

改性山竹壳钝化 Cd、Cu、Zn 复合污染土壤的研究

戴胜伟, 王方园, 王磊, 王斌文, 苏云扬, 申艳冰, 吴春宇, 谢欢庆
(浙江师范大学地理与环境科学学院, 浙江金华 321004)

摘要:以天然山竹壳 (Man) 为原料, 采用 KMnO_4 氧化法制备得到改性山竹壳 (Mn-Man), 通过扫描电镜和红外光谱对 Mn-Man 进行了物化性质表征, 研究了 Mn-Man 对水溶液中 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附特征, 在此基础上将 Mn-Man 投入重金属复合污染土壤中研究其钝化效果, 分析了钝化前后土壤理化性质和重金属稳定性。结果表明: 经 KMnO_4 改性后, Mn-Man 表面形成粗糙多孔形貌, 显著提高了其对金属离子的吸附能力; 在 $\text{pH} < 5$ 时, 静电作用对金属离子的吸附起主导作用, 在 $\text{pH} > 5$ 时, 沉淀作用开始对吸附产生重要影响, Mn-Man 对金属离子的吸附顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$; 经 Mn-Man 钝化后, 污染土壤 pH 和肥力明显提高, 有效促进重金属从活泼态向不活泼态转化, 降低了重金属的 TCLP 浸出, 表明 Mn-Man 可对重金属污染土壤进行有效修复。

关键词: 山竹壳; 钝化; 重金属

中图分类号: X53

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2022.02.021

Study on passivation of soil polluted by Cd, Cu and Zn by modified mangosteen shell

DAI Shengwei, WANG Fangyuan, WANG Lei, WANG Binwen, SU Yunyang,
SHEN Yanbing, WU Chunyu, XIE Huanqing

(College of Geography and Environmental Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

Abstract: Modified mangosteen shell (Mn-Man) was produced by using KMnO_4 oxidation method with natural mangosteen shell (Man) as the raw materials. The physical and chemical properties of samples were analyzed with FE-SEM and FT-IR. The adsorption characteristics of Mn-Man on Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} in aqueous solution were studied. On this basis, the passivation effect of Mn-Man was studied in a heavy metal contaminated soil. The changes of soil physical and chemical properties associated with the heavy metal stability before and after passivation were analyzed. The results showed that the surface morphology of Mn-Man was rough and porous after modification by KMnO_4 . The adsorption capacity of Mn-Man to metal ions was significantly improved. The electrostatic action dominated the adsorption of metal ions with $\text{pH} < 5$. The precipitation had an important effect on the adsorption with $\text{pH} > 5$. The adsorption sequence of Mn-Man on metal ions was $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. After Mn-Man passivation, pH and fertility of contaminated soil were significantly increased, which effectively promoted the transformation of heavy metals from active state to inactive state, and reduced the TCLP leaching of heavy metals, thus indicating that Mn-Man could effectively restore the contaminated soil by heavy metals.

Keywords: mangosteen shell; passivation; heavy metals

CLC number: X53

近年来,土壤重金属污染日益严峻,已成为制约中国农业可持续发展的因素之一^[1]。虽然土壤修复技术众多,但是随着绿色可持续修复(GSR)运动的兴起,研究者更希望通过绿色方法修复污染土壤,减少潜在的二次污染,以确保过程的可持续性。因此,探索碳排放更低和净环境效益更高的修

复技术势在必行^[2]。钝化是一种经济有效的土壤修复方法,主要通过物理吸附和化学稳定来固定有毒元素。该技术的关键在于材料的选择。农业废弃物如玉米芯、果壳、秸秆等,直接进行焚烧会产生大量温室气体,如若可以废物利用,不仅能降低处理成本,还能减少碳排放。SHAN et al^[3]利用山竹

收稿日期: 2021-08-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(22076171);浙江省五水共治办、市生态环境局专项课题(KYH06Y19047)

作者简介: 戴胜伟(1997-),男,硕士研究生。研究方向:土壤修复。E-mail: daishengwei@zjnu.edu.cn

通信作者: 王方园(1966-),女,教授、硕士研究生导师。研究方向:土壤修复。E-mail: 948839649@qq.com

引用格式: 戴胜伟,王方园,王磊,等.改性山竹壳钝化 Cd、Cu、Zn 复合污染土壤的研究[J].环境保护科学,2022,48(2):109-115.

壳制备的生物炭吸附水溶液中的 Cr(VI), 去除率可达 95.00% 以上。SHEN et al^[4] 通过热解氯化镁预处理玉米芯制备生物炭(MCB), MCB 在水溶液中对铅的去除率可达 74.00%, 应用于土壤后, 铅的毒性浸出浓度从 10.63 mg/L 降低至 5.24 mg/L。

山竹是藤本植物科山竹属的一种热带季节性植物, 在亚洲国家有大量种植, 每公斤山竹大约会产生 0.6 kg 果壳^[5], 由于尚未被发现开发利用的价值, 造成每年有大量的山竹果壳(Man)被当做农业废物丢弃, 对环境造成极大的负担。大量研究表明^[3, 6-7], Man 经过适当的化学改性, 可以显著提高其吸附金属离子的能力, 但这些研究大多只关注其在废水处理中的应用, 鲜有在土壤中的钝化修复研究。本研究利用 KMnO₄ 对 Man 进行改性, 探究了不同条件对改性材料吸附金属离子的影响, 并且将其用于重金属污染土壤的钝化修复, 为实现土壤的绿色可持续修复(GSR)提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 材料制备

山竹从当地水果市场购买, 剥离果肉后得到的

Man 用去离子水洗净, 置于烘箱中烘干。干燥后用微型研磨机研磨成粉末, 过 300 μm 筛, 储存备用。取 10 g 过筛后的 Man 粉末于烧杯中, 加入 100 ml 质量分数为 1% 的 KMnO₄ 溶液, 混合均匀, 前 12 h 每搅拌混匀 1 次后静置 2 h, 后 12 h 静置, 共改性反应 24 h, 然后真空抽滤, 用去离子水洗至中性, 于 105 °C 烘干过筛即得 KMnO₄ 改性 Man(Mn-Man), 密封备用。

1.2 模拟污染土壤制备

供试土壤采自某地区表层土(0~20 cm), 土壤采集后自然风干并去除植物根系和杂物, 研磨后过 2 mm 尼龙筛, 混匀后装入聚乙烯封口袋保存待用。

通过向土壤中投加一定量的氯化锌(ZnCl₂)、二水合氯化铜(CuCl₂·2H₂O)和四水硝酸镉(Cd(NO₃)₂·4H₂O)来模拟 Cu、Zn、Cd 复合污染土壤(陈化处理 60 d)。污染物质量浓度的设置参考《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 15618—2018》^[8], 设置 Cu、Zn、Cd 的外加重金属的质量浓度分别为 1 000、1 000 和 50 mg/kg。模拟污染土壤基本理化性质, 见表 1。

表 1 供试土壤基本理化性质

pH	SOM/g·kg ⁻¹	DOC/mg·kg ⁻¹	CEC/cmole·kg ⁻¹	砂粒/%	粉粒/%	黏粒/%	Cu/mg·kg ⁻¹	Zn/mg·kg ⁻¹	Cd/mg·kg ⁻¹
4.78	30.53	269.68	9.28	21.92	42.21	35.87	1 024.61	975.00	54.33

注: SOM、DOC、CEC 分别为土壤有机质、可溶性有机碳、阳离子交换量。

1.3 Man 和 Mn-Man 对水溶液中重金属的吸附实验

1.3.1 投加量的影响 配置初始质量浓度为 100 mg/L 的 Cd、Cu、Zn 混合溶液, 分别称取 0.05、0.10、0.20、0.30、0.40 g 的 Man 和 Mn-Man 于 50 mL 离心管中, 加入 10 ml 初始质量浓度为 100 mg/L, pH 为 4 的重金属混合液, 在 25 °C 下恒温振荡 24 h, 结束后经 6 000 r/min 离心 10 min, 取上清液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 测定滤液中重金属含量。每个处理重复 3 次。

1.3.2 pH 的影响 分别称取 0.10 g 的 Man 和 Mn-Man 于 50 mL 离心管中, 加入 10 ml 初始质量浓度为 100 mg/L, pH 分别为 2、3、4、5、6 的重金属混合液, 其与步骤同 1.3.1。

1.4 Man 和 Mn-Man 钝化土壤重金属实验

分别称取若干份过 5 mm 筛的污染土壤 100 g

于 250 ml 锥形瓶中, 将 Man 和 Mn-Man 分别以质量分数 0.5%、2.0%、5.0% 和 8.0% 的比例与污染土壤混合均匀, 用扎孔保鲜膜封口。将锥形瓶置于 25 °C 的恒温培养箱中培养, 期间按称重法补充水分, 保持含水率在 50%, 每个处理重复 3 次, 培养周期为 30 d。培养 30 d 后取出土样, 自然风干后测定土壤理化性质, 重金属赋存形态和毒性浸出浓度(TCLP)。

1.5 分析方法

土壤理化性质: 土壤 pH 采用便携式 pH 计测定; 土壤 DOC 采用总有机碳分析仪(Elementary/Vario TOC, Germany)测定; 土壤 SOM 采用灼烧法测定; 土壤 CEC 采用 BaCl₂-H₂SO₄ 法测定; 土壤碱解氮(A N)采用碱解扩散法测定, 速效磷(AP)采用 NaHCO₃ 浸提—钼锑抗比色法测定, 速效钾(AK)采用 NH₄OAc 浸提—火焰光度法测定^[9]。土壤重金属

总量分析采用四酸消解法($\text{HNO}_3\text{-HCl-HF-HClO}_4$), 土壤重金属赋存形态分析采用欧洲共同体参考局改进的 BCR 连续提取法^[10], 提取后用原子吸收分光光度计(TAS-990F, 北京吉天)测定; 土壤钝化效果评价采用了美国环保署的标准毒性浸出方法^[11]。

材料表征: 采用冷场扫描电子显微镜(Hitachi S-4800, Japan)分析材料的形貌特征; 采用傅里叶变换红外光谱仪(NEXUS 670 FT-IR, USA)测定材料表面官能团。

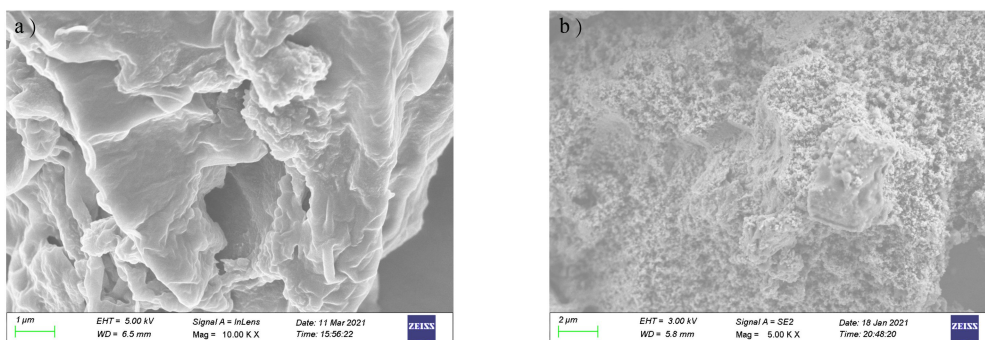


图1 Man (a) 和 Mn-Man (b) 的扫描电镜 (FE-SEM) 图片

Man 和 Mn-Man 的 FT-IR 谱图, 见图 2。通过比较这 2 个谱图, 可以看出 Mn-Man 谱图中的一些吸附带因氧化改性而消失, 表明 KMnO_4 对 Man 中半纤维素和木质素结构有一定破坏作用。Mn-Man 的光谱在 $3\ 305$ 、 $1\ 600$ 、 $1\ 450$ 、 $1\ 275$ 和 $1\ 020\ \text{cm}^{-1}$ 处显示了显著的吸收峰。这些吸收峰与其他研究人员对不同生物质活性炭的吸收峰非常相似^[12], 推测 Mn-Man 可能是一种类似活性炭的吸附质。位于 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 左右的宽峰是由 -OH 伸缩振动引起的, $2\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 处是 -CH 伸缩振动吸收峰, $3\ 300 \sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ 处峰强度降低表明原始材料中的氨基(-NH_2)发生了变化^[13]。 $1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ 处是半纤维素中 C=O 伸缩振动吸收峰, 改性后峰强度降低, 表明 Mn-Man 中 C=O 基团的含量低于 Man^[14]。 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 左右是芳香环或 C=C 的伸缩振动峰, 这表明含羰基的基团形成和前体的芳构化^[15]。 $1\ 150$ 和 $1\ 020\ \text{cm}^{-1}$ 处是含氧官能团的伸缩振动峰^[16]。

2.2 投加量和 pH 对 Man 和 Mn-Man 吸附金属离子的影响

不同投加量的 Man 和 Mn-Man 对金属离子的吸附效率, 见图 3。Man 对 Cu^{2+} 的吸附效率随投加量的增加而降低, 这可能是多种重金属竞争吸附的结果。Man 和 Mn-Man 对其余重金属离子的吸附

2 结果与分析

2.1 材料表征

天然山竹壳(Man)和改性山竹壳(Mn-Man)的 FE-SEM 显微照片, 见图 1。Man 的电镜照片显示出光滑的块状堆叠形貌, 无明显多孔结构。Mn-Man 的表面形貌与原料有很大不同, 改性得到的 Mn-Man 结构致密、粗糙, 均一微孔发达, 有利于吸附重金属。

效率均随投加量的增加而增加, 增幅逐渐减缓。Mn-Man 对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附效率均明显高于 Man, 最高分别可达 99.68%、100% 和 96.11%; Man 对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附效率均低于 40.00%, 在投加量为 0.05 g 时, 对 Cu^{2+} 的吸附效率最高, 达到 80.06%。

初始溶液 pH 对 Man 和 Mn-Man 吸附效率的影响, 见图 4。2 种材料对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附效率均随着初始溶液 pH 升高而增加, 但在不同 pH 下, Mn-Man 的吸附性能均强于 Man, Mn-Man 最大吸附效率分别为 94.01%、100% 和 72.29%。Mn-Man 在较宽的 pH 范围内(2~6)对 Cu 有较高的吸附效率(>80.00%)。

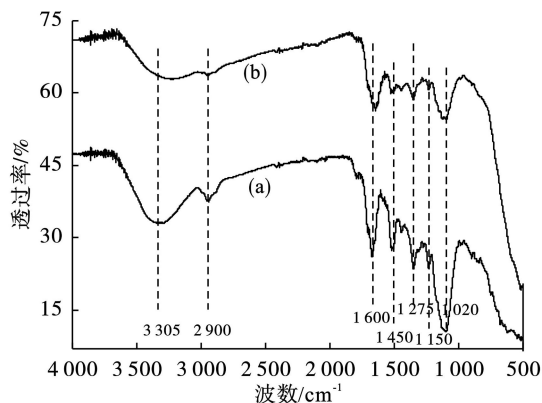


图2 Man (a) 和 Mn-Man (b) 的傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析

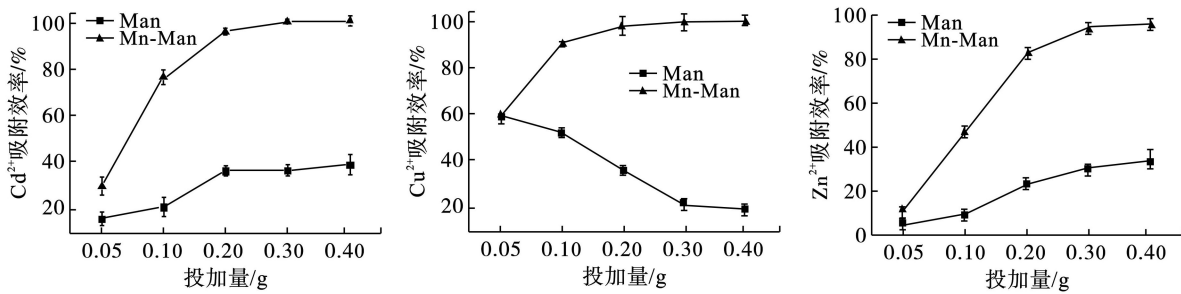


图 3 不同投加量的 Man 和 Mn-Man 对吸附 Cd²⁺ (a)、Cu²⁺ (b)、Zn²⁺ (c) 的影响

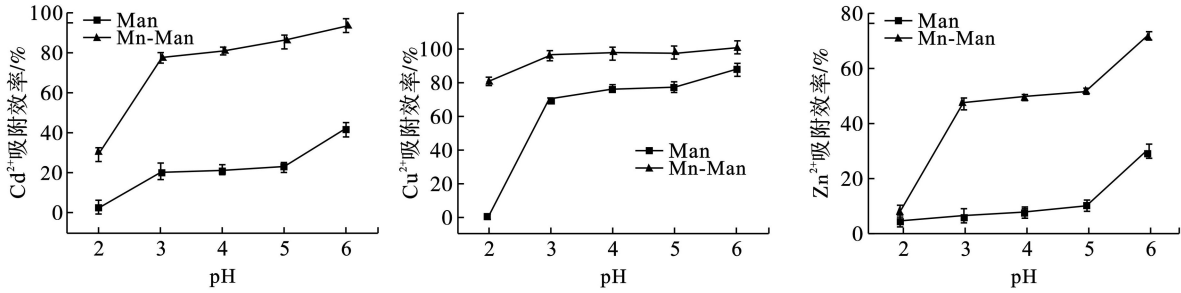


图 4 不同溶液 pH 对 Man 和 Mn-Man 吸附 Cd²⁺ (a)、Cu²⁺ (b)、Zn²⁺ (c) 的影响

2.3 Man 和 Mn-Man 钝化重金属污染土壤

2.3.1 Man 和 Mn-Man 对土壤理化性质的影响 不同投加比例的 Man 和 Mn-Man 对土壤理化性质的影响, 见图 5。原始土壤 pH 为 4.71, 经 Mn-Man 钝化后, 土壤 pH 明显增加, 且随 Mn-Man 在土壤中投加比例的增加而增加, 最高可达 6.27; 而 Man 的加入, 则使土壤 pH 随投加比例持续减小, 最低为 4.23。污染土壤经钝化后, SOM 含量明显增加, 当 2 种材料在土壤中的投加比例为 8.0% 时, Man 和 Mn-Man 钝化土壤 SOM 分别比原始土壤增加了 46.00 和 28.89 g/kg。相比于 SOM, DOC 更容易被植物和微生物吸收利用。原始土壤中 DOC 含量为

156.72 mg/kg, 经 Man 钝化后, DOC 含量明显增加, 当投加比例为 8.0% 时, DOC 含量高达 602.80 mg/kg; 而 Mn-Man 钝化处理对土壤 DOC 影响有限 (109.32 ~ 177.76 mg/kg)。原始土壤中 AN、AP、AK 含量分别为 37.28、2.64 和 109.27 mg/kg。2 种材料对土壤 AN 含量影响有限(34.14 ~ 44.34 mg/kg); 除 0.5% Mn-Man 会略微减少土壤 AP 含量外, 2 种材料均能明显增加土壤 AP 和 AK 含量, Man 增加土壤 AP 效果明显, Mn-Man 增加土壤 AK 效果明显。当 Man 投加比例为 8.0% 时, 土壤 AP 含量达到 6.11 mg/kg, 较原始土壤增加了 131.60%; 当 Mn-Man 投加比例为 8.0% 时, 土壤 AK 含量达到 258.27 mg/kg, 较原始土壤增加了 136.35%。

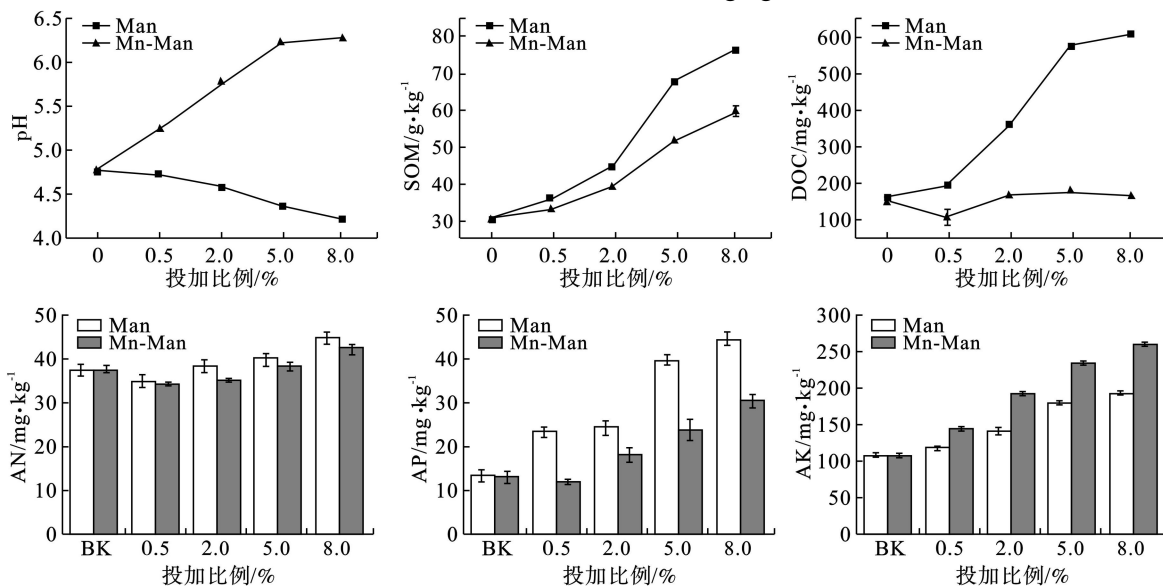


图 5 Man 和 Mn-Man 投加比例对土壤 pH (a)、SOM (b)、DOC (c)、AN (d)、AP (e)、AK (f) 的影响

2.3.2 钝化前后土壤重金属 TCLP 浸出浓度变化 土壤中 Cd、Cu、Zn 的 TCLP 浸出浓度变化, 见图 6。2 种钝化剂在土壤中投加比例越大, 3 种重金属的 TCLP 浸出浓度越低, 钝化效率就越高。Man 的加入可以降低 Cd、Cu、Zn 的 TCLP 浸出浓度, 但其钝

化效果不如 Mn-Man, 经 KMnO_4 改性后, 重金属的 TCLP 浸出浓度比 Man(以投加比例 8.0% 为例) 分别降低了 10.84、88.62 和 29.80 mg/kg。Mn-Man 对 Cd、Cu、Zn 的钝化效率最高可达 46.32%、55.08% 和 27.66%。

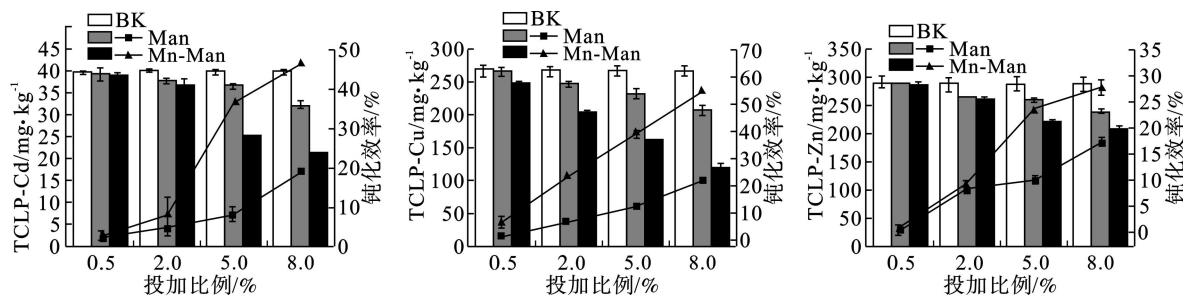


图 6 Man 和 Mn-Man 投加比例对重金属 TCLP 和钝化效率的影响

2.3.3 钝化前后重金属的赋存形态分布 土壤钝化修复是通过改变重金属赋存形态分布, 使其从不稳定态转变为稳定态来降低重金属移动性和生物

有效性。原土壤中 Cd、Cu、Zn 的含量分别为 54.33、1 024.60 和 975.00 mg/kg, 经过不同投加比例的 Man 和 Mn-Man 钝化修复后, 形态分布比例, 见图 7。

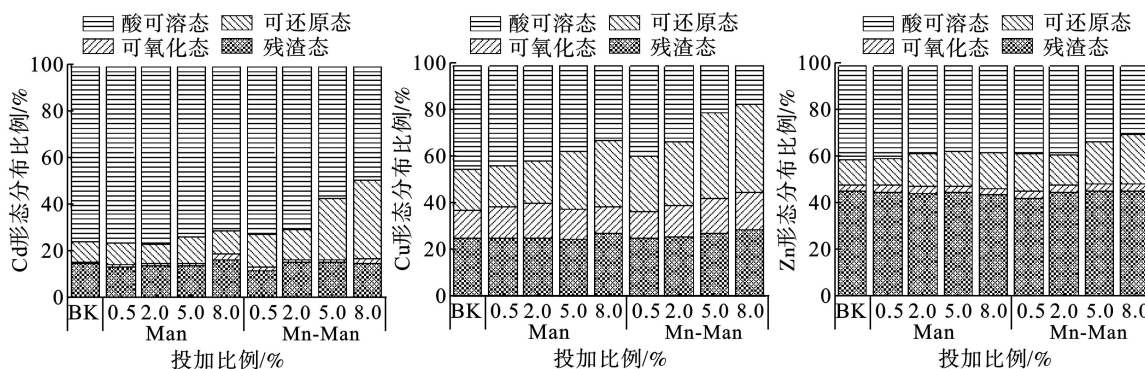


图 7 Man 和 Mn-Man 投加比例对重金属赋存形态分布的影响

在本研究中, 随着 Man 和 Mn-Man 在土壤中投加比例的增加, 土壤中酸可溶态 Cd、Cu、Zn 比例逐渐降低, 可还原态重金属的比例则有明显上升趋势, 可氧化态和残渣态重金属比例略有提高。Mn-Man 投加比例为 8.0% 时, 酸可溶态 Cd、Cu、Zn 比例分别为 49.12%、16.82% 和 29.73%, 分别比空白对照组 (BK) 降低了 26.42%、27.64% 和 10.88%, 比相同投加比例的 Man 降低 21.54%、15.46% 和 7.36%; 可还原态比例分别为 33.62%、37.66% 和 21.19%, 分别比空白对照组 (BK) 增加了 25.00%、19.64% 和 10.52%; 比相同投加比例的 Man 增加了 23.35%、9.14% 和 5.53%。可氧化态和残渣态重金属变化较小。

3 讨论

3.1 Mn-Man 在水溶液中的吸附行为

Mn-Man 在水溶液中的吸附行为主要与材料性

质、离子属性和溶液 pH 有关。FE-SEM 结果显示, Mn-Man 表面粗糙多孔, 拥有的丰富孔隙结构, 说明 Mn-Man 比 Man 具有更大的比表面积和更多的吸附位点。FT-IR 的结果进一步表明, KMnO_4 的氧化作用重塑了 Mn-Man 的结构, 使其表现出类似活性炭的吸附性质, 这一结构十分有利于吸附金属离子。

离子属性会对吸附行为产生重要影响。投加量因素实验表明, Mn-Man 对金属离子的吸附顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, 这与前人的结果一致^[15]。BATOOL et al^[15] 通过建立 QSPR 模型研究了吸附剂和金属离子特性之间的关系, 指出金属离子吸附行为主要和电负性、密度和共价指数有关。一般来说, 共价指数越大, 金属离子与吸附剂配体形成共价键的可能性就越大; 金属电负性越强, 吸附剂活性中心与金属离子相互作用越强, 吸附效果越好。本研究

中, 3 种金属离子的电负性为 $\text{Cu}^{2+}(1.90) > \text{Cd}^{2+}(1.70) > \text{Zn}^{2+}(1.60)$, 共价指数为 $\text{Cu}^{2+}(4.87) > \text{Cd}^{2+}(4.28) > \text{Zn}^{2+}(3.35)$, 密度为 $\text{Cu}^{2+}(8.96) > \text{Cd}^{2+}(8.65) > \text{Zn}^{2+}(7.14)$ 。结果表明, Mn-Man 对金属离子的吸附顺序与其电负性、密度和共价指数均成正相关。

溶液 pH 也是影响吸附行为的重要因素之一。陆嫚嫚等^[17]指出溶液 pH 会影响金属离子赋存形态和吸附剂表面电荷分布。本研究中, 当 pH 为 2 时, 2 种材料吸附效率均较低, 这是因为在酸性较强的条件下, H^+ 会使材料表面官能团质子化, 使其带正电荷, 静电斥力的存在不利于 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附。随着 pH 的升高, OH^- 含量增加, 使得 2 种材料表面负电荷增加, 静电引力的存在促进了材料对金属阳离子的吸附。此外, 沉淀反应也是影响吸附的重要因素。在 $\text{pH} > 5$ 时, 易产生 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Cu}(\text{OH})]^{+}$ 络合物, 观察到溶液中出现明显白色细颗粒, 可能是 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀, 这可以解释图 4c 中该 pH 下 Zn^{2+} 的吸附效率激增。综上, 在 $\text{pH} < 5$ 时, 静电作用对金属离子吸附起主导作用, 而在 $\text{pH} > 5$ 时, 沉淀作用开始对吸附产生显著影响。

3.2 Mn-Man 对土壤重金属的钝化作用

3.2.1 Man 和 Mn-Man 对土壤理化性质的影响 原始土壤为酸性土壤(pH 为 4.78), 已有研究表明较低的 pH 会对土壤生态系统造成不良影响^[18]。土壤中加入 Mn-Man 后, pH 明显提升, 有效改善了酸性环境, 这有利于植物和微生物的代谢活动。此外, pH 的升高还能增加土壤矿物颗粒整体的负电性, 从而促进土壤对重金属阳离子的静电吸附、表面络合和沉淀作用^[8]。SOM 作为土壤的重要组成部分, 是植物养分来源和土壤微生物生命活动的能量来源^[19], 而 DOC 由于易被植物和微生物利用, 更是在土壤养分循环供给方面起着关键作用^[9]。本研究中, 相同投加比例下, Man 对土壤 SOM 和 DOC 的增加始终高于 Mn-Man, 这是由于 KMnO_4 改性过程中氧化了部分有机物。土壤速效养分可以被植物直接吸收利用, 是评价土壤肥力的重要指标^[20]。Man 和 Mn-Man 在高投加比例下, 均能提高土壤中 AN、AP 和 AK 含量, 有效增加土壤肥力。虽然 Man 在增加土壤肥力方面优于 Mn-Man, 但 Man 会酸化土壤环境, 这不利于重金属钝化。

3.2.2 Man 和 Mn-Man 对重金属 TCLP 浸出浓度的影响 TCLP 浸出浓度可反映出钝化材料对重金

属的钝化效果。FE-SEM 和 FT-IR 的结果已经证实 Mn-Man 比 Man 具有更大的表面积和更多的活性吸附位点, 所以在 Mn-Man 表面吸附了更多的重金属。Mn-Man 在土壤中投加比例为 8.0% 时, 对 3 种重金属的钝化效率大小为 $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$, 这与吸附实验中的吸附顺序一致。WELLER^[21]指出当金属离子形成配位键时, 金属离子和给电子体(如 O 和 N)的电负性差异越大, 形成的配合物极性越高, 配合物相对越不稳定, 金属离子越容易浸出。由于电负性 $\text{Cu}^{2+}(1.90) > \text{Cd}^{2+}(1.70) > \text{Zn}^{2+}(1.60)$, 所以 Mn-Man 对 Cu 钝化效率最高。由于 Zn 电负性较低, 故 Mn-Man 与其形成的配合物相对不稳定, 表现出较高 TCLP 浸出浓度, 说明 Zn 不易钝化。

3.2.3 Man 和 Mn-Man 对土壤重金属形态的影响

土壤中重金属的形态可分为酸可溶态、可还原态、可氧化态和残渣态。ZHANG et al^[22]指出酸可溶态重金属具有较强的移动性和生物毒性, 生物可利用程度高, 而残渣态在土壤中最稳定, 生物毒性最低, 难以被农作物和微生物利用, 所以降低酸可溶态重金属比例是钝化效果的关键。虽然 2 种材料均能促进重金属从活泼态向不活泼态转化(主要以酸可溶态向其它形态转换为主), 但 Mn-Man 的钝化效果更明显。Mn-Man 的加入提高了土壤 pH, 这使得金属离子更容易沉淀或与配体形成稳定的组分, 从而降低了其迁移性和生物有效性。

沉淀作用、离子交换和络合作用均会影响重金属形态的转化, 进而影响钝化效果。实验结果显示 2 种材料均含有较高的 AP 和 DOC, 已有研究表明 AP 和 DOC 能与 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 形成磷酸盐和碳酸盐沉淀^[23], 从而削弱重金属在土壤中的移动性。另外, 实验发现 Mn-Man 的 CEC 高达 99.89 cmol/kg , 这有利于材料表面吸附的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子与酸可溶态金属进行离子交换, 明显降低该形态态金属的比例。此外, FT-IR 结果显示 2 种材料表面含有丰富的羧基、苯环等官能团, 这些官能团均可以通过络合作用与土壤中金属离子形成金属配合物, 从而减弱其移动性。

4 结论

(1) FE-SEM 和 FT-IR 结果表明, KMnO_4 改性能破坏 Man 中半纤维素和木质素结构, 使 Mn-Man 结构致密、粗糙, 均一微孔发达, 可以提供更多活性

吸附位点,表现出比 Man 更强的金属离子吸附性能。

(2) Man 和 Mn-Man 在水溶液中吸附行为与 pH 密切相关。在 $\text{pH} < 5$ 时,静电作用对金属离子的吸附起主导作用,在 $\text{pH} > 5$ 时,沉淀作用开始对吸附产生重要影响。Mn-Man 对金属离子的吸附顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$,这与金属离子的电负性、密度和共价指数均成正相关。

(3) 经 Mn-Man 钝化后,土壤 pH 由酸性向中性转变, SOM 和 DOC 含量均随 Mn-Man 在土壤中投加比例的增加而增加,在投加比例为 8.0% 时, AN、AP、AK 含量较原土增加明显,表明 Mn-Man 可有效改善酸性土壤环境并增加土壤肥力。

(4) 经 Mn-Man 钝化后,3 种重金属的 TCLP 浸出浓度均显著降低。在投加比例为 8.0% 时,3 种重金属的钝化效率大小为 $\text{Cu}(55.08\%) > \text{Cd}(46.32\%) > \text{Zn}(27.66\%)$,这与金属离子的电负性大小成正相关。随着 Mn-Man 投加比例的增加,土壤中酸可溶态金属比例逐渐降低,可还原态重金属的比例则有明显上升趋势,这与 Mn-Man 较高的 CEC、丰富的官能团和有效提高土壤 pH 的作用有关。综上所述表明 Mn-Man 可对重金属污染土壤进行有效钝化修复。

参考文献

- [1] 孙涛,陆扣萍,王海龙. 不同淋洗剂和淋洗条件下重金属污染土壤淋洗修复研究进展[J]. *浙江农林大学学报*, 2015, 32(1): 140 - 149.
- [2] WANG L, LI X, TSANG D C W, et al. Green remediation of Cd and Hg contaminated soil using humic acid modified montmorillonite: Immobilization performance under accelerated ageing conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387: 122005.
- [3] SHAN R, SHI Y, GU J, et al. Aqueous Cr(VI) removal by biochar derived from waste mangosteen shells: Role of pyrolysis and modification on its absorption process[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4): 103885.
- [4] SHEN Z, ZHANG J, HOU D, et al. Synthesis of MgO-coated corncob biochar and its application in lead stabilization in a soil washing residue[J]. *Environment International*, 2019, 122: 357 - 362.
- [5] LI Y, WANG X, CAO M. Three-dimensional porous carbon frameworks derived from mangosteen peel waste as promising materials for CO_2 capture and supercapacitors[J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2018, 27: 204 - 216.
- [6] 谈梦仙,洪孝挺,吕向红. 山竹壳活性炭的制备与吸附性能研究[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 48(2): 46 - 51.
- [7] 黄晓东,刘明华,林春香. 氨基硫脲改性山竹壳对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(5): 24 - 27.
- [8] 李章涛. 纳米零价铁改性沸石对土壤镉铅砷复合污染的钝化效果及相关机制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- [9] 王贵胤. 生物可降解螯合剂对镉铅锌污染土壤修复机理及生态风险评估[D]. 雅安: 四川农业大学, 2019.
- [10] 张朝阳,彭平安,宋建中,等. 改进 BCR 法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(11): 1881 - 1884.
- [11] 张文杰. 生物炭/铁酸锰复合材料固定土壤中铅镉的长期稳定性研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2020.
- [12] CHEN Y, HUANG B, HUANG M, et al. On the preparation and characterization of activated carbon from mangosteen shell[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, 42(5): 837 - 842.
- [13] ZEIN R, SUHAILI R, EARNESTLY F, et al. Removal of Pb(II), Cd(II) and Co(II) from aqueous solution using *Garcinia mangostana* L. fruit shell[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1): 52 - 56.
- [14] VÁZQUEZ G, CALVO M, SONIA FREIRE M, et al. Chestnut shell as heavy metal adsorbent: Optimization study of lead, copper and zinc cations removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2-3): 1402 - 1414.
- [15] BATTOOL F, IQBAL S, AKBAR J. Impact of metal ionic characteristics on adsorption potential of *Ficus carica* leaves using QSPR modeling[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2018, 53(4): 276 - 281.
- [16] DENG H, YANG L, TAO G, et al. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation —Application in methylene blue adsorption from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2-3): 1514 - 1521.
- [17] 陆媛媛,马洁晨,张学胜,等. MnO_x 负载生物质炭对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附机理研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(10): 2297 - 2303.
- [18] ZHAI X, LI Z, HUANG B, et al. Remediation of multiple heavy metal-contaminated soil through the combination of soil washing and in situ immobilization[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 635: 92 - 99.
- [19] 汪思龙,冯宗炜,黄宇. 土壤活性有机质及其与土壤质量的关系[J]. *生态学报*, 2005(3): 513 - 519.
- [20] 刘智炫,刘勇军,彭曙光,等. 基于长期浅耕模式的烟稻轮作区土壤速效养分垂直分布特征[J]. *中国烟草科学*, 2020, 41(3): 28 - 35.
- [21] WELLER M. *Inorganic Chemistry*[M]. 7th edition. Oxford University Press, Oxford, 2018.
- [22] ZHANG D, DING A, LI T, et al. Immobilization of Cd and Pb in a contaminated acidic soil amended with hydroxyapatite, bentonite, and biochar[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, 21(6): 2262.
- [23] 王志朴. 污泥与棉秆共热解制备生物炭钝化修复 Pb、Cd 污染土壤[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2019.