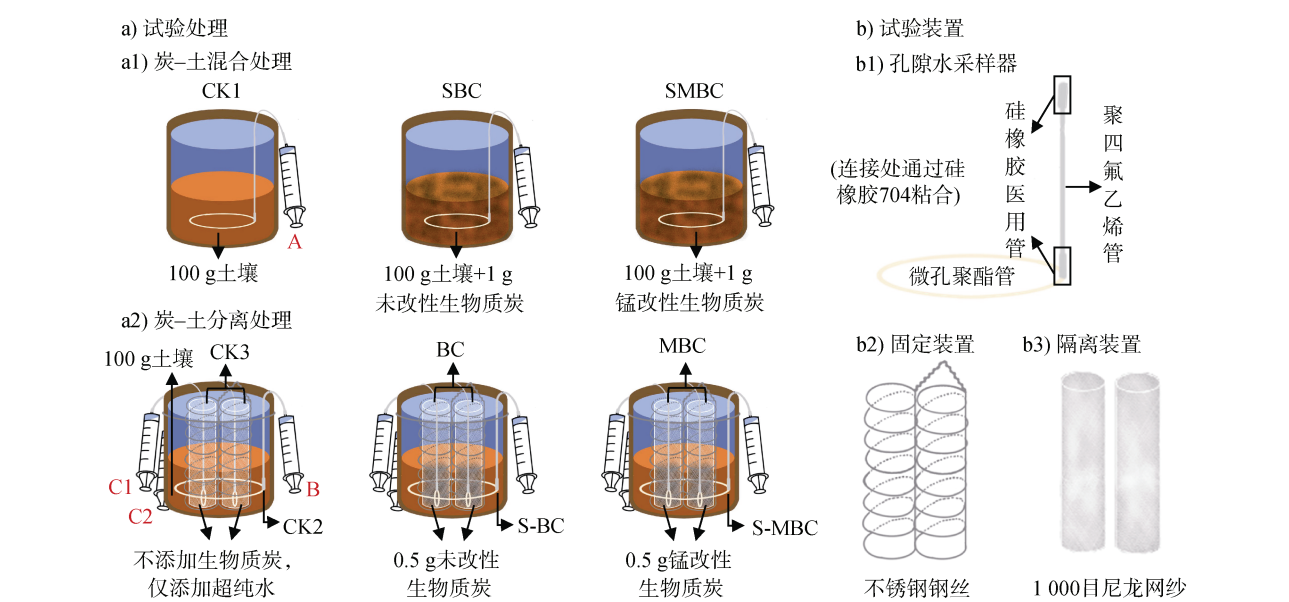
### 1.3 试验设计

试验采用室内模拟淹水环境培养的方法,称取 100 g 干土于棕色玻璃瓶(7 cm × 7 cm × 10 cm)中,分别添加 1 g 未改性生物质炭(BC)和锰改性生物质炭(MBC),设置炭-土混合组和炭-土分离组,并设置未加生物质炭的对照组 CK 共 6 个处理(试验处理见图 1a,试验装置见图 1b),每个处理初始设置 6 组,每组 3 个重复,加入一定量超纯水使上覆水层高于土壤表层 5 cm<sup>[14]</sup>。将培养瓶置于恒温培养箱(25  $^\circ\text{C}$ )中培养 28 d,分别在 1、3、5、7、14、28 d 时通过土壤溶液采样器(图 1 中 A、B、C)收

表 1 未改性生物质炭（BC）和锰改性生物质炭（MBC）的基本性质

Table 1 Basic properties of unmodified biochar (BC) and Mn-modified biochar (MBC)

吸附材料	pH	比表面积	孔隙总体积	可溶性有机碳	总砷	总锰	总铁
Adsorbent		$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{tot}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$\text{DOC} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Total As / $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Total Mn / $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Total Fe / $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
BC	$10.42 \pm 0.03$	23.63	0.03	$0.34 \pm 0.03$	$0.006 \pm 0.005$	$0.04 \pm 0.001$	$0.76 \pm 0.03$
MBC	$6.87 \pm 0.01$	272.90	0.21	$0.38 \pm 0.02$	$0.013 \pm 0.005$	$127.40 \pm 2.54$	$0.74 \pm 0.15$



注：炭-土混合处理下，CK1 为不添加生物质炭的对照处理，SBC 为添加未改性生物质炭的处理，SMBC 为添加锰改性生物质炭的处理；炭-土分离处理下，CK2 为不添加生物质炭隔离袋的外侧对照处理，S-BC 为添加未改性生物质炭隔离袋的外侧处理，S-MBC 为添加锰改性生物质炭隔离袋的外侧处理，CK3 为不添加生物质炭隔离袋内侧的对照处理，BC 为添加未改性生物质炭隔离袋内侧的处理，MBC 为添加锰改性生物质炭隔离袋内侧的处理。下同。Note: Under the biochar-soil mix treatments, CK1 is the biochar-free control, SBC is the treatment with unmodified biochar added, and SMBC is the treatment with Mn-modified biochar added; under the biochar-soil separation treatments, CK2 is the control outside the biochar-free nylon bags, S-BC is the treatment outside the nylon bags with unmodified biochar added, S-MBC is the treatment outside the nylon bags with Mn-modified biochar added, CK3 is the control inside the biochar-free nylon bags, BC is the treatment inside the nylon bags with unmodified biochar added, MBC is the treatment inside the nylon bags with Mn-modified biochar added. The same below.

图 1 土壤培养试验处理 (a) 和试验装置 (b) 示意图 (a1. 炭-土混合处理; a2. 炭-土分离处理; b1. 孔隙水采样器; b2. 固定装置; b3. 隔离装置)

Fig. 1 Illustration of the soil culture experimental treatments (a) and devices (b) (a1. Biochar-soil mix treatments, a2. Biochar-soil separation treatments, b1. The porewater sampler, b2. Fixture, and b3. Isolation device)

集土壤溶液，每组收集的第 1、2、3 个重复分别与其他组重复混合得到 3 组土壤溶液，其中 A 收集 60 mL 土壤溶液，B 收集 30 mL，C1 和 C2 各收集 15 mL，每瓶均收集 60 mL 土壤溶液。分析土壤溶液 DOC、As (Ⅲ)、总砷、总锰和总铁浓度，并在 7、14、28 d 时破坏性采集 1 组土壤样品和生物质炭样品，冻干后过 2 mm 筛，测定土壤有效态砷、有效态锰和有效态铁含量，分析土壤砷的形态转化(土壤砷的分级提取)以及生物质炭上的 DOC、总砷、总锰和总铁含量(炭-土分离处理)。培养过程中每

日添加超纯水,并在抽取土壤溶液后立即添加超纯水,维持各培养瓶上覆水高于土壤表层 5 cm。

## 1.4 测定方法

**1.4.1 土壤溶液基本性质的测定** 通过孔隙水采样器抽取的土壤溶液 pH 用 pH 计 (FE28, 梅特勒-托利多国际有限公司, 瑞士) 测定; DOC 用总有机碳/总氮分析仪 (Multi N/C 3100, AnalytikJenaAG 公司, 德国) 测定; 总砷、总锰、总铁用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, LC 1260 MS G6420A, Aglient 公司, 美国) 测定; 溶液 As (Ⅲ) 用高效液相色谱 (NexION 2000, PerkinElmer 公司, 美国) 串联电感耦合等离子体发射光谱测定, 其中 As (Ⅲ) 的检测限为  $0.19 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

**1.4.2 土壤重金属形态的测定** 土壤有效态砷、有效态锰、有效态铁采用碳酸氢铵-二乙三胺五乙酸 (AB-DTPA) 浸提液<sup>[15]</sup>提取; 土壤砷形态分析采用改进的欧共体物质标准局 (BCR) 提出的 BCR 连续法<sup>[7]</sup>提取, 并用 ICP-MS 进行分析测定。

**1.4.3 生物质炭基本性质的测定** 生物质炭的总砷、总锰、总铁采用 HCl-HNO<sub>3</sub> 消煮, ICP-MS 测定<sup>[16]</sup>; 生物质炭的 DOC 用超纯水 (1:50 炭水质量比) 浸提—总有机碳/总氮分析仪测定<sup>[17]</sup>。

## 1.5 数据处理

使用 Microsoft Excel 2019、SPSS25.0 和 Origin2021 进行数据处理、统计分析和绘图。采用方差分析 (ANOVA) 和图基 (Tukey) 多重比较分析不同处理样品之间的差异。在 95% 置信区间下检验统计学显著性。采用皮尔森 (Person) 相关分析法对土壤不同性质进行相关性分析。

# 2 结 果

## 2.1 锰改性生物质炭对土壤溶液无机砷赋存形态的影响

不同处理下土壤溶液总砷 (As (T)) 和三价砷 (As (Ⅲ)) 浓度随培养时间的变化如图 2 所示。炭-土混合处理下 (图 2a), SBC 土壤溶液 As (T) 和 As (Ⅲ) 浓度随培养时间逐渐升高, 其动态变化与 CK1 基本重合, 并在 14 d 时达到峰值后下降。而 SMBC 土壤溶液 As (T) 和 As (Ⅲ) 浓度虽然也随时间呈不断增加的趋势, 但总体上均明显低于其他

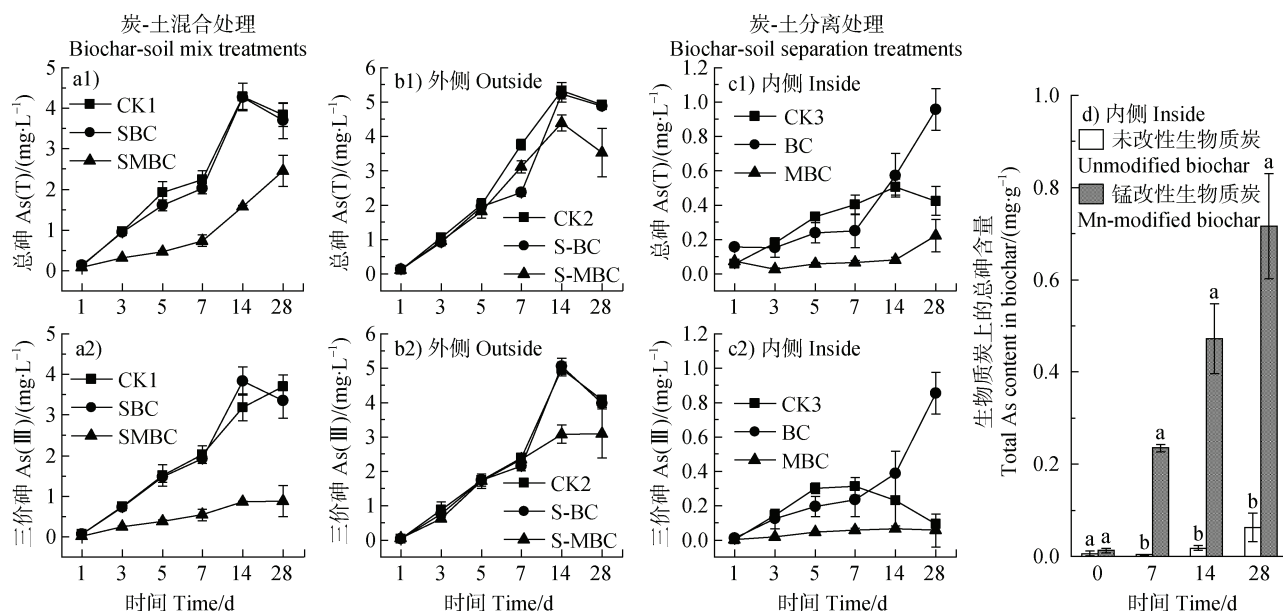
处理, 且 As (Ⅲ) 浓度在培养期间维持在较低浓度范围内 ( $0.02\sim0.88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。在 28 d 时, 与 CK1 和 SBC 相比, SMBC 土壤溶液 As (T) 浓度分别降低了  $1.38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $1.24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , As (Ⅲ) 浓度分别降低了  $2.83 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $2.48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

炭-土分离处理下, 隔离袋外侧、内侧土壤溶液 As (T) 和 As (Ⅲ) 浓度的变化如图 2b 和图 2c 所示。由图 2b 可知, 隔离袋外各处理土壤溶液 As (T) 和 As (Ⅲ) 浓度均呈先增加至 14 d 达到峰值随后降低的趋势, 其中, S-MBC 溶液 As (T) 和 As (Ⅲ) 浓度在 1~5 d 时与其他处理基本重合, 但在 14~28 d 时明显低于其他处理。而图 2c 显示, 隔离袋内添加 MBC 的溶液 As (T) 和 As (Ⅲ) 浓度变化幅度较小, As (T) 和 As (Ⅲ) 浓度分别在  $0.028\sim0.221 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.003\sim0.064 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内。然而, BC 溶液 As (T) 和 As (Ⅲ) 浓度随培养时间呈不断增加的趋势, 并在 14 d 时迅速增加, 28 d 时分别达到了  $0.957 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.855 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。通过对 BC 和 MBC 上 As 的定量分析 (图 2d) 可知, BC 和 MBC 吸附的砷随着培养时间逐渐增加, 且 MBC 吸附的砷显著高于 BC ( $P < 0.05$ ), 28 d 时, MBC 的 As 含量 ( $0.72 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 为 BC ( $0.06 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 的 12 倍。

## 2.2 锰改性生物质炭对土壤无机砷赋存形态的影响

如图 3a1 所示, 炭-土混合处理下, SMBC 土壤有效态 As 含量在不同的培养阶段均显著低于 CK1 和 SBC ( $P < 0.05$ ), 并稳定在  $5.83\sim5.90 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  范围内。SBC 在 28 d 时的土壤有效态 As 含量 ( $8.54 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 显著高于 CK1 处理 ( $7.50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) ( $P < 0.05$ )。炭-土分离处理下 (图 3a2), 在 7 d 时, S-BC 和 S-MBC 土壤有效态 As 含量均高于 CK2, 随后逐渐降低, 而 CK2 有效态 As 含量逐渐升高。S-MBC 土壤有效态 As 含量随着培养时间缓慢减少, 并在 28 d 时达到  $6.13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 逐渐趋与 SMBC 相近的值 ( $5.83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。此时土壤有效态 As 含量表现为: CK2 > S-BC > S-MBC。

通过 BCR 法提取土壤砷分级组分, 即酸可提取态 As (F1)、可还原态 As (F2)、可氧化态 As (F3) 和残渣态 As (F4), 其中 F1 是土壤中砷最活跃形态, 而 F2、F3 和 F4 是土壤中相对稳定的砷形态<sup>[7]</sup>。不同处理下土壤砷形态分级如图 3b 所示。炭-土混合处理中 (图 3b1), SMBC 处理的土壤 F1 随培养



注：不同字母表示相同时间不同处理间存在显著差异 ( $P < 0.05$ )。下同。Note: Different superscript letters indicate significant differences between different treatments at the same time ( $P < 0.05$ ). The same below.

图2 土壤溶液总砷 (As(T)) 浓度 (a1~c1) 和三价砷浓度 (a2~c2) 以及生物质炭上总砷含量 (d) 的变化 (a1~a2. 炭-土混合处理; b1~d. 炭-土分离处理)

Fig. 2 Changes in total As (As(T)) concentration (a1-c1) and As(III) concentration (a2-c2) in soil solution, and total As content in biochar (d) (a1-a2. Biochar-soil mix treatments. b1-d. Biochar-soil separation treatments)

时间增加表现出持续升高的现象, F1 增加可能来源于 F2 的还原溶解, 说明在土壤中添加 MBC 短期内能促进砷与铁锰结合, 但随着淹水时间的增加, F2 中的部分砷可能会被重新释放出来, 导致 F1 从 41.1% 增至 48.0%, 而 F2 从 12.9% 降至 9.1%。但总体而言, SMBC 的 F1 (41.1%~48.0%) 始终低于 CK1 (50.1%~52.9%) 和 SBC (52.0%~52.7%), F4 (39.7%~42.3%) 始终高于 CK1 (35.1%~37.4%) 和 SBC (38.7%~38.9%), 这说明添加 MBC 能够进一步促进砷向残渣态转变。而 SBC 在不同培养时间内土壤砷不同分级组分无明显变化, 但在第 28 天时, SBC 的 F1 (52.0%) 要高于 CK1 (50.1%), 且 F4 (35.7%) 低于 CK1 处理 (37.4%), 说明添加 BC 可能会抑制酸可提取态 As 向相对稳定的砷形态转变。

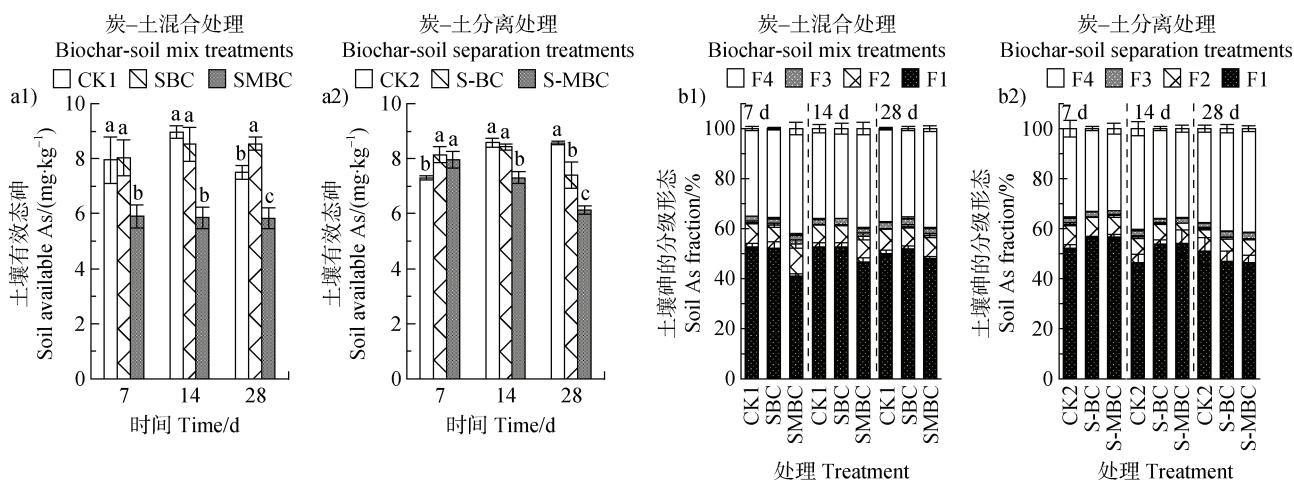
由图 3b2 可知, 炭-土分离处理下, S-MBC 和 S-BC 各砷分级组分随培养时间的变化趋势一致, 即 F1 逐渐降低, 分别由 56.8%、56.5% 降至 46.3%、47.0%, F4 逐渐增加, 分别由 32.7%、33.2% 增至 41.5%、41.0%。与土壤有效态 As 结果类似, CK2

的 F1 在 7 d 时低于 S-BC 和 S-MBC, 但在 28 d 时 F1 由高到低分别为 CK2、S-BC、S-MBC, F4 由高到低分别为 S-MBC、S-BC、CK2, 说明 BC、MBC 可通过调节土壤溶液的砷浓度, 降低土壤有效态砷含量和酸可提取态 As 占比, 且 MBC 的效果优于 BC。

## 2.3 锰改性生物质炭对土壤溶液 pH 与 DOC 的影响

不同处理下土壤溶液 pH 随培养时间的变化如图 4a 所示。炭-土混合处理下 (图 4a1), SBC 溶液 pH 与 CK1 相比无明显差异, 而 SMBC 明显高于其他处理。土壤本身的缓冲能力使各处理间在 28 d 时的土壤溶液 pH 差值在 0.03~0.08 个 pH 单位之间, 差值逐渐趋于稳定。在炭-土分离处理中, S-BC 和 S-MBC 处理土壤溶液 pH 在不同培养时间内均高于 CK2 (图 4a2); 在隔离袋内的 BC 和 MBC 溶液 pH 也均明显高于 CK3, 且受到生物质炭原始 pH (BC: 10.41; MBC: 6.87) 的影响, 在 1 d 时, BC 溶液 pH 大于 MBC, 但随着培养时间的增加, MBC 上锰氧化物的还原导致溶液 pH 略高于 BC (图 4a3) [18]。





注: F1~F4 分别为砷的酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态。Note: F1-F4 are the acid extractable, reducible, oxidisable and residual states of arsenic, respectively.

图3 炭-土混合处理 (a1、b1) 和炭-土分离处理 (a2、b2) 土壤有效态砷含量 (a) 和砷形态分级 (b)

Fig. 3 Available As content in soil (a) and fractionation of arsenic speciation (b) in soils under biochar-soil mix treatments (a1, b1) and biochar-soil separation treatments (a2, b2)

不同处理下土壤溶液 DOC 浓度随着培养时间的动态变化如图 4b 所示。总体上, 各处理土壤溶液 DOC 浓度均随培养时间而逐渐降低并趋于稳定。在炭-土混合处理中 (图 4b1), 培养 3 d 后各处理 DOC 浓度基本表现出 SBC 与 CK1 处理高于 SMBC 的趋

势。在炭-土分离处理中, BC 和 MBC 溶液 DOC 浓度在 1 d 时明显高于 CK3 (图 4b3), 这是由于生物质炭本身含有溶解性有机碳 (BC: 0.34 mg·g<sup>-1</sup>; MBC: 0.38 mg·g<sup>-1</sup>), 并在 1 d 时快速释放至溶液中, 因此 SBC 和 SMBC 在 1 d 时的 DOC 浓度也高于

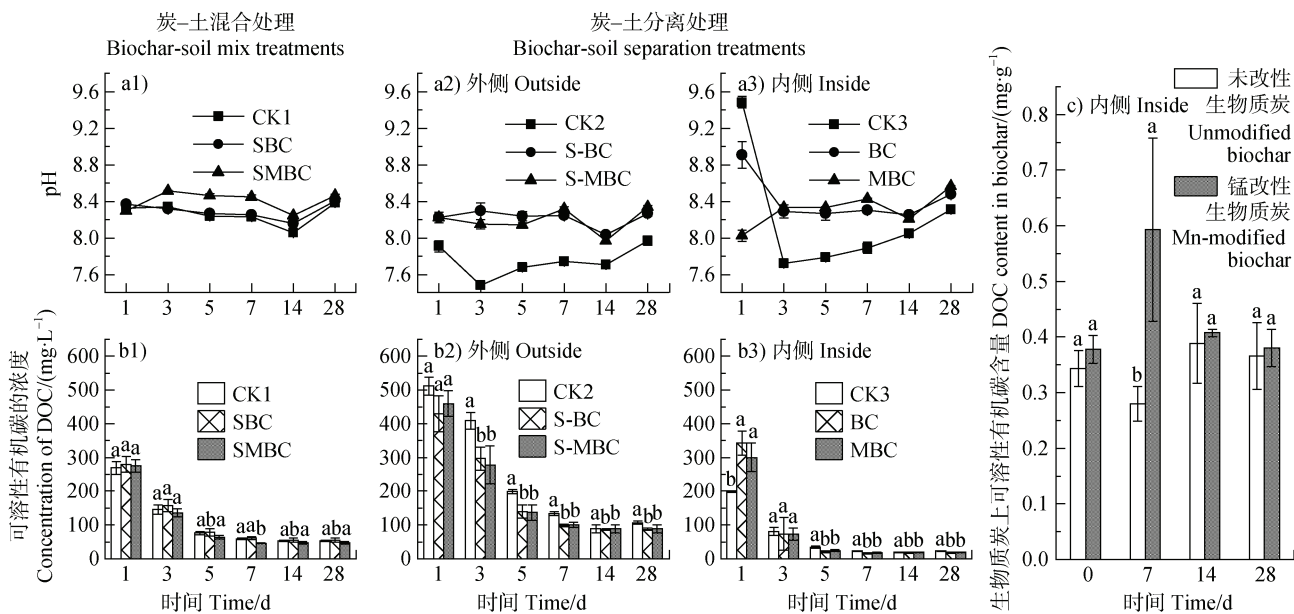


图4 土壤溶液 pH (a) 和可溶性有机碳 (DOC) 浓度 (b) 以及生物质炭上 DOC 含量 (c) 的变化 (a1、b1. 炭-土混合处理; a2~a3、b2~c. 炭-土分离处理)

Fig. 4 Changes in pH (a) and dissolved organic carbon (DOC) concentration (b) in soil solution and DOC content in biochar (c) (a1, b1. Biochar-soil mix treatments; a2-a3, b2-c. Biochar-soil separation treatments)

CK1; 但后续培养期内, BC 和 MBC 溶液 DOC 浓度低于 CK3, 并且隔离装置外 S-BC 和 S-MBC 处理的土壤溶液 DOC 浓度也始终低于 CK2 (图 4b2), 这可能是由于生物质炭对 DOC 具有一定的亲和力, 能够促进对 DOC 的吸附<sup>[10]</sup>, 通过对 BC 和 MBC 上 DOC 的定量分析 (图 4c) 也证实了该观点, 但长期的培养下生物质炭上吸附的 DOC 逐渐降低, 这可能与 DOC 的分解有关。

## 2.4 锰改性生物质炭对锰的影响

不同处理下土壤 Mn 随培养时间的变化如图 5 所示。由图 5a1 可知, 炭-土混合处理下, 尽管 MBC 上负载了大量的锰氧化物, 但在 1 d 时, SMBC 土壤溶液总锰 (Mn (T)) 浓度 ( $0.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 要远低于 CK1 ( $0.41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 和 SBC ( $0.33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 在 3 d 时, CK1、SBC 和 SMBC 溶液 Mn (T) 浓度均迅速增加, 并且在随后的培养时间里, SMBC 溶液 Mn (T) 浓度增加幅度均较大, 溶液 Mn (T) 浓度基本保持着 SMBC > CK1 > SBC 的趋势。因此, SMBC 的土壤有效态 Mn 含量显著高于其他处理 ( $P < 0.05$ )

(图 5b1), 且各处理的土壤有效态 Mn 含量随培养时间无明显差异, 说明 Mn 在土壤中的变化相对稳定。

在炭-土分离处理中, 隔离袋外 S-MBC 土壤溶液在 1 d 时的 Mn (T) 浓度 ( $0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 远低于 CK2 ( $0.52 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 和 S-BC ( $0.48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 该结果与炭-土混合处理一致。在后续培养时间里, S-MBC 和 CK2 的土壤溶液 Mn (T) 浓度基本无显著差异 ( $P > 0.05$ ), 但在 28 d 时, S-MBC 土壤溶液 Mn (T) 浓度显著高于 CK2 ( $P < 0.05$ ) (图 5a2)。此外, 由图 5b2 知, 在 7~14 d 时, 各处理土壤有效态 Mn 含量从大到小表现出 S-MBC > S-BC > CK2 的趋势, 在 28 d 时, S-BC 和 S-MBC 的土壤有效态 Mn 明显降低, 但与 CK2 相比无显著差异 ( $P > 0.05$ )。然而, 隔离袋内添加 MBC 的溶液在 1 d 时 Mn (T) 浓度 ( $1.63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 要远高于 CK3 ( $0.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 和 BC ( $0.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 并在 3 d 时快速释放, 此时 Mn (T) 浓度达到峰值 ( $17.74 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 随后逐渐降低 (图 5a3), 说明 MBC 对溶液中的 Mn 离子(土壤和 MBC 共同释放)也处于动态吸附-解吸过程中。但通过对

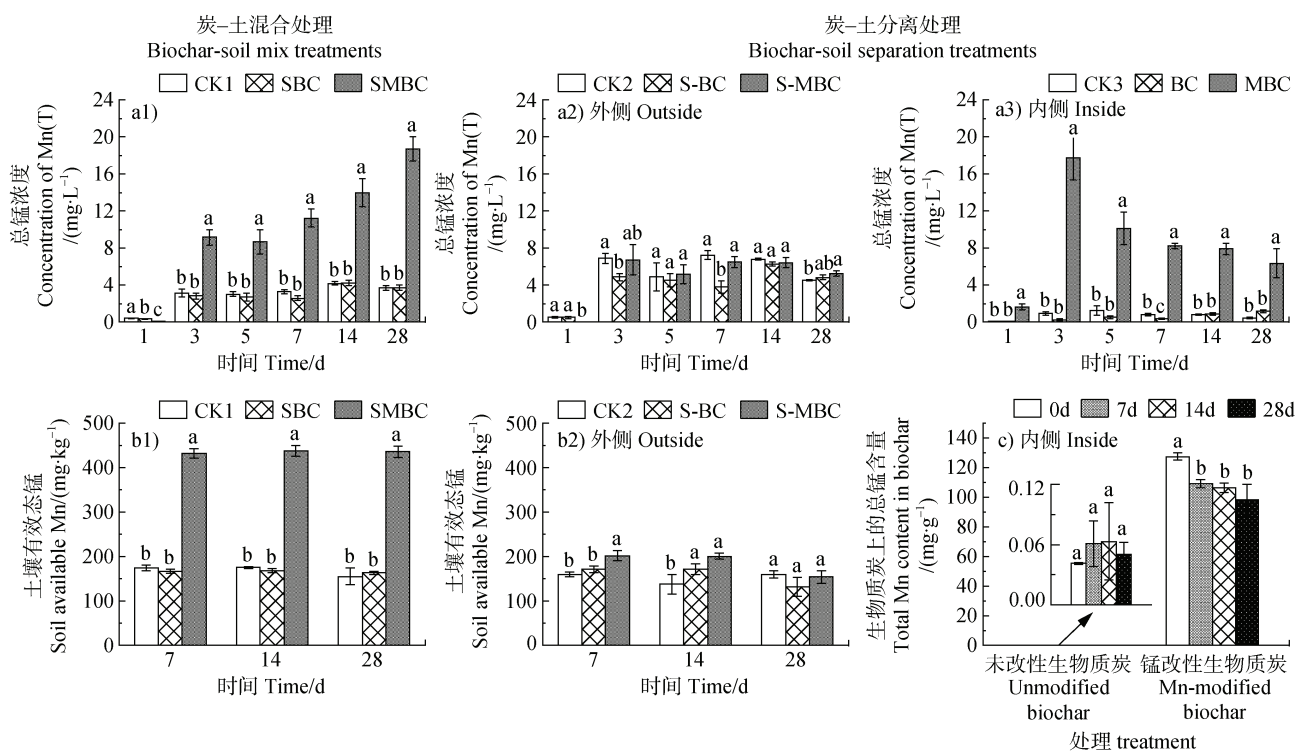


图 5 土壤溶液总锰 (Mn (T), a)、土壤有效态锰 (b) 以及生物质炭上总锰含量 (c) 的变化 (a1、b1. 炭-土混合处理; a2~a3、b2~c. 炭-土分离处理)

Fig. 5 Changes in total Mn (Mn (T)) concentration in soil solution (a), available Mn content in soil (b), and total Mn content in biochar (c) (a1, b1. Biochar-soil mix treatments. a2-a3, b2-c. Biochar-soil separation treatments)



BC 和 MBC 上 Mn 的定量分析 (图 5c) 可知, MBC 上的 Mn 含量随着培养时间逐渐降低, 说明 MBC 处理溶液 Mn 浓度的减少并不是完全再吸附至生物质炭上。

## 2.5 锰改性生物质炭对铁的影响

不同处理下土壤 Fe 随培养时间的变化如图 6 所示。由图 6a1 可知, 炭-土混合处理下, 不同处理土

壤溶液总铁 (Fe (T)) 浓度随培养时间呈不断增加的趋势, 其中 SMBC 土壤溶液 Fe (T) 浓度显著低于其他处理 ( $P < 0.05$ ), 且保持着 SMBC < SBC < CK1 的趋势。由图 6b1 也能明显看出 SMBC 土壤有效态 Fe 含量显著低于其他处理 ( $P < 0.05$ ), 且 SBC 和 SMBC 土壤有效态 Fe 含量随时间呈先降后增的趋势。

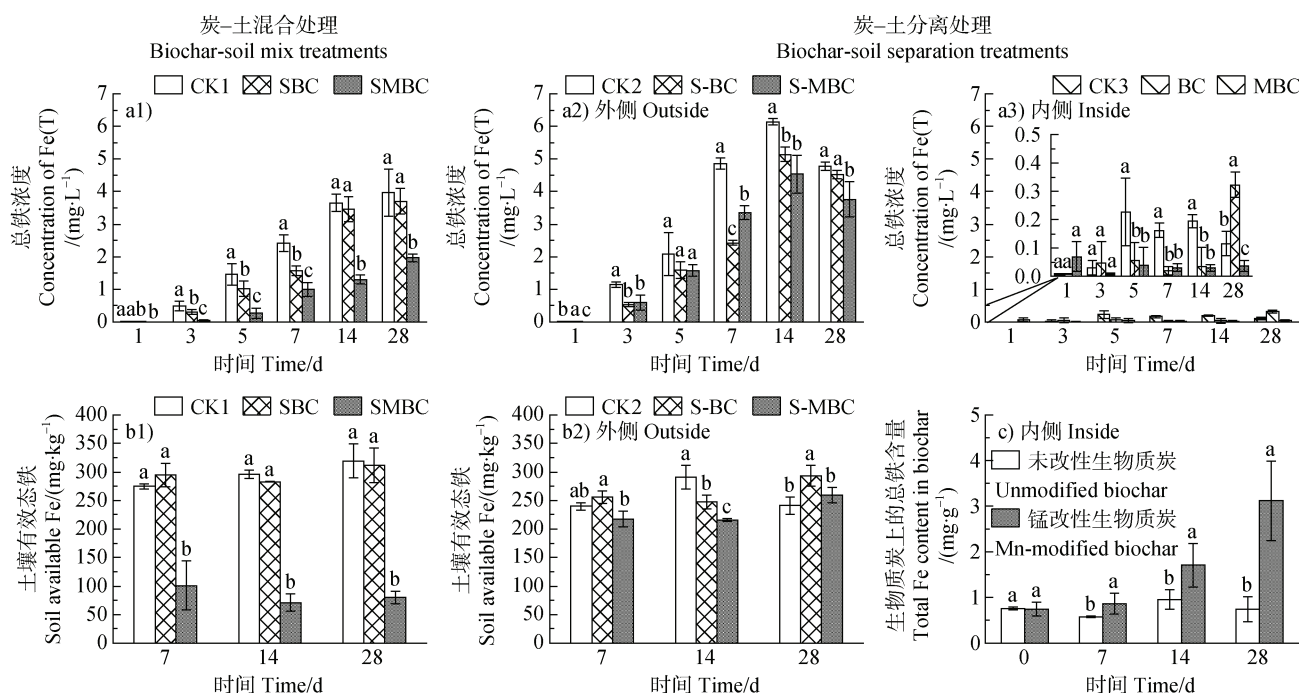


图 6 土壤溶液总铁 (Fe (T)), a)、土壤有效态铁 (b) 以及生物质炭上总铁含量 (c) 的变化 (a1、b1. 炭-土混合处理; a2~a3、b2~c. 炭-土分离处理)

Fig. 6 Changes in total Fe (Fe (T)) concentration in soil solution (a), available Fe content in soil (b), and total Fe content in biochar (c) (a1, b1. Biochar-soil mix treatments. a2-a3, b2-c. Biochar-soil separation treatments)

炭-土分离处理下, 隔离袋内添加 BC 和 MBC 的溶液 Fe (T) 浓度与 CK3 相比在 1~3 d 时无显著差异 ( $P > 0.05$ ), 在 5~14 d 时显著降低 ( $P < 0.05$ ), 但 28 d 时 BC 溶液 Fe (T) 浓度由  $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  急剧升至  $0.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (图 6a3)。通过对 BC 和 MBC 上的 Fe 进行定量分析可知 (图 6c), BC 上 Fe 含量在 28 d 时由  $0.96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  降至  $0.74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 猜测 28 d 时 BC 溶液 Fe (T) 浓度的升高可能与 BC 上 Fe 的释放有关。而 MBC 上吸附的 Fe 含量随着时间逐渐增加, 在 28 d 时达到了  $3.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。隔离袋外 S-MBC 土壤溶液 Fe (T) 浓度在 1 d 时显著低于其他处理 ( $P < 0.05$ ) (图 6a2), 这与炭-土混合处理结果一致。不同处理土壤溶液 Fe (T) 浓度随着培养时间呈先

增加, 至 14 d 时达到峰值随后降低的趋势, 并且 S-BC 和 S-MBC 土壤溶液 Fe (T) 浓度均显著低于 CK2 ( $P < 0.05$ )。由图 6b2 可知, S-BC 和 S-MBC 土壤有效态 Fe 含量也呈先降后增的趋势, 在 28 d 时, S-BC 土壤有效 Fe 含量 ( $293.39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 显著高于 CK2 ( $241.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 和 S-MBC ( $259.47 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。

## 3 讨论

锰改性生物质炭与土壤充分混匀后 (炭-土混合处理), 与对照和施用未改性生物质炭处理相比, 显著降低了土壤溶液 As (T)、As (III) 浓度以及土壤有效态 As 含量, 并促进土壤砷向残渣态转变 (图 2,

图 3)。生物质炭及其改性材料可通过调节土壤溶液无机砷 (iAs) 的移动性 (吸附)、形态 (iAs 的氧化还原)<sup>[19]</sup>, 或改变材料-土壤有效态砷的分配、土壤砷赋存形态来影响整个体系中 As 的迁移转化<sup>[7]</sup>。然而, 在炭-土混合处理下, 土壤系统各性质的变化难以直观地辨析锰改性生物质炭调节土壤溶液 As 与土壤有效态砷的作用机制。本研究通过设置炭-土分离处理可进一步分析生物质炭直接引起的土壤-生物质炭-土壤溶液性质的动态变化, 以深入揭示有关机理。

### 3.1 锰改性生物质炭调节土壤溶液 As 移动性与形态的作用机制

在炭-土分离处理下, 隔离袋内 BC 和 MBC 与土壤无直接接触, 主要通过与外界进行物质交换吸附、转化土壤溶液中的 iAs。隔离袋内与 MBC 直接接触的溶液 As (T) 和 As (III) 浓度在整个培养期间保持在较低水平 (图 2c), 且隔离袋外土壤溶液 As (T) 和 As (III) 的浓度在培养后期明显降低 (图 2b), 说明隔离带外侧土壤淹水向内侧液持续还原释放的 iAs 被 MBC 有效吸附, 并将较难吸附的 As (III) 氧化为易吸附的 As (V)<sup>[6]</sup>。MBC 具有较大的比表面积、丰富的孔隙结构和含氧官能团, 可通过表面络合/沉淀机制促进对土壤溶液中 iAs 的吸附, MBC 上的锰氧化物可与 As (V) 形成双齿桥接复合物, 增强其对土壤溶液中 iAs 的专性吸附作用<sup>[6, 20]</sup>。因此 MBC 上吸附的 As 含量随着培养时间逐渐增多 (图 2d)。

pH 对控制土壤 iAs 释放起着重要作用, 通常 iAs 在土壤上的吸附随 pH 的增加而降低<sup>[21]</sup>。添加 MBC 会提高土壤溶液 pH (图 4a), 这与 Ehlert 等<sup>[18]</sup>研究结果一致, 这是由于厌氧条件下锰氧化物还原会导致土壤溶液 pH 增加。然而, 土壤溶液 pH 提高可能会增加土壤表面负电荷数量从而抑制砷阴离子的吸附<sup>[22]</sup>。但从研究结果发现 MBC 显著促进溶液 iAs 浓度降低 (图 2), 通过相关性分析可知所有添加 MBC 处理的土壤溶液 pH 与 As (T/III) 浓度之间无显著关系 ( $P > 0.05$ ) (图 7), 这与 Kim 等<sup>[17]</sup>研究结果一致, 说明 MBC 引起的溶液 pH 升高并不是解释 MBC 抑制 iAs 解吸的唯一因素, pH 引起的其他因素的变化, 例如较高的土壤 pH 有利于 Fe 离子的沉淀和络合, 这对于解释 MBC 降低砷迁移性也至关重要<sup>[23]</sup>。

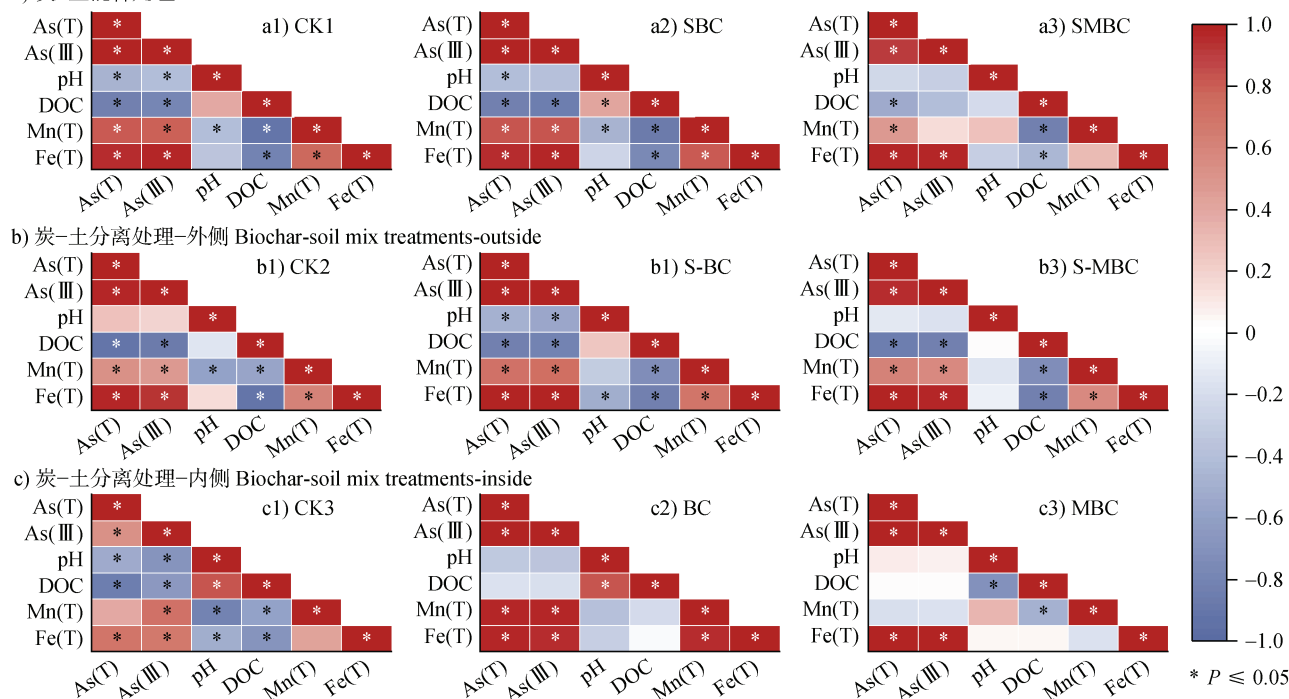
通过进一步分析发现, 添加 MBC 还显著降低了土壤溶液 Fe (T) 浓度和土壤有效态 Fe 含量。生物质炭在水溶液中对 Fe 离子具有良好的亲和力<sup>[24]</sup>, 通过炭-土分离处理检测到隔离袋中 MBC 在 28 d 时的 Fe 含量达到了  $3.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (图 6c)。土壤中铁矿物的还原溶解是促进淹水稻田土壤砷释放的重要机制<sup>[24]</sup>, 但 MBC 上的锰氧化物不仅能促进土壤中的 As (III) 向 As (V) 转变, 还能促进铁氧化物在厌氧条件下还原溶解产生的 Fe (II) 向 FeOOH 转变, 有助于 FeOOH 与 As (V) 发生吸附和共沉淀作用<sup>[25]</sup>。同时, MBC 能够促进土壤溶液 As (III) 向 As (V) 转变并释放出大量的 Mn (II), 还原溶解的 Mn (II) 可与 As (V) 形成 As (V)-Mn (II) 复合物或重新吸附在 MBC 或土壤上<sup>[26]</sup>。此外, Mn (II) 在固相上的再吸附可增加其表面正电荷, 有助于在中性和碱性条件下促进固相对砷阴离子的吸附<sup>[27]</sup>。McCann 等<sup>[28]</sup>研究还发现 Mn (II) 吸附在材料表面会形成锰氧化物, 有助于增加 As 的吸附位点。先前的研究证实, As (III) 的氧化在缺氧条件下完全由锰氧化物控制<sup>[29]</sup>, 但本研究未添加 MBC 处理的土壤溶液 Mn (T) 浓度与 As (T/III) 浓度之间呈正相关 ( $P < 0.05$ ) (图 7), 并且其土壤溶液 iAs 主要以 As (III) 为主 (图 2), 这说明未添加 MBC 处理的土壤溶液 Mn (T) 浓度在 3 d 时迅速增加可归结于土壤出现厌氧现象后含砷锰矿物的还原溶解, 导致固相砷释放至液相中<sup>[30]</sup>。土壤天然存在的锰氧化物的氧化能力有限,  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和微生物代谢物的积累会使锰氧化物表面迅速钝化, 导致锰氧化物氧化 As (III) 的能力受到限制, 不能有效地减少 As (III) 的浓度<sup>[31]</sup>。MBC 具有较大的比表面积和丰富的孔隙结构, 在淹水的土壤中有助于缓解锰氧化物的钝化、促进 As (III) 的氧化。

此外, 大部分处理的土壤溶液 DOC 与 As (T/III) 浓度之间呈显著负相关 ( $P < 0.05$ ) (图 7), 这是由于带负电荷的 DOC 会与 iAs 竞争固相土壤的吸附位点, 促进砷从土壤固相络合位点中解吸, 还会刺激 Fe (III) 还原细菌, 促进铁氧化物还原溶解, 导致砷释放至土壤溶液中<sup>[32]</sup>。生物质炭本身含有易于矿化和可提取的可溶性有机碳 (图 4c), 有研究发现生物质炭通过释放 DOC 随后与 Fe 络合来促进土壤中氧化铁的溶解, 导致砷迁移性的增加<sup>[33]</sup>。但就研究结果而言, 添加 MBC 不仅抑制了砷的释放, 而

且在后续的培养时间里溶液 DOC 浓度均显著低于 CK, 这是由于 MBC 对 DOC 具有一定的亲和力,

可能促进 DOC 特异性吸附固定砷, 或与 Fe 和 As 形成 DOC-Fe-As 三元复合物<sup>[16]</sup>。

a) 炭-土混合处理 Biochar-soil mix treatments



注: 颜色深浅代表相关性的强弱; 红色代表正相关, 蓝色代表负相关。Note: The depth of the color represents the strength of the correlation; red represents a positive correlation, and blue represents a negative correlation.

图 7 炭-土混合处理 (a) 以及炭-土分离处理外侧 (b) 和内侧 (c) 土壤溶液不同性质之间的相关性

Fig. 7 Correlation analysis diagram between different properties of soil solution in the biochar-soil mix treatments (a) and the biochar-soil separation treatments outside (b) and inside (c)

### 3.2 锰改性生物质炭调节土壤 As 赋存形态的作用机制

从炭-土混合处理可以看出, 在持续的淹水培养下, 添加锰改性生物质炭 MBC 可促进土壤有效态 As 含量保持在稳定的范围内 (图 3a1), 显著降低土壤有效态 As 含量。通过炭-土分离处理进一步发现隔离袋外土壤有效态 As 含量呈逐渐降低的趋势, 在 28 d 时达到了与炭-土混合处理 SMBC 相近的值 (图 3a2), 说明 MBC 可通过吸附-氧化土壤溶液中游离态 As 使土壤有效态 As 含量缓慢降低, 并达到稳定水平。另一方面, 由炭-土混合处理可明显看出添加 MBC 能显著增加土壤有效态 Mn 含量 (图 5b1), 并降低有效态 Fe 含量 (图 6b1), 有助于酸可提取态 As 向相对稳定的 As 形态转变 (图 3b1)。而与 CK2 相比, 未改性生物质炭对土壤有效态 Mn、Fe 含量无显著影响 ( $P > 0.05$ ), 甚至在 28 d 时有效态 As

含量显著增加 ( $P < 0.05$ ), 且酸可提取态 As 占比高于 CK1, 这与大多数研究结果<sup>[7, 34]</sup>一致, 即添加 BC 可能会促进砷在土壤中迁移, 导致砷的有效性增加, 并抑制酸可提取态 As 向相对稳定的 As 形态转变。根据炭-土分离处理进一步分析发现, 与 CK2 相比, BC 和 MBC 在 7 d 时均显著提高了土壤砷的有效性 ( $P < 0.05$ ) (图 3a2), 这可能是由于生物质炭上的可溶态灰分元素如 Mn、钾、钙、镁可增加土壤的盐基饱和度导致土壤溶液 pH 增加 (图 4a2), 提高了土壤中砷的静电排斥力<sup>[11, 23]</sup>。此外, 生物质炭释放 DOC 至外侧土壤溶液中也很可能与 As 竞争吸附至土壤颗粒上, 从而增强土壤砷的迁移率<sup>[17]</sup>。然而, 随着培养时间延长, BC 和 MBC 均能逐渐降低隔离袋外侧土壤有效态 As 含量 (与 CK2 相比) (图 3a2), 对其他重金属有效性的变化趋势也较为相似 (图 5b2, 图 6b2)。其中 MBC 更能促进外侧土壤有效态

As、Fe 含量的降低, 并增加有效态 Mn 含量。MBC 上部分锰氧化物通过氧化还原过程释放出 Mn 离子由溶液进入土壤中会增加土壤有效态 Mn 含量, 并随着培养时间而逐渐降低(图 5b2), 而铁锰结合态 As (F2) 占比逐渐增多(图 3b2), 说明有效态 Mn 参与并增强了 As 的固定化。此外, MBC 与土壤无直接接触的情况下也能明显降低外侧土壤有效态 Fe 含量, 但在 28 d 时较 CK2 略有增加, 这可能是由于水铁矿还原转化为磁铁矿的过程中会产生一段时间的 As (Ⅲ) 滞留, 即次生铁相固定 As (Ⅲ), 但长时间的铁还原和孔隙水置换过程中化学失衡可能会导致 As (Ⅲ) 释放<sup>[35]</sup>, 这也引起了土壤有效态 Fe 的增加。通过对比炭-土分离处理下 As 和 Fe 在生物质炭上的含量(图 2d, 图 6c)可知, 负载锰氧化物增强了生物质炭对 Fe、As 的吸附, 且 MBC 对 Fe 的亲合力远高于 As。很多研究表明锰氧化物可通过对 Fe (Ⅱ) 和 As (Ⅲ) 的快速氧化促进 As (Ⅴ) 吸附至新形成的 Fe (Ⅲ) 氧化物中来增强 As 的保留<sup>[14]</sup>, 因此, MBC 也可通过吸附 Fe 来促进 As 的固定。但 Fe (Ⅱ) 与 As (Ⅲ) 产生竞争性氧化以及 Fe (Ⅲ)、Mn (Ⅱ) 对 MBC 的钝化作用可能会阻碍 As (Ⅲ) 的氧化<sup>[18]</sup>, 由生物质炭上 Mn 含量的动态变化可知其在 7~28 d 时无显著性差异 ( $P > 0.05$ ) (图 5c), 进一步说明 MBC 上的锰氧化物可能由于钝化作用而不能完全参与氧化还原过程。

### 3.3 锰改性生物质炭促进土壤砷固定的潜在路径

本研究通过炭-土混合和分离处理对比各自对照, 总结 MBC 调控砷在土壤溶液向土壤固定的主要路径。在淹水条件下, MBC 可通过溶液吸附-释放 Mn、Fe、DOC 等物质, 直接或间接引起土壤化学性质变化从而影响土壤溶液和土壤中砷的迁移转化, 包括 MBC 负载的锰氧化物对溶液中 As (Ⅲ) 和 Fe (Ⅱ) 的氧化作用, 产生的 Fe (Ⅲ) 以及 Mn (Ⅱ) 可与 As (Ⅴ) 形成复合物或吸附在固相上增强对溶液 iAs 的固定<sup>[6]</sup>; 其次, MBC 向溶液释放出大量 DOC 短期内会与 iAs 对土壤上的吸附位点产生竞争吸附, 但长期培养下可能会促进形成 DOC-As 和 DOC-Fe-As 复合物<sup>[16]</sup>; 此外, MBC 自身具有的巨大比表面积和丰富孔隙结构(表 1)也能促进 iAs 的吸附固定, 还能缓解淹水条件下锰氧化物的钝化作用, 有助于溶液 As (Ⅲ) 持续氧化。因此, 尽管淹水土壤铁、锰矿物的还原溶解导致固相砷释放至

液相中, 但添加 MBC 能抑制铁矿物的还原溶解, 降低土壤有效态 Fe 含量, 但增加土壤有效态 Mn 含量, 进而促进固相对 As 的保留和固定化, 并促进土壤有效态 As 向相对稳定的可还原态、可氧化态和残渣态 As 转变, 从而降低土壤砷的有效性和迁移性。

## 4 结 论

本研究采用土壤淹水培养试验, 通过炭-土混合和分离处理对比分析锰改性生物质炭 (MBC) 对土壤液相-固相系统中砷迁移和转化的影响。结果发现, 与对照和未改性生物质炭相比, MBC 显著提升交换、吸附土壤溶液中 iAs 的能力。MBC 上负载的锰氧化物显著促进溶液 As (Ⅲ) 氧化为 As (Ⅴ), 在培养期间始终维持低浓度 As (Ⅲ) ( $0.02 \sim 0.88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。同时, MBC 向土壤溶液中释放的 Mn 离子易与游离态 As (Ⅴ) 形成沉淀, 促进 iAs 在固相上吸附。此外, MBC 上 Fe 含量随时间不断增加, 说明 MBC 对 Fe 离子表现出较好的亲合力, 并通过 MBC 上锰氧化物的还原提高土壤溶液 pH 进而促进 Fe 离子在固相中沉淀, 从而进一步增强固相对溶液 iAs 的吸附。MBC 负载的锰氧化物还能抑制固相铁矿物还原溶解, 促进土壤有效态 Fe 和 As 含量显著降低 ( $P < 0.05$ )。因此, 添加 MBC 能促进土壤有效态 As 向更稳定的铁锰结合态和残渣态 As 转变, 阻碍土壤砷重新分配到土壤溶液中, 使土壤有效态 As 含量稳定在较低的范围内。

## 参考文献 (References)

- [1] An L H, Liu M C, Zhang J Q, et al. Sources of arsenic in soil and affecting factors of migration and release: A review[J]. Soils, 2020, 52 (2): 234—246. [安礼航, 刘敏超, 张建强, 等. 土壤中砷的来源及迁移释放影响因素研究进展[J]. 土壤, 2020, 52 (2): 234—246.]
- [2] Cao R, Wang Y, Chen S, et al. Research progress on in-situ passivation remediation technology of cadmium and arsenic compound contaminated paddy soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60 (3): 657—672. [曹锐, 王悦, 陈爽, 等. 镉砷复合污染水稻土原位钝化修复技术研究进展[J]. 土壤学报, 2023, 60 (3): 657—672.]
- [3] Tan X F, Liu Y G, Zeng G M, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions[J]. Chemosphere, 2015, 125: 70—85.
- [4] Gao X, Peng Y T, Guo L L, et al. Arsenic adsorption on layered double hydroxides biochars and their amended

- red and calcareous soils[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 271: 111045.
- [ 5 ] Zhang K, Yi Y Q, Fang Z Q. Remediation of cadmium or arsenic contaminated water and soil by modified biochar: A review[J]. Chemosphere, 2023, 311: 136914.
- [ 6 ] Huang Q, Tong F, Gao Y, et al. Enhanced simultaneous arsenite oxidation and sorption by Mn-modified biochar: Insight into the mechanisms under optimal modification condition[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11 ( 3 ): 109612.
- [ 7 ] Liu M, Sun F X, Lv Y Z, et al. Remediation of arsenic-contaminated soil by nano-zirconia modified biochar[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28 ( 48 ): 68792—68803.
- [ 8 ] Wu C, Cui M Q, Xue S G, et al. Remediation of arsenic-contaminated paddy soil by iron-modified biochar[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25 ( 21 ): 20792—20801.
- [ 9 ] Wang Y K, Liang T, Zhou G P, et al. Cadmium adsorption characteristics of different biochar and their regulatory effects on soil Cd pollution, in Yunnan[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024, 61 ( 1 ): 151—162. [王一锟, 梁婷, 周国朋, 等. 不同生物质炭的镉吸附特征及对云南土壤镉污染的调控效应[J]. 土壤学报, 2024, 61 ( 1 ): 151—162.]
- [ 10 ] Feng Z J, Fan Z L, Song H P, et al. Biochar induced changes of soil dissolved organic matter: The release and adsorption of dissolved organic matter by biochar and soil[J]. Science of the Total Environment, 2021, 783: 147091.
- [ 11 ] Zhang W, Cho Y, Vithanage M, et al. Arsenic removal from water and soils using pristine and modified biochars[J]. Biochar, 2022, 4 ( 1 ): 55.
- [ 12 ] Ren X H, He J Y, Chen Q, et al. Marked changes in biochar's ability to directly immobilize Cd in soil with aging : Implication for biochar remediation of Cd-contaminated soil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29 ( 49 ): 73856—73864.
- [ 13 ] Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. [鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.]
- [ 14 ] Leksungnoen P, Wisawapipat W, Ketrot D, et al. Biochar and ash derived from silicon-rich rice husk decrease inorganic arsenic species in rice grain[J]. Science of the Total Environment, 2019, 684: 360—370.
- [ 15 ] Abbas M H H, Abdelhafez A A. Role of EDTA in arsenic mobilization and its uptake by maize grown on an As-polluted soil[J]. Chemosphere, 2013, 90 ( 2 ): 588—594.
- [ 16 ] Li G, Khan S, Ibrahim M, et al. Biochars induced modification of dissolved organic matter ( DOM ) in soil and its impact on mobility and bioaccumulation of arsenic and cadmium[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 348: 100—108.
- [ 17 ] Kim H B, Kim S H, Jeon E K, et al. Effect of dissolved organic carbon from sludge, rice straw and spent coffee ground biochar on the mobility of arsenic in soil[J]. Science of the Total Environment, 2018, 636: 1241—1248.
- [ 18 ] Ehlert K, Mikutta C, Kretzschmar R. Effects of manganese oxide on arsenic reduction and leaching from contaminated floodplain soil[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50 ( 17 ): 9251—9261.
- [ 19 ] Huang R, Wang X, Xing B S. Removal of labile arsenic from flooded paddy soils with a novel extractive column loaded with quartz-supported nanoscale zero-valent iron[J]. Environmental Pollution, 2019, 255: 113249.
- [ 20 ] Bi L Y, Li Z R, Wang L, et al. Evolution of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> in environment and its interaction with metal ions: A review[J]. Soils, 2023, 55 ( 5 ): 935—942. [毕莉艳, 李祖然, 王磊, 等.  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 在环境中的演化及其与金属离子的相互作用研究进展[J]. 土壤, 2023, 55 ( 5 ): 935—942.]
- [ 21 ] Karczewska A, Lewińska K, Siepak M, et al. Transformation of beech forest litter as a factor that triggers arsenic solubility in soils developed on historical mine dumps[J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, 18 ( 8 ): 2749—2758.
- [ 22 ] Zheng R L, Cai C, Liang J H, et al. The effects of biochars from rice residue on the formation of iron plaque and the accumulation of Cd, Zn, Pb, As in rice ( *Oryza sativa* L. ) seedlings[J]. Chemosphere, 2012, 89 ( 7 ): 856—862.
- [ 23 ] Xu Q, Xu Q Y, Zhu H, et al. Does biochar application in heavy metal-contaminated soils affect soil micronutrient dynamics?[J]. Chemosphere, 2022, 290: 133349.
- [ 24 ] Sorrenti G, Masiello C A, Toselli M. Biochar interferes with kiwifruit Fe-nutrition in calcareous soil[J]. Geoderma, 2016, 272: 10—19.
- [ 25 ] Kappler A, Bryce C, Mansor M, et al. An evolving view on biogeochemical cycling of iron[J]. Nature Reviews Microbiology, 2021, 19 ( 6 ): 360—374.
- [ 26 ] Ajith N, Bhattacharyya K, Ipte P R, et al. Interaction of arsenic ( III ) and arsenic ( V ) on manganese dioxide: XPS and electrochemical investigations[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2019, 54 ( 4 ): 277—285.
- [ 27 ] Ociński D, Jacukowicz-Sobala I, Mazur P, et al. Water treatment residuals containing iron and manganese oxides for arsenic removal from water-Characterization of physicochemical properties and adsorption studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 294: 210—221.

- [ 28 ] McCann C M, Peacock C L, Hudson-Edwards K A, et al. In situ arsenic oxidation and sorption by a Fe-Mn binary oxide waste in soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 342: 724—731.
- [ 29 ] Ying S C, Kocar B D, Fendorf S. Oxidation and competitive retention of arsenic between iron- and manganese oxides[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 96: 294—303.
- [ 30 ] Li B Y, Zhou S, Wei D N, et al. Mitigating arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) from typical arsenic contaminated paddy soil of southern China using nanostructured  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>: Pot experiment and field application[J]. Science of the Total Environment, 2019, 650: 546—556.
- [ 31 ] Xu X W, Chen C, Wang P, et al. Control of arsenic mobilization in paddy soils by manganese and iron oxides[J]. Environmental Pollution, 2017, 231: 37—47.
- [ 32 ] Fang W, Yang D X, Williams P N, et al. Distinct response of arsenic speciation and bioavailability to different exogenous organic matter in paddy soil[J]. Chemosphere, 2022, 309: 136653.
- [ 33 ] Kim H B, Kim J G, Choi J H, et al. Photo-induced redox coupling of dissolved organic matter and iron in biochars and soil system: Enhanced mobility of arsenic[J]. Science of the Total Environment, 2019, 689: 1037—1043.
- [ 34 ] Wang N, Xue X M, Juhasz A L, et al. Biochar increases arsenic release from an anaerobic paddy soil due to enhanced microbial reduction of iron and arsenic[J]. Environmental Pollution, 2017, 220: 514—522.
- [ 35 ] Tufano K J, Fendorf S. Confounding impacts of iron reduction on arsenic retention[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42 ( 13 ): 4777—4783.

( 责任编辑：陈荣府 )