

固定剂及其在重金属污染土壤修复中的应用^①

陶 雪, 杨 琥*, 季 荣, 李爱民

(南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023)

摘 要: 由于人类的过度开发, 部分地区土壤重金属污染日趋严重。采用向污染土壤中施加各类固定化试剂, 通过其对重金属的吸附、沉淀(共沉淀)、离子交换及络合作用等将重金属固定在土壤中, 降低其在环境中的迁移性和生物可利用性, 最终达到减少重金属污染环境风险的目标, 是修复重金属污染土壤的有效手段之一。本文概述了近年来国内外报道的各种土壤固定剂及其在重金属污染土壤修复中的应用和修复机理, 并从构效关系等角度出发, 展望了固定剂在土壤修复应用中的未来发展。

关键词: 土壤固定剂; 重金属污染土壤; 土壤修复技术

中图分类号: X53

土壤是生态环境的重要组成部分, 也是人类赖以生存的主要资源之一。近年来, 随着工业废渣的大量排放、废水灌溉农田、农药以及磷肥等的大量施用, 包括重金属在内的越来越多的污染物进入土壤中^[1-2]。据 2014 年 4 月 17 日环境保护部和国土资源部联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》报道, 在实际调查的约 6.3 亿公顷陆地国土中, 我国土壤污染物总的点超标率为 16.1%^[3]。污染类型以无机型为主, 无机污染物超标点位占全部超标点位数的 82.8%^[3]。无机重金属污染物, 如: Cd、Hg、As、Cu、Pb、Cr、Zn、Ni 等, 在土壤中移动性差、滞留时间长、不能被微生物降解, 严重恶化土壤环境质量, 并可经水、植物等介质进入人体, 最终严重影响人类健康^[4-8]。

针对土壤重金属污染状况, 人们提出了诸多治理修复技术^[9-10], 其可大致划分为 3 类: 采用物理、化学或生物的方法将重金属污染物从污染土壤中直接去除。该法可直接降低土壤中重金属总量, 无疑是最为理想的, 但其成本也高; 隔离法, 其利用各种防渗材料将污染土壤与未污染土壤或水体分开, 以减少或阻止污染物扩散造成二次污染。该方法对防渗材料要求较为严格, 工程技术要求也高; 土壤原位固定化修复法, 即向被污染土壤中施用各类固定化试剂, 通过对重金属的吸附、沉淀(共沉淀)及络合等作

用将重金属固定在土壤中, 降低其在环境中的迁移性和生物可利用性, 从而降低重金属污染的环境风险。相比于前述两种修复方法, 原位化学固定技术投入较低、操作简便、环境友好, 对大面积中、低浓度重金属污染土壤修复有明显的优势^[11-16]。

具体而言, 原位化学固定技术主要目标是降低土壤中重金属的生物有效性, 而重金属的生物有效性与其在土壤中的形态相关^[17]。Tessier^[18]利用五步化学浸提对重金属进行形态分级分析, 将土壤中重金属不同形态的生物可利用性大小划分为: 可交换态(包括水溶态) > 碳酸盐结合态 > 铁锰氧化物结合态 > 有机物以及硫化物结合态 > 残渣态。原位化学固定修复技术依据这一原理, 通过向土壤中施用固定化试剂与重金属污染物作用, 促使重金属从生物可利用性较大的形态(如可交换态即自由态)向生物可利用性较小的其他形态转化, 以降低重金属对土壤植物及微生物的毒害作用, 实现修复重金属污染土壤的目的^[10, 19-20]。

显然, 原位化学固定化修复技术关键在于选择合适的固定剂。我们一方面要求试剂本身不含重金属或者重金属含量很低, 施用到土壤之后不会带来二次污染; 另一方面是高性价比, 即固定剂的施用成本合理并且具有较高与重金属的结合力, 固定效果显著且产物稳定。目前常用的固定剂主要有: 石灰、粉煤灰等碱性材料; 磷灰石、羟基磷灰石、磷酸二氢钙等磷

基金项目: 国家自然科学基金面上基金项目(51378250, 51073077)资助。

* 通讯作者(yanghu@nju.edu.cn)

作者简介: 陶雪(1990—), 女, 河南信阳人, 硕士研究生, 主要从事重金属土壤修复研究。E-mail: 792532398@qq.com

酸盐类物质；天然的以及人工合成的沸石、膨润土、海泡石等黏土矿物质类材料；金属氧化物类材料；生物污泥、秸秆、农家肥、生物炭等有机类材料以及复合类固定剂^[16, 21-23]。各类固定剂对重金属的固定化的作用机理、效果各有差异，本文接下来将具体介绍原位固定修复技术中应用各类不同固定剂以及修复机理和研究现状等，为原位固定修复技术的实际应用以及新型高效土壤固定剂的研发提供新思路。

1 不同固定剂对重金属污染土壤的修复作用

可交换态，即自由态重金属对土壤危害性最大，从修复机理与构效关系角度出发，易于与重金属发生吸附、沉淀、离子交换以及络合等物理化学作用，进而能将其转化为危害性低的结合形态的物质，就适合作为修复重金属污染土壤的固定剂材料。

1.1 无机类固定剂

1.1.1 黏土矿物类材料 我国黏土矿物资源品种丰富、分布广泛、储量巨大、价格也较为低廉，包括膨润土矿、凹凸棒石、海泡石、沸石等。其颗粒细小，具有较大的比表面积和较高的孔隙率，对重金属离子的吸附能力较强。此外，黏土矿物多为层状结构，一般由硅氧四面体和铝（镁、铁）氧八面体按照不同规律彼此连结组成网络结构层。其层间包含可交换的无机阳离子，有一部分氧原子电子暴露在晶体表面^[24]。这种特殊分子结构及不规则性的晶体缺陷，使其对污染物具有良好的吸附性能，可通过离子交换、专性吸附及共沉淀等作用将土壤中具有活性的有毒重金属元素固定下来，阻碍其转移到植物中去，从而间接达到土壤修复的目的^[25-26]。同时，黏土矿物施用到土壤中，其特殊的结构有助于形成土壤团粒结构，增加土壤的保肥持水能力。这不仅为土壤重金属污染治理提供一条有效的途径，也有利于黏土矿物资源的综合利用。

Usman 等^[27]研究了黏土矿物对土壤重金属的固定化效果，选用钠基膨润土、钙基膨润土和沸石，施用于污水污泥沉积长达 50 年的污染土壤，该土壤为重金属 Cu、Zn、Cd、Ni 及 Pb 复合型污染土壤。试验研究了施用 20 g/kg 固定剂对土壤理化性质及微生物活动的影响情况。结果发现，添加黏土矿物后，培养期间的水溶态及可交换态重金属含量显著减少，随着培养时间的延长，土壤呼吸、微生物生物碳量显著增大。

海泡石 ($Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$) 是一种天然水合硅酸镁黏土，其结构单元为硅氧四面体和镁氧八面

体交替组成。其可以用来降低土壤中重金属的有效性，抑制植物对重金属的吸收。孙约兵和徐应明^[28]在 Cd 污染土壤中加入海泡石 (5 ~ 50 g/kg)，采用盆栽试验研究海泡石对土壤 pH、Cd 有效态含量以及对菠菜生物量和品质安全性的影响。他们发现与未施用海泡石的土壤样品相比，施用了海泡石之后，土壤 pH 有所提高且海泡石显著抑制了菠菜根部对 Cd 的吸收。

天然沸石及人工合成沸石已被广泛应用于修复重金属污染土壤。它们是一类碱性多孔含铝硅酸盐，含有大量的三维晶体结构及独特的分子结构，且带负电荷，可以在它的结构位点上引入可交换阳离子进行电中和。此外，沸石施用到土壤中还可以温和地提高土壤 pH，促进可溶态重金属形成氧化物、碳酸盐沉淀等。Haidouti^[29]试验发现当天然沸石施用量为 50 g/kg 时，紫花苜蓿茎和根中 Hg 浓度分别减少了 86.0% 和 55.4%，黑麦草中减少了 84.2% 和 58.2%。Nissen 等^[30]发现添加 5 g/kg 和 10 g/kg 的沸石在 90 天内可显著降低污泥中可移动的 Zn，同时也显著降低土壤中重金属向黑麦草的迁移。大量研究表明，沸石及合成沸石施用到土壤中后能够有效降低 Cu、Zn、Cd、Ni、Pb、Sb 等重金属的浸出量^[31-36]。

1.1.2 碱性材料 重金属在碱性环境中易形成溶解性差的结合态化合物，导致其移动性减弱，毒性也大为降低。碱性类固定剂包括石灰、红泥、炉渣、粉煤灰等，其主要作用原理为一方面通过对重金属的吸附、氧化还原、沉淀作用降低土壤中重金属的生物有效性；另一方面即消耗土壤溶液中的质子，使土壤 pH 提高，促进土壤胶体和黏粒对重金属离子的吸附，有利于生成重金属的氢氧化物或者碳酸盐沉淀，降低其生物有效性和可迁移性并进一步抑制其毒性^[37]。图 1 描述了几种常见重金属溶解性随土壤 pH 的变化情况。从图中可以看出，当 pH 提高时，重金属有效态

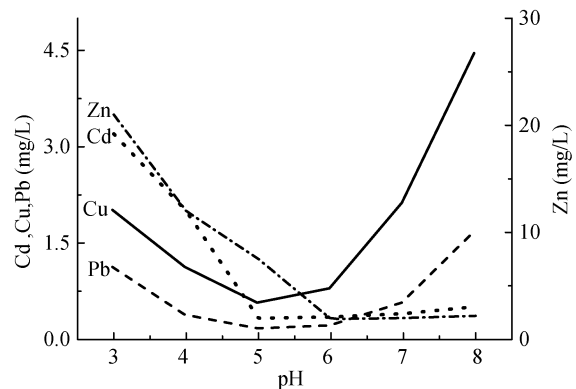


图 1 重金属溶解性随土壤 pH 的变化情况^[38]
Fig. 1 Solubility of various heavy metal ions with soil pH

含量降低。但是,土壤 pH 过高会降低某些营养物质生物利用率,带来土壤的碱化,破坏土壤结构^[38];另一方面,在强碱性条件下重金属亦可形成羟基络合物,如 $M(OH)_x^{(2-x)}$,其移动性反而增强。

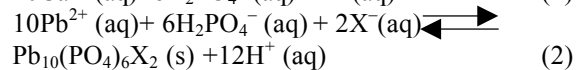
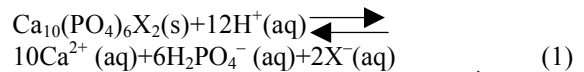
石灰或碳酸钙主要是有利于提高土壤 pH(可达到 7.0 或以上),进而促进土壤胶体表面对重金属离子的吸附作用以及重金属形成氢氧化物或碳酸盐结合态等盐类沉淀^[39]。当土壤 pH>6.5 时,汞就能形成氢氧化物或碳酸盐沉淀从而生物毒性降低。El-Azeem 等^[40]研究了石灰基废弃物(牡蛎壳、蛋壳和蛤贝壳等)对重金属(Cd、Pb)和非金属 As 污染农业土壤的修复作用,其固定剂施用量分别为 0、10、30、50、100 g/kg,试验发现施用固定剂后土壤 pH 提高,有机质(OM)与总氮(TN)含量显著增大,Cd、Pb 和 As 的酸可提取态含量显著下降,而土壤酶活性增强,微生物种群增多。张士灌区严重和中度污水灌溉区进行的大面积石灰改良试验表明施用石灰后,籽实含 Cd 量明显下降,其原因一方面是石灰对土壤 pH 的影响,其次是 Ca 离子对 Cd 的拮抗作用共同抑制了植物对 Cd 的吸收^[41]。

粉煤灰是化石燃料燃烧产生的废弃物,表面活性高且含有铁、铝氧化物。粉煤灰以其碱性特征和较强的吸附能力被用于固定土壤中的重金属;同时,它还能提供多种矿物元素,如 K 和 Ca,进而促进植物的生长^[42-49]。Scotti 等^[50]研究了不同 pH 下的粉煤灰对植物重金属吸收的影响。结果表明,施用量 30 g/kg 的粉煤灰可使植物体内 Cu、Cd、Ni 浓度降低,其中 pH 为 12 的粉煤灰比 pH 为 8 的抑制作用更明显,添加粉煤灰使土壤 pH 提高是重金属有效性降低的主要因素。

铝土矿中提取铝的过程中可以产生大量的红泥(赤泥)^[51],它是一种碱性物质,还含有大量的铁(通常为 25%~40%)和铝的氧化物(15%~20%)。红泥施用到土壤中可以有效地改善土壤的酸碱度。Lombi 等^[52]研究发现将红泥以 20 g/kg 投加量施用到被重金属污染的土壤中后,可以显著地降低可溶性重金属的浓度和植物对重金属的吸收。Lombi 等人的研究结果认为红泥的施用使得土壤 pH 提高降低重金属的移动性,同时红泥中的铁铝氧化物促进可交换态的重金属离子转化成铁氧化物,从而降低了重金属的土壤毒性。

1.1.3 磷酸盐类固定剂 天然的以及合成的磷酸盐也是修复重金属污染土壤的一类有效材料。这些磷酸盐类材料包括:易溶的磷酸盐类,如磷酸、磷酸

二氢铵、磷酸氢二铵等;中度可溶性磷酸盐,如单钙磷酸盐和二钙磷酸盐等;不溶性磷酸盐,如磷酸三钙和磷灰石(即岩磷酸盐和骨粉)等。很多研究表明含磷材料在重金属,特别是对 Pb 的固定非常成功^[19, 53-54]。含磷化合物易与重金属特别是 Pb 形成磷酸盐沉淀,并且当土壤中存在 Cl⁻、F⁻ 等卤素离子时,可以形成非常稳定的磷铅矿类物质 $[Pb_{10}(PO_4)_6X_2]$ (此处 X = F、Cl、Br、OH),反应式如下:



由反应式可以看出,这一过程受到土壤 pH、可溶性磷酸盐以及可溶态 Pb 含量等因素的影响,因而水溶性或酸性磷源是其成功固定修复的必要条件^[55-56]。

对于可溶的酸性磷酸化合物,其中磷酸被认为是最为有效的可溶酸性磷酸盐类固定剂,它易于传递和溶解 Pb,进而与游离的磷酸根形成稳定的磷铅矿类物质,但其施用到土壤后会引引起土壤 pH 的降低。Cao 等^[57-58]在试验中控制 P/Pb 摩尔比为 4.0,分别投加不同组成及配比的磷酸类材料:磷酸、磷酸二氢钙及一种磷酸盐矿石(主要成分为 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$),他们发现施加 50% 磷酸 + 5% 磷酸盐矿石时,相比于 100% 磷酸或 50% 磷酸 + 50% 磷酸二氢钙,土壤中 Pb 残渣态增加最大,可达 11%~55%,同时对土壤 pH 影响以及 P 的流失却均最小^[57];而在相同施加条件下,Cu 和 Zn 的残渣态最大增加仅分别为 13% 和 15%^[58]。同时,Cao 等^[59]对上述磷酸盐矿石固定 Pb 的分子机理进行了研究,发现两者间易形成稳定的 $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$ 物质。此外,Basta 和 McGowen 等^[60-61]尝试采用磷酸氢二铵固定矿区土壤中 Pb、Zn、Cd 重金属离子,发现在最佳施加条件下:磷酸氢二铵与土壤配比为 10 g/kg 时,可使土壤中 Pb、Zn、Cd 的有效浓度分别下降 98.9%、95.8%、94.6%^[60]。磷酸氢二铵施用到土壤中,可以提高可溶性 Pb 的含量,有利于形成磷酸铅盐沉淀物,但是同样会造成土壤的酸化。McGowen 等^[61]建议在非石灰性土壤上配合施用石灰物质来补偿由于酸性磷酸化合物施加造成的潜在土壤酸化作用。

对于不溶性磷源,其固定化作用则受控于其溶解速度,解磷菌(PSB)的存在有利于促进这一溶解过程。Park 等^[62]研究了两种土壤(SR 土壤: NH_4NO_3 可提取态 Pb 28.7 mg/kg pH 5.88,有机质含量为 7 g/kg; AH 土壤: NH_4NO_3 可提取态 Pb 42.7 mg/kg pH 5.23,

有机质 109 g/kg), 固定剂加入量分别为 P 200 mg/kg 和 800 mg/kg。结果发现可溶性磷源固定剂(磷酸氢二钾)施用后 Pb 的固定量分别为 80% 和 57%;不溶性的磷酸盐在无 PSB 时,对 SR 和 AH 土壤中 Pb 的固定化量仅分别为 40% 和 9%,而 PSB 存在时可分别提升到 60%和 17%。王立群等^[63]试验发现 20 g/kg 的羟基磷灰石用量使得 2 mg/kg 和 5 mg/kg 外源 Cd 在褐潮土中可交换态降低幅度皆可达到 45%,而且不同的磷灰石修复效果也会有所不同。

另外,对于固定 Pb,含磷化合物施用到土壤后,有时也可以形成其他矿物质如磷灰石,而不能与土壤中自由态 Pb 形成磷铅矿类物质。增加磷的施用量有助于解决这一问题,但过量磷的浸出又可能成为地表水富营养化的潜在来源;同时沉淀下来的大量磷灰石类矿物可能对土壤结构造成不利影响。此外,当污染土壤中同时含有 As 时,由于存在竞争吸附,施用含磷固定剂可能强化 As 的浸出,造成 As 污染的超标,这也是修复过程中必须考虑的一个问题。最后,磷酸盐修复重金属污染土壤的长期稳定性问题是制约其使用的重要瓶颈,磷酸盐与重金属作用时间的长短,以及稳定的重金属磷酸盐化合物是否随植物长期生长和磷源不断被吸收后而重新活化或溶解,仍需进一步的研究^[64]。

1.1.4 金属氧化物类固定剂 固定化土壤修复方法中所用的金属氧化物类固定剂主要包括铁系、铝系以及锰系金属氧化物及其矿物。金属氧化物易对重金属产生化学专性吸附,从而将重金属固定在氧化物的晶格层间。铁氧化物类的矿物质如赤铁矿、针铁矿对重金属的吸附能力很高。

前文中所提到的红泥(赤泥),也含有丰富的铁、铝氧化物,施用到土壤后这些铁、铝氧化物可与重金属离子发生专性吸附作用,降低重金属的毒害性^[65]。Liu 等^[51]在试验中分别取用 10 g 不同沉化时间的红泥进行柱吸附试验,发现红泥对 Cd、Cu、Zn 等重金属有很强的吸附容量(达 22 250 mg/kg 以上)。另外,向土壤中投放钢渣,由于其在土壤中易被氧化形成铁氧化物,对 Cd、Ni、Zn 离子有吸附和共沉淀作用,从而使重金属固定下来。富含铁、铝的固定剂在钝化 As、Cr 等阴离子型金属时也能取得较好的效果^[66]。Kumpiene 等^[19]总结了土壤重金属污染修复研究现状,指出含铁氧化物及氢氧化物对 As 污染土壤固定化效果较好,As 氧阴离子通过替代铁氧化物表面羟基而被吸附在铁氧化物表面以及形成砷铁共沉淀而被固定下来^[67-69]。高价铁还能与 As() 等发生氧化还原作用。但是,FeO_x 的表面电

荷依赖于土壤 pH,其吸附能力随土壤 pH 的降低而减弱。因此,在酸性土壤中施用金属类矿物质要同时施用土壤 pH 调节剂来强化吸附固定作用^[70-71]。

另外,铁铝氧化物以及含锰氧化物也可以吸附 As 污染物,X 射线吸收精细结构谱(XAFS)证实它们可以形成稳定的具有双齿双核结构特征的复合物^[72-73]。但是,铁锰氧化物固定剂成本相对较高,同时 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 对作物存在着潜在毒害风险,限制了其在实际生产中的应用。

1.2 有机类固定剂

除无机固定剂外,有机类固定剂在土壤修复中也起到积极作用。有机类材料可以提供大量的特异性和非特异性的吸附位点,它们一般含有多种活性基团(如:COO⁻、-NH₂、=NH、=PO₄、-S⁻、-O⁻等),可作为配位体与重金属发生络合或螯合作用形成稳定的络合物和有机配位体,从而固定土壤中的重金属。例如:Karlsson 等^[74]利用 XAFS 研究发现,污染土壤中 Cd 可与有机质中的羧基(RCOOH)及巯基(RSH)形成稳定的络合物。其次,有机质如枯枝落叶中含有丰富的有机碳^[75],施用到土壤后可以提高土壤有机碳的积累而提高土壤的肥力,降低重金属的流动性,同时还可以促进土壤微生物的活性,提高土壤质量^[76-77]。

1.2.1 天然有机类材料 有机类固定剂从来源上可分为天然、合成以及衍生化有机材料等。其中天然有机类材料最为常用,包括农作物废弃物(秸秆、枯枝落叶等)、农副业有机废料(畜禽粪便等)、人类生活废弃物(城乡生活垃圾)、腐殖物质等。天然有机类固定剂来源广泛、价格便宜且可再生,在土壤修复中有着广阔的应用前景。

华珞等^[78]通过苗期玉米盆栽试验研究了不同施加量猪廐肥(0、100、200 g/kg 土)对土壤中外源性重金属 Cd 和 Zn 形态转化、迁移规律和植物生长的影响,研究发现施入有机肥后能显著提高 Cd、Zn 污染土壤中小麦籽粒产量。Tapia 等^[79]利用松树皮堆肥、蘑菇渣、生物污泥固定重金属 Cd,发现污泥固定化效果更好,这归因于污泥的腐殖化程度较高,有机质含量高,有利于吸附络合重金属 Cd。Farrell 和 Jones^[80]则利用城市垃圾衍生的堆肥以一定的体积比例施用来改善重金属(As、Cu、Pb、Zn)复合污染的强酸性土壤,发现堆肥降低了土壤中重金属的浸出程度,提高了土壤的营养水平。

然而,当土壤中有有机质分解条件较好的情况下,施用的有机固定化试剂如堆肥污泥等固定重金属离子的能力及稳定性将大幅度下降。Almas 等^[81]在试

验中发现向土壤中施用有机质(猪粪等),土壤中的溶解性有机质含量显著提高,但土壤重金属 Cd 和 Zn 的溶解度也增大。这是由于有机质与重金属 Cd 和 Zn 形成可溶性有机金属复合物,因而增加了重金属的移动性。另外,有机类固定剂固定土壤中的重金属在单一重金属污染土壤中应用较多,而对复合类污染修复研究较少。同时,诸如污泥、堆肥等有机质在施用过程中,其本身自然含有的重金属等有毒有害物质也是限制其应用的重要因素之一。

此外,腐殖物质作为分解有机质中含量最丰富的有机类材料在农业中应用也十分广泛。施用腐殖物质类肥料到土壤中,可以增加土壤中有机质含量;同时,腐殖物质含有丰富的含氧功能团如羧基、酚基、羟基、烯醇和羰基,可作为螯合剂,与土壤中重金属离子稳定结合。Halim 等^[82]以 2 g/kg(固定剂/土)的比例向污染土壤中投加腐殖物质,发现施用后土壤中有机碳含量增高,同时普遍降低了水溶态和可交换态 Cu、Pb、Zn、Ni 等重金属的可提取量,这是由于腐殖物质易于与重金属形成复合物。然而,腐殖物质与重金属间的螯合作用既可固化,也可活化土壤中重金属^[83]。Evangelou 等^[84]发现,土壤中施用 0、10、20 g/kg 腐殖酸后,土壤中 Cd 得到活化,但同时使得植物对 Cd 的吸收作用显著增大。

1.2.2 生物炭 生物炭(Biochar, BC)也称生物质炭,是指生物质在缺氧或无氧条件下热裂解得到的一类含炭的、稳定的、高度芳香化的固态物质。生物炭的原材料多限于生物残留物如木材、秸秆、果壳、生活垃圾、污泥等^[85-86]。生物质经炭化后,具有较大的孔隙度和比表面积,施用到土壤中后,可以增大土壤的比表面积、降低土壤的体积质量与密度^[87-89],并使其对重金属有较强的吸附作用;它的表面还含有丰富的 -COOH、-COH 和 -OH 等含氧官能团,有较强的配位能力,易与重金属发生络合作用。另一方面,生物炭大都呈碱性,有助于提高土壤 pH,降低土壤中重金属的移动性^[90]。

此外,不同的原材料和不同生产环境条件(热解温度、停留时间等)所得到的生物炭,在表面结构、pH、灰分含量以及比表面积等理化性质上均有一定的差异^[91-92]。相对高的热解温度生产的生物炭的比表面积、微孔量及疏水性较高,适于去除有机污染物;而在较低温度下获得的生物炭表面含有更多的含氧官能团,可以通过静电吸引、沉淀等去除重金属等无机污染物。此外,生物炭自身还含有一定的养分和营养元素,施用到土壤后,能增加土壤有机质、提高土壤肥力、增加农作物产量^[93-96]。

Beesley 等^[97]用橡木、欧洲白蜡树、梧桐树、梓木和櫻桃树在 400 °C 下制备生物炭,施入土壤后,土壤浸出液中 Cd 和 Zn 的浓度分别降低了 300 倍和 45 倍。Lu 等^[98]用竹子和水稻秸秆制备生物炭,分别取 0、10、50 g/kg 的投加量施用于修复 Cd、Cu、Pb、Zn 复合污染的砂质稻田壤土,试验发现经生物炭改良后的土壤 pH 显著提高,尤其是施用粒度小、剂量高的生物炭时,且 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的浸出量也明显降低。Fellet 等^[99]利用果园的残枝制备得到的生物炭修复固定尾矿中的重金属,分别以 0、10、50、100 g/kg 的剂量施用生物炭后发现土壤 pH、营养物质含量以及土壤阳离子交换容量有所提高,重金属 Cd、Pb、Tl、Zn 的浸出量降低。Cao 等^[100]利用牛粪制备的生物炭修复污染土壤,分别以 0、25、50 g/kg 的投加量向污染土壤中施用生物炭并连续培养 210 天,发现随着培养时间的延长及施用量的增加,土壤中重金属 Pb 的浸出量显著下降,蚯蚓体内的重金属含量也明显降低。Jiang 等^[101]则利用秸秆制备生物炭,其施用剂量分别为 0、30、50 g/kg,试验发现随着施用剂量的增大,土壤 pH 显著提高,电负性增强,酸可提取态 Cu、Pb 含量显著降低。因此,生物炭由于价格低廉并且可以实现碳固定、土壤培肥、污染治理、农业副产品/废物的回收利用和资源化等^[102-105],有着广阔的应用前景。

但是,研究同时表明,施用生物炭可能提高土壤中某些重金属或非金属元素(尤其是阴离子型)的移动性。Beesley 等^[97]采用硬木来源的生物炭,施用到多元素(As、Cu、Cd、Zn)复合污染的土壤中,发现与未处理的土壤相比,Cu 和 As 移动性增强,而 Cd 和 Zn 被固定在土壤中。相似地, Park 等^[106]也曾在试验中发现,施用 50 g/kg 的鸡粪制得的生物炭后,土壤溶解性有机碳含量增加进而导致 Cu 的移动性增强,但也将 As(V) 还原至 As(III),提高了 As 的移动性。因此在实际应用中,针对多种重金属元素复合污染的土壤必须预先试验生物炭的固定效果,避免一种重金属含量达标而另一种超标的结果。

另外,生物炭在固定重金属的过程中,一些植物营养物质也同时被固定下来;并且当生物炭与土壤混合后,土壤中的自然降解过程和土壤的理化性质会影响生物炭与污染物质的络合平衡,固定下的重金属可能会随着生物炭的降解而再一次活化。尽管生物炭去除各类有机、无机污染物效果理想,但是在土壤修复中的应用还不及堆肥或粪肥作用,而且生物炭与土壤、微生物、植物之间相互影响的作用机理尚不清楚,仍需进一步的研究,同时还需要进行实际田间试验预

测其修复的长期有效性^[96, 107]。

1.3 复合类固定剂

不同类型的固定化试剂对不同重金属固定效果存在差异,对重金属有一定的专一性和选择性。在实际应用中,由于土壤重金属污染常为多种金属的复合污染,单一的固定化试剂施用到土壤中难以达到理想的修复效果。复合类固定剂(包括无机类-无机类、无机类-有机类等)的应用能够有效克服单一固定化试剂存在的问题,从而取得较好的修复效果。

Cao 等^[57-58]主张水溶性磷酸盐可与碱性固定剂联合使用,降低对土壤的酸化效应;不同种类的磷酸盐(水溶性磷酸盐与难溶性磷酸盐)配合使用,水溶性磷酸盐可以快速将重金属有效浓度降低至可接受水平,而难溶性磷酸盐则可以提供稳定的磷源,从而保持长久稳定地固定重金属,这样既能防止固定剂对土壤 pH 影响过大,还可降低土壤可溶性磷含量、避免磷富营养化且修复效果也更为理想。Wang 和 Chen^[108]对 Cd、Cu、Pb、Zn 复合污染土壤的田间试验发现, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 与 CaCO_3 分别以 62.5、21、5 g/kg 的投加量施用到土壤中后,重金属固定效果非常显著,同时避免了单独使用一种固定剂所带来的显著改变土壤 pH 的不利影响。Zhou 等^[109]选用两组复合固定剂(石灰石+海泡石,羟基组氨酸+沸石)并且以 2、4、8 g/kg 的投加量施用于 Pb、Cd、Cu、Zn 复合污染的稻田中。他们发现,施用复合固定剂后,土壤的 pH、阳离子交换量(CEC)都显著提高,可交换态重金属离子含量降低,抑制了水稻对重金属的吸收。

另外,无机-有机修复材料的联用也十分广泛,大量的研究证实其对重金属的吸附、络合、凝聚、沉淀等能力大于单一的无机或有机固定试剂。从作用机制上看,一方面有机质可缓冲无机类固定剂给土壤可能带来的 pH 影响;另一方面,无机类如黏土矿物较为稳定,有利于形成更稳定的重金属复合物,避免有机质迅速降解而带来的风险,达到协同和互补的效果^[110-111]。Van Herwijnen 等^[112]发现堆肥与黏土矿物质混合使用保证钝化效果的持久性,他们采用斜发沸石、膨润土矿物质强化堆肥,分别以 70、140、200 g/kg 的投配比施用到污染水平不同的土壤中,取得较好的固定化效果。Shi 等^[113]利用沸石和腐殖物质共同修复 Pb 污染菜园土,他们先以 0、5、10、20 g/kg 投配比施用沸石并测定重金属固定化效果,在该基础上进一步向每盆土样中继续投加 60 g 腐殖酸铵,结果发现沸石和腐殖物质混合物更能显著降低植物体中 Pb 的浓度。Kumpiene 等^[114]试验发现粉煤灰及天然有机物

质泥炭土混合物以 50 g/kg 的投加量施用到土壤中后,与未经处理的土样相比,土壤中 Cu 与 Pb 的浸出量降低了两个数量级。Castaldi 等^[115]研究了沸石、堆肥和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对 Pb、Cd、Zn 污染土壤的固定化作用,施用固定剂后显著降低了重金属的生物有效性并且提高了植物的生长状况。Pogrzeba 等^[116]则利用粉煤灰、污泥混合物作固定剂,分别以 0、5、10、30 g/kg 的投加量施用到 Pb、Cd、Zn 复合污染土壤中,试验发现施用复合固定剂能够显著抑制植物对上述 3 种重金属的吸收,同时导致了土壤 pH 的升高,并且促进土壤中细菌和真菌的生长。由此可见利用有机质有效地配合无机类材料原位固定重金属污染物有着更为显著的优势。

2 展望

土壤修复的最终目标是充分恢复土壤自身净化能力及其正常功能。这就应当重点加强环境保护力度,首先避免含重金属的废水进入环境,注意重金属尾矿的处置,防止重金属淋溶进入土壤环境,从源头上消除重金属对土壤的污染。但是,采用人工主动干预的措施也不失为一种快速有效治理土壤污染的手段。其中,土壤原位固定化技术由于具有:操作上简单易行,治理费用、周期、难度相对较低等特点,特别是对中、轻度重金属污染土壤,修复效果好,环境风险也低,有着广阔的应用前景。

土壤固定剂的选择无疑是土壤原位固定化技术成功的关键:总体而言,应注意目标与手段的平衡,其应具有绿色化、高效化、长期稳定化及低成本化等重要特征。既要满足金属稳定化效率,也要尽量避免固定剂的施用可能带来的二次污染;另一方面,针对不同土壤重金属污染特征,从材料的构效关系及修复机制出发(表 1 小结了不同类型土壤固定剂及其修复机理),根据土壤中重金属不同形态的生物可利用性大小关系^[18],大力开发能高效地将重金属从自由态转变为固定态的新型固定剂材料。其中生物有机类固定剂,如生物炭,不仅有着较大的比表面积,同时其表面还含有丰富的含氧官能团,与重金属有较强的吸附及配位络合作用,以及良好的土壤 pH 调节性能,是当前土壤修复技术的热点课题之一;

此外,人们对单一固定剂治理单一重金属污染的应用较多,而对复合型固定剂及其对单一与复合重金属污染治理的系统研究则较少。因而,复合型固定剂的开发与应用,及其修复机理和固定化效果的长期稳定性等也是目前土壤重金属污染修复技术重要研究方向之一。

表 1 各类型固定剂及其修复机理表
Table 1 Various stabilizers and their mechanisms in soil remediation

分类	名称	重金属	修复机理
无机类固定剂	黏土矿物类材料	膨润土 ^[27] 、凹凸棒、海泡石 ^[28] 、沸石 ^[29-36] 等	Pb、Zn、Cd、Hg
	碱性材料	石灰 ^[39-41] 、红泥 ^[51-52] 、粉煤灰 ^[47-50] 、石灰石等	Cd、Pb、Hg、Cr、Ni、Zn
	磷酸盐类	易溶性的如磷酸氢二铵；难溶的如磷灰石、羟基磷灰石 ^[57-63]	Pb、Cd、Cu、Zn
	金属氧化物类	Fe ₂ O ₃ 、Al ₂ O ₃ 、MnO ₂ 等 ^[51, 67-69]	As、Cr、Cd、Zn
有机类固定剂	天然有机类材料	稻壳、秸秆、枯枝落叶、堆肥、粪肥 ^[78-80] 、腐殖物质 ^[82,84] 、生物炭 ^[97-101]	Zn、Mn、Cu、Fe
			As、Cr、Pb、Cu、Zn、Cd、Ni
复合类固定剂	无机-无机类	溶解性不同的磷酸盐类物质联用、磷酸盐类+碱性材料 ^[57-58,108-109]	Cd、Cu、Pb、Zn、As、Ni
	无机-有机类	粉煤灰+秸秆、蒙脱石+稻草、蒙脱石+鸡粪、沸石+堆肥 ^[112-116]	Cd、Cu、Pb、Zn、As、Ni

但是,原位化学固定修复技术并非一种永久的修复措施,它只改变了重金属在土壤中的形态,金属元素仍保留在土壤中,仍然可能再度活化。另外,它难以大规模处理污染土壤,并且有可能导致土壤理化性质的改变、生物活性下降和土壤肥力退化等问题。此外,重金属污染土壤的修复是一个系统工程,简单依赖单一的修复技术很难达到预期效果,如何将包括原位化学固定修复技术在内的多种修复技术联用从而有效提高土壤修复的综合效率是其未来发展的一个重要方向。

参考文献：

- [1] Shao XX, Huang B, Zhao YC, Sun WX, Gu ZQ, Qian WF. Impacts of human activities and sampling strategies on soil heavy metal distribution in a rapidly developing region of China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 104: 1-8
- [2] Chen RS, Ye C. Resolving soil pollution in China[J]. *Nature*, 2014, 505: 483
- [3] 环境保护部和国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[Z]. 2014-4-17. <http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/W020140417558995804588.pdf>
- [4] Wei B, Yang L. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China[J]. *Microchemical Journal*, 2010, 94(2): 99-107
- [5] Cheng S. Heavy metal pollution in China: Origin, pattern and control[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2003, 10: 192-198
- [6] Cai QY, Mo CH, Li HQ, Lu HX, Zeng QY, Li YW, Wu XL. Heavy metal contaminations in urban soils and dusts in Guangzhou, South China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(2): 1 095-1 106
- [7] Giller KE, Witter E, McGrath SP. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: A review[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 1998, 30(10-11): 1 389-1 414
- [8] 骆永明, 滕应. 我国土壤污染退化状况及防治对策[J]. *土壤*, 2006, 38(5): 505-508
- [9] Kiikkila O, Perkiomaki J, Barnette M, Derome J, Pennanen T, Tulisalo E, Fritze H. In situ bioremediation through mulching of soil polluted by a Copper-Nickel Smelter[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30: 1 134-1 143
- [10] 龙新宪, 杨肖娥. 重金属污染土壤修复技术研究的现状与展望[J]. *应用生态学报*, 2002, 13(6): 757-762
- [11] 曹心德. 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): 1 441-1 454
- [12] Brown S, Chaney R, Hallfrisch J, Ryan JA, Berti WR. In situ soil treatments to reduce the phyto- and bioavailability[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(2): 522-531
- [13] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, Kumpiene J, Park J, Makino T, Kirkham MB, Scheckel K. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils--to mobilize or to immobilize[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266: 141-166
- [14] Zhou YF, Haynes RJ, Naidu R. Use of inorganic and organic wastes for in situ immobilisation of Pb and Zn in a contaminated alkaline soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(4): 1 260-1 270
- [15] 王立群. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. *应用生态学报*, 2009, 20(5): 1 214-1 222
- [16] Guo G, Zhou Q, Ma LQ. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: A review[J]. *Environmental Monitoring Assessment*, 2006, 116(1-3): 513-528
- [17] 窦磊, 周永章. 土壤环境中重金属生物有效性评价方法及其环境学意义[J]. *土壤通报*, 2007, 38(3): 576-584

- [18] Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844–851
- [19] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments--a review[J]. *Waste Management*, 2008, 28(1): 215–225
- [20] Fawzy EM. Soil remediation using in situ immobilisation techniques[J]. *Chemistry and Ecology*, 2008, 24(2): 147–156
- [21] Gray CW, Dunham SJ, Dennis PG, Zhao FJ, McGrath SP. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142(3): 530–538
- [22] Lee SH, Lee JS, Choi YJ, Kim JG. In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(8): 1 069–1 075
- [23] Zhou YF, Haynes RJ. Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40(11): 909–977
- [24] 杭小帅, 周健民, 王火焰, 沈培友. 粘土矿物修复重金属污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2007, 1(09): 113–120
- [25] 刘云, 董元华, 杭小帅, 马毅杰. 环境矿物材料在土壤环境修复中的应用研究进展[J]. *土壤学报*, 2011, 48(3): 629–638
- [26] Prost R, Yaron B. Use of modified clays for controlling soil environmental quality[J]. *Soil Science*, 2001, 166(12): 880–895
- [27] Usman A, Kuzyakov Y, Stahr K. Effect of clay minerals on immobilization of heavy metals and microbial activity in a sewage sludge-contaminated soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2005, 5(4): 245–252
- [28] 孙约兵, 徐应明. 海泡石对镉污染红壤的钝化修复效应研究[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(6): 1 465–1 472
- [29] Haidouti C. Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites[J]. *Science of the Total Environment*, 1997, 208(1–2): 105–109
- [30] Nissen LR, Lepp NW, Edwards R. Synthetic zeolites as amendments for sewage sludge-based compost[J]. *Chemosphere*, 2000, 41(1–2): 265–269
- [31] Gworek B. The Effect of zeolites on copper uptake by plants growing in contaminated soils[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 1993, 15(1): 1–7
- [32] Lin CF, Lo SS, Lin HY, Lee YC. Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, 60(3): 217–226
- [33] Gworek B. Lead inactivation in soils by zeolites[J]. *Plant and Soil*, 1992, 143(1): 71–74
- [34] Gworek B. Inactivation of cadmium in contaminated soils using synthetic zeolites[J]. *Environmental Pollution*, 1992, 75(3): 269–271
- [35] Shi WY, Shao HB, Li H. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(1): 1–6
- [36] Querol X, Alastuey A, Moreno N, Alvarez-Ayuso E, Garcia-Sanchez A, Cama J, Ayora C, Simon M. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(2): 171–180
- [37] Lombi E, Hamon RE, McGrath SP, McLaughlin MJ. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(5): 979–984
- [38] Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace elements in soils and plants[M]. USA: CRC Press, 1992
- [39] Derome J. Detoxification and amelioration of heavy-metal contaminated forest soils by means of liming and fertilisation[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 107(1): 79–88
- [40] El-Azeem SAMA, Ahmad M, Usman ARA, Kim KR, Oh SE, Lee SS, Ok YS. Changes of biochemical properties and heavy metal bioavailability in soil treated with natural liming materials[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 70(7): 3 411–3 420
- [41] 陈涛, 吴燕玉, 张学询, 孔庆新, 张士灌. 区镉土改良和水稻镉污染防治研究[J]. *环境科学*, 1980(5): 7–11
- [42] Gupta AK, Singh RP, Ibrahim MH, Lee BK. Fly Ash for Agriculture: Implications for Soil Properties, Nutrients, Heavy Metals[J]. *Plant Growth and Pest Control*, 2012, 8: 269–286
- [43] Khandkar UR, Gangwar MS, Srivastava PC, Singh M. Effect of coal fly ash application on the elemental composition and yield of some crops and on the properties of a calcareous soil[J]. *Acta Agronomica Hungarica*, 1996, 44(2): 141–151
- [44] Kumar D, Singh B. The use of coal fly ash in sodic soil reclamation[J]. *Land Degradation & Development*, 2003, 14(3): 285–299
- [45] Matsi T, Keramidis VZ. Fly ash application on two acid soils and its effect on soil salinity, pH, B, P and on ryegrass growth and composition[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 104(1): 107–112
- [46] Rautaray SK, Ghosh BC, Mitra BN. Effect of fly ash, organic wastes and chemical fertilizers on yield, nutrient uptake, heavy metal content and residual fertility in a rice-mustard cropping sequence under acid lateritic soils[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 90(3): 275–283
- [47] Jang A, Kim IS. Solidification and stabilization of Pb, Zn, Cd and Cu in tailing wastes using cement and fly ash[J]. *Minerals Engineering*, 2000, 13(14–15): 1 659–1 662
- [48] Hu X, Yuan X, Dong L. Coal fly ash and straw immobilize Cu, Cd and Zn from mining wasteland[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2013, 12(2): 289–295
- [49] Jala S, Goyal D. Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production - A review[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(9): 1 136–1 147
- [50] Scotti IA, Silva S, Baffi C. Effects of fly ash pH on the uptake of heavy metals by chicory[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1999, 109(1–4): 397–406

- [51] Liu Y, Lin C, Wu Y. Characterization of red mud derived from a combined bayer process and bauxite calcination method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1-2): 255–261
- [52] Lombi E, Zhao FJ, Zhang GY, Sun B, Fitz W, Zhang H, McGrath SP. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118(3): 435–443
- [53] Zupančič M, Bukovec P. A holistic approach to phosphate stabilization treatment of metal contaminated soil[M]. *Proceedings of the 16th International Conference on Heavy Metals in the Environment, E3S Web of Conferences*. 2013, 1: 35004
- [54] Liang Y, Cao XD, Zhao L, Arellano E. Biochar- and phosphate-induced immobilization of heavy metals in contaminated soil and water: Implication on simultaneous remediation of contaminated soil and groundwater[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(6): 4 665–4 674
- [55] Hettiarachchi GM, Pierzynski GM, Ransom MD. In situ stabilization of soil lead using phosphorus[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(4): 1 214–1 221
- [56] Miretzky P, Fernandez-Cirelli A. Phosphates for Pb immobilization in soils: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2008, 6(3): 121–133
- [57] Cao XD, Ma LQ, Chen M, Singh SP, Harris WG. Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(24): 5 296–5 304
- [58] Cao RX, Ma LQ, Chen M. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 122(1): 19–28
- [59] Cao XD, Ma LQ, Rhue DR, Appel CS. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3): 435–444
- [60] Basta NT, McGowen SL. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 127(1): 73–82
- [61] McGowen SL, Basta NT, Brown GO. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(2): 493–500
- [62] Park JH, Bolan N, Megharaj M, Naidu R. Comparative value of phosphate sources on the immobilization of lead, and leaching of lead and phosphorus in lead contaminated soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(4): 853–860
- [63] 王立群, 罗磊, 马义兵, 华璐, 郭海涛. 不同钝化剂和培养时间对 Cd 污染土壤中可交换态 Cd 的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(6): 1 098–1 105
- [64] Bolan NS, Adriano DC, Naidu R. Role of phosphorus in (im)mobilization and bioavailability of heavy metals in the soil-plant system[J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, 177: 1–44
- [65] Li Y, Wang J, Su Y, Peng X, Liu J, Luan Z. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing arsenic transport in red mud[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 70(4): 1 775–1 782
- [66] Chlopecka A, Adriano DC. Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops[J]. *Science of the Total Environment*, 1997, 207(2–3): 195–206
- [67] Xendis A, Stouraiti C, Papassiopi N. Stabilization of Pb and As in soils by applying combined treatment with phosphates and ferrous iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1–3): 929–937
- [68] Tokoro C, Yatsugi Y, Koga H, Owada S. Sorption mechanisms of arsenate during coprecipitation with ferrihydrite in aqueous solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 44(2): 638–643
- [69] Bang S, Korfiatis GP, Meng XG. Removal of arsenic from water by zero-valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 121(1–3): 61–67
- [70] Xu YH, Zhao DY. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles[J]. *Water Research*, 2007, 41(10): 2 101–2 108
- [71] Waychunas GA, Kim CS, Banfield JF. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments Unique properties and contaminant scavenging mechanisms[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2005, 7(4–5): 409–433
- [72] Foster AL, Brown GE, Parks GA. X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxides[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(11): 1 937–1 953
- [73] Luo L, Zhang S, Shan XQ, Jiang W, Zhu YG, Liu T, Xie YN, McLaren RG. Arsenate sorption on two Chinese red soils evaluated with macroscopic measurements and extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(12): 3 118–3 124
- [74] Karlsson T, Elgh-Dalgren K, Bjorn E, Skyllberg U. Complexation of cadmium to sulfur and oxygen functional groups in an organic soil[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(3): 604–614
- [75] Brown S, Chaney RL, Hallfrisch JG, Xue Q. Effect of biosolids processing on lead bioavailability in an urban soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(1): 100–108
- [76] Tejada M, Hernandez MT, Garcia C. Application of two organic amendments on soil restoration: effects on the soil biological properties[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, 35(4): 1 010–1 017
- [77] Leifeld J, Siebert S, Kogel-Knabner I. Biological activity and organic matter mineralization of soils amended with biowaste composts[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2002, 165(2): 151–159
- [78] 华璐, 白铃玉, 韦东普, 陈世宝. 有机肥-镉-锌交互作用对土壤镉锌形态和小麦生长的影响[J]. *中国环境科学*, 2002(4): 59–63

- [79] Tapia Y, Cala V, Eymar E, Frutos I, Garate A, Masaguer A. Chemical characterization and evaluation of composts as organic amendments for immobilizing cadmium[J]. *Bioresource and Technology*, 2010, 101(14): 5 437–5 443
- [80] Farrell M, Jones DL. Use of composts in the remediation of heavy metal contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1-3): 575–582
- [81] Almas AR, McBride MB, Singh BR. Solubility and lability of cadmium and zinc in two soils treated with organic matter[J]. *Soil Science*, 2000, 165(3): 250–259
- [82] Halim M, Conte P, Piccolo A. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(1): 265–275
- [83] Wang SL, Mulligan CN. Enhanced mobilization of arsenic and heavy metals from mine tailings by humic acid[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(2): 274–279
- [84] Evangelou MW, Daghan H, Schaeffer A. The influence of humic acids on the phytoextraction of cadmium from soil[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(3): 207–213
- [85] 李力, 刘娅, 陆宇超. 生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J]. *环境化学*, 2011, 30(8): 1 411–1 422
- [86] 徐楠楠, 林大松, 徐应明. 生物炭在土壤改良和重金属污染治理中的应用[J]. *农业环境与发展*, 2013, 30(4): 29–35
- [87] Atkinson CJ, Fitzgerald JD, Hipps NA. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: A review[J]. *Plant and Soil*, 2010, 337(1–2): 1–18
- [88] Biederman LA, Harpole WS. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: A meta-analysis[J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2013, 5(2): 202–214
- [89] Jeffery S, Verheijen FGA, Van der Velde M, Bastos AC. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2011, 144(1): 175–187
- [90] Ahmad M, Rajapaksha AU, Lim JE, Zhang M, Bolan N, Mohan D, Vithanage M, Lee SS, Ok YS. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 19–33
- [91] Uchimiya M, Wartelle LH, Klasson KT, Fortier CA, Lima IM. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(6): 2 501–2 510
- [92] Uchimiya M, Lima IM, Klasson KT, Wartelle LH. Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(8): 935–940
- [93] Beesley L, Moreno-Jimenez E, Gomez-Eyles JL, Harris E, Robinson B, Sizmur T. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3 269–3 282
- [94] Uchimiya M, Klasson KT, Wartelle LH, Lima IM. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(10): 1 431–1 437
- [95] Zhang X, Wang H, He L, Lu K, Sarmah A, Li J, Bolan NS, Pei J, Huang H. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(12): 8 472–8 483
- [96] Tang J, Zhu W, Kookana R, Katayama A. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2013, 116(6): 653–659
- [97] Beesley L, Moreno-Jimenez E, Gomez-Eyles JL. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(6): 2 282–2 287
- [98] Lu K, Yang X, Shen J, Robinson B, Huang H, Liu D, Bolan N, Pei J, Wang H. Effect of bamboo and rice straw biochars on the bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn to *Sedum plumbizincicola*[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2014, 191: 124–132
- [99] Fellet G, Marchiol L, Delle Vedove G, Peressotti A. Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(9): 1 262–1 267
- [100] Cao XD, Ma L, Liang Y, Gao B, Harris W. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(11): 4 884–4 889
- [101] Jiang J, Xu RK, Jiang TY, Li Z. Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229: 145–150
- [102] Ennis CJ, Evans AG, Islam M, Ralebitso-Senior TK, Senior E. Biochar: Carbon sequestration, land remediation, and impacts on soil microbiology[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, 42(22): 2 311–2 364
- [103] Jiang Z, Zheng H, Li F, Wang Z. Research Progress on biochar carbon sequestration technology[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(8): 3 327–3 333
- [104] 谢祖彬, 刘琦, 许燕萍, 朱春悟. 生物炭研究进展及其研究方向[J]. *土壤*, 2011, 43(6): 857–861
- [105] 袁金华, 徐仁扣. 生物炭对酸性土壤改良作用的研究进展[J]. *土壤*, 2012, 44(4): 541–547
- [106] Park JH, Choppala GK, Bolan NS. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals[J]. *Plant Soil*, 2011, 348(1–2): 439–451
- [107] Bian R, Chen D, Liu XY, Cui L, Li L, Pan G, Xie D, Zheng J, Zhang X, Zheng J, Chang A. Biochar soil amendment as a solution to prevent Cd-tainted rice from China: Results from a cross-site field experiment[J]. *Ecological Engineering*, 2013, 58: 378–383
- [108] Wang YM, Chen TC. Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 88(1): 63–74

- [109] Zhou H, Zhou X, Zeng M, Liao BH, Liu L, Yang WT, Wu YM, Qiu QY, Wang YJ. Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 101: 226–232
- [110] Ruttens A, Mench M, Colpaert JV. Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on phytotoxicity and plant availability of metals[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(2): 524–532
- [111] Brown S, Chaney RL, Hallfrisch JG, Xue Q. Effect of biosolids processing on lead bioavailability in an urban soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(1): 100–108
- [112] Van Herwijnen R, Hutchings TR, AiTabbaa A, Moffat AJ, Johns ML, Ouki SK. Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150(3): 347–354
- [113] Shi WY, Shao HB, Li H, Shao MA, Du S. Co-remediation of the lead-polluted garden soil by exogenous natural zeolite and humic acids[J]. *Journal of Hazardous Material*, 2009, 167(1–3): 136–140
- [114] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(1): 365–373
- [115] Castaldi P, Santona L, Melis P. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(3): 365–371
- [116] Pogrzeba M, Galimska-Stypa J, Krzyżak A. Sewage sludge and fly ash mixture as an alternative for decontaminating lead and zinc ore regions[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(1): 4 120–4 130

Stabilizers and Their Applications in Remediation of Heavy Metal-contaminated Soil

TAO Xue, YANG Hu*, JI Rong, LI Ai-min

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Heavy metal pollution of soil in some regions has been causing increasingly serious problems due to the overdevelopments of natural resources by human beings. In-situ immobilization technology by addition of various stabilizers to soil has been proven to be one of the most effective ways in soil remediation. The heavy metal contaminants can be retained in stable solid phase through the effects of adsorption, precipitation or co-precipitation, ion exchange, and chemical coordination, thereby the mobility and bioavailability of the heavy metals were decreased. This review summarized various stabilizers reported in recent years and their application in remediation of heavy metal-contaminated soil. The mechanisms for the stabilization of heavy metals in soil were also discussed. The development trends were forecasted on the basis of the structure-activity relationship of the stabilizers.

Key words: Stabilizers; Heavy metal contaminated soil; Soil remediation