



文章栏目：土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202107034

中图分类号 X53

文献标识码 A

余杰, 邓灵, 李逸飞, 等. FeMnCa-LDHs 材料对不同程度砷镉复合污染土壤的钝化修复[J]. 环境工程学报, 2021, 15(11): 3632-3641.

YU Jie, DENG Ling, LI Yifei, et al. Passivation remediation of arsenic-cadmium contaminated soils with different pollution levels by FeMnCa-LDHs materials[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(11): 3632-3641.

FeMnCa-LDHs 材料对不同程度砷镉复合污染土壤的钝化修复

余杰^{1,2}, 邓灵^{1,2}, 李逸飞^{1,2}, 廖玉梅^{1,2}, 蒋珍茂^{1,2,✉}, 魏世强^{1,2}

1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715

2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400715

第一作者: 余杰 (2000—), 女, 本科生。研究方向: 环境功能材料对水体和土壤的修复。E-mail: yj20001027@email.swu.edu.cn

✉通信作者: 蒋珍茂 (1980—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 环境功能材料与污染控制。E-mail: windring@swu.edu.cn

摘要 针对土壤砷镉复合污染同时修复较为困难的问题, 制备了新型 FeMnCa-LDHs 材料以实现土壤 As、Cd 的同时钝化。通过土壤培养实验和小白菜盆栽实验, 研究了在不同污染水平下 FeMnCa-LDHs 材料施用量对土壤 As、Cd 的形态转化及对小白菜各部位中 As、Cd 质量分数的影响, 并分析了两者的相关性。结果表明, 在高污染水平下施用 1.0% 的 FeMnCa-LDHs 材料, 可使弱酸提取态 As 和弱酸提取态 Cd 的质量分数分别下降 12.1% 和 28.9%, As 和 Cd 由弱酸提取态向更稳定的形态转化; 材料对 As 的吸附作用及对土壤 pH 的提高是其同时钝化 As 和 Cd 的主要原因。在高污染水平下, 0.5% 的材料施用量可使小白菜地上部分中 As 和 Cd 的质量分数分别减少 61.2% 和 53.0%。相关性分析结果表明, 小白菜各部位中 As 和 Cd 的质量分数与土壤中弱酸提取态 As 和弱酸提取态 Cd 的质量分数呈显著正相关, 与残渣态 As 和残渣态 Cd 的质量分数呈显著负相关, 这说明 FeMnCa-LDHs 材料通过改变土壤中 As、Cd 的形态分布降低了 As、Cd 的生物有效性。本研究可为土壤 As、Cd 复合污染提供参考。

关键词 砷; 镉; 层状双金属氢氧化物; 生物有效性

受人类活动如金属采矿冶炼、污水灌溉、农业生产等影响, 农田土壤重金属污染问题日益突出。2014 年国家环境保护部与国土资源部联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》^[1] 显示, 我国土壤中镉 (Cd) 污染物点位超标率为 7.0%, 位于无机污染物之首; 砷 (As) 污染物点位超标率为 2.7%, 位于无机污染物第 3; 二者属于耕地土壤的主要污染物。土壤中 As、Cd 的累积不仅会导致粮食减产, 带来经济损失^[2], 还会通过食物链富集并进入人体, 从而对人群健康造成威胁^[3]。然而, 由于 As、Cd 的元素性质和赋存形态不同, 在土壤 pH-Eh 的影响下, 二者具有不同的迁移特性和生物有效性, 致使 Cd 污染土壤的修复材料和方法普遍不适用于 As 污染土壤^[4], 因此, As、

收稿日期: 2021-07-08; 录用日期: 2021-11-01

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFD0800600); 重庆市大学生创新训练项目 (X202010635343)

Cd 复合污染土壤的联合修复是目前的研究难点。

一般的土壤修复手段有物理、化学和生物技术。其中,化学钝化具有简单、快速、相对成本低等优点^[5],被广泛应用于重金属污染土壤的修复中。常见的化学钝化材料有金属及其氧化物、含硫物质、含磷物质、硅钙物质、黏土矿物、有机物料、生物炭等^[6]。而金属及其氧化物、含硫、含磷材料及硅钙物质会造成土壤中金属、磷、钙的积累,易引发土壤二次污染的问题^[7-10];有机物料、生物炭对 As、Cd 复合污染土壤的修复效果欠佳^[11-12],对二者同时吸附的能力和亲和力不足,若要大规模应用就会导致较高的修复成本。层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)是一种典型的阴离子层状黏土矿物,通常被称为类水滑石化合物,一般是由 2 种金属的氢氧化物层构成主体,层间填充带负电荷的阴离子和水,结构通式为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^+(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ ^[13]。该材料具有良好的热稳定性、亲水性、记忆效应和较高的阴离子交换能力,受到了国内外学者的广泛关注^[14-17]。铁锰类 LDHs 具有治理土壤 As、Cd 复合污染的可能性。这是因为,铁氧化物对 As(V) 具有亲和力和高选择性,而锰氧化物具有将 As(III) 氧化为 As(V) 的作用,进而可以在较宽的 pH 范围内提高对 As 的吸附能力^[18-21];且 LDHs 属于碱性材料,可促使土壤中 Cd 形成氢氧化物或碳酸盐沉淀,降低 Cd 的移动性^[22-23]。此外,铁、锰都是环境友好型的金属元素,以铁、锰元素制成的 LDHs 材料对环境污染小,而且制备成本低。

然而,锰的氢氧化物在碱性条件下极易被氧化,这会破坏晶体生长^[24],难以制备出完整层状结构的铁锰类 LDHs,故需引入第 3 种元素保持其稳定性。周宏光^[24]采用 Mg^{2+} 介入的共沉淀法制备出具有良好层状结构且具有极高吸附容量和酸碱双功能性的 FeMnMg-LDHs 材料,对 Cd^{2+} 的最大吸附量为 $59.99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,远高于其他同类型的 LDHs 材料,但此材料在使用过程中的 Mg^{2+} 溶出率较大。廖玉梅等^[25]对 FeMnMg-LDHs 进行了改性,引入 Ni^{2+} 制备出具有良好层状结构和较高稳定性的 FeMnNi-LDHs 材料,对 As(III) 的最大吸附量为 $240.86 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,明显高于其他层状双金属氢氧化物,但该研究仅停留在重金属废水处理领域,还未应用于土壤重金属修复领域。

考虑到 Ca^{2+} 的离子半径(0.098 nm)与 Mg^{2+} (0.065 nm) 相差不大,且与 Fe^{2+} (0.076 nm)、 Mn^{2+} (0.080 nm) 接近,故预期 Ca^{2+} 能和 Fe、Mn 良好结合,提高材料的稳定性^[26-27];另外, Ca^{2+} 还会和 As 发生沉淀作用,形成 $Ca_3As_2O_8$,从而降低 As 的有效性^[28]。故本研究尝试引入 Ca^{2+} ,采用共沉淀法制备 FeMnCa-LDHs 材料,通过 XRD、SEM、FT-IR 手段对材料的微观结构进行表征和分析;并分别开展土壤培养实验和小白菜盆栽试验,以考察 FeMnCa-LDHs 材料对土壤-作物体系中 As 和 Cd 的钝化效果,为铁锰类 LDHs 材料用于修复土壤砷镉复合污染的实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料制备

选取 Ca 作为稳定剂采用共沉淀法^[25]制备 FeMnCa-LDHs 材料。制备流程为:准确称取 5.549 g $CaCl_2$ 、6.758 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、4.947 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 溶于 50 mL 无氧水中,搅拌均匀,再向 500 mL 的三颈烧瓶加入 100 mL 无氧水,之后用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节无氧水 pH 为 12,持续通入氮气 10 min;将混合金属离子溶液以 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度滴入三颈烧瓶内,同时使用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节溶液 pH 为 12,并用机械搅拌器搅拌;滴加完成后,持续通入氮气,机械搅拌 24 h;搅拌完成后用塑料膜封闭三颈烧瓶瓶口,放入水浴锅,60 °C 恒温水浴加热 12 h;反应后的固体产物用无氧水冲洗至中性,离心,冷冻干燥;干燥后的产物用玛瑙研钵磨碎过 100 目筛,妥善密封保存于干燥箱中,备用。

1.2 材料表征预处理

对材料进行 FT-IR 分析的预处理方法为:准确称取 0.050 g FeMnCa-LDHs 材料于 100 mL 锥形瓶

中, 分别加入 50 mL 质量浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 、 NaAsO_2 溶液, 使用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 调节溶液 pH 为 5.5 ± 0.1 , 将锥形瓶置于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温振荡器振荡 24 h, 转速为 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 经 $0.4 \mu\text{m}$ 滤膜抽滤, 过滤后的材料冷冻干燥、研磨后, 进行检测分析。

1.3 供试土壤和作物

供试土壤采自重庆市江津区白沙镇河口村稻田, 土壤均采自耕层 0~20 cm, 将土壤去除杂物后自然风干, 磨碎过 10 目筛, 保存备用。土壤基本理化性质为: pH 5.03、有机质质量分数 $7.93 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、总氮质量分数 $4.22 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、总磷质量分数 $0.63 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、总钾质量分数 $9.56 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、总 Cd 质量分数 $0.45 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、总 As 质量分数 $7.93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。其中, 总 Cd 质量分数超过了《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)^[29] 的风险筛选值, 超标倍数为 1.5 倍; 总 As 质量分数在风险筛选值以下。供试作物选用小白菜, 品种为长江五号快菜(十字花科芸薹属, *Brassica chinensis*)。

1.4 土壤培养实验

参考《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)^[29], 分别设置了低、中和高污染 3 种水平, 并分别以不同浓度的 CdCl_2 和 NaAsO_2 溶液, 将溶液加入土壤中搅拌均匀来调控 As 和 Cd 的污染水平, 控制土壤含水率为田间最大持水率的 60%, 室温下避光培养 45 d, 待土壤中 As 和 Cd 形态稳定后, 使土壤自然风干, 研磨过 2 mm 筛进行测定, 结果如表 1 所示。

表 1 3 种污染水平土壤 As 和 Cd 的质量分数
Table 1 As and Cd mass content of soil at three pollution levels $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

污染水平	As	Cd
低污染	7.93	0.45
中污染	150	0.6
高污染	230	2.0

注: 低污染为不加外源重金属的原土实测值。

1.5 盆栽实验

在上述不同污染水平的土壤中, 按照材料:土壤(质量百分比)=0.1%、0.5%、1.0% 的比例分别添加一定质量的 FeMnCa-LDHs, 以不施加材料为对照(0), 充分混合均匀, 一共分为 12 个处理组。用底径 10 cm、外径 14 cm、高 12 cm 的圆柱形塑料盆种植小白菜, 每组种 3 盆, 每盆装 1.0 kg 土并施入 1.0 g 含 N15%、含 P_2O_5 15%、含 K_2O 15% 的复合肥, 陈化 7 d。每盆播种 6~10 粒小白菜种子, 待出苗后根据大小和长势情况进行间苗, 每盆留 3 株。在整个生长期按 60% 的田间持水量浇水。50 d 后, 收获小白菜植株并采集盆栽土壤。将植株用去离子水洗净、擦干, 分为地上部分和根部于冰箱中保存备用。

1.6 分析测定方法

采用 XRD 分析材料的晶体结构; 采用 SEM 观察材料的形态特征; 采用 FT-IR 分析材料表面官能团; 采用《土壤 pH 值的测定 电位法》(HJ 962-2018)^[30] 测定土壤 pH; 按照土壤农化分析常规方法^[31] 测定全氮、全磷、全钾和有机质; 土壤总 As 和总 Cd 分别按《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法》(GB/T 22105.2-2008)^[32] 和《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141-1997)^[33] 测定; 采用 BCR 连续提取法^[34] 对 As、Cd 形态分级进行测定; 植物各部位的 As 和 Cd 质量分数分别按《食品安全国家标准 食品中镉的测定》(GB 5009.15-2014)^[35] 和《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》(GB 5009.11-2014)^[36] 进行测定; 土壤及植物中的 As 质量分数均采用原子荧光光谱仪(LC-AFS-8230、SA-20, 北京吉天仪器有限公司)测定, Cd 质量分数均采用石墨炉原子吸收分光光度计(GFA-6880, 岛津仪器有限公司)测定。所有测定过程均进行空白实验, 每个处理设置 3 个平行, 土壤样品中 As 和 Cd 的加标回收率分别为 89%~104% 和 94%~103%, 植物样品中 As 和 Cd 的加标回收率分别为 88%~105% 和 95%~102%。

2 结果与讨论

2.1 FeMnCa-LDHs 材料表征分析

FeMnCa-LDHs 材料的 XRD 表征结果如图 1(a) 所示。材料在 2θ 为 11.26° 、 22.58° 、 32.54° 时均有特征峰, 分别对应 003 晶面、006 晶面和 009 晶面^[37-38], 这 3 个峰值间有较好的倍数关系, 表明 3 个晶面相互平行, 这说明合成的 FeMnCa-LDHs 材料具有层状双氢氧化物的典型特征结构^[39]。

FeMnCa-LDHs 材料的 SEM 分析结果如图 1(b) 所示。从图中可以看出, FeMnCa-LDHs 材料的分子之间排列不规则, 暴露出许多孔隙, 且有一定的片层结构。经测定, 材料的比表面积为 $63.05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、孔体积为 $0.29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、孔径为 18.46 nm 。

FeMnCa-LDHs 材料吸附水中 As 和 Cd 前后的 FT-IR 图谱如图 1(c) 所示。经测定, 材料对 As、Cd 的饱和吸附容量分别为 216.08 和 $193.18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对比其在水中吸附前后的图谱可以发现, 在 $3300 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 处出现很强的吸收峰, 这是由 2~3 个羟基和层间水分子的伸缩振动叠加而形成^[40]。在 3595 cm^{-1} 附近的羟基特征峰偏移非常大, 这表明羟基在吸附 As、Cd 过程中起主导作用。其他特征峰偏移较小, 这表明其他官能团起辅助作用。吸附后的图谱可以在 874 cm^{-1} 处明显观察到

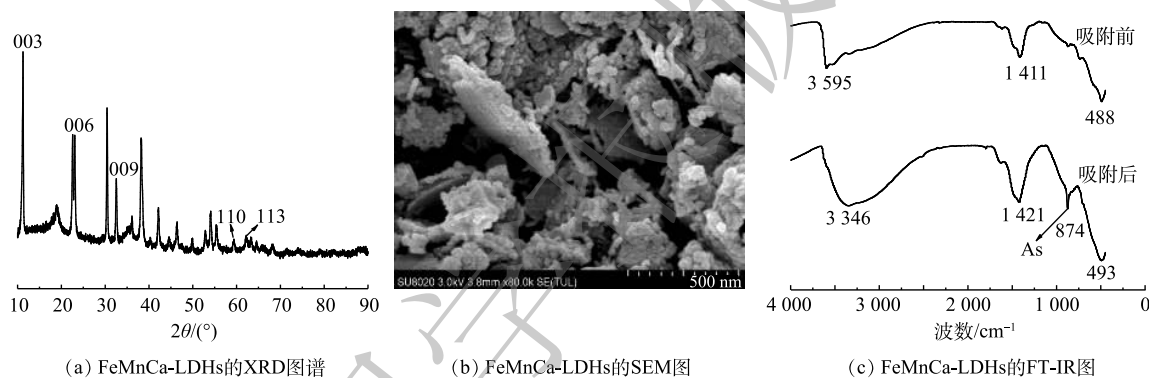


图 1 FeMnCa-LDHs 的材料表征图

Fig. 1 Material characterization diagram of FeMnCa-LDHs

As 的伸缩振动特征峰, 这说明 FeMnCa-LDHs 对 As 的吸附作用非常明显。

2.2 FeMnCa-LDHs 材料对土壤 pH 的影响

图 2 显示了在低、中、高 3 种污染水平土壤上施加不同量的 FeMnCa-LDHs 材料并进行盆栽培养 50 d 后, 土壤 pH 的变化情况。结果表明, FeMnCa-LDHs 材料能显著提高土壤 pH, 随着材料施用量的增加, 土壤 pH 在不断增大。与 CK 相比, 在低、中、高污染水平下, 土壤 pH 分别提高了 2.04、1.97 和 1.90。施用材料后土壤从酸性变为弱碱性。这是因为, FeMnCa-LDHs 是碱性材料, 其等电点为 10.1, 层间富含大量 $-\text{OH}$, 能降低土壤中交换性氢离子, 有效提高土壤 pH, 改善土壤酸性环境^[41]。在各材料施用量下, 污染程度越高的土壤, pH 越低。这可能是由于有更多的 Cd 与土壤胶

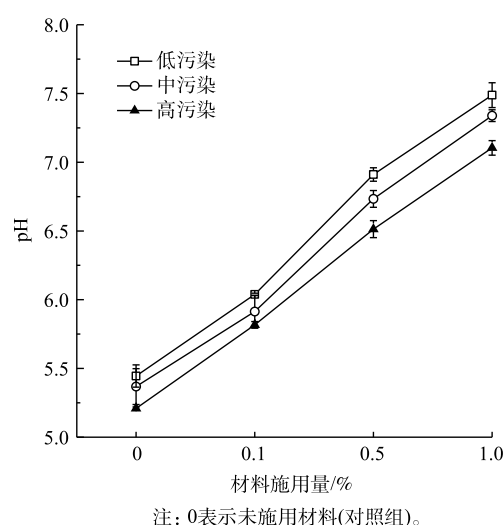


图 2 在不同污染水平下 FeMnCa-LDHs 材料对土壤 pH 的影响

Fig. 2 Effects of FeMnCa-LDHs material on soil pH under different pollution levels

体和材料中的—OH结合,导致进入土壤溶液中的—OH减少,使得土壤pH略低。

2.3 FeMnCa-LDHs材料对土壤中各形态As和Cd的影响

在不同污染水平下,FeMnCa-LDHs材料施用量对土壤中As和Cd形态的影响见图3。由图3(a)可知,施用FeMnCa-LDHs材料改变了土壤中As的形态分布,1.0%的材料施用量使弱酸提取态As向残渣态As转化。与CK相比,1.0%的材料施用量降低了弱酸提取态As的质量分数,在低、中、高污染水平下分别下降2.66%、6.65%和12.1%;同时,残渣态As的质量分数分别增加4.73%、5.04%和21.9%。这可能是由于FeMnCa-LDHs材料对As产生了氧化、离子交换和配位络合等吸附作用,在吸附过程中层板上的Mn可将土壤中的As(III)氧化成As(V),同时层板上的Fe可以高效吸附氧化生成的As(V)和部分未被氧化的As(III)^[24];As还会与Fe表面的羟基形成羟基化金属离子([MOH]⁺)^[42],被高效吸附到材料层间;Ca²⁺的存在也会与As形成Ca₃(AsO₄)₂和CaHAsO₃沉淀^[43],使土壤中As的生物有效性降低,起到钝化效果。

由图3(b)可知,随着材料施用量的增加,弱酸提取态Cd的质量分数不断降低,弱酸提取态Cd向更稳定的形态转化,土壤Cd的活性降低。与CK相比,在低、中、高污染水平下,1.0%的材料施用量使弱酸提取态Cd的质量分数分别下降11.6%、22.6%和28.9%;残渣态Cd的质量分数分别增加10.1%、8.92%和8.38%;可氧化态Cd在中、高污染水平下也有一定程度的增加。这是因为,Cd能与FeMnCa-LDHs材料中大量存在的—OH形成氢氧化物沉淀,吸附在材料表面而被去除^[25];此外,土壤pH是影响土壤中Cd的生物有效性和迁移性的重要因素,从图2可知,FeMnCa-LDHs材料的施用能显著提高土壤pH,增加土壤表面负电荷,从而促进土壤对Cd²⁺的吸附,并促进Cd形成氢氧化物和碳酸盐沉淀^[16,44-45],使Cd的生物有效性降低。

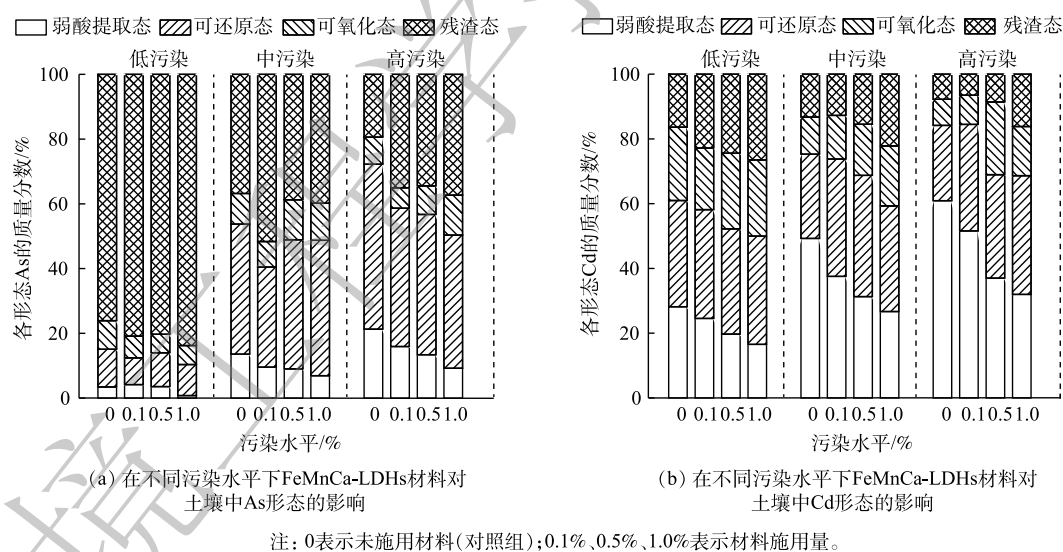


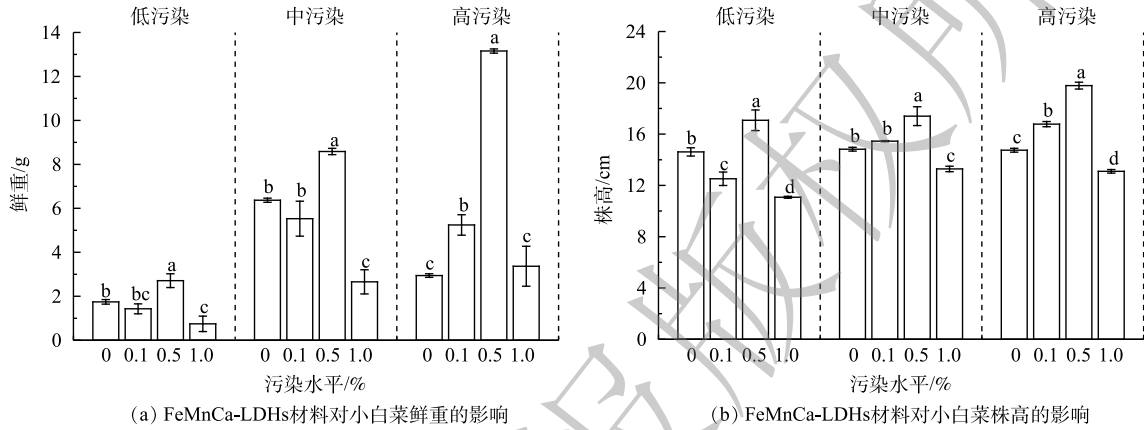
图3 在不同污染水平下FeMnCa-LDHs材料对土壤中As和Cd形态的影响

Fig. 3 Effects of FeMnCa-LDHs on the forms of As and Cd in soil under different pollution levels

2.4 FeMnCa-LDHs材料对小白菜生长状况的影响

图4显示了在低、中、高3种污染水平下,FeMnCa-LDHs材料施用量对小白菜生长状况的影响。可以看出,适量施用FeMnCa-LDHs材料对小白菜的生长发育有促进作用。0.5%的材料施用量使小白菜的鲜重和株高显著增加,在高污染水平下其鲜重和株高分别是CK组的4.5和1.3倍;而以1.0%的比例施用时,小白菜鲜重和株高显著低于0.5%的施用组,因此,寻求最佳的材料施用量对于小白菜的生长有重要意义。小白菜在中、高污染水平下的生长状况普遍优于低污染水平。孙

光闻等^[46]发现,小白菜的产量具有随着土壤中Cd质量分数的增加而增加的趋势,土壤在低于 $6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 污染水平时,对小白菜的生长无影响或促进其生长;而在本实验中,高污染水平的Cd质量分数在未施加材料前仅为 $2.09\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,远低于 $6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的污染水平。另有研究表明,Cd对小白菜生长的影响因品种的耐性强弱而有所不同,对耐性强的品种而言,Cd对其生长有促进作用^[47-48]。此外,中高污染土壤的平均pH低于低污染土壤(图2),而As的生物有效性与土壤pH呈正相关^[49],在酸性土壤中As对植物的毒害作用受到抑制。因此,本实验在中、高污染水平的土壤上种植的小白菜生长状况更好。



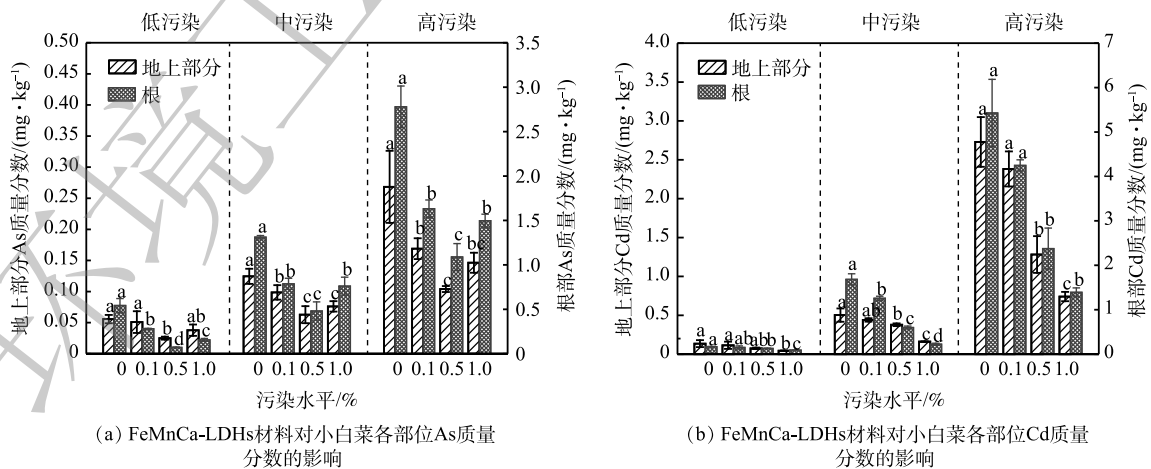
(a) FeMnCa-LDHs材料对小白菜鲜重的影响 (b) FeMnCa-LDHs材料对小白菜株高的影响
注: 0表示未施用材料(对照组);0.1%、0.5%、1.0%表示材料施用量;小写字母表示不同处理组间的显著性差异($P<0.05$)。

图 4 FeMnCa-LDHs 材料对小白菜生长状况的影响

Fig. 4 Effects of FeMnCa-LDHs on the growth status of *Brassica chinensis*

2.5 FeMnCa-LDHs 材料对小白菜各部位中 As 和 Cd 质量分数的影响

在低、中、高 3 种污染水平下, FeMnCa-LDHs 材料施用量对小白菜地上部分和根部中 As 和 Cd 质量分数的影响见图 5。如图 5(a) 所示,小白菜各部位中 As 的质量分数均随着 FeMnCa-LDHs 施用量的增加呈现出先降低再增加的趋势。与 CK 相比, 0.5% 的施用量使小白菜地上部分和根部中 As 的质量分数显著降低, 在高污染水平下分别降低 61.2% 和 60.8%。从 2.3 节的实验结果已知, FeMnCa-LDHs 材料能降低 As 的生物有效性, 故小白菜各部位中 As 的质量分数显著降低。当施用量为 1.0% 时, FeMnCa-LDHs 材料对小白菜吸收 As 的抑制作用减弱, 地上部分和根部中 As 的质量



(a) FeMnCa-LDHs材料对小白菜各部位As质量分数的影响 (b) FeMnCa-LDHs材料对小白菜各部位Cd质量分数的影响
注: 0表示未施用材料(对照组);0.1%、0.5%、1.0%表示材料施用量;小写字母表示不同处理组间的显著性差异($P<0.05$)。

图 5 FeMnCa-LDHs 材料对小白菜各部位 As 和 Cd 质量分数的影响

Fig. 5 Effects of FeMnCa-LDHs on As and Cd mass fractions in different parts of *Brassica chinensis*

分数高于 0.5% 的施用组；然而，此时土壤中弱酸提取态 As 的质量分数却低于 0.5% 的施用组 (图 3(a))。这可能是由于在材料施用量较高时，过量的 Fe、Mn 元素会影响植物对重金属胁迫响应的调节机制^[50]，致使各部位中 As 的质量分数有所回升。据我国食品安全标准^[51]，蔬菜中的 As 阈值为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，在低污染水平下，施用材料后小白菜地上部分和根部中 As 的质量分数均未超标；在中污染水平下，0.5% 的施用组亦未超标。

由图 5(b) 可知，FeMnCa-LDHs 材料对小白菜各部位中 Cd 的质量分数的降低效果不同于 As，在 3 种污染水平下，小白菜各部位中 Cd 的质量分数均随材料施用量的增加而不断降低。在高污染水平下，0.5% 的材料施用量显著降低了小白菜地上部分和根部中 Cd 的质量分数，降幅分别为 53.0% 和 56.2%。从 2.2 节和 2.3 节的实验结果已知，随着材料施用量的增加，土壤 pH 在不断上升，土壤中弱酸提取态 Cd 也在向更稳定的形态转化，Cd 的生物有效性不断降低，故小白菜各部位中 Cd 的质量分数不断减少。值得注意的是，1.0% 的材料施用量使中污染水平下小白菜地上部分中 Cd 的质量分数由 $0.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降到 $0.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，低于国家食品安全标准 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[51]。

2.6 土壤各形态 As、Cd 与小白菜各部位 As、Cd 的相关性分析

化学提取法和生物学评价法是目前最常用的两种评价重金属生物有效性的方法^[52-53]，为探究两种方法之间的相关性，本研究以高污染水平为例，对盆栽土壤中各形态 As、Cd 的质量分数及小白菜地上部分和根部中 As、Cd 的质量分数作 Pearson 相关性分析，结果如表 2。由表 2 可知，小白菜地上部分和根部中 As 和 Cd 的质量分数与弱酸提取态 As 和弱酸提取态 Cd 的质量分数呈显著正相关，与残渣态 As 和残渣态 Cd 的质量分数呈显著负相关。FeMnCa-LDHs 材料通过促使弱酸提取态 As 和弱酸提取态 Cd 向残渣态 As 和残渣态 Cd 转化，降低了弱酸提取态 As 和弱酸提取态 Cd 的质量分数，同时提高了残渣态 As 和残渣态 Cd 的质量分数，使小白菜地上部分和根部对 As 和 Cd 的吸收量降低。

表 2 土壤各形态 As、Cd 与小白菜各部位中 As、Cd 的相关性分析

Table 2 Correlation analysis of As and Cd in different soil forms and in different parts of *Brassica chinensis*

供试指标	地上部分As质量分数	根部As质量分数	供试指标	地上部分Cd质量分数	根部Cd质量分数
弱酸提取态As质量分数	0.709** ¹⁾	0.741**	弱酸提取态Cd质量分数	0.964**	0.962**
可还原态As质量分数	0.505	0.574	可还原态Cd质量分数	-0.536	-0.519
可氧化态As质量分数	-0.284	-0.293	可氧化态Cd质量分数	-0.491	-0.466
残渣态As质量分数	-0.853**	-0.892**	残渣态Cd质量分数	-0.851**	-0.782**

注：1) **表示在0.01水平下显著相关 ($P < 0.01$)。

3 结论

1) FeMnCa-LDHs 材料具有层状双金属氢氧化物的特征峰和典型结构，材料层间富含—OH，能使土壤由酸性变为弱碱性，且随着材料施用量的增加，土壤 pH 不断增大。

2) FeMnCa-LDHs 材料能改变土壤中 As 和 Cd 的形态分布，降低弱酸提取态 As 和弱酸提取态 Cd 的质量分数并提高残渣态 As 和残渣态 Cd 的质量分数，起到了同时钝化 As、Cd 的效果。

3) 0.5% 和 1.0% 的 FeMnCa-LDHs 材料施用量分别能最大程度降低小白菜各部位中 As、Cd 的质量分数，由于 0.5% 的施用量能显著促进小白菜生长，故认为该施用量对 As、Cd 复合污染土壤的农业生产应用更具有实际意义。

4) 小白菜各部位中 As 和 Cd 的质量分数与土壤中弱酸提取态 As 和弱酸提取态 Cd 呈显著正相关，与残渣态 As 和残渣态 Cd 呈显著负相关。FeMnCa-LDHs 材料通过促使土壤中 As 和 Cd 由弱酸

提取态转化为残渣态的方式降低 As、Cd 的生物有效性, 从而修复土壤 As、Cd 复合污染。

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[EB/OL]. (2014-04-17)[2021-07-01]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/W020140417558995804588.pdf>.
- [2] 朱维, 周航, 吴玉俊, 等. 组配改良剂对稻田土壤中镉铅形态及糙米中镉铅累积的影响[J]. 环境科学学报, 2015, 35(11): 3688-3694.
- [3] 徐珺, 曾敏, 王光军, 等. 2种组配改良剂修复镉砷复合污染稻田土壤的研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(5): 2008-2013.
- [4] 贺玉龙. 镉砷在土壤中的赋存形态及生物有效性研究[J]. 绿色科技, 2019(10): 108-109.
- [5] WANG R, SHAFI M, MA J, et al. Effect of amendments on contaminated soil of multiple heavy metals and accumulation of heavy metals in plants[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(28): 28695-28704.
- [6] 胡灿洋. 铁硫复合试剂对砷镉污染农田土壤的钝化修复[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [7] SONG Y, HOU D, ZHANG J, et al. Environmental and socio-economic sustainability appraisal of contaminated land remediation strategies: A case study at a mega-site in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 610: 391-401.
- [8] HOU D, GU Q, MA F, et al. Life cycle assessment comparison of thermal desorption and stabilization/solidification of mercury contaminated soil on agricultural land[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 139: 949-956.
- [9] 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(08): 1419-1424.
- [10] 曹胜, 欧阳梦云, 周卫军, 等. 石灰对土壤重金属污染修复的研究进展[J]. 中国农学通报, 2018, 34(26): 109-112.
- [11] 李园星露, 叶长城, 刘玉玲, 等. 生物炭耦合水分管理对稻田土壤As-Cd生物有效性及稻米累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(4): 696-704.
- [12] GONZALEZ V, GARCIA I, DEL MORAL F, et al. Effectiveness of amendments on the spread and phytotoxicity of contaminants in metal-arsenic polluted soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 205: 72-80.
- [13] KOVANDA F, GRYGAR T, DORNICAK V. Thermal behaviour of Ni-Mn layered double hydroxide and characterization of formed oxides[J]. *Solid State Sciences*, 2003, 5(7): 1019-1026.
- [14] RAHMAN M T, KAMEDA T, MIURA T, et al. Removal of Mn and Cd contained in mine wastewater by Mg-Al-layered double hydroxides[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2019, 21(5): 1232-1241.
- [15] CHOONG C E, WONG K T, JANG S B, et al. Granular Mg-Fe layered double hydroxide prepared using dual polymers: Insights into synergistic removal of As(III) and As(V)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123883.
- [16] ZHANG X, SHAN R, LI X, et al. Effective removal of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by sodium alginate intercalated MgAl-layered double hydroxide: Adsorption properties and mechanistic studies[J]. *Water Science and Technology*, 2021, 83(4): 975-984.
- [17] MIYATA S, KUMURA T. Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physicochemical properties[J]. *Chemistry Letters*, 1973(8): 843-848.
- [18] LÓPEZ-GARCÍA M, MARTÍNEZ-CABANAS M, VILARÍÑO T, et al. New polymeric/inorganic hybrid sorbents based on red mud and nanosized magnetite for large scale applications in As(V) removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 311: 117-125.
- [19] TALEB K, MARKOVSKI J, MILOSAVLJEVIĆ M, et al. Efficient arsenic removal by cross-linked macroporous polymer impregnated with hydrous iron oxide: Material performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 66-78.
- [20] HONG J, ZHU Z, LU H, et al. Synthesis and arsenic adsorption performances of ferric-based layered double hydroxide with α -alanine intercalation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252: 267-274.
- [21] LOU Z, CAO Z, XU J, et al. Enhanced removal of As(III)/(V) from water by simultaneously supported and stabilized Fe-Mn binary oxide nanohybrids[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 710-721.
- [22] LOMBI E, HAMON R E, MCGRATH S P, et al. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(5): 979-984.
- [23] FRIESL W, FRIEDL J, PLATZER K, et al. Remediation of contaminated agricultural soils near a former Pb/Zn smelter in Austria: Batch, pot and field experiments[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(1): 40-50.
- [24] 周宏光. FeMnMg-LDH的制备及其对环境铅镉污染的钝化效应研究[D]. 重庆: 西南大学, 2017. 46-47.
- [25] 廖玉梅, 余杰, 魏世强, 等. FeMnNi-LDHs对水中As(III)的吸附性能与机制[J]. 环境科学, 2021, 42(1): 293-304.
- [26] DRAGOI B, UNGUREANU A, CHIRIEAC A, et al. Hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds on non-calcined LDHs. I. synthesis and characterization of ZnNiCuAl hydrotalcite-like materials[J]. *Acta Chimica Slovenica*, 2010, 57(3): 677-685.
- [27] VELU S, SUZUKI K, OSAKI T. Selective production of hydrogen by

- partial oxidation of methanol over catalysts derived from CuZnAl-layered double hydroxides[J]. *Catalysis Letters*, 1999, 62(2/3/4): 159-167.
- [28] 袁峰, 唐先进, 吴骥子, 等. 两种铁基材料对污染农田土壤砷铅镉的钝化修复[J]. *环境科学*, 2021, 42(7): 3535-3548.
- [29] 中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 15618-2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [30] 环境保护部南京环境科学研究所, 江苏省环境监测中心. 土壤 pH 值的测定 电位法: HJ 962-2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [31] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [32] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第2部分: 土壤中总砷的测定: GB/T 22105.2-2008[S]. 北京: 质检出版社, 2008.
- [33] 中华人民共和国生态环境部. 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法: GB/T 17141-1997[EB/OL]. (1998-05-01)[2021-07-01]. <http://www.mee.gov.cn/image20010518/1949.pdf>.
- [34] RUBAN V, LOPEZ-SANCHEZ J F, PARDO P, et al. Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1): 51-56.
- [35] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中镉的测定: GB 5009.15-2014[S]. 北京: 质检出版社, 2015.
- [36] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定: GB 5009.11-2014[S]. 北京: 质检出版社, 2015.
- [37] THOMAS G S, KAMATH P V. Line broadening in the PXRD patterns of layered hydroxides: The relative effects of crystallite size and structural disorder[J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2006, 118(1): 127-133.
- [38] TICHIT D, LORRET O, COQ B, et al. Synthesis and characterization of Zn/Al and Pt/Zn/Al layered double hydroxides obtained by the sol-gel method[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 80(1/2/3): 213-220.
- [39] 邓欣, 方真, 张帆, 等. 纳米Zn-Mg-Al水滑石的制备、表征及记忆功能[J]. *材料导报*, 2010, 24(S1): 41-43.
- [40] CAVANI F, TRIFIRO F, VACCARI A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications[J]. *Catalysis Today*, 1991, 11(2): 173-301.
- [41] 曹青青, 宋敏, 孟凡跃, 等. FeAl-LDHs/生物炭修复镉污染土壤及作用机制[J]. *环境科学学报*, 2020, 29(4): 834-41.
- [42] 袁林. 铁锰复合氧化物对重金属铅镉吸附解吸特征及其影响因素研究[D]. 重庆: 西南大学, 2010.
- [43] ZHANG D, YUAN Z, WANG S, et al. Incorporation of arsenic into gypsum: Relevant to arsenic removal and immobilization process in hydrometallurgical industry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 272-280.
- [44] ZHAI W, DAI Y, ZHAO W, et al. Simultaneous immobilization of the cadmium, lead and arsenic in paddy soils amended with titanium gypsum[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113790.
- [45] YUAN Y, CHAI L, YANG Z, et al. Simultaneous immobilization of lead, cadmium, and arsenic in combined contaminated soil with iron hydroxyl phosphate[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, 17(2): 432-439.
- [46] 孙光闻, 朱祝军, 方学智. 镉污染土壤对小白菜生长及镉和养分含量的影响[J]. *华北农学报*, 2011, 26(S1): 60-63.
- [47] 张菊平, 崔文朋, 焦新菊, 等. 低浓度镉对小白菜生长及营养元素吸收积累的影响[J]. *江西农业大学学报*, 2011, 33(1): 22-28.
- [48] OBATA H, UMEBAYASHI M. Effects of cadmium on mineral nutrient concentrations in plants differing in tolerance for cadmium[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 1997, 20(1): 97-105.
- [49] 代允超. 土壤中镉、砷生物有效性影响因素及评价方法研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2018.
- [50] DING Y, DING L, XIA Y, et al. Emerging roles of microRNAs in plant heavy metal tolerance and homeostasis[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(7): 1958-1965.
- [51] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762-2017[S]. 北京: 质检出版社, 2017.
- [52] MA Q, ZHAO W, GUAN D X, et al. Comparing CaCl₂, EDTA and DGT methods to predict Cd and Ni accumulation in rice grains from contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 114042.
- [53] SCHRODER J L, BASTA N T, SI J T, et al. In vitro gastrointestinal method to estimate relative bioavailable cadmium in contaminated soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(7): 1365-1370.

(责任编辑: 金曙光)

Passivation remediation of arsenic-cadmium contaminated soils with different pollution levels by FeMnCa-LDHs materials

YU Jie^{1,2}, DENG Ling^{1,2}, LI Yifei^{1,2}, LIAO Yumei^{1,2}, JIANG Zhenmao^{1,2,*}, WEI Shiqiang^{1,2}

1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China

2. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment Research, Chongqing 400715, China

*Corresponding author, E-mail: windring@swu.edu.cn

Abstract In view of the difficulty in simultaneous remediation of arsenic and cadmium pollution in soil, a novel material FeMnCa-LDHs was prepared to achieve simultaneous immobilization of arsenic and cadmium in the soil. Soil culture experiments and a pot-planting experiment of *Brassica chinensis* were carried out to explore the effects of different addition rates of FeMnCa-LDHs on the inactivation dynamics of arsenic and cadmium species in soil, as well as the mass fraction of arsenic and cadmium in *Brassica chinensis* under different heavy metal pollution levels, and the correlation between the two was analyzed. The results showed that 1.0% addition rate reduced the mass fraction of weak acid extractable arsenic and cadmium by 12.1% and 28.9%, respectively, for the highly polluted soil and both arsenic and cadmium transformed from weak acid-extractable form to residual state. The material's adsorption of arsenic and the increase of soil pH were the main reasons for its simultaneous immobilization of arsenic and cadmium. 0.5% addition rate could reduce the mass fractions of arsenic and cadmium in the aboveground part of *Brassica chinensis* by 61.2% and 53.0% for the highly polluted soil. The correlation analysis showed that the mass fractions of arsenic and cadmium in various parts of *Brassica chinensis* significantly and positively correlated with those extracted by weak acid in the soil, while negatively correlated with the residual forms. It showed that the FeMnCa-LDHs material reduced the bioavailability of arsenic and cadmium by changing the morphological distribution of arsenic and cadmium in soil. This study could provide a new solution to this issue in simultaneous remediation of arsenic and cadmium pollution in soil.

Keywords arsenic; cadmium; layered double hydroxides; bioavailability