陈晓晨,官 倩,房灏宸,等.钙铝基层状双金属氢氧化物对土壤中铊的钝化修复及风险评估 [J]. 中国环境科学, 2025,45(12):6771-6778.
Chen X C, Guan Q, Fang H C, et al. CaAl-LDH-based immobilization remediation on soil Tl and the relevant risk assessment [J]. China Environmental Science, 2025,45(12):6771-6778.

钙铝基层状双金属氢氧化物对土壤中铊的钝化修复及风险评估

陈晓晨[1],官 倩[1],房灏宸[1],余健英[2],张剑宇[3],韩雪平[4],郭腾飞[2],张起佳[2],张旭钏[5],徐开钦[1],魏 楠[6*] (1.福州大学环境与安全工程学院,福州大学冶金地质土壤综合修复治理工程技术研发中心,福建 福州 350108；2.中国冶金地质总局第二地质勘查院,福建 福州 350108；3.江苏隆昌化工有限公司,江苏 如皋 226532；4.江西省地质局第一地质大队,江西 南昌 330052；5.茂友木材(江苏)有限公司,江苏 如皋 226532；6.生态环境部环境规划院,土壤污染防治与安全全国重点实验室,北京 100041)

摘要：系统探究了层状双金属氢氧化物(LDH)对铊(Tl)的吸附机理.首次应用 CaAl-LDH 对 Tl 污染的红壤、黄壤和黑土进行钝化修复,并使用 Tessier 连续提取法和 *in vitro* 试验法,从土壤 Tl 的生态风险和健康风险角度对修复成效进行评估.结果表明,CaAl-LDH 表面活性位点分布均匀,对 Tl^+吸附方式以符合 Langmuir 模型的单分子层为主,吸附机理包括:LDH 层间阴离子交换主导的协同吸附反应;LDH 层板表面和边缘部分对 Tl^+的表面吸附;LDH 表面官能团释放后与 Tl^+形成络合物.在土壤质量 5%的相对最优施用量下,CaAl-LDH 可显著降低土壤 Tl 的活性系数及其所反映的生态风险及作物吸收风险,平均降幅达 24.1%;亦可显著降低土壤 Tl 在胃和小肠阶段的生物可给性及其所反映的人体健康风险,平均降幅达 30.5%和 21.3%.相关成果将为 Tl 污染土壤钝化修复剂的研发提供科学依据和有价值的参考,对土壤环境质量改善和人群健康质量保障做出贡献.

关键词：土壤污染；铊；钝化修复；层状双金属氢氧化物；风险评估；生物可给性
中图分类号：X53 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)12-6771-08

CaAl-LDH-based immobilization remediation on soil Tl and the relevant risk assessment. CHEN Xiao-chen[1], GUAN Qian[1], FANG Hao-chen[1], YU Jian-ying[2], ZHANG Jian-yu[3], HAN Xue-ping[4], GUO Teng-fei[2], ZHANG Qi-jia[2], ZHANG Xu-chuan[5], XU Kai-qin[1], WEI Nan[6*] (1. Innovation Center for Soil Remediation and Restoration Technologies, College of Environment and Safety Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China；2.The Second Geological Exploration Institute, China Metallurgical Geology Bureau, Fuzhou 350108, China；3.Jiangsu Longchang Chemical Co., Ltd., Rugao 226532, China；4.The First Geological Brigade of Jiangxi Geological Bureau, Nanchang 330052；5.Maoyou Timber (Jiangsu) Co., Ltd., Rugao 226532；6.State Key Laboratory of Soil Pollution Control and Safety, Chinese Academy of Environmental Planning, Beijing 100041, China.). *China Environmental Science*, 2025,45(12)：6771~6778

Abstract：This study systematically investigated the adsorption mechanisms of heavy metal Tl by layered double hydroxide (LDH). For the first time, CaAl-LDH was applied to immobilize Tl in three typical Tl-contaminated soils-red soil, yellow soil, and black soil. The immobilization effectiveness was assessed based on the ecological and health risks associated with soil Tl, using the Tessier sequential extraction method and an *in vitro* test method. Results showed that the active sites on CaAl-LDH surface were uniformly distributed, with Tl^+ adsorption primarily following monolayer adsorption behavior, consistent with the Langmuir model. The key adsorption mechanisms included: (1) synergistic adsorption induced by anion exchange in LDH interlayers; (2) surface adsorption of Tl^+ on LDH lamella surfaces and edges; and (3) complexation with Tl^+ following the release of functional groups from the LDH surface. At the relative optimal application rate (5% of soil mass), CaAl-LDH significantly reduced the mobility factor of soil Tl and the relevant ecological risk and crop uptake risk, with an average decrease of 24.1%. Also, it significantly lowered the bioaccessibility of soil Tl and the relevant human health risk, with an average decrease of 30.5% in the gastric phase and 21.3% in the small intestinal phase. These findings provide a scientific foundation and practical reference for developing immobilizing remediation agents for Tl-contaminated soils, thereby contributing to improved soil environmental quality and human health protection.

Key words：soil pollution；Tl；immobilization remediation；layered double hydroxide；risk assessment；bioaccessibility
收稿日期：2025-04-27
基金项目：国家重点研发计划项目(2024YFD1701800,2022YFC3702500);国家自然科学基金资助项目(41807116);福建省自然科学基金资助项目(2023J01418);中国冶金地质总局科技创新项目(CMGBKY202301)
* 责任作者, 高级工程师, weinan@caep.org.cn

我国土壤的重金属污染现象较为普遍,局地甚至有加剧的趋势[1].相较于镉(Cd)、砷(As)等重金属污染,由于暂未纳入《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600−2018)[2]和《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618−2018)[3],铊(Tl)处于无限制的"灰色地带".土壤中 Tl 的自然来源包括含 Tl 矿石的矿化和母岩风化[4],在马其顿的 Alchar[5]、中国华南、黔西南的矿区和滥木厂[6]等都有天然高浓度土壤 Tl 的报道.人为来源的 Tl 通常与工业生产(发电厂和水泥厂等)和金属矿物开采及冶炼活动有关,其导致的污染有逐渐严重的趋势,在南方地区尤甚[7-8].据报道,在黔西南红/黄壤地区、华南红壤地区以及江苏等黄壤地区,土壤中 Tl 含量达到 1.5~124mg/kg[6]、1.26~5.36mg/kg[9]以及 0.33~2.144mg/kg[10].与此同时,Tl 因其潜伏性和高毒性(致癌、致畸和致突变性),愈发频繁地进入人们视野[11].一方面,土壤中 Tl 的存在对生态环境构成严重风险,其具有较强的迁移性,极易在作物中累积,乃至随食物链富集[4],如漳州平和县蜜柚种植区就曾有土壤 Tl 污染并进而导致周围水体 Tl 含量超标 20%的报道[12].另一方面,由于 Tl(I)与 K(I)有相似的代谢途径,致使生物体在吸收过程中出现"误判",易将 Tl 吸收入体内[13].对于人类而言,土壤 Tl 等重金属可通过口部摄入、呼吸和皮肤接触等暴露途径进入机体,多数情况下以无意识的口部暴露为甚[14-16],在我国引发严重的地方病,在其他国家和地区亦不乏报道[17].近年来,我国针对性地提出开展 Tl 污染排放调查,但由于在 Tl 污染的评价标准、防治措施等方面仍存在明显的缺失,难以对其污染及危害进行有效的遏制.

针对中低污染程度的土壤修复,钝化技术是最广泛使用的手段之一.它通过向土壤中加入合适的钝化剂,与重金属发生吸附、沉淀/共沉淀、络合、离子交换、氧化还原等物理化学作用,形成移动性较差、毒性较低的物质形态,从而降低重金属的生态毒性,抑制其生物有效性[18].在土壤 Tl 的钝化修复方面,熟石灰($Ca(OH)_2$)、硅肥等因来源广泛、成本低廉、操作简便而得到一定的应用[19].其施加后土壤 pH 值升高,促进 Tl 形成移动性较弱的碳酸盐和氢氧化物沉淀,可在短时间内达到较好的修复效果.值得注意的是,随时间的推移,这类沉淀物可能会被逐步分解,钝化稳定性被削弱,尤其在我国南方为主的偏酸性土壤区域,Tl 被重新释放的现象颇为普遍[20].倘若频繁施用以保障 Tl 的钝化效果,则可能导致土壤品质的逐渐劣化.因此,研发选择性高、结合力强、绿色安全的钝化剂对土壤 Tl 污染进行有效防治的需求仍十分迫切[14].

近年来,由二价(M^{2+})、三价(M^{3+})金属阳离子及阴离子所组成的层状双金属氢氧化物(LDHs)因其独特结构产生的对重金属优异的吸附性能而在环境修复领域备受关注[21-22].CaAl−LDH 作为 LDHs 的一员,已在钝化修复镉等阳离子型重金属污染土壤时展现远超传统钝化剂的优良性能,并具有较好的稳定性,其中涉及的多元钝化机制包括:(1)LDH 表面官能团如羟基,与 Cd^{2+}形成配合物;(2)环境中阴离子与 LDH 的层间阴离子进行交换,顺带吸附固定 Cd^{2+}于材料层间;(3)表面部分的 $Al(OH)^{4-}$、OH^-和层间阴离子溶解释放,与 Cd^{2+}形成沉淀物[23-24].预期 CaAl−LDH 对同为阳离子型重金属的 Tl 污染土壤具有良好修复潜力,本研究则首次系统探究了其对 Tl 的吸附/钝化性能及机制.

在土壤钝化修复的效果评估方面,经典的 Tessier 连续提取法[25]可通过土壤化学分析手段获得重金属在土壤中的赋存形态信息,以各赋存形态含量及其占总 Tl 比例的变化为依据,对钝化修复在降低土壤 Tl 的生态风险、作物吸收等方面的效果进行科学预测与评估[26].在土壤重金属对暴露人群的健康风险评估方面,以重金属的生物可给性为评判依据的方式近年来得到广泛的认可和应用[27-28].土壤 Tl 的生物可给性是指土壤经口部摄入人体后在胃肠道消化作用下,其中的 Tl 被溶解释放进入消化液中所成为的生物可给态的浓度占土壤 Tl 总浓度的比例,该部分代表了土壤 Tl 可能被人体所吸收的最大量.先进的 *in vitro* 试验可通过模拟人体的胃肠道消化过程,获得土壤 Tl 的生物可给性信息,进而作为评估钝化修复能否有效降低土壤 Tl 的人体健康风险的科学依据[28-30].

综上,本研究开创性地探究 CaAl−LDH 对 Tl 的吸附性能及机理,并以此为理论基础,首次将 CaAl−LDH 应用于钝化修复我国三种典型 Tl 污染的土壤(红壤、黄壤、黑土),并分别运用 Tessier 连续提取法和 *in vitro* 试验分析土壤 Tl 的赋存形态以及生物可

给性变化,从土壤 Tl 的生态风险和健康风险角度对修复效果进行综合评估.相关结果将为 Tl 污染土壤钝化修复剂研发提供科学依据和有价值的参考,对土壤环境质量改善和人群健康质量保障做出贡献.

1　材料与方法

1.1　CaAl−LDH 对 Tl 的吸附试验

1.1.1　CaAl-LDH 对 Tl 的吸附特性　CaAl−LDH (化学式:$Ca_4Al_2(OH)_{12}SO_4{\cdot}4H_2O$)由江苏隆昌化工有限公司生产并提供,为二维纳米状,相对分子质量 586.49,呈碱性(20g/L 下的悬浮液 pH 值 10.5~12.5),其中各类重金属的含量均符合 NY1110−2010 限值要求.

使用 $TlNO_3$ 制备一系列初始浓度为 50mg/L、体积为 20mL 的 Tl^+溶液,向其中分别添加质量为 0.25,0.3,0.4,0.45,1,1.5,2.5,3,5,7g 的 CaAl−LDH, 于 20℃的恒温水浴中振荡 24h(预实验确定的吸附平衡时间).而后分别取样、过 0.22μm 水相滤膜,使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP−MS, Agilent 7800,美国)测定 Tl^+浓度.使用经典的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对数据进行拟合,明确 CaAl−LDH 对 Tl^+的吸附模式及最大吸附量等信息,为后续土壤修复实验中 CaAl−LDH 的添加量提供参考.以上试验重复 3 次.

1.1.2　材料表征及吸附机理探究　配置 CaAl−LDH 和 Tl^+溶液反应体系,在 20℃的恒温水浴振荡器内进行为期 24h 的振荡,过 0.22μm 的水系滤膜,40℃真空干燥,得到样品.使用透射电子显微镜−能量光谱(TEM−EDS, JEOL JEM 2100,日本),对吸附 Tl 后材料微观结构和元素变化进行分析,仪器电压为 220kV,超声机功率为 100MHz.使用 X 射线衍射分析仪(XRD, MiniFlex600,日本)和傅立叶变换红外光谱仪(FT−IR, Nicolet™ is50,美国)对吸附 Tl 前后材料 XRD 衍射峰和红外吸收峰的变化情况进行分析,判断与 Tl 作用的官能团.XRD 的扫描角度为 5°~80°, FT−IR 的扫描范围为 4000~500cm^{-1}.

1.2　CaAl−LDH 对 Tl 污染土壤的钝化修复试验

1.2.1　Tl 污染土壤的制备及修复　我国东北、贵州、江苏、福建、两广等区域均存在不同程度的土壤 Tl 污染[31-32].为保证本开创性机理研究中不同土壤间结果的可比性以及验证 CaAl−LDH 应用效果的普适性,决定采用人工配置模拟污染土壤的方式.选取这些地区代表性的土壤类型,即红壤、黄壤、黑土作为研究对象,分别于福建福州山地、贵州兴仁市山地、吉林长白山山地按照“S”形布点法和四分法取样[33],各采集约 10kg、0~15cm 深度的表层土壤样品.将土样风干、研磨、过 10 目筛.经标准方法测定[3],其中重金属含量见表 1.常见重金属的浓度值均低于 GB 15618−2018 中规定的筛选值, Tl 含量亦极低,明确其为无污染土样.进而参照我国典型 Tl 污染土壤中 Tl 浓度范围的报道[6,9-10,34],配置 $TlNO_3$ 溶液加入土样中掺混均匀,使 Tl 含量达相对适中的 5mg/kg.保持土壤含水率为 30%,在室温下培养 30d 以稳定,之后再次风干、过 10 目和 100 目筛.按标准方法测定[22],Tl 污染土壤基本理化性质见表 2.依照要求,分别用于土壤 Tl 含量的验证测定、Tl 赋存形态分析的 Tessier 连续提取试验、Tl 生物可给性分析的 *in vitro* 试验,以及 Tl 污染土壤修复试验等.

参考 CaAl−LDH 对 Tl 的最大吸附量,并综合考虑不同类型土壤间的差异以及土壤组分对 CaAl−LDH 的消耗,以不添加钝化剂为空白对照(CK),以施加相对最优施用量(土壤质量占比为 5%)CaAl−LDH 为实验组.整个钝化修复过程中保持 30%的土壤含水率,在室温下培养 3 个月,之后将土样风干、研磨,过 100 目筛,用于 Tessier 连续提取试验和 *in vitro* 试验.

表 1　原始土壤中重金属含量(mg/kg)

Table 1　Heavy metal contents of the original soils (mg/kg)

土壤类型	镉 Cd	汞 Hg	砷 As	铅 Pb	铬 Cr	铜 Cu	铊 Tl
红壤	0.20	ND	12.87	42.02	9.49	7.38	ND
黄壤	0.09	0.05	9.44	20.61	22.01	19.1	0.03
黑土	ND	ND	2.96	42.73	39.56	30.32	ND

注: ND表示未检出.

表 2　Tl 污染土壤的基本理化性质

Table 2　Basic physicochemical properties of the artificially Tl−contaminated soils

土壤类型	pH 值	有机质含量 (%)	黏粒含量 (%)	阳离子交换量 (cmol/kg)
红壤	5.32±0.03	0.3±0.0	13.5±0.1	2.86±0.25
黄壤	7.05±0.12	0.8±0.1	4.9±0.5	8.77±0.30
黑土	6.82±0.05	6.4±0.0	8.7±0.1	14.84±0.07

1.2.2　Tl 污染土壤的钝化修复效果评估　(1)土壤

Tl 的生态风险 采用 Tessier 连续提取法分析土壤中 Tl 的赋存形态,涵盖可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、铁锰氧化物结合态(F3)、有机结合态(F4)和残渣态(F5).每种形态的提取液经离心和 0.22μm 水相滤膜过滤后,用 ICP-MS 测定不同形态 Tl 含量.其中,F1 和 F2 形态的 Tl 最为活跃,对生态环境造成的风险最大;而其他三种形态则较为稳定,不易被生物吸收和利用[6].F1 与 F2 形态含量之和占土壤总 Tl 含量的比例称为 Tl 的活性系数,通过土壤 Tl 的赋存形态及其活性系数的变化可对 CaAl-LDH 在降低土壤 Tl 的生态风险、作物吸收等方面的效果进行评估.以上试验重复 3 次.

(2) 土壤 Tl 的健康风险 选用经典的 *in vitro* 试验(改进版 PBET 模型),模拟人体胃和小肠阶段的消化过程[15].胃阶段:土样与模拟胃液(pH=1.5)按 1:100 固液比混合,在 37°C、200r/min 下振荡 1h;小肠阶段:用 NaHCO 调节体系 pH 至 7.0,添加胰酶和胆盐,相同条件下振荡 4h.抽取各阶段上清液,0.22μm 过滤,用 ICP-MS 测定 Tl 浓度.土壤 Tl 在胃和小肠阶段的生物可给性计算公式如下:

$$\mathrm{BA}=\frac{C_{\mathrm{IV}}\cdot V_{\mathrm{IV}}}{m_{\mathrm{s}}\cdot T_{\mathrm{s}}}\times 100\%$$

式中:BA 为土壤 Tl 的生物可给性(%);C_{IV} 为胃或小肠阶段消化液中 Tl 的生物可给态浓度(mg/L),即 ICP-MS 的测值;V_{IV} 为胃或小肠阶段中消化液体积,0.03L;m_{s} 为土壤质量,0.0003kg;T_{s} 为土样中 Tl 的浓度,5mg/kg.

通过土壤 Tl 的生物可给性的变化可对 CaAl-LDH 在降低土壤 Tl 的人体健康风险方面的效果进行评估.以上试验重复 3 次.

1.3 数据处理与分析

数据使用 Excel 2021 和 SPSS 20.0 进行整理和统计分析.采用 Origin 2022 进行图表制作.

2 结果与讨论

2.1 CaAl-LDH 对 Tl 的吸附特性

CaAl-LDH 对 Tl^+的吸附等温线及其经典模型拟合结果见图 1 和表 3.Langmuir 模型的拟合结果更佳,这与 LDHs 吸附 Cd、As 等的研究结果[35-36]一致,表明 CaAl-LDH 表面对 Tl^+的活性吸附位点分布较为均匀,吸附方式以单分子层为主.相关结果为后续土壤修复实验中 CaAl-LDH 的基准添加量提供了关键参考.

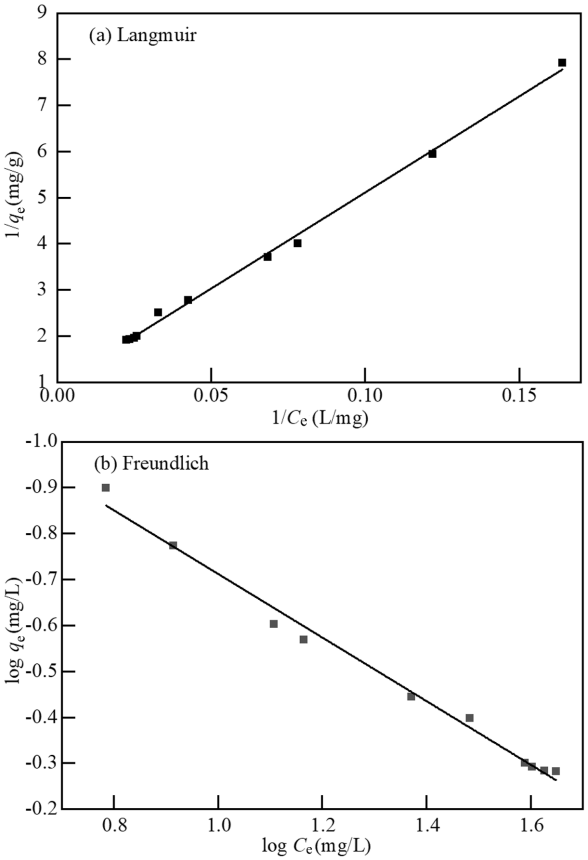


图 1 CaAl-LDH 对 Tl^+的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherm of Tl^+ on CaAl-LDH

表 3 CaAl-LDH 对 Tl^+的等温吸附模型拟合

Table 3 Model fitting of adsorption isotherm of Tl^+ on CaAl-LDH

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
Q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
1.06	0.0227	0.9968	0.0394	0.692	0.9896

注:Q_m为Langmuir模型中Tl的饱和吸附量(mg/g);K_L为Langmuir模型的常数(L/mg);K_F为Freundlich经验常数($mg^{1-n}\cdot g^{-1}\cdot L^n$);$n$为无量纲参数.

2.2 CaAl-LDH 对 Tl 的吸附机理

2.2.1 TEM-EDS 分析 由图 2(a)、(b)可知,CaAl-LDH 吸附 Tl^+后,仍清晰可见片层状形貌,符合 LDHs 的典型形貌特征.吸附前后样品形貌变化较为明显,可能是由于其表面吸附 Tl^+所引起的.由图 2(c~f)可知,吸附作用发生后,材料上 Ca、Al、C 等元素仍均匀分布,材料结构得以保持,而 Tl 元素也较为有效地被吸附并分布于其上.

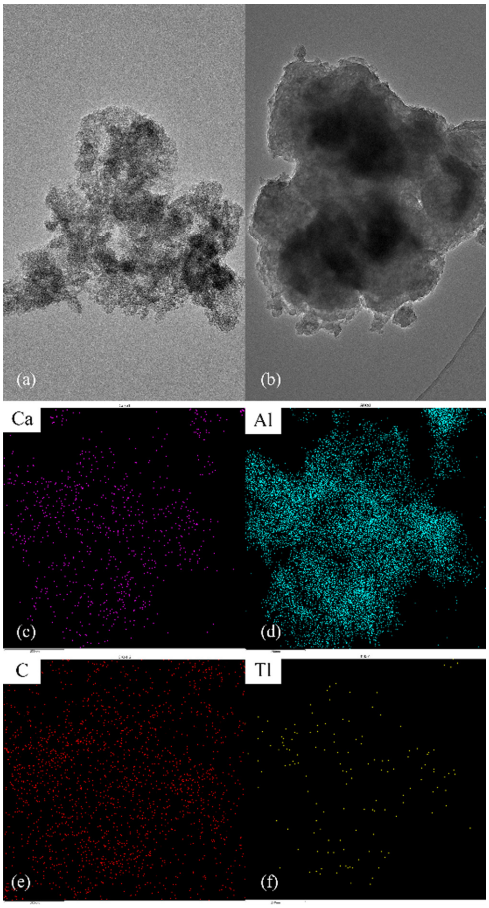


图 2　CaAl−LDH 吸附 Tl^+前后 TEM−EDS 扫描

Fig.2　TEM−EDS spectra of the adsorption of Tl^+ on CaAl−LDH

(a−b).CaAl−LDH 吸附 Tl^+前后的 TEM 图像; (c−f).CaAl−LDH 吸附 Tl^+后的 EDS−mapping 元素面扫描图

2.2.2　XRD 谱图分析　CaAl−LDH 吸附 Tl^+前后的 XRD 谱图见图 3.在 2θ 为 11.23°、22.54°和 38.99°处出现尖锐的衍射峰,表明吸附 Tl^+前后材料均存在(003)、(006)和(015)晶面[37],其峰位与 CaAl−LDH 特征衍射峰(PDF No.54−0849)[38]高度吻合.尽管吸附后各处的特征峰发生不同程度偏移,但仍存在对应的关系,说明 CaAl−LDH 仍稳定地保持典型层状结构,也与 TEM−EDS 的结果相互印证.值得注意的是,在 2θ 为 11.15°处衍射峰出现明显缩短.参考 CaAl−LDH 对阳离子型重金属吸附的普适机理[22,39-40],认为可能发生了层间阴离子交换主导的协同吸附反应,即伴随环境中 NO_3^-与 CaAl−LDH 层间 SO_4^{2-}、OH^-等阴离子交换,Tl^+由于平衡电荷等需求,被吸附固定于层状结构中;且 Tl 在 LDH 层板表面和边缘的表面吸附作用下,生成沉淀进入层间.该过程有助于实现材料对土壤中 Tl 的“稳定”钝化[41].

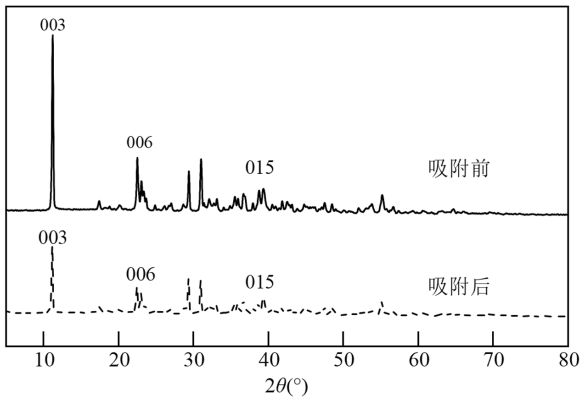


图 3　CaAl−LDH 吸附 Tl^+前后的 X 射线衍射图

Fig.3　XRD patterns of CaAl−LDH before and after Tl^+ adsorption

2.2.3　FT−IR 谱图分析　CaAl−LDH 吸附 Tl^+前后的 FT−IR 谱图分析见图 4.在波数 3463.05cm^{-1} 处出现−OH 基团的伸缩振动吸收峰,在 LDH 材料中代表层间结构水分子与羟基的振动吸收峰[42-43],表明 CaAl−LDH 层间阴离子 OH^-可能参与了对 Tl^+的吸附反应,与之形成沉淀物;700~800cm^{-1} 处出现 M−O 基团的伸缩振动吸收峰,吸附反应后该波段峰信号增强,这与 Tl−O 基团的形成有关[44].吸附前后 FT−IR 谱图变化可能是由于 Tl 与 LDH 的层间阴离子 SO_4^{2-}以及材料表面丰富的羟基络合,形成了 Tl 的硫化物或氢氧化物[45-46].

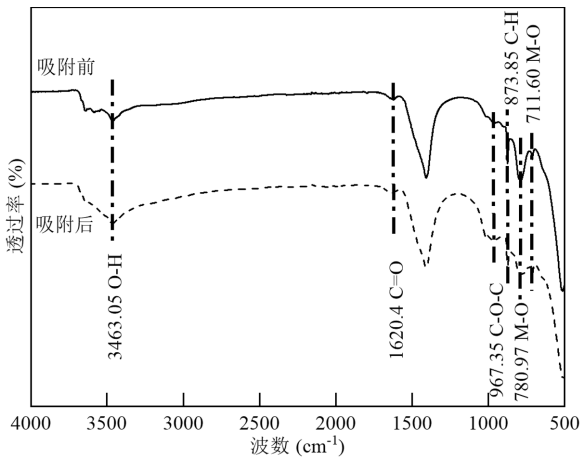


图 4　CaAl−LDH 吸附 Tl^+前后的傅立叶变换红外光谱图

Fig.4　FT−IR spectra of CaAl−LDH before and after Tl^+ adsorption

2.3　钝化修复效果评估

2.3.1　土壤 Tl 的生态风险　钝化修复前后土壤中 Tl 的赋存形态见图 5.施用 CaAl−LDH 后,土壤 Tl 的

活性系数显著降低(P<0.05),平均降幅24.1%.其中,Tl的可交换态(F1)平均降幅为 26.0%,碳酸盐结合态(F2)平均降幅为 16.6%.此外,铁锰氧化物结合态(F3)显著升高(P<0.05),平均涨幅 76.4%,而其余 2 种赋存形态与修复前无显著差异(P<0.05).一方面,CaAl-LDH 的碱性可提升土壤 pH,修复后红壤、黄壤和黑土的 pH 分别显著提升至 7.58、7.59 和 7.54(P<0.05).这减弱了 Tl^+与 H^+之间的竞争吸附,加强了铁锰氧化物对 Tl^+的吸附固定能力[20].另一方面,CaAl-LDH 可能通过前述的阴离子交换-吸附、表面吸附、络合反应等方式专性吸附固定土壤中的 Tl^+,其中有部分 Tl 在酸性的提取剂(如 F3 形态提取所使用的 NH_3OHCl 的 25%(V/V)的 HOAc 溶液)中可被释放[47],展现出与铁锰氧化物结合态“等效”的赋存状态[48].

综上,CaAl-LDH 能够较好实现 Tl 污染土壤的钝化修复,促进活跃的F1和F2形态向更为稳定的形态转变,有效降低土壤 Tl 的活性系数及其生态风险.

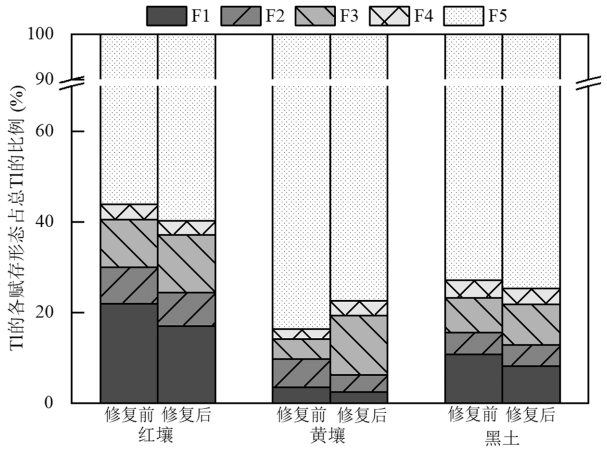


图 5 钝化修复前后土壤中 Tl 各赋存形态占总 Tl 的比例

Fig.5 Proportion of each Tl fraction to total Tl in soil before and after immobilization by CaAl-LDH

2.3.2 土壤 Tl 的健康风险 钝化修复前后的土壤 Tl 在胃、小肠阶段的生物可给性见图 6.钝化修复后,土壤 Tl 在胃阶段的生物可给性显著降低(P<0.05),平均降幅为 30.5%.土壤 Tl 在小肠阶段的生物可给性亦显著降低(P<0.05),平均降幅为 21.3%,该结果表明 CaAl-LDH 能够有效降低经口摄入的土壤 Tl 在人体较剧烈的胃肠道消化环境中表现出的生物可给性及其健康风险.此外,CaAl-LDH 修复前,在人体胃阶段和小肠阶段土壤 Tl 的生物可给性未见显著差异(P>0.05),可见胃阶段土壤中 Tl 已经充分溶出;修复后,两消化阶段 Tl 的生物可给性仍未见显著差异(P>0.05),可见 CaAl-LDH 的修复并不会影响 Tl 在人体内的消化进程.

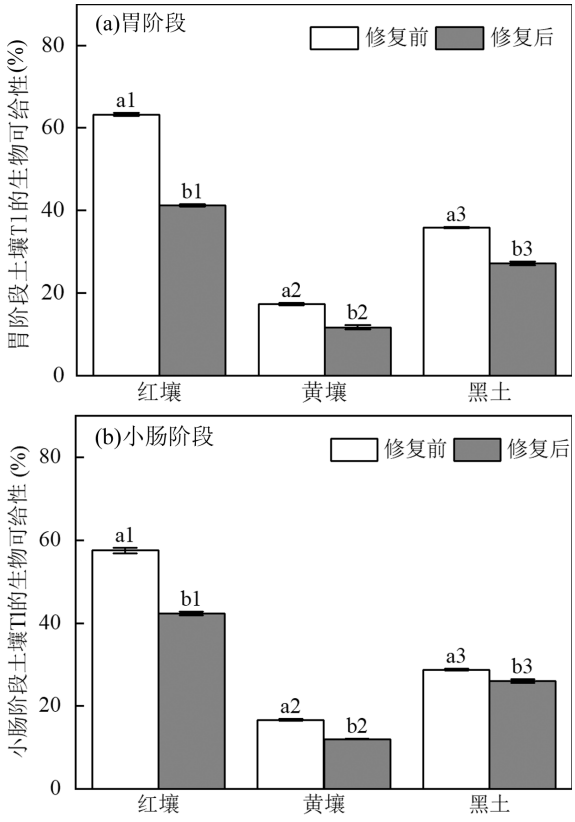


图 6 CaAl-LDH 钝化修复前后土壤 Tl 的生物可给性

Fig.6 Bioaccessibility of soil Tl at the (a) gastric and (b) small intestinal phases before and after immobilization by CaAl-LDH

3 结论

3.1 CaAl-LDH 对 Tl^+的吸附等温线符合 Langmuir 模型,以单分子层吸附方式为主.层间阴离子交换主导的协同吸附反应、层板表面和边缘部分的表面吸附,以及材料表面溶解官能团的络合反应是 CaAl-LDH 吸附 Tl^+的主要机理,并有助于其对土壤中 Tl 的“稳定”钝化.

3.2 在土壤质量 5%的相对最优施用量条件下,CaAl-LDH 可显著降低红壤、黄壤和黑土中 Tl 的活性系数及其所反映的生态风险及作物吸收风险,平均降幅达 24.1%.

3.3 CaAl-LDH 亦可显著降低土壤 Tl 在胃阶段和小肠阶段的生物可给性及其所反映的人体健康风

险,平均降幅分别达 30.5%和 21.3%.

3.4　本研究首次证实 CaAl-LDH 是颇具潜力的 Tl 污染土壤钝化修复剂,有望对土壤环境质量改善和人群健康质量保障做出贡献.

参考文献：

[1] Yang Q, Li Z, Lu X, et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2018,642:690-700.

[2] GB36600-2018　土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准 [S].
GB36600-2018　Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of development land [S].

[3] GB15618-2018　土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准 [S].
GB15618-2018　Soil environmental quality risk control standard for soil contamination of agricultural land [S].

[4] 吴凯章,刘　明,罗中华,等.大宝山矿区周边大气重金属来源与风险评估 [J]. 中国环境科学, 2023,43(12):6270-6280.
Wu K, Liu M, Luo Z, et al. Sources and risk assessment of atmospheric heavy metals in the vicinity of Dabao Mountain mining area [J]. China Environmental Science, 2023,43(12):6270-6280.

[5] Bačeva K, Stafilov T, Šajn R, et al. Distribution of chemical elements in soils and stream sediments in the area of abandoned Sb–As–Tl Allchar mine, Republic of Macedonia [J]. Environmental Research, 2014,133:77-89.

[6] 侯琳琳.贵州省兴仁县滥木厂地区铊汞砷环境污染和铊的土壤存在形态的研究 [D]. 成都:成都理工大学, 2002.
Hou L L. Study on Thallium-Mercury-Arsenic environmental pollution and thallium soil presence pattern in the area of abusive wood factory, Xingren County, Guizhou Province, China [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2002.

[7] Yang C, Chen Y, Peng P, et al. Distribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area [J]. Science of the Total Environment, 2005,341(1):159-172.

[8] Bannon D I. Wildlife toxicity assessment for thallium. [M]. Wildlife Toxicity Assessments for Chemicals of Military Concern, America: Elsevier, 2015.

[9] Liu J, Luo X, Wang J, et al. Thallium contamination in arable soils and vegetables around a steel plant—A newly-found significant source of Tl pollution in South China [J]. Environmental Pollution, 2017,224: 445-453.

[10] 田　雷.中国南方地区铊地球化学特征 [D]. 北京:中国地质大学(北京), 2009.
Tian L. Geochemical characteristics of Thallium in South China [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2009.

[11] 贺文霄,刘雪敏.表生环境铊污染现状及国内外治理技术进展 [J]. 复旦学报(自然科学版), 2023,62(2):248-262.
He W, Liu X. Thallium pollution in supergene environment and latest remediation technologies [J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2023,62(2):248-262.

[12] 福州新闻网.农药滥用致环境污染平和蜜柚种植扩张踩下刹车 [EB/OL]. https://m.fznews.com.cn/fuzhou/20160712/578459c1e8d6b_7.shtml.

[13] Jacobson A R, Mcbride M B, Baveye P, et al. Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils [J]. Science of the Total Environment, 2005,345(1):191-205.

[14] Luo Z, Kayiranga A, Uwiringiyimana E, et al. Thallium contamination in agricultural soils and associated potential remediation via biochar utilization [J]. Biochar, 2020,2(1):33-46.

[15] Chen X, Wang A, Wang J, et al. Influences of coexisting aged polystyrene microplastics on the ecological and health risks of cadmium in soils: A leachability and oral bioaccessibility based study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,469:133884.

[16] Chen X, Zhang Z, Hsueh Y, et al. Interactions between environmental pollutants and gut microbiota: a review connecting the conventional heavy metals and the emerging microplastics [J]. Environmental Research, 2025,269:120928.

[17] Antoniadis V, Golia E E, Liu Y T, et al. Soil and maize contamination by trace elements and associated health risk assessment in the industrial area of Volos, Greece [J]. Environment International, 2019, 124:79-88.

[18] 曹心德,魏晓欣,代革联,等.土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展 [J]. 环境工程学报, 2011,5(7):1441-1453.
Cao X, Wei X, Dai G, et al. Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils: A review [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011,5(7): 1441-1453.

[19] 蒋策鸿,杨万涛,张　亚.铊重金属污染的影响及防治综述 [J]. 云南地质, 2021,40(3):357-367.
Jiang C, Yang W, Zhang Y. A review of influence and prevention of thallium pollution [J]. Yunnan Geology, 2021,40(3):357-367.

[20] 任加敏.不同钝化剂对高铊污染土壤中铊化学形态分布的影响 [D]. 广州:广州大学, 2020.
Ren J M. Effects of different amendments on Thallium fractionation in highly contaminated soils [D]. Guangzhou University, 2020.

[21] Feng X, Long R, Wang L, et al. A review on heavy metal ions adsorption from water by layered double hydroxide and its composites [J]. Separation and Purification Technology, 2022,284:120099.

[22] 陈晓晨,尧聪聪,赵　桐,等.水化氯铝酸钙对土壤铬的钝化修复及风险评估 [J]. 中国环境科学, 2021,41(4):1790-1798.
Chen X, Yao C, Zhao T, et al. Immobilization remediation of Cr-contaminated soils by hydrocalumite and the relevant risk assessment. [J]. China Environmental Science, 2021,41(4):1790-1798.

[23] Zhang J, Zhao H, Cao H, et al. Removal of Cd^{2+} from water by Friedel's salt (FS: $3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaCl_2\cdot 10H_2O$): Sorption characteristics and mechanisms [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013,25(9):1719-1725.

[24] 陈晓晨,黄艺佳,赵　桐,等.水化氯铝酸钙与传统钝化剂降低土壤镉生态及健康风险的对比研究 [J]. 农业工程学报, 2022,38(19):219-226.
Chen X, Huang Y, Zhao T, et al. Comparative study between CaAl-Cl LDH and conventional immobilizing agents for reducing ecological and health risks of soil Cd [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2022,38(19):219-226.

[25] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry,

1979,51(7):844−851.

[26] 邓红梅,陈永亨.腐殖酸对污染土壤中铊赋存形态的影响 [J]. 环境化学, 2010,29(1):35−38.
Deng H, Chen Y. Effect of humic acid on speciation transformation of thallium in polluted soils [J]. Environmental Chemistry, 2010,29(1): 35−38.

[27] 刘福田,王学求,迟清华.中国西南“三江”流域区土壤铊空间分布及健康风险评估 [J]. 中国环境科学, 2021,41(4):1765−1777.
Liu F, Wang X, Chi Q. Spatial variation and health risk assessment of thallium in floodplain soil in “Three Rivers” regions of southwest China [J]. China Environmental Science, 2021,41(4):1765−1777.

[28] Khan Y, Stoffella J. Bioavailability and bioaccessibility of Cd in low and high Cd uptake affinity cultivars of Brassica rapa ssp. Chinensis L. (Pakchoi) using an in vitro gastrointestinal and physiologically−based extraction test [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2020,51(1):28−37.

[29] Chen X, Yao C, Wang A, et al. Risks of applying mobilising agents for remediation of arsenic−contaminated soils: effects of dithionite–EDTA and citric acid on arsenic fractionation, leachability, oral bioavailability/ bioaccessibility and speciation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,444:130416.

[30] Liu J, Li N, Zhang W, et al. Thallium contamination in farmlands and common vegetables in a pyrite mining city and potential health risks [J]. Environmental Pollution, 2019,248:906−915.

[31] Liu J, Wang J, Tsang D C W, et al. Emerging thallium pollution in China and source tracing by thallium isotopes [J]. Environmental Science & Technology, 2018,52(21):11977−11979.

[32] Li S, Xiao T, Zheng B. Medical geology of arsenic, selenium and thallium in China [J]. Science of the Total Environment, 2012,421−422:31−40.

[33] 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.
Lu R. Soil agrochemical analysis methods [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.

[34] 中国矿物岩石地球化学学会第 15 届学术年会论文摘要集(3) [C]. 贵州:中国矿物岩石地球化学学会, 2015:2.
Proceedings of the Abstracts of the 15th Annual Meeting of the Chinese Society of Mineral and Rock Geochemistry (3) [C]. Guizhou: Chinese Society of Mineral Rock Geochemistry, 2015:2.

[35] Guan X, Yuan X, et al. Adsorption behaviors and mechanisms of Fe/Mg layered double hydroxide loaded on bentonite on Cd (II) and Pb (II) removal [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 612:572−583.

[36] Shan R, Yan L, Yang K, et al. Adsorption of Cd (II) by Mg–Al–CO_3−and magnetic Fe_3O_4/Mg–Al–CO_3−layered double hydroxides: Kinetic, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015,299:42−49.

[37] 何雅馨,魏世强,蒋珍茂.富里酸改性 FeMnNi−LDH 对砷镉污染土壤的钝化修复 [J]. 中国环境科学, 2024,44(4):2184−2197.
He Y, Wei S, Jiang Z. Immobilizing remediation of arsenic and cadmium in contaminated soil using an FeMnNi−LDH composite modified by fulvic acid [J]. China Environmental Science, 2024, 44(4):2184−2197.

[38] Lin T, Deng Z, Shen T, et al. Revisiting the super−stable mineralization mechanism of CaAl−LDHs for Cu^{2+} and complete removal of Cu^{2+} by structured CaAl−LDHs [J]. Chemical Engineering Science, 2024,288:119822.

[39] He T, Li Q, Lin T, et al. Recent progress on highly efficient removal of heavy metals by layered double hydroxides [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,462:142041.

[40] Dong Y, Kong X, Luo X, et al. Adsorptive removal of heavy metal anions from water by layered double hydroxide: A review [J]. Chemosphere, 2022,303:134685.

[41] Lin T, Wang H, Shen T, et al. Recent progress of remediating heavy metal contaminated soil using layered double hydroxides as super−stable mineralizer [J]. Chimia, 2023,77(11):733−741.

[42] 袁秀娟,曾 萍,任嗣利,等.镁铝层状双金属氢氧化物及其煅烧产物对水体 W(Ⅵ)的吸附特征与机制 [J]. 中国环境科学, 2023,43(3): 1166−1176.
Yuan X, Zeng P, Ren S, et al. Adsorption characteristics and mechanism of W(Ⅵ) from aqueous solution using MgAl layered double hydroxide and its calcined product [J]. China Environmental Science, 2023,43(3):1166−1176.

[43] Zhang S, Chen J, Yu J, et al. Remediation of Cd−contaminated soil through different layered double hydroxides: The weakness of delamination and mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022,10(3):107815.

[44] Liu J, Ren S, Cao J, et al. Highly efficient removal of thallium in wastewater by $MnFe_2O_4$−biochar composite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,401:123311.

[45] Zhang X, Yan L, Li J, et al. Adsorption of heavy metals by l−cysteine intercalated layered double hydroxide: Kinetic, isothermal and mechanistic studies [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020,562:149−158.

[46] He X, Qiu X, Hu C, et al. Treatment of heavy metal ions in wastewater using layered double hydroxides: A review [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2018,39(6):792−801.

[47] Liu J, Wei X, Zhou Y, et al. Thallium contamination, health risk assessment and source apportionment in common vegetables [J]. Science of the Total Environment, 2020,703:135547.

[48] Chen X, Huang Z, Wang A, et al. Immobilisation remediation of arsenic−contaminated soils with promising CaAl−layered double hydroxide and bioavailability, bioaccessibility, and speciation−based health risk assessment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,469:134096.

作者简介：陈晓晨(1984−),男,福建福州人,教授,博士,主要从事土壤污染风险评价及其控制技术研究.发表论文 80 余篇.chenxiaochen@fzu.edu.cn.