

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析	徐彬, 张泽锋, 李艳伟, 秦鑫, 缪青, 沈艳 (1911)
南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响	于兴娜, 马佳, 朱彬, 王红磊, 严殊祺, 夏航 (1919)
南京北郊冬季霾天 PM _{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究	周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 王荔 (1926)
京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系	李梦, 唐贵谦, 黄俊, 刘子锐, 安俊琳, 王跃思 (1935)
长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征	莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 邵敏, 勾斌 (1944)
贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析	朱兆洲, 李军, 王志如 (1952)
北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征	薛亦峰, 闫静, 田贺忠, 熊程程, 李敬东, 吴晓清, 王玮, 朱家昕 (1959)
北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征	胡月琪, 马召辉, 冯亚君, 王琛, 陈圆圆, 何明 (1966)
燃煤电厂湿烟卤降雨成因分析	欧阳丽华, 庄焯, 刘科伟, 陈振宇, 顾鹏 (1975)
Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究	谭增强, 牛国平, 陈晓文, 安振 (1983)
办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露	李岫雯, 曾辉, 倪宏刚 (1989)
森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳	黄柯, 刘刚, 周丽敏, 李久海, 徐慧, 吴丹, 洪蕾, 陈惠雨, 杨伟宗 (1998)
北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能	王兵, 王晓燕, 牛香, 张维康, 汪金松 (2005)
气相中乙酸乙酯光解的光子效率: 波长和催化剂的影响	方雪慧, 赵洁, 舒莉, 高永, 叶招莲 (2010)
长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析	刘洋洋, 沈芳, 李秀珍 (2019)
深圳近岸海域全氟化合物的污染特征	刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 刘国卿, 王艳萍, 王鑫璇, 李静, 董炜华 (2028)
杭州西湖“香灰土”沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义	李静, 朱广伟, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军 (2038)
小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价	黄莹, 李永霞, 高甫威, 徐民民, 孙博, 王宁, 杨健 (2046)
调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应	万由鹏, 尹魁浩, 彭盛华 (2054)
三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系	张磊, 蔚建军, 付莉, 周川, Douglas G. Haffner (2061)
藻华聚集的环境效应: 对漂浮植物水葫芦光合作用的影响	包先明, 顾东祥, 吴婷婷, 石祖良, 刘国锋, 韩士群, 周庆 (2070)
巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究	李超, 王丹, 杨金燕, 王燕, 丁士明 (2077)
贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征	肖时珍, 蓝家程, 袁道先, 王云, 杨龙, 敖向红 (2085)
长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义	李广, 章新平, 张立峰, 王跃峰, 邓晓军, 杨柳, 雷超桂 (2094)
元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征	张小娟, 宋维峰, 吴锦奎, 王卓娟 (2102)
植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究	黄俊杰, 沈庆然, 李田 (2109)
Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究	丁春生, 马海龙, 傅洋平, 赵世督, 李东兵 (2116)
三维花状结构 α-FeOOH 协同 H ₂ O ₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠	许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 苑宝玲, 崔浩杰, 付明来 (2122)
UV/H ₂ O ₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素	冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 李华杰, 刘翔, 周方 (2129)
钼掺杂 TiO ₂ 光催化降解全氟辛酸	刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 李明洁, 陈颖, 王莉, 匡瑜, 张搏, 朱有慧 (2138)
低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7	吴朋, 吴军, 高士祥, 孙成, 蒋正方 (2147)
纳米 Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ 非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解	孙正男, 杨琦, 纪冬丽, 郑琳 (2154)
流变相法制备包覆型 CMC-Fe ⁰ 及降解水中 TCE 的研究	樊文井, 成岳, 余淑贞, 范小丰 (2161)
Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究	祁文智, 王凡, 王辉, 施钦, 逢磊, 卞兆勇 (2168)
锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制	肖少丹, 刘露, 姜理英, 陈建孟 (2175)
铅-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (2185)
聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附	张变变, 廖运文, 高和军, 王忠志, 帅超 (2195)
大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径	杨敏, 李亚明, 魏源送, 吕鑑, 郁达伟, 刘吉宝, 樊耀波 (2203)
污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究	孙衍卿, 孙震, 张景来 (2210)
不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征	张海芹, 王翻翻, 李月寒, 陈重军, 沈耀良 (2216)
基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素	贾瑞来, 魏源送, 刘吉宝 (2222)
蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究	雍佳君, 成小英 (2232)
不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析	王润芳, 王琴, 张红, 齐嵘 (2239)
石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应	王佳楠, 石妍云, 郑力燕, 王喆, 蔡章, 刘杰 (2245)
Shevanelia oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化	司友斌, 孙林, 王卉 (2252)
根表铁氧化物胶膜对水稻吸收锕钍沙星的影响	马微, 鲍艳宇 (2259)
不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响	禄兴丽, 廖允成 (2266)
城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化	李晓燕, 张舒婷 (2274)
中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染特征	李彬, 吴山, 梁金明, 梁文立, 陈桂贤, 李拥军, 杨国义 (2283)
经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟	张云惠, 刘伟健, 程芳芳, 熊冠男, 杨笑寒, 王歆, 陶澍, 邢宝山, 刘文新 (2292)
生物炭输入对土壤本底有机碳矿化的影响	陈威, 胡学玉, 陆海楠 (2300)
改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用	曾伟铨, 宋波, 袁立竹, 黄宇妃, 伏凤艳 (2306)
蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制	曾燕君, 周志军, 赵秋香 (2314)
焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价	杨阳, 蔡怡敏, 白艳莹, 陈卫平, 杨秀超 (2320)
《环境科学》征订启事 (1965) 《环境科学》征稿简则 (2115) 信息 (1925, 2076, 2084, 2146)	

蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制

曾燕君¹, 周志军^{1*}, 赵秋香²

(1. 广州市环境监测中心站, 广州 510030; 2. 广东省地质实验测试中心, 广州 510080)

摘要: 通过吸附解吸实验、盆栽实验及材料的表征测试分析, 探讨了蒙脱石-OR-SH 复合体对土壤中 Cd 的钝化效果和机制。结果表明, 蒙脱石改性后对镉的饱和吸附容量明显提高; 蒙脱石-OR-SH 复合体对 Cd^{2+} 的吸附很稳定, 不易解吸; 在原土、Cd $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 Cd $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 污染土上, 添加蒙脱石-OR-SH 复合体能够不同程度地提高作物产量, 小白菜 Cd 含量分别比对照降低 61.00%、62.10% 和 83.73%。表征测试显示, Cd 成功地吸附到了复合体上, 并与巯基发生了配位反应, 复合体表面的絮状物增多。蒙脱石-OR-SH 复合体与镉的反应机制除了静电吸附、离子交换吸附和羟基配位吸附外, 主要存在巯基配位吸附。

关键词: 蒙脱石-OR-SH 复合体; 土壤; 钝化; 镉; 机制

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-2314-06 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2015.06.053

Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils

ZENG Yan-jun¹, ZHOU Zhi-jun^{1*}, ZHAO Qiu-xiang²

(1. Guangzhou Environmental Monitoring Center, Guangzhou 510030, China; 2. Guangdong Province Research Center for Geoanalysis, Guangzhou 510080, China)

Abstract: Adsorption and desorption experiments, pot experiments and characterization test were performed to investigate the immobilization effect and mechanism of the smectite-OR-SH compound for reducing cadmium uptake by plants in contaminated soils. The results showed that the saturated adsorption capacity for the adsorption of Cd^{2+} on smectite raised distinctly after functionalized. The adsorption of Cd^{2+} on smectite-OR-SH compound was very stable and it was difficult for Cd^{2+} to be desorbed from it. Crop yields promoted differently in original soil, Cd $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ soil and Cd $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ soil after adding the smectite-OR-SH compound. And the cadmium content of the cabbage reduced 61.00%, 62.10% and 83.73% respectively compare with the control. Characterization test analysis showed that Cd was adsorbed by the compound successfully and ligand interaction occurred between Cd and the thiol group. Floc amount on the compound surface increased correspondingly. In addition to electrostatic adsorption, ion exchange and hydroxyl ligand adsorption, the reaction mechanism of smectite-OR-SH compound with Cd was mainly sulfhydryl ligand adsorption.

Key words: smectite-OR-SH compound; soil; inactivate; cadmium; mechanism

土壤重金属污染是非常严重的环境问题, 土壤环境质量直接关系到农产品的安全, 进而威胁动物和人类健康。《全国土壤污染状况调查公报》显示, 全国土壤重金属含量总的超标率达 16.1%, 其中耕地土壤点位超标率高达 19.4%^[1]。中国每年因重金属污染而减产粮食超过 $1.0 \times 10^7 \text{ t}$, 被重金属污染的粮食也多达 $1.2 \times 10^7 \text{ t}$, 由此造成的经济损失合计至少为 200 亿元^[2]。因此, 重金属污染土壤的修复研究已成为当前国内外的热点科学问题和前沿领域。在土壤重金属污染中, 镉污染尤为突出, 我国镉污染土壤面积高达 $13\,330 \text{ hm}^2$ ^[3]。镉污染土壤的修复是亟待解决的难题。

目前许多学者关于镉污染土壤的治理提出了很多方法, 但由于各自都存在优缺点, 真正能够推广应用的方法还有待研究。原位化学钝化技术是修复重金属污染土壤的重要途径之一, 特别适合中、轻度重金属污染土壤的修复^[4, 5]。该方法是在污染土壤

中添加钝化剂, 通过改变重金属在土壤中的有效浓度或者氧化还原状态, 从而降低重金属在土壤中的有效浓度, 降低对生物体的毒性^[6]。原位钝化修复技术是一种经济高效的面源污染治理技术, 由于操作方便和效果快速, 使其在污染土壤治理过程中有着不可替代的作用, 符合我国可持续农业发展的需要, 受到土壤、环境学家越来越广泛的关注^[7~9]。在原位钝化剂选择方面, 黏土矿物具有比表面积大, 极性、吸附性、离子交换性强等突出的特性, 因此可以利用黏土矿物对重金属的吸附、配合、共沉淀等作用降低重金属的移动性和生物有效性, 减少重金属向水体和植物及其他环境单元的迁移, 从而实现重金属污染土壤的钝化修复^[10~12]。天然的黏土矿物在应用上存在一些缺陷, 在使用之前一般要经过

收稿日期: 2014-10-21; 修订日期: 2015-01-25

作者简介: 曾燕君(1963~), 女, 高级工程师, 主要研究方向为环境监测与管理, E-mail: 914564526@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: zjjzjcy@163.com

改性,以提高其吸附性能及修复能力^[13]. 参照大多数重金属是亲硫元素,易与低价硫生成难溶性重金属硫化物,从而降低土壤毒性和危害的原理^[14]. 本研究将钙基蒙脱石进行巯基改性,制备了蒙脱石-OR-SH 复合体材料,以其为钝化剂进行镉污染土壤的修复. 采用盆栽试验,研究了新型蒙脱石-OR-SH 复合体材料对镉污染土壤的钝化修复效果,并通过重金属形态分析、吸附解吸实验、红外光谱以及 X 射线能谱分析探讨了蒙脱石-OR-SH 复合体钝化修复重金属污染土壤的机制. 目前对巯基改性黏土修复污染环境的应用较少,本研究将为土壤镉污染修复治理提供科学依据及技术支持.

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤取自广东省东莞市某工业区附近菜地表层土(0~20 cm),土壤 Cd 含量为 0.55 mg·kg⁻¹, pH 值为 5.86(水:土=5:1),有机质为 28.0 mg·kg⁻¹,全氮为 0.17%,全磷为 0.21%,全钾为 2.09%. 供试膨润土取自广东省四会市飞来峰膨润土厂,膨润土为钙基膨润土,其蒙脱石含量为 90%, pH 值为 8.68(水:土=10:1). 盆栽试验土壤除原土外,另设 Cd3、Cd10 模拟污染土,即在原污染土上以 CdCl₂·2.5H₂O 配成溶液后添加至土壤中,使土壤中 Cd 含量分别约为 3 mg·kg⁻¹和 10 mg·kg⁻¹,模拟污染土壤平衡一个月后备用.

蒙脱石-OR-SH 复合体以钙基蒙脱石为基础,先用酸进行活化,制得酸活化蒙脱石;然后在水溶性溶剂-水体系中、高速搅拌的情况下,加入酸活化蒙脱石和巯基化试剂,高温回流 6 h 制备而成,其溶液 pH 值为 6(水:土=10:1).

表 1 蒙脱石及蒙脱石-OR-SH 复合体对 Cd²⁺ 的饱和吸附量对比/mg·g⁻¹

材料名称	饱和吸附量	饱和吸附量
	(未考虑离子强度)	(离子强度 0.1 mol·L ⁻¹)
蒙脱石	25.91	1.05
蒙脱石-OR-SH 复合体	68.49	42.62

2.2 材料对 Cd²⁺ 的解吸研究

蒙脱石及改性蒙脱石对 Cd²⁺ 的解吸率随解吸时间的变化如图 1. 从中可见,3 h 内两种材料解吸镉的量变化不大,蒙脱石对 Cd²⁺ 的解吸率在 2%~3% 之间,而蒙脱石-OR-SH 复合体对 Cd²⁺ 的解吸率在 2% 以下. 表明材料对 Cd²⁺ 的吸附均较稳定,不易解吸.

供试植物为小白菜(葵扇黑叶白菜).

1.2 实验设计与处理

吸附材料对镉的吸附实验:蒙脱石及改性蒙脱石用量为 0.125 g, Cd²⁺ 初始浓度依次为 20、50、100、200、400、600、800、1 000、1 100、1 200、1 300、1 400 mg·L⁻¹,固液比为 1:200, pH 为 6.0, 25℃ 恒温 200 r·min⁻¹ 振荡 1 h, 分别在体系 KNO₃ 浓度为 0.0 及 0.1 mol·L⁻¹ 条件下开展实验. 振荡结束后,溶液离心 5 min, 上清液用 ICP-OES 测定 Cd²⁺ 浓度.

蒙脱石-OR-SH 复合体对镉的解吸实验:蒙脱石-OR-SH 复合体吸附镉后,用蒸馏水洗净残留镉离子 2 次,加入 25.00 mL 的模拟酸雨, 30℃ 恒温解吸 3 h, 离心, 上清液用火焰原子吸收测定镉, 计算酸雨对 Cd²⁺ 的解吸率.

盆栽试验:设置空白对照、添加蒙脱石与添加蒙脱石-OR-SH 复合体, 3 种不同污染程度土壤共 9 个处理. 每盆装 2.5 kg 土, 按照盆栽试验设计将修复材料加入, 材料添加量为 1%, 充分混匀. 从花盆底盘浇水, 至花盆表面土壤刚好湿润, 平衡 3~4 d 即可移栽菜苗. 白菜种子于恒温培养箱培养 2 d 后进行菜苗移栽, 每盆 4 株, 菜苗生长至第 25 d 间苗至每盆 3 株. 盆栽生长 46 d 后, 进行收获. 采集的植物样品测定生物量和植株 Cd 含量(微波消解后用 ICP-MS 测定), 土壤样品按照 Tessier 七步法测定 Cd 形态.

2 结果与讨论

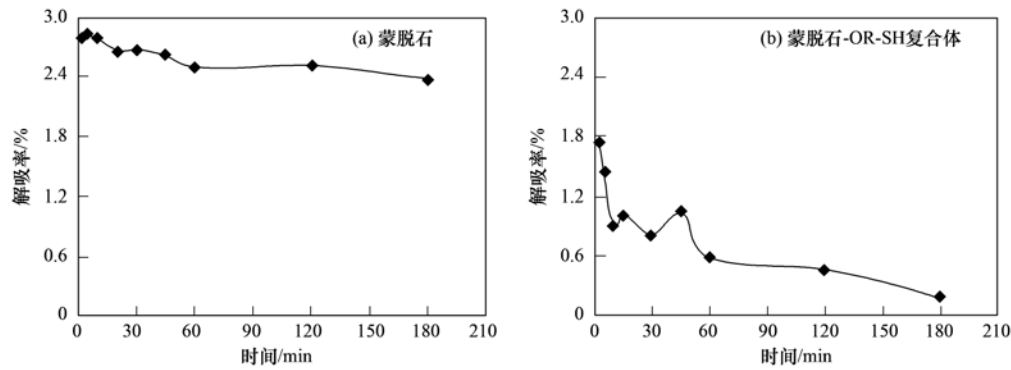
2.1 材料对 Cd²⁺ 的饱和吸附量研究

蒙脱石及蒙脱石-OR-SH 复合体对 Cd²⁺ 的 Langmuir 拟合饱和吸附量见表 1. 从中可见, 蒙脱石经改性后, 对 Cd²⁺ 的饱和吸附量明显提高, 特别在 0.1 mol·L⁻¹ 离子强度下, 其吸附量提高了约 40 倍.

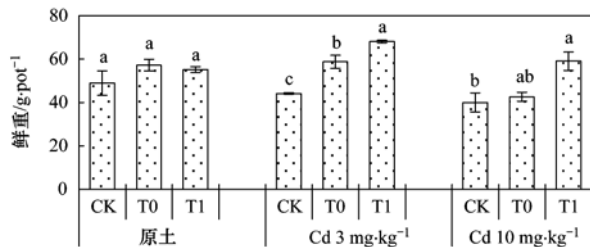
2.3 蒙脱石-OR-SH 复合体的盆栽试验应用研究

2.3.1 蒙脱石-OR-SH 复合体对小白菜生长情况的影响

土壤中施加蒙脱石-OR-SH 复合体能促进小白菜生长. 数据结果显示(图 2), 原土上施加蒙脱石和蒙脱石-OR-SH 复合体后, 小白菜鲜重分别比对照有所增加, 但增幅与对照物显著差异; 在模拟 Cd 3

图 1 两种材料解吸 Cd^{2+} 随时间的变化Fig. 1 Effects of time on Cd^{2+} desorption on two materials

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 污染土壤上, 施加蒙脱石和蒙脱石-OR-SH 复合体后, 小白菜鲜重分别比对照增加 33.18% 和 54.25%; 在模拟 Cd 10 污染土壤上, 施加蒙脱石-OR-SH 复合体比对照增加 47.44%。随着土壤中 Cd 浓度升高, 蒙脱石对小白菜鲜重的提高作用逐渐减小; 蒙脱石-OR-SH 复合体对小白菜鲜重的提高作用则在高浓度下较明显。研究所用蒙脱石-OR-SH 复合体以蒙脱石为主体, 具有很多优良特性。当前有许多报导蒙脱石施加在土壤中具有一定肥效^[15, 16], 促进植物生长发育, 提高作物产量, 本研究成果也验证了这一点。



CK; 空白对照; T0; 施加蒙脱石; T1; 施加蒙脱石-OR-SH 复合体

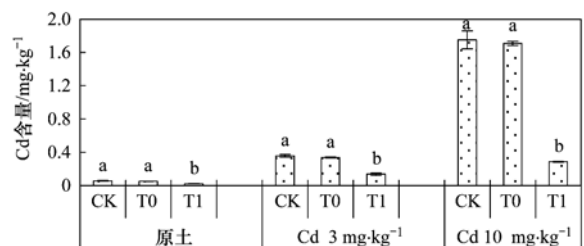
图 2 蒙脱石-OR-SH 复合体对小白菜鲜重的影响

Fig. 2 Effects of smectite-OR-SH compound on pakchoi fresh weight

2.3.2 蒙脱石-OR-SH 复合体对小白菜吸收积累 Cd 的影响

植株中 Cd 含量与土壤中 Cd 含量成正相关^[17, 18], 土壤中添加蒙脱石-OR-SH 复合体对植株吸收积累 Cd 影响十分显著。在 3 种不同污染程度土壤上, 施加蒙脱石效果不明显, 而施加蒙脱石-OR-SH 复合体则显著降低了植株中 Cd 含量。在原土、 Cd 3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 污染土和 Cd 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 污染土上, 添加蒙脱石-OR-SH 复合体, 小白菜 Cd 含量分别比对照降低 61.17%、62.07% 和 83.73%。可以看出, 随着土壤中 Cd 含量的增加, 蒙脱石-OR-SH 复合体的修复作用越显著(图 3)。

供试土壤原土上 Cd 含量平均值约为 0.43 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超出标准值[参照《土壤环境质量标准》(GB 15618-2008) 二级标准] 1.4 倍, 模拟 Cd 3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 Cd 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 污染土壤上, 土壤中 Cd 含量分别约为标准值的 9~10 倍和 28~32 倍。蒙脱石-OR-SH 复合体在这 3 种污染浓度土壤上均能显著降低植株地上部 Cd 含量, 在超标倍数为 1.4 倍和 9~10 倍的污染土壤上, 施加蒙脱石-OR-SH 复合体后植株地上部 Cd 含量均能低于《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB 2762-2012) 中蔬菜 Cd 限量标准, 在超标 30 倍土壤上亦能将植株地上部 Cd 含量最低降至 0.28 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。因此, 蒙脱石-OR-SH 复合体显示出极强的钝化潜力。一般而言, 钝化修复技术在高污染土壤中效果最为显著, 而在中低度污染土壤中则相对较差。而本研究中的复合体材料在高、中、低浓度 Cd 污染土壤中均适用, 具有应用范围广的特点。

图 3 蒙脱石-OR-SH 复合体对小白菜地上部 Cd 含量的影响Fig. 3 Effects of smectite-OR-SH compound on Cd concentration in pakchoi

2.3.3 蒙脱石-OR-SH 复合体对 Cd 在土壤中赋存形态的影响

Cd 以多种化学形态存在于土壤中, 其中可交换态组分在土壤环境中可移动性和生物有效性最强, 是评价土壤 Cd 污染的重要指标^[19]。形态分析结果显示(图 4), 在不添加 Cd 的原土中 Cd 主要以离子

交换态和残渣态为主,分别约占 Cd 总量的 40% 和 18%,腐殖酸结合态、铁锰氧化结合态和强有机结合态次之,分别约占总量的 13%、10% 和 12%,占比例最少的是水溶态和碳酸盐结合态,分别约占总量的 0.6% 和 4.8%。添加 Cd 至 $3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 后,Cd 在土壤中主要以离子交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化结合态存在,分别约占总量的 44.3%、15.3% 和 21.1%,而残渣态仅占总量的 7.3%;添加 Cd 至 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 后,Cd 同样主要以离子交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化结合态存在,分别约占总量的 59.9%、13.4% 和 14.3%,而残渣态占总量的 1.7%。由此可见,人为添加的 Cd 进入土壤后主要以离子交换态含量存在,之后缓慢转化为碳酸盐结合态和铁锰氧化结合态等。而在土壤中,离子交换态含量活性和可移动性强,且极易被植物利用而吸收积累至植物体内,对植物造成极大危害,影响其正常的生长发育,严重时甚至直接导致植物枯萎而死^[20~22]。因此,控制 Cd 在污染土壤中离子交换态含量成为钝化修复的技术关键。蒙脱石-OR-SH 复合体在吸附实验中表现出对 Cd 有较强的吸附性能,将其施加至污染土壤中后,种植的小白菜地上部 Cd 含量显著降低。在原土、模拟 $\text{Cd } 3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 污染土壤和模拟 $\text{Cd } 10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 污染土壤中分别比对照降低 61.00%、62.10% 和 83.73%。施加蒙脱石-OR-SH 复合体污染土壤 Cd 的赋存形态表明,蒙脱石-OR-SH 复合体极大的改变了 Cd 在土壤中的赋存状态,主要表现为极显著降低 Cd 在水溶态和离子交换态的赋存含量,同时极大的增加其在铁锰氧化结合态的赋存量。在原土、模拟 $\text{Cd } 3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 污染土壤和模拟 $\text{Cd } 10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 污染土壤中,水溶态含量分别比对照降低 19.0%、50.69% 和 70.17%;离子交换态含量分别比对照降低 36.0%、60.32% 和 72.76%;铁锰氧化结合态含量分别比对照增加 169.23%、120.00% 和 235.82%。土壤中 Cd 的水溶态和离子交换态组分在可移动性和生物有效性最强,是评价土壤 Cd 污染的重要指标^[5]。目前许多研究者通过向土壤中加入各种钝化剂,可调节和改变重金属在土壤中的赋存形态,降低其在土壤环境中的可交换态组分及其迁移性,从而减少这些重金属元素对动植物的毒害^[23]。土壤中重金属的形态从可交换态转变为其它形态是重金属得以稳定的主要原因,且重金属稳定效率与形态转变程度间有正相关关系^[24]。实验中土壤 Cd 含量越高,水溶态和离子交换态含量转化成铁锰氧化结合态含量的比例越

高。而铁锰氧化结合态 Cd 含量在土壤中是较难被植物直接吸收利用,这可能是施加复合体后小白菜中地上部 Cd 含量显著降低的主要原因。

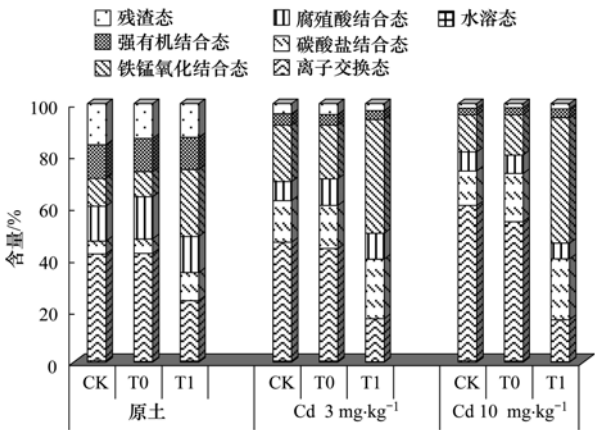


图4 蒙脱石-OR-SH 复合体对土壤中 Cd 赋存形态的影响
Fig. 4 Effects of smectite-OR-SH compound on the forms of Cd in soil

2.4 蒙脱石-OR-SH 复合体与 Cd 的作用机制研究

2.4.1 蒙脱石-OR-S-Cd 复合体红外光谱分析

将蒙脱石-OR-SH 复合体吸附 Cd 后的材料进行红外光谱分析,与吸附前的材料进行对比,结果见图 5。从中可见,蒙脱石-OR-SH 复合体吸附 Cd 后,峰形基本无变化,在 3450 cm^{-1} 处 H_2O 的伸缩振动、 3630 cm^{-1} 处 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动及 1641 cm^{-1} 处 H_2O 弯曲振动强度有所减弱,这和材料中的水分变化有关且材料中的 $\text{O}-\text{H}$ 和重金属产生了配合作用。在 2554 cm^{-1} 处巯基基团的伸缩振动可看到,吸附重金属后的材料在此处的红外光谱强度略有减弱,说明 $\text{S}-\text{H}$ 与重金属产生了配合作用。

2.4.2 扫描电镜分析

将蒙脱石-OR-SH 复合体吸附 Cd 后的材料进行扫描电镜分析,与吸附前的材料进行对比,结果见图 6。从中可见,蒙脱石-OR-SH 复合体吸附 Cd 后,表面絮状物

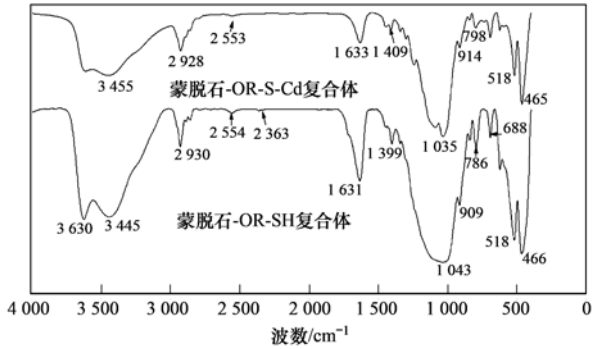


图5 蒙脱石-OR-SH 复合体吸附 Cd 前后红外光谱图
Fig. 5 Infrared spectra of smectite-OR-SH compound before and after reacting with Cd

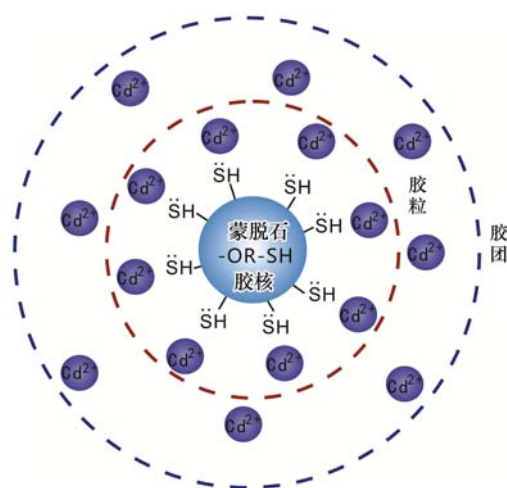


图9 蒙脱石-OR-SH 复合体胶体与 Cd 的主要作用示意

Fig. 9 Schematic diagram of reactions between smectite-OR-SH colloid and Cd

(3)蒙脱石-OR-SH 复合体的表征测试分析显示,Cd 成功的吸附到了复合体上,并与巯基发生了配位反应,复合体表面的絮状物增多。

(4)蒙脱石-OR-SH 复合体与镉的反应机制除了静电吸附、离子交换吸附和羟基配位吸附外,主要存在巯基配位吸附。

参考文献:

- [1] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京:环境保护部,国土资源部,2014.
- [2] 张妍,崔晓勇,罗维. 重金属污染对土壤微生物生态功能的影响[J]. 生态毒理学报,2010,5(3): 305-313.
- [3] 李明德,童潜明,汤海涛,等. 海泡石对镉污染土壤改良效果的研究[J]. 中国土壤与肥料,2005,(1): 42-44.
- [4] 曹心德,魏晓欣,代草联,等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报,2011,5(7): 1441-1453.
- [5] Yuan C, Jiang G, Liang L, *et al.* Sequential extraction of some heavy metals in Haihe River sediments. People's Republic of China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2004, 73(1): 59-66.
- [6] Diels L, Lelie N V D, Bastiaens L. New developments in treatment of heavy metal contaminated soils [J]. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2002, 1(1): 75-82.
- [7] 郭观林,周启星,李秀颖. 重金属污染土壤原位化学固定修复研究进展[J]. 应用生态学报,2005,16(10): 1990-1996.
- [8] Vangronsveld J, ColPaert J V, Van Tichelen K K. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: Physico-chemical and biological evaluation of the durability of soil treatment and revegetation[J]. Environmental Pollution, 1995, 94(2): 131-140.
- [9] 吴烈善,曾东梅,莫小荣,等. 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,2015,36(1): 309-314.
- [10] 胡振琪,杨秀红,高爱林. 粘土矿物对重金属镉的吸附研究[J]. 金属矿山,2004,(6): 53-55.
- [11] 梁学峰,徐应明,王林,等. 天然黏土联合磷肥对农田土壤镉铅污染原位钝化修复效应研究[J]. 环境科学学报,2011,31(5): 1011-1018.
- [12] 孙约兵,王朋超,徐应明,等. 海泡石对镉、铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究[J]. 环境科学,2014,35(12): 4720-4726.
- [13] 周建兵,吴平霄,朱能武,等. 十二烷基磺酸钠(SDS)改性蒙脱石对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附研究[J]. 环境科学学报,2010,30(1): 88-96.
- [14] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京:中国农业出版社,2000. 279-286.
- [15] 马友华. 膨润土在土壤改良和肥料生产上的研究和应用[J]. 矿产保护与利用,1996,(1): 26-30.
- [16] 赵美芝,邵宗臣,邓友军,等. 有机粘土的特性及其对肥料养分的缓释作用[J]. 矿物学报,2001,21(2): 189-195.
- [17] 朱红霞,陈效民,葛才林. 重金属复合污染对小麦幼苗生长的影响[J]. 生态环境,2006,15(3): 543-546.
- [18] 秦天才,吴玉树. 铅、镉及其相互作用对小白菜根系生理生态效应的影响[J]. 生态学报,1998,18(3): 320-325.
- [19] 吴东印. 膨润土的提纯与开发应用[J]. 矿产利用与保护,2000,(3): 17-20.
- [20] Tack F M G, Verloo M G. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1995, 59(2-4): 225-238.
- [21] Salt D E, Blaylock M, Kumar NP, *et al.* Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants[J]. Biotechnology, 1995, 13(5): 468-474.
- [22] 奉若涛,渠荣遴,李德森,等. 水体重金属污染的植物修复研究(Ⅲ)——种苗过滤去除水中重金属[J]. 农业环境科学学报,2003,22(1): 28-30.
- [23] Diels L, Lelie N V D, Bastiaens L. New developments in treatment of heavy metal contaminated soils [J]. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2002, 1(1): 75-82.
- [24] 王浩,潘利祥,张翔宇,等. 复合稳定剂对砷污染土壤的稳定研究[J]. 环境科学,2013,34(9): 3587-3594.
- [25] McBride M B, Mortland M M. Copper (II) interactions with montmorillonite: Evidence from physical methods [J]. Soil Science Society of America Journal, 1974, 38(3): 408-415.
- [26] Song K, Sandi G. Characterization of montmorillonite surfaces after modification by organosilane[J]. Clays and Clay Minerals, 2001, 49(2): 119-125.
- [27] 张一平. 膨润土的巯基功能化研究[J]. 浙江教育学院学报,2007,(1): 35-39.
- [28] de Mello Ferreira Guimarães A, Ciminelli V S T., Vasconcelos W L. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions[J]. Applied Clay Science, 2009, (42): 410-414.
- [29] 朱霞萍,刘慧,谭俊,等. 巯基改性蒙脱石对 Cd(II) 的吸附机理研究[J]. 岩矿测试,2013,32(4): 613-620.
- [30] 代亚平,吴平霄. 3-氨丙基三乙氧基硅烷改性蒙脱石的表征及其对 Sr(II) 的吸附研究[J]. 环境科学学报,2012,32(10): 2402-2407.
- [31] 王林,徐应明,梁学峰,等. 新型杂化材料钝化修复镉铅复合污染土壤的效应与机制研究[J]. 环境科学,2011,32(2): 581-588.

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring	XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing	YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, <i>et al.</i> (1919)
Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ...	ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1926)
Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution	LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, <i>et al.</i> (1935)
Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China	MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, <i>et al.</i> (1944)
Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China	ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)
Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China	XUE Yi-feng, YAN Jing, TAN He-zhong, <i>et al.</i> (1959)
Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing	HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, <i>et al.</i> (1966)
Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant	OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, <i>et al.</i> (1975)
Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve	TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, <i>et al.</i> (1983)
Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation	LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)
Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke	HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, <i>et al.</i> (1998)
Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing	WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, <i>et al.</i> (2005)
Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst	FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, <i>et al.</i> (2010)
Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary	LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen	LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, <i>et al.</i> (2028)
Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China	LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (2038)
Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River	HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, <i>et al.</i> (2046)
Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir	WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)
Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir	ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2061)
Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis	BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, <i>et al.</i> (2070)
<i>In Situ</i> High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu	LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, <i>et al.</i> (2077)
Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province	XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2085)
Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle	LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, <i>et al.</i> (2094)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace	ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2102)
Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments	HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)
Performance Study of Bromochloroacetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction	DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, <i>et al.</i> (2116)
Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H ₂ O ₂ Under Visible Light Irradiation	XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, <i>et al.</i> (2122)
Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H ₂ O ₂ Process: Kinetics and Factors	FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, <i>et al.</i> (2129)
Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO ₂ Photocatalyst	LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, <i>et al.</i> (2138)
Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp	WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (2147)
Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ Heterogeneous Fenton-Like Systems	SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, <i>et al.</i> (2154)
Preparation of Coated CMC-Fe ⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water	FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, <i>et al.</i> (2161)
Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode	QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, <i>et al.</i> (2168)
Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite	XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (2175)
Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2185)
Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly (AM-co-DVB)	ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, <i>et al.</i> (2195)
Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant	YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (2203)
Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water	SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)
Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor	ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, <i>et al.</i> (2216)
Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H ₂ O ₂ -OH Process	JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)
Enrichment and Characterization of a Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment	YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)
Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics	WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2239)
Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four <i>Bacillus</i> Strains	WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, <i>et al.</i> (2245)
Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)
Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice	MA Wei, BAO Yan-yu (2259)
Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field	LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)
Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City	LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)
Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China	LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (2283)
Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an <i>In-vitro</i> Gastrointestinal Model	ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, <i>et al.</i> (2292)
Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon	CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)
Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi	ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, <i>et al.</i> (2306)
Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils	ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)
Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake	YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, <i>et al.</i> (2320)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年6月15日 第36卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 6 Jun. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清 华 大 学 环 境 学 院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧 阳 自 远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行