

Soil Cd Bioavailability and Its Control Measures: A Review

Lin Hou¹, Jinlan Lin¹, Yanlong Jia^{1*}, Dan Xing², Jialong Sun¹, Zengping Ning³, Nan Jiang¹, Xiaolong Liu¹, Tingting Li¹, Zonghu Wang¹, Ran Xie¹

¹School of Resources and Environmental Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang Guizhou

²Guizhou Silkworm Leaf Research Institute, Guiyang Guizhou

³State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang Guizhou

Email: jia-yanlong@163.com

Received: Sep. 6th, 2019; accepted: Sep. 20th, 2019; published: Sep. 27th, 2019

Abstract

Cadmium (Cd) is a typical toxic and harmful heavy metal element, which is widely polluted in China and has a high degree of pollution at the same time. The bioavailability of cadmium is closely related to its migration, accumulation, toxicity and environmental effects in the environment. Regulating its bioavailability is of great significance to the treatment of cadmium pollution. In recent years, it has become one of the hotspot in the field of environmental science and agriculture at home and abroad. On the basis of a large number of previous studies, the assessment methods, influencing factors and control measures of soil Cd bioavailability were systematically summarized and reviewed, and the future research directions were prospected, hoping to provide reference for the control of Cd pollution.

Keywords

Cadmium, Soil Pollution, Bioavailability, Regulation Measures

土壤Cd生物有效性及其调控措施研究进展

侯林¹, 林金兰¹, 贾彦龙^{1*}, 邢丹², 孙嘉龙¹, 宁增平³, 江南¹, 刘小龙¹, 李廷婷¹, 王宗虎¹, 解冉¹

¹贵州理工学院资源与环境工程学院, 贵州 贵阳

²贵州省蚕业研究所, 贵州 贵阳

³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, 贵州 贵阳

Email: jia-yanlong@163.com

收稿日期: 2019年9月6日; 录用日期: 2019年9月20日; 发布日期: 2019年9月27日

*通讯作者。

文章引用: 侯林, 林金兰, 贾彦龙, 邢丹, 孙嘉龙, 宁增平, 江南, 刘小龙, 李廷婷, 王宗虎, 解冉. 土壤 Cd 生物有效性及其调控措施研究进展[J]. 地球科学前沿, 2019, 9(9): 823-838. DOI: [10.12677/ag.2019.99088](https://doi.org/10.12677/ag.2019.99088)

摘要

镉(Cadmium, Cd)是一种典型、污染范围广的有毒有害重金属元素。Cd的生物有效性与其在环境中的迁移富集、毒性以及环境效应密切相关,调控其生物有效性对Cd污染治理具有重要意义,近年来成为国内外环境科学、农学等领域研究的热点之一。文章对土壤Cd生物有效性评估方法、影响因素及调控措施进行了系统的总结和评述,并对未来的研究方向进行了展望,以期为Cd污染治理提供参考。

关键词

镉, 土壤污染, 生物有效性, 调控措施

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

生物有效性的概念提出于 20 世纪末,研究者们对水环境进行研究并认为生物有效态就是生物传输或在生物反应的过程中污染物被利用的难易程度,后来,随着研究的加深,生物有效性的概念慢慢被扩展到土壤和沉积物等固体环境的研究领域中[1]。生物有效性主要强调为重金属元素能对生物体产生的毒性效应或被生物体吸收的性质,包括毒性和生物可利用性,同时生物有效性是一个动态的过程[2] [3]。研究 Cd 生物有效性在污染土壤风险评估、治理和修复方面有着重要的作用,是污染土壤风险评估的重要手段之一,也是用于土壤进行治理和修复的基础[4]。一般来讲, Cd 的生物有效性取决于在土壤中的生物可利用态和生物潜在可利用态, Cd 的水溶态以及离子交换态是生物可利用态,而碳酸盐结合态、有机物结合态以及铁锰氧化物结合态是生物潜在可利用态[5]。大量研究表明重金属元素能否被生物体吸收利用,主要取决于该元素的有效态,包括离子交换态和碳酸盐结合态含量,有效态含量越高,其生物有效性也越高[6] [7]。在土壤或沉积物中,重金属含量存在总量 > 有效态 > 生物有效性 > 生物可给性的关系[8]。土壤 Cd 环境质量直接关系到人类的生存和健康,因此, Cd 生物有效性准确有效地评价方法和治理技术迫切需要。土壤中 Cd 的迁移富集、生物效应、毒性同它的赋存形态尤其是生物有效性密切相关,调控其生物有效性对土壤 Cd 污染治理具有重要意义。文章在前人大量研究的基础上,对土壤中 Cd 生物有效性的评估方法、影响因素及调控措施进行了系统总结和评述,并对未来的研究方向进行了展望,以期为土壤 Cd 污染治理提供借鉴。

2. 土壤中 Cd 生物有效性评估方法

生物有效性的研究方法多种多样,不同方法对不同重金属的效果也不同。研究土壤 Cd 生物有效性常用的研究方法有物理化学法和生物学评价法。物理化学法包括化学提取法、自由离子活度法(DMT)、薄膜扩散梯度技术(DGT)、体外模拟实验法、总量预测法以及同位素法等,生物学评价法包括植物指示法、微生物学指示法、动物指示法。

2.1. 化学提取法

化学提取法的提取方式通常分为一步提取法和连续提取法。化学提取法通过化学试剂浸提土壤中重金属有效态或潜在有效态,通过原子吸收(石墨炉)分光光度计或电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)进行测

定其含量, 以此来研究其生物有效性[9]。化学提取法使用的化学浸提剂主要有弱酸、盐类、络合剂类和联合浸提剂四类。

2.1.1. 一步提取法

一步提取法是利用某一种化学试剂一定浓度的溶液作为提取剂与土壤按照一定的比例混合(土水比, m/v), 在特定的环境下(通常为 25℃)振荡提取, 获得单位重土壤中可被提取的重金属量来表征土壤中可被提取的程度或其有效性[10]。

1) 酸类

酸作为提取剂常用来评估土壤中重金属的生物有效性。常用于土壤 Cd 生物有效性分析的酸提取剂有 $0.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc、 $0.43 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 、 $0.05\text{--}0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和低分子量有机酸等[11]。李非里等研究发现 HAc 提取态虽然与植物中重金属元素相关性好, 但不适用于含碳酸盐高的土壤, 并且效果不如 EDTA 好[12]。张厦等研究认为 HNO_3 提取态 Cd 代表土壤中植物有效性 Cd 的最大库, 既能用来表征土壤的污染程度, 也能够较好地指示 Cd 的生物有效性[13]。对于土壤中 Cd 的生物有效性, 酸可提取态含量能较好地反映土壤中 Cd 的生物有效性和迁移性, 而在 Cd 酸提取剂中, HAc、HCl、 HNO_3 是应用最广泛的提取剂。

2) 盐类

应用于 Cd 生物有效性分析的盐类提取剂主要是中性盐类比较温和的提取剂。稀盐中 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HH_4OAc 提取态可较好地表征土壤中重金属的生物有效性和迁移性, 其中 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 提取的重金属最适于评价重金属的可迁移性[11]。在中性盐提取剂中, CaCl_2 、 NaNO_3 和 NH_4NO_3 最受青睐, 分别被荷兰、瑞士和德国三个国家列为包含 Cd 在内重金属生物有效性研究的标准方法[14]。

3) 络合剂类

EDTA、DTPA 等有机络合物因为可通过化学络合作用与 Cd 离子形成稳定的水溶性络合物常被用来作为土壤 Cd 生物有效性评估的提取剂。EDTA 试剂络合能力强, 与植物中的金属元素含量相关性较好, 不过只适用于酸性土壤[15]。DTPA 也被广泛应用于提取土壤中 Cd 的有效态含量, 但 DTPA 络合能力较 EDTA 弱, 只适用于中性和弱碱性土壤[12]。曹坤坤等研究发现, 在 $10.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浸提浓度下, 中性土壤中各种浸提剂对 Cd 的浸提能力呈现: EDTA>柠檬酸>苹果酸>草酸>酒石酸[16]。由此可见, 对于有机络合提取剂, 其提取能力强, 尤其是 EDTA 提取剂, 是一种较好的 Cd 生物有效性评价方法, 关键在于根据土壤的类型选取合适的提取剂进行评价。

4) 联合浸提剂类

为了增强浸提效果, 在实际研究中常利用联合浸提试剂进行重金属的形态和生物有效性研究。联合浸提剂的组合形式很多, 常用于 Cd 有效态浸提研究生物有效性的有 Mehlich-3 方法(简称 M3 法: $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COOH —— $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4NO_3 —— $0.015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4F —— $0.013 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 —— $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA)、土壤养分状况系统研究法(简称: ASI 法 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 —— $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA—— $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4F)、AB-DTPA 法($1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 —— $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DTPA)、二乙三胺五乙酸-氯化钙-三乙醇胺缓冲浸提剂(简称 CaCl_2 -DTPA 法: $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DTPA—— $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 —— $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TEA)等。郭继斌等使用 M3 法和 ASI 法对不同土壤进行有效态 Cd 提取, 并与单一浸提剂进行比较, 研究发现 M3 法浸提效果优于 ASI 法, 联合浸提法比常规方法有效态 Cd 浸出率高, 可更有效地研究土壤中的有效态 Cd [17]。孙鸣镛将 AB-DTPA 法与 CaCl_2 -DTPA 法进行研究比较, 发现 AB-DTPA 法相关性较好, 浸提量和提取效率更高[18]。徐亚平等用联合浸提法和 CaCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、HCl 等 7 种提取剂对土壤中 Cd 有效态进行了浸提, 联合浸提剂效果明显优于单一试剂提取[19]。

2.1.2. 连续提取法

连续提取法是将一定量土壤经过一系列不同试剂逐步进行提取操作,测定每步提取后的所得提取液中目标元素的浓度,进而获得该步骤对应重金属形态的含量,其中,前一步由某种一定浓度的提取剂在特定条件下提取后所得固体残渣用于下一步的提取,如此连续操作至所有提取步骤结束;连续提取法优点是能够将土壤中的重金属更加详细地区分为多种赋存形态,为进一步深入了解和分析重金属元素在土壤中的形态分布、环境行为与迁移转化情况提供可能[10]。Cd 形态常用的顺序提取分析方法包括以下三种:一是,上世纪 80 年代 Tessier 等人所提出的连续五步提取法(Tessier 法);二是,上世纪 90 年代 Forstner 等人提出的连续六步提取法(Forstner 法);三是,上世纪末欧共体标准物质局提出的一种三级 4 步提取法(BCR 法)[20]。其中, Tessier 法和 BCR 法是研究重金属形态的经典方法。后来,研究们对连续提取法进行了优化,提出了优化连续提取法。连续提取法能较好反映土壤中重金属元素的形态分布情况,在提取剂选择时进行了均衡考虑和土壤标准样的制备,更加适于广泛使用[21]。通过形态分析评估 Cd 生物有效性常用连续提取法操作程序见表 1。

Table 1. Operation procedure of sequential extraction method for soil Cd bioavailability assessment
表 1. 土壤 Cd 生物有效性评估连续提取法操作程序

方法名称	步骤	形态分级	提取试剂及条件	参考文献
Tessier 法	I	可交换态	16 mL 1 mol·L ⁻¹ MgCl ₂ , pH = 7, 25℃振荡 1 h	[22] [23]
	II	碳酸盐结合态	16 mL 1 mol·L ⁻¹ CH ₃ COONa, pH = 5, 25℃振荡 5 h	
	III	铁锰氧化物结合态	40 mL 0.04 mol·L ⁻¹ NH ₄ Cl(25%CH ₃ COOH), 95℃断续振荡 6 h	
			6 mL 0.02 mol·L ⁻¹ HNO ₃ + 5 mL 30% H ₂ O ₂ , 85℃断续振荡 2 h	
	IV	有机结合态	6 mL 30% H ₂ O ₂ , 85℃断续振荡 3 h	
BCR 法			10 mL 3.2 mol·L ⁻¹ CH ₃ COONH ₄ (20% HNO ₃), 25℃振荡 0.5 h	[22] [24] [25]
	V	残渣态	HF + HCl + HClO ₄ + HNO ₃ 消解	
	I	酸可溶态	40 mL 0.11 mol·L ⁻¹ CH ₃ COOH, 25℃振荡 16 h	
	II	可还原态	40 mL 0.5 mol·L ⁻¹ NH ₂ OHHCl, pH = 1.5, 25℃振荡 16 h	
			10 mL 8.8 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ , pH = 2~3, 85℃断续振荡 1 h	
优化连续提取法	III	可氧化态	10 mL 8.8 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ , pH = 2~3	[22]
			50 mL 1.0 mol·L ⁻¹ CH ₃ COONH ₄ , pH = 2, 85℃断续振荡 1 h	
	IV	残渣态	HF + HCl + HClO ₄ + HNO ₃ 消解	
	I	活性态	pH > 5 时, 20 mL HOAc 溶液, pH = 2.88, 25℃振荡 16 h pH < 5 时, 20 mL HOAc 液, pH = 4.93, 25℃振荡 16 h	
优化连续提取法	II	次生碳酸盐结合态	pH > 5 时, 10 mL 1 mol/L NaOAc, pH = 5, 25℃振荡 5 h	[22]
			40 mL 0.5 mol·L ⁻¹ NH ₂ OHHCl, pH = 1.5, 25℃振荡 16 h	
	III	次稳定态	20 mL 8.8 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ , pH = 2~3, 85℃断续振荡 2 h	
			50 mL 1.0 mol·L ⁻¹ CH ₃ COONH ₄ , pH = 2, 25℃振荡 16 h	
	IV	稳定态	HF + HCl + HClO ₄ + HNO ₃ 消解	

2.2. 自由离子活度法(DMT)

自由离子活度法(Donnari Membrane Technique, DMT)采用低浓度的电解质溶液模拟实际体系中的浓度,控制实验体系与周围环境的平衡来准确测定实际体系中的重金属离子活度[26]。赵磊等研究了采自我不同地区的 11 种耕层土壤,发现通过道南膜技术测定的 Cd 自由态浓度与 WinHumicV 模型计算结果吻合较好,具有较好的评价 Cd 生物有效性的作用[27]。DMT 法可以在不影响反应体系平衡的基础上同时测定多金属元素,而且彼此之间不会发生干扰[28]。多数情况下,决定重金属生物有效性和毒性的关键因素是自由态重金属离子浓度,国内学者已开展了大量利用 DMT 法对土壤中 Cd 自由离子活度进行研究的工作,研究发现测试结果与结合模型预测值吻合度很好,能较好的评价 Cd 生物有效性,是目前较好的土壤 Cd 生物有效性评估方法之一[27] [28] [29]。

2.3. 扩散梯度膜测定技术(DGT)

扩散梯度膜测定技术(Diffusive Gradients in Thin-films, DGT)理论依据是 Fick 第一扩散定律。刘小莲等研究发现 DGT 技术能够模拟水稻根部吸收土壤 Cd 过程中土壤固-液释放补给动态过程,与传统化学提取法相比, DGT 技术能更好地预测 Cd 污染土壤中 Cd 的生物有效性[30]。大量关于土壤 Cd 生物有效性的研究表明, DGT 技术提取的 Cd 生物有效态浓度更接近生物可利用态 Cd 的浓度,这种方法综合考虑了环境中的强度、容量等因素,其不仅能避免采样、前处理及提取过程中重金属形态带来的变化原位测定土壤中 Cd 的有效态,而且几乎不受土壤基本性质的影响[30] [31] [32]。因此,考虑到传统方法的不足、环境效应以及土壤性质的影响, DGT 技术可以更好地用于评估土壤 Cd 生物有效性,是未来评价生物有效性以及研究土壤 Cd 污染的重要方法之一。

2.4. 生物学评价法

2.4.1. 植物指示法

Cd 的植物指示法是利用被污染土壤环境中具有指示性作用的植物体内吸收的 Cd 占土壤中 Cd 总量的比值来判断土壤中 Cd 的生物有效性[33]。薛澄泽等利用植物指示法进行土壤 Cd 等的生物有效性研究,取得了良好的效果[34]。目前,已有大量的研究运用植物来评价和指示土壤 Cd 的生物有效性。杨林书等利用小麦幼苗和王朝晖等利用小白菜来分析研究土壤 Cd 的生物有效性,均取得了不错的效果[35] [36]。

2.4.2. 微生物指示法

Cd 的微生物指示法,常用土壤中微生物的生物量、土壤酶活性、ATP 含量以及土壤代谢熵等的一些表观量 Cd 污染土壤的生物学效应[37]。由于不同土壤中微生物在结构和数量上差异巨大,同时对 Cd 的敏感程度也各异,再加上专一性差别导致不同土壤的研究结果之间无可比性,而选取的一种或几种微生物受体是否典型难以控制,同时难以确定其受危害的情况能否反映出整个生态系统环境的状况,结果的准确性也难以判断把握[37] [38] [39]。目前,微生物指示法尚未得到普及,利用微生物评价土壤中 Cd 生物有效性研究较少并且还需要大量的研究论证。总体来看,微生物评价法具有良好的前景,但选择什么微生物作指示,微生物的特性、微生物的生命活动及运动过程与生物有效性的关系是需要解决的关键问题。

2.4.3. 动物指示法

长期在重金属污染地区生存的动物体内的 Cd 含量是一个评价重金属 Cd 生物有效性的理想指标。有学者研究发现放牧动物如马、绵羊等可以用来评价 Cd 等重金属环境污染是否对当地人群造成危害[40]。这种方法直接有效,但要找到相对应并合适的评价动物相对困难,在评价土壤 Cd 生物有效性上可进行更多的研究。

2.5. 体外模拟实验法

除常用方法外, 其他一些常用于生物可给性研究的体外模拟实验法也被用于重金属的生物有效性研究之中。这种方法通过土壤 Cd 对生物的可给量分析来判断 Cd 生物有效性对动物及人体的影响[41]。研究 Cd 的生物可给性和毒性常用的体外模拟实验方法有 SBRC (Solubility Bioaccessibility Research Consortium assay)、SBET (Simple Bioavailability Extraction Test)、PBET (Physiologically Based Extraction Test)和 IVG (In Vitro Gastrointestinal)等。王晓飞等采用 SBET、PBET 和 SGET 3 种体外消化方法对农田 Cd 污染土壤进行了提取效果分析, 结果表明, 3 种方法的模拟消化液对土壤中 Cd 的提取量表现为 SBET > PBET > SGET [42]。目前, 利用体外模拟实验方法研究 Cd 生物可给性、毒性以及生物有效性来判断对生物体的影响越来越重要, 未来在土壤污染治理和预防中将发挥更大的作用。

2.6. 总量预测法

总量预测法是将被污染土壤中某种重金属元素含量的高低作为依据来判断土壤环境中重金属的污染情况的一种方法[43]。袁波等在研究菜地土壤 Cd 的有效态含量及生物有效性时发现 Cd 有效态与全量变化一致, 其总量是有效态含量的主要影响因素[44]。赵小学等将土壤中 Cd 的总量和有效态含量分别进行线性、对数、幂函数回归关系分析, 发现均呈现显著正相关[45]。但朱维晃等通过研究发现, 植物叶中的 Cd 含量与土壤中总 Cd 含量之间的相关性较差, 用土壤中 Cd 总量不能有效评价 Cd 的生物有效性[46]。虽然用总量来预测土壤 Cd 生物有效性存在偏差, 但总量仍是控制土壤 Cd 污染的一个重要方法和指标。大量研究表明, 土壤中 Cd 总量与各种赋存状态之间具有很好的相关性[43] [44] [45] [46]。由此可见, 总量预测法是预测土壤重金属生物有效性以及污染研究的重要方法。在当今土壤 Cd 污染的严峻挑战下, 总量的控制尤为重要。

2.7. 其他方法

随着现代仪器分析方法的迅速发展, 产生了许多新的研究方法。除常用方法外, 其他一些用于重金属行为预测的方法, 如同位素法等, 新型的重金属形态分析方法, 如 X 射线光电子能谱分析(XPS)、X 射线衍射(XRD)、电子探针显微分析技术等研究重金属分子化学组成的方法也被用于 Cd 等重金属的生物有效性研究之中[9]。土壤 Cd 生物有效性常用评估方法优缺点见表 2。

Table 2. The advantages and disadvantages of assessment methods for soil Cd bioavailability

表 2. 土壤 Cd 生物有效性常用评估方法优缺点

方法名称	优点	缺点	参考文献
一步提取法	1) 经济; 2) 快速; 3) 操作简便	1) 提取形态单一; 2) 难分离出非残渣态	[10]
化学提取法	1) 将土壤Cd分为若干赋存形态; 2) 可深入分析Cd在土壤中的形态分布、环境行为与迁移转化	1) 周期长; 2) 从数据上分析生物有效性, 实际作用效果难判断	[10] [21]
自由离子活度法 (DMT)	1) 应用范围较广; 2) 能同时测定多种重金属元素; 3) 对待测体系干扰小	操作复杂	[27] [28] [29]
薄膜扩散梯度技术(DGT)	1) 避免采样、前处理和提取过程中造成的Cd形态的变化; 2) 不受土壤性质的影响	1) 材料需要进口; 2) 成本高	[30] [31] [32]

Continued

	植物指示法	1) 经济; 2) 操作简便; 3) 结论可靠	1) 寻找良好的评价植物较困难; 2) 周期长	[34] [35] [36]
生物学评价法	微生物指示法	1) 传统方法测试快捷方便; 2) 应用前景好	1) 设备昂贵; 2) 测试结果易受环境影响; 3) 选取典型微生物受体困难	[37] [38] [39]
	动物指示法	1) 直接有效; 2) 应用前景好	选取典型动物受体困难	[40]
体外模拟实验法		1) 设计简单; 2) 可控性强; 3) 测试结果可靠	1) 实验周期长; 2) 实验费用高	[41] [42]
总量预测法		1) 操作简单; 2) 周期短; 3) 费用低	1) 不能完全准确反映重金属在环境中的行为和作用; 2) 建立模型困难	[43] [44] [45] [46]

3. 影响土壤中 Cd 生物有效性的主要因素

生物有效性不仅受环境的影响, 也受生物体自身的影响, 包括物理、化学及生物等各个方面, 生物有效性的实质在于研究化学物质与生物体的一种潜在的相互关系, 因此必须将生物体自身与周围环境因素联系起来综合考虑[47]。大量的研究发现, 不同研究区 Cd 的生物有效性与其影响因素的关系不尽相同, 其主要因素是土壤 Cd 元素全量, 其次为 pH、CEC、粘粒含量等, 二者关系复杂[48] [49]。陈辉等研究发现土壤中影响 Cd 各形态分布的重要因素包括有机质含量、总氮、总磷等, 同时 pH 的改变是其他形态转化为有效态的关键因素[50]。土壤 Cd 总量、土壤的理化性质、根际环境等是土壤中 Cd 生物有效性的主要影响因素, 这些因素的改变具有将潜在生物有效性的 Cd 转化为生物有效态的风险, 也可能使 Cd 固定或稳定于土壤中, 在这些因素共同影响下, 土壤 Cd 与环境不断进行着吸附、交换、溶解、沉淀、氧化还原、生物化学等反应而处于一种动态平衡, 而这种动态平衡决定了土壤中 Cd 的生物有效性。土壤 Cd 生物有效性影响因素及机制详见表 3。

Table 3. Major factors influencing soil Cd bioavailability

表 3. 土壤 Cd 生物有效性主要影响因素

影响因素		影响机制	参考文献	
	Cd 总量	土壤受 Cd 污染的情况可以通过土壤中 Cd 总量反映出来, 而 Cd 的形态决定着潜在的环境风险和生物有效性; 一般情况下, 土壤中 Cd 总量大, 其生物有效性高。	[48] [49]	
	pH	1)pH 变化改变土壤溶液中 Cd 的溶解度和形态分布, 随着 pH 的下降, 土壤 Cd 溶解性增强, pH 升高, 土壤 Cd 溶解性降低, 其生物有效性降低。 2)影响土壤有机质溶解性, pH 值升高, 有机质等含量升高, 促进 Cd 的稳定化。 3) pH 升高, 土壤颗粒表面对 Cd 的吸附作用增强, Cd 生物有效性降低。	[50] [51]	
非生物因素	土壤理化性质	氧化还原电位(Eh)	Eh 通过改变 pH 来影响 Cd 生物有效性。通常情况下, Eh 的升高会导致土壤 pH 值的降低, 造成铁锰氧化物结合态 Cd 释放从而增加 Cd 的生物有效性。	[51]
		有机质(SOM)	通过吸附和络合作用使 Cd 形成稳定的化合物, 从而改变 Cd 的移动性及其生物有效性。有机质含量高, 对 Cd 吸附量也大, 同时增加有机质可以促使碳酸盐结合态 Cd 向有机结合态 Cd 的转化, 从而使得重金属 Cd 生物有效性下降。	[13] [52]
		阳离子交换量(CEC)	土壤 CEC 与土壤中有效态 Cd 含量呈显著正相关, 土壤 CEC 越高时, 土壤吸持的 Cd 也就越多, 植物对 Cd 的吸收, 随 CEC 的增加而减少。	[48]
		土壤粒径和黏粒含量	土壤黏粒通过较大表面积吸附和固定土壤中的 Cd。细颗粒土壤中 Cd 生物有效性一般偏高于粗粒级土壤。黏粒较多的土壤, Cd 的生物有效性低。	[53] [54]

Continued

	施肥	化肥(尤其是磷肥)中重金属 Cd 含量高, 溶解性强, 长期大量施肥会增加土壤中 Cd 的总含量, 导致 Cd 生物有效性提高。与化肥种类、化肥施用量等有关。	[55] [56] [57]
非生物因素	根际环境	根际 pH 值变化和根系分泌物引起不同形态 Cd 的释放, 与根系分泌物发生作用而改变土壤中 Cd 的存在形态, 引起 Cd 生物有效性的变化。	[58] [59] [60]
	种植条件	不同的种植条件影响着植物对土壤中的 Cd 的吸收能力。如在种植水稻过程中长期淹水处理可以降低土壤中可交换态、碳酸盐结合态 Cd 含量, 从而减少水稻对 Cd 的吸收。	[61] [62]
	外源离子	外源 Cd 浓度的升高, Cd 各级形态含量均升高, 其中可交换态 Cd 含量变化最大, Cd 的生物有效性升高。当土壤中存在其他金属离子, 如锌离子(Zn^{2+})等, 会促进 Cd 向稳定状态转化; 钙离子(Ca^{2+})等促进 Cd 向有效态转化。	[63] [64]
	植物种类	不同的植物种类及同一植物的不同器官, 由于外部形态及内部结构不一, 吸收 Cd 的生理生化机制各异, 导致对土壤 Cd 的吸收差异大, 土壤 Cd 生物有效性不同。在不同蔬菜中, 叶菜类对 Cd 的吸收富集一般均大于果菜和根菜类, 在叶菜类中又以茼蒿、小白菜的富集作用较强, 包菜较弱。籽粒苋、龙葵、油菜和甘蓝等超富集植物可大大降低土壤 Cd 生物有效性。杨树不同器官间对 Cd 的富集存在着显著差异, 根、茎、叶对 Cd 的富集量大小依次为: 根 > 叶 > 茎。	[65] [66] [67]
生物因素	基因型	同种植物不同基因型对 Cd 的吸收不同。不同的基因型水稻品种对 Cd 的吸收差异很大, 即使在土壤重金属含量严重超标的情况下, 仍存在一些基因型品种的稻米 Cd 含量低于无公害大米标准。	[68] [69]
	生育期	植物不同生育期对 Cd 的吸收不同。如水稻中 Cd 总量积累随生育期的延长而升高。	[70]
	微生物	土壤中微生物及其分泌物影响着土壤中 Cd 的形态分布, 从而影响其生物有效性。细菌等多会提高土壤 Cd 生物有效性。	[71]

4. 土壤 Cd 生物有效性调控措施

土壤遭受 Cd 污染, 对土壤 Cd 生物有效性进行调控常用方法有化学钝化调控法、化学活化调控法、pH、Eh 调控以及农艺修复调控等。

4.1. 化学钝化调控

化学钝化调控通过添加钝化调控剂对土壤进行调控和修复, 比活化技术更具有可操作性和实际意义, 也是土壤调控使用最多的方法。化学钝化调控主要包括无机钝化剂调控、有机钝化剂调控, 通过投加钝化剂调节和改变重金属在土壤中的物理化学性质, 重金属由于发生氧化还原、沉淀、离子交换、吸附、络合、拮抗等一系列化学反应, 其在土壤环境中的可迁移性、生物有效性以及对植物和人体等生物体的毒性大大降低[72]。这种成为农田等土壤重金属污染修复极具前景的修复方法之一, 其具有简便、高效及成本低等优势。常用的化学钝化剂主要类型有无机类、有机类、微生物类及新型复合材料[73]。

4.1.1. 无机钝化剂调控

无机钝化剂主要是通过提高土壤 pH, 使土壤 Cd 与碳酸盐及氢氧化物等形成稳定化合物, 同时增大土壤对 Cd 的吸附量, 以此来降低土壤 Cd 生物有效性及移动性[74]。这种方法对土壤 Cd 达到良好固定效果的同时对土壤质地结构、理化性质影响小。土壤 Cd 常用无机钝化剂调控剂作用机理、优缺点等汇总见表 4。

Table 4. Control of Cd pollution of soil by inorganic passivation agent**表 4.** 土壤 Cd 污染控制常用无机钝化剂

无机钝化剂类型	无机钝化剂名称	调控机理	参考文献
碱性物质	石灰、氢氧化铝、粉煤灰、氧化镁、氢氧化镁等	pH 提高, 形成稳定的 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀	[74] [75] [76] [77]
磷酸盐	羟基磷石灰、氟磷石灰、磷酸二氢钙、磷酸二氢钾、磷酸氢钠磷矿粉等	通过吸附、沉淀等反应, 改变 Cd 在土壤—微生物—动物—植物系统中的形态。	[78] [79] [80]
碳酸盐	石灰石、碳酸镁、碳酸钙镁等	反应形成 CdCO_3 沉淀, 降低 Cd 的可迁移性和生物有效性。	[74] [81]
硫化物	硫化钠、硫化钾、多硫化钠等	与土壤中的 Cd 形成难溶的硫化物沉淀	[82]
硅酸盐	硅酸钠、硅酸钙、硅肥、各类硅酸盐类粘土矿物	与土壤 Cd 可以发生沉淀、吸附或配合等作用降低土壤 Cd 生物有效性。	[83] [84] [85] [86]

4.1.2. 有机钝化剂调控

生物炭、有机肥、有机酸以及农业废弃物等是常用于土壤 Cd 生物有效性的有机钝化调控剂。有机钝化剂调控机理主要是通过表面官能团与土壤 Cd 发生络合作用, 减少 Cd 的迁移性和有效性, 同时改善土壤团聚体的结构, 通过影响土壤的 pH、有机质含量和阳离子交换量等间接地影响 Cd 的生物有效性[73]。土壤 Cd 常用有机调控剂作用机理、优缺点等见表 5。

Table 5. Organic passivation control agents for Cd soil pollution control**表 5.** 土壤 Cd 污染控制常用有机钝化剂

有机钝化剂类型	有机钝化剂名称	调控机理	参考文献
生物炭	药渣生物炭、菌渣生物炭、羊栖菜生物炭以及各种秸秆生物炭等	通过表面基团的配位、吸附、离子交换或沉淀等作用降低土壤孔隙水中 Cd	[87] [88] [89] [90]
有机肥	农家肥、草炭、蚕沙等	通过吸附、络合作用以及改善土壤理化性质降低土壤 Cd 毒性和生物可利用性	[91] [92]
有机酸	风化煤硝基腐殖酸、腐殖酸钾、有机肥腐植酸等	通过吸附、络合及螯合作用生成化合物, 生成物与土壤黏粒结合, 加强吸附效果能力	[93] [94] [95]

4.2. 化学活化调控

通过向土壤中添加化学活化剂先提高土壤 Cd 生物有效性, 提高植物和微生物等对 Cd 的吸收, 已达到降低土壤 Cd 总量和生物有效性的目的。梁小迪等发现耐性细菌与活化剂(有机肥、EDTA、黄腐酸、柠檬酸)可提高土壤 Cd 生物有效性, 提高黑麦草对 Cd 污染土壤的生物修复效果, 具有较好的应用推广前景[96]。化学钝化调控一般周期较长, 常用的活化剂有 EDTA、柠檬酸等。

4.3. pH、Eh 调控

土壤 pH 直接影响着土壤中重金属的有效性, 众多的调控方法也都是通过改变土壤 pH 值来实现。土壤 pH 不仅影响土壤中物质的存在形态和迁移转化, 还影响土壤微生物的活性、有机物的分解、营养元素的释放、植物的生长发育、土壤污染与净化等, 改变土壤 pH 可以改变土壤中重金属的吸附位、吸附表面的稳定性、存在形态和配位性等, 进而影响土壤中重金属的化学行为[97]。邹佳玲等通过盆栽种植实验研究了 pH 值对土壤 Cd 生物有效性的影响, 研究发现随着灌溉水 pH 值的升高, 土壤交换态 Cd 含量有降低的趋势, 升高灌溉水的 pH 值有利于降低植物体的 Cd 含量[98]。随着土壤 pH 升高, 土壤 Cd 的生

物有效性改变,即土壤可交换态 Cd 含量及其占总量百分比下降,而可还原态和残渣态 Cd 含量及其占总量百分比均升高[99]。有研究发现, pH 值需要控制在一定的范围,调控效果才好。土壤溶液中 Cd²⁺浓度随 pH 上升而下降,但 pH 过高又会溶解,离子浓度又会再升高,土壤中交换态 Cd 含量在土壤 pH 小于 6.5 的酸性条件下,随土壤 pH 升高而增加[100]。氧化还原电位是影响土壤中 Cd 的植物有效性的重要因子,而土壤中重金属的形态、化合价和离子浓度都会随土壤氧化还原状况的变化而变化[101]。

4.4. 农艺修复调控

农艺修复调控常用的方式有水肥调控、水分管理、合理种植、品种筛选等。土壤中重金属的植物毒性因土地利用方式与管理措施的不同而有差异,水田土壤中重金属 Cd 等的毒性显著小于同一地区长期无人管理的其他土壤[102]。低量和高量有机肥的施用能够调控土壤中的有效态 Cd,降低植物体内的 Cd 含量[103]。土壤不同水分处理下的水稻籽粒 Cd 含量淹水处理的最低,旱作的最高,顺序依次为:淹水 < 水旱交替 < 对照 < 旱作[104]。林肖在 Cd 污染(5 mg/kg)土壤上采用淹水灌溉、干湿交替灌溉和湿润灌溉三种不同水分管理方式,与淹水灌溉相比,湿润灌溉和干湿交替灌溉提高了土壤有效态 Cd 含量和酸溶态 Cd 含量[105]。长期淹水处理进而降低土壤中 Fe²⁺等还原态阳离子,可促进土壤还原态阳离子与 Cd²⁺对根表离子点位的竞争吸附,可以显著降低稻米中重金属 Cd 的含量,水联合钝化修复处理可以使水稻中的金属 Cd 含量降至最低[106]。合理设计的间作和轮作的农业种植模式也能够降低土壤中重金属的含量,同时使农产品的安全性有一定的保证,且不会影响到正常的农业生产活动[107]。

4.5. 生物调控

生物调控是利用生物体对污染土壤进行修复的过程。生物修复包括动物修复、微生物修复和植物修复[108]。劭承斌等在盆栽试验中,通过人工加入不同浓度的 Cd 污染土壤并投入蚯蚓,在分别种植玉米和黑麦草条件下,研究表明在 Cd (5 mg/kg)的污染土壤中,黑麦草与蚯蚓联用后使污染土壤中 Cd 下降了 64.8%;而玉米与蚯蚓联用后使污染土壤中 Cd 下降 64.2%,联用修复效果显著[109]。另外一些学者发现食用菌,如香菇、平菇等对 Cd 污染土壤具有良好的修复作用[110]。

4.6. 新型材料调控

随着科学技术的不断进步,大量的新型材料,如纳米钝化剂等新型材料被利用到土壤污染的调控和修复之中。毕冬雪等利用腐殖质纳米颗粒对 Cd 污染土壤进行修复,研究发现腐殖质纳米颗粒既可以钝化土壤中的 Cd,也可以活化土壤中的 Cd,其关键在于根据钝化或活化的目标,选择溶解度适当的腐殖质材料[111]。另外一些研究者通过纳米羟基磷灰石对污染土壤 Cd 进行研究,土壤 Cd 生物有效性均得到有效调控[112]。

4.7. 联合调控

联合调控利用多种调控剂和多种调控方法对重金属污染土壤进行调控。詹绍军等研究发现,石灰与猪粪配施对降低土壤有效 Cd 的效果好,而且土壤有效 Cd 含量都随时间的增加而降低[113]。闫家普等研究发现,生物炭和石灰在降低土壤中 Cd 生物有效性方面显著,聚丙烯酰胺(PAM)+生物炭+石灰三者共同施用可以在不对土壤性质造成较大负面影响的前提下,可有效降低土壤中可利用态 Cd 含量[114]。李剑睿通过叶面喷施微肥、水分管理、品种筛选等不同农艺措施联合钝化剂调控水稻土 Cd 污染,改变土壤 pH、Eh 以及 Cd 形态,与对照相比 Cd 生物有效性大大降低[115]。联合调控作用效果优于单一调控,但在复配使用前要考察不同组分的作用机理、兼容性、配比比例,以发挥钝化剂复配后的协同作用[116],不同调控方法联合时也要考虑不同方法之间的作用和可控性。土壤 Cd 常用调控方法优缺点及发展趋势见表 6。

Table 6. Common methods and development trend of soil Cd bioavailability control
表 6. 土壤 Cd 生物有效性常用调控方法及发展趋势

调控方式	常用方法或试剂	调控机理	优缺点	发展趋势	参考文献
钝化剂调控	生物炭、有机肥、有机酸等有机物 碱性物质、磷酸盐、碳酸盐、硫化物、硅酸盐等无机物	吸附、络合、离子交换	优点: 1) 简便高效; 2) 成本低; 3) 材料易得 缺点: 1) 短期内效果显著; 2) 长期稳定性差, 可能引起二次污染	发展重金属单一和复合污染的高效调控剂, 解决重金属长期易释放问题, 单一调控向联合调控发展	[75] [76] [77] [87] [88] [89] [93] [94] [95]
活化剂调控	EDTA、柠檬酸等螯合剂	络合、沉淀	优点: 操作简单 缺点: 1) 周期长; 2) 可能造成二次危害	发展重金属高效活化并能直接与土壤分离的活化剂	[96]
pH、Eh调控	石灰等碱性物质	沉淀、氧化还原	优点: 简便高效 缺点: pH过高毒害植物	发展对土壤作用温和且不破坏土壤理化性质的调控剂	[97] [98] [99] [100] [101]
农艺修复调控	施肥、水分管理、合理种植等	吸附、络合、离子交换	优点: 1) 简单易行; 2) 改善土壤质量; 3) 不造成二次危害 缺点: 周期长	发展完整高效的土壤农艺调控体系	[102]-[107]
生物调控	植物、动物、微生物	吸附、络合、离子交换	优点: 简单易行 缺点: 造成二次危害	寻找重金属单一和复合污染土壤的高效调控生物	[108] [109] [110]
新型材料调控	腐殖质纳米颗粒、纳米羟基磷石灰等纳米颗粒	吸附、络合	优点: 简便高效 缺点: 长期效果差, 可能造成二次污染	解决重金属长期易释放问题, 单一调控向联合调控发展	[111] [112]
联合调控	多种调控剂或多种调控方式联合作用	吸附、络合、离子交换	优点: 1) 可发挥各个组分自身特有的重金属选择性而显著优于单一调控; 2) 改善土壤性质 缺点: 1) 操作复杂; 2) 周期长	研发不同重金属污染土壤完整高效的联合调控体系	[113] [114] [115] [116]

5. 总结

目前常用于土壤 Cd 的生物有效性评价方法有化学提取法、自由离子活度法(DMT)、薄膜扩散梯度技术(DGT)、体外模拟实验法和总量预测法等。总体来看, 化学提取法由于操作简单、经济等特点在实际研究中应用最多; DMT 和 DGT 技术评估效果好, 但一些材料需要进口, 成本高, 在未来有望成为主要评估方法并被广泛使用; 体外模拟实验法可较好评价生物可给性, 对评估包含 Cd 在内的土壤重金属生物效应和毒性以及准确评估土壤和食物中的重金属对人体的健康风险具有重要意义。在评价生物有效性的过程中研究对生物的实际作用效果及影响的同时应该将研究对象与周围环境因素联系起来综合考虑。在土壤 Cd 生物有效性调控方法中, 大多通过改变土壤 pH 值来降低 Cd 迁移性和生物有效性; 新型材料是理想且颇具潜力的调控材料, 具有良好的应用前景; 在众多调控方法中以农艺修复调控和联合调控效果最好, 未来有望形成一套完整高效的调控体系。联合调控中有机无机钝化材料与生物(尤其是微生物和食用菌)联合调控具有良好的应用前景, 也是未来研究的重点方向。

基金项目

国家自然科学基金(41563015); 贵州省高层次创新型人才项目(GZSQCC2018001); 贵州理工学院高层次人才引进项目(XJGC20140606); 贵州省科技支撑计划项目(黔科合支撑[2018]2329); 贵州省教育厅创新群体重大项目(黔教合 KY 字[2016]045); 贵州理工学院大学生创新创业项目(0416093, 0416095, 0417079, 0417240)。

参考文献

- [1] Benson, W.H., Alberts, J.J., Allen, H.E., *et al.* (1994) Bioavailability: Physical, Chemical, and Bioavailability Interactions. Lewis Publishers, Boca Raton, 63-71.
- [2] Nelson, A.T. (1993) Use of Biom in Itoring of Control Toxics in the US, EPA/600/R-3-157 Fish Physiology, Toxicology, and Water Quality Management. *Proceedings of an International Symposium*, Sacramento, 18-19 September 1993.
- [3] Mccarty, L.S. and Mackay, D. (1993) Enhancing Ecotoxicological Modeling and Assessment. Body Residues and Modes of Toxic Action. *Environmental Science & Technology*, **27**, 1718-1728. <https://doi.org/10.1021/es00046a001>
- [4] Lanno, R., Wells, J., Conder, J., *et al.* (2004) The Bioavailability of Chemicals in Soil for Earthworms. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, **57**, 39-47. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2003.08.014>
- [5] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. 生态环境, 2007, 16(5): 1551-1556.
- [6] 胡文. 土壤-植物系统中重金属的生物有效性及其影响因素的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京林业大学, 2008.
- [7] 许超, 夏北成, 吴海宁. 尾矿库尾砂及周边农田土壤重金属形态分布及其生物有效性[J]. 农业环境保护, 2009, 28(11): 2293-2296.
- [8] 唐文忠, 孙柳, 单保庆. 土壤/沉积物中重金属生物有效性和生物可利用性的研究进展[J/OL]. 环境工程学报, 2019(8): 1775-1790.
- [9] 黄涓, 刘昭兵, 谢运河, 纪雄辉. 土壤中 Cd 形态及生物有效性研究进展[J]. 湖南农业科学, 2013(17): 56-61.
- [10] 韩存亮. 地球化学异常与猪粪施用条件下土壤中镉的分布、有效性与风险控制[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国科学院大学, 2012.
- [11] 章明奎, 方利平, 周翠. 污染土壤重金属的生物有效性和移动性评价: 四种方法比较[J]. 应用生态学报, 2006, 17(8): 1501-1504.
- [12] 李非里, 刘从强, 宋照亮. 土壤中重金属形态的化学分析综述[J]. 中国环境监测, 2005, 21(4): 21-27.
- [13] 张夏. 回归模型法推导油菜田土壤 Cd 限值的 uncertainty[J]. 环境科学研究, 2016, 29(8): 1170-1179.
- [14] 张传琦. 土壤中重金属砷、镉、铅、铬、汞有效态浸提剂的研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽农业大学, 2011.
- [15] Feng, M.H., Shan, X.Q., Zhang, S.Z., *et al.* (2005) A Comparison of the Rhizosphere-Based Method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ Extraction Methods for Prediction of Bioavailability of Metals in Soil to Barley. *Environmental Pollution*, **137**, 231-240. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.02.003>
- [16] 曹坤坤, 孙焱, 王孟, 等. 不同有机酸对 2 种污染土壤 Cd 和 Zn 的浸提效果[J]. 长江大学学报(自科版), 2017, 14(22): 49-53.
- [17] 郭继斌, 王莉, 韩娇, 等. 联合浸提法测定土壤有效态镉[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(3): 369-372.
- [18] 孙鸣镛. AB-DTPA 浸提土壤多元素的适用性分析及其测定四种土壤污染元素环境质量标准初探[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2014.
- [19] 徐亚平, 刘凤枝, 蔡彦明, 等. 土壤中铅镉有效态提取剂的选择[J]. 农业环境与发展, 2005, 22(4): 46-48.
- [20] 王晨. 4 种原料制备的生物炭对土壤 Zn、Cd 形态及土壤酶活性的影响[D]: [硕士学位论文]. 泰安: 山东农业大学, 2016.
- [21] 杜传宝. 纳米羟基磷灰石固定污染土壤重金属的应用研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京农业大学, 2010.
- [22] 刘丹丹, 刘菲, 缪德仁. 土壤重金属连续提取方法的优化[J]. 现代地质, 2015, 29(2): 390-396.
- [23] Tessier, A. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, **51**, 844-851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- [24] Kartal, S., Aydin, Z. and Tokalioglu, S. (2006) Fractionation of Metals in Street Sediment Samples by Using the BCR Sequential Extraction Procedure and Multivariate Statistical Elucidation of the Data. *Journal of Hazardous Materials*, **132**, 80-89. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.091>
- [25] Quevauviller, P.H. (1993) Single and Sequential Extraction in Sediments and Soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **51**, 231-235. <https://doi.org/10.1080/03067319308027629>
- [26] Temminghoff, E.J.M. (2000) Determination of the Chemical Speciation of Trace Metals in Aqueous Systems by the Wageningen Donnan Membrane Technique. *Analytica Chimica Acta*, **417**, 149-157. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00935-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00935-1)
- [27] 赵磊, 崔岩山, 杜心, 等. 利用道南膜技术(DMT)研究土壤中重金属自由离子浓度[J]. 环境科学学报, 2005,

25(11): 1565-1569.

- [28] 易丽, 朱咏焯, 洪业汤, 等. 土壤中游离重金属离子的测定——唐南膜平衡法[J]. 地球与环境, 2004, 32(2): 87-91.
- [29] 王瑜, 董晓庆. 利用道南膜技术研究土壤-番茄体系中自由态镉离子浓度[J]. 安庆师范学院学报(自然科学版), 2013, 19(1): 85-88, 92.
- [30] 刘小莲, 杜平, 陈娟, 等. 基于梯度扩散薄膜技术评估稻田土壤中镉的生物有效性[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(12): 2429-2437.
- [31] 陈静. DGT和传统化学法比较研究复合污染土壤中Cd的生物有效性[J]. 环境科学研究, 2014, 27(10): 1172-1179.
- [32] 宋宁宁, 王芳丽, 沈跃, 等. 梯度薄膜扩散技术(DGT)与传统化学方法评估黑麦草吸收Cd的对比[J]. 环境化学, 2012, 31(12): 1960-1967.
- [33] 刘俊华, 张天红, 薛澄泽. 黑麦幼苗法对污泥中元素生物有效性的研究[J]. 陕西环境, 1994(1): 1-4.
- [34] 薛澄泽, 刘俊华, 李宗利, 等. 用黑麦幼苗法测定土壤中污染元素的生物有效性[J]. 环境化学, 1995, 14(1): 32-37.
- [35] 杨林书, 吴婷正, 王宏康. 用小麦幼苗毒性指标标征土壤Cd污染的研究[J]. 农业环境科学学报, 1996(2): 81-85, 93.
- [36] 王朝晖. 小白菜对土壤镉污染的反应及其与土壤性质关系[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中农业大学, 2004.
- [37] 蒋先军, 骆永明, 赵其国. 重金属污染土壤的微生物学评价[J]. 土壤, 2000, 32(3): 130-134.
- [38] 黄立章, 金腊华, 万金保. 土壤重金属生物有效性评价方法[J]. 江西农业学报, 2009, 21(4): 129-132.
- [39] 谢学辉. 德兴铜矿污染土壤重金属形态分布特征及微生物分子生态多样性研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 东华大学, 2010.
- [40] 刘宗平. 环境重金属污染物的生物有效性[J]. 生态学报, 2005, 25(2): 273-278.
- [41] 唐翔宇, 朱永官, 陈世宝. *In Vitro*法评估铅污染土壤对人体的生物有效性[J]. 环境化学, 2003, 22(5): 503-506.
- [42] 王晓飞, 许桂苹, 魏萌萌, 等. 不同体外模拟法提取农田土壤重金属的研究[J]. 江西农业学报, 2016, 28(7): 83-86, 91.
- [43] 元妙新, 林德坡, 潘佑祥, 等. 重金属生物有效性评价方法[J]. 化工设计通讯, 2018, 44(8): 222.
- [44] 袁波, 傅瓦利, 蓝家程, 等. 菜地土壤铅、镉有效态与生物有效性研究[J]. 水土保持学报, 2011, 25(5): 130-134.
- [45] 赵小学, 姚东平, 成永霞, 等. 铅冶炼区土壤重金属总量和有效态含量的函数分析[J]. 中国环境监测, 2017, 33(1): 68-74.
- [46] 朱维晃, 杨元根, 毕华, 等. 海南土壤中Zn、Pb、Cu、Cd四种重金属含量及其生物有效性的研究[J]. 矿物学报, 2004, 24(3): 239-244.
- [47] 窦磊, 周永章, 高全州, 等. 土壤环境中重金属生物有效性评价方法及其环境学意义[J]. 土壤通报, 2007, 38(3): 576-583.
- [48] 崔邢涛, 王学求, 栾文楼. 河北中南部平原土壤重金属元素存在形态及生物有效性分析[J]. 中国地质, 2015, 42(2): 655-663.
- [49] 许炼烽, 郝兴仁, 冯迅湘. 城市蔬菜的重金属污染及其对策[J]. 生态科学, 2000, 19(1): 80-85.
- [50] 陈辉, 郑刘根, 程桦, 等. 淮南顾桥采煤沉陷区土壤中镉的赋存特征及其生物有效性[J]. 中国科学技术大学学报, 2015, 45(5): 388-396.
- [51] 和君强, 刘代欢, 邓林, 等. 农田土壤镉生物有效性及暴露评估研究进展[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(6): 69-82.
- [52] 吴曼, 徐明岗, 徐绍辉, 等. 有机质对红壤和黑土中外源铅镉稳定化过程的影响[J]. 农业环境保护, 2011, 30(3): 461-467.
- [53] 柴世伟, 温琰茂, 张云霓, 等. 广州郊区农业土壤重金属含量与土壤性质的关系[J]. 生态与农村环境学报, 2004, 20(2): 55-58.
- [54] 杨洁. 土壤中重金属的生物有效性分析方法及其影响因素综述[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(2): 217-223.
- [55] 王美, 李书田. 肥料重金属含量状况及施肥对土壤和作物重金属富集的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2014, 20(2): 466-480.
- [56] 刘树堂, 赵永厚, 孙玉林, 等. 25年长期定位施肥对非石灰性潮土重金属状况的影响[J]. 水土保持学报, 2005, 19(1): 164-167.

- [57] 刘秀珍, 马志宏, 赵兴杰. 不同有机肥对镉污染土壤镉形态及小麦抗性的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(3): 243-247, 252.
- [58] 陈雪. 土壤根际铁形态转化和低分子量有机酸对水稻镉吸收的影响[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京农业大学, 2013.
- [59] 徐爱春, 陈益泰. 镉污染土壤根际环境的调节与植物修复研究进展[J]. 中国土壤与肥料, 2007(2): 1-6.
- [60] 沈青群, 胡淦胜, 何荫飞, 等. 镉污染土壤根际环境调节[J]. 河北农业科学, 2010, 14(3): 76-78.
- [61] 李剑睿, 徐应明, 林大松, 等. 水分调控和钝化剂处理对水稻土镉的钝化效应及其机理[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(7): 1316-1321.
- [62] 沈欣, 朱奇宏, 朱捍华, 等. 农艺调控措施对水稻镉积累的影响及其机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(8): 1449-1454.
- [63] 周婷, 南忠仁, 王胜利, 等. 干旱区绿洲土壤 Cd/Pb 复合污染下重金属形态转化与生物有效性[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(6): 1089-1096.
- [64] 李虹呈, 王倩倩, 贾润语, 等. 外源锌对水稻各部位镉吸收与累积的拮抗效应[J]. 环境科学学报, 2018, 38(12): 4854-4863.
- [65] 龙玉梅, 刘杰, 傅校锋, 等. 4 种 Cd 超富集/富集植物修复性能的比较[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(8): 296-300.
- [66] 周海霞, 单爱琴, 孙晓菲, 等. 甘蓝和油菜对镉污染土壤的修复研究[J]. 江苏环境科技, 2008(1): 17-19.
- [67] 冯世静. 几种杨树对土壤镉富集及灰杨的耐镉生理生化特性[D]: [硕士学位论文]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2012.
- [68] 冯文强, 涂仕华, 秦鱼生, 等. 水稻不同基因型对铅镉吸收能力差异的研究[J]. 农业环境科学学报, 2008(2): 447-451.
- [69] 蒋彬, 张慧萍. 水稻精米中铅镉砷含量基因型差异的研究[J]. 云南师范大学学报(自然科学版), 2002(3): 37-40.
- [70] 李正文. 镉处理下不同水稻品种对两种土壤中铅、镉的吸收及其生育期动态[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京农业大学, 2003.
- [71] 王晶. 耐镉细菌与土壤胶体作用对土壤中镉生物有效性的影响[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西大学, 2011.
- [72] Guo, G.L., Zhou, Q.X. and Ma, L.Q. (2006) Availability and Assessment of Fixing Additives for the *in Situ* Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: A Review. *Environmental Monitoring and Assessment*, **116**, 513-528. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-7668-4>
- [73] 殷飞, 王海娟, 李燕燕, 等. 不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(3): 438-448.
- [74] 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.
- [75] 李立平, 邢维芹, 向国强, 等. 不同添加剂对铅冶炼污染土壤中铅、镉稳定效果的研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(7): 1717-1724.
- [76] 周相玉, 冯文强, 秦鱼生, 等. 镁、锰、活性炭和石灰对土壤 pH 及镉有效性的影响[J]. 水土保持学报, 2012, 26(6): 199-203, 208.
- [77] 赵航航, 杨阳, 黄训荣, 等. 低温改性粉煤灰对土壤镉的钝化修复研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(8): 1642-1650.
- [78] 石小娟, 刘玉清, 易悦, 等. 3 种含磷材料修复铜镉复合污染土壤的研究[J]. 湖南农业科学, 2015(4): 116-118, 121.
- [79] 李雅贞, 罗琳, 晏洪铃, 等. 含磷材料对矿区铅镉污染土壤重金属形态转化的影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9(5): 2469-2472.
- [80] 王维, 仓龙, 俞元春, 等. 纳米羟基磷灰石对土壤镉化学形态和水稻镉吸收的影响[J]. 广东农业科学, 2014, 41(9): 83-87.
- [81] 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.
- [82] 喻福涛, 钟乐乐, 商容生, 等. 硫化物对某镉污染水稻土中有效态镉的影响[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(S1): 58-61.
- [83] 王林, 徐应明, 孙国红, 等. 海泡石和磷酸盐对镉铅污染稻田土壤的钝化修复效应与机理研究[J]. 生态环境学报, 2012, 21(2): 314-320.

- [84] 靳辉勇, 齐绍武, 熊文晴, 等. 硅酸盐对镉污染烟田的原位修复效应研究[J]. 青岛农业大学学报(自然科学版), 2017, 34(1): 56-59.
- [85] 徐奕, 赵丹, 徐应明, 等. 膨润土对轻度镉污染土壤钝化修复效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 34(1): 38-46.
- [86] 陈春霞, 卢瑛, 尹伟, 等. 骨粉和沸石对污染土壤中铅和镉生物有效性的影响[J]. 广东农业科学, 2011, 38(14): 60-62.
- [87] 杨惟薇, 张超兰, 曹美珠, 等. 4 种生物炭对镉污染潮土钝化修复效果研究[J]. 水土保持学报, 2015, 29(1): 239-243.
- [88] 安梅, 董丽, 张磊, 等. 不同种类生物炭对土壤重金属镉铅形态分布的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(5): 892-898.
- [89] 蒋艳艳. 生物炭对镉污染土壤中镉形态的影响及其钝化效果[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(24): 5984-5987.
- [90] 马献发, 李伟彤, 孟庆峰, 等. 生物炭对土壤重金属形态特征及迁移转化影响研究进展[J]. 东北农业大学学报, 2017, 48(6): 82-90.
- [91] 黎大荣. 蚕沙和赤泥用于铅镉污染土壤改良的研究[J]. 土壤通报, 2015, 46(4): 977-984.
- [92] 余垚, 张敏, 万亚男, 等. 猪粪对生菜和菠菜吸收和累积镉的影响[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(7): 71-76.
- [93] 齐田田, 余垚, 王琪, 等. 土壤调控剂对镉污染土壤植物修复效率的影响[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(S2): 288-293.
- [94] 谢丹, 徐仁扣, 蒋新, 等. 有机酸对 Cu、Pb、Cd 在土壤表面竞争吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(3): 704-710.
- [95] 白根川, 夏建国, 贺文林, 等. 有机酸作用下黄壤无机纳米微粒对 Cd²⁺吸附动力学特性[J]. 土壤通报, 2017, 48(4): 982-987.
- [96] 梁小迪, 史鼎鼎, 徐少慧, 等. 耐性细菌与活化剂对土壤镉生物有效性的影响[J]. 河南农业科学, 2018, 47(1): 48-53, 108.
- [97] Temminghoff, E.J.M., Van der Zee Sjoerd, E.A.T.M., et al. (1997) Copper Mobility in a Copper-Contaminated Sandy Soil as Affected by pH and Solid and Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, **31**, 1109-1115. <https://doi.org/10.1021/es9606236>
- [98] 邹佳玲, 辜娇峰, 杨文弢, 等. 不同 pH 值灌溉水对土壤 Cd 生物有效性及稻米 Cd 含量的影响[J]. 环境科学学报, 2017, 37(4): 1508-1514.
- [99] 陈楠, 张昊, 杨慧敏, 等. 土壤 pH 对土壤镉形态及稻米镉积累的影响[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2018, 44(2): 176-182, 209.
- [100] 杨忠芳, 陈岳龙, 钱鏞, 等. 土壤 pH 对镉存在形态影响的模拟实验研究[J]. 地学前缘, 2005(1): 252-260.
- [101] 李俊莉, 宋华明. 土壤理化性质对重金属行为的影响分析[J]. 环境科学动态, 2003(1): 24-26.
- [102] 魏明化. 不同土地利用方式与管理措施下土壤重金属对植物种子的生态毒性[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中农业大学, 2012.
- [103] 鲁洪娟. 肥料管理对土壤-作物系统养分和重金属平衡的影响[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [104] 刘彬. 水稻对 Cd 吸收的差异性机理及 Cd 污染土壤农艺修复[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国农业科学院, 2017.
- [105] 林肖. 不同水分管理下硝态氮对镉生物有效性的影响[D]: [硕士学位论文]. 贵阳: 贵州大学, 2017.
- [106] 李朝晖. 农艺措施联合钝化技术对水稻土镉污染修复效应初探[J]. 中国农业信息, 2017(14): 21-22.
- [107] 刘凯. 种植模式对重金属污染农业土壤的生态修复效益评价[D]: [硕士学位论文]. 成都: 四川农业大学, 2011.
- [108] 席晋峰. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 中国金属通报, 2018(12): 271-272.
- [109] 邵承斌. 植物与蚯蚓联合修复镉和镉污染土壤的研究[J]. 三峡生态环境监测, 2016, 1(2): 31-38.
- [110] 刘剑飞, 胡留杰, 廖敦秀, 等. 食用菌生物修复重金属污染研究进展[J]. 应用生态学报, 2011, 22(2): 543-548.
- [111] 毕冬雪, 邓亚娟, 孟凡德, 等. 腐殖质纳米颗粒对镉污染土壤的修复[J]. 环境工程学报, 2018, 12(5): 1295-1302.
- [112] 左清青. 纳米羟基磷灰石对污染土壤镉钝化效应研究[D]: [硕士学位论文]. 保定: 河北大学, 2017.
- [113] 詹绍军, 喻华, 冯文强, 等. 有机物料与石灰对土壤 pH 和镉有效性的影响[J]. 西南农业学报, 2011, 24(3): 999-1003.
- [114] 闫家普, 丁效东, 崔良, 等. 不同改良剂及其组合对土壤镉形态和理化性质的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018,

37(9): 1842-1849.

- [115] 李剑睿. 农艺措施联合钝化技术对水稻土镉污染修复效应研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国农业科学院, 2015.
- [116] 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.