巯基-蒙脱石复合材料对不同程度Cd污染农田土壤修复研究

朱凰榕，赵秋香，倪卫东，陈亚刚，李媛媛，江海燕[[1]](#footnote-2) [[2]](#footnote-3)

广东省地质实验测试中心，广东 广州 510080

摘要：为研究巯基-蒙脱石复合材料对重金属镉不同污染水平农田土壤的钝化效果，通过盆栽和大田试验，对不同 Cd 污染水 平土壤中施加巯基-蒙脱石复合材料及巯基混合修复材料，并种植小白菜(*Brassica chinensis)。*结果表明，(1)向镉高污染水 平(Cd 325 mg・kg-1)土壤施加0.1%、0.5%、1%、2%巯基-蒙脱石复合材料后，小白菜Cd含量分别降低27.2%、62.8%、73.0% 和88.4%，且当添加量为1%时，小白菜Cd含量为0.19 mg・kg-1,低于《食品安全国家标准》(GB2762—2012 )中的限量值0.2 mg・kg-1；同时当添加量为1%、2%时，土壤Cd水溶态含量分别比空白对照降低18.2%、12.4%，Cd离子交换态含量分别比空 白对照降低23.8%、28.6%。(2)按0.5%、1%、2%添加巯基混合修复材料后，镉高污染水平土壤中小白菜Cd含量分别降低 41.4%、69.1%、80.6%;镉中污染水平(Cd 1.43 mg・kg-1) 土壤中小白菜Cd含量分别降低47.5%、72.1%、85.2% ;镉低污染 水平(Cd 0.62 mg・kg-1) 土壤中小白菜Cd含量分别降低18.3%、52.5%、79.4%。后效试验表明，在种植第二季小白菜时，修 复材料的钝化效果仍然相当显著。田间试验表明，添加修复材料显著降低了小白菜对Cd的累积。由此说明，钝化材料降低了 土壤中Cd的活性，有效地固定了土壤中的Cd，抑制了小白菜对镉的吸收。该研究可为不同程度Cd污染农田钝化修复技术提 供新的途径。

关键词：土壤；镉；巯基-蒙脱石复合材料；钝化

**DOI:** 10.16258/j.cnki.1674-5906.2018.01.024

中图分类号： 文献标志码：A 文章编号：1674-5906 (2018) 01-0174-08

引用格式:朱凰榕，赵秋香，倪卫东，陈亚刚，李媛媛，江海燕.2018.巯基-蒙脱石复合材料对不同程度Cd污染农田土壤修复 研究J].生态环境学报,27(1): 174-181.

ZHU Huangrong, ZHAO Qiuxiang, NI Weidong, CHEN Yagang, LI Yuanyuan, JIANG Haiyan. 2018. Immobilization of cadmium by thiol-functionalized montmorillonite in soils contaminated by cadmium in various degrees [J]. Ecology and Environmental Sciences, 27(1): 174-181.

重金属是土壤中典型的污染物，具有长期性、 隐蔽性、累积性等特征(赵述华等，2013；王加华 等，2016)。2014 年环境保护部和国土资源部公布 的《全国土壤污染状况调查公报》指出，耕地土壤 抽样超标率为 19.4%，且以无机污染为主，无机污 染物超标点位数占全部超标点位的 82.8%，其中镉 点位超标率为 7.0%,“镉米”、“镉麦”事件层出不 穷。重金属污染可致使生态环境恶化，重金属元素 还可进入食物链，对人体造成巨大危害(周泽建等， 2012；郭智广等，2012)。

利用高效的重金属吸附材料钝化修复重金属 污染农田土壤是较为经济合理的修复手段。研究者 把粘土矿物材料用于环境中重金属离子的固定，包 括膨润土、高岭石、海泡石及凹凸棒石等(余贵芬 等，2002；刘菁等，2011；张庆芳等，2011)。中国 膨润土资源丰富、价廉易得，且对重金属有良好的 吸附性能(Yuan et al*.*，2008 )，因此，在粘土矿物 对重金属的吸附研究中，关于膨润土的研究最多， 且多数对其进行改性研究(夏畅斌等， 2000；杨秀 红等， 2004；苏日娜等， 2007)。膨润土的主要成 分——蒙脱石是一种层状硅酸盐矿物，结构式为 Na*”*(H2O)4{(A12\*MgJ[Si4O10](OH)2},是由两层 Si-O 四面体中间夹一层 Al-O 八面体的层状结构，由于 类质同象置换，存在带负电的层间电荷，为维持 电荷平衡，必须吸附周围的阳离子，这部分阳离 子具有可交换性。不少研究者在蒙脱石改性及其 对重金属固定等方面做了大量的工作，并取得了 一些较好的成果(蒋婷婷， 2016；刘慧， 2013； 谭科艳等， 2010；孙艳等， 2010；李娜等， 2011)。 然而，这些研究主要着眼于材料吸附试验、小规 模的室内盆栽试验，且研究对象多为人工配制而 成的重金属污染土壤，少有污染原土及实际田间应用方面的研究。

本课题组对天然钙基蒙脱石进行了巯基化与 钠化改性，制得巯基-蒙脱石复合材料与钠化膨润土 材料，即将巯基基团接枝到蒙脱石表面及层间，利 用巯基基团的配合能力提高蒙脱石对重金属的吸 附性能。通过盆栽与田间试验研究巯基-蒙脱石复合 材料及其与钠化膨润土制成的混合材料对 Cd 不同 污染水平农田土壤的钝化修复效果，为今后土壤重 金属钝化修复技术的应用推广提供依据。

1 材料与方法

1. 供试材料

1.1. 1 供试植物

小白菜（*Brassica chinensis* ）。

1. 供试材料

巯基-蒙脱石复合材料：天然钙基蒙脱石经酸活 化后，再加入在水溶性溶剂中高度分散的巯基试 剂，制备出性能优良的重金属吸附剂（刘文华等， 2014）。

钠化膨润土材料：天然钙基蒙脱石经蒸馏水分散 后，加入碳酸钠溶液搅拌，制备出钠化改性膨润土。

巯基混合修复材料：巯基-蒙脱石复合材料与钠

化膨润土材料按质量比1 : 1混合。

1. 供试土壤

盆栽试验：采集珠三角地区某地农田的Cd不 同含量水平表层土壤，自然风干，磨细，过 200 目（75 pm）筛子，备用，基本理化性质见表1。 根据《国家土壤环境质量标准》（ GB 15618—1995） 二级标准限值（pH<6.5），1号土壤为Cd轻度污染 土壤（0.62 mg・kg-1Cd）； 2号土壤为Cd中度污染 土壤（1.43 mg・kg-1Cd）； 3号土壤为Cd重度污染 土壤（3.25 mg・kg-1Cd ）。

田间试验：田间试验土壤为 Cd 轻度污染，基 本理化性质见表 1。

1. 试验设计
2. 盆栽试验

（1）供试土壤分为1 号土壤（低）、2号土壤 中）、3号土壤（高） 3 种不同污染水平土壤，采 用巯基混合修复材料进行钝化修复，每盆装土 2.5 kg,材料施加量分别为0.1%、0.5%、1%、2%， 每个处理设置 3 个平行，同时设置不加材料的空 白对照。

（ 2） 3 号土壤（高）设置单独施加巯基-蒙脱石 复合材料，每盆装土 2.5 kg，材料施加量分别为 0.1%、 0.5%、 1%、 2%，每个处理设置3 个平行， 同时设置空白对照。

（ 3）盆栽试验不添加底肥，共进行两季，第二 季不再添加修复材料继续种植小白菜，研究修复材 料的后效作用。

1. 田间试验

在Cd轻度污染土壤上设置巯基-蒙脱石复合材 料、钠化膨润土材料、巯基混合修复材料 3 种材料 处理田间试验，分别添加 CK、 0.2%、 0.5%修复材 料，各处理分别设置4个平行，每个处理小区10 m2， 周边设置保护行。

1. 样品采集与处理
2. 植物样品

小白菜种植40 d后，用不锈钢剪刀齐土壤表面 剪下小白菜，自来水洗净，再用蒸馏水漂洗3遍， 晾干表面水分，加液氮冷冻后用搅拌机粉碎，贮存 于封口袋中待测。

1. 土壤样品

两季盆栽试验完成后，用竹制采样器采集各盆 中均匀分布的5点土样，采样深度为整个土层厚度。 田间试验在收获小白菜后按“S型”布点法采各小 区内5点土样，采样深度为20 cm。采集的土壤风 干后，分别制备成20目（841 pm）和200目的粉 末样品，贮存于封口袋中待测。

1. 测定方法与数据分析

小白菜 Cd 含量：微波消解后，用 ICP-MS 测 定Cd含量（鲍士旦，2000）。

土壤总Cd含量：用体积比HF : HCl : HNOs : HC1O4=10 : 4 : 4 : 2的混酸（优级纯）于250匕下 进行消解。测定仪器为Optima 8000型ICP-OES（鲍 士旦， 2000）。

土壤 Cd 形态分析：采用七步提取法（ Tessier， 1979）。

田间试验中，小白菜对土壤重金属 Cd 的累积 系数为小白菜 Cd 含量与土壤 Cd 全量的比值

| Po11ution 1eve1 | *w*(Cd)/(mg・kg-1) | *6*(CEC)/(mol-kg-1) | pH | *w*(OM)/% | *W*(TN)/@kg-1) | *”* (TP)/(gkg-1) | *”*(TK)/@kg-1) |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Low Cd soi1 | 0.62 | 8.45 | 5.03 | 4.65 | 2.60 | 1.20 | 19.0 |
| Medium Cd soi1 | 1.43 | 6.58 | 5.09 | 4.89 | 2.96 | 1.51 | 16.2 |
| High Cd soil | 3.25 | 4.86 | 5.53 | 5.38 | 2.42 | 1.19 | 18.4 |
| Fie1d test soi1 | 0.45 | 7.91 | 5.84 | 5.15 | 2.68 | 1.46 | 18.9 |

表1 供试土壤基本理化性质

Tab1e 1 Physica1 and chemica1 properties of tested soi1

括号内数据为《国家土壤环境质量标准》(GB15618—1995 )二级标准限值(pH<6.5)

The data in parentheses is the standard va1ue of soi1 (pH<6.5) in the nationa1 soi1 environmenta1 qua1ity standard (GB15618—1995)

Chabukdhara et al.， 2012）。

采用Excel 2007数据整理和作图，采用SAS 9.0 分析软件对数据进行多重比较。本文所列的数据 中，植物样是基于鲜质量（FW），土壤样是基于干 质量（ DW）。

2 结果与分析

2.1 盆栽试验结果分析

1. 修复材料对第一季小白菜吸收积累重金属 Cd的影响

盆栽试验第一季小白菜Cd含量如图1所示，3 种供试土壤按 0.1%、 0.5%、 1%、 2%添加巯基混合 修复材料处理后，与空白处理相比，镉低污染水平 土壤产出小白菜 Cd 含量分别降低 0%、 18.3%、 52.5%、 79.4%；镉中污染水平土壤产出小白菜 Cd 含量分别降低 3.5%、 47.5%、 72.1%、 85.2%；镉高 污染水平土壤产出小白菜Cd含量分别降低5.3%、 41.4%、 69.1%、 80.6%。此外，污染土中按0.5%以 上的量添加巯基混合修复材料后，小白菜 Cd 含量 较空白对照均显著降低。其中，镉低污染水平土壤 产出小白菜Cd含量为0.02~0.10 mg・kg-1，低于《食 品安全国家标准》（ GB2762—2012 ）限量值 0.2 mg・kg-1；镉中污染水平土壤产出小白菜Cd含量为 0.04~0.24 mg・kg-1,材料添加量至0.5%时，小白菜 中Cd含量为0.13 mg・kg-1；镉高污染水平产出小白 菜Cd含量为0.13~0.69 mg・kg-1,材料添加量至1% 时，小白菜Cd含量为0.21 mg・kg-1。由此说明，巯 基混合修复材料对小白菜吸收土壤中 Cd 的阻隔效 果显著，且重金属污染程度越高，修复材料的阻隔

0.80

0.70

0.60

0.50

0.40

0.30

O

0.20

0.10

0.00

CK 0.1%Q+N 0.5%Q+N 1%Q+N 2%Q+N

3.25 mg・kg-1 Cd

1.43 mg-kg'1 Cd

0.62 mg-kg'1 Cd

c

Potting treatment

图1 不同镉污染水平下，巯基混合修复材料对第一季小白菜

Cd含量的影响

Fig. 1 The effect of the thiol'functionalized mixed material on cadmium  
accumulation by the first crop of pakchoi

（1）同组数据具有不同字母表示有显著差异；（2）CK：不添加修 复材料的对照；Q：巯基-蒙脱石复合材料；N：钠化膨润土材料；Q+N： 巯基混合修复材料；下同

(1) The same group of data with different letters are significantly different (Duncan's test, *P*=0.05, *n*=3). (2) CK: blank control, Q: the thiol'functionalized montmorillonite, N: the Na'functionalized montmorillonite, Q+N: the thiol'functionalized mixed material. The same below

效果越大。

因3号土壤为Cd重度污染土壤，试验针对其 设置单独施加巯基'蒙脱石复合材料处理。结果显示 图 2），产出的小白菜 Cd 含量较空白对照显著降 低，且随着巯基'蒙脱石复合材料用量的增加，降幅 增大。污染土壤按 0.1%、 0.5%、 1%、 2%施加量处 理后小白菜Cd含量分别降低27.2 %、62.8%、73.0% 和88.4%。添加1%材料处理后，小白菜Cd含量为 0.19 mg •kg-1，已低于国家标准限量值0.2 mg・kg-1。 由此说明，对于该重度重金属复合污染土壤，添加 1%以上巯基'蒙脱石复合材料能达到安全生产小白 菜的目的。

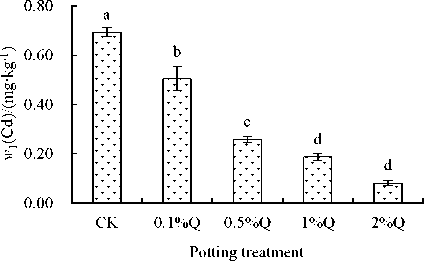


图2高Cd污染水平下，巯基-蒙脱石复合材料对第一季小白菜 Cd含量的影响

Fig. 2 The effect of the thiol'functionalized montmorillonite on cadmium accumulation by the first crop of pakchoi in the highly Cd contaminated soil

1. 修复材料对第二季小白菜吸收积累重金属 的影响

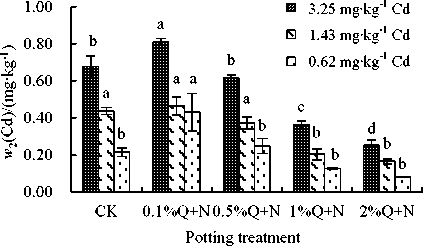
在原盆栽土壤中继续种植第二季小白菜研究 材料的后效作用，结果如图3所示，小白菜Cd含 量较空白对照仍有显著降低。其中，镉低污染水平 土壤按 1%、 2%巯基混合修复材料处理后，小白菜 Cd 含量分别降低 40.7%、 62.2%；镉中污染水平土 壤按 0.5%、 1%、 2%巯基混合修复材料处理后，小白菜 Cd 含量分别降低 14.6%、53.4%、62.0%；镉 高污染水平土壤按 0.5%、1%、2%巯基混合修复材 料处理后，小白菜Cd含量分别降低8.8%、46.2%、 62.7%。由此说明，巯基混合修复材料具有很好的 后效作用。

图3 不同镉污染水平下，巯基混合修复材料对第二季小白菜

Cd含量的影响

Fig. 3 The effect of the thiol'functionalized mixed material on cadmium accumulation for the second crop of pakchoi

在单独添加巯基-蒙脱石复合材料的镉高污染 水平土壤上种植第二季小白菜，结果显示（图4）， 按 0.5%、 1%、 2%添加材料处理的小白菜 Cd 含量 较空白对照仍有显著降低，且随着材料用量的增 加，降幅增大,小白菜Cd含量降幅分别达到30.5%、 49.1%、 63.9%。由此说明，对于该重度重金属复合 污染土壤，添加 0.5%以上巯基-蒙脱石复合材料， 其后效作用相当显著。

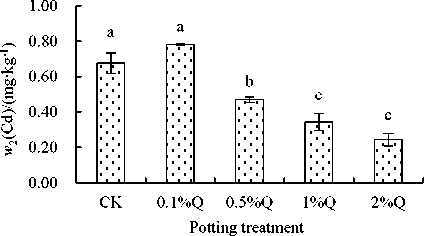
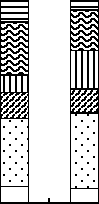
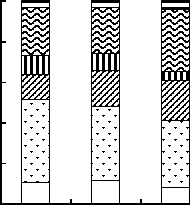
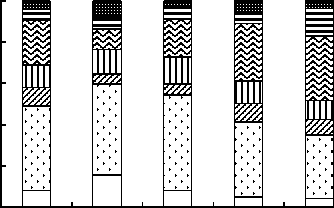
1. 修复材料对重金属在土壤中赋存形态的影响 巯基混合修复材料对 3 种污染土壤各形态 Cd 含量的影响见图 5，结果显示，按 0.5%、 1%、 2% 添加材料处理后，镉低污染水平土壤水溶态 Cd 含 量降幅分别达到 16.7%、 41.7%、 38.9%；离子交换 态Cd含量降幅分别为5.6%、11.1%、11.1%。镉中 污染水平土壤水溶态Cd含量降幅分别达到15.1%、 13.2%、 29.2%；离子交换态 Cd 含量降幅分别为 7.5%、 7.5%、 5.0%。镉高污染水平土壤水溶态 Cd 含量降幅分别为 0.72%、 1.29%、 2.07%；离子交换 态 Cd 含量降幅分别为 6.29%、 11.32%、 14.18%。 巯基-蒙脱石复合材料对镉高污染水平土壤各形态 Cd含量的影响如图6所示。结果显示，按1%、2% 添加材料处理后，水溶态 Cd 含量分别比空白对照 降低18.2%、12.4%，离子交换态Cd含量分别比空 白对照降低 23.8%、 28.6%。由此说明，巯基-蒙脱 石复合材料及其组合对 3 种程度污染土壤中 Cd 具 有很好的钝化效果，可明显减少土壤中活性态 Cd 的含量，从而有效阻隔 Cd 进入小白菜，降低小白 菜中 Cd 的含量。

图4高Cd污染水平下，巯基-蒙脱石复合材料对第二季小白菜 Cd含量的影响

Fig. 4 The effect of the thiol-functionalized montmorillonite on cadmium accumulation by the second crop of pakchoi in the highly Cd contaminated soil

^/0M-u30d

100

100

^/--UOOJOd

(a) 0.62 mg-kg'1 Cd

80

60

40

20

CK 0.1%Q+N 0.5%Q+N 1%Q+N 2%Q+N

^/oM-UOOJOd

100

80

60

40

20

0

(b) 1.43 mg-kg-1 Cd

90

80

70

60

50

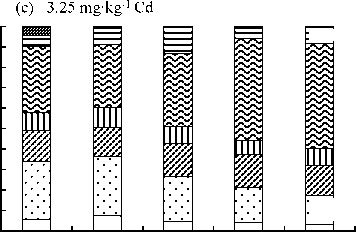
40

30

20

10

0

IS Residual 口 Strong organic SFe-Mn oxide

CK 0.1%Q+N0.5%Q+N 1%Q+N 2%Q+N

CK 0.1%Q+N 0.5%Q+N 1%Q+N 2%Q+N

Treatment

□I Humic acid S Carbonate □ Exchangeable

□ Water soluble

图5不同Cd污染水平下，巯基混合修复材料对污染土壤  
各形态含量的影响

Fig. 5 The effect of the thiol-functionalized mixed material on the  
speciation of Cd in heavy metal contaminated soil

2.2 田间试验结果分析

1. 施加修复材料对小白菜吸收重金属的影响 田间试验示范区土壤中重金属 Cd 污染极不均 匀，因此采用小白菜对土壤重金属的累积系数来衡 量施加修复材料对小白菜吸收重金属的影响。试验 结果显示（图 7），在污染土壤中施加巯基混合修复 材料和单独施加巯基-蒙脱石复合材料，均能有效抑 制小白菜对重金属Cd的吸收和积累，小白菜对Cd 的累积系数均显著低于空白对照。按 0.2%、0.5% 施加巯基混合修复材料处理小白菜对 Cd 的累积系 数分别比对照降低 31.1%、20.9%；按 0.2%、0.5% 单独施加巯基-蒙脱石复合材料修复处理小白菜对

100

80

20

0

圏 Residual

口 Strong organic

SFe-Mn oxide

* Humic acid

S Carbonate

口 Exchangeable

* Water soluble

CK 0.1%Q 0.5%Q 1%Q

Treatment

2%Q

图6高Cd污染水平下，巯基-蒙脱石复合材料对土壤 Cd各形态含量影响

Fig. 6 The effect of the thiol-functionalized montmorillonite on the speciation of Cd in the highly Cd contaminated soil

a

壬

Treatment

图7田间示范修复试验小白菜对Cd的累积系数

Fig. 7 The effect of the thiol-functionalized montmorillonite on cadmium accumulation by the pakchoi in field experiment

5 0 5

塞/1U0E 扫 00。uo--numoov

O

Cd 的累积系数分别比对照降低 35.1%、 39.4%；而 单独施加钠化膨润土材料处理小白菜对 Cd 的累积 系数与不施加修复材料的空白对照不存在显著差

异。由此说明，巯基-蒙脱石复合材料和巯基混合修 复材料对土壤重金属 Cd 具有显著钝化效果，而钠 化膨润土材料对Cd的钝化效果不明显。

2.2.2 施加修复材料对土壤重金属赋存状态的影响

对田间试验土壤进行 Cd 形态含量分析，结果 显示（图8），施加改性材料对重金属Cd在土壤中 的赋存形态影响明显。按 0.2%、 0.5%单独施加巯基 -蒙脱石复合材料处理下， Cd 的水溶态、离子交换 态与碳酸盐结合态总量降幅分别为 4.07%、14.89%， 同时 Cd 的弱有机结合态、强有机结合态与铁锰氧 化物结合态总量分别较对照增加了 6.86%、 7.03%。 按 0.5%单独施加巯基-蒙脱石复合材料修复处理土 壤残渣态 Cd 含量比对照增加 7.86%。施加 0.2%、 0.5%巯基混合修复材料处理土壤 Cd 的水溶态、离 子交换态与碳酸盐结合态总量同样较对照明显降 低，降幅分别为2.26%、5.16%；同时Cd的弱有机 结合态、强有机结合态与铁锰氧化物结合态总量分 别比对照增加了 11.74%、 7.16%。然而，在单独施 加钠化膨润土材料处理下，土壤中 Cd 的各个形态 含量与不添加修复材料的空白对照相比，并未发生 明显的变化。因此，施加巯基混合修复材料与巯基 -蒙脱石复合材料后，土壤中Cd总体上均呈现出水 溶态、离子交换态含量和碳酸盐结合态含量降低， 弱有机结合态、强有机结合态和铁锰氧化结合态含 量升高的趋势。

3 讨论

研究表明，土壤重金属的水溶态、离子交换态、 碳酸盐结合态与土壤结合较弱，是土壤-水和土壤- 植物体系中容易迁移的活性形态，易被植物吸收 孙敬亮等， 2003；吴新民等， 2003）。在强氧化条 件下，铁锰氧化结合态和有机态重金属可能被释 放，加重生物毒性（隆茜等， 2002）。因此，向土

^/0M-u30d

Treatment

图8田间示范修复试验土壤中Cd的赋存形态的变化

Fig. 8 The effect of the thiol-functionalized montmorillonite on the speciation of Cd in heavy metal contaminated soil in field experiment

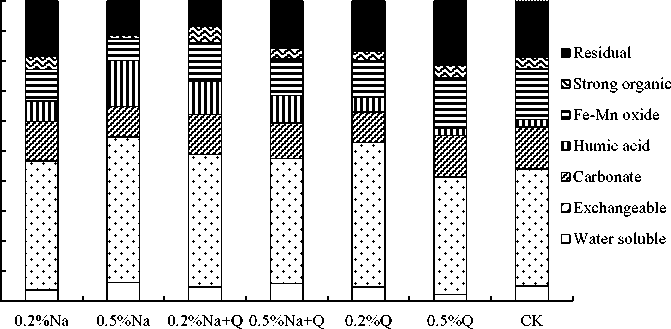
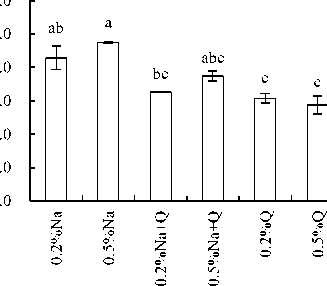
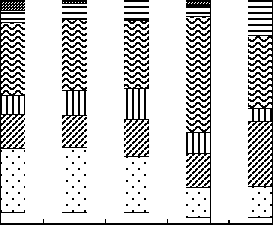
00 90 80

00000

76543

20

0



壤中添加一些钝化剂，通过沉淀、吸附等作用钝化 重金属，降低其在土壤中的生物有效性和迁移性成 为一个重要的研究方向。本试验按 1%、 2%添加巯 基-蒙脱石复合材料处理后，镉高污染水平土壤中 水溶态 Cd 含量降幅分别达到 18.2%、 12.4%，离 子交换态 Cd 含量降幅分别达到 23.8%、 28.6%(图 6)，有效的降低了土壤中活性态Cd的含量。

利用粘土矿物钝化土壤中的重金属是一种有 效的原位修复技术，改性后的膨润土具有更强的吸 附能力和离子交换能力。杨秀红等(2004)将钙基 膨润土进行钠基改性后，饱和吸附量增加了 2.85 倍。而且，钠化改性、酸活化改性的膨润土对 Pb2+ 的饱和吸附量分别为42.03 mg・g-1和57.52 mgg1， 远高于膨润土原矿的6.17 mg・g-1 (马晓锋等， 2016)。Wu et al.( 2009 )研究了羟基铁柱撑膨润 土对镉的吸附性能，发现其吸附量可达 25.7 mg・g-1。徐玉芬等(2008 )研究了胡敏酸改性蒙脱 石对重金属铜、镉及铬的吸附性能，发现经改性后 的蒙脱石对重金属的吸附能力均有不同程度提高。 但是，本研究重金属污染土壤田间试验中单独使用 钠化膨润土材料并没有表现出很好的钝化效果，可 能与添加量有关。

已有研究表明，巯基化膨润土对镉有优先吸附 作用，且受其他重金属竞争吸附影响较小，在 8 种 重金属 Cd2+、 Pb2+、 Ni2+、 Cu2+、 Zn2+、 Cr3+、 As3+、 Hg2+竞争吸附条件下，巯基化膨润土对Cd2+的吸附 率达到了 100%(李媛媛等，2013)。蒙脱石-OR-SH 复合体材料对Cd2+的饱和吸附容量可达39.82 mg・g-1( 0.1mol・L-1 KNO3 体系)和 69.13 mg・g-1 (不 考虑离子强度)(赵秋香等， 2014)。这与巯基基团 中的硫可与Cd2+以共价键的形式形成稳定的配合 结构有关( Lagadic et al.， 2001；邬飞波等， 2003)。 刘慧( 2013 )对巯基化蒙脱石对镉的吸附-解吸试验、 吸附前后进行XRD、FT-IR表征，结果显示，吸附 反应主要为静电吸附、离子交换吸附和羟基配位及 巯基的专属配位作用，且其中静电吸附的作用力最 弱，配位作用力最强，巯基配位作用力强于羟基配 位，并将其吸附反应概括为：

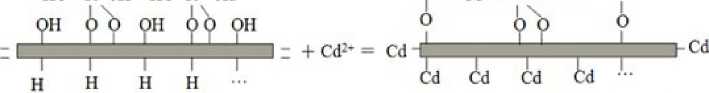
Sur- + Cd2+ (CdOH+) ~~吐"宀^ >~~ Sur **…**Cd(CdOH+)

Sur-(Na+ ,K+ ,Ca2+,Mg2+) + Cd2 + (CdOH+) ~~Ion Exch~~~~叱 >~~ Sur-OCd(CdOH)

Sur OH + Cd2 + ~~C~~~~oordinationReaction~~ ~~>~~ Sur - (OH - Cd)+ + Sur - ((OH)2 - Cd)

Sur - SH + Cd2+ ~~msg >~~ Sur-S-Cd

目前，有关将改性膨润土材料应用于土壤重金 属钝化修复已有不少研究。蒋婷婷( 2016)利用人 工模拟重金属污染土壤研究改性蒙脱土对土壤中 重金属的稳定化处理效果，结果表明热改性铝聚合 体蒙脱土、铅聚合体蒙脱土、羟基铝柱撑改性蒙脱 土材料对Ni、Cu、Zn的钝化效果显著，但是对Cd 的稳定化率分别为 3%、 2%、 1%。刘伟(2009)采 用人工模拟土壤Cd、Pb污染土壤，使土壤中Cd2+、 Pb2+含量分别为 2 mg・kg-1、250 mg・kg-1,按 1.25% 添加钠基膨润土后,种植的小白菜Cd的含量为0.59 mg・kg-1,比空白对照降低了 64%,说明钠基膨润土 对 Cd 的钝化效果很好，但该研究只是在人工配制 的污染土中进行，并没有研究其在实际农田污染土 中的钝化效果。刘文华等( 2014)在 Cd、 Pb 质量 分数分别为10 mg・kg-1、500 mg •kg-1的人工模拟污 染土壤上，添加钠热土、钠-腐植酸土、酸土、酸- 腐植酸土和酸-单宁酸土，处理后小白菜 Cd 含量比 对照分别降低 14.56%、 18.59%、 11.03%、 17.14% 和24.00%,该试验中的改性材料对土壤中的Cd钝 化能力并不是很好。本试验中，在镉高污染水平中 施加巯基-蒙脱石复合材料处理后，土壤中活性态 Cd 含量显著降低，小白菜 Cd 含量降幅最高达到 88.4%(图 2)，且低于国家食品安全标准值。修复 材料的后效试验结果表明，第二季小白菜 Cd 含量 降幅最高能达到 63.9%。田间试验结果同样显示， 巯基-蒙脱石复合材料对土壤中的Cd具有很好的钝 化效果。

在土壤环境中，土壤胶体能影响重金属等污染 物的迁移( Bradl， 2004)。黏土矿物作为土壤胶体 的主要成分，对土壤中重金属的迁移与固定具有重 大作用。本研究将巯基-蒙脱石复合材料添加到土壤 中可增加土壤中的胶体总量，而巯基-蒙脱石复合材 料对土壤中镉的吸附作用除了原土所具有的静电 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(曾燕君等， 2015)，具体反应机理 详见图 9、图 10。巯基-蒙脱石复合材料将土壤中的

**HO -R-SH HO-R-SH Cd Cd-O-R-S-Cd Cd**

**montmor iI Ioni te-OR-SH**

**montmor iI I on i te-OR-SH-Cd**

图9巯基-蒙脱石复合材料与土壤中Cd2+的反应机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of reactions between thiol-functionalized montmorillonite and Cd

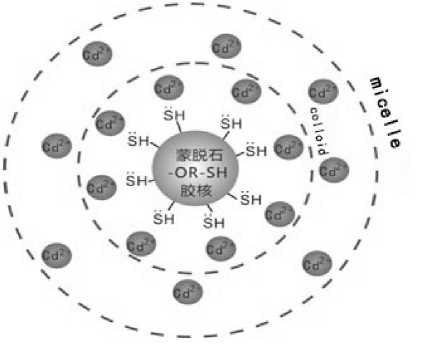


图10巯基-蒙脱石复合材料胶体与土壤中Cd2+的主要作用示意图

Fig. 10 Schematic diagram of the action between thiol-functionalized  
montmorillonite and Cd

Cd 由活性较强的水溶态和离子交换态转化为较稳 定的专性结合态，稳定程度相当于铁锰氧化结合 态，从而使植物可利用态Cd总量降低。

4 结论

(1)盆栽试验显示，巯基混合修复材料与巯基 -蒙脱石复合材料降低小白菜对土壤 Cd 的吸收效果 均相当显著。在镉高污染水平土壤(Cd 3.25 mg・kg-1) 中，当修复材料的添加量达到1%时小白菜Cd含量 达到《食品安全国家标准》中的限量值0.2 mg・kg-1； 镉中污染水平(Cd 1.43 mg・kg-1 )中，修复材料的添 加量为 0.5%时，小白菜 Cd 含量低于标准限量值。 此外，修复材料具有很好的后效作用。

( 2)修复材料可明显减少土壤中活性态 Cd 的 含量，且 Cd 水溶态与离子交换态含量随着修复材 料用量的增加而逐渐降低。镉高污染水平(Cd 3.25 mg・kg-1 )中，按1%、2%添加巯基-蒙脱石复合材料 后，与空白对照相比， Cd 水溶态含量降幅分别为 18.2%、 12.4%，离子交换态含量降幅分别为 23.8%、 28.6%。

( 3)田间试验显示，施加巯基混合修复材料与 巯基-蒙脱石复合材料后，土壤中Cd总体上均呈现 水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态含量降低，弱 有机结合态、强有机结合态和铁锰氧化结合态含量 升高的趋势。修复材料有效地抑制了小白菜对重金 属Cd的吸收和积累，小白菜对Cd的累积系数均显 著低于空白对照。

致谢：本文受“广东省财政地勘事业发展经费项目 2016206)——珠江三角洲重金属污染农田集成修 复技术机理探讨及推广应用”的支持，并得到广东 省地质局的大力支持，在此致以诚挚的谢意。

参考文献：

BRADL H B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents [J]. [Journal of Colloid and Interface Science,](http://www.sciencedirect.com/science/journal/00219797) 277(1): 1-18.

CHABUKDHARA M, NEMA A K. 2012. Assessment of Heavy Metal Contamination in Hindon River Sediments: A Chemometric and Geochemical Approach [J]. Chemosphere, 87(8): 945-953.

LAGADIC I L, MITCHELL M K, PAYNE B D. 2001. Highly effective.e adsorption of heavy metal ions by a thiol-func-tionalized magnesium phyllosilicate clay [J]. Environmental Science and Technology, 35(5): 984-990.

TESSIER A. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate, trace metals [J]. Analytical Chemistry, 51(7): 844-851.

WU P X, WU W M, LI S Z, et al. 2009. Removal of Cd2+ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite [J]. Journal of Hazardous Materials, 169(1-3): 824-830.

YUAN P, FAN M D, YANG D, et al. 2008. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 166(2-3): 821-829.

鲍士旦.2000. 土壤农化分析[M]. 3版.北京：中国农业出版社：1-495.

曾燕君，周志军，赵秋香.2015.蒙脱石-OR-SH复合体材料对土壤镉的 钝化及机制[J].环境科学,36(6): 2314-2319.

郭智广, 徐为霞, 王毅红, 等. 2012. 郑州地区蔬菜中铅镉污染状况调查 与分析[J].[微量元素与健康研究,](http://dlib.cnki.net/KNS50/Navi/Bridge.aspx?LinkType=BaseLink&DBCode=cjfd&TableName=cjfdbaseinfo&Field=BaseID&Value=WYJK&NaviLink=%e5%be%ae%e9%87%8f%e5%85%83%e7%b4%a0%e4%b8%8e%e5%81%a5%e5%ba%b7%e7%a0%94%e7%a9%b6)29(1): 33-35.

蒋婷婷. 2016. 不同改性蒙脱土的制备及其对土壤中重金属的稳定化作 用研究[D].上海：华东理工大学：1-84.

李娜，李惠卓，刘文菊.2011.不同pH条件下添加纳米型蒙脱土和高岭 土对溶液中铜的去除效果研究[J].中国土壤与肥料,(3): 57-61.

李媛媛, 刘文华, 陈福强, 等. 2013. 巯基化改性膨润土对重金属的吸附 性能[J].环境工程学报,7(8): 3013-3018.

刘慧.2013.巯基化蒙脱石的制备及其对镉的吸附/解吸机理研究[D].成 都: 成都理工大学: 1-58.

刘菁，邓苗，胡子文，等.2011.海泡石改性及吸附Zn2+研究[J].岩石矿 物学杂志, 30(4): 716-720.

刘伟.2009.四种粘土矿物对Cd2+, Pb2+污染废水和土壤的修复效果研究 [D]. 广州: 华南理工大学: 1-62.

刘文华, 冯超, 赵秋香, 等. 2014. 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, 201210139593.0[P]. <http://dbpub.cnki.net/grid2008/dbpub/detail.aspx?dbcode=SCPD&dbna> me=SCPD2012&filename=CN102660293A.

刘文华, 李媛媛, 赵秋香, 等. 2014. 珠三角农用地土壤重金属污染治理 修复研究实践与展望[J].环境科技,27(6): 32-37.

隆茜，张经.2002.陆架区沉积物中重金属研究的基本方法及其应用[J]. 海洋湖沼通报, 3(3): 25-35.

马晓锋，井强山，骆向阳.2016 .信阳膨润土的改性及其对Pb2+吸附性能 研究[C]//河南信阳：河南省化学会2016年学术年会:439.

苏日娜，鲁安怀，刘泽容，等.2007.蒙脱石中性化改性实验研究[J].岩 石矿物学杂志, 26(6): 505-510.

孙敬亮, 武文钧, 赵瑞雪, 等. 2003. 重金属土壤污染及植物修复技术 [J]. 长春理工大学学报, 26(4): 46-48.

孙艳, 成杰民, 荆林晓. 2010. 猪粪降解液改性钠基膨润土对三种土壤 中重金属有效态影响[J].湖北农业科学,49(10): 2404-2406.

谭科艳, 刘晓端, 黄园英. 2010. 固定配比的钠化膨润土与土壤在不同 pH条件下对重金属的吸附效果研究[J].岩矿测试,29(4): 411-413.

王加华, 张峰, 马烈. 2016. 重金属污染土壤稳定化修复药剂研究进展 [J]. 中国资源综合利用, 34(2): 49-52.

邬飞波，张国平.2003.植物螯合肽及其在重金属耐性中的作用[J].应 用生态学报, 14(4): 632-636.

吴新民，潘根兴.2003.影响城市土壤重金属污染因子的关联度分析J]. 土壤学报, 40(6): 921-929.

夏畅斌，何湘柱.2000.膨润土对Zn(II)和Cd(II)离子的吸附作用研究 [J]. 矿产综合利用, (4): 38-40.

徐玉芬, 吴平霄, 党志. 2008. 蒙脱石/胡敏酸复合体对重金属离子吸附 实验研究[J].岩石矿物学杂志,27(3): 221-226.

杨秀红，胡振琪，高爱林，等2004.钠化改性膨润土对Cd2+的吸附研究 [J]. 环境化学, 23(5): 506-509.

余贵芬, 蒋新, 吴泓涛, 等. 2002. 镉铅在粘土上的吸附及受腐殖酸的影

响 J].环境科学，23(5): 109-112.

张庆芳，胡显峰，周丹丹.2011.会宁凹凸棒石粘土对Ni(II)的吸附性能 [J]. 化学与生物工程, 28(3): 85-87.

赵秋香，黄晓纯，李媛媛，等.2014.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,33(11): 1871-1877.

赵述华, 陈志良, 张太平, 等. 2013. 重金属污染土壤的固化/稳定化处 理技术研究进展[J]. 土壤通报,44(6): 1531-1536.

周泽建，覃源.2012.广西龙江镉污染产生原因与治理对策J].防灾博 览, (2): 58-61.

Immobilization of Cadmium by Thiol-functionalized Montmorillonite in Soils  
Contaminated by Cadmium in Various Degrees

ZHU Huangrong, ZHAO Qiuxiang, NI Weidong, CHEN Yagang, LI Yuanyuan, JIANG Haiyan\*

Guangdong Province Research Center for Geoanalysis, Guangzhou 510080, China

**Abstract:** In order to clarify the effect of thiol-functionalized montmorillonite on reducing Cd uptake by pakchoi (*Brassica chinensis*) grown in soils contaminated by cadmium in various degrees , pot and field experiments were conducted with different application amounts of thiol-functionalized montmorillonite. Results showed that: (1) Cd in pakchoi decreased by 27.2%, 62.8%, 73.0% and 88.4% compared to the control in the soil containing 3.25 mg・kg-1 Cd with the addition dose of the thiol-functionalized montmorillonite respectively at 0.1%, 0.5%, 1% and 2% of the soil. When the addition dose was 1%, Cd in pakchoi was 0.19 mg・kg-1, which is lower than the limited value of 0.2 mg・kg-1 set-up by national food safety standard in china (GB2762一2012). Moreover, when the addition doses were 1% and 2%, the water-soluble Cd in soil reduced by 18.2% and 12.4%, and the exchangeable Cd reduced by 23.8% and 28.6%, respectively. (2) Concerning the thiol-functionalized mixed materials, when the addition doses were 0.5%, 1%, 2%, Cd in pakchoi decreased by 41.4%, 69.1%, 80.6% in 3.25 mg •kg-1 Cd contaminated soil, and decreased by 47.5%, 72.1%, 85.2% in 1.43 mg •kg-1 Cd contaminated soil, and by 18.3%, 52.5%, 79.4% in 0.62 mg・kg-1 Cd contaminated soil. Furthermore, the residue effect of the application on the second crop were still significant. Field experiment showed that the materials reduced cadmium accumulation by the pakchoi. Hence, these materials reduced the activity of Cd in the soil and inhibited the uptake and accumulation of Cd by pakchoi. This study provides a new alternative to the remediation of Cd contaminated soil.

**Key words:** soil; cadmium; thiol-functionalized montmorillonite; immobilization

1. 基金项目：广东省财政地勘事业发展经费项目(2016206) 作者简介：朱凰榕(1985年生)，女，工程师，硕士，主要从事土壤重金属修复。E-mail:zhuhuangrong@ 163.com [↑](#footnote-ref-2)
2. 通信作者。E-mail: [qingshuiyayan8304@sina.com](mailto:qingshuiyayan8304@sina.com)

   收稿日期：2017-10-10 [↑](#footnote-ref-3)