

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2021.04.004

彭瑜, 王海娟, 王宏宾. 农田土壤砷、镉协同钝化修复的研究进展. 土壤, 2021, 53(4): 692–699.

农田土壤砷、镉协同钝化修复的研究进展^①

彭瑜, 王海娟, 王宏宾*

(昆明理工大学环境科学与工程学院/云南省土壤固碳与污染控制重点实验室, 昆明 650500)

摘要: 由于砷和镉的化学行为不同, 为使用化学法实现农田土壤中两元素协同钝化修复增加了难度。本文综述了近几年来砷、镉协同钝化修复的材料和使用效果, 其中应用较多的是复合钝化剂和改性钝化剂。复合钝化剂在施加方式上略微复杂, 但制备工艺较为简单, 钝化效果比单一钝化剂更胜一筹; 从钝化剂的性质上看, 改性钝化剂效果好且施加量少, 但其制备工艺比不改性的钝化剂复杂, 限制其大面积推广使用, 因而简化改性材料的制备流程是砷、镉协同钝化修复的一大突破口。此外, 文章从吸附、化学沉淀、络合、螯合作用等方面, 归纳了砷、镉协同钝化的机理, 并介绍了田间砷、镉协同钝化修复的案例; 最后, 对目前农田土壤砷、镉协同钝化修复研究提出了 5 个亟待解决的科学问题——钝化剂的有效性、持久性、安全性、普适性和经济性, 并对该领域今后的发展趋势如深入研究如何提高钝化修复材料的普适性, 重点关注钝化剂的施用量、持久性和对土壤生态系统的风险评价以及针对不同类型污染土壤的模式化、规范化和规程化钝化修复等方面进行了展望。

关键词: 砷; 镉; 钝化修复; 污染土壤; 协同作用

中图分类号: X53 **文献标志码:** A

Advances in Synergistic Passivation Remediation of Arsenic and Cadmium in Farmland Soil

PENG Yu, WANG Haijuan, WANG Hongbin*

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology / Yunnan Key Lab of Soil Carbon Sequestration and Pollution Control, Kunming 650500, China)

Abstract: Due to the different chemical behaviors of arsenic (As) and cadmium (Cd), it is more difficult to use chemical methods to achieve the synergistic passivation of the two elements in farmland soil. This review summarizes the remediation materials and their efficiencies during the synergistic passivation of As and Cd in recent years. Combined passivators and modified passivators are widely applied, and the combined passivators, although their application is slightly complex, have a better passivative efficiency compared with the single one due to their simple preparation process. In the case of the nature of the passivative agents, the modified passivative agents have a good passivative effect with low concentration of application, but their preparation process is more complicated than that of the unmodified passivative agents, which restricts their wide use. Therefore, it is a breakthrough to simplify the preparation process of modified passivative agents for the synergistic passivation remediation of As and Cd in farmland soil. Additionally, the mechanisms regarding the synergistic passivation of As and Cd are summarized in terms of adsorption, chemical precipitation, complexation and chelation. Moreover, a case study related to synergistic passivation remediation of As and Cd in soil is introduced. Finally, five scientific questions concerning the synergistic passivation remediation of As and Cd in farmland soil are proposed, including the effectiveness, persistence, safety, universality and economy of passivative agents. The future prospects are also addressed, including the promotion of universality in application of passivative materials, their application amount, persistence and ecological risk to soil ecosystem, as well as the remediation pattern, standardization and regulation during the application of passivative material.

Key words: Arsenic(As); Cadmium (Cd); Passivation remediation; Contaminated soil; Synergistic effect

农田土壤重金属污染是我国目前面临的严重环境问题之一^[1]。2014 年发布的《全国土壤污染状况调

^①基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800603-04)资助。

* 通讯作者(whb1974@126.com)

作者简介: 彭瑜(1992—), 女, 广东揭阳人, 硕士研究生, 主要从事污染土壤修复和农作物食品安全研究。E-mail: 472881381@qq.com

查公报》显示,我国耕地土壤的点位超标率为 19.4%,其中砷(As)和镉(Cd)的点位超标率分别为 2.7%和 7%^[2]。农作物通过吸收土壤中的 As 和 Cd,再经过食物链的传递进入人体,危害人体健康^[3-5]。水稻较易积累 As 和 Cd,大米被认为是膳食 As 和 Cd 摄入的主要来源^[6-7]。人类长期接触 As 和 Cd 容易罹患包括癌症、糖尿病、高血压和缺血性心脏病等多种疾病^[8-11]。

土壤重金属钝化修复技术是一种低成本、高效率且适用于大面积污染农田的修复技术。目前,将重金属固定在土壤中是降低重金属植物可利用性的有效策略之一。然而在化学修复中,土壤氧化还原条件是影响 As 和 Cd 固定的一个重要因素。Cd 易于在还原条件下被固定,因为可溶性 Cd^{2+} 倾向于以不溶性 CdS 的形式沉淀,而在还原条件下 As^{5+} 容易还原为 As^{3+} ,导致 As 的生物可利用度提高^[12-13]。黄益宗等^[14]研究表明,5% 骨炭和 5% $Ca(OH)_2$ 处理显著提高了玉米地上部的 As 含量,即施用以提高 pH 的钝化剂反而会造成 As 的活化,这使得复合污染土壤中的 As、Cd 协同钝化修复变得更加复杂。本文主要围绕近几年来 As、Cd 协同钝化修复的材料类型和效果、钝化机理、田间修复案例及修复过程中尚未解决的科学问题等方面进行综述,并对该领域今后的发展趋势作了展望,以期为推进污染土壤中的 As、Cd 协同钝化修复研究提供参考。

1 砷、镉协同钝化修复材料的类型及效果

1.1 按不同施加方式分类的钝化剂及效果

按施加方式的不同,可将 As、Cd 协同钝化修复材料分为单一钝化剂和复合钝化剂。单一钝化剂能应用于 As、Cd 复合污染土壤修复中,但能使 As、Cd 协同钝化的单一钝化修复材料较少。一般地,单一钝化剂对 Cd、As 协同钝化的效果不太明显,但也有例外。王建乐等^[15]研究发现硅藻土能抑制 Cd 进入水稻的可食用部分且保持稻谷中的 As 含量不超过国家粮食安全标准,促进 Cd 和 As 进入水稻的非食用部分。但是这类钝化剂往往需要较大的添加量才能达到预期的效果或者只针对其中一个元素(Cd 或 As)特别有效,普适性不高,不适合推广应用。部分单一钝化剂的钝化效果如表 1 所示。

闫淑兰等^[22]的研究表明,复合钝化剂在目前钝化修复研究英文和中文文献中占比 58.82% 和 69.27%,这是目前使用最为广泛的 As、Cd 钝化修复材料类型。复合钝化剂主要通过 As 和 Cd 在土壤中不同的化学反应,选择可以互补的钝化剂,按一定比例配施达到 As、Cd 协同钝化的目的。其通常把两种或两种以上的钝化剂复合施用,不存在过多的制备工艺,所以更适合用于农田修复。但是复合钝化剂的选择应多从安全、环保方面考虑,以使钝化材料更加实用。几种复合钝化材料对 As、Cd 协同钝化的效果如表 1 所示。

表 1 单一和复合钝化剂对土壤 As、Cd 协同钝化修复的效果

Table 1 Effects of single and combined passivative agents on synergistic passivation remediation of As and Cd in soils

材料类型	土壤 pH	钝化材料/pH	钝化效果	数据
单一钝化剂	6.72 (盆栽试验)	钢渣、木炭、磷矿粉和坡缕石/ 8.80、7.45、8.79、7.38	施加 20% 坡缕石能显著降低土壤 Cd 和 As 生物有效态含量,降幅可分别达 48.8% 和 35.0%	[16]
	7.20 (盆栽试验)	水葫芦生物质炭、稻草生物质炭/ 9.7、10.7	水葫芦生物质炭可以使有效 Cd 降低 76%,而且在酸性条件下不会造成 As 的活化	[17]
复合钝化剂	6.53 (盆栽试验)	(硫酸钙-三氧化二铁)/6.31	能显著降低土壤中 Cd、Pb 和 As 的生物有效态,降幅分别为 75.0%、75.5% 和 46.8%	[19]
	4.72 (盆栽试验)	零价铁-生物质炭(油棕纤维)复合 材料/5.4	稻谷中的 Cd 和 As 含量分别降低 93% 和 61%	[20]
	7.10 (盆栽试验)	赤泥+硫酸亚铁/8.10	土培 60 d 后,使土壤中有效 As、Pb、Cd 含量降低 25.36%、13.81%、37.36%	[21]
	6.35 (田间试验)	生物质炭+石灰+硅藻土/8.08+ 12.5+6.36	土壤中的有效 Cd 含量降低 71%,有效 As 含量降低 59.73%	[22]

1.2 按改性与否分类的钝化剂及效果

根据改性与否,又可将钝化剂分为不改性钝化剂和改性钝化剂两类。不改性钝化剂是指钝化材料利用自身的性质,对 As、Cd 进行钝化修复。由于 As、Cd 截然不同的化学行为,不改性钝化材料对 As、Cd 协同钝化修复效果还存在一定的缺陷。例如有些不改

性钝化材料只能修复单一元素,不能同时钝化 As 和 Cd。Wang 等^[23]研究发现稻草生物质炭对 Cd^{2+} 的固定化效率最高可达 55.49%。与 Cd^{2+} 不同, As^{5+} 固定化效率低于 1%,且随钝化时间的延长,固定化效率变化不大;但铁改性生物质炭对 As 的固定化效率可高达 64.46%,对 Cd 也能保持在 51.91%。几种不改

性钝化剂的钝化效果如表 2 所示。

改性钝化剂主要是将常用钝化材料通过金属/金属氧化物浸渍,或改变其官能团或钝化剂自身的酸碱性等技术,从而改善土壤理化性质,提高重金属钝化能力或 pH 缓冲能力。这类改性材料主要包括有机材料(铁改性生物质炭)、黏土矿物(海泡石酸改性、蛭石酸改性)、金属及其氧化物(酸改性赤泥)等。目前,改性钝化剂不仅不局限于通过改变可交换和可溶性组分来降低 As 和 Cd 在土壤中的有效性,进而增大原本钝化材料对 As 和 Cd 的固定能力,反而更倾向于

通过改变钝化剂的吸附能力,从而直接去除土壤中的 As 和 Cd。Wan 等^[29]发现,铁改性生物质炭的应用能够使土壤中 As、Cd 和 Pb 的总含量分别下降 28%、25%和 32%。虽然改性钝化剂的有效性高且效果稳定,但其制备过程较为繁琐,如带磁性的改性生物质炭要经过浸渍、磁化、热解等工序,这种繁琐的生产工艺不利于目前大面积农田的修复和推广。如果可以在保持钝化效果的同时简化改性钝化剂的制备流程,这将是 As、Cd 协同钝化修复的一大突破。几种不同改性钝化剂的施用效果如表 2 所示。

表 2 钝化剂改性与否对土壤 As、Cd 协同钝化修复的效果

Table 2 Effects of unmodified and modified passivative agents on synergistic passivation remediation of As and Cd in soil

材料类型	土壤 pH	钝化材料/pH	钝化效果	数据
不改性钝化剂	6.44(盆栽试验)	原木材生物质炭、竹子生物质炭、玉米生物质炭、稻壳生物质炭/7.61、8.06、8.21、8.64	均能显著降低 Cd 和 Cu 的有效性,但会提高 As 的迁移率	[24]
	7.10(盆栽试验)	赤泥/10.4	赤泥能降低 Cd 的有效性,但却使 As 活化	[21]
改性钝化剂	黄土(6.87)/褐土(7.98)(盆栽试验)	玉米芯生物质炭(350℃、550℃、350℃+碳氮、550℃+纳米二氧化钛制备)/7.69、9.85、8.92、6.97	玉米芯生物质炭+纳米二氧化钛制备的钝化剂能有效同时降低土壤中 As 和 Cd 的有效性	[25]
	10.89(盆栽试验)	锰氧化物负载的生物质炭/6.72	能够有效吸附水和土壤中的 As ³⁺ 、As ⁵⁺ 和 Cd ²⁺ ,饱和吸附能力高达 3 543、2 412 和 9 068 mg/kg	[26]
	8.02(盆栽试验)	铁改性生物质炭+零价铁/7.62	小白菜中 As 和 Cd 的吸收量分别减少了 43% 和 74%	[27]
	6.91(盆栽试验)	铁载生物炭(麦草)/7.35	生菜幼苗中 As 和 Cd 的含量比对照分别显著降低 11.4%~26.0% 和 4.4%~12.9%	[28]

Shen 等^[30]研究指出,土壤的 pH 和氧化还原电位(Eh)对 Cd 和 As 的形态有重要影响。从上述材料中可以看出,钝化材料的选择基本是偏向于将土壤 pH 调整至中性状态,这有利于 As 和 Cd 的生物可利用性被同时降低。但是 As、Cd 协同钝化修复研究目前仍大多集中在室内盆栽试验上,将实验室筛选出来的钝化剂应用于大田修复是非常必要的,野外条件比实验室更为复杂,开展田间试验是对实验室研究成果的最有效检验。

2 砷、镉协同钝化修复的机理

不同钝化修复材料对于 As 和 Cd 的钝化修复机理各异,一种钝化剂对单一重金属就可能会产生几种化学作用使其固定于土壤中。目前,各种常用钝化修复材料对单一 As 或 Cd 污染修复机理研究较多,对复合污染土壤而言,其协同钝化修复机理比单一情况更为复杂。一般地,As、Cd 协同钝化主要有如下几种化学反应。

2.1 吸附作用

首先,不同土壤对 As 和 Cd 的吸附量不同,Cd 吸附量主要受表面电荷的差异影响,提高土壤 pH 会

增加阳离子(Cd²⁺)的吸附,但 pH 对 As 吸附的影响则不一致^[31]。有研究表明,大部分的钝化修复材料(硅钙物质、黏土矿物、生物质炭和新型材料等)都是通过吸附作用固定重金属。它们一般具有比表面积大、结构稳定、吸附能力和阳离子交换能力强等特点。吸附作用主要分为两类:离子吸附和表面吸附。Tica 等^[32]研究发现,施用石灰、粉煤灰和生物质炭等钝化剂通过提高土壤 pH,增强土壤对重金属离子的吸附能力,从而显著降低 Cd²⁺的迁移率。Wang 等^[23]利用 SEM-EDS(扫描电子显微镜能谱仪)对未改性生物质炭和铁改性生物质炭的结构和外貌进行表征,发现铁改性生物质炭具有更多的粗糙度、颗粒或块状结构,生物质炭原来的表面积增加,从而增强其对 As 和 Cd 的表面吸附能力。

2.2 化学沉淀作用

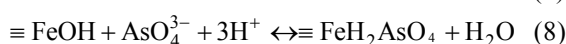
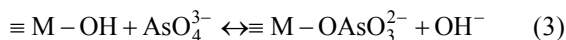
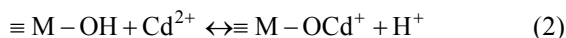
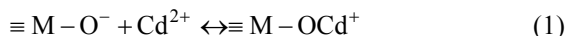
硅钙物质、含磷物质、金属及其氧化物等能与土壤中的重金属发生化学沉淀作用。一般的碱性钝化材料可以通过提高土壤 pH,促使钝化材料与土壤中的重金属生成沉淀,如氢氧化物或碳酸盐沉淀,进而使重金属的生物可利用性降低^[33]。Kim 等^[34]研究发现,当石灰应用于 As 污染的土壤修复时,Ca₃(AsO₄)₂ 和

CaHAsO₃ 沉淀的形成加速了土壤中 As 的固定。含硅的修复材料也可以利用硅酸根和重金属(Cd²⁺、Pb²⁺) 发生化学沉淀,如生成 Pb₃SiO₅、Pb₂SiO₄等。金属及其氧化物也经常被用于土壤 As 污染修复中,如砷酸根和铁离子生成砷酸铁沉淀物质: Fe³⁺ + HAsO₄²⁻ → FeAsO₄↓ + H⁺。

2.3 络合、螯合作用

土壤中的有机物质表面富含活性基团,如-OH、-COOH 和-OCH₃等,它们能与游离的重金属离子发生络合、螯合作用,从而改变 As 和 Cd 在土壤中的形态,降低其生物有效性。Liu 等^[35]通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析,发现电石渣、生物质炭和天然磁铁矿施加于 As/Cd 污染土壤中,可以利用-OH、C-O、O=C-O、OH⁻和 CO₃²⁻与 Cd²⁺和 As⁵⁺的交换吸附和共价结合产生羧酸盐和碳酸盐等,而这些新物质通过络合或螯合作用与土壤溶液中的 Cd 和 As 反应生成不溶性络合物,促进土壤中可溶性 Cd 和 As 被原位固定。Gao 等^[36]发现合成的镁铁氧体生物质炭具有丰富的表面含氧官能团,可以与土壤中的 Cd 形成稳定的螯合物如 O=C-O-Cd、-C-O-Cd、(Mg/Fe-R-O)₂-Cd等,从而提高 Cd 的钝化效果。

As、Cd 协同钝化修复机理之所以复杂,主要是由于多种不同的钝化材料产生不同的化学作用对土壤中 As 和 Cd 同时起到固定作用。每一种钝化材料与 Cd 和 As 都可能会结合产生一种或多种化合物,或者是产生新的化学反应使其同时被固定。从 As、Cd 协同钝化修复材料中可以明显看出,As、Cd 协同钝化修复机理是单一元素机理的叠加反应。如 Qiao 等^[19]发现土壤中施加零价铁生物质炭后,利用生物质炭较高的阳离子结合能力和强大的吸附能力以及 pH 的增加使得 Cd 被固定;而对于 As,主要是利用生物质炭影响铁的转化以进一步影响 As 的迁移率,最终新形成的铁矿物为 As 和 Cd 吸附提供许多新的表面吸附位点,从而使 As 和 Cd 被同时固定,主要反应过程如反应方程式(1)~(8)所示:



总之,As、Cd 协同钝化机理主要以上述 3 个化学作用为主,但由于修复材料的差异性以及材料与 As、Cd 之间所产生的化学反应尚未能完全被确定,因此对 As、Cd 协同钝化修复机理的深入研究仍十分必要。

3 砷、镉协同钝化修复案例分析

湖南一些地方生产的大米中 As 和 Cd 含量超过食品安全国家标准,农田土壤中 As、Cd 污染的修复已刻不容缓^[37]。Gu 等^[38]2016 年在湖南省郴州市柿竹园矿区附近进行稻田 As、Cd 污染修复的田间试验,试验地分为 12 个小区,每个小区的面积为 9 m²。钝化前土壤含 As 124.79 mg/kg,含 Cd 3.58 mg/kg,土壤 pH 为 5.54,其中土壤 As 和 Cd 含量分别为 GB 15618—2018《土壤环境质量标准 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》^[39]筛选值的 4.2 倍和 11.9 倍,很难保证大米的品质。通过施加生物质炭+羟基磷灰石+沸石(2:1:2),施加量分别为 2 250、4 500、9 000 kg/hm²,保持土壤水分 14 d,直到水稻移栽。试验结果表明,钝化剂的施加能使土壤中的有效 Cd 含量最高降低 70%,有效 As 含量降低 46%;当钝化剂施用量为 9 000 kg/hm²时,水稻中 Cd 和无机 As 的含量分别为 0.18 mg/kg 和 0.16 mg/kg,均能达到 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[40]所规定的限值(Cd 和无机 As 均为 0.2 mg/kg),而对照(不施加钝化剂)谷粒的 Cd 和总 As 含量高达 0.46 mg/kg 和 0.53 mg/kg;在谷粒品质改善的同时,钝化剂的施加使土壤有机质含量比对照增加 34.53~43.76 g/kg,阳离子交换量也提高 17.07~25.37 cmol/kg,水稻产量增加 9.2%~14.9%;水稻不同生育期土壤 As、Cd 有效态和水稻各部位中 Cd 和 As 的含量变化情况如表 3 所示,从表 3 可知,与对照相比,添加钝化剂可使水稻成熟期谷粒 Cd 含量下降 4.8%~61.8%,As 含量下降 13.2%~34.1%。

4 砷、镉协同钝化修复亟待解决的科学问题

Wang 等^[41]研究发现,阴离子和阳离子的不同化学行为使其难以被同时固定,因而污染农田中 As、Cd 协同钝化修复较为困难和复杂,困难在于如何协调阴阳离子之间的不同化学反应,而复杂在于两者不同性质的交叉反应,均给钝化材料的选择带来很大困难。在土壤 As、Cd 协同钝化修复研究进程中,当前主要存在以下几个亟待解决的科学问题。

表 3 与对照相比, 水稻不同生育期土壤 Cd、As 有效态及水稻各部位 Cd、As 含量变化
Table 3 Bioavailable Cd and As in soil and Cd/As in different parts of rice during growth periods compared to the control

项目	分蘖期(6月28日)	灌浆期(7月28日)	成熟期(8月17日)
土壤 As/Cd 有效态	Cd: 41.5%~70.5%↓, As: 18.2%-202.3%↑	Cd: 47.8%~70.0%↓, As: 41.2%~46.0%↑	Cd: 39.2%~68.9%↓, As: 28.6%~45.9%↓
水稻根 As/Cd 含量	Cd 浓度最低, As 浓度最低	Cd 浓度高于其他两时期, As 浓度低于成熟期	Cd: 77%↓, As: 36.4%↓
水稻秸秆 As/Cd 含量	Cd: 27.2%~72.0%↓, As: 5.3%~28.6%↓	Cd: 16.9%~69.2%↓, As: 7.2%~24.2%↓	Cd: 16.1%~77.0%↓, As: 3.0%~8.3%↓
水稻谷粒 As/Cd 含量	-	Cd: 24%~59.4%↓, As: ↑	Cd: 4.8%~61.8%↓, As: 13.2%~34.1%↓

注: “-”代表水稻在分蘖期未长出谷粒; “↑”表示升高, “↓”表示降低。本表根据文献[38]整理。

4.1 钝化剂的有效性

钝化剂的有效性是污染土壤钝化修复的基础,也是决定修复成败的关键因素。对于 As、Cd 协同钝化修复而言,钝化剂的有效性主要表现在既能同时降低土壤中 As 和 Cd 的生物可利用度,也能降低农作物(尤其是可食部位)中的 As 和 Cd 含量。田桃等^[42]发现碳酸钙能使辣椒果实中 Pb、Cd、As 的含量分别降低 15.8%~16.3%、11.8%~15.0%、0.03%~53.2%,可以看出碳酸钙的应用在降低辣椒果实中 Pb 和 Cd 含量上具有显著效果。但对于 As,钝化效果明显存在不稳定的状态。在协同钝化修复的过程中,经常容易顾此失彼,尤其是 As、Cd 协同钝化修复,这也是目前 As、Cd 协同钝化修复中遇到的最大难题,必须保证钝化剂的添加对于 As、Cd 的钝化效果同时有效而且稳定。

4.2 钝化剂的持久性

As、Cd 协同修复钝化剂的施加只能暂时降低土壤中 As 和 Cd 的有效性,短期内可阻止 As、Cd 向植物体内迁移,但 As、Cd 仅改变了存在的形态和价态,仍然存在于土壤中,并未从土壤中去除。随着时间的推移,土壤中的 As、Cd 也可能不受钝化剂的控制,重新解吸、溶解或释放。Zhai 等^[43]在连续两次盆栽试验中,发现施用含 90% 的硫酸钙和 10% 的三氧化二铁复配钝化剂,在第二年虽然还可以有效减少水稻籽粒中的 Cd、Pb 和 As 的积累,但是施加钝化剂的土壤 pH 与第一年相比降低了 0.9~1 单位,溶解性有机碳(DOC)也比第一年减少 25.8%。此外,邢金峰等^[44]研究发现,土壤 pH 和有机质含量是影响重金属吸附和固定的主要因素,随着两者的变化,土壤中 As、Cd 固定可能会发生新的改变。Bian 等^[45]研究发现,每年受污染的农田都要经历一个干湿循环和化肥施加的过程,这一过程还可能使土壤中的 As、Cd 重新被活化,从而造成农作物的食品安全隐患。关注钝化剂的持久性可以更及时地防止土壤中的 As、Cd 被

二次活化所造成的影响。然而,目前该领域的研究短期盆栽试验较多,大田和长期定位观测研究尚少。

4.3 钝化剂的安全性

As、Cd 协同钝化修复的安全性问题最直接的体现是否钝化了土壤中的 As 和 Cd,是否影响了农作物的产量和品质,是否对土壤生态系统健康的影响能控制在可接受的限度。Yuan 等^[46]发现,羟基磷酸铁的施用对土壤 pH 仅有轻微影响,这对于修复 Pb、Cd 和 As 复合污染土壤时,有利于防止土壤结构的恶化。而杜彩艳等^[47]研究发现,石灰粉虽然降低了土壤中几种重金属(Pb、Cd、As、Zn)的生物有效态含量,但不利于农作物生长。钝化剂对于土壤理化性质的影响只是安全性的一个方面,另一方面,土壤是一个生态系统,存在多种多样的土壤动物和微生物,钝化剂的添加不能对生物的生命活动产生毒害,否则土壤系统中的很多关键过程就不能正常进行。在 As、Cd 协同钝化修复中,当前有些研究或修复示范工作仅注重最大限度地提高 As、Cd 协同钝化效果,而往土壤中施加过量的钝化剂,严重影响农作物的正常生长和土壤生态系统的安全,甚至会对地下水造成生态风险。钝化剂是外源物质,其施用合适与否直接影响整个土壤生态系统的健康发展。

4.4 钝化剂的普适性

钝化剂的普适性应该属于 As、Cd 钝化修复过程中最难解决的问题。由于土壤类型复杂,污染情况各异,在钝化修复中,对于不同类型土壤使用同一种钝化剂通常都会出现不同的钝化效果。Qiao 等^[48]发现,在中性土壤中的应用 5% 零价铁-生物质炭复合材料能够显著降低不同水稻组织中的 As 和 Cd 积累,如水稻籽粒中 As 和 Cd 含量分别降低 42% 和 47%;同时 Qiao 等^[19]也发现,将 5% 零价铁-生物质炭应用于酸性水稻土中能够使稻谷中的 Cd 和 As 含量分别降低 93% 和 61%。由于土壤类型的复杂性及影响钝化效果的因素各不相同,因此在修复过程中应因地制宜采

取合适的钝化措施。寻找普适性高的 As、Cd 钝化修复材料是 As、Cd 协同钝化修复的目标，今后应注意针对不同类型污染土壤总结一些模式化和规程化的钝化修复操作方法。

4.5 钝化剂的经济性

由于大面积的农田土壤受到 As 和 Cd 的污染并亟待修复，加之要将土壤中的 As 和 Cd 完全去除存在相当难度，推动了 As、Cd 协同钝化修复技术的发展。因此，对于 As、Cd 钝化材料的选择，必须遵循易制备、易获取、低成本和易推广的原则。近年来，随着材料制备技术的不断提升，新型材料(如纳米材料、介孔材料等)^[34, 44]开始应用于钝化修复中，该类钝化修复材料通常可以在较少施加量的情况下达到最佳的 As、Cd 协同钝化修复效果，但是价格昂贵而且不易获取，并不适用于大面积的推广应用。为了能够更好地将修复技术推广应用于 As、Cd 复合污染农田土壤修复，As、Cd 协同钝化修复材料的选择和研发既要兼顾上述有效性、持久性、安全性和普适性，也不能忽视其经济性。

5 研究展望

随着钝化修复材料的不断应用和表征技术的不断进步，将来利用钝化剂修复 As、Cd 复合污染土壤必将得到更好的发展和推进。基于目前研究现状以及存在问题，对 As、Cd 污染土壤协同钝化修复研究提出如下几点建议：

1)深入研究如何提高 As、Cd 钝化修复材料的普适性。目前关于将同一种钝化剂应用于不同类型土壤的研究甚少。其中同一种钝化材料应用于不同类型的 As、Cd 污染土壤中，As 和 Cd 的钝化效果是否存在明显差异，影响钝化效果差异性的原因又是什么？在 As、Cd 协同钝化的同时，是否能找到合适的方法提高修复材料的普适性？这些问题的解决有利于农田 As、Cd 甚至整个污染土壤协同钝化修复的大面积推广应用。

2)重点关注 As、Cd 钝化剂的施用量、持久性和对土壤生态系统的风险评价。可以因地制宜，结合所种植的农作物的生长周期和钝化剂的时效性，施用最少量的钝化剂，达到最优的钝化效果。与此同时，必须保证农作物的健康生长和农田生态系统的健康，做到安全、高效和可持续。

3)针对不同类型污染土壤建立模式化、规范化和规程化钝化修复技术。鉴于目前有大量的钝化剂被滥用，所以一定要尽快制定钝化剂的操作使用规范，首

先明确添加钝化剂的必要性和规范性。建议把 As、Cd 复合污染土壤划分为不同污染程度或是不同酸碱度进行分类修复，低污染土壤上如果能直接种植低积累作物且作物重金属含量不超标时，尽量不用或少用钝化剂；中污染土壤可以选择针对性强的钝化剂，或者不施用钝化剂，直接用高生物量的超富集植物进行修复；高污染土壤往往含有高量的重金属有效态，添加钝化剂的用量将会很多，建议考虑替代种植不进入食物链的经济植物。合理修复 As、Cd 复合污染土壤才能保证土壤生态系统的健康和生态安全，这方面应尽快建立和完善地方和国家标准。

参考文献：

- [1] Li Z Y, Ma Z W, van der Kuijp T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468/469: 843–853.
- [2] 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.
- [3] Farooq M A, Islam F, Ali B, et al. Arsenic toxicity in plants: Cellular and molecular mechanisms of its transport and metabolism[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2016, 132: 42–52.
- [4] Lei K, Giubilato E, Critto A, et al. Contamination and human health risk of lead in soils around lead/zinc smelting areas in China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(13): 13128–13136.
- [5] Rahman M F, Ghosal A, Alam M F, et al. Remediation of cadmium toxicity in field peas (*Pisum sativum* L.) through exogenous silicon[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 135: 165–172.
- [6] Li G, Sun G X, Williams P N, et al. Inorganic arsenic in Chinese food and its cancer risk[J]. *Environment International*, 2011, 37(7): 1219–1225.
- [7] Yu H Y, Liu C P, Zhu J S, et al. Cadmium availability in rice paddy fields from a mining area: The effects of soil properties highlighting iron fractions and pH value[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 209: 38–45.
- [8] Cheng Y Y, Chang Y T, Cheng H L, et al. Associations between arsenic in drinking water and occurrence of end-stage renal disease with modifications by comorbidities: A nationwide population-based study in Taiwan[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 626: 581–591.
- [9] Xue S G, Shi L Z, Wu C, et al. Cadmium, lead, and arsenic contamination in paddy soils of a mining area and their exposure effects on human HEPG2 and keratinocyte cell-lines[J]. *Environmental Research*, 2017, 156: 23–30.
- [10] Hu Y, Cheng H F, Tao S. The challenges and solutions for cadmium-contaminated rice in China: A critical review[J]. *Environment International*, 2016, 92/93: 515–532.

- [11] López-Abente G, Locutura-Rupérez J, Fernández-Navarro P, et al. Compositional analysis of topsoil metals and its associations with cancer mortality using spatial misaligned data[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2018, 40(1): 283–294.
- [12] Bakhat H F, Zia Z, Fahad S, et al. Arsenic uptake, accumulation and toxicity in rice plants: Possible remedies for its detoxification: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2017, 24(10): 9142–9158.
- [13] Honma T, Ohba H, Kaneko-Kadokura A, et al. Optimal soil eh, pH, and water management for simultaneously minimizing arsenic and cadmium concentrations in rice grains[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(8): 4178–4185.
- [14] 黄益宗, 郝晓伟. 赤泥、骨炭和石灰对玉米吸收积累 As、Pb 和 Zn 的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(3): 456–462.
- [15] 王建乐, 谢仕斌, 林丹虹, 等. 5 种钝化剂对镉污染稻田的田间修复效果对比[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(11): 2691–2700.
- [16] 殷飞, 王海娟, 李燕燕, 等. 不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(3): 438–448.
- [17] Yin D X, Wang X, Chen C, et al. Varying effect of biochar on Cd, Pb and As mobility in a multi-metal contaminated paddy soil[J]. *Chemosphere*, 2016, 152: 196–206.
- [18] Zhai W W, Zhao W L, Yuan H H, et al. Reduced Cd, Pb, and As accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) by a combined amendment of calcium sulfate and ferric oxide[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(2): 1348–1358.
- [19] Qiao J T, Liu T X, Wang X Q, et al. Simultaneous alleviation of cadmium and arsenic accumulation in rice by applying zero-valent iron and biochar to contaminated paddy soils[J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 260–271.
- [20] 史力争, 陈惠康, 吴川, 等. 赤泥及其复合钝化剂对土壤铅、镉和砷的稳定效应[J]. *中国科学院大学学报*, 2018, 35(5): 617–626.
- [21] 杜彩艳, 段宗颜, 曾民, 等. 田间条件下不同组配钝化剂对玉米(*Zea mays*)吸收 Cd、As 和 Pb 影响研究[J]. *生态环境学报*, 2015, 24(10): 1731–1738.
- [22] 闫淑兰, 赵秀红, 罗启仕. 基于文献计量的重金属固化稳定化修复技术发展动态研究[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(2): 229–238.
- [23] Wang Y M, Wang S W, Wang C Q, et al. Simultaneous immobilization of soil Cd(II) and as(V) by Fe-modified biochar[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(3): 827.
- [24] Zhang H, Shao J G, Zhang S H, et al. Effect of phosphorus-modified biochars on immobilization of Cu (II), Cd (II), and As (V) in paddy soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 390: 121349.
- [25] Luo M K, Lin H, He Y H, et al. The influence of corncob-based biochar on remediation of arsenic and cadmium in yellow soil and cinnamon soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 717: 137014.
- [26] Wang H Y, Chen P, Zhu Y G, et al. Simultaneous adsorption and immobilization of As and Cd by birnessite-loaded biochar in water and soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(9): 8575–8584.
- [27] 刘小诗. 砷镉超标农田钝化剂的筛选及调控效应研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2015: 1–2.
- [28] Wu P P, Li L J, Wang J. Effects of Fe-loaded biochar on the bioavailability of arsenic and cadmium to lettuce growing in a mining contaminated soil[J]. *Environmental Technology*, 2019: 1–9.
- [29] Wan X M, Li C Y, Parikh S J. Simultaneous removal of arsenic, cadmium, and lead from soil by iron-modified magnetic biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261: 114157.
- [30] Shen B B, Wang X M, Zhang Y, et al. The optimum pH and Eh for simultaneously minimizing bioavailable cadmium and arsenic contents in soils under the organic fertilizer application[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 711: 135229.
- [31] Bolan N, Mahimairaja S, Kunhikrishnan A, et al. Sorption-bioavailability nexus of arsenic and cadmium in variable-charge soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 725–732.
- [32] Tica D, Udovic M, Lestan D. Immobilization of potentially toxic metals using different soil amendments[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(4): 577–583.
- [33] 刘创慧, 易秀, 周静, 等. 重金属污染土壤修复中钝化材料的应用研究进展[J]. *安徽农学通报*, 2017, 23(5): 74–77, 85.
- [34] Kim S C, Hong Y K, Oh S J, et al. Effect of chemical amendments on remediation of potentially toxic trace elements (PTEs) and soil quality improvement in paddy fields[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, 39(2): 345–352.
- [35] Liu G F, Meng J, Huang Y L, et al. Effects of carbide slag, lodestone and biochar on the immobilization, plant uptake and translocation of As and Cd in a contaminated paddy soil[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115194.
- [36] Gao X, Peng Y T, Zhou Y Y, et al. Effects of magnesium ferrite biochar on the cadmium passivation in acidic soil and bioavailability for packoi (*Brassica chinensis* L.)[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 251: 109610.
- [37] 雷鸣, 曾敏, 王利红, 等. 湖南市场和污染区稻米中 As、Pb、Cd 污染及其健康风险评价[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(11): 2314–2320.
- [38] Gu J F, Zhou H, Tang H L, et al. Cadmium and arsenic accumulation during the rice growth period under in situ remediation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 171: 451–459.
- [39] 中华人民共和国生态环境部国家市场监督管理总局. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 15618—2018[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [40] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2017 [M]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

- [41] Wang L, Cho D W, Tsang D C W, et al. Green remediation of As and Pb contaminated soil using cement-free clay-based stabilization/solidification[J]. *Environment International*, 2019, 126: 336–345.
- [42] 田桃, 雷鸣, 周航, 等. 两种钝化剂对土壤 Pb、Cd、As 复合污染的菜地修复效果[J]. *环境科学*, 2017, 38(6): 2553–2560.
- [43] Zhai W W, Dai Y X, Zhao W L, et al. Simultaneous immobilization of the cadmium, lead and arsenic in paddy soils amended with titanium gypsum[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113790.
- [44] 邢金峰, 仓龙, 任静华. 重金属污染农田土壤化学钝化修复的稳定性研究进展[J]. *土壤*, 2019, 51(2): 224–234.
- [45] Bian R J, Joseph S, Cui L Q, et al. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 272: 121–128.
- [46] Yuan Y N, Chai L Y, Yang Z H, et al. Simultaneous immobilization of lead, cadmium, and arsenic in combined contaminated soil with iron hydroxyl phosphate[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, 17(2): 432–439.
- [47] 杜彩艳, 木霖, 王红华, 等. 不同钝化剂及其组合对玉米(*Zea mays*)生长和吸收 Pb Cd As Zn 影响研究[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(8): 1515–1522.
- [48] Qiao J T, Yu H Y, Wang X Q, et al. The applicability of biochar and zero-valent iron for the mitigation of arsenic and cadmium contamination in an alkaline paddy soil[J]. *Biochar*, 2019, 1(2): 203–212.