

崔红标, 马凯强, 范玉超, 等. 模拟酸雨对羟基磷灰石稳定化土壤镉的分布、可浸出性及生物可给性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7): 1286–1293.

CUI Hong-biao, MA Kai-qiang, FAN Yu-chao, et al. Effects of simulated acid rain on distribution, leachability and bioaccessibility of cadmium in a contaminated soil immobilized by hydroxyapatite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7): 1286–1293.

模拟酸雨对羟基磷灰石稳定化土壤镉的分布、可浸出性及生物可给性的影响

崔红标^{1,2}, 马凯强¹, 范玉超¹, 苏彬彬¹, 胡友彪¹, 周 静²

(1.安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 232001; 2.中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘 要:通过室内土柱淋溶实验,以 0.5%的质量比向镉污染土壤中添加羟基磷灰石(HAP),以不施 HAP 土壤为对照,考察 pH 3.5、4.5 和 5.6 的模拟酸雨对土壤镉的分布、可浸出性、生物可给性及其健康风险的影响。结果表明:酸雨淋溶显著降低了对照处理表层土壤 pH,添加 HAP 增加了土壤对酸雨淋洗的缓冲能力,土壤 pH 较对照高约 1 个单位。对照处理酸雨 pH 的降低加剧了 Cd 在土柱内的下移,但 HAP 处理各土层全 Cd 分别较对照 0~5 cm 和 5~10 cm 土壤高出 8.54~10.0、3.13~3.29 mg·kg⁻¹。对照处理土壤在酸雨作用下可浸出性 Cd 含量从 0~5 cm 的 0.17~0.23 mg·L⁻¹ 增加到 10~20 cm 的 0.61~0.68 mg·L⁻¹,但 HAP 处理各土层可浸出性 Cd 维持在 0.45~0.50 mg·L⁻¹。总体上,对照和 HAP 处理土壤胃液和肠液阶段溶解态 Cd 含量及胃液阶段 Cd 的生物可给性均随酸雨 pH 的降低而降低。与对照相比,HAP 处理土壤增加了胃液和肠液阶段溶解态 Cd 含量及胃液阶段 Cd 的生物可给性,但显著降低了肠液阶段 Cd 的生物可给性。对照和 HAP 处理土壤胃液和肠液阶段无意摄入土壤中 Cd 对儿童的每月允许摄入量 PTMI(Provisional tolerable monthly intake)贡献率均随酸雨 pH 的降低而降低,且 HAP 处理显著高于对照。以上结果表明高强度酸雨淋溶下,HAP 能够有效提高土壤对酸雨的缓冲能力,降低土壤 Cd 的淋失,但增加了表层土壤 Cd 的生物可给性及人体健康风险,需要引起特别关注。

关键词:模拟酸雨;羟基磷灰石;镉;可浸出性;生物可给性

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)07-1286-08 doi:10.11654/jaes.2016.07.009

Effects of simulated acid rain on distribution, leachability and bioaccessibility of cadmium in a contaminated soil immobilized by hydroxyapatite

CUI Hong-biao^{1,2}, MA Kai-qiang¹, FAN Yu-chao¹, SU Bin-bin¹, HU You-biao¹, ZHOU Jing²

(1.School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2.Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: A leaching experiment was conducted to study the distribution, leachability and bioaccessibility of cadmium (Cd) in soil with and without 0.5% (W/W) hydroxyapatite (HAP) amendment, under simulated acid rain (SAR) with pH at 3.5, 4.5 and 5.6. Results showed that soil pH in the control soil was decreased with leaching of SAR, but pH in HAP treated soil increased by about 1 unit compared with the control soil. Decreases in SAR pH increased the migration of Cd to the deeper soil column in the control soil, whereas Cd was strongly fixed in HAP treated soil and the Cd concentrations in 0~5 and 5~10 cm soil were 8.54~10.0 and 3.13~3.29 mg·kg⁻¹ higher than those of the control soil, respectively. In the control soil, leaching of SAR increased TCLP-extractable Cd from 0.17~0.23 mg·L⁻¹ at a depth of 0~5 cm to 0.61~0.68 mg·L⁻¹ at a depth of 10~20 cm, whereas it ranged from 0.45 to 0.50 mg·L⁻¹ at a depth of 0~20 cm in the HAP treated soil. Generally, bioaccessible concentrations and bioaccessibility of Cd in gastric and small intestinal phases decreased with decreasing SAR pH in all soil samples. However, the bioaccessible concentration and bioaccessibility of Cd in gastric and small intestinal phases were higher in the HAP treated soil than in the control soil, but bioaccessibility of Cd in small intestinal phase was lower. In gastric and small intestinal phases,

收稿日期:2015-12-28

基金项目:安徽省高等学校自然科学研究项目(KJ2016A191);中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(SEPR2014-02)

作者简介:崔红标(1985—),男,安徽凤台人,博士,讲师,主要研究方向为土壤重金属污染修复。E-mail: cuihongbiao0554@163.com

the rates of oral ingestion soil Cd to the provisional tolerable monthly intake (PTMI) recommended by WHO in all soils decreased with decreasing of SAR pH, but were higher in the HAP treated soil than in the control soil. These findings indicate that HAP treated soil can effectively increase acid buffer capacity and decrease the leaching loss of Cd. However, the bioaccessibility and health risk from the oral ingestion of soil Cd in HAP treated soil are higher than in the control soil. Thus more attentions should be paid when HAP is used to immobilize Cd in acidic soils.

Keywords: simulated acid rain; hydroxyapatite; cadmium; leachability; bioaccessibility

2015年国土资源部地质调查局《中国耕地地球化学调查报告》显示,我国重金属污染或超标的点位覆盖面积 $7.6 \times 10^6 \text{ hm}^2$, 污染或超标耕地主要分布在南方的湘鄂皖赣区、闽粤琼区和西南区。张小敏等^[1]分析前文献并绘制出我国农田土壤重金属富集现状图,发现亚热带地区出现多个土壤镉(Cd)含量高值区。这些地区正好与国家“十二五”规划划定的14个重金属(主要是镉、砷、铅、铜、锌)土壤污染防治省区中的“广西、江西、湖南”等粮食主产区相重叠。可见,我国南方亚热带酸性土壤地区存在相当面积的Cd高风险土壤,这不但威胁1.2亿 hm^2 耕地红线,而且影响人体健康和社会稳定^[2-4]。另外,我国是世界上降水酸性最强、面积最大的3大酸雨区之一,酸雨主要分布在亚热带红壤地区^[5-6],与重金属污染形势严峻的江西、湖南重叠。因此,对受Cd污染的土壤进行修复时,尤其要考虑酸雨对重金属活性的影响。

目前,针对重金属污染土壤的修复方法主要有客土、土壤淋洗、植物修复、微生物修复和固定化方法等,但是上述方法存在修复周期长、处理成本高、破坏土壤结构甚至造成二次污染等问题^[7]。我国是人口大国,粮食供给形势严峻,只能对一些污染严重、不适宜多数农作物生产的禁产地进行修复治理,对于其他污染或超标农田需要坚持“边生产边修复”策略^[8]。因此,结合我国耕地重金属污染现状,在不干扰农业生产的同时,采用向土壤中添加钝化材料使重金属向低溶解、被固定的低毒形态转化,达到降低污染土壤重金属生物有效性和环境风险的稳定化方法,是当前治理重金属污染耕地较好的方法之一^[9-11]。

以磷基材料为基础的磷灰石、羟基磷灰石、钙镁磷肥等是一类广泛应用于重金属污染土壤修复的钝化材料,其修复基本原理是通过溶解作用等与重金属

形成磷酸盐沉淀,达到降低重金属活性的目的^[12]。羟基磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2, \text{HAP}]$ 是近些年广泛应用于重金属稳定化修复的一种新型材料,其单位晶胞由10个 Ca^{2+} 、6个 PO_4^{3-} 和2个 OH^- 组成。与常规磷肥相比,HAP的优点是含有大量的羟基,磷素释放缓慢,淋出率低,在减缓土壤酸化,降低水体富营养化风险方面具有更好的效果^[11,13-14]。尽管如此,关于酸雨作用下,HAP稳定化污染土壤后,重金属在不同土层的分布及其对人体的健康风险仍不明确,有待进一步研究。基于此,本文主要研究了三种模拟酸雨作用下,HAP稳定化污染土壤Cd在不同土层的分布、可浸出性及其对人体的健康风险,研究结果将为HAP在重金属污染土壤中的修复应用提供基础依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

土壤样品采自江西省鹰潭市中国科学院红壤生态实验站周边水稻田,采样深度为0~20 cm。将土壤置于阴凉通风处风干,去除植物残体,过筛后喷洒 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液,充分搅拌均匀,使土壤全Cd含量达到 $(16 \pm 0.5) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,保持田间持水量的60%,于室温老化1个月后测定其基本理化性质,如表1所示。

实验所用HAP购自南京埃普瑞纳米材料有限公司。pH 7.71,Cu和Cd含量分别为 $5.85 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $38.3 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。HAP为球状,直径小于12 μm ,比表面积为 $42.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

实验所用器皿用10%硝酸溶液浸泡24 h,其中硝酸、醋酸、高氯酸、氢氟酸等为优级纯,柠檬酸、碳酸氢钠、苹果酸、乳酸等为分析纯。

1.2 实验设计

根据对江西省鹰潭地区雨水样品的化学成分分

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of tested soil

pH	有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	碱解氮/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	速效磷/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	速效钾/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	全镉/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	全铜/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	全锌/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	颗粒组成/%		
								2~0.05 mm	0.05~0.002 mm	<0.002 mm
5.31	29.7	143	29.4	125	15.7	21.2	55.9	9.60	80.4	10

析^[15],采用 $\text{SO}_4^{2-}:\text{NO}_3^-$ 摩尔浓度比为 4:1 的 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 混合液为酸雨母液。然后配制 pH 为 3.5、4.5 和 5.6 的淋溶液,分别代表强酸雨、典型酸雨和临界酸雨。

部分风干后的模拟污染土壤不作任何处理,为对照组(UN);另一部分按照土壤质量 0.5% 的比例,采用与土壤直接拌匀的方式添加 HAP,为处理组(HAP)。每种处理组均用 3 种酸雨进行淋溶,每处理 3 个重复,共计 18 个土柱。

1.3 淋溶方法

实验所用淋溶土柱内径 8 cm,高 25 cm,从下到上依次为多孔板、300 目滤网、惰性石英砂、40 目滤网、20 cm 土壤(以实际土壤容重装柱)、40 目滤网、惰性石英砂、中速滤纸、多孔板。土柱结构如图 1 所示。

将土壤装入土柱,放于盛有纯水的容器内通过毛细作用饱和平衡 48 h 后嵌入淋溶架,保持水平 and 高度一致,待土柱水滴不再流出,开始淋溶,并从滴出第一滴淋出液开始记时。

当地年降雨量为 1752 mm,地表径流量取年降雨量的 25%^[16],实际年淋溶量为 $1752 \text{ mm} \times (1 - 0.25) = 1308 \text{ mm}$,根据淋溶柱土壤截面积计算结果,实际年淋溶量取 6 L。流速控制在 $3 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ 左右,即体积流速为 $150 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$,连续淋溶 20 h 后暂停,间歇 24 h 后继续淋溶。淋溶结束后,分层采集 0~5、5~10、10~20 cm 土壤,自然风干后分别过筛测定土壤 pH、全 Cd 等,同时测定土壤 Cd 在胃肠阶段的生物可给性。

1.4 分析方法

土壤 pH(水土比 2.5:1)用玻璃电极测定。土壤碱解氮和速效磷分别按照鲁如坤^[17]和 Olsen 等^[18]方法测

定。土壤速效钾采用醋酸铵浸提,火焰光度法测定。土壤全 Cu、全 Cd 和全 Zn 采用 $\text{HF}-\text{HClO}_4-\text{HNO}_3$ 消煮,原子吸收分光光度法测定。土壤有机质的测定采用重铬酸钾湿式氧化法^[19]。

土壤 Cd 可浸出性采用 TCLP(毒性特征沥滤方法)提取测定,本研究选用试剂 1(吸取 5.7 mL 冰乙酸于 1 L 容量瓶中,加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 64.3 mL 后定容,使 pH 值为 4.88~4.98)。称量 1.5 g 土壤,30 mL 提取液(即液固比 20:1),在常温下 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 18 h, $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min 后过滤,向滤液中加 1 滴浓硝酸酸化待测。

PBET 法(生理学提取实验)模拟实验具体操作参照 Ruby 等^[20]方法。胃液阶段:配制模拟胃液 1 L,内含 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl,加入柠檬酸 0.5 g、苹果酸 0.5 g、乳酸 0.42 mL、醋酸 0.5 mL 和胃蛋白酶 1.25 g,用 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 将 pH 值调到 1.50。将模拟胃液(mL)及土壤样品(g)以 100:1 的比例混合于离心管(50 mL 模拟胃液,0.5 g 土样),每种土壤 3 个平行,置于 37°C 恒温水浴中,同时通入氩气($1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)保持 2 min 模拟胃部的厌氧环境。以 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡,每 20 min 调节溶液 pH 到 1.5,1 h 后吸取 10 mL 反应液到离心管中, $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,用 ICP-MS 测定 Cd 的含量。肠液阶段:向上述反应液中补加 10 mL 胃液,使总体积为 50 mL。然后用 NaHCO_3 将反应液 pH 值调至 7,在每个反应器中加入胰酶 0.025 g、胆盐 0.088 g,同时通入氩气($1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)保持 2 min 模拟肠部的厌氧环境, $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅动 4.0 h。每隔 30 min 测定反应液 pH 值,若升高则滴加 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 维持 pH 值为 7。在小肠阶段开始后 4 h 吸取 10 mL 反应液, $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,用 ICP-MS 测定 Cd 的含量。

1.5 Cd 的生物可给性

在生物可给性模拟胃和小肠阶段实验中,从单位质量土壤中溶出的重金属含量,称为土壤重金属的溶解态含量,由下式计算:

$$C_s = C \times V / M$$

式中: C_s 为溶解态重金属含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C 为人体胃和小肠阶段反应液中可溶态的重金属含量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为反应液体积, L; M 为称取的土壤质量, kg。

生物可给性反映的是土壤中的重金属直接进入人体消化系统中并可以被人体胃肠道溶解的部分,是人体对土壤重金属可能吸收的最大量^[20],由下式计算:

$$\text{BA} = C_s / T \times 100\%$$

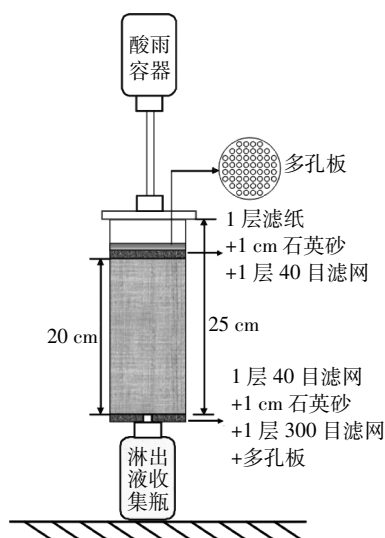


图1 淋溶柱结构图

Figure 1 Diagram of leaching soil column

式中:BA 为土壤重金属生物可给性,%; T 为土壤重金属的总量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.6 口部摄入土壤 Cd 对人体总 Cd 的贡献率

WHO 建议 Cd 的每月允许摄入量(Provisional tolerable monthly intake, PTMI)为 $25\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{月}^{-1}$ ^[21]。无意口部 Cd 摄入对人体 Cd 的 PTMI 贡献率按照下式计算:

$$F=(C_s\times I_R\times 30)/(W_{AB}\times\text{PTMI})\times 100\%$$

式中: F 为口部摄入土壤 Cd 对人体总 Cd 的贡献率,%; I_R 为儿童和成人的无意口部摄入土壤量摄入速率, $200\ \text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[22]; W_{AB} 为人体质量,儿童按 $15.4\ \text{kg}$ (卫生部全国第四次儿童体格发育调查报告中 2~6 岁儿童平均体重)计算,成人(男子)按 $56\ \text{kg}$ 计算^[23]。

1.7 数据处理方法

实验数据采用 Excel 2010 整理后,用 SPSS 19.0 软件对数据进行单因素方差分析,不同处理间的最小显著性差异检验在 $P<0.05$ (LSD)水平上。

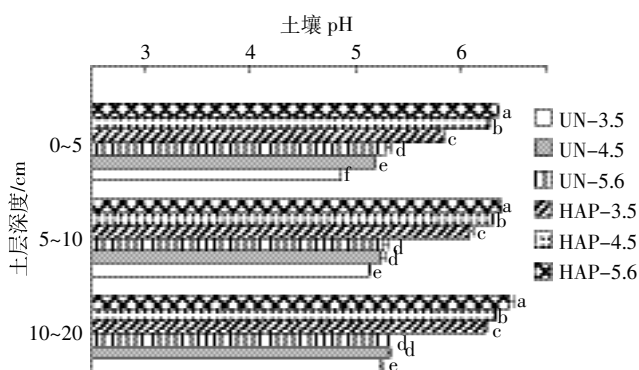
2 结果与分析

2.1 模拟酸雨对不同土层 pH 和全 Cd 分布的影响

如图 2 所示,pH5.6 条件下,对照土壤 pH 不同土层间未表现出显著差异。与 pH5.6 相比,pH4.5 和 3.5 淋溶后对照土壤不同土层 pH 随土层深度的增加而升高,且同一土层土壤 pH 随酸雨 pH 的降低而降低,如 pH3.5 处理下 0~5 cm 土层土壤 pH 较 pH5.6 处理下降了 0.42 个单位。pH5.6 条件下,HAP 处理土壤淋溶后不同土层间 pH 未表现出显著差异,保持在 6.35~6.46。与 pH5.6 相比,pH4.5 和 3.5 淋溶后 HAP

处理土壤同一土层 pH 均随酸雨 pH 的降低而降低,且彼此间达到显著性差异。与对照相比,HAP 处理三种模拟酸雨淋溶后显著提高了不同土层土壤 pH。如在 0~5 cm 土层,HAP-3.5、HAP-5.6 处理土壤 pH 较 UN-3.5 和 UN-5.6 处理土壤 pH 分别提高了 0.97、1.07 个单位。这主要是由于 HAP 是一种碱性物质,其在酸雨作用下会通过溶解作用消耗一定的氢离子,导致土壤 pH 的升高^[24]。另外,在对照和 HAP 处理的土壤中,最上层土壤 pH 最低,且均随土层深度的增加而升高。这可能是由于表层土壤最先接触到酸雨,模拟酸雨通过质子的作用降低土壤 pH,但由于 SO_4^{2-} 和 NO_3^- (模拟酸雨的主要成分)进入土壤后与土壤黏粒表面的 OH^- 发生交换作用,释放出 OH^- 。同时, SO_4^{2-} 可以与黏土矿物及氧化物表面的羟基进行配位交换而促进羟基的释放,这在一定程度上中和了酸雨中的部分 H^+ ,起到缓冲的作用^[25]。所以,短期内酸雨的淋溶不会影响到 5 cm 以下土层,越向下层,这种作用越弱^[26]。同时,研究结果表明在 0~5、5~10、10~20 cm 土层各处理 pH 大小均表现为 $\text{HAP-5.6}>\text{HAP-4.5}>\text{HAP-3.5}>\text{UN-5.6}>\text{UN-4.5}>\text{UN-3.5}$ 。这些结果表明,对照和 HAP 处理土壤 pH 均随酸雨 pH 的降低而降低。其原因是酸雨中大量的 H^+ 易与土壤碱性物质发生反应,且淋溶过程中一些碱性物质会发生迁移,最终破坏了酸碱平衡,使土壤逐渐酸化^[6]。

前人的研究表明,重金属在土壤中的迁移主要发生在被污染的表层,在污染层以下,这种迁移作用非常微弱^[24,27],因此本文主要研究在 0~20 cm 污染土层内 Cd 的迁移特征。如图 3 所示,pH5.6 条件下,对照土壤全 Cd 从 0~5 cm 土层的 $6.86\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 10~20 cm 土层的 $16.2\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,表现出明显的下移。与 pH5.6 相比,pH 4.5 和 3.5 淋溶后对照土壤 Cd 在土柱内也发生下移;且随酸雨 pH 的降低,0~5 cm 土层全 Cd 含量下降,10~20 cm 土层全 Cd 含量增加。pH5.6 条件下,HAP 处理土壤淋溶后不同土层间全 Cd 含量变化较小,维持在 $15.4\sim 15.7\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。与 pH5.6 相比,pH 4.5 和 3.5 淋溶后 HAP 处理土壤不同土层全 Cd 含量未表现出显著差异,表明酸雨 pH 对不同土层全 Cd 含量变化的影响较小。HAP 处理后不同土层全 Cd 基本维持在 $14.6\sim 16.0\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别较对照 0~5、5~10 cm 土层土壤高出 $8.54\sim 10.0\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $3.13\sim 3.29\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。其主要原因可能是由于在 1~6 L 的模拟酸雨淋溶 HAP 处理土壤淋出液中 Cd 的含量维持在 $11.8\sim 92.2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,对照土壤淋出液中 Cd 含量维持在 $332\sim$



同一土层误差线上字母不同表示处理间有显著性差异($P<0.05$); UN-3.5:未处理土壤+pH3.5的酸雨;UN-4.5:未处理土壤+pH4.5的酸雨;UN-5.6:未处理土壤+pH5.6的酸雨;HAP-3.5:0.5% HAP 处理土壤+pH3.5的酸雨;HAP-4.5:0.5% HAP 处理土壤+pH4.5的酸雨;HAP-5.6:0.5% HAP 处理土壤+pH5.6的酸雨。下同

图 2 模拟酸雨作用下不同土层土壤 pH 变化

Figure 2 Changes of pH in different soil depths under SAR

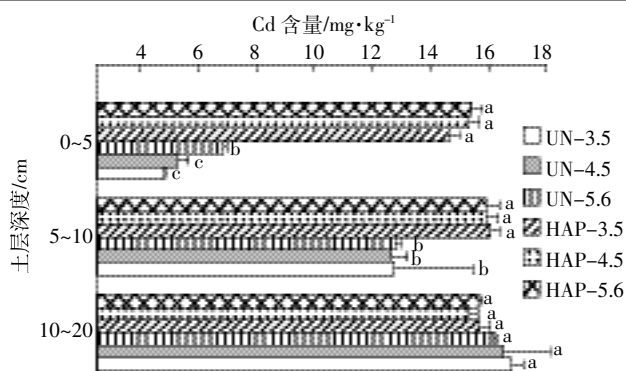


图3 模拟酸雨作用对不同土层土壤全 Cd 的影响

Figure 3 Total Cd in different soil depths under SAR

558 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,显著降低了 Cd 的淋失^[28]。该结果表明酸雨的作用显著增加了对照土壤 Cd 的淋失,且在 0~5 cm 土层,这种淋失作用随酸雨 pH 的降低而增强。与此相同,黄游等^[29]也发现酸雨淋溶加速了土壤中重金属向下的迁移速率。然而,与对照相比,HAP 的添加显著减少了 Cd 的淋失,将大部分 Cd 固定在土体内部。与本研究结果一致,前期的研究^[30]也发现,石灰、磷灰石和木炭的加入能够显著降低土壤溶液中 Cu 和 Cd 的含量,减少重金属的淋失。此外,与 HAP 处理土壤相比,对照土壤全 Cd 出现明显的下移,如 UN-3.5 处理土壤全 Cd 含量由 0~5 cm 土层的 4.83 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 10~20 cm 土层的 16.8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,表明酸雨作用增加了污染土壤对地下水体重金属污染的风险。但是 HAP 在酸雨作用下能够有效减少 Cd 的溶出,降低 Cd 向下层迁移的能力,对南方酸雨区 Cd 污染土壤表现出较好的稳定化效果。

2.2 模拟酸雨对不同土层 Cd 可浸出性的影响

TCLP 是一种用于评估潜在的废物在模拟填埋下是否具有危险废物浸出特征的方法^[31-32]。如图 4 所示, pH6.5 条件下,对照土壤可浸出性 Cd 从 0~5 cm 土层的 0.20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 10~20 cm 土层的 0.68 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

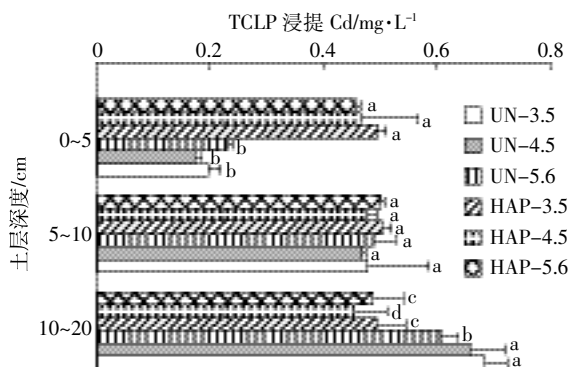


图4 模拟酸雨作用对不同土层可浸出性 Cd 的影响

Figure 4 Leachability of Cd in different soil depths under SAR

与 pH 6.5 相比, pH4.5 和 3.5 淋溶后对照土壤可浸出性 Cd 也随土层深度的增加而增加;且随酸雨 pH 的降低, 10~20 cm 土层可浸出性 Cd 含量增加,但对 0~5、5~10 cm 土层可浸出性 Cd 含量影响较小。pH 5.6 条件下, HAP 处理土壤淋溶后不同土层间可浸出性 Cd 含量变化较小,维持在 0.46~0.50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。与 pH5.6 相比, pH4.5 和 3.5 淋溶后 HAP 处理土壤同一土层可浸出性 Cd 含量未表现出显著差异。

HAP 处理后不同土层土壤可浸出性 Cd 含量分别较对照 10~20 cm 土层土壤低 0.12~0.21 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,与对照 5~10 cm 土层土壤无显著差异。这主要是由于 HAP 能够通过离子交换、络合、金属与 Ca 的共沉淀、金属与无定型晶体的共结晶作用和形成金属磷酸盐方式减少 Cd 的可浸出性^[33]。另外, HAP 处理后不同土层可浸出性 Cd 含量基本维持在 0.46~0.50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表明酸雨 pH 对不同土层可浸出性 Cd 含量影响较小。这可能是由于 HAP 与 Cd 形成的金属磷酸盐 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ 具有较低的溶度积常数 (25 $^{\circ}\text{C}$, $K_{sp}=10^{-33}$),对酸雨具有较高的酸缓冲性能^[34]。先前的研究^[35-36]表明酸雨能够活化土壤中的重金属,进而增加土壤中重金属的活性。但是本实验发现 HAP 处理表层 0~5 cm 土层土壤较对照 0~5 cm 土层土壤高 0.23~0.30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这主要是由于 HAP 处理土壤表层 0~5 cm 土壤 Cd 淋失量显著低于对照土壤,使得其淋溶后土壤总 Cd 显著高于对照处理土壤,导致其可浸出性含量显著增加。

2.3 模拟酸雨对土壤溶解态 Cd 和 Cd 生物可给性的影响

重金属污染土壤不仅对植物和土壤微生物产生显著毒性,还会通过皮肤接触、食物链、口部无意摄入等多种途径进入人体,影响人体健康,其中口部无意摄入重金属已成为影响人体健康的主要途径^[37]。PBET 测试是用来评价污染土壤中污染物对人体的潜在风险的测试方法,目前已经广泛用于评估重金属污染土壤对人体健康的风险^[20,38]。由于表层 0~5 cm 的土壤是人类最可能接触或无意摄入的土壤,本文重点研究了 0~5 cm 土层的 PBET 浸出特征。如表 2 所示, pH5.6 条件下,对照土壤模拟胃液和肠液中溶解态 Cd 含量为 6.05、3.79 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。与 pH6.5 相比, pH4.5 和 3.5 淋溶后对照土壤模拟胃液和肠液中溶解态 Cd 含量随酸雨 pH 的降低逐渐降低。pH5.6 条件下, HAP 处理土壤模拟胃液和肠液中溶解态 Cd 含量分别为 15.3、3.85 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。与 pH5.6 相比, pH4.5 和 3.5 淋溶后 HAP 处理土壤模拟胃液和肠液中溶解态 Cd 含量

均随酸雨 pH 的降低逐渐降低。HAP 处理后模拟胃液和肠液中溶解态 Cd 含量均显著高于对照土壤,其中 HAP-3.5 和 HAP-4.5 处理模拟胃液和肠液溶解态 Cd 含量分别比 UN-3.5 和 UN-4.5 处理高 9.31 、 9.90 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 1.64 、 1.04 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。这主要是由于对照处理 0~5 cm 土层 Cd 全量显著低于 HAP 处理,导致模拟胃液和肠液阶段溶解的 Cd 含量更低。另外,在对照和 HAP 处理的土壤中,模拟胃液和肠液中溶解态 Cd 含量均随淋溶酸雨 pH 的降低而增加,其原因可能是 0~5 cm 土层土壤全 Cd 含量随酸雨 pH 的降低而减少(图 3)。

如表 2 所示,pH5.6 条件下,对照土壤模拟胃液和肠液 Cd 的生物可给性分别为 88.2%和 55.2%。与 pH5.6 相比,pH4.5 和 pH3.5 淋溶后对照土壤模拟胃液 Cd 的生物可给性随酸雨 pH 的降低逐渐增加,但肠液 Cd 生物可给性随酸雨 pH 的降低逐渐降低。pH5.6 条件下,HAP 处理土壤模拟胃液和肠液中 Cd 生物可给性分别为 99.2%和 25.1%。与 pH5.6 相比,pH4.5 和 pH3.5 淋溶后 HAP 处理土壤模拟胃液和肠液 Cd 生物可给性均随酸雨 pH 的降低逐渐降低。HAP 处理后模拟胃液 Cd 生物可给性高于对照土壤,但模拟肠液 Cd 生物可给性低于对照土壤。如 HAP-4.5 和 HAP-5.6 处理土壤肠液 Cd 生物可给性较 UN-4.5 和 UN-5.6 处理分别低 26.8%和 30.1%。这可能是由于 HAP 的添加降低了模拟肠液阶段 Cd 的可浸出性,因此能够有效降低 Cd 的生物可给性。然而,该结果与 Cd 的溶解态浓度的结果差异较大,主要是因为生物可给性受土壤重金属总量影响较大^[20]。与此相类似,崔岩山等^[39]在评价我国不同农田和矿区(全 Cd 差异较大)土壤 Cd 的人体健康风险时,主要采用生物可给性(%)而非溶解态浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)进行分析。但孙晓铎等^[40]采用沸石、磷灰石和石灰稳定化土壤时,由于土壤 Pb 的总量差异较小,其用溶解态浓度和生物

可给性评价 Pb 的风险时,得出一致的评价结论。这些研究结果表明,当土壤重金属全量差异较大时,采用生物可给性能更准确地评价污染土壤的潜在风险。

2.4 模拟酸雨对土壤中 Cd 的人体健康风险评价

如表 3 所示,pH 5.6 条件下,对照土壤胃液阶段无意摄入土壤中 Cd 对成人和儿童的 PTMI 贡献率分别为 2.59%和 9.42%,小肠阶段分别为 1.62%和 5.90%。与 pH5.6 相比,pH4.5 和 pH3.5 淋溶后对照土壤胃液和肠液阶段无意摄入土壤中 Cd 对成人和儿童的 PTMI 贡献率均随酸雨 pH 的降低而降低。pH5.6 条件下,HAP 处理土壤胃液阶段无意摄入土壤中 Cd 对成人和儿童的 PTMI 贡献率分别为 6.54%和 23.8%,小肠阶段分别为 1.65%和 6.00%。与 pH5.6 相比,pH4.5 和 pH3.5 淋溶后 HAP 处理土壤胃液和肠液阶段无意摄入土壤中 Cd 对成人和儿童的 PTMI 贡献率均随酸雨 pH 的降低而降低。与对照相比,HAP 处理后显著增加了模拟胃液和肠液阶段无意摄入土壤中 Cd 对成人和儿童的 PTMI 贡献率。这主要是由于 HAP 处理有效固定了土壤中的 Cd,减少了 Cd 的淋失,导致胃液和肠液阶段溶解态 Cd 含量显著高于对照土壤。另外,与对照相同,HAP 处理土壤模拟胃液和肠液阶段无意摄入土壤中 Cd 对成人和儿童的 PTMI 贡献率均表现为随模拟酸雨 pH 的降低而降低。

本研究结果表明,由于 HAP 处理能够有效固定土壤中的 Cd,使得无意摄入土壤中的 Cd 对成人和儿童的 PTMI 贡献率高于对照处理,表现出较高的健康风险。崔岩山等^[39]的研究发现,在总 Cd 含量为 32.5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的矿区,其模拟胃液无意摄入土壤中 Cd 对成人和儿童的 PTMI 贡献率分别为 7.40%和 26.9%,显著高于本研究中 HAP 处理的土壤;但是总 Cd 含量为 14.3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的矿区土壤,其胃液和肠液无意摄入土壤中 Cd 对成人和儿童的 PTMI 贡献率均低于本研究

表 2 土壤中溶解态 Cd 和 Cd 的生物可给性

Table 2 Dissolved amount and bioaccessibility of soil Cd

处理	溶解态 Cd/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		Cd 生物可给性/%	
	胃液	肠液	胃液	肠液
UN-3.5	4.59±0.30d	1.79±0.36b	94.9±6.8ab	36.9±7.3ab
UN-4.5	5.0±0.07d	2.69±0.40ab	94.7±5.1ab	51.1±11.1a
UN-5.6	6.05±0.14c	3.79±0.58a	88.2±0.5b	55.2±7.5a
HAP-3.5	13.9±0.25b	3.43±0.06a	95.2±0.61ab	23.4±0.1b
HAP-4.5	14.9±0.32a	3.73±0.92a	97.3±0.3ab	24.3±5.4b
HAP-5.6	15.3±0.60a	3.85±0.48a	99.2±1.6a	25.1±3.7b

注:同列不同字母表示处理间差异显著。下同。

表 3 儿童和成人在胃肠阶段可能摄入的 Cd 对 Cd 每月允许摄入量的贡献率(%)

Table 3 Percentages of Cd intake by children and adults from soil to PTMI(%)

处理	贡献率-胃液		贡献率-肠液	
	成人	儿童	成人	儿童
UN-3.5	1.97±0.13d	7.14±0.47d	0.77±0.15b	2.78±0.56b
UN-4.5	2.14±0.03d	7.79±0.11d	1.15±0.17ab	4.18±0.63ab
UN-5.6	2.59±0.06c	9.42±0.22c	1.62±0.25a	5.90±0.90a
HAP-3.5	5.97±0.11b	21.7±0.4b	1.47±0.03a	5.34±0.10a
HAP-4.5	6.39±0.14a	23.3±0.5a	1.60±0.39a	5.81±1.43a
HAP-5.6	6.54±0.26a	23.8±0.9a	1.65±0.21a	6.00±0.75a

中对照和 HAP 处理土壤。可见, Cd 总量接近的土壤可表现出不同的人体健康风险。这主要是由土壤理化性质, 尤其是土壤 pH、有机质、粘粒、CEC 等的差异导致的, 如 Luo 等^[22]和 Hu 等^[41]研究发现土壤中重金属的生物可给性与土壤有机质、粉粒、砂粒和粘粒含量具有极显著相关性。此外, 胃液和肠液无意摄入土壤中 Cd 对儿童的 PTMI 贡献率均显著高于成人, 表明儿童处于较高的环境风险中。因为 PBET 方法仅反映重金属在模拟的人体胃和小肠中的溶解状态, 并非所有溶解态的重金属都能被人体所吸收, 所以基于 PBET 方法得到的评价结论高估了重金属的毒性, 有必要结合其他方法进行综合的评价。此外, 本研究仅考虑了无意摄入这一暴露途径, 仅是初步的研究结果, 需要进一步综合食物链、呼吸和皮肤接触等暴露途径完善风险评价结论。尽管如此, 研究初步表明, HAP 能够有效减少土壤 Cd 向下迁移, 但是其生物可给性和经口无意摄入土壤中的 Cd 对成人和儿童的 PTMI 贡献率均高于对照处理, 仍表现出较高的健康风险, 故需引起特别重视。

3 结论

(1) 酸雨淋溶降低了对照土壤不同土层 pH, 并使 Cd 在土柱内发生下移, 而 HAP 处理土壤提高了土壤对酸雨的缓冲能力, 且 Cd 在土柱内未发生明显的下移。

(2) 酸雨淋溶降低了对照处理表层土壤可浸出性 Cd 含量, 增加了下层土壤可浸出性 Cd 含量, 但是 HAP 处理不同土层土壤可浸出性 Cd 含量受酸雨 pH 影响较小。

(3) 对照和 HAP 处理土壤胃液和肠液阶段溶解态 Cd 含量、经口无意摄入土壤中 Cd 对成人和儿童的 PTMI 贡献率及胃液阶段 Cd 生物可给性均表现为随模拟酸雨 pH 的降低而降低, 且 HAP 处理较对照处理土壤对人体表现出更大的健康风险, 需要引起特别关注。

参考文献:

- [1] 张小敏, 张秀英, 钟太洋, 等. 中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究[J]. 环境科学, 2014, 35(2): 692-703.
ZHANG Xiao-min, ZHANG Xiu-ying, ZHONG Tai-yang, et al. Spatial distribution and accumulation of heavy metal in arable land soil of China[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(2): 692-703.
- [2] 庄国泰. 我国土壤污染现状与防控策略[J]. 中国科学院院刊, 2015, 30(4): 46-52.
ZHUANG Guo-tai. Current situation of national soil pollution and strategies on prevention and control[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2015, 30(4): 46-52.
- [3] 赵其国, 骆永明. 论我国土壤保护宏观战略[J]. 中国科学院院刊, 2015, 30(4): 452-458.
ZHAO Qi-guo, LUO Yong-ming. The macro strategy of soil protection in China[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2015, 30(4): 452-458.
- [4] 周 静, 崔红标. 规模化治理土壤重金属污染技术工程应用与展望: 以江铜贵冶周边区域九牛岗土壤修复示范工程为例[J]. 中国科学院院刊, 2014, 29(3): 336-343.
ZHOU Jing, CUI Hong-biao. Engineering and prospect for remediating large-scale arable land contaminated by heavy metals with "demonstration project of soil remediation on the periphery of Guixi smelter" as example[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2014, 29(3): 336-343.
- [5] 杨 昂, 孙 波, 赵其国. 中国酸雨的分布、成因及其对土壤环境的影响[J]. 土壤, 1999, 31(1): 13-18.
YANG Ang, SUN Bo, ZHAO Qi-guo. The distribution and reasons of acid rain, and its impacts on soil environment[J]. *Soils*, 1999, 31(1): 13-18.
- [6] 徐仁扣. 土壤酸化及其调控研究进展[J]. 土壤, 2015, 47(2): 238-244.
XU Ren-kou. Research progresses in soil acidification and its control[J]. *Soils*, 2015, 47(2): 238-244.
- [7] Marques A P G C, Rangel A O S S, Castro P M L. Remediation of heavy metal contaminated soils: An overview of site remediation techniques[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2011, 41(10): 879-914.
- [8] 党 志, 卢桂宁, 杨 琛, 等. 金属硫化物矿区环境污染的源头控制与修复技术[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2012, 40(10): 83-89.
DANG Zhi, LU Gui-ning, Yang Chen, et al. Source control and remediation of environmental contamination in metal sulfide mine areas[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science)*, 2012, 40(10): 83-89.
- [9] Mahar A, Wang P, Li R H, et al. Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: A review[J]. *Pedosphere*, 2015, 25(4): 555-568.
- [10] 骆永明, 章海波, 涂 晨, 等. 中国土壤环境与污染修复发展现状与展望[J]. 中国科学院院刊, 2015, 30(4): 115-124.
LUO Yong-ming, ZHANG Hai-bo, TU Chen, et al. Soil environment and pollution in China: Current status and prospective research development[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2015, 30(4): 115-124.
- [11] 李剑睿, 徐应明, 林大松, 等. 农田重金属污染原位钝化修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, 23(4): 721-728.
LI Jian-rui, XU Ying-ming, LIN Da-song, et al. *In situ* immobilization remediation of heavy metals in contaminated soils: A review[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(4): 721-728.
- [12] Cao X D, Ma L Q, Rhue D R, et al. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3): 435-444.
- [13] Liu R, Lal R. Potentials of engineered nanoparticles as fertilizers for increasing agronomic productions[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 514: 131-139.

- [14] Montalvo D, McLaughlin M J, Degryse F. Efficacy of hydroxyapatite nanoparticles as phosphorus fertilizer in Andisols and Oxisols[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2015, 79(2):551-558.
- [15] 吴送先. 鹰潭市降水化学组成特征分析[J]. 江西化工, 2011(3): 62-66.
WU Song-xian. Analysis on characteristics of chemical composition of precipitation in Yingtan[J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2011(3):62-66.
- [16] Dai Z M, Liu X M, Wu J J, et al. Impacts of simulated acid rain on recalcitrance of two different soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(6):4216-4224.
- [17] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
LU Ru-kun. Soil agricultural chemical analysis method[M]. Beijing: China Agriculture Sciencetech Press, 2000.
- [18] Olsen S R, Cole C V, Watnabe F S, et al. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate[M]. Washington DC: United States Department of Agriculture, 1954.
- [19] Walkley A, Black I A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method[J]. *Soil Science*, 1934, 37(1):29-38.
- [20] 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.
- [21] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Evaluation of certain food additives and contaminants. WHO Technical Report Series, No. 960[R]. 2011.
- [22] Luo X S, Ding J, Xu B, et al. Incorporating bioaccessibility into human health risk assessments of heavy metals in urban park soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 424:88-96.
- [23] Wang X L, Sato L, Xing B S, et al. Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 350:28-37.
- [24] Wen F, Hou H, Yao N, et al. Effects of simulated acid rain, EDTA, or their combination, on migration and chemical fraction distribution of extraneous metals in Ferrosol[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2):349-357.
- [25] 廖柏寒, 蒋 青. 模拟酸沉降条件下南方森林土壤铝的释放与活化研究[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2000, 26(5):347-351.
LIAO Bai-han, JIANG Qing. Aluminum release and mobilization in five forest soils in Southern China affected by simulated acid deposition [J]. *Journal of Hunan Agricultural University(Natural Science)*, 2000, 26(5):347-351.
- [26] 李 平, 王兴祥. 几种低分子量有机酸淋溶对土壤 pH 和交换性铝的影响[J]. 土壤, 2006, 37(6):669-673.
LI Ping, WANG Xing-xiang. Effects of leaching with low molecular weight organic acids on soil pH and exchangeable aluminum[J]. *Soils*, 2006, 37(6):669-673.
- [27] Hou H, Yao N, Li J N, et al. Migration and leaching risk of extraneous antimony in three representative soils of China: Lysimeter and batch experiments[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(9):1980-1988.
- [28] 马凯强, 崔红标, 范玉超, 等. 模拟酸雨对羟基磷灰石稳定化污染土壤镉/铜释放的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1):67-74.
MA Kai-qiang, CUI Hong-biao, FAN Yu-chao, et al. Effects of simulated acid rain on releases of phosphorus and cadmium in a contaminated soil immobilized by hydroxyapatite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(1):67-74
- [29] 黄 游, 陈 玲, 李宇庆, 等. 模拟酸雨对污泥堆肥中重金属形态转化及其环境行为的影响[J]. 生态学杂志, 2006, 25(11):1352-1357.
Huang You, CHEN Ling, LI Yu-qing, et al. Effects of simulated acid rain on form transformation and environmental behaviors of heavy metals in amended sludge compost[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2006, 25(11):1352-1357.
- [30] 崔红标, 周 静, 杜志敏, 等. 磷灰石等改良剂对重金属铜镉污染土壤的田间修复研究[J]. 土壤, 2010, 42(4):611-617.
CUI Hong-biao, ZHOU Jing, DU Zhi-min, et al. Field remediation of Cu/Cd polluted soil by apatite and other amendments[J]. *Soils*, 2010, 42(4):611-617.
- [31] Li Y, Richardson J B, Walker A K, et al. TCLP heavy metal leaching of personal computer components[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2006, 132(4):497-504.
- [32] Pinto P X, Al-Abed S R, Barth E, et al. Environmental impact of the use of contaminated sediments as partial replacement of the aggregate used in road construction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189(1):546-555.
- [33] Ma Q Y, Traina S J, Logan T J, et al. Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe (II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(7):1219-1228.
- [34] Hamon R E, McLaughlin M J, Cozens G. Mechanisms of attenuation of metal availability in *in situ* remediation treatments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(18):3991-3996.
- [35] Zhang J E, Ouyang Y, Ling D J. Impacts of simulated acid rain on cation leaching from the Latosol in South China[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(11):2131-2137.
- [36] Cao X D, Chen Y, Wang X R, et al. Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil[J]. *Chemosphere*, 2001, 44(4):655-661.
- [37] Izquierdo M, De Miguel E, Ortega M F, et al. Bioaccessibility of metals and human health risk assessment in community urban gardens[J]. *Chemosphere*, 2015, 135:312-318.
- [38] Oomen A G, Hack A, Minekus M, et al. Comparison of five *in vitro* digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(15):3326-3334.
- [39] 崔岩山, 陈晓晨. 土壤中镉的生物可给性及其对人体的健康风险评估[J]. 环境科学, 2010, 31(2):403-408.
CUI Yan-shan, CHEN Xiao-chen. Bioaccessibility of soil cadmium and its health risk assessment[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(2):403-408.
- [40] 孙晓铤, 黄益宗, 钟 敏, 等. 沸石、磷矿粉和石灰对土壤铅镉化学形态和生物可给性的影响[J]. 环境化学, 2013, 32(9):1693-1699.
SUN Xiao-hua, HUANG Yi-zong, ZHONG Min, et al. Effects of zeolite, phosphate rock and limestone on fraction and bio-accessibility of Pb and Zn in soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(9):1693-1699
- [41] Hu X, Zhang Y, Luo J, et al. Bioaccessibility and health risk of arsenic, mercury and other metals in urban street dusts from a mega-city, Nanjing, China[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(5):1215-1221.