



农业资源与环境学报

中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

贝壳类废弃物用于钝化土壤重金属的研究进展

张冉, 高宝林, 郭丽莉, 吴佳俐, 彭宇涛, 陈清

引用本文:

张冉, 高宝林, 郭丽莉, 等. 贝壳类废弃物用于钝化土壤重金属的研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(5): 787–796.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0504>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

堆肥工艺钝化粪肥中重金属及其形态变化的研究进展

郑丁瑀, 王珏, 常瑞雪, 陈清

农业资源与环境学报. 2021, 38(5): 778–786 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0548>

基于发明专利的重金属钝化技术的文献计量分析

秦勇, 师阿燕, 徐笠, 徐岩, 李静, 张震, 古丛珂, 李发东

农业资源与环境学报. 2018, 35(4): 283–291 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0239>

重金属污染农田原位钝化修复材料研究进展

吴霄霄, 曹榕彬, 米长虹, 林大松, 王天恕

农业资源与环境学报. 2019, 36(3): 253–263 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0101>

生物炭与肥料复配对土壤重金属镉污染钝化修复效应

王期凯, 郭文娟, 孙国红, 林大松, 徐应明, 刘静茹, 于士雷

农业资源与环境学报. 2015(6): 583–589 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2015.0149>

钝化剂种类和粒径对复合污染土壤镉铅有效态的影响

袁启慧, 包立, 张乃明

农业资源与环境学报. 2019, 36(2): 192–197 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0121>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

张冉, 高宝林, 郭丽莉, 等. 贝壳类废弃物用于钝化土壤重金属的研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(5): 787-796.

ZHANG R, GAO B L, GUO L L, et al. Advances in research on the use of shellfish wastes to passivate heavy metals in soil[J]. *Journal of*

Agricultural Resources and Environment, 2021, 38(5): 787-796.



开放科学 OSID

贝壳类废弃物用于钝化土壤重金属的研究进展

张冉^{1,2}, 高宝林¹, 郭丽莉², 吴佳俐¹, 彭宇涛¹, 陈清^{1*}

(1. 中国农业大学资源与环境学院, 农田土壤污染防控与修复北京市重点实验室, 北京 100193; 2. 污染场地安全修复技术国家工程实验室, 北京 100015)

摘要:本文综述了贝壳类废弃物钝化农田土壤中重金属的应用,介绍了其钝化重金属的机理、效果以及提升材料性能的加工处理方式。贝壳类废弃物修复重金属污染农田土壤的机理主要包括石灰效应、沉淀效应和吸附效应,但微观固化的分子机制尚不清楚。采用物理(如粉碎、球磨)和化学(如煅烧、溶剂反应)法的处理工艺可以大幅提高贝壳的吸附能力及中和土壤酸性的能力。另外,贝壳废弃物与高效、专性、安全的重金属钝化材料进行复配,可提高钝化材料的长期稳定性,实现农产品安全生产。未来的研究应更多地关注贝壳材料钝化重金属的稳定性及经济性。

关键词:贝壳类废弃物;土壤重金属;处理方法;钝化效果

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2021)05-0787-10

doi: 10.13254/j.jare.2020.0504

Advances in research on the use of shellfish wastes to passivate heavy metals in soil

ZHANG Ran^{1,2}, GAO Baolin¹, GUO Lili², WU Jiali¹, PENG Yutao¹, CHEN Qing^{1*}

(1. Beijing Key Laboratory for Prevention and Control of Farmland Soil Pollution, College of Resources and Environment, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2. National Engineering Laboratory for Site Remediation Technologies, Beijing 100015, China)

Abstract: In this review, we summarize the application of shellfish waste in the remediation of heavy metal contaminated farmland. Diverse processing methods for enhancing the material physiochemical properties are also introduced. The remediation mechanisms predominantly include liming effects, precipitation and adsorption effects, but the molecular mechanisms underlying the microscopic solidification are still unclear. The adsorption capacity and ability to neutralize soil acidity can be greatly improved by physical (e.g., crush and grinding) and chemical (e.g., calcination and solvent reaction) methods. In addition, shellfish waste can be compounded with highly efficient, obligate, and safe materials to achieve long-term stability of the passivation materials and safe agricultural production. In future the relate research and application should focus on the stability and economy of heavy metals passivated by shell materials.

Keywords: shell wastes; soil heavy metals; treatment methods; passivation effects

我国贝壳总产量居世界第一位,2015年产量高达 1.466×10^7 t^[1]。当前,我国海鲜产品的生产加工以可食用部分为主,占海鲜总质量60%以上的贝壳却作为养殖废弃物而成为土地及滩涂垃圾的一部分^[2]。废弃贝壳若得不到循环利用,会造成大量资源浪费,

同时贝壳废弃物中的有机质在空气中会发生氧化、腐烂,加剧环境污染。最近十年,合理开发、利用海鲜贝壳废弃物资源已经得到农业生产相关行业的广泛关注^[3]。贝类外壳的成分及结构特征与白云石等天然矿物有很多相似之处,因此贝类废弃物被广泛地应用

收稿日期:2020-09-09 录用日期:2020-12-18

作者简介:张冉(1998—),女,河南信阳人,硕士研究生,从事土壤重金属污染修复等研究。E-mail: ranzhangzr@163.com

*通信作者:陈清 E-mail: qchen@cau.edu.cn

基金项目:现代农业产业技术体系专项(CARS-23-B16)

Project supported: Special Project on Modern Agricultural Industrial Technology System(CARS-23-B16)

<http://www.aed.org.cn>

于增加土壤肥力^[4-5]、改良酸性土壤^[6-7]和制备缓释肥料^[8-9]等方面,同时碱性贝壳材料可有效提升土壤pH,有效钝化土壤中的重金属元素^[10]。

为了更好地理解贝壳废弃物钝化土壤重金属的机理,特别是可能用于强化贝壳材料钝化效果的处理工艺,本文着重分析阐述贝壳材料处理方式及其在土壤改良、重金属钝化方面的应用,旨在为贝壳废弃物资源化利用及土壤修复提供思路。

1 贝壳类废弃物的成分及结构特点

贝壳废弃物主要包括牡蛎、扇贝、贻贝、文蛤、海螺等的外壳,是一种天然的生物矿物材料。贝壳的主要化学成分为碳酸钙,含量约占其总量的95%,其余5%基本为贝壳素,即多种不可溶蛋白、可溶性蛋白及不溶性糖几丁质^[11]。此外贝壳中还含有铜、铁、镉、锌、锰等20多种微量元素^[12],一般情况下这些元素都是以氧化物的形式存在于贝壳中^[13]。不同贝壳材料与天然石灰石的XRD(X射线衍射)图谱显示贝壳与天然石灰石的化学成分相似^[14]。同样地,在农业生产中贝壳废弃物表现出和白云石类似的土壤改良效应,由于其含有多种微量元素,故对提升作物生长也有较好的促进效果。

贝壳是有机质通过生物矿化调节作用而形成的,具有高度有序的多重微层结构^[15-16],其在电子显微镜下呈片状结构。毕见重等^[17]的研究表明,大多数贝壳一般具有蜂窝状、管壳状、脉状、柱状、片层状结构及一些特殊结构等,不同结构的贝壳均具有较大的比表面积,具有较好的吸附性能。贝壳的微观结构主要是由角质层(壳皮)、棱柱层(壳层)及珍珠层(底层)三层组成^[18],角质层主要含有大量的有机高分子物质,角质层多为黑色或褐色,是一层薄而透明的硬化蛋白,主要成分为贝壳素,可抵抗外界化学物质的刺激性腐蚀,而贝壳中的无机成分则主要存在于棱柱层和珍珠层中。中间的棱柱层由多角形棱状结晶的石灰质沉淀构成,具有纳米多孔结构,且棱柱层的表面被一层有机质包裹,可有效防止贝壳结构发生断裂或被溶蚀^[19];内层珍珠层则由叶片状文石与有机质层交叠堆积形成,这种结构可以提高贝壳的强度和韧性^[20-21]。

2 贝壳类废弃物钝化土壤重金属的机理

2.1 提升土壤pH

pH是影响土壤中重金属生物有效性的重要因素,它不仅决定了多种土壤矿物的溶解度,还会影响

土壤中重金属离子在固相上的吸附量及稳定程度^[22]。贝壳的主要成分为碳酸钙,材料经过高温煅烧后会生成氧化钙,其pH一般为7~10,易与酸性物质发生化学反应,且pH升高可增强土壤胶体和黏粒对重金属离子的吸附,黏土矿物表面及溶液中的—OH可与土壤体系中的重金属发生化学沉淀作用而固定重金属。冯超等^[23]研究发现,碱性材料表面负电荷数会随着溶液pH的升高而显著增加,因而增强了羟基与重金属阳离子的沉淀固定作用。胡悦^[24]的研究表明,在土壤中施加贝壳粉可使土壤pH提升0.99~1.12,间接降低土壤中重金属的有效态含量。宋杨等^[25]以贝壳为原材料制备了贝壳粉及羟基磷灰石材料,其吸附试验结果表明,在pH为7的环境中吸附重金属效果最佳,且吸附平衡时间为60 min,仅为商品化树脂吸附平衡时间的33%。

目前已有报道显示贝壳类废弃物可以有效钝化土壤重金属活性,降低作物累积重金属程度。HONG等^[26]将牡蛎壳粉与氢氧化钙分别加入到土壤中,试验表明两者均可以使酸性土壤的pH升高至微碱性,提高萝卜产量,同时萝卜根、芽的钙含量升高、镉含量降低。张曦^[27]分析比较了四种调理剂(麦饭石、蒙脱石、牡蛎壳和硅钙矿)对镉、铅的形态及生物有效性的影响,结果表明在pH为3.3的酸性铅、镉污染的土壤中添加牡蛎壳可显著提升土壤pH至7以上,且能使氯化钙提取态镉含量减少10%~35%,白菜地上部镉含量也显著降低,同时小白菜出苗率增至82.5%。

2.2 物理吸附

贝壳类废弃物具有多孔结构,因此具有较强的表面吸附作用。表面吸附即通过分子间作用力将重金属离子固定在吸附剂的表面,且环境pH对吸附效果的影响较大^[28];贝壳材料对于污染物的吸附主要包括表面吸附和层间吸附两种。贝壳结构中的棱柱层分布有大量2~10 μm微孔,多孔性结构使其具有一定的吸附能力^[29-30],金属离子可被其通过范德华力吸附在微孔结构内部,即发生物理吸附作用^[10]。梁世威^[31]的研究表明,贝壳粉对水体中重金属镉的吸附不是单纯的物理吸附,吸附过程中还存在化学作用力。

2.3 离子交换吸附

贝壳材料中含有大量碳酸钙及硅酸盐,钙、镁离子可与土壤中的重金属离子发生离子交换吸附,固定土壤中的重金属。离子交换吸附是通过静电吸附实现的,即土壤溶液中的重金属离子与材料层间的离子

发生交换作用。选择性吸附、非选择性吸附是重金属离子被矿物吸附的两种作用方式,非选择性吸附主要表现为 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 可与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等金属阳离子发生交换作用。罗文文^[32]研究了贝壳对 Cd^{2+} 的吸附作用,结果表明贝壳对 Cd^{2+} 的等温吸附过程与Temkin模型拟合效果良好,且吸附动力学过程与准一级动力学模型较为符合。钙镁离子在层间与水分子结合形成水化离子,层间距增加,更进一步促进了重金属阳离子与贝壳中钙镁离子的交换作用。贝壳根据晶型的不同可分为文石型、方解石型及文石-方解石混合型三种^[33]。文石型与方解石型贝壳中Ca—O距离不同,文石型贝壳的晶格可容纳大直径离子,如 Pb^{2+} 等,而方解石型贝壳的晶格中更容易吸附小直径离子,如 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等^[34]。根据文石型和方解石型贝壳粉的动力学和热力学试验结果可认为,这两种晶型的贝壳粉对重金属镉的吸附机理是相同的^[30];然而,贝壳粉的晶型差异决定了其对重金属离子的吸附能力各不相同,文石型蛭子壳粉对 Cd^{2+} 具有更强的吸附能力,牡蛎壳粉则对 Pb^{2+} 的吸附能力更强^[35]。

贝壳粉对土壤中重金属钝化一般由以上几种机理共同作用(图1)。例如牡蛎壳粉对重金属镉的固化稳定过程不仅通过形成碳酸镉、氢氧化镉等沉淀,而且需要依靠沉淀作用和化学吸附来实现,并且化学吸附很可能是主要的作用机制,如形成稳定的镉矿物

$CaCdCO_3$ ^[36]。

3 提升贝壳类废弃物钝化土壤重金属性能的处理方法

贝壳材料天然的矿物组成及结构使其在土壤重金属钝化中的应用成为可能。刘文等^[37]的研究结果表明,牡蛎壳表面结构较为简单、孔隙少且颗粒粒径不均匀,主要是由三方晶系结构的方解石型碳酸钙组成,比表面积小且颗粒间易团聚,因此吸附能力较弱。为了进一步提升贝壳类材料的吸附效果,人们往往采用煅烧、粉碎、球磨等方式增加其比表面积和孔隙度。

3.1 粉碎处理

在废弃贝壳的有效利用方面,粉体材料的表面性质(如比表面积)主要取决于其粒径、颗粒形状及孔隙结构^[38],故对贝壳进行直接粉碎处理是基本的处理方式,块状贝壳经粉碎处理至粒径100 μm 后,颗粒大小向微细化发展,比表面积大幅增加,因此贝壳粉碎后吸附性、分散性及化学活性等均会提升^[39]。粉碎处理操作简单、投资少、成本低,且对环境的影响小。目前应用于土壤改良、修复的贝壳材料粒径大多在75~150 μm 之间。

XU等^[40]研究表明牡蛎壳粉(0.85 mm)对水体中镉、铅的吸附在200 min即可达到平衡,对铜的吸附在400 min时达到平衡,且对镉的吸附量高达95.328

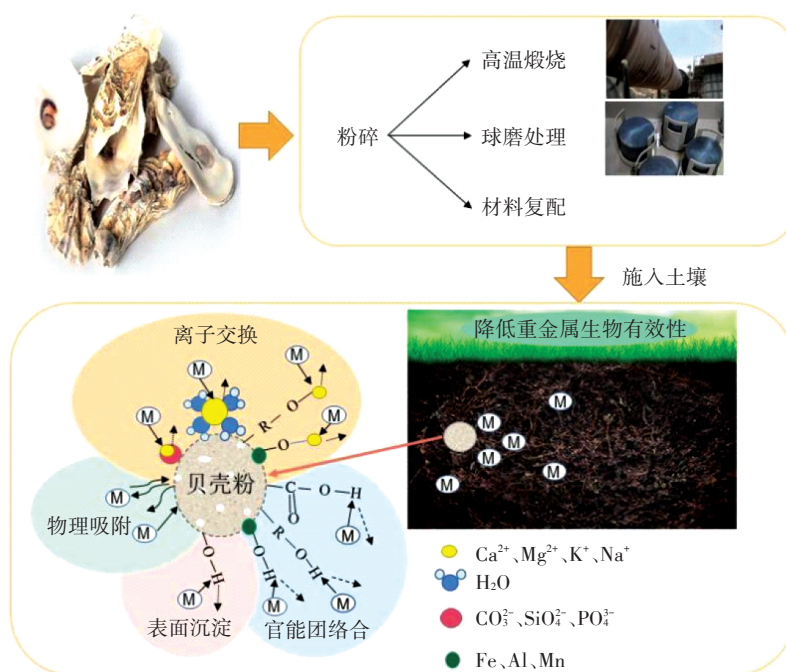


图1 贝壳材料对土壤中重金属的钝化作用机理

Figure 1 Mechanism of passivation of heavy metals in soil by shellfish materials

$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。高艳娇等^[41]将粒径为4.0~4.5 mm的碎贝壳以5%的添加量加入镉、钴溶液中,碎贝壳对镉的吸附容量是 $1.82 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,对钴的吸附容量是 $0.29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;而罗文文等^[42]研究表明,经粉碎处理至粒径为0.075 mm的贝壳对 Cd^{2+} 离子的饱和吸附量可达到 $161.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。陈丽娜^[43]研究了牡蛎壳粉作为钝化剂对酸性土壤镉形态分布的影响,结果表明,在土壤中添加100 μm 牡蛎壳粉 $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 培养30 d后,土壤镉的酸可溶态、可还原态及氧化态的含量分别降低12.92%~20.97%、18.99%~31.10%和18.02%~47.80%,而残渣态镉含量则增加了124.2%~175.9%,同时牡蛎壳粉对芥菜吸收土壤镉的抑制率达65.7%。张琢等^[44]将贝壳粉施入单一Pb污染土壤及Pb、Zn、Cd复合污染土壤中,发现贝壳粉在2%~10%的添加量下,单一污染土壤中Pb的浸出浓度降低22%~62%,复合污染土壤中Pb、Zn、Cd的浸出浓度分别降低11%~91%、26%~65%、18%~64%。纪艺凝等^[45]研究发现添加1%的贝壳粉即可使镉污染土壤中种植的油菜可食部位Cd含量降低至国家食品中污染物限量标准,添加5%的贝壳粉对土壤中TCLP-Cd的钝化率可达64.13%,油菜地上可食部位Cd含量较对照降低26.71%。柴冠群^[46]研究了不同改良剂对烟草中重金属镉的影响,其中贝壳粉对土壤镉的钝化效果最佳,且在烟草旺长期使上部叶镉含量降低达39.49%。AHMAD等^[47]的研究表明,贻贝壳经干燥后粉碎至1 mm粒径材料,可使土壤中生物有效态铅含量降低92.5%。

3.2 球磨处理

机械球磨法主要是利用外部机械化学力的作用对材料进行处理,即研磨球和研磨材料在球磨罐中以一定转速和比例进行频繁的碰撞,剧烈的撞击、碾磨及搅拌使得研磨颗粒在这一过程中不断地发生挤压、变形、断裂以及焊合^[48]。由于机械化学效应的作用,对颗粒状物料进行细磨不仅可以减小颗粒尺寸,还可以改变表面结构^[49]。行星球磨机可以通过机械能传递或通过高硬度球介质的冲击力和摩擦力将颗粒磨成细粉^[50]。TSAL^[51]的研究表明,球磨过程可显著改变方解石基矿物的微观结构性质,如比表面积、孔隙体积、密度和孔隙率,这对于重金属钝化材料性能提升有很大作用。在转速 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、研磨时间30 min、样品质量5 g的最佳条件下,得到的方解石基粉体比表面积相对最大。同时,由于颗粒间的相互摩擦,颗粒的尺寸减小,表面粗糙度增加。TONGAMP等^[52]通过机械球磨法对牡蛎贝壳进行改性,试验结果表明球

磨后的牡蛎壳对PVC(聚氯乙烯)中氯的吸附速率、吸附量提升显著。王亚会^[53]的研究表明,牡蛎壳粉经过球磨处理后,pH值提升,这是由于贝壳粉在球磨过程中比表面积增大,羟基暴露量增多。贝壳粉粒径随着球磨时间增加而逐渐减小,当球磨时间达20 h时,粒径仅为 $19.88 \mu\text{m}$ 。干磨条件下,贝壳粉的成分没有发生变化,但当球磨时间达到15 h时,贝壳粉的晶体结构发生变化,一部分文石型碳酸钙开始向方解石型碳酸钙转变,当球磨时间达到20 h时,文石型碳酸钙特征峰基本消失。球磨作用下基团键的结合力也随之变弱,因此,在其钝化土壤重金属时,物理吸附性能及离子交换作用均会增强。

除了干法球磨外,有学者尝试湿法球磨处理材料,即在球磨时选择适当的介质,让粉体在球磨过程中一直保持分散状态,从而发挥更好的球磨效果。王亚会^[53]在牡蛎壳球磨的过程中加入无水乙醇,发现湿法球磨得到的粉体粒径更小,且细化速度明显提高,比表面积更大。根据已有试验数据总结,湿法球磨可减少团聚现象的影响,在同等条件下湿磨后材料的粒径一般会小于干磨材料^[54]。

在球磨的过程中,要考虑球磨珠的选择、球磨时间、温度、转速及球料比等的影响。试验证明:球磨时间越久,晶粒的尺寸就越小并最终稳定,稳定的时间通常为60~80 h;球磨珠量不可超过罐子的2/3,球料比一般在10:1和20:1之间;机器转速越高,所能提供的机械化学能量也就越高,最终所获取的材料粒径也越小。

3.3 煅烧处理

目前对贝壳类废弃物应用最多的处理方法是将材料粉碎处理后对材料进行高温煅烧。煅烧处理就是将材料加热至高温而不熔化,在这一过程中发生物理及化学变化,从而转化或去除材料中的某种物质。贝壳通过煅烧转化为碱性更强、比表面积更大的氧化钙,因此更有利于其钝化土壤中的重金属。贝壳粉在经过高温处理后,其吸附性能会随煅烧温度的变化而发生显著变化。例如牡蛎壳经过400~700 $^{\circ}\text{C}$ 高温处理后,表面的有机质发生碳化,微观结构也发生变化,吸附能力略微下降。而当煅烧温度升至900 $^{\circ}\text{C}$ 时,碳酸钙完全分解产生氧化钙,同时释放 CO_2 。氧化钙遇水后形成羟基钙石,更易与重金属离子发生离子交换,而 CO_2 的释放又使得牡蛎壳内部结构发生变化,形成微孔结构,增大比表面积,从而提升牡蛎壳对重金属的物理吸附。路春美等^[55]分析多种贝壳材料煅

烧特性,结果表明贝壳煅烧后平均表观活化能为170~210 kJ·mol⁻¹,较石灰石低100 kJ·mol⁻¹,因此在应用中贝壳分解速度会更快,钙利用率更高。

程世庆等^[56]研究了牡蛎、毛蚶、海螺及花蛤4种贝壳的煅烧产物,试验结果表明,贝壳内部呈多孔结构,且小孔容积达到总孔容积的82%,在经900℃高温处理2 h后,贝壳微孔显著增多、比表面积增大。JUNG等^[57]将牡蛎壳煅烧处理后,其比表面积增大约5倍,对二氧化硫和氮氧化物的吸附活性和反应速率都明显增大。纪丽丽等^[58]的实验表明贻贝壳粉在经过1 000℃的高温煅烧后,其主要的成分是CaO,且比表面积明显增大,形成诸多孔隙,从而增强了吸附性能。赵桂丰等^[59]采用微波高温加热的方法将贝壳粉分解成氧化钙,进而制备成葡萄糖酸钙,研究表明,采用微波高温加热的方法,在1 000℃煅烧1 h可以得到高纯CaO。应知伟等^[60]的研究表明,粒径为80目的紫贻贝壳在1 000℃温度下煅烧60 min后比表面积高达7.27 m²·g⁻¹。煅烧处理对贝壳类材料孔径和比表面积的影响见表1。

LEE等^[61]使用天然牡蛎壳粉和煅烧牡蛎壳粉修复废弃矿山附近被镉、铅污染的土壤,结果表明煅烧牡蛎壳粉在污染土壤中能够更有效地固定镉和铅。但胡悦^[24]的研究表明,天然扇贝壳粉、蛭子壳粉对镉污染的修复效果与400℃下煅烧后的材料差异不显著。张盼等^[68]的研究表明随着蛭子壳粉添加比例及热活化温度的增加,其使土壤有效态Cd含量降低的作用越来越显著,800℃热活化蛭子壳粉对于Cd的钝化效果最好。陈闽子等^[69]分别用碳酸钙和贝壳粉对某铅蓄电池污染场地的土壤进行处理,结果表明贝壳粉对

铅的吸附效果明显优于碳酸钙,同时也发现贝壳粉对铅的吸附效果受粒径的影响,且与之呈负相关。IS-LAM等^[70]研究了煅烧蛤壳对镉、铅及锌复合污染土壤的影响,结果表明添加5%煅烧蛤壳粉后,镉、铅和锌的酸浸出含量分别降低了85%、85%和91%,土壤pH值从7.5增加到12.2,与5%纯氧化钙处理效果相似。胡学寅等^[71]研究表明,扇贝壳粉浸入稀盐酸后再经1 050℃高温煅烧,随煅烧时间的增加,贝壳的孔隙结构逐渐均匀,且其饱和水溶液pH可达13。雷永汉等^[72]研究发现牡蛎壳粉在650℃高温煅烧后,内部具有多孔管状结构,吸附孔径明显增大,对铬的修复效果增强。BI等^[73]研究发现,经800℃高温煅烧后的牡蛎壳粉可同时吸附、沉淀水溶液中的镉、砷离子,去除量分别为1 508、514 mg·kg⁻¹。向镉砷复合污染土壤中施加2%的煅烧牡蛎壳粉,可将土壤中有效态镉含量从60%降至27%,实现蔬菜安全生产。ESMAEILI等^[74]研究发现,煅烧贝壳对铜、钴、铅的去除率可分别达到94.4%、96.5%、96.7%(材料添加量为2 g·L⁻¹;金属离子浓度为10 mg·L⁻¹)。TEIMOURI等^[75]研究煅烧双色牡蛎壳对水溶液中汞、砷离子去除效果,其对汞、砷的最大吸附容量分别可达42.02、60.97 mg·g⁻¹。LEE等^[76]对废弃贝壳材料的生命周期评价结果显示,贝壳经煅烧处理后资源化利用所产生的环境影响可能比传统废弃处理更大,因此,对技术进行改进、与无害化能源相结合将是未来研究的重点。

3.4 其他处理

将贝壳材料进行以上处理后即可用于土壤重金属吸附、钝化,但是由于实际环境复杂,单一材料往往不能实现预期的修复效果。因此,为了强化修复效

表1 煅烧处理对贝壳类材料孔径和比表面积的影响

Table 1 Effect of calcination on pore size and specific surface area of shellfish materials

贝壳种类 Shell types	煅烧温度 Calcination temperature/℃	处理效果 Treatment effects	参考文献 References
牡蛎壳	500	比表面积增大,对废水中环丙沙星的去除率达98.94%,对总有机碳的去除率达62.33%	[61]
牡蛎壳	600	比表面积1.173 m ² ·g ⁻¹ ,孔径0.5~30 nm,主要集中在介孔和微孔,吸/脱附过程稳定且有部分迟滞	[62]
牡蛎壳	750	孔径由2 nm(微孔)左右变为20~50 nm(中孔)左右,贝壳内部光滑晶粒之间形成孔隙,晶粒表面存在裂纹或微孔;对废水中磷的去除率达99%	[63]
牡蛎壳	800	材料孔径主要分布在2 nm以下,主要成分为氧化钙,对Cd ²⁺ 最大吸附量达2 184.29 mg·g ⁻¹ ,对Pb ²⁺ 最大吸附量达1 949.39 mg·g ⁻¹	[64]
紫贻贝壳	500~900	质地疏松,比表面积达7.896 5 m ² ·g ⁻¹ ,孔径分布集中在0.5~1.1 nm,绝大部分分解为氧化钙;添加量为1.2 g·L ⁻¹ 时,对Cd ²⁺ 吸附量为4.3 mg·g ⁻¹ ,对Pb ²⁺ 吸附量为3.4 mg·g ⁻¹	[65]
紫贻贝壳	1 000	比表面积达1.173 m ² ·g ⁻¹ ,孔径主要集中在介孔和微孔,对醛菌酯去除率可达36.07%	[66]
鲍鱼壳	400~1 100	400℃时颗粒逐渐细化,600℃时片状结构改变,800℃时颗粒细化更均匀,900℃时材料出现煅烧融结;随煅烧温度升高,碳酸钙逐渐分解为氧化钙	[67]

果,应考虑将不同类型的材料复合使用或制备改性材料来解决具体问题,相比单一修复剂,联合使用的复合材料或改性材料具有更好的修复效果。

纳米铁材料(NI)和牡蛎壳(OS)在重金属污水处理方面都表现出了优异的性能^[77-78]。FAN等^[79]采用原位还原的方法将直径为60 nm的铁纳米粒子引入牡蛎壳中制备了NI/OS复合材料,在pH 6.8、温度20℃、初始浓度 $1.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,废水中的As几乎可被完全去除。李宇彬等^[80]利用贝壳废弃物与改性壳聚糖结合形成改性壳聚糖/贝壳粉复合物,复合材料中颗粒产生团聚效果,颗粒的间隙增大。试验表明,两者以1:1的比例复合时对水体中重金属的吸附效果最佳,吸附量可达 $12\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。刘子仪等^[81]将贝壳粉与氢氧化钙、氢氧化镁、钙镁磷肥等钝化材料混合后施加到高镉污染土壤中,与单一配方相比,能明显有效地提高土壤pH,同时也能显著地降低土壤有效态镉的含量。Moon等^[82-83]将煅烧牡蛎壳、粉煤灰及废弃牛骨以一定比例混合制成复合土壤稳定剂,用于改良Pb、Cu复合污染的土壤,试验发现当5%煅烧牡蛎壳与5%废弃牛骨复配在一起时,浸出的 Pb^{2+} 减少达99%, Cu^{2+} 减少达95%。同时,Moon等^[84]还用煅烧牡蛎壳(COS)和煤矿排放污泥(CMDS)混合尝试制备新型的土壤改良剂,研究发现,COS-CMDS能同时实现有效固定土壤中的As、Cu和Pb,因此,COS-CMDS可作为重金属污染土壤经济有效的稳定剂投入使用。陈丽娜^[43]以 $50\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 牡蛎壳粉、 $15\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 羟基磷灰石和 $20\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 生物炭为复合钝化剂配比时,其对土壤镉的钝化程度最高,培养15 d时,镉的钝化率可达76.1%,且对芥菜可食部位镉吸收抑制率高达97.1%。苏永昌等^[85]研究十二烷基磺酸钠改性后牡蛎壳粉对 Cd^{2+} 的去除效果,试验结果表明,在最优化试验条件下改性后牡蛎壳粉对 Cd^{2+} 的去除率由51.99%提高至95.63%。李云龙等^[86]将牡蛎壳粉与改性羧甲基纤维素制成复合材料以吸附 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} ,结果表明复合材料对金属离子的脱除率分别达到91.2%、80.3%、70.4%,相比于单一材料具有更好的吸附效果。CHENG等^[87]将牡蛎壳作为功能添加剂加入粉煤灰及污泥中,以0.8:6:4的比例高温煅烧制备复合材料,其对水体中磷的最大吸附容量可达 $4.51\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。CHEN等^[88]将牡蛎壳与生物炭以1:1的比例混合,并以4%添加量施入土壤,能使土壤中可溶性砷含量减少一半以上。谭骏等^[89]的研究表明,叶面喷施活性硅肥的同时基施贝壳粉相较于水稻常规种植,能使水稻籽粒中

的镉含量显著降低48.39%。

4 结论与展望

4.1 结论

(1)贝壳粉的多孔结构为吸附和容纳重金属提供了条件;贝壳材料的pH呈碱性,能促进重金属离子形成沉淀;贝壳中富含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,可与重金属发生离子交换作用,实现土壤重金属的钝化效果。

(2)贝壳粉粒径及比表面积是决定其吸附重金属的关键因素,可使用粉碎、球磨等方法减小材料粒径以提升吸附效果。

(3)贝壳经高温煅烧后释放 CO_2 ,形成大量微孔,产生CaO,更利于吸附、钝化土壤中重金属。

(4)贝壳粉与其他材料复配,可强化对重金属的吸附、钝化效果。

4.2 展望

贝壳类废弃物在土壤重金属钝化方面的资源化利用是可行的,然而在未来的实际应用中还应考虑以下几点:

(1)贝壳固定重金属钝化的稳定性值得进一步关注。在农田生态系统中,土壤的pH值、氧化还原电位和阳离子交换容量等环境因素会受到当地气候、天气和灌溉的影响,从而影响土壤中重金属的有效性及其迁移性。

(2)相对其他碱性矿物材料,贝壳成本更高,效果有待提升。因此,为进一步提升材料性能、降低成本,可考虑对贝壳废弃物进行性能优化,如采用球磨技术制备超细材料、与低成本材料复配实现材料性能叠加效果等。

参考文献:

- [1] 王沛文,杜立宇,吴岩,等.不同类型贝壳粉对土壤镉赋存形态的影响差异[J].水土保持学报,2019,33(2):331-335. WANG P W, DU L Y, WU Y, et al. Effects of different shell powder types on soil cadmium speciation[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2019, 33(2): 331-335.
- [2] 陈文韬.牡蛎壳组成特性及其综合利用研究[D].福州:福建农林大学,2013. CHEN W T. Study on component, properties of oyster shell and its recycling[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2013.
- [3] 代银平,王雪莹,叶炜宗,等.贝壳废弃物的资源化利用研究[J].资源开发与市场,2017,33(2):203-208. DAI Y P, WANG X Y, YE W Z, et al. Study on resource utilization of mollusk shell waste[J]. *Resource Development & Market*, 2017, 33(2): 203-208.
- [4] 苗艳丽,洪鹏志,宋文东,等.利用牡蛎壳粉制备缓释氮肥的初步研

- 究[J]. 广东海洋大学学报, 2007, 27(6): 86–88. MIAO Y L, HONG P Z, SONG W D, et al. Study on oyster shell powder for preparation of slow-release nitrogenous fertilizer[J]. *Journal of Guangdong Ocean University*, 2007, 27(6): 86–88.
- [5] 陈玉山, 林爱惜. 花生施用牡蛎壳粉效应分析[J]. 福建热作科技, 2011, 36(4): 12–14. CHEN Y S, LIN A X. Effect analysis of peanut applying oyster shell powder[J]. *Fujian Science Technology of Tropical Crops*, 2011, 36(4): 12–14.
- [6] LEE Y H, ISLAM S M, HONG S J, et al. Composted oyster shell as lime fertilizer is more effective than fresh oyster shell[J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2010, 74(8): 1517–1521.
- [7] 沈桂花, 刘晓姣, 张淑婷, 等. 牡蛎壳粉对烟草根际土壤微生物代谢多样性及青枯病发生的影响[J]. 烟草科技, 2017, 50(12): 22–28. SHEN G H, LIU X J, ZHANG S T, et al. Effects of oyster shell powder on metabolic diversity of microorganism in tobacco rhizosphere soil and incidence of bacterial wilt[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2017, 50(12): 22–28.
- [8] 胡世伟, 宋文东, 李世杰, 等. 以牡蛎壳为载体海卤缓释肥对香菜叶绿素·氨基酸和微量元素的影响[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(12): 7110–7112. HU S W, SONG W D, LI S J, et al. Impact for chlorophyll, amino acids and trace elements of coriander fertilized brine controlled release fertilizer with oyster shells as the carrier[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2011, 39(12): 7110–7112.
- [9] 李晓菲, 胡世伟, 纪丽丽, 等. 以牡蛎壳为载体海卤缓释肥对辣椒的影响[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(17): 3506–3509. LI X F, HU S W, JI L L, et al. Impact of oyster shell carried slow release brine fertilizer on capsicum[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2011, 50(17): 3506–3509.
- [10] 林荣晓. 牡蛎壳制备水质改良剂的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2013. LIN R X. Study on water quality improver prepared by oyster shell[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2013.
- [11] YAO Z T, XIA M S, LI H Y, et al. Bivalve shell: Not an abundant useless waste but a functional and versatile biomaterial[J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2014, 44(22): 2502–2530.
- [12] KWON H B, LEE C W, JUN B S, et al. Recycling waste oyster shells for eutrophication control[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2004, 41(1): 75–82.
- [13] LU J, CONG X, LI Y, et al. Scalable recycling of oyster shells into high purity calcite powders by the mechanochemical and hydrothermal treatments[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 11(228): 1978–1985.
- [14] CHILAKALA R, THANNAREE C, SHIN E J, et al. Sustainable solutions for oyster shell waste recycling in Thailand and the Philippines[J]. *Recycling*, 2019, 4(3): 35.
- [15] SUDO S. Structures of mollusc shell framework proteins[J]. *Nature*, 1997, 387(6633): 563–574.
- [16] 苗建银, 赵海培, 李超柱, 等. 牡蛎壳的开发利用[J]. 新农业, 2012, 30(6): 62–63. MIAO J Y, ZHAO H P, LI C Z, et al. Development and utilization of oyster shells[J]. *New Agricultural Journal*, 2012, 30(6): 62–63.
- [17] 毕见重, 路春美, 王永征, 等. 贝壳的微观结构与煅烧特性[J]. 化工学报, 2002, 53(11): 1128–1132. BI J C, LU C M, WANG Y Z, et al. Microstructural experiment and calcination characteristics of shells[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2002, 53(11): 1128–1132.
- [18] 崔童. 贝壳的结构与应用的研究现状[J]. 河北渔业, 2019(7): 47–50. CUI T. Current studies of structure and applications of shells[J]. *Hebei Fisheries*, 2019(7): 47–50.
- [19] 胡箫, 王亚东, 叶继红等. 贝壳粉对饰面型防火涂料阻燃性能的影响分析[J]. 广州化工, 2014, 42(11): 111–113, 146. HU X, WANG Y D, YE J H, et al. Impact analysis of shell powder on decorative surface type flame retardant properties of fire retardant coating[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2014, 42(11): 111–113, 146.
- [20] 林荣晓, 苏永昌, 刘淑集, 等. 牡蛎壳在水质改良中的应用[J]. 福建水产, 2012, 34(5): 428–431. LIN R X, SU Y C, LIU S J, et al. The application of oyster shell in water quality improvement[J]. *Journal of Fujian Fisheries*, 2012, 34(5): 428–431.
- [21] BORBAS J E, WHEELER A P, SIKES C S. Molluscan shell matrix phosphoproteins: Correlation of degree of phosphorylation to shell mineral microstructure and to in vitro regulation of mineralization[J]. *Journal of Experimental Zoology*, 1991, 258(1): 1–13.
- [22] 廉梅花. 根际土壤中重金属的活化因素及作用机理研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2016. LIAN M H. Study on the activating factors and mechanisms of metals in rhizosphere soil[D]. Shenyang: Northeastern University, 2016.
- [23] 冯超, 何光涛, 李媛媛, 等. 植物多酚改性膨润土吸附重金属镉实验研究[J]. 环境保护科学, 2013, 39(5): 22–26. FENG C, HE G T, LI Y Y, et al. Experimental study on adsorption of cadmium with bentonite modified by plant polyphenol[J]. *Environmental Protection Science*, 2013, 39(5): 22–26.
- [24] 胡悦. 贝壳粉对镉吸附特性的影响研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2017. HU Y. Study on adsorption properties of cadmium by different shells[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2017.
- [25] 宋杨, 刘雨霏, 汤梦瑶, 等. 贝壳基吸附材料对四种重金属吸附性能研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(6): 72–78. SONG Y, LIU Y F, TANG M Y, et al. Research for shell-based adsorbents on adsorption performance of four kinds of heavy metals[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(6): 72–78.
- [26] HONG C O, LEE D K, CHUNG D Y, et al. Liming effects on cadmium stabilization in upland soil affected by gold mining activity[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 52(4): 496–502.
- [27] 张曦. 四种土壤调理剂对镉铅形态及生物效应的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2012. ZHANG X. Effects of four soil conditioners on speciation and biological behaviors of cadmium and lead[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2012.
- [28] GUO Y P, QI J R, YANG S F, et al. Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 78(1): 132–137.
- [29] 董晓伟, 姜国良, 李立德, 等. 牡蛎综合利用的研究进展[J]. 海洋科学, 2004, 28(4): 62–65. DONG X W, JIANG G L, LI L D, et al. Re-

- search developments in the general utilization of oyster[J]. *Marine Sciences*, 2004, 28(4):62-65.
- [30] 游东宏, 雷永汉. 牡蛎壳综合利用的探讨[J]. 宁德师专学报(自然科学版), 2010(4):360-363. YOU D H, LEI Y H. Integrated use of oyster shells[J]. *Journal of Ningde Normal University(Natural Science)*, 2010(4):360-363.
- [31] 梁世威. 不同贝壳粉对镉的吸附特征研究[D]. 沈阳:沈阳农业大学, 2017. LIANG S W. Research on adsorption characteristics of cadmium from different shell powder[D]. Shenyang:Shenyang Agricultural University, 2017.
- [32] 罗文文. 含钙生物吸附剂及其改性材料对Cd(II)吸附效应及机理研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2019. LUO W W. The adsorption properties and mechanism of Cd(II) removal onto calcium-containing biosorbents and its modified materials[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2019.
- [33] 陈涛. 贝壳粉体的改性及其在抗菌和聚丙烯中的应用[D]. 杭州:浙江大学, 2014. CHEN T. Preparation and antibacterial activity of modified shell powder and its application in polypropylene composites [D]. Hangzhou:Zhejiang University, 2014.
- [34] 李海晏. 废弃贝壳高附加值资源化利用——兼论中国贝类养殖对海洋碳循环的贡献[D]. 杭州:浙江大学, 2019. LI H Y. High additional value resource utilization of waste shellfish shell: Concurrently discuss the contribution of shellfish culture in China on ocean carbon cycle[D]. Hangzhou:Zhejiang University, 2019.
- [35] LEE H H, KIM S Y, OWENS V N, et al. How does oyster shell immobilize cadmium?[J]. *Archives of Environment Contamination and Toxicology*, 2018, 74(1):114-120.
- [36] 杜洋. 贝壳粉去除水体中重金属的机理研究[D]. 天津:南开大学, 2011. DU Y. Study on the mechanism of removing heavy metals from water by shell powder[D]. Tianjin:Nankai University, 2011.
- [37] 刘文, 李天华, 张腾军, 等. 牡蛎壳中钙的改性及吸附特性的研究[J]. 材料导报, 2012, 29(9):88-92. LIU W, LI T H, ZHANG T J, et al. Study on modification of calcium and adsorbability of oyster shells [J]. *Materials Reports*, 2012, 29(9):88-92.
- [38] LOWELL S, SHIELDS J E. Powder surface area and porosity[M]. 3rd Edition. London:Chapman & Hall, 1991:59-65.
- [39] 王亮, 孙金才, 杜卫华. 牡蛎壳超微粉碎工艺及粉体性质[J]. 无锡轻工大学学报, 2004, 23(1):59-61. WANG L, SUN J C, DU W H. The process of super micron-milling of oyster shells and the powder property[J]. *Journal of Wuxi University of Light Industry*, 2004, 23(1):59-61.
- [40] XU X, LIU X, OH M, et al. Oyster shell as a low-cost adsorbent for removing heavy metal ions from wastewater[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2019, 28(4):2949-2959.
- [41] 高艳娇, 黄润竹, 闰佳, 等. 牡蛎壳吸附重金属的试验研究[J]. 山东化工, 2015, 44(3):153-154. GAO Y J, HUANG R Z, YAN J, et al. Study on adsorbing heavy metals using oyster shell[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2015, 44(3):153-154.
- [42] 罗文文, 徐应明, 王农, 等. 贝壳粉对Cd(II)的吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(11):2240-2247. LUO W W, XU Y M, WANG N, et al. Adsorption performance of cadmium onto shell powder[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(11):2240-2247.
- [43] 陈丽娜. 牡蛎壳粉对酸性土壤镉活性的钝化研究[D]. 厦门:集美大学, 2015. CHEN L N. Immobilization of cadmium in acid soil by oyster shell powder[D]. Xiamen:Jimei University, 2015.
- [44] 张琢, 王梅, 任杰. 贝壳粉对污染土壤中Pb、Zn、Cd的稳定化作用[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(1):14-18. ZHANG Z, WANG M, REN J. Effects of sea shell powder on the stabilization of Pb, Zn and Cd in contaminated soil[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2016, 38(1):14-18.
- [45] 纪艺凝, 徐应明, 王农, 等. 贝壳粉对农田土壤镉污染钝化修复效应[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(2):233-240. JI Y N, XU Y M, WANG N, et al. Effect of shell powder on immobilization remediation of cadmium contaminated farmland soil[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(2):233-240.
- [46] 柴冠群. 不同改良剂对重庆植烟土壤镉生物有效性的影响[D]. 重庆:西南大学, 2017. CHAI G Q. Effect of different soil amendments on cadmium bioavailability in tobacco-growing soil in Chongqing[D]. Chongqing:Southwest University, 2017.
- [47] AHMAD M, LEE S S, YANG J E, et al. Effects of soil dilution and amendments (mussel shell, cow bone, and biochar) on Pb availability and phytotoxicity in military shooting range soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 79(4):225-231.
- [48] 刘银, 王静, 张明旭, 等. 机械球磨法制备纳米材料的研究进展[J]. 材料导报, 2003(7):20-22. LIU Y, WANG J, ZHANG M X, et al. Research and development of mechanical attrition method in nano-structural materials[J]. *Materials Reports*, 2003(7):20-22.
- [49] KANO J, SAITO F. Correlation of powder characteristics of talc during planetary ball milling with the impact energy of the balls simulated by the particle element method[J]. *Powder Technology*, 1998, 98(2):166-170.
- [50] CHOI H, LEE W, KIM S. Effect of grinding aids on the kinetics of fine grinding energy consumed of calcite powders by a stirred ball mill [J]. *Advanced Powder Technology*, 2009, 20:350-354.
- [51] TSAI W T. Microstructural characterization of calcite-based powder materials prepared by planetary ball milling[J]. *Materials (Basel)*, 2013, 6(8):3361-3372.
- [52] TONGAMP W, KANO J, SUZUTA Y, et al. Relation between mechanochemical dechlorination rate of polyvinyl chloride and mill power consumption[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2009, 11(1):32-37.
- [53] 王亚会. 贝壳粉的改性及应用研究[D]. 大连:大连工业大学, 2016. WANG Y H. Study on modification of shell powder and its application [D]. Dalian:Dalian Polytechnic University, 2016.
- [54] 张波. 球磨制备铁炭复合材料及其去除氯代烃机理研究[D]. 济南:山东大学, 2020. ZHANG B. Mechanism study of removing chlorinated hydrocarbons by iron-carbon composites via ball milling preparation[D]. Jinan:Shandong University, 2020.
- [55] 路春美, 王永征, 赵建立, 等. 贝壳与石灰石固硫特性的实验研究[J]. 燃烧科学与技术, 2002(3):275-279. LU C M, WANG Y Z, ZHAO J L, et al. Experimental study on desulfurization characteris-

- tics of shell and limestone[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2002(3):275-279.
- [56] 程世庆, 赵建立. 贝壳与石灰石的微孔结构及其脱硫性能[J]. 燃烧科学与技术, 2005, 11(1):24-27. CHEN S Q, ZHAO J L. Micro-pore structure and desulphurization characteristic of Ca-based absorbents[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2005, 11(1):24-27.
- [57] JUNG J H, YOO K S, KIM H G, et al. Reuse of waste oyster shells as a SO_2/NO_x removal absorbent[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2007, 13(4):512-517.
- [58] 纪丽丽, 宋文东, 王雅颖, 等. 煅烧紫贻贝壳粉对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附热力学研究[J]. 现代食品科技, 2017, 33(6):178-183. JI L L, SONG W D, WANG Y Y, et al. Thermodynamics of the adsorption of cadmium(II) and lead(II) ions in calcined purple mussel shells[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2017, 33(6):178-183.
- [59] 赵桂丰, 杨林, 陈雷, 等. 微波高温加热法分解贝壳制取葡萄糖酸钙[J]. 大连:大连工业大学学报, 2009, 28(6):438-440. ZHAO G F, YANG L, CHEN L, et al. Production of calcium gluconate from shell by microwave high-temperature refining[J]. *Dalian: Journal of Dalian Institute of Light Industry*, 2009, 28(6):438-440.
- [60] 应知伟, 纪丽丽, 张鑫, 等. 高比表面积紫贻贝壳粉的制备及其对恶霉灵的吸附性能研究[J]. 应用化工, 2016, 45(7):1262-1266. YING Z W, JI L L, ZHANG X, et al. Preparation of mytilus edulis shell powder with high specific surface area for the adsorption property of hymexazol[J]. *Applied Chemical Industry*, 2016, 45(7):1262-1266.
- [61] 魏雪. 牡蛎壳载体臭氧氧化剂的制备及催化氧化环丙沙星的研究[D]. 大连:大连理工大学, 2018. WEI X. Preparation of oyster shell carrier ozone catalyst and catalytic oxidation of ciprofloxacin[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [62] 姜东娇. 改性贝壳粉固态化微藻水质调控剂的制备与应用[D]. 舟山:浙江海洋大学, 2018. JIANG D J. Preparation and application of modified shell powder solidified microalgae water conditioner[D]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2018.
- [63] 赵娟, 李远文, 杨耐德, 等. 改性牡蛎壳对废水中磷吸附性能的研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(3):154-156. ZHAO J, LI Y W, YANG N D, et al. Adsorption of phosphorus from wastewater by modified oyster shells[J]. *New Chemical Materials*, 2014, 42(3):154-156.
- [64] 叶昆, 吴卫红, 姚志通, 等. 煅烧牡蛎壳粉对水体中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附研究[J]. 杭州电子科技大学学报(自然科学版), 2018, 38(5):72-78. YE K, WU W H, YAO Z T, et al. Research on removal adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} in water by calcined oyster shell powder[J]. *Journal of Hangzhou Dianzi University (Natural Sciences)*, 2018, 38(5):72-78.
- [65] 欧阳娜, 李云龙. 煅烧牡蛎壳粉对吸附亮蓝染料的工艺条件研究[J]. 通化师范学院学报, 2019, 40(8):47-51. OUYANG N, LI Y L. Study on adsorption of bright blue dye by calcined oyster shell powder[J]. *Journal of Tonghua Normal University*, 2019, 40(8):47-51.
- [66] 王雅颖, 郭健, 纪丽丽, 等. 紫贻贝壳对醚酯类吸附性能的研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(10):210-214. WANG Y Y, GUO J, JI L L, et al. Study on adsorption property of *Mytilus edulis* shell powder for kresoxim-methyl[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2015, 36(10):210-214.
- [67] 颜莹芬. 鲍鱼壳不同温度煅烧物的理化特性及抗菌活性研究[D]. 湛江:广东海洋大学, 2017. YAN Y F. Study on physicochemical property and antibacterial activity of abalone shell calcinate at different temperature[D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2017.
- [68] 张盼, 杜立宇, 吴岩, 等. 天然和热活化蛭子壳粉对污染土壤中 Cd 赋存形态的影响[J]. 环境科学研究, 2018, 31(5):935-941. ZHANG P, DU L Y, WU Y, et al. Effects of natural and pyrolyzed razor calm shell on cadmium speciation in contaminated soil[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(5):935-941.
- [69] 陈闽子, 高凯莎, 张家真, 等. 贝壳粉对铅(II)吸附性能的研究[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(3):341-342, 369. CHEN M Z, GAO K S, ZHANG J Z, et al. Adsorption property of shell powder to Pb(II)[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2013, 49(3):341-342, 369.
- [70] ISLAM M N, TAKI G, NGUYEN X P, et al. Heavy metal stabilization in contaminated soil by treatment with calcined cockle shell[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2017, 24(8):7177-7183.
- [71] 胡学寅, 周丽丽, 齐兴义, 等. 贝壳吸附材料的制备与表征[J]. 应用科技, 2008, 35(3):70-72. HU X Y, ZHOU L L, QI X Y, et al. Preparation and characterization of a scallop absorption material[J]. *Applied Science and Technology*, 2008, 35(3):70-72.
- [72] 雷永汉, 游东宏, 郑墨, 等. 改性牡蛎壳材料去除 Cr(VI) 的研究[J]. 化学工程与装备, 2011(3):14-16. LEI Y H, YOU D H, ZHENG M, et al. Study on application of modified oyster shell adsorbent for Cr(VI) wastewater[J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2011(3):14-16.
- [73] BI D, YUAN G, WEI J, et al. Conversion of oyster shell waste to amendment for immobilising cadmium and arsenic in agricultural soil[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, 105(2):277-282.
- [74] ESMAEILI H, TAMJIDI S, ABED M. Removal of Cu(II) , Co(II) and Pb(II) from synthetic and real wastewater using calcified *Solamen Vaillanti* snail shell[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2020, 174:324-335.
- [75] TEIMOURI A, ESMAEILI H, FOROUTAN R, et al. Adsorptive performance of calcined *Cardita bicolor* for attenuating Hg(II) and As(III) from synthetic and real wastewaters[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018, 35(2):479-488.
- [76] LEE M, TSAI W S, CHEN S T. Reusing shell waste as a soil conditioner alternative? A comparative study of eggshell and oyster shell using a life cycle assessment approach[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 265:121845.
- [77] LEE C H, LEE D K, ALI M A, et al. Effects of oyster shell on soil chemical and biological properties and cabbage productivity as a liming materials[J]. *Waste Management*, 2008, 28(12):2702-2708.
- [78] LUO H, HUANG G, FU X, et al. Waste oyster shell as a kind of active filler to treat the combined wastewater at an estuary[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(10):2047-2055.
- [79] FAN L W, ZHANG S L, ZHANG X H, et al. Removal of arsenic from

- simulation wastewater using nano-iron / oyster shell composites[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 156:109-114.
- [80] 李宇彬, 胡力信, 袁嘉明. 改性壳聚糖/贝壳粉复合物对含重金属废水的吸附作用研究[J]. 世界有色金属, 2019(18):269-270. LI Y B, HU L X, YUAN J M. Study on adsorption of heavy metal wastewater by modified chitosan/shell powder composite[J]. *World Nonferrous Metal*, 2019(18):269-270.
- [81] 刘子仪, 郭青鹏, 黄武. 几种调节剂对农田土壤镉污染的原位修复研究[J]. 四川化工, 2019, 22(5):41-45. LIU Z Y, GUO Q P, HUANG W. Study on in situ remediation of cadmium pollution in farmland soil by several regulators[J]. *Sichuan Chemical Industry*, 2019, 22(5):41-45.
- [82] MOON D H, PARK J W, CHEONG K H, et al. Stabilization of lead and copper contaminated firing range soil using calcined oyster shells and fly ash[J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 2013, 35(6):705-714.
- [83] MOON D H, CHEONG K H, KHIM J, et al. Stabilization of Pb^{2+} and Cu^{2+} contaminated firing range soil using calcined oyster shells and waste cow bones[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(9):1349-1354.
- [84] MOON D H, KIM K W, Yoon I H, et al. Stabilization of arsenic-contaminated mine tailings using natural and calcined oyster shells[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 64(3):597-605.
- [85] 苏永昌, 林荣晓, 刘秋凤, 等. 改性牡蛎壳粉的制备及其对 Cd^{2+} 的吸附[J]. 渔业研究, 2015, 37(6):28-38. SU Y C, LIN R X, LIU Q F, et al. Preparation of modified oyster shell powder and the adsorption of Cd^{2+} in water[J]. *Journal of Fisheries Research*, 2015, 37(6):28-38.
- [86] 李云龙, 欧阳娜. CMC-g-AM/OS 复合材料合成及吸附重金属离子[J]. 黎明职业大学学报, 2018(3):72-77. LI Y L, OUYANG N. Synthesis of modified carboxymethyl cellulose / oyster shell powder composite and absorption of heavy metal ions[J]. *Journal of Liming Vocational University*, 2018(3):72-77.
- [87] CHENG G, LI Q, SU Z, et al. Preparation, optimization, and application of sustainable ceramsite substrate from coal fly ash/waterworks sludge/oyster shell for phosphorus immobilization in constructed wetlands[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 175:572-581.
- [88] CHEN Y, XU J, LÜ Z, et al. Impacts of biochar and oyster shells waste on the immobilization of arsenic in highly contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 217:646-653.
- [89] 谭骏, 潘丽萍, 黄雁飞, 等. 叶面阻隔联合土壤钝化对水稻镉吸收转运的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(6):981-987. TAN J, PAN L P, HUANG Y F, et al. Effects of foliar fertilizer and passivator application on cadmium accumulation and transport in rice[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2020, 37(6):981-987.

农业资源与环境学报·公益广告

