

组配/改性材料对镉砷复合污染土壤的钝化修复

杨京民, 梁新然, 姜娜, 黄志红, 牟凤利, 祖艳群, 李元

引用本文:

杨京民, 梁新然, 姜娜, 等. 组配/改性材料对镉砷复合污染土壤的钝化修复[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 285–294.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1246>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

磷灰石、石灰对Cd胁迫下黑麦草根形态及Cd吸收影响研究

杜志敏, 向凌云, 杜凯敏, 杨文玲, 王继雯, 雷高, 郭雪白, 郭亮, 周静, 巩涛, 陈国参, 甄静
农业环境科学学报. 2021, 40(1): 92–101 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0376>

镉砷污染土壤钝化剂配方优化及效果研究

熊静, 郭丽莉, 李书鹏, 林启美, 陈有鑑
农业环境科学学报. 2019, 38(8): 1909–1918 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0629>

EDTA与耐性细菌对黑麦草吸收复合污染红壤中铅镉的影响

史鼎鼎, 梁小迪, 徐少慧, 蒋代华, 黄智刚
农业环境科学学报. 2018, 37(8): 1634–1641 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1349>

设施菜地土壤镉钝化剂筛选及应用效果研究

王云丽, 石耀鹏, 赵文浩, 李令仪, 乔建晨, 王雨薇, 梁淑轩, 刘微
农业环境科学学报. 2018, 37(7): 1503–1510 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0303>

钝化剂对土壤性质及镉生物有效性的影响研究

武晓微, 翟文珺, 高超, 荣飒爽, 郭小彪, 赵会薇, 刘微
农业环境科学学报. 2021, 40(3): 562–569 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0826>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

杨京民, 梁新然, 姜娜, 等. 组配/改性材料对镉砷复合污染土壤的钝化修复[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 285–294.

YANG J M, LIANG X R, JIANG N, et al. Passivation and remediation of cadmium and arsenic pollution in soil using composite/modified materials[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(2): 285–294.



开放科学 OSID

组配/改性材料对镉砷复合污染土壤的钝化修复

杨京民¹, 梁新然¹, 姜娜², 黄志红³, 牟凤利¹, 祖艳群^{1*}, 李元¹

(1. 云南农业大学资源与环境学院, 昆明 650201; 2. 云南农业大学动物科学技术学院, 昆明 650201; 3. 云南省圣清环保股份有限公司, 昆明 650031)

摘要:为探究不同类型钝化材料对镉(Cd)砷(As)复合污染土壤的修复效果,以黑麦草为供试植物,研究石灰+硫酸亚铁组配(LF)、改性生物炭(MB)和改性桉树屑(MC)对Cd、As的钝化效果及对黑麦草积累Cd、As的影响。结果表明:在土壤pH为8.19, Cd、As含量为6.87、67.59 mg·kg⁻¹的重度污染土壤中,施加质量分数为0.5%、1%、2%的LF和0.25%、0.5%、1%的MB或MC不会引起土壤pH大幅度波动;不同施加量下LF、MB和MC对Cd的钝化效率分别达21.4%~32.9%、25.2%~29.4%和18.4%~24.9%,对As的钝化效率分别达3.5%~24.5%、3.7%~22.1%和11.8%~18.2%;3种材料可通过静电吸引、络合、沉淀等作用促使两种元素向低活性态转化;LF、MB和MC不同施加量均对黑麦草的生物量没有显著影响,但分别降低了黑麦草地上部6.5%~25.4%、43.9%~48.8%和40.5%~48.3%的Cd含量,33.1%~43.7%、33.6%~38.9%、14.9%~44.4%的As含量;3种材料均可有效阻控黑麦草对Cd、As的吸收与转运。研究表明,实际应用中施加2%的LF或1%的MB、MC均可达到较佳的Cd、As修复效果。

关键词:镉;砷;组配材料;改性生物炭;改性桉树屑

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)02-0285-10 doi:10.11654/jaes.2021-1246

Passivation and remediation of cadmium and arsenic pollution in soil using composite/modified materials

YANG Jingmin¹, LIANG Xinran¹, JIANG Na², HUANG Zhihong³, MOU Fengli¹, ZU Yanqun^{1*}, LI Yuan¹

(1. College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China; 2. College of Animal Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China; 3. Shengqing Environmental Protection Co., Ltd, Kunming 650031, China)

Abstract: To explore the remediation effect and mechanism of three types of passivation materials on cadmium- and arsenic-polluted soil, pot experiments were conducted. The materials used were lime+ferrous sulfate (LF), modified biochar (MB), and modified eucalyptus chips (MC). The effect of ryegrass on cadmium and arsenic accumulation was also evaluated. Results showed that the application of LF with soil weight ratio of 0.5%, 1%, and 2% and MB and MC with soil weight ratio of 0.25%, 0.5%, and 1% did not cause great fluctuation in soil pH value in a heavily polluted soil with soil pH of 8.19 and Cd and As contents of 6.87 mg·kg⁻¹ and 67.59 mg·kg⁻¹, respectively. The passivation efficiencies of LF, MB, and MC for Cd and As were 21.4%~32.9%, 25.2%~29.4%, 18.4%~24.9%, and 3.5%~24.5%, 3.7%~22.1%, and 11.8%~18.2%, respectively. The three materials transformed Cd and As to a low active state through electrostatic attraction, complexation, and precipitation. The three materials had no significant effect on the biomass of ryegrass, but reduced Cd content by 6.5%~25.4%, 43.9%~48.8%, and 40.5%~48.3% in the shoots of ryegrass and As content by 33.1%~43.7%, 33.6%~38.9%, and 14.9%~44.4%, respectively. The three materials effectively inhibited and controlled the absorption and transport of Cd and As by ryegrass. Practically, the application of LF with a soil weight ratio of 2% and MB and MC with a soil weight ratio of 1% can achieve a better remediation effect of Cd and As.

Keywords: cadmium; arsenic; compound material; modified biochar; modified eucalyptus sawdust

收稿日期:2021-10-27 录用日期:2021-11-23

作者简介:杨京民(1997—),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤重金属污染修复。E-mail:415951639@qq.com

*通信作者:祖艳群 E-mail:649332092@qq.com

基金项目:云南省重点研发计划项目(2019BC001-04)

Project supported: The Key Research and Development Program of Yunnan Province (2019BC001-04)

工农业的快速发展,导致土壤重金属污染问题日益严重,据2014年《全国土壤调查公报》显示,镉(Cd)、砷(As)的全国点位超标率分别达7%和2.7%,两种元素因不可降解、强毒性而被列为一级致癌物,并受到国家高度关注^[1-2]。Cd、As污染土壤通常与我国工业布局相重叠,且出现较大程度时空交汇,造成Cd、As复合污染^[3-4]。钝化修复主要通过降低重金属在土壤中的生物活性,减少其迁移率、溶解度及其在土壤孔隙水中的浓度以达到修复效果,因其更符合我国人多地少、土壤资源紧缺的国情而被广泛应用^[5]。相对于单一污染而言,Cd、As两种元素由于受pH值和Eh的共同调节而表现出相反的生物活性,从而导致其复合污染具有较大的修复难度^[6]。

研究表明,以调节pH值为手段的传统钝化材料难以同步钝化Cd、As,且会带来次生环境问题^[7]。如石灰可有效提高土壤pH值,降低土壤中交换态Cd浓度^[8],但会减少土壤胶体上正电荷数,增加As的有效性^[9];FeSO₄可通过吸附和共沉淀等作用降低As在土壤中的生物有效性^[10],但却存在酸化土壤并活化其他重金属的风险^[11]。因此为应对Cd、As复合污染,传统材料通常以组配形式施加。

秸秆、树屑作为农林业废弃物富含纤维素、半纤维素、木质素等高分子化合物,可为重金属提供天然的吸附位点^[12-13],以其高温碳化制得的生物炭材料因较大的比表面积和表面活性而被广泛应用于重金属污染土壤修复中,如通过铁改性可达到同步降低土壤Cd、As活性的目的^[14]。于焕云等^[7]通过每公顷施加2 250 kg的铁基生物炭,可降低土壤中25%和24%的有效态Cd和有效态As。但该类新型复合材料存在较复杂的制备流程和较高的制作成本,而其前体物来源广泛、价格低廉,开发以前体物质为基底

的铁改性材料运用到Cd、As复合污染土壤中可实现大规模应用。

鉴于此,本研究选用石灰+硫酸亚铁组配(LF)、铁改性生物炭(MB)和铁改性桉树屑(MC)3种不同材料,配合黑麦草的种植,探究3种材料对土壤Cd、As的钝化效果以及对黑麦草积累Cd、As的影响,以期通过牧草作物配合钝化材料的施加使其达到饲料卫生标准,即牧草地上部Cd含量 $\leq 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,As含量 $\leq 4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (GB 13078—2017),以解决Cd、As重度污染农田搁置问题并创造更大经济价值,同时为Cd、As复合污染土壤修复提供相应参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料与制备方法

试验土壤采自云南省个旧市某Cd、As复合污染农田,其基本理化性质如下:pH 8.19、全氮含量 $2.54 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、全磷含量 $1.36 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、全钾含量 $2.26 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$;碱解氮含量 $142.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、速效钾含量 $178.91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、速效磷含量 $179.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;有机质含量 $40.26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;Cd、As含量分别为 $6.87 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $67.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

石灰(150目)为碳酸钙,购自英歌矿业有限公司;硫酸亚铁(FeSO₄)购自国药集团化学试剂有限公司;生物炭(B,60目)由果壳在900℃下碳化,购自河南椰美日化有限公司;桉树屑(C,60目)购自云南省圣清环保股份有限公司。供试材料基本理化性质见表1。

组配材料通过前期试验确认,石灰与硫酸亚铁按质量比7:3组配可达到同步钝化Cd、As的效果。

改性材料制备方法:将生物炭、桉树屑粉碎后过60目筛,与浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的FeCl₃按质量与溶液体积比为1:5混合至锥形瓶中,即1 g生物炭或桉树屑

表1 供试材料基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of test materials

供试材料 Test material	pH值 pH value	比表面积 BET/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	重金属含量 Heavy metal content/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	
			Cd	As
石灰(L)	12.85	—	0.11	3.41
硫酸亚铁(F)	3.12	—	—	—
石灰+硫酸亚铁(LF)	12.74	—	ND	ND
生物炭(B)	10.70	21.55	0.12	0.40
改性生物炭(MB)	8.13	55.24	ND	0.25
桉树屑(C)	3.91	8.27	0.21	3.12
改性桉树屑(MC)	7.06	8.33	0.13	2.83

注:—为未做检测,ND为未检出。

Note:— indicates no test,ND indicates no detected.

加体积为 5 mL 的 FeCl_3 溶液,然后在 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡器(TS-100C,上海天呈实验仪器制造有限公司)中振荡 30 min 使两者充分接触,振荡后加入 NaOH 调解 pH 值至中性。静沉淀 24 h 后,用超纯水在 200 目筛网上洗涤至出水清澈,抽滤(GM-0.33A,天津市津腾实验设备有限公司)后转入 75°C 鼓风干燥箱中(DHG-9145A,上海一恒科学仪器有限公司),摊平烘干至质量恒定,冷却后即得到改性生物炭(MB)和改性桉树屑(MC)。

1.2 盆栽试验设计与样品采集

供试植物品种为黑麦草(*Lolium perenne* L.)维纳斯,盆栽试验在云南农业大学实验大棚中进行,盆栽用土过 2 mm 筛充分混合后,称取 3 kg 至内径 22 cm、高 17 cm 的塑料花盆中,LF 按质量分数 0.5%、1% 和 2% 施加,MB 和 MC 均按 0.25%、0.5% 和 1% 施加,另设对照(CK)处理,各处理具体施加量见表 2,每个处理设置 3 个重复,共计 30 盆盆栽。加水维持土壤含水量为田间持水量的 60%,材料与土壤钝化 15 d 后,每盆播撒 2 g 黑麦草种子,黑麦草生长期间按需要浇水,生长 40 d 后收集植物样和土样,将黑麦草连根取出,收集根际土壤。

土壤样自然风干后,分别过 20 目和 100 目筛,装袋保存、备用;黑麦草用自来水清洗干净后,齐根分解为地上部和地下部。测定株高、根长和生物量后装入信封在 105°C 鼓风干燥箱(DHG-9145A,上海一恒科学仪器有限公司)中杀青 30 min,然后在 75°C 鼓风干燥箱中烘至质量恒定。

表 2 钝化材料具体施加量

Table 2 The specific application amount of passivation material

处理 Treatment	施加比例 Application ratio/%	钝化剂添加量 Passivator addition/g
对照(CK)	0	0
石灰+硫酸亚铁(LF)	0.5	15
	1	30
	2	60
改性生物炭(MB)/ 改性桉树屑(MC)	0.25	7.5
	0.5	15
	1	30

1.3 样品分析与数据统计

采用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Gemini 300, 卡尔·蔡司,德国)对生物炭、桉树屑改性前后进行形貌表征;使用全自动比表面积及孔隙度分析仪(BET, ASAP2460, 麦克仪器有限公司,美国)分析材料的比

表面积;使用 X 射线衍射仪(XRD, XRD Rigaku Ultima IV, 理学 Rigaku, 日本)鉴定改性前后样品成分。

pH 值、全磷、全氮、全钾、速效磷、速效钾、碱解氮和有机质依照《土壤农化分析》中的方法测定^[15]。总 Cd 采用王水-高氯酸消煮,总 As 采用(1+1)王水水浴消煮^[16];土壤有效态 Cd 采用无水 CaCl_2 浸提^[17];有效态 As 采用 NH_4Cl 浸提^[18];Cd 形态采用修正 BCR 法提取^[19],As 形态采用 Wenzel 连续提取法提取^[20]。重金属钝化效率计算公式为:

$$\text{钝化效率} = (1 - \frac{C_e}{C_i}) \times 100\%$$

式中: C_e 为钝化处理后单一金属元素有效态含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_i 为对照处理单一金属元素有效态含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

植物收获洗净后,齐根用直尺测量株高;随机挑选 30 株植物测量其生物量。植物各部位 Cd、As 含量分别采用硝酸-过氧化氢、硝酸于压力消解罐中消解^[19]。土壤、植物样品中各指标 Cd 含量采用火焰原子吸收分光光度计测定(Thermo ICE 3000 SERIES, 赛默飞世尔科技有限公司,美国),As(Ⅲ)含量经还原后采用原子荧光吸收分光光度计测定(LC-AFS 9600, 北京海光仪器公司)。植物富集系数(Biological concentration factor, BCF)和转运系数(Translocation factor, TF)的计算公式为:

$$\text{富集系数} = \frac{\text{植物地上部Cd、As含量}(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})}{\text{土壤Cd、As含量}(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})}$$

$$\text{转运系数} = \frac{\text{植物地上部Cd、As含量}(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})}{\text{植物地下部Cd、As含量}(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})}$$

所得数据用 Excel 进行整理,SPSS 22.0 进行统计分析,统计学显著性检验采用单因素方差分析(ANOVA)中 Duncan 检验法检验不同处理平均值在 0.05 水平上的差异性,采用 Origin 2018 绘图。

2 结果与分析

2.1 生物炭和桉树屑改性后的形貌及 XRD 图谱

由 SEM 图可见(图 1),B 具有明显的束状结构,表面较光滑,并负有较小颗粒。经过改性,MB 表面负载较多纳米片状结构,可有效提高生物炭的比表面积。结合 XRD 图谱(图 2),B 在 20.7° 和 29.4° 附近的衍射峰分别对应 SiO_2 (100) 和 CaCO_3 (104) 的晶面衍射峰,改性后 CaCO_3 的衍射峰消失,可能是由于共沉淀反应导致大量铁氧化物负载在生物炭表面,阻碍了 CaCO_3 衍射。且制备中由于温度较低,铁氧化物结晶度较

差,故未检测出含铁晶体。

C的SEM图显示(图1),其导管、植物纤维清晰可见,同时由于机械外力的破坏,使得其结构错综复杂,MC由于共沉淀反应孔隙处附着明显的颗粒,通过铁盐浸渍,导致植物纤维被侵蚀或卷曲。结合XRD分析(图2),C、MC均在 15.5° 和 22.0° 附近出现纤维素的特征衍射峰,且MC的衍射峰较未改性前峰形宽化,说明改性后纤维分子遭到一定程度破坏,导致结晶度下降。MC在 31.2° 、 35.6° 、 41.9° 和 51.2° 附近的衍射峰分别对应 $K_6Fe_2O_5$ (022)、 Fe_2O_3 (110)、 FeO (200)和 $CaSiO_3$ (200)的晶面衍射峰,说明铁的氧化物已负载在桉树屑表面,并存在不同价态,且改性暴露出桉树屑更多的晶体结构,从而提供更多负载位点。

2.2 组配、改性钝化材料对土壤理化性质的影响

与CK相比,各施加量下LF对pH值无显著影响,

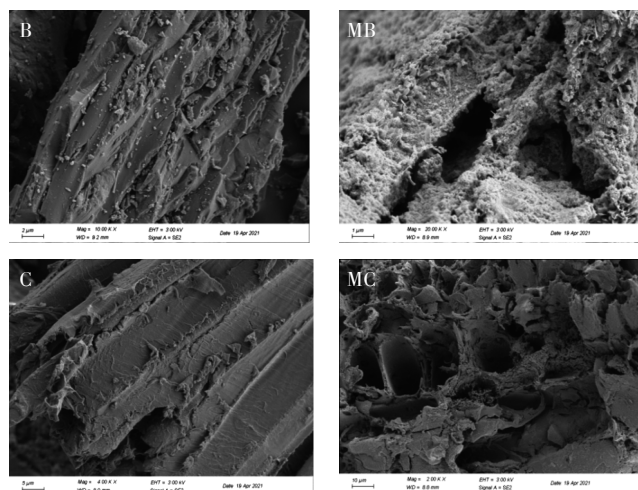


图1 生物炭、桉树屑改性前后的SEM图

Figure 1 SEM of biochar and eucalyptus sawdust before and after modification

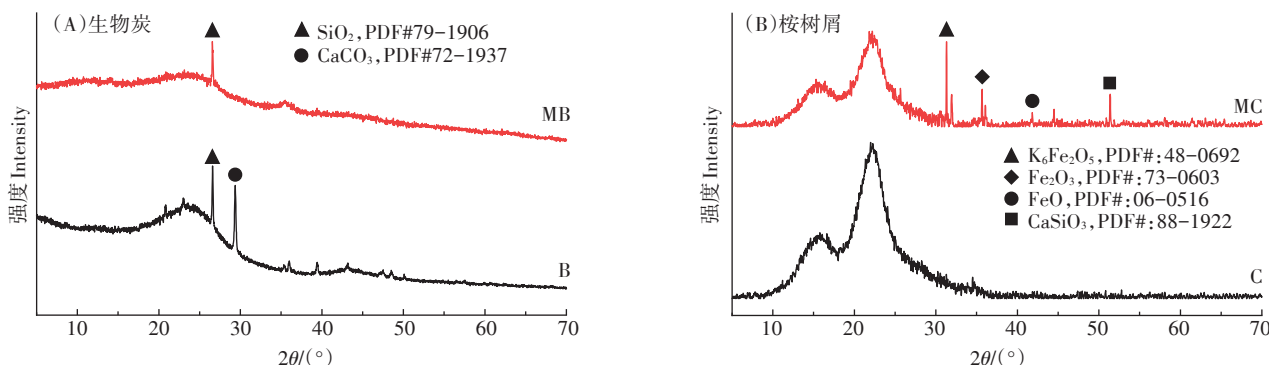


图2 生物炭、桉树屑改性前后的XRD图谱

Figure 2 XRD patterns of biochar and eucalyptus sawdust before and after modification

两种改性材料除 $MB_{0.25\%}$ 外均显著降低了土壤pH值($P<0.05$),其中 $MB_{1\%}$ 下降幅度最大,较CK降低了0.23个单位(表3)。添加不同材料后,土壤碱解氮含量较CK无显著差异; $LF_{1\%}$ 和 $LF_{2\%}$ 可显著增加土壤速效磷含量($P<0.05$),其他处理速效磷含量较CK无显著差异;除LF和 $MB_{0.25\%}$ 外,各施加量处理可显著提高土壤中 $8.4\%\sim 11.2\%$ 的速效钾含量($P<0.05$)。改性材料中,随着MB的增加可有效提高土壤中有机质含量, $MC_{1\%}$ 也可显著提高土壤中 45.5% 的有机质含量($P<0.05$),LF对土壤有机质含量无显著影响。

2.3 组配、改性钝化材料对土壤Cd、As有效性及赋存形态的影响

3种材料均可降低土壤中有效态Cd含量(图3A)。与CK相比,随3种材料施加量的增加有效态Cd含量逐步降低,各材料不同添加量处理均与CK处理存在显著差异($P<0.05$)。其中LF钝化效率达 $21.4\%\sim 32.9\%$,MB、MC的钝化效率分别为 $25.2\%\sim 29.4\%$ 、 $18.4\%\sim 24.9\%$ 。由图3B可知,组配和改性材料可在一定程度上降低土壤中有效态As含量,除 $LF_{0.5\%}$ 和 $MB_{0.25\%}$ 外,其余添加量均可显著降低有效态As含量,LF对As的钝化效率为 $3.5\%\sim 24.5\%$,MB、MC的钝化效率分别达 $3.7\%\sim 22.1\%$ 和 $11.8\%\sim 18.2\%$ 。

由图4A可知,组配和改性材料可明显改变土壤中Cd的赋存形态。Cd在土壤中主要以残渣态($48.2\%\sim 57.1\%$)为主,其次为弱酸提取态($19.8\%\sim 22.1\%$)、可还原态($10.1\%\sim 18.5\%$)和可氧化态($10.6\%\sim 15.0\%$)。与CK相比,3种材料可降低土壤中弱酸提取态和可还原态Cd占比,除 $MC_{0.5\%}$ 和 $MB_{0.25\%}$ 外其余处理均与CK有显著差异($P<0.05$),其中LF、MB、MC使弱酸提取态Cd含量降幅分别为 $6\%\sim 9.2\%$ 、 $5.7\%\sim 10.1\%$ 和 $3.9\%\sim 6.1\%$,对可还原态Cd含量降幅

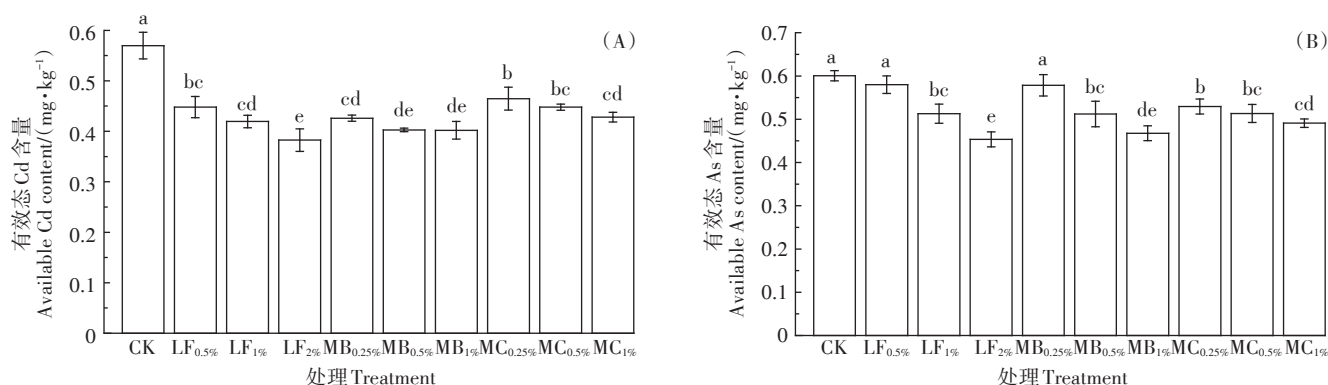
表3 不同钝化材料对土壤理化性质的影响

Table 3 Effects of different passivation materials on soil nutrients

处理 Treatment	pH 值 pH value	碱解氮 Alkali-hydrolyzable nitrogen/ (mg·kg ⁻¹)	速效磷 Available phosphorus/ (mg·kg ⁻¹)	速效钾 Available potassium/ (mg·kg ⁻¹)	有机质 Organic/ (g·kg ⁻¹)
CK	8.40±0.02a	158.67±8.08a	140.77±6.87bc	122.05±2.07b	43.35±1.34cd
LF _{0.5%}	8.40±0.05a	168.43±7.32a	169.32±28.06ab	119.68±0.76b	43.66±0.54cd
LF _{1%}	8.42±0.01a	173.31±8.46a	182.17±12.33a	120.13±3.98b	40.54±3.01d
LF _{2%}	8.38±0.03ab	170.87±16.91a	176.06±19.14a	121.99±1.39b	44.91±8.32cd
MB _{0.25%}	8.33±0.03abc	154.33±6.51a	137.46±12.63c	115.30±3.38b	54.57±4.02bc
MB _{0.5%}	8.19±0.04de	156.33±4.04a	141.47±16.03bc	132.34±1.22a	58.83±8.71ab
MB _{1%}	8.17±0.01e	153.67±6.51a	112.68±7.51c	133.80±10.70a	68.12±14.61a
MC _{0.25%}	8.25±0.11cde	156.33±4.04a	127.88±12.66c	133.92±7.95a	56.12±9.02abc
MC _{0.5%}	8.29±0.09bcd	153.67±6.51a	120.28±14.10c	132.63±8.79a	55.34±2.92abc
MC _{1%}	8.23±0.04de	153.67±6.51a	134.82±25.29c	135.71±3.88a	63.08±4.69ab

注:同列不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant differences among treatments ($P<0.05$). The same below.



图中不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同

Different lowercase letters in the figure indicate significant differences among treatments ($P<0.05$). The same below

图3 不同钝化材料对土壤中有效态Cd、As的含量影响

Figure 3 Effects of different passivation materials on available Cd and As in soil

分别为29.2%~43.6%、18.1%~25.2%和37.4%~44.3%。可氧化态和残渣态占比整体呈增加趋势,LF、MB、MC处理下可氧化态Cd含量增幅分别为10.4%~18.9%、7%~15.1%、9.7%~34.3%,残渣态Cd含量增幅分别为7.4%~22.7%、8.1%~10.4%和11.9%~17.9%。由此可知,施加3种材料可使土壤中弱酸提取态、可还原态Cd向可氧化态和残渣态Cd转化。

图4B显示,土壤中As形态占比依次为残渣态(37.9%~47.0%)>专性吸附态(16.5%~23.8%)>无定型铁氧化物结合态(23.1%~25.3%)>晶型铁氧化物结合态(9.9%~14.7%)>非专性吸附态(0.3%~0.5%)。随着3种材料施加量的增加,非专性吸附态As含量呈下降趋势,LF_{2%}下显著降低了40.4%($P<0.05$),其余处理较CK无显著差异。3种材料均可降低土壤中专性吸附态和晶型铁氧化物结合态As占比,其中,LF、MB、MC

对专性吸附态As含量较CK下降4.4%~15.1%、19.6%~30.7%、18.4%~21.5%。LF、MB、MC处理下晶型铁氧化物结合态As含量分别下降4.2%~14.2%、12%~29.4%、20.7%~32.3%,其中MC_{1%}与CK差异显著($P<0.05$)。无定型铁氧化物结合态和残渣态As占比均有所增加,其中LF_{1%}和MB_{0.5%}较CK显著增加10.9%和9.5%的无定型铁氧化物结合态As含量($P<0.05$)。LF、MB、MC处理下残渣态As含量分别增加2.5%~12.4%、13.3%~24.1%、15.4%~21.5%。总体而言,施加3种材料均在不同程度上促进了非专性吸附态、专性吸附态和晶型铁氧化物结合态As向无定型铁氧化物结合态和残渣态As转化。

2.4 组配、改性钝化材料对黑麦草生长和积累Cd、As的影响

3种材料对黑麦草的生长存在不同影响(表4)。

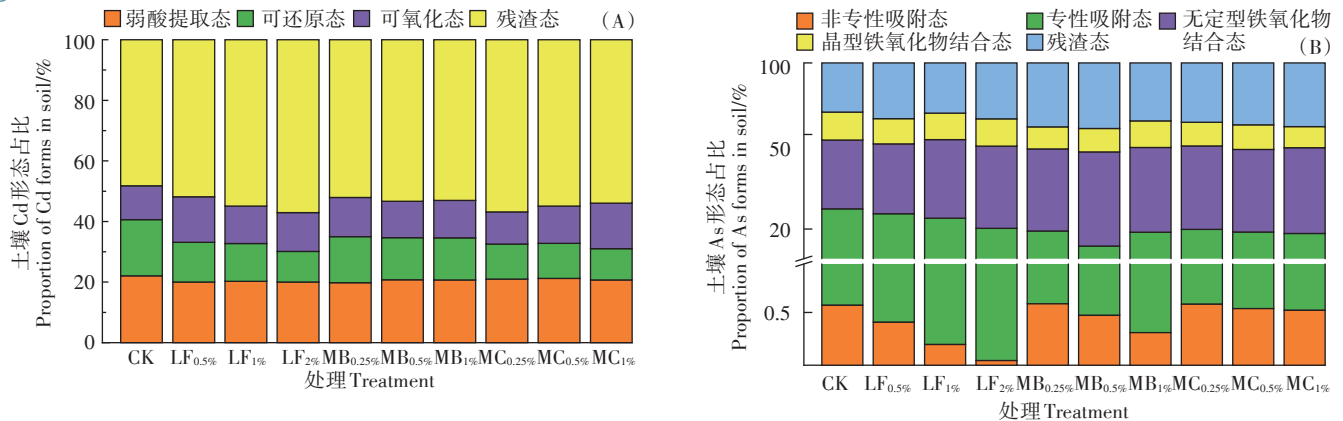


图4 不同钝化材料对土壤中Cd、As赋存形态的影响

Figure 4 Effects of different passivation materials on the occurrence forms of Cd and As in soil

各材料可使黑麦草株高增加3.2%~19.9%;LF_{1%}下黑麦草的根长显著减少了4%($P<0.05$),MC_{0.25%}和MC_{1%}使根长显著增加,其余处理较CK无显著差异;3种材料在不同添加量下对黑麦草的生物量均无显著影响。综上,组配和改性材料对黑麦草生长影响较小。

由图5A可知,随着各材料施加量的增加,植物中Cd含量呈下降趋势。除LF_{0.5%}外其余处理均显著降低了黑麦草地上部的Cd含量($P<0.05$),LF、MB、MC处理降幅分别为6.5%~25.4%、43.9%~48.8%、40.5%~48.3%。图5B显示,除MC_{0.25%}外,其余处理均显著降低了黑麦草体内As含量($P<0.05$),LF、MB、MC处理降幅分别为33.1%~43.7%、33.6%~38.9%和14.9%~44.4%。施加钝化材料虽降低了黑麦草地上部Cd、As含量,但均未使黑麦草地上部Cd含量达到饲料卫生标准($Cd\leq 1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

由表5可知,3种钝化材料在不同施加量下均一定程度降低了黑麦草对Cd、As的富集系数和转运系数,有效减少了黑麦草地上部Cd、As含量,使Cd、As

更多富集在黑麦草根部分,阻控Cd、As向黑麦草地上部转运。

相关性分析表明黑麦草地上部Cd含量、土壤有效态Cd含量均与LF、MB和MC施加量呈极显著负相关关系(表6)。各形态中,LF施加量与可还原态Cd呈极显著负相关,与残渣态Cd呈显著正相关;MB施加量与弱酸提取态和可还原态Cd呈显著负相关;MC施加量与弱酸提取态和可还原态Cd呈极显著负相关。

黑麦草地上部As含量、土壤有效态As含量均与LF、MB、MC施加量呈极显著负相关关系(表7)。LF施加量与非专性吸附态、专性吸附态As呈极显著负相关,与无定型铁氧化物结合态As呈显著正相关;MB施加量与专性吸附态As呈显著负相关;MC施加量与专性吸附态、晶型铁氧化物结合态As呈极显著负相关,与残渣态As呈极显著正相关。

3 讨论

钝化修复是实现重金属污染土壤安全利用的重

表4 不同钝化材料对黑麦草株高、根长和生物量的影响

Table 4 Effects of different passivation materials on plant height, root length and biomass of ryegrass

处理 Treatment	株高 Plant height/cm	根长 Root length/cm	生物量 (30株) Biomass/g
CK	21.27±0.76b	8.61±2.74bc	5.56±0.15a
LF _{0.5%}	23.51±0.80ab	9.14±2.84abc	5.45±0.89a
LF _{1%}	25.51±1.57a	5.54±1.34d	5.63±0.20a
LF _{2%}	23.50±2.21ab	8.27±1.18c	6.66±0.94a
MB _{0.25%}	24.03±1.72ab	10.30±0.69abc	5.24±0.31a
MB _{0.5%}	22.61±3.30ab	9.36±0.11abc	6.78±0.40a
MB _{1%}	22.60±0.62ab	9.91±0.81abc	5.43±1.23a
MC _{0.25%}	23.63±0.62ab	11.14±0.42a	6.77±1.05a
MC _{0.5%}	21.96±1.64b	10.90±1.58ab	5.59±1.56a
MC _{1%}	22.11±1.49b	11.28±0.52a	5.47±1.09a

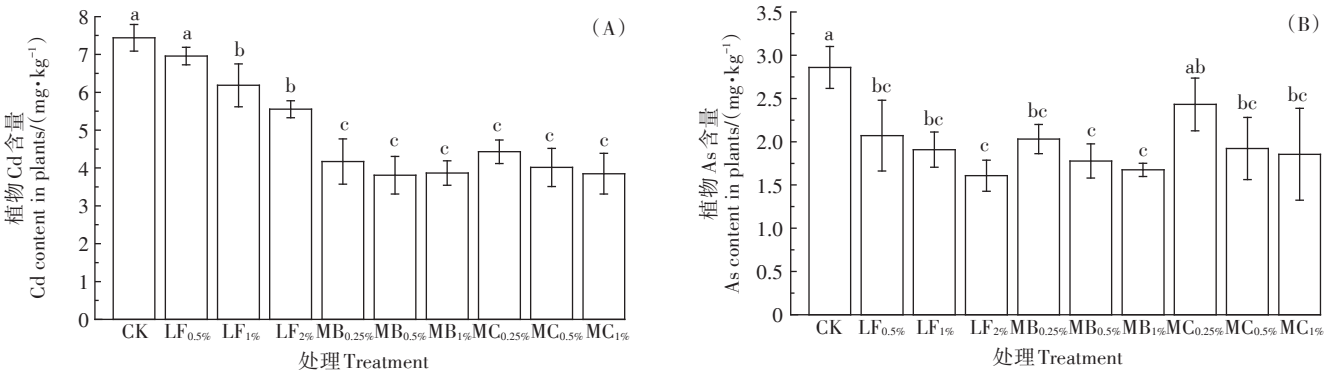


图 5 不同钝化材料对黑麦草地上部Cd、As含量的影响

Figure 5 Effects of different passivation materials on the contents of Cd and As in the shoot of ryegrass

表 5 不同钝化材料对黑麦草富集转运Cd、As的影响

Table 5 Effects of different passivation materials on enrichment and transport of Cd and As in ryegrass

处理 Treatment	Cd富集系数BCF of Cd	Cd转运系数TF of Cd	As富集系数BCF of As	As转运系数TF of As
CK	1.08±0.05a	0.58±0.20a	0.042±0.004a	0.27±0.09a
LF _{0.5%}	1.01±0.03a	0.48±0.01ab	0.026±0.007c	0.12±0.04b
LF _{1%}	0.90±0.08b	0.50±0.15ab	0.028±0.003bc	0.20±0.08ab
LF _{2%}	0.81±0.03b	0.38±0.08ab	0.024±0.003c	0.14±0.02b
MB _{0.25%}	0.61±0.09c	0.35±0.03b	0.028±0.004bc	0.14±0.02b
MB _{0.5%}	0.55±0.07c	0.35±0.13b	0.026±0.004c	0.15±0.03b
MB _{1%}	0.56±0.05c	0.29±0.03b	0.026±0.002c	0.14±0.02b
MC _{0.25%}	0.64±0.05c	0.40±0.13ab	0.036±0.005ab	0.17±0.03b
MC _{0.5%}	0.58±0.07c	0.37±0.10b	0.024±0.003c	0.15±0.04b
MC _{1%}	0.56±0.08c	0.30±0.04b	0.027±0.008c	0.14±0.04b

表 6 不同材料施加量对黑麦草地上部Cd含量与土壤中Cd各形态之间的相关性

Table 6 Correlations between Cd content in the shoot of ryegrass and Cd forms in soil by different material application rates

指标 Treatment	地上部Cd含量 Shoot Cd content	有效态Cd含量 Available Cd content	弱酸提取态 Exchangeable	可还原态 Reducible	可氧化态 Oxidizable	残渣态 Residual
LF	-0.920**	-0.905**	-0.460	-0.725**	0.208	0.635*
MB	-0.941**	-0.957**	-0.638*	-0.640*	0.462	0.384
MC	-0.969**	-0.958**	-0.745**	-0.804**	0.478	0.410

注：“*”表示显著相关($P<0.05$),“**”表示极显著相关($P<0.01$)。下同。
Note: “*” indicates significant correlation ($P<0.05$), “**” indicates extremely significant correlation ($P<0.01$). The same below.

表 7 不同材料施加量对黑麦草地上部As含量与土壤中As各形态之间的相关性

Table 7 Correlations between As content in the shoot of ryegrass and As forms in soil by different material application rates

指标 Treatment	地上部As含量 Shoot As content	有效态As含量 Available As content	非专性吸附态 Non-specific adsorbed	专性吸附态 Specific adsorbed	无定型铁氧化物结合态 Amorphous iron oxide	晶型铁氧化物结合态 Crystalline iron oxide	残渣态 Residual
LF	-0.731**	-0.950**	-0.941**	-0.751**	0.702*	-0.064	0.351
MB	-0.900**	-0.806**	-0.297	-0.623*	0.564	-0.509	0.498
MC	-0.743**	-0.942**	-0.275	-0.930**	0.485	-0.760**	0.722**

要途径之一,由于Cd、As两种元素化学性质的不同,导致针对两种元素的钝化材料存在较大的pH值差异,这也是Cd、As同步钝化的难点所在^[21]。本研究

中,不同施加量的组配和改性材料使得土壤pH值稳定在8.17~8.42之间,满足植物生长要求,且pH值较CK波动小。这主要是由于试验用土pH值偏碱性,具

有较大的土壤缓冲能力,石灰与硫酸亚铁的组配可解决两种材料的过酸或过碱性;同时生物炭和桉树屑在改性时将pH值调至中性,与试验用土相接近,所以在不同的施加量下没有引起土壤pH值的较大波动,这都有利于Cd、As的同步修复^[22]。总体而言,3种材料的施加也在一定程度上改善了土壤理化性质。如MB、MC两种材料增加了土壤中速效钾和有机质含量,主要是由于生物炭和桉树屑本身含有较高的养分和有机碳含量,在土壤微生物的分解下有利于速效钾的释放和有机质的积累^[23]。

土壤中有有效态重金属更易被植物吸收进入食物链,是反映钝化效果的重要指标^[24]。本研究表明,不同施加量下组配和改性材料可有效降低黑麦草根际土壤中有有效态Cd含量,各材料施加量与有效态Cd含量均呈极显著负相关关系。同时重金属在土壤中的形态分级决定其对环境的危害程度^[25],有研究表明,Cd各形态活性表现为弱酸提取态>可还原态>可氧化态>残渣态^[22],本研究中3种材料均促使Cd由活性较高的弱酸提取态、可还原态向活性较低的可氧化态和残渣态转化。原因是组配材料中石灰成分遇水溶解增加了土壤中 OH^- 、 CO_3^{2-} 浓度,其可与游离的 Cd^{2+} 生成氢氧化物沉淀或碳酸盐沉淀,从而增加残渣态Cd含量^[26];石灰中的 Ca^{2+} 亦可增加土壤中阳离子交换量,促使土壤黏粒对Cd的吸附,进一步降低Cd的移动性^[19]。生物炭作为一种富碳材料,具有较高的比表面积,且富含羧基、酚羟基、醇羟基等官能团,结合XRD图谱发现生物炭表面还含有 CaCO_3 ,因此可通过表面吸附、络合和沉淀作用降低Cd的移动性^[27-28];铁改性不仅增加了生物炭比表面积,提高了生物炭对Cd的吸附能力,还负载了铁氧化物,使土壤中游离的 Cd^{2+} 与其表面的铁离子发生共沉淀反应^[29]。桉树屑中的纤维素、木质素等高分子化合物含有较多活性羟基,可为Cd提供天然吸附位点^[30-31],同时在改性过程中, FeCl_3 侵蚀了其表面结构,使桉树屑暴露出更多晶体结构如 CaSiO_3 ,此外不同价态铁氧化物的负载也提高了桉树屑的比表面积与吸附性能,以此达到吸附和沉淀活性较高的Cd,使其向低活性形态转化。

结果表明,LF、MB、MC施加量与有效态As含量呈极显著负相关关系,且促进了土壤中非专性吸附态、专性吸附态As向无定型铁氧化物结合态和残渣态As转化。其中非专性吸附态和专性吸附态As迁移能力较强^[32],可见3种材料均使土壤中As活性降低。主要是因为铁氧化物对As的特异性钝化效

果^[33],其中组配材料中的硫酸亚铁成分,一方面可中和石灰的过碱性,防止As活化,另一方面硫酸亚铁进入土壤后可在土壤中产生铁氧化物或氢氧化物,通过静电引力吸附土壤中的As离子,降低其在土壤中的移动性^[34],同时硫酸亚铁氧化后可促使硫铁矿物的形成,增大对As的吸附^[12],达到同步降低Cd、As活性的目的。MB、MC两种材料通过铁改性后负载了不同价态的纳米铁氧化物(图1和图2),进入土壤后,Fe离子可通过氧化 As^{3+} 为 As^{5+} 以降低砷毒性,还可与As发生共沉淀反应形成 $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$,从而使得土壤中活性较高的As向低活性态转化^[35]。此外材料表面的铁氧化物亦可与As形成稳定的内球复合物,进而增加非晶型铁氧化物结合态As含量^[36]。

本试验供试土壤Cd、As含量分别为6.87、67.59 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中Cd是土壤污染管制值的1.6倍,As是土壤筛选值的2.7倍(GB 15618—2018),属重度超标土壤,本研究期望通过种植牧草这种高标准限值的作物并配合较低廉的钝化材料模式使污染农田创造更大的经济价值。试验中同等施加量下LF同步钝化Cd、As效果欠佳;MB、MC两种改性材料钝化效果相当,MC的成本较MB更低,但在本次试验中仅钝化了55 d,后续还需进一步试验确定其钝化效果的时效性。3种材料对黑麦草As的降幅均可达到30%以上,MB、MC对Cd降幅均在40%以上,LF对Cd降幅最高可达20%,均具有较好的修复效果,同时3种材料降低了黑麦草对Cd、As的富集系数和转运系数,说明施加组配、改性材料可减少植物对Cd、As的吸收,限制重金属由地下部向地上部转运,从而减少Cd、As对植物地上部的毒害^[37]。但供试植物黑麦草Cd含量均未达标,主要是由于黑麦草对Cd具有一定的富集能力,其富集系数 ≥ 1 ,在实际治理中,可选择合适牧草品种配合钝化材料的施用达到降Cd稳As的安全生产目的。

4 结论

(1)生物炭和桉树屑通过共沉淀改性改变了自身比表面积,并在表面负载了不同价态的铁氧化物,石灰+硫酸亚铁(LF)、改性生物炭(MB)和改性桉树屑(MC)的施加不会造成土壤pH值较大波动,两种改性材料在一定程度上增加了土壤速效钾含量与有机质的含量。

(2)LF、MB和MC均可同步钝化Cd、As,0.5%~2%和0.25%~1%添加量下,对Cd的钝化效率分别达

21.4%~32.9%、25.2%~29.4%和18.4%~24.9%,对As的钝化效率达3.5%~24.5%、3.7%~22.1%和11.8%~18.1%。可通过静电吸引、络合、沉淀等作用促使土壤中活性较高的Cd、As形态向低活性形态转化。

(3) LF、MB和MC分别可降低黑麦草地上部6.5%~25.4%、43.9%~48.8%、40.5%~48.3%的Cd含量,33.1%~43.7%、33.6%~38.9%、14.9%~44.4%的As含量。

(4) 实际应用中施加2%的LF或1%的MB、MC均可达到较佳的Cd、As修复效果。

参考文献:

- [1] 徐长春,郑戈,林友华. “十三五”国家重点研发计划农田镉砷污染防治领域资助情况概述[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1321-1325. XU C C, ZHENG G, LIN Y H. Brief introduction to research projects on prevention and control of cadmium and arsenic pollution in croplands supported by National Key R&D Program of China in 13th Five-Year Period[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1321-1325.
- [2] 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.
- [3] ZHAO F J, MA Y B, ZHU Y G, et al. Soil contamination in China: Current status and mitigation strategies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(2): 750-759.
- [4] TANG X J, SHEN C F, CHEN L, et al. Inorganic and organic pollution in agricultural soil from an emerging e-waste recycling town in Taizhou area, China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(5): 895-906.
- [5] LIU L W, LI W, SONG W, et al. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633(2): 206-219.
- [6] SHEN B B, WANG X M, ZHANG Y, et al. The optimum pH and Eh for simultaneously minimizing bioavailable cadmium and arsenic contents in soils under the organic fertilizer application[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 711: 135229.
- [7] 于焕云,崔江虎,乔江涛,等. 稻田镉砷污染阻控原理与技术应用[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1418-1426. YU H Y, CUI J H, QIAO J T, et al. Principle and technique of arsenic and cadmium pollution control in paddy field[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1418-1426.
- [8] 陈远其,张煜,陈国梁. 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. Remediation of heavy metal contaminated soils by lime: A review[J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2016, 25(8): 1419-1424.
- [9] HEERAMAN D A, CLAASSEN V P, ZASOSKI R J. Interaction of lime, organic matter and fertilizer on growth and uptake of arsenic and mercury by Zorro fescue (*Vulpia myuros* L.)[J]. *Plant and Soil*, 2001, 234(2): 215-231.
- [10] 徐文义,谢爱军,李敏,等. pH和磷的交互作用对稳定化土壤镉释放的影响[J]. 土壤, 2019, 51(1): 113-120. XU W Y, XIE A J, LI M, et al. Interaction effect of pH and phosphorus on arsenic release from stabilized soil[J]. *Soils*, 2019, 51(1): 113-120.
- [11] HARTLEY W, EDWARDS R, LEPP N W. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3): 495-504.
- [12] CHEN X, XU R, XU Y, et al. Natural adsorbent based on sawdust for removing impurities in waste lubricants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 350: 38-45.
- [13] HASHEM A, BADAWEY S M, FARAG S, et al. Non-linear adsorption characteristics of modified pine wood sawdust optimised for adsorption of Cd(II) from aqueous systems[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4): 103966.
- [14] 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. 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.
- [15] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2000. BAO S D. *Agricultural soil analysis*[M]. 3rd Edition. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [16] 蒋毅,刘雅,辜娇峰,等. 三元复合调理剂对土壤镉砷赋存形态和糙米镉砷累积的调控效应[J]. 环境科学, 2021, 42(1): 378-385. JIANG Y, LIU Y, GU J F, et al. Regulation control of a tribasic amendment on chemical fractions of Cd and As in paddy soil and their accumulation in rice[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(1): 378-385.
- [17] ZHAN F D, ZENG W Z, YUAN X C, et al. Field experiment on the effects of sepiolite and biochar on the remediation of Cd- and Pb-polluted farmlands around a Pb-Zn mine in Yunnan Province, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, 26(8): 7743-7751.
- [18] GU J F, ZHOU H, TANG H L, et al. Cadmium and arsenic accumulation during the rice growth period under *in situ* remediation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 171: 451-459.
- [19] 袁兴超,李博,朱仁凤,等. 不同钝化剂对铅锌矿区周边农田镉铅污染钝化修复研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(4): 807-817. YUAN X C, LI B, ZHU R F, et al. Immobilization of Cd and Pb using different amendments of cultivated soils around lead-zinc mines[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(4): 807-817.
- [20] 刘冠男,陈明,李梧庆,等. 土壤中砷的形态及其连续提取方法研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(12): 2629-2638. LIU G N, CHEN M, LI W Q, et al. A critical review on the speciation and development of sequential extraction procedures for arsenic in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(12): 2629-2638.
- [21] 周莉,郑向群,丁永祯,等. 农田镉砷污染防控与作物安全种植技术探讨[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(4): 613-619. ZHOU L, ZHENG X Q, DING Y Z, et al. Probes of prevention and control of farmland pollution by cadmium & arsenic and crop production safety

- [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(4):613-619.
- [22] 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 J, GUO L L, LI S P, 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.
- [23] 包建平, 袁根生, 董方圆, 等. 生物质炭与秸秆施用对红壤有机碳组分和微生物活性的影响[J]. 土壤学报, 2020, 57(3):721-729. BAO J P, YUAN G S, DONG F Y, et al. Effects of biochar application and straw returning on organic carbon fractionations and microbial activities in a red soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57(3):721-729.
- [24] GU J F, ZHOU H, YANG W T, et al. Effects of an additive(hydroxyapatite-biochar-zeolite) on the chemical speciation of Cd and As in paddy soils and their accumulation and translocation in rice plants[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(4):1-12.
- [25] 陶玲, 管天成, 刘瑞珍, 等. 热改性坡缕石对土壤Cd污染的钝化修复研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4):782-790. TAO L, GUAN T C, LIU R Z, et al. Stabilization remediation of cadmium contaminated soil by using heat-modified palygorskite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(4):782-790.
- [26] 彭惠, 邓华健, 徐浩然, 等. 石灰对生物炭和腐植酸阻控水稻Cd吸收的效应[J]. 中国环境科学, 2020, 40(1):329-337. PENG H, DENG H J, XU H R, et al. Effect of lime on biochar and humic acid controlling cadmium uptake in rice[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(1):329-337.
- [27] CUI X Q, HAO H L, ZHANG C K, et al. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 539:566-575.
- [28] HOUBEN D, EVRARD L, SONNET P. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(11):1450-1457.
- [29] ZHU S H, ZHAO J J, ZHAO N, et al. Goethite modified biochar as a multifunctional amendment for cationic Cd(Ⅱ), anionic As(Ⅲ), roxarsone, and phosphorus in soil and water[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 247:119579.
- [30] 谭笑, 朱宗强, 曹爽, 等. 桉树遗态结构 HAP/C 复合材料对水中 Cd²⁺ 的吸附性能[J]. 水处理技术, 2017, 43(9):38-42. TAN X, ZHU Z Q, CAO S, et al. Adsorption of Cd(Ⅱ) from aqueous solution by the porous biomorph-genetic HAP/C composite of eucalyptus template[J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, 43(9):38-42.
- [31] GAO H, LIU Y, ZENG G, et al. Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste: Rice straw[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(2):446-452.
- [32] WENZEL W W, KIRCHBAUMER N, PROHASKA T, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 436(2):309-323.
- [33] MICHAEL K, ALES V, Ettler V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 172:9-22.
- [34] JIA Y, BAO P, ZHU Y G. Arsenic bioavailability to rice plant in paddy soil: Influence of microbial sulfate reduction[J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2015, 15:1960-1967.
- [35] 朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 等. 针铁矿改性生物炭对砷吸附性能[J]. 环境科学, 2019, 40(6):2773-2782. ZHU S H, ZHAO J J, YI Y J, et al. Application of goethite modified biochar for arsenic removal from aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(6):2773-2782.
- [36] ZHU S H, QU T, IRSHAD M K, et al. Simultaneous removal of Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ) from co-contaminated aqueous solution by α -FeOOH modified biochar[J]. *Biochar*, 2020, 2(4):81-92.
- [37] 杨文毅, 周航, 邓贵友, 等. 组配改良剂对污染稻田中铅、镉和砷生物有效性的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(1):257-263. YANG W T, ZHOU H, DENG G Y, et al. Effects of combined amendment on bioavailability of Pb, Cd, and As in polluted paddy soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(1):257-263.