

童非,谢玉峰,张振华,等. 砷污染土壤原位钝化材料修复效果及机制的研究进展[J]. 江苏农业科学,2019,47(22):6-11.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.22.002

# 砷污染土壤原位钝化材料修复效果及机制的研究进展

童非<sup>1,2</sup>, 谢玉峰<sup>1,3</sup>, 张振华<sup>1,2</sup>, 张娜<sup>2,4</sup>, 朱阳春<sup>1</sup>, 樊广萍<sup>1</sup>, 刘丽珠<sup>1</sup>, 卢信<sup>1</sup>, 范如芹<sup>1</sup>, 陈静<sup>2</sup>

(1. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 江苏南京 210014; 2. 江苏省凹土资源利用重点实验室/淮阴工学院, 江苏淮安 223003;

3. 温州大学生命与环境科学学院, 浙江温州 325000; 4. 南京信息工程大学应用气象学院, 江苏南京 210044)

**摘要:**基于钝化材料的原位修复是砷污染土壤的一种重要修复技术。本文综合分析了前人在该领域的研究成果, 介绍了原位钝化修复砷污染土壤的磷基材料、含铁材料、生物炭及其他材料对砷污染土壤原位钝化修复的效果和机制等方面的国内外研究进展, 并对该领域今后的重点研究方向进行展望。总体而言, 含铁材料治理砷污染土壤具有较好的效果, 而磷基材料和生物炭材料对砷的原位钝化修复效果存在争议, 不同研究得到的修复效果往往并不一致, 其中, 磷基材料多用于砷污染土壤的植物修复中; 不同材料钝化砷的机制各不相同, 主要是吸附、共沉淀和氧化还原机制等。针对当前应用钝化材料原位修复砷污染土壤中存在的问题, 指出了应加强砷污染土壤原位复合钝化材料和联合修复技术的研发, 并加深修复机制以及钝化效果的长期性和稳定性等方面的研究。

**关键词:**重金属; 砷; 土壤污染; 钝化修复; 修复机制; 研究进展

**中图分类号:** X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)22-0006-06

环境中砷(As)的来源分为天然来源和人为来源, 前者即是地球化学因素作用下黄铁矿矿石上吸附的砷化合物溶解进入水体, 后者包括杀虫剂、除草剂和磷肥的使用, 半导体工业、采矿和冶炼业、工业生产工序、煤的燃烧、木材防腐等<sup>[1-3]</sup>, 这也是土壤砷污染最主要的来源。土壤砷污染具有隐蔽性、长期性和不可逆性等特点; 据估算, 如果只通过植物吸收来移除, 进入土壤的砷在土壤完全去除的时间需要约100年<sup>[4]</sup>; 因此, 土壤一旦遭受砷污染, 其治理难度大且周期长。据估算, 欧洲表层土壤砷的平均浓度为7.0 mg/kg<sup>[5]</sup>, 中国土壤中砷浓度的平均值为11.2 mg/kg, 约为世界平均值(6 mg/kg)的2倍<sup>[6]</sup>, 由此来看, 我国土壤砷污染问题更加严峻。近年来, 砷在土壤环境中的行为和归趋正受到越来越多的关注。为降低土壤砷污染带来的危害, 保证土壤生态安全和人群健康, 需要深入研究砷污染土壤的修复技术。砷污染土壤的修复方法有钝化修复<sup>[7-8]</sup>、植物修复<sup>[9]</sup>、微生物修复<sup>[10]</sup>、土壤淋洗<sup>[11-12]</sup>、农艺措施如水分管理<sup>[13-14]</sup>等; 其中, 基于钝化材料的原位修复是砷污染土壤一种重要的修复技术<sup>[1]</sup>。本文综合分析了前人在该领域的研究成果, 对国内外土壤砷污染的原位钝化修复材料的钝化效果和机制进行了阐述, 并分析了当前应用钝化材料原位修复砷污染土壤中存在的问题, 指出了该领域

今后的重点研究方向, 以期后续研究工作提供理论依据。

## 1 钝化材料的修复效果

### 1.1 磷基材料

磷基材料对砷污染土壤的原位钝化修复效果可能与土壤类型、含磷材料种类、砷形态、修复效果评价方式(如室内培养、盆栽试验、田间试验)有关。磷离子强烈影响土壤中砷的有效性、砷被植物的吸收以及砷对植物的毒性<sup>[15]</sup>。然而, 由于土壤-植物系统中砷-磷相互作用的复杂性, 不同的研究得到的结论有差异。尽管在水培系统中磷抑制水生植物吸收砷, 但在土壤中, 磷可能会提高也可能会降低砷的有效性和其对植物的毒性, 这取决于土壤类型、土壤性质和电荷特征。在土壤中, 随着外源磷的加入, 五价砷的有效性一般会变高。而在植物根表面, 磷转运系统对磷的亲性和性高于五价砷。然而, 植物中的磷浓度也影响砷从根到芽的迁移<sup>[15]</sup>。

对于磷基材料原位修复砷污染土壤, 不同的研究往往得到不同的结果。一方面, 土壤中的磷可抑制植物对砷的吸收。Jiang等通过采集56对表层土样和水稻样品并分析水稻无机砷含量与土壤参数间的关系, 结果表明, 水稻籽粒吸收砷的主要影响因素包括土壤pH值和土壤有效磷, 磷的最终效应是抑制水稻籽粒吸收砷, 这可能是因为根际土壤中的砷和磷在向根的迁移过程中存在竞争作用<sup>[16]</sup>。Wang等发现随着外源磷的加入, 由于竞争作用, 土壤砷的移动性增强, 但大部分土壤砷的植物有效性降低(除了湖南红壤), 总体上, 随着土壤有效P/As摩尔比[由梯度扩散薄膜技术(DGT)测定]的提高, 砷的植物有效性降低<sup>[2]</sup>。Martin等在砷铅复合污染的土壤中同时加入含磷和含铁的修复剂, 发现As和Pb的生物有效性同时被降低<sup>[17]</sup>。

另一方面, 含磷材料也可能会增强砷的移动性, 从而促进土壤中砷的释放, 提高其生物有效性和植物毒性。20世纪, 砷酸铅被长期用于控制果园(苹果和李子等)土壤的害虫。

收稿日期: 2019-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 41807140); 江苏省农业科技自主创新资金[编号: CX(16)1051]; 江苏省农业科学院基本科研业务专项资金[编号: ZX(17)2017]; 江苏省农业科学院科研基金(编号: 6111637); 江苏省高等学校自然科学研究项目(编号: 19KJB170022); 淮阴工学院江苏省凹土资源利用重点实验室开放课题(编号: HPK201705)。

作者简介: 童非(1988—), 男, 安徽马鞍山人, 博士, 助理研究员, 主要从事土壤污染与修复研究。E-mail: tongfei\_nju@163.com。

通信作者: 张振华, 博士, 研究员, 主要从事土壤土壤改良与修复等研究。E-mail: zhenhuaz70@hotmail.com。

Codling 等研究了碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ )、磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )、氢氧化铁 [ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ] 降低长期应用砷酸铅的土壤中的 As 和 Pb 溶解性的效果,结果表明,由于  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  的竞争吸附作用, $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的加入会促进 As 从土壤中解吸,增加砷污染地下水的风险。总体上,这 3 种钝化剂均会增加土壤中 As 和 Pb 溶解的风险<sup>[18]</sup>。Yan 等研究表明磷灰石的加入(培养 120 d)可显著提高污染土壤中碳酸氢钠 ( $\text{NaHCO}_3$ ) 可提取砷含量,故可将磷灰石加入种植蜈蚣草的砷污染土壤中以增强砷在蜈蚣草中的累积,提高蜈蚣草植物修复效率<sup>[19]</sup>。Madeira 等也发现羟基磷灰石的加入提高了某矿区周边土壤砷的有效性<sup>[20]</sup>。Peryea 等研究了施磷肥(磷酸铵和磷酸钙)对果园土壤砷释放的影响,结果表明,磷加入导致的土壤砷释放效应与土壤类型有关,即在部分土壤中施磷肥会导致砷溶解度的增大。砷释放与施入磷肥的浓度呈正相关,而磷肥来源的影响则不明显。磷肥加入导致的砷释放的机制是磷酸根与砷酸根在土壤表面的竞争吸附而导致砷被交换到土壤溶液里<sup>[21]</sup>。李季等通过室内土培试验研究了添加赤泥、沸石、油菜秸秆、磷矿粉和生物炭这 5 种改良剂对矿区土壤 As 的化学形态和生物可给性的影响。结果表明,培养 30 d 后,5% 赤泥和 5% 沸石处理导致土壤中酸可提取态 As 的含量比对照处理分别降低 12.0% 和 5.1%,培养 30 d 和 60 d,5% 的油菜秸秆、5% 的磷矿粉和 5% 的生物炭处理均显著提高了土壤中酸可提取态 As 的含量,增强了土壤中 As 的移动性。5 种改良剂对土壤 As 的生物可给性也有影响。培养 30 d 和 60 d 后,5% 的赤泥处理显著降低了 As 的生物可给性,5% 的油菜秸秆、5% 的磷矿粉和 5% 的生物炭处理均显著提高了 As 的生物可给性<sup>[22]</sup>。

Bolan 等的研究表明,磷加入导致土壤中的砷解吸,这种解吸效应在具可变电荷的水铝英石土壤中尤为明显,表明土壤电荷对磷-砷相互作用影响显著;此外,也发现液体培养基中,磷浓度的增大降低了印度芥菜对砷的吸收,这是由于磷和砷在根的吸收中存在竞争作用<sup>[23]</sup>。磷对砷在土壤中的植物可利用性的最终影响净效应取决于 2 个方面,即磷导致的土壤中砷迁移能力增强的程度,以及磷对植物根吸收砷的竞争作用<sup>[23]</sup>。因此,磷导致的土壤砷移动性增强的这一特性,常被应用于砷污染土壤的植物修复中<sup>[23-26]</sup>。Cao 等发现添加磷矿石会显著增强蜈蚣草对污染土壤中砷的吸收(蜈蚣草中砷浓度提升了 1.7 倍),使蜈蚣草修复砷污染土壤的效率提高<sup>[27]</sup>。

## 1.2 铁基材料

铁基材料对土壤中的砷具有较为明显的固化效果,经济适用,环境友好,是一种较好的土壤砷污染原位修复材料。但要注意,某些含铁材料如硫酸铁的施用可能带来土壤酸化并导致其他重金属元素迁移能力增强。

### 1.2.1 铁氧化物

铁氧化物被广泛用于原位修复砷污染土壤。在中性到碱性 pH 条件下,三价铁盐易于沉淀,转化成具有稳定特性的无定型水合氧化物或氢氧化物,这些沉淀会逐渐转化成铁氧化物结晶即针铁矿。

淹水条件下,砷的还原作用会使砷移动性增强,这是导致稻田土壤体系水稻中砷富集增多的一个重要原因。Xu 等通过盆栽试验研究了淹水条件下砷污染稻田土壤中砷的移动

性,发现孔隙水砷浓度与土壤草酸盐可提取砷浓度紧密相关,表明与无定型铁氧化物结合的砷可能代表淹水条件下土壤的潜在可移动砷<sup>[28]</sup>。林志灵研究发现,对酸性土壤中的砷,水铁矿和针铁矿的钝化效果较好;水铁矿降低作物(小白菜)砷吸收效果最好,最优添加量为 1%;与小白菜相比,高砷土壤更适宜种玉米;氮、磷、钾、钙、铁、镁等营养元素的添加可有效降低玉米籽粒对砷的吸收,且玉米籽粒对砷的吸收量与营养元素添加量密切相关<sup>[29]</sup>。孙媛媛研究表明水铁矿可有效地降低小油菜和蕹菜吸收累积砷<sup>[30]</sup>。Yu 等利用无定型铁氧化物和氯化铁修复砷污染水稻田土壤,并研究了水稻在其不同生长阶段对砷的吸收情况,发现铁氧化物的修复效果最好,并指出灌浆期可能是采取措施降低水稻砷吸收的关键阶段<sup>[31]</sup>。Garciasanchez 等通过添加合成的氧氢氧化铁、氢氧化铝和天然黏土矿物,来固定含砷黄铁矿的矿山废弃物的风化土壤中的砷酸盐<sup>[32]</sup>。结果表明,合成的氢氧化铝 [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ] 和氧氢氧化铁 ( $\text{FeOOH}$ ) 对砷的固定效果最好。当 pH 值为 5 时,FeOOH 对 As(V) 的最大吸附能力为 76 mg/g。当 pH 值 > 6 时, $\text{Al}(\text{OH})_3$  和 FeOOH 对砷的固定效果显著降低。Fe(III) 的氢氧化物如针铁矿和纤铁矿对砷的吸附能力比黏土和长石要高 2 个以上的数量级,并且 As 从氢氧化铁中的解吸量不到被氢氧化铁吸附的砷总量的 10%,这表明天然存在的铁的氢氧化物可以减弱砷在土壤中的移动性<sup>[33]</sup>。赭石是呈暗棕红色或灰黑色的氧化物类矿物,主要包含三氧化二铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )。Doi 等将赭石作为潜在的土壤修复剂应用于砷污染的土壤,发现砷在赭石中的针铁矿表面的吸附是赭石对土壤砷固定的主要机制;然而,在赭石修复的土壤中必须要考虑的是,长期淹水导致的还原性电位条件可能会使赭石分解和砷的再次释放<sup>[34]</sup>。Aguilar 等将研究区域富含铁氧化物的红壤(游离铁氧化物含量为 2.3%~6.3%)用来修复西班牙瓜迪亚马尔河流域的砷污染土壤,取得了较好的效果;同时,研究者建议长期监测修复土壤中砷的有效性的变化<sup>[35]</sup>。

### 1.2.2 铁的硫酸盐

铁的硫酸盐如硫酸铁和硫酸亚铁对砷污染土壤的原位钝化修复正受到越来越多的关注,但需注意其修复土壤会引起土壤的酸化效应。吴宝麟通过对黏土矿物类、磷酸盐类、工业废弃物和铁盐类钝化剂的筛选,结果表明,铁盐中以硫酸铁 [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ] 对 As 的钝化效果显著且稳定,有效态 As 的钝化率为 75%。磷酸二氢钙 [ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ] 和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  复配能同时修复 Cd、Pb、As 复合污染土壤<sup>[36]</sup>。文武通过盆栽试验(以小白菜上海青为供试植物)研究了不同浓度含铁材料[氧化铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ] 和稀土材料[氯化铈 ( $\text{CeCl}_3$ ) 和氯化镧 ( $\text{LaCl}_3$ )] 对矿区砷污染土壤生物有效性的修复效果;结果表明,2 类材料都能有效控制砷从土壤向小白菜中迁移,而  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  控制效果最好,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  效果最差<sup>[37]</sup>。  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{CeCl}_3$  和  $\text{LaCl}_3$  都对土壤有酸化作用,而  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对土壤无明显酸化作用。这 2 类材料固定土壤 As 的机制有 2 种:一是与土壤的共沉淀作用,二是通过对土壤的酸化来增加土壤黏粒对 As 的吸附作用。黄增等也发现硫酸铁降低某砒霜厂周边土壤中砷有效性效果显著,好于氧化钙、磷矿石和高岭土<sup>[38]</sup>。Gemeinhardt 等通过实验室柱试验研究了硫酸亚铁对砷污染土壤的化学钝化修复效果,发现施加硫酸亚铁的处理组中流出液砷浓度降低了 89.9%~99.8%,砷

的形态向铁氧化物结合态和残渣态转变,可能的固定机制是 Fe、As 的共沉淀,形成内层配合物,或者新生成无定型/晶型铁氧化物对砷的包裹<sup>[39]</sup>。然而,由于二价铁氧化导致的土壤 pH 值降低,硫酸亚铁的添加会导致渗透水中其他重金属元素含量的增加(如钴、镍和锌)。因此,在以优化钝化剂添加量,开展修复的田间试验,并密切监测相关的痕量重金属元素含量为前提条件下,硫酸亚铁是一种较理想的砷污染土壤吸附剂。Warren 等通过盆栽试验研究了硫酸亚铁和石灰联用对砷污染土壤中茼蒿生长的影响,发现与未施钝化剂的处理组相比,二者联用能降低茼蒿中最高达 89% 的砷含量;当各处理组土壤 pH 值一致时,随着硫酸亚铁施用量的增大,茼蒿中的砷含量呈指数降低;研究者指出,土壤修复时有必要同时添加硫酸亚铁和石灰,若石灰添加量不足,硫酸亚铁会降低土壤 pH 值并导致 Al、Cu、Pb、Mn 等重金属的迁移能力增强,当硫酸亚铁与石灰比值最高时,Mn 的毒性会导致茼蒿产量明显降低<sup>[40]</sup>。汤家喜等采用人工模拟的砷和镉复合污染土壤研究了不同修复剂对砷和镉固定能力的差异,结果表明,硫酸亚铁+石灰处理对土壤中砷的固定能力最好,所用 4 种土样中砷的浸出浓度均降低达 90% 以上,但该处理对土样中镉的固定效果不好,会使其浸出毒性增强<sup>[41]</sup>。Zou 等研究发现,在砷为主要污染源的稻田土壤中,添加一定比例的硫酸亚铁并同时采用非淹水的水分管理措施可以有效降低水稻对砷的吸收<sup>[42]</sup>。

**1.2.3 零价铁** 零价铁具有高表面反应活性,近年来,其在生态环境保护和污染控制中的作用越来越大,利用零价铁修复砷污染土壤的研究也越来越受重视。Yan 等比较了零价铁、赤泥、沸石对种植三七的砷污染土壤的修复效果,结果表明,0.25% (质量分数)的零价铁可使三七砷浓度降低 49% ~ 63%,0.5% (质量分数)的赤泥可使三七砷浓度降低 43% ~ 61%,1% 的沸石可使三七砷浓度降低 52% ~ 66%,且这 3 种修复剂可使三七增产达 62% ~ 116%、45% ~ 152%、114% ~ 265%;研究者认为,权衡固定效率、植物生长、环境影响和成本,零价铁似乎是最好的钝化剂<sup>[43]</sup>。Qiao 等利用零价铁-生物炭复合钝化剂修复砷复合污染稻田土壤,发现联合施用零价铁和生物炭,水稻籽粒 Cd 和 As 含量可分别降低 93% 和 61%,并且随着零价铁含量的增多,Cd 和 As 含量降低比例逐渐增大;结果表明,零价铁和生物炭复合钝化剂对同时降低 Cd 和 As 的生物有效性有着协同作用<sup>[44]</sup>。

### 1.3 生物炭材料

生物炭对砷有效性的影响与对其他有毒重金属元素的影响有时存在差异。Ibrahim 等通过盆栽试验研究了稻壳生物炭对苜蓿生物量、重金属生物富集和砷形态的影响;结果表明,稻壳生物炭的添加提高了土壤肥力和营养元素含量,提高了苜蓿生物量。同时,生物炭提高了土壤的阳离子交换能力和溶解性有机碳含量,降低了有毒重金属元素(锌、铅、镉、镍、铬)的有效态浓度,但提高了砷的有效态浓度。稻壳生物炭显著降低了苜蓿对镍、铅、镉和锌的富集量,这可能归因于土壤 pH 值的提高;但也显著提高了砷和铬在苜蓿中的富集浓度<sup>[45]</sup>,砷富集浓度的提高可能是由于添加生物炭的土壤中有有效硅和磷浓度的提高。这表明,生物炭对土壤砷有效性的影响机制不同于其他重金属元素。

不同于 Ibrahim 等<sup>[45-46]</sup>的研究得到了不同的结果。Namgay 等通过 10 周的盆栽试验发现木材生物炭的添加提高了土壤中可提取砷的浓度,但降低了玉米中砷的富集浓度<sup>[46]</sup>。Strawn 等的研究表明添加生物炭可显著降低某砷污染矿区土壤中山地雀麦根和芽中砷的富集浓度,并且明显提高山地雀麦根的生物量<sup>[8]</sup>。Beiyuan 等研究了不同氧化还原条件下松木屑和松木生物炭对复合污染土壤中砷和铅移动性和植物可利用性的影响,经过 105 d 的培养后,发现松木屑显著减小、300 °C 制备而成的松木生物炭轻微减小了砷和铅的移动性和植物可利用性<sup>[47]</sup>。当土壤氧化还原电位为 -300 ~ -100 mV、100 mV 时,550 °C 下制备的松木生物炭增强了土壤砷的移动性;而当土壤呈氧化条件时(>100 mV),该生物炭提高了砷的植物可利用性;550 °C 制备的松木生物炭减小了铅的植物可利用性;这可能是修复剂的性质和砷铅氧化还原特性不同所导致的。

经过改性的生物炭也可用来修复砷污染的土壤。Wu 等对利用硫酸铁、氯化铁和零价铁对生物炭进行铁改性,通过室内培养试验,发现 3 种铁改性生物炭加入砷污染土壤后对土壤 pH 值没有明显影响,但显著降低了土壤中碳酸氢钠可提取砷的含量,降低比例分别为 13.95% ~ 30.35%、10.97% ~ 28.39%、17.98% ~ 35.18%<sup>[48]</sup>。Zou 等通过土壤培养试验研究发现赤泥改性生物炭可使土壤中碳酸氢钠可提取砷浓度降低 27%,而单独施用生物炭和赤泥则分别使该浓度提高 23% 和 6%<sup>[49]</sup>。刘小诗以砷镉超标农田为主要研究对象,筛选和制备出了多种对砷镉具有良好吸附性能的功能性材料,将不同类型秸秆(玉米、稻草、杂草)制备的铁改性生物炭材料按照 1%、2%、4% 比例添加到土壤中,经过一段时间土壤培养试验,结果表明,各比例铁改性生物炭均可显著降低土壤中 NaHCO<sub>3</sub> 提取态砷、EDTA 提取态 Cd 含量,其中,添加量为 4% 的铁改性草炭对砷镉具有最佳钝化效果,对土壤有效态 As、Cd 钝化效率分为 13.5%、42.9%,这种固定效应主要与土壤中活性砷、镉向残渣态的转化过程有关<sup>[50]</sup>。

但也有研究表明生物炭对作物砷吸收的影响较小,马瑞研究表明田间条件下,间歇灌溉是减少籽粒砷浓度行之有效的方法,而氮肥、生物炭和有机肥的添加对籽粒砷浓度的影响很小<sup>[51]</sup>。

由于硫酸亚铁作为钝化剂可导致土壤 pH 值显著降低,因此,修复砷污染土壤时,可将硫酸亚铁与其他碱性钝化剂如某些生物炭联用。卢美献通过室内培养和水稻盆栽试验,发现硫酸亚铁与一定量的蚕沙生物炭联用能防止土壤 pH 值降低,提高土壤有机碳含量从而降低砷镉复合污染土壤中 Cd 和 As 有效态含量和水稻糙米 Cd 和 As 的含量<sup>[52]</sup>。

### 1.4 其他材料

砷污染土壤原位钝化修复材料还包括无机肥、有机肥<sup>[53]</sup>、铁锰双氧化物<sup>[54-55]</sup>、锰氧化物<sup>[56]</sup>、腐殖酸<sup>[57]</sup>、石灰<sup>[58-59]</sup>、纳米材料<sup>[60]</sup>等。

何菁通过室内模拟培养试验结果表明,添加纳米铁显著降低了土壤有效态砷含量,同时导致土壤 pH 值显著降低,当培养试验结束时(84 d),有效态砷含量在板页岩土壤和石灰岩土壤中分别降低了 10.5%、11.4%,pH 值则比对照同期各降低了 0.18、0.23<sup>[60]</sup>。

万祥研究发现载铁陶瓷材料可以明显降低湖南某矿区周边土壤中有效态砷的含量,固化剂的最佳添加量为 6.4%,在最短的固化周期 6 周时,固化效率为 62%<sup>[61]</sup>。固化剂对不同 pH 值、温度等环境因素均有较好的耐受程度,固化效果不会受环境条件的影响,固化剂的添加也可以明显降低植物对砷的富集量。

## 2 钝化材料的修复机制

各类材料固化土壤中砷的机制各不相同,主要有 3 种机制:吸附机制、共沉淀机制和氧化还原机制。

### 2.1 吸附机制

大多钝化材料具有一定的酸碱性,加入土壤以后,导致土壤胶体的表面电荷和砷的形态发生变化,从而有利于砷的稳定化。研究表明,土壤 pH 降低,能增加土壤中砷的吸附量,降低土壤中交换态砷的含量;土壤 pH 值变化可影响金属氢氧化物对 As 的吸附和沉淀能力,以及土壤黏粒、胶体等表面的电荷情况,从而影响其对 As 的吸附<sup>[7,62-66]</sup>。此外,砷的价态也是影响修复材料对砷吸附的重要因素。比如,铁氧化物对砷酸盐[As(V)]的吸附随着 pH 值的增高而显著降低,而当 pH 值增高到 8 或 9 时,铁氧化物对亚砷酸盐[As(III)]的吸附则轻微增强,pH 值升高对铁氧化物吸附 As(III)几乎没有影响<sup>[67-68]</sup>。

### 2.2 共沉淀机制

在砷污染土壤的原位钝化修复中,除了吸附反应外,砷与新生成的次生矿物发生共沉淀反应(如形成  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )也是一种重要的砷固化机制<sup>[7,64-65,69-70]</sup>。相对于吸附等其他过程,砷与次生金属氧化物的共沉淀会导致砷在土壤中的溶解性降低<sup>[71]</sup>。诸多研究表明,生成  $\text{Fe}(\text{II/III})-\text{As}$  矿物[如相对难溶的  $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ ]影响砷在土壤中的固化和有效性<sup>[70,72]</sup>。

### 2.3 氧化还原机制

不同价态的砷在土壤中具有不同的移动性,因此,某些具有较强氧化性的修复材料如锰氧化物可对砷在土壤中的固化产生重要影响。锰氧化物对污染物有重要的吸附特性,除此之外,锰氧化物对某些金属元素如砷的形态有着显著的影响,可在很宽的 pH 范围内迅速将 As(III)氧化成 As(V)<sup>[73]</sup>,并因此改变其在土壤溶液中的溶解浓度<sup>[56]</sup>。在土壤中,As(III)往往比 As(V)有更强的毒性和迁移能力<sup>[66]</sup>。As(III)的氧化可降低砷的移动性和毒性<sup>[74]</sup>。锰氧化物如水钠锰矿也可通过将 As(III)氧化成 As(V)而提高砷在针铁矿表面的吸附<sup>[75]</sup>。Xu 等发现含锰氧化物较多的土壤中砷的移动性较低,可能因为锰氧化物可以延缓淹水条件下土壤氧化还原电位的降低趋势。在 2 种水稻土中加入合成的一种锰氧化物(黑锰矿)可提高亚砷酸盐的氧化,降低砷从土壤到孔隙水的迁移能力,并减少水稻籽粒和秸秆中砷的浓度<sup>[28]</sup>。该研究表明无定型铁氧化物(氧氢氧化物)和锰氧化物是控制砷污染水稻土砷还原迁移的重要因素,作者也建议在天然锰氧化物含量较低的水稻土中加入外源锰氧化物是一种潜在的消减水稻对砷的吸收量的策略。

## 3 展望

大部分钝化材料应用于砷污染土壤修复效果好、经济效

益显著,一般不会造成土壤二次污染等。但当前的研究存在一些不足,主要表现在以下几个方面:(1)土壤修复所用的铁基材料,大多为酸性铁盐,大量的施用将导致土壤酸化。因此对铁基材料修复的砷污染土壤是否需要同时添加碱性物质、以及同时施用碱性物质是否会使得已经固化的砷再次活化亟待研究,而这其中,加强复合钝化剂的研发可能是突破方向之一。(2)当前的钝化研究大多集中于室内培养试验和盆栽试验,缺乏田间试验的数据,因此,今后的研究可将室内试验和田间试验相结合,以更好地评估钝化材料的效果。(3)由于砷在土壤中的形态受各种因素的影响,治理难度极大,需进一步研究现有原位钝化治理技术修复过程中的影响因素和作用机制,以实现土壤砷污染修复的稳定性、长期性和彻底性。(4)土壤砷污染修复是复杂的系统工程,单一的修复技术很难达到预期效果,进一步开发物化-生物联合修复技术、物理-化学联合修复技术可能是未来的发展方向<sup>[76-77]</sup>。

## 参考文献:

- [1] Singh R, Singh S, Parihar P, et al. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 112: 247-270.
- [2] Wang J J, Zeng X B, Zhang H, et al. Effect of exogenous phosphate on the lability and phytoavailability of arsenic in soils [J]. *Chemosphere*, 2018, 196: 540-547.
- [3] Sarkar A, Paul B. The global menace of arsenic and its conventional remediation - A critical review [J]. *Chemosphere*, 2016, 158: 37-49.
- [4] Allaway W H. Agronomic controls over the environmental cycling of trace elements [J]. *Advances in Agronomy*, 1968, 20: 235-274.
- [5] Stafilov T, Šajin R, Pančevski Z, et al. Heavy metal contamination of topsoils around a lead and zinc smelter in the Republic of Macedonia [J]. *Journal of Hazard Mater*, 2010, 175(1/2/3): 896-914.
- [6] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究 [J]. *环境科学*, 1991(4): 12-19.
- [7] Miretzky P, Cirelli A F. Remediation of arsenic-contaminated soils by Iron amendments: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40(2): 93-115.
- [8] Strawn D G, Rigby A C, Baker L L, et al. Biochar soil amendment effects on arsenic availability to mountain brome (*Bromus marginatus*) [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2015, 44(4): 1315-1320.
- [9] King D J, Doronila A I, Feenstra C, et al. Phytostabilisation of arsenical gold mine tailings using four *Eucalyptus* species: growth, arsenic uptake and availability after five years [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 406(1/2): 35-42.
- [10] Su S, Zeng X, Bai L, et al. Inoculating chlamydospores of *Trichoderma asperellum* SM-12F1 changes arsenic availability and enzyme activity in soils and improves water spinach growth [J]. *Chemosphere*, 2017, 175: 497-504.
- [11] Im J, Yang K, Jho E H, et al. Effect of different soil washing solutions on bioavailability of residual arsenic in soils and soil properties [J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 253-258.
- [12] Elghdalgren K, Arwidsson Z, Camdzija A A, et al. Laboratory and pilot scale soil washing of PAH and arsenic from a wood preservation

- site; changes in concentration and toxicity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2/3): 1033 – 1040.
- [13] Xu X Y, Mcgrath S P, Meharg A A, et al. Growing rice aerobically markedly decreases arsenic accumulation[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(15): 5574 – 5579.
- [14] Talukder A S M H M, Meisner C A, Sarkar M A R, et al. Effect of water management, arsenic and phosphorus levels on rice in a high – arsenic soil – water system; II. Arsenic uptake[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 80: 145 – 151.
- [15] Anawar H M, Rengel Z, Damon P, et al. Arsenic – phosphorus interactions in the soil – plant – microbe system; dynamics of uptake, suppression and toxicity to plants[J]. Environmental Pollution, 2018: 1003 – 1012.
- [16] Jiang W, Hou Q, Yang Z, et al. Evaluation of potential effects of soil available phosphorus on soil arsenic availability and paddy rice inorganic arsenic content[J]. Environmental Pollution, 2014, 188: 159 – 165.
- [17] Martin T A, Ruby M V. *In situ* remediation of arsenic in contaminated soils[J]. Remediation Journal, 2003, 14(1): 21 – 32.
- [18] Codling E E, Dao T H. Short – term effect of lime, phosphorus, and iron amendments on water – extractable lead and arsenic in orchard soils[J]. Communications in Soil Science & Plant Analysis, 2007, 38(7): 903 – 919.
- [19] Yan X L, Zhang M, Liao X Y, et al. Influence of amendments on soil arsenic fractionation and phytoavailability by *Pteris vittata* L. [J]. Chemosphere, 2012, 88(2): 240 – 244.
- [20] Madeira A C, de Varennes A, Abreu M M, et al. Tomato and parsley growth, arsenic uptake and translocation in a contaminated amended soil[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012, 123: 114 – 121.
- [21] Peryea F J. Phosphate – induced release of arsenic from soils contaminated with lead arsenate[J]. Soil Science Society of America Journal, 1991, 55(5): 1301 – 1306.
- [22] 李季, 黄益宗, 保琼莉, 等. 几种改良剂对矿区土壤中 As 化学形态和生物可给性的影响[J]. 环境化学, 2015, 34(12): 2198 – 2203.
- [23] Bolan N, Mahimairaja S, Kunhikrishnan A A, et al. Phosphorus – arsenic interactions in variable – charge soils in relation to arsenic mobility and bioavailability[J]. Science of the Total Environment, 2013, 463(5): 1154 – 1162.
- [24] Han Y H, Yang G M, Fu J W, et al. Arsenic – induced plant growth of arsenic – hyperaccumulator *Pteris vittata*; impact of arsenic and phosphate rock[J]. Chemosphere, 2016, 149: 366 – 372.
- [25] Niazi N K, Bibi I, Fatimah A, et al. Phosphate – assisted phytoremediation of arsenic by *Brassica napus* and *Brassica juncea*: morphological and physiological response[J]. International Journal of Phytoremediation, 2017, 19(7): 670.
- [26] Mandal A, Purakayastha T J, Patra A K, et al. Arsenic phytoextraction by *Pteris vittata* improves microbial properties in contaminated soil under various phosphate fertilizations[J]. Applied Geochemistry, 2018, 88: 258 – 266.
- [27] Cao X, Ma L Q, Shiralipour A. Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyperaccumulator, *Pteris vittata* L. [J]. Environmental Pollution, 2003, 126(2): 157 – 167.
- [28] Xu X, Chen C, Wang P, et al. Control of arsenic mobilization in paddy soils by manganese and iron oxides[J]. Environmental Pollution, 2017, 231(Pt 1): 37 – 47.
- [29] 林志灵. 钝化剂和营养调控对高砷土壤中作物吸收砷的影响[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2013.
- [30] 孙媛媛. 几种钝化剂对土壤砷生物有效性的影响与机理[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
- [31] Yu H Y, Wang X, Li F, et al. Arsenic mobility and bioavailability in paddy soil under iron compound amendments at different growth stages of rice[J]. Environmental Pollution, 2017, 224: 136 – 147.
- [32] García – Sanchez A, Alvarez – Ayuso E, Rodriguez – Martín F. Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils[J]. Clay Minerals, 2002, 37(1): 187 – 194.
- [33] Lin Z, Puls R W. Potential indicators for the assessment of arsenic natural attenuation in the subsurface[J]. Advances in Environmental Research, 2003, 7(4): 825 – 834.
- [34] Doi M, Warren G, Hodson M E. A preliminary investigation into the use of ochre as a remedial amendment in arsenic – contaminated soils[J]. Applied Geochemistry, 2005, 20(12): 2207 – 2216.
- [35] Aguilar J, Dorronsoro C, Fernández E, et al. Remediation of As – contaminated soils in the Guadiana River Basin (SW, Spain)[J]. Water Air Soil Pollution, 2007, 180: 109 – 118.
- [36] 吴宝麟. 铅镉砷复合污染土壤钝化修复研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [37] 文武. 土壤砷的化学固定修复技术研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2012.
- [38] 黄增, 黄红铭, 王琳, 等. 砷污染土壤修复中钝化剂的筛选及其工艺条件优化研究[J]. 应用化工, 2017, 46(8): 1557 – 1560.
- [39] Gemeinhardt C, Müller S, Weigand H, et al. Chemical immobilisation of arsenic in contaminated soils using iron(II) sulphate – advantages and pitfalls[J]. Water Air & Soil Pollution: Focus, 2006, 6(3/4): 281 – 297.
- [40] Warren G P, Alloway B J. Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil[J]. Journal of Environmental Quality, 2003, 32(3): 767 – 772.
- [41] 汤家喜, 梁成华, 杜立宇, 等. 复合污染土壤中砷和镉的原位固定效果研究[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(2): 56 – 59.
- [42] Zou L A, Zhang S, Duan D C, et al. Effects of ferrous sulfate amendment and water management on rice growth and metal(loid) accumulation in arsenic and lead co – contaminated soil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(9): 8888 – 8902.
- [43] Yan X L, Lin L Y, Liao X Y, et al. Arsenic stabilization by zero – valent iron, bauxite residue, and zeolite at a contaminated site planting *Panax notoginseng* [J]. Chemosphere, 2013, 93(4): 661 – 667.
- [44] 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.
- [45] Ibrahim M, Khan S, Hao X, et al. Biochar effects on metal bioaccumulation and arsenic speciation in alfalfa (*Medicago sativa* L.) grown in contaminated soil[J]. International Journal of

- Environmental Science and Technology, 2016, 13: 2467–2474.
- [46] Namgay T, Singh B, Singh B P. Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to maize (*Zea mays* L.) [J]. Australian Journal of Soil Research, 2010, 48(7): 638–647.
- [47] Beiyuan J, Awad Y M, Beckers F, et al. Mobility and phytoavailability of As and Pb in a contaminated soil using pine sawdust biochar under systematic change of redox conditions [J]. Chemosphere, 2017, 178: 110–118.
- [48] Wu C, Cui M Q, Xue S G, et al. Remediation of arsenic – contaminated paddy soil by iron – modified biochar [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25: 20792–20801.
- [49] Zou Q, An W H, Wu C, et al. Red mud – modified biochar reduces soil arsenic availability and changes bacterial composition [J]. Environmental Chemistry Letters, 2018, 16(2): 615–622.
- [50] 刘小诗. 砷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.
- [51] 马 瑞. 不同品种及农艺措施对水稻砷吸收、化学形态及毒性的影响 [D]. 南京: 南京农业大学, 2015.
- [52] 卢美献. 不同固定剂及其配比对土壤中砷钝化修复效果研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2016.
- [53] Arco – Lázaro E, Pardo T, Clemente R, et al. Arsenic adsorption and plant availability in an agricultural soil irrigated with As – rich water: Effects of Fe – rich amendments and organic and inorganic fertilisers [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 209: 262–272.
- [54] Mccann C M, Peacock C L, Hudson – Edwards K A, et al. *In situ* arsenic oxidation and sorption by a Fe – Mn binary oxide waste in soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 342: 724–731.
- [55] Lewińska K, Karczewska A, Siepak M, et al. Potential of Fe – Mn wastes produced by a water treatment plant for arsenic immobilization in contaminated soils [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2016, 184: 226–231.
- [56] Manning B A, Fendorf S E, Bostick B, et al. Arsenic(Ⅲ) oxidation and arsenic(Ⅴ) adsorption reactions on synthetic birnessite [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(5): 976–981.
- [57] Caporale A G, Adamo P, Azam S M G G, et al. May humic acids or mineral fertilisation mitigate arsenic mobility and availability to carrot plants (*Daucus carota* L.) in a volcanic soil polluted by As from irrigation water? [J]. Chemosphere, 2017, 193: 464–471.
- [58] Moon D H, Dermatas D, Menounou N. Arsenic immobilization by calcium – arsenic precipitates in lime treated soils [J]. Science of the Total Environment, 2004, 330(1/2/3): 171–185.
- [59] Mendonca A A, Galvaã O T C, Lima D C, et al. Stabilization of arsenic – bearing sludges using lime [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2006, 18(2): 135–139.
- [60] 何 菁. 土壤砷钝化剂的筛选及其调控效应 [D]. 广州: 广东工业大学, 2014.
- [61] 万 祥. 湖南某矿区土壤砷污染特征及化学固定修复实验研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [62] Vithanage M, Dabrowska B B, Mukherjee A B, et al. Arsenic uptake by plants and possible phytoremediation applications: a brief overview [J]. Environmental Chemistry Letters, 2012, 10(3): 217–224.
- [63] Komárek M, Vanek A, Ettler V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – a review [J]. Environmental Pollution, 2013, 172: 9–22.
- [64] Pigna, M., A. G. Caporale, L. Cavalca, et al. Arsenic in the soil environment: mobility and phytoavailability [J]. Environmental Engineering Science, 2015, 32(7): 150505074828006.
- [65] Suda A, Makino T. Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: a review [J]. Geoderma, 2016, 270: 68–75.
- [66] Bissen M, Frimmel F H. Arsenic: a review. – Part 1: Occurrence, toxicity, speciation, mobility [J]. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 2003, 31(1): 9–18.
- [67] Dixit S, Hering J G. Comparison of arsenic(Ⅴ) and arsenic(Ⅲ) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(18): 4182–4189.
- [68] Raven K P, Jain A, Loeppert R H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(3): 344–349.
- [69] Davranche M, Bollinger J C, Bril H. Effect of reductive conditions on metal mobility from wasteland solids: an example from the Mortagne – du – Nord site (France) [J]. Applied Geochemistry, 2003, 18(3): 383–394.
- [70] Kim J Y, Davis A P, Kim K W. Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(1): 189–195.
- [71] Martínez C E, McBride M B. Coprecipitates of Cd, Cu, Pb and Zn in iron oxides: solid phase transformation and metal solubility after aging and thermal treatment [J]. Clays & Clay Minerals, 1998, 46(5): 537–545.
- [72] Drahota P, Filippi M. Secondary arsenic minerals in the environment: a review [J]. Environment International, 2009, 35(8): 1243–1255.
- [73] Chiu V Q, Hering J G. Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(10): 2029–2034.
- [74] 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.
- [75] Sun X, Doner H E. Adsorption and oxidation of arsenite on goethite [J]. Soil Science, 1998, 163(4): 278–287.
- [76] 张 敏, 赵全利, 王 钊, 等. 外源硅和有机质对污染土壤中小麦砷、铅累积的影响 [J]. 江苏农业科学, 2017, 45(24): 285–288.
- [77] 杨金红, 郑玉彬, 刘 芳. 芦苇对砷的吸收运转及对砷污染土壤的修复效果 [J]. 江苏农业科学, 2017, 45(19): 299–302.