

# 硅-铁改性生物质炭对水土环境中镉砷的吸附及钝化机制研究\*

李诗怡<sup>1</sup>, 茹东周<sup>1</sup>, 房友田<sup>1</sup>, 田欣<sup>1,2</sup>, 连斌<sup>1,2</sup>, 赵科理<sup>1,2</sup>, 李章涛<sup>3</sup>, 吴骥子<sup>1,2†</sup>

(1. 浙江农林大学环境与资源学院, 杭州 311300; 2. 浙江农林大学浙江省土壤污染生物修复重点实验室, 杭州311300; 3. 浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室, 浙江科技大学, 杭州 310023)

**摘要:** 土壤、水体中共存的镉 (Cd)、砷 (As) 极易通过食物链危害人类健康, 是亟待解决的全球性环境问题。通过共沉淀-物理混合法制备新型硅-铁改性生物质炭 (CMSMB), 并通过 Cd、As 复合污染水体吸附试验与土壤培养试验探究其修复能力与机理。结果表明, CMSMB 对 Cd(II)、As(III) 复合污染修复效果优异, 最大吸附容量分别为 272.73 和 17.59 mg·g<sup>-1</sup>, 两种元素在 CMSMB 表面的吸附过程同时存在拮抗和协同作用, 其相对强弱取决于溶液中 Cd(II) 和 As(III) 的浓度。拮抗作用主要源于 Cd(II)、As(III) 对羟基和芳环表面结合位点的竞争, 而协同作用主要通过静电吸附、Cd-As 共沉淀和三元表面络合物的形成实现。土壤培养 20 d 后, CMSMB 的添加提高了土壤 pH 和可溶性有机碳含量, 从而促进土壤中有效态 Cd 浓度的显著降低 (降幅 64.86%~74.25%), 是 CMSMB 与土壤理化性质变化交互引起的静电吸附、沉淀、络合等机制共同作用的结果。而短期土壤培养下 CMSMB 对土壤 As 有效性影响不显著, 有效态 As 浓度仅随培养时间增加而略有降低。综上所述, CMSMB 是一种对 Cd(II)、As(III) 复合污染水体有着良好修复能力的环境功能材料, 其在短期内能实现对复合污染土壤中 Cd 的钝化和抑制 As 有效性升高的趋势, 可应用于矿尾水、农用地污灌水等镉砷复合污染污水及农用地土壤的修复, 但其长期修复能力及修复所包含迁移转化和微生物组学机制, 有待进一步探究和验证。

**关键词:** 重金属; 铁改性生物质炭; 硅-铁复合材料; 吸附机理; 原位修复

中图分类号: X171.5 文献标志码: A

## Adsorption and Passivation Mechanisms of Cadmium and Arsenic Contamination in Water and Soil Environments by Silico-Ferric Modified Biochar

LI Shiyi<sup>1</sup>, RU Dongzhou<sup>1</sup>, FANG Youtian<sup>1</sup>, TIAN Xin<sup>1,2</sup>, LIAN Bin<sup>1,2</sup>, ZHAO Keli<sup>1,2</sup>, LI Zhangtao<sup>3</sup>, WU Jizi<sup>1,2†</sup>

(1. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang A & F University, Hangzhou 311300, China; 2. Key Laboratory of Soil Contamination Bioremediation of Zhejiang Province, Zhejiang A & F University, Hangzhou 311300, China; 3. Key Laboratory of Recycling and Eco-Treatment of Waste Biomass of Zhejiang Province, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

**Abstract: 【Objective】** The coexistence of cadmium (Cd) and arsenic (As) in soil and water has emerged as a critical global environmental concern due to the significant risks it poses to human health through the food chain. To address this pressing issue, a novel silicon-iron modified biochar (CMSMB) was developed using a co-precipitation-physical mixing method.

**【Method】** The study aimed to comprehensively investigate the remediation capabilities and underlying mechanisms of CMSMB through a series of batch experiments and soil incubation trials in environments contaminated by both Cd and As.

**【Result】** In batch experiments, CMSMB exhibited an impressive maximum adsorption capacity of 272.73 and 17.59 mg·g<sup>-1</sup> for Cd(II) and As(III), respectively. The adsorption processes on the CMSMB surface were intricate, involving a simultaneous

\*国家自然科学基金项目 (42207011)、国家级大学生创新创业训练项目 (202210341022) 和浙江省自然科学基金项目 (LQ22D010009) 共同资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 42207011), the National Innovative Entrepreneurship Training Program for Undergraduates of China (No. 202210341022) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (No. LQ22D010009)

†通讯作者 Corresponding author, E-mail: jiziwu@zafu.edu.cn

作者简介: 李诗怡 (2002—), 女, 主要从事土壤污染修复与控制研究。E-mail:1846759293@qq.com

收稿日期: 2023-07-15; 收到修改稿日期: 2024-03-02; 网络首发日期 (www.cnki.net):

interplay of antagonistic and synergistic interactions, and the relative strengths of these interactions were found to be controlled by the concentrations of Cd(II) and As(III) in the solution. The antagonistic effect primarily originated from the competitive binding of Cd(II) and As(III) to hydroxyl and aromatic rings. Conversely, the synergistic effect relied on electrostatic adsorption, Cd-As co-precipitation, and the formation of ternary surface complexes. Soil incubation experiments conducted over 20 days revealed significant positive outcomes. The application of CMSMB led to a substantial increase in soil pH and dissolved organic carbon (DOC) content. Consequently, there was a noteworthy decrease (ranging from 64.86% to 74.25%) in the concentration of available Cd in the soil. These changes were attributed to the impact of electrostatic adsorption, precipitation, and complexation resulting from the intricate interplay between CMSMB and alterations in the soil physicochemical properties. However, in the short-term soil incubation, CMSMB exhibited a negligible influence on the bioavailability of As in the soil. The concentration of bioavailable As showed only a slight decline with increasing incubation time which suggests that the remediation effect of CMSMB on As in co-contaminated soils may require a longer duration for observable impacts. **【Conclusion】**In summary, CMSMB emerges as a potent environmental agent with remarkable efficacy in remediating water contaminated by Cd(II) and As(III) co-contamination. Furthermore, it demonstrates the ability to passivate Cd in co-contaminated soils, leading to a substantial reduction in the bioavailable Cd. However, its influence on the bioavailability of As in the soil during short-term application appears to be limited. CMSMB demonstrates applicability in the remediation of farmland soils and wastewater contaminated with cadmium and arsenic, found in sources such as mining tailings and agricultural irrigation. However, its long-term remediation capacity, encompassing migration, transformation, and microbiological mechanisms, requires further in-depth exploration and validation.

**Key words:** Heavy metals; Iron-modified biochar; Silico-ferric composite material; Adsorption mechanisms; *In-situ* remediation

土壤是人类生存和发展的基石，是保障粮食安全的重要物质基础。《全国土壤污染状况调查公报》（以下简称《调查公报》）显示，2014年全国土壤总点位超标率为16.1%，其中82.8%来自重金属污染物超标。如何对受到重金属污染的农田土壤进行有效修复，是我国环境领域亟待解决的重要科学问题。镉（Cd）和砷（As）是危害较大、污染面积较广的重金属污染物<sup>[1]</sup>，在《调查公报》中点位超标率分别位居第一和第三。这两种元素常共存于污染矿区周边农田土壤和地下水。Cd、As元素进入水体后，易通过摄食和吸附作用被生物利用，累积在水体沉积物中和底栖水生生物体内造成急性和慢性中毒，最终通过食物链或饮用水摄入危害人体健康<sup>[2]</sup>。同时，水稻有着较强的Cd、As富集能力，通过土壤-水稻-人体耦合过程使Cd吸收进入人体后，会形成镉硫蛋白，对肾脏、肝脏造成危害<sup>[3]</sup>，而过量As则会干扰细胞的正常代谢，影响呼吸和氧化过程，使细胞发生病变<sup>[4]</sup>。我国作为水稻生产大国，在珠江三角洲、湖南省等水稻主产区已遭受到了不同程度的水体和土壤Cd、As复合污染，严重危害粮食安全、威胁人体健康<sup>[5]</sup>。Cd、As有着相反的化学特性，难以用单一常规的手段修复。当土壤pH升高时，通过吸附与沉淀作用，会降低Cd的有效性，但As的有效性却会随着pH的升高而提高，使As更易进入水稻籽粒富集。水稻种植时土壤多为淹水条件，土壤中的Cd在还原性条件下能与硫（S）生成移动性低的CdS沉淀，降低镉的生物有效性，但As则会由于铁锰氧化物的还原溶解而被释放进入土壤，转化为可溶态；在土壤好氧条件下，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的还原被抑制，导致Cd的可溶性增强，而相应的铁锰氧化物含量增加，As被吸附固定。在水体中，吸附剂所带电荷对Cd和As也产生了截然相反的静电作用力。因此，开发一种可高效、环境友好的修复Cd、As复合污染的技术手段并深入探究其修复机理，可为受污染水体和耕地修复工作提供理论和技术支持，是迫在眉睫的需求。

磁改性生物质炭材料是近年来受到广泛关注的一类生物质炭基环境功能材料。生物质炭是一种由生物质原料在高温厌氧条件下热解得到的富炭、多孔隙材料<sup>[6]</sup>，作为一种优良的土壤改良剂，因其结构基础良好，表面积大，有很好的吸附性，是理想的化学钝化修复材料。它通过吸附、沉淀、络合、离子交换等方式，将有效态重金属转化为稳定态，降低重金属的生物利用度，达到修复被污染土壤的效果<sup>[7-8]</sup>。但由于其带负电荷的表面以及磷酸根的竞争，生物质炭对锑（Sb）、As等以含氧阴离子形式存在的重金属修复性能不佳。因此，已有研究将氧化铁、零价铁、钴氧化物等磁性组分负载至生物质炭表面制备磁改性生物质炭，从而实现了对阴阳离子重金属的同时吸附钝化，还可通过施加外部磁场，实现磁性吸附剂的分离，进而回收—再生—再利用，如通过表面螯合作用吸附固定水体与土壤中的As<sup>[9]</sup>。此外，团聚问题在磁性材料中容易发生，但通过将其均匀分散并附着

在生物质炭表面,可显著提高材料稳定性,增强修复效果。前期研究发现,磁改性生物质炭能有效降低水体、土壤和水稻籽粒中 As 含量,然而虽然材料降低了土壤中 Cd 的有效性,但会导致孔隙水中 Cd 含量上升,进而增加了籽粒中 Cd 的积累;同时材料高添加比例下,铁氧化物会对水稻产生铁毒作用。因此需进一步对磁改性生物质炭进行改良,提升修复性能,降低生物毒害。

硅(Si)是水稻生长所必需的元素<sup>[10]</sup>,能增强其茎秆强度和抗倒伏能力。富硅材料通常 pH 较高,可通过带负电荷的表面对阳离子重金属进行吸附<sup>[11]</sup>,能在促进水稻生长的同时抑制 Cd 的毒性<sup>[12]</sup>。Si 的添加能够通过增加细胞壁中的 Si 含量,减轻 Cd 对水稻的毒性并增强水稻对 Cd 的抗性<sup>[13]</sup>。田间施用硅肥,能够有效降低水稻籽粒中的 Cd、As 含量<sup>[14]</sup>,且在一定程度上可缓解淹水条件下亚铁离子的毒性,减弱材料所带来的铁毒胁迫<sup>[15]</sup>。此外,前期已通过水溶液吸附筛选了不同含硅物质,证明将  $\text{CaSiO}_3$  添加至磁改性生物质炭材料中,能够提升磁性生物质炭对 Cd 和 As 的修复能力(未发表)。当前对于改性生物质炭修复重金属污染的研究,主要集中在一元或多元阳离子重金属的水溶液体系修复,而针对阴阳离子共存的 Cd 和 As 复合污染修复机理的研究较缺乏<sup>[16]</sup>;同时,对污染土壤原位修复研究也有所欠缺,如有研究者通过球磨法制备得到了铁锰氧化物-生物质炭-微生物复合材料<sup>[17]</sup>,但仅探究了该材料对水溶液中单一元素的吸附能力和行为,并未对真实土壤体系进行修复探究。综上所述,本研究旨在构建一种高效修复材料,并通过 Cd、As 复合污染吸附试验和土壤培养试验,验证该材料在水体、土壤中修复效果及机制。首先,制备硅-铁改性生物质炭(CMSMB),通过吸附试验探究 CMSMB 对 Cd 和 As 的吸附能力、行为和机理,并在此基础上开展为期 30 d 的土壤培养试验,通过对土壤理化性质、重金属有效性的测定,结合修复机理表征,进一步明确 CMSMB 对土壤中 Cd、As 钝化效果及机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料及试剂

试验所用生物质原料取材于江苏连云港某地农业废弃水稻秸秆。所用化学试剂包括  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (AR, 国药集团化学试剂有限公司)、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (AR, 上海展云化工有限公司)、NaOH (AR, 国药集团化学试剂有限公司)、HCl (GR, 永华化学股份有限公司)、 $\text{CaSiO}_3$  (AR, 上海麦克林生化有限公司)、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (AR, 上海麦克林生化有限公司)、 $\text{NaAsO}_2$  (AR, SIGMA-ALDRICH Co)、 $\text{HNO}_3$  (GR, 西陇科学股份有限公司)、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (AR, 国药集团化学试剂有限公司)、 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (AR, 国药集团化学试剂有限公司)、 $\text{NaBH}_4$  (AR, 上海凌峰化学试剂有限公司)、 $\text{CaCl}_2$  (AR, 上海麦克林生化有限公司)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (GR, 国药集团化学试剂有限公司)。

### 1.2 材料制备

本实验的生物质炭以水稻秸秆为原料,粉碎后过 20 目筛保存。将  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  混合溶解,其中  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 与  $\text{Fe}^{3+}$  摩尔浓度比为 1:2。将粉碎后的秸秆浸没于混合溶液中,向溶液中逐滴加入  $5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 并搅拌直至溶液 pH 为 11~12,继续搅拌 0.5 h 后静置 24 h,过滤后真空冷冻干燥待用。在上述混合物中加入 20% (质量百分比) 的  $\text{CaSiO}_3$ ,置于马弗炉中,  $400^\circ\text{C}$  厌氧热解 2 h,冷却至室温后研磨过 10 目筛,得到硅-铁改性生物质炭(CMSMB),保存待用。

### 1.3 Cd(II)、As(III)复合吸附试验

溶液初始 pH 对吸附去除率的影响试验:设置 pH 为 2、3、4、5、6、7、8 的  $10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  As(III) ( $\text{NaAsO}_2$  配制  $1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的储备液稀释所得)和  $30\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  Cd(II) ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  配制  $1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的储备液稀释所得)的混合溶液(试验中重金属浓度表示单元素的质量浓度),加入  $25 \pm 0.5\text{mg}$  CMSMB,振荡 ( $25^\circ\text{C}$ ,  $180\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 24 h 后,使用  $0.45\ \mu\text{m}$  滤膜过滤,测定上清液中 Cd、As 浓度。选取对 Cd、As 去除率最高的 pH (pH 6) 为最适初始 pH,用于后续试验。

吸附动力学试验:将  $10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  As(III)和  $30\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  Cd(II)的混合溶液与  $25 \pm 0.5\text{mg}$  CMSMB 混合,室温条件下 ( $25^\circ\text{C}$ ) 在最适 pH 下分别在振荡 1 min、5 min、10 min、0.5 h、1 h、2 h、4 h、8 h、12 h、24 h、48 h 后,过滤测定同上。选取吸附平衡最佳振荡时间 (24 h),用于后续试验。

吸附热力学试验：将浓度为 1、10、20 mg·L<sup>-1</sup> 的 As(III) 溶液添加至初始浓度为 1、2.5、5、10、20、40、60 和 100 mg·L<sup>-1</sup> 的 Cd(II) 溶液中，调节 pH 至 6。取 25 mL 混合溶液与 25 mg CMSMB 混合，振荡 (25 °C, 180 r·min<sup>-1</sup>) 24 h，将悬浊液用 0.45 μm 滤膜过滤，测定上清液 Cd(II) 浓度。将浓度为 5、40、100 mg·L<sup>-1</sup> 的 Cd(II) 溶液添加至初始浓度为 0.5、1、2.5、5、10、15、20 mg·L<sup>-1</sup> 的 As(III) 溶液中，调节 pH 至 6。取 25 mL 混合溶液与 25±0.5 mg CMSMB 混合，振荡 (25 °C, 180 r·min<sup>-1</sup>) 24 h 后，将悬浊液用 0.45 μm 滤膜过滤，测定上清液 As(III) 浓度。

#### 1.4 材料表征方法

吸附前材料准备：称取适量生物质炭、硅-铁改性生物质炭，研磨过 100 目筛，分装保存。吸附后材料准备：通过磁分离的手段，回收完成吸附试验后的硅-铁改性生物质炭材料，冷冻干燥后研磨过 100 目筛保存。通过扫描电镜 (Scanning electron microscope, SEM)、X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 技术及傅里叶红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)，对吸附前后材料的表面结构、官能团、矿物相进行分析鉴定。

#### 1.5 土培试验

供试水稻土壤采集自浙江省某市农用地，理化性质如表 1 所示。将土样风干后过 10 目筛，备用。称取 1 kg 风干水稻土，置于塑料培养盆中，分别添加 0.5%、1%、2% (质量百分比，下同) 的硅-铁改性生物质炭 (CMSMB) 和生物质炭 (SMB)，培养期间保持 40% 的田间持水量，室温 (25 °C) 条件下培养。在第 1、3、5、10、15、20 天采集土样并分别研磨过 10 目和 60 目筛，测定其土壤 pH、可溶性有机碳 (Dissolved organic carbon, DOC) 和 Cd、As 有效态含量。

土壤 pH 的测定：取 2 g 过 10 目筛土样与 5 mL 超纯水混合，振荡 2 h，使用 pH 计测定悬浊液 pH。

土壤可溶性有机碳的测定：取 5 g 过 10 目筛土样与 75 mL 超纯水混合振荡 1 h，5 000 r·min<sup>-1</sup> 离心 5 min，用 0.45 μm 滤膜过滤，使用 TOC 测定仪 (TOC-L CPN, Shimadzu, 日本) 测定滤液有机碳含量。

土壤有效态 Cd 含量测定：将 30 mL 浓度为 0.01 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> 溶液与 1 g 过 60 目土样混合振荡 2 h，用 0.45 μm 滤膜过滤，测定滤液 Cd 浓度。

土壤有效态 As 含量测定：取 25 mL 浓度为 0.05 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液与 1 g 过 60 目土样混合振荡 16 h，用 0.45 μm 滤膜过滤，测定滤液 As 浓度。

表 1 供试土壤的 Cd、As 全量和基本理化性质

Table 1 The total amount of Cd and As and the basic physical and chemical properties of the tested soil

土壤 Soil	TCd/(mg·kg <sup>-1</sup> )	TAs/(mg·kg <sup>-1</sup> )	pH	SOM/(g·kg <sup>-1</sup> )	砂粒 Sand/(g·kg <sup>-1</sup> )	粉粒 Silt/(g·kg <sup>-1</sup> )	黏粒 Clay/(g·kg <sup>-1</sup> )
水稻土 <sup>①</sup>	0.98	73.01	5.28	22.29	10.85	583.7	307.7

注：TCd：全镉；TAs：全砷；SOM：土壤有机质。Note: TCd: Total Cd; TAs: Total As; SOM: Soil organic matter. ①Paddy Soil.

#### 1.6 数据测定与统计分析

水溶液 As(III) 及土壤有效态 As 含量测定：使用 5% C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>/CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S 混合液、稀盐酸将待测液定容稀释 10 倍，并配置 NaBH<sub>4</sub> 载液，使用双道原子荧光光度计 (AFS-2202E, 北京海光仪器) 测定含量；水溶液 Cd(II) 及土壤有效态 Cd 含量测定：使用 2% 稀硝酸将待测液稀释定容至浓度小于 100 μg·L<sup>-1</sup>，使用石墨炉原子吸收分光光度计 (AA-7000, SHIMADZU, 日本) 测定含量。pH 采用 pH 计 (SevenExcellence Cond meter S700, Mettler Toledo, 瑞士) 测定。数据处理采用 Excel 2013、OriginLab、Origin 2018、Jade6.5 进行数据统计分析并作图。

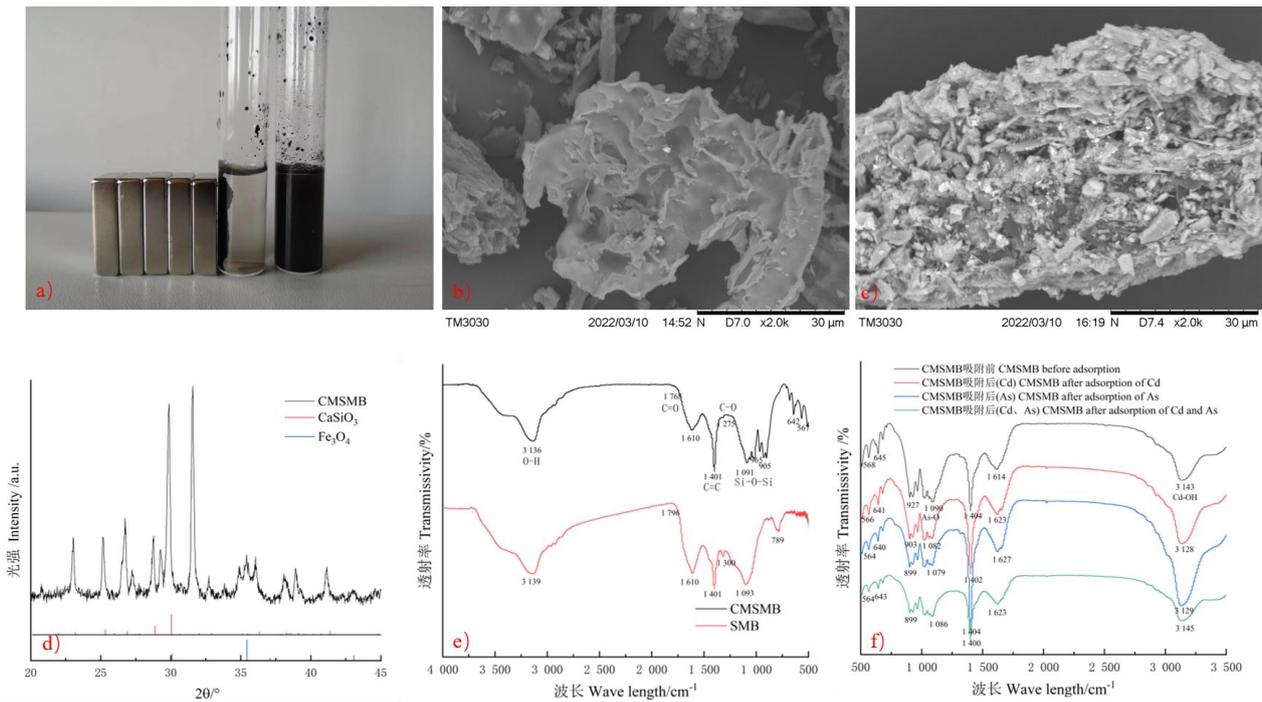
## 2 结果与讨论

### 2.1 试验材料表征

如图 1a 所示，溶液中完成吸附的 CMSMB 可通过外加磁场进行磁分离，表明材料具有良好的磁性。而生物质炭和 CMSMB 的扫描电镜图谱则表明，材料表面存在大量孔隙结构，其中生物质炭表面层次结构分明，附着物较少而 CMSMB 表面不平整，孔隙结构更复杂 (图 1b, 图 1c)，且在 CMSMB 深色表面附着大量的浅色物质。上述结果表明生物质炭表面成功负载了磁性物质，其物质组成则经由后续 X 射线衍射进行分析。

CMSMB 的 XRD 图谱所示的部分峰形(图 1d),与磁铁矿标准粉末衍射卡片(Standard powder diffraction file, PDF 99-0073)中位于 30.091°、35.4431°、37.0751°和 43.074°的特征峰<sup>[18]</sup>相吻合,故磁铁矿成功地负载在了 CMSMB 的表面。材料制备过程中除铁氧化物的负载外,还同时添加了 CaSiO<sub>3</sub>,且在 CMSMB 的 XRD 图谱中,观察到了位于 25.324°、26.889°、28.889°、30.043°的硅酸钙特征峰,证明物理混合后,硅酸钙也存在于复合材料的表面。因此,通过共沉淀-物理混合法成功对原始生物质炭进行了硅-铁改性。

如图 1e 所示,生物质炭 FTIR 图谱中,O-H 伸缩振动产生的宽峰出现于 3 136 cm<sup>-1</sup>处;在 1 768 cm<sup>-1</sup>处存在由 C=O 伸缩振动产生的峰带。与此同时,在 1 610~1 401 cm<sup>-1</sup>和 1 401~1 091 cm<sup>-1</sup>处特征峰则分别由芳环化合物中的 C=C 骨架和 C-O 的伸缩振动产生。CMSMB 的 FTIR 图谱中,1 091~905 cm<sup>-1</sup>间的峰带出现了 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰的特征峰<sup>[17]</sup>,在 567 cm<sup>-1</sup>处产生了连续的伸缩振动波峰,是 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>中高自旋态的 Fe<sup>3+</sup>中 Fe-O 的伸缩振动的特征峰<sup>[19-20]</sup>。材料在 3 136 cm<sup>-1</sup>和 1 610~905 cm<sup>-1</sup>处峰高的比值在负载 Fe 组分后显著增加,这表明铁氧化物附着在材料表面引入了大量羟基,Fe-OH 可通过共沉淀、络合等机制结合 Cd(II)与 As(III)。吸附 Cd、As 后的复合材料图谱中(图 1f),可在 1 085 cm<sup>-1</sup>处观察到 As-O 弯曲振动的峰带,这是由于 As 和-OH 之间通过表面络合作用形成了二元或三元络合物(Fe-O-As, Fe-O-As-Cd)<sup>[15, 21]</sup>;生物质炭表面官能团与 Cd 的相互作用包括络合作用和  $\pi$ -Cd<sup>2+</sup>作用,其中羟基与羧基在络合过程中起着重要作用<sup>[22]</sup>,而在 3 143~3 128 cm<sup>-1</sup>处-OH 的峰值在吸附后移动至低频,表明吸附过程中 CMSMB 表面羟基与 Cd 发生了络合反应导致峰位偏移<sup>[23]</sup>。



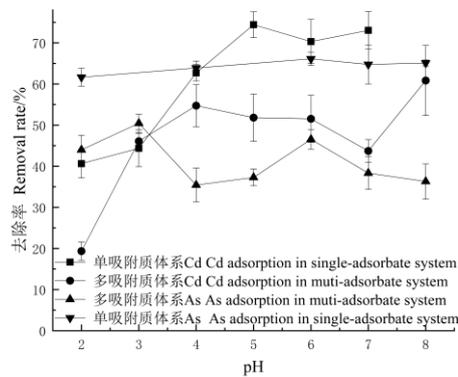
注:SMB 和 CMSMB 分别为生物质炭和硅-铁改性生物质炭。下同。Note: SMB and CMSMB are biochar and silicon-iron modified biochar, respectively. The same below.

图 1 材料表征(a. SMB 与 CMSMB 的实物图, b. SMB 扫描电镜图谱(放大 2 000 倍), c. CMSMB 扫描电镜图谱(放大 2 000 倍), d. CMSMB 的 X 射线衍射图谱、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 CaSiO<sub>3</sub> 的标准粉末衍射卡片 e. SMB 与 CMSMB 的傅里叶红外光谱图, f. CMSMB 吸附前后的傅里叶红外光谱图)

Fig. 1 Image of SMB and CMSMB (a), scanning electron microscope (SEM) pattern of SMB (b) and CMSMB (c), X-ray diffraction of CMSMB spectrum and standard powder diffraction file of magnetite and calcium silicate(d), FTIR spectra of SMB and CMSMB (e), CMSMB FT-IR spectra before and after adsorption(f)

## 2.2 CMSMB 对 Cd(II)、As(III) 吸附效果及机理

**2.2.1 溶液初始 pH 的影响** CMSMB 同时吸附 Cd(II)、As(III) 的去除率均低于吸附单一元素。CMSMB 对 Cd(II) 的去除率由 40.63%~75.66% 下降至 22.87%~60.86%，对 As(III) 的去除率则由 61.64%~66.13% 下降至 38.65%~58.39% (图 2)，表明在复合体系中 Cd(II)、As(III) 两种元素之间存在竞争吸附的关系。有研究发现，在 Cd(II) 和 As(III) 共存体系中，竞争有限的吸附位点是普遍存在的，即 Cd(II) 和 As(III) 共用 CMSMB 上部分吸附位点导致两者的吸附互相受到抑制<sup>[24]</sup>。随着溶液初始 pH 的增加，Cd(II) 的去除率总体呈上升趋势 (图 2)。在初始 pH 为 2 时，溶液中存在大量的 H<sup>+</sup> 会与 Cd<sup>2+</sup> 产生竞争吸附，降低了 CMSMB 与 Cd<sup>2+</sup> 的亲合力，同时由于溶液 pH 小于 CMSMB 等电点 (pzc=6.7)，因此 CMSMB 所带正电荷数量提升，其表面对 Cd<sup>2+</sup> 的静电斥力随之大幅增强，导致其吸附量较低<sup>[25]</sup>。随着 pH 的升高，溶液中 H<sup>+</sup> 浓度降低，CMSMB 表面正电荷减少，与 Cd<sup>2+</sup> 的静电吸附作用增强，因此对 Cd 的去除率逐渐增加。去除率在 pH 为 6 的波动范围内较稳定，进一步升高 pH 后，由于碱性条件下，OH<sup>-</sup> 与 Cd(II) 反应会产生 Cd(OH)<sub>2</sub> 沉淀，使得 Cd(II) 的可溶态浓度下降，去除率在 pH 为 8 时进一步升高<sup>[26]</sup>。



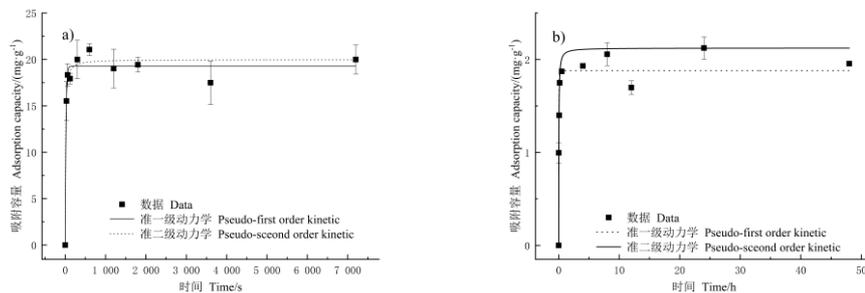
注：实验条件：25 °C，250 r·min<sup>-1</sup>，初始 As(III) 浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup>，Cd(II) 初始浓度为 30 mg·L<sup>-1</sup>。误差线表示±标准误 (n=3)。Note: Conditions: 25 °C, 250 r·min<sup>-1</sup>, initial concentration for As(III) and Cd(II) was 10 mg·L<sup>-1</sup> and 30 mg·L<sup>-1</sup>, respectively. Error bars represent ± standard deviation (n=3).

图 2 多吸附质体系中初始溶液 pH 对 CMSMB 吸附 Cd(II)、As(III) 的影响

Fig 2 In the multi-adsorbate system, the effect of initial pH on the removal rate of Cd(II) and As(III) by CMSMB

当 pH 小于 4 时，CMSMB 对 As(III) 的去除率呈先上升后下降的趋势 (图 2)，当溶液 pH 为 2 时，由于低 pH 条件下 CMSMB 表面铁氧化物会被酸性环境所破坏，而其对 As(III) 的吸附能力主要由铁氧化物提供<sup>[27]</sup>，因此对 As(III) 的去除率呈现较低水平。当 pH 逐步升高至 3 时，酸性环境对铁氧化物的结构破坏得到缓解，且溶液 pH 低于 CMSMB 等电点 (pzc=6.7)，材料表面带正电，因而对带负电荷的 As(III) 有较强吸引力，同时由于硅酸根离子在低 pH 条件下溶解性较大，可与 Cd(II) 发生化学反应，形成 CdSiO<sub>3</sub> 而发生沉淀，降低了 Cd(II) 溶解性<sup>[28]</sup>，使得 Cd(II)-As(III) 间拮抗作用减缓，从而提高了 As(III) 的吸附去除率。当 pH 提升至 4 时，静电斥力对 Cd(II) 吸附的抑制得到减缓，Cd(II) 的去除率大幅升高，因此导致两者拮抗作用增强，使得 CMSMB 对 As(III) 的去除率下降。当溶液初始 pH 处于 4~6 之间时，由于生物质炭材料本身的缓冲性，使得吸附过后溶液 pH 处于一个稳定的范围 (6.11~6.18)，而 Cd(II) 则由于逐渐生成 Cd(OH)<sub>2</sub> 沉淀使其对吸附位点的竞争力下降，材料吸附 As(III) 的能力有所提升。当 pH 继续升高至大于 CMSMB 等电点后，其表面负电荷增加，导致对 As(III) 静电排斥作用显著提升，对应的去除率下降。综合考虑两种元素的去除率及实际应用环境的 pH 范围，选择 pH 6 作为后续复合吸附实验的最佳 pH。

**2.2.2 吸附动力学** 如图 3 所示，CMSMB 在最初的 10 min 内对 Cd(II) 的吸附速率较高，并在 0.38 h 内快速达到吸附平衡 (表 2)。对于 As(III)，CMSMB 则在最初的 30 min 内进行快速吸附，吸附平衡时间为 2.16 h (表 2)。准一级与准二级吸附动力学模型都能够较好地描述材料的吸附过程，其中准二阶动力学曲线能够更好拟合 Cd 的吸附过程 (R<sup>2</sup>=0.907) 以及 As(III) 的吸附过程 (R<sup>2</sup>=0.910)，因此 CMSMB 对 Cd(II) 和 As(III) 的吸附速率主要受吸附剂表面吸附位点的影响，而整个吸附过程则是由材料表面的电子转移和官能团共用等化学吸附机制控制<sup>[15]</sup>。



注：实验条件：25 °C，250 r·min<sup>-1</sup>，初始 As(III)浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup>，Cd(II)初始浓度为 30 mg·L<sup>-1</sup>，pH 为 6，误差线表示±标准误 (n=3)。Note: Conditions: 25 °C, 250 r·min<sup>-1</sup>, pH 6, initial concentration for As(III) and Cd(II) was 10 mg·L<sup>-1</sup> and 30 mg·L<sup>-1</sup>, respectively. The error bars represent ± standard deviation (n=3).

图 3 硅-铁改性生物质炭对 Cd(II) (a)、As(III) (b)的吸附动力学拟合

Fig 3 The adsorption kinetics fitting of CMSMB on Cd(II) (a) and As(III) (b)

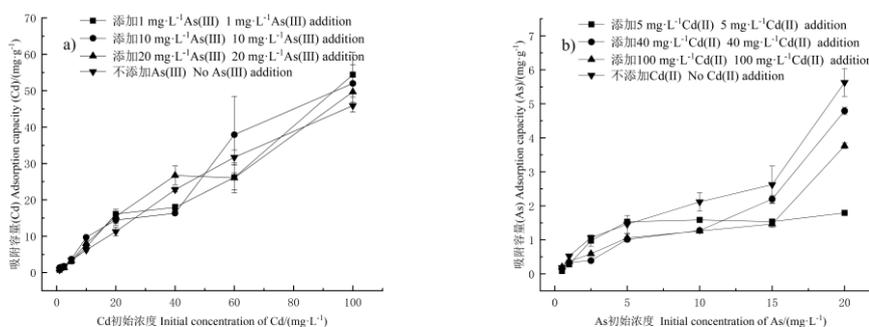
表 2 CMSMB 对 Cd(II)、As(III)的吸附动力学拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption kinetics of CMSMB on Cd(II) and As(III)

重金属 Heavy metal	准一级动力学 pseudo-first order dynamics			准二级动力学 pseudo-second order kinetic			平衡时间 Balance time/h
	$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$K_1$	$R^2$	$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$K_2$	$R^2$	
Cd (II)	14.00	7.364	0.821	14.94	0.5980	0.907	0.38
As (III)	1.880	32.12	0.906	2.123	16.30	0.910	2.16

注： $q_e$  为平衡时的吸附容量； $K_1$ 、 $K_2$  分别为一阶与二阶动力学方程吸附速率常数； $R^2$  为相关性系数。Note:  $q_e$  represents the adsorption capacity at equilibrium;  $K_1$  and  $K_2$  denote the rate constants for the pseudo-first order and pseudo-second order kinetic equations, respectively;  $R^2$  stands for the correlation coefficient.

**2.2.3 等温吸附** 图 4 为不同 Cd(II)、As(III)初始浓度对 CMSMB 吸附两种重金属容量的影响。各处理下的 Freundlich 和 Langmuir 模型拟合参数如表 2 所示。在试验所设置的浓度范围内，低 Cd(II)浓度下，As(III)的添加促进了 CMSMB 对 Cd(II)的吸附；随着 Cd(II)浓度的升高，As(III)的添加抑制了 CMSMB 对 Cd(II)的吸附；而当 Cd(II)浓度进一步提高后，不同浓度的 As(III)均提高了 CMSMB 对 Cd(II)的吸附容量。然而添加不同浓度的 Cd(II)均显著降低了材料对 As(III)的吸附容量，当 Cd(II)的添加浓度为 5 mg·L<sup>-1</sup> 时，As(III)吸附容量的降低最为显著，而随着添加 Cd(II)的浓度升高，该抑制趋势得到了一定程度缓解。因此材料对两种元素的吸附同时存在拮抗和协同作用。



注：实验条件：25 °C，250 r·min<sup>-1</sup>，pH 为 6，误差线表示±标准误 (n=3)。Note: Conditions: 25 °C, 250 r·min<sup>-1</sup>, pH 6, error bars represent ± standard deviation (n=3).

图 4 不同初始浓度 Cd(II)、As(III)对 CMSMB 吸附 Cd(II) (a)和 As(III) (b)容量的影响

Fig 4 The effect of different initial concentrations of Cd(II) or As(III) on the adsorption capacity of CMSMB for Cd(II) (a) and As(III) (b)

复合体系下等温吸附拟合参数如表 3 所示, 拟合所得最大吸附容量表明, 两种元素的变化趋势在试验所设浓度范围内截然相反, 材料对 As(III)的吸附受到 Cd(II)添加的抑制, 而添加 As(III)可提升材料对 Cd(II)的吸附容量。这主要是由于热力学模型拟合所得最大吸附容量为理论计算所得的饱和吸附量, CMSMB 表面所有吸附位点均被占据, 需在初始浓度高于试验所设的条件下得到。随着 Cd(II)的初始浓度由 0 增加至 100 mg·L<sup>-1</sup>, CMSMB 对 As(III)的最大吸附容量由 2.13 mg·g<sup>-1</sup> 提升至 23.23 mg·g<sup>-1</sup>。较之单一体系中 CMSMB 对 As(III)的最大吸附容量 8.31 mg·g<sup>-1</sup>, 复合体系中 Cd(II)的加入促进了 CMSMB 对 As(III)的吸附。结合相关研究, CMSMB 表面金属氧化物对 Cd(II)、As(III)吸附的协同作用归纳为: (1) CMSMB 通过静电吸附结合 Cd(II), 使表面正电荷增加, 增强了对 As(III)的亲合性; (2) 溶液中共存的 As(III)和 Cd(II)通过共沉淀的方式转化为 Cd-As 复合沉淀物<sup>[29]</sup>; (3) CMSMB 表面金属氧化物促进 As(III)、Cd(II)形成 A 型(金属离子靠近表面)或 B 型(配位基团靠近表面)两种三元表面络合物<sup>[30]</sup>。在 CMSMB 吸附后分离表征得到的 XRD 图谱中(图 5), 于 2θ=26.85°、28.77°、34.92°、41.33°、51.87°、62.26°处发现了 CdSiAs<sub>2</sub> 的特征峰(PDF19-0182), 该结果表明 Cd(II)和 As(III)在 CMSMB 表面生成了 Cd-As 共沉淀, 因此共沉淀是 CMSMB 同时吸附两种重金属的主要机理之一。

随着 As(III)的初始浓度从 1 mg·L<sup>-1</sup> 增加至 20 mg·L<sup>-1</sup>, CMSMB 对 Cd(II)的最大吸附容量由 272.7 mg·g<sup>-1</sup> 降低至 37.39 mg·g<sup>-1</sup>, 且均低于 CMSMB 单一吸附 Cd(II)的最大吸附容量 274.15 mg·g<sup>-1</sup>, 进一步证明了两种元素之间存在拮抗作用, 主要体现在对材料表面结合位点的竞争。尽管 Cd(II)与 As(III)在水溶液中呈现出相反的电性, 其对静电吸附位点的占据不存在竞争关系, 由 CMSMB 吸附前后的 FTIR 图谱可知(图 1f), CMSMB 吸附重金属后, 材料表面 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰的特征峰、芳环化合物中的 C=C 骨架伸缩振动峰带以及 O-H 伸缩振动特征峰均发生了不同程度的偏移, 且在 1085 cm<sup>-1</sup>处出现了 As-O 弯曲振动的峰(图 1f), 表明 As 与 -OH 之间通过离子交换和成键相互作用形成了新的化学络合物(Fe-O-As)<sup>[15, 21]</sup>; 同时在 3143~3128 cm<sup>-1</sup>处 -OH 的特征峰在吸附后移动至低频(图 1f), 表明其与 Cd(II)发生了羟基和羧基参与的络合反应<sup>[22-23]</sup>。因此, 两种重金属元素均可通过与 CMSMB 表面羟基络合、芳环 π-π 反应等方式被吸附固定, 其拮抗作用主要体现在对这些活性位点的竞争上。针对 Cd(II), 当溶液同时存在 As(III)时, As(III)对 Cd(II)的拮抗作用占据了主导地位, 使得 Cd(II)最大吸附容量发生下降; 而 As(III)的最大吸附容量变化则与 Cd(II)相反, 当 Cd(II)的添加浓度由 5 mg·L<sup>-1</sup> 提升至 40 mg·L<sup>-1</sup>后, 高浓度的 Cd(II)使得 CMSMB 表面正电荷增加, 促进了共沉淀和三元表面络合物的生成, 因此协同作用占据了主导地位, 从而大幅度提高 As(III)的最大吸附容量。随着 Cd(II)添加浓度进一步升高, 由于竞争吸附位点导致的拮抗作用占据了主导, 致使 As(III)吸附容量降低。

上述结果表明, CMSMB 能够有效地对水体中 Cd(II)与 As(III)进行同时吸附。在复合吸附的过程中, 既存在以静电吸附、Cd-As 共沉淀和三元表面络合物形成的协同作用, 又存在对羟基结合位点的竞争作用, 而两种相互作用的相对强弱取决于 Cd(II)与 As(III)的浓度。

表 3 CMSMB 对 Cd(II)和 As(III)复合等温吸附拟合参数

Table 3 Thermodynamic fitting parameters of CMSMB on Cd(II) and As(III) composite adsorption

处理 Treatment	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
As+5 mg·L <sup>-1</sup> Cd	2.130	0.416	0.858	0.642	0.398	0.739
As+40 mg·L <sup>-1</sup> Cd	17.59	0.0199	0.897	0.347	0.916	0.947
As+100 mg·L <sup>-1</sup> Cd	23.32	0.00789	0.923	0.248	0.844	0.932
Cd+1 mg·L <sup>-1</sup> As	272.7	0.00336	0.951	1.634	0.808	0.953
Cd+10 mg·L <sup>-1</sup> As	247.7	0.00564	0.857	1.963	0.457	0.850
Cd+20 mg·L <sup>-1</sup> As	37.39	0.115	0.900	5.494	0.472	0.862

注:  $Q_m$  为最大吸附容量;  $K_L$  和  $K_F$  分别表示 Langmuir 和 Freundlich 模型的吸附速率常数;  $n$  值为吸附系数;  $R^2$  为相关性系数。Note:  $Q_m$  represents the maximum adsorption capacity;  $K_L$  and  $K_F$  respectively denote the adsorption rate constants of the Langmuir and Freundlich models;  $n$  is the adsorption coefficient;  $R^2$  is the correlation coefficient.

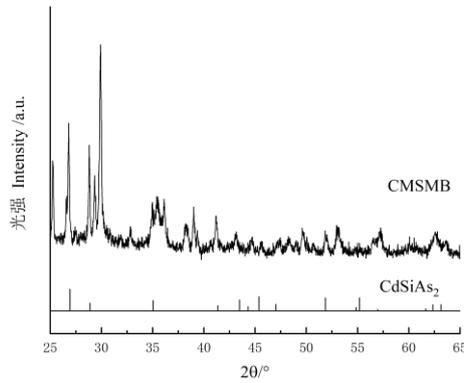


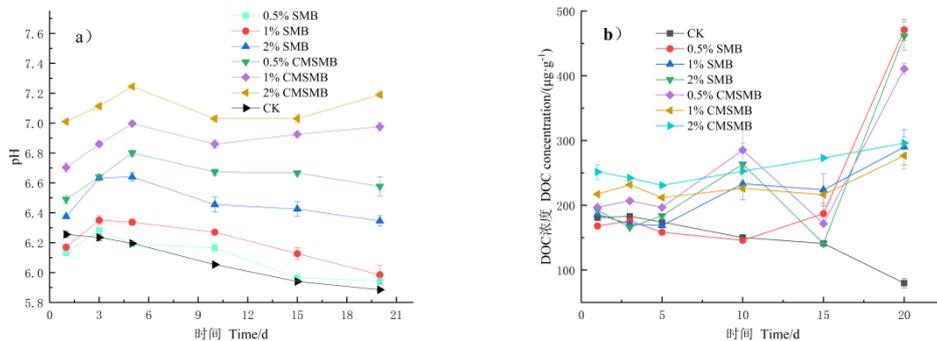
图5 吸附 Cd(II)和 As(III)后 CMSMB 的 X 射线衍射图谱及 CdSiAs<sub>2</sub> 标准图谱

Fig 5 X-ray diffraction pattern of CMSMB after adsorption of Cd(II) and As(III) and standard powder diffraction file of CdSiAs<sub>2</sub>

### 2.3 CMSMB 改变土壤理化性质及重金属有效性

**2.3.1 CMSMB 对土壤理化性质的影响** 与 CK 相比, 生物质炭和 CMSMB 的添加显著提高了土壤的 pH (图 6a)。CK 的 pH 随着培养进行不断下降, 而添加了生物质炭与 CMSMB 的 pH 则随着培养天数的增加而升高, 并分别第 3、5 天达到峰值。土壤的 pH 随着所添加生物质炭和 CMSMB 的比例提高而升高, 一方面是由于生物炭材料自身呈碱性, 能够交换和吸附土壤胶体上的 OH<sup>-</sup>, 从而实现土壤 pH 提高; 另一方面生物质炭所含磷酸盐及表面多种含氧官能团, 能与土壤中的 H<sup>+</sup> 结合, 导致土壤中 H<sup>+</sup> 浓度降低, 最终提升土壤 pH。

在生物质炭和 CMSMB 的处理下培养 20d 后 (图 6b), 土壤 DOC 含量显著高于 CK ( $P < 0.05$ ), 其中 0.5% 添加量的生物质炭和 CMSMB 处理组中 DOC 含量分别增加了 490.27% 和 414.77%, 生物质炭对土壤 DOC 的提升效果略优于 CMSMB。添加 CMSMB 后, 土壤 pH 逐渐升高, 导致腐殖质胶体表面所带负电荷增加, 促进了 DOC 的移动<sup>[31]</sup>, 由于生物质炭自身呈碱性, 添加后会造成土壤阳离子重金属有效态含量下降, 并通过吸附作用改变土壤重金属形态, 降低土壤细菌群落的生存压力。此外, 生物质炭自身拥有大量新鲜易分解的活性有机物质, 在进入土壤后会一定程度地释放含有的矿质营养元素, 进而增加了土壤中养分含量<sup>[32]</sup>。同时, 生物质炭具有保持土壤养分的能力, 通过氢键、范德华力和表面库仑力与土壤中的养分离子结合, 降低土壤养分的淋失<sup>[33]</sup>, 最终导致 DOC 含量升高。



注: 图例中 SMB、CMSMB 前面的百分数为质量百分比, CK 为无材料添加的空白对照, 误差线表示 ± 标准误 ( $n=3$ )。下同。Note: The percentage in the legend is the mass percentage, CK means control with no amendment addition, Error bars represent ± standard deviation ( $n=3$ ), the same below.

图 6 不同处理下土壤 pH (a) 和可溶性有机碳 (DOC) 含量 (b) 随培养时间的变化

Fig 6 Changes of soil pH (a) and concentration of dissolved organic carbon (DOC, b) with culture time under different treatments

**2.3.2 CMSMB 对土壤重金属有效态含量的影响** 与 CK 相比, 添加 CMSMB 处理的土壤中  $\text{CaCl}_2$  提取态 Cd 的浓度降低了 45%~74%, 添加生物质炭处理的土壤中  $\text{CaCl}_2$  提取态 Cd 的浓度也有一定程度的降低 (图 7a), 生物质炭和 CMSMB 降低土壤中有效态 Cd 的能力, 随添加比例增大而增强。在培养的第 10 天添加 0.5% 的生物质炭和 CMSMB 处理土壤有效态 Cd 浓度显著下降 ( $P < 0.05$ ) (图 7a)。在培养的第 20 天, CMSMB 处理有效态 Cd 浓度降低了 64.86%~74.25%。同一培养时间下 CMSMB 处理与 CK 相比, 土壤有效 As 含量略有上升 (图 7b), 但在大多处理下与空白对照无显著差异, 培养结束时, 添加 2% 质量百分比的 CMSMB 处理下 As 有效性与空白对照无显著差异, 该结果表明 CMSMB 的添加在短期培养时间内不能有效地降低土壤 As 移动性, 可能原因是材料在土壤体系中对 As 的吸附固定速率较低<sup>[34]</sup>。

土壤重金属有效态含量首先受到土壤理化性质变化的影响。施用生物质炭和 CMSMB 提高了土壤 pH (图 6a), 当土壤 pH 升高时, 土壤颗粒与材料表面的电负性增强, 提升了其对阳离子重金属静电吸附作用, 且促进 Cd 与材料表面基团结合, 形成难溶的金属氢氧化物<sup>[27]</sup>, 使得 Cd 有效性降低。但与之相反, pH 的升高会通过提高材料、土壤颗粒与 As 之间静电斥力的方式, 提高土壤 As 的移动性, 导致 As 有效性提升。此外, 土壤 pH 还会影响 Cd、As 的赋存形态。当土壤 pH 升高后, Cd 会逐渐转化为难溶态的  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , 而 As 则会由相对稳定的分子态转变为带负电荷的砷酸根与亚砷酸根, 导致其有效性提升。DOC 浓度的改变同样影响了土壤重金属的有效性。DOC 浓度提高能够促进 Cd 形态的转化, 利于生成络合物和沉淀 (碳酸盐类、氢氧化物)<sup>[35]</sup>, 而由于 DOC 与 As 在土壤颗粒表面存在对结合点位的竞争, DOC 含量的升高会使得该竞争过程加剧, 导致更多 As 由土壤颗粒向土壤溶液释放<sup>[36]</sup>, 因此在该过程中土壤颗粒与作为材料基底的生物质炭本身对 As 的吸附固定能力是下降的。尽管材料添加后, 土壤 pH 和 DOC 含量的变化均产生了使 As 有效性升高的作用, 但培养过程中多数钝化剂材料处理下土壤 As 有效性与空白对照无显著差异, 培养结束后 2% CMSMB 处理中 As 有效性与对照处理亦无显著差异, 这表明 CMSMB 处理可抑制由于土壤理化性质改变引起的 As 有效性升高趋势。同时, 由于培养时间较短, 添加材料后导致了较为剧烈的土壤理化性质变化, 土壤与材料间尚未达到平衡状态, 这也是导致土壤 As 有效性改变不明显的重要原因。CMSMB 处理中土壤 As 有效态含量呈现随时间增加而下降的趋势, 结合水溶液试验所得吸附机理进行推测, CMSMB 可由表面负载的铁氧化物通过吸附、沉淀、络合等手段对土壤中由于理化性质变化而释放的 As 进行吸附和固定。

材料添加还能通过改变 Cd、As 形态影响其有效性。土壤重金属元素的赋存形态及各形态间的转化会显著影响重金属的有效性。大量研究表明, 改性生物质炭可直接或间接影响土壤 Cd、As 的赋存形态。Wan 等<sup>[37]</sup>研究发现铁改性材料可通过吸附、沉淀、络合、氧化还原反应等物理化学机制降低土壤中 As 和 Cd 的流动性、生物利用度和毒性。Herath 等<sup>[38]</sup>研究发现含硅改性生物质炭可有效固定根际土壤中活动性更强的 As(III), 材料中硅酸盐吸附  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  后与羟基络合, 在生物质炭表面形成 Si 中间层, 而 As(III) 则被吸附在该络合物上, 同时被转化为 As(V) 络合物。而 Wu 等<sup>[39]</sup>则验证了磁性生物质炭可通过增加土壤 Cd 和 As 残渣态、减少可溶态的方式, 降低其有效性, 同时铁氧化物还可将 As(III) 转化为移动性较低的 As(V)。因此, 本研究所使用硅-铁改性生物质炭, 或可通过复合材料中的生物质炭、铁氧化物, 分别实现对土壤 Cd 残渣态含量提升和 As 形态转化, 从而实现复合污染的钝化。此外, Gao 等<sup>[40]</sup>研究表明, 硅酸盐对 Cd 有吸附、钝化、螯合等作用, 施加硅能降低土壤 Cd 有效态, 通过提升硅、钙离子和金属离子竞争结合位点, 抑制植物对 Cd 的吸收。故材料中硅酸钙或能通过该途径, 实现对土壤 Cd 有效态含量的降低, 并具有在土壤-植物体系下实现修复的潜力。

CMSMB 的添加还能通过影响土壤微生物群落结构、功能, 改变土壤中 Cd、As 的有效性。施用生物质炭基材料可提升土壤微生物丰度, Liang 等<sup>[41]</sup>的研究发现生物质炭多孔性且比表面积巨大, 为微生物提供了更良好的生存与繁殖环境, 从而增加微生物在土壤中的数量。而土壤微生物可通过自身的丰度直接影响土壤的生物化学活性, 土壤微生物的活动则能降低重金属的生物有效性。微生物活动产生的蛋白质、多肽、羧酸、核酸和氨基酸等代谢产物能与重金属发生螯合反应, 转化为移动性小的形态或生成难溶性沉淀<sup>[42]</sup>。微生物还可通过氧化-

还原和甲基化等作用影响重金属的赋存形态。如上文所述, CMSMB 处理提高了土壤 DOC 浓度, 而 DOC 可作为电子穿梭、电子供体或受体和能量来源, 增强微生物介导的铁 (Fe) 氧化物的还原和溶解, 同时增加 As 的生物还原和释放<sup>[43]</sup>, DOC 浓度的升高促进了铁还原微生物的分解代谢反应, 触发了微生物 As 的解毒机制, 导致土壤中释放更多的 As, 这解释了生物质炭添加后土壤 As 有效性升高, 也进一步验证了 CMSMB 的添加可抑制土壤 As 有效性的提高。

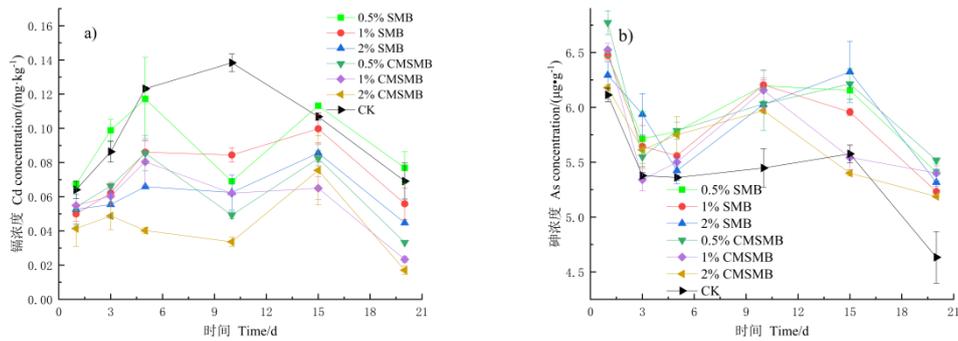


图 7 不同处理下土壤重金属 Cd (a) 和 As (b)有效态含量随培养时间的变化

Fig.7 Changes in bioavailability of Cd (a), As (b) with culture time under different treatments

### 3 结论

硅-铁改性生物质炭 (CMSMB) 对 Cd(II)、As(III)复合污染体系的吸附行为受初始 pH、吸附时间、污染物初始浓度的影响, 其对 Cd(II)、As(III)的吸附最佳 pH 为 6, 且对 Cd(II)、As(III)均表现出优异的吸附能力, 最大吸附容量分别为 272.73 和 17.59 mg·kg<sup>-1</sup>。CMSMB 对 Cd(II)和 As(III)的共吸附过程同时存在拮抗与协同机制。拮抗作用源于 Cd(II)和 As(III)对材料表面羟基和芳环结合位点的竞争; 协同作用则主要通过三种机制实现: (1) 静电吸附作用; (2) Cd 和 As 形成共沉淀; (3) 三元表面络合物的形成。竞争与协同作用的强弱, 受到 Cd(II)和 As(III)初始浓度的影响。施用 CMSMB 能够提高土壤 pH 和 DOC 含量, 对 Cd 钝化效果显著(有效性降低 64.86%~74.25%), 且能抑制由于理化性质改变引起的 As 有效性升高趋势。CMSMB 通过影响土壤理化性质、重金属形态和微生物代谢等途径改变土壤重金属有效性。综上, CMSMB 在镉砷复合污染矿尾水、农用地污灌水和农田土壤等修复场景中具有应用前景, 未来需对其长期修复效能及施用导致的重金属迁移转化机制开展深入研究和验证。

#### 参考文献 (References)

- [1] Zhang Y T, Zhu Q H, Huang D Y, et al. Effects of drying and oxidation stage on the forms and availability of Cd and As in the soil-rice system[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(2): 446-457. [张雨婷, 朱奇宏, 黄道友, 等. 落干过程对土壤-水稻系统镉和砷形态及有效性的影响[J]. 土壤学报, 2023, 60(2): 446-457.]
- [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] Hu X Y, Feng Y, Li Y. Advancements in cadmium intoxication and metallothionein expression[J]. Occupation and Health, 2017, 33(21): 3022-3024, inside back cover. [胡曦尹, 冯扬, 李岩. 镉中毒与金属硫蛋白表达的研究进展[J]. 职业与健康, 2017, 33(21): 3022-3024, 封 3.]
- [4] Zhang H Y, Guan X J, Mao G Y, et al. Progress and trend of metabolomics in As poisoning research[J]. Zhejiang Journal of Preventive Medicine, 2016, 28(6):591-593, 597.[张海洋, 管小菊, 毛广运, 等. 代谢组学在 As 中毒研究的进展和趋势[J]. 浙江预防医学, 2016, 28(6):591-593,597.]
- [5] Xu J M, Meng J, Liu X M, et al. Control of heavy metal pollution in farmland of China in terms of food security[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2018, 33(2): 153-159. [徐建明, 孟俊, 刘杏梅, 等. 我国农田土壤重金属污染防治与粮食安全保障[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(2): 153-159.]
- [6] Wang L L, Huang G C, Luo Y, et al. Review on the development of biomass charcoal at present[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2018(2): 51-52. [王玲丽, 黄谷城, 罗毅, 等. 生物质炭现今的发展综述[J]. 江西化工, 2018(2): 51-52.]
- [7] Diao W L. Research progress on biomass charcoal passivation of heavy metals in soil [J]. Chemical Engineering and Equipment, 2023(11): 182-184. [刁文龙. 生物质炭钝化土壤重金属的研究进展[J]. 化学工程与装备, 2023(11):182-184.]

- [8] Wang Y M, Wang Z P, Li C J, et al. Effect of Mn modified pig manure biochar on uptake and accumulation of Hg and Cd in rice[J]. Soils, 2022, 54(6): 1225-1232. [王月梅, 王作鹏, 李承骏, 等. 锰改性猪粪炭对水稻吸收累积土壤中汞镉的影响[J]. 土壤, 2022, 54(6): 1225-1232.]
- [9] Song S H, Xu J L, Song X Q, et al. Research progress of magnetic biochar remediation of heavy metal polluted water[J]. Journal of Functional Materials, 2023, 54(1): 1058-1069. [宋少花, 徐金兰, 宋晓乔, 等. 磁性生物炭修复重金属污染水体研究进展[J]. 功能材料, 2023, 54(1): 1058-1069.]
- [10] Wu J, Huang D, Liu X, et al. Remediation of As(III) and Cd(II) co-contamination and its mechanism in aqueous systems by a novel calcium-based magnetic biochar[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 348: 10-19.
- [11] Bao Q, Bao W, Li Y, et al. Silicon combined with foliar melatonin for reducing the absorption and translocation of Cd and As by *Oryza sativa* L. in two contaminated soils[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 287: 112343.
- [12] Cui J, Liu T, Li F, et al. Silica nanoparticles alleviate cadmium toxicity in rice cells: Mechanisms and size effects[J]. Environmental Pollution, 2017, 228: 363-369.
- [13] Yamaji N, Sakurai G, Mitani-Ueno N, et al. Orchestration of three transporters and distinct vascular structures in node for intervascular transfer of silicon in rice[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of United States of America, 2015, 112(36): 11401-11406.
- [14] Rehman M Z U, Rizwan M, Rauf A, et al. Split application of silicon in cadmium (Cd) spiked alkaline soil plays a vital role in decreasing Cd accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) grains[J]. Chemosphere, 2019, 226: 454-462.
- [15] Fu Y, Hong Shen H, Wu D, et al. Silicon-mediated amelioration of Fe<sup>2+</sup> toxicity in rice (*Oryza sativa* L.) roots[J]. Pedosphere, 2012, 22(6): 795-802.
- [16] Peng Y, Wang H J, Wang H B. Advances in synergistic passivation remediation of arsenic and cadmium in farmland soil[J]. Soils, 2021, 53(4): 692-699. [彭瑜, 王海娟, 王宏斌. 农田土壤砷、镉协同钝化修复的研究进展[J]. 土壤, 2021, 53(4): 692-699.]
- [17] Lian B, Wu J Z, Zhao K L, et al. Adsorption mechanism of iron manganese oxide-microbial burden biochar materials on Cd and As[J]. Environmental Science, 2022, 43(3): 1584-1595. [连斌, 吴骥子, 赵科理, 等. 铁锰氧化物-微生物负载生物炭材料对 Cd 和 As 的吸附机制[J]. 环境科学, 2022, 43(3): 1584-1595.]
- [18] Yang X, Wang C, Huang Y, et al. Foliar application of the sulfhydryl compound 2, 3-dimercaptosuccinic acid inhibits cadmium, lead, and arsenic accumulation in rice grains by promoting heavy metal immobilization in flag leaves[J]. Environmental Pollution, 2021, 285: 117355.
- [19] Wu J Z. Preparation of new calcium-based magnetic biomass carbon and its remediation mechanism for arsenic and cadmium contaminated soil[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020. [吴骥子. 新型钙基磁性生物炭的制备及其对砷和镉复合污染土壤修复机理的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.]
- [20] Xiao X, Chen B, Zhu L. Transformation, morphology, and dissolution of silicon and carbon in rice straw-derived biochars under different pyrolytic temperatures[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48(6): 3411-3419.
- [21] Dumitru R, Papa F, Balint I, et al. Mesoporous cobalt ferrite: A rival of platinum catalyst in methane combustion reaction [J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 467: 178-186.
- [22] Jung K W, Choi B H, Jeong T U, et al. Facile synthesis of magnetic biochar/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites using electro-magnetization technique and its application on the removal of acid orange 7 from aqueous media[J]. Bioresource Technology, 2016, 220: 672-676.
- [23] Sahu U, Sahu S, Mahapatra S, et al. Cigarette soot activated carbon modified with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as an effective adsorbent for As(III) and As(V): Material preparation, characterization and adsorption mechanism study[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 243: 395-405.
- [24] Zhu L, Tong L H, Zhao N, et al. 2019. Coupling interaction between porous biochar and nano zero valent iron/nano  $\alpha$ -hydroxyl iron oxide improves the remediation efficiency of cadmium in aqueous solution [J]. Chemosphere, 219: 493-503.
- [25] Wang C S, He M X, Zhou F, et al. Heavy metal ion adsorption properties and stability of amine-sulfur modified biochar in aqueous solution[J]. Environmental Science, 2021, 42(2): 874-882. [汪存石, 何敏霞, 周峰, 等. 胺硫改性生物炭对水溶液中不同重金属离子的吸附特性及吸附稳定性[J]. 环境科学, 2021, 42(2): 874-882.]
- [26] Wang X, Yu H Y, Li F, et al. Enhanced immobilization of arsenic and cadmium in a paddy soil by combined applications of woody peat and Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: Possible mechanisms and environmental implications[J]. Science of the Total Environment, 2019, 649: 535-543.
- [27] Zhang Y R, Zhang Y, Shi X L, et al. Effect of pH on the adsorption of norfloxacin and sulfamethoxazole by biochar[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2020, 37(4): 552-561. [张亚茹, 张英, 史祥利, 等. pH 对生物炭吸附诺氟沙星和磺胺甲恶唑的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(4): 552-561.]
- [28] Reddy D, Lee S M. Magnetic biochar composite: Facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 454: 96-103.
- [29] Wu J, Li Z, Wang L, et al. A novel calcium-based magnetic biochar reduces the accumulation of As in grains of rice (*Oryza sativa* L.) in As-contaminated paddy soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 394: 122507.
- [30] Lu M X, Li F Y, Zhang C L, et al. Effects of different soil amendments on the immobilization and remediation of cadmium and arsenic in soil [J]. Journal of Guangxi University(Natural Science Edition), 2016, 41(5): 1667-1675. [卢美献, 李方圆, 张超兰, 等. 不同固定剂对土壤中 Cd、As 钝化修复效果研究[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2016, 41(5): 1667-1675.]
- [31] Yang D, Yang S, Yuan H, et al. Co-benefits of biochar-supported nanoscale zero-valent iron in simultaneously stabilizing soil heavy metals and reducing their bioaccessibility[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 418: 126292.
- [32] Lian B. Development and remediation effect of new remediation materials for farmland Cd and As composite contaminated soil[D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University, 2022. [连斌. 农田 Cd、As 复合污染土壤新型修复材料的研制及修复效果研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2022.]
- [33] Guo G, Lei M, Chen T, et al. Evaluation of different amendments and foliar fertilizer for immobilization of heavy metals in contaminated soils[J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, 18: 239-247.
- [34] Melo L, Lehmann J, Carneiro J, et al. Biochar-based fertilizer effects on crop productivity: A meta-analysis[J]. Plant and Soil, 2022, 472(1/2): 45-58.
- [35] Liu Z G, Xia Y, Meng Y H, et al. Research advances in biomass-based carbon materials for remediation of heavy metal contaminated soil: Immobilization mechanism and analysis of related studies[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(4): 1140-1148. [刘振刚, 夏宇, 孟宇含, 等. 生物质炭材料修复重金属污染土壤的研究进展: 修复机理及研究热点分析[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1140-1148.]
- [36] Hartley W, Dickinson N M, Riby P, et al. Arsenic mobility and speciation in a contaminated urban soil are affected by different methods of green waste compost application[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(12): 3560-3570.
- [37] Wan X, Li C, Parikh S J. Simultaneous removal of arsenic, cadmium, and lead from soil by iron-modified magnetic biochar[J]. Environmental Pollution, 2020, 261: 114157.
- [38] Herath I, Zhao F J, Bundschuh J, et al. Microbe mediated immobilization of arsenic in the rice rhizosphere after incorporation of silica impregnated biochar composites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 123096.
- [39] Wu J, Li Z, Huang D, et al. A novel calcium-based magnetic biochar is effective in stabilization of arsenic and cadmium co-contamination in aerobic soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 387: 122010.
- [40] Gao Z, Jiang Y, Yin C, et al. Silicon fertilization influences microbial assemblages in rice roots and decreases arsenic concentration in grain: A five-season *in situ* remediation field study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 423: 127180.

- [41] Liang B Q, Lehmann J, Sohi S, et al. Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41: 206-213.
- [42] Feng M H, Shan X Q, Zhang S, et al. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl<sub>2</sub>, and NaNO<sub>3</sub> extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 137(2): 231-240.
- [43] Zou Q, Wei H, Chen Z, et al. Soil particle size fractions affect arsenic (As) release and speciation: Insights into dissolved organic matter and functional genes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443: 130100.

(责任编辑: 陈荣府)