

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2021.05.017

负豪, 李远, 杨帅, 等. 磁性黏土颗粒对污染土壤中镉去除作用的初步研究. 土壤, 2021, 53(5): 1015–1022.

磁性黏土颗粒对污染土壤中镉去除作用的初步研究^①

负豪^{1,3}, 李远^{1,3}, 杨帅^{1,3}, 邱炜^{2,3}, 刘国明^{2,3}, 朱侠^{2,3}, 司绍诚^{1,3}, 骆永明^{1,2,3*}

(1 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所), 山东省海岸带环境过程重点实验室, 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东烟台 264003; 2 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008; 3 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 本研究使用了一种毫米级磁性黏土颗粒吸附材料测试其对土壤 Cd 的去除性能, 材料记为巯基改性凹凸棒@沸石(MSAZ)。通过对不同类型人工模拟 Cd 污染土试验表明, 材料最佳施用量为 MSAZ 与土壤质量比 1 : 5, 此时在人工模拟污染红壤中 0.43 mol/L HNO₃ 提取态 Cd 的单个材料施用去除率高达 95%, 在人工模拟的棕壤和黑土也可达 75%~80%。通过对实际的 Cd 高背景旱地土壤和 Cd 污染水稻土的去毒试验表明, MSAZ 对这两种土壤中 0.43 mol/L HNO₃ 提取态 Cd 的首次施用去除率均约 40%; 经过 5 次重复利用后, MSAZ 对污染水稻土中 0.43 mol/L HNO₃ 提取态 Cd 的累积去除率可达 98%, 并且该材料依然保持着 85% 的吸附能力, 回收率仍高于 80%。本研究的磁性黏土颗粒具有较强的土壤 Cd 去除性能和应用潜力, 可为农田土壤 Cd 污染的原位修复提供材料及技术支持。

关键词: 镉; 吸附法; 磁性材料; 黏土矿物; 原位修复; 农田土壤

中图分类号: X53 **文献标志码:** A

Preliminary Study on Removal of Cadmium from Contaminated Soil by Magnetic Clay Particles

YUN Hao^{1,3}, LI Yuan^{1,3}, YANG Shuai^{1,3}, QIU Wei^{2,3}, LIU Guoming^{2,3}, ZHU Xia^{2,3}, SI Shaocheng^{1,3}, LUO Yongming^{1,2,3*}

(1 Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Shandong Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China; 2 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A millimeter-level magnetic clay particle adsorption material recorded as MSAZ was used to test its soil Cd removal efficiency. For different simulated Cd-contaminated soils, the results showed that the optimal mass ratio of MSAZ : soil was 1 : 5. With this application ratio, the removal rate of 0.43 mol/L HNO₃ extracted Cd in the simulated red soil was as high as 95% in a single application, and the removal rates could also reach 75%—80% in the brown and black soils. For dryland soils with high Cd background values and Cd-contaminated paddy soils, the results showed that the removal rate of 0.43 mol/L HNO₃ extracted Cd by MSAZ was about 40% from the two soils in a single application. After five times of repeated use, the cumulative removal rate of 0.43 mol/L HNO₃ extracted Cd on MSAZ reached 98% from the actual Cd-contaminated paddy soil. The MSAZ still maintained 85% adsorption capacity, and its recovery rate was higher than 80% after five reusing cycles. The magnetic clay particles tested in this study has excellent soil Cd removal performance and showed potential application prospect, which can provide materials and technical supports for subsequent in-situ treatment of Cd pollution in farmland soil.

Key words: Cadmium; Adsorption; Magnetic materials; Clay minerals; In-situ remediation; Farmland soil

我国土壤污染防治形势较为严峻, 涵盖农用地、建设用地、矿区、油田和军事用地^[1], 其中农用地污染有着面广、量大的特点^[2]。根据全国土壤污染状况调查^[3]显示, 我国耕地土壤污染点位超标率达 19.4%,

主要污染物为重金属, 其中镉(Cd)污染点位超标率达到 7.0%, 并且以轻微和轻度污染为主。从空间上来看, 农田土壤中 Cd 的污染分布呈现出从西北到东南、从东北到西南方向逐渐升高的趋势, 从污染原因上来

①基金项目: 国家自然科学基金重大项目(41991330)资助。

* 通讯作者(ymluo@issas.ac.cn)

作者简介: 负豪(1995—), 男, 山东聊城人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染修复。E-mail: hyun@yic.ac.cn

说,北方省份(如河北省)主要因工业大气沉降造成,南方省份(如湖南省)主要因为污水灌溉造成^[4]。在目前的 Cd 污染农田修复工作中,常用的方法包括水肥管理^[5]、客土换土法^[6]、固化/稳定化^[7]和超积累植物修复法等^[8]。但是目前应用的多数方法有着易造成土壤二次污染以及并没有降低土壤中 Cd 含量等不足,基于此,迫切需要开发一种高效、经济的物理化学修复方法来去除农田中的 Cd。

目前在利用吸附法处理重金属污染的研究中磁性吸附材料是一个热点,其易于嫁接高吸附容量基质,并可以通过简单外部磁场快速富集分离,从而达到有效吸附去除重金属的目的^[9]。现阶段已研发的磁性材料大体上可以分为 4 类:①单元改性的磁性材料,这类材料是以 Fe₃O₄ 纳米材料为基体,对其进行了单一官能团的改性,比如氨基官能化^[10]或巯基官能化^[11]。它们的特点是在水溶液中对重金属有着较好的吸附去除效果,但是不便于在土壤中的应用,并且自身并不稳定;②多元复合磁性材料,这类材料是将多种材料或官能团复合在一起形成的,如 Ppy-Fe₃O₄/rGO^[12],它们的特点是在水溶液体系对重金属有着较好的处理效果,自身性质比单元改性的材料更加稳定,但是这些材料成本较高,难以大规模生产;③外接其他材料的磁性材料,这类材料是将 Fe₃O₄ 纳米材料的磁性与其他材料结合形成的,可以结合石墨烯^[13]、壳聚糖^[14]或者生物质炭^[15],也是目前研究比较热门的一种材料,它们的特点就是吸附效果很好,但是制备流程复杂,不易于推广;④生物基磁性材料,是一种利用磁小体的新兴材料,磁小体是由趋磁性细菌以高度有序的链状结构形成的生物磁铁矿,如磁性方解石^[16],这种材料的特点是对重金属吸附效果优

良,同时具备较低的生物毒性,但是产量较低,同样难以推广。目前的磁性吸附材料以应用于水环境中为主,在土壤环境中的 Cd 去除效果尚未得到有效证实,并且上述材料均为纳/微米级材料,在实际土壤环境中存在难以回收的问题。

本研究针对以上不足,使用了一种毫米级磁性黏土颗粒,研究其对模拟和实际 Cd 污染土壤的修复性能以及材料的循环利用性能。该材料制备流程简单,成本较低并且易于回收,可为 Cd 污染农田土壤原位修复提供理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤分为模拟 Cd 污染土壤和实际 Cd 污染土壤。供试土壤均为表层土壤(0~20 cm),于室内阴凉处自然风干,去除草根、石砾后压碎,过 10 目尼龙筛。混合样品经四分法取样,由玛瑙研钵研磨后过 100 目尼龙筛。

模拟 Cd 污染土壤选用黑土、棕壤和红壤 3 种土壤,分别取过 10 目尼龙筛后土壤样品 1.0 kg,用喷瓶均匀喷洒 100 ml 的去离子水和两种浓度的 CdCl₂ 溶液,并在喷洒的同时进行搅拌。控制土壤含水量为田间持水量的 65%,室温条件下老化 30 d,然后风干磨细,过 100 目筛。不同浓度梯度的模拟 Cd 污染土壤 pH 和 Cd 含量如表 1 所示。

实际 Cd 污染土壤分为水稻土和高背景旱地农田土,土壤 pH 和 Cd 含量如表 2 所示。

本试验所采用的无水氯化镉、无水乙醇和浓硝酸等药品均购自国药集团化学试剂有限公司。试验用水为 18.2 MΩ·cm 去离子水。

表 1 模拟 Cd 污染土壤的 pH 和 Cd 含量
Table 1 pH values and Cd contents of simulated Cd-contaminated soils

土壤类型	采集地点	利用方式	土壤编号	pH	全 Cd 含量(mg/kg)	0.43 mol/L HNO ₃ 提取态 Cd 含量(mg/kg)
棕壤(筒育湿润淋溶土)	山东烟台	果园	棕壤 1	5.66	0.47	0.17
			棕壤 2	5.51	1.11	0.68
			棕壤 3	5.30	2.71	1.75
红壤(黏化湿润富铁土)	江西鹰潭	稻田	红壤 1	4.96	0.26	0.05
			红壤 2	4.91	4.47	4.22
			红壤 3	4.53	23.5	22.0
黑土(筒育湿润均腐土)	黑龙江海伦	稻田	黑土 1	5.86	0.39	0.25
			黑土 2	5.78	0.88	0.61
			黑土 3	5.53	1.56	1.32

注:土壤类型为土壤发生分类和系统分类亚类,根据龚子同等^[17]著《土壤发生与系统分类》。

表 2 实际 Cd 污染农田土壤的 pH 和 Cd 含量
Table 2 pH values and Cd contents of actual Cd-contaminated farmland soils

利用方式	采集地点	土壤类型	土壤编号	pH	全 Cd 含量 (mg/kg)	0.43 mol/L HNO ₃ 提取态 Cd 含量(mg/kg)
稻田	江苏太仓	淹育水稻土(简育水耕人为土)	水稻土 1	6.70	0.79	0.59
	湖南长沙	潴育水稻土(铁聚水耕人为土)	水稻土 2	6.74	0.45	0.32
旱地	贵州哨坡组	黄壤(铝质常湿淋溶土)	高背景 1	5.46	1.95	0.73
	贵州牛街村	黄壤(铝质常湿淋溶土)	高背景 2	5.53	3.27	1.72

1.2 磁性黏土颗粒

本研究所用的磁性黏土颗粒由中国科学院南京土壤研究所提供, 该材料主要由巯基改性凹凸棒土、沸石组成吸附基体, 由 Fe₃O₄ 构成磁性基体, 通过海藻酸钠与氯化钙反应生成海藻酸钙的原理进行塑形, 记为 MSAZ。

1.3 试验设计

1.3.1 模拟污染农田土壤 Cd 去除试验 按 MSAZ : 供试老化土壤=1 : 5 的质量比, 称取 10.00 g 过 100 目供试土壤于 50 ml 离心管中, 加入 20.00 ml 去离子水, 然后加入 2.00 g MSAZ, 同时设置空白(不加 MSAZ), 在 120 r/min 下室温振荡 12 h, 设置 2 组平行。振荡结束后于 2 000 r/min 条件下离心 10 min, 上清液过 0.45 μm 滤膜后测定 Cd 的质量浓度。试验结束后, 利用磁棒将离心管中的磁性材料吸出, 用去离子水将磁棒上的磁性小球冲洗至烧杯中, 清洗之后在 80 °C 条件下烘干, 称重测定回收率。同时将每组去除 MSAZ 之后的土壤样品在 80 °C 下烘干, 研磨过 100 目筛后测定强提取(0.43 mol/L HNO₃ 提取)态 Cd 含量。

选用红壤 2(表 1)作为典型 Cd 污染土壤, 开展材料用量梯度试验并计算材料的最大吸附量, 设置 MSAZ:土壤的质量比为 1 : 5、1 : 10、1 : 20、1 : 50 和 1 : 100, 除材料和土壤的质量比不同, 其余有关 Cd 的吸附、提取和测定步骤与上述试验相同。

1.3.2 实际污染农田土壤 Cd 去除试验 按供试 MSAZ : 土壤=1 : 5 的质量比开展试验, 有关 Cd 的吸附、提取和测定步骤同 1.3.1。

1.3.3 MSAZ 在实际 Cd 污染农田土壤中重复利用试验 供试土壤为水稻土 1(表 2), 重复利用 5 次, 试验分为两种方式: ①针对土壤的循环累积去除试验, 即针对同一供试土壤, 每一次处理后使用 0.43 mol/L HNO₃ 解吸 MSAZ, 按照每一次处理后的土壤质量重新投放解吸后的 MSAZ, 测试 MSAZ 循环处理 5 次后的累积去除率; ②针对材料的循环去除性能试验: 即针对同一 MSAZ 材料, 每一次使用 0.43 mol/L

HNO₃ 解吸后, 重新投加到未处理的原始 Cd 污染土壤开展试验, 测试 5 次重复利用后材料本身去除能力的保持程度。处理时间为 24 h, 其余有关 Cd 的吸附、提取和测定步骤同 1.3.1。

1.4 测试方法

使用电子扫描显微镜(s-4800, 日立, 日本)对 MSZA 进行微观形貌分析; 使用能谱仪(EX-350, 日立, 日本)分析此材料的元素组成; 使用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS5, 赛默飞世尔, 美国)对 MSZA 进行功能团定性分析; 使用光学显微镜(BX53, 奥林巴斯, 日本)对材料平均粒径进行测算, 使用物理吸附仪(ASAP 2400, 麦克, 美国)对 MSAZ 比表面积进行测定。

土壤 pH 采用土水比 1 : 2.5(*m* : *V*), 使用 pH 计(FiveGo, 梅特勒-托利多, 瑞士)测定。土壤强提取态 Cd 采用 0.43 mol/L HNO₃ 提取。0.43 mol/L HNO₃ 可以提取出水溶态、弱交换态和部分铁锰氧化态的 Cd, 可指示土壤中 Cd 对植物的有效性^[18]。具体方法为取 2.00 g 过 100 目筛的土样于 50 ml 离心管中, 加入 20.00 ml 0.43 mol/L 的 HNO₃(土液比为 1 : 10, *m* : *V*), 120 r/min 室温振荡 4 h, 取出后在 2 000 r/min 条件下离心 10 min, 上清液过 0.45 μm 滤膜后使用 ICP-MS(ELAN DRC II, 珀金埃尔默, 美国)测定 Cd 的质量浓度。

1.5 数据处理

利用 Excel 2017 进行试验数据的基础处理, 利用 Origin 2018 进行图表绘制, 数据表示选用平均值±标准差。

2 结果和讨论

2.1 MSAZ 的表征分析

MSAZ 的表面形貌如图 1 所示。通过材料的实物图和扫描电镜图(图 1A 和 1B), 可以发现本研究测试的 MSAZ 材料颗粒较为均匀, 表面具有丰富的孔隙, 利于重金属离子进入材料的固液边界层, 进而进入材料表面及其微/介孔; 与材料所含的活性位点结合(如

氨基、羧基、巯基等),从而利于其对重金属的去除^[19]。通过扫描电镜-能谱分析(图 1C 和 1D),发现该材料 O、Si 和 Al 元素的质量占比分别为 53.5%、22.0% 和

6.28%,这也符合该材料的组成成分中以黏土矿物为主的特性,同时 S 元素的质量占比为 2.06%,说明该材料在制备过程中可能成功实现了巯基改性。

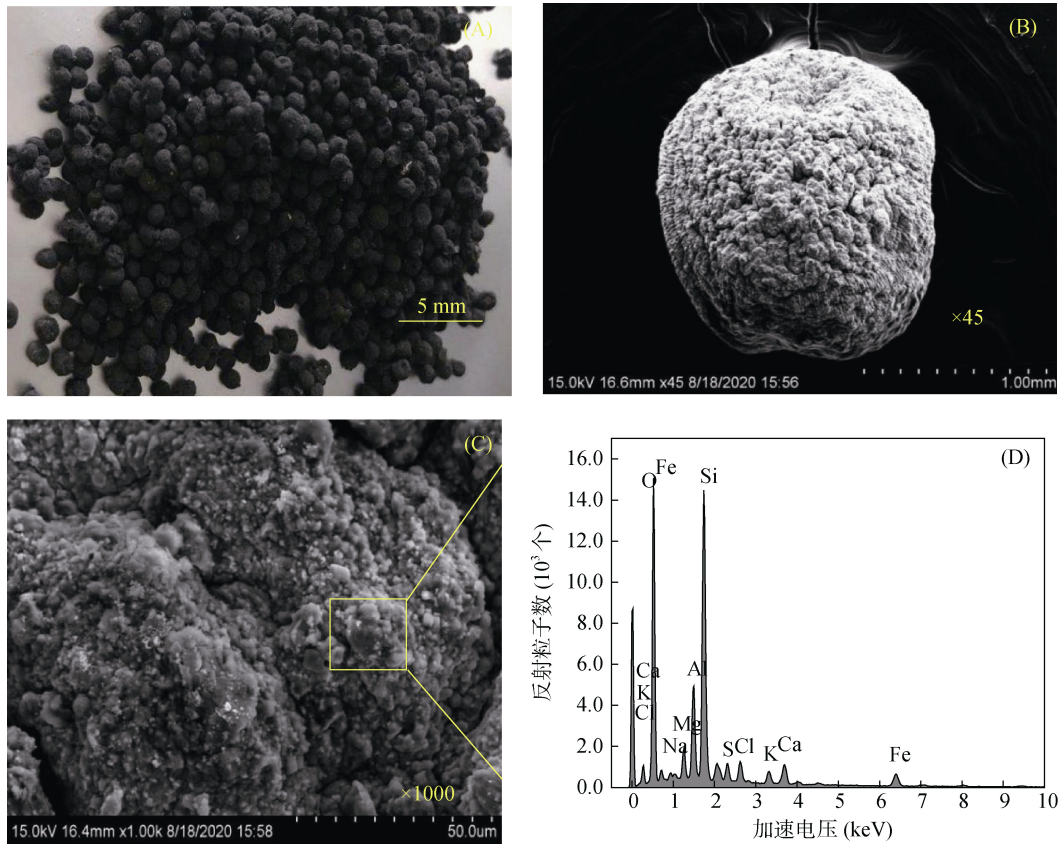


图 1 MSAZ 的实拍图(A)、单颗粒扫描电镜图(B)、扫描电镜放大图(C)和能谱图(D)

Fig. 1 Photograph (A), single particle SEM image (B), enlarged SEM image (C) and energy spectrum (D) of MSAZ

MSZA 的红外光谱图如图 2 所示。3 355 cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 伸缩峰,归属于内羟基;1 006 cm^{-1} 处的峰为 Si-O-Si 的伸缩振动峰^[20];1 595 cm^{-1} 处为 COO^- 的不对称伸缩振动峰^[21];1 970 cm^{-1} 左右的峰说明该材料中可能存在一些 $\text{C}\equiv\text{C}$ 不饱和键;1 430 cm^{-1} 为 C-H 的伸缩振动峰^[22];在 2 500 ~ 2 600 cm^{-1} 处并没有观察到明显的 $-\text{SH}$ 的伸缩振动峰,这是因为巯基的红外吸收微弱。本试验中的现象与其他学者研究^[11]一致。

经过相应的仪器测试,MSAZ 的平均粒径为 1.35 μm ,密度为 1.67 g/cm^3 ,BET 比表面积为 6.10 m^2/g ,微孔比表面积为 1.81 m^2/g ,总孔体积为 0.013 cm^3/g ,平均孔径为 8.29 nm。

2.2 MSAZ 对模拟污染土中 Cd 的去除性能

MSAZ 对模拟污染土中 Cd 的去除性能如图 3 所示。由于孔扩散作用、黏土矿物本身具有对重金属的离子交换和络合作用^[23],以及巯基上所带负电荷对金属阳离子的静电吸引作用^[11],该材料能够对土壤中

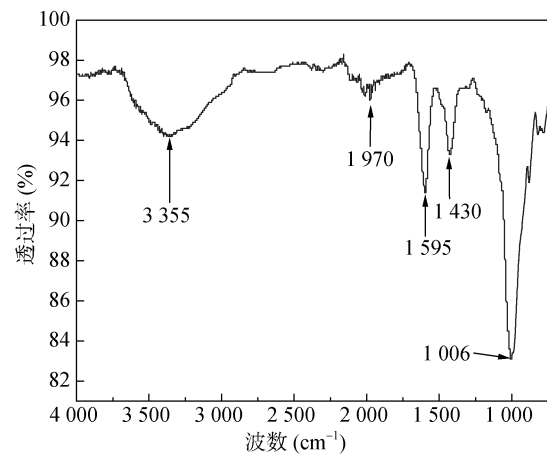


图 2 MSAZ 的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of MSAZ

的 Cd 进行很好的吸附去除,但对不同的土壤处理效果有所不同。MSAZ 对红壤 2 和红壤 3 的 Cd 去除率分别达到了 94.8% 和 96.1%,强提取态 Cd 含量从 4.22 mg/kg 和 21.97 mg/kg 分别降到 0.22 mg/kg 和 0.86 mg/kg 。但是在模拟污染的棕壤和黑土中的处理

效率有所降低，分别为 74.8%、75.9% 以及 75.7%、79.9%。这是因为不同的土壤类型对 Cd 的吸附能力不同，不同的 pH、有机质含量和矿物组成^[24]会影响该材料对 Cd 的结合去除能力。相比较而言，阳离子交换量越大，对金属离子的吸附量较多^[25]。同时黑土含有较高的有机质含量，可以为重金属离子的滞留提供更多的吸附位点^[26]，使金属离子的可移动性降低从而难以被 MSAZ 吸附。土壤处理完成后，在对离心获得的上清液的测试中，红壤 3 的上清液中 Cd 的平均浓度较高，达到了 0.13 mg/L，但是上清液中的 Cd 总量只占原土中全 Cd 的 1.2%，说明土壤中的 Cd 主要是被 MSAZ 吸附去除，而不是从土壤中转移到了溶液中。

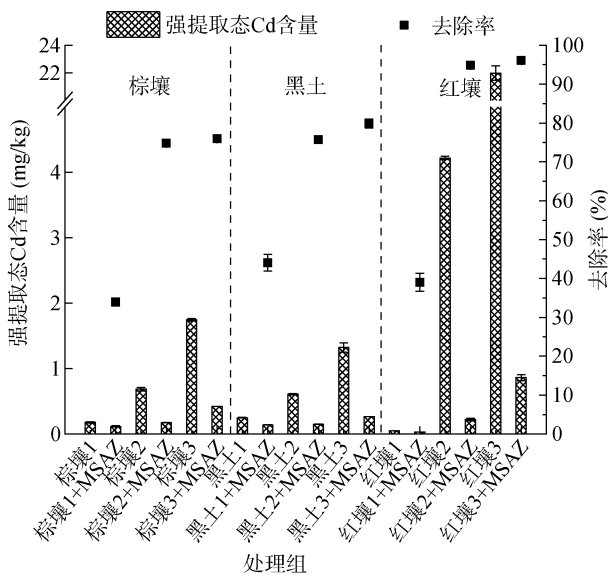


图 3 MSAZ 对不同类型模拟污染农田土壤中 Cd 的去除性能

Fig. 3 Removal performance of Cd on MSAZ in different simulated contaminated farmland soils

综合图 3 和表 1 可得，MSAZ 对较高 Cd 含量的模拟污染土壤的去除效果要高于较低 Cd 含量的模拟污染土壤，3 种不同性质的土壤均符合这个规律。一方面是因为外源 Cd 的含量越高，其水解程度就越强，会使得土壤的 pH 越低，而低 pH 不利于 Cd 的固定，可移动性变强^[27]；另一方面是因为 Cd 本身移动性强，难钝化，即使老化很长一段长时间，在土壤中 Cd 仍然主要以离子交换态存在^[28]。所以，在本试验的几种模拟污染土中，外源 Cd 的浓度越高，离子交换态 Cd 的占比就越高，越容易被 MSAZ 吸附去除。在 MSAZ 的回收率上，每个处理组施加材料 2.00 g，平均可回收 1.91 g，回收率达到了 95.5%。

由图 4 可知，当 MSAZ 与土壤的质量比从 1 : 5

降低到 1 : 20 时，处理效率由 94.8% 降低到 89.6%，仅降低了 5.26%；当质量比继续降低到 1 : 50 和 1 : 100 时，处理效率降为 76.6% 和 60.0%。可以看出，在质量比由 1 : 5 逐渐降为 1 : 10、1 : 20 时，处理效果略有降低，但仍保持相对较高的处理率，说明此时 MSAZ 是过量的；而当比例再降到 1 : 50 和 1 : 100 时，吸附能力下降明显，材料的吸附可能达到了饱和状态。值得一提的是，在材料与模拟污染土壤的质量比为 1 : 50 时，依然有着将近 80% 的高去除率。

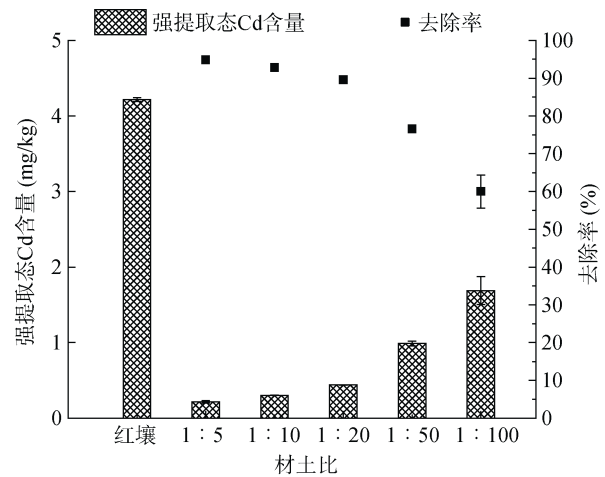


图 4 不同用量的 MSAZ 对模拟污染农田红壤中 Cd 的去除性能

Fig. 4 Removal performance of Cd on different MSAZ application amounts in simulated contaminated farmland red soil

2.3 MSAZ 对实际污染土中 Cd 的去除性能

吸附材料在土壤中的处理效果受多种因素影响，除了吸附材料自身的性能外，很大程度上还会受到土壤性质的影响^[24]。由图 5 可以看出，MSAZ 对高背景 1 和高背景 2 土壤中 Cd 的平均处理率(44.5%)要高于两种水稻土(40.9%)，这可能是因为：①由表 2 可以看出，两种高背景的土壤 pH 显著低于两种水稻土，pH 越低，Cd 的可迁移性就越高^[27]，从而更易被 MSAZ 捕集；②贵州旱地土壤有机碳密度降低^[29]，对重金属的吸附能力降低，所以 MSAZ 更易于吸附去除土壤中的 Cd；③水稻土 1 和水稻土 2 土壤的质地偏细，可能会阻塞材料表面的孔隙，从而阻止 Cd 进入材料微孔，减少对 Cd 的有效吸附位点，降低吸附能力。同时每个处理组施加材料 2.00 g，平均可回收 1.90 g，回收率达 95.0%。

在对处理后土壤的上清液进行测试时发现，高背景 1 和高背景 2 的上清液中，Cd 平均浓度为 7.4 μg/kg 和 21.4 μg/kg，水稻土 1 和水稻土 2 的上清液中 Cd 的平均浓度分别为 3.0 μg/kg 和 0.5 μg/kg，说明从这

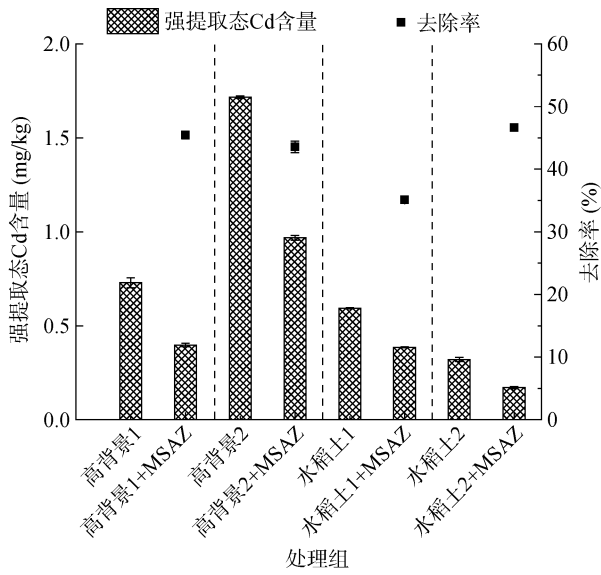
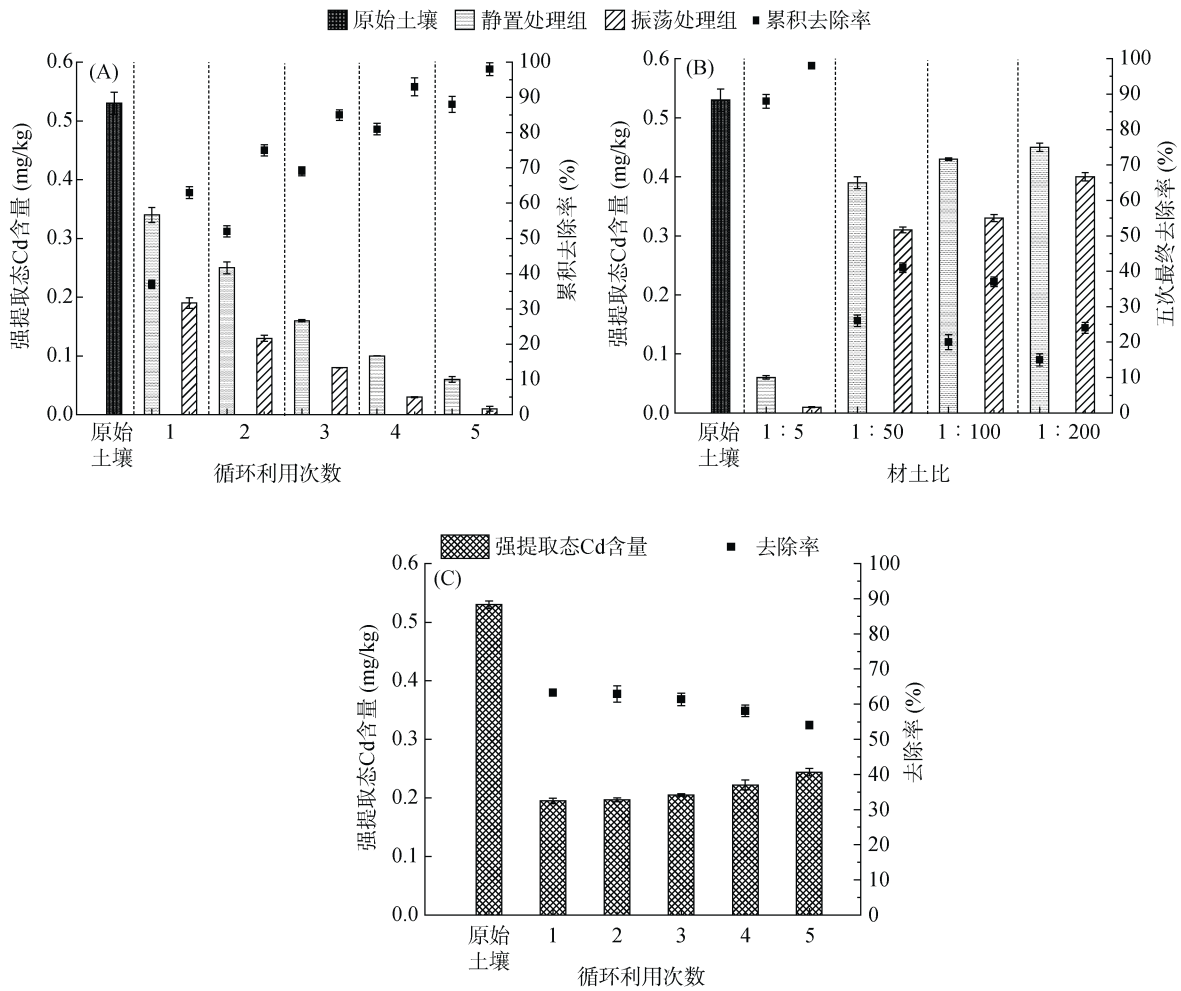


图 5 MSAZ 对不同实际污染农田土中 Cd 的去除性能
 Fig.5 Removal performance of Cd on MSAZ in different actual contaminated farmland soils

几种实际污染的土壤中释放到水溶液,而且未被吸附去除的 Cd 的含量几乎可以忽略不计。同时在对材料解吸液的测试中,发现解吸液中 Cd 的总量均可达到原土全 Cd 的 90% 以上,证明了原土中 Cd 的损失主要是由 MSAZ 对重金属进行了吸附而造成的,同时证明使用 0.43 mol/L 的硝酸对材料进行解吸取得了很好的效果。

2.4 MSAZ 的循环使用性能

MSAZ 的循环使用性能如图 6 所示。从图 6A 可以看出,当 MSAZ 与被处理土壤的质量比为 1 : 5 时,5 次重复利用之后,静置处理组的累积 Cd 去除率达到了 88.7%,而振荡处理组的 Cd 去除率达到 98.1%。随着重复利用的次数增加,累积处理效率逐渐上升,但是处理效率的增长速度在逐渐变缓,这是因为土壤中强提取态的 Cd 所占全 Cd 的比例逐渐下降^[30],不利于被 MSAZ 吸附捕集。同时可以观察到,材料在



(A. MSAZ 的 5 次循环处理效果; B. 不同 MSZA 用量的 5 次累积处理效果; C. MSAZ 循环利用 5 次的去除性能保持程度)

图 6 MSAZ 对水稻土中 Cd 的循环处理性能

Fig. 6 Cyclic treatment performance of Cd on MSAZ in paddy soil

经 3 次利用后的累积处理效率已经超过 80%，第四次利用后的处理效率增长低于 10%。而且从 MSAZ 在循环过程中的回收率来看，每次利用后的平均回收量分别为 1.90、1.87、1.83、1.70 和 1.65 g，最终回收率达 82.5%，但是第四次回收时 MSAZ 出现了比较大的质量损失，据此，建议实际应用中以 3 次利用次数为宜，可达到理想的去除效果并缩短修复流程，有效控制成本。

图 6B 显示，当大幅度提高材料与土壤质量比之后，MSAZ 的去除效果变差，但是振荡处理的效果依然略好于静置处理的效果。静置处理中，当材料与土壤质量比从 1:50 降到 1:200 时，最终处理效率从 26.4% 降到了 15.1%；振荡处理中，最终处理效率从 41.5% 降到了 24.5%。从图中可以看出，采用材料与土壤质量比 1:5 的处理效果大幅度优于较低的比例。结合图 6A 显示的循环处理性能，在实际应用中可考虑采用 1:5 的材料与土壤质量比，循环使用 3 次为最佳的处理方案。图 6C 为材料回收解吸再利用之后的吸附性能。可以看出，本研究制得的材料随着重复利用的次数增加，材料的吸附性能虽然略有下降，但是下降不明显，第 5 次回收再利用的去除率依然可达第 1 次的 85.5%，保持了较好的吸附能力，证明此材料具有较强的可重复利用性，具有较强的实际应用潜力。

3 结论和展望

本研究测试了一种磁性黏土颗粒吸附材料，该材料以巯基改性的凹凸棒土作为吸附功能部分，以 Fe_3O_4 粉末作为磁性基体，利用海藻酸钠和氯化钙反应生成交联剂海藻酸钙的特点而制成毫米级的球体。该材料表面具有丰富的孔隙和-SH 官能团，有利于材料通过物理或化学吸附作用去除土壤中的 Cd。通过对黑土、棕壤和红壤等不同土壤类型农田模拟污染土的分析得出，本研究所用磁性材料对于相对较低 pH、较低有机质含量和偏砂质土壤的 Cd 去除性能更好，对实际污染的水稻土和高背景旱地土壤中的 Cd 均有较高的去除效率，同时，该磁性复合材料还表现出较好的土壤 Cd 循环修复净化效果和材料回收效率。该材料硬度较高，性质稳定，在稀酸中不会溶解，在土壤中残留较少，同时其尺寸较大，不会进入作物体内，所以其生态风险较小，通过成本控制具有 Cd 污染农田土壤原位修复的潜力。目前本研究使用的是市售磁棒来对 MSAZ 进行磁回收，但在应用到实际农田的处理中，需要大型仪器或装备来对 MSAZ 进行高效

回收，可将农用收割机或播种机进行改造，加装磁组件来进行 MSAZ 的回收，如何建立高效的磁回收体系还需要进一步的研究。

参考文献：

- [1] 骆永明, 滕应. 中国土壤污染与修复科技研究进展和展望[J]. 土壤学报, 2020, 57(5): 1137-1142.
- [2] 中国科学院. 东南沿海发达地区环境质量演变与可持续发展[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [3] 生态环境部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报 [EB/OL]. (2014-04-17) [2020-04-19]. http://www.gov.cn/foot/2014-04/17/content_2661768.htm.
- [4] 陈世宝, 王萌, 李杉杉, 等. 中国农田土壤重金属污染防治现状与问题思考[J]. 地学前缘, 2019, 26(6): 35-41.
- [5] 刘昭兵, 纪雄辉, 彭华, 等. 水分管理模式对水稻吸收累积镉的影响及其作用机理[J]. 应用生态学报, 2010, 21(4): 908-914.
- [6] 孙丽娟, 秦秦, 宋科, 等. 镉污染农田土壤修复技术及安全利用方法研究进展[J]. 生态环境学报, 2018, 27(7): 1377-1386.
- [7] 黄皓, 周通, 吴龙华, 等. 滇西某油用牡丹种植区镉铅污染及钝化修复效果评估[J]. 土壤, 2020, 52(5): 927-934.
- [8] 吴广美, 王青玲, 胡鹏杰, 等. 镉污染中性土壤伴矿景天修复的硫强化及其微生物效应[J]. 土壤, 2020, 52(5): 920-926.
- [9] 向芷澄. 磁性复合吸附材料的制备及其对重金属废水处理性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- [10] Tan Y Q, Chen M, Hao Y M. High efficient removal of Pb (II) by amino-functionalized Fe_3O_4 magnetic nanoparticles[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 191: 104-111.
- [11] 谢婧如, 陈本寿, 张进忠, 等. 巯基改性海泡石吸附水中的 $\text{Hg}(\text{II})$ [J]. 环境科学, 2016, 37(6): 2187-2194.
- [12] Wang H, Yuan X Z, Wu Y, et al. Facile synthesis of polypyrrole decorated reduced graphene oxide- Fe_3O_4 magnetic composites and its application for the Cr(VI) removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 597-606.
- [13] Cui L M, Guo X Y, Wei Q, et al. Removal of mercury and methylene blue from aqueous solution by xanthate functionalized magnetic graphene oxide: Sorption kinetic and uptake mechanism[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 439: 112-120.
- [14] Adeli M, Yamini Y, Faraji M. Removal of copper, nickel and zinc by sodium dodecyl sulphate coated magnetite nanoparticles from water and wastewater samples[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2017, 10: S514-S521.
- [15] Caporale A G, Pigna M, Sommella A, et al. Effect of pruning-derived biochar on heavy metals removal and water dynamics[J]. Biology and Fertility of Soils, 2014, 50(8): 1211-1222.
- [16] Jacob J J, Varalakshmi R, Gargi S, et al. Removal of Cr (III) and Ni (II) from tannery effluent using calcium carbonate coated bacterial magnetosomes[J]. Npj Clean Water, 2018, 1: 1.

- [17] 龚子同, 张甘霖, 陈志诚. 土壤发生与系统分类[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [18] 胡宁静, 骆永明, 宋静, 等. 土壤中植物有效态镉提取方法比较[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24(3): 64–68.
- [19] 胡志龙, 孙寒雪, 魏慧娟, 等. 多孔材料在去除废水中重金属离子方面的研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(7): 46–49.
- [20] Amrollahi A, Massinaei M, Zeraatkar Moghaddam A. Removal of the residual xanthate from flotation plant tailings using bentonite modified by magnetic nano-particles[J]. Minerals Engineering, 2019, 134: 142–155.
- [21] Hassan A F, Abdel-Mohsen A M, Elhadidy H. Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 68: 125–130.
- [22] Algothmi W M, Bandaru N M, Yu Y, et al. Alginate-graphene oxide hybrid gel beads: An efficient copper adsorbent material[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 397: 32–38.
- [23] 万秀婷. 黏土矿物对农田重金属 Cd 污染土壤修复效果研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2017.
- [24] 丁秀红. 山东省典型土壤对重金属的吸附/解吸及其结合机理的研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.
- [25] 周琴, 姜军, 徐仁扣. Cu(II)、Pb(II)和 Cd(II)在红壤胶体和非胶体颗粒上吸附的比较[J]. 土壤学报, 2018, 55(1): 131–138.
- [26] Liu P, Ptacek C J, Blowes D W, et al. Mechanisms of mercury removal by biochars produced from different feedstocks determined using X-ray absorption spectroscopy[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 308: 233–242.
- [27] Cui H B, Fan Y C, Xu L, et al. Sustainability of *in situ* remediation of Cu-and Cd-contaminated soils with one-time application of amendments in Guixi, China[J]. Journal of Soils and Sediments, 2016, 16(5): 1498–1508.
- [28] 石含之, 吴志超, 王旭, 等. 土壤外源镉老化过程中形态变化及影响因素[J]. 江苏农业学报, 2019, 35(6): 1360–1367.
- [29] 吕文强, 周传艳, 闫俊华, 等. 贵州省主要森林类型土壤有机碳密度特征及其影响因素[J]. 地球与环境, 2016, 44(2): 147–153.
- [30] 赵冉, 王力, 李荣华, 等. 铁矿渣磁性纳米颗粒的制备及其对 Pb(II)和 Cd(II)的吸附潜力[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2017, 45(3): 176–184.