



镉污染农田原位钝化修复效果及其机理研究进展

冯敬云, 聂新星, 刘波, 李方敏, 杨利

引用本文:

冯敬云, 聂新星, 刘波, 等. 镉污染农田原位钝化修复效果及其机理研究进展[J]. *农业资源与环境学报*, 2021, 38(5): 764–777.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0521>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

重金属污染农田原位钝化修复材料研究进展

吴霄霄, 曹榕彬, 米长虹, 林大松, 王天恕

农业资源与环境学报. 2019, 36(3): 253–263 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0101>

贝壳类废弃物用于钝化土壤重金属的研究进展

张冉, 高宝林, 郭丽莉, 吴佳俐, 彭宇涛, 陈清

农业资源与环境学报. 2021, 38(5): 787–796 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0504>

改性蒙脱石修复镉污染对水稻根际土壤酶活性的影响

陈泽雄, 朱凰榕, 周志军, 赵秋香

农业资源与环境学报. 2019, 36(4): 528–533 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0269>

生物炭与肥料复配对土壤重金属镉污染钝化修复效应

王期凯, 郭文娟, 孙国红, 林大松, 徐应明, 刘静茹, 于士雷

农业资源与环境学报. 2015(6): 583–589 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2015.0149>

基于发明专利的重金属钝化技术的文献计量分析

秦勇, 师阿燕, 徐笠, 徐岩, 李静, 张震, 古丛珂, 李发东

农业资源与环境学报. 2018, 35(4): 283–291 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0239>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

冯敬云, 聂新星, 刘波, 等. 镉污染农田原位钝化修复效果及其机理研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(5): 764-777.

FENG J Y, NIE X X, LIU B, et al. Efficiency of *in-situ* passivation remediation in cadmium-contaminated farmland soil and its mechanism:

A review[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2021, 38(5): 764-777.



开放科学 OSID

镉污染农田原位钝化修复效果及其机理研究进展

冯敬云^{1,2,3,4}, 聂新星^{2,3,4}, 刘波^{2,3,4}, 李方敏^{1*}, 杨利^{2,3,4*}

(1. 长江大学化学与环境工程学院, 湖北 荆州 434023; 2. 湖北省农业科学院植保土肥研究所, 武汉 430064; 3. 农业农村部废弃物肥料化利用重点实验室, 武汉 430064; 4. 农业环境治理湖北省工程研究中心, 武汉 430064)

摘要: 镉(Cd)污染农田土壤的修复是环境质量领域关注的热点, 原位钝化修复技术是一项较为经济且实用的解决方案, 其技术关键在于钝化材料。本文对各类钝化材料原位钝化Cd的修复效果进行了综合比较分析, 综述了钝化材料应用优劣情况、研究趋势、成本效益及其潜在修复机理, 以期为Cd污染农田土壤原位钝化修复材料应用提供参考。

关键词: 农田土壤; 镉污染; 钝化材料; 钝化效果; 修复机制

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2021)05-0764-14

doi: 10.13254/j.jare.2020.0521

Efficiency of *in-situ* passivation remediation in cadmium-contaminated farmland soil and its mechanism: A review

FENG Jingyun^{1,2,3,4}, NIE Xinxing^{2,3,4}, LIU Bo^{2,3,4}, LI Fangmin^{1*}, YANG Li^{2,3,4*}

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, China; 2. Institute of Plant Protection and Soil Fertilizer, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430064, China; 3. Key Laboratory of Fertilization from Agricultural Wastes, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430064, China; 4. Hubei Engineering Research Center for Agricultural Environmental Control, Wuhan 430064, China)

Abstract: The remediation of cadmium (Cd) - contaminated farmland soil is the focus of the field of environmental quality. *In-situ* passivation remediation technology is an economical and practical solution, and its key lies in the passivation material it employs. In this study, the remediation effect of *in-situ* passivated Cd of various kinds of passivated materials was comprehensively analyzed; the advantages and disadvantages of its application, the research trend in this field, the cost-benefit of passivated materials, and its potential remediation mechanism were summarized, to provide a reference for the application of *in-situ* passivation materials for Cd-contaminated farmland soil.

Keywords: farmland soil; cadmium pollution; passivating materials; passivating efficiency; remediation mechanism

土壤是人类赖以生存的宝贵资源,但随着城市化和工业化的快速发展,大气沉降、污水灌溉、不合格农用化学品投入等导致我国农田土壤污染问题日趋严重。《全国污染状况调查公报》显示,我国农田土壤污染以无机污染物为主,其中又以Cd污染最为突出,点位超标率达7.0%^[1]。农田土壤Cd污染导致农作物产

量及其品质下降,并通过食物链富集威胁人类健康。因此,Cd污染农田土壤的修复治理是土壤污染治理及防控的重要内容^[2]。

目前,适用于Cd污染农田土壤修复的技术包括植物修复技术、农艺修复技术、土壤淋洗技术和土壤钝化技术等^[3]。原位钝化修复技术因其高效、实用性

收稿日期: 2020-09-15 录用日期: 2020-11-30

作者简介: 冯敬云(1996—),女,贵州镇远人,硕士研究生,主要从事土壤污染修复方面的研究。E-mail: 1178271220@qq.com

*通信作者: 李方敏 E-mail: lifangmin@yeah.net; 杨利 E-mail: 516416134@qq.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0801003); 公益性协同创新联盟专项(2018LM)

Project supported: The National Key R&D Program of China(2017YFD0801003); The Non-profit Collaborative Innovation Alliance Project(2018LM)

强且费用低,不需复杂工程技术,可实现边生产边修复等优点,成为Cd污染农田土壤修复常用的技术之一。针对原位钝化修复技术,现阶段还缺少不同钝化材料间钝化效果比较分析及其潜在影响机理探讨。因此,本文从土壤有效态Cd降低率(有效态Cd比)、农产品Cd含量降低率(作物Cd比)、施用量以及经济投入等方面进行了综合分析,综述了各类钝化剂对Cd污染农田土壤修复效果、实用性及各类钝化剂的潜在修复机理,为指导钝化剂在Cd污染农田土壤原位修复技术的应用与研究提供参考。

1 原位钝化材料

Cd污染农田土壤原位钝化修复技术关键在于钝化材料的选择,钝化材料主要包括无机类、有机类及复合材料等。无机类材料包括含磷物质、石灰类材料、黏土矿物、金属氧化物等;有机类钝化材料包括农作物秸秆、生物炭、堆肥、动物粪便等;复合材料由有机与无机材料两种或多种按一定配比组成^[4]。

钝化剂对Cd污染农田土壤的钝化修复效果由钝化材料-土壤-作物三者相互作用所决定,但钝化材料只会改变土壤中Cd的赋存形态,并不会减少土壤中Cd总量,目前,针对钝化材料对Cd的修复效果更倾向于以土壤中Cd形态变化或作物生长期间的Cd积累为量化指标。本文基于60篇相关文献分析比较不同钝化材料对土壤有效态Cd的钝化效果(图1),钝化效果 $C=(C_{CK}-C_i)/C_{CK}$,式中 C_i 为不同钝化材料处理下土壤有效态Cd含量, C_{CK} 为空白对照处理下土壤有效态Cd含量。土壤有效态Cd含量数据包括氯化钙(CaCl_2)、二乙基三胺五乙酸(DTPA)、硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ 、硝酸铵(NH_4NO_3)等提取态Cd,可溶态Cd(MgCl_2 提取),浸出毒性(TCLP)等^[4]。由图1可知,各类钝化材料在Cd污染农田土壤中修复效果表现为石灰类>含磷材料>生物炭≈金属氧化物>黏土矿物>其他有机物,材料平均有效态钝化效率依次为61.22%、53.45%、37.60%、36.88%、34.41%、23.32%。

各类钝化材料对Cd污染农田土壤钝化稳定性时效在一个月至一年不等,Cd污染农田土壤原位钝化修复效果因土壤类型、钝化材料类型、施用量不同而有所差异,即使对于相同类型的土壤钝化效果也不尽相同(表1),一方面由于各土壤所处区域环境差异较大,另一方面钝化材料施用量不同且其来源、结构、组成成分等存在差异,因而导致其与土壤中Cd反应机制不同^[28]。

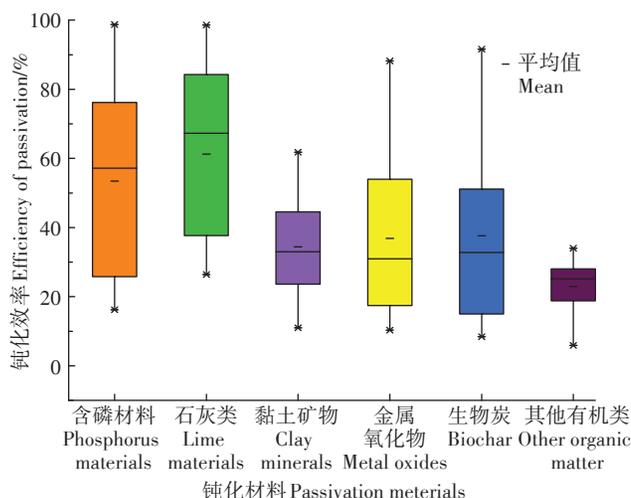


图1 不同钝化材料的钝化效率比较

Figure 1 Comparison of passivation efficiency of different passivation materials

1.1 无机类钝化材料

1.1.1 含磷材料

含磷类钝化材料的释磷作用,使其成为较有潜力的Cd污染农田土壤钝化修复材料之一。常见含磷材料包括磷酸二氢钾、磷酸氢二铵、钙镁磷肥、磷酸氢钠、磷酸等易溶性磷酸盐,磷矿粉、骨炭、磷酸钙、过磷酸钙、羟基磷灰石等难溶性磷酸盐,材料pH大多在8~10之间^[5-10],通过吸附、沉淀、离子交换等作用改变Cd在土壤中的赋存形态^[29-30],降低Cd活性效果显著(图1)。

含磷材料对Cd钝化效果的影响因素包括土壤理化性质(pH、有机质等),含磷材料种类、施用量及加工工艺(反应时间、搅拌方式)等^[31-33]。土壤在酸性条件下($\text{pH} \leq 5$)利于不溶性磷酸盐材料的溶解,磷酸盐材料种类对Cd的固定效果取决于材料溶解度及磷素释放速率,大量研究^[5-10]表明水溶性、枸溶性或难溶性磷肥施入土壤中,材料中有效磷含量与土壤有效态Cd含量呈显著负相关,因此易溶性磷酸盐对Cd的钝化效果优于难溶性磷酸盐(表1),难溶性磷酸盐的限制因素在于其磷有效性低,可采用有机酸活化、添加溶磷菌、纳米化或与堆肥联合等措施增强其溶解度及有效磷的释放量,进而提高其对Cd的固定效果^[31-32]。磷酸盐施用量至少应满足理论摩尔比(M_P/M_m , m为 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+})= $3.36 \sim 3.77$ ^[29,32]。周佚群等^[33]研究结果也表明在P与Cd摩尔比(M_P/M_{Cd})为4:1时钝化效果最佳,且磷酸氢二铵等3种可溶性磷酸盐钝化效果优于磷酸钙等难溶性磷酸盐。

值得注意的是,部分含磷材料中重金属本底值较

表1 无机钝化材料类型及其钝化效果
Table 1 Types of inorganic passivation materials and their passivation effects

钝化材料 Passivation materials	种类 Species	土壤类型 Types of soil	土壤Cd含量 Cd contents of soil/(mg·kg ⁻¹)	材料pH Material pH	土壤pH Soil pH		材料施用量 Dose	试验方法 Test method	钝化效果 Passivation effect		参考文献 References	
					钝化前 Before passivation	钝化后 After passivation			土壤 Soil	作物 Crop		
含磷类材料	钙镁磷肥	红壤土	1.32	7.9	6.03	6.49	1.04 kg·m ⁻²	大田	NaNO ₃ -Cd降低86%,BCR酸提取态-Cd降低10.3%	黄豆籽粒中Cd含量降低32.8%	[5]	
	磷酸二氢铵	砂质土壤	224	9.46	6.21	—	600 mg·kg ⁻¹ (P)	盆栽	NH ₄ NO ₃ -Cd降低76.2%	油菜Cd含量降低60.5%	[6]	
	磷矿粉	矿区土壤	9.30	8.79	6.72	6.90	5%、20%	盆栽	DTPA-Cd降低22.6%、40.2%,可交换态Cd比例降低55.9%	—	[7]	
	骨炭	矿区土壤	45.85	8.52	7.06	7.28-7.30	2.5%-5%	盆栽	HCl-Cd降低16.2%	玉米根、茎、叶Cd积累量分别降低48.5%、56.1%、55.5%	[8]	
	羟基磷灰石	水稻土	18.71	7.8	5.90	6.20-7.85	1%~5%	盆栽	HCl-Cd降低59.0%~98.7%	—	[9]	
		矿区废土	0.40	6.9~7.5	5.56	5.80~6.53	0.5%~3%	盆栽	CaCl ₂ -Cd降低25.8%~61.2%,水溶态Cd降低55.3%~87.3%	芹菜根系、茎Cd含量分别降低19.0%~76.8%、19.64%~76.7%	[10]	
	石灰类物质	石灰	红壤土	1.32	11.6	6.03	6.2	1.04 kg·m ⁻²	盆栽	NaNO ₃ -Cd降低32.9%	—	[5]
		熟石灰	红壤水稻土	1.27	12.5	5.59	6.53、6.89	2.5%、5%	盆栽	DTPA-Cd降低38.9%,TCLP-Cd降低37.7%,CaCl ₂ -Cd降低41.5%	—	[11]
		氧化钙	砂质壤土	3.85	—	5.54	8.73	1%~10%	盆栽	DTPA-Cd降低75.0%~85.0%	白菜茎部、根部Cd含量降低8.0%、8%~30%	[12]
		碳酸钙	矿区土壤	15.27	—	6.21	8.47	5%	盆栽	CaCl ₂ -Cd降低90.7%	—	[13]
红壤土			13.24	—	5.48	7.75	0.25~8 g·kg ⁻¹	盆栽	MgCl ₂ -Cd降低27.7%~93.6%	糙米Cd含量降低40.20%	[14]	
	沙壤土	24	10.24	5.62	7.76	5%	盆栽	CaCl ₂ -Cd降低95%	一茬、二茬甘蓝中Cd含量分别降低75.6%、96.8%	[15]		
	氢氧化钙	稻田土壤	5.00	12.40	5.40	6.50~7.00	0.5~1.5 t·hm ⁻²	大田	CaCl ₂ -Cd降低67.3%~76.5%	水稻籽粒、秸秆Cd含量分别降低33%、41.0%~47.3%	[16]	
黏土矿物	海泡石	红壤土	1.68	8.9	5.5	6.12~7.02	0.75~2.25 kg·m ⁻²	大田	TCLP-Cd降低17%~28%,CaCl ₂ -Cd降低33%~57.1%,碳酸盐结合态和残渣态Cd增加0.17、0.26 mg·kg ⁻¹	水稻籽粒Cd含量降低52.3%~73.6%,植物有效态Cd降低46.6%	[17]	
	沸石	草甸土	0.17	8.06	5.03	5.04~5.47	1%、3%、6%	盆栽	有效态Cd降低18.2%~28.3%,残渣态Cd增加14.1%	—	[18]	
		粉质黏土	0.10	—	5.2	—	1.5%、3%	盆栽	CaCl ₂ -Cd降低39.0%~61.78%,TCLP-Cd降低5.2%~18.18%	Cd的生物累积指数降低41.4%	[19]	
	膨润土	砂质黏土	5.00	—	8.2	—	0.5%~5%	盆栽	MgCl ₂ -Cd降低11.1%~42.5%,残渣态Cd增加3.0%~54.3%	水稻籽粒中Cd含量降低68%	[20]	
	蒙脱石		0.43	—	5.38	—	1.5~4.5 kg·m ⁻²	大田	—	青菜中Cd含量降低13%~33%	[21]	
			0.551	—	6.38	—	0.5%	盆栽	DTPA-Cd降低55.3%,非根际土壤DTPA-Cd降低54.9%	糙米Cd含量降低43.6%	[22]	
	坡缕石(凹凸棒石)	水稻土	1.68	7.38	5.44	5.87~5.83	1.00~2.00 kg·m ⁻²	大田	CaCl ₂ -Cd降低33.0%~38.1%,TCLP-Cd降低11%~32%	水稻籽粒中Cd浓度降低23%~56.4%,植物有效态Cd降低20.9%~25.1%	[16]	
5.00			—	5.67	5.59	2.5%~5%	盆栽	CaCl ₂ -Cd降低23.7%,TCLP-Cd降低33.1%,MgCl ₂ -Cd降低34.7%	—	[22]		
金属氧化物	炉渣	砂质黏土	2.45	10.57	5.22	5.63~7.96	2%、5%	盆栽	Ca(NO ₃) ₂ -Cd降低98.0%	生菜Cd含量降低21%~28%	[23]	
	针铁矿	沙壤土	77	—	7	8.38~8.56	1%、2%	盆栽	不稳定形态Cd降低16.0%	—	[24]	
	赤泥	砂质黏土	2.45	11.32	5.22	8.10~9.35	2%、5%	盆栽	Ca(NO ₃) ₂ -Cd降低88.2%、98.2%	小麦中Cd含量降低47.0%	[25]	
		麦田土壤	12	11.28	8.30	8.29~9.01	1%~5%	大田	MgCl ₂ -Cd降低36.80%~72.00%	—	[26]	
	粉煤灰		34.08	10.4	7.1	7.42~7.32	0.5%、1%	盆栽	DTPA-Cd降低44.0%	—	[27]	
			3.85	12.77	5.54	7.20	1%~10%	盆栽	DTPA-Cd降低88%~94%	白菜根部Cd含量降低2%~64%	[12]	
	钢渣	矿区土壤	9.30	8.79	6.72	6.90	5%、20%	盆栽	DTPA-Cd降低27.5%、41.9%,MgCl ₂ -Cd降低56.0%	—	[7]	

高,施入土壤使土壤重金属总量及有效态含量增加,且大量施用易溶性磷材料可能使有效态磷流失,而成为附近水体富营养化的潜在来源,其次施用含磷材料会增加砷(As)、硒(Se)和锑(Sb)等含氧阴离子的浸出量,造成潜在二次污染风险^[34],因此,在实际应用时应控制含磷材料施用量,评估其长期环境效益。

1.1.2 石灰类材料

典型石灰类物质包括石灰、氢氧化钙、钙镁氧化物、碳酸盐矿物、碳酸钙镁矿物、白云石、方解石等^[12,35-36],可有效提高土壤pH值(表1),对Cd污染土壤具有显著修复效果(图1)。石灰类材料的高pH值和高CO₃²⁻含量被认为是降低Cd迁移率的主要原因^[37-39]。钟倩云等^[14]研究发现碳酸钙显著提高土壤pH值,土壤交换态Cd降低了35%。任露陆等^[38]的研究结果表明施用8 g·kg⁻¹碳酸钙和氢氧化钙后土壤pH分别提高2.58、3.38个单位,施用碳酸钙后铁锰氧化物结合态及残渣态Cd含量分别由22.9%、22.8%增至23.7%、23.3%,可交换态及有机结合态含量由33.0%、16.6%分别降至25.1%、4.7%,但氢氧化钙的添加对Cd的形态影响效果并不明显。

大量研究表明在实际应用中,长期频繁施用石灰类钝化材料会使表土结皮、土壤板结,降低土壤透气、透水性能,造成土壤结构破坏及养分流失,且碱性条件不利于As、钼(Mo)等阴离子的固定,并会增加土壤铝毒性^[37,39],后期土壤中的活性酸、潜性酸及种植作物根系呼吸作用分泌的有机酸等产生缓冲作用,使土壤pH值呈先升高后缓慢回落趋势^[36],导致土壤中钝化的Cd重新活化。在施用石灰类物质时,应注意石灰类物质钝化材料与其他材料进行复配的比例、施用量及长期钝化效应评估。

1.1.3 黏土矿物

我国黏土矿物资源丰富且成本较低,被广泛应用于Cd污染土壤原位钝化修复技术中。常见黏土矿物材料可分为1:1型层状硅铝酸盐(高岭石)、2:1型层状硅酸盐(蒙脱石、膨润土、海泡石、坡缕石)、架状硅铝酸盐沸石、硅质岩石硅藻土等^[8,40],其具有独特的层状分子结构、较高孔隙率、较大比表面积,对Cd有较强离子交换能力及吸附能力,其对Cd的钝化修复效果已被国内外许多研究证实(表1)。海泡石为纤维状水合硅酸镁,由镁氧八面体和硅氧四面体交替构成,对Cd具有较好的吸附固定能力。张迪等^[11]将2.5%海泡石施入Cd污染农田土壤后pH值增加0.43个单位,土壤中Cd有效态含量降低49.12%~75.44%,

作物中Cd含量降低71.88%~75.44%,将Cd由不稳定形态向更稳定的碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态转化,改变Cd在土壤中的赋存形态进而有效降低土壤中Cd有效态含量。

但黏土矿物结构类型、来源、矿物成分有所差异,导致修复效果不同(表1)。黏土矿物除坡缕石和海泡石结构为层链状,其余多数为层状结构,结构对Cd污染土壤的稳定效果表现为2:1型层状硅酸盐优于1:1型层状硅铝酸盐,原因在于2:1型硅酸盐矿物相较于1:1型膨胀系数较大,因层间电荷分布不均匀更易产生负电荷,有利于Cd²⁺吸附中和负电荷实现电荷平衡,层间结构中Fe、Mg、Al、Si等不等价同晶替代也较多^[27,41-43]。王林等^[42]通过盆栽试验发现3种天然黏土矿物对Cd污染修复能力从大到小依次为海泡石、膨润土、高岭石。张金秀等^[43]的研究表明3种黏土矿物对Cd污染土壤修复效果从大到小表现为钠基膨润土、沸石、硅藻土。

黏土矿物适用于偏酸性土壤,针对轻中度污染农田土壤有较好的钝化效果,但黏土矿物仍存在吸附容量有限、金属结合常数相对较小、负荷能力低、对重金属选择性低等限制因素,导致其使用剂量大^[44-45]。可通过表面改性(高温煅烧改性、酸活化、有机改性)、层间域改造(插层改性、层间插入聚合物)等措施对黏土矿物进行改性,或与其他钝化材料复合施用提高黏土矿物吸附容量及其对Cd的吸附能力^[45]。郭炜辰等^[19]采用氯化钙、氯化铵改性沸石与天然沸石室内培养修复Cd污染土壤,研究表明30 d后土壤有效态Cd含量较对照分别降低27.70%、30.82%、26.31%。

在实际应用中,还需加强对黏土矿物改性技术研究,同时探寻合适的复配材料及适宜的复配比例和添加量,并分析黏土矿物的化学成分和矿物成分,评估其环境效益,实现在兼顾经济效益、环境效益的前提下,对Cd污染农田土壤的高效钝化修复。

1.1.4 金属氧化物类

工业金属废渣产生的铁、铝、锰等天然或合成的氧化物被证明对Cd具有较强的吸附和固定作用,可有效降低土壤中Cd的移动性及有效性^[46],包括赤泥、炉渣、针铁矿、硫酸亚铁、赤铁矿、水钠锰矿等,材料对Cd的固定效率主要取决于其结构特性及其中铁、铝、锰氧化物,磷酸盐,硅酸盐和碱性物质的含量^[46-49]。

赤泥富含铁、铝氧化物,呈碱性,pH可达11~13(表1),具有多孔结构和较大比表面积,对Cd有较好的吸附性能,可提升土壤pH值,赤泥表面的活性吸附

位点可结合水溶态及交换态 Cd, 促进酸提取态向铁锰氧化物结合态转化^[47]。周睿等^[25]采用 5% 的赤泥添加量使受重金属污染的石灰性土壤 pH 值显著提高 0.84 个单位, 土壤中可交换态 Cd 含量降低了 72.0%, 而铁锰氧化物结合态和残渣态 Cd 分别增加了 10.3%、8.4%。ZHOU 等^[48]采用 5% 赤泥修复 Cd 污染土壤, 与对照土壤相比, 土壤 pH 值增加约 1 个单位, 土壤有效态 Cd 含量降低 29.0%。

金属氧化物的组成复杂、粒度微细并可能含有有毒有害物质, 会对土壤微生物和酶活性产生负面影响, 如赤泥中钠的含量较高, 可能会造成潜在的盐度积累问题, 因此, 金属氧化物类钝化材料在实际应用时, 应充分评估其环境效益, 包括其组成成分、潜在危险元素等对土壤造成二次污染的可能性。通过对金属氧化物进行酸化、热活化、纳米化或改性处理等措施降低其有害影响, 同时优化其对 Cd 的钝化效果^[47-48]。史力争等^[26]所采用的酸改性赤泥, 表面结构得到了优化, 材料中铁、铝、钙等元素增加, 可提供更多表面吸附位点, 添加量为 0.5%、1% 时土壤 pH 分别增加 0.41、0.12 个单位, DTPA-Cd 含量降低 11.66%~27.78%, 钝化效果优于原赤泥材料。

1.2 有机类钝化材料

1.2.1 农作物秸秆

我国秸秆资源丰富, “农用优先, 还田为主”的秸秆利用模式已成为秸秆资源化利用的主要方式, 常用的还田秸秆来源于水稻、油菜、玉米、棉花等作物, 秸秆还田可提高土壤肥力、补充土壤养分、改良土壤、提高土壤缓冲能力, 秸秆还田通过改变土壤的基础性质影响土壤 Cd 的积累、有效态含量变化及其在土壤中的分配转化, 进而影响土壤-作物系统中 Cd 的迁移富集过程^[49-53]。XU 等^[51]的研究表明水稻秸秆使 HCl 提取态 Cd、酸可溶态 Cd 分别降低 11.6%、92.0%, 有机结合态 Cd 增加 77.4%~164.8%; 小麦秸秆使 HCl 提取态 Cd 降低 18.8%, 种植作物秸秆 Cd 含量降低 66.9%。但也有研究表明大量秸秆还田有增加土壤 Cd 积累、提高 Cd 活性的风险。YI 等^[52]的研究指出, 秸秆移除是稻田土壤 Cd 最主要的移除方式, 秸秆还田有利于腐植酸的合成, 增加了土壤对 Cd 的吸附, 同时使得秸秆中富集的 Cd 归还稻田。吴佳琪等^[53]开展的长期秸秆还田定位试验表明, 常量 (9 600 kg·hm⁻²) 秸秆还田处理下较常规施肥处理降低了土壤总 Cd 及有效态 Cd 含量, 但在 37 年内大量 (19 200 kg·hm⁻²) 秸秆还田处理下, 土壤总 Cd 含量增加 11.2%~21.8%, 有效态 Cd

提高 31.6%~59.9%。

因此, 在 Cd 污染农田土壤进行秸秆还田应控制还田秸秆量, 评估秸秆中污染物含量及其环境效益, 以免造成 Cd 的二次污染。

1.2.2 有机肥

有机肥主要包括畜禽粪便、绿肥、堆肥等, 在腐化和稳定过程中, 微生物和酶类可加速有机废物的降解, 最终转化为含有大量带有羧基和羟基表面官能团的腐殖质, 增加土壤有机质含量, 同时增加土壤对 Cd 的吸附能力且其官能团可与 Cd 形成配位络合物, 从而降低土壤有效态 Cd 含量, 改变 Cd 在土壤中的迁移性^[54-57]。MOHAMED 等^[54]的研究表明, 施加猪粪有机肥后酸性 Cd 污染土壤 pH 提高了 1.44 个单位, 土壤中酸可溶性 Cd 降低 25%~92%, 有机结合态 Cd 增加 20.0%~108.4%。张佳等^[55]的研究表明, 施入 1.125~4.5 t·hm⁻² 菜籽渣堆肥显著增加酸性 Cd 污染土壤有机质含量, 使土壤 pH 增加 0.16~0.56 个单位, 酸可提取态 Cd 降低 7.77%~36.41%, 而可还原态及可氧化态 Cd 增加, 且有效提高了土壤中微生物生物量及土壤酶活性。刘巍等^[56]的研究发现, 稻田施用 10~40 t·hm⁻² 作物秸秆类生物有机肥可使土壤酸可提取态 Cd 降低 6.33%~22.42%, 可还原态和可氧化态 Cd 分别增加 10.41%~28.21%、27.63%~55.26%, 但残渣态 Cd 并无显著变化。薛毅等^[57]的研究表明, 连续 4 年施用 2.25 t·hm⁻² 鸡粪有机肥导致早稻、晚稻、双季稻糙米 Cd 含量分别降低 28%~45%、43%~56%、28%~56%, 稳定提升土壤 pH 0.1~0.3 个单位, 双季稻土壤有效态 Cd 含量降低 6%~7%, 交换态 Cd 含量降低 11%, 有机结合态 Cd 含量提高 14%。

研究表明长期或大量施用有机肥对土壤中 Cd 可能存在两种截然相反的影响, 有活化 Cd 的风险, 罗遥等^[58]的田间定位试验结果表明, 随着秸秆有机肥施用量增加, 土壤 pH、有效磷等养分含量呈先增加后减少的趋势, 有机质呈上升趋势, 添加量为 20 t·hm⁻² 时耕作层土壤 Cd 有效态含量降低 31.26%, 施用量提高时, 土壤有效态 Cd 含量反而增加。何雨帆等^[59]的研究表明, 增加腐植酸中胡敏酸 (HA) 用量可使小白菜中 Cd 含量降低 22.95%, 而富里酸 (FA) 则会促进小白菜对 Cd 的富集。原因在于腐植酸对 Cd 的植物有效性与其分子组成密切相关, 高分子有机酸胡敏酸含有多种官能团, 导致土壤溶液发生去质子化, 进而提高土壤对 Cd 的固持能力; 另一方面, 腐植酸中的富里酸作为低分子量有机酸, 可能具有活化土壤 Cd 的作

用^[60],当有机物料中HA与FA含量比 $\geq 7:3$ 时,其对Cd植物有效性表现为抑制效应,当HA与FA含量比 $< 5:5$ 时常表现为活化效应^[59-62]。

值得注意的是,由于有机肥来源及成分复杂,动物粪便可有机肥或其他生物废弃物中含有超标重金属,大量施用可能导致农田土壤Cd总量及其生物可利用部分增加或非目标重金属含量(如As、Pb等)增加^[55]。因此,选择有机物料作为Cd钝化材料时,有必要进行长期动态监测,以评估其环境效益及修复持续性。

1.2.3 生物炭

生物炭作为一种新型高效Cd污染土壤修复材料,在有机类钝化材料中占据重要的地位。生物炭可直接吸附固定Cd或通过影响土壤的pH、阳离子交换量、矿物成分和有机质等间接影响Cd的固定,及土壤中Cd的迁移性和生物可利用性,对土壤中Cd具有较好的吸附钝化效果^[63]。ABBAS等^[64]研究发现在Cd污染土壤中添加1.5%~5%水稻秸秆生物炭后,土壤pH值提高0.04~0.17个单位,土壤中有效态Cd降低20%~54%,水稻籽粒中Cd含量降低26%~57%。

生物炭的钝化效果受其自身性质和土壤条件及二者相互作用的影响,生物炭的来源、制备条件(制备工艺、热解条件)等决定其表面特性(孔隙结构、比表面积)、物化性质(pH值、灰分含量)等。植物源生物炭富含纤维素、木质素和含氧官能团,因此pH及比表面积高于动物源生物炭和泥炭,而其灰分含量、阳离子交换量低于后两者。通常制备热解温度越高,越有利于碱性官能团的形成和保留,提高生物炭的炭化程度,进而提高其pH、灰分含量和缓冲性能等,有利于土壤条件的改善及Cd的吸附固定,且能将其含有的有毒物质(重金属、多环芳烃等)通过热解蒸发而去除^[65-70]。

LU等^[65]的研究表明秸秆生物炭对Cd的钝化效果优于竹制生物炭,稻草生物炭的木质素含量较低,二氧化硅和钾含量较高,且pH值高于竹制生物炭。陈乐等^[66]的土壤培养试验结果表明,水稻秸秆对Cd的钝化效果优于谷壳生物炭,原因在于水稻秸秆生物炭的pH、灰分和其他元素含量均高于谷壳生物炭,且比表面积和孔隙结构较发达,酸性官能团与碱性官能团比值较高。武瑞平等^[67]研究发现800℃热解温度下制备的污泥生物炭钝化Cd效果优于300℃下制备的污泥生物炭,说明高温有利于增大生物炭比表面积。黄连喜等^[68]的研究表明不同生物炭材料对土壤有效态Cd含量钝化效果表现为生物燃气副产物生物炭>

80~120目椰壳生物炭>花生壳生物炭>水稻壳生物炭,施用后蔬菜地上部Cd含量降幅为41.9%~94.1%,且生物炭粒径越小,钝化效果越显著,而小麦生物炭降低效果不显著的原因在于其本底Cd含量较高。

然而,在实际应用中,生物炭的稳定性及生物炭对Cd的物理吸附能力有限,为增强其对Cd污染土壤修复性能,可通过特定的生物炭制备方法(不同原料、热解温度等)和改性技术(化学活化、有机改性、金属盐及氧化物改性、磁性吸附剂复合)制备针对Cd污染土壤的功能性生物炭,拓展改性生物炭的应用^[69-70]。生物炭和土壤介质存在复杂性,为达到预期的效果并避免对土壤生态系统造成不利影响,需对土壤污染情况、生物炭施用量、土壤性质及本底重金属含量、作物-Cd-土壤-生物炭相互作用等多种因素进行综合评估,从而针对土壤性质定向制备适宜的生物炭。

1.3 复合材料

由上述内容可知,单一钝化材料在实际应用中存在一定的局限性:无机钝化材料修复Cd污染土壤效果明显,但由于其本身养分含量较少,不利于土壤的长期稳定;有机钝化剂虽能改善土壤理化性质,提升土壤环境质量,但大多存在修复速度慢,短期内难以取得较优效果(表2)。因而对污染程度较高或多种重金属复合污染土壤而言,采用单一钝化剂往往很难达到理想的修复效果。较多研究将不同钝化材料进行复配来修复Cd污染农田土壤,规避个别材料的缺点,综合多种复配材料优势,以获得较好修复效果,同时兼顾材料的经济效益和环境效益。

1.3.1 有机+无机类

有机+无机类复合材料可利用有机材料缓解无机钝化材料的高碱性对土壤pH值、养分等造成的不利影响,无机材料易与Cd形成难溶物,缓解有机材料活化Cd的风险。赵家印等^[74]采用磷矿粉、碳酸钙、凹凸棒石等无机材料与有机肥配施,来缓解有机肥活化土壤中Cd的风险,其中碳酸钙缓解效应最好。ZHOU等^[48]的研究发现5%堆肥、赤泥使土壤中有效态Cd含量分别降低13%、40%,而5%堆肥与赤泥配施时降低50%,即堆肥与赤泥二者配施钝化材料修复效果优于单一材料修复效果。方雅瑜等^[75]的研究发现单施有机肥、赤泥与有机肥配施使土壤pH分别提升0.36~0.90、0.88~1.30个单位,水稻籽粒Cd含量降幅分别为23.47%~25.49%、42.11%~47.85%,土壤有效态Cd含量分别降低7.15%~34.26%、4.68%~26.25%,即赤泥与有机肥配施对Cd钝化修复效果优于单施有机肥处

表2 有机钝化材料类型及其钝化效果

Table 2 Types of organic passivation materials and their passivation effects

钝化材料 Passivation materials	种类 Species	土壤类型 Types of soil	土壤Cd含量 Cd contents of soil/(mg·kg ⁻¹)	材料pH Material pH	土壤pH Soil pH		材料施用量 Dose	试验方法 Test methods	钝化效果 Passivation effects		参考文献 References
					钝化前 Before passivation	钝化后 After passivation			土壤 Soil	作物 Crop	
农作物 秸秆	水稻秸秆	水稻土	2.00	7.35	6.04	6.61	23.2 t·hm ⁻²	大田	可溶性Cd降低92.0%以上,有机结合态Cd增加77.4%~164.8%	玉米幼苗、茎秆中Cd含量分别降低69.5%、67.1%	[51]
	小麦秸秆	水稻土	2.00	7.62	5.65	5.85	1%、2%	盆栽	Cd有效性降低18.8%	玉米幼苗、茎秆中Cd含量分别降低66.9%、66.4%	[51]
生物炭	生物炭	—	10.0	—	3.57	3.64-4.81	1%~10%	盆栽	TCLP-Cd降低6.81%~23.31%	—	[69]
	生物炭	沙壤土	24	10.24	5.65	5.85	1%~10%	盆栽	CaCl ₂ -Cd降低14.0%~70.6%	一茬、二茬甘蓝中Cd含量分别降低47.4%~73.2%、65.5%~96.2%	[15]
生物炭	生物炭	砂质黏土	0.10	—	5.2	6.31、6.5	1.5%、3%	盆栽	CaCl ₂ -Cd降低65.8%~72.9%,TCLP-Cd降低31.2%~37.7%	—	[18]
	生物炭	潮土	0.49	8.06	8.52	8.54-8.67	0.1%~0.5%	大田	DTPA-Cd降低30.2%,可交换态Cd降低7.9%~5.1%	—	[70]
生物炭	—	—	0.037	8.08	6.04	8	3%	大田	有效态Cd降低41.3%	作物籽粒中Cd含量降低85.9%	[71]
	小麦秸秆 生物炭	稻田土壤	5.00	10.40	5.40	6.40-6.50	20-40 t·hm ⁻²	大田	CaCl ₂ -Cd降低63.6%~74.5%	水稻秸秆Cd含量降低57.8%~60.6%,籽粒Cd含量降低43.1%	[16]
生物炭	水稻秸秆 生物炭	砂质黏壤土	2.86	10.0	7.33	7.39-7.52	1.5%、3%、5%	盆栽	—	作物根系、秸秆和籽粒中Cd含量降低35.0%、47.2%和57.1%	[64]
	有机肥	鸡粪	水稻土	0.488	8.38	5.53	5.55-5.57	2.25 t·hm ⁻²	大田	土壤有效态Cd降低12.4%~13.0%	早稻、晚稻籽粒中Cd含量降低41.09%、55.9%
腐植酸	—	—	52	—	7.66	7.68-7.74	3%~10%	盆栽	有效降低TCLP-Cd,最大还原效率50.7%	—	[62]
	堆肥	矿区废土	1.26	8.09	7.65	8.08	25%	盆栽	—	胡萝卜中Cd含量降低28.0%~34.0%	[73]

理。赤泥本身含有有害元素,有机材料可增加土壤有机质含量,改善土壤理化性质,二者配施可有效减缓大剂量赤泥对土壤的潜在负面影响。

1.3.2 无机+无机类

无机与无机材料的复合施用可综合材料优点,协同增强单一材料对Cd的修复效果。LEE等^[23]的研究发现赤泥、炉渣单施下土壤中硝酸钙提取态Cd含量分别降低88%~98%、17%~24%,而赤泥与石灰石复合材料配施下硝酸钙提取态Cd降幅达97%~98%,复合钝化剂有效提高单一材料钝化效果。鄢德梅等^[76]通过田间试验研究发现,石灰与海泡石组配施用土壤中有效态Cd降低43.79%,而钙镁磷肥、石灰与海泡石三者组配施用土壤有效态Cd含量降低46.97%,多种材料复合施用钝化修复效果较优,主要是由于钙镁磷肥中磷酸根离子与土壤中Cd²⁺通过络合沉淀等作用生成磷酸镉沉淀,增强了石灰、海泡石组配对土壤有效态Cd的钝化效果。

1.3.3 有机+有机类

有机+有机类复合材料多采用生物炭与其他有机物料复配。生物炭作为有机类钝化材料对Cd具有

较好的吸附固定作用,采用生物炭与其他有机类材料配施,可在保证钝化效果的同时有效改善土壤。TANG等^[77]研究发现生物炭、堆肥单施较对照处理分别降低Cd有效态含量65.8%、69.6%,而二者复合配施降幅达87.1%,复合材料明显增强钝化效果。郭军康等^[78]研究发现生物炭和腐植酸单施时土壤中有效态含量分别降低28.76%、22.06%,而不同比例生物炭与腐植酸复配降低土壤中有效态Cd含量达22.06%~47.90%,同时油菜地上部位Cd的累积量下降30.76%~90.79%。

1.4 原位钝化材料成本效益分析

在实际应用中,Cd污染农田土壤原位钝化修复材料成本效益存在较大差异,大部分材料本身成本较低,多来源于天然材料或生产生活废弃物,但实际应用成本包括运输、用工等附加费用,根据市场调查,常用土壤钝化修复材料如钙镁磷肥、生石灰、膨润土(有机改性)、沸石粉、赤泥、生物炭、农作物秸秆等价格区间分别约600~850、250~500、240~600、450~600、240~500、400~3 200、500~700元·t⁻¹,新型纳米材料相对更高,且材料被改性或细粉化后价格升高,大部分改性

或新型材料仅处于开发研究阶段。

2 不同钝化材料的修复机理

2.1 含磷材料

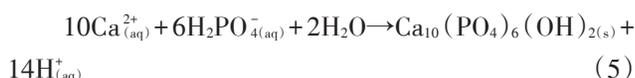
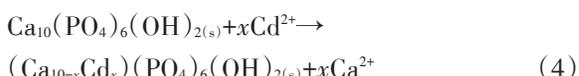
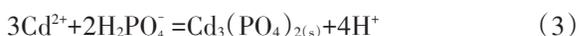
含磷材料对Cd钝化机理主要包括以下4个方面:

(1)改变土壤理化性质:含磷材料溶解时消耗土壤溶液中 H^+ (式1)或与土壤中可变电荷成分(铁、铝氧化物等)反应,增加土壤表面负电荷(式2),促进Cd与磷酸盐形成沉淀络合物^[79]。

(2)沉淀络合:含磷材料中磷酸解离溶解过程产生的磷酸根离子(式1)与 Cd^{2+} 发生共沉淀、表面络合作用,易溶性磷酸盐与 Cd^{2+} 形成磷酸镉沉淀 $[Cd_3(PO_4)_2]$ ^[79](式3),难溶性磷酸盐先溶解后与 Cd^{2+} 形成环境稳定性更强的磷镉羟基矿类物质 $(Ca_{10-x}Cd_x)(PO_4)_6(OH)_2$ ^[6](式4)。

(3)离子交换作用:含磷材料溶解过程中 Cd^{2+} 与含磷矿物晶格中阳离子发生同晶置换后被固定(式4),进而降低Cd的活性及其迁移性^[33]。

(4)直接/诱导吸附作用: Cd^{2+} 被含磷材料表面直接吸附固定或 $H_2PO_4^-$ 等阴离子诱导吸附反应形成磷酸盐沉淀[如 $Cd_3(PO_4)_2 \cdot X$, $X=F/Cl/B/OH$](式5)^[6,33,80]。



2.2 石灰类物质

石灰类钝化材料主要用于调节土壤酸度,通过提高土壤pH值影响土壤氧化还原电位等,进而影响 Cd^{2+} 在土壤中的吸附、沉淀、络合等生物化学行为,降低Cd活性,其可能的机制包括:

(1)提高土壤pH:石灰类物质的碱性可中和土壤中的活性酸,一方面 H^+ 被消耗, OH^- 增加,促进重金属离子形成氧化物沉淀;另一方面土壤胶体表面负电荷增加,增强土壤中的黏土、有机质或铁铝氧化物螯合 Cd^{2+} 的能力,进而影响Cd的吸附与解吸^[12]。

(2)水解共沉淀反应:石灰类材料水解产生 OH^- 、 CO_3^{2-} ,与 Cd^{2+} 形成土壤吸附点位亲和性强的氢氧化物沉淀、碳酸盐沉淀、金属-碳酸盐共沉淀物或金属氧化物等溶解度较低的化合物,降低Cd活性^[81]。

(3)离子竞争交换反应:含钙钝化材料中 Ca^{2+} 与 Cd^{2+} 具有相似的化学性质, Ca^{2+} 是 Cd^{2+} 的主要竞争者,在土壤-材料体系可实现同晶替代,在植物根系上竞争盐基离子吸收点位^[81]。

2.3 黏土矿物

黏土矿物降低Cd活性作用机制在于:

(1)直接/离子交换吸附:一方面黏土矿物具有较大的比表面积,表面或间域的吸附离子与 Cd^{2+} 发生晶格扩散,对Cd具有良好的吸附性能;另一方面在矿物晶格内、表面羟基结构边缘通过断裂或解离作用与土壤中 Cd^{2+} 发生同构取代、同晶置换,表面提供负电荷、不饱和电荷进一步吸附固持 Cd^{2+} ,土壤pH<6.5时为离子交换吸附,pH≥6.5时为配位吸附和离子交换双吸附^[82-83]。

(2)共沉淀作用:黏土矿物水解释放的阴离子 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 等与 Cd^{2+} 反应形成难溶沉淀物,改变Cd赋形态降低其活性^[83-85]。

(3)表面配合作用:一方面黏土矿物含有大量 SiO_4^{4-} 、 AlO_4^{5-} 基团,使颗粒表面带负电,通过正负电荷之间的吸引作用与Cd发生配合作用;另一方面表面硅羟基($Si-OH$)及层间 SiO^- 可与 Cd^{2+} 发生配合反应,形成如Cd-硅酸盐等溶解度较低的沉淀物^[41,83]。

2.4 金属氧化物类

赤泥用于Cd污染土壤修复时,其高pH、富含铁氧化物是固定Cd的主要原因。可能的钝化机制包括:

(1)静电吸附作用:金属氧化物表面羟基发生离子化或电离化($-M-OH+H^+=M-OH^+$,M代表Fe、Mn等)产生可变电荷,有利于与 Cd^{2+} 实现静电吸附,且消耗土壤中 H^+ ,提升土壤pH^[46,85-88]。

(2)特异性吸附沉淀:赤泥具有较大的比表面积,能提供较多活性吸附位点^[87],有效吸附 Cd^{2+} ,材料中铁铝氧化物与Cd形成 $Fe-O-Cd$ 等难溶化合物^[47,86]。

(3)表面络合作用:铁锰氧化物颗粒表面羟基官能团络合 Cd^{2+} 形成较为稳定的络合物。

(4)氧化还原作用: Cd^{2+} 被吸附在金属氧化物材料表面,发生氧化还原反应改变 Cd^{2+} 的存在形态,影响其迁移活性和吸附解吸过程^[86]。

(5)离子交换:材料晶格内部孔道中 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等阳离子与 Cd^{2+} 发生交换,有效固定Cd,降低其有效性及迁移性^[86]。

2.5 农作物秸秆

还田农作物秸秆在土壤微生物作用下发生矿化和腐殖质化影响土壤pH、有机质等理化性质,其钝化

Cd的机制可能在于:

(1)影响土壤理化性质:秸秆中的矿质元素释放,使土壤中溶解性有机物(DOM)和固相有机物(如腐殖质)等增加,进而影响土壤中Cd的赋存形态和活性^[87-88]。

(2)有机络合、螯合作用:农作物秸秆分解产生的大量有机酸与Cd²⁺形成有机络合离子,有机质活性官能团促进Cd从高活性形态向惰性形态转化,形成稳定的螯合物^[50]。

(3)吸附沉淀:农作物秸秆富含纤维素、木质素和二氧化硅,可为络合Cd²⁺提供结合位点^[11],进而与有机物分解后转化的碳酸盐形成沉淀;其次秸秆还田分解过程会消耗土壤中大量氧气,使得土壤环境处于还原状态,而土壤中Cd²⁺易与S²⁻之间形成CdS沉淀,降低土壤中Cd的有效性。

(4)作物生理响应机制:秸秆还田能通过影响作物生理情况或营养情况提高水稻根系细胞壁固定和液泡区隔化作用,从而影响Cd在作物中的迁移、吸收和积累^[89]。

秸秆还田下土壤Cd生物有效性的变化机制仍存在高度复杂性和不统一性。

2.6 有机肥

有机肥对Cd的固定机制主要在于:

(1)改变土壤理化性质:影响土壤pH、有机质、有效磷等,一方面有机肥中有机阴离子与铝铁氢氧化物中的OH⁻发生配位交换反应,使OH⁻增加,促进Cd²⁺形成氢氧化物沉淀;另一方面土壤中H⁺浓度降低,活性基团对Cd竞争吸附作用增强,从而降低Cd有效性,但有机物料在土壤中的矿质化过程产生的CO₂和腐殖化过程中产生的有机酸会导致土壤pH降低^[55]。

(2)官能团螯合、络合作用:有机肥中有机质、腐植酸含多种官能团(羧基、羟基、羰基及氨基等),可与Cd²⁺进行络合、螯合,使Cd²⁺形成不易被作物吸收的络合化合物或螯合物,降低Cd²⁺的有效性^[56],腐植酸与Cd形成的络合物溶解性受腐植酸中胡敏酸、富里酸与Cd的比例影响,通常胡敏酸与Cd形成难溶的化合物,而当富里酸与重金属之比大于2时有利于形成水溶性络合物,小于2时利于形成难溶性络合物^[85]。

有机肥来源及成分复杂,农田土壤类型多样,作物对Cd的生物耐性等存在差异,因而有机肥对作物吸收和积累Cd的调控机制复杂。

2.7 生物质炭

生物质炭可通过络合、离子交换、沉淀、吸附等作

用有效固定Cd²⁺,降低Cd的生物有效性^[90-93]。主要机制如下:

(1)静电吸附作用:取决于生物炭表面化学键组成和Cd²⁺的扩散效应,生物炭多孔的碳质结构中含氧官能团能使生物炭颗粒表面带净负电荷,形成活性吸附位点,促进带电荷生物炭材料对Cd²⁺的静电吸附,限制Cd迁移率,且生物炭多为碱性,高pH消耗H⁺有利于生物炭产生表面负电荷,促进材料对Cd的吸附,碳化温度是影响生物炭表面官能团静电作用的主要因素^[92-93]。

(2)离子交换:生物炭具有较高阳离子交换量(CEC),表面含氧官能团、带阴阳离子、质子与Cd²⁺进行交换反应,即吸附Cd²⁺,并向土壤中释放Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺,降低土壤中Cd有效性^[94];

(3)络合作用:低矿物含量的生物炭表面芳香官能团、羟基、羧基和羰基等与Cd²⁺进行表面络合形成配合物,增加土壤对Cd的特异性吸附作用,降低其活性^[95]。

(4)沉淀作用:生物炭中碱性物质(碳酸盐、磷酸盐等)可与Cd²⁺形成难溶沉淀物质,且生物炭多呈碱性,可中和土壤中酸性物质,形成Cd的氢氧化物沉淀^[94-96]。

(5)改变土壤理化性质:生物炭提高土壤pH、溶解性有机碳(DOC)、硫酸盐及阳离子交换量等,通过影响土壤-Cd相互作用间接影响Cd迁移性及生物有效性^[97-99]。

生物炭或改性生物炭对Cd的钝化修复并非单一机制,往往是多种修复机制协同作用,从而增强其对Cd的修复效果,但不同原材料、制备工艺、土壤条件下主导机制也有所差异。

3 展望

农田土壤Cd污染对经济发展、生态环境、食品安全、国民健康等都构成极大威胁,原位钝化技术是一项修复效果较好、可操作性强、环境风险小、应用前景广阔的解决方案,针对Cd污染农田土壤的原位钝化修复技术,要实现高效、持久且低成本的规模化治理,还需进一步探讨以下几个方面问题:

(1)钝化材料的长效性及作用机制研究。钝化材料未改变土壤Cd的总量,仅利用钝化材料对Cd的吸附沉淀、络合、离子交换、氧化还原等作用改变Cd赋存形态,降低其在环境中的活性、迁移性及生物可利用性,但钝化后的Cd在土壤-作物系统中,存在再次

活化潜在风险,其修复效果长效性有待进一步研究。此外,各钝化材料对Cd的具体钝化机制尚不明确,需进行全面系统的研究,扩大研究尺度,采用同位素标记等技术深入探讨钝化材料-Cd-土壤-作物之间的相互作用。另外,对钝化材料的施用与土壤矿物、酶活性及微生物相互作用的认知仍不深入,进一步探究钝化材料作用机制,有利于更好地解释钝化效果、短期或长期的稳定性及其对环境的影响。

(2)钝化材料的环境、经济效益。应避免施用含有超量非目标重金属、环境负效应元素的钝化剂,以免造成二次污染。应对钝化修复效果进行长期监测,用综合评估模型、地理信息系统(GIS)等方法或工具,从宏观上评估长期稳定的修复效果、修复预警及风险防控。钝化修复成本效益存在差异,需综合性评估修复效果、经济及环境效益。

(3)新型钝化材料的研发及应用。为获取绿色、经济、高效、持久的钝化材料,需针对土壤污染状况加强新型钝化材料的研发及应用研究,开发其应用潜力,在提高修复效率的同时实现环境友好的目的。

参考文献:

- [1] 陈能场,郑煜基,何晓峰,等.《全国土壤污染状况调查公报》探析[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1689-1692. CHEN N C, ZHENG Y J, HE X F, et al. Analysis of the report on the national general survey of soil contamination[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9): 1689-1692.
- [2] AHMAD M, LEE S S, LEE S E, et al. Biochar induced changes in soil properties affected immobilization/mobilization of metals/metalloids in contaminated soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, 17(3): 717-730.
- [3] 王进进,杨行健,胡峥,等.基于风险等级的重金属污染耕地土壤修复技术集成体系研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2): 249-256. WANG J J, YANG X J, HU Z, et al. Research on the risk level-based technology integration for the remediation of heavy metals polluted farmland[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2): 249-256.
- [4] LWIN C S, SEO B, KIM H, et al. Application of soil amendments to contaminated soils for heavy metal immobilization and improved soil quality: A critical review[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2018, 64(2): 156-167.
- [5] 李晔,朱利军,刘成,等.改良剂对土壤重金属有效性及黄豆吸收重金属的影响[J]. 安全与环境学报, 2019, 19(5): 1737-1744. LI Y, ZHU L J, LIU C, et al. Effect of amendments on heavy metal availability in soil and uptake of heavy metals by soybeans[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2019, 19(5): 1737-1744.
- [6] SESHADRI B, BOLAN N S, CHOPPALA G, et al. Potential value of phosphate compounds in enhancing immobilization and reducing bioavailability of mixed heavy metal contaminants in shooting range soil[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 197-206.
- [7] 殷飞,王海娟,李燕燕,等.不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(3): 438-448. YIN F, WANG H J, LI Y Y, et al. Remediation of multiple heavy metal polluted soil using different immobilizing agents[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(3): 438-448.
- [8] 徐峰,黄益宗,蔡立群,等.不同改良剂处理对玉米生长和重金属累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 463-470. XU F, HUANG Y Z, CAI L Q, et al. Effects of different amendments on corn growth and accumulation of heavy metals[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 463-470.
- [9] 杨放,施泽明,孙璐,等.羟基磷灰石对成都平原水稻土中重金属的钝化效果研究[J]. 地球与环境, 2020, 48(5): 567-573. YANG F, SHI Z M, SUN L, et al. Study on the passivation effect of hydroxyapatite on heavy metals in paddy soils of Chengdu Plain[J]. *Earth and Environment*, 2020, 48(5): 567-573.
- [10] YANG L Q, LIU B L, LU Y Y, et al. Bioavailability of cadmium to celery (*Apium graveolens* L.) grown in acidic and Cd-contaminated greenhouse soil as affected by the application of hydroxyapatite with different particle sizes[J]. *Chemosphere*, 2020, 240: 124916.
- [11] 张迪,吴晓霞,丁爱芳,等.生物炭和熟石灰对土壤镉铅生物有效性和微生物活性的影响[J]. 环境化学, 2019, 38(11): 2526-2534. ZHANG D, WU X X, DING A F, et al. Effects of hydrated lime and biochar on the bioavailability of Cd and Pb and microbial activity in a contaminated soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(11): 2526-2534.
- [12] MAHAR A, WANG P, ALI A, et al. Impact of CaO, fly ash, sulfur and Na₂S on the (im)mobilization and phytoavailability of Cd, Cu and Pb in contaminated soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 134(Part 1): 116-123.
- [13] LIM J, AHMAD M, USMAN A R, et al. Effects of natural and calcined poultry waste on Cd, Pb and As mobility in contaminated soil[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 69(1): 11-20.
- [14] 钟倩云,曾敏,廖柏寒,等.碳酸钙对水稻吸收重金属(Pb、Cd、Zn)和As的影响[J]. 生态学报, 2015, 35(4): 1242-1248. ZHONG Q Y, ZENG M, LIAO B H, et al. Addition on uptake of heavy metals and arsenic in paddy fields[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2015, 35(4): 1242-1248.
- [15] HOUBEN D, EVRARD L, SONNET P, et al. Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.)[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2013, 57: 196-204.
- [16] BIAN R, LI L, BAO D, et al. Cd immobilization in a contaminated rice paddy by inorganic stabilizers of calcium hydroxide and silicon slag and by organic stabilizer of biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(10): 10028-10036.
- [17] LIANG X F, HAN J, XU Y M, et al. In situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite[J]. *Geoderma*, 2014, 235/236: 9-18.
- [18] BASHIR S, ZHU J, FU Q L, et al. Cadmium mobility, uptake and an-

- ti-oxidative response of water spinach (*Ipomoea aquatic*) under rice straw biochar, zeolite and rock phosphate as amendments[J]. *Chemosphere*, 2018, 194:579–587.
- [19] 郭炜辰, 杜立宇, 梁成华等. 天然与改性沸石对土壤 Cd 污染赋存形态的影响研究[J]. 土壤通报, 2019, 50(3):719–724. GUO W C, DU L Y, LIANG C H, et al. Effects of natural and ammonium chloride/calcium chloride-modified zeolites on cadmium speciation in contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2019, 50(3):719–724.
- [20] 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.
- [21] 李春生, 吴小贤, 陈玲霞, 等. 施加改性蒙脱石后对土壤和青菜中重金属镉含量的影响[J]. 现代农业科技, 2019(2):131–132. LI C S, WU X X, CHEN L X, et al. Effects of modified montmorillonite on cadmium content in soil and vegetables[J]. *Journal of Modern Agricultural Science and Technology*, 2019(2):131–132.
- [22] YE X X, KANG S H, WANG H M, et al. Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 289:210–218.
- [23] LEE S, KIM E Y, PARK H H, et al. In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products[J]. *Geoderma*, 2011, 161:1–7.
- [24] BARAGANO D, ALONSO J L, GALLEGO J R, et al. Zero valent iron and goethite nanoparticles as new promising remediation techniques for As-polluted soils[J]. *Chemosphere*, 2019, 238:124624.
- [25] 周睿, 魏建宏, 罗琳, 等. 赤泥添加对石灰性土壤中 Pb、Cd 形态分布及小麦根系的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(4):2560–2567. ZHOU R, WEI J H, LUO L, et al. Effects of red mud addition on fractions of Cd, Pb and wheat root growth in calcareous soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(4):2560–2567.
- [26] 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 L Z, CHEN H K, WU C, 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.
- [27] XU Y, LIANG X, XU Y, et al. Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: A review[J]. *Pedosphere*, 2017, 27(2):193–204.
- [28] PALANSOORIYA K N, SHAHEEN S M, CHEN S S, et al. Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: A critical review[J]. *Environment International*, 2020, 134:105046.
- [29] SU X J, ZHU J, FU Q L, et al. Immobilization of lead in anthropogenic contaminated soils using phosphates with/without oxalic acid[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 28(2):64–73.
- [30] HUANG G Y, GAO R L, YOU J W, et al. Oxalic acid activated phosphate rock and bone meal to immobilize Cu and Pb in mine soils[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 174:401–407.
- [31] PARK J H, BOLAN N, MEGHARAJ M, et al. Isolation of phosphate solubilizing bacteria and their potential for lead immobilization in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185:829–836.
- [32] SILVANO M, ALESSIA C, VINCENZO F. Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn[J]. *Chemosphere*, 2012, 86:354–360.
- [33] 周伏群, 梁成华, 杜立宇, 等. 不同施磷水平对土壤中重金属镉的钝化效果评价[J]. 水土保持通报, 2014, 34:68–72. ZHOU Y Q, LIANG C H, DU L Y, et al. Evaluation on passivation effect of cadmium in soil under different phosphate fertilizers levels[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2014, 34:68–72.
- [34] BOLAN N, MAHIMAIRAJA S, KUNHIKRISHNAN A, et al. Phosphorus-arsenic interactions in variable-charge soils in relation to arsenic mobility and bioavailability[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 463/464:1154–1162.
- [35] 陈远其, 张煜, 陈国梁, 等. 石灰对土壤重金属污染修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2016, 25(8):1419–1424. CHEN Y Q, ZHANG Y, CHEN G L, et al. Remediation of heavy metal contaminated soils by lime: A review[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(8):1419–1424.
- [36] RINKLEBE J, SHAHEEN S M. Miscellaneous additives can enhance plant uptake and affect geo-chemical fractions of copper in a heavily polluted riparian grassland soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 119:58–65.
- [37] 刘勇, 刘燕, 朱光旭, 等. 石灰对 Cu、Cd、Pb、Zn 复合污染土壤中重金属化学形态的影响[J]. 环境工程, 2019, 37(2):158–164. LIU Y, LIU Y, ZHU G X, et al. Effects of lime on chemical forms of heavy metals under combined pollution of Cu, Cd, Pb and Zn in soils[J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(2):158–164.
- [38] 任露陆, 吴文成, 陈显斌, 等. 碳酸钙与氢氧化钙修复重金属污染土壤效果差异研究[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(5):22–27. REN L L, WU W C, CHEN X B, et al. Different effects of CaCO₃ and Ca(OH)₂ on heavy metals remediation in contaminated farmland soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(5):22–27.
- [39] 黄柏豪, 吴秦慧姿, 肖亨, 等. 连施石灰对 Cd 污染土壤 Cd 形态及稻麦吸收 Cd 的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2020(3):138–143. HUANG B H, WU Q H Z, XIAO H, et al. Effects of continuous lime application on Cd morphology and Cd absorption in soils contaminated by Cd[J]. *China Soil & Fertilizer*, 2020(3):138–143.
- [40] XU Y, LIANG X, XU Y, et al. Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: A review[J]. *Pedosphere*, 2017, 27(2):193–204.
- [41] 朱维, 刘代欢, 陈建清, 等. 黏土矿物在土壤重金属污染中的应用研究进展[J]. 土壤通报, 2018, 49(2):499–504. ZHU W, LIU D H, CHEN J Q, et al. Research progress on the application of clay minerals in the remediation of cadmium polluted farmland[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2018, 49(2):499–504.
- [42] 王林, 徐应明, 孙扬, 等. 天然黏土矿物原位钝化修复镉污染土壤的研究[J]. 安全与环境学报, 2010, 10(3):35–38. WANG L, XU Y M, SUN Y, et al. Remediation of cadmium-contaminated soil by in-

- situ passivation of natural clay minerals[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2010, 10(3):35-38.
- [43] 张金秀, 何永美, 李博, 等. 三种黏土矿物对蚕豆生长和重金属含量的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(4):845-854. ZHANG J X, HE Y M, LI B, et al. Effects of three clay minerals on the growth and heavy metal content in *Vicia faba*[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(4):845-854.
- [44] ZHOU C H, ZHAO L Z, WANG A Q, et al. Current fundamental and applied research into clay minerals in China[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 119(Part 1):3-7.
- [45] BEATRICE O O, OLUSOLA O O. A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 18:100692.
- [46] HUA Y M, HEAL K V, FRIESLHANL W, et al. The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid-contaminated soil: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 325:17-30.
- [47] OPRCKAL P, MLADENOVIC A, ZUPANCIC N, et al. Remediation of contaminated soil by red mud and paper ash[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 256:120440.
- [48] ZHOU R, LIU X, LUO L, et al. Remediation of Cu, Pb, Zn and Cd-contaminated agricultural soil using a combined red mud and compost amendment[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 118:73-81.
- [49] 朱维, 刘代欢, 戴青云, 等. 秸秆还田对土壤-水稻系统中Cd迁移富集影响研究进展[J]. *中国农学通报*, 2018, 34(30):90-95. ZHU W, LIU D H, DAI Q Y, et al. Effect of returning straw on transfer and accumulation of Cd in soil-rice system: Research progress[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2018, 34(30):90-95.
- [50] 杨兰, 李冰, 王昌全, 等. 长期秸秆还田对德阳地区稻田土壤镉赋存形态的影响[J]. *中国生态农业学报*, 2015, 23(6):725-732. YANG L, LI B, WANG C Q, et al. Effects of long-term straw incorporation on cadmium speciation and bioavailability in paddy soils in Deyang area[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2015, 23(6):725-732.
- [51] XU P, SUN C, YE X Z, et al. The effect of biochar and crop straws on heavy metal bioavailability and plant accumulation in a Cd and Pb polluted soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 132:94-100.
- [52] YI K, FAN W, CHEN J, et al. Annual input and output fluxes of heavy metals to paddy fields in four types of contaminated areas in Hunan Province, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 634:67-76.
- [53] 吴佳琪, 黄运湘, 尹力初, 等. 长期秸秆还田和地下水位对土壤镉积累及有效性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(9):1957-1963. WU J Q, HUANG Y X, YIN L C, et al. Effect of long-term straw returning and groundwater level on cadmium accumulation and availability in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(9):1957-1963.
- [54] MOHAMED I, AHAMADOU B, LI M, et al. Fractionation of copper and cadmium and their binding with soil organic matter in a contaminated soil amended with organic materials[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(6):973-982.
- [55] 张佳, 杨文强, 廖柏寒, 等. 有机肥对酸性稻田土壤Cd赋存形态的影响途径和机制[J]. *水土保持学报*, 2020, 34(1):365-370. ZHANG J, YANG W T, LIAO B H, et al. Mechanisms and influence approaches of organic fertilizer on occurrence mode of Cd in acid paddy soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2020, 34(1):365-370.
- [56] 刘巍, 陈效民, 景峰, 等. 生物有机肥对土壤-水稻系统中Cd形态及迁移特征的影响[J]. *水土保持通报*, 2020, 40(1):78-84. LIU W, CHEN X M, JING F, et al. Effects of applying bioorganic fertilizer on chemical form and transport characteristics of Cd in soil-rice system[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2020, 40(1):78-84.
- [57] 薛毅, 尹泽润, 盛浩, 等. 连续4 a施有机肥降低紫泥田镉活性与稻米镉含量[J]. *环境科学*, 2020, 41(4):1880-1887. XUE Y, YIN Z R, SHENG H, et al. Reduction of soil cadmium activity and rice cadmium content by 4-year-consecutive application of organic fertilizer[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(4):1880-1887.
- [58] 罗遥, 陈效民, 刘巍, 等. 有机肥添加对镉污染稻田土壤养分及镉有效性的影响[J]. *土壤通报*, 2019, 50(6):1471-1477. LUO Y, CHEN X M, LIU W, et al. Effects of organic fertilizer addition on soil nutrients and cadmium availability in cadmium-contaminated paddy soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2019, 50(6):1471-1477.
- [59] 何雨帆, 刘宝庆, 吴明文, 等. 腐植酸对小白菜吸收Cd的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(S1):84-86. HE Y F, LIU B Q, WU M W, et al. Effect of humus on uptake of cadmium in pakchoi[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(S1):84-86.
- [60] 罗梅, 柏宏成, 陈亭悦, 等. 腐植酸对土壤铅镉吸附、赋存形态及生物可给性的影响[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(3):1191-1202. LUO M, BAI H C, CHEN T Y, et al. Effects of humic acids on the adsorption, chemical speciation, and bioaccessibility of soil lead and cadmium[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(3):1191-1202.
- [61] 魏世强, 木志坚, 青长乐. 几种有机物对紫色土镉的溶出效应与吸附-解吸行为影响的研究[J]. *土壤学报*, 2003, 40(1):110-117. WEI S Q, MU Z J, QING C L, et al. Study on the dissolution effect and adsorption-desorption behavior of cadmium in purple soils by several organic compounds[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(1):110-117.
- [62] XU M, ZHAO Z, SONG Y, et al. Evaluation of ferrihydrite-humic acid coprecipitate as amendment to remediate a Cd- and Pb-contaminated soil[J]. *Geoderma*, 2020, 361:114-131.
- [63] ZHU X M, CHEN B L, ZHU L Z, et al. Effects and mechanisms of biochar-microbe interactions in soil improvement and pollution remediation: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227:98-115.
- [64] ABBAS T, RIZWAN M, ALI S. Effect of biochar on cadmium bioavailability and uptake in wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in a soil with aged contamination[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 140:37-47.
- [65] LU K P, YANG X, GIELEN G, et al. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 186(Part 2):285-292.
- [66] 陈乐, 詹思维, 刘梦洁, 等. 生物炭对不同酸化水平稻田土壤性质

- 和重金属 Cu、Cd 有效性影响[J]. 水土保持学报, 2020, 34(1): 358-364. CHEN L, ZHAN S W, LIU M J, et al. Effects of biochar on the paddy soil properties and the availability of Cu and Cd in with different acidification levels[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2020, 34(1): 358-364.
- [67] 武瑞平, 赵峰. 热解温度对生物炭强化镉污染土壤治理的影响[J]. 环境工程, 2020, 38(9): 241-246. WU R P, ZHAO F. Effects of pyrolysis temperature on biochar enhancement of cadmium contaminated soil treatment[J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(9): 241-246.
- [68] 黄连喜, 魏岚, 刘晓文, 等. 生物炭对土壤-植物体系中铅镉迁移累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(10): 2205-2216. HUANG L X, WEI L, LIU X W, et al. Effects of biochar on the migration and accumulation of lead and cadmium in soil-plant systems[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(10): 2205-2216.
- [69] LI Q, GAO Y T. Remediation of Cd-, Pb- and Cu-contaminated agricultural soils by phosphate fertilization and applying biochar[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2019, 28(4): 2697-2705.
- [70] 孙彤, 李可, 付宇童, 等. 改性生物炭对弱碱性 Cd 污染土壤钝化修复效应和土壤环境质量的影响[J]. 环境科学学报, 2020, 40(7): 2571-2580. SUN T, LI K, FU Y T, et al. Effect of modified biochar on immobilization remediation of weakly alkaline Cd-contaminated soil and environmental quality[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(7): 2571-2580.
- [71] 杨昆, 杜彩艳, 段宗颜, 等. 不同改良剂处理对玉米生长和吸收 Cd 影响研究[J]. 中国农学通报, 2017, 33(22): 7-12. YANG K, DU C Y, DUAN Z Y, et al. Effects of different amendments on growth and cadmium uptake in *Zea mays*[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2017, 33(22): 7-12.
- [72] 薛毅, 盛浩, 黄勇, 等. 湘东地区双季稻施用有机肥对土壤镉活性及稻米镉含量的影响[J]. 土壤通报, 2020, 51(5): 1203-1210. XUE Y, SHENG H, HUANG Y, et al. Effect of organic fertilizer application on cadmium activity of soil and cadmium content of rice in a double cropping paddy field in eastern Hunan Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2020, 51(5): 1203-1210.
- [73] ALAM M, HUSSAIN Z, KHAN A, et al. The effects of organic amendments on heavy metals bioavailability in mine impacted soil and associated human health risk[J]. *Scientia Horticulturae*, 2020, 262: 109067.
- [74] 赵家印, 席运官, 代慧杰, 等. 钝化剂与有机肥配施对土壤有效态重金属及其在生菜中累积的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(11): 1460-1467. ZHAO J Y, XI Y G, DAI H J, et al. Effects of compost combined with amendments on available copper and cadmium in soil and their accumulation in romaine[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2019, 35(11): 1460-1467.
- [75] 方雅瑜, 邹慧玲, 尹晓辉, 等. 赤泥和有机肥对镉、铅在水稻中吸收分布的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(5): 466-476. FANG Y Y, ZOU H L, YIN X H, et al. Effects of red-mud and organic fertilizer on cadmium and lead absorption and distribution in rice[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33(5): 466-476.
- [76] 鄢德梅, 郭朝晖, 黄凤莲, 等. 钙镁磷肥对石灰、海泡石组配修复镉污染稻田土壤的影响[J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1491-1497. YAN D M, GUO Z H, HUANG F L, et al. Effect of calcium-magnesium phosphate on remediation contaminated with cadmium using lime and sepiolite[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(3): 1491-1497.
- [77] TANG J Y, ZHANG L H, ZHANG J C, et al. Physicochemical features, metal availability and enzyme activity in heavy metal-polluted soil remediated by biochar and compost[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 701: 134751.
- [78] 郭军康, 任倩, 赵瑾, 等. 生物炭与腐殖酸复配对油菜 (*Brassica campestris* L.) 生长与镉累积的影响[J]. 生态环境学报, 2019, 28(12): 2425-2432. GUO J K, REN Q, ZHAO J, et al. Effects of biochar and humic acid on growth and cadmium accumulation in rape[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(12): 2425-2432.
- [79] 付煜恒, 张惠灵, 王宇, 等. 磷酸盐对铅镉复合污染土壤的钝化修复研究[J]. 环境工程, 2017, 35(9): 176-180, 163. FU Y H, ZHANG H L, WANG Y, et al. Studies on the remediation of lead and cadmium contaminated soils by phosphate passivation[J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(9): 176-180, 163.
- [80] HE M, SHI H, ZHAO X Y, et al. Immobilization of Pb and Cd in contaminated soil using nano-crystallite hydroxyapatite[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2013, 18: 657-665.
- [81] 文炯, 李祖胜, 许望龙, 等. 生石灰和钙镁磷肥对晚稻生长及稻米镉含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(11): 2496-2502. WEN J, LI Z S, XU W L, et al. Effects of quicklime and calcium magnesium phosphate application on late-season rice growth and grain cadmium uptake[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(11): 2496-2502.
- [82] FEIZI M, JALALI M, ANTONIADIS V, et al. Geo- and nano-materials affect the mono-metal and competitive sorption of Cd, Cu, Ni, and Zn in a sewage sludge-treated alkaline soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 379: 120567.
- [83] OTUNOLA B O, OLOLADE O O. A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes[J]. *Environmental Technology and Innovation*, 2020, 18: 100692.
- [84] 徐奕, 李剑睿, 黄青青, 等. 坡缕石钝化与喷施叶面硅肥联合对水稻吸收累积镉效应影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(9): 1633-1641. XU Y, LI J R, HUANG Q Q, et al. Effect of palygorskite immobilization combined with foliar silicon fertilizer application on Cd accumulation in rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(9): 1633-1641.
- [85] 解晓露, 袁鑫, 朱晓龙, 等. 中碱性镉污染农田原位钝化修复材料研究进展[J]. 土壤通报, 2018, 49(5): 1254-1260. XIE X L, YUAN C, ZHU X L. In-situ passivation remediation material in cadmium contaminated alkaline agricultural soil: A review[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2018, 49(5): 1254-1260.
- [86] KOMÁREK M, VANĚK A, ETTLER V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 172: 9-22.
- [87] KAMEDA K, HASHIMOTO Y, WANG S, et al. Simultaneous and continuous stabilization of As and Pb in contaminated solution and soil

- by a ferrihydrite-gypsum sorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 327:171-179.
- [88] ZENG F, ALI S, ZHANG H, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(1):84-91.
- [89] 黄界颖, 武修远, 佟影影, 等. 小麦秸秆还田量对土壤Cd有效性及水稻Cd亚细胞分布的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(7):1503-1511. HUANG J Y, WU X Y, TONG Y Y, et al. Effects of returning wheat straw on available cadmium and subcellular distribution of cadmium in rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(7):1503-1511.
- [90] SANA K, MUHAMMAD S, NABEEL K N, et al. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 182:247-268.
- [91] 张丽, 侯萌瑶, 安毅, 等. 生物炭对水稻根际微域土壤Cd生物有效性及水稻Cd含量的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(4):665-671. ZHANG L, HOU M Y, AN Y, et al. Effects of biochar on Cd bioavailability in rhizosphere microenvironment of cadmium-polluted paddy and Cd content in rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(4):665-671.
- [92] 杨兰, 李冰, 王昌全, 等. 改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应[J]. *环境科学*, 2016, 37(9):3562-3574. YANG L, LI B, WANG C Q, et al. Effect of modified biochars on soil cadmium stabilization in paddy soil suffered from original or exogenous contamination[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(9):3562-3574.
- [93] 李冉, 孟海波, 沈玉君, 等. 改性生物炭对猪粪堆肥过程重金属钝化效果研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(10):2304-2311. LI R, MENG H B, SHEN Y J, et al. Immobilization of heavy metals by modified biochar during composting of pig manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(10):2304-2311.
- [94] CHEN D, WANG X B, WANG X L, et al. The mechanism of cadmium sorption by sulphur-modified wheat straw biochar and its application cadmium-contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 714:136550.
- [95] YIN D, WANG X, PENG B, et al. Effect of biochar and Fe-biochar on Cd and As mobility and transfer in soil-rice system[J]. *Chemosphere*, 2017, 186:928-937.
- [96] UCHIMIYA M, BANNON D I, WARTELLE L H R. Retention of heavy metals by carboxyl functional groups of biochars in small arms range soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(7):1798-1809.
- [97] He L Z, ZHONG H, LIU G X, et al. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252(PartA):846-855.
- [98] XIAO A, OUYANG Y, LI W C, et al. Effect of organic manure on Cd and As accumulation in brown rice and grain yield in Cd-As-contaminated paddy fields[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(10):9111-9121.
- [99] CUI H, FAN Y, FANG G, et al. Leachability, availability and bioaccessibility of Cu and Cd in a contaminated soil treated with apatite, lime and charcoal: A five-year field experiment[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 134:148-155.