

砷污染农田土壤的化学修复技术研究进展*

林海^{1,2} 潘翰林¹ 贺银海^{1,2#} 董颖博^{1,2} 李冰^{1,2}

(1.北京科技大学能源与环境工程学院,北京 100083;

2.工业典型污染物资源化处理北京市重点实验室,北京 100083)

摘要 农田土壤的砷污染对现代农业可持续发展和农产品质量安全构成了严重威胁,砷污染农田土壤治理已成为迫切需要解决的重大生态环境问题。化学修复技术是一种有效的土壤修复方法,重点介绍了3种化学修复技术(化学淋洗、化学钝化和土壤性能化学改良)对砷污染土壤的作用机理和影响因素,综合分析了各方法应用存在的问题以及未来的发展方向,以期对未来砷污染农田土壤高效绿色的化学修复技术研究与应用提供参考。

关键词 农田土壤 砷 化学淋洗 化学钝化 化学改良

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2020.06.022

Research advances of remedying arsenic-contaminated farmland soil by chemical techniques LIN Hai^{1,2}, PAN Hanlin¹, HE Yin Hai^{1,2}, DONG Yingbo^{1,2}, LI Bing^{1,2}. (1. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083; 2. Beijing Key Laboratory on Resource-oriented Treatment of Industrial Pollutants, Beijing 100083)

Abstract: Arsenic pollution of farmland soil poses a serious threat to the sustainable development of modern agriculture, and the quality and safety of agricultural products. The treatment of arsenic-contaminated farmland soil has become a major ecological and environmental problem that needs to be urgently resolved. Chemical remediation technology is an effective method of soil remediation. This article focuses on the mechanism and influencing factors of three chemical remediation techniques (chemical leaching, chemical passivation and soil property chemical modification) on arsenic-contaminated soil, and comprehensively analyzes each method. The existing problems of application and the future development direction are expected to provide a reference for the research and application of high-efficiency and green chemical remediation technology for arsenic-contaminated farmland soil.

Keywords: farmland soil; arsenic; chemical leaching; chemical passivation; chemical modification

自然环境中砷主要以硫化物(雌黄(As_2S_3)、雄黄(As_4S_4)、砷硫铁矿(FeAsS))的形式存在或者伴生于其他金属矿物中,其生物有效性与价态有关。随着采矿、选矿和金属冶炼等生产活动迅速发展,大量固体废物和含重金属废水排入自然环境,造成大面积土壤砷污染。2014年,原环境保护部和原国土资源部发布的《国家土壤污染状况调查公报》显示,全国土壤砷污染点位达2.7%,在国家土壤质量相关标准规定的8种重金属中排名第三,仅次于镉和镍。我国湖南、云南、广东、内蒙古、湖北等地的部分地区土壤砷污染更为严重,某些农作物(如大米、玉米、蔬菜等)的砷含量超标^[1],对人体健

康造成极大威胁。因此,砷污染农田土壤的修复是一个迫切需要解决的重大生态环境问题,应引起国家和广大学者的高度关注。在诸多修复方法中,化学修复具有修复周期短、修复效果显著且操作简单的优点,被广泛用于砷污染土壤的修复^[2-4]。本研究聚焦砷污染农田土壤,详细综述了化学淋洗、化学钝化和土壤性能化学改良等3类修复技术的研究进展,并提出了未来农田土壤化学修复的发展方向。

1 化学淋洗修复砷污染农田土壤

化学淋洗技术的原理是通过将淋洗剂灌注至污

第一作者:林海,男,1966年生,博士,教授,主要从事重金属污染防治与生态修复,环境功能材料开发与应用研究。*通讯作者。

*国家水体污染控制与治理科技重大专项(No.2015ZX07205-003)。

染土壤中,通过解吸附、反络合、溶解等作用,使重金属从固相的土壤转移到液相淋洗剂中,再对含有重金属的淋洗剂进行循环利用或处置^[5]。淋洗剂主要有强酸、强碱、人工螯合剂和天然有机酸等^{[6]49}。

1.1 强酸、强碱淋洗

盐酸和氢氧化钠是常见的用于土壤淋洗的淋洗剂,JANG等^[7]以盐酸和氢氧化钠溶液为淋洗剂,对废弃的铁矿石矿山周边的砷污染农田土壤进行修复,结果表明,盐酸和氢氧化钠交替淋洗可以有效降低土壤砷浓度,主要是因为 OH^- 可与砷发生配体置换反应,且高pH条件抑制了砷重新吸附到土壤上。虽然强酸和强碱分步淋洗能够迅速去除污染土壤中的砷,但会造成大量土壤养分流失,破坏土壤物理化学结构,影响土壤正常功能,导致修复后的土壤无法被有效利用^[8]。UDOVIC等^[9]通过土壤酶活性测定发现,盐酸浸出土壤重金属的技术对土壤微生物和酶活性具有明显的负面影响,而且淋洗剂无法循环利用,导致处理成本增加。因此,利用强酸、强碱作为淋洗剂并不是理想的土壤修复手段,但可作为土壤重金属无害化处理的备用技术^{[6]49},后续可从减小或快速消除化学淋洗对土壤功能的破坏等方面展开研究,如开发替代盐酸和氢氧化钠的环境友好型淋洗剂。

1.2 人工螯合剂淋洗

人工螯合剂作为常用的淋洗剂已经被广泛应用于重金属污染土壤的修复中,其中乙二胺四乙酸(EDTA)类产品是常用的人工螯合淋洗剂。WU等^[10]通过向土壤加入EDTA以增强印度芥菜对重金属的富集修复效果,EDTA使土壤中与土壤颗粒结合的砷解吸下来,转化为易交换态的砷,从而利于植物吸收。但另有研究表明,进入土壤的EDTA有68%(质量分数)与砷结合,剩下部分则与其他元素结合^{[6]50},这不仅导致土壤营养元素流失,同时也增加了EDTA的用量。在淋洗过程中,增加EDTA浓度对于提高砷去除率的效果不如增加淋洗次数的提升效果,在相同EDTA使用量下,低浓度多次淋洗对砷的去除效果要比高浓度单次淋洗去除效果好。ZOU等^[11]研究表明,EDTA不能与砷形成稳定的化合物螯合,且易受到土壤中其他金属(如钙、铁)的干扰。在单次提取中,即使EDTA淋洗液增加至1 mol/L,砷去除率也始终低于10%,多次提取后砷去

除率有所提高。EDTA在土壤中的降解期可达数周甚至半年以上,也会造成土壤生物和酶的损伤,但可以通过堆肥和土壤改良剂恢复酶和微生物的活性^[12-15]。ELGH DALGREN等^[16]利用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节螯合剂甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)与羧甲基纤维素(CMC)协同淋洗砷污染土壤,仅淋洗10 min就表现出良好的砷去除能力,土壤砷质量浓度从105 mg/kg下降到44 mg/kg,但在中试试验中并未显示出相同的砷去除效果,可能与土壤和淋洗剂的接触时间较短有关。由此可见,淋洗剂与土壤的接触时间是砷能否被有效提取的重要影响因素。综上所述,人工螯合剂对重金属有很强的螯合作用,但淋洗后残留的螯合剂对土壤的影响往往长期存在,缩短这种影响的存在时间,使土壤尽快恢复正常功能是此项技术未来的研究重点。

1.3 天然有机酸淋洗

与人工螯合剂相比,天然有机酸分子量小,易生物降解^{[6]50},可用于淋洗修复砷污染土壤。目前,有许多关于天然有机酸淋洗砷污染土壤的研究。孙浩然等^[17]采用振荡淋洗技术考察了酒石酸、苹果酸对土壤砷的淋洗效果,30 mmol/L酒石酸和苹果酸对砷的去除率分别达到9.57%、8.57%,还原条件有利于提高砷的浸出效率。唐敏等^[18]研究表明,柠檬酸对土壤中砷的提取效果可达70.58%。郑景华等^[19]对柠檬酸修复砷污染土壤的条件进行优化,确定最适液土比、淋洗时间和淋洗剂浓度,且发现液土比对淋洗效果影响最大。LEE等^[20]用草酸和抗坏血酸联合对砷污染土壤进行修复处理,草酸的配位作用和抗坏血酸的强还原性协同作用促进了铁氧化物结合态砷的移动性,从而提高对砷的淋洗效果。邓天天等^[21]通过超声溶解的方法得到 FeCl_3 -草酸复合淋洗剂,其对 (100 ± 5) mg/kg的模拟砷污染土壤进行淋洗处理,研究发现 FeCl_3 和草酸摩尔比为1:3时淋洗效果最好,且碱性环境和高温条件均有利于提高淋洗效果。虽然天然有机酸淋洗提取土壤砷的效果并不理想,但淋洗后土壤中残留的有机酸易于降解,不影响土壤正常功能,因此天然有机酸目前是一种理想的淋洗剂,未来可进行天然有机酸和其他绿色药剂复配的研究,提高土壤砷的淋洗效果。

2 化学钝化修复砷污染农田土壤

土壤中重金属污染的危害主要取决于性质活跃的重金属形态,一旦这部分重金属被钝化,土壤环境中重金属的有效性和迁移率就会大幅降低^[22]。不同形态砷对水稻的毒害顺序为易交换态砷>钙结合态砷>铝结合态砷>铁结合态砷>残渣态砷^[23]。砷污染土壤的钝化剂主要有无机药剂、黏土矿物和工业副产品等,与其他修复方式相比,土壤钝化修复具有价格低廉、易于操作、见效快、对土壤破坏小等特点^[24]。

2.1 无机药剂钝化

砷污染土壤钝化的无机药剂主要有零价铁以及含铁、铝、锰的无机盐类和(氢)氧化物等。

(1) 零价铁。零价铁是应用前景广阔的土壤砷无机钝化剂^{[25]1414}。零价铁在土壤中可以生成铁的(氢)氧化物并结合土壤中的砷。YAN等^{[26]663}通过盆栽试验研究零价铁和铝土矿渣对砷的生物可利用性影响,分别在0.25%(质量分数,下同)零价铁和0.5%铝土矿渣处理过的土壤上种植三七,三七中砷含量分别下降49%~63%、43%~61%,同时生物干质量分别增加62%~116%、45%~152%,这表明零价铁和铝土矿渣可有效降低砷的生物利用性,减弱砷对植物生长的胁迫作用。KUMPIENE等^[27]选取6种禾木植物和19种草本植物混合种植,利用化学和生物毒性试验评估了零价铁对于降低土壤中铬、铜、砷的迁移率和生物可利用性的效率,结果表明,零价铁有效降低了铬和砷的生物可利用性,经零价铁处理后的土壤植物生物量是未处理土壤的2倍。纳米零价铁具有更强的反应活性,但也存在稳定性较差的缺点。LI等^[28]通过 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和沸石制得沸石负载纳米级零价铁材料,该材料具有较高的阴离子吸附能力和独特的核-壳结构,含氧阴离子可以通过络合作用固定到羟基氧化铁壳上,施加该材料能有效将土壤中可利用态砷转变为不可利用形态,解决了纳米零价铁稳定性差的问题。零价铁对砷污染土壤修复效果良好,但仍存在一些缺点,如添加过多会对植物产生不利影响,且纳米零价铁在环境中的毒性仍需进一步研究。

(2) 铁盐。 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 是一类对

砷有强固定作用的无机盐类物质^[29]。铁盐可以降低砷的移动性从而减轻对植物的危害,铁盐水解后生成的铁(氢)氧化物可实现砷的去除,但是其水解也会导致土壤酸化。因此,在用铁盐修复砷污染土壤时,需加一些辅助剂(如石灰)避免土壤酸化。HARTLEY等^{[30]42}研究发现,向砷污染土壤中加入 FeSO_4 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 后用石灰调节pH,均可以降低黑麦草中的砷含量^{[30]43}。WARREN^[31]通过盆栽试验向砷污染土壤中施用 FeSO_4 ,通过生菜生物量和砷含量反映 FeSO_4 对土壤中砷的钝化作用,结果表明,施用 FeSO_4 后生菜中砷含量降低了84%,但在钝化过程中若没有足够的石灰以维持土壤pH,将导致砷在土壤中的毒性增加,抑制生菜的生长,并且使生菜中铜和铅的含量增加。WARREN等^[32]以 FeSO_4 为修复剂进行大田试验,使得作物的砷吸收量平均降低32%,可以看出, FeSO_4 盆栽试验修复效果比大田试验更显著。施加铁盐能有效减小砷对植物生长的影响,降低植物体中的砷含量,虽然施用铁盐容易造成土壤酸化,导致其他重金属活化,但添加石灰等辅助剂可以消除这些影响,另一方面铁盐简单易得,是一种良好的砷污染土壤钝化剂。

(3) 铁(氢)氧化物。向砷污染土壤中添加铁(氢)氧化物能有效降低土壤中砷的生物可利用性。MATSUMOTO等^[33]发现,铁氧化物有较强的固砷作用,施加铁氧化物的水稻谷粒中砷降低了47%。SUN等^{[25]1416}的研究表明,采用水铁矿处理砷污染土壤可使白菜型油菜中的砷降低53%,但对生物干质量提升不大。刘辉利等^[34]研究发现,在中性和酸性条件下,在砷污染土壤中施用氢氧化铁,稳定后氢氧化铁固体表面没有砷酸铁沉淀,砷酸根离子可能通过表面络合的方式存在于氢氧化铁表面。不同铁(氢)氧化物具有不同结晶和水化度,影响表面基团类型和数量,导致对砷的吸附效果也不同。林志灵等^{[35]1954}通过室内模拟培养,研究人工合成针铁矿、水铁矿、水铝矿对土壤砷的钝化作用,针铁矿、水铁矿处理土壤均能降低土壤有效砷含量,下降幅度为1.89%~64.15%。吴萍萍等^{[36]605}研究认为,水铁矿、针铁矿对砷的吸附作用以专性吸附为主,氧化物与砷发生表面络合作用形成内层配合物。BAGHERIFAM等^{[37]249}的研究发现,向含砷土壤中添加天

然铁氧化物,土壤中可交换态砷向铁结合态和残渣态砷转化,有效降低砷的生物可利用性和毒性。费杨等^[38]发现,向砷、铅复合污染土壤中添加铁锰双金属材料可使土壤易交换态砷浓度下降,对土壤砷、铅稳定化效率都达到95%以上。铁(氢)氧化物能提供专性吸附点位,与土壤中的砷形成专性吸附,吸附稳定性强,修复效果良好。虽然砷被铁氧化物钝化,但依然存在于土壤中,铁氧化物在还原性环境下不稳定,有潜在的砷释放风险。

(4) 含铝药剂。林志灵等^{[35]1956}的研究发现,通过施加人工合成水铝矿能使土壤有效态砷含量降低15%以上。吴萍萍等^{[36]506}研究发现,水铝矿能提供用于结合砷的专性吸附点位,与砷形成内层配合物。BAGHERIFAM等^{[37]250}证实,添加天然铝氧化物能降低土壤砷的生物可利用性。SUN等^{[25]1417}研究了铝镁双金属氧化物对砷污染土壤的修复效果,发现镁铝双金属氧化物处理土壤提升了白菜型油菜的生物干质量,作物中砷浓度降低,修复效果良好。

(5) 含锰药剂。氧化锰具有松散的结构,较大的比表面积和丰富的羟基,可以将As(Ⅲ)氧化成As(V),并且对砷有吸附作用,对土壤中As(Ⅲ)和As(V)均有很好的稳定化效果。谢正苗^[39]通过大田试验,发现二氧化锰能显著降低土壤中水溶性砷含量,减轻砷对植株的危害。周爽等^[40]发现,纳米二氧化锰能降低糙米中17.8%~65.4%的总砷。XU等^[41]的研究也证实,添加合成氧化锰到稻田中,随着添加量的逐步增加,砷的迁移能力逐渐降低。LI等^[42]通过盆栽试验和大田试验探究了纳米 α -MnO₂控制砷转移的作用机理,结果表明纳米 α -MnO₂能有效控制砷从土壤到溶液的转移,减少孔隙水砷浓度,降低砷的生物可利用性。BAGHERIFAM等^{[37]249}的研究证明,受天然锰氧化物的作用影响,土壤中砷向着较稳定的形态转变,土壤中的As(Ⅲ)首先被氧化为As(V),再通过表面羟基和络合作用被固定。含锰药剂是良好的砷污染土壤修复剂,但其过量会对作物的生长产生毒害,且存在二次污染风险,在实际应用中可以考虑与其他无机药剂复合使用,在保证修复效果的同时降低锰的污染风险。

无机药剂钝化土壤砷污染的研究已有许多成

果,施加药剂能有效降低土壤有效态砷含量,但砷和药剂形成化合物的稳定性需要长期的大田试验验证。添加药剂钝化砷的过程中会导致土壤理化性质的改变,可能引起其他重金属被活化,产生二次污染风险,因此需要进一步研究无机药剂施加过程中,土壤理化性质的变化及降低其产生的负面效应。

2.2 黏土矿物钝化

黏土矿物是具有层状结构或层状链结构的硅酸盐矿物,具有非常大的比表面积,因此吸附作用极强^[43]。近年,海泡石、沸石等黏土矿物逐步被应用于修复砷污染土壤中。

2.2.1 天然黏土矿物

SUN等^{[26]1416}用海泡石处理砷污染土壤使白菜型油菜的生物干质量增加36%,且使白菜型油菜中的砷含量降低28%。YAN等^{[26]664}采用盆栽试验研究沸石对砷的生物可利用性的影响,结果表明,1%(质量分数)的沸石可使种植作物三七中的总砷浓度降低52%~66%,生物量增加114%~265%,但三七根部As(Ⅲ)增加了8%,这是由于生长在砷污染土壤中的三七,其自身还原As(V)至As(Ⅲ)的代谢能力相对较小,而从土壤中富集As(V)的能力较强,这导致三七根部As(V)大量累积,而经过沸石处理后,土壤中砷的生物可利用性降低,导致进入植物的As(V)量下降,经植物还原作用转化为As(Ⅲ)的比例增加,继而导致三七根部的As(Ⅲ)比例增加。

2.2.2 改性黏土矿物

YU等^[44]以十二烷基三甲基铵(DTMA)改性膨润土,用改性膨润土吸附土壤中的砷,相比未改性膨润土,砷的浸出率降低39.0%,这时因为DTMA改性显著增大了膨润土的底面间距和表面Zeta电位,DTMA能通过静电吸引有效捕获土壤中的砷。韩晓晴等^[45]采用羟基铁铝溶液对海泡石改性制得柱撑改性海泡石,并用其对砷镉污染土壤进行钝化,结果表明,柱撑改性增加了海泡石比表面积,进而增强了对砷的吸附能力。黏土矿物物理化学组成与土壤黏土近似,具有材料成本较低、无二次污染等优点,在钝化砷污染土壤上具有巨大潜力,但现有研究多集中在实验室阶段,后续研究应开展大田试验,并长期考察钝化稳定性。

2.3 工业副产品钝化

用于钝化砷污染土壤的工业副产品类钝化剂主要有赤泥、水处理残渣、磷石膏等,主要对砷起作用的成分为铁铝(氢)氧化物、钙盐等。SUN等^[25]¹⁴¹⁷研究了赤泥、磷石膏处理对油菜型白菜中砷含量的影响,发现赤泥处理砷污染土壤后土壤中残渣态砷含量增加71%;磷石膏使白菜型油菜中砷含量降低31%,白菜型油菜生物干质量提高了14%。白来汉等^[46]研究发现,向砷污染土壤中添加磷石膏可有效改善玉米植株的生长状况,增加植株干质量且降低砷含量。YUN等^[47]发现用矿山酸性废水处理产生的污泥和电厂飞灰混合能有效抑制土壤砷的生物可利用性。史力争等^[48]研究发现,向砷、镉、铅复合污染土壤中施用赤泥和 FeSO_4 ,可使土壤中易交换态砷降低13.81%~55.60%。LIDELÖW等^[49]通过大田试验研究了嵌氧颗粒和钢磨料对砷污染土壤的钝化效果,研究发现,嵌氧颗粒和钢磨料可使土壤孔隙水中砷浓度分别降低92%、68%,但使孔隙水中锰和镍含量升高。NIELSEN等^[50]通过实验室批试验和大田试验对水处理残渣修复砷污染土壤效果进行研究,结果表明,水处理残渣有效减少了土壤中砷的浸出,但大田试验中,受过量降雨影响,土壤中的缺氧环境导致吸附砷的铁氧化物还原,造成季节性砷释放增加。

工业生产中的废料使用成本较低,无论是单独修复砷污染土壤,还是和其他修复剂联合修复砷污染土壤,都有比较大的发展空间,对于工业副产品应用于农田土壤中可能存在潜在的风险需要进一步开展长期的观测和系统的研究,且需要注意其他化学污染物的释放,在工程应用中还需考虑地形、土壤、气候等条件对钝化效果的影响。

3 土壤性能化学改良修复砷污染农田土壤

应用土壤改良剂是修复土壤的重要措施之一,土壤改良剂能有效地改善土壤理化性状和土壤养分状况,并对土壤微生物产生积极影响,从而提高退化土壤的生产力^[51-53]。土壤改良剂的功能主要有:(1)改善土壤物理性质;(2)提高土壤的保水能力;(3)提高土壤肥力;(4)改良盐碱环境。

土壤理化性质直接影响土壤中砷的存在形态,其中pH和有机质是主要影响因素^[54]。ROTH-

WELL等^[55]研究发现,雨养型泥炭地的砷与有机质呈显著相关。DOBRAN等^[56]发现,在一定范围内,有机质含量与可溶态As(V)和As(III)呈正相关。BEESLEY等^[57]研究发现,孔隙水中的阴离子含量随着生物炭的添加而升高,土壤颗粒结合的砷能被以阴离子形态存在的磷置换,使孔隙水中的砷含量升高。添加生物炭可使土壤砷活性增强,所以有机质一般不适合单独作为砷污染土壤修复剂,但可与其他修复剂联合使用。WANG等^[58]采用木质泥炭和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 联合使用显著降低了土壤孔隙水中As(III)和Cd(II)的浓度, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的加入促进了铁膜和低晶铁氧化物形成,这有助于土壤中砷和镉的固定。FRICK等^[59]采用生物炭和零价铁联合处理铬化砷酸铜污染土壤,有效地降低了土壤中水溶态铬、铜和砷的浓度。GU等^[60]研究了羟基磷灰石、沸石和生物炭复合修复剂对稻田土壤中镉、砷的生物累积和转移的影响,结果表明,复合修复剂的添加使土壤中钙结合砷含量提高34.1%~93.4%,可交换砷降低12.2%~55.1%。

土壤中砷的活性、毒性和土壤功能都受到土壤理化性质的影响。土壤孔隙度、有机物含量和pH等因素与土壤微生物、酶活性、植物生长情况等密切相关,且土壤理化性质变化会导致砷修复过程中砷化合物流动性、稳定性的改变,因此,无论是从土壤砷的无害化还是从砷污染土壤再利用的角度来看,进行长期的化学淋洗和土壤性质改良结合、化学钝化和土壤性质改良结合的相关研究都十分必要。

4 展 望

目前国内外对于化学修复砷污染土壤的研究已经取得较多成果,但仍然存在一些不足,如土壤中砷的形态变化复杂使化学修复具有一定的局限性;化学淋洗可能导致土壤结构破坏、生物活性下降和土壤肥力退化;化学药剂钝化处理虽然使有效态砷浓度和生物可利用性下降,但砷仍存在于土壤中,对作物仍存在潜在风险,如pH升高将导致砷释放;土壤有机质升高、加强土壤微生物作用,导致土壤铁氧化物分解;使结合的砷重新释放,导致有效态砷浓度升高。基于现存的挑战,建议加强以下几方面的研究。

(1) 开展长效性研究。尽管钝化修复砷污染土壤的研究已经取得诸多成果,但研究多集中于较短的试验周期内,以至于钝化材料对砷污染土壤的长期影响难以考证。应设计长期的大田试验,研究钝化材料物理、化学的稳定性,探究钝化材料应用于砷污染土壤长期修复的可行性和可靠性。

(2) 实施联合修复。砷污染农田土壤在钝化修复后要再利用,考虑到作物的生长需要必然会伴随含磷或有机肥料的施用,这可能导致可利用态砷的释放。而目前的研究中,单一的化学修复技术在土地再利用过程中不能应对可能出现的风险,所以要考虑联合修复技术的开发。

(3) 开发矿物基绿色钝化材料。淋洗药剂和化学钝化剂都可能会造成土壤理化性质变化,如土壤 pH 变化、营养物质失衡、土壤微生物群落结构破坏等,进而损害土壤的生态服务功能。矿物材料来源于自然,其物理化学组成与土壤近似,因而对土壤环境扰动小,不存在二次污染问题,且价格便宜,具有大面推广应用价值,但是目前关于利用矿物钝化土壤砷尚处于研究起步阶段,矿物钝化效果尚待强化,以及钝化稳定后材料的移出问题也尚待解决。

参考文献:

- [1] 唐彬,邱亚群,胡立琼,等.含铁材料修复砷污染土壤的研究进展[J].安徽农业科学,2014,54(12):3692-3695.
- [2] 谢伟强.铅锌矿区污染土壤及废渣的固化/稳定化修复及机理研究[D].长沙:湖南大学,2016.
- [3] 陈寻峰,李小明,陈灿,等.砷污染土壤复合淋洗修复技术研究[J].环境科学,2016,37(3):1147-1155.
- [4] 陈灿,陈寻峰,李小明,等.砷污染土壤磷酸盐淋洗修复技术研究[J].环境科学学报,2015,35(8):2582-2588.
- [5] 陈杰.有机酸淋洗法和固化稳定化法修复重金属污染土壤研究[D].杭州:浙江大学,2015.
- [6] 高国龙,张望,周连碧,等.重金属污染土壤化学淋洗技术进展[J].有色金属工程,2013,3(1).
- [7] JANG M, HWANG J S, CHOI S I. Sequential soil washing techniques using hydrochloric acid and sodium hydroxide for remediating arsenic-contaminated soils in abandoned iron-ore mines[J].Chemosphere,2007,66(1):8-17.
- [8] 严律恒.乙二胺四乙酸二钠、柠檬酸与茶皂素修复铅污染土壤效果研究[D].广州:广东工业大学,2016.
- [9] UDOVIC M, LESTAN D. EDTA and HCl leaching of calcareous and acidic soils polluted with potentially toxic metals: remediation efficiency and soil impact[J].Chemosphere,2012,88(6):718-724.
- [10] WU L H, LUO Y M, XING X R, et al. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2004, 102(3): 307-318.
- [11] ZOU Z, QIU R, ZHANG W, et al. The study of operating variables in soil washing with EDTA[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(1): 229-236.
- [12] GUO X, ZHAO G, ZHANG G, et al. Effect of mixed chelators of EDTA, GLDA, and citric acid on bioavailability of residual heavy metals in soils and soil properties[J]. Chemosphere, 2018, 209: 776-782.
- [13] WANG G, ZHANG S, ZHONG Q, et al. Effect of soil washing with biodegradable chelators on the toxicity of residual metals and soil biological properties[J]. Science of the Total Environment, 2018, 625: 1021-1029.
- [14] KAURIN A, LESTAN D. Multi-substrate induced microbial respiration, nitrification potential and enzyme activities in metal-polluted, EDTA-washed soils[J]. Environmental Pollution, 2018, 243: 238-245.
- [15] KAURIN A, CERNILOGAR Z, LESTAN D. Revitalisation of metal-contaminated, EDTA-washed soil by addition of unpolluted soil, compost and biochar: effects on soil enzyme activity, microbial community composition and abundance [J]. Chemosphere, 2018, 193: 726-736.
- [16] ELGH DALGREN K, ARWIDSSON Z, CAMDZIJA 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.
- [17] 孙浩然, 胥思勤, 任弘洋, 等. 酒石酸、苹果酸对锑矿区土壤中砷锑的淋洗研究[J]. 地球与环境, 2016, 44(3): 304-308.
- [18] 唐敏, 张焕祯, 李亮. 砷污染土壤柠檬酸萃取修复技术研究[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(12): 31-34.
- [19] 郑景华, 乔利敏, 范荣桂, 等. 柠檬酸对砷污染土壤的萃取优化条件实验研究[J]. 地球与环境, 2014, 42(6): 791-795.
- [20] LEE J, KIM E J, BAEK K. Synergistic effects of the combination of oxalate and ascorbate on arsenic extraction from contaminated soils[J]. Chemosphere, 2017, 168: 1439-1446.
- [21] 邓天天, 李哈晟, 马梦娟, 等. FeCl₃-草酸协同作用对砷污染土

- 壤的淋洗特性研究[J].应用化工,2018,47(7):1419-1424.
- [22] 王俊超.垫料生物炭对水、土环境中重金属污染的修复研究[D].扬州:扬州大学,2016.
- [23] 潘雨齐,李时卉,彭亮,等.环境中砷元素的分布、化学形态、生物毒性及其污染治理[J].农业环境与发展,2012,29(3):64-67.
- [24] 孙向辉,蔡寒玉,丁军.黏土矿物钝化修复重金属污染农田土壤研究进展[J].安徽农业科学,2018,46(32):7-9.
- [25] SUN Y,LIU R,ZENG X,et al.Reduction of arsenic bioavailability by amending seven inorganic materials in arsenic contaminated soil[J].Journal of Integrative Agriculture,2015,14(7).
- [26] YAN X L,LIN L Y,LIAO X Y,et al.Arsenic stabilization by zero-valent iron,bauxite residuc,and zeolite at a contaminated site planting *Panax notoginseng* [J].Chemosphere,2013,93(4).
- [27] KUMPIENE J,ORE S,RENELLA G,et al.Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium,copper,and arsenic in soil[J].Environmental Pollution,2006,144(1):62-69.
- [28] LI Z,WANG L,MENG J,et al.Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron:new findings on simultaneous adsorption of Cd(II),Pb(II),and As(III) in aqueous solution and soil[J].Journal of Hazardous Materials,2018,344:1-11.
- [29] 吴和秋,侯钦宣,张英.含铁介质用于修复砷污染土壤研究综述[J].中国土壤与肥料,2018,55(2):13-21.
- [30] HARTLEY W,LEPP N W.Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application,evaluated in terms of plant productivity,arsenic and phytotoxic metal uptake[J].Science of the Total Environment,2008,390(1).
- [31] WARREN G P.Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil [J].Ecosystem Restoration,2003,32(3):767-772.
- [32] WARREN G P,ALLOWAY B J,LEPP N W,et al.Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides[J].Science of the Total Environment,2003,311(1/2/3):19-33.
- [33] MATSUMOTO S,KASUGA J,TAIKI N,et al.Inhibition of arsenic accumulation in Japanese rice by the application of iron and silicate materials[J].Catena,2015,135:328-335.
- [34] 刘辉利,梁美娜,朱义年,等.氢氧化铁对砷的吸附与沉淀机理[J].环境科学学报,2009,29(5):1011-1020.
- [35] 林志灵,曾希柏,张杨珠,等.人工合成铁、铝矿物和镁铝金属氧化物对土壤砷的钝化效应[J].环境科学学报,2013,33(7).
- [36] 吴萍萍,曾希柏.人工合成铁、铝矿对As(V)吸附的研究[J].中国环境科学,2011,31(4).
- [37] BAGHERIFAM S,LAKZIAN A,FOTOVAT A,et al.In situ stabilization of As and Sb with naturally occurring Mn,Al and Fe oxides in a calcareous soil: bioaccessibility, bioavailability and speciation studies [J].Journal of Hazardous Materials,2014,273.
- [38] 费杨,阎秀兰,廖晓勇,等.铁锰双金属材料对砷和重金属复合污染土壤的稳定化研究[J].环境科学学报,2016,36(11):4164-4172.
- [39] 谢正苗.土壤中二氧化锰对As(III)的氧化及其意义[J].环境化学,1989,8(2):1-6.
- [40] 周爽,彭亮,雷鸣,等.纳米级二氧化锰材料阻控土壤砷向水稻迁移的研究[J].环境科学学报,2015,35(3):855-861.
- [41] XU X,CHEN C,WANG P,et al.Control of arsenic mobilization in paddy soils by manganese and iron oxides[J].Environmental Pollution,2017,231:37-47.
- [42] LI B,ZHOU S,WEI D,et al.Mitigating arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) from typical arsenic contaminated paddy soil of southern China using nanostructured α -MnO₂: pot experiment and field application[J].Science of the Total Environment,2019,650:546-556.
- [43] 杨越晴,董颖博,林海.黏土矿物对土壤中重金属的钝化作用研究进展[J].金属矿山,2018,53(9):33-40.
- [44] YU K,XU J,JIANG X,et al.Stabilization of heavy metals in soil using two organo-bentonites[J].Chemosphere,2017,184:884-891.
- [45] 韩晓晴,白璐,韦建林,等.柱撑改性海泡石钝化修复砷镉复合污染土壤[J].湖南有色金属,2018,34(2):51-55.
- [46] 白来汉,张仕颖,张乃明,等.不同磷石膏添加量与接种菌根对玉米生长及磷、砷、硫吸收的影响[J].环境科学学报,2011,31(11):2485-2492.
- [47] YUN H,JANG M,SHIN W,et al.Remediation of arsenic-contaminated soils via waste-reclaimed treatment agents: batch and field studies[J].Minerals Engineering,2018,127:90-97.
- [48] 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.
- [49] LIDELÖW S,RAGNVALDSSON D,LEFFLER P,et al.Field trials to assess the use of iron-bearing industrial by-products for stabilisation of chromated copper arsenate-contaminated soil[J].Science of the Total Environment,2007,387(1/2/3):

68-78.

- [50] NIELSEN S S, PETERSEN L R, KJELDSEN P, et al. Amendment of arsenic and chromium polluted soil from wood preservation by iron residues from water treatment[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(4): 383-389.
- [51] 杨凤军, 安子靖, 孙福东, 等. 不同土壤改良剂对番茄苗期土壤微生物及理化性状的影响[J]. *湖北农业科学*, 2016, 55(6): 1399-1401.
- [52] 雷波, 赵会纳, 陈懿, 等. 不同土壤改良剂对烤烟生长及产质量的影响[J]. *贵州农业科学*, 2011, 39(4): 110-113.
- [53] 彭杰. 烟地土壤结构改良剂的筛选与开发研究[J]. *农技服务*, 2011, 28(3): 337-338.
- [54] 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.
- [55] ROTHWELL J J, TAYLOR K G, ANDER E L, et al. Arsenic retention and release in ombrotrophic peatlands[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(4): 1405-1417.
- [56] DOBRAN S, ZAGURY G J. Arsenic speciation and mobilization in CCA-contaminated soils: influence of organic matter content[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 364(1/2/3): 239-250.
- [57] BEESLEY L, MARMIROLI M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(2): 474-480.
- [58] WANG X, YU H, LI F, et al. Enhanced immobilization of arsenic and cadmium in a paddy soil by combined applications of woody peat and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: possible mechanisms and environmental implications[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649: 535-543.
- [59] FRICK H, TARDIF S, KANDELER E, et al. Assessment of biochar and zero-valent iron for in-situ remediation of chromated copper arsenate contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 655: 414-422.
- [60] GU J, ZHOU H, YANG W, et al. Effects of an additive (hydroxyapatite-biochar-zeolite) on the chemical speciation of Cd and As in paddy soils and their accumulation and translocation in rice plants[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(9): 8608-8619.
- (上接第 779 页)
- [3] 周卜, 袁华茂, 宋金明, 等. 胶州湾沉积物中氨基酸对有机质降解及细菌源贡献的指示作用解析[J]. *海洋学报*, 2018, 40(8): 29-41.
- [4] 翟天恩, 霍守亮, 张靖天. 沉积物中溶解性有机质的垂直分布光谱特性[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(11): 416-424.
- [5] 张海威, 张飞, 李哲, 等. 新疆艾比湖主要入湖河流精河与博尔塔拉河三维荧光光谱特性及其与水质的关系[J]. *湖泊科学*, 2017, 29(5): 1112-1120.
- [6] 戴春燕, 吴静, 向熙, 等. 工业废水为主的城市污水的荧光指纹特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(2): 414-417.
- [7] 吴东明, 邓晓, 李怡, 等. 土壤溶解性有机质的提取与特性分析研究进展[J]. *江苏农业科学*, 2019, 47(3): 14-19.
- [8] HUGUET A, VACHER L, RELEXANS S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(6): 706-719.
- [9] 虞敏达, 何小松, 檀文炳, 等. 污水厂出水颗粒态与溶解态有机物的红外和荧光光谱特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(8): 2467-2473.
- [10] YU G H, WU M J, LUO Y H, et al. Fluorescence excitation-emission spectroscopy with regional integration analysis for assessment of compost maturity[J]. *Waste Management*, 2011, 31(8): 1729-1736.
- [11] MLADENOV N, MCKNIGHT D M, MACKOS A, et al. Chemical characterization of DOM in channels of a seasonal wetland[J]. *Aquatic Sciences - Research across Boundaries*, 2007, 69(4): 456-471.
- [12] PARLANTI E, WORZ K, GEOFFROY L, et al. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(12): 1765-1781.
- [13] 卢松, 江韬, 张进忠, 等. 两个水库型湖泊中溶解性有机质三维荧光特征差异[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(2): 516-523.
- [14] 钱锋, 吴捷, 于会彬, 等. 荧光光谱结合多元统计分析太子河本溪段水体 DOM 组成及其与水质相关性[J]. *环境化学*, 2016, 35(10): 2016-2024.
- [15] 隋志男, 邱二铨, 姚杰, 等. 三维荧光光谱区域积分法解析辽河七星湿地水体 DOM 组成及来源[J]. *环境工程技术学报*, 2015, 5(2): 114-120.
- [16] 雷宏军, 潘红卫, 韩宇平, 等. 溶解性有机物对土壤中农药残留与分布影响的光谱学研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(7): 1926-1932.
- [17] YAMASHITA Y, TANOUE E. Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3): 255-271.

编辑: 丁 怀 (收稿日期: 2019-03-05)

编辑: 黄 苇 (收稿日期: 2019-06-18)