

# 含磷材料及生物炭对复合重金属污染土壤修复效果与修复机理

梁媛<sup>1,2</sup>, 李飞跃<sup>1,3</sup>, 杨帆<sup>1</sup>, 施维林<sup>2\*</sup>

(1.上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 2.苏州科技学院环境科学与工程学院, 苏州 215011; 3.安徽科技学院城建与环境学院, 凤阳 233100)

**摘要:**选取含磷材料(PT)、牛粪生物炭(DM)和水稻秸秆生物炭(RS)实施 Pb、Zn、Cd 复合污染土壤化学稳定修复,进而评价修复效果,并分析影响因素;借助 BCR 连续提取法和 X 射线衍射光谱(XRD)探讨可能存在的修复机理。经过 56 d 的化学稳定修复,修复材料均能显著降低 TCLP 提取态 Pb、Zn、Cd,修复效果均为: Pb>Zn>Cd。三种修复材料对 Pb、Cd 的修复效果为 PT>DM>RS,对 Zn 的修复效果基本相同。PT 处理使土壤 TCLP 提取态的 Pb、Zn、Cd 分别降低了 77.6%、31.5%、27.9%;DM 处理使 TCLP 提取态的 Pb、Zn、Cd 分别降低了 56.0%、26.1%、10.0%;RS 处理使 TCLP 提取态的 Pb、Zn、Cd 分别降低了 35.8%、25.0%和 4.4%。三种修复材料均可促进 Pb、Cd 从不稳定态向稳定状态转化。PT 对 Pb 的固定机理主要是溶解-沉淀, XRD 证明有  $\text{Ca}_2\text{Pb}_8(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  和  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  沉淀生成;DM 固定 Pb 包括沉淀、吸附、离子交换等, XRD 证明有  $\text{Ca}_2\text{Pb}_8(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  生成;RS 固定 Pb 主要为吸附、离子交换。研究结果表明,含磷材料和牛粪生物炭可作为理想的土壤 Pb、Zn、Cd 的修复材料。

**关键词:**重金属;土壤;生物炭;含磷材料;固定;机理

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)12-2377-07 doi:10.11654/jaes.2013.12.010

## Immobilization and Its Mechanisms of Heavy Metal Contaminated Soils by Phosphate-containing Amendment and Biochar

LIANG Yuan<sup>1,2</sup>, LI Fei-yue<sup>1,3</sup>, YANG Fan<sup>1</sup>, SHI Wei-lin<sup>2\*</sup>

(1.School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2.School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, China; 3.College of Urban Construction and Environment Science, Anhui Science and Technology University, Fengyang 233100, China)

**Abstracts:** Biochar has been used to remediate soils contaminated by heavy metals. In this study we compared the immobilization of Pb, Zn and Cd in soils by phosphorus-containing material (PT), dairy manure-derived biochar (DM) and rice straw-derived biochar (RS). Factors influencing the immobilization and underlying mechanisms were explored. Applications of three amendments dramatically decreased leachability of Pb, Zn and Cd after 56 days of incubation, with order of Pb > Zn > Cd. Of three amendments, PT was the most effective in retaining Pb, and Cd, followed by DM and RS, but they did not show difference in Zn immobilization. Compared with CK, percent reduction of Pb, Zn, and Cd concentrations in TCLP extraction was 77.6%, 31.5%, and 27.9% for PT treatment, 56.0%, 26.1% and 10.0% for DM treatment, and 35.8%, 25.0%, and 4.4% for RS treatment, respectively. These amendments could transform Pb and Cd from soluble to stable forms. The precipitation would contribute to Pb immobilization by PT amendment, as presence of  $\text{Ca}_2\text{Pb}_8(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  and  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  was evidenced by XRD analysis. The Pb immobilization by DM biochar was resulted from precipitation, adsorption and cation exchange, with  $\text{Ca}_2\text{Pb}_8(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  presence as shown by XRD. However, RS biochar stabilized heavy metals only via adsorption and cation exchange. In conclusion, phosphate amendment and dairy manure-derived biochar could effectively immobilize Pb, Zn, and Cd in soil.

**Keywords:** heavy metals; biochar; phosphorus material; immobilization; mechanism

收稿日期:2013-06-27

基金项目:国家自然科学基金项目(21077072);江苏省环境科学与工程重点专业建设项目(601210003),苏州科技学院土壤污染修复协同创新中心;苏州市科技支撑计划(社会发展部分)(SS201230);安徽科技学院自然科学研究项目(ZRC2013373)

作者简介:梁媛(1977—),讲师,在读博士,主要从事重金属污染土壤的生态修复治理研究。E-mail:liangyuan@mail.usts.edu.cn

\*通信作者:施维林 E-mail:weilin-shi@163.com

生物炭(Biochar)是生物质材料在低氧或无氧条件下和相对较低的温度下(<700 ℃)热分解所产生的一种高碳含量产物<sup>[1]</sup>,由于其具有相对较大的比表面积、较高的 pH 值和阳离子交换量(CEC)<sup>[2-3]</sup>、丰富的功能团(如羧基、酚基、羟基、羰基、醌类物质等),并含有较多的可溶性 P、N<sup>[4]</sup>,可作为一种新型、绿色、经济的环境功能材料应用于土壤重金属污染修复,但与传统修复材料相比,关于生物炭对土壤中不同重金属的修复效果与修复机理方面的研究不足,亟待开展相关机理研究<sup>[5]</sup>。

由于制备生物炭的原料和方法不同,致使生物炭产物的性质差异很大<sup>[6]</sup>,导致其对重金属的修复效果和机理存在差异。目前较多学者着重研究不同温度制备的生物炭对重金属的固定效果,部分研究表明,高温条件下制备的生物炭对重金属 Pb 有更强的吸附能力<sup>[7]</sup>;将生物炭施入土壤后,高温条件下制备的生物炭对 Pb、Cd 的酸提取态降低效果比低温条件下制备的生物炭更为明显<sup>[8]</sup>。另一方面,不同生物质源制备的生物炭对重金属的修复也存在较大差异,如玉米秸秆生物炭对 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>的吸附量显著高于小麦秸秆和花生壳制备的生物炭<sup>[9]</sup>;在江西红壤中添加 2%的生物炭,对 Cu(Ⅱ)的吸附量依次为:油菜秸秆炭>花生秸秆炭>稻草秸秆炭>大豆秸秆炭<sup>[10]</sup>。综合各类研究发现,有关植物类废弃物和畜禽粪便类制备的生物炭对土壤中复合重金属修复的比较研究较少,更鲜有将生物炭与传统修复材料的修复效果进行对比的研究。

含磷材料作为一种传统的土壤重金属修复材料,常用于修复 Pb、Cd、Cu、Zn 等<sup>[11-13]</sup>,对 Pb 的修复效果最显著。含磷材料固定 Pb 的主要修复机理为溶解-沉淀机制<sup>[14]</sup>。因此,本文选择牛粪生物炭、水稻秸秆生物炭与含磷材料,通过对比试验,研究牛粪生物炭、水稻秸秆生物炭和含磷材料对 Pb、Zn、Cd 复合重金属污染土壤的修复效果,并分析其影响因素;同时通过修复后重金属的形态分布和 X 射线衍射光谱(XRD)研究,阐述 3 种修复材料的修复机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤与修复材料

供试土壤取自河南省某铅锌冶炼厂附近的表层土壤,自然风干,过 2 mm 筛。根据《土壤质量标准》(GB15618—1995),该土壤为 Pb、Cd、Zn 复合污染土壤,基本理化性质见表 1。

修复材料为含磷材料、牛粪生物炭、水稻秸秆生

表 1 供试土壤和修复材料基本性质

Table 1 Physico-chemical properties of soil and P-bearing materials

| 指标                     | 污染土壤  | 处理   |       |       |
|------------------------|-------|------|-------|-------|
|                        |       | 含磷材料 | 牛粪生物炭 | 秸秆生物炭 |
| pH                     | 7.30  | 6.90 | 9.13  | 8.72  |
| 有机质/%                  | 2.42  | —    | —     | —     |
| Sand+Silt(2~2000 μm)/% | 69.9  | —    | —     | —     |
| Clay(<2 μm)/%          | 18.9  | —    | —     | —     |
| Total P/%              | 0.006 | 17.0 | 0.64  | 0.26  |
| Pb/mg·kg <sup>-1</sup> | 2860  | 2.80 | 0.005 | 0.009 |
| Cd/mg·kg <sup>-1</sup> | 31    | —    | 0.001 | 0.002 |
| Zn/mg·kg <sup>-1</sup> | 957   | 228  | 523   | 53    |
| 灰分含量/%                 | —     | —    | 68.6  | 28.6  |

物炭;含磷修复材料为重过磷酸钙磷肥与磷灰石矿尾料按 P 含量为 1:1 的混合物;牛粪生物炭和水稻秸秆生物炭的制备方法为牛粪、水稻秸秆经自然风干、破碎,在氮气保护下,350 ℃热解 4 h。生物炭与含磷材料基本理化性质见表 1。

### 1.2 实验方法

本研究采用化学钝化法修复固定污染土壤中的 Pb、Zn 和 Cd。取 1 kg 污染土壤,分别添加含磷修复材料(2%,质量比)、牛粪生物炭(5%,质量比)、秸秆生物炭(5%,质量比),相应标记为 PT、DM、RS,每个处理重复 3 次,未添加修复材料的污染土壤作为空白处理(CK),室温、保持田间最大持水量的 50%~70%培养 56 d,分别在 1、7、14、28、56 d 取土样,自然风干,过 2 mm 筛后检测。

采用 TCLP<sup>[15]</sup>(Toxicity characteristic leaching procedure)法评价土壤重金属的修复效果。准确称取 2.50 g 土壤,加入 50 mL TCLP 提取液(pH 值为 2.88±0.05),200 r·min<sup>-1</sup> 振荡 18 h,过 0.45 μm 滤膜,测定提取液中重金属和可溶性磷浓度。各处理 pH 值采用 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 的 CaCl<sub>2</sub> 溶液浸提(溶液:土=10:1),200 r·min<sup>-1</sup> 振荡 1 h,pH 计测定。

经 56 d 修复后,Pb、Zn 和 Cd 的形态分布采用欧共体标准物质局提出的 BCR<sup>[16]</sup>连续提取法,具体为:1.0 g 样品经以下 4 个步骤顺序提取:①0.11 mol·L<sup>-1</sup> 醋酸溶液(酸可提取态),②0.1 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>2</sub>OH·HCl 溶液(pH 值为 2)提取(可还原态),③30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 3.2 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Ac(pH 值为 2)溶液提取(可氧化态),④1:1 HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消解(残渣态)。各提取液离心后,过 0.45 μm 滤膜,测定重金属含量。

修复 56 d 后,各处理进行 X 射线衍射光谱

(XRD, 日本 Rigaku D/Max-2550 PC) 分析, 阐述其修复机理。

### 1.3 分析测试方法及数据处理方法

土壤样品分析采用常规分析方法<sup>[17]</sup>, 土壤及生物炭中重金属全量采用 1:1 HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[18]</sup> 消解。消解液及各提取液中重金属浓度采用原子火焰分光光度计(AAS)(德国耶拿, novAA350) 或 ICP-OES (美国热电, ICAP6300) 测定; 提取液中 P 浓度采用分光光度计(上海美普达, UV1600) 测定。

运用 SPSS 软件的 One-way ANOVA 进行单因素的显著性分析检验, 皮尔森分析(Pearson) 进行多因素相关性分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TCLP 提取态重金属浓度随培养时间的变化

图 1 所示为各处理的 TCLP 提取态 Pb、Zn 和 Cd 随时间的变化。可以看出, 污染土壤(CK)的 TCLP-Pb (图 1, A) 随培养时间延长缓慢增加, 培养 56 d 后, TCLP-Pb 为 338.5 mg·kg<sup>-1</sup>, 约占土壤总铅的 11.8%。含磷材料(PT)、牛粪生物炭(DM)和秸秆生物炭(RS) 均能显著降低 TCLP-Pb, 修复效果为 PT>DM>RS。PT 和 DM 对 Pb 的修复效果较好, 速度较快, 与 CK 相比, 添加材料 1 d 后, PT 和 DM 使 TCLP-Pb 分别降低了 66.7% 和 46.6%; 而 RS 修复效果和修复速度较低, 仅下降了 10.7%。PT 处理的 TCLP-Pb 随培养时间增加而递减, DM 和 RS 处理的 TCLP-Pb 在 7~14 d 略有增加, 但 28 d 后显著降低。修复 56 d 后, 与 CK 相比, PT、DM 和 RS 处理使 TCLP-Pb 分别降低了 77.6%、56.0% 和 35.8%。

污染土壤中 TCLP-Zn (图 1, B) 为 96.1~101.6 mg·kg<sup>-1</sup>, 约为总 Zn 的 10.0%~11.2%。PT 处理修复 Zn 的速度较快, 添加材料 1 d 后, 与 CK 相比, TCLP-Zn 降低了 21.0%; 28 d 时, TCLP-Zn 降低了 40.3%, 达到最佳修复效果。而 2 种生物炭修复 Zn 的速度较慢, 前 28 d, DM 处理修复效率均低于 10%, 甚至 RS 处理在第 1、7、28 d 使 TCLP-Zn 分别增加了 3.9%~18.9%。经 56 d 修复, PT、DM 和 RS 均显著降低 TCLP-Zn, 但三种修复材料的修复效果不具有显著性差异。与 CK 相比, 三者使 TCLP-Zn 下降了 25.0%~31.5%。

Cd 的移动性较高, 污染土壤中 TCLP-Cd (图 1, C) 为 17.3~17.6 mg·kg<sup>-1</sup>, 约为总 Cd 的 52.0%~58.7%。与 CK 相比, 添加材料 1 d 后, PT、DM、RS 使 TCLP-Cd 分别降低了 20.4%、32.7%、22.8%。PT 处理的 TCLP-Cd 随

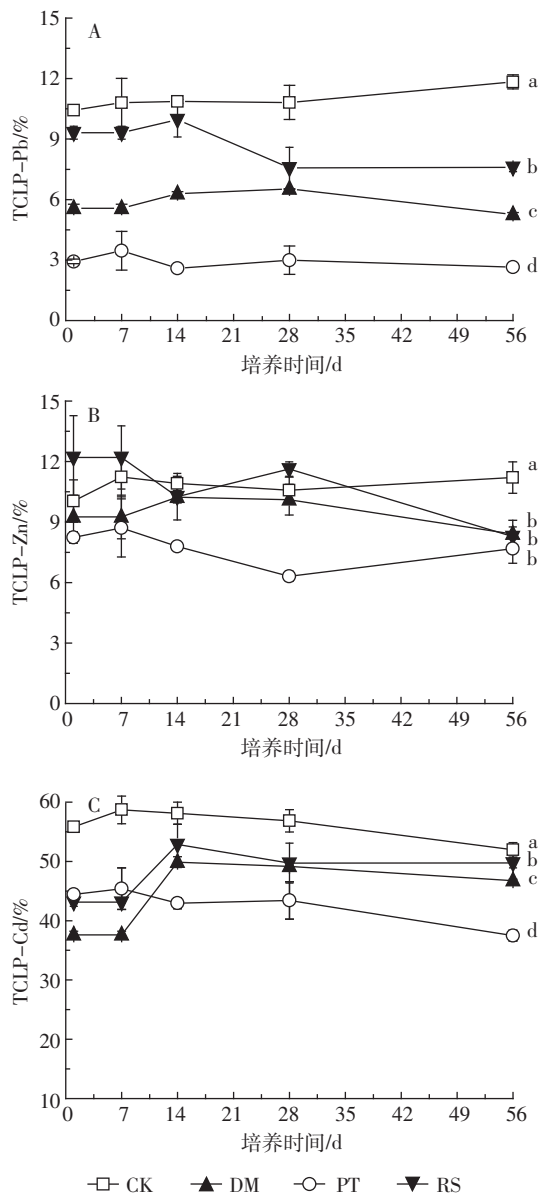


图 1 生物炭及含磷材料修复后 TCLP 提取态 Pb、Zn 和 Cd 的百分含量

Figure 1 The leachability of Pb, Zn, and Cd in the TCLP extract from the soils with or without amendments

着培养时间的增加而降低; DM 和 RS 处理的 TCLP-Cd 在 1~7 d 最低, 在 7~14 d 显著增高, 而后又缓慢降低。经 56 d 修复后, 三种修复材料均能显著降低 TCLP-Cd, 修复效果为 PT>DM>RS, 与 CK 相比, PT、DM 和 RS 使 TCLP-Cd 分别降低了 27.9%、10.0% 和 4.4%。

三种修复材料对 Pb、Zn、Cd 的固定效果, 依次为 Pb>Zn>Cd, 对 Pb、Cd 的修复效果依次为 PT>DM>RS, 但对 Zn 的修复效果基本相同。含磷材料的修复效率和修复速度较高, 且随培养时间增加修复效率增高。

而牛粪生物炭、秸秆生物炭修复效果低于含磷材料,在较短的时间内,修复效果有波动,一般需经过 28 d 后,修复效果才较为稳定。但生物炭具有固炭、固废综合利用、增加土壤水分、养分(N、P)、有助于微生物生长、减少温室气体排放等环境功能,因此,生物炭作为一种土壤重金属修复材料仍具有较大的前景。

## 2.2 修复后重金属的形态分布

经过 56 d 的修复,PT、DM 和 RS 修复后 Pb、Zn、Cd 的形态分布如表 2 所示。

表 2 含磷材料及生物炭修复后的重金属的形态分布(%)

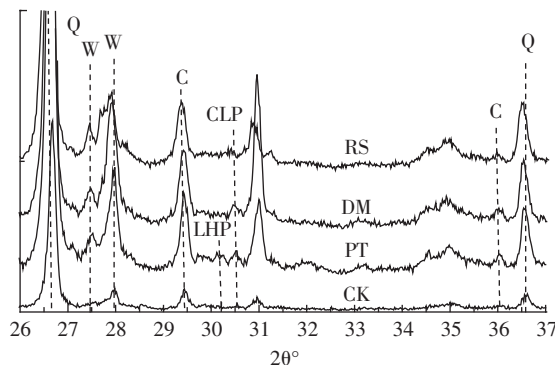
Table 2 The fractionation of Pb, Zn and Cd in the unamended and phosphate- and biochar- amended soils

| 处理 | 酸提取态/%         | 可还原态/%       | 可氧化态/%       | 残渣态/%       |
|----|----------------|--------------|--------------|-------------|
| Pb | CK 11.93±0.63a | 41.79±1.06a  | 27.67±0.71a  | 18.60±0.62a |
|    | PT 5.016±0.14b | 39.92±0.27b  | 28.10±0.83ab | 26.96±0.91b |
|    | DM 9.890±0.33b | 40.18±0.50ab | 29.2±0.48ab  | 20.80±0.38c |
|    | RS 10.83±0.31c | 40.52±0.57ab | 30.30±0.36b  | 18.36±0.37a |
| Zn | CK 21.61±0.33a | 21.15±0.48a  | 28.91±0.49a  | 28.32±0.46a |
|    | PT 22.07±0.05a | 23.31±0.48b  | 24.49±0.39b  | 30.13±0.15b |
|    | DM 20.35±0.09b | 21.11±0.39a  | 31.49±0.43c  | 27.05±0.09c |
|    | RS 21.88±0.21a | 21.04±0.20a  | 35.48±0.37d  | 21.60±0.22d |
| Cd | CK 60.83±1.1a  | 32.83±0.36a  | 6.241±0.08a  | 0.100±0.0a  |
|    | PT 45.85±0.28b | 42.19±0.66b  | 7.601±0.11b  | 4.353±0.16b |
|    | DM 55.02±0.23c | 35.27±0.39c  | 4.859±0.18c  | 4.851±0.27b |
|    | RS 56.94±1.59c | 31.90±0.15a  | 5.729±0.31d  | 5.424±0.21c |

### 2.2.1 修复后 Pb 的形态分布

BCR 连续提取法将重金属形态分为酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态,其对环境的影响依次减小。含磷材料、牛粪生物炭和水稻秸秆生物炭均可显著降低污染土壤中 Pb 的酸提取态,促进 Pb 从不稳定形态向稳定形态转变,从而降低 Pb 在环境中的迁移性,但不同修复材料对 Pb 形态的影响不同。与 CK 相比,PT 处理使 Pb 的酸提取态和可还原态分别降低了 58.0% 和 4.47%,而可氧化态和残渣态分别增加了 1.55% 和 44.9%。Pb 主要从酸提取态向残渣态转化。XRD 分析(图 2)显示,PT 处理在  $2\theta=30.5^\circ$  存在  $\text{Ca}_2\text{Pb}_8(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  的特征峰,在  $2\theta=30.12^\circ$  存在  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  的特征峰,表明溶解-沉淀可能是 PT 修复固定 Pb 的主要机理,主要包括两步:①磷基材料和重金属的溶解,②形成新的沉淀物质<sup>[19-20]</sup>。

DM 处理的酸提取态和可还原态分别降低了 17.1% 和 3.85%,而可氧化态和残渣态分别增加了 5.53% 和 11.82%。Pb 主要从酸提取态向可氧化态



Q:  $\text{SiO}_2$ ; W:  $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ ; C:  $\text{CaCO}_3$ ; CLP:  $\text{Ca}_2\text{Pb}_8(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; LHP:  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

图 2 修复 56 d 后各处理 XRD 分析图

Figure 2 XRD patterns of the samples after incubation for 56 days

和残渣态转化。XRD 分析显示,在  $2\theta=30.5^\circ$  存在  $\text{Ca}_2\text{Pb}_8(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  的特征峰,表明 DM 含有的 P 与 Pb 也遵循沉淀机理,形成 Pb-P 沉淀,使残渣态显著升高,这与 Cao<sup>[21]</sup>研究结果相似。Cao<sup>[21]</sup>指出牛粪生物炭对水中 Pb 固定与可溶性 P 有关,满足吸附-沉淀机理,生成 Pb-P 沉淀。此外,DM 为碱性材料,可通过提高土壤 pH 值增加对重金属的吸附和离子交换;DM 表面具有的多种含氧官能团,可与重金属发生络合作用,因此可氧化态相应增加。

RS 处理的酸提取态和可还原态分别降低了 9.22% 和 3.04%,可氧化态增加了 9.50%。RS 含有的 P 较少(表 1),形成的 Pb-P 沉淀较少,XRD 中基本没有 Pb-P 物质的特征峰存在,残渣态没有显著变化。RS 的碱性和表面官能团与 Pb 发生吸附、离子交换或络合作用,使可氧化态增加。

### 2.2.2 Zn 的修复效果及修复后的形态分布

与 CK 相比,PT 处理没有显著降低 Zn 的酸提取态,可还原态增加 4.35%,但可氧化态显著降低 15.3%,残渣态增加 6.0%,PT 处理主要促进 Zn 从可氧化态向残渣态转化。XRD(图 2)并未出现 Zn-P 沉淀特征峰,可能由于沉淀较少,未达到 XRD 检出限,或沉淀以无定形态存在<sup>[14]</sup>。DM 处理使 Zn 的酸提取态降低约 5.8%,主要以提高可氧化态含量来降低 Zn 的移动性,固定机制可能为吸附或离子交换。RS 处理未显著降低 Zn 的酸提取态和可还原态,但促使残渣态 Zn 向可氧化态转化,从而提高了 Zn 的移动性。

### 2.2.3 Cd 的修复效果及修复后的形态分布

与对照相比,PT、DM 和 RS 处理使 Cd 的酸提取态分别降低了 23.6%、9.55% 和 6.83%。PT 和 DM 处理主要提高了 Cd 的可还原态、可氧化态和残渣态,从

而降低 Cd 的迁移性。残渣态增高可能形成  $\text{CdCO}_3$ 、 $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  沉淀<sup>[22]</sup>,但 XRD 分析中并未发现相应的峰。吸附、络合、离子交换等作用也可固定土壤中的 Cd,使可还原态、可氧化态 Cd 增高。而 RS 处理以提高可还原态和可氧化态来降低 Cd 的移动性,吸附、离子交换可能为秸秆生物炭固定 Cd 的主要机理。Gomez-Eyles 等<sup>[23]</sup>认为木材制备的生物炭主要通过离子交换作用固定土壤中的 Cd。

### 2.3 TCLP 提取态磷浓度与土壤 pH 的变化

各处理 TCLP 提取态磷浓度(TCLP-P)和土壤 pH 值随修复时间的变化如图 3 所示。污染土壤(CK,图 3A)中的 TCLP-P 非常低,但 3 种修复材料均显著提高土壤 TCLP-P,依次为  $\text{PT} > \text{DM} > \text{RS} > \text{CK}$ 。本文所用的含磷材料(PT)为磷灰石(PR)和重过磷酸钙(TSP)混合物,TSP 为可溶性含磷材料,TSP 的溶解使 PT 处理中 TCLP-P 最高,为  $0.251 \sim 0.457 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。磷基材料和土壤中重金属的溶解,继而形成新的沉淀物质<sup>[19-20]</sup>,可降低重金属的生物可利用性<sup>[19,21]</sup>,且修复材料中 P 和污染土壤中重金属的溶解是重金属固定的动力因素<sup>[24]</sup>,

较高的 P 有利于重金属的固定。因此,在 3 种修复材料中 PT 处理修复 Pb、Zn 和 Cd 的效果最好(图 1,表 2)。与高温制备的生物炭相比,低温条件下( $350^\circ\text{C}$ )制备的生物炭可保留较多的可溶性 P 成分。DM 处理的 TCLP-P 为  $0.281 \sim 0.340 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 3A),磷释放随培养时间延长缓慢增加,培养 56 d 后,DM 处理的 TCLP-P 与 PT 处理基本相当,为  $0.34 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,DM 处理也具有较高重金属修复效果。秸秆生物炭中含有较少的可溶性 P,因此 RS 处理释放出的可溶性 P 较少,仅为  $0.019 \sim 0.053 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,因此 P 与重金属形成沉淀对 RS 处理中重金属固定的贡献较小(表 2)。

供试污染土壤为中性土壤,添加修复材料后,对土壤 pH 值产生一定的影响(图 3B)。由于重过磷酸钙为酸性可溶性材料,因此在修复过程中,PT 处理使土壤 pH 值从  $7.30 \sim 7.49$  下降到  $6.54 \sim 6.90$ 。制备生物炭的原料中含有的 Ca、Mg、K、Na 等离子在热解过程中会转化成金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐等,这些物质水解会提高土壤 pH 值<sup>[25]</sup>,此外生物炭中含有的碱性功能团<sup>[26]</sup>[如  $-\text{COO}^-$ ( $-\text{COOH}$ )、 $-\text{O}^-$ ( $-\text{OH}$ )等]、 $\pi$  电子作用等均可提高土壤 pH 值<sup>[27]</sup>,因此,DM 和 RS 处理分别使土壤 pH 值升高到  $7.80 \sim 7.92$  和  $7.65 \sim 7.88$ 。提高土壤 pH 值,可增加土壤及生物炭表面的可变电荷,增强阳离子吸附能力,降低重金属的解吸,还可促进重金属沉淀产生,如  $\text{PbCO}_3$ 、 $\text{CdCO}_3$ 、 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ <sup>[21]</sup>等;另一方面,pH 值增高,可促进生物炭表面的离子交换作用,降低重金属的移动性<sup>[23]</sup>。

本文运用 SPSS(16.0)统计分析软件的皮尔森分析(Pearson)进行因素的相关性分析(表 3),进一步分析修复材料的种类、可溶性 P 含量、土壤 pH 值对土壤重金属修复的贡献。

由表 3 可见,PT 处理中 TCLP-Pb 与 TCLP-P 具有极显著负相关( $P < 0.01$ ),Pb-P 沉淀为 PT 修复 Pb 的主要机理,与 BCR 和 XRD 分析结果相一致。DM 处理中 Pb 与 TCLP-P 和土壤 pH 值均有极显著负相关( $P < 0.01$ ),XRD 分析有 Pb-P 沉淀产生,BCR 中可氧化态和残渣态显著升高(表 2),因此沉淀、吸附、离子交换等作用共同导致了牛粪生物炭对 Pb 的固定。RS 处理仅与 pH 值具有极显著的负相关( $P < 0.01$ ),与 P 有显著的相关关系( $P < 0.05$ )。RS 处理固定 Pb 可能主要因为 pH 值升高,增加了土壤对 Pb 的吸附和离子交换,或在碱性环境下,产生  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  沉淀<sup>[24]</sup>。Pb-P 沉淀对 Pb 的固定贡献较小,XRD 中基本没有 Pb-P 沉淀存在,且 BCR 中残渣态没有显著增加。

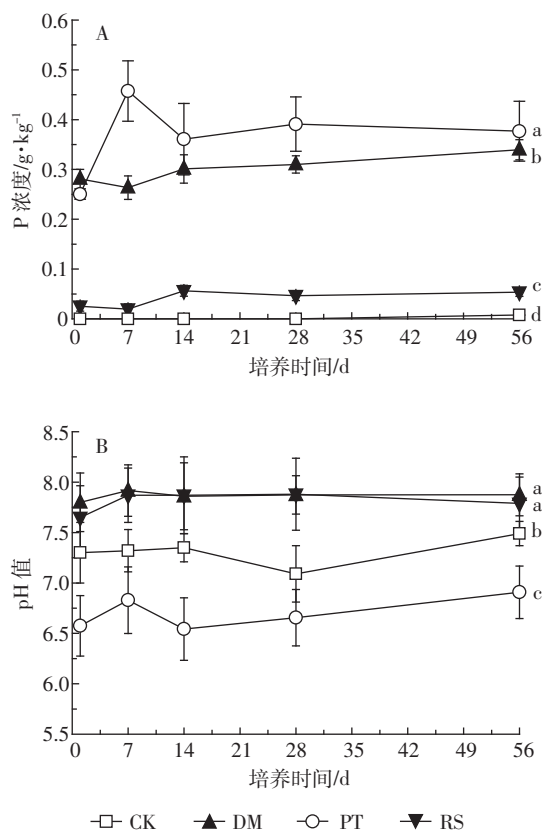


图 3 各种处理 TCLP-P 和 pH 值随时间的变化图

Figure 3 The TCLP-P and pH change with time in contaminated soil with and without amendments

表 3 重金属与可溶性 P 和 pH 值的相关系数

Table 3 The correlations coefficient(*r*) of heavy mentals, P and pH

| 因素   | Pb       |          |          | Zn     |        |        | Cd      |          |          |
|------|----------|----------|----------|--------|--------|--------|---------|----------|----------|
|      | PT       | DM       | RS       | PT     | DM     | RS     | PT      | DM       | RS       |
| P    | -0.797** | -0.960** | -0.515*  | -0.247 | -0.050 | -0.337 | -0.585* | -0.744** | -0.322   |
| pH 值 | 0.264    | -0.937** | -0.706** | 0.377  | -0.160 | 0.201  | -0.156  | -0.835** | -0.813** |

注:\*\* 极显著性相关( $P<0.01$ );\* 显著性相关( $P<0.05$ )。

PT 处理对 Cd 的固定主要与 P 有关( $P<0.05$ ),可能是由于共沉淀固定了 Cd,这与 BCR 中残渣态显著增加结果一致。DM 处理中 Cd 的固定与 TCLP-P 和土壤 pH 值均有极显著负相关( $P<0.01$ ),因此沉淀(共沉淀)、吸附、离子交换等作用共同导致了牛粪生物炭对 Cd 的固定。而 RS 处理中 Cd 的固定仅与土壤 pH 显著负相关( $P<0.01$ ),吸附、离子交换等作用为秸秆固定 Cd 的主要机制。

3 种处理中,Zn 与可溶性 P 和 pH 均无相关关系。Zn 是一种较活泼的元素,在复合重金属体系中,易受到共存重金属的影响。

3 结论

(1)含磷材料、牛粪生物炭和水稻秸秆生物炭均能固定污染土壤中的 Pb、Zn、Cd,修复效果依次为:Pb>Zn>Cd。三种修复材料对 Pb 和 Cd 的修复效果是含磷材料>牛粪生物炭>秸秆生物炭,但对 Zn 的修复不具有显著性差异。

(2)含磷材料修复重金属的速率较快,但生物炭的修复速率较慢,一般需经过 28 d 后,修复效果才较为稳定。

(3)含磷材料修复土壤 Pb、Cd 主要与可溶性 P 显著相关,沉淀是主要的重金属固定机理。牛粪生物炭修复 Pb、Cd 与可溶性 P 和土壤 pH 值共同显著相关,重金属固定机理是沉淀、吸附、离子交换等共同作用。而秸秆生物炭修复主要与土壤 pH 值显著相关,吸附、离子交换可能是重金属固定的主要机理。

参考文献:

[1] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: An introduction[M]. London: Science and Technology Earthscan, 2009.

[2] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, et al. Immobilization of heavy metal ions( Cu- II, Cd- II, Ni- II, and Pb- II ) by broiler litter-derived biochars in water and soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(9):5538-5544.

[3] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*,

2006, 70(5):1719-1730.

[4] Cao X D, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14):5222-5228.

[5] 龚正君. 生物炭对矿区污染土壤中重金属锁定机制研究[J]. 学术动态, 2012, 01:8-12.

GONG Zheng-jun. The research on heavy metals immobilization mechanism in mining contaminated soil with biochar amendment[J]. *Academic trends*, 2012, 01:8-12.

[6] Zhao L, Cao X D, Masek O, et al. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 256:1-9.

[7] 安增莉, 侯艳伟, 蔡超, 等. 水稻秸秆生物炭对 Pb( II ) 的吸附特性[J]. 环境化学, 2011, 11:1851-1857.

AN Zeng-li, HOU Yan-wei, CAI Chao, et al. Lead( II ) adsorption characteristics on different biochars derived from rice straw[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 11:1851-1857.

[8] 丁文川, 朱庆祥, 曾晓岚, 等. 不同热解温度生物炭改良铅和镉污染土壤的研究[J]. 科学导报, 2011, 14:22-25.

DING Wen-chuan, ZHU Qing-xiang, ZENG Xiao-lan, et al. Biochars from different pyrolytic temperature amending lead and cadmium contaminated soil[J]. *Science and Technology Review*, 2011, 14:22-25.

[9] 刘莹莹, 秦海芝, 李恋卿, 等. 不同作物原料热裂解生物炭对溶液中 Cd<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>的吸附特性[J]. 生态环境学报, 2012(1):146-152.

LIU Ying-ying, QIN Hai-zhi, LI Lian-qing, et al. Adsorption of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> in aqueous solution by biochars produced from the pyrolysis of different crop feedstock[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012(1):146-152.

[10] 佟雪娇, 李九玉, 姜军, 等. 添加农作物秸秆炭对红壤吸附 Cu( II ) 的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2011(5):37-41

TONG Xue-jiao, LI Jiu-yu, JIANG Jun, et al. Effect of Biochars derived from crop straws on Cu( II ) adsorption by red soils[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2011(5):37-41.

[11] 梁媛, 王晓春, 曹心德. 基于磷酸盐、碳酸盐和硅酸盐材料化学钝化修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 环境化学, 2012, 31(1):16-25.

LIANG Yuan, WANG Xiao-chun, CAO Xin-de. Immobilization of heavy metals in contaminated soils with phosphate-, carbonate-, and silicate-based amendments: A review[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(1):16-25.

[12] 崔红标, 田超, 周静, 等. 纳米羟基磷灰石对重金属污染土壤 Cu/Cd 形态分布及土壤酶活性影响[J]. 农业环境科学学报, 2011,

- 30(5):874-880.
- CUI Hong-biao, TIAN Chao, ZHOU Jing, et al. The Effects of nano-scale hydroxyapatite on the speciation of Cu and Cd and enzymatic activities in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(5):874-880.
- [13] 朱佳文, 邹冬生, 向言词, 等. 钝化剂对铅锌尾矿砂中重金属的固化作用[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(5):920-925.
- ZHU Jia-wen, ZOU Dong-sheng, XIANG Yan-ci, et al. Effects of passivators on stabilization of Pb, Zn and Cd in lead and zinc mine tailings[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(5):920-925.
- [14] Cao X D, Wahbi A, Ma L, et al. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2-3):555-564.
- [15] USEPA, Toxicity characteristic leaching procedure(method 1311) in SW-846[S]. Office of Solid Waste, Washington, D.C., 1992.
- [16] Castillo M L A, Alonso E V, Cordero M T S, et al. Fractionation of heavy metals in sediment by using microwave assisted sequential extraction procedure and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2011, 98:234-239.
- [17] 鲁如坤. 土壤农业化学分析法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 1999.
- LU Ru-kun. Analytical methods for soil and agricultural chemistry[M]. Beijing:China Agricultural Science and Technology Press, 1999.
- [18] USEPA, Test methods for evaluating solid waste, laboratory manual physical/chemical methods, vol. 1A, 3rd edn. SW-846[S], USA. Washington, D.C., 1986.
- [19] Raicevic S, Kaludjerovic-Radoicic T, Zouboulis A I. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates;Theoretical prediction and experimental verification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 117(1):41-53.
- [20] Miretzky P, Fernandez-Cirelli A. Phosphates for Pb immobilization in soils; A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2008, 6(3):121-133.
- [21] Cao X D, Ma L N, Liang Y. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(9):3285-3291.
- [22] Thawornchaisit U, Polprasert C. Evaluation of phosphate fertilizers for the stabilization of cadmium in highly contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1-3):1109-1113.
- [23] Gomez-Eyles J L, Sizmur T, Collins C D, et al. Effects of biochar and the earthworm *Eisenia fetida* on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements[J]. *Environ Pollution*, 2011, 159(2):616-622.
- [24] Chrysoschoou M, Dermatas D, Grubb D G. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilizations;The unclear role of phosphate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1-2):1-14.
- [25] Houben D, Evrard L, Sonne P. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar[J]. *Chemosphere*, 2013, 92:1450-1457.
- [26] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102:3488-3497.
- [27] Deal C C, Brewer E, Brown R C, et al. Comparison of kiln-derived and gasifier-derived biochars as soil amendments in the humid tropics[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 37:161-168.