

DOI: 10.11766/trxb202112170524

曹锐, 王悦, 陈爽, 郑灵韵, 徐莉, 周际海, 李辉信, 胡锋. 镉砷复合污染水稻土原位钝化修复技术研究进展[J]. 土壤学报, 2023, 60 (3): 657–672.

CAO Rui, WANG Yue, CHEN Shuang, ZHENG Lingyun, XU Li, ZHOU Jihai, LI Huixin, HU Feng. Research Progress on *in-situ* Passivation Remediation Technology of Cadmium and Arsenic Compound Contaminated Paddy Soil [J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60 (3): 657–672.

镉砷复合污染水稻土原位钝化修复技术研究进展*

曹锐¹, 王悦¹, 陈爽¹, 郑灵韵¹, 徐莉¹, 周际海³, 李辉信^{1, 2†},
胡锋^{1, 2}

(1. 南京农业大学资源与环境科学学院土壤生态学实验室, 南京 210095; 2. 江苏省有机固体废弃物资源化协同创新中心, 南京 210095; 3. 安徽师范大学生态与环境学院, 皖江流域退化生态系统的恢复与重建省部共建协同创新中心, 安徽芜湖 241002)

摘要: 随着工农业的发展, 稻田土壤正面临严重的重金属污染问题, 水稻作为南亚和东南亚的主要粮食作物, 稻米安全问题显得尤为突出。镉和砷两者在生物地球化学循环上有明显差异, 因此镉和砷复合污染水稻土的修复一直是一个棘手的问题。综述了镉砷复合污染水稻土原位钝化技术的研究现状, 将钝化技术梳理为氧化还原型、微生物转化累积型、材料型和耦合钝化技术四类。氧化还原型钝化技术重点指出稻田水分调控驱动的氧化还原电位 Eh 和 pH 变化、不同元素的生物地球化学循环、有机质等对镉和砷的迁移转化机制; 微生物转化累积型钝化技术重点阐明功能微生物对砷和镉的吸收、转化、区室化、菌表吸附等作用机制; 材料型钝化技术重点分析现有钝化材料的分类及其与镉和砷的固定化机制; 耦合型钝化技术重点总结上述三种技术综合体系下, 镉和砷的协同钝化应用。同时对未来镉砷复合污染水稻土的原位钝化修复提出展望, 进一步探讨了镉砷在稻田土壤生物地球化学循环过程涉及的新型机制研究方向、修复钝化技术的创新发展趋势; 期望在稳产、增产的基础上, 寻求一种深度融合现代农业生产模式、保障稻田安全利用的土壤钝化改良技术体系或模式。

关键词: 镉砷复合污染; 水稻土; 原位钝化机制; 耦合钝化技术

中图分类号: S156 **文献标志码:** A

Research Progress on *in-situ* Passivation Remediation Technology of Cadmium and Arsenic Compound Contaminated Paddy Soil

CAO Rui¹, WANG Yue¹, CHEN Shuang¹, ZHENG Lingyun¹, XU Li¹, ZHOU Jihai³, LI Huixin^{1, 2†}, HU Feng^{1, 2}

(1. Laboratory of Soil Ecology, College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Jiangsu Collaborative Innovation Center for Solid Organic Waste Resource Utilization, Nanjing 210095, China; 3. Collaborative Innovation Center of Recovery and Reconstruction of Degraded Ecosystem in Wanjiang Basin Co-founded by Anhui Province and Ministry of Education, School of Ecology and Environment, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241002, China)

* 安徽高校协同创新项目 (GXXT-2020-075) 和国家重点研发计划项目 (2017YFD0800305) 资助 Supported by the University Synergy Innovation Program of Anhui Province, China (No. GXXT-2020-075) and the National Key Research and Development Program of China (No. 2017YFD0800305)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: huixinli@njau.edu.cn

作者简介: 曹锐 (1998—), 男, 江苏宜兴人, 硕士研究生, 主要从事重金属污染土壤修复的研究。E-mail: 2020103010@stu.njau.edu.cn

收稿日期: 2021-12-17; 收到修改稿日期: 2022-04-11; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2022-07-11

Abstract: Paddy soil is suffering from serious heavy metal pollution due to rapid industrial and agricultural development. As the main food crop in South Asia and Southeast Asia, rice safety issues are particularly prominent due to increasing heavy metal pollution. The remediation of cadmium and arsenic-contaminated paddy soil has always been a complex issue because of the differences in their biogeochemical cycle. Our study reviews the research progress on *in-situ* passivation technology for paddy soil contaminated by cadmium and arsenic. We group the passivation technology into four types: redox type, microbial transformation and accumulation type, material immobilization type, and coupled passivation technology. Redox type passivation technology focuses on the migration and transformation mechanisms of Cd and As driven by Eh, pH changes, biogeochemical cycles of different elements, and organic matter under the influence of water regulation in paddy fields; microbial transformation and accumulation type passivation technology focuses on clarifying the mechanism of functional microorganisms on the absorption, transformation, compartmentalization and bacterial surface adsorption of arsenic and cadmium; material immobilization type passivation technology focuses on the classification of existing passivation materials and their immobilization mechanisms with cadmium and arsenic; coupled passivation technology focuses on summarizing the application analysis of synergistic passivation of cadmium and arsenic under the comprehensive system of the above three technologies. Also, we propose the forecast on the *in-situ* passivation restoration of paddy soils contaminated by cadmium and arsenic. Besides, the research direction of new mechanisms involved in the biogeochemical cycle of cadmium and arsenic in paddy soil, the innovation and extension trend of remediation technology are further discussed. We hope that a soil passivation improvement technology model will be created in future, which integrates modern agricultural production models with a guarantee of food production and security.

Key words: Compound pollution of cadmium and arsenic; Paddy soil; *In-situ* passivation mechanism; Coupled passivation technology

土壤重金属污染是世界范围内的主要环境问题,我国正面临严重的土壤重金属污染超标的现状^[1-2]。大米作为世界上约 1/2 人口的主食,也是人体砷和镉积累的主要食物来源^[3-5]。长期摄取镉、砷会导致多种疾病:镉会影响肾脏和骨骼,长期接触导致骨质疏松、脊柱畸形等^[6];砷在体内长期积累会引起皮肤癌、肝癌和肺癌等^[2]。根据 2014 年环境保护部与国土资源部公布的《全国土壤污染状况调查公报》^[7],镉、砷这两种典型土壤重金属污染物点位超标率分别为 7.0%、2.7%。水稻土中的镉和砷主要来源于施肥、农药、污水灌溉、采矿、金属冶炼、工业污染物排放等^[8]。镉在土壤中主要以 Cd(II) 的形式存在,其有效性受土壤理化性质、矿物、有机质等因素的控制^[9]。砷在土壤中主要以无机态形式存在,As(III) 较 As(V) 化学性质活泼且溶于水,易被水稻所吸收;有机态砷主要以一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)、三甲基砷(TMA)的形式存在,其中 DMA 占比最高且毒性较强^[10]。镉和砷在生物地球化学行为上有明显的差异,但由于其客观同时存在于土壤中,因此镉砷复合污染稻田土壤的修复是个棘手的问题,亟须探求既能高效修复镉和砷污

染又能深度融合农业生产模式、保障水稻健康生长的镉砷复合污染土壤综合修复措施。

镉砷复合污染的土壤修复技术近年来进展缓慢,主要由于镉和砷在不同氧化还原环境下,具有不同的化学性质。在厌氧条件下,镉易形成稳定沉淀 CdS,但 As(III) 的有效性显著提高。砷的有效性提高,一是因为还原态下,As(V) 被迅速还原为 As(III);二是因为控制砷形态的铁锰氧化物被还原,将砷释放^[11]。对于以水稻土为代表的镉砷复合污染土壤,现有的钝化修复技术研究主要包括最优水分管理探索和调控、抗/耐镉-砷微生物筛选及应用、无机/有机类钝化材料的筛选及配伍等。本文从氧化还原型钝化、微生物转化累积型钝化、材料型钝化以及耦合钝化四个方面综述了近年镉砷复合污染水稻土原位钝化相关技术的研究进展,并对未来镉砷复合污染水稻土修复技术的发展提出展望。

1 氧化还原型钝化技术对镉砷复合污染水稻土的修复

氧化还原型钝化技术是指通过调控土壤氧化还

原状态, 改变镉和砷的化学价态、形态, 从而降低两者在水稻土中有效性的相关技术总称。尽管土壤的氧化还原条件还受控于外部材料的施入等环境扰动, 灌溉水分的调节是调控氧化还原状态的主要途径。已有的研究对单独镉和砷污染的水稻土的水分管理已经有了明确的结论, 全程淹水利于镉的钝化, 好氧处理利于砷的氧化钝化^[12]。对于镉和砷复合污染的水稻土应采取何种水分管理模式? 多数研究已表明间歇灌溉^[13]、干湿交替^[14]、湿润灌溉^[15]等管理模式相比于全生育期的旱作、淹水更有利于减少水稻籽粒中镉和砷的积累。但各项研究使用的水稻品种、水稻土种类、污染背景值不同, 且水分管理的模式变化多样, 导致最终得出的结论并不统一。因此, 需了解不同水分管理模式下土壤中镉和砷的化学行为变化, 寻找驱动镉和砷化学行为变化的影响因素, 才能更好地评价不同水分管理模式对水稻土镉和砷的钝化能力。

1.1 土壤氧化还原电位 (Eh)、pH 介导水稻土中镉-砷的原位钝化

水分管理作为一种常用的农艺措施, 是调节土壤 Eh 和 pH 的有效途径。较为粗犷的水分管理已证明可显著降低稻田土壤中镉和砷的有效性, 但不同水分管理驱动的 Eh 和 pH 变化与镉和砷有效浓度的动态变化之间有何对应关系? Zhao 和 Wang^[11]发现在 Eh 为 0 ± 100 mV 区域土壤孔隙水中的镉和砷有效性相对较低。Honma 等^[16]在水稻抽穗期前后三周以淹水为对照进行不同水分管理调控, 发现水稻土中溶解态砷和镉的含量与土壤中 Eh、pH 和溶解 Fe(II) 浓度的变化相关, 且控制镉砷浓度的最佳土壤 Eh 为 -73 mV, pH 为 6.2。吴佳等^[17]采用盆栽试验较为精细地研究了 3、6、9 cm 的淹水深度和 -3、-6、-9 cm 潜水位下水稻对镉和砷吸收转运的影响, 结果表明, 淹水深度在 -3~3 cm 是土壤 Eh 变化较为显著的区域; 湿润灌溉处理易受外界环境、植物生长时期影响, Eh 会在氧化和还原态之间波动。因此, 湿润灌溉和间歇灌溉创造的氧化与还原条件的交替是处理镉砷复合污染土壤的有效措施。

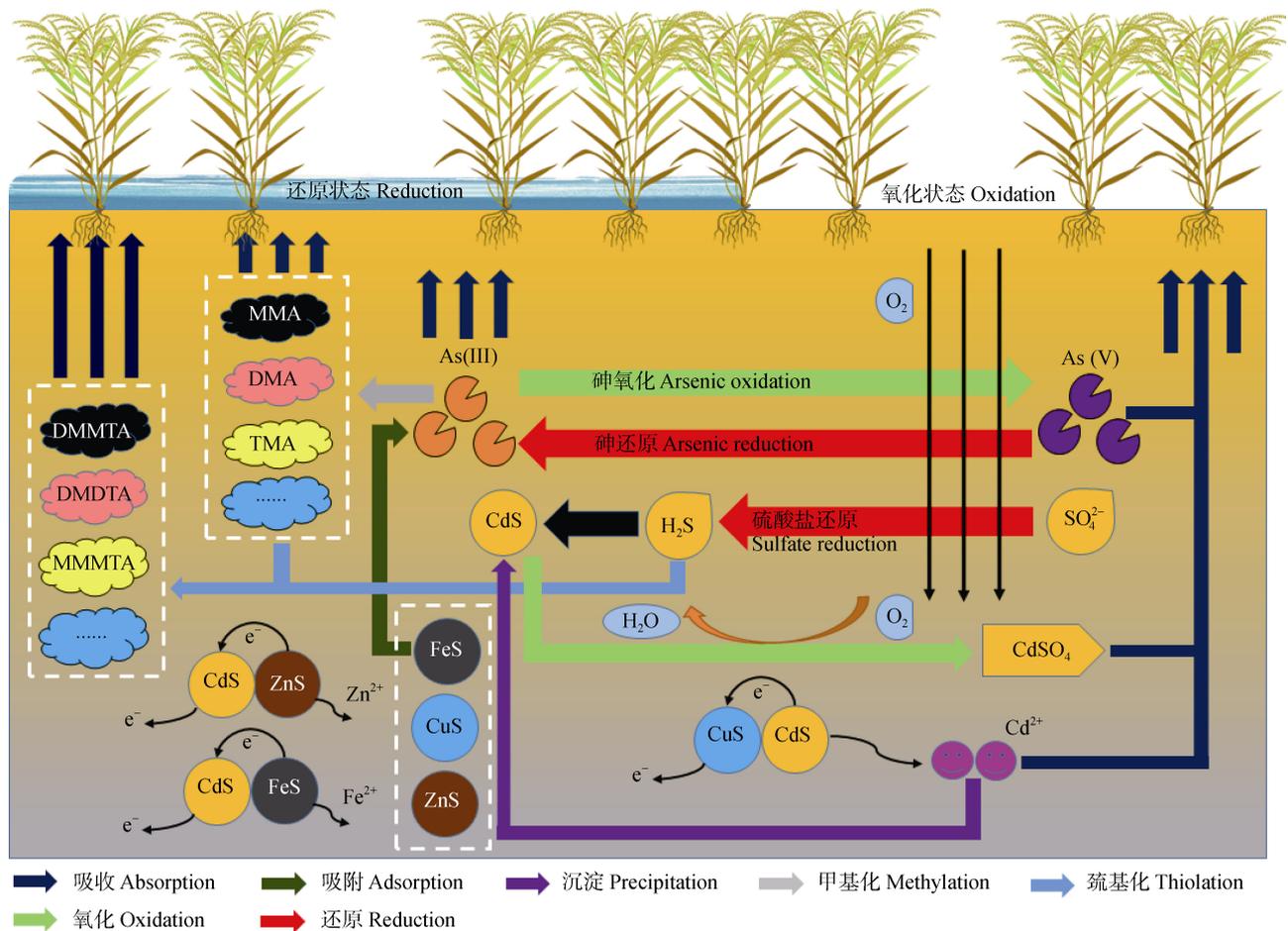
水分管理的多样性展现出了不同的钝化结果, 在处理实际的镉砷复合污染过程中应因地制宜: 镉污染较为严重时应采取以淹水为主导的水分管理; 砷污染较为严重时应采取湿润灌溉为主导的水分管

理模式; 两者污染严重性相似则采取间歇灌溉、湿润灌溉的水分管理模式。然而具体如何进行间歇和湿润灌溉, 灌溉持续时间尚需进一步探讨。Huang 等^[18]通过分段水分管理策略探索了不同生育期镉和砷在水稻根系吸收和各部位迁移累积的贡献, 灌浆期籽粒中 98% 的镉来自于根的直接吸收, 灌浆期以前 95% 的砷被植物累积并向籽粒转移; 通过分段水分管理的探索, 发现灌浆前三个生育期采取好氧与淹水相间, 灌浆后期进行排水落干, 可以达到稻米的安全标准, 同时达到重金属钝化和修复目标。但实际水稻生产中, 水分管理较为粗放, 长期的湿润好氧处理难度较大。因此, 后续的研究需进一步探索精细化的水分管理对土壤-水稻各部位积累镉和砷的贡献, 例如, 精细划分淹水高度, 最终根据籽粒的积累将淹水高度划分多个区段(落干、浅水、深水等), 实现在实际大田中水分管理的可操作性。此外, 响应国家节水农业的号召, 还需不断研发低成本节水农业灌溉装置, 实现节水、粮食安全的双重效益。综上, 水分管理是一种调控土壤 Eh、pH 变化的常规农艺措施, 成本低且实用价值高, 应作为镉砷复合污染土壤钝化修复中优先考虑的方案。

水分管理下产生的氧化还原条件不仅仅调控着土壤的 Eh、pH 等指标的变化, 还同时驱动着土壤中各类元素如硫(S)、锰(Mn)、铁(Fe)等的生物地球化学循环, 且这类元素的循环对镉和砷的化学形态变化具有显著的调控作用。因此, 了解这类元素的循环过程是进一步了解水稻土中镉和砷氧化还原钝化机理的前提。同时将这类元素的单质、氧化物作为外源添加的钝化剂施入土壤, 也是一种新型的水稻土修复方案。

1.2 不同元素生物地球化学循环介导水稻土中镉-砷的原位钝化

水稻土中硫元素主要来源于大气中 SO_2 的沉降、硫肥的施入等, 其在水稻土中的化合价态主要受到土壤 Eh 的调控。氧化还原环境下硫的不同形态变化调控的镉和砷变化过程如图 1 所示。在淹水条件下, 水稻土中的 SO_4^{2-} 还原为 H_2S , H_2S 会与甲基砷发生硫化反应, 反应生成的二甲基一巯基砷(DMMTA)较甲基砷毒性更强^[19]。还原条件下形成的 FeS 是调控土壤砷有效性的主要物质, 次生 FeS 矿物会与砷形成共沉淀或吸附土壤孔隙水中的亚砷



注：MMA，一甲基砷；DMA，二甲基砷；TMA，三甲基砷；MMMTA，一甲基硫基砷；DMDTA，二甲基二硫基砷；DMMTA，二甲基一硫基砷。Note：MMA，monomethylarsenic；DMA，dimethylarsenic；TMA，trimethylarsenic；MMMTA，monomethylmonothioarsenate；DMDTA，dimethyledithioarsenate；DMMTA，dimethylmonothioarsenate。

图 1 氧化还原条件下硫调控水稻土中镉和砷的变化过程

Fig. 1 The process of sulfur regulation of cadmium and arsenic in paddy soil under redox conditions

酸盐。 S^{2-} 在还原条件下能与镉形成沉淀，这是无机硫控制水稻土中镉的主要途径；有机硫通常以硫醇的形式存在（S-OH），与镉的结合可降低土壤中镉的有效性^[20]。CdS 作为硫元素钝化土壤镉的主要化学形态，其溶解受制因素的研究对理解土壤中镉的控释过程至关重要。Huang 等^[21]发现排水过程中，土壤中相互接触的 ZnS、CuS 会与 CdS 形成原电池。ZnS（低电位）的存在抑制了 CdS 的氧化溶解，而 CuS（高电位）的存在促进了 CdS 的氧化溶解。在好氧条件下，土壤中 S^{2-} 再次氧化为 SO_4^{2-} ，镉主要以 $CdSO_4$ 的形式释放至土壤孔隙水中，增加作物对镉的吸收，而砷主要以砷酸盐的形式被土壤颗粒、矿物等固持，有效性较低。

硫元素氧化还原过程介导的土壤镉和砷的迁移、有效性的变化机理，最终将用于指导镉和砷复合污染水稻土的钝化修复治理。已有的研究通过外源添加硫素对镉和砷污染水稻土的修复进行了探索：郑涵^[22]通过外源添加 $300\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的单质硫，显著降低了土壤二乙烯三胺五乙酸（DTPA）-CaCl₂-三乙醇胺（TEA）-Cd 占土壤全镉的百分比，且对水稻不同时期镉积累的抑制具有一致性。但众所周知，还原条件下砷的有效性会迅速提高，硫的施入影响又如何？Xu 等^[23]发现硫酸盐（硫浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）的加入刺激了微生物对硫酸盐的还原，但同时降低了孔隙水中亚砷酸盐和 Fe^{2+} 的浓度。这可能是因为次生 FeS 矿物的形成与砷形成共沉淀或

吸附了土壤孔隙水中的亚砷酸盐。

在水稻土中砷的形态与含氧锰矿物的变化息息相关,尤其是锰含量较高的水稻土。在淹水条件下,土壤中各类元素还原受到其氧化还原电位高低的影响。锰的优先还原延迟了铁的还原,保护了水合氧化铁控制的镉和砷。此外,锰氧化物如常见的水钠锰矿具有强氧化性能,作为电子受体将 As(III)氧化为 As(V)。锰在还原过程中生成的次生矿物菱锰矿($MnCO_3$)对 As(V)有很强的吸附能力,且 Mn(II)与水合铁溶解释放的 As(V)会产生砷酸锰沉淀。在局部好氧条件下,水稻根部也会产生根表锰膜,对 As(V)具有很强的吸附能力^[24]。综上所述可知,锰充当了淹水还原条件下砷的缓释剂,对砷的释放具有很强的调控作用,但对镉的调控能力较弱,还原条件下镉仍以 CdS 为主要形态被固定。

在淹水环境下,锰氧化物对砷的氧化还原控制存在短期效果显著、长期效果趋于平缓的现象,Xu 等^[25]进行了长期的土培试验,发现与低锰水稻土相比,高含锰的土壤在淹水后 As(III)迁移性能和有效浓度回升速率有所滞缓,这一现象可能是由于淹水初期锰氧化物的表面被 Mn(II)和 Fe(II)钝化。Morel 和 Hering^[26]研究了 25℃、pH=7 情况下两者的氧化还原电位,发现锰氧化物与铁的羟基氧化物同时存在还原条件中时锰氧化物会优先被还原^[27]。优先还原的锰矿可作为电子受体,促进铁的次生矿物的产生,提高了矿物吸附态镉和砷的含量。Maguffin 等^[27]发现淹水条件加入纳米级 MnO_2 对限制铁和砷的溶出有显著作用,外加的锰矿在还原阶段改善了土壤的 pH,产生的次生矿物砷酸锰可有效控制铁和砷溶解度。

铁的生物地球化学循环是水稻土中镉和砷形态变化的主要调控因素,主要过程如图 2 所示。在淹水条件下,高价态的铁氧化物对土壤中的镉和砷具有较强的固持能力,被还原后的铁氧化物会短暂释放镉和砷进入土壤孔隙水中^[28],但被释放的镉和砷很快又会被次生矿物再次吸附^[29]。同时铁的羟基氧化物的还原伴随着根系水稻土 pH 的提高,从而限制水稻根部吸收土壤中镉和砷^[30]。还原条件下 Fe(II)的产生为电子传递提供了可能,会介导如砷等一系列元素的还原,但如排水、根际泌氧等环境变化通常使得铁的循环会变得更加复杂。结合上文提到的原电池效应可知低电位的 FeS 在排水过程中可限制

CdS 的溶解。但 Fe(II)的氧化过程通常伴随着羟基自由基($\cdot OH$)的产生,强氧化作用的羟基自由基促进了砷的氧化以及 CdS 的溶解^[31]。

根际微域变化也是一个氧化还原交替的复杂过程,在局部好氧环境下形成的根表铁膜是阻控镉和砷向水稻迁移的重要屏障。根表铁膜的形成受到生物与非生物转化的双重控制,根际微需氧菌 *Gallionella* spp. 等介导的铁氧化反应^[32]是铁膜形成的主要生物机制;非生物介导的铁氧化过程较为复杂,即便在淹水条件下,由于水稻的茎和叶可向根部输送氧气,根部呈现氧化、还原交替的环境。根部大量的 Fe(II)与少量的氧气发生氧化反应^[33],产生的超氧自由基($\cdot O_2^-$)与 $\cdot OH$ 会作为强氧化剂,催化 Fe(II)氧化为 Fe(III)^[34]。同时,值得注意的是根表铁膜对镉和砷的钝化作用是双向的,有研究^[35]表明,根表铁膜的厚度决定水稻根系对镉和砷的吸收情况,那是因为 Cd(II)会与 Fe(II)在根表进行竞争,低浓度 Fe(II)形成的根表铁膜也较薄,根部更容易吸收 Cd(II)。

1.3 有机质介导水稻土中镉-砷的原位钝化

氧化还原交替下,有机质通过刺激土著微生物的活性来调控土壤中镉和砷的生物有效性,在该过程中有机质扮演着电子供体^[36]或者微生物碳源的角色^[37],通常对镉具有较好的钝化效果,而高 pH 与生物活性通常会增加砷的有效性。可溶性有机质(DOM)作为有机质中不容忽视的组成部分对重金属镉和砷的作用探索成为最近研究的热点。He 等^[38]施入可溶性有机肥,发现可溶性有机碳(DOC)与土壤孔隙水中的砷浓度呈显著正相关。Li 等^[39]发现淹水条件下土壤中的 DOM 之所以利于镉的固定是因为保留了芳香族、疏水性等高分子量成分。Wang 等^[37]通过外部施入低分子型 DOM(乙酸盐、乳酸盐)以及难降解 DOM(蒽醌-2-磺酸盐、腐殖酸)发现土壤功能微生物群落产生了不同反应,低分子型的 DOM 主要作为砷氧化还原的电子供体和微生物的碳源;难降解的 DOM 作为电子供体促进了砷的还原,同时降低了土壤的 Eh、抑制了铁氧化物的溶解和硫酸盐的还原。综上,有机质对镉和砷的氧化还原作用呈现两面性,不同的有机质种类和水分管理模式的配合通常会影响土壤中镉和砷的形态变化。因此,有机质的添加需要根据污染土壤的实际情况,选择合适的有机质种类。

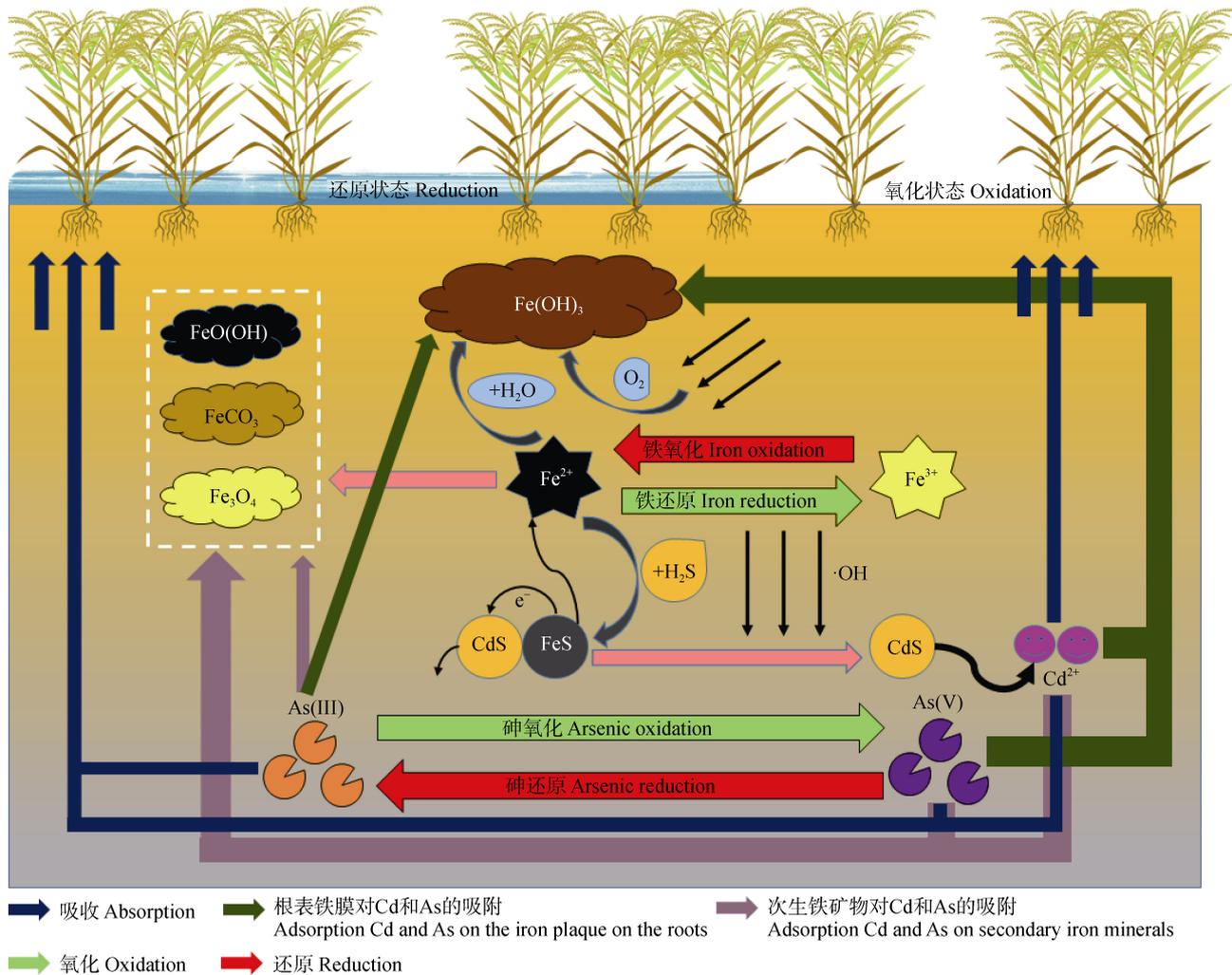


图2 氧化还原条件下铁调控水稻土中镉和砷的变化过程

Fig. 2 The process of iron regulation of cadmium and arsenic in paddy soil under redox conditions

本节主要阐述了以氧化还原为主导的一系列钝化水稻土中镉和砷的技术手段以及作用机理。综上所述可知，单一的氧化还原作用很难同时控制镉和砷两个化学性质相左的元素，但根据前人的研究可以总结出，水分控制配合调控土壤铁、锰、硫等元素的生物地球化学循环过程及有机肥的施入，可有效降低水稻籽粒中镉、砷的积累。在还原条件下铁锰的次生矿物及 FeS、Fe₂S 等矿物对镉和砷均有良好的吸附与共沉淀作用；结合锰基材料延缓土壤 Eh 降低的机制、CdS 的沉淀固持等多种元素协同作用能够有效控制淹水条件下镉和砷的有效性。好氧阶段砷的有效性较低，铁锰矿物对镉砷的吸附性能较好且利用原电池原理可有效降低镉在排水期间向植物内部的迁移。综上所述，水分管理前提下元素协同修复镉砷复合污染土壤具有多种装配方案。多种元素的共

同耦合作用，将有效控制土壤中镉和砷向水稻内的迁移，为水稻籽粒安全保驾护航。

2 微生物转化累积型钝化技术对镉砷复合污染水稻土的修复

微生物转化累积型钝化技术是指微生物通过其表面吸附、沉淀、离子交换，并结合其自身对镉和砷的吸收、解毒转化、区室化等钝化作用修复镉砷复合污染土壤的一类环境友好型技术。微生物对重金属的钝化分为 6 种途径^[40]：（1）细胞表面接触的重金属与 S²⁻、OH⁻ 等形成稳定沉淀；（2）细胞表面的活性基团与重金属发生络合反应；（3）根据金属离子的交换性能强弱，阳离子重金属会与细胞表面

弱吸附态的离子发生离子交换; (4) 细胞表面的比表面积较大, 且表面较多的阴离子提供阳离子的吸附位点; (5) 金属离子从细胞表面向细胞内部的扩散过程; (6) 重金属离子通过转运蛋白从细胞外部向内部转运。

土壤中镉和砷的控释过程, 离不开功能微生物(砷氧化菌、砷还原菌、硫酸盐还原菌等)的介导, 而上述功能菌的丰度变化通常能很好地解释外部施入材料、水分管理等修复措施控制土壤镉和砷浓度变化的原因, 是研究镉砷生物转化的重要媒介。过去的研究发现, 镉和砷在微生物内的转化累积现象较为普遍, 尤其是砷, 这也为生物转化累积型钝化技术的实际应用提供了可能。

2.1 土壤微生物转化砷的机理

无机砷(iAs)的还原主要依赖于原核微生物中一种 13~15 kDa 的小型砷酸还原酶(ArsC), 而真核微生物的还原酶(Acr2p)是由 *arr* 基因编码^[41]。ArsC 砷酸还原酶是由革兰氏阴性菌大肠杆菌(*Escherichia coli*) R773 质粒上的 *arsRDABC* 操纵子表达而来, 其中 As(V) 还原为 As(III) 的过程还依赖于谷胱甘肽(GSH)和谷氧还蛋白(Grx)作为电子供体^[42]。而在革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)中 *arsRBC* 操纵子编码的 ArsC 蛋白, 通过硫氧还蛋白(Trx)为电子供体, 实现砷的还原^[43]。As(V)的异化还原指微生物在厌氧条件下利用 As(V)作为电子受体来降解有机物从而获得自身生长所需的能量, 该过程由 Arr 还原酶所催化^[44]。

无机砷的氧化既作为一种微生物解毒机制, 也是一种砷的钝化过程, 在整个砷的循环中具有重要的意义。自从 1918 年首次报道以来, 已从环境中分离出许多异养和自养型微生物, 它们参与亚砷酸盐转化为砷酸盐^[45]。粪产碱杆菌是最早发现亚砷酸盐氧化酶的异养型菌之一, 不会从亚砷酸盐的氧化过程中获取能量, 能量需要有机物提供^[45]。而另一种化能自养型微生物, 仅依靠二氧化碳作为碳源, 亚砷酸盐在细胞呼吸中充当电子供体, 从而减少氧气或硝酸盐的消耗^[46]。介导该氧化过程的亚砷酸盐氧化酶早期被命名为 AroA、AroB、AoxA、AoxB 等, 现在统一命名为 AioA 和 AioB^[47]。Zargar 等^[47]于 2012 年发现了一个新的亚砷酸氧化酶分支-ArxA,

同时相继在莫诺湖和热河沉积物中发现了类似的 *arxA* 序列, 研究表明该类细菌是一种化能自养微生物, 可将亚砷酸盐的氧化和硝酸盐还原结合。

无机砷的氧化还原研究较为深入, 而甲基化砷(MAs)的代谢途径仍有许多未知基因参与调控。已有的研究^[10]揭示 *arsM* 参与无机砷的甲基化, 而 *arsI* 通过使 C-As 键断裂介导去甲基化的解毒过程。*arsH* 编码一种还原性辅酶 II(NADPH)依赖的单核苷酸氧化酶, 氧化三价甲基砷或芳香砷为毒性较低的五价有机砷^[48]。Zhang 等^[49]发现耐砷细菌粘着箭菌(*Ensifer adhaerens* ST2)具有一个新的砷抗性基因簇 *arsRVK*, 其中异源基因表达表明 *arsV* 提高了大肠杆菌 AW3110 更高的 MAs(III)抗性和氧化 MAs(III)的能力, 且编码 *arsV* 的基因广泛存在于土壤细菌中。

2.2 土壤微生物吸收、累积砷的机理

微生物对砷的吸收、累积是砷生物地球化学循环中的重要环节, 也是微生物钝化砷的重要过程^[50]。水甘油通道蛋白(GlpF)是一种主要的内在蛋白; 而水通道蛋白(AQPs)是一类双向通道, 其中小孔水通道仅允许水分子通过, 而甘油通道孔径大, 允许甘油等大分子物质通过。在中性条件下, 砷主要以 As(OH)₃ 的形式存在, 因此 GlpF 可作为微生物吸收 As(III)的主要媒介^[51]。而在真菌中, 主要通过 Fps1p 甘油转运蛋白介导 As(III)的转运^[51]。在之后的研究中发现真菌体内还具备 Hxt1-5、Hxt7、Hxt9 等 As(III)转运通道蛋白^[52]。

砷酸盐作为土壤中砷的主要存在价态形式, 虽然毒性与迁移性显著弱于亚砷酸盐, 但 As(V)的微生物吸收途径不容忽视。经研究表明, As(V)的细胞吸收主要是由磷酸盐转运蛋白 Pit 与 Pst 介导的^[53], 其中 Pit 作为 As(V)的主要吸收途径, 但同时也发现较高浓度的 As(V)通过 Pst 进入胞内^[54]。同样, 在真菌吸收过程中, 无机磷酸盐转运蛋白(Pho87)介导 As(V)的转运^[52]。在酿酒酵母细胞中, 虽然存在上文所述的还原基因 *arr* 所编码的还原酶, 但同时被还原的产物 As(III)会通过酵母蛋白 Ycf1p(一种 ABC ATPase)与谷胱甘肽(GSH)结合, 以 As(GS)₃ 的形式进入液泡, 这一区室化作用是一种有效的解毒途径^[51]。

在实际修复过程中, 通常关注功能菌对土壤各

形态砷转变的影响, 少有关关注微生物对砷的吸收累积情况。Singh 等^[55]发现芽孢杆菌 NBR1014 在培养 36 h 后, 细菌生物量中砷酸盐的浓度显著增加, 后续的研究表明, 生物量中砷的累积随时间增加而增加, 最大积累量出现在 12 h。相同的现象在芽孢杆菌 DJ-1 中得到印证^[56], 该菌胞内累积的砷酸盐, 80.4%在细胞质中, 可见生物累积也是生物钝化的重要环节。同时, 微生物对砷的吸收还取决于外部条件, 如 pH、As 的水分活度 (a_w)^[57]。尽管相关研究主要集中于水环境中, 但对水稻土中微生物对砷的吸收也具有借鉴意义。

2.3 土壤微生物累积钝化镉的机理

与砷相比, 镉的钝化主要依赖于土壤的理化条件, 但微生物对镉的吸收、区室化也是修复过程中不容忽视的一部分。作为植物非必需元素, 镉在微生物吸收方面缺乏特异性的转运通道, 在不同微生物中, 镉的吸收转运通道可能有所差异。在罗尔斯通氏菌 (*Ralstonia* sp. CH34) 和酿酒酵母 (*S. cerevisiae*) 内镉由镁吸收转运系统进入细胞进行积累; 在其他菌中, 镉通过一些锰的吸收途径进入细胞^[58]。其中酵母菌的低亲和系统阳离子转运蛋白 LCT1 位于细胞膜上, 参与 Cd (II) 向胞内的转运^[59]。进入胞内的 Cd (II) 会与 GSH、PC 等形成螯合物, 在 ABC 转运蛋白的作用下以 Cd(GS)₂ 的形式进入液泡^[60]。也有部分研究认为 CDF 蛋白的转运和金属硫蛋白 (MTs) 的结合也参与镉的解毒代谢, 但液泡的区室化是镉钝化解毒的主要途径^[58]。

镉的微生物吸收累积过程研究已有诸多报道。Huang 等^[61]指出镉的微生物钝化机制主要体现在高镉浓度环境中, 在死细胞和活细胞的表面发生的生物吸附; 在低镉环境中, 细胞吸收累积为主导。最近的一项研究对微代谢豕村氏菌 (*Tsukamurella paurometabola* A155)、铜绿假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa* B237) 和台湾贪铜菌 (*Cupriavidus taiwanensis* E324) 三种菌进行了镉的生物累积测试, 发现三种菌在培养初期, Cd (II) 的累积量迅速升高, 经长时间的培养, 在 B237 与 E324 中累积的 Cd (II) 下降, 而在 A155 中累积的 Cd (II) 无显著变化^[62], 说明大多数菌对 Cd (II) 的毒性耐性具有一定的阈值。Zhang 等^[63]研究了土壤动物蚯蚓肠道真菌 QYCD-6 对多种重金属的耐性及修复机制, 发

现暴露于镉污染环境, 扫描电镜结果显示真菌细胞内产生大量黑斑, 这一现象表明镉的肠道真菌解毒机制为生物累积, 猜测黑斑产生的机制是 Cd (II) 与 MTs 螯合的区室化作用。

2.4 功能微生物在镉砷污染土壤修复中的应用

微生物作为镉和砷等重金属元素生物地球化学循环的重要参与者^[64], 其中不乏一些有能力的微生物能够以生物沉淀和生物转化的形式将重金属驱入相对稳定的固相^[65]。Li 等^[66]将前期筛选出的耐镉贪铜菌 (*Cupriavidus* sp. Cd02) 施入镉污染的水稻土中 15 d 后, 镉污染水稻土的 pH 增加了 1.41 个单位, 使供试水稻土中交换性镉降低了 6.5%。李杨等^[67]通过宏观批吸附试验、电位滴定及光谱学手段研究了耐 Cd (II)、As (V) 的戴尔福特菌 (*Delftia* sp.) 的吸附机制, 发现该菌表面富含羧基、磷酸基、氨基和羟基等官能团, 其中羧基和部分氨基对镉、砷的络合是该菌表面的主要钝化机制。周武先等^[68]将砷氧化菌 DWY-1 接种至淹水砷污染水稻土中, 14 d 后孔隙水和土壤底泥中磷酸可提取态的 As (III) 含量与无接种对照相比分别降低 73.0%和 80.0%, 总砷含量分别降低 32.6%和 32.9%。Zhang 等^[69]将分离出的耐镉产碱菌株 XT-4 接种至镉污染土壤中, 发现 XT-4 的接种提高了根际酸碱度, 降低了土壤中氯化钙可提取的镉, 使小白菜可食部分的镉浓度降低了 28%~40%。

水稻土中微生物的累积钝化作用是原位修复的重要组成部分, 功能菌的累积、解毒代谢作用依赖多种丰富的功能基因的驱动。因此, 土壤功能基因的丰度变化是指示土壤中镉和砷生物有效性高低的重要指标。另一方面, 生物修复作为一种环境友好型修复技术, 功能菌的筛选、纯化、驯化、应用是近年土壤修复的热点, 了解微生物介导的元素转化和累积机制是微生物修复污染土壤的先决条件。未来对于抗/耐镉和砷菌的研究应进一步集中在: (1) 以砷甲基化、巯基甲基化过程为研究重点, 进一步探索介导该过程的抗性基因; (2) 以有机无机类的材料作为载体, 定殖抗/耐镉和砷的菌, 形成能够稳定吸附镉和砷的生物膜, 或是通过对菌体进行生物、化学处理, 提高胞外聚合物吸附镉和砷的能力; (3) 深入挖掘还原条件下镉砷协同钝化的功能微生物资源及作用机制, 如在淹水还原条件下将 As

(III) 氧化为 As(V) 的砷氧化菌的筛选及应用研究。

3 材料型钝化技术对镉砷复合污染水稻土的修复

材料型钝化技术是指利用外源施加具有比表面积大、表面官能团丰富、离子交换能力强、晶格结构特殊等特性的材料钝化修复镉砷复合污染土壤的技术。本节鉴于李英等^[70]的综述已详细从钝化材料的分类、钝化机理及应用出发,厘清了现有钝化材料的优劣之处,因此对材料的应用及机理不作赘述。

但其分类的依据偏向于钝化机制,本文从钝化材料的化学性质出发进行了分类,具体分类如表 1 所示。以化学性质分类更有利于实际土壤修复过程中钝化材料的选择。

3.1 钝化材料的分类

钝化材料种类很多,在近几十年的报道中,涌现出了诸多新型的重金属钝化剂。从化学分类角度出发,钝化材料无外乎无机、有机两大类,将这两大类再进行细分,无机类可以分为:天然矿物、无机人工合成类、无机工业废弃物类;有机类可分为:有机人工合成及培养类、有机工业废弃物、有机农业废弃物、有机肥类。具体分类如表 1 所示。

表 1 钝化材料的分类

Table 1 Classification of passivation materials

分类	应用举例	参考文献
Classification	Application examples	References
无机型	天然矿物	黏土矿物类、赤铁矿、硫铁矿、水钠锰矿、硅酸盐矿物等
Inorganic type	人工合成	水滑石 (LDH)、磁性 Fe ₃ O ₄ 、沸石等
	工业废弃物	粉煤灰 (FA)、脱硫废弃物、磷石膏等
Organic type	人工合成	壳聚糖、聚丙烯酰胺 (PAM)、生物质炭及改性生物质炭等
	工业废弃物	糠醛渣、酒渣、活性污泥等
	农业废弃物	作物秸秆、菌渣、花生壳、玉米芯、海藻类等
	有机肥	腐殖酸 (HA)、黄腐酸 (FA)、商品有机肥、畜禽粪便等

聚焦水稻土镉和砷复合污染环境下,能够同步固定化的材料相对较少,且效果一般,主要以混合材料以及改性材料为主,如改性生物质炭、石膏、铁锰基矿物、黏土矿物、腐殖酸、有机肥等材料的互配。

3.2 钝化材料的固定化机理及应用

从实际的修复角度出发,通常涉及的修复机理不仅仅局限于氧化还原反应,更多的钝化技术依赖于各种材料用于固定化镉和砷的活性官能团和独特的物理、化学结构。其中,无机类钝化材料通常通过提供独特的晶格结构、表面位点、交换性阳离子和调节土壤 pH 来控制土壤中的重金属^[20]。一些常用的无机类钝化材料如石灰石、海泡石、高岭石等对镉和砷污染土壤有着较好的修复效果^[70],这离不开这类无机材料对土壤 pH 的调节^[73]。而对于砷而言,沉淀、共沉淀、离子交换及吸附是其被固定化

的主要机理^[74]。其中铁锰矿物及富含铁锰的材料已被证明对砷具有很好的钝化效果,材料自身的低等电点和高比表面积对砷酸根等阴离子有较好的吸附性能^[75];同时如本文 2.2 节提到的铁锰控制土壤砷的氧化还原行为也是其重要的钝化机制。近年基于 Fe-Mn 二元矿物的除砷研究,发现 Fe-Mn 二元矿物与砷的结合钝化存在拮抗与协同,这可能与矿物本身的种类、Fe/Mn 比、pH 及腐殖酸含量有关^[76]。

有机类钝化材料主要提供表面羧基、巯基和羟基官能团、氢键与黏土矿物形成内球或外球配位^[77],这些复杂的界面反应可能会显著影响重金属的活性。此外,有机类材料的酸碱度因材料种类而决定,主要通过氨基的质子化和脱羧基过程来调控土壤的 pH^[20]。

基于两类材料对镉砷的钝化机理,发现单独的无机和有机类材料对镉和砷具有同时钝化效果的较

少, 因此实际土壤修复过程中通常采取有机与无机材料的复配、材料改性等方式弥补单种材料钝化作用的不足。本文梳理了目前研究中钝化材料的应用, 如表 2 所示。

本节重点综述了以吸附、离子交换、络合等固定化作用为主的一类材料对镉砷的钝化机制及近些年的研究成果, 发现有机和无机材料中对镉和砷的钝化作用侧重点有所不同。现行的部分研

究虽已基本实现了各类材料的组合复配, 但许多复配技术之间通常并非具有协同作用, 复配材料也通常低于单施材料的钝化效果。在实际的应用中, 这就要求针对已有的研究, 根据水稻不同时期水稻土中各种元素、理化条件的变化, 制定不同材料的单施或复配施入方案。因此, 耦合钝化技术对水稻土中镉和砷的控制机制及应用将成为未来研究的重中之重。

表 2 钝化材料的应用

Table 2 Application of passivation materials

钝化材料 Passivation materials	用量 Dosage	实验方法 Method	钝化效果 Passivation effect	参考文献 References
电石渣 Carbide slag	3 t·hm ⁻²	大田试验	成熟期水稻籽粒中的 Cd 含量降低了 21%, As 含量降低了 52%	[78]
磁石 Lodestone	1.5 t·hm ⁻²	大田试验	成熟期水稻籽粒中的 Cd 含量降低了 9%, As 含量降低了 30%	
钢渣 Steel slag	20 t·hm ⁻²	大田试验	水稻籽粒中的 Cd 和 As 含量分别下降了 55.6%、32.6%	[79]
针铁矿改性生物质炭 Goethite-modified biochar (GB)	1.5 g·kg ⁻¹	盆栽试验	1.5 g·kg ⁻¹ GB 施入, 水稻根和芽中镉含量分别下降了 42.9%和 56.7%, 水稻根和芽中砷含量分别下降了 32.2%和 46.6%	[80]
钙基磁性生物质炭 Calcium-based magnetic biochar (Ca-MBC)	1 g·kg ⁻¹	盆栽试验	1 g·kg ⁻¹ Ca-MBC 的加入大大降低了水稻籽粒中砷的浓度并促进植株生长	[81]
磷改性生物质炭 Phosphorus-modified biochar (RHBC)	10%	盆栽试验	Ca-MBC 在 0.5 h 内对镉的吸附能力, 在 12 h 内对砷的吸附能力最大, 分别为 6.34 mg·g ⁻¹ 和 10.07 mg·g ⁻¹	
			10%RHBC 的加入显著降低了 33%的 Cd 迁移率, 但增加了 As (V) 的迁移率	[82]

4 耦合钝化技术对镉砷复合污染水稻土的修复

耦合钝化技术是利用氧化还原调控、微生物转化和钝化材料固定化等各自的技术优势和协同作用, 实现土壤中镉和砷高效钝化的一项综合修复技术, 既通过施入化学性质和物理结构独特的材料对镉和砷进行吸附、螯合和沉淀, 同时通过改变土壤 Eh、功能微生物群落和功能基因的丰度来改变镉和砷的化学形态、价态变化, 致使镉和砷在土壤中转

化为稳定的形态, 降低两者在土壤中的生物有效性。

合成类复合材料是近年重金属污染钝化研究的热点, 通常钝化效果优异, 但苦于成本较高而未能普遍投入实际运用。Liao 等^[83]开发了以铁基硫酸盐和铁基磷酸盐耦合黑曲霉菌丝的混合生物纳米材料, 结果表明混合材料处理的土壤样品中镉和砷的最大累积释放量分别较未处理土壤样品降低了 2.46 倍和 40.60 倍。Li 等^[84]合成沸石负载的纳米级零价铁 (Z-NZVI), 研究其在水中对于镉、砷的吸附效率, 在 pH=6 时, Z-NZVI 对 As (III)、Cd (II) 的最大吸附量分别为 11.52 mg·g⁻¹、48.63 mg·g⁻¹, 远高于沸

石; 同时在盆栽试验中发现 $30 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Z-NZVI 对土壤中镉和砷的固定化效果最佳。Sha 等^[85]制备了载氧的纳米级沸石 (ZON) 与蛭石 (VON), 经过盆栽试验发现, ZON 和 VON 的施入增加了吸附在羟基铁上的 As(V), 载入的氧气显著改善了水稻土中的氧化还原条件, 降低了 *arsC* 和 *arrA* 的基因丰度, 从而减缓了砷从水稻土向水稻的迁移。Huang 等^[86]制备了石英支撑的纳米级零价铁 (NZVI), 在中度和高度砷污染土壤的修复中, 薄膜扩散梯度 (DGT) 提取砷的含量平均下降了 22% 和 29%, 同时土壤中可溶性和交换性有效砷的含量分别下降了 26% 和 17%。Islam 等^[87]用零价铁改性生物质炭 (ZVIB, pH=6.3) 耦合 3/72 水分处理 (3/72 表示在 72 h 的规则间隔内对土壤表面以上 3 cm 进行灌溉, 较对照 5/72 处理少 15% 的灌溉水) 最适合, 能同时降低 50% 稻米砷和 19% 稻米镉含量, 并显著增加了 12% 的稻米产量。可见合成材料中纳米材料所占份额较大, 纳米材料具有高比表面积、独特的物理化学性质, 在固定化重金属的同时具有提高土壤养分的生物有效性和食品质量的功效^[88]。其中纳米零价铁已有大量研究证明具有同时钝化镉和砷的优良性能^[86], 且目前零价铁生产工艺已得到突破, 未来几年将成为一种价格适中且有效的农田重金属污染钝化修复剂。因此, 新型纳米材料兼具对镉和砷的氧化还原钝化、高吸附性能, 且作为一种环境友好型材料可促进植物的抗逆性能及提高粮食的产量, 是未来镉砷复合污染土壤修复的生力军!

矿物、工农业废弃物等材料在重金属污染修复上也是研究的热点, 其低成本、钝化效果优良, 具有实际修复的应用价值, 但某些材料本身结构复杂, 对土壤造成潜在的影响是未来需要研究的重点。Li 和 Xu^[89]利用海泡石配合水分管理对镉污染水稻土进行钝化修复, 发现连续淹水造成的还原条件配合海泡石对镉的固定化作用能很好地控制土壤中镉的有效性。并在之后的研究中发现这一组合提高了土壤酶活性和有效磷的含量, 促进了水稻的生长发育^[90]。Liu 等^[91]在此基础上尝试加入有机粪肥鸡粪, 进一步将小白菜可食用部分的镉含量降低至 $0.24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Wang 等^[92]将木质泥炭+Fe(NO₃)₃ 组合钝化水稻土中的镉和砷, 发现由于 NO₃⁻ 的还原消耗了 H⁺, 显著提高了土壤的 pH。在此试验中镉的含量与 pH 呈显著负相关, 但 As(III) 的含量取

决于土壤颗粒、矿物、根表铁膜等表面的负电荷量, pH 的升高会造成负电荷的减少, 这就会导致部分 As(III) 的解吸。此外, 组合材料中富含的铁元素充当砷和泥炭上官能团之间的桥梁, 形成三元络合物, 从而固定砷。总体而言, 组合材料的应用是一种有效钝化镉和砷的策略。

近些年关于镉砷污染水稻土的耦合钝化修复, 也提出了一些新的方案。单一的抗/耐性菌对镉砷的固定化作用有限, 通常会配合无机有机类的钝化材料, 或对菌种进行改性处理来提高菌的钝化效果。Li 等^[93]通过盆栽试验研究了不同配比镉抗性细菌和碳酸钙+海泡石组合施用使糙米中镉含量下降 35.7%~47.6%。Shi 等^[94]以海藻酸盐和莲子芯为基质载体, 制备了固定化硫酸盐还原菌另类希灭氏菌 (*Alishewanella sp.* WH16-1), 固定化菌在 120 d 的土培试验中, 使水稻土中交换态和碳酸盐结合态镉分别显著降低 33.6% 和 17.36%, 水稻中镉含量显著降低 78.31%。Yang 等^[95]创新性地将细菌与 Fe(III) 一起培养, 发现细菌对铁的吸收高达 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 且细胞膜上产生了以水合氧化铁 (HFO) 的形式附着的铁, 对 As(V) 的吸附能力提高了 11 倍。Li 等^[96]发现棕榈纤维生物质炭负载耐镉菌成都假单胞菌 (*Pseudomonas chenduensis*) 的施入降低了土壤中 30% 的可交换态镉和 18% 的酸溶态镉。传统的钝化技术囿于钝化剂的施入通常是一次性的, 且钝化剂的吸附稳定性相对较差, 被吸附钝化的重金属通常在半年后就会开始发生解吸现象, 无法根除土壤中的重金属, 且长期投入钝化剂提高了生产的成本。在最近的研究中, Huang 等^[86]设置了萃取柱装置, 实现了钝化材料的可回收、可替换、可再生。

5 总结与展望

本文针对已有的钝化技术研究进行了梳理, 将钝化技术划分为氧化还原型、微生物转化累积型、材料型以及耦合钝化技术型四类。其中前三类重点阐述镉和砷在土壤中的生物地球化学循环及钝化镉和砷的机理与应用。发现单独类型的钝化技术很难解决镉和砷复合污染问题, 通常在修复中顾此失彼, 耦合技术将成为镉砷复合污染水稻土钝化修复未来研究的重点。在此, 提出未来耦合技术发展的几个方向:

(1) 以水分管理为代表的氧化还原型钝化技术几乎是水稻土重金属修复中始终贯穿、不可回避的主线,因此,镉砷污染土壤修复技术的研究和应用均应在不同水分管理模式下进行。水分管理不仅驱动了产甲烷菌、砷氧化菌等参与砷的生物地球化学循环,还影响了稻田 C、N 转化和温室气体排放相关的土壤微生物群落结构^[97]。因此,加强不同水分管理条件下微生物对重金属钝化与 C、N 转化的协同研究,实现多重的环境生态效益,是未来研究的一个热点。

(2) 水分管理中,应该针对水稻不同时期吸收镉和砷的特性,以 Eh 和 pH 作为指标进行水分管理的精准控制,以探求不同条件下的最佳水分管理模式。因此,未来探索水分用量精准管理至关重要,需要进一步结合新型技术,如节水灌溉中湿度传感器的研发、稻田水分利用模型的开发、利用神经网络和模糊控制等工程手段实现稻田水分的精准控制。同时加强对各类元素与镉和砷在原位土壤中控制机制的研究,进一步了解镉和砷在原位土壤中的迁移、固定过程及水土界面过程,从而实现通过调控外源材料精准配比的方式减少镉和砷的有效性。

(3) 需进一步深入研究功能微生物介导的砷转化过程和机制,挖掘介导有机砷转化新的功能微生物和抗性基因,充分发挥生物在镉砷复合污染钝化修复中的作用。未来可实现多种功能微生物的装配,且微生物有机肥的应用前景广泛,结合益生菌、无机砷氧化菌、甲基砷氧化菌、硫酸盐还原菌、铁氧化菌株等可同时实现镉和砷的钝化、化肥减施、作物增产等多重环境和生产效益。

(4) 对于复合材料,应开发改性矿物、生物质炭和有机质等材料组合的无机-有机-生物复合材料。并负载抗/耐性微生物的无机-有机-生物复合材料。进一步研究功能微生物与有机无机材料之间,负载材料与镉和砷之间的界面作用机制,包括以生物质炭负载条件下可实现功能菌株、新型纳米材料的共同运用。同时需要扩大材料对原位土壤镉和砷作用的范围,可以尝试沿“炭际”梯度变化的研究方法研究复合材料的钝化作用范围及对周围土壤土著微生物菌群的影响^[98],从而可预算实际修复过程中材料的最佳施入量。

(5) 应进一步加强钝化材料的可回收、再生、低成本生产等技术研发。例如利用铁基磁性材料作

为钝化剂,可利用其磁力特性进行材料的部分回收;上文涉及的萃取柱技术,虽一次性成本较高,但可实现钝化材料的回收再生,这就为一些高效但成本较高的钝化剂使用提供了可能。上述技术在未来的应用中具有广阔的前景,重点应强化新型材料的物理特性、原位材料回收装置等领域的研发。

参考文献 (References)

- [1] Yang H. China's soil plan needs strong support[J]. *Nature*, 2016, 536 (7617): 375.
- [2] Chen H P, Yang X P, Wang P, et al. Dietary cadmium intake from rice and vegetables and potential health risk: A case study in Xiangtan, Southern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 271—277.
- [3] Song Y, Wang Y, Mao W F, et al. Dietary cadmium exposure assessment among the Chinese population[J]. *PLoS One*, 2017, 12 (5): e177978.
- [4] Clemens S, Aarts M G M, Thomine S, et al. Plant science : The key to preventing slow cadmium poisoning[J]. *Trends in Plant Science*, 2013, 18 (2): 92—99.
- [5] Larson C. China gets serious about its pollutant-laden soil[J]. *Science*, 2014, 343 (6178): 1415—1416.
- [6] Huang X M, Guan Y F, Su Z X, et al. Interfacial reactions between As(V) and Cd(II) co-adsorption onto various mineral surfaces[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, 59 (6): 1583—1593. [黄敏雪, 管玉峰, 苏子贤, 等. 砷镉在不同矿物界面的相互作用过程[J]. *土壤学报*, 2022, 59 (6): 1583—1593.]
- [7] Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. The Ministry of Environmental Protection and the Ministry of Land and Resources issued a bulletin on the national survey of soil pollution [J]. *Resources Environment Inhabitant*, 2014(4): 26—27. [环境保护部, 国土资源部. 环境保护部和国土资源部发布全国土壤污染状况调查公报[J]. *资源与人居环境*, 2014 (4): 26—27.]
- [8] Lu Y, Jenkins A, Ferrier R C, et al. Addressing China's grand challenge of achieving food security while ensuring environmental sustainability[J]. *Science Advances*, 2015, 1 (1): e1400039.
- [9] Chen H P, Zhang W W, Yang X P, et al. Effective methods to reduce cadmium accumulation in rice grain[J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 699—707.
- [10] Huang K, Xu Y, Packianathan C, et al. Arsenic methylation by a novel ArsM As (III) S-adenosylmethionine methyltransferase that requires only two conserved cysteine residues[J]. *Molecular Microbiology*, 2018, 107 (2): 265—276.
- [11] Zhao F J, Wang P. Arsenic and cadmium accumulation in rice and mitigation strategies[J]. *Plant and Soil*, 2020,

- 446 (1/2): 1—21.
- [12] Liu Z, Zhuang Z, Yu Y, et al. Arsenic transfer and accumulation in the soil-rice system with sulfur application and different water managements[J]. *Chemosphere*, 2021, 269: 128772.
- [13] Hu P J, Li Z, Yuan C, et al. Effect of water management on cadmium and arsenic accumulation by rice (*Oryza sativa* L.) with different metal accumulation capacities[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(5): 916—924.
- [14] Zhang Y T, Zhu Q H, Huang D Y, et al. Effects of drying and oxidation stage on the forms and availability of Cd and As in the soil-rice system[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022: 1—13. [张雨婷, 朱奇宏, 黄道友, 等. 落干过程对土壤-水稻系统镉和砷形态及有效性的影响[J]. *土壤学报*, 2022: 1—13.]
- [15] Yang X F, Wu X, Wang Z Q, et al. Effects of water management on the absorption and accumulation of cadmium and arsenic in rice[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020, 29 (10): 2091—2101. [杨小粉, 伍湘, 汪泽钱, 等. 水分管理对水稻镉砷吸收积累的影响研究[J]. *生态环境学报*, 2020, 29 (10): 2091—2101.]
- [16] Honma T, Ohba H, Kaneko-Kadokura A, et al. Optimal soil Eh, pH, and water management for simultaneously minimizing arsenic and cadmium concentrations in rice grains[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (8): 4178—4185.
- [17] Wu J, Ji X H, Wei W, et al. Effect of water levels on cadmium and arsenic absorption and transportation in rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37 (7): 1427—1434. [吴佳, 纪雄辉, 魏维, 等. 水分状况对水稻镉砷吸收转运的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37 (7): 1427—1434.]
- [18] Huang B Y, Zhao F J, Wang P. The relative contributions of root uptake and remobilization to the loading of Cd and As into rice grains: Implications in simultaneously controlling grain Cd and As accumulation using a segmented water management strategy[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 293: 118497.
- [19] Dai J, Chen C, Gao A X, et al. Dynamics of dimethylated monothioarsenate (DMMTA) in paddy soils and its accumulation in rice grains[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55 (13): 8665—8674.
- [20] Yuan C L, Li Q, Sun Z Y, et al. Effects of natural organic matter on cadmium mobility in paddy soil: A review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 104: 204—215.
- [21] Huang H, Chen H P, Kopittke P M, et al. The voltaic effect as a novel mechanism controlling the remobilization of cadmium in paddy soils during drainage[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55 (3): 1750—1758.
- [22] Zheng H. Main factors affecting the forms and bioavailability of Cd and its key regulation technologies in paddy soils[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2020. [郑涵. 稻田土壤中 Cd 形态与有效性主要影响因子与调控关键技术[D]. 北京: 中国农业科学院, 2020.]
- [23] Xu X W, Wang P, Zhang J, et al. Microbial sulfate reduction decreases arsenic mobilization in flooded paddy soils with high potential for microbial Fe reduction[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251: 952—960.
- [24] Kumarathilaka P, Seneweera S, Meharg A, et al. Arsenic speciation dynamics in paddy rice soil-water environment: Sources, physico-chemical, and biological factors-A review[J]. *Water Research*, 2018, 140: 403—414.
- [25] Xu X W, 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.
- [26] Morel F M M, Hering J G. Principles and applications of aquatic chemistry[M]. New York: Wiley, 1993: 293—296.
- [27] Maguffin S C, Abu-Ali L, Tappero R V, et al. Influence of manganese abundances on iron and arsenic solubility in rice paddy soils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 276: 50—69.
- [28] Fan J X, Wang Y J, Liu C, et al. Effect of iron oxide reductive dissolution on the transformation and immobilization of arsenic in soils: New insights from X-ray photoelectron and X-ray absorption spectroscopy[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 279: 212—219.
- [29] Hu S W, Liu T X, Li F B, et al. The abiotic and biotic transformation processes of soil iron-bearing minerals and its interfacial reaction mechanisms of heavy metals: A review[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, 59 (1): 54—65. [胡世文, 刘同旭, 李芳柏, 等. 土壤铁矿物的生物-非生物转化过程及其界面重金属反应机制的研究进展[J]. *土壤学报*, 2022, 59 (1): 54—65.]
- [30] Lin J J, He F X, Owens G, et al. How do phylogenetic iron oxide nanoparticles drive redox reactions to reduce cadmium availability in a flooded paddy soil?[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123736.
- [31] Huang H, Ji X B, Cheng L Y, et al. Free radicals produced from the oxidation of ferrous sulfides promote the remobilization of cadmium in paddy soils during drainage[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55 (14): 9845—9853.
- [32] St-Cyr L, Crowder A A. Factors affecting iron plaque on the roots of *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel[J]. *Plant and Soil*, 1989, 116 (1): 85—93.
- [33] Thompson A, Chadwick O A, Rancourt D G, et al. Iron-oxide crystallinity increases during soil redox

- oscillations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 70 (7): 1710—1727.
- [34] Melton E D, Swanner E D, Behrens S, et al. The interplay of microbially mediated and abiotic reactions in the biogeochemical Fe cycle[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2014, 12 (12): 797—808.
- [35] Li H, Luo N, Li Y W, et al. Cadmium in rice: Transport mechanisms, influencing factors, and minimizing measures[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 224: 622—630.
- [36] Yuan C L, Li F B, Cao W H, et al. Cadmium solubility in paddy soil amended with organic matter, sulfate, and iron oxide in alternative watering conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 378: 120672.
- [37] Wang Y H, Zhang G L, Wang H L, et al. Effects of different dissolved organic matter on microbial communities and arsenic mobilization in aquifers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 411: 125146.
- [38] He S, Wang X, Zheng C, et al. Enhanced arsenic depletion by rice plant from flooded paddy soil with soluble organic fertilizer application[J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126521.
- [39] Li Z W, Huang M, Luo N L, et al. Spectroscopic study of the effects of dissolved organic matter compositional changes on availability of cadmium in paddy soil under different water management practices[J]. *Chemosphere*, 2019, 225: 414—423.
- [40] Priyadarshane M, Das S. Biosorption and removal of toxic heavy metals by metal tolerating bacteria for bioremediation of metal contamination: A comprehensive review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9 (1): 104686.
- [41] Huang S Y, Yang X, Qian J L, et al. Advances in transformation of arsenic in paddy fields mediated by microorganisms[J]. *Soils*, 2021, 53 (5): 890—898. [黄思映, 杨旭, 钱久李, 等. 微生物影响稻田土壤中砷转化研究进展[J]. *土壤*, 2021, 53 (5): 890—898.]
- [42] Martin P, DeMel S, Shi J, et al. Insights into the structure, solvation, and mechanism of ArsC arsenate reductase, a novel arsenic detoxification enzyme[J]. *Structure*, 2001, 9 (11): 1071—1081.
- [43] Dey S, Rosen B P. Dual mode of energy coupling by the oxyanion-translocating ArsB protein[J]. *Journal of Bacteriology*, 1995, 177 (2): 385—389.
- [44] Saltikov C W, Newman D K. Genetic identification of a respiratory arsenate reductase[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2003, 100 (19): 10983—10988.
- [45] Rhine E D, Ni Chadhain S M, Zylstra G J, et al. The arsenite oxidase genes (*aroAB*) in novel chemoautotrophic arsenite oxidizers[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2007, 354 (3): 662—667.
- [46] Santini J M, vanden Hoven R N. Molybdenum-containing arsenite oxidase of the chemolithoautotrophic arsenite oxidizer NT-26[J]. *Journal of Bacteriology*, 2004, 186 (6): 1614—1619.
- [47] Zargar K, Conrad A, Bernick D L, et al. ArxA, a new clade of arsenite oxidase within the DMSO reductase family of molybdenum oxidoreductases[J]. *Environmental Microbiology*, 2012, 14(7): 1635—1645.
- [48] Chang J, Yoon I, Kim K. Arsenic biotransformation potential of microbial *arsH* responses in the biogeochemical cycling of arsenic-contaminated groundwater[J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 729—737.
- [49] Zhang J, Chen J, Wu Y F, et al. Oxidation of organoarsenicals and antimonite by a novel flavin monooxygenase widely present in soil bacteria[J]. *Environmental Microbiology*, 2022, 24 (2): 752—761.
- [50] Chen S, Sun G, Yan Y, et al. The Great Oxidation Event expanded the genetic repertoire of arsenic metabolism and cycling[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, 117(19): 10414—10421.
- [51] Ghosh M, Shen J, Rosen B P. Pathways of As (III) detoxification in *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1999, 96 (9): 5001—5006.
- [52] Han Y H, Wang S S. Arsenic resistance mechanisms in microbes and their roles in arsenic geochemical cycling - A review[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2016, 56 (6): 901—910. [韩永和, 王珊珊. 微生物耐砷机理及其在砷地球化学循环中的作用[J]. *微生物学报*, 2016, 56(6): 901—910.]
- [53] Tsai S L, Singh S, Chen W. Arsenic metabolism by microbes in nature and the impact on arsenic remediation[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2009, 20 (6): 659—667.
- [54] Mukhopadhyay R, Rosen B P, Phung L T, et al. Microbial arsenic: From geocycles to genes and enzymes[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2002, 26 (3): 311—325.
- [55] Singh N, Gupta S, Marwa N, et al. Arsenic mediated modifications in *Bacillus aryabhatai* and their biotechnological applications for arsenic bioremediation[J]. *Chemosphere*, 2016, 164: 524—534.
- [56] Joshi D N, Flora S J S, Kalia K. *Bacillus* sp. strain DJ-1, potent arsenic hypertolerant bacterium isolated from the industrial effluent of India[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166 (2/3): 1500—1505.
- [57] Ngu M, Moya E, Magan N. Tolerance and uptake of cadmium, arsenic and lead by *Fusarium* pathogens of cereals[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1998, 42 (1): 55—62.
- [58] Nies D H. Microbial heavy-metal resistance[J]. *Applied*

- Microbiology and Biotechnology, 1999, 51 (6): 730—750.
- [59] Cao D J, Yang X, Zhang Q, et al. Research progress in microbial remediation principles of heavy metal pollution[J]. Journal of Safety and Environment, 2016, 16 (6): 315—321. [曹德菊, 杨训, 张千, 等. 重金属污染环境的微生物修复原理研究进展[J]. 安全与环境学报, 2016, 16 (6): 315—321.]
- [60] Chen Y, Chen F, Xie M, et al. The impact of stabilizing amendments on the microbial community and metabolism in cadmium-contaminated paddy soils[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395: 125132.
- [61] Huang F, Dang Z, Guo C L, et al. Biosorption of Cd (II) by live and dead cells of *Bacillus cereus* RC-1 isolated from cadmium-contaminated soil[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 107: 11—18.
- [62] Limcharoensuk T, Sooksawat N, Sumarnrote A, et al. Bioaccumulation and biosorption of Cd²⁺ and Zn²⁺ by bacteria isolated from a zinc mine in Thailand[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 122: 322—330.
- [63] Zhang D, Yin C, Abbas N, et al. Multiple heavy metal tolerance and removal by an earthworm gut fungus *Trichoderma brevicompactum* QYCD-6[J]. Scientific Reports, 2020, 10 (1): 6940.
- [64] Kaewdoug B, Sutjaritvorakul T, Gadd G M, et al. Heavy metal tolerance and biotransformation of toxic metal compounds by new isolates of wood-rotting fungi from Thailand[J]. Geomicrobiology Journal, 2016, 33 (3/4): 283—288.
- [65] Yang Y, Song Y, Scheller H V, et al. Community structure of arbuscular mycorrhizal fungi associated with *Robinia pseudoacacia* in uncontaminated and heavy metal contaminated soils[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2015, 86: 146—158.
- [66] Li F, Zheng Y, Tian J, et al. Cupriavidus sp. strain Cd02-mediated pH increase favoring bioprecipitation of Cd²⁺ in medium and reduction of cadmium bioavailability in paddy soil[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 184: 109655.
- [67] Li Y, Zhou L, Du H H, et al. Co-adsorption of Cd (II) and As (V) to soil bacterium *Delftia* sp.[J]. Soils, 2020, 52 (5): 935—940. [李杨, 周丽, 杜辉辉, 等. Cd (II) 与 As (V) 在一株土壤细菌 *Delftia* sp. 上的共吸附研究[J]. 土壤, 2020, 52 (5): 935—940.]
- [68] Zhou W X, Duan Y Y, You J M, et al. Isolation and identification of arsenite oxidizing bacterium DWY-1 and the possible mechanism involved in remediating arsenic-contaminated paddy soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(12): 2746—2754. [周武先, 段媛媛, 游景茂, 等. 砷氧化菌 DWY-1 的分离鉴定及其修复砷污染水稻土的可能机理[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37 (12): 2746—2754.]
- [69] Zhang J, Wang X, Zhang L X, et al. Reducing cadmium bioavailability and accumulation in vegetable by an alkalinizing bacterial strain[J]. Science of the Total Environment, 2021, 758: 143596.
- [70] Li Y, Shang J Y, Huang Y Z, et al. Research progress on passivation materials for cadmium-arsenic co-contamination in soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, 58 (4): 837—850. [李英, 商建英, 黄益宗, 等. 镉砷复合污染土壤钝化材料研究进展[J]. 土壤学报, 2021, 58 (4): 837—850.]
- [71] Huang A L, Liu G H, Chai G Q, et al. Effect of different passivation materials on arsenic in farmland soil[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2021, 37 (1): 100—107. [黄安林, 刘桂华, 柴冠群, 等. 不同钝化材料对农田土壤中砷的钝化效果研究[J]. 中国农学通报, 2021, 37 (1): 100—107.]
- [72] Peng Y, Wang H J, Wang H B. Advances in synergistic passivation remediation of arsenic and cadmium in farmland soil[J]. Soils, 2021, 53 (4): 692—699. [彭瑜, 王海娟, 王宏斌. 农田土壤砷、镉协同钝化修复的研究进展[J]. 土壤, 2021, 53 (4): 692—699.]
- [73] Dou W Q, An Y, Qin L, et al. Advances in effects of soil pH on cadmium form[J]. Soils, 2020, 52 (3): 439—444. [窦韦强, 安毅, 秦莉, 等. 土壤 pH 对镉形态影响的研究进展[J]. 土壤, 2020, 52 (3): 439—444.]
- [74] Zheng Q, Tu S X, Hou J T, et al. Insights into the underlying mechanisms of stability working for As (III) removal by Fe-Mn binary oxide as a highly efficient adsorbent[J]. Water Research, 2021, 203: 117558.
- [75] Zheng Q, Hou J, Hartley W, et al. As (III) adsorption on Fe-Mn binary oxides: Are Fe and Mn oxides synergistic or antagonistic for arsenic removal?[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124470.
- [76] Zhang G S, Liu H J, Qu J H, et al. Arsenate uptake and arsenite simultaneous sorption and oxidation by Fe-Mn binary oxides: Influence of Mn/Fe ratio, pH, Ca²⁺, and humic acid[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 366 (1): 141—146.
- [77] Dong Y, Lin H, Zhao Y, et al. Remediation of vanadium-contaminated soils by the combination of natural clay mineral and humic acid[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 279: 123874.
- [78] Liu G F, Meng J, Huang Y L, et al. Effects of carbide slag, lodestone and biochar on the immobilization, plant uptake and translocation of As and Cd in a contaminated paddy soil[J]. Environmental Pollution, 2020, 266: 115194.
- [79] Makino T, Nakamura K, Katou H, et al. Simultaneous decrease of arsenic and cadmium in rice (*Oryza sativa* L.) plants cultivated under submerged field conditions by the application of iron-bearing materials[J]. Soil Science

- and Plant Nutrition, 2016, 62 (4): 340—348.
- [80] Irshad M K, Noman A, Alhaithloul H A S, et al. Goethite-modified biochar ameliorates the growth of rice (*Oryza sativa* L.) plants by suppressing Cd and As-induced oxidative stress in Cd and As co-contaminated paddy soil[J]. Science of the Total Environment, 2020, 717: 137086.
- [81] Wu J Z, Li Z T, Wang L, et al. A novel calcium-based magnetic biochar reduces the accumulation of As in grains of rice (*Oryza sativa* L.) in As-contaminated paddy soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 394: 122507.
- [82] Zhang H, Shao J G, Zhang S H, et al. Effect of phosphorus-modified biochars on immobilization of Cu (II), Cd (II), and As (V) in paddy soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 390: 121349.
- [83] Liao Q, He L, Tu G, et al. Simultaneous immobilization of Pb, Cd and As in soil by hybrid iron-, sulfate- and phosphate-based bio-nanocomposite : Effectiveness , long-term stability and bioavailability/bioaccessibility evaluation[J]. Chemosphere, 2021, 266: 128960.
- [84] 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.
- [85] Sha Z, Chen Z, Feng Y, et al. Minerals loaded with oxygen nanobubbles mitigate arsenic translocation from paddy soils to rice[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 122818.
- [86] Huang R, Wang X, Xing B S. Removal of labile arsenic from flooded paddy soils with a novel extractive column loaded with quartz-supported nanoscale zero-valent iron[J]. Environmental Pollution, 2019, 255: 113249.
- [87] Islam M S, Chen Y L, Weng L P, et al. Watering techniques and zero-valent iron biochar pH effects on As and Cd concentrations in rice rhizosphere soils, tissues and yield[J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 100: 144—157.
- [88] Wang Z Y, Yue L, Dhankher O P, et al. Nano-enabled improvements of growth and nutritional quality in food plants driven by rhizosphere processes[J]. Environment International, 2020, 142: 105831.
- [89] Li J, Xu Y. Immobilization of Cd in a paddy soil using moisture management and amendment[J]. Chemosphere, 2015, 122: 131—136.
- [90] Li J, Xu Y. Effects of clay combined with moisture management on Cd immobilization and fertility index of polluted rice field[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 158: 182—186.
- [91] Liu Y Y, Xu Y M, Qin X, et al. Effects of water and organic manure coupling on the immobilization of cadmium by sepiolite[J]. Journal of Soils and Sediments, 2019, 19 (2): 798—808.
- [92] Wang X Q, Yu H Y, Li F B, 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.
- [93] Li Q, Zhang P, Zhou H, et al. Effects of Cd-resistant bacteria and calcium carbonate + sepiolite on Cd availability in contaminated paddy soil and on Cd accumulation in brown rice grains[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 195: 110492.
- [94] Shi X, Zhou G, Liao S, et al. Immobilization of cadmium by immobilized *Alishewanella* sp. WH16-1 with alginate-lotus seed pods in pot experiments of Cd-contaminated paddy soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 357: 431—439.
- [95] Yang T, Chen M L, Liu L H, et al. Iron (III) modification of *Bacillus subtilis* membranes provides record sorption capacity for arsenic and endows unusual selectivity for As (V) [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46 (4): 2251—2256.
- [96] Li L J, Wang S T, Li X Z, et al. Effects of *Pseudomonas chenduensis* and biochar on cadmium availability and microbial community in the paddy soil[J]. Science of the Total Environment, 2018, 640/641: 1034—1043.
- [97] Li Y B, Guo L F, Häggblom M M, et al. *Serratia* spp. are responsible for nitrogen fixation fueled by As (III) oxidation, a novel biogeochemical process identified in mine tailings[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56 (3): 2033—2043.
- [98] Yu M J, Su W Q, Huang L B, et al. Bacterial community structure and putative nitrogen-cycling functional traits along a charosphere gradient under waterlogged conditions[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2021, 162: 108420.

(责任编辑: 陈荣府)