

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018101601

陈玉萍, 王雅辉, 杨子鹏, 等. 胡敏素和磷酸盐联用对土壤中铜的钝化[J]. 环境化学, 2019, 38(8): 1793-1800.

CHEN Yuping, WANG Yahui, YANG Zipeng, et al. Passivation of Cu by humin combined with phosphate in soils[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(8): 1793-1800.

胡敏素和磷酸盐联用对土壤中铜的钝化*

陈玉萍 王雅辉 杨子鹏 符待君 王雅兰 陈丹妮 马 丹
李中阳 吕文英** 刘国光

(广东工业大学环境科学与工程学院, 广州, 510006)

摘 要 本文研究了胡敏素和磷酸二氢钾(KH_2PO_4)单独施用以及胡敏素和 KH_2PO_4 联用等不同情况下, 污染土壤中重金属 Cu 形态的动态变化; 采用 TCLP (Toxic characteristic leaching procedure) 法评价了不同配比钝化剂对污染土壤中 Cu 的钝化作用, 以土壤中典型的根系分泌物酒石酸作为重金属解吸剂来模拟研究土壤中小分子有机酸对 Cu 钝化后的产物形态变化的影响. 结果表明, 土壤添加胡敏素和 KH_2PO_4 能够不同程度地升高土壤 pH 值, 二者联用使酸性土壤 pH 值从 4.90 升高到 5.22—5.30; 添加不同比例的胡敏素和 KH_2PO_4 均降低了土壤 TCLP 提取态和酸提取态 Cu 含量, 且 P/Cu 摩尔比为 4:1 时, 土壤 TCLP 提取态和酸提取态 Cu 含量分别降低了 $67.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $104.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而残渣态的 Cu 含量增加了 $17.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 胡敏素和 KH_2PO_4 联用的效果显著优于二者单独使用; 土壤溶液中存在的根系分泌物成分酒石酸对土壤中的 Cu 具有解吸作用, 解吸率随酒石酸浓度增加而提高. 胡敏素和 KH_2PO_4 的联用减少了 Cu 的解吸, 降低了 Cu 的迁移性.

关键词 胡敏素, KH_2PO_4 , Cu, 钝化, 形态转化, 土壤.

Passivation of Cu by humin combined with phosphate in soils

CHEN Yuping WANG Yahui YANG Zipeng FU Daijun WANG Yalan CHEN Danni
MA Dan LI Zhongyang LYU Wenying** LIU Guoguang

(Department of Environment Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

Abstract: This study investigated the dynamic change of Cu in contaminated soil under different conditions, including the presence of sole humin and sole potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4), as well as the presence of humin combined with KH_2PO_4 , respectively. The effect of humin and phosphate under different ratios on the passivation of Cu in contaminated soil was evaluated through the toxic characteristic leaching procedure (TCLP). Tartaric acid of typical root exudates in soil was used as a desorbent to stimulate the effect of low molecular weight organic acids on the stability of passivation products. The results indicated that the addition of humin and KH_2PO_4 increased soil pH, e.g., the addition of humin in combination with phosphate enhanced soil pH from 4.90 to 5.22—5.30. The addition of humin and KH_2PO_4 under different ratios significantly reduced the content of TCLP and acid extraction of Cu from soil. When the P/Cu molar ratio was 4:1, the soil TCLP extraction state and acid extraction Cu content decreased by $67.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $104.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively, while the residual Cu content increased by $17.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The passivation effect on Cu of humin in combination with KH_2PO_4 was better than sole humin or KH_2PO_4 . Tartaric acid as a root exudate widely presented in the soil solution, had desorption effect on the passivated Cu in soils, and the desorption increased as the concentration of tartaric acid was

2018 年 10 月 16 日收稿 (Received: October 16, 2018).

* 广东省科技计划项目 (2017A020216010) 资助.

Supported by the Science and Technology Plan Project of Guangdong Province (2017A020216010).

** 通讯联系人, Tel: 13538982812, E-mail: lvwy612@163.com

Corresponding author, Tel: 13538982812, E-mail: lvwy612@163.com

increased. In summary, the combination of humin and KH_2PO_4 reduced Cu desorption and hence decreased its migration in soil.

Keywords: humin, KH_2PO_4 , Cu, passivation, morphological transformation, soil.

在工业活动中铜矿的开采和冶炼过程中产生的含铜废气以及废渣,在农业活动过程中含铜农药^[1]的过量使用,含铜污水的灌溉等,使得表层土壤中的铜累积量明显增大,导致土壤受到不同程度的铜污染.铜对土壤的污染不仅会影响土壤生态环境,还会通过食物链威胁到人类.目前,修复土壤中铜污染的技术众多,包括物理化学修复技术和微生物修复技术^[2].通过在污染土壤中种植高富集植物将铜吸收移除以及向污染土壤中加入化学钝化剂将铜钝化为生物不可利用态^[3],这也是目前常用的铜污染土壤修复技术.

胡敏素是土壤腐殖质中的一类不具水溶性、且性质稳定的大分子有机物,其表面含有大量的含氧官能团(如羟基、羧基等)^[4],这使得胡敏素与重金属能够发生离子交换、吸附络合等作用,从而将重金属固定在土壤中.胡敏素作为一种环境友好材料已被用于土壤重金属的钝化处理^[5-7].

磷酸盐常作为土壤中重金属的修复剂参与到土壤污染修复中^[8-13],磷酸盐不仅能为农作物的生长提供磷,还可以通过参与土壤中各种生物微生物复杂的生命活动以及各种不同的化学反应来影响重金属在土壤中的存在形态^[14-15].并且有报道称磷酸盐和金属能形成磷酸盐金属矿物沉淀从而固定土壤中的重金属^[16].

将磷酸盐与胡敏素联用,一方面可以发挥二者各自对重金属的钝化作用^[17],另一方面可以利用胡敏素对 H_2PO_4^- 和 PO_4^{3-} 的吸附作用,将磷酸盐以缓效磷的形式保存并缓慢地释放,有效地减弱磷酸盐对土壤 pH 的影响^[18],同时防止磷的流失和对环境的污染.

本文尝试将胡敏素与 KH_2PO_4 联用,研究其对铜的钝化效果和钝化机制,以期绿色高效土壤钝化剂的筛选优化提供参考.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 清洁土壤样品来源

供试土壤样品为赤红壤,采自广东省广州大学城外环西路未污染的荒地(23°02′8.13″N, 113°23′40.84″E)表层土壤(取土深度 0—10 cm),剔除杂物,自然风干,粉碎研磨过 80 目尼龙筛备用,测量供试土壤的基本理化性质如表 1 所示.

表 1 供试土壤基本理化性质
Table 1 The basic properties of experimental soil

pH	含水率 Moisture content/%	阳离子 交换量 Cation exchange capacity/ ($\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$)	有机碳 质量分数 Organic carbon mass fraction/%	砂粒质 量分数 Sand grain mass fraction/%	粉粒质 量分数 Powder mass fraction/%	黏粒质 量分数 Clay mass fraction/%	Pb/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Zn/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Cu/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
4.9	1.16	19.8	7.42	57.06	31.24	15.26	7.4	6.92	5.17

1.2 污染土壤制备

将 $700\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液按照水/土质量比为 1:1 加入到制备好的清洁土壤样品中,旋转搅拌,混合均匀.常温下自然陈化 100 d,粉碎研磨过 100 目尼龙筛,得到铜污染土壤样品.测得土样中铜总量为 $706.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

1.3 胡敏素的制备

称取一定量泥炭土加入 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液,在水浴振荡器上振荡 6 h,反复提取多次,提取完成后用超纯水反复洗涤至近中性,烘干、磨碎、过筛备用,即得到胡敏素(HM)^[19].

1.4 钝化实验

本实验对土壤样品做了以下 8 组胡敏素和 KH_2PO_4 不同配比的处理,每组处理设计 2 个平行,每个

土壤样品为 50 g,并且在培养的 150 d 内分别取样 6 次(具体取样时间为第 5、15、30、60、100、150 d),具体配比见表 2。

表 2 钝化实验分组
Table 2 Passivation experiment groups

序号 Serial number	胡敏素(质量分数)Humin(Quality score)	P/Cu 摩尔比 P/Cu molar ratio
1	0	0
2	2%	0
3	0	1 : 1
4	0	2 : 1
5	0	4 : 1
6	2%	1 : 1
7	2%	2 : 1
8	2%	4 : 1

1)土壤中重金属铜总量的测定

将采集的土壤样品经自然风干之后,研磨并过筛,采用混合多酸体系(HCl-HNO₃-HClO₄-HF)在电热板上消解.用原子吸收光谱法测定重金属铜的总含量.

2)TCLP-Cu 浓度

以 HAc-NaAc 缓冲液(pH 4.93±0.05)为提取液对土壤中的铜进行提取,提取液消解后测定 Cu 的浓度.

3)土壤中 Cu 形态分级

按照 BCR^[20] 三步连续提取法处理样品,用原子吸收测定提取液中的 Cu 浓度.

4)钝化产物中的形态变化研究

选取①组(空白组)和⑧组(钝化效果最好的一组),处理 150 d 后的土样进行土壤解吸实验,酒石酸浓度分别设置为 0、1、2、3、5、10 mmol·L⁻¹,模拟研究土壤中存在的根系分泌物酒石酸对钝化产物的形态变化的影响.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 胡敏素的红外光谱分析

胡敏素的红外光谱图如图 1 所示,胡敏素在 3418.45 cm⁻¹处的吸收为—OH 中的 O—H 的振动(—NH₂中的 N—H 的振动),在 2920.32 cm⁻¹和 1611.44 cm⁻¹处的吸收分别对应—CH₃中 C—H 的振动和C=O的振动.另外,在 1415.76、1061.34、1035.34 cm⁻¹处的吸收是由于—COOH 中的 C—O 振动的结果^[21-22].上述结果表明胡敏素表面含有羟基、羧基、羰基等官能团,这些含氧官能团易于和重金属形成配位络合作用^[23-24].

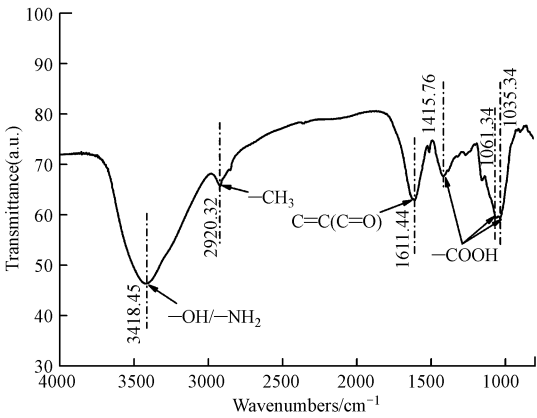
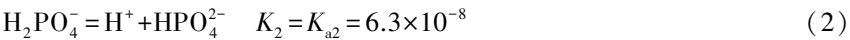
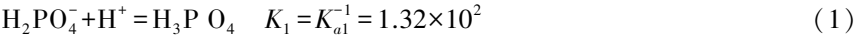


图 1 胡敏素的红外光谱图
Fig.1 FTIR Spectrometer of humin

2.2 不同配比胡敏素和 KH_2PO_4 对土壤 pH 值的影响

如图 2(a) 所示,在钝化进行 150 d 时,单独施入 2%胡敏素组的土壤 pH 值由 4.90 上升至 5.23.从胡敏素的红外光谱图(图 1)中可以看到胡敏素本身存在羟基(—OH)和羧基(COO—)等含氧官能团,这些含氧官能团在酸性环境下易质子化^[25-26],消耗土壤中部分 H^+ ,从而引起土壤的 pH 值升高.

KH_2PO_4 为强碱弱酸盐,加入土壤后, KH_2PO_4 会发生电离产生 K^+ 和 H_2PO_4^- , H_2PO_4^- 在土壤溶液中会发生两种涉及 H^+ 的反应:



反应(1)的速率常数远远大于反应(2),因此 H_2PO_4^- 在土壤溶液中主要按式(1)进行反应,以结合 H^+ 为主,这会导致土壤 pH 值快速升高.另一方面, KH_2PO_4 电离产生的 K^+ 也能够与土壤颗粒表面的 H^+ 发生交换使 H^+ 进入土壤溶液,使土壤溶液 pH 值有所降低^[27].因为 K^+ 与土壤颗粒表面 H^+ 交换的速度远远小于 H_2PO_4^- 与土壤溶液中 H^+ 的结合速度,一开始,主要表现为 H_2PO_4^- 与土壤溶液中 H^+ 的结合,使土壤 pH 值升高;但随后 K^+ 与土壤颗粒表面 H^+ 的交换的进行,会使 H^+ 进入土壤溶液而使土壤 pH 值又有下降.因此在整个处理过程中,土壤 pH 值先快速升高,随后有所降低,最后趋于稳定.

随着 KH_2PO_4 施用量的增加,土壤的 pH 值出现了一个峰状变化,并且在 P/Cu 摩尔比为 2:1 时达到最大值,在 100 d 时土壤 pH 值趋于稳定.在培养 150 d 时,3 个受试组土壤 pH 值从 4.90 增加到 5.06—5.18(图 2b).由图 2(c)可知,胡敏素和 KH_2PO_4 联用的土壤 pH 钝化过程中变化趋势同单独施用 KH_2PO_4 是一致的,但对土壤 pH 值提高的效果更显著,在第 150 d 时,污染土壤 pH 值从 4.90 增加到 5.22—5.30.

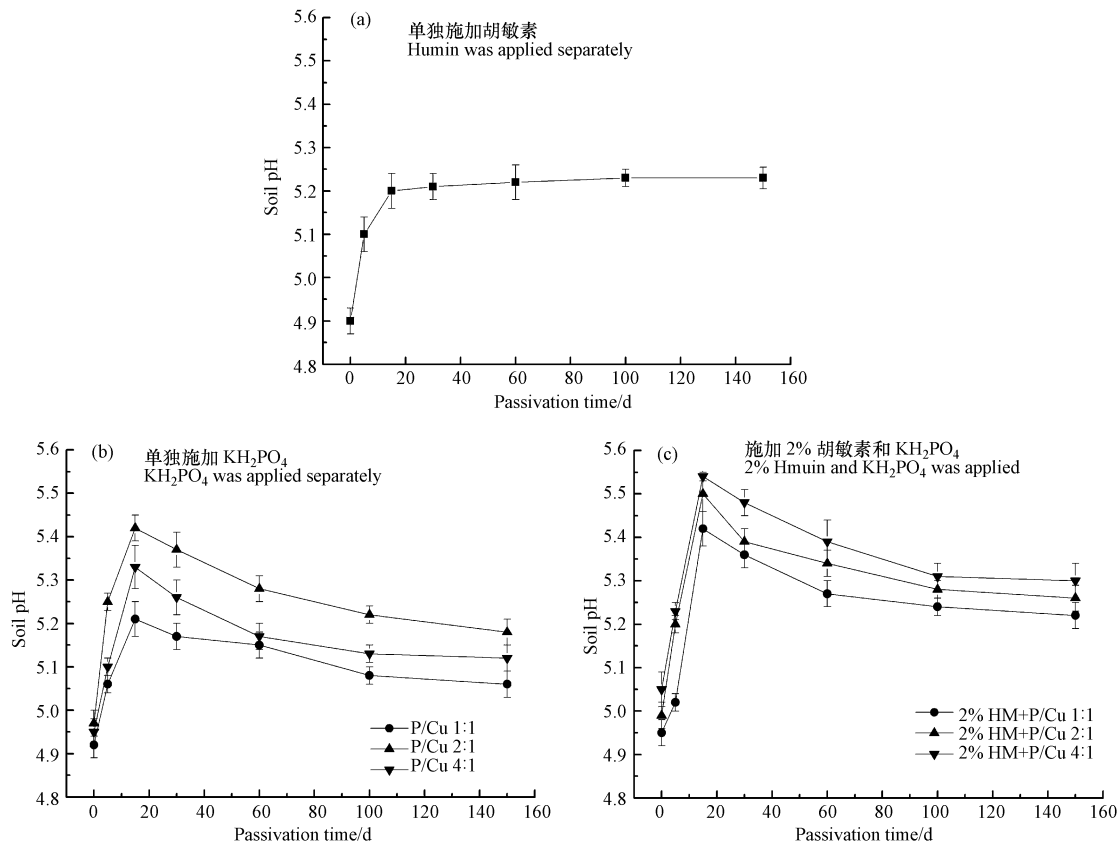


图 2 不同配比胡敏素和 KH_2PO_4 对土壤 pH 值的影响

Fig.2 Effects of application of different proportions of humin and KH_2PO_4 on soil pH value

2.3 土壤中 TCLP-Cu 含量的动态变化

添加不同配比胡敏素和 KH_2PO_4 后土壤 TCLP 提取态 Cu 含量的动态变化如图 3 所示,可以看出, TCLP 提取态 Cu 含量在 5—30 d 时下降较快,30 d 以后趋于稳定.经过 150 d 钝化,添加 2%的胡敏素,

TCLP 提取态 Cu 含量降低了 51.6%;随着 KH_2PO_4 施用量的增大,TCLP 提取态 Cu 含量不断降低.3 个配比的 KH_2PO_4 ($\text{P}:\text{Cu} = 1:1, 2:1, 4:1$) 处理的钝化土壤,其 TCLP 提取态 Cu 含量分别降低 13.2、27.8、42.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.胡敏素和 KH_2PO_4 联用,TCLP 提取态 Cu 含量分别降低了 58.0、60.5、67.8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.TCLP 提取态 Cu 的含量与 KH_2PO_4 的加入量有关,加入量越大,钝化效果越好. KH_2PO_4 与胡敏素联合施用,对 Cu 的钝化效果优于二者单独施用时的效果.

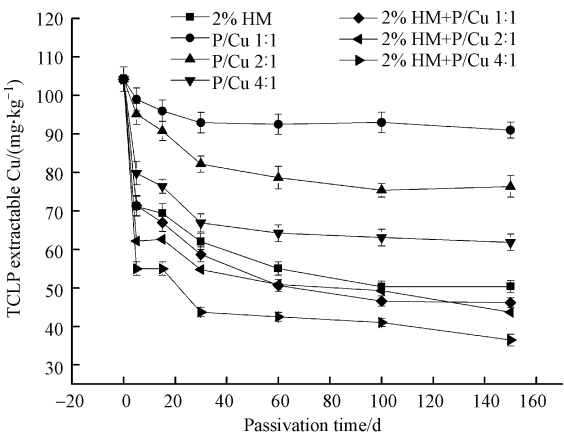


图 3 不同配比胡敏素和 KH_2PO_4 中土壤 TCLP-Cu 含量的动态变化

Fig.3 Dynamics change of the concentrations of TCLP extractable Cu in soils with different proportions of humin and KH_2PO_4

胡敏素对土壤中铜的钝化作用,一方面是由于 Cu^{2+} 与胡敏素表面的含氧基团(如羟基、羧基和羰基等)络合而被固定,另一方面 Cu^{2+} 与胡敏素表面的金属离子(如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等)进行离子交换而被固定在胡敏素上^[5],因而降低了土壤溶液中 TCLP 提取态 Cu 的含量.

KH_2PO_4 对土壤中 Cu 的钝化作用,一方面是由于 KH_2PO_4 的加入会使土壤 pH 值升高,使 Cu^{2+} 转化为稳定态,另一方面 H_2PO_4^- 与 Cu^{2+} 进一步发生反应,生成磷酸铜矿物沉淀^[17].

胡敏素和 KH_2PO_4 联用,土壤 TCLP 提取态 Cu 含量较单独胡敏素处理组以及单独 KH_2PO_4 处理组,均有显著减少.

2.4 胡敏素和 KH_2PO_4 对土壤 Cu 形态转化的影响

重金属在土壤中的存在形态直接影响农作物对重金属的吸收及转运,图 4 为钝化处理 150 d 时,不同处理对土壤中 Cu 形态变化的影响.钝化前土壤中酸提取态 Cu 含量占土壤中总 Cu 含量的 44.3%.在土壤中酸提取态重金属的活性最强且最容易被植物吸收^[28-29].从图 4 可以看出,加入胡敏素和 KH_2PO_4 可以显著降低土壤中 Cu 的酸提取态,同时不同程度地提高了其他形态 Cu 的含量.

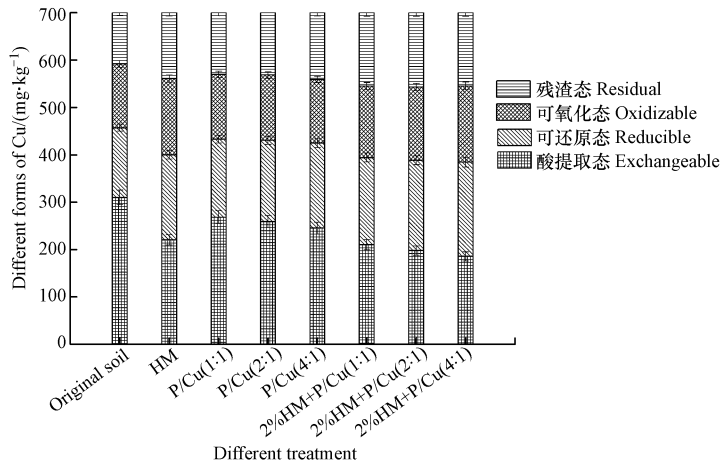


图 4 不同配比胡敏素和 KH_2PO_4 中土壤 Cu 在不同形态间的分配

Fig.4 Distribution of different Cu fractions in soils with different proportions of humin and KH_2PO_4

添加不同配比胡敏素和 KH_2PO_4 后土壤酸提取态 Cu 含量的动态变化情况如图 5 所示.在钝化 5—30 d 期间,酸提取态铜随着钝化时间增长而快速降低,而后趋于稳定.单独胡素处理的土壤酸提取态 Cu 含量减少了 $74.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 3 个配比的 KH_2PO_4 处理的酸提取态 Cu 含量分别减少了 26.1、35.9、45.2 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.胡敏素和 KH_2PO_4 联用,酸提取态 Cu 含量分别减少了 84.4、96.5、104.5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.胡敏素和 KH_2PO_4 联用,土壤酸提取态 Cu 含量显著低于二者单独施用时的情形.

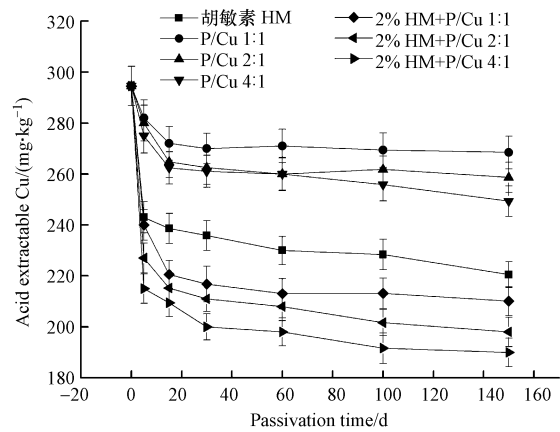


图 5 不同配比胡敏素和 KH_2PO_4 中土壤酸提取态 Cu 含量的动态变化

Fig.5 Dynamics change of the concentrations of acidextractableCu in soils with different proportions of humin and KH_2PO_4

添加不同配比胡敏素和 KH_2PO_4 后土壤残渣态铜含量的动态变化情况如表 3 所示.单独添加胡敏素处理的土壤样品中残渣态 Cu 含量增加了 $15.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 3 个不同配比 ($\text{P}/\text{Cu}=1:1, 2:1, 4:1$) 的 KH_2PO_4 处理的残渣态 Cu 含量分别增加了 6.7、7.8、17.3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.胡敏素和 KH_2PO_4 联用,残渣态 Cu 含量分别增加了 31.3、33.2、31.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.这是由于胡敏素表面的活性基团与土壤矿物颗粒吸附紧密,部分吸附在胡敏素上的 Cu 不能被 BCR 法提取出来而以残渣态 Cu 的形式存在;同时土壤中部分非残渣态 Cu 与 KH_2PO_4 反应生成更稳定的磷酸铜盐类物质,从而将非残渣态 Cu 向残渣态转化^[30-31],增加土壤中 Cu 的稳定性,从而减少了植物的吸收.土壤中加入胡敏素和 KH_2PO_4 后,Cu 的酸提取态含量降低,可氧化态、残渣态等形态的含量增加,对土壤中 Cu 起到了较好的钝化作用.

表 3 不同处理后土壤残渣态铜含量的动态变化

Table 3 Dynamic changes of copper content in soil residual state after different treatments								
不同处理 Different treatment	原土 Originalsoil	HM	P/Cu (1:1)	P/Cu (2:1)	P/Cu (4:1)	2%HM+P/Cu (1:1)	2%HM+P/Cu (2:1)	2%HM+P/Cu (4:1)
残渣态铜含量 Residual Cu ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	123.8	139.4	130.5	131.6	141.1	155.1	157.0	154.8
增量 Increment ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	—	15.6	6.7	7.8	17.3	31.3	33.2	31.0

2.5 不同浓度酒石酸对土壤 Cu 解吸的影响

酒石酸为一种常见的土壤根际分泌物成分,在土壤溶液中的含量范围大约为 $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ — $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,局部靠近根系的位置酒石酸的浓度超过 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[32-33].图 6 是模拟 Cu 污染土壤经 2%胡敏素和 KH_2PO_4 ($\text{P}/\text{Cu}=4:1$) 处理 150 d 后,不同浓度的酒石酸溶液对土壤中 Cu 的解吸.酒石酸浓度为 0— $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,空白组土壤中的 Cu 的解吸率为 7.36%—54.83%,HM+P 处理组土壤中 Cu 的解吸率为 3.62%—51.94%.从图 6 可以看出,在添加钝化剂处理条件下,酒石酸浓度的增加,Cu 的解吸量也随之增加.这意味着植物根系分泌的酒石酸等有机酸能够增加土壤中可迁移的铜含量^[34-35],酒石酸对 Cu 的解吸作用一方面是由于土壤颗粒上的 Cu^{2+} 与酒石酸酒石酸解离的 H^+ 能够发生离子交换,增加了土壤溶液中 Cu^{2+} 的含量;另一方面酒石酸能够与 Cu^{2+} 形成络合物也促进了 Cu 的解吸.在一酒石酸浓度相同时,空白组土壤 Cu 解吸量大于 HM+P 组,说明胡敏素和 KH_2PO_4 联用有效降低了 Cu 的迁移性.

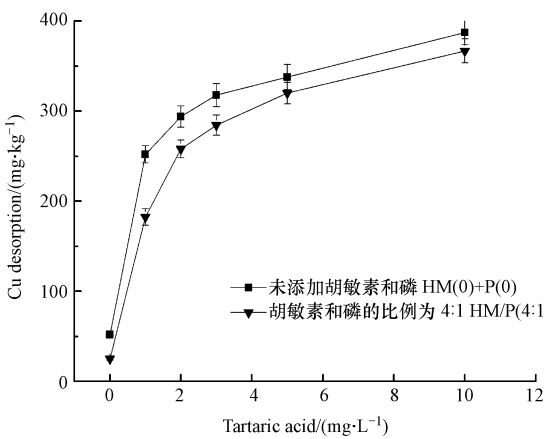


图 6 不同浓度酒石酸对土壤 Cu 的解吸
Fig.6 Concentration of tartaric acid on desorption of Cu in soil

3 结论 (Conclusion)

- (1) Cu 污染土壤中添加胡敏素和 KH₂PO₄ 等钝化剂后,土壤 pH 值均有增加.二者联用使酸性土壤 pH 值从 4.90 升高到 5.22—5.30.
- (2) 添加不同配比的胡敏素和 KH₂PO₄ 后降低了土壤 TCLP 提取态和酸提取态 Cu 含量,增加了残渣态 Cu 的含量,从而降低了土壤重金属的迁移性、生物有效性和生态毒性.二者联用且 P/Cu 摩尔比为 4:1 时,土壤 TCLP 提取态和酸提取态 Cu 含量分别降低了 67.8 mg·kg⁻¹ 和 104.5 mg·kg⁻¹,而残渣态的 Cu 含量增加了 17.3 mg·kg⁻¹.胡敏素和 KH₂PO₄ 联用的效果显著优于二者单独使用.
- (3) 土壤溶液中存在的根际分泌物成分酒石酸对土壤中的 Cu 具有解吸作用,解吸率随酒石酸浓度增加而提高;胡敏素和 KH₂PO₄ 的联用减少了 Cu 的解吸,降低了 Cu 的迁移性,胡敏素和 KH₂PO₄ 联用产生的钝化态铜更具稳定性.

参考文献 (References)

[1] TU C, LIU Y, WEI J, et al. Characterization and mechanism of copper biosorption by a highly copper-resistant fungal strain isolated from copper-polluted acidic orchard soil[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2018; 25(25): 24965-24974.

[2] LUO Y, TU C. Twenty Years of Research and Development on Soil Pollution and Remediation in China[M]. Beijing, Science Press, 2018.

[3] GANG W, KANG H, ZHANG X, et al. A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: Issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1): 1-8.

[4] NEBBIOSO A, VINCI G, DROSOS M, et al. Unveiling the molecular composition of the unextractable soil organic fraction (humin) by humeomics[J]. Biology & Fertility of Soils, 2015, 51(4): 443-451.

[5] WANG Y, LI L, ZOU X, et al. Impact of Humin on Soil Adsorption and Remediation of Cd(II), Pb(II), and Cu(II)[J]. Journal of Soil Contamination, 2016, 25(6): 700-715.

[6] 王雅辉,邹雪刚,舒冉君,等. 胡敏素对 Pb²⁺ 吸附的响应面优化及机理[J]. 中国环境科学, 2017, 37(5): 1814-1822.

WANG Y H, ZOU X G, SHU R J, et al. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions by humin: Optimization and mechanism[J]. Chinese Environmental Science, 2017, 37(5): 1814-1822 (in Chinese).

[7] 王雅辉. 胡敏素对土壤中 Cu、Pb 的钝化作用研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2017.

WANG Y H. Passivation of Cu and Pb in soils by humin[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2017 (in Chinese).

[8] CONTRERAS C, DE L R G, PERALTA-VIDEA J R, et al. Lead adsorption by silica-immobilized humin under flow and batch conditions: assessment of flow rate and calcium and magnesium interference[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 133(1): 79-84.

[9] APPEL C, MA L Q, RHUE R D, et al. Sequential sorption of lead and cadmium in three tropical soils[J]. Environmental Pollution, 2008, 155(1): 132-140.

[10] CAO X, WAHBI A, MA L, et al. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2): 555-564.

[11] ZHANG J, WANG S, WANG Q, et al. First determination of Cu adsorption on soil humin[J]. Environmental Chemistry Letters, 2013, 11

- (1): 41-46.
- [12] REN Z, SIVRY Y, THARAUD M, et al. Speciation and reactivity of lead and zinc in heavily and poorly contaminated soils; Stable isotope dilution, chemical extraction and model views[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 225: 654-662.
- [13] HUANG G, SU X, RIZWAN M S, et al. Chemical immobilization of Pb, Cu, and Cd by phosphate materials and calcium carbonate in contaminated soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(16): 16845-16856.
- [14] KNOX A S, KAPLAN D I, PALLER M H. Phosphate sources and their suitability for remediation of contaminated soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 357(1): 271-279.
- [15] CHEN S, XU M, MA Y, et al. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2007, 67(2): 278-285.
- [16] SHAHID M, XIONG T, MASOOD N, et al. Influence of plant species and phosphorus amendments on metal speciation and bioavailability in a smelter impacted soil: A case study of food-chain contamination[J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2014, 14(4): 655-665.
- [17] LIU R, ZHAO D. In situ immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(10): 1867-1876.
- [18] 钟振宇, 赵庆圆, 陈灿, 等. 腐殖酸和含磷物质对模拟铅污染农田土壤的钝化效应[J]. *环境化学*, 2018, 37(6): 1327-1336.
- ZHONG Z Y, ZHAO Q Y, CHEN C, et al. Passivation of simulated lead contaminated farmland and soil using humic acid and phosphate[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(6): 1327-1336 (in Chinese).
- [19] WANG Y, LI L, ZOU X, et al. Impact of humin on soil adsorption and remediation of Cd(II), Pb(II), and Cu(II) [J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2016, 25(6): 700-715.
- [20] SAYADI M H, REZAEI M R, REZAEI A. Fraction distribution and bioavailability of sediment heavy metals in the environment surrounding MSW landfill: A case study[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(1): 4110.
- [21] CHEN D, FENG H, LI J. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11): 6027-6053.
- [22] CHEN B, ZHAO H, CHEN S, et al. A magnetically recyclable chitosan composite adsorbent functionalized with EDTA for simultaneous capture of anionic dye and heavy metals in complex wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 69-80.
- [23] REFAT M, MOHAMED G G, IBRAHIM M S, et al. Synthesis and characterization of coordination behavior of diclofenac sodium drug toward Hg(II), Pb(II), and Sn(II) metal ions: Chelation effect on their thermal stability and biological activity[J]. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 2014, 44(2): 161-170.
- [24] ADEEYO R O, BELLO O S. Use of composite sorbents for the removal of copper (II) ions from aqueous solution[J]. *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry*, 2015, 15(2): 1-12.
- [25] SHARMA P, HUSSAIN N, BORAH D J, et al. Kinetics and adsorption behavior of the methyl blue at the graphene oxide/reduced graphene oxide nanosheet-water interface: A comparative study[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(12): 3477-3488.
- [26] CHEN H, DOU J, XU H. The effect of low-molecular-weight organic-acids (LMWOAs) on treatment of chromium-contaminated soils by compost-phytoremediation: Kinetics of the chromium release and fractionation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 70(8): 48-56.
- [27] 王秀丽, 梁成华, 马子惠, 等. 施用磷酸盐和沸石对土壤镉形态转化的影响[J]. *环境科学*, 2015, 36(4): 1437-1444.
- WANG X L, LIANG C H, MA Z H, et al. Effects of phosphate and zeolite on the transformation of Cd speciation in soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 36(4): 1437-1444 (in Chinese).
- [28] DU, YAN, HU, et al. Effects of mining activities on Cd pollution to the paddy soils and rice-grain in Hunan Province, Central South China [J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2013, 185(12): 9843-9856.
- [29] GAO X, CHEN C T A. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay[J]. *Water Research*, 2012, 46(6): 1901-1911.
- [30] WANG B, XIE Z, CHEN J, et al. Effects of field application of phosphate fertilizers on the availability and uptake of lead, zinc and cadmium by cabbage (*Brassica chinensis* L.) in a mining tailing contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(9): 1109-1117.
- [31] YANG Y, CHEN R, FU G, et al. Phosphate deprivation decreases cadmium (Cd) uptake but enhances sensitivity to Cd by increasing iron (Fe) uptake and inhibiting phytochelatin synthesis in rice (*Oryza sativa*) [J]. *Acta Physiologiae Plantarum*, 2016, 38(1): 28.
- [32] STROBEL B W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review[J]. *Geoderma*, 2001, 99(3): 169-198.
- [33] DING Y Z, SONG Z G, FENG R W, et al. Interaction of organic acids and pH on multi-heavy metal extraction from alkaline and acid mine soils[J]. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2014, 11(1): 33-42.
- [34] PONGE J. Plant-soil feedbacks mediated by humus forms: A review[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2013, 57: 1048-1060.
- [35] KAUR C, SELVAKUMAR G, GANESHAMURTHY A N. Organic Acids in the Rhizosphere: Their Role in Phosphate Dissolution[M]. Springer India, 2016.