

赤泥、骨炭和石灰对玉米吸收积累 As、Pb 和 Zn 的影响

黄益宗, 郝晓伟

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要:为探索添加剂(赤泥、骨炭和石灰)对土壤重金属的钝化效果,筛选有效的土壤重金属钝化剂,在温室条件下通过土壤盆栽试验研究赤泥、骨炭和石灰对玉米吸收积累 Pb、Zn 和 As 的影响。结果表明,施用不同的改良剂均显著地提高了玉米地上部生物量,其中 5%骨炭处理玉米地上部生物量最大,比对照处理提高 5.3 倍。污染土壤中施用不同的改良剂(5%赤泥、5%骨炭、5%石灰、2.5%赤泥+2.5%骨炭),可导致玉米地上部 Pb 和 Zn 含量分别比对照降低 70.9%~89.1% 和 78.3%~89.7%,根部 Pb 和 Zn 含量分别降低 50.0%~67.5% 和 91.0%~94.3%。应用改良剂对玉米植株 As 含量影响不一样,与对照处理相比,5%赤泥和 2.5%赤泥+2.5%骨炭处理显著地降低了玉米地上部和根部的 As 含量,而 5%骨炭和 5%石灰处理显著地提高了玉米地上部的 As 含量。不同的改良剂应用均显著地降低土壤中 Pb 和 Zn 的植物有效态含量,提高土壤中 As 的植物有效态含量。研究结果表明赤泥、骨炭和石灰是较具有潜力的修复重金属污染酸性土壤的改良剂,为重金属污染土壤钝化修复提供了新材料。

关键词:土壤;重金属;改良剂;吸收积累;玉米

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)03-0456-07 doi:10.11654/jaes.2013.03.008

Effect of Red Mud, Bone Char and Lime on Uptake and Accumulation of As, Pb and Zn by Maize (*Zea mays*) Planted in Contaminated Soil

HUANG Yi-zong, HAO Xiao-wei

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: In order to explore the passivation effect on phytoavailable heavy metals with different amendments (red mud, bone char and lime) and select scientific and effective heavy metals passivator, the effect of red mud, bone char and lime on the uptake and accumulation of lead (Pb), zinc (Zn) and arsenic (As) by maize (*Zea mays*) planted in soil contaminated by heavy metals was studied. Five different treatments were designed: control, 5% red mud, 5% bone char, 5% lime, and 2.5% red mud + 2.5% bone char by weight. The maize was harvested 8 weeks after planting, and the concentrations of As, Pb and Zn in the shoots and roots as well as the amount of phytoavailable heavy metals in the soil was measured. The results showed that the different amendments could all increase the shoot biomass significantly, with the largest increase by the 5% bone char treatment. The amendments decreased the concentration of Pb and Zn in the shoots by 70.9%~89.1% and 78.3%~89.7%, and in root by 50.0%~67.5% and 91.0%~94.3%, respectively, compared with the control. The effect of the amendments on the concentration of As in maize differed compared to the control. As concentrations in both the shoots and roots decreased significantly when treated with 5% red mud and 2.5% red mud + 2.5% bone char, while the concentrations increased markedly when treated by 5% bone char and 5% lime. The applications of different amendments decreased the amount of Pb and Zn in soils that was available for uptake by plants, but increased the availability of As. The results indicated that red mud, bone char and lime are potential amendments for modifying acidic soil contaminated by heavy metals. The study provided new potential materials for remediation of heavy metal contaminated soils.

Keywords: soil; heavy metal; amendments; uptake and accumulation; maize (*Zea mays*)

收稿日期:2012-09-18

基金项目:国家重金属污染治理专项“广西环江县大环江流域土壤重金属污染治理工程项目”;中国科学院院地合作项目“江西省典型矿区及周边土壤重金属污染特征及其联合修复技术研发”;国家水体污染防治与治理科技重大专项(2009ZX07212-001-05)

作者简介:黄益宗(1970—),男,博士,副研,主要从事重金属污染土壤修复研究。E-mail:hyz@rcees.ac.cn

工业化和城市化进程的加快导致大量的重金属污染物进入生物圈,对人类健康和整个生态系统构成严重威胁。土壤环境直接关乎农产品质量安全和人民群众的身体健康,土壤重金属污染已成为世界关注的重要环境问题之一,如何对重金属污染土壤进行有效修复是近年来各国科学家的研究热点。传统的土壤修复方法包括换土法、热处理、电处理或者淋溶冲洗等,这些方法已被证明成本过高,不利于推广应用^[1-2],而原位固定以其易于操作、低成本等特点逐渐成为修复重金属污染土壤的一种替代方案。原位固定是指通过添加各种钝化剂或者改良剂等物质到污染土壤,降低土壤重金属的生物有效性,减少其向食物链迁移,以及降低重金属污染物向水体污染,来达到提高环境安全的目的。经常被用来当作土壤添加剂的物质包括生石灰^[3-5]、磷酸盐^[6-7]和废水处理过程的剩余污泥^[8],还有一些其他工业废弃物如沸石^[9]和钢砂^[10]等。

赤泥(Red mud)是制铝工业从铝土矿中提取氧化铝后的副产物,可以作为工业废气和废水处理的絮凝剂和吸附剂,还可作为某些产品生产工艺的催化剂^[11]。目前国内外对赤泥处置的通用方法是堆存,这将长期占用大量耕地,浪费土地资源。研究表明,赤泥或改性赤泥可以提高土壤pH,有效地降低污染土壤中Pb、Cd、Cr、Cu、Zn等重金属的移动性和生物有效性^[12-13],从而降低土壤重金属对作物的毒害,提高作物产量和品质。冶炼厂附近Pb、Zn、Cd和Cu污染地块施加石灰和赤泥的田间实验结果表明,石灰和赤泥施加显著地提高了土壤的pH值,降低了重金属的生物有效性;石灰和赤泥施加也显著增加了地块上种植的紫羊茅的生物量,实现了污染地块表面的牧草覆盖^[4]。

骨炭(Bone char)是由动物骨骼经炭化去除部分或全部有机物后的产品。骨炭用于去除饮用水中的氟化物已有报道^[14]。Chen等应用来自英国和我国浙江省的两种骨炭研究其对甘蓝菜铅吸收积累的影响,发现骨炭可显著降低甘蓝菜地上植株和根中铅的含量,当施用量为1.6%(*w/w*)时,这两种骨炭分别降低甘蓝菜地上植株和根的铅含量56.0%~75.9%和54.2%~69.8%^[15]。在重金属污染土壤中添加骨炭则可显著地降低水稻根系中的Pb含量^[16]。

赤泥和骨炭在重金属污染土壤中单独应用效果已有一些报道^[4,15,17],但是它们的复合使用情况却还未有报道。本文通过土壤盆栽实验比较赤泥、骨炭和石灰在重金属污染的酸性土壤中单一或复合使用对玉米吸收积累Pb、Zn和As的影响,评价赤泥、骨炭和

石灰等添加剂对污染土壤中重金属的固化效果,为固化剂在污染场地修复的工程应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

土壤样品采自广西环江县大环江沿江尾砂坝坍塌所致重金属污染农田(0~20 cm, 108.26°E, 24.83°N),风干,过2 mm筛备用。土壤pH值3.66,有机质含量24.18 g·kg⁻¹,CEC 11.16 cmol·kg⁻¹,Pb 816.87 mg·kg⁻¹,Zn 614.20 mg·kg⁻¹,As 47.22 mg·kg⁻¹。

1.2 供试赤泥、骨炭和石灰

赤泥购自山东铝业股份有限公司,过100目筛备用,pH值12.61,Pb 71.68 mg·kg⁻¹,Zn 55.13 mg·kg⁻¹,As未检出;骨炭(过50目筛)购自山东滕州化工厂,pH值9.51,Zn 159.89 mg·kg⁻¹,As 4.44 mg·kg⁻¹,Pb未检出;石灰为化学纯Ca(OH)₂。

1.3 供试玉米

玉米品种为鲁单981,选取籽粒饱满、大小均匀的玉米种子若干,用30%的H₂O₂进行消毒10 min,然后用去离子水冲洗2~3遍。将玉米种子置于铺有双层湿润滤纸的培养皿中,并用打有孔隙的保鲜膜覆盖,在25 °C恒温培养箱中催芽过夜。

1.4 实验处理

设置5个处理:对照(CK),不添加任何改良剂;5%(*w/w*)赤泥(5RM);5%骨炭(5BC);5%石灰(5L);2.5%赤泥+2.5%骨炭(2R2B)(按干土重量百分比添加)。实验用盆为直径14 cm、高23 cm的塑料盆,每盆装土2.5 kg。每个处理4个重复。每盆添加1.070 0 g尿素、0.617 5 g硫酸钾和0.807 5 g磷酸二氢钾作为基肥供玉米生长需要(每盆种4株玉米)。每隔2 d用称重法给各处理补充水分,使盆内土壤水分保持在田间持水量的70%。实验在可调节光照和温度的人工温室内进行,各盆随机摆放在培养室内,每隔3 d重新摆放一次,使玉米的生长条件基本保持一致。玉米培养8周后收获。

1.5 样品采集和分析

(1)植物样品:收获时先将整株玉米用自来水冲洗,再用去离子水浸洗。将玉米地上部和根部分开,分别装入牛皮纸袋中于70 °C烘箱中烘干72 h,称取玉米各部分的干重。

植物样品化学分析前需对其进行消化处理^[18]。首先将玉米地上部和根部磨碎,称取0.200 0 g地上或根样品放入干燥洁净的玻璃消煮管中,加入5 mL优

级纯硝酸，在开放式消煮炉 140 °C 控温消解 48 h，同时加入标准物质(GBW07605 国家标准物质中心)对整个消化过程和分析测试过程进行质量控制。消化好的样品用去离子水定容至 25 mL，过滤后用 ICP-OES (OPTIMA 2000, Perkin-Elmer Co., USA) 测定 Pb、Zn 和 P 含量，用原子荧光光度计(海光, AFS-2202E)测定 As 含量。

(2) 土壤样品：收获植物的同时采集玉米根部 2 cm 附近土壤，采用根系抖落的方法收集根区土壤，风干后研磨过 2 mm 筛。土水比 1:2.5 测定各个处理土壤的 pH 值。土壤中有效态重金属含量以 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 进行提取测定^[19]：称取过 0.15 mm 筛土壤 2 g，加入 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 20 mL，转速 65 r·min⁻¹ 振荡提取 2 h, 4000 r·min⁻¹ 离心 15 min，过滤上清液，ICP-OES(OPTIMA 2000, Perkin-Elmer Co., USA) 测定滤液中 Pb 和 Zn 含量，原子荧光光度计(海光, AFS-2202E)测定 As 含量。

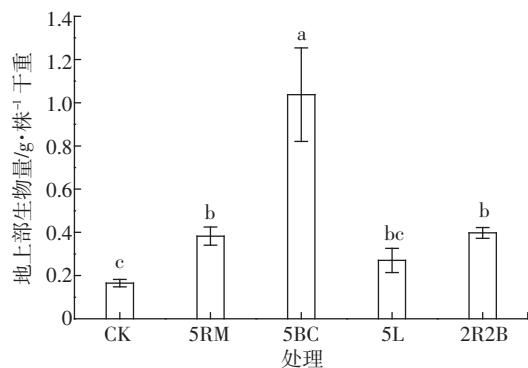
1.6 统计分析

结合 Microsoft Excel 和 SPSS11.5 软件，对不同处理数据进行单因素方差分析(ANOVA)和 Duncan 检验多重比较($P<0.05$)，数据以平均值±标准差表示。

2 结果

2.1 不同改良剂对玉米生物量的影响

由图 1 可知，与对照相比，不同的改良剂均显著地提高了玉米地上部生物量($P<0.05$)。其中以 5% 骨炭处理生物量最大，是对照的 6.3 倍。施用 5% 赤泥、5% 石灰和 2.5% 赤泥+2.5% 骨炭处理的玉米地上部生物量是对照的 1.6~2.4 倍，但三者之间差异不显著。施用改良剂对酸性土壤具有较好的改良作用。5% 赤



不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)，下同

图 1 改良剂对玉米地上部生物量的影响

Figure 1 Effect of different amendments on the shoot biomass of maize

泥、5%骨炭、5%石灰和 2.5%赤泥+2.5%骨炭处理土壤的 pH 值从对照的 3.8 分别升高到 7.0、6.0、7.5 和 6.9(图 2)。

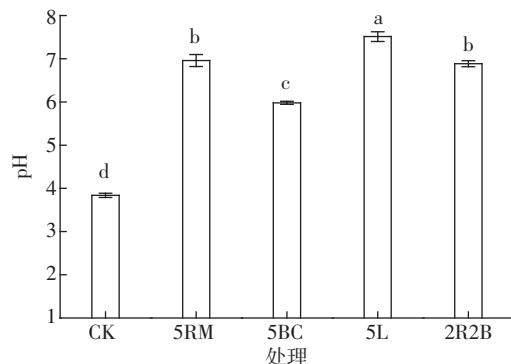


图 2 改良剂对土壤 pH 值的影响

Figure 2 Soil pH changes influenced by different amendments

2.2 不同改良剂对玉米 Pb 含量的影响

与对照相比，不同改良剂处理均显著地降低了玉米根部和地上部的 Pb 含量(图 3)。在 5% 赤泥、5% 骨炭、5% 石灰和 2.5% 赤泥+2.5% 骨炭处理中，玉米根部 Pb 含量分别比对照下降 65.3%、50.0%、67.5% 和 57.8%；地上部 Pb 含量分别比对照下降 85.0%、

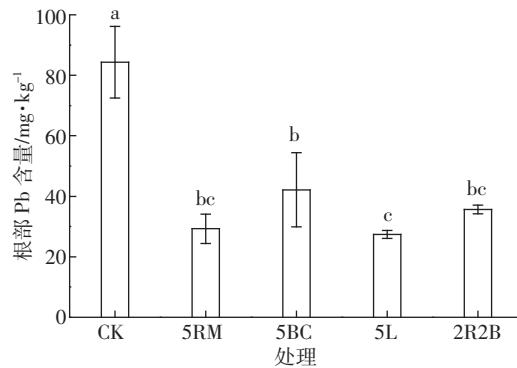
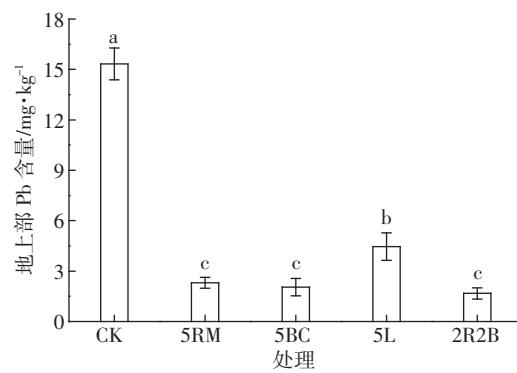


图 3 改良剂对玉米地上部和根部 Pb 含量的影响

Figure 3 Concentration of Pb in shoots and roots of maize influenced by different amendments

86.7%、70.9%和89.1%。不同处理根部和地上部Pb含量比值在5.5~21.3之间,玉米根系是Pb的主要富集器官。

2.3 不同改良剂对玉米Zn含量的影响

与对照相比,不同改良剂均显著地降低了玉米根部和地上部Zn的含量(图4)。在5%赤泥、5%骨炭、5%石灰和2.5%赤泥+2.5%骨炭处理中,玉米根部Zn含量分别比对照下降93.2%、91.0%、94.3%和93.7%;玉米地上部Zn含量分别比对照下降84.3%、79.9%、89.7%和78.3%。

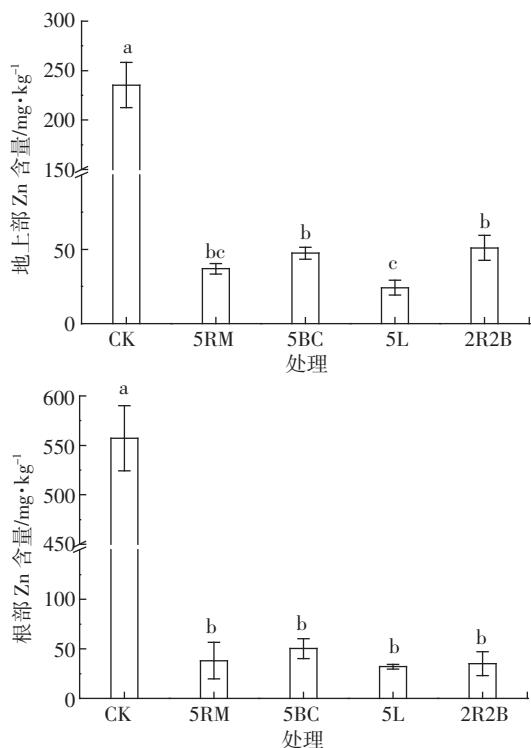


图4 改良剂对玉米地上部和根部Zn含量的影响

Figure 4 Concentration of Zn in shoots and roots of maize influenced by different amendments

2.4 不同改良剂对玉米As含量的影响

不同改良剂对玉米根部和地上部As含量影响表现不一致(图5)。与对照相比,5%赤泥、5%石灰和2.5%赤泥+2.5%骨炭均显著地降低了玉米根部的As含量,分别下降47.4%、45.4%和35.4%。5%骨炭对玉米根部As含量无显著性影响。与对照相比,5%赤泥和2.5%赤泥+2.5%骨炭处理显著降低了玉米地上部As含量,分别下降25.7%和26.0%;5%骨炭和5%石灰处理显著提高了玉米地上部As含量,分别提高44.0%和38.1%。

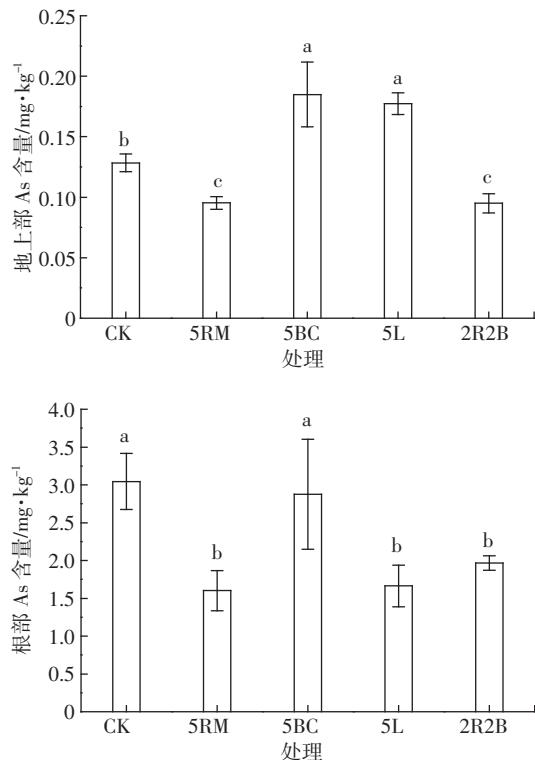


图5 改良剂对玉米地上部和根部As含量的影响

Figure 5 Concentration of As in shoots and roots of maize influenced by different amendments

2.5 不同改良剂对土壤中植物有效态Pb、Zn和As含量的影响

不同改良剂处理土壤0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂提取Pb、Zn和As含量见表1。与对照相比,不同改良剂均显著地降低了土壤中0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂提取态Pb和Zn含量($P<0.05$),从而阻控了玉米对Pb和Zn的吸收,但不同改良剂之间0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂提取态Pb或Zn含量差异不显著($P>0.05$)。与对照相比,不同改良剂均显著地提高了土壤中0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂提取

表1 改良剂对土壤中0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂提取态Pb、Zn和As含量的影响(mg·kg⁻¹)

Table 1 Soil 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ extractable Pb, Zn and As concentration from different amended soils(mg·kg⁻¹)

处理	Pb	Zn	As
CK	31.64±0.13a	49.29±3.27a	0.02±0.00c
5RM	0.01±0.00b	0.04±0.01b	0.04±0.00b
5BC	0.01±0.00b	0.27±0.03b	0.05±0.00b
5L	0.03±0.01b	0.05±0.01b	0.06±0.01a
2R2B	0.01±0.00b	0.00±0.00b	0.04±0.00b

注:平均值±标准误差,n=3,同列不同字母表示Duncan检验多重比较处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

态 As 含量($P<0.05$), 其中 5% 石灰处理 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 提取态 As 含量较其他处理高。

由表 2 可知, 玉米地上部和根部的 Pb 含量分别和土壤中植物有效态 Pb 含量($0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 提取)呈极显著的正相关关系, 说明 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 提取态重金属含量很好地表征了土壤中重金属的植物有效性。玉米地上部和根部的 Zn 含量也分别与土壤的植物有效态 Zn 含量呈极显著的正相关关系, 而玉米地上部和根部的 As 含量均分别与土壤中植物有效态 As 含量呈现不显著的负相关关系。

3 讨论

玉米对 P 的需求量较大, 5% 骨炭处理大幅度提高玉米地上部生物量的主要原因是骨炭施入土壤后释放出的磷酸盐物质满足了玉米植株对 P 的吸收利用(图 6), 从而促进玉米的生长。适宜玉米生长的土壤 pH 为 5.0~8.0, 以 6.5~7.0 为最适宜, 这几种改良剂应用后对土壤 pH 值的改良效果可以较好地满足玉米生长的需要, 从而提高玉米的生物量。对照处理中玉米生物量低的原因可以归结为两个方面:一方面是土壤的酸性胁迫(pH3.8);另一方面是重金属 Pb、Zn 和 As 的复合胁迫。同时, 与对照相比 5% 骨炭处理导致玉米地上部生物量提高 5.3 倍, 对玉米地上部吸收的重金属浓度具有一定的“稀释”作用, 对此稀释效应

则仍需进一步探讨。

赤泥降低玉米对 Pb 吸收的主要机制可能是 pH 升高后土壤中 Pb 从交换态向铁的氧化物结合态的转化^[12]。Gray 等的研究表明, 添加赤泥可有效降低盆栽实验紫羊茅(*Festuca rubra L.*)中 Pb 含量, 向重金属污染地块中添加 5% 赤泥并种植紫羊茅一年后实现了污染地块的植被重建^[4]。骨炭降低玉米对 Pb 吸收的主要机制在于骨炭中磷酸盐类物质在土壤酸性条件下溶解后与 Pb^{2+} 形成了 Pb 的磷酸化物, 此类磷酸化物[如磷氯铅矿 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)\text{Cl}_3$]在各种 pH 条件下热力学稳定性极强, 生物有效性较低^[20~21], 极难被植物吸收利用。Chen 等的研究发现, 向土壤中添加一定量的骨炭显著降低了大白菜(*Brassica campestris L.*)地上部和地下部 Pb 含量^[15]。石灰添加降低玉米对 Pb 的吸收则与土壤 pH 值的升高有关。有研究表明, 石灰和赤泥添加对土壤中重金属活性的影响机制有所不同, 石灰添加处理被钝化的重金属如果再次酸化后较容易被活化, 而赤泥添加处理被钝化的重金属再次酸化后不容易被活化^[17]。可能是赤泥添加固化重金属的机制既存在 pH 依赖性又存在非 pH 依赖性, 重金属阳离子可能会通过固相溶解扩散进入铁铝氧化物胶体的晶格中^[17]。

与 Pb 不同, 玉米不同器官对 Zn 的吸收表现出较弱的分异特性, 对照处理根部 Zn 含量是地上部含量

表 2 土壤中 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 提取态 Pb、Zn 和 As 含量与玉米根部、地上部 Pb、Zn 和 As 含量的相关性

Table 2 Correlation between soil $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 extractable Pb, Zn and As and shoot or root Pb, Zn and As of maize

$0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 提取	Pb		Zn		As	
	地上部	根部	地上部	根部	地上部	根部
Pb	0.97	0.86	—	—	—	—
Zn	—	—	0.95	0.96	—	—
As	—	—	—	—	-0.19	-0.40

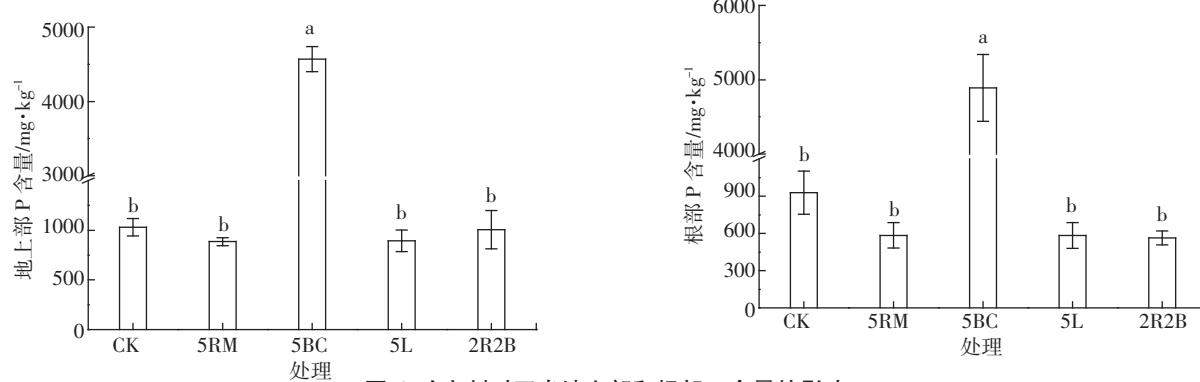


图 6 改良剂对玉米地上部和根部 P 含量的影响

Figure 6 Concentration of P in shoots and roots of maize influenced by different amendments

的2.4倍,其余处理根部和地上部Zn含量差异不显著。不同器官对Zn吸收积累分异特性不明显的原因可能在于Zn是植物生长发育的必需微量元素,Zn对于植物正常的生化代谢是不可或缺的。不同改良剂降低玉米Zn吸收的机制与Pb基本相同,主要存在以下两方面机制^[4]:一是pH依赖机制,实验中所用添加剂皆为碱性添加剂,添加后必然提高土壤的pH值,而pH的升高会增加土壤溶液中的OH⁻,易与阳离子重金属形成氢氧化物,从而降低重金属的生物有效性。pH的升高也会增加土壤胶体表面可变电荷部分负电荷电量,致使土壤胶体对重金属阳离子的吸附量增加;石灰降低玉米吸收Zn的机制主要归结于pH依赖机制。二是非pH依赖机制,改良剂加入的同时也增加了土壤中的胶体类型和数量,使得土壤溶液中的重金属阳离子通过扩散进入胶体晶格被固定,赤泥固定土壤中Zn的主要机制即基于此;或者是改良剂的加入与土壤溶液中的重金属阳离子发生了共沉淀反应,如骨炭的加入使得磷酸根与Zn²⁺发生了共沉淀反应,固定了土壤中活性较高的Zn²⁺部分。

玉米不同器官对As的吸收积累表现出强烈的分异特性,不同处理玉米根部和地上部As含量比值在9.4~23.7之间。玉米对As的吸收主要积累在根部,As从根部向地上部转运较少,这一结果和已有研究结果一致^[22~23]。研究表明,羟基磷灰石的添加导致玉米根系和叶对As的吸收增加,这可能与羟基磷灰石在酸性条件下溶解释放PO₄³⁻有关^[23],基于PO₄³⁻与AsO₄³⁻结构的相似性,PO₄³⁻与AsO₄³⁻竞争土壤胶体表面的吸附位点,PO₄³⁻的增加诱导了AsO₄³⁻的释放^[25]。也有研究表明低As污染条件可诱导土壤中P的释放,从而增加大麦对磷的吸收^[26]。

基于0.01 mol·L⁻¹CaCl₂溶液和土壤溶液离子强度的相似性,已有研究表明0.01 mol·L⁻¹CaCl₂提取土壤重金属含量和植物吸收重金属含量有较好的相关性^[27~28]。土壤中0.01 mol·L⁻¹CaCl₂Pb含量随着不同含磷化合物添加量的增加而降低^[6],向土壤中单一施加赤泥或石灰显著降低了土壤中1 mol·L⁻¹NH₄NO₃提取态Pb和Zn含量^[4],本实验结果和上述研究结果一致。无论是赤泥、骨炭、石灰的单一添加处理还是赤泥和骨炭复合添加处理均显著地降低了土壤中植物有效态Pb和Zn含量,有助于缓解Pb和Zn对玉米根系的毒性,主要原因可能是土壤中添加改良剂固定了活性态的Pb和Zn,从而阻抗了植物对Pb和Zn的吸收。而改良剂的添加却提高了土壤中植物有效态As

含量,增强了As对玉米根系的毒性。As植物毒性提高的原因可能是改良剂添加促进了土壤中As从强结合态向弱结合态转化,导致了土壤As浸出毒性提高。

有研究表明,土壤中0.01 mol·L⁻¹CaCl₂提取态Cu含量与玉米地上部Cu含量呈极显著的相关性^[29]。更多的研究表明,用0.01 mol·L⁻¹CaCl₂提取土壤中的重金属含量可以很好地表征土壤中重金属的植物有效性,因此0.01 mol·L⁻¹CaCl₂提取可以作为评估土壤中重金属风险的一个重要方法^[19,28~30]。本实验的结果也很好地验证了0.01 mol·L⁻¹CaCl₂的提取效果。

4 结论

(1)添加不同的改良剂(赤泥、骨炭、石灰)可提高玉米地上部的生物量。改良剂可显著降低玉米地上部和根部对Pb和Zn的吸收积累。

(2)5%赤泥和2.5%赤泥+2.5%骨炭处理显著地降低玉米地上部和根部对As的吸收积累,而5%骨炭和5%石灰处理显著地提高玉米地上部对As的吸收积累。

(3)玉米地上部和根部Pb和Zn含量与土壤0.01 mol·L⁻¹CaCl₂提取Pb和Zn含量呈极显著的正相关关系,表明0.01 mol·L⁻¹CaCl₂提取重金属含量可以很好地表征土壤中重金属的植物有效性。

参考文献:

- Virkutyte J, Sillanpaa M, Latostenmaa P. Electrokinetic soil remediation—critical overview[J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 289(1~3):97~121.
- Zhou D M, Deng C F, Cang L. Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(3):265~273.
- Geeblen W, Adriano D C, Van der Lelie D, et al. Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilization of lead in soil[J]. *Plant and Soil*, 2003, 249:217~228.
- Gray C W, Dunham S J, Dennis P G, et al. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142:530~539.
- 刘维涛,周启星.不同土壤改良剂及其组合对降低大白菜镉和铅含量的作用[J].环境科学学报,2010,30(9):1846~1853.
- Liu W T, Zhou Q X. Effectiveness of different soil ameliorants in reducing concentrations of Cd and Pb in Chinese cabbage[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30:1846~1853.
- 陈世宝,朱永官,马义兵.不同磷处理对污染土壤中有效态铅及磷迁移的影响[J].环境科学学报,2006,26(7):1140~1144.
- Chen S B, Zhu Y G, Ma Y B. Effects of phosphate amendments on Pb extractability and movement of phosphorus in contaminated soil[J]. *Acta*

- Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(7):1140–1144.
- [7] Melamed R, Cao X, Chen M, et al. Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 305:117–127.
- [8] Farfel M R, Orlova A O, Chaney R L, et al. Biosolids compost amendment for reducing soil lead hazards: A pilot study of Orgro(R). amendment and grass seeding in urban yards[J]. *The Science of the Total Environment*, 2005, 340(1–3):81–95.
- [9] Terzano R, Spagnuolo M, Medici L, et al. Microscopic single particle characterization of zeolites synthesized in a soil polluted by copper or cadmium and treated with coal fly ash[J]. *Applied Clay Science*, 2007, 35(1–2):128–138.
- [10] Mench M, Didier V, Loeffler M, et al. Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilization by chemical agents in a limed silty soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23:58–63.
- [11] Wang S B, Ang H M, Tade M O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes[J]. *Chemosphere*, 2008, 72:1621–1635.
- [12] Lombi E, Zhao F J, Zhang G, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: Chemical assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118:435–443.
- [13] Santona L, Castaldi P, Melis P. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136:324–329.
- [14] Kaseva M E. Optimization of regenerated bone char for fluoride removal in drinking water: A case study in Tanzania[J]. *J Water Health*, 2006, 4(1):139–147.
- [15] Chen S B, Zhu Y G, Ma Y B, et al. Effect of bone char application on Pb bioavailability in a Pb-contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 139:433–439.
- [16] 黄益宗, 胡莹, 刘云霞, 等. 重金属污染土壤添加骨炭对水稻吸收积累重金属的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(6):1481–1486.
Huang Y Z, Hu Y, Liu Y X, et al. Effects of bone char on uptake and accumulation of heavy metals by three rice genotypes (*Oryza sativa* L.) [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(6):1481–1486.
- [17] Lombi E, Hamon R E, McGrath S P, et al. Lability of Cd, Cu and Zn in polluted soils treated with lime, berlingite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37:979–984.
- [18] 黄益宗, 胡莹, 刘云霞. Cr 和 As 复合污染对水稻幼苗吸收积累 Fe, P, As 和 Cr 的影响[J]. 中国科学: 生命科学, 2010, 40(2):175–182.
Huang Y Z, Hu Y, Liu Y X. Combined effects of chromium and arsenic on rice seedlings (*Oryza sativa* L.) uptake and accumulation Fe, P, As and Cr[J]. *Science China: Life Sciences*, 2010, 40(2):175–182.
- [19] Houba V J G, Temminghoff E J M, Gaikhorst G A, et al. Soil analysis procedures using 0.01 mol·L⁻¹ calcium chloride as extraction reagent [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2000, 31:1299–1396.
- [20] Traina S J, Laperche V. Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1999, 96:3365–3371.
- [21] Chrysouli M, Dermatas D, Grubb D G. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: The unclear role of phosphate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144:1–14.
- [22] Miretzky P, Fernandez-Cirelli A. Phosphates for Pb immobilization in soils: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2008, 6:121–133.
- [23] Boisson J, Ruttens A, Mench M, et al. Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils: Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation[J]. *Environmental Pollution*, 1999, 104:225–233.
- [24] Gulz P A, Gupta S K, Schulin R. Arsenic accumulation of common plants from contaminated soils[J]. *Plant and Soil*, 2005, 272:337–347.
- [25] Peryea F J. Phosphate-induced release of arsenic from soils contaminated with lead arsenate[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1991, 55:1301–1306.
- [26] Lambkin D C, Alloway B J. Arsenate-induced phosphate release from soils and its effect on plant phosphorus[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2003, 144:41–56.
- [27] Houba V J G, Lexmond T M, Novozamsky I, et al. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment[M]// Workshop on Leaching/Extraction Tests for Environmental Risk Assessment. Maastricht, Netherlands: Elsevier Science Bv, 1994:21–28.
- [28] Meers E, Samson R, Tack F M G, et al. Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by Phaseolus vulgaris[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2007, 60:385–396.
- [29] Brun L A, Maillet J, Hinsinger P, et al. Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 111:293–302.
- [30] Hodson M E, Valsami-Jones E, Cotter-Howells J D. Bonemeal additions as a remediation treatment for metal contaminated soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34:3501–3507.