

赵航航, 杨 阳, 黄训荣, 等. 低温改性粉煤灰对土壤镉的钝化修复研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(8): 1642–1650.

ZHAO Hang-hang, YANG Yang, HUANG Xun-rong, et al. Remediation effects of a new type of low-temperature-modified fly ash on Cd-contaminated soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(8): 1642–1650.

低温改性粉煤灰对土壤镉的钝化修复研究

赵航航^{1,2}, 杨 阳³, 黄训荣¹, 张贵宾¹, 李竞天¹, 吉普辉^{1,4*}

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 农业部产地环境污染防控重点实验室/天津市农业环境与农产品安全重点实验室, 天津 300191; 3. 发电系统功能材料北京市重点实验室/国电新能源技术研究院, 北京 102209; 4. 中国科学院污染生态与环境工程重点实验室, 沈阳 110012)

摘要:粉煤灰(FA)通过低温碱改性制备中间体(IP)和沸石(ZE)。利用扫描电镜-能谱仪(SEM-EDS)、X射线荧光分析(XRF)、比表面积(BET)、零点电荷(pHzpc)等对FA、IP和ZE 3种钝化剂进行表征,通过盆栽试验研究不同投加梯度下3种钝化剂对土壤pH和有效态镉(Cd)含量、印度芥菜(*Brassica juncea*)生物量及各部位Cd含量的影响,探究3种钝化剂对土壤Cd的钝化机理。结果表明:3种钝化剂均能显著降低土壤中有效态Cd含量和印度芥菜地上部Cd含量,1.5%添加用量IP和ZE可使有效态Cd含量降低48.35%和46.19%、印度芥菜地上部Cd含量降低37.51%和41.06%。施入1.5%的IP和ZE使土壤pH显著提高0.59和0.62个单位、印度芥菜生物量提高20%。由此可见,IP和ZE均可有效降低污染土壤中有效态Cd含量并促进作物生长。从经济角度考虑,IP的制备对FA的长期利用更有一定的经济价值。

关键词:镉;粉煤灰;低温改性;钝化

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)08-1642-09 doi:10.11654/jaes.2017-1750

Remediation effects of a new type of low-temperature-modified fly ash on Cd-contaminated soil

ZHAO Hang-hang^{1,2}, YANG Yang³, HUANG Xun-rong¹, ZHANG Gui-bin¹, LI Jing-tian¹, JI Pu-hui^{1,4*}

(1. College of Natural and Environment, Northwest Agriculture and Forestry University, Yangling 712100, China; 2. Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture/Tianjin Key Laboratory of Agro-environment and Safe-product, Tianjin 300191, China; 3. Key Laboratory of Functional Material in Power Generation System, Guodian New Energy Technology Research Institute, Beijing 102209, China; 4. Key Laboratory of Pollution Ecology and Environmental Engineering, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110012, China)

Abstract: A new intermediate and zeolite were made from fly ash under low-temperature and alkali conditions. FA, IP and ZE three materials were characterized by scanning electron microscope-energy dispersive spectrometer (SEM-EDS), X-ray fluorescence (XRF), Brunauer-Emmett-Teller (BET), zero point of charge (pHzpc), etc. analyses. The effects of FA, IP and ZE three immobilizing agents on soil pH, available Cd in soil, mustard biomass, and heavy metal concentration of mustard were investigated using pot experiments. The possible immobilization mechanism of Cd was elucidated. The results showed that application of the three immobilizing agents resulted in reduction of the content of bioavailable Cd in soils and a decrease in the amount of Cd in mustard. Moreover, the available Cd decreased by 48.35% and 46.19%, respectively, after 1.5% IP and ZE passivators were added in the soils, and the content of Cd in the upper part of India mustard reduced by 37.51% and 41.06%, respectively. The soils pH increased about 0.59 and 0.62 units, respectively, after 1.5% IP and ZE passivators were added in the soils, and the biomass of mustard increased 20%. Thus, the IP and ZE passivating agents effectively reduced the available Cd and promoted growth of the crops. In economic terms, the IP had certain economic value for the long-term utilization of fly ash.

Keywords: cadmium; fly ash; low-temperature modified; immobilization

收稿日期:2017-12-23 录用日期:2018-03-21

作者简介:赵航航(1992—),男,陕西蒲城,硕士研究生,研究方向为污染物的调控与迁移。E-mail:987054508@qq.com

*通信作者:吉普辉 E-mail:jipuhui1983@163.com

基金项目:农业部产地环境污染防控重点实验室/天津市农业环境与农产品安全重点实验室开放基金课题(17nybdgj)

Project supported: Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture/Tianjin Key Laboratory of Agro-environment and Safe-product Open Fund Project(17nybdgj)

土壤重金属污染已成为我国比较普遍的环境问题^[1]。全国土壤污染状况调查公报显示:在实际的调查面积中,镉(Cd)污染点位超标率达7.0%^[2],居所有无机污染物之首^[3]。加之土壤资源日益紧缺,对土壤Cd污染进行修复刻不容缓。Cd主要通过化学工业、污水灌溉、金属冶炼等途径进入土壤,不仅造成环境破坏,还会通过食物链对人体健康产生严重危害^[4]。原位钝化是处理土壤重金属污染的一种有效手段,通过向土壤中施加钝化修复材料,经溶解沉淀、离子交换吸附、氧化还原等反应来改变重金属在土壤中的赋存形态,降低土壤中重金属的有效浓度^[5]。该方法操作简单,且适用于大规模推广^[6],比较符合我国农业可持续发展的要求。

常用的钝化材料有凹凸棒石^[7]、天然沸石^[8]、蒙脱石^[9]、海泡石^[10]等,粉煤灰钝化剂与前者相比具有来源广泛、不破坏土壤结构、改良酸性土壤、价格低廉和不易引起二次污染等优点^[11-12]。近年来多被用于生产沸石材料,粉煤灰合成沸石对重金属离子有极强的吸附作用^[13]。已有研究表明,作为原材料的粉煤灰本身浸出毒性均低于国家危险废物(GB 5085.3—2007)规定的标准值,其中镉、镍、铅、铜、铬等均未检出^[14]。粉煤灰中含有大量的硅^[15],植物吸收后可以分泌抗氧化酶来缓解重金属的毒害作用^[16],对降低土壤中重金属生物利用性具有重要意义。此外,粉煤灰中含有的硅除了作为营养元素促进植物生长发育,还具有恢复土壤酸碱平衡的能力,钝化重金属离子的生物活性,阻断作物对重金属离子的吸收,对耕地地力提升和作物生长有益^[17]。但由于结构方面存在缺陷,吸附性能和离子交换能力受到影响^[18],在Cd污染土壤中的应用受到限制。就目前研究发现,大多数研究多采用将粉煤灰直接施入污染土壤或与其他钝化剂联合使用来修复污染土壤,虽然对土壤重金属起到钝化作用,但含有的大量的硅以稳定态形式存在,难以被植物吸收,导致粉煤灰的可利用率降低,造成资源浪费;另外

粉煤灰通过高温酸碱改性合成沸石也主要以废水处理为主,虽然重金属的吸附性能增强,但由于合成方法成本高,远远超出作物本身的产值,经济可行性并不理想。针对粉煤灰的特性和我国农田土壤Cd污染现状,开发出一种对土壤重金属具有吸附、沉淀且经济高效的粉煤灰钝化剂具有重要意义。

本研究以含高硅氧化物粉煤灰(FA)为原材料,改传统高温碱熔融法为低温处理技术制备高效含硅的中间体(IP)和沸石(ZE),以期修复Cd污染农田、降低生物体内重金属含量,为粉煤灰的开发利用及重金属污染治理两个领域提供研究基础。

1 材料和方法

1.1 试验材料

供试植物选为印度芥菜(*Brassica juncea*),供试土壤选自陕西省杨陵区五泉镇日光温室大棚土壤(0~30 cm),自然风干,去除杂物,研磨后过2 mm筛网备用。供试粉煤灰选自大同二电厂。分别称取5 kg风干土样于花盆中,通过添加Cd(NO₃)₂·4H₂O溶液使土壤Cd浓度为(5.0±0.05)mg·kg⁻¹,搅拌均匀,自然条件下放置6个月备用。

供试新型粉煤灰钝化剂以粉煤灰为原料,按照灰碱(NaOH)比5:1搅拌均匀,在马弗炉(SX-4-10A)中150℃灼烧2 h,冷却后洗涤至中性,即为IP(合成沸石第一步);再将中间体与去离子水按1:6混合均匀,装入200 mL聚四氟乙烯管中,在电热恒温烘箱(202-3AB型)200℃下反应24 h,冷却,洗涤,去除多余的碱性物质,烘干,即为ZE,保存待用。供试土壤与钝化剂基本理化性质见表1。

1.2 试验方法

1.2.1 盆栽试验设计与处理

盆栽设计:试验设计土壤Cd污染浓度为5 mg·kg⁻¹,3种钝化剂的添加量分别为污染土壤的0.5%、1.0%和1.5%3个水平,并作对照处理。试验共设10

表1 供试土壤与钝化剂基本理化性质

Table 1 The basic physicochemical properties of soil and passivator agent

样品	pH	速效氮/mg·kg ⁻¹	速效钾/mg·kg ⁻¹	速效磷/mg·kg ⁻¹	有机质/g·kg ⁻¹	电导率/mS·cm ⁻¹	Cd/mg·kg ⁻¹
土壤	7.36	32.49	298.4	35.2	22.56	0.37	1.72
FA	9.81	16.4	90.1	137.8	44.96	1.80	—
IP	8.27	6.56	647.0	143.6	28.44	3.19	—
ZE	8.55	6.13	398.8	52.2	3.41	2.25	—

注:“—”未检出。

Note: “—” indicates not detected.

个处理,处理标号为CK、FA_{0.5}、FA₁、FA_{1.5}、IP_{0.5}、IP₁、IP_{1.5}、ZE_{0.5}、ZE₁、ZE_{1.5},每个处理重复3次。

试验处理:将3种钝化剂和供试土壤按设计比例充分混匀后装入塑料盆(25 cm×21 cm×22 cm),每盆5 kg,同时施加0.5 g·kg⁻¹尿素和磷酸二氢钾作为底肥。平衡30 d后进行播种,出苗后进行间苗,每盆选留等大小的幼苗3株。实验过程中保持温室日间温度35℃,夜间温度25℃,每日早晨和傍晚各浇灌一次,保持土壤水分田间最大持水量的60%,土壤样品每隔14 d采集一次(时间分别为:2017年3月18日、4月2日、4月16日、4月30日),植物56 d后收获采样,采集的植物样品用去离子水洗涤,擦拭干净,分别记录鲜质量和地上部分质量,并记录植株高度。将干净的印度芥菜于105℃烘箱中杀青30 min,保持60℃烘干至恒重,研磨,过0.5 mm筛网,保存在干净的塑封袋,做好标记待测。印度芥菜收割后取一定量的土样自然风干,研磨,过0.5 mm筛保存待测。

1.2.2 分析方法

土壤Cd含量采用HNO₃-HF-HClO₄消煮法,土壤有效态Cd采用DTPA-TEA浸提法,植物Cd含量测定采用HNO₃-HClO₄消煮法。用国家标准物质(GBW07403、GBW07460)做标准测定,同时做空白试验,每个样品做3组平行。pH采用水土比4:1, FivheEasy Plus FE28 pH计测定。Cd²⁺采用火焰石墨炉原子吸收光谱仪(Z2000)测定,检出限为2.0 μg·mL⁻¹; BET和颗粒粒度采用比表面积-粒度分析仪(APA2000)测定; SEM/EDS采用场发射扫描电子显微镜(S-4800)测定; XRF采用X射线荧光光谱分析(岛津XRF-1800)测定。

1.3 数据处理

采用Excel 2010进行数据处理和作图,采用SPSS17.0 Duncan法进行差异显著分析。

2 结果与讨论

2.1 低温改性粉煤灰物理组成分析

通过碱改性后,粉煤灰中的玻璃相被破碎并形成晶体,增强了对重金属的吸附作用^[19]。对改性前后粉煤灰组成进行分析,可以了解重金属钝化过程的主导因子。从图1可以看到,FA主要是表面光滑的玻璃珠,改性后得到的IP表面粗糙,具有明显的孔道结构,晶化后的ZE形成正方体的晶体结构。3种钝化剂EDS谱图的微区成分表明(图2):FA主要成分为C、O、Si和Al,IP和ZE主要成分为Na、O、Si和Al,存在较多的硅氧化物和铝氧化物,通过低温碱改性形成硅酸盐,利用Na⁺、Al³⁺等与土壤重金属离子进行离子交换,可以减缓土壤重金属危害^[20]。另外,据图3观察,FA粒径主要分布在50~100 μm, BET为0.36 m²·g⁻¹; IP粒径在20~50 μm, BET为0.58 m²·g⁻¹; ZE粒径大部分小于2 μm, BET为1.27 m²·g⁻¹,与于家琳等^[21]研究一致,改性后粉煤灰比表面积增大,有利于对Cd²⁺的吸附钝化。XRF分析表明:FA中SiO₂含量为41%~43%,IP和ZE中SiO₂含量分别为31%~33%和29%~32%,周林等^[22]利用碱改性粉煤灰发现, SiO₂含量下降13.39%,可能是碱引起粉煤灰Si-O键的极化和晶格内化学点增强,导致粉煤灰的表面能增加,离子交换能力增强。与EDS结合分析可知,IP和ZE中可被利用的Si含量增加,对植被的生长发育有积极作用。从图4可知,FA、IP和ZE的零点电荷(pHzpc)分别为6.38、8.46和9.65, pHzpc升高表明低温碱处理后增加了IP和ZE表面碱度,有利于重金属阳离子形成氢氧化物沉淀而被去除。

2.2 低温改性粉煤灰对芥菜生长影响

粉煤灰通过碱改性,可以将粉煤灰Si、Al以及植物生长所需的微量元素置换出来,促进植物生长,提

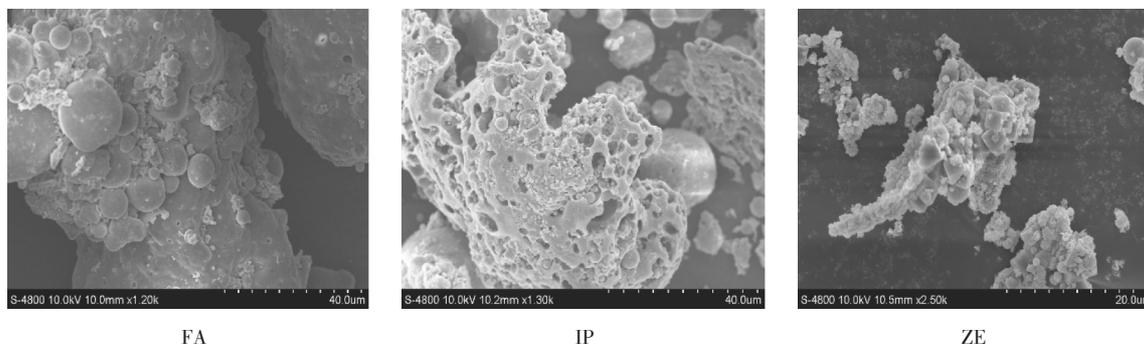


图1 低温改性粉煤灰SEM图

Figure 1 SEM image of low-temperature modified fly ash

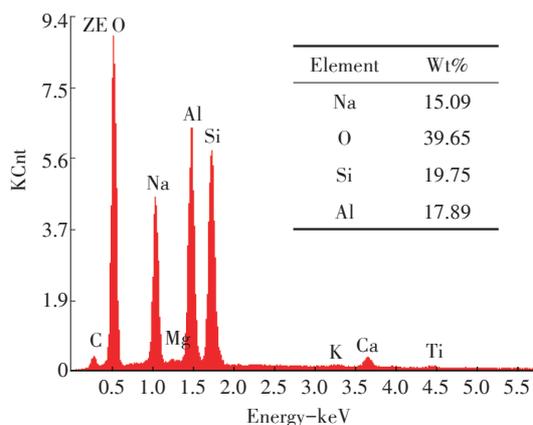
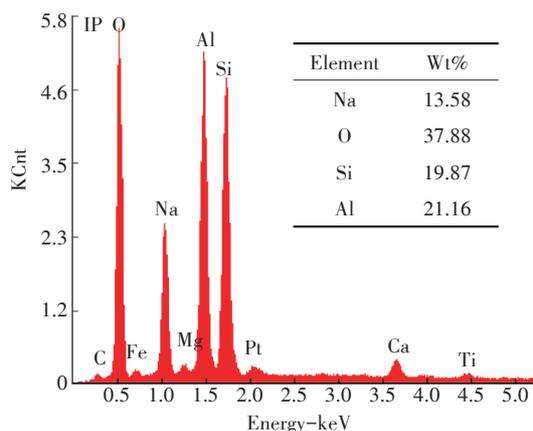
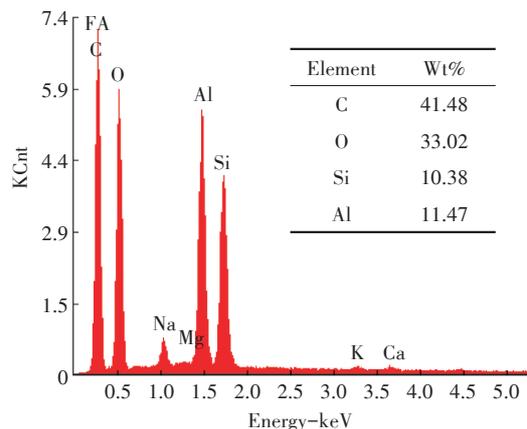


图2 低温改性粉煤灰EDS图

Figure 2 EDS image of low-temperature modified fly ash

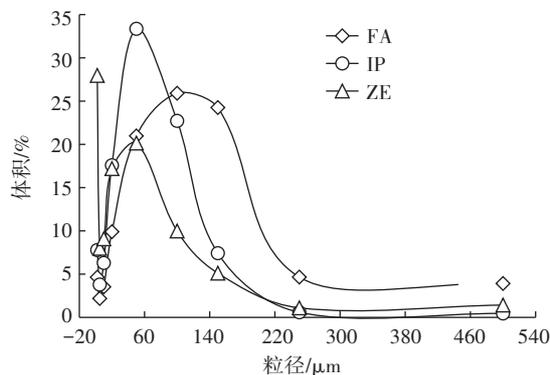


图3 低温改性粉煤灰粒径分布图

Figure 3 Particle size distribution of low-temperature modified fly ash

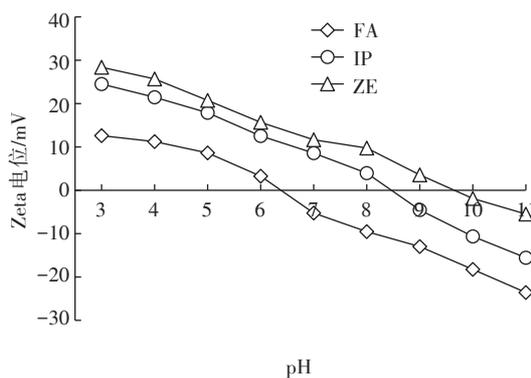


图4 Zeta 电位与pH关系曲线

Figure 4 Zeta potential of fly ash as a function of pH

高生物量^[23-24]。在镉浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,不同投加量条件下3种钝化剂对芥菜生长如表2所示。3种钝化剂均可增加芥菜的株高和鲜质量,株高和鲜质量随着钝化剂添加量的增加而增长,1.5%添加用量的IP和ZE对芥菜的生长作用更显著。与对照组相比,添加1.5%用量的IP使芥菜的鲜质量和株高分别增加了20%和42.44%,1.5%用量的ZE使株高和鲜质量增加了20%和40.61%。现有研究中发现,硅对植被的生物量与抗Cd累积都有良好的促进作用,如武成辉等^[25]利用活化蒙脱石制备硅酸盐钝化剂,土壤Cd含量 $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时施加0.5%硅酸盐小白菜生物量增加

表2 改性粉煤灰对印度芥菜生长影响

Table 2 Effects of modified fly ash on Indian mustard growth

编号	CK	FA _{0.5}	FA ₁	FA _{1.5}	IP _{0.5}	IP ₁	IP _{1.5}	ZE _{0.5}	ZE ₁	ZE _{1.5}
株高/cm	78.0±1.4f	106.5±2.9e	110.5±1.8de	114.7±2.2d	121.0±2.0c	125.8±5.1bc	135.5±5.9a	128.5±3.3b	129.3±3.6b	131.3±2.0ab
鲜质量/g·plot ⁻¹	0.48±0.01b	0.44±0.01b	0.45±0.03b	0.55±0.02a	0.54±0.04a	0.55±0.03a	0.60±0.01a	0.56±0.01a	0.59±0.09a	0.60±0.02a

注:数据为3组重复的平均值,不同小写字母表示处理间存在显著差异($P<0.05$)。

Note: Data are means of three replicates. Different lowercase letters mean significant difference among different treatments ($P<0.05$).

25%,刘朋等^[26]发现施硅可以提高高粱的抗Cd胁迫,增强CAT和POD的活性,粉煤灰改性后得到的IP和ZE,可能增加了土壤中有效硅的含量,从而促使芥菜生长。另外,徐应明等^[27]通过盆栽试验显示油菜在高、低浓度Cd条件下鲜质量均有增加。可能是土壤中加入大量的Cd²⁺与土壤胶体上的营养元素形成竞争吸附,促使油菜吸收养分,导致生物量增加;值得注意的是,粉煤灰钝化剂要适量添加,有人通过蔬菜试验发现,使用0~12%的粉煤灰对植株不会产生毒害作用^[28]。

2.3 低温改性粉煤灰对印度芥菜富集Cd影响

硅可以缓解重金属对植物的毒害作用,3种钝化剂中含有大量的硅化物,在不同处理条件下,芥菜各部分Cd累积量与对照组相比均有下降,地上部Cd含量高于地下部,与林诗悦等^[29]研究一致。施入IP对根部Cd累积量影响最大,可能是钝化剂中的硅元素影响芥菜的解毒机制,也可能是品种不同导致芥菜各部位Cd含量出现差异^[30]。3种钝化剂对盆栽印度芥菜中Cd含量影响结果显示(图5),对照组土壤在培养56d后,Cd含量由5 mg·kg⁻¹降低为2.92 mg·kg⁻¹,印度芥菜地上部Cd由1.04 mg·kg⁻¹增加为6.95 mg·kg⁻¹,说明土壤中Cd与印度芥菜地上部Cd累积量负相关。在添加3种钝化剂后,植株Cd含量均比对照组显著降低,随着钝化剂投加量的增加,印度芥菜地上部分Cd含量呈下降趋势,说明钝化剂的施入量能够影响印度芥菜对Cd富集。当钝化剂添加用量为0.5%时,与对照相比,施入IP和ZE使芥菜地上部Cd累积量分

别减少了26.89%和34.89%。添加1%用量的3种钝化剂均能有效降低芥菜各部位Cd累积量,且IP和ZE效果显著,与对照组相比,地上部Cd累积量降低了36.75%和37.5%。从图5可以看出,3种钝化剂添加量为1.5%时,表现出印度芥菜抗Cd胁迫作用最明显,与对照组相比,施加FA、IP和ZE后印度芥菜地上部Cd含量分别降低了25.8%、37.51%和46.06%。造成这一结果可能是不同钝化剂的施入,使土壤微生物群落发生变化,导致印度芥菜对Cd的富集产生影响^[31],也可能是钝化剂在钝化重金属过程中,表面吸附和离子交换能力出现差异^[32]。Houben等^[33]通过盆栽实验表明,污染土壤中加入适量粉煤灰可降低白羽扇豆中81%的Cd含量,抑制离子态重金属活性;熊仕娟等^[34]进行室内培养试验发现,施用沸石使1 mg·kg⁻¹和5 mg·kg⁻¹污染土壤的大白菜各部位Cd含量分别降低1%~75%和3.5%~53.2%,可能是沸石中的硅缓解了重金属对植物的毒害作用。通过本试验研究发现,IP和ZE经过碱改性,均可降低芥菜体内Cd含量,且钝化效果比FA好,IP对芥菜根部Cd累积量最好。针对大面积的重金属污染,IP的制备及利用在实际应用中操作性较大,制作成本约为ZE的50%。因此,合理选择钝化剂,对重金属污染土壤防治有至关重要的作用。

2.4 低温改性粉煤灰对pH的影响

土壤pH可以直接影响Cd在土壤中迁移转化,随着pH的增大,土壤胶体吸附Cd的溶出率增加,Cd溶解度降低,导致H⁺与溶解态重金属离子在土壤胶体竞争吸附作用减弱,重金属离子形成氢氧化物和碳酸盐结合态,不易发生迁移而在原地淀积^[35]。低温改性粉煤灰对土壤pH的影响如图6所示。3种钝化剂均

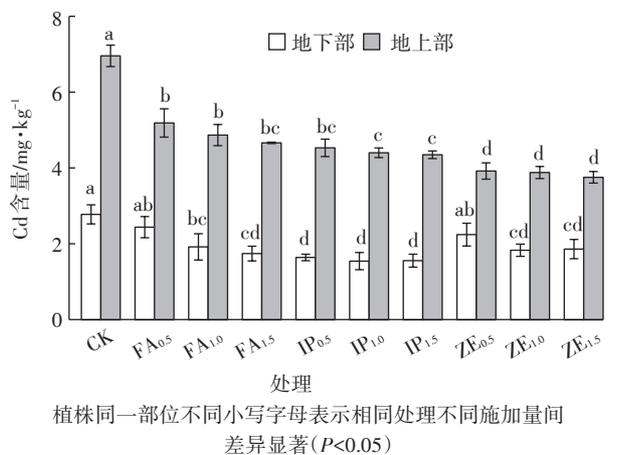


图5 低温改性粉煤灰对印度芥菜Cd富集的影响

Figure 5 Effects of low-temperature modified fly ash on accumulation of Cd in Indian mustard

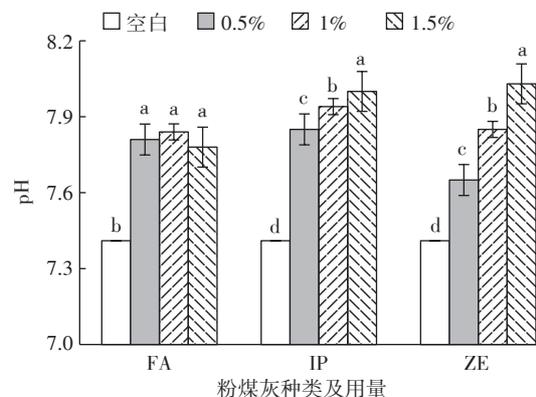


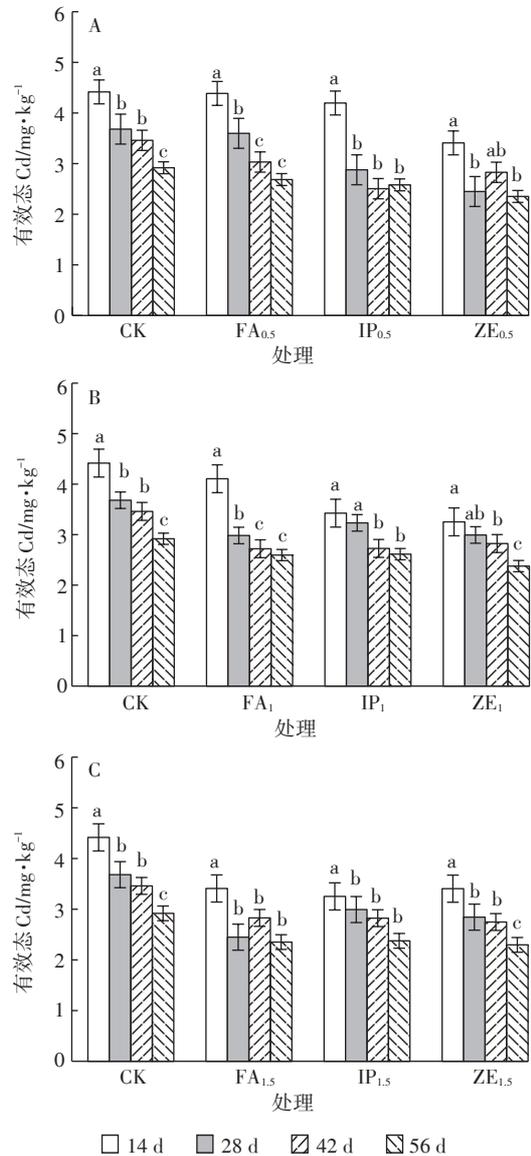
图6 低温改性粉煤灰对pH的影响

Figure 6 Effects of low-temperature modified fly ash agent on soil pH

使土壤 pH 升高,FA 投加量为 1% 时,pH 显著提高 0.43 个单位,IP 和 ZE 在投加量为 1.5% 时,较对照处理,土壤 pH 显著提高了 0.59 和 0.62 个单位,施加 IP 和 ZE 对土壤 pH 的影响明显高于 FA,说明改性后的 IP 和 ZE 可改良碱性土壤,对重金属 Cd 有明显的钝化作用,同时这也是施加新型粉煤灰钝化剂后芥菜体内 Cd 含量降低的重要原因。Lee 等^[36]发现,利用粉煤灰改良污染土壤,可以显著提高土壤 pH,主要是粉煤灰为碱性物质,可以中和土壤中 H^+ ,使土壤 pH 升高;王宇霞等^[37]通过给复合污染土壤添加沸石,pH 显著提高 2.4 个单位,青菜地上生物量最大降低 23%,武成辉等^[38]利用活化蒙脱土制备新型硅酸盐钝化土壤中 Cd 发现,添加 0.5% 钝化剂可使土壤 pH 升高约 1.4 个单位。本研究改性后粉煤灰产生的有效硅化物与前者钝化剂成分相似,可以在土壤中发生水解作用,并产生脱羧基化和碱性物质释放,提高土壤对酸化的缓冲能力,使土壤 pH 升高。

2.5 低温改性粉煤灰对有效态 Cd 含量影响

有效态重金属主要是水溶的金属离子形态,可以被动植物有效吸收利用,是植物体内重金属的主要来源^[39]。本试验测定了 Cd 浓度为 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的污染土壤中分别添加 3 种钝化剂后土壤有效态 Cd 含量的变化,如图 7 所示。在不添加钝化剂条件下,有效态 Cd 含量约占总量的 70%,说明人为添加至土壤中被植物有效利用 Cd 含量较高,随着培养时间的延长,土壤中 Cd 的含量降低(图 7),说明土壤中有部分 Cd 被植物直接吸收利用。添加钝化剂后,土壤中有有效态 Cd 含量均随 3 种钝化剂添加量的增加而逐渐减少,如崔红标等^[40]通过室内培养分析粉煤灰对 Cd 影响发现,随着粉煤灰用量增加,有效态 Cd 降低了 23.1%;赵庆圆等^[41]利用粉煤灰-磷酸盐-腐植酸联合钝化处理 Cd 污染土壤,有效态 Cd 降低率为 47.27%,说明粉煤灰本身对有效态 Cd 起到良好的钝化修复作用,且在本研究中发现,IP 和 ZE 对 Cd 的钝化效果高于 FA,3 种钝化剂在 0.5%、1% 和 1.5% 添加量条件下,对土壤有效态 Cd 含量影响为:ZE>IP>FA。在施入 IP 和 ZE 后,印度芥菜地上部 Cd 累积量也低于 FA(图 5),这说明 3 种钝化剂在有效钝化污染土壤 Cd 的同时,能够减少 Cd 对印度芥菜的毒害作用,可能是钝化剂的施入导致有效态 Cd 含量降低,进而抑制印度芥菜对重金属的吸收。从图 7(A)可知,3 种钝化剂添加用量为 0.5%,在培养 56 d 后,与对照组相比,施加 IP 和 ZE 使土壤有效态 Cd 降低了 11.6% 和 19.42%。由图 7(B)可知,1%



同一钝化材料不同小写字母表示相同处理间差异显著 ($P < 0.05$)
Different lowercase letters that there is a significant different among different time in the same passive material ($P < 0.05$).

图 7 低温改性粉煤灰对土壤有效态 Cd 含量的影响

Figure 7 Effects of low-temperature modified fly ash on soil available Cd

添加用量的 3 种钝化剂可以缩短 Cd 的钝化时间,在培养 56 d 时,施加 IP 和 ZE 使土壤 Cd 含量下降了 40.83% 和 48%。由图 7(C)发现,1.5% 添加用量的 FA、IP 和 ZE 能显著降低 Cd 的利用性,IP 和 ZE 对 Cd 的钝化效果明显优于 FA,且土壤 Cd 对印度芥菜地上部毒害作用最小。这与郝双龙等^[42]研究结果一致,主要有以下几个方面原因:(1)施入改性粉煤灰钝化剂提高了土壤 pH,降低 H^+ 对吸附位点竞争,使重金属离子与吸附位点结合;(2)改性后钝化剂中 SiO_2 和 Al_2O_3

与粉煤灰表面羟基反应,形成Si-O-C键或Al-O-C键,有利于对Cd的吸附;(3)改性后的钝化剂比表面积增大,孔道增多,通过吸附、沉淀等方式将重金属固定在钝化剂表面。

3 结论

(1)改性后的IP和ZE比FA更有利于对Cd吸附钝化,且施加一定量的IP和ZE均可提高印度芥菜的生物量,1.5%添加用量的IP和ZE对印度芥菜生长更加显著。

(2)FA、IP和ZE 3种钝化剂均可降低印度芥菜地上部Cd含量,与对照相比,1.5%添加量的IP和ZE对Cd累积效果较好,分别下降了37.51%和46.06%。与FA相比,钝化效果显著。

(3)IP和ZE添加用量为1.5%时,土壤pH显著提高0.59和0.62个单位。与对照组相比,在培养56d后,有效态Cd含量降低了48.12%和47.98%,钝化效果优于FA。IP的开发利用价值高于ZE,制作成本节约50%。因此,IP的制备对粉煤灰的高附加值利用和土壤重金属钝化修复具有一定的经济和环境价值。

参考文献:

[1] 黄益宗,郝晓伟,雷鸣,等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409-417.
HUANG Yi-zong, HAO Xiao-wei, LEI Ming, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 409-417.

[2] Schwitzguébel J P, Comino E, Plata N, et al. Is phytoremediation a sustainable and reliable approach to clean-up contaminated water and soil in Alpine areas?[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2011, 18(6): 842-856.

[3] 康宏宇,林健,张乃明,等. 不同钝化材料对重金属污染土壤的钝化效果研究[J]. 中国农学通报, 2015, 31(35): 176-180.
KANG Hong-yu, LIN Jian, ZHANG Nai-ming, et al. Passivation effect of different passive materials on heavy metal polluted soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2015, 31(35): 176-180.

[4] 罗远恒,顾雪元,吴永贵,等. 钝化剂对农田土壤镉污染的原位钝化修复效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5): 890-897.
LUO Yuan-heng, GU Xue-yuan, WU Yong-gui, et al. In-situ remediation of cadmium-polluted agriculture land using stabilizing amendments[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5): 890-897.

[5] 汤文光,肖小平,唐海明,等. 长期不同耕作与秸秆还田对土壤养分库容及重金属Cd的影响[J]. 应用生态学报, 2015, 26(1): 168-176.
TANG Wen-guang, XIAO Xiao-ping, TANG Hai-ming, et al. Effects of long-term tillage and rice straw returning on soil nutrient pools and Cd concentration[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2015, 26(1): 168-176.

[6] Biao S, Guang M Z, Ji L G, et al. Evaluation methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals[J]. *Environment International*, 2017, 105: 43-55.

[7] 王意锬,郝秀珍,周东美,等. 改良剂施用对重金属污染土壤溶液化学性质及豇豆生理特性的影响研究[J]. 土壤, 2011, 43(1): 89-94.
WANG Yi-kun, HAO Xiu-zhen, ZHOU Dong-mei, et al. Amendments on chemical characteristics of soil solution in heavy metal contaminated soil and on physiological characteristics of cowpea[J]. *Soils*, 2011, 43(1): 89-94.

[8] 谢飞,梁成华,孟庆欢,等. 添加天然沸石和石灰对土壤镉形态转化的影响[J]. 环境工程学报, 2014, 8(8): 3505-3510.
XIE Fei, LIANG Cheng-hua, MENG Qing-huan, et al. Effects of natural zeolite and lime on form transformation of cadmium in soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(8): 3505-3510.

[9] 杜志敏,郝建设,周静,等. 四种改良剂对铜和镉复合污染土壤的田间原位修复研究[J]. 土壤学报, 2012, 49(3): 508-517.
DU Zhi-min, HAO Jian-she, ZHOU Jing, et al. In-situ remediation of copper and cadmium compound pollution agriculture land using four amendments[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(3): 508-517.

[10] 方至萍,廖敏,张楠,等. 铅镉复合污染土壤施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响[J]. 环境科学, 2017, 38(7): 1-15.
FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, et al. Effect of sepiolite application on the migration and redistribution of Pb and Cd in soil rice system in soil with Pb and Cd combined contamination[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(7): 1-15.

[11] Gu H H, Li F P, Guan X, et al. Remediation of steel slag on acidic soil contaminated by heavy metal[J]. *Asian Agricultural Research*, 2013, 5(5): 100-104.

[12] Gu H H, Qiu H, Tian T, et al. Mitigation effects of silicon rich amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on multi-metal contaminated acidic soil[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(9): 1234-1240.

[13] Gu H H, Li F P, Yu Q, et al. Remediation effects of steel slag and fly ash on heavy metal contaminated acidic soil[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 2220(647): 726-731.

[14] 朱静,吴丰昌. 改性粉煤灰在处理锑矿选矿废水中的应用[J]. 环境科学学报, 2010, 30(2): 361-367.
ZHU Jing, WU Feng-chang. Treatment of waste water released from antimony ore processing using acidified coal fly ash[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(2): 361-367.

[15] 徐一雯,蒋建国,颜枫,等. 超声波对粉煤灰提硅的强化效果研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(7): 2656-2661.
XU Yi-wen, JIANG Jian-guo, YAN Feng, et al. Enhancement effects of ultrasound on the extraction efficiency of silicon from coal fly ash [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(7): 2656-2661.

[16] 刘彩凤,史刚荣,余如刚,等. 硅缓解植物镉毒害的生理生态机制[J]. 生态学报, 2017, 37(23): 1-12.
LIU Cai-feng, SHI Gang-rong, YU Ru-gang, et al. Eco-physiological mechanisms of silicon-induced alleviation of cadmium toxicity in

- plants: A review[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2017, 37(23):1-12.
- [17] Zhang C C, Wang L J, Nie Q, et al. Long-term effects of exogenous silicon on cadmium translocation and toxicity in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2008, 62(3):300-307.
- [18] Bian R, Li L, Bao D, et al. Cd immobilization in a contaminated rice paddy by inorganic stabilizers of calcium hydroxide and silicon slag and by organic stabilizer of biochar[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 23(10):10028-10036.
- [19] 宋祚楚, 冀晓东, 柯瑶璐, 等. 粉煤灰合成沸石对 Cr³⁺ 的去除能力及影响因素研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(12):3847-3854.
SONG Yi-chu, JI Xiao-dong, KE Yao-yao, et al. The ability and influencing factors of Cr³⁺ removal using synthetic zeolite from fly ash[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(12):3847-3854.
- [20] 梁媛, 王晓春, 曹心德. 基于磷酸盐、碳酸盐和硅酸盐材料化学钝化修复重金属污染土壤的研究进展[J]. *环境化学*, 2012, 31(1):16-25.
LIANG Yuan, WANG Xiao-chun, CAO Xin-de. Research progress on the chemical passivation of phosphate, carbonate and silicate materials for soil contamination by heavy metals[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(1):16-25.
- [21] 于家琳, 杨阳, Kevin Li, 等. 粉煤灰合成沸石及其在重金属废水处理中的应用[J]. *粉煤灰综合利用*, 2016(2):21-24.
YU Jia-lin, YANG Yang, Kevin Li, et al. The synthesis of zeolitic absorbing material from fly ash of power plant and its application on the treatment of waste water containing heavy metals[J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2016(2):21-24.
- [22] 周林, 陈云琳, 孙佳, 等. 混碱改性粉煤灰制备 NaP1 型沸石[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(5):819-823.
ZHOU Lin, CHEN Yun-lin, SUN Jia, et al. Synthesis of zeolite NaP1 from coal fly ash modified by mixed alkali[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(5):819-823.
- [23] 范娜, 白文斌, 王海燕, 等. 醋糟、粉煤灰对盐渍地高粱生长及土壤性状影响的研究[J]. *农业资源与环境学报*, 2017, 34(6):531-535.
FAN Na, BAI Wen-bin, WANG Hai-yan, et al. Effects of vinegar bad and fly ash on the growth of sorghum and the improvement of saline soils[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(6):531-535.
- [24] 李侠, 裴瑶琛, 韩志平, 等. 粉煤灰与煤矸石配比对苜蓿植株生长及其修复效果的影响[J]. *河南农业科学*, 2017(11):69-73.
LI Xia, PEI Yao-chen, HAN Zhi-ping, et al. Effects of different proportion of coal ash and gangue on plant growth and bioremediation effect of *Medicago sativa*[J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2017(11):69-73.
- [25] 武成辉, 李亮, 晏波, 等. 新型硅酸盐钝化剂对镉污染土壤的钝化修复效应研究[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(10):2007-2013.
WU Cheng-hui, LI Liang, YAN Bo, et al. Remediation effects of a new type of silicate passivator on cadmium-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(10):2007-2013.
- [26] 刘朋, 殷俐娜, 王仕稳, 等. 硼胁迫下硅对高粱生长的影响及其作用机制[J]. *水土保持研究*, 2014, 21(6):329-333.
LIU Peng, YIN Li-na, WANG Shi-wen, et al. The effect and mechanism of silicon on sorghum seedlings growth under cadmium stress[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2014, 21(6):329-333.
- [27] 徐应明, 李军幸, 孙国红, 等. 新型功能膜材料对污染土壤铅汞镉钝化作用研究[J]. *农业环境科学学报*, 2003, 22(1):86-89.
XU Ying-ming, LI Jun-xing, SUN Guo-hong, et al. Inactivation of Pb, Hg and Cd in-situ in contaminated soil by a functionalized monolayer material[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(1):86-89.
- [28] 王显茂. 粉煤灰资源化途径及效益分析[J]. *粉煤灰综合利用*, 2006(3):52-53.
WANG Xian-mao. Resource-exploiting means of fly ash and its benefit analysis[J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2006(3):52-53.
- [29] 林诗悦, 冯义彪. 镉锌铅复合污染土壤的超富集植物修复能力研究[J]. *环境工程*, 2017, 35(3):168-173.
LIN Shi-yue, FENG Yi-biao. Study on phytoremediation of hyperaccumulators for cadmium, zinc and lead in the multiple contaminated soils[J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(3):168-173.
- [30] 田效琴, 李卓, 刘永红. 成都平原农田镉污染情况及油菜镉吸收特征[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(3):496-506.
TIAN Xiao-qin, LI Zhuo, LIU Yong-hong. Characteristics of cadmium uptake by rape (*B. junica*) grown in cadmium contaminated farmland on Chengdu Plain[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(3):496-506.
- [31] 费杨, 阎秀兰, 廖晓勇, 等. 铁锰双金属材料对 As 和重金属复合污染土壤钝化修复及其生态效应的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(1):57-65.
FEI Yang, YAN Xiu-lan, LIAO Xiao-yong, et al. Stabilization effects and ecological impacts on As and heavy metal co-contaminated soils stabilized by Fe-Mn binary oxides[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(1):57-65.
- [32] 邹富栢, 龙新宪, 余光伟, 等. 混合改良剂钝化修复酸性多金属污染土壤的效应: 基于重金属形态和植物有效性的评价[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(9):1787-1795.
ZOU Fu-zhen, LONG Xin-xian, YU Guang-wei, et al. In-situ remediation of a multi-metal contaminated acid soil using organic-inorganic mixed amendments: Evaluation by heavy metal fractions and phytoavailability[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9):1787-1795.
- [33] Houben D, Pircar J, Sonnet P. Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effects on metal leaching and phytoavailability[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 123(12):87-94.
- [34] 熊仕娟, 徐卫红, 谢文文, 等. 纳米沸石对土壤 Cd 形态及大白菜 Cd 吸收的影响[J]. *环境科学*, 2015, 36(12):4630-4641.
XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, XIE Wen-wen, et al. Effect of nano zeolite on chemical fractions of Cd in soil and its uptake by cabbage [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(12):4630-4641.
- [35] 殷丽萍, 张博, 李昂, 等. 土壤酸碱度对重金属在土壤中的行为的影响[J]. *辽宁化工*, 2014(7):865-867.

- YIN Li-ping, ZHANG Bo, LI Ang, et al. The effect of soil acidity on the behavior of heavy metals in soil[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2014(7):865-867.
- [36] Lee H, Ha H S, Lee C H, et al. Fly ash effect on improving soil properties and rice productivity in Korean paddy soils[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(13):1490-1497.
- [37] 王宇霞, 郝秀珍, 苏玉红, 等. 不同钝化剂对 Cu、Cr 和 Ni 复合污染土壤的修复研究[J]. 土壤, 2016, 48(1):123-130.
- WANG Yu-xia, HAO Xiu-zhen, SU Yu-hong, et al. Remediation of heavy metal contaminated soil with different amendments[J]. *Soils*, 2016, 48(1):123-130.
- [38] 武成辉, 李亮, 雷畅, 等. 硅酸盐钝化剂在土壤重金属污染修复中的应用[J]. 土壤, 2017, 49(3):446-452.
- WU Cheng-hui, LI Liang, LEI Chang. Research and application of silicate passivation agent in remediation of heavy metal-contaminated soil[J]. *Soils*, 2017, 49(3):446-452.
- [39] 季慧慧, 黄明丽, 何键, 等. 粉煤灰对土壤性质改善及肥力提升的作用研究进展[J]. 土壤, 2017, 49(4):665-669.
- JI Hui-hui, HUANG Ming-li, HE Jian, et al. Effects of fly ash on promoting soil properties and fertility[J]. *Soils*, 2017, 49(4):665-669.
- [40] 崔红标, 吴求刚, 张雪, 等. 粉煤灰对污染土壤中铜镉的稳定化[J]. 土壤, 2016, 48(5):971-977.
- CUI Hong-biao, WU Qiu-gang, ZHANG Xue, et al. Immobilization of Cu in contaminated soil by coal fly ash[J]. *Soils*, 2016, 48(5):971-977.
- [41] 赵庆圆, 李小明, 杨麒, 等. 磷酸盐、腐植酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤[J]. 环境科学, 2018, 39(1):389-397.
- ZHAO Qing-yuan, LI Xiao-ming, YANG Qi, et al. Passivation of simulated Pb, Cd contaminated soil by applying combined treatment with phosphate, humic acid, fly ash[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(1):389-397.
- [42] 郝双龙, 丁园, 余小芬, 等. 粉煤灰和石灰对突发性污染土壤中重金属化学形态的影响[J]. 广东农业科学, 2012, 39(3):55-57, 64.
- HAO Shuang-long, DING Yuan, YU Xiao-fen, et al. Effect of lime and fly ash on chemical forms of heavy metal in sudden polluted soils[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2012, 39(3):55-57, 64.