

周振, 黄丽, 黄国棣, 等. 生物炭和海泡石复配对镉和锌复合污染土壤的钝化修复[J]. 华中农业大学学报, 2023, 42(2): 158-166.
DOI: 10.13300/j.cnki.hnlkxb.2023.02.020

生物炭和海泡石复配对镉和锌复合污染土壤的钝化修复

周振, 黄丽, 黄国棣, 马海关, 彭岗

华中农业大学资源与环境学院/国家环境保护土壤健康诊断与绿色修复重点实验室, 武汉 430070

摘要 为修复四川某垃圾填埋场周边镉(Cd)和锌(Zn)复合污染土壤, 选用生物炭和海泡石2种钝化材料, 研究不同复配比例(质量比分别为1:1、1:2、2:1)、施加量(1%、3%)和钝化时间(45、90 d)对污染土壤中Cd和Zn的钝化效果, 分析复配钝化剂施加前后对污染土壤中Cd和Zn有效性和形态分布的影响, 并通过其稳定性指数(I_R 值)和移动性指数(M_F 值)探究土壤Cd和Zn稳定性和移动性的变化。结果显示, 土壤中Cd和Zn的钝化效果随钝化培养时间和施加量的增加而显著升高, 其中在钝化培养90 d, 3%施加量下, 生物炭与海泡石复配比例为2:1时, 对土壤中Cd和Zn的钝化效果最好, 其钝化率分别为31.1%和23.1%。施加复配钝化剂培养后, 土壤中Cd和Zn的弱酸提取态和可还原态占比降低, 而可氧化态和残渣态占比上升。与对照相比, 复配钝化剂的施加使土壤中Cd和Zn的稳定性增强, 移动性减弱; 其中在3%施加量下, 生物炭与海泡石复配比例为2:1时土壤中Cd的 M_F 值降低17.5%、 I_R 值升高9.0%, 土壤中Zn的 M_F 值降低6.1%、 I_R 值升高18.7%。结果表明, 添加3%的生物炭和海泡石混合物(质量比2:1)对复合污染土壤中Cd和Zn的修复效果最佳。

关键词 生物炭; 海泡石; 重金属; 土壤复合污染; 复配钝化剂; 土壤修复; 环境治理

中图分类号 X53 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2023)02-0158-09

随着我国乡村振兴战略的实施, 村镇人民生活水平不断提高, 村镇生活垃圾的产量与日俱增。据统计, 我国农村生活垃圾年产量可达3亿 $t^{[1]}$, 而垃圾填埋是我国目前应用最广泛的垃圾处理方式, 但是生活垃圾中经常包含Cd、Cu、Pb、Zn等多种重金属元素。这些重金属离子通过渗滤液进入土壤, 使得土壤受到污染, 破坏原生态结构, 对村镇人民身体健康存在潜在威胁^[2]。因此, 寻求适合村镇垃圾填埋场周边重金属污染土壤的修复措施具有重要的环境和民生意义。

原位钝化修复技术以其效果显著、操作简单、成本较低和绿色环保等特点广泛应用于土壤重金属污染修复领域^[3], 但是也存在一定弊端, 例如, 钝化后土壤中重金属总量不变, 只能暂时改变重金属存在的形态, 修复后需要进行长期的监测^[4-5]。因此, 选择合适的钝化剂材料已成为原位钝化修复的关键。生物炭和海泡石是较为常用的钝化修复材料^[6-7]。在

镉(Cd^{2+})、钴(Co^{2+})和铜(Cu^{2+})等重金属污染的广东水稻土中施加5%的椰壳生物炭, 显著降低了土壤中3种重金属的有效性, 最高去除率超过75%^[7]。此外, 有研究发现, 以稻秆、稻壳、木屑为原料制备的生物炭中, 稻秆生物炭中含有较多的可溶性组分, 吸附性能最佳, 且500℃下热解得到的生物炭其吸附量达到最大值^[8]。海泡石作为天然黏土矿物具有较大的比表面积、孔隙度和阳离子交换能力, 对土壤中重金属的钝化有着较大的修复潜力^[3]。研究表明, 海泡石单独施加的盆栽试验中, 土壤pH显著升高, 促进Cd由高活性的酸溶态向低活性的残渣态转化, 有效态Cd含量显著降低^[9]。

垃圾填埋场周边环境较为复杂, 土壤通常为复合重金属污染, 且污染程度较高。采用单一钝化剂修复难以取得理想的效果, 而施用不同的钝化材料进行复配可以规避单一材料的缺点, 综合多种复配材料的优势, 同时兼顾材料的经济效益和环境效

收稿日期: 2022-12-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFD1100503)

周振, E-mail: zhou_zhen6177@126.com

通信作者: 黄丽, E-mail: daisyh@mail.hzau.edu.cn

益^[5,10]。有研究表明,在砷镉复合污染农田土壤中,施加复合改良剂(硫酸铁+沸石+改性生物炭)后,土壤中有效态As和Cd含量显著降低,最大降幅分别为65.99%和30.68%^[11]。目前,针对村镇垃圾填埋场周边土壤重金属复合污染的研究较少,且生物炭和海泡石复配对其的修复效果尚不清楚。因此,本研究选用海泡石和秸秆生物炭为试验材料,设置不同的复配比例、钝化培养时间和施加量,探明其对村镇垃圾填埋场周边土壤中重金属的钝化效果及其作用机制,以期为村镇土壤重金属污染防控和环境治理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自四川省某废弃垃圾填埋场(北纬31°25′81.75″,东经105°36′48.78″),该垃圾填埋场位于某山坡(坡度53°)上,垃圾堆积年限已有15 a左右,自2003年后废弃使用。

供试土样采用五点取样法采集垃圾填埋场周边

0~20 cm表层土壤,自然风干后,去除砾石和植物残体等异物,研磨后分别过孔径2.00、0.85、0.15 mm筛,备用。土壤质地为壤质砂土,pH 8.40,有机质为71.1 g/kg,碱解氮为767.8 mg/kg,速效钾为239.5 mg/kg,速效磷23.6 mg/kg,全镉(Cd)3.2 mg/kg,全铜(Cu)77.1 mg/kg,全铅(Pb)86.8 mg/kg,全锌(Zn)330.0 mg/kg。参照GB 15618—2018《土壤环境质量-农用地土壤污染风险管控标准(试行)》中农用地土壤污染风险筛选值(pH>7.5,Cd 0.6 mg/kg,Zn 300 mg/kg),供试土壤为Cd和Zn复合污染土壤。

试验所用钝化剂为秸秆生物炭(水稻、小麦和玉米等秸秆混合在500℃、限氧条件下10 h热解后制备)和海泡石,其分别购自南京智融联合科技有限公司和湖南湘潭海泡石科技有限公司,均过孔径0.15 mm筛,备用。

供试钝化剂的pH、重金属及钾(K)、钠(Na)、钙(Ca)、镁(Mg)的含量如表1所示。秸秆生物炭和海泡石的pH值分别为9.21和7.86,重金属含量均低于国家限量标准。

表1 供试钝化剂基础理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the test passivator materials

材料 Material	pH	Cd/(mg/kg)	Pb/(mg/kg)	Cu/(mg/kg)	Zn/(mg/kg)	K/(g/kg)	Na/(g/kg)	Ca/(g/kg)	Mg/(g/kg)
秸秆生物炭 Straw biochar	9.21	—	7.34	21.71	144.28	36.69	3.15	17.20	5.01
海泡石 Sepiolite	7.86	0.2	8.17	43.94	177.11	1.02	0.55	9.35	2.85

1.2 土壤钝化试验

本试验采用秸秆生物炭(B)和海泡石(S),按照其质量比1:1、1:2、2:1进行复配,分别记作复配钝化剂B₁S₁、B₁S₂和B₂S₁。复配钝化剂施加量分别为1%(0.9 g)和3%(2.7 g),以不施加复配钝化剂的供试土壤为对照(CK),共设置7个处理分别记为:CK、1B₁S₁、3B₁S₁、1B₁S₂、3B₁S₂、1B₂S₁、3B₂S₁。每个处理重复3次。

按照各处理水平将复配钝化剂分别施加到过0.85 mm筛的供试土壤(90 g)中,混和均匀后,装入200 mL聚乙烯塑料杯中,在室温下钝化培养,期间以称重法保持70%的土壤田间持水量。分别在培养的第45天和第90天时采集土壤样品,自然风干后,磨细过筛,备用。

1.3 样品测定

秸秆生物炭和海泡石的表面形貌结构使用扫描

电子显微镜观察(SEM, JSM-IT500, 日本);表面官能团采用傅立叶变换红外光谱仪测定(FT-IR, VERTEX70, 德国);比表面积及孔径分布采用比表面积与孔径分析测定仪(ASAP 2460, 美国)测定。

土壤pH采用土水比1:2.5(除CO₂去离子水)浸提,pH计(FE-20, 雷磁, 中国)测定;土壤电导率(EC)采用土水比1:10(去离子水),电导率仪(DDS-307, 雷磁, 中国)测定;土壤有机质采用重铬酸钾容量法-外加热法测定;土壤速效磷含量采用钼锑抗比色法测定;土壤速效钾含量采用火焰光度法测定;土壤碱解氮含量采用碱解扩散法测定。土壤重金属全量采用王水-高氯酸消解^[12];土壤有效态重金属采用DTPA提取剂提取(GB 23739—2009《土壤质量有效态铅和镉的测定原子吸收法》);重金属的形态分布参照欧共体标准测试与检测局提出的BCR连续提取法进行^[13],具体为弱酸提取态(交换态和碳酸盐结合

态)、可还原态(铁锰氧化态)、可氧化态(有机结合态)3种,之后将提取过后的残渣用去离子水清洗干净后,采用王水-高氯酸消解后测定残渣态。提取液中Cd和Zn含量均用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,安捷伦5110VDV,美国)测定。所有样品在分析过程中,均以中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所的标准物质土壤[GBW07404a(GSS-4a)]控制质量,同时做空白试验,Cd和Zn的回收率分别为92.1%~108.3%和90.8%~103.7%。

1.4 重金属的指标测定

重金属在土壤中的稳定性常用 I_R 指数^[14]表示,其能够定量描述重金属与土壤的相对结合强度, I_R 值的范围为0~1。 I_R 值越高表明重金属与土壤结合的程度越强,越不容易被作物吸收利用。

M_F 指数^[14-15]为重金属酸溶态与各形态重金属加和的比值,其可以作为评价土壤中重金属相对迁移率和生物可利用形式的指标因子。通常来说 M_F 值越大,土壤中重金属迁移速率和生物可利用性越高。

土壤重金属钝化率可以反映钝化修复前后土壤有效态重金属的降低幅度,通过土壤钝化前后其重金属有效态(DTPA提取态)的差值与初始土壤重金属有效态的比值可以表征钝化剂的钝化效果。

1.5 数据统计

使用Microsoft Excel 2016进行数据处理,IBM-SPSS-Statistics 22进行统计分析,Origin 2021绘图。数据采用单因素方差分析(ANOVA), $P < 0.05$ 表示

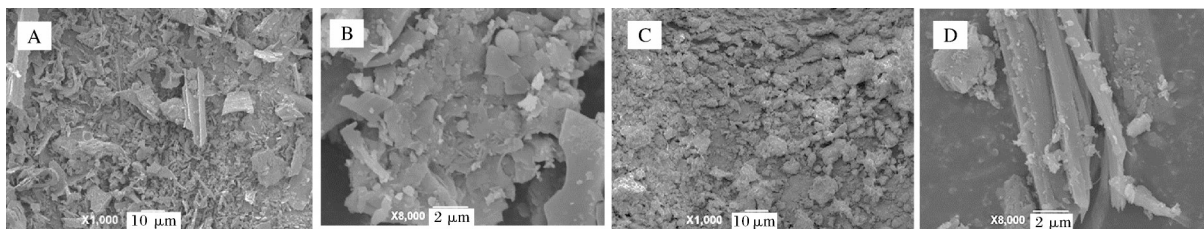


图1 秸秆生物炭(A,B)和海泡石(C,D)的扫描电镜照片

Fig. 1 Scanning electron microscopy images of straw biochar (A,B) and sepiolite (C,D)

2.2 钝化剂的矿物组成及官能团分布特征

由生物炭、海泡石及两者复配的XRD图谱(图2A)分析可以看出,生物炭中的矿物晶体主要含有 SiO_2 (PDF:99-0088)和 CaCO_3 (PDF:05-0586),而海泡石则含有 SiO_2 和滑石(PDF:19-0770)2种矿物晶体。生物炭和海泡石复配后复合材料主要有 SiO_2 、 CaCO_3 和滑石矿物晶体组成,这说明复配后并没有改变生物炭和海泡石的晶体结构,而是综合了2种材

差异显著,数据均为3次重复的平均值。

2 结果与分析

2.1 钝化剂的表现形貌

由表2可知,秸秆生物炭的比表面积为 $16.84 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积和平均孔径分别为 $0.2679 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 5.999 nm ;而海泡石的比表面积为 $6.474 \text{ m}^2/\text{g}$,其孔体积和平均孔径均小于生物炭。

表2 钝化剂的基本性质

Table 2 Basic properties of passivator

材料 Material	比表面积/ (m^2/g) Specific surface area	孔体积/ (cm^3/g) Pore volume	平均孔径/ nm Average pore size
秸秆生物炭 Straw biochar	16.840	0.2679	5.999
海泡石 Sepiolite	6.474	0.1972	4.115

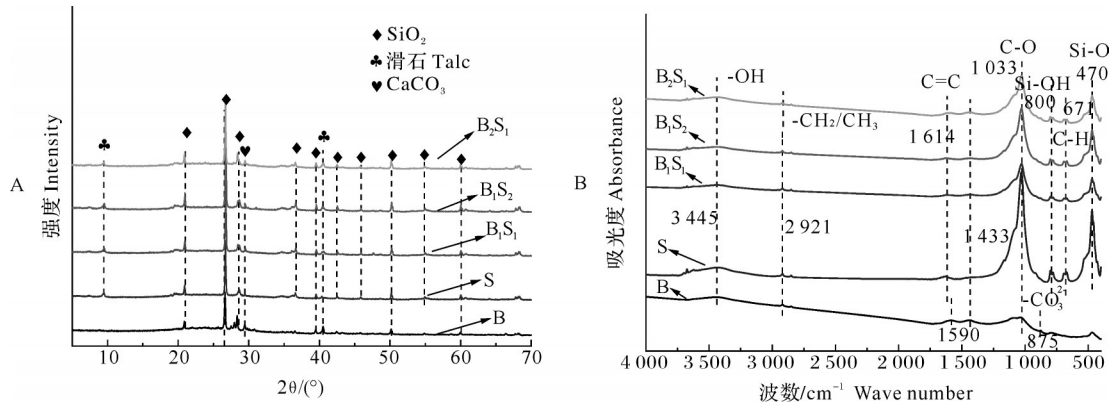
扫描电镜放大1 000倍,可以清晰看出由秸秆烧制的生物炭呈现层块状、片状和条状等(图1A),当放大到8 000倍时,可以看出这些层块状生物炭碎裂成大小不一的片状,且其表面有不规则的颗粒物(图1B),这可能是生物炭原材料为秸秆,各组分在水热条件下膨胀系数不同,因此,在高温限氧环境中,其结构破裂、坍塌形成不规则表面。如图1C和1D所示,海泡石在1 000倍下,呈现团块状,散乱分布(图1C),而在8 000倍下呈较为规则的棒状纤维结构(图1D),彼此黏连在一起,且其表面分布有粗糙的颗粒物。

料的矿物晶体组成。

由图2B可以看出,2种钝化材料在 $3\,800\sim 3\,400 \text{ cm}^{-1}$ 附近均出现了较宽的吸收峰,为羟基($-\text{OH}$)伸缩振动峰; $2\,921 \text{ cm}^{-1}$ 为饱和 $-\text{CH}_2/-\text{CH}_3$ 伸缩振动峰;在波数 $1\,595\sim 1\,630$ 和 $1\,400 \text{ cm}^{-1}$ 处,分别出现 $\text{C}=\text{C}$ 和 $-\text{CH}_2$ 振动峰,然而在 875 cm^{-1} 处出现了生物炭特有的 $-\text{CO}_3^{2-}$ 。相比生物炭,海泡石在波数 $1\,250\sim 1\,000 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰更尖锐,面积

更大,对应C—O键伸缩振动峰;并且在800和470 cm^{-1} 出现Si—OH和Si—O的特征峰。此外,生物

炭和海泡石两者复配后材料的官能团种类没有发生改变。



B: 生物炭; S: 海泡石; B₁S₁: 生物炭:海泡石=1:1(w/w); B₁S₂: 生物炭:海泡石=1:2(w/w); B₂S₁: 生物炭:海泡石=2:1(w/w)。下同。B: Biochar; S: Sepiolite; B₁S₁: Biochar :sepiolite= 1:1(w/w); B₁S₂: Biochar :sepiolite =1:2(w/w); B₂S₁: Biochar:sepiolite=2:1(w/w)。The same as below.

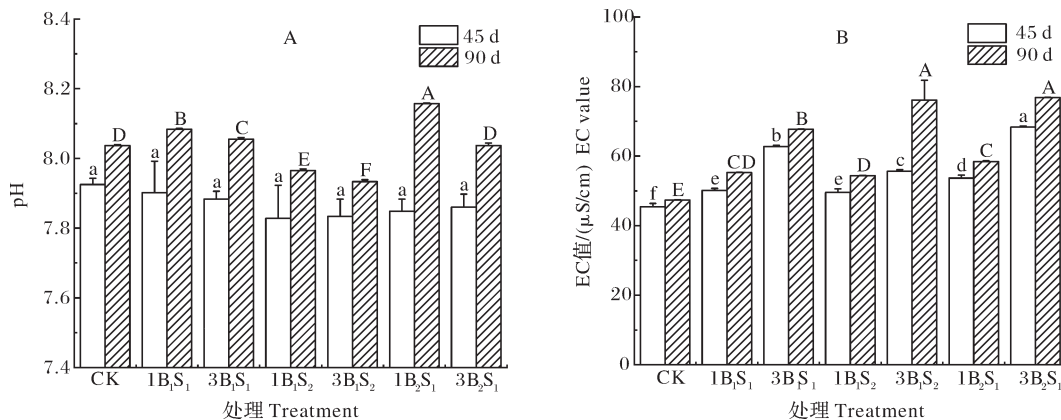
图2 生物炭、海泡石及复配钝化剂的XRD图谱(A)和傅立叶红外光谱图(B)

Fig. 2 XRD(A) and FTIR spectra(B) of biochar, sepiolite and composite passivator

2.3 钝化培养对土壤pH和电导率的影响

培养45 d后,与CK相比,复配钝化剂对污染土壤pH(图3A)的影响较小,土壤pH在复配钝化剂施加前后基本保持不变;培养90 d后,与CK相比,1B₁S₁、3B₁S₁和1B₂S₁处理的土壤pH有显著的提高,

而1B₁S₂和3B₁S₂处理的pH呈现显著下降的趋势。与45 d相比,经过90 d培养后土壤pH平均上升了0.2个单位,其中以1B₂S₁处理变化最为显著,其pH达到8.16。此外,所有处理的土壤pH均随着复配钝化剂施加量的增加呈现降低的趋势。



CK:空白对照;1B₁S₁:添加1% B₁S₁;3B₁S₁:添加3% B₁S₁;1B₁S₂:添加1% B₁S₂;3B₁S₂:添加3% B₁S₂;1B₂S₁:添加1% B₂S₁;3B₂S₁:添加3% B₂S₁。不同小写字母表示培养45 d处理之间达到显著差异(P<0.05);不同大写字母代表培养90 d处理之间达到显著差异(P<0.05),下同。CK: The blank control ; 1B₁S₁: 1% application of B₁S₁; 3B₁S₁: 3% application of B₁S₁; 1B₁S₂: 1% application of B₁S₂; 3B₁S₂: 3% application of B₁S₂; 1B₂S₁: 1% application of B₂S₁; 3B₂S₁: 3% application of B₂S₁. Different lowercase letters indicate significant differences between treatments at 45 d culture time (P<0.05) ; different capital letters represent significant differences between treatments at 90 d culture time (P<0.05). The same as below.

图3 钝化培养45 d和90 d后土壤pH(A)和电导率(B)

Fig.3 Soil pH(A) and electrical conductivity(B) after 45 d and 90 d of passivation culture

与CK相比,复配钝化剂施加后土壤电导率(图3B)均明显升高,并且随着施加量的增加和培养时间的延长而增大。与CK相比,各处理中90 d比45 d的钝化培养使土壤EC值升高更为显著;其中以3B₂S₁处

理培养45 d和90 d后土壤EC值变化最大,分别提高了22.8和29.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。这可能是由于复配钝化剂的施加,增加了土壤中离子的浓度,进而影响了土壤的EC值。除此之外,除3B₂S₂处理外,其余处理的土壤

EC值均随着复配钝化剂中生物炭占比的增加而增大。

2.4 土壤中DTPA浸提态Cd和Zn的含量

与CK相比,经过45 d的钝化培养,1B₁S₁、3B₁S₁和3B₂S₁处理显著降低了土壤中有效态Cd(DTPA-Cd)的含量(图4A),降幅分别达到16.9%、14.7%和19.4%。其余各处理DTPA-Cd含量均有下降的趋势,但是未达到显著水平,且各处理随复配钝化剂中生物炭占比的增大其钝化效果有所增强;各处理均降低土壤有效态Zn(DTPA-Zn)的含量(图4B),但仅

有3B₁S₂、1B₁S₁和3B₂S₁处理达到显著水平,其降低幅度最高达到19.7%。当经过90 d的钝化培养后,与CK相比,各处理土壤中DTPA-Cd含量均显著下降,下降幅度为7.9%~31.1%,其中3B₂S₁处理钝化效果最佳;1B₁S₁、3B₁S₁和3B₂S₁处理显著降低了土壤中DTPA-Zn的含量,降幅分别达到21.1%、20.3%和23.1%;除此之外,土壤中DTPA-Cd/Zn的含量整体上均随着复配钝化剂中生物炭含量占比的增加、钝化时间的延长和施加量的增大呈现降低的趋势。

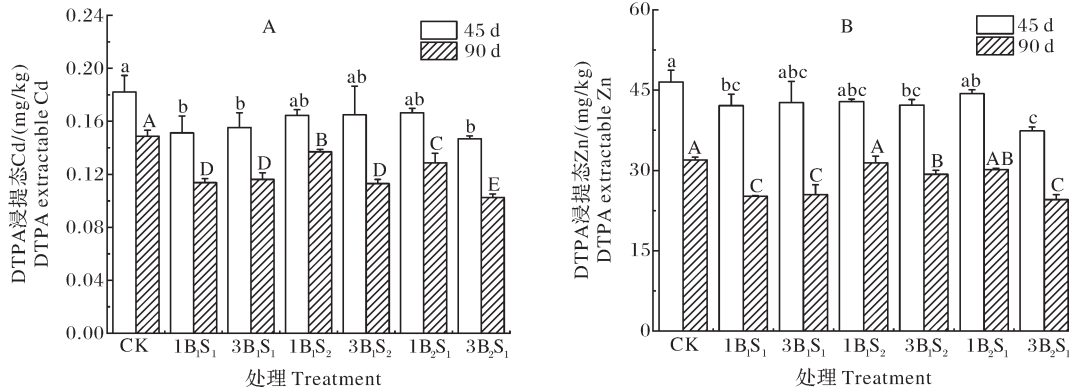


图4 钝化培养45 d和90 d后土壤中Cd(A)和Zn(B)的DTPA浸提态含量

Fig. 4 DTPA extractable contents of Cd(A) and Zn(B) in soil after 45 d and 90 d of passivation culture

2.5 土壤中Cd和Zn的赋存形态

综上所述结果,秸秆生物炭与海泡石2:1复配(B₂S₁)对污染土壤的钝化效果最好,重金属DTPA有效态含量降幅最大,因此,选取CK、1B₂S₁和3B₂S₁处理培养90 d后的土壤用于分析重金属赋存形态。

由图5可知,在CK处理中,土壤中Cd主要以残渣态形式存在,可氧化态和残渣态Cd占全量的64.6%以上,弱酸提取态和可还原态Cd占比35.4%;Zn则主要以较活跃的弱酸提取态和可还原态存在,

占比76.0%。向土壤中施加不同剂量的B₂S₁复配钝化剂可显著降低弱酸提取态、可还原态和可氧化态Cd的占比(降幅达到7.8%~8.7%),增加残渣态Cd的占比;降低弱酸提取态和可还原态Zn的占比(降幅达到10.8%~15.9%),增加可氧化态和残渣态Zn的占比。相比CK组,各处理中弱酸提取态重金属的占比都呈现下降趋势,其中弱酸提取态Cd占比由12.1%下降到11.3%和9.9%,弱酸提取态Zn占比由22.6%下降到16.0%和21.2%。

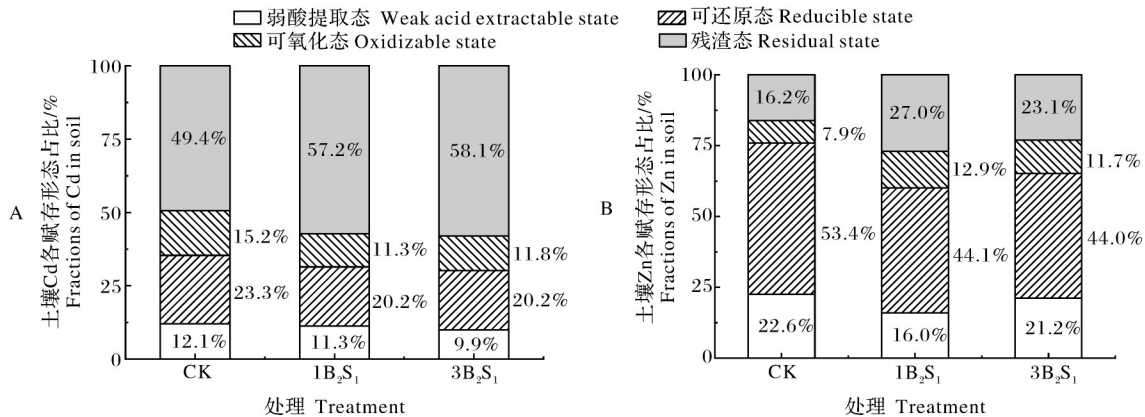


图5 钝化培养90 d后土壤中Cd(A)和Zn(B)各赋存形态占比

Fig. 5 Fractions of Cd (A) and Zn (B) in soils after 90 d of passivation culture

2.6 土壤中Cd和Zn的稳定性和移动性

由图6可知,CK处理土壤中Cd的 M_F 值为12.1%,Zn的 M_F 值为22.6%,表明污染土壤中Cd的移动性弱于Zn;当 B_2S_1 处理施加量为1%时,相比CK处理,土壤中Cd和Zn的 M_F 值降低,分别降低了6.3%和29.3%,表明 $1B_2S_1$ 处理土壤中Cd和Zn的移动性减弱;相比CK处理, $3B_2S_1$ 处理土壤中Cd的 M_F 值进一步降低,降幅为17.5%,而土壤中Zn的 M_F 值

相比 $1B_2S_1$ 处理有所升高,但仍低于CK处理。

土壤中Cd和Zn的 I_R 值变化趋势与 M_F 值的相反,CK中Cd的 I_R 值为0.6456,Zn的 I_R 值为0.3536,表明供试土壤中Zn的稳定性弱于Cd;相比CK, $1B_2S_1$ 处理土壤中Cd和Zn的 I_R 值升高,增幅分别为7.4%和30.9%,表明土壤中Cd和Zn的稳定性增加; $3B_2S_1$ 处理土壤中Cd的 I_R 值进一步升高,增幅为9.0%,而土壤中Zn的 I_R 值相比 $1B_2S_1$ 处理有所降低。

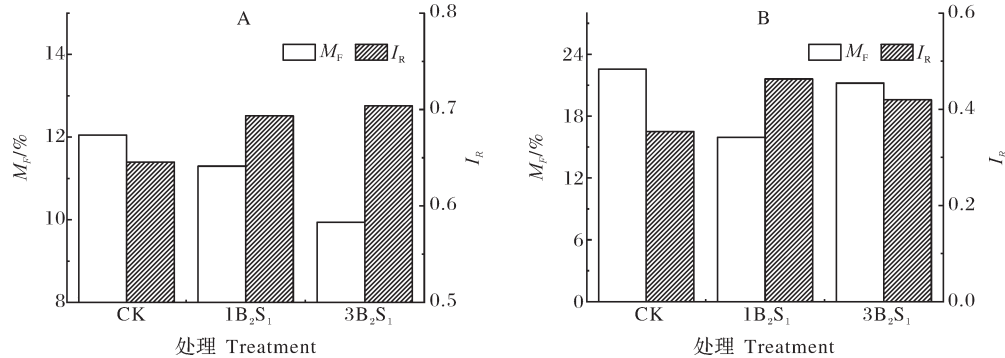


图6 钝化培养后土壤中Cd(A)和Zn(B)的稳定性(I_R)和移动性(M_F)指数

Fig. 6 The stability (I_R) and mobility (M_F) indexes of Cd(A) and Zn(B) in cultivated soils

2.7 影响土壤有效态Cd和Zn的因素

从表3可以看出,钝化剂复配比例、施加量和培养时间作为单因子都显著影响了土壤中Cd和Zn有效态的含量。钝化培养时间和另外2种因子对土壤Cd的有效性无交互作用,而土壤Zn的钝化培养时间与钝化剂复配比例有交互作用。钝化剂施加量和复配比例的交互作用对土壤中Cd和Zn都产生了极显著影响,说明施加量会影响不同配比钝化剂对土壤中Cd和Zn的修复能力。钝化剂复配比例、施加量和钝化培养时间3种因子的交互作用对土壤中Cd和Zn有效态含量无显著影响。

表3 钝化培养后土壤有效态Cd、Zn的多因素方差分析

Table 3 Multivariate ANOVA of available Cd and Zn in soil after passivation culture

条件因子 Factors	Cd	Zn
复配钝化剂施加量(A) The amount of compound passivator applied	*	***
钝化剂复配比例(B) Compound ratio of passivator	*	***
钝化培养时间(C) Passivation culture time	***	***
A×B	**	***
A×C	ns	ns
B×C	ns	*
A×B×C	ns	ns

注 Note: *, $P < 0.05$, **, $P < 0.01$, ***, $P < 0.001$, ns: $P > 0.05$.

2.8 复配钝化剂的成本效应分析

在实际应用中,农田土壤原位钝化修复成本效益存在较大的差异,大部分钝化材料本身成本较低,且多数来源于生活废弃物,但在实际应用中成本可能包含运输、储存和用工等附加费用。市场和文献调研表明,常用的土壤钝化修复材料如钙镁磷肥、生石灰、膨润土、沸石粉、生物炭、海泡石粉等价格区间分别为600~850、250~500、240~600、450~600、400~3200、200~650元/t^[5]。因此,本研究中所用生物炭和海泡石最佳配施比例,即生物炭和海泡石配比2:1时,其成本为333~2350元/t,可以在一定程度上解决单一钝化剂带来的成本选择问题。

3 讨论

3.1 复配钝化剂可有效降低土壤Cd和Zn的有效性

土壤pH是影响土壤重金属形态分布和土壤钝化效果的重要因素。本研究发现,秸秆生物炭和海泡石表面都含有大量的 K^+ (36.69, 1.02 g/kg)、 Ca^{2+} (17.20, 9.35 g/kg)和 Mg^{2+} (5.01, 2.85 g/kg),其可以与土壤中 H^+ 发生离子交换反应,并与 HCO_3^- 发生反应,提高土壤pH^[16]。相比CK,土壤pH在钝化培养45 d时变化不显著,但钝化培养90 d后,土壤pH值平均上升了0.2个单位,尤以 $1B_2S_1$ 处理的土壤pH提升

最为显著;并且土壤pH随着施加量的增加有下降的趋势。土壤pH的提高,一方面增加土壤胶体表面的负电荷,有利于Cd和Zn形成氢氧化物或碳酸盐沉淀,另一方面减弱了土壤与阳离子的竞争吸附,增强了土壤胶体、金属离子氧化物对Cd和Zn的吸附络合能力,从而降低土壤Cd和Zn有效态含量^[9,17-18]。土壤EC值与土壤pH有着紧密的关系,可以通过增加土壤胶体表面的负电荷量,间接提高土壤pH^[9]。在本研究中土壤EC值随着复配钝化剂的施加显著提高,并随着培养时间(90 d)和施加量(3%)的增加而增加(图3)。此结果与陶玲等^[19]的研究相一致,其研究表明随着污泥凹凸棒石生物炭的施加,生物炭中丰富的速效养分与土壤组分互作,释放出大量的盐基离子,从而导致土壤电导率急剧上升。

大量研究表明,生物炭和海泡石由于其本身理化性质优异(碱性,大量的含氧官能团Si—OH,比表面积大,空隙结构突出等)^[7,20],可以作为修复土壤重金属污染的钝化材料。本研究中生物炭和海泡石具有较大的比表面积和较多的微孔结构,且其表面粗糙,可以将重金属固定到孔隙结构中^[20-21],对土壤中Cd和Zn产生稳定的内层吸附和非稳定的外层络合。海泡石因同晶置换和表面络合反应会增强对重金属的吸附效果^[9,22]。此外,生物炭和海泡石表面的羟基,可与土壤中的OH⁻共同作用,促进土壤中重金属Cd和Zn在其表面形成难溶的氢氧化镉、氢氧化锌等沉淀;且生物炭上含有大量的CO₃²⁻能与土壤中Cd²⁺和Zn²⁺形成碳酸盐沉淀,海泡石含有大量的Si—OH可以与重金属结合形成难溶性硅酸盐沉淀,降低土壤中有效态Cd和Zn的含量^[23]。

因此,在本研究中复配钝化剂的钝化机制可以归结以下5个方面:(1)物理吸附,生物炭和海泡石复配后孔隙结构得到改善,可以附着大量的重金属离子;(2)矿物沉淀,复配钝化剂表面大量的矿物组分对重金属的沉淀作用;(3) π 电子相互作用,生物炭表面大量的负电荷对重金属离子产生静电吸附;(4)离子交换,复配钝化剂上大量的K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等对土壤中重金属离子的交换;(5)络合作用,复配钝化剂表面大量的一OH、—COOH等含氧基团对重金属离子的络合作用。

3.2 复配钝化剂促进土壤活性态Cd和Zn向稳定态转化

除钝化剂本身的理化性质外,复配钝化剂还通

过改变土壤中Cd和Zn的赋存形态,从而降低土壤Cd和Zn的移动性和生物有效性。本研究中通过生物炭与海泡石2:1配施钝化培养90 d,污染土壤中Cd的生物有效形态(弱酸提取态和可还原态)向残渣态转化,其残渣态Cd占比由49.4%提升至58.1%,随着施加量的增大而增大;土壤中Zn在1B₂S₁处理钝化培养下也有类似的趋势,其Zn的弱酸提取态和可还原态由22.6%和53.4%分别下降到16.0%和44.1%,残渣态Zn由16.2%提升至27.0%(图5)。相比对照,修复后土壤中重金属Cd的形态分布发生变化,弱酸提取态、可还原态和可氧化态Cd的占比降低,其原因可能是:(1)修复材料施加后,土壤pH的提升导致土壤有效态Cd含量降低,使Cd通过络合、沉淀等作用被钝化;(2)生物炭和海泡石表面粗糙、具有较多的孔隙可以有效吸附Cd,降低其生物有效性。总体而言,复配钝化剂的施加促进土壤中Cd和Zn由活性态(弱酸提取态和可还原态)向非活性态(可氧化态和残渣态)转化。

土壤中Cd和Zn的稳定性(I_R)和移动性(M_F)与其在土壤中的存在形态有密切关系,可以直观反映重金属在土壤中的形态变化^[19,24]。本试验中,随着复配钝化剂(B₂S₁)的施加,其 I_R 值升高, M_F 值降低,表明复配钝化剂可以增强土壤中Cd和Zn的稳定性,降低其移动性,这与其在土壤中赋存形态的转变相一致。有研究表明,较高含量的有机质会与重金属发生络合反应,导致其移动性减弱^[25]。本试验中复配钝化剂中含有大量的有机质,这可能是复配钝化剂施加量增大(3%)时,土壤中Cd的 M_F 值降低(降幅达到17.5%)和 I_R 值升高(增幅为9.0%)的原因。土壤中Zn在复配钝化剂施加量为1%时,其 M_F 值和 I_R 值表现为和元素Cd相似的趋势;但当施加量为3%时,其 M_F 值增大, I_R 值略有降低。这表明当生物炭和海泡石以2:1配施处理钝化培养90 d后,随着施加量的增加,对土壤中Cd的钝化效果强于Zn。这说明,土壤重金属钝化修复是一个复杂的过程^[26],钝化剂的施加量、复配比例和培养时间是影响土壤中Cd和Zn有效态含量的主要因子,并且钝化剂施加量和复配比例之间存在极显著的互作效应,但其作用机制仍需进一步探讨。

综上,生物炭和海泡石以质量比2:1复配、3%施加量(3B₂S₁处理),对污染土壤中Cd和Zn的钝化效果最好,可为村镇简易垃圾填埋场周边Cd和Zn复合污染土壤的治理提供一种有效的修复技术。但是钝

化剂施入后对当地生态环境的影响、钝化效果的实效性仍需要进一步探究,以全面评估该技术的适用性。

参考文献References

- [1] 颜蓓蓓,杨学忠,侯林桐,等.村镇生活垃圾热解处理技术综述[J].中国环境科学,2022,42(8):3755-3769.YAN B B, YANG X Z, HOU L T, et al. A review on pyrolysis of rural household garbage [J]. China environmental science, 2022, 42 (8) : 3755-3769 (in Chinese with English abstract).
- [2] 王瑜堂,张军,岳波,等.村镇生活垃圾重金属含量及其土地利用中的环境风险分析[J].农业环境科学学报,2017,36(8):1634-1639.WANG Y T, ZHANG J, YUE B, et al. Heavy metal content of the rural solid waste and its land utilization environmental risk analysis [J]. Journal of agro-environment science, 2017, 36(8):1634-1639 (in Chinese with English abstract).
- [3] XU Y, LIANG X F, XU Y M, et al. Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: a review [J]. Pedosphere, 2017, 27(2): 193-204.
- [4] 刘雪梅,屈凌霄.土壤重金属污染钝化修复技术研究进展[J].应用化工,2022,51(6):1799-1803.LIU X M, QU L X. Research progress of passivation remediation technology for soil heavy metal pollution [J]. Applied chemical industry, 2022, 51 (6):1799-1803 (in Chinese with English abstract).
- [5] 冯敬云,聂新星,刘波,等.镉污染农田原位钝化修复效果及其机理研究进展[J].农业资源与环境学报,2021,38(5):764-777.FENG J Y, NIE X X, LIU B, et al. Efficiency of in situ passivation remediation in cadmium-contaminated farmland soil and its mechanism: a review [J]. Journal of agricultural resources and environment, 2021, 38(5): 764-777 (in Chinese with English abstract).
- [6] YAO Z, LI J, XIE H, et al. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals [J]. Procedia environmental sciences, 2012, 16: 722-729.
- [7] 刘桃妹,叶伟,肖亿金,等.椰壳生物炭对多种重金属在广东水稻土中的吸附解吸特性影响[J].生态毒理学报,2021,16(4):342-350.LIU T M, YE W, XIAO Y J, et al. Adsorption and desorption of several heavy metals in paddy soils in Guangdong Province influenced by coconut shell biochar [J]. Asian journal of ecotoxicology, 2021, 16(4): 342-350 (in Chinese with English abstract).
- [8] 曹健华,刘凌沁,黄亚继,等.原料种类和热解温度对生物炭吸附Cd²⁺的影响[J].化工进展,2019,38(9):4183-4190.CAO J H, LIU L Q, HUANG Y J, et al. Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on Cd²⁺ adsorption by biochar [J]. Chemical industry and engineering progress, 2019, 38 (9) : 4183-4190 (in Chinese with English abstract).
- [9] 王玉婷,王紫玥,刘田田,等.钝化剂对镉污染土壤修复效果及青菜生理效应影响[J].环境化学,2020,39(9):2395-2403.WANG Y T, WANG Z Y, LIU T T, et al. Effects of amendments on remediation of cadmium-contaminated soil and physiological characteristics of pakchoi [J]. Environmental chemistry, 2020, 39(9):2395-2403 (in Chinese with English abstract).
- [10] ZHOU R, LIU X C, LUO L, et al. Remediation of Cu, Pb, Zn and Cd-contaminated agricultural soil using a combined red mud and compost amendment [J]. International biodeterioration & biodegradation, 2017, 118: 73-81.
- [11] 丁萍,贺玉龙,何欢,等.复合改良剂FZB对砷镉污染土壤的修复效果[J].环境科学,2021,42(2):917-924.DING P, HE Y L, HE H, et al. Remediation effect of compound modifier FZB on arsenic and cadmium contaminated soil [J]. Environmental science, 2021, 42(2):917-924 (in Chinese with English abstract).
- [12] 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.LU R K. Methods of soil agrochemical analysis [M]. China Agriculture Sciencetech Press, 2000 (in Chinese).
- [13] AYDIN F, GUNDUZ B, AYDIN I, et al. Application of modified BCR sequential extraction method for the fractionation and ICP-OES determination of copper in asphaltite combustion waste [J]. Atomic spectroscopy, 2013, 34(4): 140-145.
- [14] GUSIATIN Z M, KLIMIUK E. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin [J]. Chemosphere, 2012, 86(4): 383-391.
- [15] MA L Q, RAO G N. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils [J]. Journal of environmental quality, 1997, 26(1): 259-264.
- [16] YIN X L, XU Y M, HUANG R, et al. Remediation mechanisms for Cd-contaminated soil using natural sepiolite at the field scale [J]. Environmental science and processes impacts, 2017, 19(12): 1563-1570.
- [17] 崔红标,吴求刚,张雪,等.粉煤灰对污染土壤中铜镉的稳定化[J].土壤,2016,48(5):971-977.CUI H B, WU Q G, ZHANG X, et al. Immobilization of Cu and Cd in contaminated soil by coal fly ash [J]. Soils, 2016, 48(5): 971-977 (in Chinese with English abstract).
- [18] ZHANG D, DING A F. Effects of passivating agents on the availability of Cd and Pb and microbial community function in a contaminated acidic soil [J]. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 2019, 103(1): 98-105.
- [19] 陶玲,马奔,李中兴,等.污泥-凹凸棒石共热解生物炭对矿区重金属污染土壤的钝化修复效果研究[J].农业环境科学学报,2022,41(6):1251-1260.TAO L, MA B, LI Z X, et al. Stabilization remediation of soil polluted by heavy metals using biochar prepared by co-pyrolysis with sludge and attapulgite [J]. Journal of agro-environment science, 2022, 41 (6) : 1251-1260 (in Chinese with English abstract).
- [20] 裴楠,梁学峰,秦旭,等.海泡石对镉污染稻田钝化修复效果的稳定性[J].农业环境科学学报,2022,41(2):277-284. PEI N, LIANG X F, QIN X, et al. Remediation and persistent stability effects of sepiolite on cadmium-contaminated paddy soil [J]. Journal of agro-environment science, 2022, 41 (2) : 277-284 (in Chinese with English abstract).
- [21] 辜娇峰,周航,贾润语,等.三元土壤调理剂对田间水稻镉砷累积转运的影响[J].环境科学,2018,39(4):1910-1917.GU J F, ZHOU H, JIA R Y, et al. Effects of a tribasic amendment on cadmium and arsenic accumulation and translocation in rice in a field experiment [J]. Environmental science, 2018, 39 (4) : 1910-1917 (in Chinese with English abstract).
- [22] BASTA N T, MCGOWEN S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelt-

- er-contaminated soil[J]. *Environmental pollution*, 2004, 127(1): 73-82.
- [23] LIANG X F, HAN J, XU Y M, et al. in situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite[J]. *Geoderma*, 2014, 235/236: 9-18.
- [24] 谢超然, 王兆炜, 朱俊民, 等. 核桃青皮生物炭对重金属铅、铜的吸附特性研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(4): 1190-1198. XIE C R, WANG Z W, ZHU J M, et al. Adsorption of lead and copper from aqueous solutions on biochar produced from walnut green husk[J]. *Acta scientiae circumstantiae*, 2016, 36(4): 1190-1198 (in Chinese with English abstract).
- [25] UDOM B E, MBAGWU J S C, ADESODUN J K, et al. Distributions of zinc, copper, cadmium and lead in a tropical ultisol after long-term disposal of sewage sludge[J]. *Environment international*, 2004, 30(4): 467-470.
- [26] HUSSAIN LAHORI A, ZHANG Z Q, GUO Z Y, et al. Potential use of lime combined with additives on (im)mobilization and phytoavailability of heavy metals from Pb/Zn smelter contaminated soils[J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2017, 145: 313-323.

Deactivation and remediation of cadmium and zinc contaminated soil by combination of biochar and sepiolite

ZHOU Zhen, HUANG Li, HUANG Guodi, MA Haiguan, PENG Gang

*National Key Laboratory of Environmental Protection Soil Health Diagnosis and Green Remediation/
College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China*

Abstract Two kinds of deactivators including biochar and sepiolite were used to study the deactivation effects of different compound ratios (mass ratios of 1:1, 1:2, 2:1), application amount (1% and 3%) and deactivation time (45 d and 90 d) on the content of Cd and Zn in contaminated soil to restore the cadmium (Cd) and zinc (Zn) co-contaminated soil around a landfill in Sichuan. The effects of compound deactivators on the availability and speciation distribution of Cd and Zn in contaminated soil were analyzed. The changes of stability and mobility of Cd and Zn in soil were investigated with the stability index (I_R value) and mobility index (M_F value). The results showed that the deactivation effect of Cd and Zn in soil significantly increased with the increase of deactivation time and application amount. The deactivation effect of Cd and Zn in soil was the best when the ratio of biochar to sepiolite was 2:1, and the deactivation rate was 31.1% and 23.1%, respectively. After the application of compound deactivators, the proportion of weak acid extractable and reducible fractions of Cd and Zn in soil decreased while the proportion of oxidizable and residual fractions increased. The application of compound deactivators enhanced the stability and decreased the mobility of Cd and Zn in soil compared with the control. When the ratio of biochar to sepiolite was 2:1, the M_F value of Cd in soil decreased by 17.5% and the I_R value increased by 9.0%. The M_F value of Zn in soil decreased by 6.1% and the I_R value increased by 18.7% at 3% application amount. In general, biochar and sepiolite mixed at a mass ratio of 2:1 and a dosage of 3% had the best remediation effect on the content of Cd and Zn in the co-contaminated soil.

Keywords biochar; sepiolite; heavy metal; co-contaminated soil; compound deactivators; soil remediation; environmental protection

(责任编辑:赵琳琳)