

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.03.016

钝化材料修复土壤重金属污染研究进展

方艳玲,段毅,周书葵,刘迎九,向立平,邹威燕

(南华大学 土木工程学院,湖南 衡阳 421001)

摘要: 重金属污染土壤的修复是一项长期而艰巨的任务。作为化学修复的一种,钝化技术成本低、高效省时,而被广泛应用。从石灰性物质、含磷材料、黏土矿物、生物炭、其他材料五大方面归纳了钝化修复的种类,并介绍了钝化修复的作用机制,最后分析了钝化剂修复土壤中重金属的影响因素——钝化剂的投加量、pH、钝化剂的稳定性。基于目前研究现状以及钝化修复存在的问题,对钝化修复今后的发展趋势进行了展望。

关键词: 重金属污染;土壤;钝化材料;钝化修复

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2023)03-0123-09

Research Progress on Remediation of Heavy Metal Pollution in Soil with Passivators

FANG Yan-ling, DUAN Yi, ZHOU Shu-kui, LIU Ying-jiu, XIANG Li-ping, ZOU Wei-yan

(School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China)

Abstract: Remediation of heavy metal contaminated soil is a long-term and arduous task. At present, soil heavy metal pollution remediation technology is mainly divided into physical remediation, chemical remediation and bioremediation. As a kind of chemical repair, passivation technology is widely used because of its low cost, high efficiency and time saving. This paper summarizes the types of passivation remediation from five aspects: calcareous materials, phosphorus-containing materials, clay minerals, biochar and other materials, and introduces the mechanism of passivation remediation. Finally, it analyzes the influencing factors of passivation remediation of heavy metals in soil—the dosage of passivation agent, pH value and the stability of passivation agent. Based on current research status and problems of passivation repair, the future development trend of passivation repair was prospected.

Key words: heavy metals pollution; soil; passivation materials; passivation remediation

随着工业化和城市化速度的加快,土壤中重金属污染已成为人类粮食安全和健康的巨大威胁。根据环保部和国土资源部在 2014 年联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》,全国 16.1% 的土壤中重金属污染已超过土壤环境质量标准,其中轻微、轻度、中度和重度污染点比例分别为 11.2%、2.3%、1.5% 和 1.1%^[1],土壤环境状况总体比较严峻。大

量的重金属污染是由大气沉降^[2]、矿山勘探、冶金工业、固体废物处理等^[3]人类活动产生的废物或副产品被排放到环境中,直接污染水体和土壤。此外,由于缺乏高质量的水,工业或市政废水也通常用于发展中国家的城市周边地区的灌溉^[4]而污染土壤。土壤深部受到这些污染物的污染,不仅会产生较强范围的土壤物质失衡,引发水土流失等潜在生态安全风险的

收稿日期: 2022-10-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174117);湖南省教育厅科研平台项目(15K106);湖南创新平台开放基金资助项目(17K078)

作者简介: 方艳玲(1997-),女,硕士研究生;**通信作者:** 周书葵(1965-),男,教授

产生,还会影响动植物的生长、生存,显著抑制了生物群落的发展。重金属污染物对植物和农作物的影响主要表现为对其整个生长期的影响,污染土壤中铅、砷^[5]、镉^[6]等易被农作物吸收并累积,导致农作物产量下降,最终通过食物链传递给人类,一定程度上损害人体的神经、免疫和骨骼系统等,诱发各种疾病。

目前,土壤中重金属污染的修复技术主要分为物理修复、化学修复及生物修复。常见的物理修复主要有客土法、换土法及电动修复技术等;虽然这几种物理修复的效果好,但客土及换土法只适用于小面积污染土壤的修复,电动修复技术目前大部分是实验室试验,且有很多局限性。常见的生物修复主要有植物修复技术、动物修复技术及微生物修复技术;虽然这几种生物修复有经济、高效等优点,但植物修复耗时长,对深度污染的土壤无法修复。动物修复因为动物的活动范围有限,导致修复范围十分有限。微生物修复受环境影响比较严重,还受到了微生物多样性的影响^[7]。而化学修复是指将化学药剂加入污染的土壤中,与重金属发生反应,从而达到降低重金属毒性的目的。钝化修复作为化学修复的一种,由于具有成本较低、经济高效等优点被广泛应用。本文从钝化修复剂的种类出发,重点分析了各种钝化剂的优点及缺点,论述了钝化剂的作用机制,并根据当前的研究现状,总结展望了钝化修复的几个影响因素以及今后的发展趋势。

1 钝化修复剂的种类

钝化修复是指向土壤中添加钝化剂,将重金属转化为更稳定的形态,使得土壤环境中的重金属生物有效性和毒性降低,达到修复重金属污染的目的。根据钝化材料的理化性质及不同重金属污染物选择不同钝化剂,将其分为石灰性物质、含磷材料、黏土矿物、生物炭及其他材料五大类进行展开叙述。

1.1 石灰性物质

石灰性物质是最常用的重金属钝化材料之一,包括石灰、石灰石和碳酸钙等显碱性的物质。石灰性物质具有获得途径多、市场价格低、使用方便等特点,并且会影响土壤的理化性质,所以常被用于调节土壤酸度,提高土壤 pH 和土壤重金属污染修复。通过与重金属污染物之间发生吸附、沉淀等化学反应,起到对有毒物质的稳定化。

YANG 等^[8]在含有 As 和 Cd 污染的水稻土中添加 0.09% 的 CaO,发现 CaO 可以有效降低土壤中 As 和 Cd 的浓度及活性,减少水稻对根际土壤中

As 和 Cd 的吸收,实现水稻田的安全生产。石灰性物质虽然可以与重金属 As 通过沉淀作用形成砷酸钙沉淀,降低 As 的生物有效性和毒性,但当土壤 pH 提高时,会促进 As 的解吸释放,发挥活化作用,增加土壤的污染风险,因此石灰性物质修复重金属 As 仍需要系统性的深入研究。

赵莎莎等^[9]通过试验发现,第一年施用石灰能显著降低土壤 Cd 的含量,最终降低稻米 Cd 含量,优于石灰生物炭的复合施用;第二年修复剂延用试验发现,石灰单独施用对土壤中 Cd 含量的降低不及生物炭单独施用和石灰生物炭的复合施用,复合施用效果最好,表明石灰钝化修复效果好,但持久稳定性较弱。常会庆等^[10]在探究 CaCO_3 与 CaCO_3 -壳聚糖联用对石灰性土壤 Cr 污染的钝化效果时,发现 CaCO_3 -壳聚糖联用比单独添加 CaCO_3 对石灰性土壤 Cr 的钝化效果更好。 CaCO_3 因为与 Cr 离子发生了沉淀反应,壳聚糖因为含有大量的氨基、羟基等阴离子官能团,与重金属 Cr 离子发生络合反应,降低了 Cr 的生物有效性及迁移能力。因此 CaCO_3 -壳聚糖联用可能是发生了沉淀和络合两种反应,比 CaCO_3 单施效果好。因此石灰性物质对重金属污染钝化具有良好的效果,但如果与其他物质联用,需要具体分析联用和单施的钝化效果优劣。但石灰性物质修复重金属污染仍存在一定的局限性。李明等^[11]通过田间修复试验发现,在重度 Cd 污染酸性菜地上种植 Cd 积累的豇豆、扁豆、四季豆、苦瓜和丝瓜等果菜类蔬菜并施用 CaCO_3 或 CaO,可以实现 Cd 污染菜地的安全种植,但不能将叶菜类蔬菜 Cd 含量降低至食品安全国家标准污染物限值以下。

1.2 含磷材料

含磷类材料是一种应用广泛、成本较低的土壤修复材料,可以与重金属污染物之间发生吸附、离子交换、沉淀等化学反应,降低其生物有效性及毒性,又能通过释磷作用提高土壤肥力,因此作为肥料广泛应用于农业生产方面。常见的含磷材料主要有磷酸、可溶性磷酸盐、骨粉等。

磷酸主要用作磷肥、饲料营养剂的重要原料,磷肥中的磷酸盐对土壤中重金属具有较好的钝化效果^[12-13],因此可以用来修复土壤重金属污染。李如艳等^[14]通过试验发现磷酸二氢钾(PDP)处理能够显著钝化污染土壤中的 Cu、Cd 和 Pb。BASTA 等^[15]发现磷酸二氢铵的添加,使得矿区土壤中的 Cd、Pb、Zn 的浓度分别减少了 94.6%、98.9% 和 95.8%。纪艺凝等^[16]研究了牛骨粉对碱性和酸性 Cd 污染土

壤的钝化修复效果,发现随着牛骨粉施加量的增加,土壤有机质含量有一定程度的提高,土壤 pH 有所中和,有效态 Cd 含量在施加牛骨粉后受到抑制而降低,且在碱性土比在酸性土的抑制效果好,最多降低率达到了 71.9%。虽然含磷材料有效地降低土壤中的 Pb、Cd 毒性,但含磷材料对 Pb 的稳定化效果优于对 Cd 的稳定化效果^[17]。此外,含磷材料钝化重金属污染土壤仍然存在不足,不能过量添加。李如艳等^[14]通过室内土柱淋溶所以,在 pH 分别为 3.5、4.5 和 5.6 的模拟酸雨作用下,观测磷酸二氢钾钝化土壤 Cu、Cd、Pb 和 P 的释放特征,发现酸雨淋溶下会有过量磷释放出而引起地表水富营养化的潜在风险。MAVROPOULOS 等^[18]研究发现,因为部分 Pb 被 $Pb_{(10-x)}Ca_x(PO_4)_6(OH)_2$ 的形成而消耗,而 20%~30% 的 Pb 通过吸附和络合反应被吸附,所以羟基磷灰石可以有效降低 Pb 的毒性。因此含磷材料钝化重金属时很少是通过一种反应机制,通常都是多种机制共同作用的结果。

1.3 黏土矿物

黏土矿物是含水的铝硅酸盐,有较大的比表面积,并且表面带有电荷,具有成本低、来源广泛和吸附性能好等优点。常被用于处理和储存危险化学品^[19],与重金属污染物之间发生吸附、沉淀等化学反应,降低其生物有效性及毒性。

常被用作钝化修复剂的黏土矿物有凹凸棒石、膨润土和海泡石等。凹凸棒石是一种存在于自然界中 2:1 型的层链状晶质水合镁铝盐矿物,含有很多杂质,在修复重金属污染时有局限性。尤凌聪等^[20]通过土培试验探究凹凸棒石、生物炭,以及生物炭-凹凸棒土复合材料对锌镉复合污染水稻土的钝化修复效果,发现生物炭-凹凸棒土复合材料在降低 Zn、Cr 生物有效性及毒性方面的修复效果最佳,生物炭在提升土壤理化性质效果最佳,而凹凸棒石在这两方面的效果都是最差的。任珺等^[21]将酸化凹凸棒石和 5 种聚合氯化铝铁改性凹凸棒石投入土壤中,发现均可显著降低污染土壤中 Cd 的生物有效性。其中,聚合氯化铝铁质量比为 25% 的改性凹凸棒石效果最佳,促进了玉米幼苗的生长,带来经济效益和生态效益。

安艳等^[22]通过田间种植水稻试验,发现添加巯基膨润土(Bent-SH)对土壤理化性质的影响很小,对土壤有效态 Cd 含量影响较大。随着巯基膨润土添加量的增加,土中有效态 Cd 含量逐渐降低,最大下降率为 48.57%,有效降低镉的迁移性,而大米、秸秆通过对重金属 Cd 的吸收,最大下降率分别为

72.73%、70.97%。YU 等^[23]用两种改性有机膨润土修复土壤中的重金属,与未改性膨润土相比,修复重金属效果更好。海泡石是一种纤维状的硅镁酸盐黏土矿物,因为其纤维多孔的特点,可以改善土壤的理化性质,有效修复 Cd 污染土壤,改善作物的生长状况^[24]。但裴楠等^[25]通过研究发现,前期海泡石对 Cd 有很好的固定效果,但随时间延长,海泡石钝化 Cd 的效果有减弱趋势,所以施用海泡石去除土壤中重金属污染时需要长期的后期跟踪监测,重复施用或者使用其他办法确保其修复效果的持久稳定性。

1.4 生物炭

生物炭作为一种富含碳的多孔状材料^[26],其原料来源很广泛,如农/林残留物、城市废弃物、废轮胎以及污泥等,是一种有效的土壤改良剂^[27]。常见的用于土壤重金属修复的生物炭有秸秆生物炭、污泥生物炭等,可通过吸附、沉淀、络合、离子交换等机制,降低污染物的可迁移性和生物可利用性。

我国是水稻、麦子等作物产量巨大的农业大国,大部分作物秸秆因被燃烧而污染环境,如果用于制成秸秆生物炭不仅减少了环境污染,还将这些废弃物资源利用。郑依虹^[28]用水稻秸秆生物炭对土壤中重金属 Cd 进行钝化,水稻秸秆生物炭处理的 pH 显著高于不添加生物炭处理的,在一定程度上改善了土壤理化性质,提高了土壤肥力,降低了 Cd 的生物有效性。PARK 等^[29]将鸡粪和绿色垃圾物制备成的生物炭,对 Cd、Pb 复合污染土壤进行修复,发现土壤中添加生物炭后,芥菜中 Pb 和 Cd 的吸收量逐渐减少,最终可以实现芥菜的安全生产。所以,生物炭可以提高 pH,改善土壤理化性质,有效降低重金属的毒性。

曹秀芹等^[30]将污泥施用于 Cu、Cd 复合污染土壤与将污泥生物炭施用于 Cu、Cd 复合污染土壤中进行对比,发现污泥与污泥生物炭都可用于 Cu、Cd 重金属污染土壤的修复,且污泥生物炭施用比污泥施用修复效果好。于志红等^[31]通过试验发现生物炭-锰氧化物复合材料能够显著提高红壤对铜的吸附能力。且随着生物炭-锰氧化物复合材料的施用量增加,红壤对铜的吸附能力提高,其中 4% 作用效果最为明显。ARABYARMOHAMMADI 等^[32]用壳聚糖、纳米黏土和生物炭的有机-无机复合材料开发了一种生物纳米复合材料,固定污染土壤和水环境中的 Cu、Pb 和 Zn 金属离子。研究发现,壳聚糖/黏土纳米复合材料对这几种金属均可以有效地吸附,且复合材料对生物炭的改性会使其对重金属的吸附能力增强,因此生物纳米复合材料成为矿山酸性水体和土

壤中有效的重金属吸附剂,而且在复合材料为含量为10%时,对土壤中的重金属的毒性去除效果最好。

综上所述,生物炭及生物炭与其他材料的复合材料基本可以高效钝化土壤中重金属,但目前室内培养试验居多,需要增加田间试验,针对不同的土壤类型,建立长期定位试验,更多地付诸于农业生产中。

1.5 其他材料

工业生产过程中的某些副产物有较大的比表面积,且含有大量 Fe_2O_3 和 CaO ,可以有效修复土壤重金属污染。粉煤灰是火力发电厂排放的一种固体废弃物,含有丰富的含氧基团,pH 较高,可以使重金属 Pb、Cd 形成稳定的金属氢氧化物沉淀,有效降低重金属 Pb、Cd 的生物有效性及毒性^[33]。王淑民等^[34]用粉煤灰钝化污泥中的重金属,发现粉煤灰大幅降低了城市污泥中有效态 Fe、Mn 的含量,得到钝化效果最佳的配比是城市污泥:粉煤灰=1:2。同时,钝化污泥有增加土壤中氮磷钾及微量元素营养的作用。赤泥是制铝工业提取铝后产生的废渣,堆存时占用大量的土地,对环境造成严重的污染,是危险废物。刘昭兵等^[35]进行田间小区试验结果表明,添加赤泥可以显著提高土壤 pH,降低土壤有效态 Cd 含量,减少水稻 Cd 累积,从而使稻米质量达到国家粮食卫生标准,促进水稻增产的效果。因此将赤泥用于修复土壤中重金属污染,不仅减少环境污染,还将这些废弃物充分资源利用,对促进工农业发展有重大的意义。

纳米材料是指空间三维中至少有一维处于纳米尺度范围(1~100 nm)或以其作为基本单元构成的材料,可以是人为合成也可以是天然的。与传统的修复技术相比,其介于宏观的物体和微观的原子之间的过渡,所以具有一些独特的性质,比如具有大的

比表面积、强的吸附螯合能力和优秀的催化活性,因此纳米材料在重金属污染土壤修复中表现出极高的修复效率^[36-37]。新型纳米钝化材料主要包括纳米零价金属和纳米金属硫化物等。

霍佳佳等^[38]将从富硒土壤中提取的富里酸(FA)和传统方法制得的纳米零价铁(NZVI)复合,制得不同富里酸质量比的复合物,发现所制备的复合物对土壤中的重金属 Pb 具有一定的钝化效应。JIN 等^[39]发现,纳米羟基磷灰石显著降低了铅污染土壤中的黑麦草中的铅浓度。因为降低了土壤溶液中的金属离子活性,降低了植物的吸收能力。纳米羟基磷灰石也同样可以对污染土壤中的 Cu 和 Zn 进行钝化^[40]。王慧慧等^[41]研究发现,重捕剂 TMT、生物炭及含硫化钠和氢硫基的混合钝化剂对污染土壤中的有效态 Cd、Pb 均有显著的钝化效果,但对土壤基本理化性质的影响存在差异。新型纳米钝化材料是个良好的钝化剂,但也受环境因素影响。纳米零价铁的比表面积大,还原性强,吸附性能好,在环境污染修复方面应用广泛,其中就包括土壤重金属污染的修复。ZHU 等^[42]将纳米零价铁负载于活性炭上制备了 NZVI/AC 吸附剂,并通过间歇吸附试验发现,合成的吸附剂对 As 的去除十分有效,在磷酸盐或硅酸盐存在的情况下,As 的去除效率显著降低,而硫酸盐和腐殖酸的影响不显著。新型纳米材料作为 21 世纪最重要的新型材料之一,其重金属污染修复效率还是高的,但实际应用中,制备纳米材料的复杂工艺,制备所花费的人力、物力等成本问题等,都急需努力解决。

因为不同种类的钝化剂的结构不同,性质不同,而选择不同的重金属进行修复,有其不同的钝化机理,表 1 对钝化剂对重金属的钝化机理以及优缺点进行了总结,期望对钝化剂的选择上可以提供参考价值。

表 1 土壤重金属污染钝化剂优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of soil heavy metal pollution passivation agent

类别	重金属	钝化机理	优点	缺点	文献
石灰性物质	As、Cd、Cr	吸附、沉淀作用	来源广泛,价格低,施用方便,可以调控土壤理化性质	修复 As 可能同时存在钝化和活化反应,效果不佳。不能将叶菜类蔬菜 Cd 含量降至国家标准污染物限值以下	[8-11]
含磷材料	Cu、Cd、Pb、Zn	吸附、离子交换和沉淀作用	经济高效,容易获得,主要用于修复 Pb 污染	主要对 Pb 钝化,对 Pb 稳定化效果明显高于其他金属。不能过量施用,否则可能引起地表水富营养化	[12-18]
黏土矿物	Zn、Cr、Cd	吸附、沉淀作用	储量丰富,成本低,吸附性能好	随着时间增加,钝化重金属效果逐渐减弱	[19-25]
生物炭	Cd、Pb、Cu、Zn	吸附、离子交换、沉淀和络合作用	原料来源丰富,离子交换能力强,吸附性能好	盆栽试验较多,田间试验较少,某些生物炭生产过程中产生污染	[26-32]
新型纳米材料	Pb、Cd、Fe、Mn	吸附、沉淀作用	吸附能力强,催化活性高,对重金属污染有极高的修复效率	价格昂贵,应用不广泛,受环境影响大,高温下不稳定	[36-42]

2 钝化修复的作用机制

钝化修复的实质是钝化材料与土壤中的重金属离子发生反应,将重金属转化成有机物结合态、残渣态等毒性较低或迁移性较低的形态来降低重金属毒性。一般来说,土壤中重金属的钝化是多种机理共同作用的结果,主要有离子交换和吸附作用、氧化还原作用、沉淀作用和络合作用。

2.1 吸附及离子交换

土壤重金属离子与被吸附在黏土矿物层间的离子发生交换,降低土壤中重金属离子的有效性和可迁移性,属于静电吸附,是最主要的重金属钝化修复机理。生物炭吸附重金属有两种作用机制,一是重金属与生物炭表面碱土金属离子发生离子交换^[43];二是与生物炭表面的酸性和碱性官能团进行离子交换;前者是生物炭与重金属最主要的反应机制。YU等^[23]研究制成的两种有机膨润土钝化Cu、Zn和Cd的主要作用机制是离子交换,Hg、Cr、As的作用机制是吸附。

2.2 氧化还原作用

在不同价态下,变价重金属的毒性有所不同,生物有效性和迁移性的差异也很大。因此,为降低重金属污染物毒性,达到修复重金属污染的目的,钝化材料可选择适当的氧化剂或还原剂。零价铁由于具有较好的还原性、环境友好等特点,可以还原重金属^[44],可为Cr(VI)提供大量的电子,将其还原为毒性较弱的三价Cr,反应消耗 H^+ 使土壤呈碱性,使得三价Cr与三价Fe分别形成 $Cr(OH)_3$ 和 $Fe(OH)_3$ 沉淀。

2.3 沉淀作用

沉淀作用是重金属钝化修复机理较为常见的,大部分是利用添加钝化剂使得土壤pH发生改变,进而促进重金属离子与氢氧根离子或者重金属离子与钝化剂发生沉淀反应。土壤中含重金属Pb污染,加入石灰,土壤pH升高,可以促进Pb与氢氧根离子反应,生成 $Pb(OH)_2$ 沉淀,从而降低重金属Pb的生物有效性及其移动性^[45]。磷酸盐也是修复Pb较经济有效的材料,提高土壤pH,促进磷酸根离子与土壤中的Pb发生沉淀反应,生成各种铅的磷酸盐矿物^[46],同样地,石灰性物质与重金属As通过沉淀作用形成砷酸钙沉淀。海泡石属于碱性黏土矿物材料,具有较高的pH,表面有大量的羟基,会使土壤溶液氢氧根离子浓度提高,促使土壤溶液中的重金属Cd离子在海泡石表面反应生成氢氧化镉沉淀^[44]。

2.4 络合作用

有机物质表面富含可以与游离的重金属离子发生络合作用的活性基团(如 $-OH$ 、 $-COOH$ 和 $-OCH_3$)。污泥基生物炭表面 $-COOH$ 、 $-OH$ 等有机含氧官能团,与土壤中Cr通过络合作用形成金属配合物,可以有效降低Cr的生物有效性及毒性^[47]。不同材料加入含有同一种重金属污染的土壤中有不同反应机制。如果在含Cr土壤中添加含磷材料,随着有效磷含量的增加,则Cr会以难溶性磷酸盐的形式沉淀而固定下来^[48]。同样地,腐殖酸也可以与某些重金属发生络合反应^[27]。LIANG等^[49]将氨基和巯基改性坡缕石对Cd进行吸附,与氨基-坡缕石和巯基-坡缕石对Cd进行吸附效果相比,前者的效果更好,因为前者是 $-NH_2$ 和 $-SH$ 基团的络合作用以及 $-OH$ 的共沉淀作用。相比膨润土,羟基膨润土对Cd的钝化效果更好,因为膨润土与Cd发生离子交换反应,而羟基膨润土不仅与土壤中的Cd发生离子反应,而且巯基能与Cd离子发生络合反应生成稳定的络合结构^[22]。

3 钝化剂修复土壤中重金属的影响因素

3.1 钝化剂的投加量

钝化修复的投加量是钝化修复的最基础也是最根本的因素,田杰等^[50]发现,赤泥使土壤中交换态Cd、Pb和Zn的含量分别降低了40.81%、25.68%和38.48%,有效降低了三种重金属毒性。但是当赤泥施用量超过10.0 g/kg土时,赤泥对三种重金属的钝化效果减弱,最终水稻生长受到抑制作用。适量添加腐殖酸可以钝化重金属,但腐殖酸过量添加可能会引起环境的富营养化^[51]。赤泥、粉煤灰等工业副产物本身也是污染物,如果投加量过多,会使土壤受到二次污染,对植物生长产生抑制作用。因此,钝化剂的最佳量仍需要进行大量试验得到。

3.2 土壤pH

土壤中重金属的移动性和生物有效性会随着土壤属性的改变而改变,处于一种动态平衡的变化中,最主要的一个属性就是pH。土壤pH会影响重金属As、Cd在土壤中的移动性及形态分布。较高的土壤pH将在土壤颗粒表面提供一个带负电荷的位置,加速带负电荷As在土壤溶液中的解吸;相反,带正电荷的Cd可以逐渐转化为更稳定的 $Cd(OH)_2$ 沉淀形式^[52],随着pH的增加,Cd的钝化效果较优,而As的钝化效果不佳^[53]。WEN等^[54]将茶叶废料制成的生物炭用于去除重金属As、Cr,发现

pH 在 4~10 时,生物炭对 As、Cr 的固定效率快速升高;pH 小于 4 时,生物炭对 As、Cr 的固定效率降低,在 pH 大于 6 时,对 As 没有明显差异,对 Cr 固定效率升高。

3.3 钝化剂的稳定性

钝化修复的持久性是钝化修复过程中比较难解决的问题。在钝化试验中,钝化剂只是改变了重金属在土壤中形态,降低其生物活性,但重金属仍在土壤中。随着钝化时间的延长,有可能钝化剂稳定性不强,钝化效果减弱,造成重金属重新释放,导致再次污染。裴楠等^[25]在研究中就发现海泡石钝化 Cd 的效果随着时间的延长有减弱趋势,需要加强修复效果的持久稳定性。腐殖酸可与金属离子发生络合反应并对重金属进行吸附,但随着时间的延长,金属离子可能再度活化,造成二次污染^[50]。加强钝化剂的持久稳定性显得尤为重要,并减少重金属二次污染带来的影响。

4 结语与展望

1)全面掌握不同钝化剂的优缺点:钝化剂种类多样、来源广泛、性质差异大,需要对不同钝化剂进行更充分深入的试验研究,全面掌握其基本理化性质以及优缺点,寻找对土壤中不同重金属污染最合适的修复剂。

2)注意钝化剂本身的环境效应,有些钝化剂本身就是污染物,会对土壤环境产生污染。作为钝化剂添加到土壤中,投加量、pH 等参数的合理选择等都要进行完善的试验进行确定,防止带来风险。

3)尽快将实验室研究投入实际应用中。我国土壤中重金属污染的部分钝化修复技术仍处在实验室研究阶段,需要投入长期实际应用中找到不足并进行改进,加快土壤中重金属污染的钝化修复的进程。

4)加强复合钝化修复的研究。目前对于单一钝化剂修复的长效性研究比较多,由于土壤重金属污染通常是两种或两种以上的重金属复合污染,单一钝化剂或单一修复技术很难降低多种重金属离子的生物活性,所以复合钝化材料修复的长效性研究应该加强,提高土壤重金属污染钝化修复的综合效率。并且将钝化修复技术与化学修复技术,生物修复技术等联合运用也是未来研究的重点。

5)建立规范式钝化修复研究系统。某些钝化剂本身就有毒性或者过量添加会损害土壤甚至人类健康安全。目前钝化剂的使用并没有规范统一的标准,使得钝化剂被大量滥用。应该有统一规范,对于

低污染的土壤修复可以不用钝化剂,用植物修复等方法。中、高污染土壤的修复,使用钝化剂时也应注意安全。

参考文献

- [1] 王玉军,刘存,周东美,等.客观地看待我国耕地土壤环境质量的现状:关于《全国土壤污染状况调查公报》中有关问题的讨论和建议[J].农业环境科学学报,2014,33(8):1465-1473.
WANG Y J,LIU C,ZHOU D M,et al. An critical view on the status quo of the farmland soil environmental quality in China: discuss and suggestion of relevant issues on report on the national survey of soil contamination[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(8): 1465-1473.
- [2] 王妍.我国有色金属工业土壤重金属污染防治的现状与对策[J].有色金属(冶炼部分),2021(3):1-9.
WANG Y. Status and countermeasures on soil heavy metals pollution control in nonferrous metals industry in China[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(3):1-9
- [3] LAHORI A H,ZHANG Z,GUO Z,et al. Potential use of lime combined with additives on (im) mobilization and phytoavailability of heavy metals from Pb/Zn smelter contaminated soils[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2017,145:313-323.
- [4] KUMARARAJA P,MANJIAH K M,DATTA S C, et al. Remediation of metal contaminated soil by aluminium pillared bentonite: synthesis, characterisation, equilibrium study and plant growth experiment[J]. Applied Clay Science,2017,137:115-122.
- [5] CHIRAKADZE A, BUACHIDZE Z, KHOMERIKI I O, et al. Arsenic pollution of soils and morbidity prevalence in Racha-Lower Svaneti district of Georgia[J]. International Journal of Global Warming, 2016, 10(1/2/3):92-114.
- [6] CHEN H, YUAN X, LI T, et al. Characteristics of heavy metal transfer and their influencing factors in different soil-crop systems of the industrialization region, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2016,126:193-201.
- [7] 张益硕,周仲魁,杨顺景,等.重金属污染土壤修复原理与技术[J].有色金属(冶炼部分),2022(10):124-134.
ZHANG Y S,ZHOU Z K,YANG S J,et al. Principles and technologies for remediation of heavy metal contaminated soil[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2022(10):124-134.
- [8] YANG X, LI J, LIANG T, et al. A combined

- management scheme to simultaneously mitigate As and Cd concentrations in rice cultivated in contaminated paddy soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416:125837. DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.125837.
- [9] 赵莎莎,肖广全,陈玉成,等.不同施用量石灰和生物炭对稻田镉污染钝化的延续效应[J]. *水土保持学报*, 2021,35(1):334-340.
- ZHAO S S,XIAO G Q,CHEN Y C, et al. Continuous effect of different application rates of lime and biochar on passivation of cadmium pollution in paddy fields[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2021, 35(1): 334-340.
- [10] 常会庆,徐富锦,潘亚杰.碳酸钙及其与壳聚糖联用对石灰性土壤铬污染的钝化效应[J]. *浙江农业学报*, 2020,32(9):1665-1671.
- CHANG H Q,XU F J,PAN Y J. Passivation effect of calcium carbonate and with/without chitosan on chromium pollution in calcareous soil[J]. *Zhejiang Agricultural Journal*, 2020,32(9):1665-1671.
- [11] 李明,陈宏坪,王子萱,等.石灰钝化法原位修复酸性镉污染菜地土壤[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(10): 2864-2873.
- LI M, CHEN H P, WANG Z X, et al. In-situ lime immobilization of cadmium in vegetable field of acid soil zone[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018,12(10):2864-2873.
- [12] 武晓微,翟文珺,高超,等.钝化剂对土壤性质及镉生物有效性的影响研究[J]. *农业环境科学学报*, 2021,40(3): 562-569.
- WU X W, ZHAI W J, GAO C, et al. Influence of passivation on soil properties and bioavailability of cadmium in soil[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2021,40(3):562-569.
- [13] 丁淑芳,谢正苗,吴卫红,等.含磷物质原位化学钝化重金属污染土壤的研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(35):17093-17097.
- DING S F, XIE Z M, WU W H, et al. Research progress on chemical remediation of heavy metal-contaminated soil using phosphorus-containing material[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2012,40(35): 17093-17097.
- [14] 李如艳,崔红标,刘笑生,等.模拟酸雨对磷酸二氢钾钝化污染土壤 Cu、Cd、Pb 和 P 释放的影响[J]. *环境工程学报*, 2018,12(1):227-234.
- LI R Y, CUI H B, LIU X S, et al. Effects of simulated acid rain on the release of Cu, Cd, Pb and phosphorus in contaminated soil immobilized by potassium dihydrogen phosphate[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018,12(1):227-234.
- [15] BASTA N T, MCGOWEN S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2004,127(1):73-82.
- [16] 纪艺凝,栾润宇,王农,等.牛骨粉对 Cd 污染土壤修复效应和土壤肥力的影响[J]. *环境科学学报*, 2019,39(5): 1645-1654.
- JI Y N, LUAN R Y, WANG N, et al. Effect of bovine bone meal on immobilization remediation and fertility of Cd contaminated soil[J]. *Acta Science Circumstantiae*, 2019,39(5):1645-1654.
- [17] 丁苏苏,李凯华,黄珏瑛,等.含磷材料修复铅、镉污染农田土壤效果及影响因素研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2020,42(7):929-936.
- DING S S, LI K H, HUANG J Y, et al. Research progress on the effect and influencing factors of remediation of Pb/Cd contaminated farmland soil by phosphorus-containing materials[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2020,42(7):929-936.
- [18] MAVROPOULOS E, ROSSI A M, COSTA A M, et al. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002,36(7):1625-1629.
- [19] ISMADJI S, SOETAREDJO F E, AYUCITRA A. Clay materials for environmental remediation[M]. Berlin, Germany: Springer International Publishing, 2015.
- [20] 尤凌聪,汪玉瑛,刘玉学,等.生物炭-凹凸棒土复合材料对水稻土锌镉的钝化及土壤养分和酶活性的影响研究[J]. *核农学报*, 2021,35(7):1717-1723.
- YOU L C, WANG Y Y, LIU Y X, et al. Effect of biochar-attapulgit composite on the zinc and cadmium passivation of paddy soil and soil nutrients and enzyme activities[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2021,35(7):1717-1723.
- [21] 任珺,王艺蓉,任汉儒,等.聚合氯化铝铁改性凹凸棒石对 Cd 污染土壤的钝化修复效应[J]. *环境工程*, 2022, 40(7):123-131.
- REN J, WANG Y R, REN H R, et al. Stabilization remediation of Cd-pollution soils using attapulgit modified with polyaluminium ferric chloride[J]. *Environmental Engineering*, 2022,40(7):123-131.
- [22] 安艳,朱霞萍,孟兴锐,等.巯基膨润土钝化修复镉污染水稻土的研究[J]. *土壤通报*, 2021,52(4):934-939.
- AN Y, ZHU X P, MENG X R, et al. Remediation of cadmium contaminated paddy soil by passivation with thiol-bentonite[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2021,52(4):934-939.

- [23] YU K, XU J, JIANG X, et al. Stabilization of heavy metals in soil using two organo-bentonites [J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 884-891.
- [24] YI X U, LIANG X F, XU Y M, et al. Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: a review[J]. *Pedosphere*, 2017, 27(2): 193-204.
- [25] 裴楠, 梁学峰, 秦旭, 等. 海泡石对镉污染稻田钝化修复效果的稳定性[J]. *农业环境科学学报*, 2022, 41(2): 277-284.
- PEI N, LIANG X F, QIN X, et al. Stremediation and persistent stability effects of sepiolite on cadmium-contaminated paddy field[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2022, 41(2): 277-284.
- [26] BEESLEY L, MORENO-JIMÉNEZ E, GOMEZ-EYLES J L, et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3269-3282.
- [27] PARK J H, LAMB D, PANEERSELVAM P, et al. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal (loid) contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2/3): 549-574.
- [28] 郑依虹. 水稻秸秆生物炭对土壤理化性质及土壤镉形态的影响[J]. *河南农业*, 2022(8): 12-13.
- ZHENG Y H. Effects of rice straw biochar on soil physicochemical properties and cadmium forms in soil[J]. *Agriculture of Henan*, 2022(8): 12-13.
- [29] PARK J H, CHOPPALA G K, BOLAN N S, et al. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals[J]. *Plant and Soil*, 2011, 348(1): 439-451.
- [30] 曹秀芹, 刘丰, 柴莲莲, 等. 污泥与污泥生物炭对比修复铜、镉污染土壤[J]. *应用化工*, 2022, 51(4): 1036-1041.
- CAO X Q, LIU F, CHAI L L, et al. Restoration of Cu and Cd heavy metal contaminated soil by sludge and sludge-derived biochar[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(4): 1036-1041.
- [31] 于志红, 谢丽坤, 刘爽, 等. 生物炭-锰氧化物复合材料对红壤吸附铜特性的影响[J]. *生态环境学报*, 2014, 23(5): 897-903.
- YU Z H, XIE L K, LIU S, et al. Effect of biochar-manganese oxides composite on adsorption characteristics of Cu in red soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(5): 897-903.
- [32] ARABYARMOHAMMADI H, DARBAN A K, ABDOLLAHY M, et al. Utilization of a novel chitosan/clay/biochar nanobiocomposite for immobilization of heavy metals in acid soil environment[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(5): 2107-2119.
- [33] LOPAREVA-POHU A, VERDIN A, GARÇON G, et al. Influence of fly ash aided phytostabilisation of Pb, Cd and Zn highly contaminated soils on *Lolium perenne* and *Trifolium repens* metal transfer and physiological stress[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(6): 1721-1729.
- [34] 王淑民, 陈能海, 刘向国, 等. 粉煤灰钝化污泥对园林黄壤改良的效果[J]. *福建农业学报*, 2018, 33(10): 1097-1103.
- WANG S M, CHEN N H, LIU X G, et al. Utilization of municipal sludge passivated by coal ash on yellow garden soil [J]. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 2018, 33(10): 1097-1103.
- [35] 刘昭兵, 纪雄辉, 王国祥, 等. 赤泥对 Cd 污染稻田水稻生长及吸收累积 Cd 的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(4): 692-697.
- LIU Z B, JI X H, WANG G X, et al. Effects of red-mud on rice growth and cadmium uptake in cadmium polluted soil[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2010, 29(4): 692-697.
- [36] 刘蕊, 周启星, 马奇英. 纳米材料在污染水体和土壤修复中的应用[J]. *生态学杂志*, 2010, 29(9): 1852-1859.
- LIU R, ZHOU Q X, MA Q Y. Application of nanomaterials in remediation of contaminated water and soil: a review [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2010, 29(9): 1852-1859.
- [37] 郭凯璇, 冀文文, 尚中博, 等. 纳米材料修复铬污染土壤的研究进展[J]. *河南大学学报(自然科学版)*, 2016, 46(6): 692-701.
- GUO K X, JI W W, SHANG Z B, et al. Research progress on remediation of hexavalent chromium contaminated soil by nanomaterials [J]. *Journal of Henan University (Natural Science)*, 2016, 46(6): 692-701.
- [38] 霍佳佳, 罗盛旭, 王燕诗, 等. 富里酸-纳米零价铁复合物对土壤中铅的钝化[J]. *环境工程*, 2022, 40(4): 112-120.
- HUO J J, LUO S X, WANG Y S, et al. Passivation of lead in soil by fulvic acid-nano-zero-valent iron complex[J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(4): 112-120.
- [39] JIN Y, LIU W, LI X, et al. Nano-hydroxyapatite immobilized lead and enhanced plant growth of ryegrass in a contaminated soil[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 95: 25-29.
- [40] SUN R J, CHEN J H, FAN T T, et al. Effect of nanoparticle hydroxyapatite on the immobilization of Cu and Zn in polluted soil[J]. *Environmental Science*

- and Pollution Research, 2018, 25(1): 73-80.
- [41] 王慧慧, 詹绍军, 任丹, 等. 钝化剂种类对镉铅污染土壤的修复效果[J]. 土壤与作物, 2022, 11(3): 320-328.
WANG H H, ZHAN S J, REN D, et al. Effect of different passivators on heavy metal contaminated soil[J]. Soils and Crops, 2022, 11(3): 320-328.
- [42] ZHU H, JIA Y, WU X, et al. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2/3): 1591-1596.
- [43] ZHANG F, WANG X, YIN D, et al. Efficiency and mechanisms of Cd removal from aqueous solution by biochar derived from water hyacinth (*Eichornia crassipes*) [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 153: 68-73.
- [44] FAISAL A A H, SULAYMON A H, KHALIEFA Q M. A review of permeable reactive barrier as passive sustainable technology for groundwater remediation [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2018, 15(5): 1123-1138.
- [45] BEESLEY L, INNEH O S, NORTON G J, et al. Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil [J]. Environmental Pollution, 2014, 186: 195-202.
- [46] SHAHID M, XIONG T, MASOOD N, et al. Influence of plant species and phosphorus amendments on metal speciation and bioavailability in a smelter impacted soil: a case study of food-chain contamination [J]. Journal of Soils and Sediments, 2014, 14(4): 655-665.
- [47] 王志朴, 热则耶, 张大旺, 等. 污泥基生物炭用于土壤中 Cr 的钝化及作用机制分析 [J]. 环境工程, 2021, 39(5): 178-183.
WANG Z P, RE Z Y, ZHANG D W, et al. Effect and possible mechanism of immobilization of chromium in the soil amended by biochar derived from sewage sludge [J]. Environmental Engineering, 2021, 39(5): 178-183.
- [48] 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.
- [49] LIANG X, HAN J, XU Y, et al. Sorption of Cd²⁺ on mercapto and amino functionalized palygorskite [J]. Applied Surface Science, 2014, 322: 194-201.
- [50] 田杰, 罗琳, 范美蓉, 等. 赤泥对污染土壤中 Cd, Pb 和 Zn 形态及水稻生长的影响 [J]. 土壤通报, 2012, 43(1): 195-199.
TIAN J, ROW L, FAN M R, et al. Effects of red mud addition on fractions of Cd, Pb and Zn and rice growth in contaminated soil [J]. Soil Notice, 2012, 43(1): 195-199.
- [51] 李丽, 朱琨, 张兴. 腐植物质钝化和活化土壤重金属的防污染作用 [J]. 腐植酸, 2008(3): 9-13, 27.
LI L, ZHU K, ZHANG X. Effect of humic substances on preventing soil from heavy metals pollution through passivating and activating approaches [J]. Humic Acid, 2008(3): 9-13, 27.
- [52] WU J, LI Z, HUANG D, et al. A novel calcium-based magnetic biochar is effective in stabilization of arsenic and cadmium co-contamination in aerobic soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 387: 122010. DOI: 10.1016/j.jhazmat. 2019. 122010.
- [53] QIAO J, LIU T, WANG X, 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.
- [54] WEN T, WANG J, YU S J, et al. Magnetic porous carbonaceous material produced from tea waste for efficient removal of As(V), Cr(VI), humic acid, and dyes [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(5): 4371-4380.