

凹凸棒石-双交联水凝胶微球钝化修复镉污染土壤研究

钟晓琴¹, 贺广喜¹, 马雪¹, 朱霞萍¹, 任维², 赵平²

(1. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川 成都 610059; 2. 贵州省地质矿产勘查开发局 一〇五地质大队, 贵州 贵阳 550018)

摘要: 为研究凹凸棒石-双交联水凝胶微球(SA/PVA/ATP)对镉污染土壤钝化修复的效果,将 SA/PVA/ATP 添加到镉浓度为 3.72 mg/kg 的土壤中进行淹水培育,采用模拟酸雨、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)和三乙醇胺(TEA)混合提取剂(DTPA 提取剂)提取土壤有效态镉;采用欧共体标准局顺序提取方法(BCR)提取土壤中不同形态镉;讨论了 SA/PVA/ATP 添加量、土壤有效态镉和各形态镉的相关性;计算了钝化容量、修复效率和重金属风险评价指数,探究了 SA/PVA/ATP 对土壤镉的钝化机理。结果显示,随着 SA/PVA/ATP 的增加,DTPA 提取剂和酸雨提取的有效态镉含量分别从 1.72 mg/kg 和 0.024 mg/kg 下降到 0.66 mg/kg 和 0.004 4 mg/kg;土壤中的弱酸可提取态镉和可还原态镉含量分别从 1.40 mg/kg 和 0.81 mg/kg 下降到 1.01 mg/kg 和 0.41 mg/kg,而可氧化态镉和残渣态镉含量分别从 0.86 mg/kg 和 0.63 mg/kg 增加到 0.95 mg/kg 和 1.27 mg/kg。材料添加量与土壤中有效态镉、弱酸提取态镉和可还原态镉含量呈极显著负相关,与可氧化态镉和残渣态镉含量呈极显著正相关;SA/PVA/ATP 添加量为 2.0% 时,钝化容量最大为 19.15 mg/kg,修复效率最高为 34.89%,土壤环境由高风险降至中风险。SA/PVA/ATP 将土壤中镉的弱酸提取态和可还原态逐渐转化为可氧化态和残渣态,降低了镉的生物有效性,实现了镉污染土壤的钝化修复。

关键词: 镉; 土壤; 钝化修复; 凹凸棒石-双交联水凝胶; 形态转化

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)01-0109-08

Passivation remediation of cadmium contaminated soil by attapulgite-double-crosslinked hydrogel microspheres

ZHONG Xiao-qin¹, HE Guang-xi¹, MA Xue¹, ZHU Xia-ping¹, REN Wei² and ZHAO Ping²

(1. College of Materials and Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

2. 105 Geological Brigade, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration and Development, Guiyang 550018, China)

Abstract: In order to study the passivation remediation effect of attapulgite-double-crosslinked hydrogel microspheres (SA/PVA/ATP) on cadmium contaminated soil, SA/PVA/ATP was added to cadmium contaminated soil with concentration of 3.72 mg/kg for flooding cultivation, using simulated acid rain, mixed extractant of diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA) and triethanolamine (TEA) (DTPA extractant) to extract available cadmium, and using sequential extraction method of the European Community Bureau of Standards (BCR) to extract different forms of cadmium in soil. The correlation between SA/PVA/ATP addition, available cadmium and various forms of cadmium in soil was discussed. The passivation capacity, remediation efficiency and heavy metal risk assessment

收稿日期: 2023-04-13; 接受日期: 2023-11-15; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金项目(42267009); 贵州省地矿局科技计划项目(黔地矿科合[2019]1号)

作者简介: 钟晓琴(2000-),女,硕士研究生,研究方向为土壤重金属的污染修复研究, E-mail: 2240352522@qq.com; 通讯作者: 朱霞萍,教授,从事水土污染防治与修复研究, E-mail: zhuxiaping@cdut.edu.cn.

index were calculated, and the passivation mechanism of SA/PVA/ATP on soil cadmium was explored. The results show that with the increase of the amount of SA/PVA/ATP, the available cadmium content of DTPA extractant and acid rain extraction decrease significantly from 1.72 mg/kg and 0.024 mg/kg to 0.66 mg/kg and 0.004 4 mg/kg respectively, the content of weak acid extractable and reducible cadmium in soil decrease significantly from 1.40 mg/kg and 0.81 mg/kg to 1.01 mg/kg and 0.41 mg/kg, respectively, while the content of oxidizable and residual cadmium increase significantly from 0.86 mg/kg and 0.63 mg/kg to 0.95 mg/kg and 1.27 mg/kg, respectively. The addition of material has a significant negative correlation with available cadmium, weakly acid extractable cadmium and reducible cadmium, while a significant positive correlation with oxidizable cadmium and residual cadmium. When the addition of SA/PVA/ATP is 2.0%, the maximum passivation capacity is 19.15 mg/kg, the maximum remediation efficiency is 34.89%, and the soil environment fall from high risk to medium risk. SA/PVA/ATP can reduce the bioavailability of cadmium and realize the passivation remediation of cadmium contaminated soil through transforming the weak acid extracted and reducible forms into oxidizable and residual forms in soil.

Key words: cadmium; soil; passivation remediation; attapulgite-double-crosslinked hydrogel microspheres; form transformation

Fund support: National Natural Science Foundation of China (42267009); Science and Technology Plan Project of Guizhou Geology and Mining Bureau (Qian Geology and Mining Science and Technology Cooperation [2019] No. 1)

农田土壤中的重金属污染已成为一个严重的世界性问题,土壤中的重金属不可被生物降解,且容易通过食物链转移到人体,会对人类健康造成巨大伤害(Han *et al.*, 2020)。重金属污染土壤治理的常用方法有物理、生物和化学修复法(Varela *et al.*, 2019; Huang *et al.*, 2019)。利用钝化剂与土壤中的重金属发生各类化学反应,从而改变重金属的存在形态,降低重金属在土壤中的活性,抑制植物对重金属离子的吸收,是一种成本低、修复速度快、修复效果良好且不影响土壤耕作的化学修复法(邢金峰等, 2019; 冯杰, 2019)。土壤中重金属的形态变化能够有效评价钝化剂的应用效果。

重金属在环境中的存在形态极其复杂,作物对重金属的吸收主要与其在土壤中的存在形态有关(张功领等, 2018)。目前,土壤重金属形态的提取方法有单一提取法、欧共体标准局顺序提取方案(BCR)以及 Tessier 连续提取法(Kang *et al.*, 2017)。BCR 法将重金属的形态分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态以及残渣态,其稳定性依次增强。弱酸提取态镉是土壤溶液中游离的、通过静电力吸附在土壤颗粒表面或束缚在碳酸盐中的部分镉,容易被释放出来,具有很高的生物利用性;可还原态镉是被土壤中氧化铁、氧化锰等吸持的镉,吸附作用力较强,不易被释放,但受环境变化特别是氧化还原条件变化

的影响大;可氧化态镉是与有机质活性基团络合的镉,能够在土壤中较稳定地存在;残渣态镉是存在于硅酸盐晶格中的镉,在自然状态下长期稳定存在,其生物有效性最低,也是土壤重金属钝化修复的最佳目标产物。这种形态分类能够真实有效地反映重金属在土壤中的活性状态及分布(Dold, 2003; Lu and Kang, 2018),不仅被用于飞灰(拆开浪等, 2022)、废矿(La *et al.*, 2022)和大气颗粒物(Dehghani *et al.*, 2017)中重金属的形态评价,在沉积物(Wen *et al.*, 2016)和土壤重金属修复(Golia *et al.*, 2022)中也得到广泛应用。

课题组前期研发了凹凸棒石-双交联水凝胶微球(SA/PVA/ATP),该材料对溶液中的镉有很好的吸附效果,最大吸附容量为 68.5 mg/kg(贺广喜, 2023)。本研究添加不同量的 SA/PVA/ATP 到镉污染土壤中,淹水 60 d 后,使用模拟酸雨和二乙烯三胺五乙酸(DTPA)和三乙醇胺(TEA)混合提取剂(DTPA 提取剂)分别提取土壤有效态镉,使用 BCR 法提取土壤中弱酸提取态、可还原态、可氧化态以及残渣态镉,研究了 SA/PVA/ATP 对土壤有效态镉含量的变化及各形态镉相互转化的影响,综合评价了 SA/PVA/ATP 对土壤中镉的钝化效果,为材料应用于镉污染农田土壤的钝化修复提供了依据。

1 实验部分

1.1 供试土壤、试剂和仪器

镉污染土壤采集于四川丹棱,土壤碱解氮、有效磷、速效钾的含量分别为 131.07 ± 8.90 mg/kg、 15.32 ± 4.63 mg/kg、 66.79 ± 13.51 mg/kg, pH 值为 $6.39 \pm$

0.01 。土壤污染详查结果见表 1,其中镉含量为 1.32 ± 0.02 mg/kg,超过《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)中风险筛选值 0.30 mg/kg(pH 值 $5.5 \sim 6.5$),其他重金属均不超标。为了更好探究材料对土壤中镉的钝化效果,在原土的基础上添加外源镉获得镉含量为 3.72 mg/kg 的供试土壤。

表 1 镉污染土详查结果

mg/kg

Table 1 Detailed investigation results of Cd-contaminated soil

元素	Cd	Cu	Pb	As	Hg	Pb	Zn	Ni
含量	1.32 ± 0.02	33.69 ± 0.16	54.18 ± 0.89	13.0 ± 0.19	0.106 ± 0.01	54.18 ± 0.89	229.0 ± 2.78	30.4 ± 0.34

注:数据为 4 份土壤的平均值。

使用的试剂包括 TEA、DTPA、 CaCl_2 、 H_2SO_4 、 HNO_3 (优级纯)、 HCl (优级纯)、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 CH_3COOH 、 HF (优级纯)、 HClO_4 (优级纯)、 H_2O_2 、 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 KNO_3 、 KOH 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 MgSO_4 、海藻酸钠(SA)、聚乙烯醇(PVA)、 NaHCO_3 、凹凸棒石、镉标准储备溶液,除特别说明外,其他化学试剂均为分析纯。

使用的仪器包括 AA1700 石墨炉原子吸收光谱仪(浙江福立分析仪器股份有限公司)、ZD-85 数显恒温水浴振荡器(郑州豫华仪器制造有限公司)、TDL-80-2B 低速离心机(上海安亭科学仪器厂)。

1.2 实验材料

凹凸棒石(ATP)是由 Mg、Al 为主的硅酸盐组成,具有很强的离子交换能力和吸附能力(Liu *et al.*, 2018; Qin *et al.*, 2019),化学式为 $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。本实验选用的 ATP 来源于甘肃省白银市。采用 X 射线荧光法测定其主要化学成分为: Na_2O 0.70%、 MgO 7.68%、 Al_2O_3 8.50%、 SiO_2 40.44%、 K_2O 1.47%、 CaO 15.96%、 Fe_2O_3 5.02%、 SO_3 2.25%、 TiO_2 1.38%、 P_2O_5 0.53%、烧失量 16.17%。

SA/PVA/ATP 的制备方法:称取 0.9 g 的 SA、1.2 g PVA 和 0.8 g 的 NaHCO_3 于烧杯中,加入 60 mL 蒸馏水,放入 60°C 恒温水浴锅搅拌溶解。同时称取 1.0 g ATP 于烧杯中,加入 20 mL 蒸馏水,超声分散 1 h 后慢慢倒入搅拌中的 SA、PVA 和 NaHCO_3 混合溶液中,继续恒温搅拌 3 h,然后通过恒流泵将其抽滴到 CaCl_2 - CH_3COOH 溶液中隔夜固化成型,充分固化后用大量蒸馏水冲洗,放入培养皿冷冻

干燥 24 h 得到复合材料。

1.3 实验方法

在 50 g 镉含量为 3.72 mg/kg 的土壤中加入土壤质量 0.25%、0.50%、1.0%、2.0% 的 SA/PVA/ATP,同时做对照,每种处理平行 3 份。充分混匀后加入蒸馏水至水位高于土壤 1 cm,盖上保鲜膜,淹水培育 60 d。期间每隔 7 d 搅拌 1 次,并不断补充因蒸发而损失的水分。培育结束后烘干土壤并研磨过 200 目筛。用 DTPA 提取剂和模拟酸雨[主要成分根据南方某市 10 年的酸雨成分配制(朱霞萍等, 2010)],根据《土壤质量有效态铅和镉的测定原子吸收法》(GB/T 23739-2009)方法提取,并测定土壤中的有效态镉(分别记为酸雨提取有效态镉和 DTPA 提取有效态镉)。根据《土壤和沉积物 13 个微量元素形态顺序提取程序》(GB/T 25282-2010)用乙酸、盐酸羟胺、乙酸铵分别提取土壤中弱酸提取态镉、可还原态镉、可氧化态镉,残渣态镉采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸四酸消解。土壤不同形态镉采用石墨炉原子吸收光谱法测定。

1.4 数据处理方法

钝化剂对重金属的钝化效果可用钝化容量、修复效率和重金属风险评价指标来衡量。SA/PVA/ATP 对镉的钝化容量按式(1)计算(吴烈善等, 2015):

$$\text{Cap} = (C_i - C_e) V / W \quad (1)$$

式中 Cap 为钝化容量(mg/kg), C_i 、 C_e 分别为土壤钝化前后镉的弱酸提取态含量(mg/L), V 为提取液的体积(L), W 为 SA/PVA/ATP 用量(g)。

重金属修复效率(RRm)按式(2)计算(陶玲等,

2022a):

$$RRm = [C_4 / (C_1 + C_2 + C_3 + C_4)] \times 100\% \quad (2)$$

镉的风险评价指数(RAC)用于评估土壤中重金属的环境风险(任珺等, 2022; 陶玲等, 2022b), 按式(3)计算。RAC的5种分类为: <1%为无风险, 1%~10%之间为低风险, 10%~30%之间为中等风险, 30%~50%之间为高风险, >50%为极高风险。

$$RAC = [C_1 / (C_1 + C_2 + C_3 + C_4)] \times 100\% \quad (3)$$

(2)(3)式中 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 分别为弱酸提取态、可还原态、可氧化态、残渣态镉的含量。所得数据采用 Origin 作图, SPSS 进行相关性分析。

2 结果与讨论

2.1 SA/PVA/ATP 对土壤有效态镉的影响

酸雨和 DTPA 提取的土壤有效态镉的结果如图 1 所示。

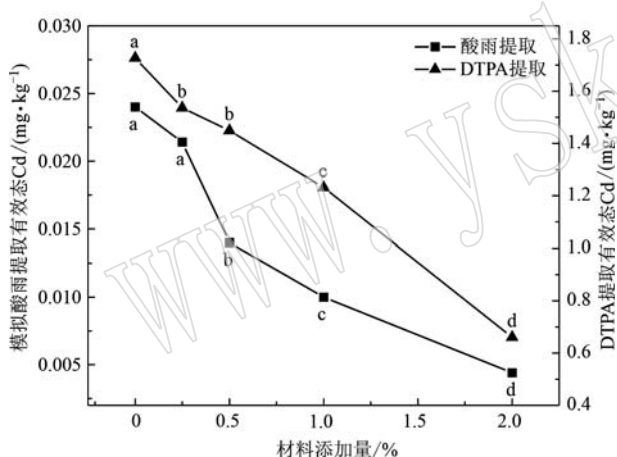


图1 模拟酸雨和 DTPA 提取的土壤有效态镉含量(差异显著性水平为 0.05, 并用 a、b、c、d 标识, 相同字母表示变量差异不显著)

Fig. 1 Available cadmium content in soil extracted by simulated acid rain and DTPA (significance level of difference is 0.05 and identified with a, b, c, d. Variables with the same letter are not significant)

酸雨提取的镉含量分别为 0.024、0.021、0.014、0.010、0.004 4 mg/kg, 除对照组与 0.25% 处理组之间差异不显著, 其余处理组与对照组之间差异性显著, 处理组之间差异也很显著; DTPA 提取的有效态镉含量分别为 1.73、1.54、1.44、1.23、0.66 mg/kg, 除 0.25% 与 0.50% 处理组之间差异不显著, 其余处理组之间、处理组与对照组之间差异性显著。与对

照组相比, 随着 SA/PVA/ATP 添加量增加, 酸雨和 DTPA 提取的镉含量均逐渐下降, 最大下降率分别为 81.67% 和 61.85%。SA/PVA/ATP 的添加降低了土壤镉的活性, 且活性降低的程度与材料的添加量有关。酸雨是自然界中活化土壤中镉的主要因素, 本次配制的酸雨 pH 值为 4.60, 对镉的溶出能力有限, 但极端条件下的酸雨对土壤镉活化的影响还是不能忽视。DTPA 提取的有效态镉含量为酸雨提取镉含量的 72 倍, 可以更好地分辨材料固定重金属的能力(付成等, 2019)。

2.2 SA/PVA/ATP 对土壤不同形态镉的影响

土壤重金属的有效态是各种形态的综合体现, 为了探明材料对镉形态的影响, 采用 BCR 对土壤中镉的形态进行提取分析, 测定结果见图 2。土壤中镉含量为 3.72 mg/kg, 对照和不同处理组中各形态镉总量分别为 3.70、3.67、3.64、3.61、3.65 mg/kg, 偏差分别为 0.05、0.02、-0.01、-0.04、0 mg/kg, 测定数据符合分析要求。

如图 2a 所示, 镉的弱酸提取态含量分别为 1.40、1.37、1.31、1.29、1.01 mg/kg, 添加量大于 0.50% 的处理组与对照差异明显, 除 0.50% 和 1.0% 的处理组外, 其余处理组之间差异显著; 随着 SA/PVA/ATP 添加量的增加, 弱酸提取态镉呈现下降趋势, 最多下降了 27.43%。可还原态镉含量分别为 0.81、0.50、0.52、0.42、0.41 mg/kg, 各处理组与对照差异显著, 处理组中除了 1.0% 和 2.0% 外, 其余处理组之间差异显著; 同样, 随着 SA/PVA/ATP 添加量的增加可还原态镉含量呈现下降趋势, 最多下降了 49.33%。可氧化态镉含量分别为 0.86、0.91、0.91、0.92、0.95 mg/kg, 各处理组之间差异均较小, 但都与对照组差异显著; 随着 SA/PVA/ATP 添加量的增加, 可氧化态镉含量缓慢上升, 最大上升了 10.24%。残渣态镉含量分别为 0.63、0.89、0.90、0.98、1.27 mg/kg, 处理组与对照组之间都有显著差异, 除了 0.25% 和 0.50% 的处理组外其余各组之间差异显著; 随着 SA/PVA/ATP 添加量的增加残渣态镉含量上升显著, 最多上升了 101.6%。

图 2b 显示, 对照土壤中弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态镉占比分别为 38%、22%、23% 和 17%, 弱酸提取态镉占比最大, 可还原态和可氧化态镉占比接近, 残渣态镉占比最小。随着材料添加量增加各形态镉的占比发生变化, 弱酸提取态镉和可还原态镉占比明显下降, 可氧化态镉占比稍有增加,

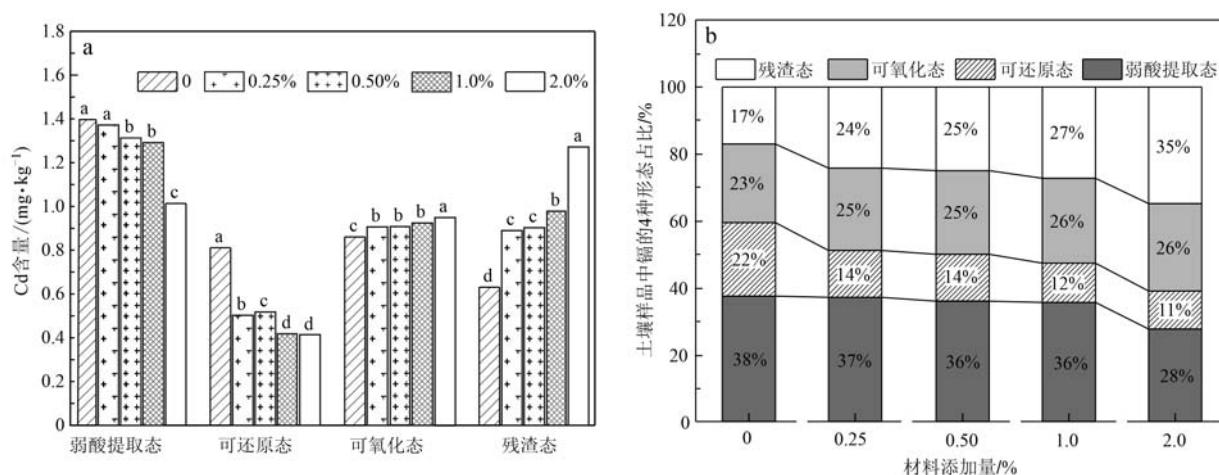


图 2 SA/PVA/ATP 对土壤不同形态镉含量(a)及占比(b)的影响

Fig. 2 Effect of SA/PVA/ATP on the content (a) and percentage (b) of different forms of Cd in soil

残渣态镉占比增加显著。当材料添加量为 2.0% 时, 残渣态镉占比达到 35%, 在所有形态中占比最大。可见, SA/PVA/ATP 使土壤中镉由弱酸提取态和可还原态转化为可氧化态和残渣态, 从而降低土壤有效态镉, 实现镉污染土壤的钝化修复。

2.3 材料添加量和土壤有效态镉、各形态镉含量相关性分析

进一步将土壤有效态镉、各形态镉含量与 SA/PVA/ATP 添加量进行相关性分析, 从图 3 可以看

出, 材料添加量与酸雨提取有效态镉、DTPA 提取有效态镉、弱酸提取态镉和可还原态镉的相关系数分别为 -0.98、-0.93、-0.87 和 -0.86, 均呈极显著负相关; 与氧化态镉和残渣态镉的相关系数都为 0.94, 呈极显著正相关。表明有效态和各形态镉的变化均与材料添加量有关。

DTPA 提取镉与弱酸提取态镉的相关系数为 0.93, 呈极显著正相关; 与可还原态镉的相关系数为 0.72, 呈显著正相关; 与可氧化态和残渣态镉的相关

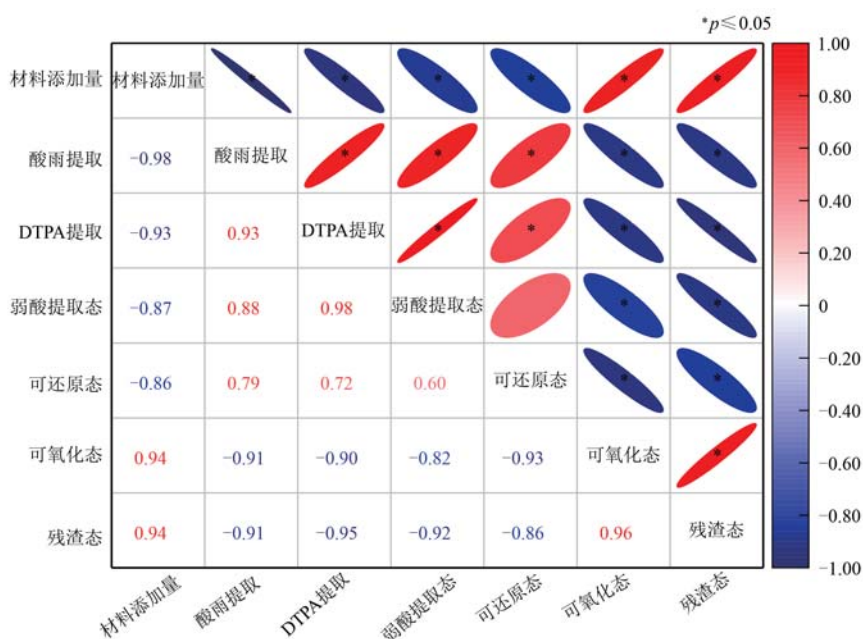


图 3 土壤有效态、各形态镉含量和材料添加量相关性分析结果

Fig. 3 Correlation analysis results of available cadmium, different forms cadmium in soil and material addition

系数分别为-0.90和-0.95,均呈极显著负相关。酸雨提取的镉含量虽然远低于 DTPA 提取镉含量,但与各形态镉之间具有相同的相关性规律。结果表明土壤中有有效态镉的含量下降是由弱酸提取态和可还原态镉转化为可氧化态和残渣态造成的。

土壤中镉的弱酸提取态与可氧化态镉和残渣态镉的相关系数分别为-0.82和-0.92,呈极显著负相关。可还原态镉与可氧化态镉和残渣态镉的相关系数分别为-0.93和-0.86,呈极显著负相关。结果进

一步表明土壤中有有效态镉含量下降的原因是 SA/PVA/ATP 使土壤中弱酸提取态镉和可还原态镉向可氧化态镉和残渣态镉发生了转化。

2.4 SA/PVA/ATP 的钝化效果综合评价

钝化容量 Cap 可用来评价钝化剂对重金属的钝化能力,值越大代表钝化剂的钝化能力越强(黄荣等, 2018)。由表 2 可以看出,随着 SA/PVA/ATP 添加量增加, Cap 呈上升趋势。当材料添加量为 2.0% 时, Cap 达到 19.15 mg/kg,此时的钝化能力最强。

表 2 SA/PVA/ATP 对镉的钝化容量、修复效率和风险评价指数的影响

Table 2 Effect of SA/PVA/ATP on passivation capacity, remediation efficiency and risk evaluation index of Cd

钝化指标	材料添加量/%					<i>F</i>
	0	0.25	0.50	1.0	2.0	
$Cap/(mg \cdot kg^{-1})$		9.82 ± 3.70^b	16.74 ± 3.68^b	10.49 ± 2.28^{ab}	19.15 ± 0.55^a	5
RRm/%	17.05 ± 0.27^d	24.24 ± 0.36^c	24.79 ± 0.55^c	27.08 ± 0.29^b	34.89 ± 0.04^a	703***
RAC/%	37.55 ± 0.27^a	37.38 ± 0.07^a	36.06 ± 0.48^b	35.76 ± 0.27^b	27.80 ± 0.10^c	423***

注: F 表示方差分析的统计量,***表示处理组间差异极显著($p < 0.001$)。

修复效率 RRm 可评价钝化材料的实际应用价值(李中兴等, 2022)。镉的修复效率随着 SA/PVA/ATP 添加量的增加而明显升高,当材料的添加量为 2.0% 时修复效率最高为 34.89%,与对照组(17.05%)相比增加了 104.6%。

RAC 可以评价土壤中重金属的环境风险。由表 2 可知 RAC 值与 SA/PVA/ATP 添加量呈显著负相关。对照组土壤中的 RAC 值为 37.55%,属高风险

范围(Ke *et al.*, 2017)。添加 SA/PVA/ATP 处理后土壤中的 RAC 随着材料添加量的增加而逐渐降低,但添加量为 0.25%~1.0% 时 RAC 值降低较小,环境风险仍属高风险。当添加量为 2.0% 时,由 37.55% 降低至 27.80%,环境风险降低至中风险(10%~30%)。

2.5 SA/PVA/ATP 对镉的钝化机理

SA/PVA/ATP 对镉的钝化机理如图 4 所示,

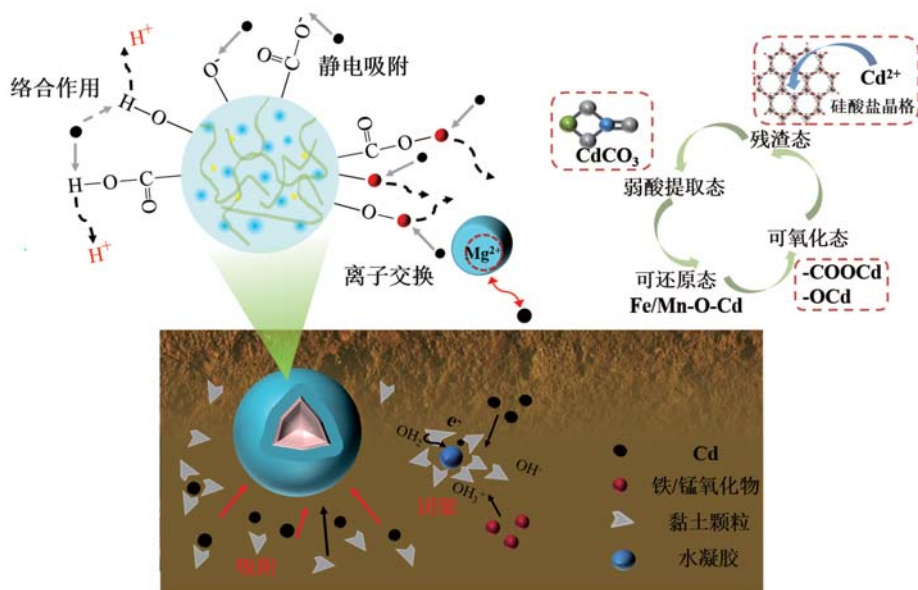


图 4 SA/PVA/ATP 钝化修复镉污染土壤的机理

Fig. 4 Mechanism of passivation remediation of cadmium contaminated soil by SA/PVA/ATP

SA/PVA/ATP 是以凹凸棒石为基体的双交联水凝胶微球,表面具有蓬松的毛细结构,内部的孔洞多,含有丰富的羟基和羧基等含氧官能团。凹凸棒石层间和端面带负电荷,层间也存在可交换的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 可以通过静电引力和离子交换作用吸附 Cd^{2+} 和 $Cd(OH)^+$; 凝胶材料上含有的羟基和羧基可以与镉发生配位反应。弱酸提取态镉最容易通过凹凸棒石的静电作用力和离子交换作用力被 SA/PVA/ATP 所吸持; 本实验是在淹水条件下进行的, 土壤氧化还原电位下降, 因此还原作用较强, 铁和锰向低价态转换, 被铁锰氧化物吸持的镉(可还原态镉)被释放出来, 被 SA/PVA/ATP 重新吸持; 另外, 土壤中的铁锰氧化物很容易与材料中黏土矿物 ATP 相互作用, 使与其结合的镉通过 ATP 的架桥作用吸附在 SA/PVA/ATP 表面; 水凝胶表面上的羟基和羧基等官能团能与活性镉结合形成络合物, 从而增加了土壤中的有机结合态镉, 即可氧化态镉; 本实验淹水时间为 60 d, 游离的静电吸附在土壤颗粒表面或束缚在碳酸盐中以及在还原作用下铁锰氧化物释放的镉, 可能通过扩散作用进入到硅酸盐晶格中, 从而使残渣态镉增加。

总之, 材料添加到土壤中以后, 通过络合作用、离子交换和静电吸附 3 种作用力将不稳定的镉(弱酸提取态镉和可还原态镉)吸附到 SA/PVA/ATP 上, 使其向可氧化态镉和残渣态镉转化, 从而降低镉的活性, 实现镉污染土壤的钝化修复。

3 结论

SA/PVA/ATP 添加到镉污染土壤, 土壤中模拟酸雨和 DTPA 提取有效态镉含量分别最大下降了 81.67% 和 61.85%; 土壤中弱酸提取态和可还原态镉含量分别最大下降了 27.43% 和 49.33%, 可氧化态和残渣态镉分别最大增加了 10.24% 和 101.6%。相关性分析结果表明, SA/PVA/ATP 及其添加量影响了土壤有效态镉和各形态镉的变化。材料添加量越大, 钝化容量越大, 修复效率越高, 土壤环境风险明显下降。SA/PVA/ATP 对镉的静电吸引、离子交换、络合作用使土壤中弱酸提取态镉和可还原态镉逐渐向可氧化态镉和残渣态镉转化, 实现镉的钝化。SA/PVA/ATP 是一个具有应用前景的镉污染土壤修复材料。

References

- Dehghani S, Moore F, Keshavarzi B, *et al.* 2017. Health risk implications of potentially toxic metals in street dust and surface soil of Tehran, Iran[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 136: 92~103.
- Dold B. 2003. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 80(1): 55~68.
- Feng Jie. 2019. Current situation of soil environmental monitoring and remediation technology in our country[J]. *Environment and Development*, 31(5): 70~71 (in Chinese with English abstract).
- Fu Cheng, Zhu Xiaping, Xiang Niannian, *et al.* 2019. A study of passivation for copper, nickel and cadmium in soil by aminobentonite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 38(6): 807~814 (in Chinese with English abstract).
- Golia E E, Aslanidis P C, Papadimou S G, *et al.* 2022. Assessment of remediation of soils, moderately contaminated by potentially toxic metals, using different forms of carbon (charcoal, biochar, activated carbon). Impacts on contamination, metals availability and soil indices[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 28: 100724.
- Han Q, Wang M, Cao J, *et al.* 2020. Health risk assessment and bioaccessibilities of heavy metals for children in soil and dust from urban parks and schools of Jiaozuo, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 191: 110157.
- He Guangxi. 2023 Preparation of a Double-crosslinked Hydrogel Doped Attapulgite and its Treatment of Heavy Metal in Water and Soil[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Huang M, Li Z W, Luo N L, *et al.* 2019. Application potential of biochar in environment: Insight from degradation of biochar-derived DOM and complexation of DOM with heavy metals[J]. *Science of the Total Environment*, 646: 220~228.
- Huang Rong, Xu Yingming, Huang Qingqing, *et al.* 2018. Effects of nitrogen, phosphate and potassium fertilizer on in-situ remediation of Cd polluted paddy soil with sepiotele[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 34(6): 547~553 (in Chinese with English abstract).
- Kang X M, Song J M, Yuan H M, *et al.* 2017. Speciation of heavy metals in different grain sizes of Jiaozhou Bay sediments: Bioavailability, ecological risk assessment and source analysis on a centennial timescale[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 143: 296~306.

- Ke X, Gui S F, Huang H, *et al.* 2017. Ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediment from the Liaohe River protected area, China[J]. *Chemosphere*, 175: 473~481.
- La A, Am B, Mar C, *et al.* 2022. Antimony distribution and mobility in different types of waste derived from the exploitation of stibnite ore deposits[J]. *Science of The Total Environment*, 816.
- Li Zhongxing, Ren Jun, Zhou Yilei, *et al.* 2022. Stabilization of Cu-Zn in soil by acid-modified attapulgite[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 16(10): 3 381~3 391(in Chinese with English abstract).
- Liu X, Xu X T, Sun J, *et al.* 2018. Insight into the impact of interaction between attapulgite and graphene oxide on the adsorption of U (VI) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 343: 217~224.
- Lu Z B and Kang M. 2018. Risk assessment of toxic metals in marine sediments from the Arctic Ocean using a modified BCR sequential extraction procedure[J]. *Environ. Sci. Heal. Part A.*, 53: 278~293.
- Qin W, Qian G Y, Tao H B, *et al.* 2019. Adsorption of Hg(II) ions by PAMAM dendrimers modified attapulgite composites [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 136: 75~85.
- Ren Jun, Zhou Yilei, Qu Zichao, *et al.* 2022. Stabilization remediation of Cd in soil added with attapulgite [J]. *Non-Metallic Mines*, 45(5): 97~101, 106 (in Chinese with English abstract).
- She Kailang, Li Ping, Liu Jingcai, *et al.* 2022. Long-term effect of carbonation on heavy metals in fly ash of different alkalinity[J]. *China Environmental Science*, 42(8): 3 832~3 840(in Chinese with English abstract).
- Tao Ling, Huang Lei, Zhang Xiaojun, *et al.* 2022a. Stabilization of Ni and Cr in contaminated soil by acid-modified palygorskite[J]. *Environmental Chemistry*, 41(4): 1 348~1 355(in Chinese with English abstract).
- Tao Ling, Tong Yunlong, Yu Fangke, *et al.* 2022b. Chemical speciation and environmental risk of Cd in soil stabilized with alkali-modified attapulgite[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 41(1): 109~119(in Chinese with English abstract).
- Varela J P, Valente A J M and Duraes L. 2019. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 246: 101~118.
- Wen J, Yi Y J and Zeng G M. 2016. Effects of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction[J]. *Journal of Environmental Management*, 178: 63~69.
- Wu Lieshan, Zeng Dongmei, Mo Xiaorong, *et al.* 2015. Immobilization impact of different fixatives on heavy metals contaminated soil[J]. *Environmental Science*, 36(1): 309~313(in Chinese with English abstract).
- Xing Jinfeng, Cang Long and Ren Jinghua. 2019. Remediation stability of in situ chemical immobilization of heavy metals contaminated soil: A review [J]. *Soils*, 51(2): 224~234(in Chinese with English abstract).
- Zhang Gongling, Liu Changfeng, Zhang Xiaoyu, *et al.* 2018. Study on the forms of heavy metals in soil[J]. *Agriculture of Jilin*, 23: 87~88 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Xiaping and Bai Dekui. 2010. Study on desorption of As (III) on manganese oxide by simulant acid rain[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 4(4): 946~949(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 冯 杰. 2019. 论我国土壤环境监测及修复技术现状[J]. *环境与发展*, 31(5): 70~71.
- 付 成, 朱霞萍, 向念念, 等. 2019. 氨基膨润土对铜镍镉污染土壤的钝化修复研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 38(6): 807~814.
- 贺广喜. 2023. 凹凸棒石掺杂双交联水凝胶的制备及对水土重金属污染的处理[D]. 成都: 成都理工大学.
- 黄 荣, 徐应明, 黄青青, 等. 2018. 不同氮磷钾肥对海泡石钝化修复镉污染土壤的稳定性研究[J]. *生态与农村环境学报*, 34(6): 547~553.
- 李中兴, 任 珺, 周怡蕾, 等. 2022. 酸改性凹凸棒石对土壤 Cu-Zn 的钝化修复[J]. *环境工程学报*, 16(10): 3 381~3 391.
- 任 珺, 周怡蕾, 曲自超, 等. 2022. 凹凸棒石对土壤 Cd 污染的钝化修复[J]. *非金属矿*, 45(5): 97~101, 106.
- 折开浪, 李 萍, 刘景财, 等. 2022. 碳酸化对不同碱度灰灰中重金属的长期影响[J]. *中国环境科学*, 42(8): 3 832~3 840.
- 陶 玲, 黄 磊, 张晓郡, 等. 2022a. 酸改性坡缕石对 Ni 和 Cr 污染土壤的钝化效果[J]. *环境化学*, 41(4): 1 348~1 355.
- 陶 玲, 全云龙, 余方可, 等. 2022b. 碱改性凹凸棒石对土壤中镉化学形态及环境风险的影响[J]. *岩矿测试*, 41(1): 109~119.
- 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 等. 2015. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J]. *环境科学*, 36(1): 309~313.
- 邢金峰, 仓 龙, 任静华. 2019. 重金属污染农田土壤化学钝化修复的稳定性研究进展[J]. *土壤*, 51(2): 224~234.
- 张功领, 刘长风, 张晓宇, 等. 2018. 土壤中重金属形态研究[J]. *吉林农业*, 23: 87~88.
- 朱霞萍, 白德奎. 2010. 模拟酸雨对氧化锰吸附砷(III)的解吸行为研究[J]. *环境工程学报*, 4(4): 946~949.