

铁改性生物炭抑制土壤中As的迁移

吴福飞¹, 贾宏涛², 董双快^{1*}, 王 红¹, 朱 丹¹

(1. 贵州师范大学, 材料与建筑工程学院, 教务处, 贵阳 550025; 2. 新疆农业大学草业与环境科学学院, 乌鲁木齐 830052)

摘 要: 砷(As)的毒性极强, 为了治理含As土壤, 该研究通过室内土柱模拟试验, 研究铁改性生物炭对土壤中As迁移能力和形态的影响。结果表明: 添加1%~8%生物炭和铁改性生物炭后, 能显著降低土柱灌水后渗滤液中As的含量, 增加土壤表层(0~20 cm)As的含量, 降低土壤深层(>20~50 cm)As的含量, 促进土壤中有有效态As向稳定态As转化, 生物炭的添加量越大, 土壤中R-As的含量就越高。对比铁改性生物炭和生物炭发现, 生物炭负载 Fe^{3+} 后, 其吸附和固持能力更强, 更能促进有效态As向R-As转化, 进而降低As污染的风险。因此, 在治理含As土壤时, 可在表层土壤施加2%的铁改性生物炭, 达到吸附和固化As的目的, 进而提高土壤的安全性。

关键词: 土壤; 砷; 迁移; 铁改性生物炭

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.06.025

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1002-6819(2020)-06-0215-08

吴福飞, 贾宏涛, 董双快, 王 红, 朱 丹. 铁改性生物炭抑制土壤中As的迁移[J]. 农业工程学报, 2020, 36(6): 215—222. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.06.025 <http://www.tcsae.org>

Wu Fufei, Jia Hongtao, Dong Shuangkuai, Wang Hong, Zhu Dan. Inhibition effect of iron modified biochar on migration of As in soil[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(6): 215—222. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.06.025 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

砷(As)的毒性与重金属相似^[1], 一旦进入食物链将会影响人体器官癌变, 口服0.1 g As_2O_3 就能使人致命^[2]。在中国, As的矿产资源主要集中广西、西藏、新疆、内蒙古等。新疆奎屯地区As的质量分数在7~40 mg/kg之间, 绝大部分介于25~35 mg/kg^[3-4], 均超过了国家饮用水对As的限制标准(10 $\mu\text{g/L}$), 因此, As对土壤环境的污染问题和去除方法值得研究者们高度关注。

生物炭具有孔隙发达、孔隙率和有机质高等特点, 普遍用于吸附重金属和培肥土壤^[5], 达到去除重金属和增产的目的。添加生物炭于后, 徐振涛等^[6]发现土壤中有效态汞的含量降低了77.5%~87.1%; 杨美玉等^[7]研究发现, 添加生物炭且种植黄瓜后, 土壤中三氯生(triclosan, TCS)含量降低了31.6%~50.3%; 李梦柯等^[8]研究发现10%稻壳生物炭土壤中乙酸提取态降低了19.9%, 同时也能显著降低重金属(Cd、Pb、Cu、Zn、Ni)有效态的含量^[9]和显著减少水稻中Zn、As和Cd^[10-11], 其中对Cd的降低率最大。另外, 在As污染土壤中种植西红柿, 其果实As的质量分数可减小到3 $\mu\text{g/kg}$ ^[12-14]。但

上述的大部分试验发现, 单独添加生物炭, 其效果较差, 尤其是对As这种类金属最为明显, 因此, 越来越多的改性技术备受研究者们关注。胡学玉等^[15]采用玉米秸秆生物炭和磁性玉米秸秆生物炭去除水体中的Cd, 发现磁性玉米秸秆生物炭对Cd的固着能力和吸附率增强。邹蒙蒙等^[16]研究了 NH_4^+ 对镁改性生物炭去除磷的效果, 发现镁改性生物炭对磷的去除率优于生物炭+ Mg^{2+} 和生物炭, 且 NH_4^+ 的存在促进了镁改性生物炭对磷的吸附。易蔓等^[17]发现, Ca/Mg改性生物炭对磷的吸附量是改性前的30.1倍, 以化学吸附为主。陈坦等^[18]采用 Fe_2O_3 、 MnO_2 、ZnO改性市政污泥生物炭, 发现 Fe_2O_3 改性生物炭对Cd的吸附效果优于 MnO_2 、ZnO。史月月等^[19]表明, 当改性剂 ZnCl_2 与稻壳灰生物炭为2:1时, 改性生物炭对甲基橙的去除率可达99.52%, 以化学吸附为主。朱司航等^[20]研究表明, 针铁矿改性生物炭对As的吸附量比改性前提高了62.1倍, 主要通过静电引力、络合、配位和离子交换等作用达到吸附As的目的。总之, 生物炭虽具有发达的孔隙结构, 但对Cd、磷、甲基橙和As的吸附效果不理想, 通过改性作用, 其吸附能力普遍增强。因此, 生物炭的改性技术是目前研究的热点话题, 但关于As的去除和吸附的研究相对较少。另外由于As可显负价, 常规的负载材料很难达到去除的效果。针对新疆奎屯地区As对土壤环境的污染情况, 本文采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对棉花秸秆生物炭进行改性, 研究改性剂添加量不同对铁改性生物炭的影响, 深入分析As在土壤中的含量分布规律、迁移规律和形态转化规律, 以期对含As土壤的治理和风险评价提供参考。

收稿日期: 2019-11-25 修订日期: 2020-01-10

基金项目: 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合KY字[2018]125号); 贵州科技厅-贵州师范大学联合基金项目(黔科合LH字[2017]7351号; 贵州师范大学2016年博士科研启动项目(0517073))

作者简介: 吴福飞, 博士, 副教授, 从事固体废弃物处理技术及生态环境材料的教学与科研工作。Email: tmgc@gznu.edu.cn

*通信作者: 董双快, 实验师, 从事新型环境材料研发及应用研究。Email: 849099914@qq.com

1 材料与方法

1.1 供试材料

棉花秸秆生物炭制备：将棉花秸秆粉碎至2 cm，然后500 °C煅烧4 h，冷却后研磨过0.16 mm方孔筛，获得生物炭，备用，记为BC，pH值为11.4。

改性棉花秸秆生物炭制备：棉花秸秆生物炭与 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （纯铁质量）按20:1的比例制备而成。经蒸馏水溶解 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，在80 °C的水浴锅中蒸干，再烘至恒质量即获得改性生物炭^[2]，记为MBC，pH值为8.5。

棉花秸秆生物炭中有机质、碱解氮、速效磷和速效钾分别为406、110、90.1和501 mg/kg，比表面积263 m²/g，灰分30.6%，碳、氮、氢和氧的质量分数分别为51.1%、2.01%、3.71%和13.0 %。

供试土壤为0~20 cm耕作层灰漠土（过5 mm尼龙筛去除杂质）且未受到As污染，容重为1.30 g/cm³，有机质为21.7 g/kg，速效磷、碱解氮和速效钾分别为11.4、6.50、215 mg/kg，pH值为8.84，电导率0.12 mS/cm。

1.2 As迁移规律试验

将0、1%、2%、4%和8%棉花秸秆生物炭和铁改性棉花秸秆生物炭分别与灰漠土混匀（分别记为CK、BC1、BC2、BC4、BC8和MBC1、MBC2、MBC4、MBC8），按2层（上、下2层分别填装200和300 mm）装于直径×高度=100 mm×700 mm的PVC管中进行土柱As迁移规律试验，土柱的压实度与灰漠土的容重保持一致，0~20 cm土层为生物炭或铁改性生物炭与土壤混合均匀，>20~50 cm土层为纯土壤层。为了防止底部土壤随水流出，在土柱底部垫1张滤纸再装入2 cm厚粒径为1~2 mm的石英砂。为了使后期每次灌水均匀下渗，土柱顶部先铺1张滤纸再装入2 cm厚粒径为1~2 mm的石英砂。上层为含As土壤，As的质量分数均为0.04 g/kg，采用分析纯七水砷酸二钠（美国，Sigma Aldrich）配制，每个处理组重复3次。土柱试样制备后在去离子水中水饱和10 d，取出干燥5 d后间隔3 d开始灌水，每次灌溉去离子水200 mL^[2,21]，共20次，每次灌去离子水后收集滤液测试As的浓度。灌去离子水结束后，在上下2层中等间距取土样3次（如图1所示），每层取土样20 mm，经过自然风干后，取样进行As的浓度及形态含量测试。

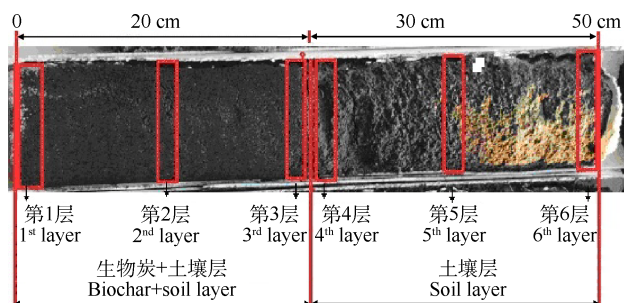


图1 土柱全景及取样分布示意图

Fig.1 Profile of soil columns and sample collection areas

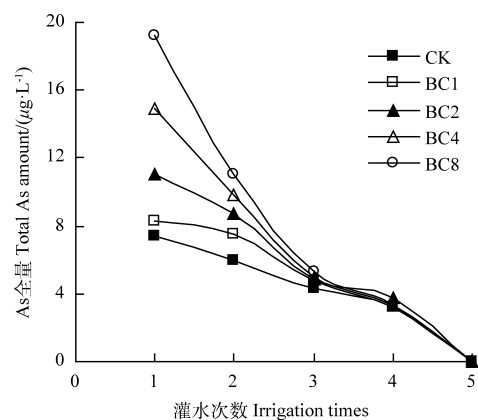
1.3 测试方法及数据处理

全量As采用王水—高氯酸法进行，土壤中As的形态（如残渣态砷（R-As）、水溶态砷（W-As）、钙形砷（Ca-As）、交换态砷（E-As）、铝形砷（Al-As）铁形砷（Fe-As））的提取方法参照郑景华等^[22]的试验步骤进行，通过PF6-1非射散原子荧光光谱仪（北京普析，青岛正恒试验设备有限公司）分析土壤中As的含量，最后采用Excel2003和Origin8.0进行计算和绘图。

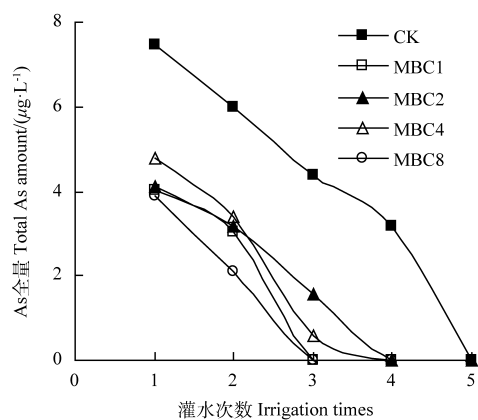
2 结果与分析

2.1 土壤滤液中As全量

含生物炭及铁改性生物炭土壤中灌水5次时滤液中As全量变化如图2所示。



a. 生物炭处理组
a. Biochar group



b. 铁改性生物炭处理组
b. Iron modified biochar group

注：CK为无生物炭土壤；BC为含生物炭土壤；MBC为含铁改性生物炭土壤；BC和MBC后1、2、4、8分别表示生物炭质量分数为1%、2%、4%和8%。下同。

Note: CK is soil with no biochar; BC is soil with biochar; MBC is soil with iron modified biochar; 1, 2, 4, 8 after BC and MBC represent treatments of soils with biochar or iron modified biochar of 1%, 2%, 4% and 8%, respectively.

图2 灌水过程含生物炭及铁改性生物炭土壤滤液中As全量的变化

Fig.2 Change of total As amount in filtrate of soil with biochar or iron modified biochar during irrigation

添加生物炭及铁改性生物炭后，经过5次灌水，各试验组中均未检出As。另外，随着灌水次数从0增加

至20次时,各试验组中As的含量不断降低。在未改性生物炭组,在第1次灌水后,As的含量大小顺序为BC8、BC4、BC2、BC1、CK,BC1~BC4处理组渗滤液均大于国家安全饮用水的标准($10\text{ }\mu\text{g/L}$)。第2次灌水后,除BC8处理As全量为 $11.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 外,其余处理组As全量均小于 $10\text{ }\mu\text{g/L}$,随着灌水次数从3增加至20次时,As全量降低至未检出。在铁改性生物炭组中,第1次灌水后,渗滤液中As全量均低于 $5\text{ }\mu\text{g/L}$,随着灌水次数从2增加至3次时,As全量不断降低,经过第4次灌水,As全量已降低至未检出。对比添加生物炭及铁改性生物炭组土壤滤液中As全量不难发现,铁改性生物炭处理组<未改性生物炭处理组,且铁改性生物炭处理组As全量均未大于国家安全饮用水的标准,说明铁改性生物炭能有效地阻止As向地下水中的迁移。

由图2所示,添加生物炭及铁改性生物炭后,经过5次灌水,各试验组中均未检出As。另外,随着灌水次数增加,各试验组中As的含量不断降低。在未改性生物炭组,在第1次灌水后,As的全量从大到小为8%生物炭组、4%生物炭组、2%生物炭组、1%生物炭组、对照组,BC2~BC8处理组滤液As全量均大于国家安全饮用水的标准($10\text{ }\mu\text{g/L}$)。第2次灌水后,除BC8处理As全量为 $11.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 外,其余处理组As全量均小于 $10\text{ }\mu\text{g/L}$,随着灌水次数不小于3次时,As全量降低至未检出。在铁改性生物炭组中,第1次灌水后,渗滤液中As全量均低于 $5\text{ }\mu\text{g/L}$,随着灌水次数从2增加至3次时,As全量不断降低,经过第4次灌水,As全量已降低至未检出。对比添加生物炭及铁改性生物炭组土壤滤液中As全量不难发现,铁改性生物炭处理组<未改性生物炭处理组,且铁改性生物炭处理组As全量均未大于国家安全饮用水的标准,说明铁改性生物炭能有效地阻止As向地下水中的迁移。

2.2 土壤中As的迁移规律

As在土壤中的迁移变化规律见图3。由图3可知,随土深从0增加至50 cm,As的含量基本呈降低的趋势,但在第3层和第4层,由于是生物炭层与土壤层的分界,这2层As含量的梯度变化相对较大。在生物炭组中(图3a),在第1层土壤中,各处理组As的含量以对照组(CK)达到最小,BC8达到最大。在第2层土壤中,BC2处理组土壤中As的含量最高,但到第6层时CK处理组As的含量最高,BC8处理组土壤中As的含量最低。综上,在土壤深度为0~22 cm时,对照组中As含量随土壤深度的增加不断降低,各处理组As含量大小为8%生物炭组、4%生物炭组、1%生物炭组、对照组,这说明了生物炭对As有吸附作用,进而达到减缓As向土层深度迁移的速度。在铁改性生物炭组(图3b),As的含量在土壤内的迁移规律与生物炭处理组基本相同,即随土壤深度的增加,As的含量不断降低。另外,在第1~3层中,随铁改性生物炭添加量从0增加至8%,As的含量逐渐增大;在第4~6层中,As的含量

逐渐减小;对比生物炭处理组,铁改性生物炭组比生物炭组更能阻碍As向土壤深层迁移的能力。

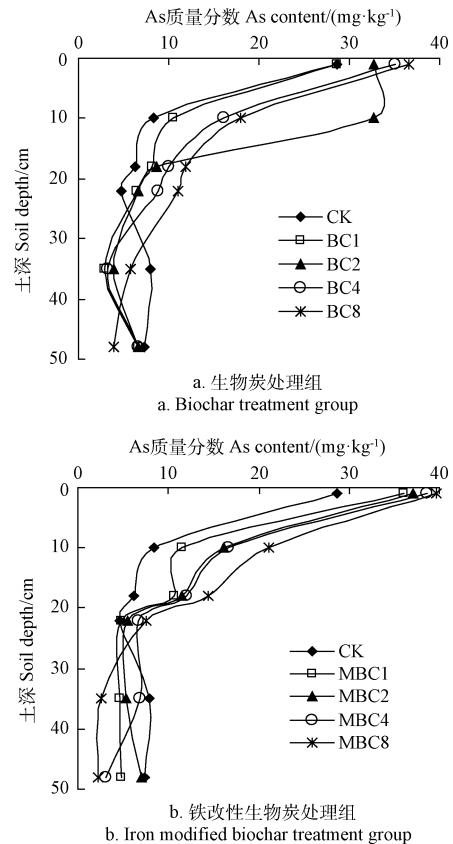


图3 不同处理下土壤中As的分布规律

Fig.3 Distribution of As in soil for different treatments

图4为不同生物炭处理下各土层As含量占比(各土层As含量占总土柱As含量的比例,%)。在生物炭处理组,土壤表层As占比最大,CK、BC1、BC2、BC4和BC8处理表层As占比分别为36.29%、45.46%、48.41%、48.88%和51.92%,未改性生物炭处理组约为对照组的1.25、1.33、1.35和1.43倍。在铁改性生物炭处理组,土壤表层As占比同生物炭组趋势类似,占比最大,MBC1、MBC2、MBC4和MBC8处理表层As占比分别为51.71%、51.99%、54.46%和60.26%,铁改性生物炭处理组约为对照组的1.42、1.42、1.50和1.66倍。从第1层As占比可知,棉花秸秆生物炭处理组能有效地抑制As向土壤深层迁移,而铁改性生物炭组的抑制能力优于生物炭处理组。比较不同处理第2层土坡As占比,CK组达到最高为17.20%,8%生物炭(BC8)和8%铁改性生物炭组(MBC8)中As占比最低,分别为13.64%和13.82%。第3层,CK组As占比达到最高为14.81%,8%生物炭(BC8)和8%铁改性生物炭组(MBC8)中As占比最低,分别为11.43%和11.18%。生物炭组这3层As占比总计均高于75%,铁改性生物炭组均高于80%,MBC8高于85%。在第4层中,MBC1处理组中As占比(6.27%)低于CK组(7.37%),其余各生物炭和铁改性生物炭处理组均大于CK组。但在第4层以上,随着土壤深度的增加,As占比不断降低。在第5~6层中,CK组土壤As占比达到最高,分别为12.60%和11.74%,但8%铁改性生物炭处理组达

到最低, 分别为2.78%和2.45%。综上, 生物炭处理组能有效地抑制As向土壤深层迁移, 但铁改性生物炭处理组的抑制能力高于生物炭处理组。综合滤液中As全量和As的迁移规律发现, 在土壤中添加1%铁改性生物炭就能够达到吸附和固化As的目的, 进而提高土壤的安全性。

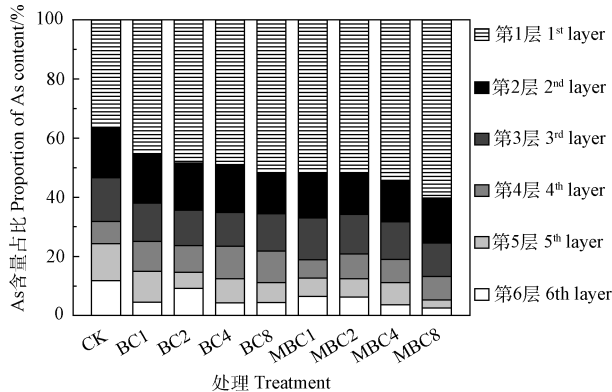
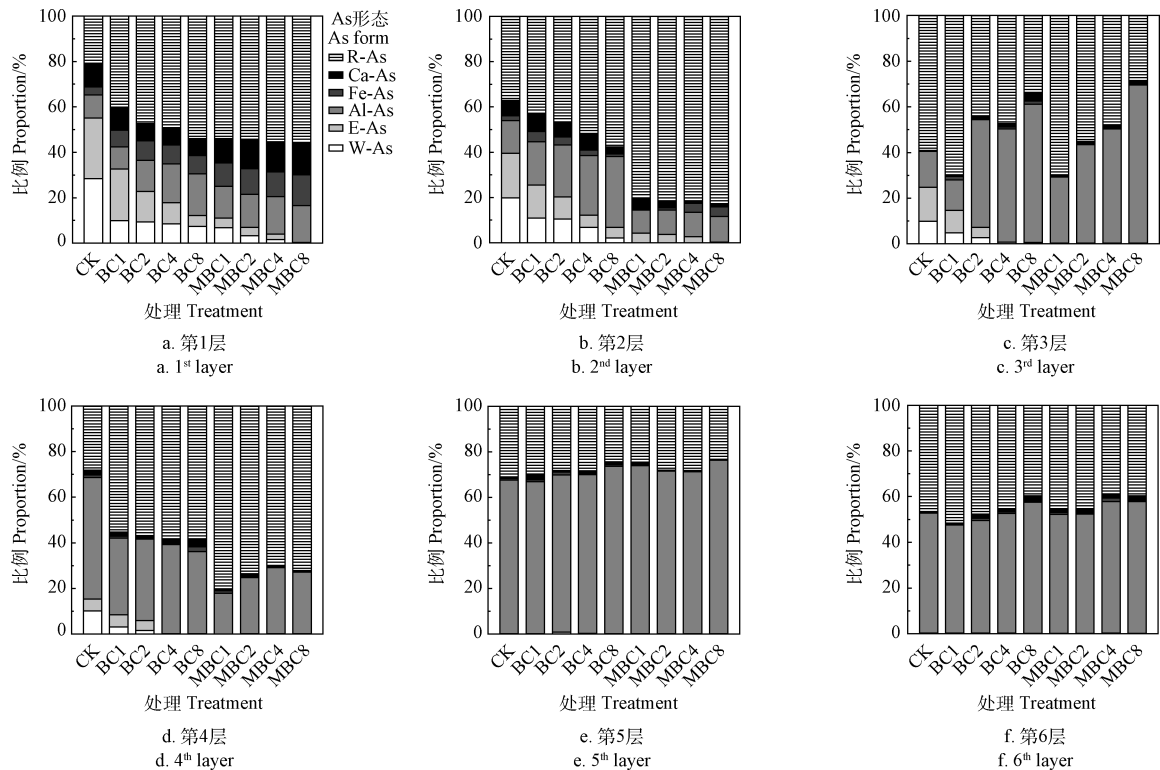


图4 不同处理下各土层砷含量占比

Fig.4 Proportion of As content of each soil layer for different treatments



注: R-As、W-As、Ca-As、E-As、Al-As、Fe-As分别表示残渣态砷、水溶态砷、钙形砷、交换态砷、铝形砷、铁形砷。

Note: R-As, W-As, Ca-As, E-As, Al-As and Fe-As are residue arsenic, water arsenic, calcium arsenic, exchange arsenic, aluminum arsenic and iron arsenic, respectively.

图5 不同处理土壤中各土层不同As形态的比例

Fig.5 Proportion of different forms of As in each soil layer for different treatments

第2层土壤中As形态的分布规律见图5b。施加1%~8%生物炭后, W-As和E-As所占比例随生物炭添加量增加而减少。当添加量为8%时, 土壤中W-As所占比例为2.13%, E-As所占比例为4.66%; Al-As和R-As所占比例随生物炭的添加量增加而增加, 分别比1%生物炭处理增加了16.88%和20.58%; Fe-As和Ca-As所占比例随着生物炭的添加量从0增加至8%时, 先增大后减少。土壤砷的形态与土壤中矿物成分(Fe、Al、Ca、磷和钾)的

2.3 As的形态

图5为不同处理土壤中6种As形态的分布。第1层土壤中, 对照组中W-As所占比例最高(28.41%), 其次为E-As(26.60%)。其余各形态所占比例由高到低为R-As(21.40%)、Al-As(10.28%)、Ca-As(9.87%)、Fe-As(3.45%)。与对照组相比, 1%~8%生物炭处理组中W-As、E-As所占比例均显著减少($P<0.05$), E-As由26.60%减少至4.82%。在第1层土壤中, 随着生物炭添加量从0增加至8%时, 各处理组中Al-As的含量均呈现出先降低再增大的趋势。Fe-As和R-As所占比例也显著增加($P<0.05$), 分别是对照组的3.1~3.5倍和1.9~2.5倍, 但Ca-As所占比例则无明显变化。在土壤中施加铁改性生物炭后, 随着铁改性生物炭添加量从0增加至8%时, 第1层土壤中W-As和E-As所占比例显著减少($P<0.05$)。当添加量为8%时, W-As未检出而E-As所占比例仅为0.23%。与对照组相比, 添加铁改性生物炭后, 土壤中Al-As、Fe-As、Ca-As和R-As均显著增加($P<0.05$)。

含量和pH值的大小有关, 由于这些矿物成分的存在, 促进土壤中6种As形态会相互发生转化^[23], 进而形成稳定态。1%~8%铁改性生物炭添加于土壤后, W-As的含量均未检出, E-As所占比例显著减少到0.28%。施加1~8%铁改性生物炭后, 土壤中As形态以R-As为主, 其次为Al-As。Fe-As所占比例随铁改性生物炭的添加量增加而增加, Ca-As所占比例随添加量增加而呈降低的趋势。综合来看, 施加铁改性生物炭后, 土壤中的As形态主要

以稳定态存在。

在第3~4层土壤中,对照组W-As所占比例为9.82%和10.17%,E-As所占比例分别为14.86%和5.25%,其余主要为Al-As和R-As。添加4%棉花秸秆生物炭时,第3~4层土壤中E-As所占比例最高为0.68%,W-As的含量显著减少至未检出。土壤中Al-As所占比例随着生物炭添加量从1%增加至8%呈现出先减少后增大的趋势。第3层土壤中R-As所占比例随生物炭添加量从1%增加至8%呈减少的趋势,但第4层呈增加趋势。在铁改性生物炭处理组,第3~4层土壤中E-As所占比例小于0.32%,W-As的含量均未检出。第3层土壤中R-As所占比例随生物炭添加量从1%增加至8%呈减少的趋势,但第4层呈增加趋势。另外,第3~4层土壤中Ca-As和Fe-As所占比例较小且无明显变化规律。在生物炭处理组和铁改性生物炭处理组中,第5~6层土壤中E-As所占比例小于0.25%,W-As的含量未检出,2层土壤均以R-As和Al-As为主,且Al-As所占比例高于Fe-As、R-As和Ca-As,但6种As形态所占比例均不大于3%。

3 讨论

3.1 铁改性生物炭对As迁移规律的影响

棉花秸秆生物炭中含有大量的速效磷、有机质、碱解氮、速效钾等成分,添加于土壤后,能改善土壤的pH和阳离子交换量等相关理化性质。另外,生物炭孔隙结构发达,孔隙率高,官能团多等特点,达到改善土壤孔结构和土壤成分的目的。进而通过生物炭的竞争As结合点位、物理吸附和共沉淀等机制降低As在土壤中的有效性,减少地上作物的吸收,减轻As进入食物链的风险^[24]。添加1%~8%棉花秸秆生物炭后,能在一定程度上降低渗滤液中As的含量,如第1次灌水后渗滤液中As的含量在10 $\mu\text{g/L}$ 左右,但灌水次数增加后,渗滤液中As的含量不断降低,这说明棉花秸秆生物炭能吸附和固持As,阻碍As向地下水迁移的能力,这主要是土壤和生物炭能吸附As,而灰漠土的吸附能力较低^[25],主要以生物炭的吸附为主。测试后部分土壤As的含量超出国家安全饮用水标准,因此,棉花秸秆生物炭处理后土壤仍存在As污染的危险,主要是As在土壤中以 H_3AsO_4 和 H_2AsO_4^- 的形式存在^[26],棉花秸秆生物炭对阴离子的吸附能力相对较弱^[4]。另外,棉花秸秆生物炭中含有一定的速效磷,由于 HPO_4^{2-} 的存在,阻止了生物炭对As的吸附^[27],使部分处理组中出现了异常现象。生物炭处理组和铁改性生物炭处理组的结果也发现,表层中(0~20 cm)As的含量最大,生物炭添加量越大,表层中As的含量也越大(高于75%)。这可能与生物炭的吸附能力强^[4]有关,由于土柱迁移试验在饱和后进行,当表层水分蒸发后,生物炭将底部的水分吸附上移到生物炭+土壤层,进而增大了表层As的含量。杨居荣^[28]研究表明,土壤表层As的含量最大,亚表层次之,随土壤深度的增加,As的迁移量逐渐降低。韩莎莎等^[29]研究也认为,添加 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后,表层土壤对As的固持能力最强。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性

棉花秸秆生物炭后,增加了生物炭表层 Fe^{3+} 的含量,在 Fe^{3+} 表面形成Fe-As络合物^[30],进而降低了铁改性棉花秸秆生物炭处理组中As的含量。另外, Fe^{3+} 与As形成铁形砷等沉淀物质,残留于土壤+生物炭层,故而在土壤表层部位(0~20cm)添加生物炭,就能固化土壤中的As。这说明添加1%~8%铁改性生物炭后,土壤对As的吸附和固持能力更强。因此,在治理含砷土壤时,可在表层土壤施加1% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性生物炭,即可达到固化As的目的。

3.2 铁改性生物炭对As形态的影响

As的含量和As的形态是评价土壤As污染状况的重要指标^[31-32]。在土壤中,As的形态有残渣态砷(R-As)、钙形砷(Ca-As)、水溶态砷(W-As)、交换态砷(E-As)、铝形砷(Al-As)和铁形砷(Fe-As)^[23,31]。R-As在土壤中最稳定,Al-As、Ca-As和Fe-As为难溶As,不易被植物体吸收或转移;W-As和E-As为活性As,容易被植物体吸收,进而通过食物链危害人类的健康;值得注意的是,这6种As形态并不是稳定不变的,在一定情况下可相互转化^[23],进而维持一定的平衡。棉花秸秆生物炭和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性棉花秸秆生物炭对As形态的影响规律不尽相同,生物炭添加后,对土壤中W-As和E-As的影响较为显著。土壤存在 Al^{3+} ,由于As能占据 Al^{3+} 表面的结合点位^[33],发生络合作用后使Al-As的含量增加。另外,生棉花秸秆生物炭和土壤无机胶体成分的吸附作用,进而使W-As和E-As的含量显著降低。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性棉花秸秆生物炭添加后,对土壤中R-As和Al-As的影响较为显著,主要是棉花秸秆生物炭改性后,引入了 Fe^{3+} ,由于 Fe^{3+} 的络合作用和还原作用^[34-35],形成了Fe-As和R-As,这说明棉花秸秆生物炭可促进有效态As向稳定态As转化,铁改性生物炭可显著降低土壤中As的有效性。谢芸芸等^[36]研究认为,添加微生物-铁氧化物后,由于还原作用引起As向R-As转化。在本试验中,由于生物炭可吸收或固化As,另外,由于 Fe^{3+} 的还原作用引起As向R-As转化。因此,在铁改性生物炭组中,表层土壤中R-As的含量随添加量的增加而增大,其余各层土壤中As也逐渐向稳定性形态转化。李月芬等^[37]研究表明,R-As与土壤有机质含量呈负相关。本文试验中,表层土壤中添加了一定数量的生物炭和铁改性生物炭,其有机质含量最高,但R-As的含量也最大,其相悖的原因主要是土壤类别不同,黏土对As有较好的吸附能力;本文中以灰漠土为试验对象,其吸附性能完全依赖于所添加的生物炭和铁改性生物炭。综上, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性生物炭抑制As在土壤中的迁移机理可能是:1)生物炭本身孔隙发达,吸附力强,由于静电引力,使As在土壤中稳定存在。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性后,由于 Fe^{3+} 的存在,使土壤胶体呈正电荷,增加了土壤对 H_2AsO_4^- 的吸附能力^[38]。2) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性生物炭中 Fe^{3+} 与 OH^- 和 H_2AsO_4^- 发生反应形成双齿单核络合物^[39-40]。3) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性生物炭中 Fe^{3+} 的结合点被As占据形成Fe-As降低As的有效性^[33]。另外,由于 Fe^{3+} 的还原作用,促进有效态As向稳定态As转化。因此, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性生物

炭能促进As向R-As转化,进而降低As污染的风险。

4 结 论

1) 添加1%~8%生物炭和铁改性生物炭能有效降低土柱灌水后渗滤液中As的含量, 分别在第5次和第4次灌水后, 渗滤液中As的含量接近于0。同时也能增加表层土壤中As的含量, 且铁改性生物炭处理组As的含量大于生物炭处理组As的含量, 二者均大于对照组As的含量。因此, 铁改性生物炭对As的固持能力高于未改性生物炭。

2) 添加1%~8%生物炭和铁改性生物炭后, 土壤表层中As占比最大, 分别约为对照组的1.25~1.66倍。在土壤与生物炭混合层中, 生物炭和铁改性生物炭组As占比不小于75%。

3) 2种生物炭添加量越大, 水溶态砷和交换态砷的占比越小, 残渣态砷占比越大, 在第2~6层种也存在类似的规律。对比第1层各种As形态的结果不难发现, 生物炭和铁改性生物炭均能显著地降低土壤中有效态As的含量。

4) 铁改性生物炭后, 主要通过吸附作用、络合作用和还原作用, 促进土壤中有效态As向稳定态As转化。因此, 在表层土壤施加1%的铁改性生物炭, 即可降低As对土壤污染的风险和提高土壤的安全性。

[参 考 文 献]

- [1] Helen E S, Tony R H, Frans A A M. Assessment of biochar and iron filing amendments for the remediation of a metal, arsenic and phenanthrene co-contaminated spoil [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 178: 361—366.
- [2] Wright, David A. *Environmental Toxicology*[M]. USA: Cambridge University Press, 2001: 165—169.
- [3] 董双快. 生物炭对土壤中砷的钝化及生物效应研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2016.
Dong Shuangkuai. Biological Effect and Adsorption Properties of Modified Biochar to Heavy Metals As in Soil [D]. Urumqi: Xinjiang Agricultural University, 2016. (in Chinese with English abstract)
- [4] 董双快, 徐万里, 吴福飞, 等. 铁改性生物炭促进土壤砷形态转化抑制植物砷吸收[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(15): 204—212.
Dong Shuangkuai, Xu Wanli, Wu Fufei, et al. Fe-modified biochar improving transformation of arsenic form in soil and inhibiting its absorption of plant[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2016, 32(15): 204 — 212. (in Chinese with English abstract)
- [5] Rachel Cernansky. State of the art soil[J]. *Nature*, 2015, 517: 258—260.
- [6] 徐振涛, 梁鹏, 吴胜春, 等. 不同生物炭对土壤中有效态汞的影响及其吸附特征分析[J]. *环境化学*, 2019, 38(4): 832—841.
Xu Zhentao, Liang Peng, Wu Shengchun, et al. Effects of different biochar on the a vailable mercury in soil and characterization of Hg adsorption[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(4): 832 — 841. (in Chinese with English abstract)
- [7] 杨美玉, 罗力, 陈卫锋, 等. 生物炭对污泥施用土壤中三氯生生物有效性和微生物群落结构的影响[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(12): 4789—4795.
Yang Meiyu, Luo Li, Chen Weifeng, et al. Effects of biochars on the bioavailability of triclosan and microbial community structure in the soil amended with sewage sludge[J]. *Acta Scientiae Circumstantine*, 2018, 38(12): 4789 — 4795. (in Chinese with English abstract)
- [8] 李梦柯, 周丹, 高震, 等. 稻壳生物炭对污染土壤中稀土元素生物有效性的影响[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(10): 3823—3832.
Li Mengke, Zhou Dan, Gao Zhen, et al. Effect of rice husk biochar on bioavailability of rare earth elements in polluted soil[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(10): 3823 — 3832. (in Chinese with English abstract)
- [9] 周楫, 余亚伟, 蒋越, 等. 生物炭对污泥堆肥及其利用过程重金属有效态的影响[J]. *环境科学*, 2019, 40(2): 987—993.
Zhou Ji, Yu Yawei, Jiang Yue, et al. Effect of biochar on available heavy metals during sewage sludge composting and land application of compost[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(2): 987—993. (in Chinese with English abstract)
- [10] Luke Beesley, Marta Marmiroli. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159: 474—480.
- [11] Zheng Ruilun, Cai Chao, Liang Jianhong, 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: 856—862.
- [12] Luke Beesley, Marta Marmiroli, Luca Pagano, et al. Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants (*Solanum lycopersicum* L.) [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 454/455: 598—603.
- [13] Luke Beesley, Eduardo Moreno-Jiménez, Jose L, et al. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158: 2282—2287.
- [14] Zhang Ming, Gao Bin. Removal of arsenic, methylene blue and phosphate by biochar / AlOOH nanocomposite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 226: 286—292.
- [15] 胡学玉, 陈窈君, 张沙沙, 等. 磁性玉米秸秆生物炭对水体中Cd的去除作用及回收利用[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(19): 208—218.
Hu Xueyu, Chen Yaojun, Zhang Shasha, et al. Cd removal from aqueous solution using magnetic biochar derived from maize straw and its recycle[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2018, 34(19): 208 — 218. (in Chinese with English abstract)
- [16] 鄧蒙蒙, 王鹏飞, 侯泽英, 等. NH₄⁺对镁改性生物炭除磷效果的影响[J]. *环境科学*, 2019, 40(2): 669—676.
Zhi Mengmeng, Wang Pengfei, Hou Zeyang, et al. Effect of nitrogen on magnesium modified biochar adsorption to

- phosphorus[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(2): 669 — 676. (in Chinese with English abstract)
- [17] 易蔓, 李婷婷, 李海红, 等. Ca/Mg负载改性沼渣生物炭对水中磷的吸附特性[J]. *环境科学*, 2019, 40(3): 1318—1327. Yi Man, Li Tingting, Li Haihong, et al. Characteristics of phosphorus adsorption in aqueous solution By Ca/Mg-loaded biogas residue biochar[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(3):1318—1327. (in Chinese with English abstract)
- [18] 陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 等. 改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果[J]. *环境科学*, 2019, 40(4): 1842—1848. Chen Tan, Zhou Zeyu, Meng Ruihong, et al. Characteristics and heavy metal adsorption performance of sewage sludge-derived biochar from co-pyrolysis with transition metals[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(4): 1842 — 1848. (in Chinese with English abstract)
- [19] 史月月, 单锐, 袁浩然. 改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制[J]. *环境科学*, 2019, 40(6): 2783—2792. Shi Yueyue, Shan Riu, Yuan Haoran. Effects and mechanisms of methyl orange removal from aqueous solutions by modified rice shell biocha[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6):2783—2792. (in Chinese with English abstract)
- [20] 朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 等. 针铁矿改性生物炭对砷吸附性能[J]. *环境科学*, 2019, 40(6):2773—2782. Zhu Sihang, ZhaoJingjing, Yin Yingjie, et al. Application of goethite modified biochar for arsenic removal from aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6): 2773 — 2782. (in Chinese with English abstract)
- [21] 陈玉民, 郭国双, 王广, 等. 中国主要作物需水量与灌溉[M]. 北京: 水利电力出版社, 1995: 175—300.
- [22] 郑景华, 王薪宇, 范荣桂, 等. 内蒙古某矿区土壤中砷的分布及赋存形态研究[J]. *地球与环境*, 2014, 42(1): 122—127. Zheng Jinghua, Wang Xinyu, Fan Ronggui, et al. Study on the distribution and occurrence state of arsenic in mine soil, Inner mongolia[J]. *Earth and Environment*, 2014,42(1):122—127. (in Chinese with English abstract)
- [23] 梁成华, 刘学, 杜立宇, 等. 砷在棕壤中的吸附解析行为及赋存形态研究[J]. *河南农业科学*, 2009(4): 64—68. Liang Chenghua, Liu Xue, Du Liyu, et al. The Studies on the adsorptive-desorptive behaviour of arsenic in brown soil and its form distribution[J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2009(4): 64 — 68. (in Chinese with English abstract)
- [24] 陈寻峰, 李小明, 陈灿, 等. 砷污染土壤复合淋洗修复技术研究[J]. *环境科学*, 2016, 27(3): 1147—1155. Chen Xunfeng, Li Xiaoming, Chen Can, et al. Mixture leaching remediation technology of arsenic contaminated soil [J]. *Environmental Science*, 2016, 27(3): 1147 — 1155. (in Chinese with English abstract)
- [25] 王斌, 刘骅, 李耀辉, 等. 长期施肥条件下灰漠土磷的吸附与解吸特征[J]. *土壤学报*, 2013, 50(4): 726—733. Wang Bin, Liu Hua, Li Yaohui, et al. Phosphorus adsorption and desorption characteristics of gray desert soil long-term fertilization[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(4):726—733. (in Chinese with English abstract)
- [26] Ma Mengma, Wu Hao, Deng Zhenyan, et al. Arsenic removal from water N by nanometer iron oxide coated single-wall carbon nanotubes[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 259: 369—375.
- [27] 付晶晶, 金杰, 吉华顺, 等. 磁性水热炭对水体中砷、氟的吸附特性[J]. *江苏大学学报: 自然科学版*, 2019, 40(4): 423—430. Fu Jingjing, Jin Jie, Ji Huashun, et al. Adsorption characteristics of arsenic and fluoride in water by magnetic hydrothermal carbon[J]. *Journal of Jiangsu university: Natural Science Edition*, 2019, 40(4):423—430. (in Chinese with English abstract)
- [28] 杨居荣. 砷在土壤中的蓄积与迁移特征[J]. *环境科学*, 1986, 7(2): 26—31.
- [29] 韩莎莎, 柳婧, 赵焱, 等. 复合纳米材料对土壤重金属离子吸持固化的模拟研究[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(5): 2104—2109. Han Shasha, Liu Jing, Zhao Ye, et al. Simulation study on sorption and fixation of composite nanomaterial to heavy metal ions in soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(5): 2104 — 2109. (in Chinese with English abstract)
- [30] Wen T, Wang J, Yu Sj, et al. Magnetic porous carbonaceous material produced from tea waste for efficient removal of As (V), Cr(VI), humic acid and dyes[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017,5(5):4371—4380.
- [31] 和秋红, 曾希柏. 土壤中砷的形态转化及其分析方法[J]. *应用生态学报*, 2008, 19(12): 2763—2768. He Qihong, Zeng Xibo. Form transformation of arsenic in soil and corresponding analyzing methods[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19(12): 2763 — 2768. (in Chinese with English abstract)
- [32] Strawn D, Doner H, Zavarin M, et al. Microscale investigation into the geochemistry of arsenic, selenium, and iron in soil developed in pyritic shale materials[J]. *Geoderma*, 2002, 108:237—257.
- [33] 王俊, 王青清, 蒋珍茂, 等. 腐殖酸对外源砷在土壤中形态转化和有效性的影响[J]. *土壤*, 2018, 50(3):522—529. Wang Jun, Wang Qingqing, Jiang Zhenmao, et al. Transformation and bioavailability of exogenous as in soil as influenced by humic acids and its active components[J]. *Soils*, 2018, 50(3): 522 — 529. (in Chinese with English abstract)
- [34] Luo Lei, Zhang Shuzhen, Shan Xiaoquan, et al. Arsenate sorption on two Chinese red soils evaluated using macroscopic measurements and EXAFS spectroscopy[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(12): 3118—3124.
- [35] Kumpience J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using mendment: A review[J]. *Waste Management*, 2008, 28(1): 215—225.
- [36] 谢芸芸, 陈天虎, 周跃飞, 等. 微生物-铁氧化物交互作用对黄土中砷活化迁移的影响[J]. *环境科学*, 2013, 34(10): 3940—3944. Xie Yunyun, Chen Tianhu, Zhou Yuefei, et al. Effect of the interaction of microorganisms and Iron oxides on arsenic releasing into groundwater in chinese loess[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(10): 3940 — 3944. (in

Chinese with English abstract)

- [37] 李月芬, 王冬艳, 汤洁, 等. 吉林西部土壤砷的形态分布及其与土壤性质的关系研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(3): 516—522.
- Li Yuefen, Wng Dongyan, Tang Jie, et al. Speciation of soil arsenic and its correlation with soil properties in western Jilin province, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, 31(3): 516—522. (in Chinese with English abstract)
- [38] Bolan N, Mahimairaja S, Kunhikrishnan A, et al. Sorption bioavailability nexus of arsenic and cadmium in variable charge soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 725—732.
- [39] 朱瑾, 楼子墨, 王卓行, 等. 铁锰氧化物/碳基复合材料的制备及其对水中砷的去除[J]. 化学进展, 2014, 26(9): 1551—1561.
- Zhu Jin, Lou Zimo, Wang Zhuoxing, et al. Preparation of iron and manganese oxides/carbon composite materials for arsenic removal from aqueous solution[J]. Progress in Chemistry, 2014, 26(9): 1551—1561. (in Chinese with English abstract)
- [40] Fendorf S, Eick M J, Sparks D L, et al. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. surface structure[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(2): 315—320.

Inhibition effect of iron modified biochar on migration of As in soil

Wu Fufei¹, Jia Hongtao², Dong Shuangkuai^{1*}, Wang Hong¹, Zhu Dan¹

(1.School of Materials and Architectural Engineering, Academic Affairs Office, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China; 2.College of Pratacultural and Environmental Sciences, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

Abstract: The objective of this study was to investigate the effect of iron ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) modified biochar on the migration capacity and morphology of As in soil. The biochar was made from cotton straw. The modified biochar was prepared by 20:1 biochar and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The pH value of biochar was 11.4 and that of the modified biochar was 8.5. Soil at 0-20 cm layer of farmland was collected for column experiments. The column was 50 cm in height. The 0-20 cm of soil column was the mixture of biochar or modified biochar and soil at the ratio of 0, 1%, 2%, 4% and 8%, respectively. The bulk density of soil column was consistent with that in the field. The column was irrigated for 20 times. The irrigation amount was 200 mL for each time. The filtrates and soil samples were collected to determine the As content and forms. The results showed that the total As content values in filtrates from soil columns with 1%-8% biochar were gradually decreased with irrigation times. After two times of irrigation, the As content was lower than $10 \mu\text{g/L}$ (national security drinking water standard in China). However, the values of As content in all the filtrates from soil columns with 1%-8% iron modified biochar were lower than $5 \mu\text{g/L}$, which was much lower than the standard. The content of As in the soil decreased with the increase of addition amount of biochar and iron modified biochar. It also decreased with increasing soil depth. The content of As in the first layer of soil were the highest. In the biochar treatments, the proportion of As in the first layer accounted for 45.46% (soil with 1% biochar addition), 48.41% (soil with 2% biochar addition), 48.88% (soil with 4% biochar addition) and 51.92% (soil with 8% biochar addition) of the total, respectively. In the iron modified biochar treatments, the proportion of As in the first layer accounted for 51.71% (soil with 1% modified biochar addition), 51.99% (soil with 2% modified biochar addition), 54.46% (soil with 4% modified biochar addition) and 60.26% (soil with 8% modified biochar addition) of the total, respectively. The content of modified biochar in the first layer was 1.42-1.66 times of that in soils without modified biochar addition. Thus, the As migration in soil could be prevented by adding biochar in 0-20 cm layer, and the inhibition role of the iron modified biochar was stronger than that of biochar. In the soil without biochar, the As was present in six forms including residue arsenic (R-As), calcium arsenic (Ca-As), water arsenic (W-As), exchange arsenic (E-As), aluminum arsenic (Al-As) and iron arsenic (Fe-As). After adding biochar, the As still occurred in the six forms but the content of W-As decreased while the content of R-As increased in the layer less than four, and the R-As and Al-As were the two main forms in the fifth and sixth layers. The soil with iron modified biochar had a small amount of W-As and E-As, and R-As, Ca-As and Al-As were mainly present in the first and second layers. Therefore, adding iron modified biochar into soil greatly decreased the content of W-As and increased the content of R-As. The iron modified biochar can promote transformation of As forms into R-As, which will reduce the risk of As to pollute soil.

Keywords: soils; arsenic; migration; iron modified biochar