

## 一种复合土壤调理剂的制备及其镉污染农田修复效果

曹 鹏, 陈亚刚, 焦洪鹏, 冯先翠, 李媛媛, 江海燕  
(广东省地质实验测试中心, 广州 510080)

**摘要:** 为弥补粉煤灰、硅藻土、蒙脱石及生石灰作为农田土壤镉污染修复材料在应用过程中存在的不足, 以粉煤灰、硅藻土、蒙脱石和生石灰为原料, 制备成复合土壤调理剂 (MT), 并对其进行比较表面积、扫描电镜、ICP-MS 和 X 射线荧光光谱表征及镉吸附试验, 以探究其制备温度、吸附性能和吸附机理; 以 MT 为钝化剂, 开展镉污染田间修复试验, 探究其修复效果及机理。结果表明, MT 最佳制备温度为 250 °C, 其比表面积为 21.92 m<sup>2</sup>/g, 较反应前增大近 1 倍, 其对镉的饱和吸附量高达 270.27 mg/g, MT 吸附性能提升主要依靠反应后增加的比表面积和生成的絮状水化物质。当 MT 按 0.35% 施加时, 糙米中镉含量较空白降低了 76.6%, 低于 GB 2762—2017 的镉限值 (0.2 mg/kg), MT 主要通过吸附作用来降低土壤镉有效态含量, 进而实现减少水稻对土壤镉的吸收累积, 其效果优于单独使用粉煤灰、硅藻土及蒙脱石, 安全性高于生石灰。同时有助于降低现行镉污染农田修复成本, 可为我国农田土壤镉污染治理与修复提供一定的技术参考。

**关键词:** 复合土壤调理剂 (MT); 吸附; 镉; 钝化; 农田; 水稻

**中图分类号:** X53

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.202210038

## Preparation of a composite soil conditioner and its effect on remediation of Cd-contaminated farmland

CAO Peng, CHEN Yagang, JIAO Hongpeng, FENG Xiancui, LI Yuanyuan, JIANG Haiyan  
(Guangdong Province Research Center for Geoanalysis, Guangzhou 510080, China)

**Abstract:** In order to make up for the deficiencies of fly ash, diatomite, montmorillonite and quicklime as remediation materials in Cd-contaminated farmland, fly ash, diatomite, montmorillonite and quicklime were used as raw materials to prepare a composite soil conditioner (MT), and its BET, SEM, ICP-MS, X ray fluorescence spectrum characterization and Cd adsorption experiments were carried out to explore its preparation temperature, adsorption performance and adsorption mechanism. By using MT as the passivation agent, Cd-contaminated farmland restoration experiment was carried out to explore its remediation effect and mechanism. The result showed that the optimal preparation temperature was 250 °C, the BET of it can reach to 21.92 m<sup>2</sup>/g, which was nearly one times larger than that before reaction, the saturated adsorption capacity for Cd was as high as 270.27 mg/g. The improved adsorption performance of MT mainly depended on the increase of BET and the formation of flocculent hydrated substances after reaction. When MT was applied at 0.35%, the content of Cd in brown rice was decreased by 76.6%, which was lower than the maximum allowable amount (0.2 mg/kg) of Cd in GB 2762—2017. MT reduced the available Cd in soils mainly through adsorption, thus reducing the absorption and accumulation of Cd in rice. Its effect was better than that of fly ash, diatomite and montmorillonite used alone, and the safety was higher than quicklime. It could help to reduce the cost of remediation Cd-contaminated farmland, and the research could provide some technical references for Cd pollution control of farmland in China.

**Keywords:** composite soil conditioner (MT); adsorption; cadmium; passivation; farmland; rice

**CLC number:** X53

近年来,随着工业化的不断发展以及矿产资源开发利用的加剧<sup>[1-3]</sup>,冶金<sup>[4-5]</sup>、金属加工<sup>[6-7]</sup>、化工<sup>[8]</sup>等行业得到快速发展,越来越多的重金属被超标排

放到自然界中。据调查,我国目前受重金属污染的耕地近 2.0×10<sup>7</sup> hm<sup>2</sup>,约占总耕地面积的 1/5,受污染耕地面积巨大<sup>[9]</sup>。由于土壤中重金属可通过农作物

收稿日期: 2022-10-19

录用日期: 2022-12-05

基金项目: 广西重点研发计划生态环保项目(912260075018, 桂科 AB19245050)

作者简介: 曹 鹏(1988—),男,硕士、工程师。研究方向: 土壤污染治理修复。E-mail: 1036506157@qq.com

通信作者: 江海燕(1983—),女,博士、高级工程师。研究方向: 土壤污染治理修复。E-mail: qingshuiyayan8304@sina.com

引用格式: 曹 鹏,陈亚刚,焦洪鹏,等. 一种复合土壤调理剂的制备及其镉污染农田修复效果[J]. 环境保护科学, 2023, 49(5): 83-90.

进行富集,导致农作物重金属含量超标,并最终通过食物链危害人民的生命健康<sup>[10-12]</sup>。因此,进行土壤重金属污染防治,特别是针对农田土壤重金属污染修复治理,受到国家和社会的广泛关注。土壤钝化技术作为一种基于风险控制的土壤修复技术<sup>[13]</sup>,通过向污染土壤中添加钝化材料,改变重金属在土壤中的赋存形态,降低其迁移性和生物毒性,进而减少农作物吸收富集,实现受污染土地的安全利用<sup>[14-15]</sup>。从农业生产角度来看,钝化修复技术易于被农民掌握,且修复周期短,比较符合现阶段我国国情和农业发展水平。同时,考虑到农田污染一般存在污染面积大、污染范围广、易遭受二次污染的特点,农田钝化修复技术除考虑修复治理效果外,还应综合考虑所使用修复材料的成本及长期使用的安全性<sup>[16-17]</sup>。

目前,针对土壤镉污染修复的生物炭以及含硫、磷、氮等基团一类修复材料,普遍存在原材料来源成本高,制备工艺相对复杂,野外应用条件要求高且效果不理想等问题<sup>[18]</sup>。如:生物炭不仅材料成本高,施加到土壤后,受到生物和非生物过程的影响,对重金属固定作用会大大减弱<sup>[19]</sup>。个别材料使用甚至会引起次生环境风险,如:磷基材料的施加会增加土壤磷流失带来的环境风险及土壤酸化<sup>[20-21]</sup>,人工合成含氨基多羧酸类材料不仅自身具有一定毒性和不易生物降解,而且还会造成土壤微量元素流失<sup>[22]</sup>,这些缺点都导致上述修复材料在大田修复应用中存在不同程度局限性,阻碍了该类材料的大规模应用。因此,在实际应用中,安全性相对较高的粉煤灰、硅藻土和蒙脱石等常被直接用作土壤改良剂,用于修复镉污染农田。但这些材料在对镉污染农田改良修复时,均存在一定的不足,如经粉煤灰改良的镉污染土壤中,镉仍具有较高的生物可利用性,改良后种植的植物中镉累积量依然较高<sup>[23]</sup>;硅藻土和蒙脱石在使用时对土壤中镉修复率偏低,导致施加量偏大<sup>[24-25]</sup>。生石灰虽在修复镉污染农田土壤方面具有较好的效果,但直接大量施用会严重破坏土壤的理化性质,导致土壤板结,作物产量下降<sup>[26]</sup>。为提高和更好发挥此类材料在改良镉污染农田(如水稻田)时的作用,以粉煤灰、硅藻土、蒙脱石和生石灰为原料,通过一定配比,进行热复合反应制成复合材料,以弥补它们在单独使用时存在的不足。对反应前后材料进行了一系列表征

和镉吸附性能试验,以探究其最佳制备温度、吸附性能和吸附机理。利用其作为钝化剂,通过田间修复试验,研究其对水稻镉吸收累积量及土壤镉有效态的影响,以探究其对农田土壤镉污染治理修复效果,为我国农田土壤镉污染治理修复提供技术参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料合成及表征

1.1.1 材料合成 粉煤灰是燃煤电厂产生的主要工业固体废弃物,其主要由大量的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组成,同时也含有少量的其他组分,粉煤灰体系中存在大量不同结构和形态的微粒,大多数为玻璃球体,由于其具有较大的比表面积,因而具有一定的重金属吸附能力<sup>[27]</sup>。硅藻土是一种主要由  $\text{SiO}_2$  组成的粘土矿物,也含有少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}$  等成分,作为一种多孔粘土矿物材料,其具有良好的吸附性能<sup>[28]</sup>。蒙脱石是一种分布很广的黏土矿物,主要由  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成,其具有较大的比表面积,对金属离子有良好的吸附性能<sup>[29]</sup>。生石灰是一种常见的强碱,主要成分为  $\text{CaO}$ ,溶于水可生成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

MT 的制备<sup>[30]</sup>:利用粉煤灰(来自广州恒运热力有限公司)作为调理剂合成的主体材料,黏土矿物质硅藻土(来自佛山宏盛粉体科技有限公司)和蒙脱石(来自飞来峰非金属矿物有限公司)为调理剂合成辅助材料,以少量生石灰(来自广州市庆康化工有限公司)为合成促进剂,以上材料前处理后,按粉煤灰、硅藻土、蒙脱石、生石灰质量比 6:2:1:1 混合均匀,放入程序控温马沸炉(上海一恒 SX2-8-13)进行化学热复合反应,控制升温速率  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,到达预定温度后维持该温度继续反应 1 h,反应完成后,关闭仪器,自然冷却至室温,即得到复合土壤调理剂(MT)。其制备工艺简单、易于量产。

1.1.2 材料表征 对化学热复合反应前后材料进行比表面积测定、扫描电镜以及 X 射线荧光光谱分析,以研究其比表面积、形貌结构变化及主要组成成分,比表面积测定在  $\text{N}_2$  条件, 77 K 下在全自动比表面积微孔物理吸附分析仪 ASAP 2020M 上进行,扫描电镜分析在德国 ZEISS-MERLIN 电子扫描显微镜上进行, X 射线荧光光谱半定量分析在德国 S4 PIONEER 仪器上进行,同时对反应后 MT 消解后进行 ICP-MS 分析,以探究其对环境的安全性,

ICP-MS 分析在电感耦合等离子体质谱仪(NexION 300X)上进行。

## 1.2 材料 Cd<sup>2+</sup>吸附研究

1.2.1 反应温度对 MT Cd<sup>2+</sup>吸附性能影响 为研究不同反应温度对 MT 的 Cd<sup>2+</sup>吸附性能的影响,在相同配比条件下,分别在 150、200、250、300、350 和 400 °C 下进行热复合反应,升温速率为 5 °C/min,保温时间 1 h,反应完成后,分别称取 0.125 g 于锥形瓶中,加入 50 mL Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(AR)配制的 500 mg/L Cd<sup>2+</sup>溶液,调 pH 值至 6.0,25 °C 恒温 200 r/min 下振荡 2 h,吸附完成后,悬浮液离心 5 min,取上清液用 ICP-MS 测量溶液中剩余 Cd<sup>2+</sup>浓度,计算 Cd<sup>2+</sup>吸附率,见式(1):

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $c_0$  为溶液中 Cd<sup>2+</sup>的起始浓度,  $c_t$  为溶液中 Cd<sup>2+</sup>吸附完成  $t$  时刻的浓度, mg/L;  $\eta$  为吸附率, %。

1.2.2 Cd<sup>2+</sup>吸附性能研究 为进一步研究 MT 对 Cd<sup>2+</sup>的吸附性能,实验室用 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(AR)配制初始浓度分别为 50、100、200、400、600、800、1 000、1 200 和 1 400 mg/L Cd<sup>2+</sup>溶液,称取最佳反应温度下制备的 MT 0.125 g 于锥形瓶中,分别加入配制的不同浓度 Cd<sup>2+</sup>溶液 50 mL,调 pH 至 6.0,25 °C 恒温 200 r/min 下振荡 2 h,吸附完成后,悬浮液离心 5 min,取上清液用 ICP-MS 测量溶液吸附平衡时 Cd<sup>2+</sup>浓度  $c_e$ ,计算吸附平衡时 MT 对 Cd<sup>2+</sup>吸附量  $q_e$ ,实验数据分别用 Langmuir 和 Freundlich 方程进行拟合。

## 1.3 田间试验

田间修复试验在华南某地受镉污染较重水稻田开展,土壤类型为赤红壤。选取试验区面积约为 700 m<sup>2</sup>,表层黏土厚度约为 0~20 cm,pH 为 5.45~5.96,镉全量为 1.04~1.86 mg/kg,均高于《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行):GB 15618—2018》中的风险筛选值(0.3 mg/kg,pH≤5.5;0.4 mg/kg,5.5<pH≤6.5),对农产品质量安全、农作物生长、土壤生态环境均存在一定风险。其他土壤理化性质,见表 1。

表 1 土壤基本理化性质

阳离子交换容量/ cmol·kg <sup>-1</sup>	有机质/ g·kg <sup>-1</sup>	碱解N/ mg·kg <sup>-1</sup>	速效K/ mg·kg <sup>-1</sup>	有效P/ mg·kg <sup>-1</sup>
13.6	27.8	129	23	18.2

将试验田均匀分成 12 个小区,每个小区约 58 m<sup>2</sup>,MT 添加量分别为土壤耕作层(以 20 cm 耕作层厚度计算)质量的 0(CK,空白对照)、0.2%(A)、0.35%(B)、0.55%(C)设置 4 个处理<sup>[18]</sup>,每个处理设 3 个平行全部种植水稻,实施方案,见图 1。各小区水肥管理参照当地水稻种植习惯进行。

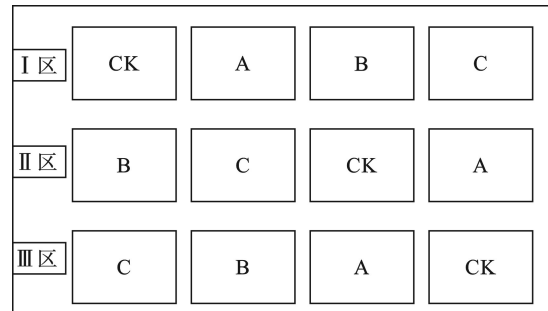


图 1 MT 修复镉污染农田试验方案

Fig. 1 Experimental scheme of remediation Cd-contaminated farmland by MT

## 1.4 样品采集与分析

1.4.1 水稻样品采集与分析 水稻成熟后,收集各小区地上部分稻谷和茎叶,稻谷晒干、脱壳,糙米和谷壳分别磨碎备用,茎叶用去离子水洗净后晾干,称其鲜重,用液氮冷冻、磨碎制得鲜样备用,称取一定量制备好的植物样,加入 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(5:1, V/V),放入微波消解仪(美国, Ethos1)消解,然后用 ICP-MS 测定样品镉含量。

1.4.2 土壤样品采集与分析 施加复合土壤调理剂前和水稻收割后,分别采集各处理小区表层(0~20 cm)土壤样品,自然风干,去除样品中的植物残体、石块等杂质,磨碎、过筛备用。土壤镉全量测定采用“HNO<sub>3</sub>-HCl-HF-HClO<sub>4</sub>”法消解,用 ICP-MS 测定。土壤样品中镉有效态分析采用 DTPA 浸取法,用 ICP-MS 测定。

1.4.3 土壤 pH 测定 电位法,水土比 1:2.5,采用 Sartorius PB-10 型 pH 计。

## 1.5 数据处理

实验数据采用 Chemical draw、Microsoft Excel 和 SPSS 26.0 进行分析处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征分析

2.1.1 比表面积(BET)与 SEM 分析 反应前后 BET 测试结果和 SEM 图,见表 2 和图 2。

表 2 可知,当反应温度为 250 °C 时,MT 的比

表面积较反应前增加将近一倍。图 2 可知,反应后 MT 的表面形貌结构较反应前发生了比较明显的改变,反应后 MT 体系表面变得更加粗糙,有大量絮状物质和孔洞产生,推测这可能是由于在生石灰的活化促进作用下,破坏了材料体系表面存在的牢固、致密的 Si-O-Si 和 Si-O-Al 空间网状结构,见图 3,在其表面生成类似棉絮状水化物质,如:水化硅酸钙、水化铝酸钙,同时产生许多微小孔洞,增加了材料体系的比表面积和孔隙率<sup>[31-32]</sup>;此外,热复合反应的高温也使参与反应的物质失去表面及

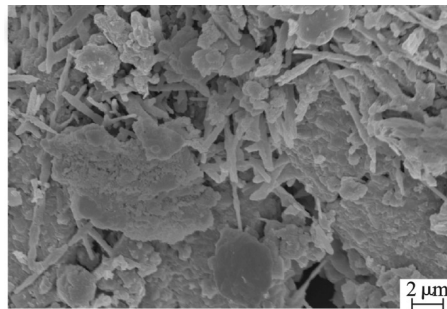
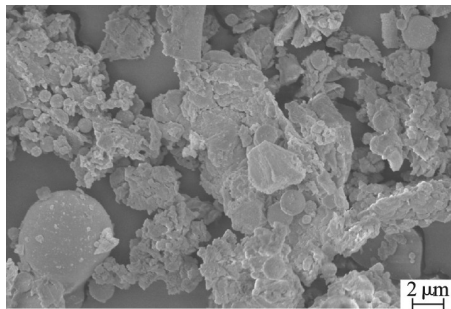


图 2 材料扫描电镜图 (a) 热反应前, (b) 热反应后

Fig. 2 SEM photos of (a) before thermal reaction, (b) after thermal reaction

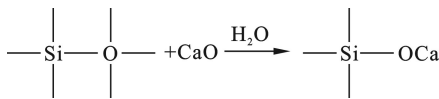


图 3 材料体系表面活化反应

Fig. 3 Activation reaction on the surface of materials

2.1.2 ICP-MS 与 XRF 分析 对 MT 的 ICP-MS 和 XRF 半定量分析结果,见表 3 和表 4。

表 3 MT 中重金属含量

Table 3 The content of heavy metals in MT

重金属	含量	筛选值
Cd	0.075	0.3
Zn	70.000	200.0
Pb	52.500	70.0
Cu	35.450	50.0

表 3 可知,MT 自身含有少量 Cd、Zn、Pb 及 Cu 重金属元素,但均低于 GB 15618—2018 标准中风险筛选值,因此,施加 MT 到农田不会加剧土壤镉污染风险或引入新的污染风险。由表 4 可知,MT 富含大量的硅氧化物、铝氧化物,同时含有少量 Ca、Fe、K、Mg、Ti、P 等中微量元素。

## 2.2 材料 Cd<sup>2+</sup> 吸附性能分析

2.2.1 温度对 MT Cd<sup>2+</sup> 吸附性能分析 不同热复合反应温度下制备的 MT 对 Cd<sup>2+</sup> 吸附率,见图 4。

孔隙中的自由水、吸附水和结合水等易挥发小分子物质,同时,在高温作用下,使孔隙中存在的碳酸盐、有机质等杂质得到去除,扩大了矿物孔隙,这些都进一步提高了 MT 的比表面积<sup>[33]</sup>。

表 2 比表面积测试结果

Table 2 Specific surface area test results

处理	BET/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
热复合反应前	11.64
热复合反应后	21.92

表 4 MT 半定量分析结果

Table 4 The semi-quantitative analysis results of MT

分子式	数值	分子式	数值
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.85	Ti	0.64
SiO <sub>2</sub>	43.34	P	0.09
CaO	6.78	S	0.38
Na <sub>2</sub> O	0.54	Ba	0.06
MgO	0.55	Sr	0.11
K <sub>2</sub> O	1.01	Mn	0.04
O	38.60	Zr	0.04
Fe	2.89	Cl	0.01

图 4 可知,MT 对溶液中 Cd<sup>2+</sup> 吸附率随反应温度升高呈现先上升后逐渐下降趋势,当制备温度为 250 °C 时,MT 对 Cd<sup>2+</sup> 溶液吸附效果最好,吸附率可达 99%。柯国军等<sup>[31]</sup>研究表明,粉煤灰中存在大量的致密的介稳结构的玻璃体,导致其化学稳定性较高,反应活性较差,单纯的生石灰在常温下对粉煤灰激发活化的效果并不理想。因此,推测低温下活化制备的 MT 对 Cd<sup>2+</sup> 吸附效果较差,与其中的粉煤灰激发活化效果不理想有关,当热复合反应温度太低时,不仅导致激发活化反应速度慢,而且生成的絮状水化产物减少,孔洞形成也相应减少。而当热

复合反应温度过高时,材料体系中原有的多孔结构又会发生坍塌,反而会降低材料的吸附性能,这与已有的研究结果相类似<sup>[34]</sup>。因此,MT的最佳制备温度为250℃,在此温度下,材料即可得到比较充分的活化,又能保证其内部结构的稳定存在。

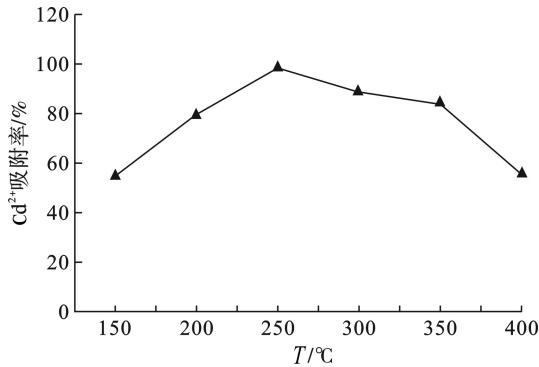


图4 不同反应温度下MT对Cd<sup>2+</sup>的吸附率  
Fig. 4 Adsorption ratio of Cd<sup>2+</sup> by MT at different reaction temperatures

2.2.2 MT的Cd<sup>2+</sup>吸附性能分析 以吸附量 $q_e$ 对平衡时溶液中Cd<sup>2+</sup>的浓度 $c_e$ 作图,得到等温吸附曲线,MT对Cd<sup>2+</sup>吸附数据的Freundlich方程和Langmuir方程线性拟合参数,见表5。

表5 Langmuir和Freundlich吸附等温方程参数  
Table 5 The parameters of Langmuir and Freundlich adsorption isotherms

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$B/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$R^2$	$K/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$n$	$R^2$
298	270.27	0.022	0.981	38.87	3.46	0.939

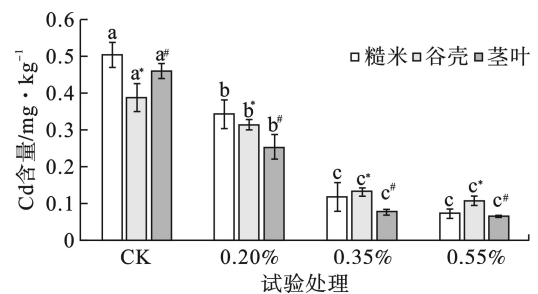
表5可知,MT对Cd<sup>2+</sup>吸附的Freundlich方程和Langmuir拟合的相关系数分别为0.939和0.981,吸附更符合Langmuir吸附模型,随着Cd<sup>2+</sup>浓度的增加,MT对Cd<sup>2+</sup>吸附量呈现先增加后逐渐趋于稳定,直至达到饱和吸附量。Freundlich方程拟合结果显示,MT吸附Cd<sup>2+</sup>的 $1/n$ 值为0.289,小于0.5,说明MT对Cd<sup>2+</sup>的吸附易于发生。由Langmuir方程计算出MT对Cd<sup>2+</sup>的饱和吸附量为270.27 mg/g( $q_m$ )。由于吸附过程在溶液pH为6.0的条件下进行,排除了残余CaO化学沉淀作用影响,因此,MT对Cd<sup>2+</sup>的去除主要依靠自身对重金属吸附性能。

MT优异的Cd<sup>2+</sup>吸附性能,一方面主要得益于MT表面生成的大量的絮状水化物质,如水化硅酸钙等。此前,已有研究表明,水化硅酸钙有较强的重金属吸附能力,如张宏森等<sup>[35]</sup>研究发现水化硅酸钙对Cd<sup>2+</sup>的吸附容量大于200 mg/g,陶欢<sup>[36]</sup>以粉煤

灰酸熔法提铝后的残渣和电石渣为原料,制备了固废基水化硅酸钙,研究发现其对Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>和Ni<sup>2+</sup>的吸附量分别为371.66、221.84和213.74 mg/g,因此,水化物质的生成显著提高了MT的Cd<sup>2+</sup>吸附性能;另一方面,得益于MT比表面积的增加,由于热反应后内部空间被打开,使更多金属离子结合位点暴露出来,更有利于重金属离子的扩散吸附,增强了MT与Cd<sup>2+</sup>结合能力。当按0.125 g/50 mL比例投加时,MT对浓度为500 mg/L的高浓度Cd<sup>2+</sup>废水中Cd<sup>2+</sup>的去除率可达到99%。此前,周利民等<sup>[37]</sup>利用粉煤灰处理浓度为11.87 mg/L的含Cd<sup>2+</sup>废水时,当按1 g/50 mL比例投加时,Cd<sup>2+</sup>去除率仅为70%;叶力佳<sup>[38]</sup>用硅藻土处理20 mg/L的Cd<sup>2+</sup>废水时,当按0.2 g/50 mL比例投加时,Cd<sup>2+</sup>去除率最高可达到66.6%;罗太安等<sup>[39]</sup>用改性蒙脱石处理40 mg/L的Cd<sup>2+</sup>废水时,当投加量按0.2 g/50 mL比例时,其对废水中Cd<sup>2+</sup>的去除率也只能达到96%。他们不仅单位溶液体积投加材料多,且处理的废水浓度低,但去除效果却明显低于MT,可见MT对Cd<sup>2+</sup>的去除能力显著优于粉煤灰、硅藻土以及蒙脱石材料。

## 2.3 田间试验结果分析

2.3.1 MT田间修复效果分析 对试验田水稻糙米、谷壳及茎叶中镉含量分析,见图5。



注:不同小写字母或叠加对应符号表示差异显著( $P<0.05$ ),相同小写字母或叠加对应符号表示差异不显著( $P>0.05$ ),下同

图5 糙米、谷壳及茎叶中镉含量

Fig. 5 Cd content in Brown rice, Chaff, Stem and Leaf

图5可知,未施加MT的空白处理水稻(CK)的糙米镉含量为0.504 mg/kg,高于《食品安全国家标准食品中污染物限量:GB 2762—2017》中镉限值0.2 mg/kg的2.52倍,而施加MT的A、B、C处理小区,其水稻糙米、谷壳和茎叶中镉含量均较空白出现显著下降( $P<0.05$ ),糙米中镉含量较空白分别降低了31.9%、76.6%和85.5%;谷壳中镉含量较空白分别降低了19.1%、66.2%和72.2%;茎叶中镉含量较空白分别降低了44.8%、83.3%和

85.9%,降低率均随 MT 施加量的增加而增加。且 B 处理施加量时(即施加量为土壤耕作层质量的 0.35%),产出糙米中镉含量为 0.118 mg/kg,低于 GB 2762—2017 中镉限值,可用于食用。而陈思慧等<sup>[40]</sup>使用粉煤灰修复受镉污染水稻土时,当施加量为小区耕作层土壤(以 20 cm 耕作层厚度计算)质量的 1% 时,其糙米镉较空白降低率仅为 32.63%,远低于 B 处理下的 76.6%。赵丹<sup>[41]</sup>使用膨润土(主要成分蒙脱石)修复镉污染土壤盆栽试验显示,当土壤镉含量为 2 mg/kg,膨润土施加量为土壤质量的 3% 时,才能实现产出的糙米镉含量达到 GB 2762—2017 标准,此时糙米镉降低率为 55.26%,茎部镉降低率为 49.6%,叶部镉降低率为 46.5%。王冬柏<sup>[42]</sup>研究表明,天然硅藻土在固定重金属镉方面,效果不及膨润土。可见,在相同施加量条件下,MT 对水稻各部位镉降低效果优于单独使用粉煤灰、蒙脱石及硅藻土材料,修复效率得到显著提高。

对收获水稻后土壤的镉有效态分析,见图 6。

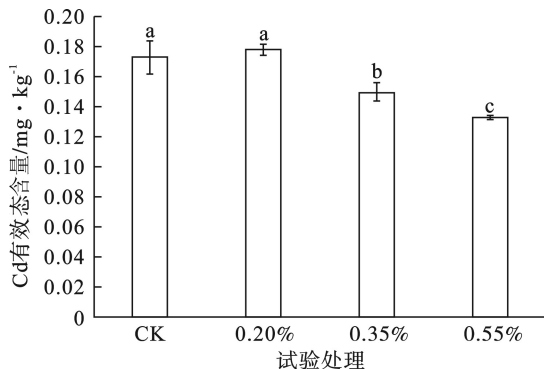


图 6 土壤中镉有效态含量

Fig. 6 Available Cd in soil

图 6 可知, a 处理小区与空白相比,土壤镉有效态含量并没有显著性差异,推测可能是由于 a 处理 MT 施加量较少,导致该小区较空白土壤镉有效态含量变化并不显著。而 b、c 处理小区较空白土壤镉有效态含量则呈现显著性降低( $P < 0.05$ ),降低率分别为 13.3% 和 23.1%,随 MT 施加量的增加而增加。可见,当 MT 施加量达到一定量后,可显著降低土壤中镉有效态的含量。同时,测得各小区土壤 pH 介于 5.55 ~ 6.09 之间,较施加 MT 前差异不大,未出现明显碱化现象。

2.3.2 MT 田间修复机理分析 试验田施加 MT 后,一方面由于 MT 体系热反应后,内部空洞、孔道及孔隙得到大幅增加,可为土壤中镉的负载提供更多有效空间,从而更有利于土壤中镉扩散到材料表

面与之结合。另一方面,MT 表面生成的硅酸盐等絮状水化物质可将土壤中迁移性较强的镉通过静电吸引、离子交换等作用固定在材料表面,从而减少土壤中处于活化态的镉含量。此外,MT 表面暴露的少量自由—OH 和材料体系的弱碱性也可与土壤中的镉产生化学反应,使镉由活化态转变成稳定态,进一步降低土壤中镉的可迁移性<sup>[36,43-44]</sup>。正是在这一系列因素的共同作用下,使得施加 MT 的各小区土壤镉有效态含量较空白呈现下降。已有研究表明,植物对镉吸收量与土壤镉有效态含量存在显著的正相关<sup>[45-46]</sup>。对水稻各部位镉含量与土壤有效态镉含量进行相关性分析,相关系数,见表 6。

表 6 水稻各部位镉含量与土壤有效态镉含量的相关关系  
Table 6 Correlations between contents of Cd in different parts of rice and available contents of Cd in soil

有效态	水稻各部位镉含量		
	糙米	谷壳	茎叶
土壤镉有效态含量	0.88	0.91	0.80

表 6 可知,水稻糙米、谷壳及茎叶中镉含量与土壤有效态镉含量之间存在较强的正相关关系,因此,土壤有效态镉含量的降低导致水稻各部位对镉吸收富集减少。另外,土壤 pH 的测试结果显示,MT 的施用并未明显提高土壤的 pH,因此,土壤镉有效态的降低并不是主要依靠调节土壤 pH 来实现,与传统的依靠生石灰调节土壤 pH,进而实现土壤重金属有效态降低有所不同<sup>[47]</sup>。因此,MT 对土壤镉有效态的显著降低效果,主要还是依靠热复合反应后增大的比表面积和生成的水化物质,进而实现水稻对土壤镉吸收富集的减少。

此外,土壤的胶体是土壤重要的组成部分,其对土壤重金属的固定起到非常重要的作用,硅藻土和蒙脱石黏土矿物施加到土壤后一般带负电荷,增加了土壤的胶体数量,进而增加了土壤对镉的吸附固定能力,同时,也弥补了粉煤灰粘度较低的缺点<sup>[27,48]</sup>。MT 通过各材料的优势互补,形成超越单一材料的显著应用优势,弥补了单一材料使用的不足。

2.3.3 MT 田间修复应用成本分析 农田土壤重金属污染多是由污水灌溉、大气沉降和化肥农药使用引起,因此污染普遍存在面积大、范围广的特点<sup>[49-50]</sup>。这也直接导致农田土壤钝化修复应用过程中对钝化材料的需求量较大,一些污染较重地块甚至需在

修复过程中反复多次追加钝化材料,以维持其钝化效果。因此,在野外大田钝化修复实施过程中,修复材料的成本就成为一个重要的关注点。为控制农田污染修复成本,同时避免钝化材料使用可能引发的二次污染,具有钝化修复效果的天然材料就成为许多钝化修复应用的优先选择,如硅藻土、蒙脱石,这些黏土矿物质常被直接用于修复治理镉污染农田,但由于受材料自身吸附容量的限制,常常需要较大的施用量才能达到满意的修复效果,这无疑造成修复成本的大幅增加<sup>[51]</sup>。

粉煤灰作为电厂燃煤产生的大宗工业固体废物,由于其储存给企业带来经营成本提高和环保压力增大,因而其来源几乎零成本<sup>[52]</sup>。将其作为制备 MT 的材料,既解决了粉煤灰作为工业固体废物利用困难的问题,又有助于降低 MT 成本,同时还避免了粉煤灰单独使用修复效果差的问题,辅助合成原料硅藻土、蒙脱石虽价格相对较高,但用量相对较少,所以 MT 材料总体成本较低,目前每公斤材料成本约为 2 元,较当前含硫、磷、氮和生物炭类修复材料具有显著的价格优势,其实用性和可推广性更强<sup>[53-54]</sup>。

此外,农田土壤的理化性质和微量元素含量也影响农作物的生长。MT 相比直接施用石灰调节土壤 pH 值来修复受污染土壤,不会对土壤理化性质造成二次破坏,其安全性更高。而且,其富含多种植物所需中微量元素(见表 4),施加到土壤后,可提高土壤中一些元素的含量,增强了土壤肥力,更有利于农作物生长。

### 3 结论

(1)热复合反应制备的 MT 材料,其比表面积增加近 1 倍,对溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  具有优异的吸附性能,饱和吸附量可达 270.27 mg/g,这主要得益于热复合反应后生成的水化产物和比表面积的增加。

(2)MT 能较好抑制水稻各部位对土壤镉的吸收富集,且效率高于单独使用粉煤灰、硅藻土和蒙脱石。

(3)MT 主要通过吸附作用来降低土壤镉有效态含量,进而实现减少水稻各部位对土壤镉的吸收富集,产出符合国家食品安全标准的稻米,让受污染耕地得到安全利用,不同于传统的调节土壤 pH。其在大田应用中的长效性还有待进一步研究。

(4)MT 应用于农田土壤镉污染修复,不仅为粉煤灰提供了高效的利用方式,还降低了镉污染农田修复成本,同时提高了环境安全性,增强了土壤肥力,其实用性和可推广性更强。

### 参考文献

- [1] SONG S, LI Y J, LI L, et al. Arsenic and heavy metal accumulation and risk assessment in soils around mining areas: The urad houqi area in arid northwest china as an example[J]. *International journal of environmental research and public health*, 2018, 15(11): 2410 - 2427.
- [2] ZHAN F, ZENG W, YUAN X, et al. Field experiment on the effects of sepiolite and biochar on the remediation of Cd-and Pb-polluted farmlands around a Pb-Zn mine in yunnan province, china[J]. *Environmental science and pollution research*, 2019, 26(8): 7743 - 7751.
- [3] 程睿. 铜矿弃渣场下游农田土壤重金属污染特征及健康风险评估[J]. *环境工程技术学报*, 2020, 10(2): 280 - 287.
- [4] SUN Z, CHEN J, WANG X, et al. Heavy metal accumulation in native plants at a metallurgy waste site in rural areas of northern china[J]. *Ecological engineering*, 2016, 86: 60 - 68.
- [5] 邱坤艳, 赵阳, 赵林林, 等. 铅冶炼区土壤剖面重金属污染特征及风险评估[J]. *环境保护科学*, 2020, 46(6): 155 - 159.
- [6] LIU M, HUANG B, BI X, et al. Heavy metals and organic compounds contamination in soil from an e-waste region in south china[J]. *Environmental science: processes & impacts*, 2013, 15(5): 919 - 929.
- [7] 薛成杰, 方战强, 王伟. 电子废物拆解场地复合污染土壤修复技术研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(1): 103 - 108.
- [8] 齐雁冰, 楚万林, 蒲洁, 等. 陕北某化工企业周围灌溉区土壤-作物系统重金属积累特征及评价[J]. *环境科学*, 2015, 36(4): 1453 - 1460.
- [9] 李剑睿, 徐应明, 林大松, 等. 农田重金属污染原位钝化修复研究进展[J]. *生态环境学报*, 2014, 23(4): 721 - 728.
- [10] QIN G, NIU Z, YU J, et al. Soil heavy metal pollution and food safety in china: effects, sources and removing technology[J]. *Chemosphere*, 2021, 267: 129205.
- [11] 上官宇先, 尹宏亮, 徐懿, 等. 不同钝化剂对水稻小麦籽粒镉吸收的影响[J]. *生态环境学报*, 2022, 31(2): 370 - 379.
- [12] JUDITH J B, MAX H, BEAT J B, et al. Cadmium body burden of the Swiss population[J]. *Food additives & contaminants: part a, chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment*, 2015, 32(8): 1265 - 1272.
- [13] 王进进, 杨行健, 胡峥, 等. 基于风险等级的重金属污染耕地土壤修复技术集成体系研究[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(2): 249 - 256.
- [14] DERAKHSHAN N Z, JUNG M C, KIM K H. Remediation of soils contaminated with heavy metals with an emphasis on immobilization technology[J]. *Environmental geochemistry and*

- health, 2018, 40(3): 927 – 953.
- [15] LIANG X F, HAN J, XU Y M, et al. In situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite[J]. *Geoderma: an international journal of soil science*, 2014, 235: 9 – 18.
- [16] 任志盛, 刘数华. 重金属污染土壤修复研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(6): 2042 – 2051.
- [17] 胡艳美, 王旭军, 党秀丽. 改良剂对农田土壤重金属镉修复的研究进展[J]. *江苏农业科学*, 2020, 48(6): 17 – 23.
- [18] 赵秋香, 黄晓纯, 李媛媛, 等. 蒙脱石-OR-SH 复合体修复剂对重金属污染土壤中 Cd 的钝化效果[J]. *环境化学*, 2014, 33(11): 1871 – 1877.
- [19] KONG L L, ZHOU Q X. Influences of biochar aging processes by eco-environmental conditions[J]. *Advanced materials research*, 2013, 790: 467 – 470.
- [20] 欧阳婷婷, 蔡超, 林姗姗, 等. 炭基和磷基复配材料钝化修复土壤镉污染[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(7): 2379 – 2388.
- [21] 周世伟, 徐明岗. 磷酸盐修复重金属污染土壤的研究进展[J]. *生态学报*, 2007, 27(7): 3043 – 3050.
- [22] 章绍康, 弓晓峰, 易佳璐, 等. 多种强化技术联合植物修复重金属污染土壤机制探讨[J]. *江苏农业科学*, 2019, 47(14): 1 – 6.
- [23] 李念, 李荣华, 冯静, 等. 粉煤灰改良重金属污染农田的修复效果植物甄别[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(16): 213 – 219.
- [24] 王建乐, 谢仕斌, 涂国权, 等. 多种材料对铅镉污染农田土壤原位修复效果的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(2): 325 – 332.
- [25] 杨雨中, 朱健, 肖媛媛, 等. Fe-Al 改性硅藻土的制备及其对土壤 Cd 污染固定化效果[J]. *环境科学*, 2018, 39(8): 2854 – 2866.
- [26] 陈远其, 张煜, 陈国梁. 石灰对土壤重金属污染修复研究进展[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(8): 1419 – 1424.
- [27] LI C, LI Y, SUN H, et al. The composition of fly ash glass phase and its dissolution properties applying to geopolymeric materials[J]. *Journal of the american ceramic society*, 2011, 94(6): 1773 – 1778.
- [28] 朱健, 王平, 林艳, 等. 不同产地硅藻土原位控制土壤镉污染差异效应与机制[J]. *环境科学*, 2016, 37(2): 717 – 725.
- [29] ATASOY A D, BILGIC B. Adsorption of copper and zinc ions from aqueous solutions using montmorillonite and bauxite as low-cost adsorbents[J]. *Mine water and the environment*, 2018, 37(1): 205 – 210.
- [30] 李媛媛, 江海燕, 曹鹏, 等. 一种用于修复土壤重金属 Cd 污染的钝化剂及其制备方法: 中国, 111073653B[P]. 2021-03 – 16.
- [31] 柯国军, 杨晓峰, 彭红, 等. 化学激发粉煤灰活性机理研究进展[J]. *煤炭学报*, 2005, 30(3): 366 – 370.
- [32] 张德懿, 马颖, 王毅, 等. C/粉煤灰复合吸附材料的制备及表征[J]. *应用化学*, 2011, 28(8): 942 – 948.
- [33] 张伟丽. 硅藻土复合改性及其对 Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>吸附研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2014.
- [34] 李文清, 邹萍. 粉煤灰吸附废水中重金属的研究现状与进展[J]. *工业水处理*, 2022, 42(9): 46 – 55.
- [35] 张宏森, 郭语桐, 蒋保江, 等. 水化硅酸钙的制备及其吸附性能[J]. *黑龙江科技大学学报*, 2018, 28(1): 65 – 69.
- [36] 陶欢. 固废基水化硅酸钙的制备及其去除重金属性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
- [37] 周利民, 刘峙嵘, 黄群武. 用粉煤灰吸附废水中的金属离子[J]. *化工环保*, 2006, 26(6): 506 – 509.
- [38] 叶力佳. 硅藻土对废水中重金属离子的吸附性能研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2003.
- [39] 罗太安, 刘晓东. 改性膨润土对 Cd(II) 的吸附性能研究[J]. *环境工程*, 2005, 23(1): 80 – 81.
- [40] 陈思慧, 张亚平, 李飞, 等. 钝化剂联合农艺措施修复镉污染水稻土[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(3): 563 – 572.
- [41] 赵丹. 膨润土对镉污染土壤钝化修复效应研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2014.
- [42] 王冬柏. 五种矿物固化剂对土壤镉污染的原位化学固定修复[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2014.
- [43] DEMMATAS D, MENG X. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils[J]. *Engineering geology*, 2003, 70(3-4): 377 – 394.
- [44] 张鹏, 李大鹏, 马军涛. 粉煤灰基催化剂在环境污染物治理方面的应用[J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(7): 180 – 188.
- [45] LIANG X, HAN J, XU Y, et al. In situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite[J]. *Geoderma*, 2014, 235: 9 – 18.
- [46] WANG G, SU M Y, CHEN Y H, et al. Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern china[J]. *Environmental pollution*, 2006, 144(1): 127 – 135.
- [47] GRAY C W, DUNHAM S J, DENNIS P G, et al. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud[J]. *Environmental pollution*, 2006, 142(3): 530 – 539.
- [48] 杭小帅, 周健民, 王火焰, 等. 黏土矿物修复重金属污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2007, 1(9): 113 – 120.
- [49] 蔡鑫. 不同土壤改良剂对土壤重金属钝化效果的研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2021.
- [50] ZHANG Q, WANG C. Natural and human factors affect the distribution of soil heavy metal pollution: a review[J]. *Water, air, & soil pollution*, 2020, 231(7): 1 – 13.
- [51] 孙向辉, 蔡寒玉, 丁军. 黏土矿物钝化修复重金属污染农田土壤研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2018, 46(32): 7 – 9.
- [52] 姜龙. 燃煤电厂粉煤灰综合利用现状及发展建议[J]. *洁净煤技术*, 2020, 26(4): 31 – 39.
- [53] 刘文华, 冯超, 赵秋香, 等. 一种治理土壤重金属污染的巯基-蒙脱石复合体材料的制备方法: 中国, CN102660293B[P]. 2014-12 – 03.
- [54] 申高明, 皇改革. 可降解氨基酸型螯合剂在重金属污染土壤修复中的应用进展[J]. *河南科技*, 2019(1): 139 – 140.