

水稻全生育期内零价铁与生物炭钝化土壤镉砷的协同效应与机制

张晓峰^{1, 2, 3, 4}, 方利平^{2, 3}, 李芳柏^{2, 3}, 于焕云^{2, 3}, 刘传平^{2, 3*}, 杜衍红^{2, 3}

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;

2. 广东省科学院/广东省生态环境技术研究所/广东省农业环境综合治理重点实验室, 广东 广州 510650;

3. 华南土壤污染控制与修复国家地方联合工程研究中心, 广东 广州 510650; 4. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 镉 (Cd) 和砷 (As) 在土壤中地球化学行为相反, 因而难以实现对它们的同步钝化。为了同时降低稻米中 Cd 和 As 的积累以达到提高粮食安全的目的, 选择了零价铁 (ZVI) 和生物炭 (BC) 的组合材料来修复稻田土壤中的 Cd/As 复合污染。通过盆栽实验, 在水稻全生育期内, 密集采取了孔隙水、根际土壤、水稻植株和根表铁膜等样品, 分析了其中 Cd/As 含量与存在形式的动态变化过程, 并以此探究了水稻整个生命周期内 ZVI 或/和 BC 对稻田土壤中 Cd/As 生物有效性的钝化效果与机制。结果表明, 相比于对照组, 生物炭仅降低稻米中 Cd, 降低率为 15.4%; ZVI 能同时降低稻米中 Cd 和 As 质量分数, 其降低率分别达 17.0% 和 24.5%; 而 ZVI+BC 组合对稻米中 Cd 和 As 降低量最强, 分别高达 50.2% 和 35.6%, 表现出明显的协同钝化效应。土壤孔隙水与重金属连续提取结果表明, ZVI 能使水溶态、吸附态与可交换态 Cd 和 As 转化为铁氧矿物结合态, 而 BC 主要导致水溶态与可交换态 Cd 转为碳酸盐结合态。相对而言, ZVI+BC 组合通过共同促进铁氧矿物的形成与分散, 从而导致大部分的水溶态、吸附态与可交换态 Cd 和 As 与铁氧矿物形成结合态, 是抑制稻米积累 Cd 和 As 的主要作用机制。因此, ZVI 和 BC 的组合材料可以同步高效修复稻田土壤中的 Cd/As 的复合污染, 这将有利于实现中轻度 Cd/As 污染稻田的安全利用。

关键词: 镉; 砷; 零价铁; 生物炭; 同步钝化

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2020.07.021

中图分类号: Q145.2; X173

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2020) 07-1455-11

引用格式: 张晓峰, 方利平, 李芳柏, 于焕云, 刘传平, 杜衍红, 2020. 水稻全生育期内零价铁与生物炭钝化土壤镉砷的协同效应与机制[J]. 生态环境学报, 29(7): 1455-1465.

ZHANG Xiaofeng, FANG Liping, LI Fangbai, YU Huanyun, LIU Chuanping, DU Yanhong, 2020. Synergistic passivating effects and mechanisms of zero valent iron and biochar on cadmium and arsenic in paddy soil over a whole growth period of rice [J]. Ecology and Environmental Sciences, 29(7): 1455-1465.

镉 (Cd) 和砷 (As) 都属于常见的重金属 (类金属) 且为人体非必需元素, 因其极具生理毒性与遗传毒性而备受关注 (Singh et al., 2007; 曾晨等, 2018)。暴露于 Cd 和 As 污染环境, 可以引起心血管疾病、肝肾疾病, 影响生殖健康并且致癌 (Jomova et al., 2011; 邓新等, 2010)。随着经济社会的发展, 矿山活动的加剧, 使得大量含重金属类金属 (Cd 和 As 等) 的污染物存在于冶炼废水与矿渣中, 在雨水的冲刷下, 进入周边的水体, 沉积在附近的农田中, 并最终富集在农作物中, 威胁公众的粮食安全 (Molina-Villalba et al., 2015; Yu et al., 2016)。水稻是中国南方重金属污染区域的主食作

物, 且对 Cd 和 As 皆具强烈的富集能力 (Lei et al., 2011; Williams et al., 2009), 这要求土壤修复策略能够对稻田中的 Cd/As 污染物同步钝化。

但实际上, Cd 与 As 在土壤中的赋存形式与地球化学行为各异。Cd 在自然界中主要以 Cd^{2+} 阳离子存在, 碱性材料如石灰、磷酸盐与生物炭等都能促进其水解、沉淀与吸附 (Hale et al., 2012; Houben et al., 2013; McGowen et al., 2001); 而对于 As, 它主要以 $H_2AsO_4^-$ 和 $HAsO_4^{2-}$ 阴离子存在于环境 (Wilson et al., 2010), 碱性物质的加入将增强土壤母质的电负性, 这会造成对 As 的阴离子静电排斥, 反而增强其移动性。生物炭 (BC) 因其吸附表

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2018YFF0213403); 国家自然科学基金项目 (41807143); 广东省自然科学基金项目 (2018A030313696)

作者简介: 张晓峰 (1987 年生), 男, 博士, 主要从事土壤重金属污染修复。E-mail: zhangxiaofeng0926@163.com

*通信作者: 刘传平, 研究员, 硕士研究生导师。E-mail: cpliu@soil.gd.cn

收稿日期: 2020-03-18

面积大、富含活性络合基团且呈碱性而被广泛运用重金属污染土壤的修复;例如,王红等(2017)曾运用水葫芦生物炭分别吸附固定了土壤中 21.83% 和 44.57% 的 Zn 和 Pb。此外,由于 As(III)/As(V)与 Fe(III)之间的强烈结合作用(Couture et al., 2013; Sherman et al., 2003),土壤铁矿物被认为是钝化 As 污染的关键,因此向 As 污染土壤中添加含铁修复剂是目前常用的手段(Liu et al., 2015)。零价铁粉(ZVI)鉴于其粒度小、活性高,易转化为铁氧矿物而不显著影响土壤 pH 值,被视为一种环境友好型重金属修复材料(马健伟等, 2019);例如,零价铁粉被报道能降低土壤的易溶型 As 高达 77.5% (胡立琼等, 2014);然而,零价铁粉的电化腐蚀会产生游离态 Fe^{2+} (Tang et al., 2014)可能与 Cd^{2+} 竞争吸附位点,影响 Cd 的固定。基于此,若将 ZVI 和 BC 组合为 ZVI+BC 复合修复剂,应该可以克服彼此的缺陷并同步钝化 Cd 和 As。此前, Qiao et al. (2018) 的研究表明 BC+ZVI 组合确能同时降低稻米中 Cd 和 As,但遗憾的是仅仅研究了水稻成熟期中土壤与水稻植株中的处理差异,并不能阐明全生育期内 BC 和/或 ZVI 对稻田土壤中 Cd/As 迁移转化与累积影响的动态过程,也未考虑 BC 和/或 ZVI 对稻田土壤中变价元素 As 的形态转化的作用行为。

为此,本研究开展了 ZVI-/BC-/ZVI+BC-修复和对照组(CK)共 4 组处理的盆栽实验,研究了不同材料抑制水稻对 Cd 和 As 累积的作用与机制。在水稻整个生命周期中,收集不同培育时间点的水稻植株、孔隙水和根际土壤样品,并测定各样品中的 Cd/As 含量与存在形式,拟探明水稻不同生长期中 BC 和/或 ZVI 对稻田土壤中 Cd/As 迁移转化与富集的影响行为与机制,以期 BC 和 ZVI 在 Cd-As 复合污染稻田中的修复应用提供理论依据。

1 实验材料与方法

1.1 土壤的采集与分析

参试土壤于 2017 年 3 月采集自中国湖南省冷水江市锡矿山矿区(111°27'E, 27°42'N)的 Cd-As 复合污染的稻田。在稻田中随机选取 3 个样点,用便携 pH 计(HQ11d, 美国哈希)原位测得土壤 pH 为(7.75±0.15),并采取 0—25 cm 深度的表层土壤。之后,将其运至实验室,自然风干,木槌破碎,并通过 2 mm 孔径的网筛,彻底混合成一个复合土样,并储存于 150 L 的塑料圆筒中待用。取风干的复合土壤若干,参考《土壤农业化学分析方法》(鲁如坤, 2000)测得土壤中 Cd 质量分数为(3.65±0.18) $mg \cdot kg^{-1}$, 总砷(TAs)为(41.5±3.57) $mg \cdot kg^{-1}$, 总铁(TFe)为(34.2±3.54) $g \cdot kg^{-1}$, 可溶性 SO_4^{2-}

(Dis- SO_4^{2-})为(219±25) $mg \cdot kg^{-1}$ 。

1.2 生物炭与零价铁粉的制备与表征

生物炭(BC)通过马来西亚油棕纤维 700 °C 下焦化 4 h 自行制备,具体方法参照 Hamza et al. (2015) 的报道。制得的 BC 冷却后被粉碎至能通过 0.15 mm 筛网,并存于玻璃干燥器中备用。而且,运用傅里叶变换红外光谱(IRTracer-100, 日本岛津)、比表面孔径检测(3H-2000PS2, 北京贝士德)和 X 射线衍射仪(XPert Powder, 英国马尔文)对 BC 颗粒进行了表征,结果显示得到的 BC 富含羟基(-COOH)和羧基(-OH)等有机基团,比表面积为(179±3.8) $m^2 \cdot g^{-1}$,且含有 $CaAl_2(Si_2Al_2)O_{10}(OH)_2$ 等铝氧化矿物。零价铁粉(ZVI)从日本同和公司购得,其颗粒尺寸为 0.15 mm,并保存于一种干燥缺氧的玻璃容器中防止氧化。此外,ZVI+BC 组合是依据我们研究团队之前的研究基础(Qiao et al., 2018),以质量比为 1:0.05 的比例将 BC 和 ZVI 充分混合而制备。

1.3 盆栽实验

在气候可控的温室中,共设置了 16 个实验盆,其中包括 3 个处理过的和 1 个未经处理的对照土壤,且每个处理设有 4 个重复,用于种植水稻直至成熟阶段。锡矿山区域的本地稻黄华占(*Oryza sativa* L. subsp. *indica*)被选为试验水稻。在风干土壤和修复材料(如表 1)、肥料(每公斤干土加入 0.21 g 尿素, 0.455 g $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ 和 0.036 g KH_2PO_4)充分混合后,按每盆 13 kg 土壤的质量转移至 15 L 塑料盆中。随后,盆中土壤用自来水充分淹没,浸泡 24 h,并保持 2—3 cm 水深以平衡其成分。之后,将苗龄为两周的水稻幼苗黄花占以每盆 6 株的密度移栽至盆中。为了在水稻的整个生命周期中保持 2—3 cm 的水深,每天用自来水浇灌。而后,运用土壤水分取样器(Rhizon, 荷兰 Eijkelkamp)按照第 1、3、5、7、10、15 天和之后每隔 10 天取 1 次的频率采集土壤中的孔隙水,且孔隙水样品用 1M HCl 盐酸酸化并在 4 °C 下保存以防止铁离子的沉降与 Cd/As 的共沉淀(Zhao et al., 2013)。同时,根据水稻的生长状况,在其幼苗期、分蘖期、拔节期、抽穗期和成熟期所分别对应第 15、45、65、75 和 120 天,同时采集水稻植株样品和根际土样品。

表 1 盆栽实验处理设计

Table 1 The pot trials designed in this study

Treatments	Remedy materials	$m_{(soil)}/kg$	$m_{(BC)}/kg$	$m_{(ZVI)}/kg$
Control (CK)	Untreated soils	13	0	0
ZIV	ZVI	13	0	0.006 5
BC	BC	12.88	0.123 5	0
ZVI+BC	ZVI and BC	12.87	0.123 5	0.006 5

此外，为了监测淹水后土壤特性的快速变化，还补充采取了第 5 天的根际土壤。其中，水稻植株样品直接从盆中挖取，之后用自来水和去离子水清洗，用陶瓷剪刀分离成地上部分和根系两部分；之后，将根系浸泡在碳酸氢钠-柠檬酸三钠-连二亚硫酸钠 (DCB) 溶液中提取根表铁膜，并再次用去离子水洗净，具体步骤参照高阿祥等 (2017) 的报道；此后，将植株样品置于 65 °C 下烘干并称取质量待用。同时，在挖出的水稻根系上用木勺轻轻刮取根际土样品；而在水稻移栽后第 5 天，由于没有采集植株样品就在盆中根系附近轻轻采集根际土，所采集土壤样品皆被冷冻干燥后用于化学成分分析。

1.4 样品测试方法

1.4.1 孔隙水中溶解态离子的测试方法

孔隙水在通过 0.22 μm 滤膜后，运用石墨炉原子吸收光谱仪 (PinAAcle 900, 美国 PerkinElmer) 分析了溶解态 Cd (Dis-Cd) 的浓度，并采用高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱仪 (As-30, 北京吉天) 分析了溶解态 As (III) (Dis-As(III)) 与总 As (Dis-TAs) 的浓度。

1.4.2 根际土中结合态 Cd/As 的分析方法

参考欧洲共同体参考局的 BCR 顺序提取程序 (Davidson et al., 1998) 和 0.01 M CaCl₂ 提取法 (Salomon, 1998) 提取了不同结合态的 Cd；其中，用 CaCl₂、HAC、NH₂OH-HCl 和 H₂O₂-NH₄AC 浸提液所提取的分别为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态 Cd。需要补充的是，BCR 连续提取法无法提取出单独可交换态重金属，而 MgCl₂ 等提取剂又不适用于偏碱性污染土壤，为此增加了 CaCl₂ 的提取步骤以提取出可交换态的 Cd。同时，根据 Wenzel et al. (2001) 描述的五步连续提取法提取不同结合态的 TAs 和 As(III)；其中，以 (NH₄)₂SO₄、NH₄H₂PO₄、Oxalate 和 Oxalate+Ascorbic acid 浸提液所提取的分别为非专性吸附态、专性吸附态、无定型与弱结晶态铁铝氧化物结合态和强结晶态铁铝氧化物结合态的总 As 与 As(III)。此后，浸提液中 Cd、TAs 和 As(III) 含量的测试方法均与上述孔隙水中溶解态离子的方法一致。此外，土壤的 pH 用便携式 pH 计 (HQ30D, 美国哈希) 计在实验盆中原位测定。

1.4.3 植物样品 Cd 和 As 含量的测定方法

采用标准方法对植物样品进行消解处理。简言之，用 1.3 mL HClO₄ 和 8.7 mL HNO₃ 在 110—130 °C 下消化植物样品的 0.5—1.0 g，直到获得澄清溶液。消化后的样品用超纯去离子水稀释至 50 mL，并通过 0.45 μm 过滤器过滤。滤液中的 Cd 和 As 浓度也用与孔隙水中溶解态离子相同方法进行分析。

1.4.4 铁膜中 TFe、Cd 和 TAs 的分析方法

吸取上述 1.3 中浸提完根表铁膜的 DCB 溶液按 5 mL 与 HClO₄-HNO₃ (V:V, 1.3:8.7) 混酸混合后，也在 110—130 °C 消化，并获得澄清溶液。消化后的样品用超纯去离子水稀释至 25 mL，并通过 0.45 μm 过滤器过滤。此后，通过邻菲罗啉分光光度法分析了过滤液中的总 Fe (TFe) 浓度，并用与孔隙水中溶解态离子相同方法测试了滤液中的 Cd 和 TAs 含量。

1.5 数据处理方法

采用 SPSS®22.0 软件对 Cd 和 As 相数据进行统计分析。各处理间差异的统计学意义采用方差分析，P<0.05。此外，根表铁膜质量分数 ($\omega_{(\text{iron plaque})}$) 和铁膜中的 Cd 质量分数 ($\omega_{(\text{iron plaque-Cd})}$) 和 As 质量分数 ($\omega_{(\text{iron plaque-As})}$) 的计算方法如等式 (1)、(2)、(3)。

$$\omega_{(\text{iron plaque})} = \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{root}}} \quad (1)$$

$$\omega_{(\text{iron plaque-Cd})} = \frac{m_{\text{Cd}}}{m_{\text{root}}} \quad (2)$$

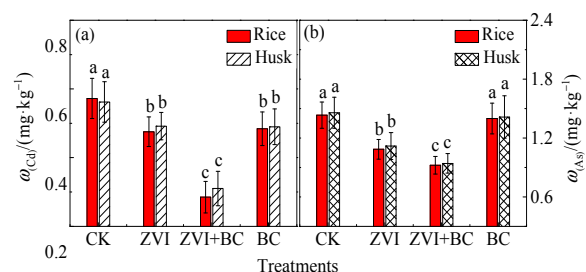
$$\omega_{(\text{iron plaque-As})} = \frac{m_{\text{As}}}{m_{\text{root}}} \quad (3)$$

其中， m_{Fe} (mg)、 m_{Cd} (μg) 和 m_{As} (μg) 分别为铁膜中总 Fe、Cd 和总 As 的质量， m_{root} (g) 为烘干水稻根系的质量。

2 结果与分析

2.1 ZVI 和/或 BC 对稻米与稻壳中 Cd 和 As 累积的影响

由图 1 可知，单独 ZVI 既能有效降低稻米中 Cd 的积累 (17.0%) 又能降低 As 的积累 (24.3%)，而 BC 仅能有效降低稻米中 Cd 的含量 (15.4%) 但对于 As 的积累影响不显著。ZVI+BC 组合导致了稻



数据为平均值±SD; n=3。下同

The data are given as mean value±standard deviation; n=3. The same below

图 1 ZVI 和/或 BC 对稻米与稻壳中 Cd (a) 和 As (b) 累积的影响
Fig. 1 Effects of ZVI and/or BC on Cd (a) and As (b) contents in rice and husk

米中的最大的 Cd 降低量 (50.2%), 这大于单独的 ZVI 和 BC 降低稻米中 Cd 积累量的总和 (32.4%); 同时, ZVI+BC 组合所引起的稻米中 As 含量的降低量 (35.6%), 也大于单独 ZVI 和 BC 所导致的稻米中 As 降低量的总和 (26.7%); 由此可知, ZVI+BC 组合修复剂在同步钝化稻田土壤中 Cd 和 As 时具有一定的协同效应。此外, 稻壳中的 Cd 与 As 含量与稻米中的差别并不大。但是, ZVI+BC 组合修复剂处理下稻米中 Cd 和 As 的质量分数仍然分别高达 $0.28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.92 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 明显超出国家规定地 Cd/As 规定的限量标准 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (GB 2762—2017); 这表明针对该 Cd-As 复合污染稻田土壤, ZVI+BC 的组合修复材料的一次性施加还不足以使稻米达到粮食安全标准, 因而还需要多次施加。

2.2 ZVI 和/或 BC 对水稻植株 Cd 和 As 含量的影响

由图 2 可知, 在水稻的全生育期内, 不同处理下水稻根系中 Cd 的含量都随时间的延长而降低, 但地上部分中的 Cd 则随时间的延长先升高后下降; 然而, 水稻根系和地上部分中的 As 含量都随着时间的延长含量升高; 此外水稻根系中 Cd/As 的积累含量都高于地上部分, 这符合植物对重金属积累的一般规律。ZVI 同时降低了水稻地上部分与根系中的 Cd/As 积累, 且对 As 的钝化作用强于 Cd, 并在水稻的成熟期 (第 120 天) 最终降低了水稻地上部

分和根系中的 Cd/As 分别为 15.7%/25.5% 与 19.5%/23.8%。相较于对照组, 在水稻的全生育期中, BC 都降低了水稻植株中的 Cd 积累; 但对于 As, BC 则是在第 65 天之前提高 As 在水稻植株中积累, 之后随着时间的延长与对照组的差异逐渐缩小。ZVI+BC 组合最终在成熟期导致了水稻植株中 Cd 和 As 最大的下降量; 例如, 在水稻成熟的第 120 天, ZVI+BC 组合最终降低水稻根系中的 Cd 和 As 含量分别为 41.5% 和 40.3%。此外, 在水稻的全生育期内, ZVI+BC 组合基本上都导致了植株中 Cd 积累的最大降低量; 而对于 As, ZVI+BC 组合则是先使得水稻植株中的 As 含量高于 ZVI 处理组, 随后又低于使之 ZVI 处理组, 这说明 ZVI+BC 组合钝化稻田土壤 As 的协同作用应该是后期才表现出来的。

2.3 ZVI 和/或 BC 对溶解态 Cd/As 的影响

土壤孔隙水中溶解态的自由态的重金属离子, 可以直接为作物的根系所吸收, 是一种重要的生物可利用存在形式 (Xu et al., 2018), 为此监测了 ZVI 和/或 BC 处理下孔隙水中 Dis-Cd、-TAs 和 -As(III) 在水稻全生育期内的动态变化过程。

由图 3 可知, 在水稻的全生育期内, 不同处理下的土壤孔隙水中, Dis-Cd 皆先上升后下降, 而 Dis-TAs 和 -As(III) 随着时间的延长而增多。在第 75 天以前, ZVI、BC 和 ZVI+BC 组合都能有效降低

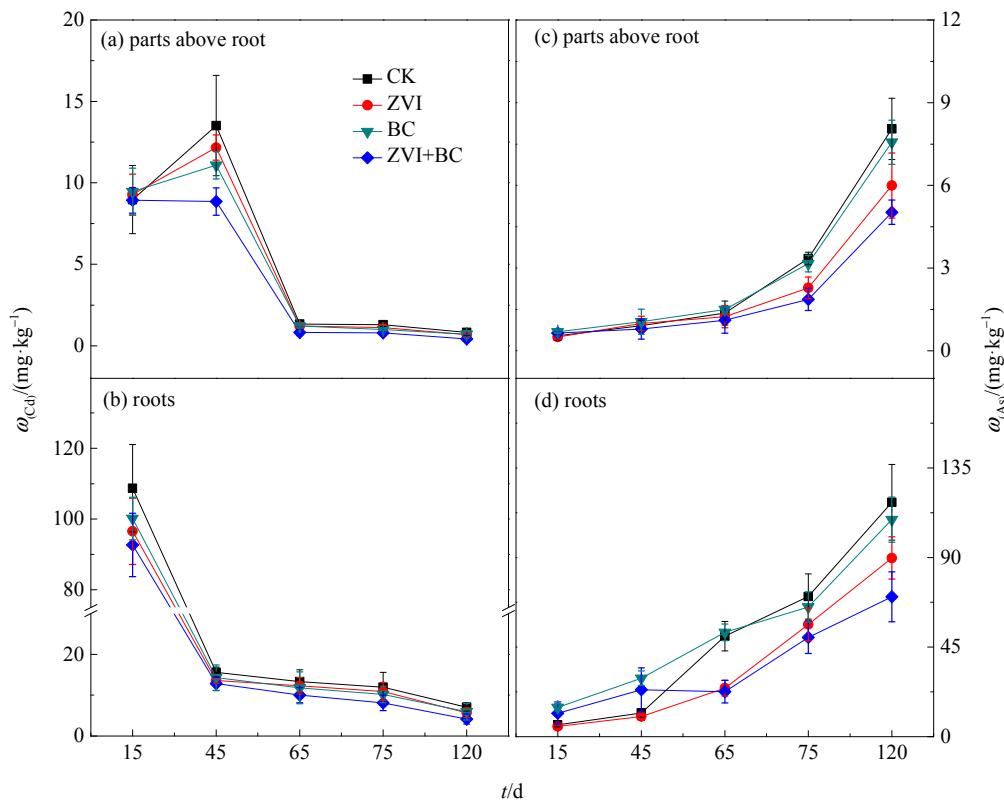
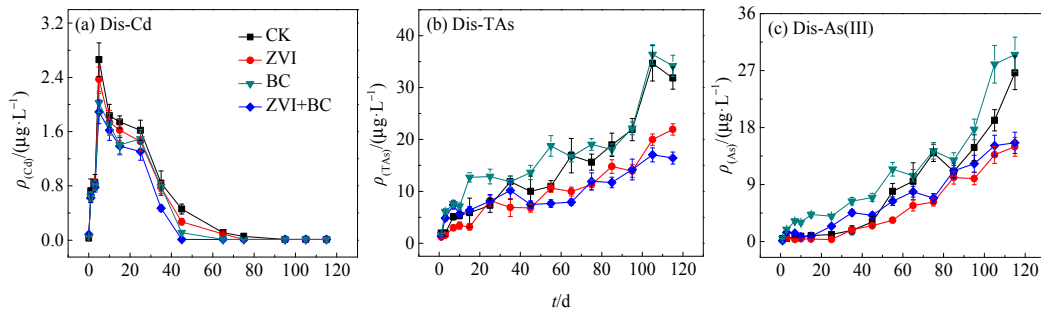


图 2 水稻全生育期内, ZVI 和/或 BC 对水稻地上部与根系中 Cd (a) / (b) 和 As (c) / (d) 含量的影响

Fig. 2 Effects of ZVI and/or BC on Cd (a)/(b) and As (c)/(d) contents in parts above root and roots over the entire rice lifecycle



数据为平均值±标准偏差; n=3
The data are mean value±SD; n=3

图3 水稻全生育期内, ZVI 和/或 BC 对水孔隙水中 Dis-Cd (a)、-TAs (b) 和-As(III) (c) 浓度的影响

Fig. 3 Effects of ZVI and/or BC on Dis-Cd (a), -TAs (b) and -As(III) (c) concentrations in pore water over the entire rice lifecycle

Dis-Cd 的质量浓度, 而 ZVI+BC 组合的降低作用最明显 (图 3a); 例如第 45 天, ZVI、BC 和 ZVI+BC 组合分别降低 Dis-Cd 达 0.19、0.35、0.45 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。相比于对照组, ZVI 在水稻全生育期内都降低了 Dis-Tas 质量浓度并在第 45 天后也明显降低了 Dis-As(III) 的浓度; 例如, 在第 105 天, ZVI 对 Dis-TAs 和-As(III) 的降低量分别达 14.71 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 5.45 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。BC 在处理前期同时提高了孔隙水中 Dis-TAs 和-As(III) 的浓度, 但随着时间延长 BC 处理组中 Dis-TAs 的浓度与对照组中的差异逐渐变小, 而 BC 对 Dis-As(III) 的提高作用仍在扩大 (图 3b)。ZVI+BC 组合先导致了比 ZVI 处理组更高的 Dis-TAs 浓度, 之后又在整体上导致了比该处理更低地 Dis-TAs 浓度。同时, BC 引起了比对照组更高的 Dis-As(III) 浓度 (图 3c), 而 ZVI+BC 组合也导致了比 ZVI 处理组更高的 Dis-As(III) 浓度, 这说明 BC 具有促进淹水土壤中 As(V) 还原为 As(III) 的能力。此外, Dis-Cd/-TAs 的变化趋势与根系中 Cd/As 积累量趋势基本一致, 这说明土壤中溶解态的 Cd 与 TAs 是影响水稻植株中 Cd 和 As 积累量的重要因素之一。

2.4 ZVI 和/或 BC 对土壤提取态 Cd 和 As 和 pH 的影响

土壤中可交换态与吸附态的重金属离子, 因其与土壤矿物结合能力弱, 也被认为是生物可利用形态 (Zhang et al., 2010; He, 2007; Okkenhaug et al., 2011); 而 ZVI 或/和 BC 的加入, 可能会影响土壤中 Cd/As 在不同结合态之间相互转化, 并最终影响 As 和 Sb 的生物有效性。为此, 监测了 ZVI 和/或 BC 处理下不同提取态中 Cd 和 TAs 在水稻全生育期内的动态变化过程。

由图 4 可知, 水稻全生育期内, 对照组中可交换态与铁锰结合态中 Cd 的含量皆下降, 而碳酸盐结合态与有机结合态中的上升, 这表明随着水稻培

育时间的延长未处理土壤中可交换态和铁锰氧化物结合态中的 Cd 在逐渐向碳酸盐结合态和有机结合态转化。相比于对照组, ZVI 处理降低了可交换态与碳酸盐结合态 Cd 的含量而升高了铁锰结合态与有机结合态 Cd 的含量, 表明 ZVI 的加入确实更有利于 Cd 被含铁物质所固定。而在 BC 处理下, 与对照组相比, 可交换态和铁锰结合态中的 Cd 含量下降, 而碳酸盐结合态和有机结合态 Cd 的含量上升, 这表明 BC 主要是通过促进有机物、碳酸盐对 Cd 的结合以及 Cd 自身的水解来达到钝化 Cd 的作用。在这 4 个处理中, ZVI+BC 组合导致了 4 个处理中最高铁锰结合态/有机结合态的 Cd 含量与最低的生物可利用交换态 Cd 的含量; 例如, 在水稻移栽后的第 65 天, 相比于对照组, ZVI+BC 组合对可交换态 Cd 的降低量高达 20.1%, 而单独的 ZVI 和 BC 对可交换态 Cd 的降低量仅分别为 5.7% 和 10.6%。由此可见, ZVI+BC 组合土壤结合态中生物可利用的 Cd 的钝化作用最强, 且主要是通过增强铁锰氧化物与有机物对 Cd 的固定来实现的。此外, 吸附态 Cd 的变化趋势与水稻根系中 Cd 的积累趋势一致, 而碳酸盐结合态 Cd 的变化趋势与根系中 Cd 的积累量趋势差异很大, 这说明土壤中可交换态 Cd 确实是影响水稻植株中 Cd 积累量的重要因素。

由图 5 可知, 水稻全生育期内, 不同处理下铁铝氧化物强结晶态与弱结晶态中的 TAs 含量都随着时间的延长下降, 而生物可利用的专性和非专性吸附态中的 TAs 上升, 这反映了淹水稻田中铁铝氧化物中砷污染物逐渐转化为生物可利用形态的暴露过程。相较于对照组, ZVI 提高了土壤中铁铝弱结晶态氧化物中 TAs 的含量, 而降低了其他 3 种提取态中的 TAs。BC 在第 75 天前, 降低了铁铝氧化物强结晶态与弱结晶态 TAs 的含量而提高了专性和非专性吸附态的 TAs, 这说明在处理前期 BC 能够促进 As 污染物从铁铝氧化物转化进入生物可利用吸附

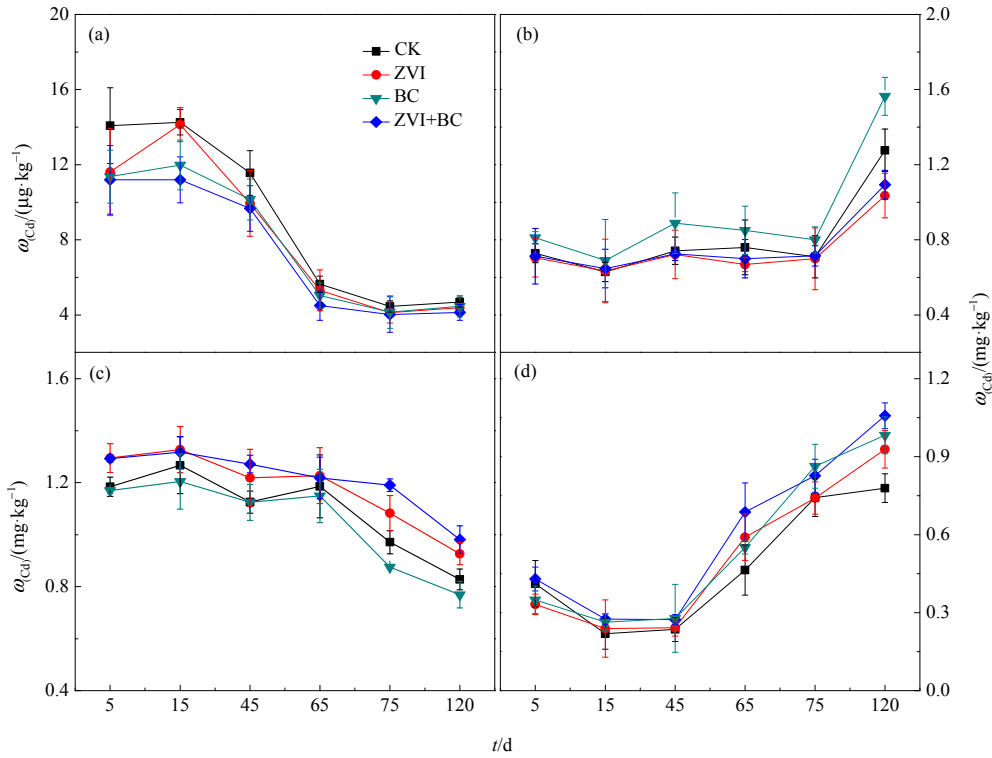


图 4 水稻全生育期内, ZVI 和/或 BC 对土壤中可交换态 (a)、碳酸盐结合态 (b)、铁锰氧化物结合态 (c) 和有机结合态 (d) 镉含量的影响
 Fig. 4 Effects of ZVI and/or BC on contents of exchangeable (a), carbonate bound (b), iron manganese oxide bound (c) and organic bound (d) cadmium in soil over the entire rice lifecycle

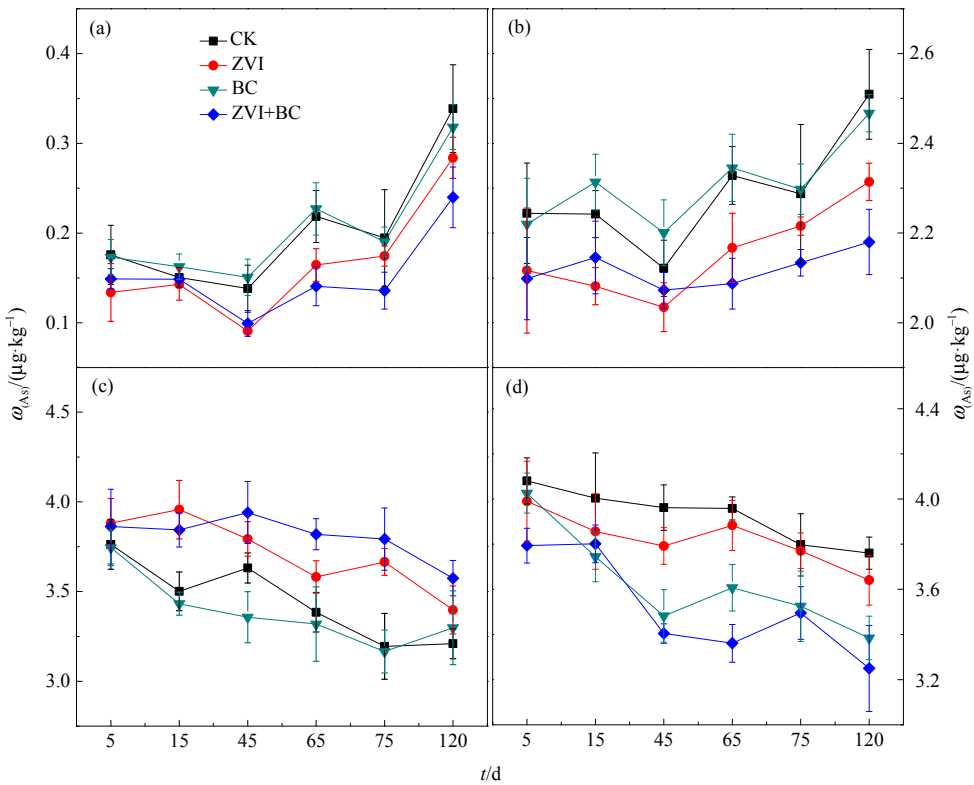


图 5 水稻全生育期内, ZVI 和/或 BC 对土壤中非专性吸附态 (a)、专性吸附态 (b)、无定型与弱结晶态铁铝氧化物结合态 (c) 和强结晶态铁铝氧化物结合态 (d) 总砷含量的影响
 Fig. 5 Effects of ZVI and/or BC on contents of non-specification absorbed (a), specifically absorbed (b), amorphous Fe-Al oxides bound (c) and crystalline Fe-Al oxides bound total As over the entire rice lifecycle

态；但随着时间的延长，BC 处理中专性/非专性吸附态和铁铝氧化物弱结晶态 TAs 的含量与对照组中的差异都呈现逐渐缩小的趋势。ZVI+BC 组合在第 45 天之前引起了比 ZVI 处理更低的铁铝氧化物弱结晶态 TAs 含量与更高的专性/非专性吸附态 TAs 含量；之后，又导致了比 ZVI 处理更高的铁铝氧化物弱结晶态 TAs 含量与更低的专性/非专性吸附态 TAs 含量，并且取得了最大的生物可利用性吸附态 TAs 的下降量；例如，在水稻成熟的第 120 天，相较于对照组，ZVI+BC 组合对非专性吸附态 TAs 的下降量为 29.2%，单独的 ZVI 和 BC 引起的下降量仅分别为 16.2%和 6.1%。此外，专性/非专性吸附态 TAs 含量的变化趋势与根系中 As 的积累量趋势具有较高的一致性，这说明土壤中吸附态 TAs 确实也是影响水稻植株中 As 积累量的重要因素。

同时，鉴于土壤介质中 As 主要以 III 和 V 的化学形态存在且 As(III) 的移动性要强于 As(V) (Bissen et al., 2003)，因而 As 的形态转化也是影响其迁移与富集的重要因素。为此，考察了不同处理对土壤提取态中 As(III) 含量的影响，如图 6 所示。不同处理中，专性/非专性吸附态和铁铝氧化物弱结晶态中的 As(III) 含量均随着时间的延长而升高，这反映了淹水稻田土中的 As(V) 被逐渐生化还原成 As(III) 的地球化学过程。与对照组相比，ZVI 降低了，专性/非专性吸附态 As(III) 的含量而提高了铁铝氧化物弱结晶态中的 As(III)，这说明 ZVI 能够促使 As(III) 由吸附态转化进入铁铝氧化物中以其固定。此外，BC 处理下的专性/非专性吸附态和铁铝氧化物弱结晶态中的 As(III) 含量都高于对照组，且 ZVI+BC 组合处理下的专性/非专性吸附态和铁铝氧化物弱结晶态中的 As(III) 含量也都高于 ZVI 处理组，这进一步表明 BC 具有促进淹水土壤中 As(V) 还原为 As(III) 的能力。

此外，在水稻的全生育期内，不同处理下稻田

土壤中的 pH 都随着时间的延长而降低；例如，对照组中 pH 由苗期（第 15 天）的 7.46 下降至成熟期（第 120 天）的 7.23。ZVI 和/或 BC 都能提高土壤的 pH，而 ZVI+BC 组合的提高效果最强；例如，在第 35 天，对照组中土壤的 pH 为 7.43，而 ZVI、BC 和 ZVI+BC 组合处理组中的 pH 分别为 7.56、7.81、7.67。但是，随着时间的延长在第 65 天后不同处理之间的 pH 差异逐渐缩小，并在 75 d 后不同处理组的 pH 都在 7.20—7.30 之间波动。

2.5 ZVI 和/或 BC 对根表铁膜中 Cd 和 As 含量的影响

由图 7a、b 可知，全生育期内，水稻根表铁膜中 Cd 和 As 质量分数 ($\omega_{(\text{iron plaque-Cd})}$ 和 $\omega_{(\text{iron plaque-As})}$) 皆随着培育时间的延长而减少。相较于对照组，ZVI 和/或 BC 处理均提高了根表铁膜中的 Cd 含量，这将增强根表铁膜阻隔水稻对 Cd 的吸收积累，且 ZVI+BC 组合对铁膜中 Cd 含量的提高作用最强；例如，在第 45 天，ZVI、BC 和 ZVI+BC 组合分别提高了铁膜中 Cd 含量达 22.6%、16.4%和 23.2%。同时，与对照组相比，ZVI 和/或 BC 处理也都提高了根表铁膜中 As 的含量，而且也是 ZVI+BC 组合对铁膜中 As 含量提高作用最强；例如，在第 45 天，ZVI、BC 和 ZVI+BC 对铁膜中 As 的提高量分别为 20.1%、18.3%和 50.6%。此外，如图 7c、b 所示，根表铁膜中 Cd/As 含量与铁膜自身的含量 ($\omega_{(\text{iron plaque})}$) 都具有良好的线性相关性，这表明 ZVI、BC 和 ZVI+BC 组合是通过提高铁膜的生成量进而提高铁膜中 Cd 和 As 含量的。

3 讨论

稻田土壤中 Cd 与 As 的赋存形式与地球化学行为为差异很大，它们的修复通常会遇到 Cd 和 As 的不一致转化，即特定修复策略在有效钝化其中一种元素时，反而会激活另一种元素的移动性，或是对另一种元素作用不大。本研究的结果表明，单一的 ZVI

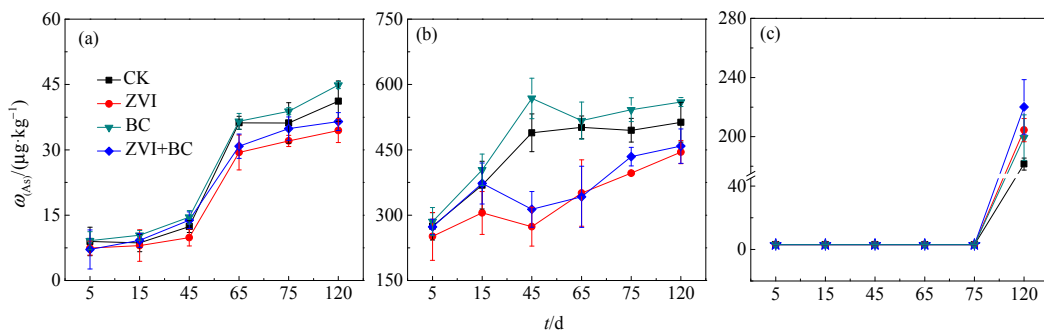


图 6 水稻全生育期内，ZVI 和/或 BC 对土壤中非专性吸附态 (a)、专性吸附态 (b)、无定型与弱结晶态铁铝氧化物结合态 (c) As(III) 含量的影响

Fig. 6 Effects of ZVI and/or BC on contents of non-specification absorbed (a), specifically absorbed (b), amorphous Fe-Al oxides bound (c) As(III) over the entire rice lifecycle

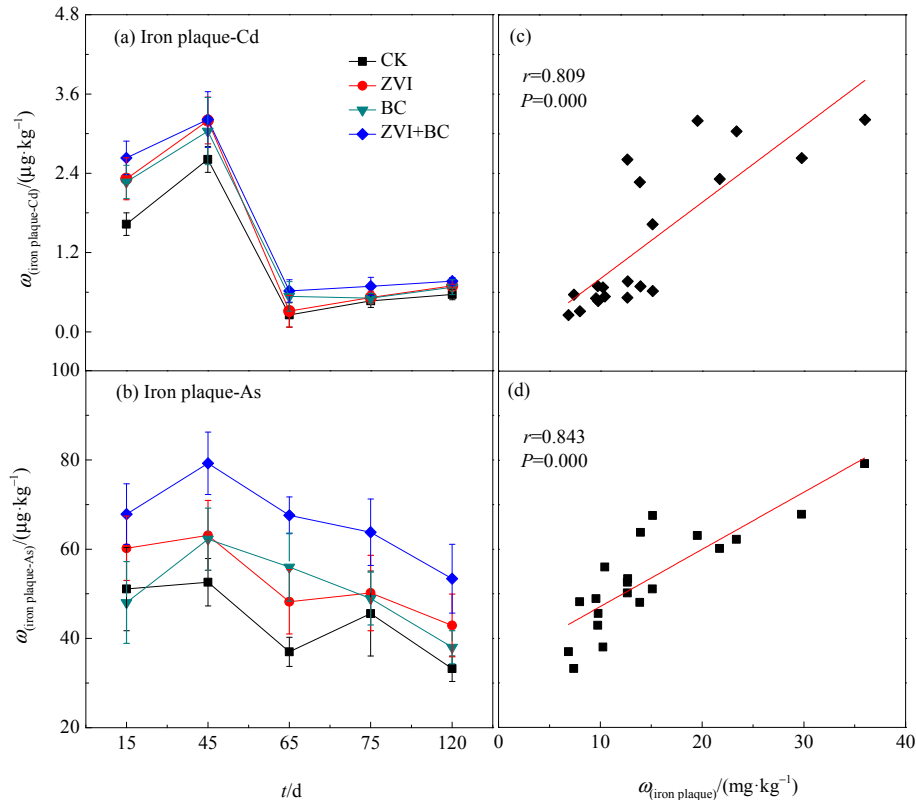


图 7 水稻全生育期内, ZVI 和/或 BC 对根表铁膜中 Cd (a) 与 TAs (b) 含量的影响; 根表铁膜中 Cd (c) /TAs (d) 的含量与铁膜含量的相关性分析

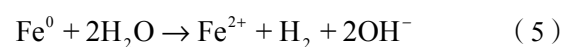
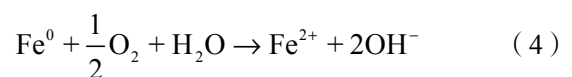
Fig. 7 Effects of ZVI and/or BC on contents of Cd (a) and As (b) in iron plaque over the entire rice lifecycle; correlation analysis between Cd (c)/TAs (d) contents in iron plaque and iron plaque contents on root surfaces

或 BC 对土壤中 Cd/As 钝化效果有限, 但当二者组合运用时明显增强了对 As 和 Cd 的修复效果, 且对稻米中 Cd 和 As 浓度的降低量分别增高至 50.2% 和 35.6%。因此, ZVI 和 BC 在组合使用时可能存在某些相互作用。关于单一 BC 或 ZVI 对土壤种 Cd/As 的作用以及二者组合的相互作用的详细讨论如下。

3.1 ZVI 的作用

图 1、2 结果表明, ZVI 同时降低了稻米和水稻植株中的 Cd 和 As 的积累, 且对 As 积累的降低作用更为明显。相较于对照组, ZVI 处理中与铁锰矿物结合的 Cd 以及与弱结晶态氧化物结合态的 TAs 都明显增多 (图 4c 和 5c)。ZVI 材料的粒度小、反应活性高, 而刚开始有氧的土壤环境中, 可以通过电化学腐蚀释放出游离的 Fe^{2+} (Katsoyiannis et al., 2008), 并快速生成铁的氧化矿物例如水铁矿 (Furukaw et al., 2002)。这些新生成铁氧矿物可以增加 Cd 和 As 的吸附位点, 或是将 Cd 和 As 污染物吸纳进入矿物组成, 都可以降低其移动性。此外, ZVI 电化学腐蚀过程会产生 OH^- , 这将提高土壤的 pH (反应式(4)/(5)) (Neff et al., 2005; Triszcz et al., 2009), 并促进 Cd^{2+} 的水解沉降。而且, 还原性 ZVI 的加入应该会降低土壤的氧化还原电位 (Eh),

这将促进含硫土壤中 SO_4^{2-} 生化还原成 $\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}$ (Xin et al., 2008) 并与释放的 Fe^{2+} 形成铁硫化物, 而铁硫化物被认为是降低 Cd/As 移动性的重要因素 (Han et al., 2018; Gong et al., 2016)。同时, 新产生的游离 Fe^{2+} 将迁移至水稻根系部位, 并在根系泌氧作用下氧化成矿形成根表铁膜, 进一步阻隔水稻对的 Cd 和 As 的吸收利用。值得注意的是, 由于 As 在铁氧矿物表面的络合系数 ($\log K=29.31$) 远大于 Cd ($\log K=0.46$) (Qiao et al., 2018), 从而铁矿物与 As 的结合能力也要远大于 Cd, 且土壤中总 As ($41.5 \pm 3.57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的含量远高于 Cd ($3.65 \pm 0.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 这使得 ZVI 对铁膜与土壤铁氧化物中 As 含量的影响要强于 Cd, 这最终导致了 ZVI 对 As 的钝化作用比对 Cd 更强。



3.2 BC 的作用

图 1、2 结果表明, 相较于对照组, BC 在水稻的全生育期内都能降低稻米与植株中的 Cd 积累。但对于 As, BC 对稻米中 As 积累的作用不明显,

且在全生育期内是先提高水稻植株对 As 的有效性,后又导致了与对照组差异不大的 As 积累量。生物炭因其吸附表面积大、碱性高、离子交换能力强且富含有机络合基团,被认为是同时能固定 Cd 与 As 的优良修复材料 (Li et al., 2017; Vithanage et al., 2017)。BC 的加入既可通过物理吸附、表面络合和离子交换使得 Cd 附着于 BC 的表面吸附位点,也能通过提高土壤 pH 进一步提高 Cd 的吸附效率并促进其水解沉淀,从而降低 Cd 在土壤体系中的移动性与生物有效性。而对于 As, BC 的碱性将提高土壤矿物表面的电负性,这将促进以电负性离子 (H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-}) 存在的 As 的移动性,并增强其生物有效性。此外, BC 因其表面的存在醌基等含氧基团而具有电子穿梭功能,在持续淹水的厌氧环境中可以促进土壤铁矿物的还原性溶解 (Kappler et al., 2014), 这将引起铁矿物中结合态 As 的释放与暴露。同时,其电子穿梭功能还能促进 As(V) 生化还原为移动性更强的 As(III) (Qiao et al., 2017), 将明显提高土壤中水溶态与不同提取态 As(III) 的含量 (图 3c 和图 7) 且进一步提高 As 的生物有效性。但是,随着培育时间的延长, BC 的电子穿梭功能也将促进土壤 SO_4^{2-} 生化还原为 $\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}$ (Zhang et al., 2018) 并增加铁硫化物生成;同时, BC 的碱性将因为根系分泌物与土壤母质的缓冲作用 (Ponnamperuma et al., 1969) 而逐渐消减;此外,由于 BC 中含铝的氧化物 (见 1.2 节), 可以导致 As 污染由生物可利用态转化进入铁铝氧化弱结晶态,可使 BC 对 As 的固定能力得以增强;这些都使得 BC 处理组中 As 的生物有效性与对照组逐渐接近。

3.3 ZVI 与 BC 的相互作用

图 1 结果表明 ZVI+BC 组同时取得了稻米中 Cd 和 As 的最大下降量,达到了同步钝化的 Cd/As 的目的。而且, ZVI+BC 组合引起的稻米中 Cd/As 的下降量要大于单一的 ZVI 和 BC 导致的稻米中 Cd/As 下降量之和,这反映了 ZVI 和 BC 的组合在钝化稻田土壤中的 Cd/As 时具有一定的协同作用。至于水稻植株 (如图 2), 在水稻全生育期内 ZVI+BC 组合一直都能取得最低的 Cd 积累量;但对于 As, ZVI+BC 组合则是先导致水稻植株中比 ZVI 处理组更高的 As 积累量,之后又取得了比 ZVI 处理组更低的 As 积累量;这说明 ZVI+BC 组合对 Cd 的钝化的协同作用应该是自始至终的,而对 As 的钝化的协同作用是后期才具备的。在前期土壤有氧的条件下, BC 的电子穿梭功能将促进 ZVI 的电化学腐蚀,提高铁氧化物的生成速率 (Chen et al., 2015; Dou et al., 2010)。同时, BC 的巨大表面与吸附

位点有利于铁氧化物的分散附着而形成较为均匀的 BC 负载铁氧化物的复合体 (Yang et al., 2016; Chen et al., 2011), 既能增强 BC 对 As 的亲合力也能提高铁氧化物的表面。而且, BC 的电子穿梭功能与 ZVI 的还原性都有利于 $\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}$ 的形成,且 ZVI 的腐蚀还能提供额外的 Fe^{2+} , 二者的组合将更有利于生成铁硫化物固定 Cd 和 As。此外, ZVI 可氧化为游离态 Fe^{2+} 而 BC 促进铁矿还原也能产生 Fe^{2+} , 二者的组合将有利于协同形成根表铁膜阻隔水稻对 Cd 与 As 的吸收。但是当 BC 的石灰效应还存在时,仅能提高对 Cd 的固定,而不利于 As 的钝化;当 BC 的碱性随着时间的延长而降低,则对 As 的协同钝化效应将逐渐体现出来。

4 结论

本研究旨在通过盆栽实验考察 ZVI 和 BC 的组合修复材料对稻田土壤中 Cd 与 As 生物可利用性的影响。结果表明, ZVI+BC 组合同时显著降低稻米中 Cd 和 As 的含量,能达到同步钝化的目的。同时, ZVI+BC 组合导致的稻米中 Cd/As 下降量要分别大于单一的 ZVI 和 BC 引起的稻米中 Cd/As 下降量之和,反映了 ZVI 和 BC 在共同修复土壤中 Cd/As 污染的协同效应。但是,在 ZVI+BC 组合处理下,仍然不能使的稻米中 Cd 和 As 含量达到规定的限量标准。总体来说,针对 Cd/As 复合污染土壤的需要同步钝化的现实问题,零价铁与生物炭的组合修复材料 (ZVI+BC) 是一种有前景的选择,尽管可能需要多次施用。

参考文献:

- BISSEN M, FRIMMEL F H, 2003. Arsenic-a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility [J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 31(1): 9-18.
- CHEN S, ROTARU A, SHRESTHA P M, et al., 2015. Promoting Interspecies Electron Transfer with Biochar [J]. *Scientific Reports*, 4(1): 1-7.
- CHEN X C, CHEN G C, CHEN L G, et al., 2011. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution [J]. *Bioresource Technology*, 102(19): 8877-8884.
- COUTURE R M, ROSE J, KUMAR N, et al., 2013. Sorption of arsenite, arsenate, and thioarsenates to iron oxides and iron sulfides: A kinetic and spectroscopic investigation [J]. *Environmental Science & Technology*, 47(11): 5652-5659.
- DAVIDSON C M, DUNCAN A L, LITTLEJOHN D, et al., 1998. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land [J]. *Analytica Chimica Acta*, 363(1): 45-55.
- DOU X M, LI R, ZHAO B, et al., 2010. Arsenate removal from water by zero-valent iron/activated carbon galvanic couples [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3): 108-114.
- FURUKAW Y, KIM J, WATKINS J, et al., 2002. Formation of ferrihydrite and associated iron corrosion products in permeable reactive barriers of

- Zero-Valent iron [J]. *Environmental Science & Technology*, 36(24): 5469-5475.
- GAO A X, ZHOU X B, ZHANG C M, 2017. Effect of iron plaque on root on uptake and translocation of mercury in rice seedlings treated with selenium (IV) [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 54(4): 989-998.
- GONG Y Y, TANG J C, ZHAO D Y, 2016. Application of iron sulfide particles for groundwater and soil remediation: A review [J]. *Water Research*, 89: 309-320.
- HALE B, EVANS L, LAMBERT R, 2012. Effects of cement or lime on Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn mobility in field-contaminated and aged soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 199-200: 119-127.
- HAMZA U D, NASRIA N S, AMINB N S, et al., 2015. Characteristics of oil palm shell biochar and activated carbon prepared at different carbonization times [J]. *Desalination and Water Treatment*, 57(17): 1-8.
- HAN Y S, SEONG H J, CHON C M, et al., 2018. Interaction of Sb(III) with iron sulfide under anoxic conditions: Similarities and differences compared to As(III) interactions [J]. *Chemosphere*, 195: 762-770.
- HE M C, 2007. Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area, Hunan, China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 29(3): 209-219.
- HOUBEN D, EVRARD L, SONNET P, 2013. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar [J]. *Chemosphere*, 92(11): 1450-1457.
- JOMOVA K, JENISOVA Z, FESZTEROVA M, et al., 2011. Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease [J]. *Journal of Applied Toxicology*, 31: 95-107.
- KAPPLER A, WUESTNER M L, RUECKER A, et al., 2014. Biochar as an Electron Shuttle between Bacteria and Fe(III) Minerals [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 1(8): 339-344.
- KATSOYIANNIS I A, RUETTIMANN T, HUG S J, 2008. pH dependence of fenton reagent generation and As(III) oxidation and removal by corrosion of zero valent iron in aerated water [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(19): 7424-7430.
- LEI M, TIE B Q, WILLIAMS P N, et al., 2011. Arsenic, cadmium, and lead pollution and uptake by rice (*Oryza sativa* L.) grown in greenhouse [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 11(1): 115-123.
- LI B, YANG L, WANG C Q, et al., 2017. Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes [J]. *Chemosphere*, 175: 332-340.
- LIU C P, YU H Y, LIU C S, et al., 2015. Arsenic availability in rice from a mining area: Is amorphous iron oxide-bound arsenic a source or sink? [J]. *Environmental Pollution*, 199: 95-101.
- MCGOWEN S L, BASTA N T, BROWN G O, 2001. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Quality*, 30(2): 493-500.
- MOLINA-VILLALBA I, LACASAÑA M, RODRÍGUEZ-BARRANCO M, et al., 2015. Biomonitoring of arsenic, cadmium, lead, manganese and mercury in urine and hair of children living near mining and industrial areas [J]. *Chemosphere*, 124: 83-91.
- NEFF D, DILLMANN P, BELLOT-GURLET L, et al., 2005. Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Characterisation of the corrosion system [J]. *Corrosion Science*, 47(2): 515-535.
- OKKENHAUG G, ZHU Y G, LUO L, et al., 2011. Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area [J]. *Environmental Pollution*, 159(10): 2427-2434.
- PONNAMPERUMA F N, CASTRO R U, VALENCIA C M, 1969. Experimental study of the influence of the partial pressure of carbon dioxide on the pH values of aqueous carbonate systems [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 33(2): 239-241.
- QIAO J T, LI X M, HU M, et al., 2017. Transcriptional Activity of Arsenic-Reducing Bacteria and Genes Regulated by Lactate and Biochar during Arsenic Transformation in Flooded Paddy Soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 52(1): 61-70.
- QIAO J T, LIU T X, WANG X Q, et al., 2018. Simultaneous alleviation of cadmium and arsenic accumulation in rice by applying zero-valent iron and biochar to contaminated paddy soils [J]. *Chemosphere*, 195: 260-271.
- SALOMON E, 1998. Extraction of soil potassium with 0.01 M calcium chloride compared to official Swedish methods [J]. *Journal Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29(19-20): 2841-2854.
- SHERMAN D M, RANDALL S R, 2003. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr) oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(22): 4223-4230.
- SINGH N, KUMAR D, SAHU A P, 2007. Arsenic in the environment: effects on human health and possible prevention [J]. *Journal of Environmental Biology*, 28(2): 359-365.
- TANG C L, HUANG Y H, ZENG H, et al., 2014. Reductive removal of selenate by zero-valent iron: The roles of aqueous Fe²⁺ and corrosion products, and selenate removal mechanisms [J]. *Water Research*, 67: 166-174.
- TRISZCZ J M, PORTA A, EINSCHLAG F S G, 2009. Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems for arsenic removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3): 431-439.
- VITHANAGE M, HERATH I, JOSEPH S, et al., 2017. Interaction of arsenic with biochar in soil and water: A critical review [J]. *Carbon*, 113: 219-230.
- WENZEL W W, KIRCHBAUMER N, PROHASKA T, et al., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure [J]. *Analytica Chimica Acta*, 436(2): 309-323.
- WILLIAMS P N, LEI M, SUN G, et al., 2009. Occurrence and partitioning of cadmium, arsenic and lead in mine impacted paddy rice: Hunan, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 43(3): 637-642.
- WILSON S C, LOCKWOOD P V, ASHLEY P M, et al., 2010. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review [J]. *Environmental Pollution*, 158(5): 1169-1181.
- XIN Y, YONG K, DUUJONG L, et al., 2008. Bioaugmented sulfate reduction using enriched anaerobic microflora in the presence of zero valent iron [J]. *Chemosphere*, 73(9): 1436-1441.
- XU B, YU J Y, XIE T, et al., 2018. Brassinosteroids and iron plaque affect arsenic and cadmium uptake by rice seedlings grown in hydroponic solution [J]. *Biologia Plantarum*, 62(2): 362-368.
- YANG F, ZHAO L, GAO B, et al., 2016. The interfacial behavior between biochar and soil minerals and its effect on biochar stability [J]. *Environmental Science & Technology*, 50(5): 2264-2271.
- YU H Y, DING X D, LI F B, et al., 2016. The availabilities of arsenic and cadmium in rice paddy fields from a mining area: The role of soil extractable and plant silicon [J]. *Environmental Pollution*, 215: 258-265.
- ZHANG M K, LIU Z Y, WANG H, 2010. Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41: 820-831.
- ZHANG Y, LIU Y R, LEI P, et al., 2018. Biochar and nitrate reduce risk of methylmercury in soils under straw amendment [J]. *Science of The*

- Total Environment, 619-620: 384-390.
- ZHAO F J, HARRIS E, YAN J, et al., 2013. Arsenic methylation in soils and its relationship with microbial arsM abundance and diversity, and As speciation in rice [J]. *Environmental Science & Technology*, 47(13): 7147-7154.
- 邓新, 温璐璐, 迟鑫妹, 2010. 镉对人体健康危害及防治研究进展[J]. *中国医疗前沿*, 5(10): 4-5.
- DENG X, WEN L L, CHI X S, 2010. Cadmium hazards to human health and the prevention and treatment research new [J]. *National Medical Frontiers of China*, 5(10): 4-5.
- 高阿祥, 周鑫斌, 张城铭, 2017. 硒(IV)预处理下根表铁膜对水稻幼苗吸收和转运汞的影响[J]. *土壤学报*, 54(4): 989-998.
- GAO A, ZHOU X, ZHANG C, 2017. Effect of iron plaque on root on uptake and translocation of mercury in rice seedlings treated with selenium(IV) [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 54(4): 989-998.
- 胡立琼, 曾敏, 雷鸣, 等, 2014. 零价铁固定稻田土壤砷的持久性研究[J]. *水土保持学报*, 28(2): 267-271.
- HU L Q, ZENG M, LEI M, et al., 2014. Persistence of immobilization effects on arsenic in paddy soil using zero-valent iron [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 28(2): 267-271.
- 鲁如坤, 2000. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社: 152-479.
- LU R K, 2000. Analytical Method of Soil Agricultural Chemistry [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press: 152-479.
- 马健伟, 周彤, 宋亚瑞, 等, 2019. 零价铁处理重金属废水的研究进展[J]. *化学工程师*, 33(8): 67-69.
- MA J W, ZHOU T, SONG Y R, et al., 2019. Research progress on treatment of heavy metal wastewater with zero value iron [J]. *Chemical Engineer*, 33(8): 67-69.
- 王红, 夏雯, 卢平, 等, 2017. 生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性[J]. *环境科学*, 38(9): 3944-3952.
- WANG H, XIA W, LU P, et al., 2017. Adsorption characteristics of biochar on heavy metals (Pb and Zn) in soil [J]. *Environmental Science*, 38(9): 3944-3952.
- 曾晨, 郭少娟, 杨立新, 2018. 汞、镉、铅、砷单一和混合暴露的毒性效应及机理研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 8(2): 221-230.
- ZENG C, GUO S J, YANG L X, 2018. Toxic effects and mechanisms of exposure to single and mixture of mercury, cadmium, lead and arsenic [J]. *Environmental Engineering Technology*, 8(2): 221-230.
- 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理局, 2017. 食品安全国家标准食品中污染物限量: GB 2762—2017 [S]. 北京: 中国专利出版社: 4-7.
- National Health and Family Planning Commission of the people's Republic of China, State Food and drug administration, 2017. Limit of pollutants in national food safety standards: GB 2762—2017 [S]. Beijing: China Patent Press: 4-7.

Synergistic Passivating Effects and Mechanisms of Zero Valent Iron and Biochar on Cadmium and Arsenic in Paddy Soil over A Whole Growth Period of Rice

ZHANG Xiaofeng^{1, 2, 3, 4}, FANG Liping^{2, 3}, LI Fangbai^{2, 3}, YU Huanyun^{2, 3}, LIU Chuanping^{2, 3*}, DU Yanhong^{2, 3}

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Guangdong Key Laboratory of Integrated Agro-environmental Pollution Control and Management/
Guangdong Institute of Eco-environmental Science & Technology/Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;

3. National-Regional Joint Engineering Research Center for Soil Pollution Control and Remediation in South China, Guangzhou 510650, China;

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The geochemical behaviors of cadmium (Cd) and arsenic (As) in soil are opposite, so it is difficult to achieve their simultaneous passivation. In order to reduce the accumulation of Cd and As in rice grains synchronously and improve food security, the combination of zero valent iron (ZVI) and biochar (BC) was selected to remedy the Cd/As co-contaminated paddy soils. By pot experiment, the samples of pore water, rhizosphere soils, rice plants and iron plaques on the surface of roots were intensively collected over the whole growth period of rice, subsequently the dynamics of Cd/As contents and existing forms in thus samples were analyzed, and thereby the passivating effects and mechanisms of ZVI or/and BC on Cd/As bioavailabilities in paddy soils were investigated during a whole lifecycle of rice. The results demonstrated that compared with the control, BC just reduced the content of Cd in rice by 15.4%; ZVI could reduce the content of both Cd and As in rice by 17.0% and 24.5%, respectively; while the ZVI+BC combination led to the largest reduction of Cd and As in rice (50.2% and 35.6%), and thus showed the synergistic effects on passivating Cd and As in paddy soil. The results of soil pore water and sequential extraction of soil analyses indicated that ZVI can transform water-soluble, adsorbed and exchangeable Cd and As into the iron oxides bound state; BC should mainly cause the water-soluble and exchangeable Cd to enter carbonate bound state. In comparison, the ZVI+BC combination should promote the formation and dispersion of iron oxide minerals and immobilize the most water-soluble, adsorbed and exchangeable Cd and As. Therefore, the combination of ZVI and BC can simultaneously and efficiently remedy the paddy soil co-contaminated with Cd and As, which would be conducive to realize the safe utilization of the moderately and lightly Cd/As-polluted paddy fields.

Key words: cadmium; arsenic; zero valent iron; biochar; simultaneous immobilization