

韩云昌,张乃明.施用钝化剂对土壤重金属污染修复的研究进展[J].江苏农业科学,2020,48(10):52-56.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.10.009

# 施用钝化剂对土壤重金属污染修复的研究进展

韩云昌,张乃明

(云南省土壤培肥与污染修复工程实验室/云南农业大学资源与环境学院,云南昆明 650201)

**摘要:**随着对环境污染治理重视度的不断提高,土壤重金属污染的治理与修复已受到各方的广泛关注。对于中轻度污染的土壤而言,化学钝化剂由于其使用便利、见效快等优点而广泛使用。本文结合最近的研究将钝化剂分为无机钝化剂和有机钝化剂 2 类,包括石灰性物质、黏土矿物、含磷材料(无机钝化剂)以及腐殖质物质、生物炭材料(有机钝化剂),总结了几种常见钝化剂的单施及配合施用对重金属铅污染土壤修复的机理和技术,介绍了钝化剂对土壤重金属铅修复的效果和注意事项,并对钝化剂进行土壤重金属污染修复的前景和目前存在的问题进行了总结。

**关键词:**土壤;重金属污染;无机钝化剂;有机钝化剂;修复

**中图分类号:** X53      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1002-1302(2020)10-0052-05

我国工农业不断发展,所带来的土壤重金属污染问题也日益严重。对于农耕地来讲,重金属污染会降低土壤肥力,使农作物产量下降,使作物重金属含量超标,并且重金属会随着降雨而污染地表径流和地下水,破坏水体环境,可能直接毒害植物或通过食物链危害人体及其他动物健康。铅是环境中优先控制的重金属,其毒性大,不会通过化学反应或被微生物降解,并且易在土壤和生物体内富集<sup>[1]</sup>。铅通常存在于含有铜(Cu)、锌(Zn)、银(Ag)的矿石中,并作为这些金属的共同产物而被提取。铅具有极高的可塑性和延展性,并且易于熔炼,其矿石广泛存在。如今,铅在铅酸电池、砵码、白镫、易熔合金、子弹、铅丸(颗粒)、焊料、建筑施工方面广泛应用<sup>[2]</sup>。

铅轻度中毒可能导致血压升高,神经功能减退,虚弱和四肢刺痛<sup>[3]</sup>。铅严重中毒可能会导致肾脏损伤、流产、严重的脑损伤,最终导致死亡。与成年人相比,婴幼儿更容易受到铅中毒的影响,对儿童早期心理发育造成不可弥补的影响<sup>[4]</sup>,即使轻度中毒也会影响婴儿的神经和身体发育。近年铅中

毒事件频发,据公众环境研究中心发布的我国 2005—2015 集体铅中毒事件报告显示,仅 10 年间发生集体铅中毒事件就有 27 起,如 2009 年陕西省凤翔县铅中毒事件、2010 年湖南省郴州市血铅中毒事件、2011 年浙江省绍兴市杨汛桥铅中毒<sup>[5]</sup>等。因此,治理与修复土壤重金属污染,提高土壤环境质量,保障农作物安全,已成为当前的迫切需求。

目前,国内外修复土壤重金属污染的方法主要有物理修复、化学修复、生物修复以及联合修复。化学钝化修复是指向土壤中施加一定量的钝化剂,通过吸附、沉淀、络合、离子交换和氧化还原等一系列反应,最大限度地降低重金属的生物有效性和迁移性,从而达到修复污染土壤的目的。本文综述了国内外土壤重金属钝化修复方面的研究进展,分析了钝化剂修复机理,并指出了目前存在的问题,对以后的钝化修复工作提出了展望。

## 1 土壤重金属污染的现状 & 来源

我国作为一个工业大国,面临的土壤重金属污染问题尤为严峻。我国遭受不同程度重金属污染的土壤已经接近 2 000 万  $\text{hm}^2$ ,其中铅(Pb)、镉(Cd)污染引起的生态环境、食品安全及区域人体健康风险最为严重<sup>[6]</sup>。每年因重金属污染造成的粮食减产高达 1 200 万 t,合计经济损失 200 亿元<sup>[7]</sup>。农业农村部农产品污染防治重点实验室对全国 30 万  $\text{hm}^2$  基本农田保护区的调查显示,重金属超标率 12.1%,粮食重金属超标率 10% 以上<sup>[8]</sup>。污染土壤中,严重污染面积占 8.4%,中度污染面积占

收稿日期:2019-05-08

基金项目:云南省科技惠民计划(编号:2014RA018);云南省科技创新人才计划(编号:2015HC018);云南省科技合作计划-院士专家工作站项目(编号:2015IC022)。

作者简介:韩云昌(1992—),男,山东济南人,硕士,主要从事土壤环境污染与监测研究。E-mail:2441701088@qq.com。

通信作者:张乃明,博士,教授,主要从事土壤质量演变与农业面源污染控制领域研究。E-mail:zhangnaiming@sina.com。

9.7%, 轻度污染面积占 46.7%。

据统计, 全世界铅的平均年排放量是 500 万 t<sup>[9]</sup>, 土壤中重金属铅的来源可分为内源和外源。内源同土壤发育的自然条件有关, 包括成土母质(即土壤背景值, 全国土壤 Pb 的平均背景值为 22.3 mg/kg)、地形地貌、有机质含量等<sup>[10]</sup>。外源即土壤中重金属铅的外来污染源, 又可分为工业污染源和农业污染源。工业污染源主要包括采矿、冶炼、电镀、化工、电子、制革等工业生产中含重金属元素的废气、废水、废渣的排放; 农业污染源主要来自污水灌溉, 农药、化肥的使用以及固体废弃物(工业废渣、污泥等)的农业利用等<sup>[11]</sup>。

## 2 钝化剂修复原理、施用量和效果

### 2.1 无机钝化剂

**2.1.1 石灰性物质** 石灰性物质是指石灰和碳酸钙等碱性物质。石灰性物质一般用来改良土壤的酸碱度, 其钝化机理主要有 2 个, 一是通过提高土壤 pH 值, 减少土壤中  $H^+$  浓度, 增加带负电荷的离子浓度, 加强对重金属的吸附; 二是通过形成氢氧化物或碳酸盐沉淀, 从而达到钝化效果。

杜瑞英等探讨了铅污染菜地土壤施用石灰对白菜-土壤生态系统的影响, 发现施用 1.5、3.0、4.5、6.0 g/kg 石灰, pH 值升高 0.65~1.06, Pb 有效态含量随着石灰施用量的增加降低, 但连种 3 茬后土壤中有效态 Pb 含量分别增加 40.9%、57.5%、121.6%、74.3%, 这也说明石灰钝化具有一定的时效性<sup>[12]</sup>。Yong 等分析比较了不同石灰性物质的钝化效果, 在被 Pb、Cd 污染的土壤中分别施用 10、50 g 的蛋壳、牡蛎壳和碳酸钙, 处理后用 1 mol/L  $CaCl_2$  提取土壤中的铅、镉, 其中 50 g/kg 牡蛎壳处理效果最为明显, 土壤中 Cd 的提取浓度降低 96%, Pb 的提取浓度降低 46.7%<sup>[13]</sup>。在加拿大萨德伯里市, 由于矿产开发和冶炼, 约 30 km<sup>2</sup> 的土壤受到重金属的严重污染, 植被寸草不生, 通过添加生石灰和有机肥, 使得该地区植被得到较好的恢复<sup>[14]</sup>。黎大荣等研究蚕沙与熟石灰配合施用对铅的钝化效果, 在铅污染土壤中施用 2% 蚕沙和 2% 熟石灰, 发现随钝化时间的加长, 钝化效果越明显, 在第 2 周时有机质含量增加 26.9%, pH 值升高 0.61, 有效态 Pb 含量减少 13.1%, 第 4 周时有效态 Pb 减少 24.3%<sup>[15]</sup>。Cao 等研究表明, 在重金属污染土壤中施入磷石灰, 残渣态 Pb、Cu、Zn 分别增加 53%、

13%、15%<sup>[16]</sup>。用 50 g 石灰处理 1 kg 重金属污染土壤, 土壤中 Cd、Cu、Pb、Zn 的浸出量分别减少 61.8%、25.6%、38.5%、20.8%<sup>[17]</sup>。有研究表明, 当施入石灰时, 能够增加土壤颗粒表面电荷, 吸附土壤中的重金属元素, 从而形成沉淀<sup>[18]</sup>。杜彩艳等向土壤中施加 5 g/kg 石灰和 7.5 g/kg 猪粪, 研究石灰与有机物料的配合施用对土壤中重金属的影响, 结果表明, 土壤中 Pb、Cd、Zn 含量分别减少 38.27%、24.34%、29.06%<sup>[19]</sup>。

石灰作为一种碱性物质, 施用在酸性土壤中修复效果更为明显。研究表明, 重金属在酸性土壤中迁移性和生物有效性更高, 施用石灰可以提高土壤 pH 值, 降低重金属的迁移性和生物有效性; 但在强碱性条件下, 由于和羟基形成络合物, 反而增强了重金属的迁移性<sup>[20]</sup>。添加的石灰效果只能维持 20 个月左右, 并且长期施用石灰会破坏土壤团粒结构, 最终可能导致土壤板结。因此, 施用石灰来修复重金属污染土壤时一定要控制石灰用量。

**2.1.2 黏土矿物** 黏土矿物使土壤具有很强的自净能力, 其储量丰富、价格低廉、比表面积大、化学机械稳定性良好、晶层结构特殊、环境兼容性较好, 近年来受到国内外学者的重视, 在重金属污染土壤修复中对其开展了大量的研究<sup>[21]</sup>。

王林等通过室外盆栽试验研究海泡石对土壤重金属的影响, 发现施用 4% 海泡石, 土壤中有效态 Pb 含量减少 13.8%, 在土壤不同形态重金属的研究中, 海泡石使碳酸盐结合态 Pb 的含量略微升高, 但对残渣态 Pb 的含量无明显影响<sup>[22]</sup>。朱健等研究发现, 向铅污染土壤中施加硅藻土不会对土壤的 pH 值和有机质含量等理化性质造成较大改变, 并且能充分将土壤中交换态的铅转化为残渣态, 从而有效固定土壤中的铅, 并降低其生物有效性<sup>[23]</sup>。王林等分析了海泡石与磷酸盐配合施用对铅污染土壤的修复效果, 结果表明, 施用 4% 海泡石和 0.5% 磷酸盐后, pH 值显著升高, 可提取态 Pb 含量降低 47%, 土壤内残渣态 Pb 提高 10%, 该处理降低了 Pb 的生物有效性和迁移能力<sup>[24]</sup>。Gupta 等研究表明, 蒙脱石钝化重金属的机理主要是吸附作用<sup>[25-26]</sup>。

黏土矿物修复土壤重金属污染的效果易受多个因素影响, 如 pH 值、温度、黏土矿物的吸附饱和度和、黏土矿物的粒径、重金属污染程度等<sup>[23]</sup>。因此, 在选用黏土矿物修复土壤重金属污染时, 要选择合适的黏土矿物种类, 并兼顾环境效益、社会效益及

经济效益,制定出切实可行的治理方案,以达到最佳的修复效果<sup>[21]</sup>。

**2.1.3 含磷材料** 众多研究报道了水溶性(磷酸二氢铵、磷酸二铵等)和水不溶性(磷酸盐岩、磷灰石等)含磷材料可以将金属固定在土壤中,从而减少植物吸收和人类摄取,降低重金属在土壤中的迁移性和生物有效性<sup>[27]</sup>。目前含磷材料主要应用于 Pb 的土壤污染修复中<sup>[28]</sup>,含磷材料主要通过吸附重金属或与重金属生成磷酸盐沉淀达到修复效果。

陈春霞等通过盆栽试验研究骨粉对铅镉污染土壤的处理效果,结果表明,添加 1% 骨粉处理效果最佳,显著提高了土壤的 pH 值、EC 值、有效磷含量,土壤中铅和镉的生物有效性及菜心中铅和镉的吸收量显著降低<sup>[29]</sup>。Park 等向磷酸三钙、羟基磷灰石、磷酸盐岩中添加磷酸盐增溶细菌(PSB),以促进不溶性磷酸盐岩中磷酸盐的释放,并分析比较了修复效果,结果表明,3 种含磷材料都有效降低了土壤中提取态铅的含量,添加 PSB 的处理同未添加 PSB 的对照处理相比,土壤中提取态 Pb 含量显著降低<sup>[30]</sup>。王林等采用盆栽试验,研究了新型杂化材料与磷酸盐复配使用对镉铅复合污染土壤的钝化修复效果,结果表明,施用 0.5% 磷酸盐和 0.1% 杂化材料,油菜地上部分和地下部分对 Cd、Pb 的吸收量显著降低 66.79%、65.70% 和 48.62%、42.75%;可提取态 Cd、Pb 分别显著降低 47.68%、46.18%<sup>[31]</sup>。殷飞等研究发现,20% 磷矿粉能使残渣态 Pb、Cu、Zn 及钙型砷含量显著增加,交换态 Cd 和 Zn 以及碳酸盐结合 Zn 含量显著降低<sup>[32]</sup>。李立平等通过盆栽试验研究铅冶炼形成的重金属复合污染石灰性土壤中重金属的稳定方法,结果表明,将磷酸氢二钾(22.6 mmol/kg)和盐酸(18.2 mmol/kg)配合施用,加入盐酸使土壤铅的有效性显著降低,且降低了黑麦草地上部分的 57.9% Pb 含量<sup>[33]</sup>。

土壤中可溶性磷含量过多可能会造成磷流失,导致水体富营养化。并且土壤中的磷浓度过高,有可能增加土壤中砷的移动性和生物的可利用性,引起植物砷吸收的增加<sup>[34]</sup>。因此,在选用含磷材料作为钝化剂时,要确定其含磷量,避免引起二次污染。

## 2.2 有机钝化剂

**2.2.1 生物炭** 生物炭是生物质在完全或部分缺氧、低温或相对低温(< 700 °C)的条件下热分解所产生的一种高碳固体残渣<sup>[35]</sup>。生物炭修复土壤重金属的机理主要为离子交换、共沉淀、物理吸附和

表面络合<sup>[36]</sup>。生物炭有多孔结构且表面丰富的含氧官能团,可吸附土壤中的重金属,能起到固定重金属的作用;其作为制作原料来源广泛,如植物、农林废弃物等,可以“以废治废”,并且提高作物产量<sup>[37-39]</sup>。

Jiang 等添加由水稻秸秆制成的生物炭,随着生物炭添加量的增加,有效 Cu 和 Pb 分别减少 19.7% ~ 100% 和 18.8% ~ 77.0%,可还原态铅较不用生物炭处理的对照分别高 2 ~ 3 倍<sup>[40]</sup>。唐行灿等在 400、700 °C 条件下制备了秸秆生物炭,施加这 2 种秸秆生物炭后,土壤 pH 值分别增加 0.14 ~ 0.52 和 0.27 ~ 0.78<sup>[41]</sup>。施加 2 种生物炭均可使土壤中的重金属钝化,降低白菜对重金属的吸收量。Park 等研究了鸡粪同绿色废弃物制备的生物炭配合施用对 Cd、Cu、Pb 污染土壤的修复效果,结果表明,在土壤中种植的印度芥菜对 3 种重金属的吸收量明显降低,并且随着生物炭使用量的增加,印度芥菜中 Pb、Cd 的积累量都明显减少<sup>[42]</sup>。Hua 等研究表明,当用生物炭处理堆肥化污泥后,其提取态 Cu 和 Zn 含量分别降低 44.4% 和 19.3%<sup>[43]</sup>。Chen 等的研究也表明,在猪粪堆肥过程中,随着生物炭用量的增加,其 Cu 和 Zn 的迁移性降低<sup>[44]</sup>。Uchimiya 等研究也发现,加入生物炭引起的土壤 pH 值升高会促进土壤中的 Cd、镍(Ni)的固定量<sup>[45]</sup>。

生物炭是一种新型的钝化剂,其研究主要以盆栽试验为主,缺乏应用于田间的研究。并且制备生物炭的原料多,制备条件(如温度)不一,导致制成的生物炭的性质及效果也有一定的差异<sup>[46]</sup>。因此,选用生物炭修复土壤重金属污染时,要在综合分析土壤污染状况以及不同原料制备生物炭的成本的前提下选择最优的修复方案<sup>[38]</sup>。

**2.2.2 腐殖质** 腐殖质通过富含的腐殖酸与污染土壤中的重金属离子络合,提高土壤 pH 值,增加土壤表面可变电荷,增强吸附作用<sup>[47]</sup>。

李丽明等研究了腐殖质中提取的胡敏素对铅污染土壤的修复效果,结果表明,施用 1%、2% 胡敏素钝化 30 d 后,可交换态 Pb 含量从 15.79% 分别降为 1.44%、1.22%<sup>[48]</sup>。当胡敏素投加量为 1% 时,土壤中残渣态 Pb 由 2.64% 上升到 18.86%。吴烈善等分析比较了腐殖质单施、腐殖质与石灰配合施用、腐殖质与磷肥配合施用对 Pb、Cd、Cu、Zn 污染土壤的修复效果,结果表明,单施 2% 腐殖质对 Pb、Cu、Zn 钝化效率分别为 13.61%、11.18%、1.43%。

但 Cd 的浸出毒性浓度由 1.33 mg/L 上升至 1.57 mg/L,可见腐殖质对 Cd 有活化作用;经 2% 腐殖质和 2% 石灰复配处理后,土壤中 Pb、Cu、Cd、Zn 都得到了有效的稳定,稳定效率均超过 90%;在 2% 腐殖质和磷肥(过磷酸钙,按物质的量之比 P:Pb=0.6 施加)复配处理中发现仅对铅有效,稳定效率达 80% 以上,腐殖质和石灰的配合施用是其中最有效的处理<sup>[49]</sup>。

腐殖质作为一种新型的有机修复材料,除了修复土壤重金属污染,还可修复土壤中的有机污染<sup>[50-51]</sup>,所以具有很高的开发利用价值。但是,腐殖质作为一种复杂的有机物,仍然有许多问题须要进一步探讨。首先是腐殖质的提取与纯化,采用的方法和技术都不一致,国际上还没有统一的标准方法,造成研究结果有差异;其次是腐殖质对污染物的吸附机制不确定,无法为修复工程材料的开发提供理论依据<sup>[50]</sup>。因此,解决这些问题,对土壤污染的治理与修复具有重要的意义。

### 3 展望

目前,我国对土壤重金属铅污染的钝化修复技术展开了广泛的研究,并且取得了一些可观的进展,但是仍有一些不足之处,今后研究的重点可集中在以下几个方面:

(1)试验成果的大田应用问题。目前多数的研究处于实验室阶段,大田与室内相比自然条件复杂,因此所取得的研究成果很难实际应用。可见,进行更多的大田试验,才能取得更加有效的研究成果。

(2)最佳钝化时间问题。对于农耕地来说,施入钝化剂后,须钝化一段时间后才能进行农作物的耕种。由于钝化时间不明确,如钝化时间过短,无法将重金属的迁移性和生物有效性降到最低,导致农作物吸收的重金属过多;过长的钝化时间足以降低重金属的迁移性和生物有效性,但可能会错过农作物的最佳种植时期,因此明确最佳的钝化时间,对农耕地的重金属污染修复具有一定的意义。

(3)修复的长期稳定性问题。化学钝化修复只是改变了重金属在土壤中的存在形态,并没有改变重金属的总量,随着时间的推移和环境的不断改变,土壤中的重金属形态会改变甚至活化其他重金属形态。因此,重金属的稳定时间是钝化修复的关键。

(4)钝化剂对植物的影响。污染土壤中施入钝化剂后,不可避免地会对植物的生理过程造成影响,如光合作用、水解、植物养分吸收、向性、植物激素的合成等。对于农耕地来讲,钝化剂对作物产生的影响更须要进行研究,如作物的光合作用、呼吸作用、吸水和蒸腾作用,各项生命活动所需的酶的活性以及叶绿素、类胡萝卜素和三磷酸腺苷(ATP)的合成等。

### 参考文献:

- [1] 韦树燕,黄宇妃,宋波. 重金属污染土壤化学钝化剂应用研究进展[J]. 资源节约与环保,2013(6):143-144.
- [2] Cheng H F, Hu Yua N. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: a review [J]. Environmental Pollution,2010,158(5):1134-1146.
- [3] Jennings A A. Analysis of worldwide regulatory guidance values for the most commonly regulated elemental surface soil contamination [J]. Journal of Environmental Management,2013,118:72-95.
- [4] Godwin H A. The biological chemistry of lead[J]. Current Opinion in Chemical Biology,2001,5(2):223-227.
- [5] 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(8):1419-1424.
- [6] 陈英旭,陈新才,于明革. 土壤重金属的植物污染化学研究进展[J]. 环境污染与防治,2009,31(12):42-47.
- [7] 杨苏才. 土壤重金属污染现状与治理途径研究进展[J]. 安徽农业科学,2006,34(3):549-552.
- [8] 周启星,宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京:科学出版社,2004.
- [9] 李法云,藏树良,罗义. 污染土壤生物修复技术研究[J]. 生态学杂志,2003,22(1):35-39.
- [10] 蔡美芳,李开明,谢丹平,等. 我国耕地土壤重金属污染现状与防治对策研究[J]. 环境科学与技术,2014(S2):223-230.
- [11] 刘永红,姜冠杰,杨海征,等. 土壤重金属污染及其修复技术研究进展[C]//中国土壤学会第十一届全国会员代表大会暨第七届海峡两岸土壤肥料学术交流研讨会论文集(下). 北京:中国土壤学会,2008:7.
- [12] 杜瑞英,王艳红,唐明灯,等. 石灰对铅污染土壤修复效果评价[J]. 生物技术进展,2015(6):461-467.
- [13] Yong S O, Jung E L, Deok H M. Stabilization of Pb and Cd contaminated soils and soil quality improvements using waste oyster shells[J]. Environmental Geochemistry and Health,2011,33(1):83-91.
- [14] Winterhalder K. Environmental degradation and rehabilitation of the landscape around Sudbury, a major mining and smelting area[J]. Environmental Reviews,1996,4(3):185-224.
- [15] 黎大荣,吴丽香,宁晓君,等. 不同钝化剂对土壤有效态铅和镉含量的影响[J]. 环境保护科学,2013(3):46-49.
- [16] Cao R X, Ma L Q, Chen M, et al. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site[J]. Environmental Pollution,

- 2003,122(1):19–28.
- [17] 康宏宇,林 健,张乃明,等. 不同钝化材料对重金属污染土壤的钝化效果研究[J]. 中国农学通报,2015,31(35):176–180.
- [18] 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(3):435–443.
- [19] 杜彩艳,祖艳群,李 元. 石灰施肥猪粪对 Cd、Pb 和 Zn 污染土壤中重金属形态和植物有效性的影响[J]. 武汉植物学研究,2008(2):170–174.
- [20] 徐露露,马友华,马铁铮. 钝化剂对土壤重金属污染修复研究进展[J]. 农业资源与环境学报,2013(6):25–29.
- [21] 林云青,章钢娅. 黏土矿物修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 中国农学通报,2009(24):422–427.
- [22] 王 林,徐应明,孙 扬,等. 海泡石及其复配材料钝化修复镉污染土壤[J]. 环境工程学报,2010,4(9):2093–2098.
- [23] 朱 健,王 平,李科林,等. 硅藻土对污染土壤中铅的固定效果及机制的研究[J]. 中国农学通报,2012,28(14):240–245.
- [24] 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(2):314–320.
- [25] Gupta S S, Bhattacharyya K G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review [J]. Physical Chemistry Chemical Physics,2012,14:6698–6723.
- [26] Brown L, Seaton K, Mohseni R, et al. Immobilization of heavy metals on pillared montmorillonite with a grafted chelate ligand[J]. Journal of Hazardous Materials,2013,261:181–187.
- [27] 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.
- [28] Cao X D, Ma L Q, Singh S P, et al. Phosphate – induced lead immobilization from different lead minerals in soils under varying pH conditions[J]. Environmental Pollution,2008,152(1):184–192.
- [29] 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(14):60–62.
- [30] Park J H, Bolan N, Megharaj M, et al. Comparative value of phosphate sources on the immobilization of lead, and leaching of lead and phosphorus in lead contaminated soils[J]. Science of the Total Environment,2011,409(4):853–860.
- [31] 王 林,徐应明,梁学峰,等. 新型杂化材料钝化修复镉铅复合污染土壤的效应与机制研究[J]. 环境科学,2011,(2):581–588.
- [32] 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.
- [33] 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(7):1717–1724.
- [34] 李江遐,吴林春,张 军,等. 生物炭修复土壤重金属污染的研究进展[J]. 生态环境学报,2015(12):2075–2081.
- [35] Uchimiya M, Chang S C, Klasson K T. Screening biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional groups[J]. Journal of Hazardous Materials,2011,190(1/2/3):432–441.
- [36] Tan X F, Liu Y G, Gu Y L, et al. Immobilization of Cd( II ) in acid soil amended with different biochars with a long term of incubation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(16):12597–12604.
- [37] 袁金华,徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. 生态环境学报,2011,20(4):780.
- [38] 张小凯,何丽芝,陆扣萍,等. 生物质炭修复重金属及有机物污染土壤的研究进展[J]. 土壤,2013(6):970–977.
- [39] Houben D, Evrard L, Sonnet P. Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd,Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.) [J]. Biomass and Bioenergy,2013,57:196–204.
- [40] Jiang J, Xu R K, Jiang T Y, et al. Immobilization of Cu( II ), Pb( II ) and Cd( II ) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012,229/230:145–150.
- [41] 唐行灿,陈金林,张 民. 生物炭对铜、铅、镉复合污染土壤的修复效果[J]. 广东农业科学,2014,41(12):67–71.
- [42] Park J H, Choppala G K, Bolan N S, et al. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals [J]. Plant and Soil,2011,348(1/2):439–451.
- [43] Hua L, Wu W X, Liu Y X, et al. Reduction of nitrogen loss and Cu and Zn mobility during sludge composting with bamboo charcoal amendment [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2009,16(1):1–9.
- [44] Chen Y X, Huang X D, Han Z Y, et al. Effects of bamboo charcoal and bamboo vinegar on nitrogen conservation and heavy metals immobility during pig manure composting[J]. Chemosphere,2010,78(9):1177–1181.
- [45] Uchimiya M, Lima I M, Thomas Klasson K, et al. Immobilization of heavy metal ions ( CuII, CdII, NiII, and PbII ) by broiler litter – derived biochars in water and soil [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2010,58(9):5538–5544.
- [46] 朱永琪,董天宇,宋江辉,等. 生物炭影响土壤重金属生物有效性的研究进展[J]. 江苏农业科学,2018,46(16):9–14.
- [47] 高晓宁. 土壤重金属污染现状及修复技术研究进展[J]. 现代农业科技,2013(9):229–231.
- [48] 李丽明,丁 玲,姚 琨. 胡敏素钝化修复重金属 Cu( II )、Pb( II ) 污染土壤[J]. 环境工程学报,2016(6):3275–3280.
- [49] 吴烈普,曾东梅,莫小荣,等. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J]. 环境科学,2015(1):309–313.
- [50] 徐正国,唐秋萍,王 颖. 腐殖质在工业污染场地土壤修复中的应用综述[J]. 土壤通报,2016,47(4):1016–1022.
- [51] 郝全龙,譙 华,周从直,等. 腐殖质吸附土壤有机污染物研究进展[J]. 当代化工,2014(10):2068–2071.