

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20210308002

宁涵, 王梦雨, 余广彬, 等. 钝化剂对土壤砷、铅、镉的人体生物有效性的影响研究[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(6): 201-212

Ning H, Wang M Y, Yu G B, et al. Effects of immobilization materials on oral bioavailability of arsenic, lead and cadmium in contaminated soils [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(6): 201-212 (in Chinese)

钝化剂对土壤砷、铅、镉的人体生物有效性的影响研究

宁涵¹, 王梦雨¹, 余广彬², 厉红波^{1,*}

1. 南京大学环境学院, 南京 210023

2. 临沂市生态环境监控中心, 临沂 276000

收稿日期: 2021-03-08 录用日期: 2021-04-23

摘要: 摄入污染土壤是人体砷、铅和镉暴露的重要途径, 向土壤中施加钝化剂可降低重金属的人体生物有效性, 进而对土壤重金属污染及其健康危害进行有效防控。然而, 评估向土壤中直接施加钝化剂对砷、铅和镉人体生物有效性的调控效果的研究仍缺乏。本研究选取湖南中西部3个矿区土壤, 将9种钝化剂以1%比例施入土壤, 开展小鼠活体实验, 以肝肾为生物终点, 测定钝化1个月后土壤中砷、铅和镉的相对生物有效性(relative bioavailability, RBA)。株洲黑土、株洲黄土和水口黄土的pH分别为6.94、6.50和5.70。钝化前, 株洲黑土中砷、铅和镉的RBA分别为(37.1±7.54)%、(49.0±4.10)%和(23.1±1.20)%, 石灰可将铅RBA降低30.9%; 株洲黄土中砷、铅和镉的RBA分别为(41.1±5.49)%、(46.5±11.6)%和(40.7±9.39)%, 钙镁磷肥、磷灰石和石灰可将砷RBA降低25.0%~30.7%; 水口黄土中砷、铅和镉的RBA分别为(74.4±3.48)%、(70.4±2.92)%和(81.5±4.98)%, 9种钝化剂均可将砷、铅和镉RBA降低11.4%~49.9%、12.0%~44.5%和7.06%~45.0%, 其中木炭生物炭和石灰效果显著。结果表明, 相对于中性土壤, 钝化剂在酸性土壤能发挥更好的效果; 不同的钝化剂中, 石灰的效果最好。本研究结果对原位利用钝化剂来控制土壤重金属人体健康危害具有重要指导意义。

关键词: 重金属; 土壤; 生物有效性; 钝化剂

文章编号: 1673-5897(2021)6-201-12 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Effects of Immobilization Materials on Oral Bioavailability of Arsenic, Lead and Cadmium in Contaminated Soils

Ning Han¹, Wang Mengyu¹, Yu Guangbin², Li Hongbo^{1,*}

1. School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China

2. Linyi Ecological Environmental Monitoring Center, Linyi 276000, China

Received 8 March 2021 accepted 23 April 2021

Abstract: Incidental ingestion of contaminated soils is an important pathway of human exposure to lead (Pb), cadmium (Cd), and arsenic (As). Application of immobilization materials to soil is effective in reducing the oral bioavailability of metals, thus can lower health risk associated with soil metal contamination. However, until now, limited studies assessed the effects of direct application of immobilizers to soil on the oral bioavailability of Pb, Cd, and As. Here, 9 immobilizers were amended to 3 mining-impacted soils collected from central and western Hunan Province at a ratio of 1%. After immobilization for one month, soils were measured for relative bioavailability

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42022058, 41877356); 国家重点研发计划(2018YFC1801004)

第一作者: 宁涵(1996—), 女, 硕士, 研究方向为重金属人体生物有效性, E-mail: 1786371327@qq.com

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: hongboli@nju.edu.cn

(RBA) of Pb, Cd, and As using an *in vivo* mouse bioassay with liver and kidney as the biological endpoint. The pH values of Zhuzhou black soil, Zhuzhou yellow soil, and Shuikou yellow soil were 6.94, 6.50, and 5.70, respectively. For Zhuzhou black soil, RBA of As, Pb, and Cd were $(37.1 \pm 7.54)\%$, $(49.0 \pm 4.10)\%$, and $(23.1 \pm 1.20)\%$, respectively, and RBA of Pb was reduced by 30.9% with lime application. RBA of As, Pb, and Cd in Zhuzhou yellow soil was $(41.1 \pm 5.49)\%$, $(46.5 \pm 11.6)\%$, and $(40.7 \pm 9.39)\%$, respectively, with calcium magnesium phosphate fertilizer, apatite, and lime significantly reducing As RBA by 25.0% ~ 30.7%. RBA of As, Pb and Cd in Shuikou yellow soil were $(74.4 \pm 3.48)\%$, $(70.4 \pm 2.92)\%$, and $(81.5 \pm 4.98)\%$, respectively, which were reduced by 11.4% ~ 49.9%, 12.0% ~ 44.5%, and 7.06% ~ 45.0% with all 9 immobilization materials, while wood biochar and lime were most effective. The results suggest that direct application of immobilizers reduced bioavailability of metals more effectively in acidic soils compared with neutral soils, while lime might be the most effective amendment. The results provide insights into use of *in-situ* immobilization materials to control the health risk of heavy metal contaminated soils.

Keywords: heavy metal; soil; bioavailability; immobilization materials

近年来,我国土壤重金属污染问题日益突出,严重威胁着生态环境、食品安全和人体健康^[1]。铅、镉和砷是土壤中重金属污染的主要元素^[2],可通过土壤、植物、空气和水等间接进入人体,危害人体健康。皮肤接触和长期口腔摄入高浓度铅污染土壤容易引起呼吸系统疾病、中枢神经系统疾病和儿童智力发育疾病^[3];镉长期积累可导致肺癌和骨损伤^[4];砷的慢性毒性包括膀胱癌和皮肤癌^[5]。

由于生物可利用度的限制,污染土壤中的重金属被摄入后,只有进入体循环的部分才能产生健康危害,即为对生物有效的重金属^[6]。研究重金属生物有效性主要有2类方法。(1)通过模拟人体消化系统开展体外胃肠液提取实验,用各种消化酶与有机酸配制模拟液,对土壤进行提取,测定模拟液中重金属含量,以此代表可能吸收进体循环的重金属含量,其与土壤中重金属总量的比值定义为生物可给性(bioaccessibility)^[7]。常用的生物可给性测定方法有 solubility bioaccessibility research consortium (SBRC)^[8]、*in vitro* gastrointestinal (IVG)^[9]、Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN)、physiologically based extraction test (PBET)^[10] 和 unified BARGE method (UBM)^[11]等。(2)通过动物模型开展体内实验。现有研究多使用猪和小鼠^[12-13]等作为动物模型,选取合适的生物标志物来评估污染土壤中重金属的相对生物有效性(relative bioavailability, RBA)。可选取的生物标志物主要有血液金属浓度时间曲线面积(area under the blood metal concentration time curve, AUC)^[14]和重金属在动物肝脏、肾脏、股骨或尿液中的累积量^[15]。选取不同的生物标志物需要采

取不同的暴露方式,测定 AUC 通常使用单一剂量灌胃暴露法,而测定重金属在器官中的累积量则常使用连续每天固定剂量喂养动物或者使其自由进食。虽然猪和小鼠在金属代谢、骨骼发育和矿物代谢方面与人类有相似之处,但动物和人类对重金属在相同剂量水平下的吸收量仍存在一定差异^[12,16]。“绝对生物有效性”是指被吸收到全身系统的重金属与土壤中重金属总量的比值,不适用于从动物推演至人类来进行人体健康风险评价^[17]。RBA 是指土壤中重金属的绝对生物有效性与可溶性参考物质(如砷酸钠、醋酸铅和氯化镉)中重金属的绝对生物有效性之比^[18]。假定从实验材料和可溶性参考物质中吸收的重金属的比值在动物和人类中一致,则 RBA 可用于人体健康风险评估。以往研究显示,测定重金属铅、镉和砷的 RBA 已有较为成熟的方法,可以采用小鼠模型,在一段时间内重复喂食添加实验材料的饲料,最终通过测定肝脏或肾脏中铅、镉和砷的累积量来计算 RBA^[15,18-19]。

重金属生物有效性是控制土壤摄入导致重金属人体暴露的关键因子,因此可采取生物有效性调控措施如向土壤中施加钝化剂,来防控土壤重金属污染及其健康危害。施加钝化剂调控重金属生物有效性的原理是利用钝化剂与土壤重金属间的一系列反应如吸附、沉淀、离子交换和氧化还原来改变重金属在土壤中的赋存形态,以降低其在土壤中的流动性和生物有效性^[20-22]。钝化剂可简单分为无机钝化剂和有机钝化剂。应用广泛的钝化剂有石灰、碳材料、磷材料、粘土矿物、有机肥料和农业废弃物等。评价修复效果常用的方法有重金属形态分析实验^[23-25]、

提取实验^[23,26-28]、浸出实验和原材料的重复性使用实验^[23,25,29]。许多学者通过常用的评价方法探讨了不同钝化剂的修复效果,结果表明添加生物炭可以显著降低土壤中镉、铅等金属离子的迁移^[30]。Wang等^[31]研究发现,施用磷灰石、钙镁磷酸盐和磷酸二氢钙等磷肥修复某尾矿场地 90 d 后,有效铅和镉分别下降 22% ~ 81% 和 1.5% ~ 31%。Usman 等^[32]基于形态提取实验探索了硅肥的修复效果,结果表明,硅肥能减少土壤水溶态镉的浓度和植物吸收的镉。Liu 等^[33]的研究表明,石灰可以降低土壤可溶性镉含量以及降低铅在大米和豆类中的吸收。

然而,目前评估向土壤中直接施加不同钝化剂对砷、铅和镉人体生物有效性的调控效果的研究仍缺乏。Theodoratos 等^[26]对一处采矿废弃物场地添加不同比例磷酸盐(PO_4/Pb 物质的量比=0.1 ~ 2.5),利用螯合试剂对铅、锌和镉以及 NaHCO_3 溶液对砷进行浸出提取测定,发现磷酸二氢钙对土壤中的铅和镉具有固定作用,但对砷的迁移有促进作用;植物积累实验表明磷酸盐处理不能影响植物组织对污染物的吸收。Yang 和 Mosby^[34]通过旋转耕作、表面混合和高压向受冶炼厂污染的土壤中注入 1% 磷酸,开展模拟人工胃液土壤铅提取实验,发现钝化 90 d 后铅在土壤中的生物可给性分别减少了 59%、61% 和 48%。美国环境保护局(United States Environmental Protection Agency, US EPA)对受冶炼厂废物影响的土壤进行磷化处理,并开展猪的活体实验,结果显示,1% 的磷化处理可降低土壤的铅生物有效性;同时,对受磨粉废水影响的土壤进行磷酸盐处理,6 个月后进行体外提取实验发现铅的生物可给性有所降低^[17]。然而,以往在向土壤施加钝化剂时,常常需要对土壤进行酸化处理来得到降低生物有效性的效果^[17],而评估向土壤中直接施加不同钝化剂对砷、铅和镉人体生物有效性的调控效果的研究仍缺乏。

本研究选取 3 种不同污染程度的土壤,向土壤中直接施加不同钝化剂,不对土壤进行额外酸化处理,探讨钝化剂加入 1 个月,土壤中砷、铅和镉的相对生物有效性的变化,明确不同钝化剂降低不同土壤中重金属人体生物有效性的效果,确立适合不同土壤的最佳钝化剂,为未来利用钝化剂修复实际污染场地和降低实际场地土壤污染的健康风险提供理论指导。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 3 种污染土壤和 9 种钝化剂

在湖南中西部矿区附近的 3 个污染场地采集土

壤样品,分别为株洲黑土、株洲黄土和水口黄土(表 1)。所有土壤均经过风干,过 250 mm 筛网,用于后续的钝化实验和生物有效性评估。3 种土壤经 US EPA 3050B 方法消解后,采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS) (PerkinElmer NexION300X, 美国)分析砷、铅和镉的总浓度。以水为浸提剂(水土比 2.5:1),振荡 2 h,静置 30 min 后,测定土壤 pH 值(HJ/T166)。

从应用广泛的钝化剂中选取常用的无机肥、碳材料、磷材料和粘土矿物开展实验,具体包括钙镁磷肥(CMPF)、硅肥(SF)、高岭土(KL)、木制生物炭(WB)、椰壳生物炭(CSB)、羟基磷灰石(HA)、磷灰石 1(Aa)、磷灰石 2(Ab)和石灰(LI)。钙镁磷肥本身呈碱性,施入土壤中可提高土壤 pH 值,从而降低镉的生物有效性;而且加入钙镁磷肥使得土壤中钙、镁的含量提升,土壤中有效态的钙离子和镁离子增多,可以降低镉的生物有效性^[35]。石灰的施入可以提高土壤的 pH,增加土壤表面的负电荷,增强吸附,或生成氢氧化物或碳酸盐结合态盐类沉淀^[36-37]。硅肥通过增加土壤有效硅的含量,增加生物量的积累,提高叶绿素含量,激发抗氧化酶的活性,从而缓解重金属对植物生理代谢的毒害^[38]。高岭土是一种 2:1 型黏土矿物,黏土矿物比表面积大,极性、吸附性和离子交换性强,可与重金属发生吸附、配合和共沉淀作用^[39]。一方面,黏土矿物通过物理吸附也可以降低重金属镉的有效态含量^[40];另一方面,本身具有的 Si—O 四面体和 Al—O 八面体结构通过同晶置换作用将 Cd^{2+} 替换从而实现钝化效果,并且在土壤液相中, Si—O—Si 断裂可与水反应形成羟基官能团,与重金属镉可发生络合反应形成络合物^[41]。生物炭呈碱性,具有巨大的比表面积和发达的多孔疏松结构,表面有丰富的含氧官能团(羧基、酚羟基、羰基和内酯基)^[42]。羟基磷灰石是较难溶解的磷酸盐,其对重金属有较高的吸附能力^[43]。磷基材料钝化重金属主要通过表面络合和共沉淀作用^[26,29],共沉淀过程包括 2 步:(1)磷基材料和重金属的溶解;(2)形成新的重金属和磷沉淀物质^[44-45]。

1.2 土壤钝化处理

对 3 种土壤进行不同钝化剂添加处理,向 99 g 土壤中加入 1 g 钝化剂^[46],将其均匀混合后均分为 3 份,分别放入聚乙烯瓶,同时加入 Milli-Q 水至土壤含水量为 20%^[47]。2018 年 9 月 20 日开始钝化,1 个月(2018 年 10 月 20 日)从每个聚乙烯瓶中取出

12 g 样品,冷冻干燥后使用。在1个月钝化期间,定期对样品和聚乙烯瓶进行称量,根据质量变化添加水分,以此保持含水率不变。

1.3 重金属相对生物有效性(RBA)评价

用小鼠肾脏+肝脏模型评价钝化1个月后土壤样品中重金属的相对生物有效性。将120只体质量为20~22 g的Balb/c雌性小鼠(南京青龙山实验动物饲养场)在聚乙烯笼子中饲养,喂食洁净的啮齿动物饲料和Milli-Q水,保持25℃,光/暗周期12 h/12 h。为了将小鼠暴露于土壤,将土壤按照1:50的比例先混入干净的饲料粉末中,混合均匀后,向饲料中添加Milli-Q水,捏合造粒后冻干。土壤添加后,饲料中砷、铅和镉的浓度分别为2.7~48.6、32.8~594和0.94~10.5 mg·kg⁻¹。为了计算土壤样品中砷、铅和镉的相对生物有效性,还将3种可溶盐(砷酸钠、乙酸铅和氯化镉)分别单独添加至小鼠基础饲料,使饲料中砷、铅和镉的浓度分别为2、10、100 mg·kg⁻¹, 10、100、500 mg·kg⁻¹, 0.5、6、15 mg·kg⁻¹。

将连续7 d喂食干净食物的小鼠在禁食一晚后称量体质量,分别将每只小鼠放在一个单独的聚乙烯笼子里。每个处理设置3只平行小鼠。向小鼠每日提供5 g含有土壤或砷酸钠、乙酸铅、氯化镉的饲料,与此同时,饲养1组老鼠作为空白对照组,喂养洁净饲料。连续饲喂10 d后,再次禁食过夜,称量体质量,并做死亡处理后收集其肝脏和肾脏,将肝脏和肾脏储存在-80℃的冰箱中。肝、肾冻干后,经US EPA 3050B法进行消解,用ICP-MS法测定砷、铅和镉的含量。

首先,建立在砷酸钠、乙酸铅和氯化镉暴露下肝脏和肾脏中重金属浓度的剂量响应曲线。先将重金属在肝和肾里面的积累含量进行剂量归一化校正,

然后对比土壤暴露和参比物质暴露,利用式(1)计算出土壤中重金属的相对生物有效性(RBA)。

$$RBA(\%) = \left(\frac{c_{\text{metal in liver and kidney, soil}}}{c_{\text{metal in liver and kidney, ref}}} \times \frac{D_{\text{metal dose,ref}}}{D_{\text{metal dose,soil}}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中:下标 ref 是指砷酸钠、乙酸铅和氯化镉,分别对应砷、铅和镉;下标 soil 是指钝化前或后的土壤样品; $c_{\text{metal in liver and kidney, soil}}$ 和 $c_{\text{metal in liver and kidney, ref}}$ 为暴露土壤或可溶性参比物后小鼠肝脏和肾脏中砷、铅和镉的含量; $D_{\text{metal dose,soil}}$ 和 $D_{\text{metal dose,ref}}$ 为小鼠摄入土壤和可溶性参比物导致的砷、铅和镉的暴露剂量。

1.4 QA/QC 和统计分析

本研究的砷、铅和镉的浓度以及 RBA 结果均以3个平行的平均值及标准偏差的形式表现。使用US EPA 3050B法进行消解和使用ICP-MS测定重金属含量时,设置空白对照组和标准参考物质组(选取NIST 2710a进行消解、测定)。开展重金属RBA实验时,同时设置NIST 2710a标准参考物质组,NIST 2710a砷的RBA测定值为(41.2±13.1)%,与以往研究报道一致^[48-50]。在ICP-MS分析过程中,每20个样品中回测标准溶液,回收率为95%~105%。所有图形均使用SigmaPlot(10.0版本)进行制作,不同处理组之间的显著性差异($P<0.05$)使用SAS System(8.0版本)进行分析,采用One-Way ANOVA方法进行Fisher's LSD分析。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 污染土壤性质

污染土壤样本采集自湖南中西部的3个矿区(表1)。3种土壤砷、铅和镉的总浓度范围分别为67.7~2 433、820~29 678和23.4~526 mg·kg⁻¹。土壤pH值范围为5.70~6.94。可以发现,株洲黑土污染程度最高,水口黄土污染程度最低;株洲黑土和

表1 本研究中3个湖南矿区污染土壤样品及其砷、铅和镉浓度

Table 1 Location and total concentration of As, Pb and Cd in 3 contaminated soil samples collected from mining areas of Hunan

样品 Sample	位置 Location	pH	As/(mg·kg ⁻¹)	Pb/(mg·kg ⁻¹)	Cd/(mg·kg ⁻¹)
株洲黑土 Zhuzhou black soil	湖南株洲 Zhuzhou, Hunan	6.94	2 433±48	29 678±1 031	526±15.0
株洲黄土 Zhuzhou yellow soil	湖南株洲 Zhuzhou, Hunan	6.5	944±33.7	9 561±485	157±7.76
水口黄土 Shuikou yellow soil	湖南水口 Shuikou, Hunan	5.7	67.7±13.1	820±229	23.4±1.39

黄土为中性土(pH 分别为 6.94、6.50),水口黄土为酸性土(pH 为 5.70)。

加入钝化剂 1 个月之后,测定土壤的 pH 值的变化(图 1),可以发现,所有钝化剂均可提高株洲黑土的 pH 值(7.22~8.88),其中石灰对株洲黑土的 pH 的影响最大(8.88);钙镁磷肥、硅肥、羟基磷灰石和石灰可使株洲黄土的 pH 值升高(7.15、6.86、6.85 和 8.02),而其他钝化剂并不能提高株洲黄土的 pH 值;对于水口黄土,同样只有钙镁磷肥、硅肥、羟基磷灰石和石灰能提高土壤 pH 值(7.05、6.79、6.56 和 9.41)。

2.2 砷、铅和镉在小鼠体内积累的线性剂量响应

此前研究报道重金属经肠道吸收后在肝脏和肾脏中的积累可反映重金属的生物有效性^[15,18-19]。本研究选择重金属在肝和肾中浓度的加和为生物终点。通过稳态剂量法测定土壤中重金属 RBA 时,需

要在小鼠肝脏和肾脏中建立重金属积累量和摄入量水平之间的线性响应。根据土壤添加后饲料中砷、铅和镉的浓度 2.7~48.6、32.8~594 和 0.94~10.5 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,采用 Na_2HAsO_4 (2~100 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ (10~500 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 CdCl_2 (0.5~15 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 来建立剂量响应曲线(图 2)。对照组小鼠中,砷、铅和镉在肝脏、肾脏中的浓度加和较低(0.12、1.06 和 0.08 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。当暴露于 Na_2HAsO_4 (2~100 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)、 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ (10~500 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 CdCl_2 (0.5~15 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 后,砷、铅和镉在肝脏和肾脏中的浓度加和增加到 1~8、2.5~30 和 0.12~2 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,且与暴露剂量呈良好的线性关系($r^2=0.99, 0.94$ 和 0.99 ; 图 2)。

2.3 钝化剂对不同土壤砷、铅和镉 RBA 的影响

2.3.1 钝化剂对株洲黑土砷、铅和镉 RBA 的影响

开展小鼠实验,计算得到土壤样品中砷、铅和镉

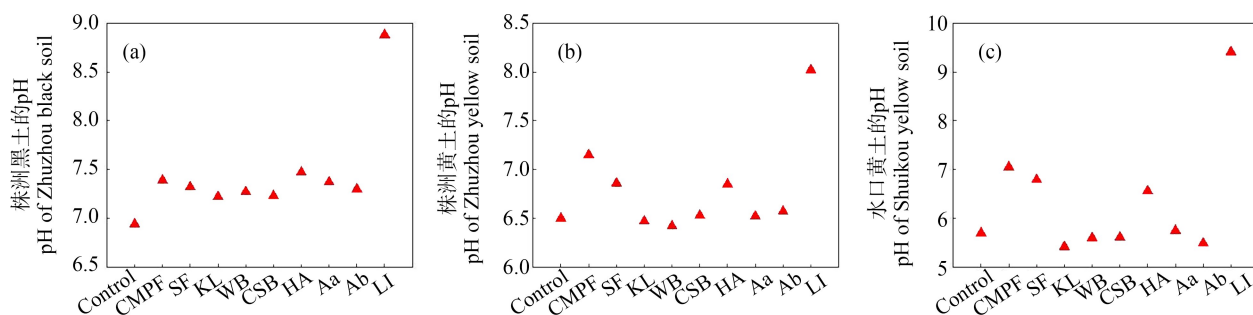


图 1 不同钝化剂施加 1 个月对株洲黑土 (a)、株洲黄土地 (b) 和水口黄土地 (c) pH 值的影响

注: CMPF 表示钙镁磷肥; SF 表示硅肥; KL 表示高岭土; WB 表示木质生物炭; CSB 表示椰壳生物炭; HA 表示羟基磷灰石; Aa 表示磷灰石 1; Ab 表示磷灰石 2; LI 表示石灰。

Fig. 1 The pH of the Zhuzhou black (a), Zhuzhou yellow (b), and Shuikou yellow soils (c) under application of different immobilizers for one month

Note: CMPF means calcium magnesium phosphate fertilizer; SF means silicon fertilizer; KL means kaolin; WB means wood biochar; CSB means coconut shell biochar; HA means hydroxyapatite; Aa means apatite 1; Ab means apatite 2; LI means lime.

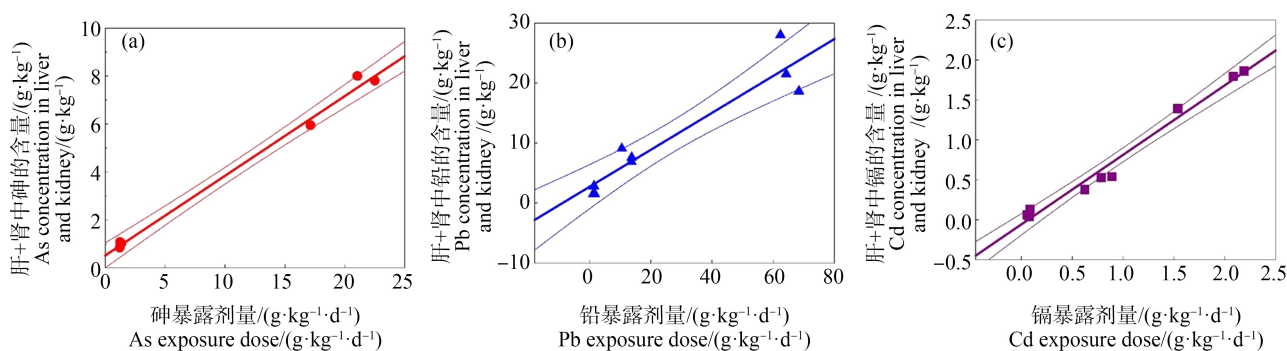


图 2 暴露于 Na_2HAsO_4 (a)、 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ (b) 和 CdCl_2 (c) 后砷、铅和镉在小鼠肝脏和肾脏中的浓度加和与暴露剂量间的线性相关关系

Fig. 2 Linear relationship between As, Pb, and Cd concentration in the liver and kidney of mice exposed to Na_2HAsO_4 (a), $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ (b), and CdCl_2 (c) with corresponding metal exposure dose

相对生物有效性(图3~图5)。钝化前,株洲黑土中砷、铅和镉的RBA分别为 $(37.1 \pm 7.54)\%$ 、 $(49.0 \pm 4.10)\%$ 和 $(23.1 \pm 1.20)\%$ 。不同钝化剂将株洲黑土钝化1个月后,砷、铅和镉的RBA呈现出不同的变化。由图3(a)可知,钙镁磷肥可以将砷的RBA降低,相对于对照,降幅为27.9%,但并不显著;经其他钝化剂处理之后,砷RBA并未降低,反而升高。此前也有学者^[51-53]研究发现修复土壤后,砷的可利用度增加。Wang和Mulligan^[51]发现用腐殖酸修复场地土壤,会促进土壤中砷的迁移,这可能是由于生物炭吸附重金属的机理并不是沉淀作用^[54],而是络合作用^[55]。陈同斌^[52]开展盆栽实验研究土壤溶液中砷的环境化学行为,发现提高土壤的pH会促进砷的溶解,增加土壤溶液中砷的浓度。Madeira等^[53]也发现羟基磷灰石可提高矿区周边土壤砷的有效性。

除了木制生物炭外,其他钝化剂的加入使株洲黑土中铅的RBA有不同程度的降低,降低幅度为3.37%~30.9%,石灰降低铅RBA的效果最显著($P<0.05$)(图3(b))。这与此前郝金才等^[56]的研究结果较为相似,钙镁磷肥、生物质炭和磷矿粉的添加可以减少土壤中提取态铅,但并不显著;而石灰可以显著减少土壤中的提取态铅。

而对于镉RBA,椰壳生物炭、钙镁磷肥和石灰分别可将其降低22.8%、5.50%和3.93%,但并不显著(图3(c))。有学者认为镉有效性的降低主要受到pH的影响^[57],土壤的pH在4.5~5.5之间时,土壤

pH上升可以显著降低镉的移动性和生物有效性^[58],但株洲黑土pH为6.94,钝化剂并不能很好地展示效果。

2.3.2 钝化剂对株洲黄土砷、铅和镉RBA的影响

钝化前,株洲黄土中砷、铅和镉的RBA分别为 $(41.1 \pm 5.49)\%$ 、 $(46.5 \pm 11.6)\%$ 和 $(40.7 \pm 9.39)\%$ (图4)。向株洲黄土中施加钝化剂后,观察砷、铅和镉的RBA,可以发现,钙镁磷肥、磷灰石2和石灰可大幅降低砷RBA,降低幅度为25.0%~30.7%,且效果显著;磷灰石1也对砷RBA有一定幅度(14.5%)的降低(图4(a))。这与文献结果较为一致。Wang等^[59]发现外源磷的加入可降低大部分土壤砷的植物有效性, Lee等^[60]利用废弃的石灰岩钝化污染土壤,发现土壤中砷的生物有效性降低13%。各种钝化剂对铅和砷RBA的降低效果也有限,只有钙镁磷肥和硅肥对铅RBA有小幅度(7.87%~9.17%)降低,且并不显著,对于镉RBA,磷基材料和石灰对其有小程度(6.53%~21.5%)降低,也不显著(图4(b)和4(c)),推测也是因为株洲黄土的pH为6.50,钝化剂效果不佳。

2.3.3 钝化剂对水口黄土砷、铅和镉RBA的影响

钝化前,水口黄土中砷、铅和镉的RBA分别为 $(74.4 \pm 3.48)\%$ 、 $(70.4 \pm 2.92)\%$ 和 $(81.5 \pm 4.98)\%$ 。观察钝化后水口黄土砷、铅和镉的RBA(图5),可以发现9种钝化剂均可降低砷的RBA,除羟基磷灰石的降低水平只有11.4%外,其他钝化剂的降低水平较高,

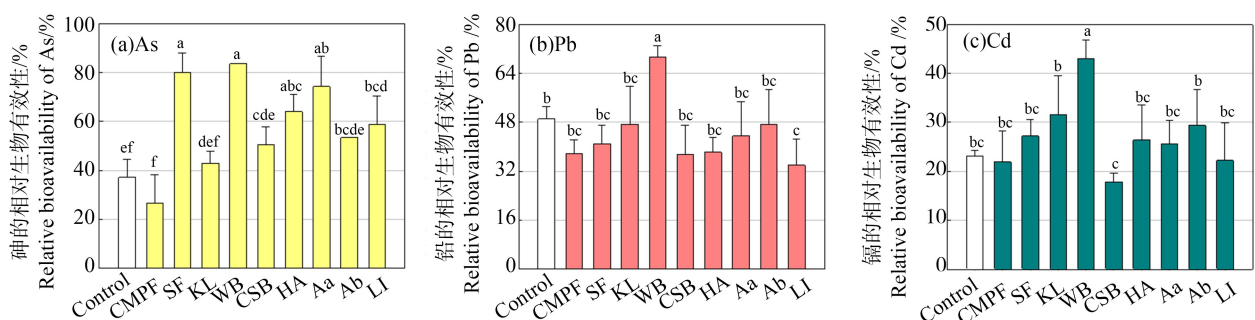


图3 9种钝化剂施加1个月后株洲黑土中砷(a)、铅(b)和镉(c)的相对生物有效性(RBA)

注:每个条柱代表3只独立小鼠的平均值±标准偏差;Control表示对照,CMPF表示钙镁磷肥,SF表示硅肥,KL表示高岭土, WB表示木制生物炭,CSB表示椰壳生物炭,HA表示羟基磷灰石,Aa表示磷灰石1,Ab表示磷灰石2,LI表示石灰; 标有相同字母的条柱表示不同处理之间的差异不明显($P>0.05$)。

Fig. 3 Relative bioavailability (RBA) of As (a), Pb (b), and Cd (c) in Zhuzhou black soil when the soil was added with 9 immobilizers for one month

Note: The relative bioavailability in soils were measured using an *in vivo* mouse model; each bar represents the mean and standard deviation of three independent mice; CMPF stands for calcium magnesium phosphate fertilizer; SF stands for silicon fertilizer; KL stands for kaolin; WB stands for wood biochar; CSB stands for coconut shell biochar; HA stands for hydroxyapatite; Aa stands for apatite 1; Ab stands for apatite 2; LI stands for lime; bars marked with the same letter indicate insignificant ($P>0.05$) difference between different treatments.

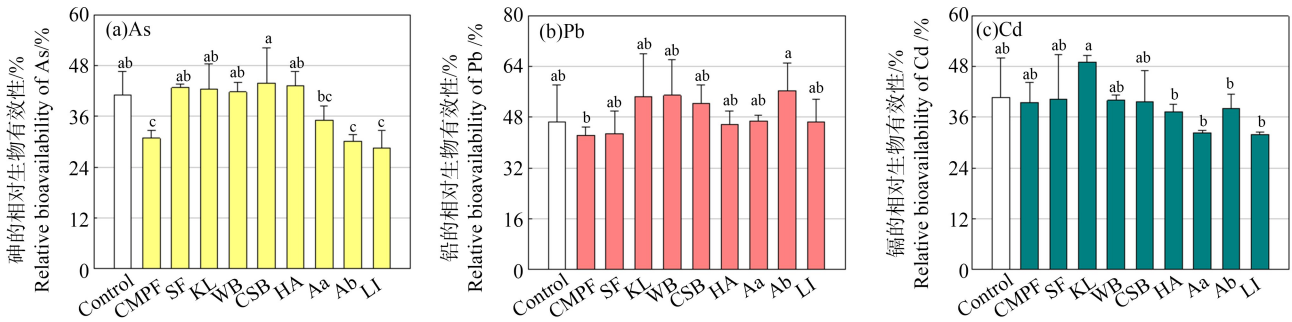


图 4 9 种钝化剂施加 1 个月后株洲黄土中砷 (a)、铅 (b) 和镉 (c) 的相对生物有效性

注:每个条柱代表 3 只独立小鼠的平均值±标准偏差;Control 表示对照,CMPF 表示钙镁磷肥,SF 表示硅肥, KL 表示高岭土, WB 表示木制生物炭,CSB 表示椰壳生物炭,HA 表示羟基磷灰石,Aa 表示磷灰石 1, Ab 表示磷灰石 2,LI 表示石灰;标有相同字母的条柱表示不同处理之间的差异不明显($P>0.05$)。

Fig. 4 Relative bioavailability of As (a), Pb (b), and Cd (c) in Zhuzhou yellow soil when the soil was added with 9 immobilizers for one month

Note: The relative bioavailability in soils were measured using an *in vivo* mouse model; each bar represents the mean and standard deviation of three independent mice; CMPF stands for calcium magnesium phosphate fertilizer; SF stands for silicon fertilizer; KL stands for kaolin; WB stands for wood biochar; CSB stands for coconut shell biochar; HA stands for hydroxyapatite; Aa stands for apatite 1; Ab stands for apatite 2; LI stands for lime; bars marked with the same letter indicate insignificant ($P>0.05$) difference between different treatments.

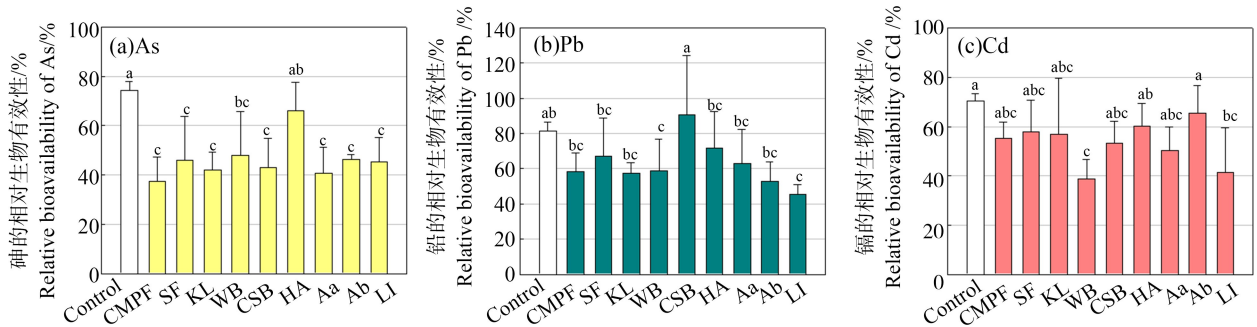


图 5 9 种钝化剂施加 1 个月后水口黄土中砷 (a)、铅 (b) 和镉 (c) 的相对生物有效性

注:每个条柱代表 3 只独立小鼠的平均值±标准偏差;Control 表示对照,CMPF 表示钙镁磷肥,SF 表示硅肥,KL 表示高岭土, WB 表示木制生物炭,CSB 表示椰壳生物炭,HA 表示羟基磷灰石,Aa 表示磷灰石 1,Ab 表示磷灰石 2,LI 表示石灰;标有相同字母的条柱表示不同处理之间的差异不明显($P>0.05$)。

Fig. 5 Relative bioavailability of As (a), Pb (b), and Cd (c) in Shuikou yellow soil when the soil was added with 9 immobilizers for one month

Note: The relative bioavailability in soils were measured using an *in vivo* mouse model; each bar represents the mean and standard deviation of three independent mice; CMPF stands for calcium magnesium phosphate fertilizer; SF stands for silicon fertilizer; KL stands for kaolin; WB stands for wood biochar; CSB stands for coconut shell biochar; HA stands for hydroxyapatite; Aa stands for apatite 1; Ab stands for apatite 2; LI stands for lime; bars marked with the same letter indicate insignificant ($P>0.05$) difference between different treatments.

降低幅度为 35.6% ~ 49.9%,其中钙镁磷肥、磷灰石 2 和石灰的效果尤为显著。此前也有学者的研究结果与本研究较为一致。黄黎粤等^[61]发现施用生物炭可降低作物根系砷的富集。Abd El-Azeem 等^[62]发现石灰可以固定土壤中的砷。除椰壳生物炭以外,其他钝化剂均可使铅 RBA 有所降低(12.0% ~ 44.5%),其中石灰的效果最为显著。木制生物炭和石灰使镉 RBA 大幅降低 45.0% 和 41.3%,木制生物

炭的降低效果更为显著;其他钝化剂也可以不同程度地降低镉 RBA(7.06% ~ 28.4%),但并不显著。整体上,各钝化剂可以有效地降低砷、铅和镉的 RBA,这可能是由于水口黄土的 pH 为 5.70,为酸性土壤,各钝化剂均能较好地作用于土壤中的砷、铅和镉,将其固定,降低其生物有效性。

对比 3 种土壤的钝化效果,可以发现,酸性的水口黄土在 3 种土壤中钝化效果最佳。这可能是因为

株洲黑土和黄土是中性土壤,不利于钝化剂施加后其中有效成分与重金属的各种反应,导致钝化剂的固化效果甚微,无法显著降低铅、镉 RBA;由于土壤原本 pH 较高时再增加 pH,会增加砷的溶出,故株洲黑土在钝化后砷的 RBA 有提高的现象,而钝化剂作用于株洲黄土和水口黄土时,吸附、沉淀作用较强,会降低砷 RBA。水口黄土在钝化剂加入后,钙镁磷肥、硅肥、羟基磷灰石和石灰提高了土壤 pH,对砷、铅和镉的 RBA 都能降低,其他钝化剂(如木制生物炭)也在酸性条件下更好地吸附重金属等,发挥钝化作用。

综合以上结果,可得出以下结论:相对于中性土壤,钝化剂在酸性土壤能较好地发挥效果。水口黄土具有较低的 pH,各种钝化剂对水口黄土砷、铅和镉 RBA 均可降低;对于更偏中性的株洲黑土,钝化剂可以降低铅 RBA,但效果有限。

2.4 钝化剂作用下不同重金属 RBA 降低效果对比

从株洲黄土和水口黄土的钝化结果来看,钝化剂对土壤砷 RBA 降低效果最为明显,整体强于对铅和镉 RBA 的降低效果。钝化剂的施加不能显著降低株洲黄土铅和镉 RBA;但钙镁磷肥和石灰可显著降低砷 RBA,且降幅达 25.0% 和 30.7%(图 4)。作用于水口黄土时,除椰壳生物炭只对镉有效外(降低幅度为 24.2%),各钝化剂均可使水口黄土的铅和镉 RBA 降低(降低幅度为 12.0% ~ 44.5%、7.06% ~ 45.0%),其中木制生物炭和石灰的降低幅度较大且效果显著(木制生物炭和石灰对铅、镉 RBA 的降低幅度依次为 27.9%、45.0%、44.5%、41.3%);而除了羟基磷灰石只能小幅降低砷 RBA(11.4%)外,其他钝化剂均可以显著降低砷 RBA,降低幅度也都在 35% 以上(图 4)。然而观察钝化剂对株洲黑土的固定效果,只有铅 RBA 呈现出降低的现象,其中石灰作用下的铅 RBA 显著降低(降低幅度为 30.9%),推测对于黑土这种 pH 达 6.95 的中性土,钝化剂的加入只能对铅起到固定效果。

2.5 不同钝化剂对土壤重金属 RBA 降低效果的对比

本次研究所选择的钝化剂包括无机肥、粘土矿物、生物炭和磷灰石四大类。钙镁磷肥和石灰主要通过提高土壤 pH 来发挥钝化作用^[38];用钙镁磷肥将 3 种土壤钝化 1 个月之后,3 种土壤的 pH 均升高,它们的砷、铅和镉 RBA 都有所降低,这与前人研究结果较为一致^[25]。石灰也显著提高土壤的 pH,除

株洲黑土的砷 RBA 反而升高以外,其他均表现出较好的降低效果,降幅大且效果显著。之前较多学研究也发现石灰可降低水溶性的砷、铅和镉^[33,62-64],但使用石灰性物质也可能会引起土壤有机质过速分解,破坏土壤结构,还可能在表土层下形成碳酸钙和氢氧化钙胶体沉淀层。

硅肥对 3 种土壤中的铅 RBA 均有小幅度降低,而只能降低水口黄土中的砷和镉 RBA,对株洲黑土、黄土并无效果。这可能是因为硅肥主要作用在植物生长阶段,而对 RBA 效果不甚理想。高岭土只对水口黄土的钝化效果较好,其他均没有效果,推测是因为高岭土虽然可以与土壤中的重金属发生吸附、配合和共沉淀作用^[39],但对中性的株洲黑土和株洲黄土并无效果。

本研究中木制生物炭只能降低水口黄土中的砷、铅和镉 RBA;椰壳生物炭可降低株洲黑土的铅 RBA 及水口黄土的砷和镉 RBA。两者均可降低水口黄土铅和镉 RBA。对比两者效果可以发现,木制生物炭对其降低幅度更大。这与黄黎粤等^[61]的结果一致,对比其他生物炭,施用木制生物炭的玉米幼苗根系中砷、铅含量降低最多。此前有学者对比不同生物炭的吸附效果,发现含氧官能团可以弥补比表面积小导致的吸附量不足,推测络合作用是生物炭钝化重金属的主要机制^[55],故此推测是由于木制生物炭吸附位点更多,才呈现更好的钝化效果。

本研究使用羟基磷灰石和其他 2 种磷灰石,对于株洲黑土,3 种磷基材料只可以降低铅 RBA;却都不能降低株洲黄土铅的 RBA,羟基磷灰石对砷 RBA 也没有效果;但对于水口黄土来说,3 种磷基材料均能较好地降低砷、铅和镉 RBA,羟基磷灰石施加的效果相对较小。此前有研究认为,镉修复的稳定性取决于含磷修复材料的性质,溶解性越大的修复效率高^[23]。而羟基磷灰石钝化后的土壤 pH 高于另外 2 种,故其钝化效果不如其他 2 种磷灰石。也有学者认为其效果受 pH 的影响^[57],酸性土壤为重金属和磷酸根离子的溶出提供更好的条件,容易形成溶解度低的沉淀,有利于钝化剂对土壤中重金属的固定^[28]。本研究中只有水口黄土为酸性土壤,故 3 种磷基材料能发挥钝化效果。

对比不同的钝化剂,石灰的效果最好,对株洲黄土和水口黄土砷、铅和镉 RBA 均有降低效果,也可显著降低株洲黑土中铅的 RBA。若要降低土壤砷 RBA,酸性土壤有很多可选的钝化剂,但适用于偏中

性土壤的最佳钝化剂为钙镁磷肥或石灰;若要降低铅、镉RBA,木制生物炭和石灰效果更显著。

通讯作者简介:历红波(1984—),男,博士,副教授,主要研究方向为重金属人体生物有效性及健康暴露风险调控。

参考文献(References):

- [1] Li Z Y, Ma Z W, van der Kuijp T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468-469: 843-853
- [2] Vodyanitskii Y N. Contamination of soils with heavy metals and metalloids and its ecological hazard (analytic review) [J]. *Eurasian Soil Science*, 2013, 46(7): 793-801
- [3] Zaccone C, Di Caterina R, Rotunno T, et al. Soil-farming system-food-health: Effect of conventional and organic fertilizers on heavy metal (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) content in semolina samples [J]. *Soil and Tillage Research*, 2010, 107(2): 97-105
- [4] Hu B F, Jia X L, Hu J, et al. Assessment of heavy metal pollution and health risks in the soil-plant-human system in the Yangtze River Delta, China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(9): 1042
- [5] Oberoi S, Devleeschauwer B, Gibb H J, et al. Global burden of cancer and coronary heart disease resulting from dietary exposure to arsenic, 2015 [J]. *Environmental Research*, 2019, 171: 185-192
- [6] Li H B, Cui X Y, Li K, et al. Assessment of *in vitro* lead bioaccessibility in house dust and its relationship to *in vivo* lead relative bioavailability [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15): 8548-8555
- [7] Schroder J L, Basta N T, Casteel S W, et al. Validation of the *in vitro* gastrointestinal (IVG) method to estimate relative bioavailable lead in contaminated soils [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(2): 513-521
- [8] Bennett G F. Assessing oral bioavailability of metals in soil: Nark E. Kelley, Susan E. Brauning, Rosalind A. Schoof, Michael V. Ruby, Battelle Press, Columbus, OH, 2002, US \$ 65.00, 136 pp., ISBN 1-57477-123-X [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 95(3): 331-332
- [9] Rodriguez R R, Basta N T, Casteel S W, et al. An *in vitro* gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(4): 642-649
- [10] Ruby M V, Davis A, Schoof R, et al. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(2): 422-430
- [11] Wragg J, Cave M, Basta N, et al. An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(19): 4016-4030
- [12] Weis C P, LaVelle J M. Characteristics to consider when choosing an animal model for the study of lead bioavailability [J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 1991, 3(3-4): 113-119
- [13] Bradham K D, Diamond G L, Scheckel K G, et al. Mouse assay for determination of arsenic bioavailability in contaminated soils [J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 2013, 76(13): 815-826
- [14] Juhasz A L, Smith E, Weber J, et al. Comparison of *in vivo* and *in vitro* methodologies for the assessment of arsenic bioavailability in contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2007, 69(6): 961-966
- [15] Li J, Li C, Sun H J, et al. Arsenic relative bioavailability in contaminated soils: Comparison of animal models, dosing schemes, and biological end points [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(1): 453-461
- [16] Patterson J K, Lei X G, Miller D D. The pig as an experimental model for elucidating the mechanisms governing dietary influence on mineral absorption [J]. *Experimental Biology and Medicine*, 2008, 233(6): 651-664
- [17] Scheckel K G, Diamond G L, Burgess M F, et al. Amending soils with phosphate as means to mitigate soil lead hazard: A critical review of the state of the science [J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B, Critical Reviews*, 2013, 16(6): 337-380
- [18] Li S W, Sun H J, Wang G, et al. Lead relative bioavailability in soils based on different endpoints of a mouse model [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 326: 94-100
- [19] Li S W, Sun H J, Li H B, et al. Assessment of cadmium bioaccessibility to predict its bioavailability in contaminated soils [J]. *Environment International*, 2016, 94: 600-606
- [20] 夏志先, 赵九娟, 张金山, 等. 土壤重金属污染现状、危害以及化学修复稳定药剂研究进展 [J]. *上海化工*, 2017, 42(10): 24-29
- Xia Z X, Zhao J J, Zhang J S, et al. Status, harm of heavy metals contaminated soil and progress of stabilizers for chemical remediation [J]. *Shanghai Chemical Industry*, 2017, 42(10): 24-29 (in Chinese)
- [21] Komárek M, Vaněk A, Ettler V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 172: 9-22

- [22] Li X G, He C, Bai Y, et al. Stabilization/solidification on chromium (III) wastes by C_3A and C_3A hydrated matrix [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 268: 61-67
- [23] Thawornchaisit U, Polprasert C. Evaluation of phosphate fertilizers for the stabilization of cadmium in highly contaminated soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1-3): 1109-1113
- [24] 陈炳睿, 徐超, 吕高明, 等. 6种固化剂对土壤 Pb Cd Cu Zn 的固化效果[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(7): 1330-1336
Chen B R, Xu C, Lv G M, et al. Effects of six kinds of curing agents on lead, cadmium, copper, zinc stabilization in the tested soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(7): 1330-1336 (in Chinese)
- [25] Brown S, Chaney R, Hallfrisch J, et al. *In situ* soil treatments to reduce the phyto-and bioavailability of lead, zinc, and cadmium [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(2): 522-531
- [26] Theodoratos P, Papassiopi N, Xenidis A. Evaluation of monobasic calcium phosphate for the immobilization of heavy metals in contaminated soils from Lavrion [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 94(2): 135-146
- [27] 王丹丹, 林静雯, 丁海涛, 等. 牛粪生物炭对重金属镉污染土壤的钝化修复研究[J]. *环境工程*, 2016, 34(12): 183-187
Wang D D, Lin J W, Ding H T, et al. Immobilization of cadmium in soils by dairy dung biochar [J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(12): 183-187 (in Chinese)
- [28] Guo F Y, Ding C F, Zhou Z G, et al. Stability of immobilization remediation of several amendments on cadmium contaminated soils as affected by simulated soil acidification [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 161: 164-172
- [29] 魏明俐, 杜延军, 刘松玉, 等. 磷矿粉稳定铅污染土的溶出特性研究[J]. *岩土工程学报*, 2014, 36(4): 768-774
Wei M L, Du Y J, Liu S Y, et al. Leaching characteristics of lead-contaminated clay stabilized by phosphate rock [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2014, 36(4): 768-774 (in Chinese)
- [30] Cao X D, Ma L N, Liang Y, et al. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(11): 4884-4889
- [31] Wang B L, Xie Z M, Chen J 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
- [32] Usman A, Kuzyakov Y, Stahr K. Effect of clay minerals on immobilization of heavy metals and microbial activity in a sewage sludge-contaminated soil (8 pp) [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2005, 5(4): 245-252
- [33] Liu X, Zeng Z, Chen Q, et al. Effects of biochar and lime additives on non-point load of heavy metals in paddy soil [J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2014, 45(6): 682-690
- [34] Yang J, Mosby D. Field assessment of treatment efficacy by three methods of phosphoric acid application in lead-contaminated urban soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 366(1): 136-142
- [35] 李造煌, 杨文弢, 邹佳玲, 等. 钙镁磷肥对土壤 Cd 生物有效性和糙米 Cd 含量的影响[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(6): 2322-2330
Li Z H, Yang W T, Zou J L, et al. Effects of calcium magnesium phosphate fertilizer on Cd bioavailability in soil and Cd contents in rice [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(6): 2322-2330 (in Chinese)
- [36] 徐磊, 周静, 梁家妮, 等. 巨菌草对 Cu、Cd 污染土壤的修复潜力[J]. *生态学报*, 2014, 34(18): 5342-5348
Xu L, Zhou J, Liang J N, et al. The remediation potential of *Pennisetum* sp. on Cu, Cd contaminated soil [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, 34(18): 5342-5348 (in Chinese)
- [37] 刘玲, 刘海卿, 张颖, 等. 石灰和粉煤灰固化修复六价铬污染土试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(11): 3361-3365
Liu L, Liu H Q, Zhang Y, et al. Experimental study of lime and fly ash for solidification remediation of hexavalent chromium contaminated soil [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 34(11): 3361-3365 (in Chinese)
- [38] 邹雪艳, 李小红, 赵彦保, 等. 化学钝化法修复重金属污染土壤研究进展[J]. *化学研究*, 2018, 29(6): 560-569
Zou X Y, Li X H, Zhao Y B, et al. Research progress for chemical immobilization in heavy metal contaminated soils [J]. *Chemical Research*, 2018, 29(6): 560-569 (in Chinese)
- [39] Sen Gupta S, Bhattacharyya K G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: A review [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(19): 6698-6723
- [40] 龚璇, 刘红, 范先媛, 等. 凹凸棒土负载纳米铁/镍去除水中 Zn(II) 的性能与机理研究[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2018, 35(2): 200-205
Gong X, Liu H, Fan X Y, et al. Performance and mechanism of Zn(II) removal by attapulgite-supported nano Fe/

- Ni from aqueous solution [J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2018, 35(2): 200-205 (in Chinese)
- [41] Huang G Q, Song Y H, Liu C, et al. Acid activated montmorillonite for gas-phase catalytic dehydration of monoethanolamine [J]. Applied Clay Science, 2019, 168: 116-124
- [42] Biederman L A, Harpole W S. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: A meta-analysis [J]. GCB Bioenergy, 2013, 5(2): 202-214
- [43] 宋波, 曾伟铨, 陆素芬, 等. 含磷材料在铅污染土壤修复中的应用[J]. 环境工程学报, 2015, 9(12): 5649-5658
Song B, Zeng W Q, Lu S F, et al. Application of phosphorus materials in remediation of lead-contaminated soil [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(12): 5649-5658 (in Chinese)
- [44] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil [J]. Environmental Pollution, 2010, 158(6): 2282-2287
- [45] Cheyns K, Peeters S, Delcourt D, et al. Lead phytotoxicity in soils and nutrient solutions is related to lead induced phosphorus deficiency [J]. Environmental Pollution, 2012, 164: 242-247
- [46] 王立群, 罗磊, 马义兵, 等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2009, 20(5): 1214-1222
Wang L Q, Luo L, Ma Y B, et al. *In situ* immobilization remediation of heavy metals-contaminated soils: A review [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2009, 20(5): 1214-1222 (in Chinese)
- [47] 韩雷, 陈娟, 杜平, 等. 不同钝化剂对 Cd 污染农田土壤生态安全的影响[J]. 环境科学研究, 2018, 31(7): 1289-1295
Han L, Chen J, Du P, et al. Assessing the ecological security of the cadmium contaminated farmland treated with different amendments [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(7): 1289-1295 (in Chinese)
- [48] Bradham K D, Scheckel K G, Nelson C M, et al. Relative bioavailability and bioaccessibility and speciation of arsenic in contaminated soils [J]. Environmental Health Perspectives, 2011, 119(11): 1629-1634
- [49] Bradham K D, Nelson C, Juhasz A L, et al. Independent data validation of an *in vitro* method for the prediction of the relative bioavailability of arsenic in contaminated soils [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(10): 6312-6318
- [50] Whitacre S, Basta N, Stevens B, et al. Modification of an existing *in vitro* method to predict relative bioavailable arsenic in soils [J]. Chemosphere, 2017, 180: 545-552
- [51] Wang S L, Mulligan C N. Enhanced mobilization of arsenic and heavy metals from mine tailings by humic acid [J]. Chemosphere, 2009, 74(2): 274-279
- [52] 陈同斌. 土壤溶液中的砷及其与水稻生长效应的关系 [J]. 生态学报, 1996, 16(2): 148-153
Chen T B. Arsenic in soil solution and its effect on the growth of rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Acta Ecologica Sinica, 1996, 16(2): 148-153 (in Chinese)
- [53] Madeira A C, de Varennes A, Abreu M M, et al. Tomato and parsley growth, arsenic uptake and translocation in a contaminated amended soil [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012, 123: 114-121
- [54] Montero J I Z, Monteiro A S C, Gontijo E S J, et al. High efficiency removal of As(III) from waters using a new and friendly adsorbent based on sugarcane bagasse and corncob husk Fe-coated biochars [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 162: 616-624
- [55] Hussain F, Hussain I, Khan A H A, et al. Combined application of biochar, compost, and bacterial consortia with Italian ryegrass enhanced phytoremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil [J]. Environmental and Experimental Botany, 2018, 153: 80-88
- [56] 郝金才, 李柱, 吴龙华, 等. 铅镉高污染土壤的钝化材料筛选及其修复效果初探[J]. 土壤, 2019, 51(4): 752-759
Hao J C, Li Z, Wu L H, et al. Preliminary study on cadmium and lead stabilization in soil highly polluted with heavy metals using different stabilizing agents [J]. Soils, 2019, 51(4): 752-759 (in Chinese)
- [57] 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 Environmental Sciences, 2016, 25(8): 1419-1424 (in Chinese)
- [58] 杨秀敏, 任广萌, 李立新, 等. 土壤 pH 值对重金属形态的影响及其相关性研究[J]. 中国矿业, 2017, 26(6): 79-83
Yang X M, Ren G M, Li L X, et al. Effect of pH value on heavy metals form of soil and their relationship [J]. China Mining Magazine, 2017, 26(6): 79-83 (in Chinese)
- [59] Wang J J, Zeng X B, Zhang H, et al. Effect of exogenous phosphate on the lability and phytoavailability of arsenic in soils [J]. Chemosphere, 2018, 196: 540-547
- [60] Lee S H, Kim E Y, Park H, et al. *In situ* stabilization of

- arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products [J]. *Geoderma*, 2011, 161(1-2): 1-7
- [61] 黄黎粤, 丁竹红, 胡忻, 等. 生物炭施用对小麦和玉米幼苗根际和非根际土壤中 Pb、As 和 Cd 生物有效性的影响研究[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(2): 348-355
Huang L Y, Ding Z H, Hu X, et al. Effects of biochars on bioavailability of Pb, As, and Cd in the rhizosphere and non-rhizosphere soil of corn and wheat seedlings [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2): 348-355 (in Chinese)
- [62] Abd El-Azeem S A M, Ahmad M, Usman A R A, et al. Changes of biochemical properties and heavy metal bio-availability in soil treated with natural liming materials [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 70(7): 3411-3420
- [63] Woldetsadik D, Drechsel P, Keraita B, et al. Effects of biochar and alkaline amendments on cadmium immobilization, selected nutrient and cadmium concentrations of lettuce (*Lactuca sativa*) in two contrasting soils [J]. *SpringerPlus*, 2016, 5: 397
- [64] Tan W N, Li Z A, Qiu J, et al. Lime and phosphate could reduce cadmium uptake by five vegetables commonly grown in South China [J]. *Pedosphere*, 2011, 21(2): 223-229 ◆