

3种复合铁基钝化剂对黔西南高砷土壤的修复效果研究

吴梅^{1,2}, 李社红^{1,*}, 廖杰^{1,2}, 薛利利^{1,3}, 胡锋^{1,2},
杨启豪⁴, 赵振杰^{1,5}

(1.中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室,贵阳 550081; 2.中国科学院大学 北京 100049;
3.盐城工学院 环境科学与工程学院 江苏 盐城 224001; 4.佛山市铁人环保科技有限公司 广东 佛山 528000;
5.贵州医科大学 环境污染与疾病监控教育部重点实验室 贵阳 550025)

摘要: 为研究不同复合铁基钝化剂对黔西南高砷(As)土壤修复效果,筛选出钝化土壤砷和抑制水稻籽粒砷富集效果较好的复合铁基钝化剂,以期对黔西南高砷背景土壤的修复和管理提供科学依据。本文以黔西南某矿区耕地高砷土壤为研究对象进行水稻盆栽实验,分析了3种市售复合铁基钝化剂(复合型铁基生物炭(A)、铁基生物炭(B)和铁基腐殖酸钾(C))在不同用量(0.67 g/kg、1.34 g/kg、2.68 g/kg、5.36 g/kg)下土壤有效态砷、土壤中砷的各种结合态以及水稻籽粒砷含量的变化。结果表明,三种复合铁基钝化剂的施加可不同程度的提高土壤pH和钝化土壤砷,其中钝化剂C在5.36 g/kg施用量下效果最好,钝化率为26.2%;各处理均使土壤砷的赋存形态发生一定的改变,均不同程度的降低了非专性吸附态、专性吸附态及无定形和弱结晶铁铝氧化物结合态的砷,其中钝化剂A和B主要是向结晶铁铝氧化物结合态砷转变,C处理主要向残渣态砷转变;各处理均显著抑制了水稻精米砷含量,相比对照组,复合钝化剂A在1.34 g/kg施用量下大米对As的富集作用最弱,降低率为48.6%;因为土壤砷钝化率不能完全表征水稻对砷的富集能力,其不宜作为土壤砷修复的唯一考察指标,因此土壤修复评估时应综合考虑土壤钝化率及水稻籽粒对砷累积的综合影响。

关键词: 黔西南; 复合铁基钝化剂; 高砷土壤; 水稻; 修复

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2022)04-0586-07 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2022.50.022

砷(As)是一种类金属元素,被国际癌症研究机构归为第一类致癌物质^[1],也是我国优先控制的污染物之一。我国黔西南由于特殊的地质背景和矿产活动的影响,导致区域土壤砷污染严重^[2-3]。何亚琳^[4]研究表明黔西南区域部分土壤含砷量远高于全国土壤砷背景值,钱嵘等^[5]发现黔西南部分矿区土壤砷背景值高于土壤平均值的20倍。由此可见,黔西南地区存在严重的土壤砷污染风险,因此亟须研发高效的土壤修复技术加以控制。

化学原位钝化作为As污染土壤修复的主要技术之一,因其操作方便、成本低、周期短、效率高等优点被广泛应用^[6]。目前常用的土壤砷钝化剂包括无机钝化剂、有机钝化剂和复合钝化剂^[7]。铁基钝化剂作为常用的无机钝化剂,生物炭和腐殖酸作

为常用的有机钝化剂,虽然已有大量研究表明其单独使用对砷污染土壤修复有一定的效果^[8-10],但可能会使土壤酸化或土壤砷的稳定效果不高^[9,11-12],同时大量研究表明铁基和有机钝化剂形成的复合铁基生物炭和铁基腐殖酸具有较好的效果^[13-15]。故本研究选择3种常用的市售复合铁基钝化剂对黔西南高砷土壤进行修复效果对比研究,以期筛选出该区域土壤修复效果较好的复合铁基钝化剂,为黔西南高砷土壤的修复和政府农业结构调整提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤: 采自贵州省黔西南某矿区旱地0~20

收稿日期: 2021-04-08; 改回日期: 2021-12-02

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800602); 国家自然科学基金委员会-贵州省人民政府喀斯特科学研究中心项目(U1612442)。

第一作者简介: 吴梅(1996-),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤污染防治。E-mail: wumei@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者: 李社红(1973-),男,博士,研究员,主要研究方向为环境地球化学。E-mail: lishihong@vip.gyig.ac.cn.

cm 表层土壤,去除杂物混合均匀后用于盆栽试验。土壤基本理化性质为: pH 为 5.98,黏壤土,总 As 含量 500 ± 33 mg/kg,有效态砷含量 6.74 ± 0.67 mg/kg。依照《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618—2018),该区域土壤超过风险管控值(150 mg/kg),污染风险极高。

供试材料:复合型铁基生物炭(A)和铁基生物炭(B)购置于天津某公司,铁基腐殖酸钾(C)购置于江苏省某公司,钝化剂 A、B、C 的 pH 分别为 5.12、8.8 和 8.4。

供试水稻:品种为香优 558,稻苗由贵州省农业科学院提供。

1.2 试验方法

本试验就上述 3 种钝化剂进行盆栽试验,盆栽试验于 2020 年在贵州省农业科学院大棚开展。在水稻生长期为淹水处理,光照为自然光照。盆栽试验用盆为长 47 cm、宽 35 cm、高 22.5 cm 的塑料盆,每盆土壤重 12.5 kg,基肥为尿素(N) 3 g、过磷酸钙 6 g、硫酸钾 3 g,每组设置三个重复样本。实验复合型钝化剂分别为复合型铁基生物炭(A)、铁基生物炭(B)和铁基腐殖酸钾(C),根据产品建议使用量及前期大田实验效果设置了添加量分别为 0.67 g/kg、1.34 g/kg、2.68 g/kg、5.36 g/kg 的梯度实验,其中以未添加钝化剂的土壤为对照组(CK)。为方便讨论,各添加量分别对应 1、2、3、4 简写,例如本文将复合钝化剂 A 在施用量 0.67 g/kg 下简写为 A_1 ,在施用量 1.34 g/kg 下简写为 A_2 ,其余以此类推。

水稻于 10 月下旬成熟后,采集水稻籽粒及其相对应的表层土壤。水稻籽粒在实验室经过冷冻干燥后脱壳去麸得到精米,然后粉碎过 100 目筛。土壤样品带回实验室后进行残根砾石等杂物剔除后将其冷冻干燥,研磨破碎后过 10 目的筛用于土壤 pH 的测定,过 200 目筛用于砷含量、有效态砷和砷各结合态的分析。

1.3 样品分析

土壤 pH 的测定采用电位法测定^[16]。

土壤总砷含量分析用 HNO_3 高压密闭消解-氢化物原子荧光法测定^[17],土壤有效态砷用 0.5 mol/L NaHCO_3 提取-氢化物原子荧光法测定^[18]。

土壤各形态砷提取是研究土壤砷迁移能力和生物利用度的重要手段^[19],本研究参照 Wenzel 等^[20]的连续浸提方法分五步提取: 0.05 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 提取非专性吸附态砷(F1), 0.05 mol/L

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 提取专性吸附态砷(F2), 0.2 mol/L 草酸铵缓冲液(pH=3.25)提取弱结晶水合铁铝氧化物结合态砷(F3), 0.2 mol/L 草酸铵缓冲液+0.1 mol/L 抗坏血酸(pH=3.25)提取结晶水合铁铝氧化物结合态砷(F4),液固比均为 25:1,残渣态(F5)砷含量为土壤总砷含量减去前四种结合态砷含量的值。

大米总砷采用高压密闭罐溶样消解^[17],电感耦合等离子体质谱仪进行测定。

实验过程采用平行样、空白样和国家标准物质(土壤样品 GBW07403 和 GBW07405、大米样品 GBW100348)进行质量控制。土壤砷的标样测定回收率在 92.1%~107.1%间,大米砷的标样回收率在 90%~110%间。

1.4 数据处理

土壤有效态砷的变化用土壤砷钝化率进行表示,公式为:

$$\text{土壤砷钝化率} = (\text{修复前土壤有效态砷含量} - \text{修复后土壤有效态砷含量}) / \text{修复前土壤有效态砷含量} \times 100\% \quad (1)$$

所有数据采用 Excel 和 SPSS 软件进行统计分析,SPSS 软件对不同处理数据进行相关性分析和 One-Way ANOVA 显著性检验,Excel 软件作图。显著水平设为 0.05,数据以平均值±标准差来表示。

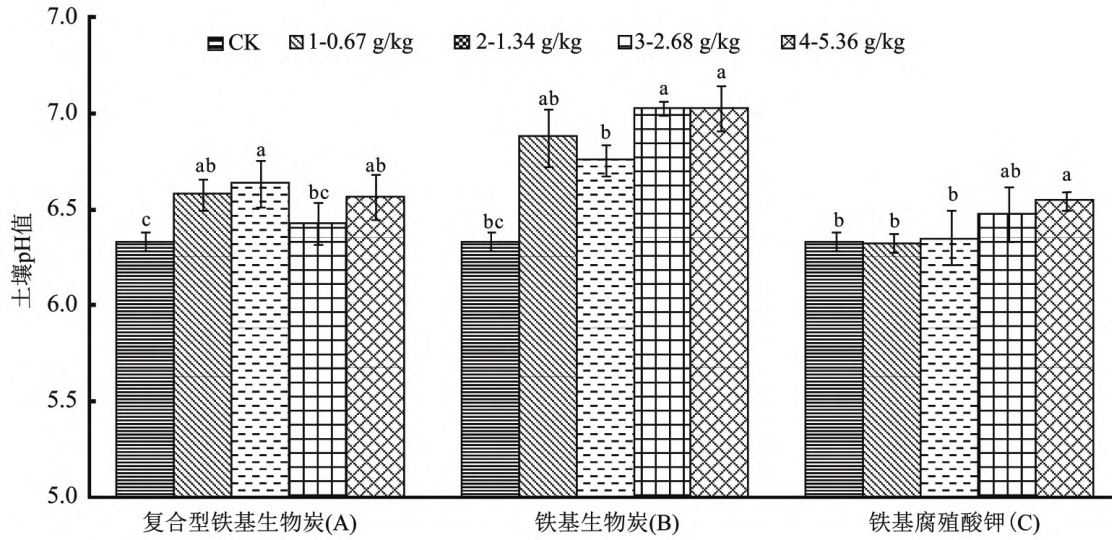
2 结果与分析

2.1 不同钝化剂对土壤 pH 的影响

不同钝化剂处理下水稻收获后土壤 pH 如图 1 所示。值得一提的是,由于实验土壤为旱地转为水田耕作,土壤 pH 存在较大的变化,对照组 CK 土壤 pH 相对于处理前(pH=5.93)增加了 0.44 个单位。与对照相比,钝化剂 A 和 B 处理均可在一定程度上提高土壤 pH 值,其中,除 A_3 外的所有处理与对照间均存在显著变化($P < 0.05$),钝化剂 A 和 B 处理土壤 pH 分别提高了 0.09~0.3 和 0.42~0.69 个单位。少量钝化剂 C 的添加对土壤 pH 没有显著影响,随着添加量的增加,土壤 pH 逐渐增加,当用量增至 5.36 g/kg 时,相比对照增加了 0.21 个单位。

2.2 不同钝化剂对土壤有效砷含量的影响

本文用土壤 As 钝化率描述土壤有效砷含量的变化(图 2)。钝化剂 A、B、C 在不同添加量处理下均有明显的钝化效果且钝化剂 C 效果更为显著。水稻淹水管理使土壤 pH 升高是驱动 As 大量释放



图柱上不同小写字母表示同一添加量下不同钝化剂处理间差异显著 ($P < 0.05$) ,下同

图 1 不同钝化剂处理对 pH 的影响

Fig.1 Effects of treatment with different passivating agents on soil pH

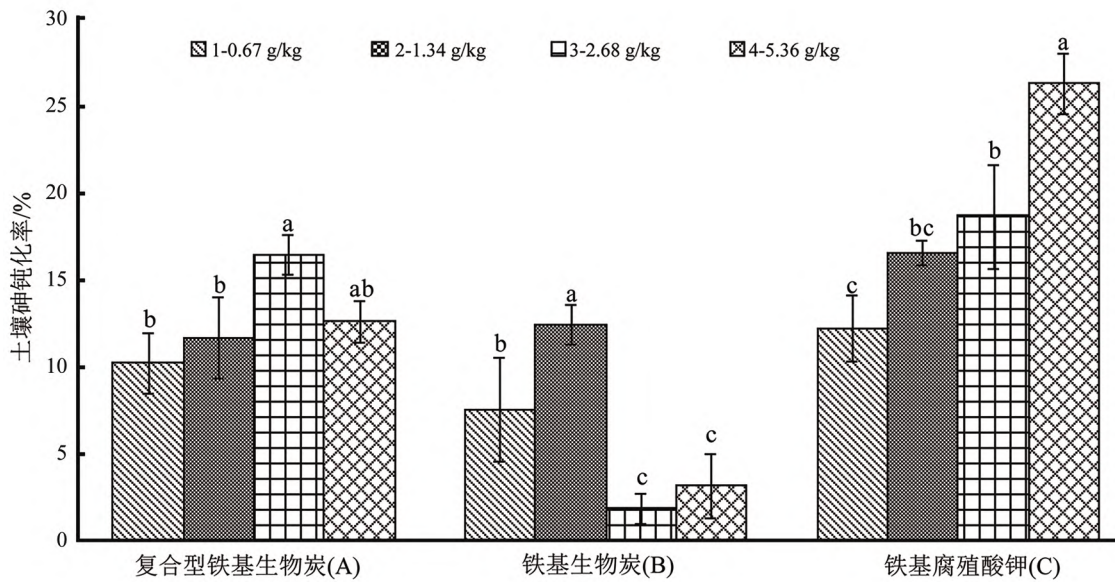


图 2 不同处理下土壤砷钝化率

Fig.2 Effects of different treatments on the passivation rate of As

的关键因素, pH 的升高导致铁氧化物易还原, 利于 As 的溶出, 土壤有效态 As 含量增加^[21-23]。钝化剂 A 在不同添加量下土壤 As 钝化率呈现出先升高后降低的趋势, 钝化率在 10.2% ~ 16.4% 之间, 以 A₃ 处理钝化效果最佳。钝化剂 B 随着添加量的增加, 土壤 As 钝化率也先升高后降低, 在 B₂ 处理下钝化率最高为 12.4%。钝化剂 C 随着施用量的增加, 土壤 As 钝化率显著增大, 其中 C₄ 处理下钝化效果最明显, 钝化率为 26.2%。总体看来, 各处理均可在

一定程度上钝化土壤砷, 3 种钝化剂中 C 的效果最佳, 所有处理中 C₄ 效果最好。

2.3 不同钝化剂对土壤不同结合态砷的影响

三种复合钝化剂在不同添加量下对各种土壤砷形态相对丰度具有不同的影响(图 3)。结果表明, 施用 3 种钝化剂后土壤 F1 ~ F5 形态占总砷比例分别为 0.2% ~ 0.6%、7.3% ~ 8.6%、28.5% ~ 31.5%、25.7% ~ 36.0%、26.4% ~ 35.6%, F3、F4 和 F5 形态占比较多, 说明土壤砷主要以无定型和结晶

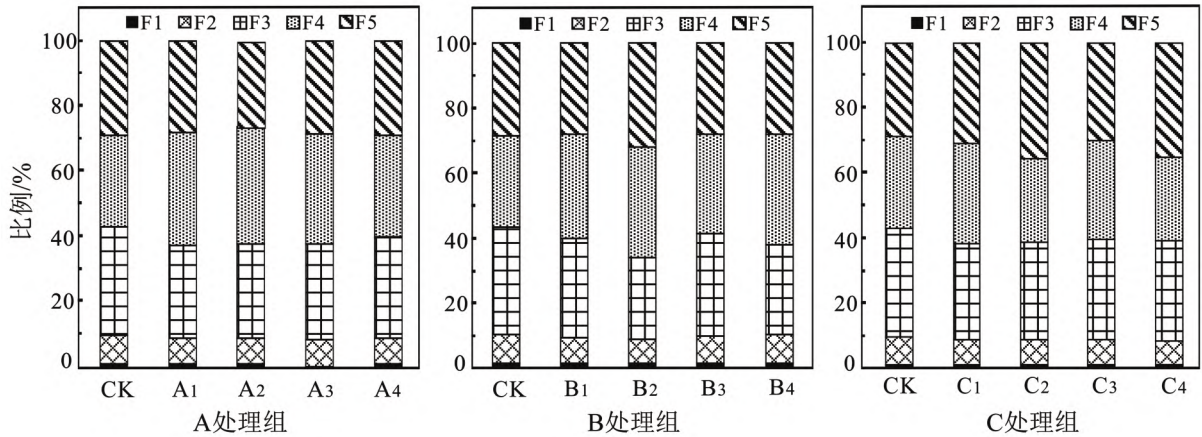


图 3 钝化剂 A、B 和 C 在不同用量下不同形态砷的含量百分比

Fig.3 The percentages of different forms of arsenic when using passivators A , B and C at different dosages

铁锰氧化物结合态以及残渣态存在。F1 和 F2 形态是与土壤结合程度较弱、生物利用度高、危害性最大的形态^[20]。A₃ 处理显著降低了 F1 占总砷比例, 从 0.5% 降至 0.2%, 其余处理无明显变化 ($P > 0.05$)。除 B₃ 和 B₄ 外, 其余处理均显著降低了 F2 及 F1+F2 占总砷比例, C₄、A₃ 和 B₂ 处理 F1+F2 下降了 1.2%~1.5%。相比于 CK, F3 占总砷比例在各处理中均有不同程度降低, 下降了 2.6%~5.1%。除 C₂ 和 C₄ 处理外, 其余处理 F4 均有所增加, 增加范围为 3.0%~7.9%。F5 形态是稳定性最强、最难被植物吸收利用的形态^[20], F5 在 C 处理下均有所增加, 其中 C₂ 和 C₄ 处理相比对照增加了约 6.5%, 在 B₂ 处理下增加了 4.5%, 其余处理无明显变化。综上所述, 各钝化剂在不同用量下对砷形态的转化

有不同的影响, 钝化剂 A 和 B 主要是 F2、F3 结合态向 F4 结合态转变, 在不同添加量下 A、B 处理土壤后 F4 形态占总砷比例增加了 3.0%~7.9%; 而 C 处理主要向 F5 形态转变, 不同添加量下 F5 增加了 1.0%~6.5%, 两种转化方式均提高了砷的稳定化程度。综合 F1+F2 和 F5 占比情况, 三种钝化剂中 C 的钝化效果最好, 各处理中 C₂、C₄ 和 B₂ 效果相对较好。

2.4 不同钝化剂对水稻籽粒砷吸收的影响

三种钝化剂在不同添加量下对大米砷积累有不同的影响(图 4)。与对照相比, 所有处理大米 As 含量均显著降低, 降低幅度为 19.3%~48.6%, 不同处理抑制大米吸收砷的能力排序为 A₂>A₃≈C₄>C₁>A₄>B₃>C₂>A₁>B₄>C₃>B₂>B₁, A₂ 处理大米对 As

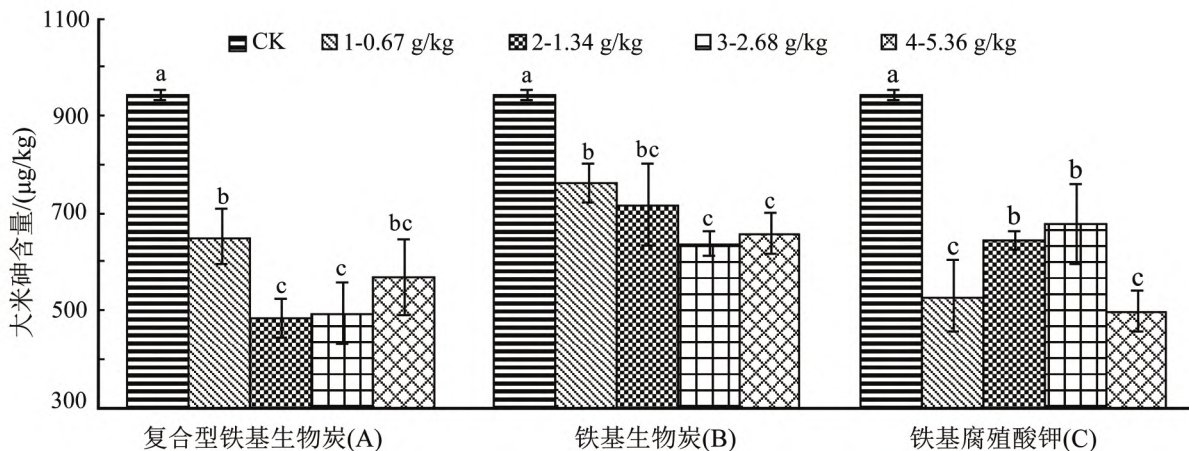


图 4 不同钝化剂处理下大米砷含量图

Fig.4 Arsenic concentration in rice under treatments with different passivating agents

的富集作用最弱,大米 As 含量从 939 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 降到 482 $\mu\text{g}/\text{kg}$,降低率为 48.6%,其余为 A_3 和 C_4 ,降低率为 47.5%左右。

3 讨论

3.1 不同钝化剂对土壤 As 的影响

对黔西南高砷土壤进行了不同复合钝化材料的钝化修复实验,结果表明,钝化剂 C 效果最好,然后依次是钝化剂 A 和钝化剂 B。同时,钝化效果不是简单的随钝化剂添加量的增加而提升,而应根据实际情况选择合适的钝化剂及用量。

钝化剂 C 各添加量均可显著钝化土壤砷(图 2),可能有以下三方面的原因。一是土壤 pH 是影响土壤 As 有效性的关键因素^[23],一般来说,土壤 pH 升高会促进砷的解吸,导致土壤有效砷含量的增加^[24-25]。施用钝化剂 C 后土壤 pH 虽然随着添加量的增加而上升,但都在 6~7 之间,研究表明当土壤 pH 处于中性时, H^+ 对结合位点与 OH^- 对土壤 As 吸附竞争能力均减弱,腐殖酸对砷的吸附作用最强^[26-27]。二是钝化剂 C 的主要成分腐殖酸可与土壤直接形成 As-HA 络合物或通过金属桥 M(Fe、Mn、Al)形成 As-M-HA 三元络合物^[28-29],而 Fe 又是钝化剂 C 的主要成分,此外 Fe 是迄今发现的 As-DOM 络合中最有效的金属桥^[30]。三是从施用钝化剂 C 前后土壤砷结合形态的变化来看,钝化剂 C 主要是通过降低活动性较强的 F1+F2+F3 形态向 F5 形态转变,相关分析表明,F1+F2 占总砷百分比与土壤砷钝化率呈显著负相关关系($r = -0.688^*$ (* 表示在 0.05 水平上显著相关)),说明钝化剂主要通过降低强活动性的组分和增加弱迁移性的组分实现土壤 As 的钝化。

钝化剂 A 和 B 均可不同程度的钝化土壤砷。相关性分析表明,施用钝化剂 A 和 B 后土壤砷钝化率与土壤 pH 呈极显著负相关关系($r = -0.854^{**}$ (** 表示在 0.01 水平上显著相关)),说明土壤砷钝化与 pH 的变化有关。 A_3 和 B_2 处理土壤 pH 在同一钝化剂中最低,变化幅度最小,砷的钝化率效果也最好,而钝化剂 B_3 和 B_4 处理由于土壤 pH 变化幅度较大,并没有明显的钝化效果。其次,铁基生物炭可水解形成 OH^- 等基团,这些基团通过离子交换或络合的形式固定土壤 As^[13,31]。同时,铁基生物炭表面可能会形成铁氧化物^[31],其对 As 具有很强的吸附能力^[32-34]。从土壤砷的结合形态来看,

钝化剂 A 和 B 主要是使活动性较强的 F2+F3 形态向迁移性较弱的 F4 形态转变。钝化剂 A 和钝化剂 B 均属于铁基生物炭,钝化率不一致的原因可能与其对土壤 pH 的影响不一致、钝化剂本身的物理化学特性(孔隙率、表面官能团、孔径)、组成等不同有关,具体的因素需进一步讨论。

3.2 不同钝化剂对水稻 As 富集的影响

通过研究不同复合钝化材料对水稻籽粒砷富集的影响,结果表明,钝化剂 A 效果最好,然后依次是 C、B。同时,土壤修复评估中土壤砷钝化率不能完全表征水稻对砷的吸收情况,其不宜作为土壤修复的唯一考察指标,应综合考虑土壤钝化率及水稻籽粒对砷含量的影响。

不同处理均可显著降低水稻籽粒 As 含量(图 4),说明钝化剂的施用可以有效的抑制水稻籽粒对砷的吸收。对水稻籽粒砷含量与土壤砷钝化率进行相关分析,发现二者相关性不显著,说明土壤砷钝化率不能完全表征大米吸收砷的能力,可能与不同钝化剂对水稻各部位转运系数和富集系数的不同影响因素有关^[35]。大量研究表明,水稻吸收土壤砷的能力与土壤砷有效性和形态密切相关^[36],并受到铁溶解、水稻根表铁膜、土壤有机质、pH 和 Eh 等因素的影响^[23,37-38],具体的影响因素需进一步探讨。

4 结论

1) 三种复合铁基钝化剂都是通过降低迁移性强的 F1+F2+F3 结合态砷的百分比实现对土壤砷的钝化,其中钝化剂 A 和 B 主要是增加 F4 占比,而钝化剂 C 则主要增加 F5 占比。

2) 三种复合铁基钝化剂均可在一定程度上钝化土壤砷,从土壤砷钝化率来看,铁基腐殖酸钾(C)效果最好,然后依次是复合型铁基生物炭(A)、铁基生物炭(B)。

3) 三种复合铁基钝化剂均可显著抑制水稻籽粒对砷的累积,水稻籽粒砷含量降低 19.2%~48.6%,复合型铁基生物炭(A)效果最好,然后依次是铁基腐殖酸钾(C)、铁基生物炭(B),其中 A 在 2.68 g/kg 的施用量下最佳。

4) 通过研究,土壤钝化率不宜作为土壤砷修复的唯一考察指标,因为其不能完全表征水稻对砷的富集能力,在进行土壤修复评估中应综合考虑土壤钝化率及水稻籽粒对砷含量的影响。

参 考 文 献

- [1] IARC. Working group on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Overall evaluations of carcinogenicity: An updating of IARC monographs volumes 1 to 42 [R]. Geneva, Switzerland: WHO, 1987.
- [2] Xiao T F, Guha J, Boyle D, et al. Environmental concerns related to high thallium levels in soils and thallium uptake by plants in southwest Guizhou, China [J]. *The Science of the Total Environment*, 2004, 318: 223-244.
- [3] 单晓燕, 胥思勤. 贵州晴隆大厂锑矿区周围土壤重金属污染状况的分析与评价 [J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 2011, 28(1): 132-135.
- [4] 何亚琳. 贵州土壤中的砷(As)及其地理分布 [J]. *贵州环保科技*, 1996(1): 23-26.
- [5] 钱嵘, 李明琴, 李明波, 等. 黔西南部分矿集区环境背景 [J]. *贵州地质*, 2004, 21(4): 254-257.
- [6] Zhang L W, Shang Z B, Guo K X, et al. Speciation analysis and speciation transformation of heavy metal ions in passivation process with thiol-functionalized nano-silica [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369(3): 979-987.
- [7] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展 [J]. *环境工程学报*, 2011, 5(7): 1441-1453.
- [8] Warren G P, Alloway B J, Lepp N W, et al. Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides [J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 311: 19-33.
- [9] 马茹茹, 刘锦卉, 史晓凯, 等. 不同种类生物炭对砷污染土壤的改良效应 [J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(2): 200-205.
- [10] 郭凌, 卜玉山. 煤基腐殖酸对土壤砷赋存形态和小白菜生长及砷吸收分布的影响 [J]. *水土保持学报*, 2017, 31(4): 332-337.
- [11] Warren G P, Alloway B J. Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(3): 767-772.
- [12] Gemeinhardt C, Müller S, Weigand H, et al. Chemical immobilisation of arsenic in contaminated soils using iron(II) sulphate—advantages and pitfalls [J]. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, 2006, 6(3-4): 281-297.
- [13] Wu C, Cui M Q, Xue S G, et al. Remediation of arsenic-contaminated paddy soil by iron-modified biochar [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 20792-20801.
- [14] 王向琴, 刘传平, 杜衍红, 等. 零价铁与腐殖质复合调理剂对稻田镉砷污染钝化的效果研究 [J]. *生态环境学报*, 2018, 27(12): 2329-2336.
- [15] Qiao J T, Liu T X, Wang X Q, et al. Simultaneous alleviation of cadmium and arsenic accumulation in rice by applying zero-valent iron and biochar to contaminated paddy soils [J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 260-271.
- [16] 中华人民共和国生态环境部. HJ 962-2018 土壤 pH 值的测定 电位法 [S]. 北京: 中国环境出版社, 2018.
- [17] 秦海波, 朱建明, 李社红, 等. 高压密闭罐溶样-氢化物原子荧光法测定环境样品中的砷 [J]. *矿物学报*, 2010, 30(3): 398-402.
- [18] Woolson E A, Axley J H, Kearne P C. Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods, and response of corn (*Zea mays* L.) [J]. *Soil Science Society America Journal*, 1971, 35: 101-105.
- [19] 刘冠男, 陈明, 李悟庆, 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.
- [20] 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: 309-323.
- [21] 钟松雄, 尹光彩, 陈志良, 等. Eh、pH 和铁对水稻土砷释放的影响机制 [J]. *环境科学*, 2017, 38(6): 2531-2536.
- [22] 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 and Technology*, 2016, 50(8): 4178-4185.
- [23] Yamaguchi N, Nakamura T, Dong D, et al. Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution [J]. *Chemosphere*, 2011, 83: 925-932.
- [24] 雷梅, 陈同斌, 范稚连, 等. 磷对土壤中砷吸附的影响 [J]. *应用生态学报*, 2003, 14(11): 1989-1992.
- [25] 陈同斌, 刘更另. 土壤中砷的吸附和砷对水稻的毒害效应与 pH 值的关系 [J]. *中国农业科学*, 1993, 26(1): 63-68.
- [26] Buschmann J, Kappeler A, Lindauer U, et al. Arsenite and arsenate binding to dissolved humic acids: Influence of pH, type of humic acid, and aluminum [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 6015-6020.
- [27] 张彩凤, 李丽荣, 张树青, 等. 腐植酸对砷的吸附作用研究 [J]. *燃料化学学报*, 2010, 38(6): 733-738.
- [28] Lin H T, Wang M C, Li G C. Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost [J]. *Chemosphere*, 2004, 56: 1105-1112.
- [29] Redmsn A D, Macalady D L, Ahmann D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(13): 2889-2896.
- [30] 刘广良, 蔡勇. 环境中砷与溶解有机质的络合作用 [J]. *环境化学*, 2011, 30(1): 50-55.
- [31] Yao Y, Zhou H, Gu J F, et al. The Fe₃O₄-modified biochar reduces arsenic availability in soil and arsenic accumulation in indica rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28: 18050-18061.

- [32] Mamindy-Pajany Y, Hurel C, Marmier N, et al. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility [J]. *Desalination*, 2011, 281(17): 93–99.
- [33] Zhang Y C, Fan J J, Fu M L, et al. Adsorption antagonism and synergy of arsenate(V) and cadmium(II) onto Fe-modified rice straw biochars [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 41: 1755–1766.
- [34] Zhu J, Pigna M, Cozzolino V, et al. Sorption of arsenite and arsenate on ferrihydrite: Effect of organic and inorganic ligands [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189: 564–571.
- [35] 赵婷婷, 王春丽, 赵秀兰. 不同磷肥对水稻根表铁膜及砷镉吸收的影响—以石灰岩黄壤性水稻土为例 [J]. *中国环境科学* 2021, 41(1): 297–306.
- [36] Marin A R, Masscheleyn P H, Patrick J W H. Soil redox-pH stability of arsenic species and its influence on arsenic uptake by rice [J]. *Plant and Soil*, 1993, 152: 245–253.
- [37] 胡莹, 黄益宗, 黄艳超, 等. 根表铁锰膜对不同生育期水稻吸收和转运 As 的影响 [J]. *生态毒理学报*, 2013, 8(2): 163–171.
- [38] 杨文蕾, 沈亚婷. 水稻对砷吸收的机理及控制砷吸收的农艺途径研究进展 [J]. *岩矿测试*, 2020, 39(4): 475–492.

Remediation Effects of Three Complex Iron-based Passivators on High Arsenic Soil in Southwestern Guizhou

WU Mei^{1,2}, LI Shehong¹, LIAO Jie^{1,2}, XUE Lili^{1,3}, HU Feng^{1,2},
YANG Qihao⁴, ZHAO Zhenjie^{1,5}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224001, China; 4. Foshan Iron Man Environmental Technology Co, Ltd, Foshan Guangdong 528000, China; 5. Key Laboratory of Environmental Pollution Monitoring and Disease Control, Ministry of Education, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China)

Abstract: This research aimed to study the effects of different composite iron-based passivators on the remediation of high arsenic (As) soil and select the most appropriate technology with better effects on passivating arsenic in soil and inhibiting arsenic accumulation in rice grains so that provided scientific basis for the high arsenic soil remediation and management in the southwest Guizhou Province. The rice pot experiments of three commercially available composite iron-based passivators (composite iron-based biochar (A), iron-based biochar (B) and iron potassium-based humic acid (C)) remediation effects on the high arsenic soil from southwestern Guizhou were carried out, which including the changes of available arsenic and species in soil and arsenic content in rice grains under different dosages (0.67 g/kg, 1.34 g/kg, 2.68 g/kg, 5.36 g/kg). The results show that the three composite iron-based passivators can increase soil pH and passivate soil arsenic in different degrees. The passivation rate reached 26.2% when using the passivator C at the dosage of 5.36 g/kg. Each treatment changed the occurrence of soil arsenic and reduced the non-obligate adsorbed As, obligate adsorbed As and amorphous and weakly crystalline Fe/Al oxide bound state As to varying degrees, for passivation agent A and B, they mainly changed As to crystalline Fe/Al oxide bound state, for C treatment, it mainly changed As to residual form. Each treatment significantly inhibited the arsenic content in polished rice. Compared with the control, the reduction rate of rice arsenic reached 48.6% when compound passivator A at the dosage of 1.34 g/kg. Because the soil arsenic passivation rate can't fully characterize the rice's accumulation capacity, it should be used as the only inspection index for soil arsenic remediation. Therefore, the soil passivation rate and the influence on arsenic accumulation in rice grains should be comprehensively considered when evaluating different soil remediation techniques.

Key words: southwestern Guizhou; complex iron-based passivators; high arsenic soil; rice; remediation