

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2023.06.017

王启豪, 刘国明, 涂晨, 等. MgAl-LDHs 磁性颗粒对镉污染农田土壤的减量修复研究. 土壤, 2023, 55(6): 1297–1305.

MgAl-LDHs 磁性颗粒对镉污染农田土壤的减量修复研究^①

王启豪^{1,2}, 刘国明², 涂晨², 李远³, 王译^{1,2}, 李忠元⁴, 骆润来⁴, 陈星⁴, 潘响亮¹, 骆永明^{2*}

(1 浙江工业大学环境学院环境生态与工程研究所, 杭州 310014; 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), 山东烟台 264003; 4 中国建筑生态环境工程研究中心(土壤修复技术与装备), 中国建筑第八工程局有限公司, 上海 200444)

摘要: 以不同巯基改性的镁铝层状双金属氢氧化物(MgAl-LDHs)为原材料制备了 4 种毫米级磁性颗粒修复材料, 并开展了对土壤中镉(Cd)去除效果的对比试验, 考察了 MgAl-LDHs 磁性颗粒修复材料的投加量和作用时间对 Cd 去除效果的影响, 探讨了修复材料对 3 种实际污染农田土壤(Cd 总量在 0.73~0.86 mg/kg)中 Cd 的去除效果与机制。结果表明: 以泰克莱尔 MgAl-LDHs 为原材料制得的磁粒 MgAl-LDHs-C 对 Cd 的去除效果最好, 其与土壤的最佳投加质量比为 1:10, 最适作用时间为 3 h, 在此条件下, 浙江台州土壤 DTPA 提取态 Cd 含量由 0.56 mg/kg 下降至 0.30 mg/kg; 控制 $m_{\pm}:V_{液}$ 为 1:2, 反应温度为 25 °C, 振荡频率为 180 r/min, 按照最优选投加量和作用时间分别向江苏太仓、甘肃白银和浙江台州污染农田土壤中施用 MgAl-LDHs-C, 3 种土壤中 Cd 总量去除率分别达到 26.0%、23.8% 和 34.7%。土壤 Cd 形态分析结果显示, MgAl-LDHs-C 可以显著降低土壤可交换态、可还原态、可氧化态 Cd 的含量。因此, 本研究所制备的 MgAl-LDHs-C 材料具有良好的土壤 Cd 去除能力, 可为 Cd 污染农田土壤的减量修复提供科学依据。

关键词: Cd; 污染农田土壤; 减量修复; MgAl-LDHs; 磁性材料

中图分类号: X53 **文献标志码:** A

Reduced Remediation of Cadmium Contaminated Farmland Soil by Mg-Al-Layered Double Hydroxide Magnetic Particles

WANG Qihao^{1,2}, LIU Guoming², TU Chen², LI Yuan³, WANG Yi^{1,2}, LI Zhongyuan⁴, LUO Runlai⁴, CHEN Xing⁴, PAN Xiangliang¹, LUO Yongming^{2*}

(1 Institute of Environmental Ecology and Engineering, Faculty of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2 CAS Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3 CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China; 4 CSCEC Eco-Environmental Engineering Research Center (Soil Remediation Technology and Equipment), China Construction Eighth Engineering Division Co., Ltd., Shanghai 200444, China)

Abstract: In this study, millimeter scale magnetic particle materials were prepared by using thiol-functionalized MgAl-LDHs from four different sources, respectively, their impacts of dosage and treatment time on the effect of Cd removal were examined, and then the removal effect and mechanism of MgAl-LDHs-C on the removal of Cd in three actual contaminated agricultural soils (total Cd 0.73–0.86 mg/kg) were investigated. The results showed that MgAl-LDHs-C magnetic particle made from Tech-layer MgAl-LDHs had the best removal effect. The optimum mass ratio of MgAl-LDHs-C to soil was determined to be 1:10, and the optimal reaction time was 3 h. Under this condition, the DTPA extracted Cd content in soil from Taizhou City of Zhejiang Province decreased from 0.56 mg/kg to 0.30 mg/kg. Under optimum conditions of liquid-solid ratio 2:1, reaction temperature 25 °C, oscillation frequency 180 r/min, the total Cd removal rates of the soils collected from Taicang City of Jiangsu Province, Baiyin City of Gansu Province and Taizhou City of

①基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFD1700104), 国家自然科学基金重大项目 (41991330), 中国建筑生态环保工程研究中心(土壤修复技术与装备)和中国建筑第八工程局有限公司项目(CSCEC-PT-009)资助。

* 通讯作者(ymluo@issas.ac.cn)

作者简介: 王启豪 (1997—), 男, 安徽马鞍山人, 硕士研究生, 主要从事农田土壤重金属减量修复技术及应用研究。E-mail: 983724184@qq.com

Zhejiang Province were 26.0%, 23.8% and 34.7%, respectively. In conclusion, MgAl-LDHs-C addition can significantly lower soil acid-soluble, reduced and oxidized Cd contents, and the MgAl-LDHs-C material prepared in this study demonstrates strong soil Cd removal ability, which can provide a scientific basis for the reduction remediation of Cd-contaminated farmland soil.

Key words: Cd; Contaminated farmland soil; Reduced remediation; MgAl-LDHs; Magnetic material

土壤是人类赖以生存和发展的基石,是保障粮食安全生产的重要物质基础^[1]。当前我国农田土壤污染的总体形势不容乐观,据 2014 年《全国土壤污染状况调查公报》^[2]显示,农田土壤点位超标率为 19.4%,其中镉(Cd)污染的点位超标率达 7.0%,以轻微和轻度污染为主。土壤中过量的重金属会导致土壤质量下降,严重威胁粮食安全和人类健康^[3]。

目前重金属污染农田修复主要遵循两个原则^[4]。一是以降低土壤中重金属的环境危害为主的无害化修复原则,常见的修复技术有客土法、原位稳定化和农艺调控等^[5]。尽管这些技术可以降低土壤中重金属的生物有效性和迁移性,但并不能降低重金属的总量,故其长效性往往难以实现^[6]。二是致力于降低土壤中重金属含量的减量修复原则,常见的修复技术有土壤淋洗和植物修复等。这些技术的处理效率在很大程度上取决于污染土壤的性质、重金属污染物的性质、预期的修复成本等因素^[7-8]。研发对重金属具有强吸附能力,且容易从土壤中分离回收的功能材料,是土壤重金属污染减量修复的重要研究方向之一。其中,磁性可分离材料可用于吸附土壤中的非稳态重金属,并可通过磁分离方法将其从土壤中“取出”,进而实现土壤中重金属含量的快速削减。现有的磁性材料一般可分为两类:①单基体磁性材料,这类材料多以合成的 Fe₃O₄ 或零价铁材料为基体,通过高分子功能化以及硅烷化引入巯基、羧基、氨基等功能基团^[9]。②多基体复合磁性材料,主要是将 Fe₃O₄ 或零价铁纳米颗粒与黏土矿物等材料复合,增强其吸附能力并改善可塑性。Guo 等^[10]向 Cd 污染土壤加入 5 g/kg 硫化纳米零价铁(S-NZVI),土壤中可交换态 Cd 的含量降低了 97.6%,且可交换态 Cd 主要转化为铁锰氧化物结合态和有机物结合态等组分。Li 等^[11]通过向酸性

和碱性土壤中加入 30 mg/kg 沸石负载的纳米零价铁(Z-NZVI),发现土壤中 CaCl₂ 提取态 Cd 含量分别降低了 10.2% 和 44.3%。现有的磁性材料多为粉末状,虽然具有较大的表面积,能够有效地吸附多种重金属,但存在回收困难、生产和再生成本偏高等问题^[12],在农田土壤重金属去除方面的大规模使用仍然相当有限。

层状双金属氢氧化物(Layered Double Hydroxides, LDHs)又称为水滑石,是一类阴离子型黏土材料,来源广泛且无毒性,其独特的结构和特性使其在重金属离子去除方面具有明显优势^[13]。比如, Yang 等^[14]向 Cd 污染水溶液中加入 0.2 g/L 的改性 MgAl-LDHs-聚乙烯复合材料,在酸性条件下对 Cd 的去除率达到 85.2%; Kong 等^[15]将 10 g/kg CaMg-LDHs 施用于土壤体系中,土壤中 CaCl₂ 提取态 Cd 含量下降率达 95.2%。目前,人工合成的层状双金属氢氧化物多应用于去除水中污染物以及土壤钝化修复过程中,而将其与磁基材料结合,探究其对真实土壤减量化修复效果的研究甚少。鉴于此,本研究以改性的镁铝层状双金属氢氧化物(MgAl-LDHs)为基体材料制备了 4 种毫米级 MgAl-LDHs 磁性颗粒材料,通过批试验筛选出其中对土壤 Cd 去除率高、材料回收效果好的磁性颗粒材料,研究了磁性材料的结构特性及对实际 Cd 污染土壤的修复效果,以为 Cd 污染农田土壤原位减量修复提供理论支撑和实践参考。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试 Cd 污染土壤分别采自江苏太仓、甘肃白银和浙江台州具有代表性的农田耕层(0 ~ 20 cm)。土壤样品于室内自然风干,经去除草屑、石砾等杂质后,研磨过 2 mm 尼龙筛网备用。3 种土壤的基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Basic physicochemical properties of tested soil

采集地点	土壤类型	pH	黏粒 (g/kg)	粉粒 (g/kg)	砂粒 (g/kg)	总量 Cd (mg/kg)	有效态 Cd (mg/kg)	磁性物质 含量(g/kg)
江苏太仓	淹育型水稻土(筒育水耕人为土)	6.51	107.24	804.37	89.31	0.78	0.48	3.99
浙江台州	渗育型水稻土(铁渗透水耕人为土)	5.51	116.84	670.65	212.45	0.86	0.44	0.41
甘肃白银	灰钙土(钙积正常干旱土)	8.24	68.02	364.02	567.89	0.73	0.23	2.82

注:土壤类型为土壤发生类别和系统分类,参照《不同尺度的中国土壤系统分类参比》^[16]。磁性物质含量是指磁粒回收过程中单位质量土壤中分离出的磁性物质的质量。

1.2 供试材料及制备方法

本研究所用的 MgAl-LDHs 分别购自津衡蓝海科技有限公司(A)、优索化工科技有限公司(B)和泰克莱尔科技有限公司(C),以及来源于实验室合成(D)。硅烷偶联剂(KH-580)、无水乙醇、无水氯化镉、海藻酸钠和 Fe₃O₄ 等药品均为分析纯,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。利用海藻酸钠与 Ca²⁺络合形成海藻酸钙的原理^[17]制备 4 种 MgAl-LDHs 磁性颗粒修复材料,分别记为 MgAl-LDHs-A、MgAl-LDHs-B、MgAl-LDHs-C、MgAl-LDHs-D。制备的主要方法如下:① 巯基改性:将硅烷偶联剂按 1:6:8:83 质量比与 MgAl-LDHs 材料、无水乙醇、去离子水混合,振荡 2.5 h 后清洗烘干并磨碎备用;② 滴制小球:将巯基改性后的 MgAl-LDHs、海藻酸钠、Fe₃O₄ 按质量比 1.5:1:1 置于烧杯中,按 1:20 质量比加入去离子水,搅拌均匀至呈凝胶状;将混合液超声脱气 15 min 后,用蠕动泵将混合液滴加入 2% 的氯化钙溶液成球,磁性小球在溶液中固化 12 h,然后用去离子水洗涤 3~5 次后,置于 100 °C 烘箱中干燥 24 h,得到磁性颗粒修复材料。

1.3 试验设计

1.3.1 MgAl-LDHs 磁性颗粒修复材料筛选试验 选用江苏太仓淹育型水稻土和甘肃白银灰钙土作为典型 Cd 污染土壤,施加 4 种 MgAl-LDHs 磁性颗粒修复材料进行对比筛选试验。按照磁性颗粒修复材料(简称“磁粒”):供试土壤=1:5(*m*:*m*)、土壤:溶液=1:2(*m*:*V*)的比例,称取 10.0 g 土壤于 50 mL 离心管中,加入 2.00 g 磁粒,再加入 20 mL 去离子水。对照组(CK)不加入磁粒,其他条件与试验组一致。将样品置于振荡器中,在 25 °C 条件下 180 r/min 振荡 3 h,然后用磁棒将磁粒从土壤中分离,磁粒清洗 5 次后,将其在 100 °C 烘干称重,测定磁粒的回收率(回收率=(磁粒回收质量-磁性物质含量×土壤质量)/磁粒投加质量×100%)。反应后的土壤在室温下风干,然后研磨过 2 mm 和 0.15 mm 尼龙筛网备用,每组处理设置 3 个平行,分别测定土壤有效态 Cd 含量、Cd 总量。

1.3.2 磁粒投加量及作用时间试验 选用浙江台州的渗育型水稻土作为典型 Cd 污染土壤开展如下试验:① 磁粒投加量试验,磁粒与土壤质量比为 1:5、1:10、1:20、1:50 和 1:100。除磁粒和土壤的质量比不同外,其余有关 Cd 的吸附试验步骤与 1.3.1 相同,测定其有效态 Cd 含量;② 作用时间试验,按照磁粒:土壤质量比 1:10,分别于反应后的 10、20、

40、60、90、120、180、240、360、720、1 080 和 1 440 min 时取土壤样品,具体试验步骤同 1.3.1,测定其有效态 Cd 含量。

1.3.3 实际污染农田土壤 Cd 去除试验 选用江苏太仓、甘肃白银、浙江台州的 3 种典型 Cd 污染农田土壤,按照磁粒:供试土壤质量比 1:10 开展实际农田土壤 Cd 去除试验,具体实验步骤同 1.3.1,测定土壤有效态 Cd 含量、Cd 总量以及 Cd 的赋存形态含量。

1.4 测定方法

土壤 pH 测定参照农业标准 NY/T1377—2007^[18];土壤 Cd 全量采用硝酸-高氯酸-氢氟酸法电热板消解^[19],土壤有效态 Cd 提取采用二乙三胺五乙酸(DTPA)浸提法(NY/T890—2004)^[20],土壤 Cd 赋存形态分析采用 BCR 连续提取法^[21],Cd 含量采用电感耦合等离子体质谱(7700x, Agilent, 美国)测定。土壤粒径采用激光粒度仪(2000, Malvern, 英国)测定。

1.5 修复材料表征

使用冷场发射扫描电镜(S-4800, Hitachi, 日本)对磁粒进行微观形貌分析;使用 X 射线能谱仪(EX-350, Horiba, 日本)对磁粒进行元素组成分析;使用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet-iS5, Thermo, 美国)对磁粒进行官能团定性分析;使用激光共聚焦显微镜(S9, Leica, 新加坡)对磁粒粒径进行测算;使用物理吸附仪(ASAP-2400, Micromeritics, 美国)对磁粒比表面积进行测定。

1.6 数据处理

利用 Excel 2019 软件计算试验数据的平均值和标准差,采用 Origin 2022b 软件进行绘图,采用 SPSS 22.0 进行数据统计分析。

2 结果与讨论

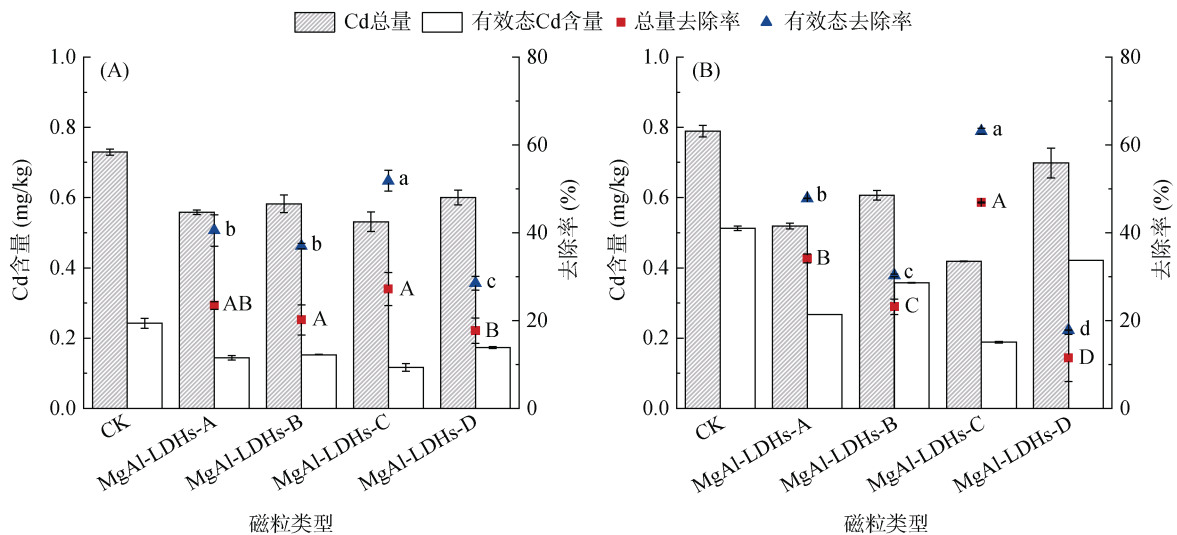
2.1 MgAl-LDHs 磁性颗粒修复材料筛选

图 1A 和 1B 分别为在甘肃白银和江苏太仓两种土壤中投加不同 MgAl-LDHs 磁性颗粒修复材料后,土壤中有有效态(DTPA 提取态)Cd 含量和 Cd 总量以及对应去除率的变化情况。磁粒对 Cd 的去除率排序为: MgAl-LDHs-C > MgAl-LDHs-A > MgAl-LDHs-B > MgAl-LDHs-D,其中 MgAl-LDHs-C 的去除率显著高于其他 3 种磁粒。磁粒 MgAl-LDHs-C 施用前后,甘肃白银灰钙土土壤有效态 Cd 含量和 Cd 总量分别由 0.24、0.73 mg/kg 降低至 0.12、0.53 mg/kg, Cd 去除率分别为 51.8% 和 27.2%;而江苏太仓水稻土的有效态 Cd 含量和 Cd 总量分别由 0.51、0.79 mg/kg 降低至 0.19、0.42 mg/kg, Cd 去除率分别为 63.1% 和

46.9%: 施用 MgAl-LDHs-C 可以显著降低两种土壤有效态 Cd 含量和 Cd 总量。引起不同磁粒对土壤中 Cd 吸附差异的主要原因可能为各类型磁粒间 MgAl-LDHs 原材料的镁铝比含量不同。有研究表明, 合成 MgAl-LDHs 时镁铝比的变化会影响其结晶和生长, 从而造成 MgAl-LDHs 粒径、分散度、比表面积等与吸附性能相关的性质发生变化^[22], 进而影响其对土壤中 Cd 的吸附效果。购买自泰克莱尔厂家的 MgAl-LDHs 镁铝比(2.01)较低, 其晶体粒径更小, 分散度更高, 比表面积更大, 以此制备出来的磁粒 MgAl-

LDHs-C 相较于其他 3 种磁粒对土壤中 Cd 的去除效果更好。

表 2 所示为 4 种磁粒处理土壤后的回收率, 其均大于 90.0%, 均较好且不存在显著性差异。磁粒 MgAl-LDHs-C 在甘肃白银灰钙土和江苏太仓水稻土中的回收率分别达到了 98.0% 和 95.5%, 这相较于 Yuan 等^[23]报道的毫米级磁性硅酸盐复合生物质炭颗粒在土壤修复后的回收率高出约 8.0%。基于 4 种材料对 Cd 的吸附性能以及材料回收率的比较, 最终筛选出磁粒 MgAl-LDHs-C 进行后续试验。



(图中不同小写字母表示不同材料对有效态 Cd 的去除率存在显著差异($P < 0.05$), 不同大写字母表示不同材料对 Cd 总量去除率存在显著差异($P < 0.05$))

图 1 不同 MgAl-LDHs 磁性颗粒对甘肃白银灰钙土(A)和江苏太仓淹育型水稻土(B)Cd 的去除效果

Fig.1 Removal effects of different MgAl-LDHs magnetic particles on Cd in Sierozem from Baiyin City of Gansu Province (A) and flooded paddy soil from Taicang City of Jiangsu Province (B)

表 2 MgAl-LDHs 磁性颗粒修复材料的类型及回收状况

Table 2 Types and recovery status of MgAl-LDHs magnetic particle remediation materials

磁粒类型	MgAl-LDHs 来源	镁铝比	甘肃白银灰钙土		江苏太仓淹育型水稻土	
			材料回收质量(g)	回收率(%)	材料回收质量(g)	回收率(%)
MgAl-LDHs-A	津衡蓝海科技有限公司	2.42	1.93 ± 0.00	96.5 ± 0.0 a	1.84 ± 0.01	92.0 ± 0.5 a
MgAl-LDHs-B	优索化工科技有限公司	2.37	1.96 ± 0.01	98.0 ± 0.5 a	1.85 ± 0.00	92.5 ± 0.0 a
MgAl-LDHs-C	泰克莱尔科技有限公司	2.01	1.96 ± 0.00	98.0 ± 0.0 a	1.91 ± 0.01	95.5 ± 0.5 a
MgAl-LDHs-D	实验室自制	2.99	1.98 ± 0.00	99.0 ± 0.0 a	1.93 ± 0.00	96.5 ± 0.0 a

注: 表中同列小写字母不同表示不同材料在同一土壤修复试验后回收率存在显著差异($P < 0.05$)。

2.2 MgAl-LDHs-C 的表征

MgAl-LDHs-C 的表面形貌如图 2 所示。图 2A 为磁粒 MgAl-LDHs-C 的激光共聚焦形貌, 可见, 其颗粒形状为椭球型球体, 平均粒径为 $(1.4 \pm 0.17) \mu\text{m}$, 密度为 $(1.80 \pm 0.01) \text{g/cm}^3$ 。磁粒在振荡条件下能与土壤溶液充分接触, 在外磁场作用下易于从土壤溶液中分离。图 2B 为单个磁粒颗粒扫描电镜图, 可以观察到

MgAl-LDHs-C 表面粗糙有凹坑及颗粒状凸起。物理吸附仪测试结果表明, MgAl-LDHs-C 的比表面积为 $1.0521 \text{m}^2/\text{g}$, 总孔容积为 $6.50 \text{mm}^3/\text{g}$, 平均孔径为 24.78nm , 表明磁粒的表面具有丰富的褶皱与孔隙。这种孔隙结构有利于重金属离子进入材料的固液边界层, 进而进入材料表面的微/介孔中, 并与材料内部的活性位点结合, 实现对重金属的去除^[24]。通过扫描电镜局部图及能谱

分析发现(图 2C 和 2D), 该材料的 O、C 和 Fe 元素质量占比分别为 46.1%、24.5% 和 11.4%, 符合该材料的组成成分中海藻酸钙-Fe₃O₄ 的骨架特性; Mg、Al 元素

质量占比分别 5.2%、2.6%, 镁铝质量比与 MgAl-LDHs 原材料中保持一致; 同时 S 元素的质量占比为 0.5%, 说明该材料在制备过程中成功实现了巯基改性。

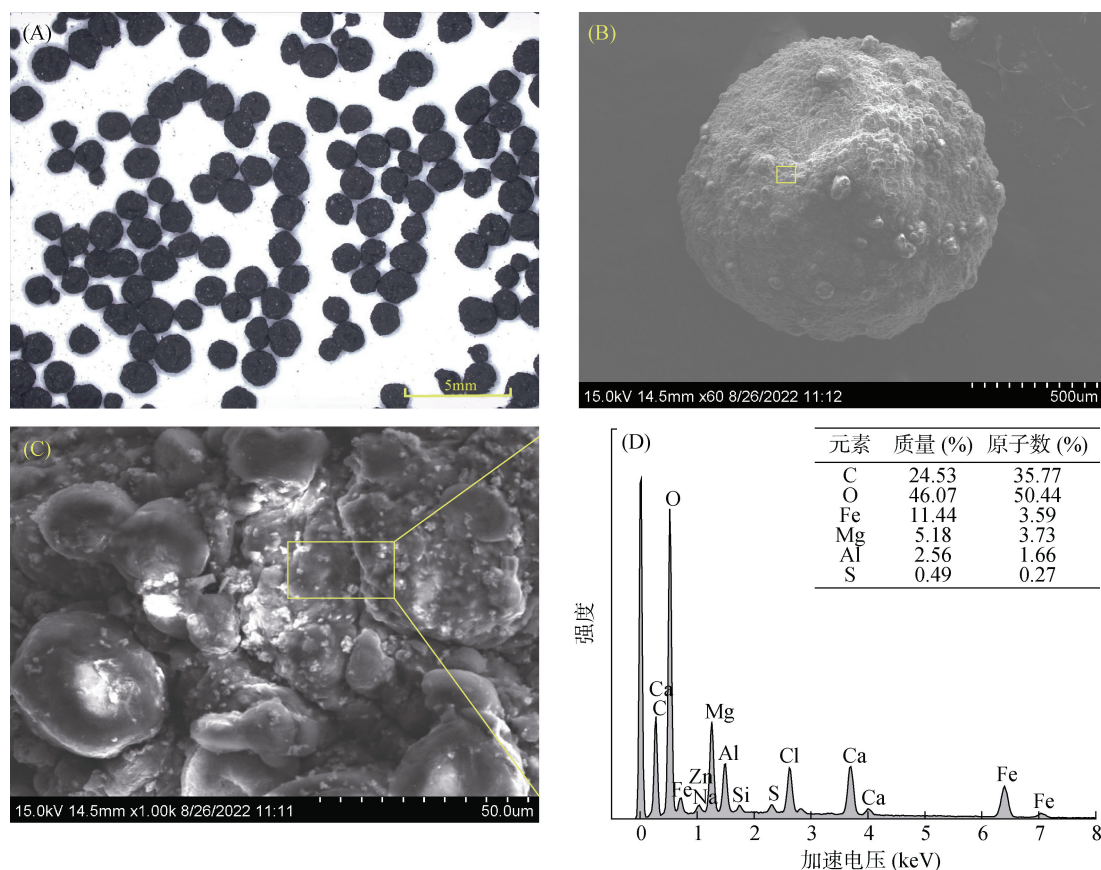


图 2 MgAl-LDHs-C 的实拍图(A)、单个颗粒扫描电镜图(B)、扫描电镜局部图(C)和能谱图(D)

Fig. 2 Photographs of MgAl-LDHs-C (A), single particle SEM image (B), local SEM image (C), and energy spectrum (D)

MgAl-LDHs-C 的红外光谱图如图 3 所示。在 3448 cm^{-1} 处的强吸收峰为 O-H 伸缩振动, 这与材料中 MgAl-LDHs 组分含有丰富的羟基基团有关^[25]; 在 1604 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 -COO^- 的不对称伸缩振动, 这与磁粒中海藻酸钠组分所含 -COO^- 官能团有关。这些观察到的羟基、羧基等官能团可通过络合作用参与后期对土壤中 Cd 的吸附^[26]。在 1355 cm^{-1} 处出现的峰为 MgAl-LDHs 层间 CO_3^{2-} 阴离子的伸缩振动^[27]; 在 1027 cm^{-1} 处的吸收峰一般是由 C-O 的伸缩振动造成^[28]; 在 786 cm^{-1} 和 673 cm^{-1} 处出现的两个峰推测为 MgAl-LDHs 中 Mg-O 和 Al-O 伸缩与弯曲振动产生的响应峰值。由于 Mg 原子半径 (0.066 nm) 与 Cd (0.095 nm) 相近, 土壤中 Cd 可与磁粒中 MgAl-LDHs 组分发生同晶置换^[29] 从而被吸附固定。在 550 cm^{-1} 处出现的是 Fe-O 键吸收峰^[30]; -SH 的伸缩振动峰应该在 $2500\sim 2600\text{ cm}^{-1}$, 但在本研究中未观察到, 可能与 -SH 的红外吸收微弱有关, 这一点与 Tran 等^[31] 的研究结果保持一致。

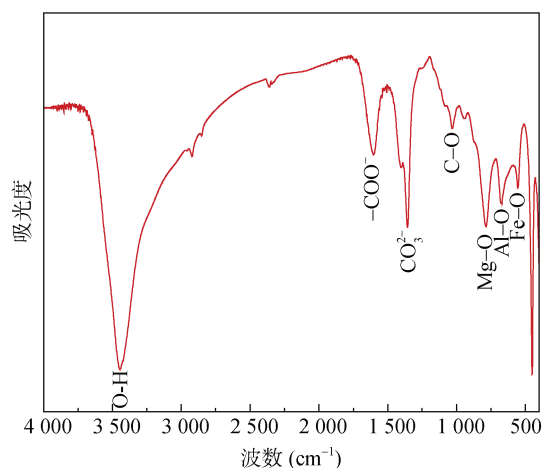


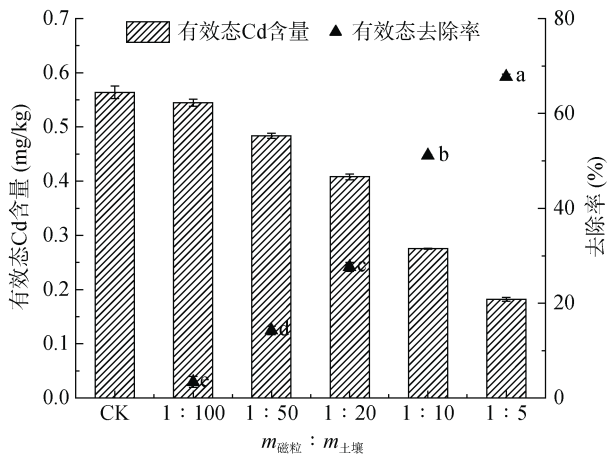
图 3 MgAl-LDHs-C 的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectrum of MgAl-LDHs-C

2.3 MgAl-LDHs-C 的投加量及作用时间对 Cd 去除效果的影响

图 4 为不同投加量的磁粒 MgAl-LDHs-C 处理后, 浙江台州水稻土中有效态 Cd 含量的变化情况。

由图 4 可知, 土壤中有效态 Cd 的含量随着磁粒投加量的增加而明显降低, 有效态 Cd 的去除率不断升高。当磁粒投加量处于较低水平时($m_{\text{磁粒}} : m_{\text{土壤}} = 1 : 50$ 和 $1 : 100$), 有效态 Cd 的去除率较低, 分别为 3.4% 和 14.2%; 当投加量从 $1 : 20$ 增加至 $1 : 10$ 时, 有效态 Cd 去除率由 27.6% 上升至 51.1%; 而投加量由 $1 : 10$ 增加至 $1 : 5$ 时, 去除率仅由 51.1% 上升至 67.7%。由此可见, 随着磁粒投加量的增加, 土壤中有有效态 Cd 被磁粒充分捕获, 去除效果显著提升。磁粒投加量较少时磁粒所能提供的吸附点位较少, 不足以充分吸附土壤中过量的有效态 Cd, 从而导致去除率偏低。当 MgAl-LDHs-C 投加量达到 $1 : 5$ 时, 虽然有效态 Cd 去除率较投加量为 $1 : 10$ 时有显著升高, 但单位质量磁粒对 Cd 的去除量($1.91 \mu\text{g/g}$)较投加量为 $1 : 10$ 时的($2.88 \mu\text{g/g}$)下降了 33.7%。原因一方面可能是 MgAl-LDHs-C 施用过量, 磁粒吸附性能过剩, 反应结束后仍存在具有吸附能力的磁粒; 另一方面可能与磁粒在土壤中的分散度有关, 增量却不分散导致局部区域磁粒聚集太多^[32], 从而造成单位质量磁粒对 Cd 的去除量下降。因此, 为了充分利用磁粒对 Cd 的吸附效率, 降低土壤修复成本, 后续研究选择磁粒投加量为 $1 : 10$ ($m_{\text{磁粒}} : m_{\text{土壤}}$)。



(图中小写字母不同表示不同处理间有效态 Cd 去除率存在差异显著($P < 0.05$))

图 4 MgAl-LDHs-C 投加量对浙江台州渗育型水稻土中 Cd 的去除效果

Fig. 4 Effect of MgAl-LDHs-C dosage on removal of Cd in percolgenic paddy soil from Taizhou City of Zhejiang Province

图 5 为磁粒 MgAl-LDHs-C 不同修复时间对土壤有效态 Cd 含量的影响。随着修复时间的增加, 土壤中的有效态 Cd 含量逐渐减少。反应的前 180 min 内, 土壤有效态 Cd 的去除率上升较快, 从 3.6% 上升至 46.8%; 随着修复时间进一步延长, 土壤有效态 Cd

的去除率上升速度出现明显变缓趋势, 在 1 080 min 达到吸附平衡, 去除率为 66.7%。造成这一现象的主要原因可能是初始反应阶段土壤中游离态 Cd 较多, 磁粒在吸水溶胀过程中, 吸附位点充分暴露, Cd 与吸附位点接触机会大, 吸附速率快。随吸附过程的延续, 土壤中游离态 Cd 含量减少, 磁粒吸附位点逐渐饱和, 吸附速率减缓^[33]。结合试验结果和实际工程的易操作性, 后续作用时间设置为 3 h, 这样既满足了磁粒与土壤的充分反应, 又尽可能节约了修复中的时间成本。

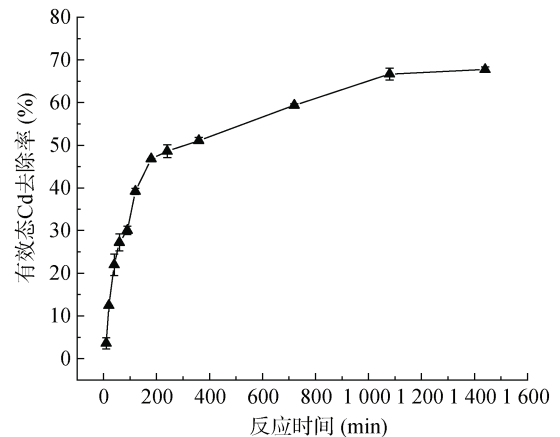
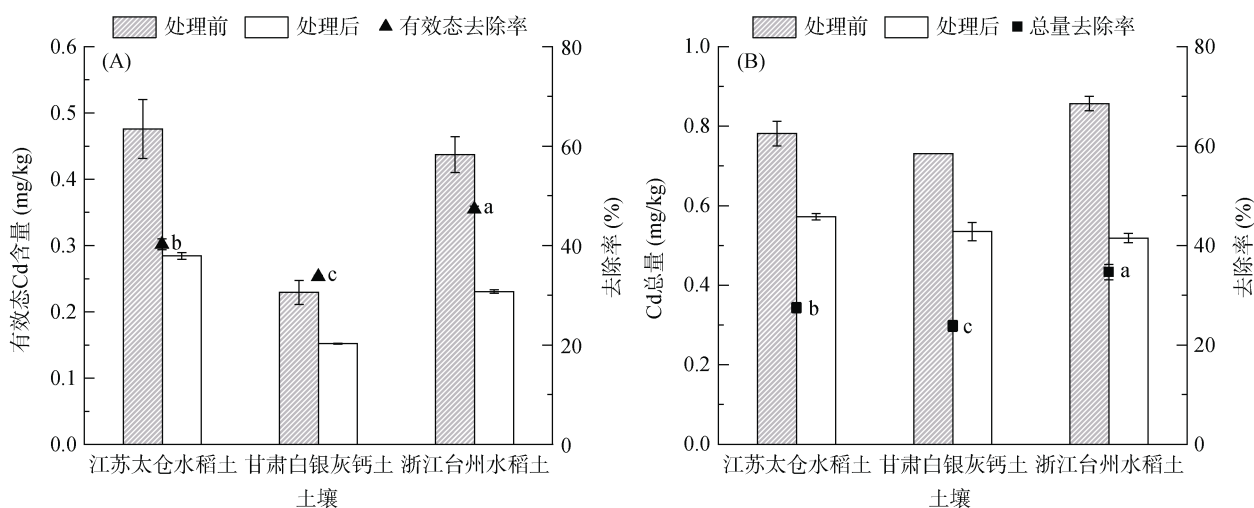


图 5 浙江台州渗育型水稻土中有有效态 Cd 去除率随 MgAl-LDHs-C 反应时间的变化

Fig. 5 Change of available Cd removal rate of percolgenic paddy soil from Taizhou City of Zhejiang Province with MgAl-LDHs-C reaction time

2.4 MgAl-LDHs-C 对实际污染农田土壤 Cd 的去除效果

由图 6A 可以看出, 磁粒 MgAl-LDHs-C 处理后, 江苏太仓淹育型水稻土、甘肃白银灰钙土和浙江台州渗育型水稻土中有有效态 Cd 含量由 0.48、0.23 和 0.44 mg/kg, 分别降至 0.28、0.15 和 0.23 mg/kg, 去除率达到 40.3%、33.7% 和 47.3%; 图 6B 中土壤总 Cd 含量由 0.78、0.73 和 0.86 mg/kg 分别降至 0.57、0.54 和 0.52 mg/kg, 总 Cd 去除率分别达到 26.0%、23.8% 和 34.7%。可见, MgAl-LDHs-C 的施用对不同土壤中的 Cd 均有良好的去除效果。一次施用该磁粒可将江苏太仓、甘肃白银这两种农田土壤中的 Cd 总量降低至农用地土壤污染风险筛选值以下(GB 15618—2018)^[34]。MgAl-LDHs-C 是多基体复合磁性颗粒, 兼具多种材料的吸附特性及机理: 包括磁粒表面的物理沉淀及静电吸附^[35], 羟基、氨基、巯基等多种基团的配位络合^[36], LDHs 材料特有的层间吸附、层板元素同晶置换作用等^[37]。多种吸附特性使 MgAl-LDHs-C 可以有



(图中小写字母不同表示不同土壤中 Cd 去除率差异显著($P < 0.05$))

图 6 MgAl-LDHs-C 施用对不同类型农田土壤中有效态 Cd 含量(A)和 Cd 总量(B)的影响

Fig. 6 Effects of MgAl-LDHs-C application on available Cd (A) and total Cd (B) in different types of farmland soils

效吸附土壤中的 Cd, 从而在实际污染农田土壤减量化修复过程中展现出良好的 Cd 去除效果。

磁粒去除 Cd 的效果除了受到自身吸附特性的影响外, 很大程度上还会受到土壤性质的影响。本研究中, 磁粒 MgAl-LDHs-C 对两种水稻土中 Cd 的去除效率高于旱地土壤, 主要原因可能是土壤 pH 影响了土壤胶体表面的正负电荷数, 进而影响了土壤对 Cd 吸附能力。江苏太仓淹育型水稻土和浙江台州渗育型水稻土偏酸性, 土壤溶液中存在较多 H^+ , 土壤胶体吸附的 Cd 溶出率增加, 有效态含量占总量的比例分别为 61.5%、51.2%, 有利于被 MgAl-LDHs-C 吸附^[38]; 甘肃白银灰钙土偏碱性, 土壤胶体表面负电荷较多, 土壤对 Cd 的吸附固定能力较强^[39], 有效态含量占总量的比例仅为 31.5%, 不易被 MgAl-LDHs-C 捕集吸附。浙江台州渗育型水稻土的 Cd 总量去除率较江苏太仓淹育型水稻土高出 8.7 个百分点, 这可能是因为一方面浙江台州渗育型水稻土的 pH 更低, 导致 Cd 的可迁移性更高; 另一方面, 江苏太仓淹育型水稻土的质地更加细腻, 在磁粒与土水界面接触过程中, 可能会造成表面的微孔堵塞, 减少磁粒对 Cd 的有效吸附位点, 降低吸附能力^[40]。

对处理后的土壤上清液中的 Cd 进行测定后发现, 江苏太仓淹育型水稻土、浙江台州渗育型水稻土和甘肃白银灰钙土的上清液中 Cd 含量占比不足原土中 Cd 总量的 1.0%; 采用 0.43 mol/L 盐酸对磁性材料进行解吸后发现, 解吸液中的 Cd 含量占原土中 Cd 总量去除量的 97.0% 以上。此外, 3 种土壤自身磁性物质中 Cd 含量分别为 1.54、1.49、3.90 mg/kg, 均

高于对应土壤本身, 但其质量占比很小, 对 3 种土壤中 Cd 去除的贡献率均小于 1.8%。由此可见, 土壤中 Cd 总量的降低主要是由磁粒 MgAl-LDHs-C 的吸附分离引起的, 而不是 Cd 从土壤固相转移至土壤溶液或土壤自身磁性物质分离导致。

图 7 为磁粒 MgAl-LDHs-C 施用前后 3 种土壤中重金属 Cd 的赋存形态变化, 可见, 3 种土壤中 Cd 的主要赋存形态为可交换态和可还原态, 可氧化态和残渣态占比较少。磁粒处理后可交换态、可氧化态、可还原态 Cd 含量有所降低, 而残渣态 Cd 含量变化不明显, 这与实际污染农田土壤 Cd 去除试验中土壤

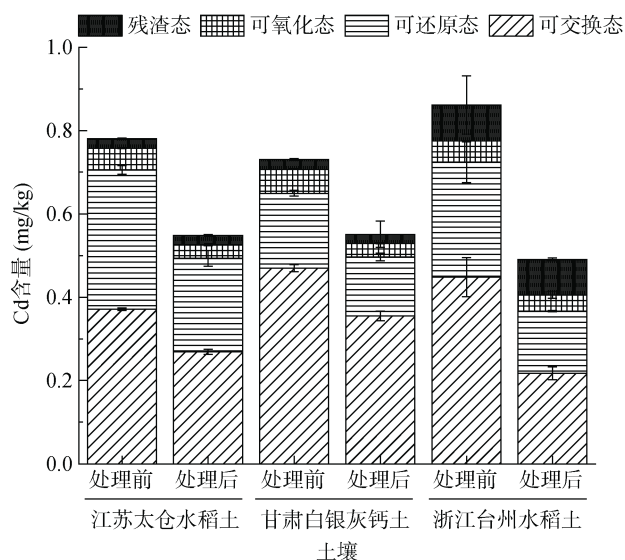


图 7 MgAl-LDHs-C 施用后 3 种土壤中重金属 Cd 形态变化

Fig. 7 Changes of Cd species in three soils after MgAl-LDHs-C application

Cd 有效态含量及 Cd 总量变化趋势相一致,可能同样受到 pH 和土壤粒径等土壤性质的影响。表 3 为磁粒处理前后 3 种土壤中各形态 Cd 含量的变化情况。3 种土壤中可交换态、可还原态和可氧化态 Cd 含量分别下降了 24.4%~51.0%、21.2%~45.2% 和 23.4%~43.9%,但对土壤中残渣态 Cd 含量的影响较低。造成上述现象的原因主要是土壤中可交换态、可还原态组分化学性质活跃,容易被磁粒捕集吸附^[41];可氧化

态组分的下降说明磁粒具有良好的吸附能力,可将土壤有机物中络合较稳定的重金属 Cd 竞争吸附过来^[42];而残渣态的重金属与矿物晶体结构结合紧密,性质稳定难以被吸附去除,这与范力仁等^[43]采用磁性固体螯合剂去除土壤 Cd 的研究结果保持一致。由此可见,本研究制备的磁粒 MgAl-LDHs-C 能够有效吸附土壤中的可交换态、可氧化态、可还原态 Cd 组分,从而实现土壤的减量修复。

表 3 MgAl-LDHs-C 施用后三种土壤中重金属 Cd 形态变化
Table 3 Changes of Cd species in three soils after MgAl-LDHs-C application

土壤	可交换态降低率(%)	可还原态降低率(%)	可氧化态降低率(%)	残渣态降低率(%)
江苏太仓淹育水稻土	27.4 ± 2.3 b	33.1 ± 3.4 b	37.5 ± 5.4 a	1.7 ± 2.1 c
甘肃白银灰钙土	24.4 ± 3.8 b	21.2 ± 2.0 b	43.9 ± 1.5 a	2.5 ± 0.5 c
浙江台州渗育型水稻土	51.0 ± 8.7 a	45.2 ± 9.2 b	23.4 ± 9.3 c	1.8 ± 1.3 d

注:同行小写字母不同表示同一土壤不同形态 Cd 下降率间差异显著($P < 0.05$)。

3 结论

本研究采用凝胶滴球法制备 4 种不同毫米级磁性颗粒修复材料(MgAl-LDHs 原材料来源不同),筛选出 Cd 去除率和磁粒回收效果最佳的磁粒 MgAl-LDHs-C。该磁粒形状为椭球型球体,表面具有丰富的孔隙和羟基、羧基、巯基等官能团。通过对浙江台州渗育型水稻土进行磁粒修复批试验,明确了磁粒 MgAl-LDHs-C 在土壤修复过程中最佳投加量为 1:10($m_{\text{磁粒}} : m_{\text{土壤}}$),最适作用时间为 3 h。磁粒 MgAl-LDHs-C 对江苏太仓淹育型水稻土、甘肃白银灰钙土、浙江台州渗育型水稻土中的 Cd 均具有良好的去除效果,Cd 总量去除率分别达到 26.0%、23.8% 和 34.7%;对 pH 较低、偏砂质土壤的 Cd 去除效果更佳;施用 MgAl-LDHs-C 可以显著降低土壤中可交换态、可还原态以及可氧化态 Cd 含量,从而实现土壤的减量修复。

参考文献:

[1] 徐建明,孟俊,刘杏梅,等.我国农田土壤重金属污染防治与粮食安全保障[J].中国科学院院刊,2018,33(2):153-159.
[2] 生态环境部,自然资源部.全国土壤污染状况调查公报[R/OL].(2014-04-17).[2023-10-16].<https://www.gov.cn/foot/site1/20140417/782bcb88840814ba158d01.pdf>.
[3] 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.
[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] Shi B L, Zhang X H, Gou A P. Research on heavy metal pollution remediation technology in farmland soil[J]. E3S Web of Conferences, 2020, 206: 02011.
[6] 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):7-9,13.
[7] Gusiati Z M, Kulikowska D, Klik B. New-generation washing agents in remediation of metal-polluted soils and methods for washing effluent treatment: A review[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17(17): 6220.
[8] Ashraf S, Ali Q, Ahmad Zahir Z, et al. Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 174: 714-727.
[9] 孙圆鹏,易平,张立志,等.超顺磁性纳米 Fe₃O₄@SiO₂ 功能化材料对镉污染土壤的修复[J].环境科学学报,2022,42(6):386-397.
[10] Guo Y Q, Li X Q, Liang L, et al. Immobilization of cadmium in contaminated soils using sulfidated nanoscale zero-valent iron: Effectiveness and remediation mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 420: 126605.
[11] Li Z T, Wang L, Wu J Z, et al. Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron for immobilization of cadmium, lead, and arsenic in farmland soils: Encapsulation mechanisms and indigenous microbial responses[J]. Environmental Pollution, 2020, 260: 114098.
[12] Fan L R, Song J Q, Bai W B, et al. Chelating capture and magnetic removal of non-magnetic heavy metal substances from soil[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 21027.
[13] 毛方琪,郝培培,孔祥贵,等.双金属复合氢氧化物在重金属污染土壤/水修复方面的研究进展[J].中国科学:化学,2021,51(5):493-508.

- [14] Yang M, Peng L, Chen A W, et al. Enhanced adsorption of Cd (II) using a composite of poly (acrylamide-co-sodium acrylate) incorporated LDH@MoS₂[J]. Environmental Technology, 2020, 41(3): 357–365.
- [15] Kong X G, Ge R X, Liu T, et al. Super-stable mineralization of cadmium by calcium-aluminum layered double hydroxide and its large-scale application in agriculture soil remediation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 407: 127178.
- [16] 陈志诚, 龚子同, 张甘霖, 等. 不同尺度的中国土壤系统分类参比[J]. 土壤, 2004, 36(6): 584–595.
- [17] 刘澜, 王富平, 陈忠敏, 等. Ca²⁺交联处理对聚乙烯醇/海藻酸钠水凝胶吸水保水性能和溶蚀率的影响[J]. 中国科技论文, 2018, 13(18): 2098–2103.
- [18] 中华人民共和国农业部. 土壤 pH 的测定: NY/T1377—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [19] Yang S, Li Y, Liu G M, et al. Sequential washing and eluent regeneration with agricultural waste extracts and residues for facile remediation of meta-contaminated agricultural soils[J]. Science of the Total Environment, 2022, 835: 155548.
- [20] 中华人民共和国农业部. 土壤中有效态锌、锰、铁、铜含量的测定 二乙三胺五乙酸(DTPA)浸提法: NY/T890—2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [21] Li Y, Fu C C, Zeng L, et al. Black carbon contributes substantially to allochthonous carbon storage in deltaic vegetated coastal habitats[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(9): 6495–6504.
- [22] 张海永, 张璐, 刘志攀, 等. 不同镁铝比 LDHs 对苯甲醚合成反应催化效果的研究[J]. 矿业科学学报, 2021, 6(6): 755–763.
- [23] Yuan S N, Zhang J Y, Tan Z X. Adsorption effect and the removal mechanism of silicate composite biochar particles on cadmium in soil[J]. Chemosphere, 2022, 303: 134970.
- [24] 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[J]. 土壤, 2021, 53(5): 1015–1022.
- [25] 仇雪莹. 负载型钨基催化剂催化氨硼烷水解制氢性能研究[D]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2021.
- [26] Ma L, Qiang Y J, Zhao W J. Designing novel organic inhibitor loaded MgAl-LDHs nanocontainer for enhanced corrosion resistance[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408: 127367.
- [27] Sun J H, Chen Y, Yu H Q, et al. Removal of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solutions by magnetic alginate microsphere based on Fe₃O₄/MgAl-layered double hydroxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 532: 474–484.
- [28] Hu Z H, Omer A M, Ouyang X K, et al. Fabrication of carboxylated cellulose nanocrystal/sodium alginate hydrogel beads for adsorption of Pb(II) from aqueous solution[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 108: 149–157.
- [29] Gong J M, Liu T, Wang X Q, et al. Efficient removal of heavy metal ions from aqueous systems with the assembly of anisotropic layered double hydroxide nanocrystals@ carbon nanosphere[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(14): 6181–6187.
- [30] Lu L, Li J, Ng D H L, et al. Synthesis of novel hierarchically porous Fe₃O₄@MgAl-LDH magnetic microspheres and its superb adsorption properties of dye from water[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 46: 315–323.
- [31] Tran L, Wu P X, Zhu Y J, et al. Highly enhanced adsorption for the removal of Hg(II) from aqueous solution by Mercaptoethylamine/Mercaptopropyltrimethoxysilane functionalized vermiculites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 445: 348–356.
- [32] 吕龙. 改性磁性壳聚糖吸附材料的制备及其处理水中 Pb²⁺/Cu²⁺的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
- [33] 易平. 超顺磁性纳米 Fe₃O₄@SiO₂ 功能化材料对污染农田土壤中镉的修复去除研究[D]. 重庆: 西南大学, 2020.
- [34] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 15618—2018. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [35] 刘晶. 金属离子在典型铁氧化物表面的吸附、氧化/还原及结晶生长研究[D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2019.
- [36] 曹青青. 类水滑石/生物炭复合材料对镉和苯酚污染土壤的修复研究[D]. 南京: 东南大学, 2020.
- [37] 肖江, 周书葵, 刘星, 等. 层状双金属氢氧化物及其复合材料去除水体中重金属离子的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(5): 5023–5031.
- [38] 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.
- [39] 李剑睿, 徐应明. 不同水分管理模式下坡缕石修复稻田土壤镉污染效果[J]. 土壤通报, 2022, 53(4): 965–971.
- [40] 何畅. 重金属污染土壤的仿生修复: 材料设计与应用探索[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
- [41] Wang K, Liu Y H, Song Z G, et al. Effects of biodegradable chelator combination on potentially toxic metals leaching efficiency in agricultural soils[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 182: 109399.
- [42] 张宇晨, 陈小朵, 桂思, 等. 福州地区垃圾焚烧飞灰中矿物组分和重金属污染特征[J]. 环境工程, 2022, 40(8): 102–109.
- [43] 范力仁, 宋吉青, 周洋, 等. 磁性固体螯合剂(MSC-IDA)对土壤镉污染的移除净化[J]. 环境化学, 2017, 36(6): 1204–1212.