熊 静,郭丽莉,李书鹏,等.镉砷污染土壤钝化剂配方优化及效果研究[J].农业环境科学学报, 2019, 38(8):1909-1918.
XIONG Jing, GUO Li-li, LI Shu-peng, et al. Optimizing the formulation and stabilization effects of an amendment for cadmium and arsenic contaminated soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(8):1909-1918.

# 镉砷污染土壤钝化剂配方优化及效果研究

熊 静[1],郭丽莉[1],李书鹏[1],林启美[2],陈有鑑[1*]
(1.污染场地安全修复技术国家工程实验室,北京 100015;2.中国农业大学资源与环境学院,北京 100193)

**摘 要:**为筛选出适宜镉砷污染土壤的复合钝化剂,采用D-最优混料设计方法,研究铁改性生物炭、酸改性海泡石和酸改性蛭石钝化土壤Cd和As的最优复配配方。结果表明:经$FeCl_3$改性后的生物炭对As的吸附能力增加,对Cd的吸附能力降低;经酸改性后的海泡石和蛭石对Cd的吸附能力不变,对As的吸附能力增强。铁改性生物炭、酸改性海泡石和酸改性蛭石复配能有效降低土壤有效态Cd和As含量,活性态Cd主要向残渣态转化,活性态As主要向有机结合态和残渣态转化,Cd和As生物有效性降低。采用Design Expert统计软件分析数据,通过建立回归方程及多目标优化分析,获得复配钝化剂的配比为铁改性生物炭26.97%、酸改性海泡石23.49%和酸改性蛭石49.54%,经验证实验,施用优化配方后的土壤有效态Cd和As含量分别为0.97 mg·kg$^{-1}$和0.26 mg·kg$^{-1}$,与预测值接近。研究表明,铁改性生物炭、酸改性海泡石和酸改性蛭石复配能有效降低土壤Cd和As的生物有效性。

**关键词:**镉;砷;生物炭;海泡石;蛭石;最优配比
**中图分类号:**X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2019)08-1909-10 doi:10.11654/jaes.2019-0629

## Optimizing the formulation and stabilization effects of an amendment for cadmium and arsenic contaminated soil

XIONG Jing[1], GUO Li-li[1], LI Shu-peng[1], LIN Qi-mei[2], CHEN You-jian[1*]
(1.National Engineering Laboratory for Site Remediation Technologies, Beijing 100015, China; 2.College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

**Abstract:** To select suitable amendments for soil polluted with cadmium and arsenic, the D-optimal mixture design method was used to find an optimum formula of modified biochar, sepiolite, and vermiculite for cadmium and arsenic stabilization. Compared to biochar, the capacity of $FeCl_3$-modified biochar to absorb As increased but decreased for Cd. Compared to sepiolite or vermiculite, the capacity of acid-modified sepiolite or vermiculite to absorb As increased but remained unchanged for Cd. $FeCl_3$-modified biochar combined with acid-modified sepiolite and acid-modified vermiculite could effectively reduce the content of Cd and As available in soil. The available Cd was transformed into a residual form whereas the available As was transformed into organic matter and residual forms. The statistical software Design Expert was used to analyze the data and a regression model was established for the available Cd and As parameters. Based on a complete consideration of these parameters, an optimal amendment formulation was found consisting of 26.97% $FeCl_3$-modified biochar, 23.49% acid-modified sepiolite, and 49.54% acid-modified vermiculite. When added amendments with the optimized formulation, the actual available Cd and As of soil were 0.97 mg·kg$^{-1}$ and 0.26 mg·kg$^{-1}$, respectively, which closely approximated their predicted counterparts. The results indicated that the combination of $FeCl_3$-modified biochar and acid-modified sepiolite and vermiculite could effectively reduce the bioavailability of Cd and As in soil.

**Keywords:** cadmium; arsenic; biochar; sepiolite; vermiculite; optimal formulation

---

**收稿日期:**2019-06-04 **录用日期:**2019-07-09
**作者简介:**熊 静(1987—),女,重庆人,博士,从事修复材料研制及应用研究。E-mail:xiongjing@bceer.com
*通信作者:陈有鑑 E-mail:chenyoujian@bceer.com
**基金项目:**国家重点研发计划项目(2017YFD0800900)
**Project supported:** The National Key R&D Program of China(2017YFD0800900)

受工农业活动、自然沉降等因素影响，大量重金属进入环境中，造成土壤重金属污染[1]。引起土壤重金属污染的主要元素有Cd、Ni、As、Cu、Hg、Pb、Cr和Zn，其点位超标率分别为7.0%、4.8%、2.7%、2.1%、1.6%、1.5%、1.1%和0.9%[2]，重金属常以复合的形式存在，其中Cd-As复合污染尤为常见。如在湖南株洲矿区耕地土壤Cd、As、Zn、Pb含量超标，广东汕头矿区耕地土壤Cd、As含量超标，甘肃白银矿区耕地土壤Cd、As、Zn、Cu、Pb含量超标[3]。土壤中Cd和As可通过食物链与生态链的传递、放大，对生态安全和人体健康造成威胁[4]。为减少Cd和As的迁移转化能力，常采用施加钝化剂的方式来改变土壤中Cd-As的赋存形态，降低其生物有效性[5]。Cd和As在土壤中的化学行为截然不同，单一钝化剂难以同时降低两者的生物有效性，因此需使用复合钝化剂。目前对Cd-As复合污染钝化剂已有部分研究，如赤泥与$FeSO_4$复配对Cd和As具有良好的钝化效果[6]，磷矿粉和$FeSO_4$复配能有效降低有效态Cd和As含量[7]，$CaCO_3$和铁粉复配可有效降低交换态Cd和As含量[8]。然而，现有复合钝化剂仍存在一定不足，如赤泥本身可能含有一定量的有害成分，具有造成二次污染的风险[9]；含磷物质过量施用易引起水体环境的富营养化[10]。因此，有必要寻求一种环境友好型的Cd-As复合污染钝化剂。生物炭作为一种富碳物质，具有降低重金属生物有效性和提高土壤肥力的作用[11]；海泡石具有巨大的比表面积，对土壤环境和Cd污染具有良好的改善作用[12]；蛭石高的阳离子交换量对土壤pH值具有良好的缓冲性[13]。该3种环境友好型材料可通过改性的方式进一步改善其理化性质，提高重金属钝化能力或pH缓冲能力[14-16]。以上特性使得生物炭、海泡石和蛭石复配在Cd-As复合污染土壤治理中具有一定的应用潜力。

目前，重金属复合钝化剂配方的确定常具有一定的随机性，在实际应用中难以达到最优效果。D-最优混料设计是一种将D-最优化方法应用到混料试验中的设计方法，具有设计简单、实验次数少、信息量充足、预测精度高、实现多目标同步优化的特点，广泛应用于食品、医药等行业[17-18]，在复合钝化剂配方研究中鲜有报道。

因此，本研究以Cd-As复合污染土壤为研究对象，以生物炭、海泡石和蛭石为钝化剂原材料，通过pH值缓冲实验和吸附容量判断实验验证钝化剂原材料改性前后的pH值缓冲能力和Cd-As钝化能力，并采用Design Expert软件D-最优混料设计方法优化改性材料最优复配配方，为改性生物炭、改性海泡石和改性蛭石复配钝化剂在Cd-As复合污染土壤中的应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

钝化剂原材料为生物炭、海泡石和蛭石，生物炭购于辽宁金和福农业科技股份有限公司，海泡石购于灵寿县冀恒矿产品加工厂，蛭石购于灵寿县顺石矿产品加工厂。生物炭由玉米秸秆450 ℃裂解而成，碎屑状，粒径<2 mm，含水率30.00%，pH 9.11，C 67.09%，O 23.63%，Na 0.37%，Mg 1.06%，Al 1.00%，Si 1.87%，P 0.77%，S 0.53%，Cl 0.56%，K 1.63%，Ca 1.12%。

供试土壤采集于北京通州某农业科技示范园，土壤Cd 5.06 $mg\cdot kg^{-1}$，As 114.57 $mg\cdot kg^{-1}$，含水率0.51%，pH7.95，$NO_3^-$-N 14.45 $mg\cdot kg^{-1}$，速效P 10.23 $mg\cdot kg^{-1}$，速效K 137.51 $mg\cdot kg^{-1}$，有机质7.89 $g\cdot kg^{-1}$，阳离子交换量32.85 $cmol\cdot kg^{-1}$，土壤颗粒分级为50~2000 μm 38.22%，2~50 μm 58.48%，<2 μm 3.30%。

### 1.2 供试材料改性

生物炭铁改性：将生物炭与$FeCl_3$溶液按质量比20∶1（以纯铁质量计）混匀后，置于80 ℃水浴锅蒸干，随后放入马弗炉中450 ℃无氧热解30 min，冷却至室温，粉碎过筛。

海泡石酸改性：将海泡石与1.00 $mol\cdot L^{-1}$的盐酸按固液比1∶10混匀后，恒温（80 ℃）振荡6 h，随后离心10 min（转速4000 $r\cdot min^{-1}$），分离盐酸和海泡石，加去离子水洗涤，离心分离，重复3~5次至pH值为6左右。离心分离后将海泡石烘干，粉碎过筛。

蛭石酸改性：将蛭石与0.01 $mol\cdot L^{-1}$的盐酸按固液比1∶10混匀后，恒温（70 ℃）振荡1 h，随后离心10 min（转速4000 $r\cdot min^{-1}$），分离盐酸和蛭石，去离子水洗涤，离心分离，重复3~5次。离心分离后将蛭石烘干，粉碎过筛。

### 1.3 试验设计

#### 1.3.1 钝化剂pH缓冲能力

试验共设9个处理，分别为：（1）超纯水（空白对照，CK）；（2）生物炭悬浊液（S）；（3）铁改性生物炭悬浊液（GS）；（4）海泡石悬浊液（H）；（5）酸改性海泡石悬浊液（GH）；（6）蛭石悬浊液（Z）；（7）酸改性蛭石悬浊液（GZ）；（8）生物炭、海泡石和蛭石混合物悬浊液（SHZ）；（9）铁改性生物炭、酸改性海泡石和酸改性蛭

石混合物悬浊液(GSHZ)。各处理钝化剂含量均为100 g·L$^{-1}$,SHZ和GSHZ处理中各钝化剂原材料组成比例为33.33%∶33.33%∶33.33%。向各处理中依次添加0.1 mol·L$^{-1}$ $H_2SO_4$或0.1 mol·L$^{-1}$ NaOH溶液,$H_2SO_4$添加量分别为0.025、0.125、0.25、1.25、2.5、12.5、25、75 mL和125 mL,对应$H^+$浓度为0.1、0.5、1、5、10、50、100、300 mmol·L$^{-1}$和500 mmol·L$^{-1}$,NaOH添加量分别为0.05、0.25、0.5、2.5、5、25、50、150 mL和250 mL,对应$OH^-$浓度为0.1、0.5、1、5、10、50、100、300 mmol·L$^{-1}$和500 mmol·L$^{-1}$。每次添加后搅拌5 min,静止0.5 h后测定pH值。

#### 1.3.2 钝化剂对Cd、As的吸附量

该试验考察了生物炭、铁改性生物炭、海泡石、酸改性海泡石、蛭石、酸改性蛭石、生物炭+海泡石+蛭石和铁改性生物炭+酸改性海泡石+酸改性蛭石对Cd和As的吸附能力。将各处理钝化剂与0.18 mmol·L$^{-1}$ $Cd(NO_3)_2$溶液(Cd含量为20 mg·L$^{-1}$)或0.27 mmol·L$^{-1}$ $NaH_2AsO_3$溶液(As含量为20 mg·L$^{-1}$)按固液比1∶10混匀,振荡24 h后,离心过滤,测定滤液中Cd和As含量。

#### 1.3.3 钝化剂复配配方优化

采用Design Expert软件D-最优混料设计方法对钝化剂复配配方进行优化。将铁改性生物炭(范围为0≤A≤100%)、酸改性海泡石(0≤B≤100%)和酸改性蛭石(0≤C≤100%)作为钝化剂的最终组分(A+B+C=100%)。以有效态Cd和As含量最小值为评价目标,得到试验处理(表1)。各处理钝化剂添加量为10 g·kg$^{-1}$(钝化剂质量/干土质量),养护期间土壤含水量为田间最大持水量的70%,覆膜静置14 d。采集土壤样品,风干粉碎后,备测。

### 1.4 指标测试

#### 1.4.1 土壤pH值测定

pH值采用NY/T 1377—2007中的方法进行测定,浸提剂为水,水土比2.5∶1。

#### 1.4.2 土壤有效态Cd和As含量的测定

有效态Cd和As含量采用二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法(HJ 804—2016)测定。

#### 1.4.3 土壤Cd和As形态测定

Cd和As形态采用Tessier五步法进行测定[19]。

### 1.5 数据处理

数据采用SPSS Statistics和Microsoft Excel软件进行统计分析及作图,配方优化模型及评价采用Design Expert软件进行回归分析,钝化剂吸附能力计算

**表1 试验设计**

Table 1 Design of experiment

| 处理 Treatments | 编码值 Code value/% | | | 实际添加量 Amount of amendment/g·kg$^{-1}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | A | B | C | A | B | C |
| GS | 100 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 |
| GH | 0 | 100 | 0 | 0 | 10 | 0 |
| GZ | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 | 10 |
| GHZ | 0 | 50 | 50 | 0 | 5 | 5 |
| GSH | 50 | 50 | 0 | 5 | 5 | 0 |
| GSZ | 50 | 50 | 0 | 5 | 5 | 0 |
| GSHZ1 | 16.7 | 66.6 | 16.7 | 1.7 | 6.6 | 1.7 |
| GSHZ2 | 16.7 | 16.7 | 66.6 | 1.7 | 1.7 | 6.6 |
| GSHZ3 | 66.6 | 16.7 | 16.7 | 6.6 | 1.7 | 1.7 |
| GSHZ4 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 |

注:A-铁改性生物炭,B-酸改性海泡石,C-酸改性蛭石;编码值:铁改性生物炭+酸改性海泡石+酸改性蛭石=100%;实际添加量:铁改性生物炭+酸改性海泡石+酸改性蛭石=10 g·kg$^{-1}$。

Note: A=$FeCl_3$-modified biochar, B=acid-modified sepiolite, C=acid-modified vermiculite. Code value: $FeCl_3$-modified biochar + acid-modified sepiolite + acid-modified vermiculite=100%; Amount of amendment: $FeCl_3$-modified biochar + acid-modified sepiolite + acid-modified vermiculite=10 g·kg$^{-1}$.

公式:

$$q_e=\frac{(C_0-C_t)\times V}{m}$$

式中:$q_e$为吸附能力,mg·g$^{-1}$;$C_0$为溶液中Cd或As的初始浓度,mg·L$^{-1}$;$C_t$为振荡结束后溶液中Cd或As的浓度,mg·L$^{-1}$;$V$为溶液体积,L;$m$为改良剂添加量,g。

## 2 结果与分析

### 2.1 钝化剂pH缓冲能力

各处理pH值随$H^+$浓度的增加而降低,当$H^+$浓度增加至300 mmol·L$^{-1}$时,CK处理pH值降低至1.50,其他处理则高于CK处理(图1A和图1B)。由此看出,生物炭、海泡石、蛭石及其混合物均对$H^+$具有较好的缓冲能力,生物炭和海泡石经改性后$H^+$缓冲能力均降低,蛭石经酸改性后其$H^+$缓冲能力有效提高。各处理pH值随$OH^-$浓度的增加而增加,当$OH^-$浓度在0.1~50 mmol·L$^{-1}$范围内,生物炭、海泡石、蛭石和各改性材料对$OH^-$均有一定的缓冲能力,当$OH^-$浓度上升至100 mmol·L$^{-1}$时,除GS和GSHZ处理外,其他处理pH值的变化幅度与CK处理相当。总体来看,海泡石和蛭石对$OH^-$的缓冲能力要低于对$H^+$的缓冲能力,生物炭则是对$H^+$的缓冲能力弱于对$OH^-$的缓冲能力。

### 2.2 钝化剂对Cd和As的吸附量

从图2可知,各钝化剂对Cd和As均具有一定的

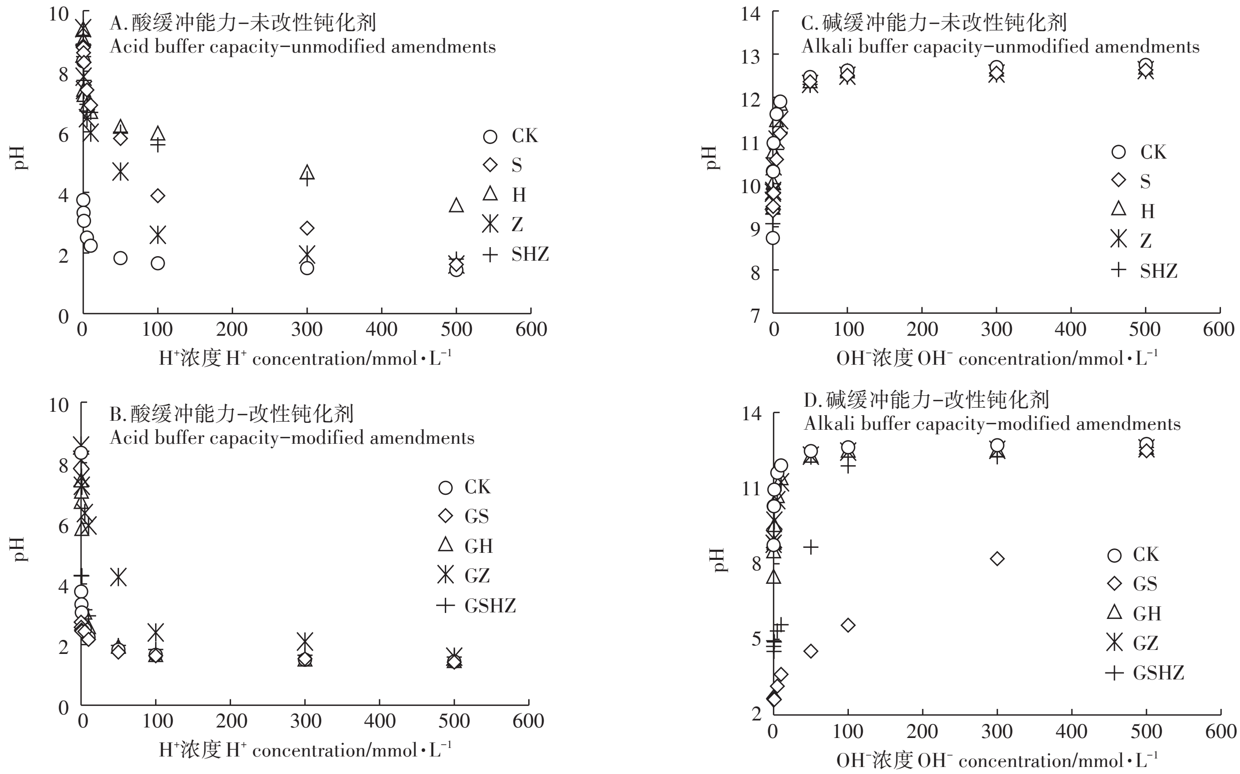


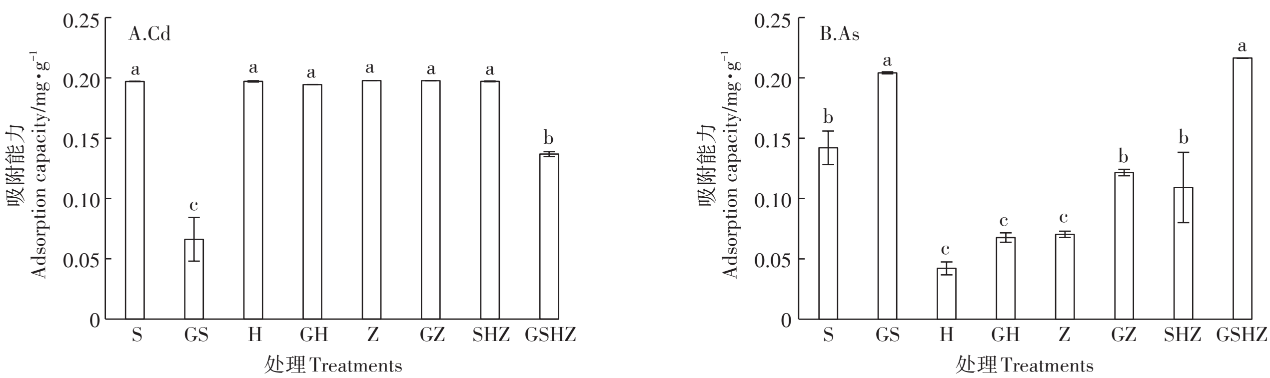

**图1 钝化剂改性前后的pH缓冲能力**

Figure 1 pH buffer capacity of different amendments

吸附能力。当Cd浓度为20 mg·$L^{-1}$时，S、GS、H、GH、Z、GZ、SHZ和GSHZ的Cd吸附容量分别为0.20、0.07、0.20、0.19、0.20、0.20、0.20 mg·$g^{-1}$和0.14 mg·$g^{-1}$（图2A）；当As浓度为20 mg·$L^{-1}$（实测浓度为22.00 mg·$L^{-1}$）时，S、GS、H、GH、Z、GZ、SHZ和GSHZ的As吸附容量分别为0.14、0.20、0.04、0.07、0.07、0.12、0.11 mg·$g^{-1}$和0.22 mg·$g^{-1}$（图2B）。各单一钝化剂对Cd和As的吸附能力表现出相反趋势，由此推断，当Cd-As复合存在时，需采用改性复配钝化剂（GSHZ）。为寻求更为科学的复配比例，本研究进一步对钝化剂的最优复配配方进行了探索。

### 2.3 不同配方钝化剂对土壤pH值的影响

受钝化剂自身pH值的影响，添加钝化剂均引起土壤pH值的改变（图3）。单独添加酸改性蛭石（GZ）导致土壤pH值上升；添加其他钝化剂则导致土壤pH值降低，其中铁改性生物炭含量高处理（GSHZ3）土壤pH值下降幅度最大。添加钝化剂虽会引起土壤pH值改变，但pH值均维持在7.58~8.10范围内，该范围




不同小写字母表示处理间差异显著（$P$<0.05）。下同

The different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P$<0.05). The same below

**图2 钝化剂对Cd和As的吸附能力**

Figure 2 Adsorption capacity of different amendments for Cd and As

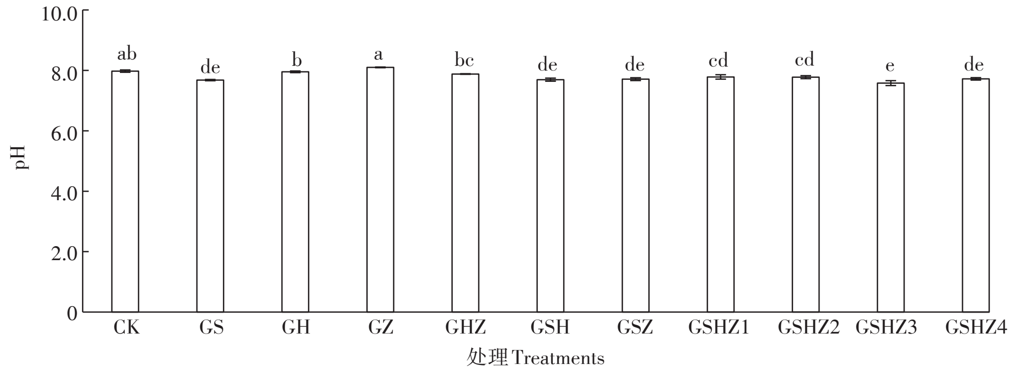



**图3 不同配方钝化剂对土壤pH值的影响**

Figure 3 Change of pH after applying different amendments

均满足植物生长对pH值的要求。

## 2.4 不同配方钝化剂对有效态Cd和As含量的影响

施用铁改性生物炭、酸改性海泡石和酸改性蛭石可有效降低有效态Cd和As含量。对Cd,铁改性生物炭、酸改性海泡石和酸改性蛭石的复配对降低有效态Cd含量效果更为显著,与CK相比,GSHZ1处理和GSHZ2处理有效态Cd含量分别降低了0.23 $mg\cdot kg^{-1}$和0.22 $mg\cdot kg^{-1}$,均达到差异显著水平(图4A)。对As,铁改性生物炭含量较高的配方更有助于降低土壤有效态As含量,比CK处理降低了0.15~0.20 $mg\cdot kg^{-1}$,达到差异显著水平(图4B)。

## 2.5 不同配方钝化剂对土壤Cd和As形态变化的影响

施用钝化剂后,交换态Cd含量变化不明显,碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态含量降低,残渣态增加。其中经GSZ、GSHZ1、GSHZ2、GSHZ3和GSHZ4处理后,土壤残渣态Cd含量增加最为显著,与CK相比,分别提高了3.96%、5.21%、5.07%、5.44%和3.08%(图5A)。

对As,添加钝化剂后可交换态和碳酸盐结合态As含量均减少,其余各形态增加,其中GSZ、GSHZ1、GSHZ3和GSHZ4处理对As形态转化影响更明显,使可交换态As含量分别较CK处理降低了20.86%、

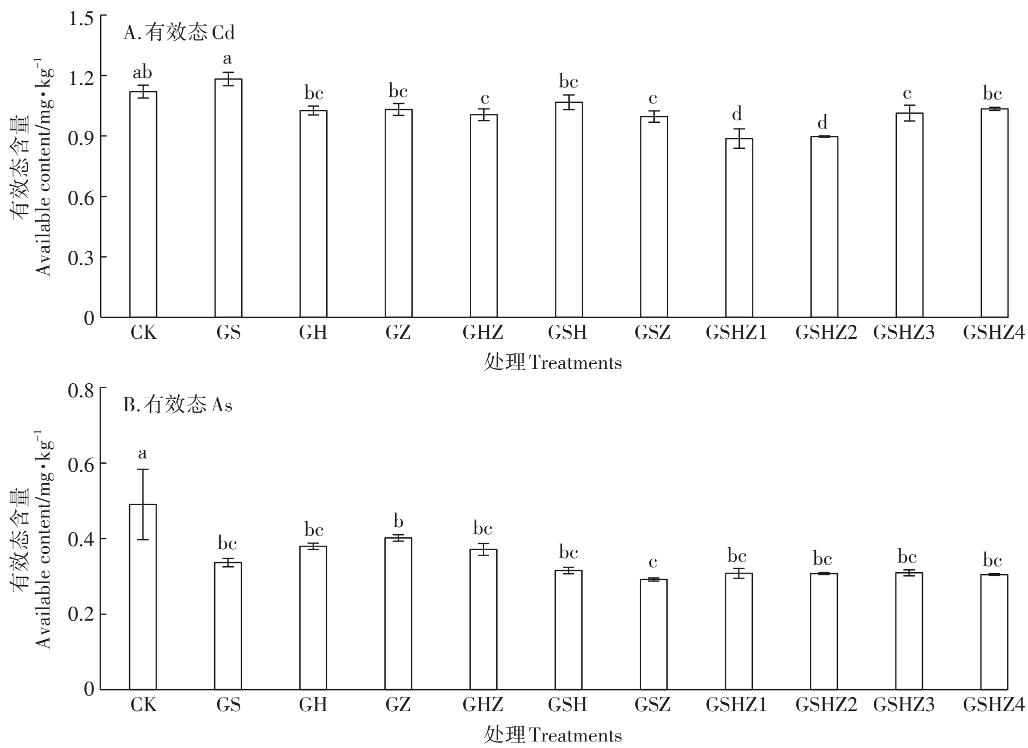



**图4 不同配方钝化剂对土壤有效态Cd和As含量的影响**

Figure 4 Change of available Cd and As content after applying different amendments

20.39%、21.48%和22.68%，碳酸盐结合态分别降低了17.01%、20.83%、18.49%和11.98%（图5B）。其中经GSZ和GSHZ4处理后As主要向有机结合态转化，经GSHZ1处理后As主要向残渣态转化，经GSHZ3处理后As主要向有机结合态和残渣态转化。

### 2.6 钝化剂复配配方优化

#### 2.6.1 模型建立及评价

混料设计评价表如表2。

#### 2.6.2 方差分析

根据有效态Cd和As测定结果，利用Design Expert软件对响应值有效态Cd和As结果进行二次多项式回归拟合，建立有效态Cd和As的回归模型，得到回归方程方差分析结果。

有效态Cd含量回归方程分析如表3所示，从结果可看出，线性模型和二次模型均达到差异性水平，判定系数$R^2$为0.756 4，模型方程具有较好的拟合度，可用于土壤有效态Cd含量的理论推测。由此得到各原料对土壤有效态Cd含量影响的数学模型：

$Y_{有效态Cd}$=1.181 9S+1.021 4H+1.026 2Z−0.254 3SH−0.505 8SZ−0.228 6HZ

有效态As含量回归方程分析如表4所示，从结果可看出，线性模型和二次模型均达到差异性水平，判定系数$R^2$为0.931 6，模型方程具有较好的拟合度，可用于土壤有效态As含量的理论推测。由$F$值可以看出，AB、AC和BC对回归方程具有显著影响。由此得到各原料对土壤有效态As含量影响的数学模型：

$Y_{有效态As}$=0.343 7S+0.377 9H+0.398 4Z−0.183 8SH−0.341 0SZ−0.135 2HZ

#### 2.6.3 3种改性材料不同配比对有效态Cd和As含量的影响

有效态Cd和As的响应值均为曲面，说明铁改性生物炭、酸改性海泡石和酸改性蛭石三者之间具有一定的交互作用。由回归方程系数结合图6可看出，各原料对有效态Cd含量的影响表现为酸改性蛭石>酸改性海泡石>铁改性生物炭；由回归方程系数结合图7可看出，各原料对有效态As含量的影响表现为铁改性生物炭>酸改性蛭石>酸改性海泡石，其中铁改性生物炭与酸改性蛭石的复配比例更为关键。

### 2.7 配方验证

用Design Expert软件优化得出Cd-As复合钝化剂最佳配方为：铁改性生物炭26.97%、酸改性海泡石

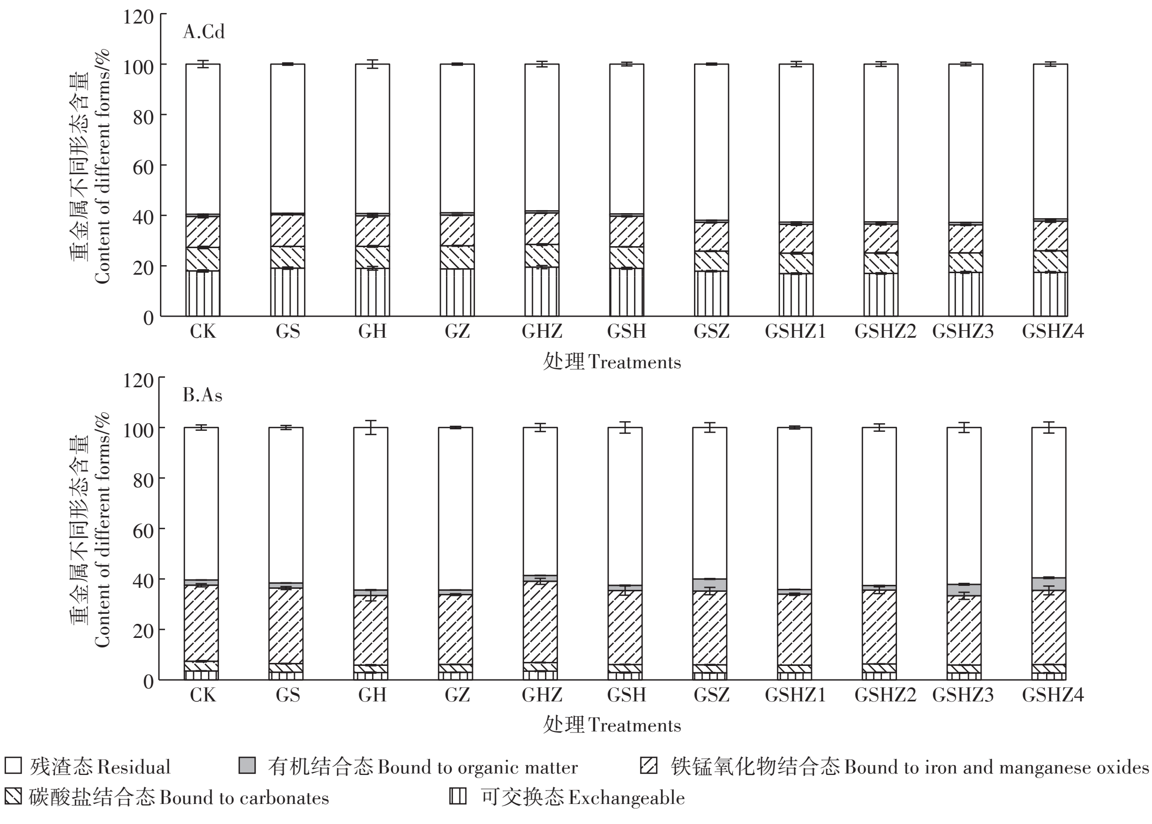



**图5 不同配方钝化剂对土壤Cd和As形态变化的影响**

Figure 5 Speciation analysis on Cd and As after soil stabilization by applying different amendments

表2 混料设计评价表

Table 2 Mixture design and evaluation

| 处理 Treatments | 改性生物炭 Modified biochar/% | 改性海泡石 Modified sepiolite/% | 改性蛭石 Modified vermiculite/% | 有效态As Available As/mg·kg$^{-1}$ | 有效态Cd Available Cd/mg·kg$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| GS | 100 | 0 | 0 | 0.34 | 1.18 |
| GH | 0 | 100 | 0 | 0.38 | 1.03 |
| GZ | 0 | 0 | 100 | 0.40 | 1.03 |
| GHZ | 0 | 50 | 50 | 0.37 | 1.01 |
| GSH | 50 | 50 | 0 | 0.32 | 1.07 |
| GSZ | 50 | 0 | 50 | 0.29 | 1.00 |
| GSHZ1 | 16.7 | 66.6 | 16.7 | 0.31 | 0.89 |
| GSHZ2 | 16.7 | 16.7 | 66.6 | 0.31 | 0.90 |
| GSHZ3 | 66.6 | 16.7 | 16.7 | 0.31 | 1.01 |
| GSHZ4 | 33.3 | 33.3 | 33.3 | 0.30 | 1.03 |

表3 有效态Cd回归模型方差分析

Table 3 ANOVA of regression model analysis of available Cd content

| 变异来源 Variation sources | 平方和 Sum of squares | 自由度 Freedom | 均方 Mean square | F值 F value | P值 P value | 显著性 Significant |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 二次模型 | 0.064 1 | 5 | 0.012 8 | 4.35 | 0.040 5 | * |
| 线性混合模型 | 0.036 7 | 2 | 0.018 3 | 6.22 | 0.028 1 | * |
| AB | 0.004 1 | 1 | 0.004 1 | 1.39 | 0.277 7 | |
| AC | 0.016 2 | 1 | 0.016 2 | 5.48 | 0.051 8 | |
| BC | 0.003 3 | 1 | 0.003 3 | 1.12 | 0.325 2 | |
| 残差 | 0.020 7 | 7 | 0.003 0 | | | |
| 失拟项 | 0.020 7 | 4 | 0.005 2 | | | |
| 误差 | 0 | 3 | 0 | | | |
| 总和 | 0.084 8 | 12 | | | | |

注：*为差异显著（$P$<0.05）；**为差异极显著（$P$<0.001）。下同。

Note：* means significant（$P$<0.05）；** means extremely significant（$P$<0.001）. The same below.

表4 有效态As回归模型方差分析

Table 4 ANOVA of regression model analysis of available As content

| 变异来源 Variation sources | 平方和 Sum of squares | 自由度 Freedom | 均方 Mean square | F值 F value | P值 P value | 显著性 Significant |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 二次模型 | 0.017 2 | 5 | 0.003 4 | 19.06 | 0.000 6 | ** |
| 线性混合模型 | 0.004 8 | 2 | 0.002 4 | 13.34 | 0.004 1 | * |
| AB | 0.002 1 | 1 | 0.002 1 | 11.85 | 0.010 8 | * |
| AC | 0.007 3 | 1 | 0.007 3 | 40.78 | 0.000 4 | ** |
| BC | 0.001 2 | 1 | 0.001 2 | 6.42 | 0.039 1 | * |
| 残差 | 0.001 3 | 7 | 0.000 2 | | | |
| 失拟项 | 0.001 3 | 4 | 0.000 3 | | | |
| 误差 | 0 | 3 | 0 | | | |
| 总和 | 0.018 4 | 12 | | | | |

23.49%和酸改性蛭石49.54%。对应有效态Cd含量为0.92 mg·kg$^{-1}$，有效态As含量为0.30 mg·kg$^{-1}$。为便于试验操作，以铁改性生物炭27.00%，酸改性海泡石23.50%和酸改性蛭石49.50%进行验证性试验，得到有效态Cd和As含量分别为0.97 mg·kg$^{-1}$和0.26 mg·kg$^{-1}$，与预测值较为接近。

## 3 讨论

土壤中可被生物吸收利用的重金属形态被称为生物有效态[20]，相较于总量，重金属生物有效态更能反映重金属对环境和作物的危害[21]。重金属与土壤中的矿物质和有机质可以吸附、沉淀、共价键等多种

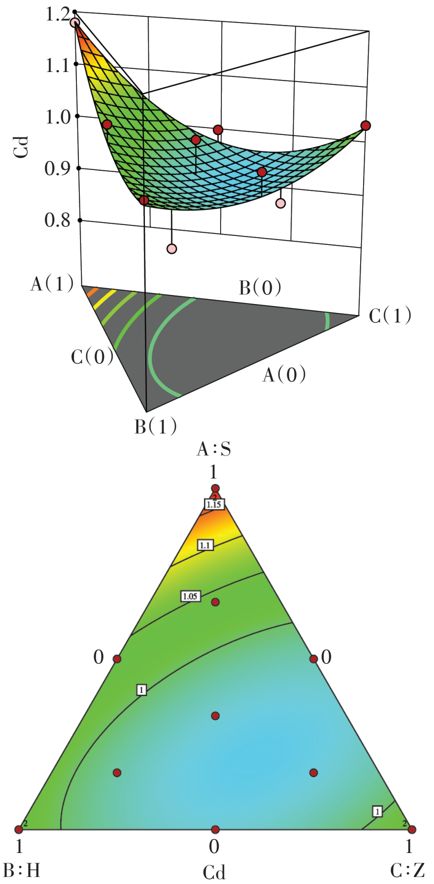



图6 有效态Cd评分模型3D图和等高线图

Figure 6 The 3D surface graph and contour of available Cd content

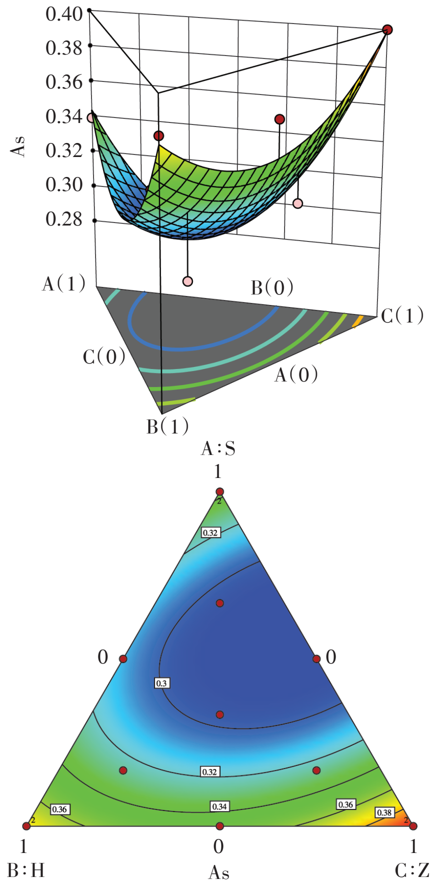



图7 有效态As评分模型3D图和等高线图

Figure 7 The 3D surface graph and contour of available As content

形式相结合，分布在不同形态中[22]，不同形态重金属的生物有效性差异很大[23]。促进生物有效性较高的可交换态和碳酸盐结合态向有效性较低的铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态转化是土壤重金属钝化的关键。土壤中重金属不同形态间的转化受土壤pH值、有机质含量、土壤溶液中有机-无机配位体数量和重金属离子性质等因素影响[24]，其中pH值在重金属钝化过程中起主导作用[25]。钝化剂可通过改变土壤以上性质来促进重金属形态转化，降低其生物有效性。生物炭作为一种富碳固体物质，具有比表面积大、官能团丰富、化学和生物学稳定性高等特点，能有效降低土壤中多种重金属生物有效性[26-27]。针对某一类特定重金属，可对生物炭进行改性处理，进一步提高其钝化能力。As作为一种类金属元素，化学特性与S元素相似，易与Fe、Al、Ca离子相结合，形成难溶性化合物，其中与Fe离子的结合能力最强[28]。As主要与Fe离子结合形成移动性较低的非晶态砷酸铁($FeAsO_4 \cdot H_2O$)，降低As生物有效性[29-30]，同时，含铁物质可有效降低土壤pH值，进一步降低As生物有效性[24]。本研究中生物炭经$FeCl_3$改性后，生物炭Fe含量由0.26%上升至16.59%，对As的去除效果比未改性时高出了43.68%（图2B），该结果与前人研究结果相一致[14]。但含Fe物质引起的pH值下降会提高其他阳离子重金属的浸出浓度[31]。如对Cd，当pH值降低时，土壤或吸附剂表面正电荷增加，与$Cd^{2+}$形成静电斥力，降低土壤或吸附剂对Cd的吸附[10,18]。因此，针对Cd-As复合污染，需进一步丰富钝化剂组分，提高其pH值平衡能力。海泡石作为一种链式层状结构的纤维状富镁硅酸盐黏土矿物，具有比表面积大、孔隙结构丰富和离子交换能力较强等特点，在降低重金属生物有效性方面具有巨大潜力[32-34]，并可通过酸改性的方式来增加其比表面积，提高海泡石的吸附能力[15]。本试验中海泡石经酸改性后比表面积由4.84 $m^2 \cdot g^{-1}$增加至86.47 $m^2 \cdot g^{-1}$，对Cd等重金属的吸附能力也随之增加。但海泡石因吸附重金属而交换下来的离子易导致pH值的上升（图1），难以实现pH值的平

衡,并达到Cd-As复合污染综合治理的目标。为此本研究选用蛭石作为pH值平衡剂,蛭石为2层硅氧四面体夹1层镁、铁氧八面体的2∶1型层状结构,该结构使其具有较强的吸附能力和阳离子交换能力,同时还具有吸附重金属和pH缓冲性双重功能,并可经过酸改性的方式进一步提高pH缓冲性[16]。本研究采用0.01 $mol\cdot L^{-1}$的盐酸对蛭石进行改性,改性后蛭石的阳离子交换量达到172.20 $cmol\cdot kg^{-1}$,比未改性蛭石提高了31.03%,对pH的缓冲能力也相应增加(图1)。

从研究结果来看,铁改性生物炭、酸改性海泡石和酸改性蛭石的复配在降低Cd-As生物有效性方面具有较大潜力,但目前对于钝化剂配方的确定具有一定的随机性,多数为经验性设置,通过对多组经验性配方进行筛选获得效果相对较好的一组配方,总体来看,配方的确定缺乏一定的科学性。目前关于多因素多水平的确定可采用正交试验方法,但该方法难以在同一时间段进行全面、立体的筛选[35]。D-最优混料设计方法可通过较少的试验处理,回归分析获得配方与性能指标间的定量关系,得到较佳的配方[36]。目前,D-最优混料设计方法已广泛应用于食品、化工、农药、医药等产品开发中[17-18]。本试验采用D-最优混料设计方法对铁改性生物炭、酸改性海泡石和酸改性蛭石的复配比例进行了探索,并结合回归分析方式得知,以土壤有效态Cd和As含量为评价指标,当铁改性生物炭、酸改性海泡石和酸改性蛭石按26.97%、23.49%和49.54%比例进行复配时,土壤pH值稳定在7.78范围内,有效态Cd和As含量分别降低至0.90 $mg\cdot kg^{-1}$和0.31 $mg\cdot kg^{-1}$,Cd-As综合稳定化效果最佳(图3和图4),并具有较好的重现性。因此,D-最优混料设计方法在重金属钝化剂研制方面也有较大的应用前景。

## 4　结论

铁改性生物炭、酸改性海泡石和酸改性蛭石复配能有效降低土壤中有效态Cd和As含量,其最佳复配比例为铁改性生物炭26.97%、酸改性海泡石23.49%和酸改性蛭石49.54%。

**参考文献:**


[1] Hu W Y, Zhang Y X, Huang B, et al. Soil environmental quality in greenhouse vegetable production systems in eastern China: current status and management strategies[J]. *Chemosphere*, 2017, 170:183-195.

[2] 中华人民共和国生态环境部和中华人民共和国自然资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京:中华人民共和国生态环境部和中华人民共和国自然资源部, 2014.
Ministry of Ecology and Environment of PRC and Ministry of Natural Resources of PRC. The results of a national soil survey[R]. Beijing: Ministry of Ecology and Environment of PRC and Ministry of Natural Resources of PRC, 2014.

[3] 曾希柏, 徐建明, 黄巧云, 等. 中国农田重金属问题的若干思考[J]. 土壤学报, 2013, 50(1):186-194.
ZENG Xi-bai, XU Jian-ming, HUANG Qiao-yun, et al. Some deliberations on the issues of heavy metals in farmlands of China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(1):186-194.

[4] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 二版. 北京:科学出版社, 2010:212-216.
CHEN Huai-man. Environmental soil science[M]. Beijing: Science Press, 2010:212-216.

[5] Bolan N S, Adriano D C, Mani A P, et al. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils: Ⅱ. Effect of lime compost[J]. *Plant Soil*, 2003, 251(2):187-198.

[6] 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.
SHI Li-zheng, CHEN Hui-kang, WU Chuan, et al. Effects of red mud and the combinations on lead, cadmium, and arsenic availability in contaminated soil[J]. *Journal of University of Chinese Academy of Sciences*, 2018, 35(5):617-626.

[7] 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.
WU Bao-lin. The immobilization remediation of cadmium (Cd), lead (Pb) and arsenic (As) in contaminated soils[D]. Changsha: Central South University, 2014.

[8] 徐　珺, 曾　敏, 王光军, 等. 2种组配改良剂修复镉砷复合污染稻田土壤的研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(5):2008-2013.
XU Jun, ZENG Min, WANG Guang-jun, et al. Remediation of paddy soil complexly polluted with cadmium and arsenic using 2 combined amendments[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(5):2008-2013.

[9] 柳　晓, 韩跃新, 何发钰, 等. 赤泥的危害及其综合利用研究现状[J]. 金属矿山, 2018, 509(11):7-12.
LIU Xiao, HAN Yue-xin, HE Fa-yu, et al. Research status on hazards and comprehensive utilization of red mud[J]. *Metal Mine*, 2018, 509(11):7-12.

[10] 宁东峰. 土壤重金属原位钝化修复技术研究进展[J]. 中国农学通报, 2016, 32(23):72-80.
NING Dong-feng. A review of in situ passivation repairing technology of heavy metals in soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2016, 32(23):72-80.

[11] Lehmann J D, Joseph S. Biochar for environmental management: Science, technology and implementation[M]. United Kingdom: Earthscan, 2008.

[12] Sun Y B, Sun G H, Xu Y M, et al. Assessment of sepiolite for immobilization of cadmium-contaminated soils[J]. *Geoderma*, 2013, 193/194: 149-155.

[13] Malandrino M, Abollino O, Giacomino A, et al. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 299:537-546.

[14] 董双快, 徐万里, 吴福飞, 等. 铁改性生物炭促进土壤砷形态转化抑制植物砷吸收[J]. 农业工程学报, 2016, 32(15):204-212.
DONG Shuang-kuai, XU Wan-li, WU Fu-fei, et al. Fe-modified bio-

char improving transformation of arsenic form in soil and inhibiting its absorption of plant[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(15):204-212.

[15] 陈昭平, 罗来涛, 李永绣, 等. 酸处理对海泡石表面及结构性质的影响[J]. 南昌大学学报(理科版), 2000, 24(1):68-72.
CHEN Zhao-ping, LUO Lai-tao, LI Yong-xiu, et al. Effect of HCl treatment on the surface characteristic of sepiolite[J]. *Journal of Nanchang University(Natural Science)*, 2000, 24(1):68-72.

[16] 王丽娟. 蛭石的改性与应用研究进展[J]. 中国粉体技术, 2015, 21(6):96-100.
WANG Li-juan. Advances in research and application on modification of vermiculite[J]. *China Powder Science and Technology*, 2015, 21(6):96-100.

[17] 符方方, 黄劲恒, 林华庆, 等. D-最优混料设计优化格列吡嗪 pH 非依赖型缓释片的处方[J]. 广东医科大学学报, 2018, 34(5):547-553.
FU Fang-fang, HUANG Jin-heng, LIN Hua-qing, et al. Optimization the formulation of pH-independent sustained release tablets of glipizide using D-optimal mixture design[J]. *Journal of Guangdong Pharmaceutical University*, 2018, 34(5):547-553.

[18] 罗 丽, 宋 礼, 崔广智, 等. 混料设计在中老年牦牛乳蛋白粉配方研究中的应用[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(5):80-84.
LUO Li, SONG Li, CUI Guang-zhi, et al. Application of mixture design in confirming the formula of yak milk protein powder for middle-aged and old people[J]. *Food Research and Development*, 2018, 39(5):80-84.

[19] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51:844-851.

[20] 李月芬, 王冬艳, 汤 洁, 等. 吉林西部土壤砷的形态分布及其与土壤性质的关系研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(3):516-522.
LI Yue-fen, WANG Dong-yan, TANG Jie, et al. Speciation of soil arsenic and its correlation with soil properties in western Jilin Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(3):516-522.

[21] 孙晓艳, 罗立强. 重金属生物有效性在矿山环境评价中应用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(1):100-108.
SUN Xiao-yan, LUO Li-qiang. Research progress on the application bioavailability of heavy metals to evaluate ecological risk in mining area[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(1):100-108.

[22] Fernández-Ondo O E, Bacchetta G, Lallena A M, et al. Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 172:133-141.

[23] Kumpiene J, Bert V, Dimitriou I, et al. Selecting chemical and ecotoxicological test batteries for risk assessment of trace element-contaminated soils(phyto) managed by gentle remediation options(GRO)[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 496:510-522.

[24] Lee S H, Kin E Y, Hyun P, et al. In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products[J]. *Geoderma*, 2011,161:1-7.

[25] 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 等. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J]. 环境科学, 2015, 36(1):309-313.
WU Lie-shan, ZENG Dong-mei, MO Xiao-rong, et al. Immobilization impact of different fixatives on heavy metals contaminated soil[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(1):309-313.

[26] Maria I S G, Cheryl M, Ander Q A, et al. Assessing biochar applications and repeated *Brassica juncea* L. production cycles to remediate Cu contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2018, 201:278-285.

[27] 肖 然. 生物炭的制备及其对养分保留和重金属钝化的潜力研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2017.
XIAO Ran. Biochar production for nutrient recycling and heavy metal polluted soil remediation[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2017:6-8.

[28] Tabak H H, Lens P, Hullebusch E D, et al. Developments in bioremediation of soils and sediments polluted with metals and radionuclides: 1. Microbial processes and mechanisms affecting bioremediation of metal contamination and influencing metal toxicity and transport[J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2005, 4(3):115-156.

[29] Carlson L, Bigham J M, Schwertmann U, et al. Scavenging of As form acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: A comparison with synthetic analogues[J]. *Environmental Science Technology*, 2002, 36:1712-1719.

[30] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review[J]. *Waste Management*, 2008, 28:215-225.

[31] 王 浩, 潘利祥, 张翔宇, 等. 复合稳定剂对砷污染土壤的稳定研究[J]. 环境科学, 2013, 34(9):3587-3594.
WANG Hao, PAN Li-xiang, ZHANG Xiang-yu, et al. Study on composite stabilization of arsenic(As) contaminated soil[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9):3587-3594.

[32] 罗文文, 徐应明, 王 农, 等. 贝壳粉对 Cd(Ⅱ)的吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(11):2240-2247.
LUO Wen-wen, XU Ying-ming, WANG Nong, et al. Adsorption performance of cadmium onto shell powder[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(11):2240-2247.

[33] Sun Y B, Xu Y M, Xu Y, et al. Reliability and stability of immobilization remediation of Cd polluted soils using sepiolite under pot and field trials[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 208:739-746.

[34] Sun Y B, Sun G H, Xu Y M, et al. Evaluation of the effectiveness of sepiolite, bentonite, and phosphate amendments on the stabilization remediation of cadmium contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 166:204-210.

[35] 农毅清, 许梦寒, 刘源焕, 等. D-最优混料设计优化保健食品蓝参降脂咀嚼片处方工艺[J]. 食品与生物技术学报, 2015, 34(3):316-323.
NONG Yi-qing, XU Meng-han, LIU Yuan-huan, et al. Formulation optimizing of health food Lanshen lipid -lowering chewing tablet by D-optimal mixture design[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2015, 34(3):316-323.

[36] 周剑忠, 黄开红, 董明盛, 等. 混料设计在藏灵菇奶纯培养发酵剂配方设计中的应用[J]. 中国农业科学, 2008, 41(3):816-822.
ZHOU Jian-zhong, HUANG Kai-hong, DONG Ming-sheng, et al. Application of mixture design to design of formulation of pure cultures in Tibetan kefir[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2008, 41(3):816-822.