

和君强, 李菊梅, 马义兵, 等. 镉污染灌溉水入田前快速净化材料和装置研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(4):669–676.

HE Jun-qiang, LI Ju-mei, MA Yi-bing, et al. Study on materials and a device for purifying cadmium polluted irrigation water[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(4):669–676.

镉污染灌溉水入田前快速净化材料和装置研究

和君强¹, 李菊梅^{1*}, 马义兵¹, 纪雄辉^{2,3}, 赵会薇⁴

(1.中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 农业部作物营养与施肥重点实验室, 北京 100081; 2.湖南省农业科学院土壤肥料研究所, 长沙 410125; 3.农业部长江中游平原农业环境重点实验室, 长沙 410125; 4.国家半干旱农业工程技术研究中心, 石家庄 050051)

摘要:为开发灌溉水入田前低成本、快速净化技术, 创制了一套农田 Cd 污染灌溉水的快速净化装置, 筛选出四类低成本、环保、高效的 Cd 净化材料以及材料配比方案。研究表明, 不同材料 Cd 静态和动态吸附效果为赤泥粒>石灰石>沸石>油菜秸秆。模拟灌溉时长 3 h, 灌水 Cd 浓度 $60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 过水流量 $53.3 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ (内径 40 cm 圆形过水断面), 保障净化后水中 Cd 浓度低于农田灌溉水安全标准 ($10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Cd 污染水净化率 $\geq 83.3\%$, 上述四类材料对 Cd 吸附总量变化范围为 $344.4\sim 358.2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, 各材料间 Cd 吸附量无显著差异。净化装置主要工艺参数: 进水口径 10 cm, 壳体内径 40 cm, 壳体高度 65 cm, 最大处理水量 $64.8 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, 滤层高度 45 cm, 材料承载体积 56.5 dm^3 , 滤层分为三层, 每层由 10 cm 厚单一材料构成, 材料粒径 5~8 mm。灌溉水推进速度 $1.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 组合材料处理 Cd 污染水 ($10\sim 60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 净化率 $>85\%$, 材料一次装填可净化 Cd $15.2\sim 20.1 \text{ g}$, 预计可处理水 $507\sim 671 \text{ m}^3$, 满足 $0.13\sim 0.18 \text{ hm}^2$ 单季稻田灌水净化需求 (灌水 Cd 浓度和灌水定额分别以 $40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3750 \text{ m}^3\cdot\text{hm}^{-2}$ 计)。

关键词: 镉; 净化材料; 净化装置

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2016)04-0669-08 doi:10.11654/jaes.2016.04.009

Study on materials and a device for purifying cadmium polluted irrigation water

HE Jun-qiang¹, LI Ju-mei^{1*}, MA Yi-bing¹, JI Xiong-hui^{2,3}, ZHAO Hui-wei⁴

(1. Ministry of Agriculture Key Laboratory of Crop Nutrition and Fertilization, Agricultural Resources and Regional Planning Institute of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. Institute of Soil and Fertilizer, Hunan Academy of Agricultural Sciences, Changsha 410125, China; 3. Ministry of Agriculture Key Laboratory of Agriculture Environment in Middle Reach Plain of Yangtze River, Changsha 410125, China; 4. The Semi-arid Agriculture Science and Technology Research Center of China, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: Irrigation by using cadmium polluted water is one of the important factors lead to increase Cd content in paddy soil, important materials and a device were studied for purifying Cd polluted irrigation water. Four materials were selected as purifying agent, that was red mud particles, limestone, zeolite and rape straw. Effect of purifying Cd in water was in order as red mud particles>limestone>zeolite>rape straw>ceramsite and perlite, and Cd adsorption amount in average range of $344.4\sim 358.2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Cd concentration in purified irrigation water was lower than that of irrigation water security standards of China (GB 5084—2005, $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) by simulated irrigation duration 3 h, Cd $60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ concentration in irrigation water, a water flow rate $53.3 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ (40 cm inner diameter circular water section), Cd polluted water purification rate of 83.3% or more. Purifying device described as barrel (inner diameter 40 cm, high 65 cm) with a water inlet and a water outlet, and

收稿日期: 2015-11-15

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2015BAD05B01); 公益性行业 (环保) 科研专项 (201509032); 河北省科技计划项目 (15274008D)

作者简介: 和君强 (1991—), 男, 山西孝义人, 硕士研究生, 从事环境修复研究。E-mail: zhejunqiang@163.com

* 通信作者: 李菊梅 E-mail: lijumei@caas.cn

the barrel filled with composite purifying agent 56.5 dm³ (φ40 cm, high 45 cm), and maximum water flux 64.8 m³·h⁻¹. Cd 15.22~20.14 g could be removed from irrigation water by the purifying device, is expected to deal with 507.2~671.2 m³ of Cd polluted water, meet the demand of 0.13~0.18 hm² of paddy water purification (irrigation water 3750 m³·hm⁻² with Cd 40 μg·L⁻¹)

Keywords: cadmium; purification materials; purifying device

Cd 是人体非必需元素且为国际癌症研究协会 (IARC) IA 级致癌物, 其迁移活跃, 中毒临界浓度低且易累积^[1], 是土壤环境及人体健康最具威胁的重金属之一。水稻是易吸收 Cd 的作物之一^[2], 占全国粮食作物总播种面积的 19%, 粮食总产量的 36%, 更有 65% 以上的人口以稻米为主食。近年来, 稻田土壤 Cd 污染引发了社会对稻米安全问题的普遍关注。据统计, 湖南市场大米样品 Cd 平均含量 0.28 mg·kg⁻¹, 64% 的大米样品中 Cd 含量高于国家食品卫生限量标准 (0.2 mg·kg⁻¹)^[3]。我国土壤 Cd 点位超标率 7.0%^[4], 耕地土壤 Cd 超标率 4.2%^[5], 在我国南方一些植稻地区, 受土壤 Cd 高背景、农田 Cd 净输入、土壤酸化、水稻自身性质及种间差异 (籼稻和杂交稻较粳稻 Cd 转移和富集能力高并呈“高产伴随高镉”现象^[6-7]) 影响, 土壤 Cd 年均增长可达 0.04 mg·kg⁻¹^[8], Cd 污染农田尤其是稻田土壤修复更为迫切。

南方稻田土壤 Cd 输入输出平衡分析表明^[9], 灌溉水是稻田 Cd 最大的输入项, 且南方地区大多农田灌溉水不符合质量标准 (GB 5084—2005)。李玉清等^[10]、刘韬等^[11]研究证实土壤中 Cd 含量与灌溉水 Cd 浓度成正比。由于灌溉水短缺, 污水灌溉也是农田重金属污染重要因素之一, 据环保部 2006 年不完全统计, 全国污水灌溉污染耕地超过 217 万 hm², 辛术贞等^[12]调查数据显示, 21 世纪前 10 年我国污灌污水中 Cd 点位超标率近 50%。出于现实需求, 近年来科研领域开始引入“再生水”概念并提出其在农业灌溉上具有较大应用前景^[13], 但这需要水体重金属深度处理技术的进步。

当前, 河流、湖泊等农田灌溉水源 Cd 污染治理技术多趋于人工湿地修复法、生物氧化塘法^[14]等生物修复法, 虽然成本低、结构简单^[15], 但全面治理不仅难度大且需要耗费较长时间, 而且生物修复法一般占地大、工序复杂, 难以实现灌溉水快速净化并应用于农田实际。吸附法由于操作方便、处理成本低、效果好、污染物可回收、吸附材料可重复利用等优点成为水体 Cd 净化首选方法之一, 但研究吸附法的关键在于低成本、环保型功能材料的选择^[16]。近年来开发的活性炭、高岭土、沸石和一些农业废弃物等^[16-20]多种吸附材

料, 多应用于高 Cd 废水的净化, 而灌溉水 Cd 含量普遍较低, 要求吸附材料和装置不仅成本更低, 而且能够快速并深度去除污染水体中较低浓度 Cd。基于以上需求和理念, 本文通过一系列试验, 筛选和研制了五种高效 Cd 净化材料、创制了一套快速净化装置并给出了装置配套材料配方。

1 材料与方法

1.1 供试材料

为控制材料成本、保证材料安全, 选取两类工农业废弃资源 (油菜秸秆和赤泥), 三类天然废置材料 (沸石、石灰石和珍珠岩) 以及一类常用廉价净水材料 (陶粒) 作为水体 Cd 吸附材料, 并对赤泥造粒加工。材料粒径、容重、酸碱度、电导率及重金属背景含量等见表 1, 材料重金属含量均低于农田土壤环境质量 (GB 15618—2008) 二级标准和有机肥料标准 (NY525—2011), 具有低浸出毒性。赤泥粒粒径 5~8 mm, 容重 1.293 g·cm⁻³, 具有一定水稳性和 OH⁻缓释能力。赤泥粒制备: 材料固体组分质量配比为赤泥 (60 目) 100~120 份、硅藻土 15~20 份, 粘结剂为体积浓度 30% PUA 水溶液, 固体组分与粘结剂配比为 100 g: 20 mL, 混匀并充分熟化, 将胚体放于阴暗处稳定 2 h, 110 °C 烘烤 3 h, 筛分备用。

1.2 测定项目及方法

材料中 Cr、Cu、Zn、Cd、Pb、Hg、As 测定采用微波消解法 (美国 CEM Mars 5 微波消解仪), 前五项采用原子吸收光谱仪 (AAS, 德国耶拿 ZEE nit 700P) 测定, 后两项采用双道原子荧光光度计 (AFS-920, 北京吉天仪器有限公司) 测定; 溶液中 Cd (II) 含量采用 ICP-MS 直接测定; pH 采用酸度计法 (PHS-3C, 上海康仪仪器有限公司) 测定; EC 采用电导法测定; 材料容重采用环刀法测定; 材料有效孔隙度参考岩石孔隙率测定标准 MT 41—1987; 流体流量采用流量计测定 (HY-LUGB, 江苏宏仪自动化仪表有限公司); 流体流速通过流量和过水面积换算。

1.3 试验设计

1.3.1 平衡吸附实验

用平衡吸附实验来研究所选六类材料对 Cd 的

表 1 供试材料基本性质和产地

Table 1 The properties of selected materials and place of origin

材料	粒径/mm	容重/ g·cm ⁻³	pH	EC/ μS·cm ⁻¹	重金属背景值/mg·kg ⁻¹							产地
					Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	As	Hg	
赤泥	—	—	10.7	477	51.5	27.5	47.7	0.26	24.4	0.51	0.12	山东淄博
硅藻土	—	—	2.92	519	23.6	7.32	26.6	0.20	2.49	0.04	0.01	天津北辰
沸石	5~8	1.324	7.18	9.25	21.7	3.01	38.5	0.16	27.6	0.28	0.01	河南巩义
石灰石	5~8	1.293	7.37	48.9	18.5	4.67	51.6	0.29	9.94	0.07	0.06	湖北枣阳
珍珠岩	2~3	0.100	7.16	8.17	13.7	3.98	23.7	0.13	4.20	0.02	0.02	河北石家庄
陶粒	5~8	0.466	6.18	44.0	16.6	2.93	38.1	0.19	3.00	0.12	0.01	北京海淀
油菜秸秆 长 10 cm 呈束状		0.081	6.41	402	14.7	18.8	22.7	0.67	0.86	0.03	0.04	陕西杨陵

注:油菜秸秆 pH、EC 测定以 10:1 水提取,其他材料以 2.5:1 和 5:1 水提取;“—”表示无测定数据。

吸附能力。实验设置 7 个 Cd 浓度梯度,其中石灰石、沸石 Cd 浓度梯度为 0、10、20、30、45、60、75 mg·L⁻¹,其他材料 Cd 浓度梯度为 0、1.5、3.0、4.5、7.5、12.0、18.0 mg·L⁻¹;2 个离子强度水平(正常 EC=0.79 mS·cm⁻¹,5 倍 EC=3.43 mS·cm⁻¹),正常离子强度模拟自然河水离子组分,详见文献[21],5 倍离子强度按 5 倍自然河水离子组分配制;参考地表水 pH 变化范围[22],控制模拟溶液 pH 均为 6.0。实验共计 84 个处理,每处理 3 次重复。具体操作方法[23]:25℃条件下,分别称取等体积(15 cm³)的实验材料于 100 mL 离心管中,加入不同 Cd 浓度溶液 50 mL,恒温低速(60 r·min⁻¹)振荡 48 h,3000 r·min⁻¹ 高速离心 25 min,上清液过 0.45 mm 滤膜,冷藏备用,测定溶液 Cd 浓度。

Cd 平衡吸附曲线采用 Langmuir 方程($C/Q=1/(KQ_m+C/Q_m)$)、Freundlich 方程($Q=mC^{1/n}$)、Tempkin 方程($Q=a+b\ln C$)拟合,运用 Langmuir 特征参数比较材料 Cd 吸附能力。式中 Q 为材料对 Cd 吸附量, C 为平衡液 Cd 浓度, K 为吸附平衡常数, Q_m 为材料对 Cd 最大吸附量, m 、 n 、 a 和 b 均为系数。

Langmuir 方程可表征均匀表面单分子层吸附型、溶质分子间无相互作用的等温吸附过程, K 值反映了材料 Cd 吸附能力的强弱,其值越大材料吸附 Cd 自发程度越强,由 Q_m 换算而得 Q_v 表征单位体积材料 Cd 最大吸附容量,其值越大材料的空间利用效率越高。

1.3.2 动态吸附实验

动态吸附实验用来研究田间灌溉条件下材料对 Cd 动态吸附能力。在平衡吸附基础上优选四个材料(赤泥粒、石灰石、沸石、油菜秸秆),使用图 1 所示试验装置,模拟溶液 Cd 浓度为 60 μg·L⁻¹,控制水流推进流量为 5.0 L·min⁻¹(同比换算至内径 40 cm 过水量为 54 m³·h⁻¹),材料填充长度 20 cm,净化时长 3 h,溶液 pH、EC 及离子组分同 1.3.1。具体操作步骤:将材

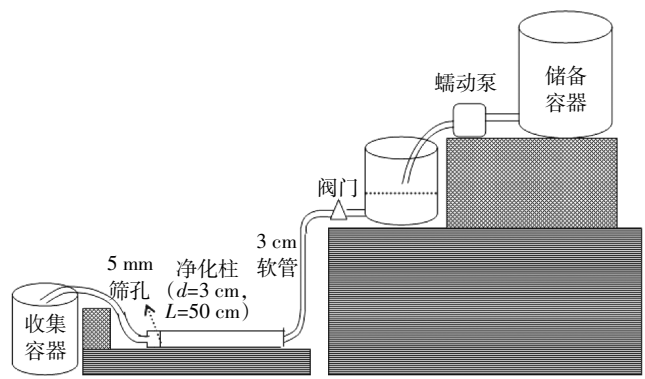


图 1 动态模拟试验装置示意图

Figure 1 The device for dynamic test purifying Cd polluted water

料均匀填充于净化柱,油菜秸秆束长轴面与水流方向一致,净化开始前通蒸馏水使净化柱水饱和,每 10 min 收集并测定流出液 Cd 浓度。

动态模拟用 BDST(Bed depth service time)模型推算净化材料对 Cd 的固持情况。该模型普遍应用于多孔介质材料渗流吸附过程,用它可预测一定进水流速、填层长度、溶质浓度等操作条件下的吸附操作时间[24-26](式 1)。一定时间内材料对 Cd 吸附量 M_{ad} 可由穿透曲线与初始浓度的直线所围成的积分面积推算(式 2)。

$$t=N_0 z/(C_0 v)-\ln(C_0/C-1)/(K_b C_0) \tag{1}$$

式中: C_0 为模拟溶液初始 Cd 浓度,mg·L⁻¹; C 为出水 Cd 浓度,mg·L⁻¹; K_b 为动态吸附速率常数,其值越大表示材料越容易固持 Cd 离子,L·mg⁻¹·h⁻¹; N_0 为最大吸附容量,mg·L⁻¹; z 为材料填充长度,cm; v 为流速,cm·h⁻¹; t 为吸附时间,h。

$$M_{ad}=Q \int (C_0-C)dt \tag{2}$$

式中: Q 为进水流量,L·h⁻¹。

运用特征参数 K_b 、 Q_v ($C=10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)和 Q_v ($t=3 \text{ h}$)比较材料 Cd 动态吸附能力,其中 Q_v ($t=3 \text{ h}$)表征净化

时间 3 h 内单方材料 Cd 吸附量; $Q_e(C=10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ 表征保证净化后 Cd 浓度 $\leq 10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和净化效率 $\geq 83.3\%$ 单方材料 Cd 最大吸附容量。

1.3.3 净化装置设计

(1) 工艺参数确定

为研究定水头下单一材料不同填充密度对渗流速度的影响,在图 1 净化柱中均匀填充 3~10 mm 不同粒级沸石 10 cm,以保持水头恒定(空管流速 $0.703\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$),测定不同填充密度通道有效孔隙度、流速及流量,据以推导进/出水口内径、壳体内径、材料层高度以及材料粒径等工艺参数,制备净化装置实体。

(2) 材料组合配比及净化效果

通过试验比较不同材料组合对 Cd 快速净化效果并确定材料配比。实验设五种材料组合,分别为:组合 1,赤泥粒/石灰石/沸石;组合 2,赤泥粒/石灰石;组合 3,石灰石/沸石;组合 4,赤泥粒/石灰石/油菜秸秆;组合 5,石灰石/沸石/油菜秸秆。各组合中单一材料添加高度均为 10 cm,每个组合设 5 个 Cd 浓度梯度(0 、 10 、 20 、 40 、 $60\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),每个浓度使用 100 mL 溶液连续重复 5 次,实验共计 25 个处理,溶液离子强度和 pH 同 1.3.1。试验中控制溶液每次于材料上方 10 cm 处自由落下(水流推进速度 $\approx 1.4\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$),收集并测定滤液 Cd 浓度、pH 及 EC。

1.4 数据分析

实验数据采用 Excel 和 SAS 软件进行数据统计,采用单变量分析(ANOVA) LSD 法检测差异显著性,采用 Origin 8.5 作图,采用 AutoCAD 2014 进行装置结构图设计。

2 结果与分析

2.1 不同材料对 Cd 平衡吸附能力的比较

材料对 Cd 等温吸附曲线三类方程决定系数均

达到了 95% 显著性水平,运用 Langmuir 特征参数(表 2) 比较不同材料对 Cd 平衡吸附能力,结果表明,材料对 Cd 吸附能力顺序为赤泥粒>石灰石>沸石>油菜秸秆>>陶粒和珍珠岩。正常离子强度下,材料对 Cd 平衡吸附容量表现为赤泥粒($534.1\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)>石灰石($459.4\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)>沸石($441.3\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)>油菜秸秆($403.6\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$);材料对 Cd 吸附强度表现为油菜秸秆($22.76\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$)>石灰石($7.815\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$)>沸石($1.364\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$)>赤泥粒($0.694\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$)>陶粒($0.654\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$)>珍珠岩($0.037\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$)。五倍离子强度下,材料 Cd 平衡吸附容量表现为赤泥粒($511.1\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)>沸石($398.1\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)>油菜秸秆($349.7\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)>石灰石($336.5\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)>>陶粒和珍珠岩($46.9\sim 97.6\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$),吸附强度与低离子水平下顺序一致。背景离子强度提高,除陶粒和珍珠岩外,其他材料对 Cd 吸附容量均有不同程度的减小,减小幅度和分别为赤泥粒($23.0\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)<沸石($43.2\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)<油菜秸秆($53.9\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)<石灰石($122.9\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$),可能与材料表面 Cd 吸附-解吸特征有关。综合材料吸附容量、强度等特征,优选赤泥粒、石灰石、沸石和油菜秸秆进行进一步分析。

2.2 不同材料 Cd 动态吸附能力差异

四类材料对 Cd 动态吸附曲线以 BDST 方程拟合度均达到 95% 置信水平,其特征参数见表 3。材料最大吸附容量 $Q_e(C=10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ 顺序为赤泥粒($702.2\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)>石灰石($649.3\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)>沸石($545.9\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$)>油菜秸秆($439.4\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$),与正常水平材料平衡吸附容量次序一致。材料 Cd 动态吸附强度表现为沸石、石灰石($3.12\sim 3.18\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)<赤泥粒($3.41\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)<<油菜秸秆($9.23\text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$),可能与材料对 Cd 动态吸附机理以及有机、无机材料对 Cd 吸附差异有关。净化时间 3 h 内,四类材料对 Cd 动态吸附容量 $Q_e(t=3\text{ h})$ 差异较小,分布区间为 $344.4\sim 358.2\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$,净化后水中

表 2 供试材料 Langmuir 方程拟合效果及吸附特征参数
Table 2 Absorbing parameters for the Langmuir of selected materials

材料名称	正常 EC=0.69 mS·cm ⁻¹			五倍 EC=3.37 mS·cm ⁻¹		
	R ²	Q _e /g·m ⁻³	K/L·mg ⁻¹	R ²	Q _e /g·m ⁻³	K/L·mg ⁻¹
赤泥粒	0.928 2**	534.1	0.694	0.855 9**	511.1	0.401
石灰石	0.918 9**	459.4	7.815	0.925 8**	336.5	1.914
沸石	0.968 4**	441.3	1.364	0.992 9**	398.1	0.567
油菜秸秆	0.834 2*	403.6	22.76	0.777 5*	349.7	24.63
陶粒	0.976 7**	92.30	0.654	0.889 9**	97.60	0.283
珍珠岩	0.984 6**	27.89	0.037	0.832 9*	46.93	0.052

注:Q_e 表示每方材料的最大 Cd 吸附容量;K 为材料对 Cd 平衡吸附常数;* 和 ** 分别表示 95%(P<0.05) 和 99% 显著性区间(P<0.01)。

表 3 供试材料 BDST 方程拟合效果及吸附特征参数比较
Table 3 Comparative analysis for the BDST coefficients for selected materials

材料	Adj R^2	$K_b/$ $L \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$	$Q_e(C=10 \mu g \cdot L^{-1})/$ $g \cdot m^{-3}$	$Q_e(t=3 h)/$ $g \cdot m^{-3}$
赤泥粒	0.987 0**	3.41	702.2	354.0
石灰石	0.956 2**	3.18	649.3	348.7
沸石	0.984 1**	3.12	545.9	344.4
油菜秸秆	0.956 4*	9.23	439.4	358.2

注:表中 $Q_e(t=3 h)$ 表征净化时间 3 h 内单一材料对 Cd 吸附容量;
 $Q_e(C=10 \mu g \cdot L^{-1})$ 表征净化效率 $\geq 83.3\%$ 条件下单一材料 Cd 最大吸附容量;Adj R^2 为 BDST 方程决定系数。* 和 ** 分别表示 95% 和 99% 置信区间。

Cd 浓度均低于农田灌溉水质标准限值 $10 \mu g \cdot L^{-1}$ 。

2.3 净化装置参数及材料配比

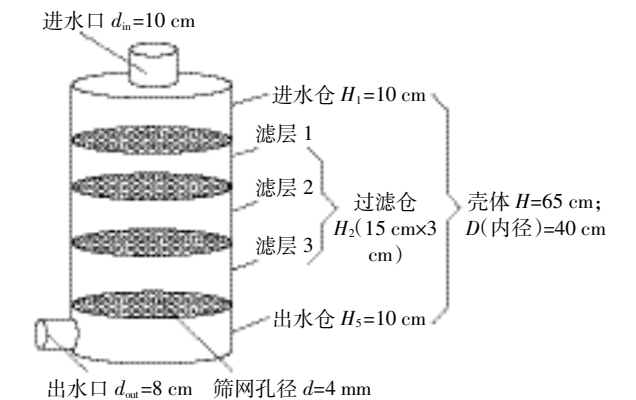
2.3.1 净化装置参数

定水头流速试验表明,多孔介质通道渗流速度 v ($m \cdot s^{-1}$) 与有效孔隙度 $\Phi_e(\%)$ 呈正相关(表 4),关系式为: $v=0.492 7 \ln \Phi_e-1.567 4$ ($R^2=0.999 1, P<0.01$)。不考虑材料内部孔径等因子,定水头下流体完全通过密度均一材料层的流速近似恒定。如表 4 所示,试验条件下 4~5 mm 粒径沸石滤层测定流量 $3.35 L \cdot min^{-1}$,空管流量 $29.8 L \cdot min^{-1}$,为使多孔渗流通道过水量与空管流量一致,需扩大填充材料截面积,理想状态下净化装置壳体截面与进水口截面之比 ≥ 8.90 。实际应用中,材料内部孔隙、材料滤层孔隙结构及分布、材料填充高度等阻滞因子均会对渗流速度造成影响。根据材料粒径 ϕ (mm)、壳体与进水口内径比 A ($cm \cdot cm^{-1}$) 及其与最大过水流量 Q ($m^3 \cdot h^{-1}$) 间以及过滤仓高度 H_2 (cm) 及净化装置 Cd 吸附容量 M (g) 之间的数量关系,结合材料 Cd 平衡吸附容量 Q_e (表 2)、灌溉水 Cd 浓度 ($40 \mu g \cdot L^{-1}$) 和灌水定额 ($3750 m^3 \cdot hm^{-2}$) 等参数,筛选符合田间水流推进流量 $60 m^3 \cdot h^{-1}$ 并有一定实际

表 4 定水头条件下材料粒径与通道有效孔隙度、流速及流量的关系
Table 4 Relation between effective porosity, seepage velocity and seepage flow in constant head permeability

粒径 $\phi/$ mm	有效孔隙度 $\Phi_e/\%$	流速 $v/$ $m \cdot s^{-1}$	流量 $Q_1(\phi 3 cm)/$ $L \cdot min^{-1}$	流量 $Q_2(\phi 40 cm)/$ $m^3 \cdot h^{-1}$
3~4	26.75	0.064	2.70	28.80
4~5	28.50	0.079	3.35	35.73
5~6	30.65	0.118	5.00	53.33
6~8	32.43	0.137	5.80	61.87
8~10	35.70	0.195	8.27	88.21
不添加材料	100.0	0.703	29.8	317.9

Cd 净化能力(一次装填至少可以满足 $0.13 hm^2$ 农田及 $500 m^3$ 水净化需求)的装置工艺参数。确定净化装置主要工艺参数:进水口径 $d_m=10 cm$ 、壳体与进水口内径比 $A=4.0$ 、过滤仓高度 $H_2=45 cm$ 、材料粒径 5~8 mm(油菜秸秆为长度 10 cm 束状),装置具体结构如图 2 所示。



壳体自进水口至出水口分为进水仓 H_1 、过滤仓 H_2 和出水仓 H_3 ,进/出水口分别设于进水仓和出水仓,过滤仓由 3 个过滤段组成,每一过滤段高度 15 cm,以 4 mm 筛网为底,上端敞口,内部填充单一材料,利于材料组合。进水仓以筛网为底,避免因水流冲击导致材料移动。为进一步提高连接部的密封性能,于各过滤段和进/出水仓间设置密封圈或密封垫,相邻部分内壁上具有环形承托台阶以对插入部分的端部进行承托,其间通过搭扣实现快速连接和拆卸

图 2 Cd 污染灌溉水快速净化装置结构图
Figure 2 The device structure for purifying cadmium polluted irrigation water

2.3.2 材料组合配比及效果

五种材料配比下对 Cd 净化率均 $\geq 85\%$,净化后水中 Cd 浓度均 $<10 \mu g \cdot L^{-1}$ (表 5),Cd 净化率表现为组合 1 (90.6%~95.6%)>组合 4 (86.3%~90.1%) $\approx$ 组合 5 (88.9%~90.0%)>组合 2 (85.1%~87.7%) $\approx$ 组合 3 (86.6%~87.2%)。净化后水体 pH 提升幅度顺序为组合 2 (3.58)>组合 1 (3.22)>组合 3 (1.01)>组合 4 (0.57)>组合 5 (0.22);EC 值提升幅度表现为组合 4 (3.83 $mS \cdot cm^{-1}$)>组合 5 (2.38 $mS \cdot cm^{-1}$)>组合 2 (1.95 $mS \cdot cm^{-1}$)>组合 1 (1.64 $mS \cdot cm^{-1}$)>组合 3 (0.05 $mS \cdot cm^{-1}$)。净化后组合 1 和组合 2 水中 pH 较背景值 (6.0) 提升均大于 3.0,EC 分别提升为背景值 ($0.79 mS \cdot cm^{-1}$) 的 3.08 倍和 3.47 倍,而组合 3 水体 pH 仅提升 1.01、EC 变化不显著,表明赤泥粒提升水体 pH 能力较强,石灰石和沸石次之。在组合 2 和组合 3 基础上添加 10 cm 油菜秸秆,Cd 净化效率提升不显著,但溶液 EC 分别增加 1.88、2.33 $mS \cdot cm^{-1}$,pH 分别降低 3.01、0.79 个单

位,表明油菜秸秆对赤泥粒 pH 提升能力影响较大。

综合五种材料对比对 Cd 净化效果、对水 pH 的影响及吸附过程对水体组分低扰动三方面特征(表 5),确定材料优选顺序为赤泥粒>石灰石>沸石>油菜秸秆,净化装置材料配比方案为从四类材料中选择一至三类材料填充于图 2 所示装置的三层材料滤仓,每层添加单一材料 10 cm。由材料 Cd 平衡吸附容量 Q_e (表 2)、灌溉水 Cd 浓度 $40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和南方单季稻田灌水定额 $3750 \text{ m}^3\cdot\text{hm}^{-2}$ 估算,材料一次装填可吸附 Cd $15.22\sim 20.14 \text{ g}$,预计可处理水 $507.2\sim 671.2 \text{ m}^3$,满足 $0.13\sim 0.18 \text{ hm}^2$ 单季稻田净化需求。

2.4 工艺可行性分析

本研究所选材料均来源广泛,源自低成本的工农业废置资源和天然矿物。四类材料中赤泥去除水体 Cd 效果非常显著^[27-30],经简单造粒,既保留了较高的 Cd 吸附容量,也可在水体中缓释 OH^- 和 K、Ca、Mg、Fe 等植物必需营养元素^[31];石灰石和沸石孔隙结构稳定、水稳性强,对水体组分扰动较小,有一定 OH^- 缓释能力;油菜秸秆富含硫化化合物,能与 Cd 发生螯合作用^[32-34],常作为土壤 Cd 原位钝化剂^[35-36],将其应用

于灌溉水 Cd 净化,不仅达到了“治污”效果,也实现了农业废弃物的资源化利用。

实验室试验装置田间实地验证结果表明该工艺能够满足设计目标。图 2 所示装置中装填高度 20~30 cm、粒径 5~8 mm 的净化材料(油菜秸秆为长度 10 cm 秸秆束),对接输水管型 DN50,田间水头 $64.8 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$,净化装置过水量 $>65 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$,而市场上常见农用小型水泵流量多为 $60 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$,所以该工艺装置可以和一般田间灌溉管道对接,灌溉速度不减低。

实际应用中,不同田块灌溉水 Cd 浓度及入畦单宽流量/水流推进流量差异较大,且两者均对材料 Cd 净化能力有显著影响;入畦单宽流量/水流推进流量增大,材料 Cd 即时吸附量显著下降。所以本研究基于较高过水量($53.3 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)条件下不同材料 Cd 吸附效果确定的装置参数可以满足实际应用需求。研究显示,水体 Cd 浓度降低,材料 Cd 吸附强度降低^[37-38],但净化效率提高^[39],净化后水中的 Cd 可降至更低水平。此外,调查数据显示天然流动水体中 Cd 最高检测浓度约为 $40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[40],全国污灌污水中(2000—2010 年, $N=295$)75%水样 Cd 浓度低于 $40.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[12]。所

表 5 材料不同组合工艺及对不同 Cd 污染程度灌溉水净化效果比较

Table 5 Purification effect for choosed materials in combinationfor Cadmium polluted irrigation water

组合号	材料组合及顺序	净化前 Cd 浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	净化后 Cd 浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	净化后 pH	净化后 EC(25 °C)/ $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
1	赤泥粒/石灰石/沸石	10	1.06 ± 0.10	$9.22\pm 0.16\text{b}$	$2.433\pm 0.038\text{d}$
		20	1.51 ± 0.13		
		40	1.63 ± 0.11		
		60	2.71 ± 0.16		
2	赤泥粒/石灰石	10	1.56 ± 0.22	$9.58\pm 0.16\text{a}$	$2.740\pm 0.047\text{c}$
		20	2.69 ± 0.20		
		40	5.58 ± 0.19		
		60	7.62 ± 0.24		
3	石灰石/沸石	10	1.52 ± 0.12	$7.01\pm 0.02\text{c}$	$0.842\pm 0.005\text{e}$
		20	2.47 ± 0.20		
		40	4.84 ± 0.25		
		60	7.90 ± 0.60		
4	赤泥粒/石灰石/油菜秸秆	10	1.47 ± 0.13	$6.57\pm 0.10\text{d}$	$4.623\pm 0.065\text{b}$
		20	2.43 ± 0.16		
		40	5.12 ± 0.18		
		60	6.12 ± 0.08		
5	石灰石/沸石/油菜秸秆	10	1.13 ± 0.12	$6.22\pm 0.02\text{e}$	$3.168\pm 0.074\text{a}$
		20	2.03 ± 0.19		
		40	4.03 ± 0.12		
		60	6.83 ± 0.39		

注:材料从左到右沿水流方向排列;背景溶液 pH、EC 值分别为 6.0 和 $0.79 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$;“ $X\pm Y$ ”中 X 表示平均数,Y 表示标准误差;不同小写字母表示组合间差异显著。

以本研究基于 Cd 浓度 $60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 污染水体创制的净化装置能够满足不同 Cd 污染程度灌溉水净化要求。

3 讨论

工艺方面:本研究侧重探讨单一重金属 Cd 污染体系中水中较低浓度 Cd 的净化能力,对多种重金属或有机污染等复杂污染体系下装置净化效果未深入探讨。此外,净化装置需通过大量田间应用实例,进一步优化工艺参数,完善操作规程,本研究下一步将深入研究。

选材方面:南方油菜秸秆 Cd 含量一般较高,需特别重视材料清洁性。此外,油菜秸秆在水体中易腐解且孔隙结构不稳定,如何从材料或工艺角度克服这些限制还需深入探讨。鉴于本工艺材料用量小且更换频率较低,不对吸附材料重复利用,为避免“二次污染”,在保证堆放场地安全条件下集中放置并及时移交第三方做无害化处理。

4 结论

(1)所筛选的四类水体 Cd 快速净化材料均有不同程度的净化效果,材料优选顺序为:赤泥粒>石灰石>沸石>油菜秸秆。模拟灌溉时长 3 h,灌水 Cd 浓度 $60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、水流推进速度 $53.3 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$,净化后水中 Cd 浓度均低于农用灌溉水质标准。

(2)五种材料组合的水体 Cd 净化率表现为赤泥粒+石灰石+沸石>赤泥粒+石灰石+油菜秸秆 $\approx$ 石灰石+沸石+油菜秸秆>赤泥粒+石灰石 $\approx$ 石灰石+沸石。净化装置材料配比方案:选择一至三类材料填充于三层材料滤仓,每层添加单材料 10 cm。

(3)净化装置主要工艺参数:进水口径 10 cm,壳体内径 40 cm,壳体高度 65 cm,材料层高度 45 cm,材料最大承载体积 56.5 dm^3 ,材料粒径 5~8 mm。材料一次装填可吸附 Cd 15.22~20.14 g,满足 507.2~671.2 m^3 水、0.13~0.18 hm^2 单季稻田 Cd 净化需求(灌溉水 Cd 浓度和灌水定额分别以 $40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3750 \text{ m}^3\cdot\text{hm}^{-2}$ 计)。

参考文献:

- [1] 杜丽娜,余若祯,王海燕,等. 重金属镉污染及其毒性研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2013, 30(2): 167-174.
DU Li-na, YU Ruo-zhen, WANG Hai-yan, et al. Pollution and toxicity of cadmium: A review of recent studies[J]. *J Environ Health*, 2013, 30(2): 167-174.
- [2] Chaney R L, Reeves P G, Ryan J A, et al. An improved understanding of soil Cd risk to humans and low cost methods to phytoextract Cd from contaminated soils to prevent soil Cd risks[J]. *Biometals*, 2004, 17(5): 549-553.
- [3] 雷 鸣,曾 敏,王利红,等. 2010. 湖南市场和污染区稻米中 As、Pb、Cd 污染及其健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2010, 30(11): 2314-2320.
LEI Ming, ZENG Min, WANG Li-hong, et al. Arsenic, lead, and cadmium pollution in rice from Hunan markets and contaminated areas and their health risk assessment[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(11): 2314-2320.
- [4] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R/OL]. [2014-04-17]. http://www.mlr.gov.cn/xwdt/jrxw/201404/t20140417_1312998.htm.
The Ministry of Environmental Protection, The Ministry of Land and Resources. The national survey of soil pollution in the bulletin[R/OL]. [2014-04-17]. http://www.mlr.gov.cn/xwdt/jrxw/201404/t20140417_1312998.htm.
- [5] 宋 伟,陈百明,刘 琳. 中国耕地土壤重金属污染概况[J]. 水土保持研究, 2013, 20(2): 293-298.
SONG Wei, CHEN Bai-ming, LIU Lin. Soil heavy metal pollution of cultivated land in China[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2013, 20(2): 293-298.
- [6] 李坤权,刘建国,陆小龙,等. 水稻不同品种对镉吸收及分配的差异[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(5): 529-532.
LI Kun-quan, LIU Jian-guo, LU Xiao-long, et al. Uptake and distribution of cadmium in different rice cultivars[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(5): 529-532.
- [7] 吴启堂,陈 卢,王广寿,等. 水稻不同品种对 Cd 吸收累积的差异和机理研究[J]. 生态学报, 1999, 19(1): 104-107.
WU Qi-tang, CHEN Lu, WANG Guang-shou, et al. Differences on Cd uptake and accumulation among rice cultivars and its mechanism[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 1999, 19(1): 104-107.
- [8] Luo L, Ma Y B, Zhang S Z, et al. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(8): 2524-2530.
- [9] Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, et al. Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(2): 750-759.
- [10] 李玉清,周雪梅,姜国辉,等. 含镉水灌溉对水稻产量和品质的影响[J]. 灌溉排水学报, 2012, 31(4): 120-123.
LI Yu-qing, ZHOU Xue-mei, JIANG Guo-hui, et al. Influence of irrigation with different concentrations of cadmium solution on rice yield and quality[J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2012, 31(4): 120-123.
- [11] 刘 韬,郭淑满. 污水灌溉对沈阳市农田土壤中重金属含量的影响[J]. 环境保护科学, 2003, 29(117): 51-52.
LIU Tao, GUO Shu-man. Effect of waste irrigation on heavy metal content in farm soil in Shenyang[J]. *Environmental Protection Science*, 2003, 29(117): 51-52.
- [12] 辛术贞,李花粉,苏德纯. 我国污灌污水中重金属含量特征及年代变化规律[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(11): 2271-2278.
XIN Shu-zhen, LI Hua-fen, SU De-chun. Concentration characteristics and changes of heavy metals in irrigation sewage in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(11): 2271-2278.
- [13] 陈卫平,吕斯丹,张炜铃,等. 再生(污)水灌溉生态风险与可持续利用[J]. 生态学报, 2014, 34(1): 163-172.

- CHEN Wei-ping, LÜ Si-dan, ZHANG Wei-ling, et al. Ecological risks and sustainable utilization of reclaimed water and wastewater irrigation [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, 34(1):163-172.
- [14] 阳承胜, 蓝崇钰, 束文圣. 重金属在宽叶香蒲人工湿地系统中的分布与积累[J]. 水处理技术, 2002, 28(2):101-104.
- YANG Cheng-sheng, LAN Chong-yu, SHU Wen-sheng. Accumulation and distribution of heavy metals in artificial wetland with typhalatifolia [J]. *Technology of Water Treatment*, 2002, 28(2):101-104.
- [15] 唐植成, 曾世东. 小城镇污水处理工艺技术的应用及发展前景[J]. 现代农业科技, 2013(3):257-258, 265.
- TANG Zhi-cheng ZENG Shi-dong. Applications and development prospects of small towns sewage treatment technology[J]. *Modern Agricultural Sciences and Technology*, 2013(3):257-258, 265.
- [16] Altundogan H S, Altundogan S, Tumen F, et al. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud[J]. *Waste Management*, 2002, 22(3):357-363.
- [17] Arshadi M, Ghiaci M, Gil A. Schiff base ligands immobilized on a nanosized $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed oxide as adsorbents for heavy metals[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50(24):13628-13635.
- [18] Quintelas C, Rucha Z, Silva B, et al. Removal of $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{Fe}(\text{III})$ and $\text{Ni}(\text{II})$ from aqueous solutions by an *E. coli* supported on kaolin[J]. *Chem Eng J*, 2009, 149(1/3):319-324.
- [19] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review[J]. *Bioresour Technol*, 2006, 97(9):1061-1085.
- [20] Zhu Z L, Ma H M, Zhang R H, et al. Removal of cadmium using MnO_2 -loaded D301 resin[J]. *Environ Sci*, 2007, 19(6):652-658.
- [21] 张洪涛, 李波, 刘继芳, 等. 西红柿镍毒害的土壤主控因子和预测模型研究[J]. 生态毒理学报, 2009, 4(4):569-576.
- ZHANG Hong-tao, LI Bo, LIU Ji-fang, et al. Major soil factors controlling nickel toxicity to tomato in a wide range of Chinese soils and the predictable models[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2009, 4(4):569-576.
- [22] 张心昱, 孙晓敏, 袁国富, 等. 中国生态系统研究网络水体 pH 和矿化度监测数据初步分析[J]. 地球科学进展, 2009, 24(9):1042-1050.
- ZHANG Xin-yu, SUN Xiao-min, YUAN Guo-fu, et al. Primary analysis of water pH and salinity monitoring data on Chinese ecosystem research network (CERN)[J]. *Advances in Earth Science*, 2009, 24(9):1042-1050.
- [23] Luo L, Ma C Y, Ma Y B, et al. New insights into the sorption mechanism of cadmium on red mud[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(5):1108-1113.
- [24] Rao K S, Anand S, Venkateswarlu P. Modeling the kinetics of $\text{Cd}(\text{II})$ adsorption on *Syzygiumcumini* L. leaf powder in a fixedbed mini column[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, 17(2):174-181.
- [25] Gupta S, Babu B V. Modeling, simulation, and experimental validation for continuous $\text{Cr}(\text{VI})$ removal from aqueous solution using sawdust as an adsorbent[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(23):5633-5640.
- [26] Kaewsarn P, Yu Q M. Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp.[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 112(2):209-213.
- [27] Lapez E, Soto B, Arias M, et al. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment[J]. *Water Research*, 1998, 32(4):1314-1322.
- [28] Altundogan H S, Tumen F. As(V) removal from aqueous solutions by coagulation with liquid phase of red mud[J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2003, 38:1247-1258.
- [29] Brunori C, Cremisini C, D'Annibale L, et al. A kinetic study of trace element leach ability from abandoned-mine-polluted soil treated with SS-MSW compost and red mud: Comparison with results from sequential extraction[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381(7):1347-1354.
- [30] Lin C, Maddocks G, Lin J, et al. Acid neutralizing capacity of two different bauxite residues (red mud) and their potential applications for treating acid sulfate water and soils[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2004, 42(6):649-657.
- [31] Yi L, Hong Y T, Wang D J, et al. Effect of red mud on the mobility of heavy metals in mining-contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2010, 29(2):191-196.
- [32] Mishra S, Tripathi R D, Srivastava S, et al. Thiol metabolism play significant role during cadmium detoxification by *Ceratophyllum demersum* L.[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(7):2155-2161.
- [33] Freeman J L, Persans M W, Nieman K, et al. Increased glutathione biosynthesis plays a role in nickel tolerance in thlaspi nickel hyperaccumulators[J]. *Plant Cell*, 2004, 16(8):2176-2191.
- [34] Hrustioger S C. Phytochelatin and their roles in heavy metal detoxification[J]. *Plant Physiology*, 2000, 123(3):25-32.
- [35] 王立群. 镉污染土壤原位修复剂及其机理研究[D]. 北京:首都师范大学, 2009.
- WANG Li-qun. Study on in-situ amendments on cadmium polluted soil and the mechanism[D]. Beijing: Capital Normal University, 2009.
- [36] 丁琼, 杨俊兴, 华璐, 等. 不同钝化剂配施硫酸锌对石灰性土壤中镉生物有效性的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(2):312-317.
- DING Qiong, YANG Jun-xing, HUA Luo, et al. Cadmium phytoavailability to cowpea decreased by rape straw with zinc sulphate in a calcareous soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(2):312-317.
- [37] 冯其明, 王倩, 刘琨, 等. 纤维蛇纹石吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 的动力学及热力学研究[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2011, 42(11):3225-3231.
- FENG Qi-ming, WANG Qian, LIU Kun, et al. Adsorption kinetics and thermodynamics of copper(II) on chrysotile[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2011, 42(11):3225-3231.
- [38] Alkan M, Demirbas O, Dogan M. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 101(3):388-396.
- [39] 龙腾, 易筱筠, 党志. 改性花生壳对水中镉的动态吸附研究[J]. 环境科学, 2012, 33(9):3177-3181.
- LONG Teng, YI Xiao-yun, DANG Zhi. Dynamic adsorption of cadmium in water on modified peanut shells[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(9):3177-3181.
- [40] Du Y, Hu X F, Wu X H, et al. Affects of mining activities on Cd pollution to the paddy soils and rice grain in Hunan Province[J]. *Central South China Environ Monit Assess*, 2013, 185(12):9843-9856.