

## 壳聚糖(改性)-沸石对农田土壤 重金属镉钝化技术研究

罗宁临,李忠武<sup>†</sup>,黄梅,文佳骏

(湖南大学环境科学与工程学院,湖南长沙 410082)

**摘要:**土壤中镉的污染严重威胁着人类的身体健康.采用壳聚糖(改性)-沸石作为土壤修复剂具有成本低、材料范围广等特点.本文通过将改性后的壳聚糖负载到沸石上,制得壳聚糖(改性)-沸石(N-亚甲基壳聚糖次磷酸酯-沸石(ZHC)、N-亚甲基壳聚糖亚磷酸酯-沸石(ZPC))钝化剂,并进行相应的钝化实验.通过实验数据分析,得到污染土壤基本理化性质、Cd形态和修复剂的各种特性.通过比较不同的土壤性质和钝化效果,两种钝化剂均能有效提高土壤的pH值,水稻土中酸可提取态的Cd含量都有明显降低,随着时间的推移,污染土壤中钝化剂的钝化效应显著增加,钝化效果最好的添加量为3.2%ZHC,采用TCLP提取法,钝化后红壤水稻土中重金属浓度下降了48.9%.

**关键词:**壳聚糖(改性);沸石;土壤修复;镉;红壤水稻土;BCR提取法;TCLP提取法

**中图分类号:**X53

**文献标志码:**A

## Immobilizing Cadmium in Paddy Soil by Using Modified Chitosan-Zeolite

LUO Ninglin, LI Zhongwu<sup>†</sup>, HUANG Mei, WEN Jiajun

(College of Environmental Science and Technology, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** By selecting the red paddy soil, taking the chitosan (modified)-zeolite (N-methylene chitosan hypophosphate-zeolite (ZHC), N-methylene chitosan phosphite-zeolite (ZPC)) as passivation agent and considering the factors of different processing time and amount of passivator added, the effect of chitosan (modified)-zeolite on passivation of Cd in soil was compared and analyzed. The results showed that pH value of soil could effectively increase by using the both passivants. The content of Cd in acid extractable in paddy soil reduced obviously. The passivating effect of passivating agent increased significantly with the passage of time. By comparing different types and different doses of passivation agents, the best passivation effect was that the additive amount was 3.2% ZHC. Using toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) extraction, the concentration of heavy metals in red paddy soil

\* 收稿日期:2020-01-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51521006), National Natural Science Foundation of China(51521006);湖南省科技重点研发资助项目(2015SK2004), The Key R&D Program of Science and Technology of Hunan Province in China(2015SK2004)

作者简介:罗宁临(1984—),男,湖南洞口人,湖南大学博士研究生

<sup>†</sup> 通讯联系人, E-mail: lizw@hnu.edu.cn

decreased by 48.9%.

**Key words:** chitosan (modified); zeolite; soil remediation; cadmium; red paddy soil; BCR extraction method; TCLP extraction method.

粮食(尤其是大米)是人类摄入的主要食物,被重金属镉(Cd)污染的农田土壤中,种植的水稻会吸收对人体有害的 Cd, 因此 Cd 被确定为对人类健康最具毒性的环境污染物之一<sup>[1]</sup>. 与其他重金属相比, Cd 在土壤-植物系统中具有更高的迁移率<sup>[2-3]</sup>. 土壤中的 Cd 污染带来许多不利影响, 例如土壤变差、作物产量和品质下降. 此外, Cd 极易通过食物链进入人体, 严重威胁人类的生命和健康(如日本的痛苦骨病)<sup>[4-5]</sup>. 为了改善环境质量, 需要控制土壤中 Cd 的含量(mg/kg). Cd 污染是近年来环境研究的热点之一<sup>[6]</sup>.

在各种重金属污染土壤修复技术中, 钝化技术修复土壤具有方便、快捷、效果好、经济实用等优点, 已受到越来越多学者的关注<sup>[7]</sup>. 土壤在钝化剂作用下不会改变重金属的总含量, 但能降低重金属的迁移性和毒性<sup>[8]</sup>. 常用的钝化剂有各种无机和有机钝化剂, 如沸石、羟基磷灰石、生物炭等, 常被用于钝化污染土壤中的 Cd<sup>[9-10]</sup>. 而天然聚合物特别是多糖(如甲壳质)及其衍生物壳聚糖等作为重金属吸附剂, 也受到了极大关注<sup>[11-12]</sup>.

沸石内部有许多空穴和孔道, 有较大的比表面积, 因此沸石具有较强的吸附重金属离子和交换阳离子能力<sup>[13]</sup>. 沸石在实际土壤情况下, 会受到多种限制(比如多种金属离子相互竞争, 导致钝化效果欠佳<sup>[14]</sup>). 为提升沸石对重金属的钝化效果, 研究者们对沸石进行各种改性<sup>[15]</sup>. 壳聚糖是一种具有优异重金属阳离子吸附能力的吸附剂, 它可以通过氨基和羟基与重金属离子形成螯合物<sup>[16]</sup>. 然而, 原料壳聚糖是柔性的并且容易在酸性介质中溶解, 使得大多数氨基和羟基不能与重金属离子结合<sup>[17-19]</sup>. 虽然壳聚糖衍生物作为吸附剂已被广泛研究<sup>[20]</sup>, 迄今为止, 仅致力于研究壳聚糖对金属阳离子的吸附行为, 鲜有研究使用壳聚糖作为钝化剂来钝化土壤中的重金属.

为了提升钝化剂对重金属 Cd 的钝化效果. 本文采用壳聚糖(改性)-沸石<sup>[21]</sup>作为钝化剂, 对水稻土壤中的 Cd 进行钝化. 基于毒性浸出实验(Toxicity

Characteristic Leaching Procedure, TCLP)和 BCR(European Community Bureau of Reference)连续提取法, 评估该钝化剂对 Cd 的钝化效率. 研究钝化剂剂量、钝化时间对 Cd 含量变化的影响. 评价 4 种钝化剂(N-亚甲基壳聚糖次磷酸酯-沸石(ZHC)、N-亚甲基壳聚糖亚磷酸酯-沸石(ZPC)、沸石(ZEO)和壳聚糖(CTS))的钝化效果, 探讨改性壳聚糖-沸石对 Cd 污染水稻土壤的钝化机理和钝化效率.

本文研究将为 Cd 污染控制的实际应用提供有价值的参考. 以期找到一种低成本、高效、环保和无二次污染技术的钝化剂, 对污染水稻土中的重金属进行有效的钝化, 以提高水稻产品的质量.

## 1 材料和方法

### 1.1 土壤采样和污染土壤准备

研究中未受污染的土壤样本来自距离湖南省长沙市中心 15 km 的稻田(28°09'35"N, 112°52'37.05"E). 该农业区是典型的红壤农田土, 广泛分布于中国南方. 收集表面层(0~20 cm)土壤, 将样品土在室温下风干, 除去根和其他大颗粒物质, 通过 2 mm 尼龙筛. 根据鲁如坤的标准方法<sup>[22]</sup>测定土壤的所有基本性质, 用 BaCl<sub>2</sub> 置换法测定阳离子交换容量(Cation-Exchange Capacity, CEC)<sup>[23]</sup>; 使用 HI 3221 pH 计(Hanna instruments inc, USA), 以 5:1(体积比)的溶液/土壤比测量土壤 pH 值; 通过外部加热 K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub> 消化测定土壤有机质(Soil Organic Matter, SOM)含量; 在 HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> 消化过程后, 用 TAS-990 火焰原子吸收分光光度计(Persee inc, China)测定土壤中 Cd 的总含量. 其理化性质如表 1 所示.

根据三级环境质量标准(GB 15618—2018)<sup>[24]</sup>和重度重金属 Cd 污染土壤的实际情况, 制备了污染水平为 20 mg/kg 的 Cd 土壤样品(有效值列于表 1 中). 在培育期内, 定期加入去离子水, 使土壤含水率保持在 70%左右, 并在室温下培育两个月. 最后, 将培育的土壤风干, 研磨并通过 2 mm 尼龙筛.

表 1 红壤水稻土的理化特性

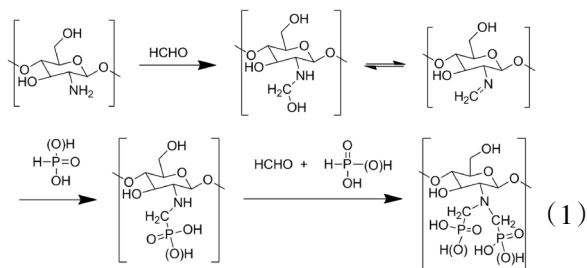
Tab.1 Physicochemical characteristics of red paddy soil

指标	pH	CEC/( $\text{cmol} (+)\cdot\text{kg}^{-1}$ )	SOM /( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	未污染土壤		污染土壤			
				Cd 总量 /( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Cd 总量 /( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	F1*	F2	F3	F4
数值	5.27	16.65	35.42	0.20	17.32	60.98%	31.65%	1.65%	5.72%

注: \* F1:酸可提取态;F2:可还原态;F3:可氧化态;F4:残留态,表中数值为每组实验的平均值( $n=3$ )

## 1.2 钝化材料制备

对于壳聚糖的改性<sup>[21]</sup>,首先在 80 °C 时连续搅拌,将 1 g 壳聚糖溶解在 50 mL (质量分数为 1%) 乙酸溶液中,以制备壳聚糖溶液. 然后连续搅拌,将 1 g 次磷酸和 0.3 mL 甲醛缓慢滴入壳聚糖溶液中,滴加时间为 3 h. 之后将无水乙醇滴入该溶液中,使改性壳聚糖沉淀. 最后将改性壳聚糖放入干燥烘箱中,在 60 °C 时干燥 2 h. 反应如式(1)所示:



第一种钝化剂 ZHC 的制备方法为:将 20 g 沸石放入 50 mL 蒸馏水中,搅拌 30 min 使其分散;再将壳聚糖溶液加入沸石悬浮液中,继续搅拌,反应 1.5 h;然后,使用 2 mol/L NaOH 溶液将反应液的 pH 调节至 9.0;得到 ZHC 沉淀,用蒸馏水洗涤并在 100 °C 时,用烘箱干燥 2 h.

第二种钝化剂 ZPC 的生产过程与 ZHC 类似.

第三种钝化剂是改性沸石(ZEO),用质量分数为 5% NaOH 溶液(在 100 °C 时搅拌 1 h)洗涤沸石进行改性;然后用蒸馏水洗涤 ZEO 并在 100 °C 时,用烘箱干燥 2 h.

第四种钝化剂是壳聚糖(CTS),选取脱乙酰值  $\geq 95\%$  的壳聚糖,在 60 °C 时干燥 2 h.

所有的钝化剂均过 200 目筛. 利用扫描电子显微镜(Hitachi S-4800, Japan)研究壳聚糖-沸石复合钝化剂的形态和微观结构. 通过孔径和比表面积分析仪(NOVA 2000e, Quantachrome Inc., USA)测量不同材料的比表面积,复合钝化剂的 pH 值和比表面积如表 2 所示.

表 2 ZHC、ZEO、CTS 和 ZPC 的 pH 值和比表面积

Tab.2 pH value and specific surface area of ZHC, ZEO, CTS, ZPC.

钝化剂	ZHC	ZEO	CTS	ZPC
pH*	7.25	10.80	7.87	7.87
比表面积 /( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	71.2	287.1	—	116.5

注: \* 水土体积比为 5:1,表中 pH 值为每组实验的平均值( $n=3$ )

## 1.3 吸附实验

在 50 mL 离心管中添加 0.2 g 钝化剂和 40 mL  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  溶液( $\text{Cd}^{2+}$ 浓度为 50 mg/L 或 200 mg/L, pH = 7.0)进行吸附实验. 用石蜡膜覆盖离心管,使用往复振荡器在 25 °C 水浴下以 50 r/min 的速度搅拌 1 h<sup>[18]</sup>,摇动混合物并离心后,将上清液通过 0.45  $\mu\text{m}$  孔径的膜滤器过滤. 通过原子吸收光谱法(AA700, PerkinElmer, USA)测定滤液中 Cd 的浓度.

## 1.4 钝化实验

通过钝化实验,评估 ZHC、ZEO、CTS 和 ZPC 对红壤水稻土中 Cd 的钝化效果. 将 50 g 土壤加入到 500 mL 烧杯中,按照与土的质量分数分别为 0%(对照组)、0.8%、1.6%和 3.2%加入钝化剂,并充分搅拌. 在培养期间,保持室温使土壤含水量为持水量的 70%. 每周将烧杯称重两次并补充去离子水. 每周从每个烧杯收集样品一次. 培育持续 4 周. 将收集的土壤样品风干并筛分,得到过 2 mm 筛的土样. 所有处理均重复 3 次. 使用 BCR 连续提取法提取土壤样品中各形态的 Cd, 通过原子吸收光谱法(AA700, PerkinElmer, USA)测定 Cd 的浓度.

## 1.5 水平振动法, TCLP 和 BCR 顺序提取

水可提取的重金属(水平振动法 HJ 557—2010<sup>[25]</sup>)与其在土壤中的迁移性密切相关. TCLP 法(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)<sup>[26]</sup>是美国通用的评价生态环境风险的方法. 使用 BCR 连续提取法检测土壤中 Cd 各形态的含量<sup>[27-28]</sup>,形态分别为

酸可提取态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残留态(F4),分别代表了不同活性的Cd成分。通过原子吸收光谱法(AA700,PerkinElmer,USA)测定Cd的浓度。每个处理重复3次,使用平均值以确保数据的再现性。重金属消解和测定以土壤标准物质作为参考样,并设置空白对照样。数据由Excel和Origin处理。

## 2 结果和讨论

### 2.1 钝化剂表征

ZEO、ZPC和ZHC这些钝化剂的SEM表征图像如图1所示。沸石具有含大量微孔的球状结构,表面有不规则结构,局部有纤维状结构。ZPC和ZHC的外部结构与改性沸石相似,但是ZPC和ZHC表面只有类似沸石表面的不规则结构,而无清晰的纤维状结构。这是由于ZPC和ZHC的表面被壳聚糖分子覆盖,证实了壳聚糖已负载到沸石表面。然而通过SEM检查的ZPC和ZHC之间的形态差异并不明显。本文结果与其他研究结果相似<sup>[29]</sup>,ZPC和ZHC中沸石的颗粒状结构没有变化,与ZEO一致。

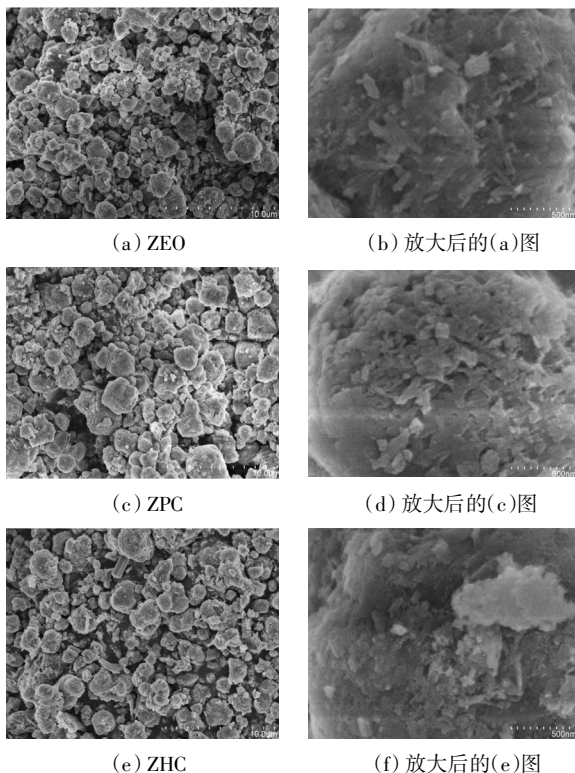


图1 ZEO、ZPC、ZHC的SEM图像

Fig.1 SEM images of modified zeolite, ZPC and ZHC

ZEO、ZHC和ZPC的比表面积(见表2)按以下顺序排列:ZEO>ZPC>ZHC。ZEO比表面积最大,ZPC

和ZHC比表面积减小,因为壳聚糖负载到沸石上之后,壳聚糖分子堵塞沸石上的微孔,所以材料的比表面积减小。很明显,ZEO的pH值与其他钝化剂不同,ZEO的碱性比CTS、ZHC和ZPC强。通过壳聚糖的改性,材料的pH值降低,表明ZEO表面带负电荷的官能团被改性壳聚糖覆盖。

### 2.2 钝化剂吸附特性

土壤中重金属的钝化情况在很大程度上取决于钝化剂与重金属结合的能力。因此有必要评估它们对重金属的吸附能力,以便了解钝化剂与土壤中重金属的结合能力<sup>[30]</sup>。

表3 不同钝化剂对Cd的吸附率

Tab.3 Adsorption rate of Cd by different passivating agents

Cd浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	ZHC*/%	ZEO/%	CTS/%	ZPC/%
50	99.35	59.89	99.49	97.30
200	99.67	28.19	98.18	98.65

注:\*ZHC、ZEO、CTS和ZPC表示对Cd的吸附率,表中数值为每组实验的平均值(n=3)。

ZHC、ZEO、CTS和ZPC对Cd的吸附率如表3所示。当Cd浓度为50mg/L时,ZEO的吸附率小于60%,ZPC、ZHC和CTS的吸附率分别为97.3%、99.35%和99.49%,均超过97%。当Cd浓度为200mg/L时,ZEO的吸附率为28.19%,ZPC、ZHC和CTS的吸附率分别为98.65%、99.67%和98.18%,均大于97%。结果表明,壳聚糖具有较好的重金属吸附能力,沸石负载到壳聚糖后,能有效提高沸石对重金属Cd的吸附能力。

### 2.3 钝化剂对土壤pH值的影响

随着土壤pH值的升高,Cd在土壤中的稳定性增强,其溶解度和有效性降低<sup>[31]</sup>。图2为使用ZHC、ZEO、CTS和ZPC修复后土壤pH值的变化情况。图2中,Control表示未添加钝化剂的污染土壤;8、16和32表示,钝化剂添加量分别为0.8%、1.6%和3.2%。采用ZHC、ZEO、CTS和ZPC修复后,土壤pH值分别升高-0.13~0.17、0.92~1.41、0.98~1.71和1.00~2.27。这些钝化剂是土壤pH值变化的主要原因。添加ZHC、ZEO和ZPC的土壤pH提升较高,因为沸石是碱金属的水化铝硅酸盐晶体,是碱性钝化剂。大量研究表明,添加碱性钝化剂后,土壤pH值可能会增加<sup>[4,32]</sup>。在培养期间,土壤pH值随时间的变化不明显。

土壤pH值调节有机物质和氧化物粘土矿物的可变电荷的交换位点,pH值的增加改善了土壤表面

的负电荷和 pH 值依赖性电荷的交换位点,提高了阳离子交换容量(CEC),使更多的金属吸附在土壤颗粒上<sup>[33]</sup>.此外,土壤 pH 值控制溶解/沉淀反应并影响土壤中的金属形态<sup>[8]</sup>.因此,土壤 pH 值的增加将重金属转化为更稳定的部分.

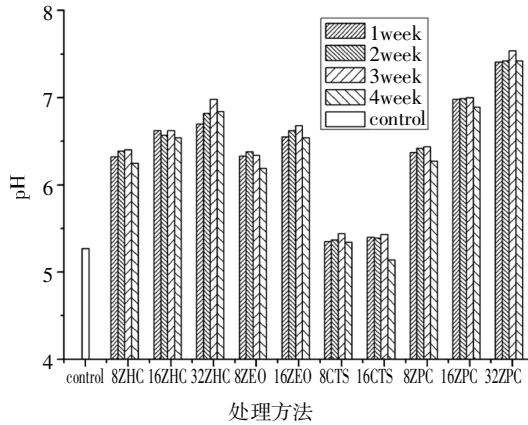


图2 不同时间下,添加不同钝化剂后土壤 pH 值的变化  
Fig. 2 Changes of pH value of soil without passivating agent and after repair with passivating agent ZPC, ZEO, CTS and ZHC

### 2.4 土壤中水提取的 Cd 浓度

对照和修复处理后土壤中的水提取的 Cd 浓度如图 3 所示.培养 4 周后,水提取的 Cd 浓度明显减少.针对不同的修复方法对应的水提取的 Cd 浓度减少量是不同的.当修复剂为 ZHC,添加量分别为 0.8%、1.6%和 3.2%时,水提取的 Cd 浓度分别降低了 23.3%~75.9%、65.5%~81%和 70.7%~87.9%.当修复剂为 ZEO,添加量分别为 0.8%和 1.6%时,水提取的 Cd 浓度分别降低了 58.6%~83.6%和 61.2%~77.6%.当修复剂为 CTS,添加量分别为 0.8%和 1.6%时,水

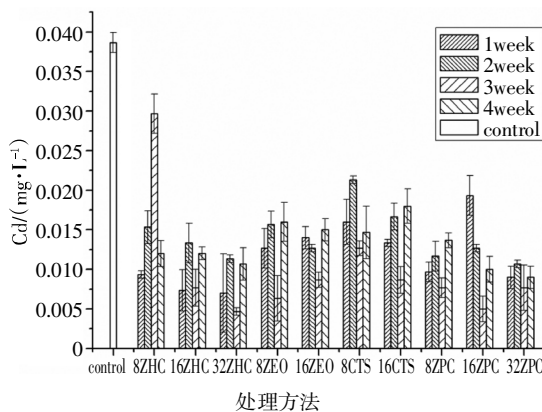


图3 不同培养时间,未添加钝化剂和添加钝化剂修复后土壤中水提取的 Cd 浓度  
Fig.3 Cd content extracted with H<sub>2</sub>O in soils without passivating agent and after repair with passivating agent for different culture time

提取的 Cd 浓度分别降低了 44.8%~67.2%和 53.4%~77.6%.修复剂为 ZPC,添加量分别为 0.8%、1.6%和 3.2%时,水提取的 Cd 浓度分别降低了 64.7%~80.2%、50%~87.1%和 72.4%~80.2%.相比之下,培养 4 周后,ZHC 和 ZPC 对土壤中水提取部分的 Cd 具有更好的固定效果.

### 2.5 毒性特征浸出程序(TCLP)可提取的 Cd 浓度

土样中 TCLP 可提取的 Cd 浓度如图 4 所示.培养一周后,所有修复后土样的 TCLP 可提取的 Cd 浓度与未修复的土样无明显变化,都在 1.0 mg/L 左右.培养二周后,ZHC 修复后的土样中 TCLP 可提取的 Cd 浓度显著下降,添加钝化剂为 0.8% ZHC 时,土样中 TCLP 可提取的 Cd 浓度由 1.13 mg/L 下降至 0.84 mg/L,添加钝化剂为 1.6%ZHC 时,土样中 TCLP 可提取的 Cd 浓度由 1.08 mg/L 下降至 0.83 mg/L,添加钝化剂为 3.2%ZHC 时,土样中 TCLP 可提取的 Cd 浓度由 0.91 mg/L 下降至 0.72 mg/L,随着钝化剂剂量的增加,TCLP 可提取的 Cd 的浓度降低;ZPC 修复后的土样与 ZHC 类似,钝化剂为 0.8%ZPC 的土样中 TCLP 可提取的 Cd 浓度由 1.06 mg/L 下降至 0.85 mg/L,1.6%ZPC 的土样中 TCLP 可提取的 Cd 浓度由 1.13 mg/L 下降至 0.83 mg/L,3.2% ZPC 的土样中 TCLP 可提取的 Cd 浓度由 1.05 mg/L 下降至 0.84 mg/L;钝化剂为 1.6%ZEO 和 0.8% CTS 修复后的土样 TCLP 可提取的 Cd 的浓度下降不显著;钝化剂为 1.6% CTS 时 Cd 浓度变化明显,由 0.97 mg/L 下降至 0.88 mg/L.培养 3 周后,添加量分别为 0.8%和 1.6%的 ZHC 的土样中 TCLP 可提取的 Cd 浓度下降不显著,而钝化剂为 3.2%ZPC 时土样中 TCLP 可提取的 Cd 浓度由 0.72 mg/L 下降至 0.61 mg/L. ZPC 修复后的土样与 ZHC 类似,钝化剂为 3.2%ZPC 的土样中 TCLP 可提取的 Cd 浓度由 0.84 mg/L 下降至 0.67 mg/L.

前 4 周内随着培养时间的增加,TCLP 可提取的 Cd 浓度逐步降低.从培养过程可以看出,培养 4 周后,土壤中 TCLP 可提取的 Cd 浓度与钝化前相比显著降低,所有土样中 TCLP 可提取的 Cd 浓度变化趋于平缓,可视为钝化过程完成.具体为,添加 ZHC 和 ZPC 的减少量较高,添加 0.8%ZHC 的土样,TCLP 可提取的 Cd 浓度减少 36.9%,添加 3.2%ZHC 的土样,TCLP 可提取的 Cd 浓度减少 48.9%,添加 0.8%ZPC 和 1.6%ZPC 的土样,TCLP 可提取的 Cd 浓度减少 25.3%和 41.3%.添加 ZEO 和 CTS 土样,TCLP 可提取的 Cd 浓度减少量较低,其中添加 0.8%ZEO 和

1.6% ZEO 的土样, TCLP 可提取的 Cd 浓度减少 32.4%和 23.8%。添加 0.8%CTS 和 1.6%CTS 的土样, TCLP 可提取的 Cd 浓度减少 27.3%和 26.8%。

未添加钝化剂的模拟污染土壤, TCLP 可提取的 Cd 浓度比 USEPA 监管水平 0.5 mg/L 高 1.276 倍(见图 4)。相比之下, ZHC 和 ZPC 比 ZEO 和 CTS 能更有效地降低 TCLP 可提取的 Cd 浓度。通过比较可知, 添加 3.2%ZHC 的土样与未修复的土壤相比, TCLP 可提取的 Cd 浓度下降幅度最大(48.9%)。

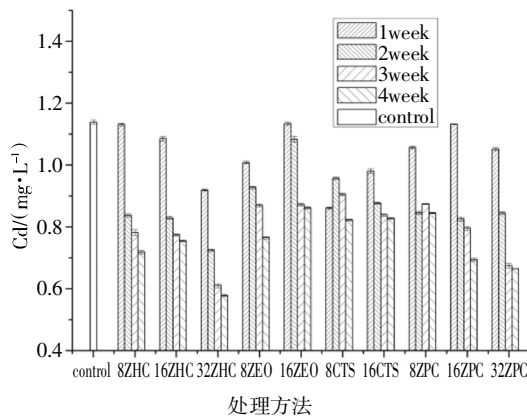


图 4 不同培养时间,未添加钝化剂和添加钝化剂修复后土样中 TCLP 提取的 Cd 浓度

Fig.4 Cd content extracted with TCLP in soils without passivating agent and after repair with passivating agent for different culture time

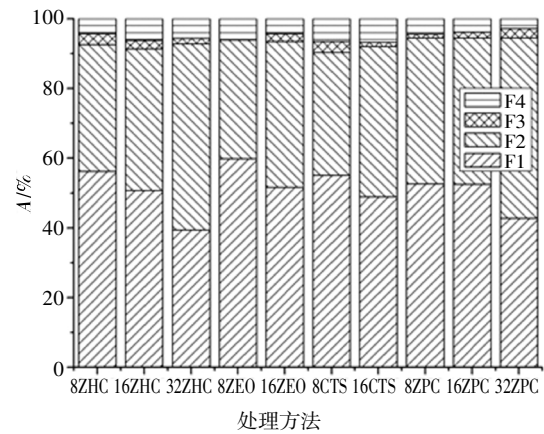
### 2.6 钝化剂用量和时间对钝化效果的影响

通过 BCR 提取法提取的重金属形态分为 4 种, 分别为酸可提取态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残留态(F4),代表不同活性的 Cd 成分。其中 F1 和 F2 被认为最具移动性或可迁移性, 易于被生物利用, 对环境具有很大的风险。在一定程度上, F3 和 F4 的迁移性和生物利用率相对较低<sup>[34]</sup>。

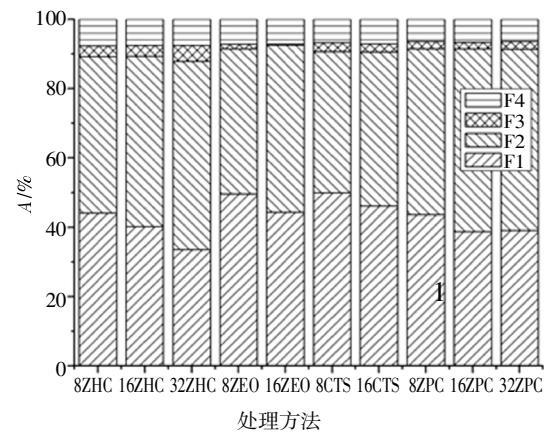
表 1 显示钝化修复前土壤中重金属 Cd 的形态分布。其中 Cd 的存在形态以酸可提取态为主, 可氧化态与残留态的镉浓度 (mg/kg) 相对较少。土壤 Cd 的各种形态的平均大小为: 酸可提取态>可还原态>可氧化态>残余态。这是因为实验使用的污染土壤中重金属来自外部添加, 其活性高于天然土壤中的重金属, 并且容易受土壤理化性质和外界条件的影响。而天然土壤中的重金属来自于风化的土壤母质, 这些重金属存在于土壤晶格之中, 化学活性更稳定<sup>[3]</sup>。

图 5 显示了不同钝化时间和添加不同钝化剂, 红壤水稻土中 Cd 的各形态占总形态的百分比, 用 A

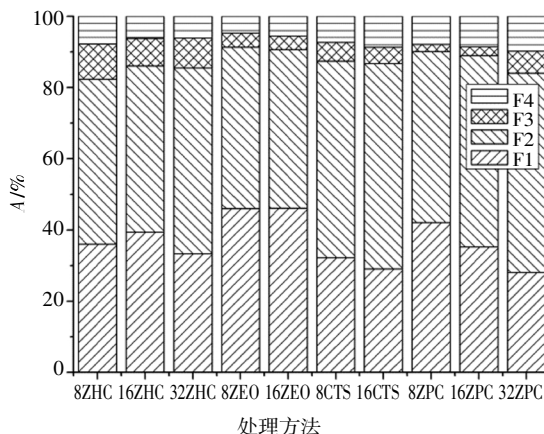
表示。钝化 1 周后, 添加 3.2%ZHC 和 ZPC 的土壤中, Cd 的 F1 所占百分比由未修复的 60.98%分别降为 39.41%和 42.71%; 添加 1.6%ZEO 和 CTS 的土壤中, Cd 的 F1 所占百分比从 60.98%分别降为 51.68%和 38.97%; 钝化 4 周后, 添加 3.2%ZHC 的土样中, Cd 的 F1 所占百分比为 34.20%, F2 所占百分比为 48.09%, F3 所占百分比为 4.57%, F4 所占百分比为 13.13%; 添加 3.2%ZPC 的土样中, Cd 的 F1 所占百分比为 33.82%, F2 所占百分比为 49.4%, F3 所占百分比为 6.16%, F4 所占百分比为 10.62%。



(a) 1 周



(b) 2 周



(c) 3 周

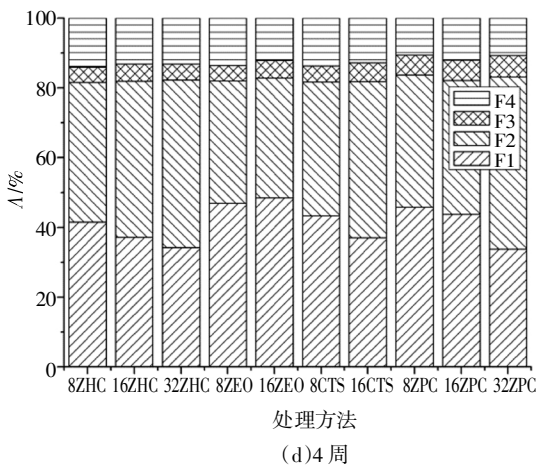


图5 不同时间和不同钝化剂对Cd形态的影响  
Fig.5 Influence of different treatments and different times on Cd forms

土壤中重金属的迁移率或生物利用率可根据重金属的生物有效性成份与总量的相对含量进行评价.利用式(3)计算重金属的迁移性或生物有效性的相对指标,即“迁移因子”<sup>[17]</sup>:

$$MF = \frac{C_1 + C_2}{C_1 + C_2 + C_3 + C_4} \times 100\% \quad (2)$$

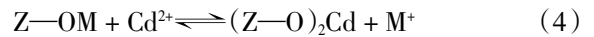
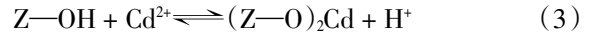
式中:MF是可迁移部分(F1+F2)占各形态总量的百分比; $C_1$ 是F1的含量; $C_2$ 是F2含量; $C_3$ 是F3的含量; $C_4$ 是F4的含量.

使用ZHC、ZPC、ZEO和CTS作为钝化剂,由式(3)计算出的Cd的MF值分别在81%~93%、82%~95%、82%~94%和82%~93%范围内,在3.2%的ZHC修复土壤时,从式(3)中可计算出最低MF值.在培养过程中也可以计算出,随着添加量和培养时间的增加,施用不同钝化剂后土壤中Cd的可迁移因子明显降低.对4种钝化剂进行比较,使用ZHC和ZPC可以更有效地降低土壤中Cd的迁移率,超过20%的酸可提取态组分的Cd转化为其他3个组分,并且超过8%的Cd转化为残留态.在两种复合钝化剂中,ZHC又更好一些.

研究表明,土壤pH值的增加导致Cd溶解度的降低,Janoš等<sup>[35]</sup>的研究也有类似结果.土壤pH值调控有机质和氧化黏土矿物的可变电荷的交换位点.钝化材料最重要的性质是比表面积、表面性质和结构稳定性,这些都会影响钝化剂对土壤中Cd的钝化效果.此外,材料表面的化学和电学性质也影响钝化剂对重金属的吸引力<sup>[36]</sup>.

其他因素也会影响土壤中Cd的固定.沸石的主要成分是 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ .沸石对重金属的吸附行为:

1)重金属与沸石表面羟基的 $\text{H}^+$ 之间的离子交换;2)重金属与沸石表面负电荷结合的可交换阳离子之间的交换<sup>[37]</sup>.对于Cd,可以通过下式描述可能的吸附机制:



当Z-OH是沸石的表面羟基时,Z-OM是可交换的阳离子(主要是 $\text{Na}^+$ ).

沸石表面存在大量的 $\text{K}^+$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ ,用强NaOH溶液进行预处理,使沸石表面部分紧密结合的 $\text{K}^+$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 交换为 $\text{Na}^+$ 阳离子<sup>[38]</sup>,更容易与土壤中的 $\text{Cd}^{2+}$ 发生交换.有机质对金属阳离子有很高的亲和力,因为有可与金属螯合的配体或官能团.

研究采用ZHC和ZPC作为钝化材料,能更有效地降低水浸和TCLP提取的Cd含量和MF值(图3~图5),能更有效地固定土壤中的Cd,降低了Cd的迁移性和生物利用度.含有ZHC的土壤中酸可提取态的Cd比ZEO中低12%.这是由于ZHC和ZPC在降低土壤pH值的同时,加入的改性壳聚糖可与重金属螯合.壳聚糖吸附重金属Cd,通过O(-OH)和N(-NH<sub>2</sub>)与重金属Cd发生协同反应,形成稳定的络合物.Ngah等<sup>[39]</sup>的研究也有类似结果.实验表明,改性壳聚糖上的磷酸基阴离子与Cd的反应生成难溶的镉盐.ZHC优于ZPC,是由于次磷酸上的H活性能力大于亚磷酸,更易与Cd结合形成难溶的镉盐.

### 3 结论

本文研究选取红壤水稻土,人工添加重金属Cd进行污染,通过实验探索钝化剂对Cd的钝化效果.主要(或重点)采用改性壳聚糖负载沸石作为污染土壤中重金属Cd的钝化剂,通过最长4周的培养钝化过程,采用BCR连续提取法和TCLP提取法测试钝化剂对Cd产生的钝化效果.通过对数据的归纳与讨论,探究了钝化剂添加剂量、钝化时间和钝化剂类型对农田土壤中重金属Cd钝化效果和Cd形态的影响.

1)通过BCR连续提取法对钝化前污染土样中镉形态的分析表明,实验中Cd的存在形态以酸可提取态为主,可氧化态与残留态的镉相对较少.土壤中Cd的各种形态的平均大小为:酸可提取态>可还原态>可氧化态>残留态.

2)在一定钝化时间内,钝化剂作用时间越长,钝化效果越好.施用所选取的4种钝化剂(次磷酸改性



壳聚糖负载沸石、亚磷酸改性壳聚糖负载沸石、沸石和壳聚糖)均能有效降低土壤中酸可提取态 Cd。且随着钝化剂在污染土壤中作用时间的增加,土壤中酸可提取态 Cd 的含量不断降低。培养 4 周后,通过 ZHC、ZPC、ZEO 和 CTS 处理的土样中,酸可提取的 Cd 的比例从 60.98% 分别降为 34.20%、33.82%、46.96% 和 37.07%。

3) 培养 4 周后,在钝化剂添加量分别为 3.2%ZHC、3.2%ZPC、1.6%ZEO 和 1.6%CTS 的土样中,TCLP 可提取的 Cd 分别减少 48.9%、41.6%、32.8% 和 27.8%。4 种钝化剂均能降低农田土壤中重金属 Cd 的植物可吸收态。

4) 对比 4 种钝化剂的钝化效果,在等量的施加水平上,进行改性处理后的两种复合钝化剂效果略优于未做改性处理的钝化剂,更能降低植物可吸收态 Cd,增加植物不可吸收态 Cd。

结果表明,4 种材料作为土壤钝化剂对污染水稻土中 Cd 的修复和钝化都具有积极的作用。通过比较,钝化效果最好的钝化剂是 ZHC。

## 参考文献

- [1] 曾希柏,徐建明,黄巧云,等. 中国农田重金属问题的若干思考[J]. 土壤学报,2013,50(1):186—194.  
ZENG X B, XU J M, HUANG Q Y, *et al.* Some deliberations on the issues of heavy metals in farmlands of china [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(1): 186—194. (In Chinese)
- [2] JI P, SUN T, SONG Y, *et al.* Strategies for enhancing the phytoremediation of cadmium-contaminated agricultural soils by *Solanum nigrum* L [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159: 762—768.
- [3] HUANG B, LI Z, HUANG J, *et al.* Aging effect on the leaching behavior of heavy metals (Cu, Zn, and Cd) in red paddy soil [J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2015, 22: 11467—11477.
- [4] ASHRAFI M, MOHAMAD S, YUSOFF I, *et al.* Immobilization of Pb, Cd, and Zn in a contaminated soil using eggshell and banana stem amendments: metal leachability and a sequential extraction study [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2015, 22: 223—230.
- [5] HUANG B, LI Z, HUANG J, *et al.* Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 264: 176—183.
- [6] IEE S S, LIM J E, EL-AZEEM S A M A, *et al.* Heavy metal immobilization in soil near abandoned mines using eggshell waste and rapeseed residue [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2013, 20: 1719—1726.
- [7] YE X, KANG S, WANG H, *et al.* Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 289: 210—218.
- [8] ADRIANO D C, WENZEL W W, VANGRONSVELD J, *et al.* Role of assisted natural remediation in environmental cleanup [J]. *Geoderma*, 2004, 122: 121—142.
- [9] GARAU G, CASTALDI P, SANTONA L, *et al.* Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil [J]. *Geoderma*, 2007, 142: 47—57.
- [10] 秦余丽,熊仕娟,徐卫红,等. 不同镉浓度及 pH 条件下纳米沸石对土壤镉形态及大白菜镉吸收的影响 [J]. *环境科学*, 2016, 37(10): 4030—4043.  
QING Y L, XIONG S J, XU W H, *et al.* Effect of nano zeolite on chemical fractions of Cd in soil and uptake by chinese cabbage at different soil pH and cadmium levels [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(10): 4030—4043. (In Chinese)
- [11] 张雪彦,金灿,刘贵锋,等. 重金属离子吸附材料的研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2017, 51(1): 51—58.  
ZHANG X Y, JIN C, LIU G F, *et al.* Research progress in heavy metal ions adsorption materials [J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2017, 51(1): 51—58. (In Chinese)
- [12] 张文杰,蒋建国,李德安,等. 吸附材料对钒矿污染土壤重金属的稳定化效果[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(5): 1500—1505.  
ZHANG W J, JIANG J G, LI D A, *et al.* Stabilization of V contaminated soils with adsorption materials [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(5): 1500—1505. (In Chinese)
- [13] 闫凤美,张燕,张军丽,等. 改性壳聚糖/斜发沸石杂化材料的制备及性能表征[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(5): 150—152.  
YAN F M, ZHANG Y, ZHANG J L, *et al.* Preparation and properties characterization of modified chitosan/clinoptilolite hybrid materials [J]. *New Chemical materials*, 2013, 41(5): 150—152. (In Chinese)
- [14] 蔡轩,龙新宪,种云霄,等. 无机-有机混合改良剂对酸性重金属复合污染土壤的修复效应 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(12): 3991—4002.  
CAI X, LONG X X, ZHONG Y X, *et al.* Inorganic-organic amendments for immobilization of metal contaminants in an acidic soil [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35 (12): 3991—4002. (In Chinese)
- [15] 赵文生,孙彦红,赵万明. 改性沸石和膨润土对氟离子吸附性能研究[J]. *工业水处理*, 2016, 36(2): 82—85.  
ZHAO W S, SUN Y H, ZHAO W M. Study on the adsorption capacity of modified zeolite and bentonite for fluoride ions [J]. *Industrial Water Treatment*, 2016, 36(2): 82—85. (In Chinese)
- [16] MAYUMI M, HIROAKI M, SHOICHIRO Y, *et al.* Adsorption behavior of heavy metals on biomaterials [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2004, 52: 5606—5611.
- [17] WAN M W, KAN C C, ROGEL B D, *et al.* Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80: 891—899.
- [18] FUTALAN C M, KAN C C, DALIDA M L, *et al.* Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan



- immobilized on bentonite [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83: 528—536.
- [19] DALIDA M L P, MARIANO A F V, FUTALAN C M, *et al.* Adsorptive removal of Cu (II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads [J]. *Desalination*, 2011, 275: 154—159.
- [20] 任丹丹, 张海丽, 曲词, 等. 硅胶负载壳聚糖/海藻酸钠(SiO<sub>2</sub>-CTS/SA)脱除扇贝废弃物酶解液重金属的研究[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(11): 109—112.
- REN D D, ZHANG H L, QU C, *et al.* Study on heavy metals removal from hydrolyzate of scallop processing waste by SiO<sub>2</sub>-CTS/SA [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(11): 109—112. (In Chinese)
- [21] LEBOUC F, DEZ I, MADEC P J. NMR study of the phosphonomethylation reaction on chitosan [J]. *Polymer*, 2005, 46 (2): 319—325.
- [22] 鲁如坤. 土壤农化分析方法[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2000: 12—108.
- LU R K. *Soil agricultural chemistry analysis methods* [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000: 12—108. (In Chinese)
- [23] HENDERSHOT W H, LALANDE H, DUQUETTE M. Ion exchange and exchangeable cations[J]. *Soil Sampling and Methods of Analysis*, 1993, 19: 167—176.
- [24] GB 15618—2018 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2018: 2—3.
- GB 15618—2018 Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of agricultural land [S]. Beijing: Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, 2018: 2—3. (In Chinese)
- [25] HJ557—2010 固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法 [S]. 北京: 中华人民共和国环境保护部, 2010: 1—3.
- HJ 557—2010 Solid waste-extraction procedure for leaching toxicity—horizontal vibration method [S]. Beijing: Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, 2010: 1—3. (In Chinese)
- [26] SELBES M, YILMAZ O, KHAN A A, *et al.* Leaching of DOC, DN, and inorganic constituents from scrap tires [J]. *Chemosphere*, 2015, 139: 617—623.
- [27] RAURET G, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, SAHUQUILLO A, *et al.* Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1: 57—61.
- [28] PAVEL J, LUCIE H, JAROSLAV R, *et al.* Assessment of heavy metals leachability from metallo-organic sorbent-iron humate—with the aid of sequential extraction test [J]. *Talanta*, 2004, 62: 497—501.
- [29] CALVEY H, DAVIS M, WILLIAMS R. Alkali-treatment technique—new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites [J]. *Applied Catalysis A General*, 2001, 219: 33—43.
- [30] NWACHUKWU O I, PULFORD I D. Comparative effectiveness of selected adsorbant materials as potential amendments for the remediation of lead-copper and zinc-contaminated soil [J]. *Soil Use and Management*, 2008, 24: 199—207.
- [31] KUMPIENE J, LAGERKVIST A, MAURICE C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—a review [J]. *Waste Manage*, 2008, 28: 215—225.
- [32] 康宏宇, 林健, 张乃明, 等. 不同钝化材料对重金属污染土壤的钝化效果研究[J]. *中国农学通报*, 2015, 31(35): 176—180.
- KANG H Y, LIN J, ZHANG N M, *et al.* Passivation Effect of different passive materials on heavy metal polluted soil [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2015, 31(35): 176—180. (In Chinese)
- [33] YIN P, SHI L. Remediation of Cd, Pb, and Cu-contaminated agricultural soil using three modified industrial by-products [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2014, 225: 2194.1—2194.14.
- [34] AKKAJIT P, TONGCUMPOU C. Fractionation of metals in cadmium contaminated soil: relation and effect on bioavailable cadmium [J]. *Geoderma*, 2010, 156: 126—132.
- [35] JANOŠ P, VÁVROVÁ J, HERZOGOVÁ L, *et al.* Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: a sequential extraction study [J]. *Geoderma*, 2010, 159: 335—341.
- [36] ZHONG L S, HU J S, LIANG H P, *et al.* Self assembled 3D flower-like iron oxide nanostructures and their application in water treatment [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18: 2426—2431.
- [37] HERNÁNDEZ-MONTOYA V, PÉREZ-CRUZ M A, MENDOZA-CASTILLO D I, *et al.* Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 116: 213—221.
- [38] WINGENFELDER U, NOWACK B, FURRER G, *et al.* Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite [J]. *Water Research*, 2005, 39: 3287—3297.
- [39] NGAH W S W, TEONG L C, TOH R H, *et al.* Comparative study on adsorption and desorption of Cu(II) ions by three types of chitosan-zeolite composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223: 231—238.