

郭可欣,李天元,宋繁永,等.土壤-作物中重金属生物有效性和可给性研究进展 [J]. 中国环境科学, 2023,43(8):4164-4174.

Guo K X, Li T Y, Song F Y, et al. Review on heavy metal bioavailability and bioaccessibility in soil-crop system [J]. China Environmental Science, 2023,43(8):4164-4174.

土壤-作物中重金属生物有效性和可给性研究进展

郭可欣,李天元*,宋繁永,傅晓文,张强,季蕾 (齐鲁工业大学(山东省科学院),山东省科学院生态研究所,山东省应用微生物重点实验室,山东 济南 250103)

摘要: 在现有研究基础上,概述了用于土壤/作物中重金属生物有效性的形态分析方法和生物模型,总结了用于研究土壤和作物中重金属生物可给性常用的几种体外方法,分析了土壤/作物中重金属生物有效性和生物可给性的影响因素,重点关注了介质理化性质、各形态重金属之间相互作用和外源添加物质等因素对土壤重金属的生物有效性和生物可给性的影响,同时探讨了重金属形态、重金属的亚细胞分布等因素对作物中重金属生物有效性和可给性的影响.该综述提出的未来关于土壤和作物中重金属生物有效性和生物可给性的研究方向,可为今后的研究提供理论参考.

关键词: 重金属; 生物有效性; 生物可给性; 土壤; 农作物

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2023)08-4164-11

Review on heavy metal bioavailability and bioaccessibility in soil-crop system. GUO Ke-xin, LI Tian-yuan*, SONG Fan-yong, FU Xiao-wen, ZHANG Qiang, JI Lei (Shandong Provincial Key Laboratory of Applied Microbiology, Ecology Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Ji'nan 250103, China). *China Environmental Science*, 2023,43(8): 4164-4174

Abstract: Based on the existing research, the morphological methods and biological models commonly used for determining the bioavailability of heavy metals in soils and crops were outlined, and several in vitro methods commonly used for studying the bioaccessibility of heavy metals in soils and crops were summarized, and the factors influencing the bioaccessibility and bioavailability of heavy metals were analyzed, with a focus on the effects of the physical and chemical properties of the media, the interaction between various forms of heavy metals and exogenously added substances on the bioaccessibility and bioavailability of heavy metals in soils, as well as the effects of heavy metal morphology and subcellular distribution of heavy metals on the bioaccessibility and bioavailability of heavy metals in crops. Future research directions on the bioaccessibility and bioavailability of heavy metals in soils and crops were suggested, which may provide theoretical references for future research.

Key words: heavy metals; bioavailability; bioaccessibility; soil; crops

人类在生产生活中产生的重金属元素会通过各种途径进入土壤,导致生态环境功能退化.环境保护部和国土资源部针对 24 个省市 548hm² 农田土壤污染调研表明,目前全国土壤总的超标率已达 16.1%,重金属污染(镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌和镍)占全部超标点位的 82.8%^[1].部分重金属元素具有较高的生物毒性,其污染持久且危害大,可被植物吸收后通过食物链传递富集或直接经手-口途径进入人体消化系统,进而对人体健康构成威胁,土壤重金属污染已成为影响生态环境、耕地质量、粮食安全、人体健康和社会发展的重要环境不利因素^[2-3].

目前,大多风险评价研究仍基于各环境介质中的重金属元素总量.基于重金属总量的健康风险评价往往高估了土壤或作物中重金属的风险.为更准确评估土壤和作物中重金属的风险,应结合重金属的有效性或可给性^[4].生物有效性或可给性是评价

土壤和作物中重金属环境与健康效应的有效指标.由于有效性/可给性在不同研究中的具体含义不同,在本文中,重金属元素的人体生物有效性为通过皮肤接触、摄入或吸入途径被吸收进入人体循环系统,在各种组织和器官中进一步积累的重金属含量^[5];植物生物有效性指土壤中可被植物体吸收并对植物产生毒性效应的重金属组分^[6];生物可给性(BAc)是指食物等介质中重金属溶于胃肠液的含量占重金属总量的比值,可反应该成分被人体消化吸收的潜力^[4].本文在综述重金属生物有效性和生物可给性的研究方法及应用的基础上,分析了土壤/作物中重金属生物有效性和生物可利用性的影响因素,可为深入认识土壤重金属污染危害,探讨土壤重金属污染修复等提供理论参考.

收稿日期: 2023-04-25

* 责任作者, 助理研究员, tianyuan198712@163.com

1 重金属生物有效性和生物可给性测定方法

目前,土壤和作物中重金属生物有效性和生物可给性的测定方法基本一致,国内外科研工作者围绕测定方法进行了大量探索,以期得到更准确的生物有效性或可给性数值。

1.1 重金属生物有效性测定方法

1.1.1 形态分析法 土壤重金属生物有效性评价方法分为试剂提取法和原位分析。前者利用一种或若干种由弱到强的试剂提取土壤中重金属并将其归为不同形态,其对样品本身会造成破坏;后者则借助各种仪器(XRD、XANES、EXAFS 等)对土壤中重金属存在形态进行原位分析评价,虽然目前测试成本较高,但该方法对于样品来说是非破坏性的,可直观地观测评价样品中重金属元素的存在形态^[7]。

按照提取步骤划分,试剂提取法可分为单步提取法和顺序提取法。单步提取法是指向土壤加入稀酸、螯合剂、中性盐或缓冲剂,提取得到土壤中相应重金属元素的生物有效态含量^[8]。不同提取剂适用范围也不尽相同,例如,络合剂对重金属的作用能力强,可把碳酸盐结合态和部分有机结合态、铁锰氧化物结合态中的重金属提取出来,因此其提取能力强;中性盐溶液适应范围较广,但提取水溶态及交换态部分重金属含量较少,易造成分析测定时的困难。T.W.Speir 等^[9]就通过研究发现,NaNO₃(0.1mol/L)对重金属的提取量比土壤中有有效态重金属的实际含量高。目前,常用的提取剂有 EDTA、CaCl₂、MgCl₂ 和醋酸等,同时也有研究制备新的提取剂对生物有效态重金属进行提取。例如,Xu 等^[10]利用 EDTA 与醋酸铵相结合可有效提取碳酸盐矿物、氧化物和氧化铁等非硅酸盐结合金属。Ma 等^[11]发现 CaCl₂ 比乙二胺四乙酸(EDTA)更能预测稻米中 Cd 和 Ni 的积累。而 Dai 等^[12]发现 EDTA 能更好地预测芸苔中 Cd 的浓度。由于亲和力、固液比、萃取剂浓度和萃取时间的差异,对于哪种萃取剂更有效目前尚无共识。顺序提取法是通过采用一系列由弱到强的化学试剂对土壤中重金属元素进行分离提取,获得不同形态重金属元素的含量,以确定与导致土壤污染的重金属形态,从而更准确地评估重金属的迁移所带来的潜在生态风险^[13]。Tessier 于 1979 年时提出的五步连续提取法,但由于操作繁琐,回收率不高、重复性不佳

等问题,欧共体标准局随后提出了 BCR 提取法,将土壤中重金属元素分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态,该方法是目前分析土壤中重金属形态的最常用的方法^[14]。Wang 等^[15]对冶炼活动对土壤环境中重金属污染研究时通过顺序提取发现,Cd、Pb 和 Zn 是土壤中流动性最强的元素,对环境具有潜在的威胁。Munira 等^[16]还利用顺序提取法验证生物炭和其他无机修复材料对土壤-油菜系统重金属形态变化,同时发现土壤中 Cu 的顺序提取结果与 DTPA 萃取结果显著相关($R^2=0.98$),研究人员还结合 BCF 发现,植物仅吸收重金属而不积累。同位素稀释法是研究土壤重金属形态分析的一项新技术。与顺序提取法相比,同位素稀释法不干扰非均质土壤组分中重金属离子的平衡。同位素稀释法的结果与 EDTA 提取的具有生物有效性重金属含量呈极显著的正相关。该方法已被用于确定一套控制污染土壤中重金属迁移和物种形成的机制^[17]。

大多数情况下自由态重金属离子浓度是决定重金属生物有效性和毒性的关键因素。道南膜技术(DMT)也用于测定土壤中多种自由态重金属离子浓度,该方法测定值与 WinHumicV 模型的计算结果一致性较好,可有效预测土壤重金属的植物生物有效性。王瑜等^[18]利用 DMT 发现番茄的生物量及其对 Cd 的吸收量均与土壤自由态 Cd 离子浓度有很好的相关性($R^2>0.95$),因此自由态 Cd 离子是土壤溶液中具有植物生物有效性的主要 Cd 形态。Yin 等^[19]认为化学萃取法测定土壤重金属植物生物有效性是一个静态过程,没有考虑根际土壤重金属的消耗和周边土壤固相补给的动态过程,限制了其准确评价重金属生物利用度的能力。薄膜扩散梯度(DGT)可模拟植物根际对重金属的动态吸收,同时考虑了土壤中重金属补给的固液平衡。Ngo 等^[20]通过盆栽实验比较不同萝卜在土壤中的 As 和 Sb 的生物积累性证明了 DGT 在测量土壤中不稳定的 As 和 Sb 浓度优于化学提取法。又由于 DGT 扩散层厚度与植物根系的扩散层厚度非常吻合,因此与基于化学提取方法相比,DGT 可以更好地评估植物对化学物质的吸收^[21]。

相比试剂提取法,原位分析可以消除样品采集、运输、储存、处理和分析过程中重金属形态变化的风险,对重金属元素存在形态进行非常客观的直接观测评价。比如,XANES 光谱可用于确定镉的形态、

原子结构和氧化状态,XRF 可用于环境样本中镉的空间分布和半定量分析.也有不同的研究使用 XANESXRF、X 射线吸收精细结构(EXAFS)光谱和 XRF 图谱分析了水稻土壤和籽粒中 Cd 的形态,发现稻田土壤中 Cd 以溶性硫化镉的形式存在,而水稻籽粒中 Cd 更多以氧化态存在^[22-24].Nevidomskaya 等^[13]还使用 XRD、XAS 和 SEM-EDX 对化工厂污染土壤中 Zn 和 Cu 的 BCR 形态分析结果进行验证发现,提取剩余的残留组分中重金属主要以 Zn-S 键、Cu-O 键和一些稳定的金属化合物形式存在.

综上,形态分析法是目前研究重金属生物有效性合适且常用的方法,但受土壤环境影响,提取剂在不同土壤中的提取效果不同,因此需要了解重金属生物有效性的主要影响因素,从而为不同土壤环境中重金属生物有效性的研究提供更好的分析方法.

1.1.2 动物模型法 存在于食物和土壤中的重金属元素可通过皮肤接触、吸入及经口摄入等途径进入人体并通过血液运输在各器官内分配累积,通常使用动物模型(小鼠、幼猪和猴子等)研究不同环境介质中重金属元素的人体生物有效性.鉴于消化结构、消化时间以及对重金属代谢与人类的相似性,诸多研究采用幼猪和小鼠模型探索环境介质中重金属的人体生物有效性^[25].Bradham 等^[26]利用小鼠和幼猪模型比较了 20 种污染土壤 As 的人体生物有效性,发现猪模型测得的 As 人体生物有效性数值比小鼠模型高 13%.Li 等^[27]利用基于相同的给药方案和终点的猪和小鼠模型测定了 12 种土壤中 As 的相对有效性,发现利用小鼠和猪模型得到的人体生物有效性数值分别在 2.8%~74%和 7.0%~81%之间,表明不同动物模型对实验结果影响不显著.所以尽管猪是测定 As 人体生物有效性的首选模型,但根据实验结果来看,小鼠模型因其成本低、易于操作也可作为替代动物模型.

1.2 重金属生物可给性测定方法

虽然利用动物模型可最大限度的模拟重金属元素在人体内的吸收和累积情况,但碍于其重现性差、价格昂贵等弊端,利用体外实验得到的重金属生物可给性(bioaccessibility)逐渐成为对环境介质中重金属元素人体生物有效性的表征指标^[14].生物可给态重金属是指通过模拟人体消化过程为基础的体外试验,得到的环境介质中可被模拟消化液提取的

重金属含量.该指标表征了环境介质中可被人体吸收的重金属含量的最大值^[14].常见的体外实验方法包括 PBET、IVG、SBRC、UBM 和 SBET 等.上述几种体外实验方法因具有显著的体内-体外实验结果的相关性,因而可替代动物实验评价土壤等环境介质中重金属元素对人体的健康风险.

1.2.1 PBET 利用胃蛋白酶、胰酶和胆汁等多种消化酶模拟人体胃液和肠液的 PBET 法可用于分析土壤中 As、Cd、Cu 等多种重金属的生物可给性^[9].PBET 法具体参数见表 1.RUBY 等^[28]利用 PBET 方法,通过调节模拟胃液 pH 值以模拟空腹、进食及中间状态,测定了 Pb 的生物可给性.结果表明,随着 pH 值升高,模拟胃液和肠液中溶解性 Pb 含量平均分别下降了 57%和 74%.在模拟胃液 pH 值为 2.5 时,PBET 模型得到的 Pb 生物可给性与小鼠实验得到的 Pb 人体生物有效性显著相关.因此,现有研究在使用 PBET 方法时通常将模拟胃液 pH 值设置为 2.5.近年来,有研究也将 PBET 与其他方法结合以对有效性进行评估, Li 等^[29]就将 PBET 法与顺序提取法进行关联,以了解不同组分中的 Cd 对体外测定的人体生物可给性影响的差异.

1.2.2 SBET SBET 法是基于 PBET 法的简化体外模拟方法,区别在于 SBET 在胃相提取时不添加胃蛋白酶,且不进行肠相提取(表 1).因其效率更高,故适用于大批量处理样品.SBET 法得到的重金属含量是消化道中能溶出的最大值,更多关注的是风险评价结果.姚冬菊等^[30]人利用该方法分析了贵州省独山县某锑冶炼厂周边农田土壤中 Sb、As 的生物可给性.结果表明大多数样品中 As 的生物可给性会对当地成人和儿童的造成潜在的致癌风险.

1.2.3 IVG IVG 法模拟参数见表 1.该方法通过在模拟胃液中添加生面团以考察非空腹状态对重金属可给性的影响.同时该方法增加了胃蛋白酶的浓度,以缩短肠液提取时间,但 IVG 的弊端是仅考虑了单一食物对生物可给性的影响^[31].Khan 等^[32]则采用 IVG 评估油菜品种中 Cd 的生物可给性时发现 Cd 在胃相的生物可给性高于肠相,且不同油菜品种中 Cd 生物可给性与 Cd 含量呈正相关.目前已有研究表明 IVG 相比其他体外方法更适合测定蔬菜及作物中重金属生物可给性.例如,Wei 等^[33]研究了大鼠模型中 Cd-RBA 与四种体外测定中的镉生物利用

度之间的相关性,通过几种体外方法的对比,发现 IVG 和 PBET 是测定蔬菜中 Cd-RBA 的最佳模型,而 IVG 方法操作性优于 PBET 故被广泛采用。

1.2.4 SBRC 相比其它体外模拟方法,SBRC 更侧重于预测动物模型体内重金属的人体生物有效性,具体模拟参数见表 1.Juhasz 等^[34]采用 4 种体外试验(SBRC, IVG, PBET, DIN)评估了 As 在污染土

壤中的生物可给性,将体外结果与体内相对 As 生物利用度数据(猪试验)进行比较,以确定哪种方法与体内数据最佳相关.结果表明,当用胃期数据与肠期数据建立模型时,只有 SBRC 方法得到的生物可给性与人体生物有效性间存在显著线性相关关系,说明只有 SBRC 试验能更好地预测相对 As 生物利用度。

表 1 常见体外胃肠模拟法的具体参数一览表

Table 1 Review of parameters of in vitro gastrointestinal simulation

项目	方法	PBET	SBRC	RIVM	IVG	UBM	SBET
通用项	土壤(g)	1	1	0.6	1	0.6	1
	模型范围	肠胃	肠胃	口腔+肠胃	肠胃	口腔+肠胃	胃
	温度(℃)	37	37	37	37	37	37
	震荡方式	翻滚	翻滚	翻滚	翻滚	翻滚	翻滚
	震荡速率(r/min)	40	40	55	40	30	30
口腔	是否加入唾液	否	否	是	否	是	否
	加入的量(mL)	—	—	9	—	9	—
	pH 值	—	—	6.5	—	6.5	—
	培养时间(min)	—	—	5	—	5	—
胃	是否加入胃液	是	是	是	是	是	是
	加入的量(mL)	100	100	13.5	150	22.5	100
	pH	2.5	1.5	1.1	1.8	1.2	1.5
	培养时间(h)	1	1	2	1	1	1
	胃液组分	胃蛋白酶,苹果酸钠,柠檬酸钠,乳酸,醋酸	甘氨酸	胃蛋白酶,粘蛋白,牛蛋白胨	胃蛋白酶,NaCl	KCl,NaH ₂ PO ₄ ,NaCl, CaCl ₂ ,NH ₄ Cl,HCl,尿素,葡萄糖 葡萄糖醛酸,氨基葡萄糖盐酸盐,黏蛋白,血清蛋白,胃蛋白酶	甘氨酸,HCL
	是否加入肠液	是	是	是	是	是	否
	加入的量(mL)	100	100	36	150	58.5	—
	pH 值	7	7	5.5	5.5	6.3	—
	培养时间(h)	4	4	2	1	4	—
	肠液组分	胆汁,胰液素	胆汁,胰液素	胆汁,脂肪酶,胰液素,牛蛋白胨	胆汁,胰液素	KCl,NaCl,NaHCO ₃ ,KH ₂ PO ₄ ,MgCl ₂ ,HCl,尿素,CaCl ₂ 血清蛋白(牛),胰液素,脂肪酶,胆汁(包括十二指肠液和胆汁液)	

1.2.5 UBM UBM 方法是由欧洲生物可给性研究小组(BARGE)基于体外生理学提出的包括模拟口腔、胃和肠三阶段的体外实验方法(表 1).该方法可评估沉积物、蔬菜、粉尘等介质中重金属的生物可给性^[35].Roussel 等^[36]利用该方法分析了不同利用类型土壤中 Cd、Pb 和 Zn 的生物可给性,结果表明胃相平均生物可给性高于胃肠相.Xu 等^[37]使用 UBM

测定了生姜中重金属的生物可给性.结果发现,Cr、Pb、Cd 和 As 在胃相的生物可及性分别为 5.30%、57.03%、37.33%和 46.52%.模拟肠液中 pH 值增加,其中牵扯的络合、吸附反应和各种酶促作用使得肠相重金属生物可给性下降.李烨玲等^[38]人则采用 UBM 对靶场土壤中的 Pb 进行了提取分析,结果发现胃相中 Pb 的生物可给性达到 95%.UBM 通常也被

与其他体外方法联合使用.例如,Wang 等^[39]采用 PBET 和 UBM 与人体肠道微生物生态系统模拟 (SHIME)相结合的方法研究蔬菜中 Cr 的生物可给性.结果表明,胃相 Cr 生物可给性最高.各蔬菜中空心菜 Cr 生物可给性最高.

1.2.6 RIVM 体外消化 RIVM 法由荷兰公共卫生与环境国家研究院提出,该法是由 Rotard 等^[40]根据苹果土壤中 PCDD/F 的人体生物有效性发展而来.RIVM 是一种静态的体外提取法,模拟口腔、胃和肠的状态,具体参数见表 1^[41].Guo 等^[42]利用 RIVM 方法研究了白菜中重金属的人体生物可给性,结果说明 4 种重金属的人体生物可给性在 3 个消化阶段中表现出显著差异,相较于口腔,胃相中 Cd、Cr、Pb 和 As 的生物可给性均会增加,这可能是由于胃相的酸性环境($\text{pH}=0.9\sim1.5$)会不可避免地促进金属化合物的溶解,增加了其生物可给性.

这些体外测定法已广泛用于评估土壤、室内灰尘或食物各种重金属的生物可给性和暴露风险,并且由于其较短的实验时间、较低的成本和伦理问题,目前常用于测定生物可给性以预测生物有效性.然而,通过不同体外方法测定的同一种重金属的生物可给性会因这些体外方法中使用的不同参数而异,因此未来应将土壤和各作物中重金属生物有效性和生物可给性的体内-体外方法进行相关性验证,以得到更准确的结果.

2 重金属生物有效性和生物可给性的影响因素

2.1 土壤中重金属生物有效性和生物可给性的影响因素

重金属会在土壤中不断累积,经生物富集后进入食物链,最终危害人体健康.土壤重金属会以多种形态存在,其受到土壤物化性质等多种因素影响而处于动态平衡,这种平衡决定了土壤中重金属元素的生物有效性.由于污染物的生物可给性是污染物最大经口途径生物有效性的指示^[43],二者之间存在一定的相关性,故土壤理化性质、各形态重金属之间相互作用和外源添加物质等因素均会同时对土壤重金属的生物有效性和生物可给性产生影响^[44].

2.1.1 土壤理化性质 土壤中重金属的形态会受到包括 pH 值、氧化还原电位(Eh)、土壤养分和黏粒含量等土壤理化性质的影响.

Tang 等^[45]的研究表明,土壤 pH 值是影响重金属生物有效性和生物可给性的重要因素.重金属的溶解度随着 pH 值的增加而降低^[46].Zhang 等^[47]分析了重金属的生物可给性与土壤性质的关系,发现土壤 pH 值是影响土壤中 Cd、As、Cu、Zn、Pb 生物可给性的主要因素.于君宝等^[48]的研究发现,典型黑土中有效态锌含量变化与酸碱度值有十分显著的关系.土壤溶液中的 Zn^{2+} 随 pH 降低而增加,说明在酸性条件下,有利于锌化物的溶解,增加土壤中 Zn 的植物生物有效性.稻田土的 pH 值与有效态 Cu、Mn 和 Zn 含量显著负相关.张加文等^[49]的研究也发现,土壤 Cd 的可给态含量与 pH 值呈显著($P<0.05$)负相关.pH 值还会对土壤其它性质产生影响,转而影响重金属的各种反应机制.如粘粒对重金属的吸附、形成络合物沉淀等,都能影响土壤中重金属的植物生物有效性.

一般来说,氧化还原电位(Eh)的升高是通过使土壤 pH 值下降,从而增加土壤重金属的生物有效性和生物可给性^[46].KELDERMAN 等^[50]的研究发现,在沉积物 Eh 升高的过程中,pH 会逐渐下降,Cu、Pb、Zn 的可交换态和碳酸盐结合态逐渐增加,因此其植物生物有效性也逐渐增强.Shannon 等^[51]研究了氧化还原条件对土壤 Pb 的生物可给性的影响.结果表明,湿地土壤中的氧化还原电位 Eh 是影响 Pb 生物可给性的决定性因素.随着 Eh 升高,土壤中的低溶解度铅硫化物被氧化,导致 Pb 生物可给性的增加.有研究学者发现^[52-53]发现,还原条件下,土壤中的 V 可转化为可溶态 V,增加了 V 的植物生物有效性;氧化环境下 V(III)和 V(IV)被氧化成易溶解的 V(V),不同土壤条件下可溶态 V 含量增加 102%~256%,从而导致植物生物有效性升高.

土壤有机质和营养元素含量同样会影响土壤重金属的生物有效性.有机质含量与 Cd、Zn、Pb 总浓度及生物可给性呈正相关,这可能与有机质主要成分腐殖酸(羧基、羟基、酚羟基)对 Cd、Pb 的螯合作用有关^[54].有机物中的腐殖质中含有胡敏酸和富里酸,胡敏酸可与重金属离子形成难溶络合物,富里酸则相反^[44].Liu 等^[55]的研究发现有机碳含量较高的土壤可以通过阳离子交换和络合来提高 Cd 的吸附能力,所以有效 Cd 含量通常与有机碳含量呈负相关.营养元素主要通过影响植物对重金属的吸收量,

从而改变土壤中重金属的植物生物有效性^[46]。磷作为土壤中重要的营养成分之一,其浓度变化会改变土壤 pH 值、有效磷和表面电荷,或者可以直接与土壤中的金属离子反应,因此磷酸盐可以诱导重金属向更稳定的形态转变。胡文^[44]研究发现,污灌区土壤在秋季的速效磷更高,磷酸根促进可溶态重金属离子的沉淀,从而使土壤中的有效态重金属含量减少。 Ca^{2+} 因与 Cd^{2+} 离子半径相似, Cd^{2+} 也可以与 Ca^{2+} 转运蛋白结合并通过 Ca 通道,导致肠道 Ca 和 Cd 吸收之间的拮抗作用。Wang 等^[56]就通过研究发现,钙浓度较高的叶类蔬菜中,Cd 的人体生物有效性会降低。

黏土矿物主要通过离子交换作用吸附土壤溶液中的重金属,进而降低重金属元素的植物生物有效性^[46]。土壤黏粒含量高时,土壤中固定态重金属比例升高,土壤重金属植物生物有效性较低^[57]。Serrano 等^[58]对西班牙中部土壤的采样分析,发现土壤中 Cd 和 Pb 的植物生物有效性受到 pH 值和黏土含量的共同影响,黏土矿物比表面积大且吸附能力强,可以吸附污染土壤中的重金属,因此,黏粒较多的土壤,重金属的植物生物有效性较低。Li 等^[59]还发现大粒径土壤中重金属的生物可给性要低于小粒径土壤。小粒径土壤因其具有较大的比表面积,提供更多的无定形 Fe/Al 氧化物的结合位点,还被认为是重要的重金属清除剂^[60]。土壤电导率(EC)同样可对重金属元素植物生物有效性产生影响。该指标反应了土壤中 Na^+ 、 K^+ 等强电解质水溶性盐类含量,它们会与重金属离子竞争土壤中的吸附位点。当 EC 值升高,两者之间的竞争增大,从而降低土壤对重金属的吸附,致使其植物生物有效性下降。

2.1.2 重金属存在形态 重金属的生物有效性与其在土壤中的赋存形态高度相关。主要因为在重金属离子进入土壤后,会发生吸附、络合、淋溶等一系列反应,进而形成不同的化学形态^[4]。一般来说土壤中水溶态、可交换态、氧化物结合态和有机质结合态重金属对植物是可利用的,具有潜在的植物生物有效性。但在土壤理化性质发生改变或处于某些特殊情况时,如土壤 pH 值和 Eh 发生变化时,碳酸盐、铁锰氧化物和有机结合态重金属也将具有植物生物有效性。例如,土壤中碳酸盐结合态 Cd 会在酸性条件下释放,这部分重金属被人摄入进入胃液后,碳酸

盐可被胃酸分解,被碳酸盐绑定的重金属离子可以重新释放从而被人体吸收;Fe、Mn、Cu 等重金属进入土壤后可与有机质整合,从游离态变为有机结合态,有机结合态重金属在有机质分解时逐渐释放,使其植物生物有效性增加^[61]。土壤不同重金属离子间也会产生加和、拮抗和协同等交互作用,使土壤重金属的生物有效性发生改变^[62]。Chen 等^[63]研究发现 Cd、Pb、Cu、Zn 和 As 5 种元素交互作用时发现,相互作用促进了 Cd、Pb、Zn 的活化,抑制了 As 的生物有效性。重金属形态同样会影响土壤中重金属元素的生物可给性。VAHTER 等^[64]在研究小鼠摄入 As 对砷酸盐和亚砷酸盐生物可给性的影响时发现,五价砷和三价砷之间的代谢存在差异亚砷酸盐在体内的滞留时间更长,经胃肠期胰腺和胆汁的消化酶分解,其生物可给性会更高。Liu 等^[65]发现,土壤 Pb 的生物可给性与交换态、碳酸盐结合态、伴生 Pb 和铁锰氧化物结合 Pb 的总和有较好的相关性。不同重金属间的相互作用也会影响其体内代谢和生物可给性。例如铁的溶解会影响重金属的生物可给性^[66],使用体外实验评估的较低的 As 生物可给性可能是因为 Fe 在中性肠道环境中沉淀,As 会被重新吸附到新产生的 Fe 氧化物上^[34]。

目前也有研究利用重金属组分提取方法评估重金属生物有效性和重金属生物可给性以及重金属的生态风险。例如,Zong 等^[67]利用重金属的化学形态组分评估了鞍山受污染城市表土中重金属(Cd、Cr、Cu、Pb 和 Zn)的生物可给性和潜在风险,发现所有研究金属中 Pb 的生物可给性最高,对人类健康的潜在危害更大。通过对重金属形态的研究,揭示土壤重金属的存在状态、迁移转化规律、生物可给性、毒性及可能产生的环境效应,从而可以更好地预测重金属的长期变化和环境风险。

2.1.3 外源物质 许多外源物质都会对土壤理化性质、重金属生物有效性和生物可给性造成影响。目前在重金属污染土壤修复中应用广泛的生物炭不仅可以提高土壤肥力,还可以改变土壤-作物系统中重金属的生物有效性。Zhang 等^[68]研究了五种生物炭长期施用对土壤中 Cd、Cu、Ni 和 Pb 植物生物有效性的影响。生物炭的加入通常可降低土壤有效态镉含量和作物吸收。HO 等^[69]人在研究中发现,生物炭的加入会使土壤 pH 上升,pH 越高土壤中有效

态镉的含量越低.Yuan 等^[70]还发现生物炭的短周期老化可使土壤重金属植物生物有效性下降 18.6%,而长周期老化呈现相反的趋势.因此利用生物炭修复重金属污染土壤时,要注意土壤 pH 及生物炭的老化过程.同时有研究发现添加生物炭后,土壤中总氮、速效磷、速效钾含量显著增加,这表明生物炭改良剂可以显著提高土壤养分含量.作物秸秆因其易获得、价格低廉,且可有效降低土壤重金属生物可给性,目前常用于固定土壤重金属.有研究发现如稻草、稻壳和麦麸等已被证明可通过吸附、表面沉淀、离子交换和络合等现象有效去除重金属离子,同时秸秆还会降低土壤 pH 值,增加金属溶解性有机可溶复合物,土壤有效态 Cd 和 Pb 随之减少^[71].

氮肥施用可通过改变土壤中物理化学和生物地球化学过程而影响重金属元素的植物生物有效性.尿素经土壤微生物作用生成的脲酶水解生成氨和含氮氧化物,以及随后发生的硝化反应可使土壤 pH 值呈现先升高后降低的趋势,相应的土壤重金属植物生物有效性呈现先降低后升高的规律^[72].Li 等^[73]的研究发现,N 的添加促进了 Cd、Cr、As、Pb、Ni 和 Cu 的化学形态从水溶态、离子交换态和磷酸盐结合态向有机结合态转化,而这种转化在很大程度上取决于有机质周转时间.施氮引起的有机质周转时间的增加可能通过延长重金属与有机质的相互作用时间从而抑制重金属在有机质中的解吸过程.同样磷肥的加入也会改变土壤重金属的植物生物有效性和生物可给性,有研究对比了不同磷肥处理组对土壤中 Cd 组分的影响,发现所有磷肥添加均显著降低了 Cd 中可溶性组分的含量,且随着添加量的增加,可给态 Cd 含量降低^[74].

根系分泌物对土壤重金属形态的影响主要包括酸化作用和络合作用.前者可促进重金属的溶解,后者可使重金属离子生成难溶物质,所以根系分泌物对重金属的植物生物有效性具有两面性^[36].Casano 等^[75]发现根系分泌物会改变土壤 pH 值等土壤理化性质,导致一些迁移能力强的重金属转化为络合态和铁锰结合态,甚至转化为残渣态,从而降低了植物生物有效性.还有研究发现非根际土壤生物有效态 Pb 含量低于根际土壤,表明根际分泌物会活化土壤中的 Pb,使其更易被植物吸收^[76].有研究人员使用柱状提取法发现,植物生长能使种植土壤的 pH

值上升,土壤溶液中 Cu 总量降低,同时还会增加 Zn 和 Cd 的移动性^[77].还有一些植物的根系分泌物可以用于修复污染土壤.Teng 等^[78]发现,用于污染土壤修复和治理的紫花苜蓿根际土壤中重金属的植物生物有效性更强,且外源重金属会增加根际土壤和非根际土壤中弱酸提取态、可还原态和可氧化态重金属含量.

2.2 植物/作物中重金属生物有效性和生物可给性的影响因素

2.2.1 植物种类

植物种类的差异直接决定了植物吸收重金属能力的差异.一些具有超强吸附能力的植物被称为超富集植物,其吸收能力可达到一般植物的 100 倍甚至更多^[79].同一植物的不同部位对重金属的吸收能力也不同.王新等^[80]研究玉米、水稻、大豆、小麦不同农作物对重金属的吸收结果表明,玉米茎叶是吸收重金属的主要部位,而大豆和小麦的籽实是主要部位,水稻则是集中在根部.田间情况下,由于土壤冻融、干湿交替及植物根系腐烂形成大孔隙,引起优先水流使得重金属元素可随优先水流向下迁移,因此增加淋溶水量可以增加重金属元素在土壤剖面中向下迁移的能力.故重金属大多集中在植物和作物的根部.有研究对菠菜中重金属含量研究时发现,重金属离子主要保留在根中,根部细胞壁会阻碍重金属向茎的转移,从而造成菠菜中重金属含量的差异^[81].但芸苔科的非叶类蔬菜中重金属更易通过营养元素吸收和易位机制载体从根部转移到芽部.例如,印度芥末(*Brassica juncea*)中 Cr 更多的积累在根和叶中,表现出很高的耐铬性^[82].

2.2.2 重金属存在形态

重金属的形态同样会影响植物中重金属生物有效性和生物可给性.De Groot 等^[83]发现可交换态,与碳酸盐、铁锰氧化物相关的有机物质结合形态的重金属被认为在植物中是可利用态重金属.汪金舫等^[84]对小麦和油菜中 Cu 和 Zn 的形态进行初步研究,结果发现,在两种植物体内 Cu 主要以迁移性较强的水溶态和醇溶态存在,而 Zn 会以活性较弱的酸溶态存在.故植物内 Cu 的生物有效性更高.闫秀秀等^[85]对油菜喷施了 3 种不同形态的锰肥,结果发现,喷施 MnSO_4 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 油菜中 Cd 的人体生物有效性比喷施 $\text{EDTA}\cdot\text{Na}_2\text{Mn}$ 的要低,说明二价 Mn 离子对植物中 Cd 人体生物有效性的影响更大.

2.2.3 重金属的亚细胞分布 细胞壁固持和液泡区室化作用是作物对重金属胁迫的主要抗性机制: 细胞壁中含有大量的多糖和蛋白质可将重金属隔离在细胞外, 重金属增多使细胞壁加厚, 从而固持更多的重金属离子^[86]; 若含量超过细胞壁的固持能力, 重金属离子则会进入细胞并被液泡隔离, 使细胞器免于重金属的毒害^[87]. 通过透射电镜可以观测到此时作物细胞的液泡结构明显增大, 所以细胞壁和液泡通常是作物细胞中重金属含量最多的两个亚细胞结构^[88]. 食物中纤维素含量与重金属生物可给性呈显著负相关关系, 而纤维素主要由植物细胞壁构成^[89-90]. 另有研究表明, 仅咀嚼及消化作用就会使叶菜液泡中重金属离子释放^[91]; 而细胞壁中重金属元素的释放则需要各种消化酶对细胞壁蛋白质和多糖的降解才能实现^[92]. 前人利用未经验证的体外胃肠模拟方法初步探索了作物中重金属亚细胞分布对其生物可给性的影响. 据报道, 添加醋酸提高了小白菜 Cd 的生物可给性, 其原因可能是醋酸有利于液泡中 Cd 的溶出^[93]. 牡蛎、蚌等 11 种海产品中重金属的生物可给性与其在各亚细胞中的分布呈显著相关, 其中重金属的生物可给性与细胞碎片组分呈显著正相关关系^[92].

3 展望

3.1 土壤和作物中的重金属污染是区域性的, 同时土壤又是一个复杂、综合的生态环境, 即使是同一区域的土壤也可能会有多种理化性质. 就目前关于重金属生物有效性和生物可给性的研究方法来说, 每种研究方法都有其局限性. 未来需要拓展重金属研究种类, 丰富土壤/作物中重金属生物有效性和生物可利用性的基础数据, 提升不同实验室分析结果的可比性和一致性.

3.2 国际主流的几种体外消化方法中所涉及的模拟消化器官、消化液组分和消化过程参数均不相同, 所以这些研究中得出的生物可给性数值千差万别, 导致其预测的重金属生物有效性数值缺乏可信度. 且目前使用体外方法测定生物可给性以预测生物有效性大多适用于土壤, 对于蔬菜中重金属的测定尚不全面. 因此很难找到一个通用的重金属生物有效性和生物可给性的评价方法. 未来需更多关注不同种类蔬菜中生物有效性与生物可给性的测定, 探

究更为准确的分析方法.

3.3 土壤和作物中重金属生物有效性和生物可给性的影响因素十分复杂. 现有研究多针对于土壤和水稻等谷物, 对于叶菜内重金属生物有效性和生物可给性的影响因素尚不明确. 未来需要继续研究更多的影响因子, 并系统分析各种影响因子之间的耦合作用, 进而为后续研究提供更多参考.

参考文献:

- [1] 环境保护部和国土资源部发布全国土壤污染状况调查公报 [J]. 资源与人居环境, 2014,4:26-27.
The Ministry of Environmental Protection and the Ministry of Land and Resources issued a national soil pollution investigation communiqué [J]. Resources and Habitat Environment, 2014,4:26-27.
- [2] 夏增禄. 土壤环境容量研究 [J]. 地球科学进展, 1992,5:75.
Xia Z L. Soil environmental capacity study [J]. Advances In Earth Sciences, 1992,(5):75.
- [3] 王炫凯, 曲宝成, 艾孜买提·阿合麦提, 等. 我国农田重金属污染状况及修复技术研究进展 [J]. 清洗世界, 2021,37(8):55-8,61.
Wang X K, Qu B C, Azimaiti A, et al. Research progress on heavy metal pollution status and remediation technology in farmland in China [J]. Cleaning World, 2021,37(8):55-8,61.
- [4] 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]. 环境工程学报, 2019,13(8):1775-90.
Tang W Z, Sun L, Shan B Q. Research progress on bioavailability and bioavailability of heavy metals in soil/sediments [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019,13(8):1775-90.
- [5] Ng J C, Juhasz A, Smith E, et al. Assessing the bioavailability and bioaccessibility of metals and metalloids [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015,22:8802-25.
- [6] 陈雪. 土壤中重金属的植物有效性研究综述 [J]. 广东化工, 2022,49(9):86-8,91.
Chen X. Research on the phytoavailability of heavy metals in the Soils: a review [J]. www.gdchem.com, 2022,49(9):86-8,91.
- [7] Salbu B, Kjekshus T. Characterisation of radioactive particles in the environment [J]. Analyst, 1998,123(5):843-850.
- [8] 王高飞. 土壤中重金属元素形态分析方法及形态分布的影响因素 [J]. 当代化工研究, 2019,6:13-14.
Wang G F. Speciation analysis method of heavy metal elements in soil and influencing factors of speciation distribution [J]. Modern Chemical Research, 2019,6:13-14.
- [9] Spwiler T W, Van Schaik A P, Percival H J, et al. Heavy metals in soil, plants and groundwater following high-rate sewage sludge application to land [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2003,150:319-58.
- [10] Xu D M, Fu R B. A comparative assessment of metal bioavailability using various universal extractants for smelter contaminated soils: Novel insights from mineralogy analysis [J]. Journal of Cleaner Production, 2022,367:132936.
- [11] Ma Q, Zhao W, Guan D X, et al. Comparing CaCl₂, EDTA and DGT methods to predict Cd and Ni accumulation in rice grains from contaminated soils [J]. Environmental Pollution, 2020,260:114042.
- [12] Dai Y, Nasir M, Zhang Y, et al. Comparison of DGT with traditional

- methods for assessing cadmium bioavailability to *Brassica chinensis* in different soils [J]. *Scientific reports*, 2017,7(1):1–9.
- [13] Nevidomskaya D G, Minkina T M, Soldatov A V, et al. Speciation of Zn and Cu in Technosol and evaluation of a sequential extraction procedure using XAS, XRD and SEM-EDX analyses [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2021,43(6):2301–15.
- [14] 吴小飞,王振兴,李莎莎,等.体外提取方法对土壤重金属生物可给性的影响 [J]. *扬州大学学报(自然科学版)*, 2015,18(2):75–8.
- Wu X F, Wang Z X, Li S S, et al. Effect of in vitro extraction method on soil bioavailability of heavy metals [J]. *Journal of Yangzhou University(Natural Science Edition)*, 2015,18(2):75–8.
- [15] Wang J X, Xu D M, Fu R B, et al. Bioavailability assessment of heavy metals using various multi-element extractants in an indigenous zinc smelting contaminated site, Southwestern China [J/OL]. 2021,18(16): 10.3390/ijerph18168560.
- [16] Munir M A M, Liu G, Yousaf B, et al. Contrasting effects of biochar and hydrothermally treated coal gangue on leachability, bioavailability, speciation and accumulation of heavy metals by rapeseed in copper mine tailings [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020,191: 110244.
- [17] Mossa A W, Gashu D, Broadley M R, et al. The effect of soil properties on zinc lability and solubility in soils of Ethiopia—an isotopic dilution study [J]. *SOIL*, 2021,7(1):255–68.
- [18] 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):85–8,92.
- Wang Y, Dong X Q. Studying on free ion concentration of Cd in the soil-tomato system by Donnan Membrane Technique [J]. *Journal of Anqing Normal University (Natural Science Edition)*, 2013,19(1): 85–8,92.
- [19] Yin H, Cai Y, Duan H, et al. Use of DGT and conventional methods to predict sediment metal bioavailability to a field inhabitant freshwater snail (*Bellamya aeruginosa*) from Chinese eutrophic lakes [J]. *Journal of hazardous materials*, 2014,264:184–94.
- [20] Ngo L K, Pinch B M, Bennett W W, et al. Assessing the uptake of arsenic and antimony from contaminated soil by radish (*Raphanus sativus*) using DGT and selective extractions [J]. *Environmental pollution*, 2016,216:104–14.
- [21] Guan D X, He S X, Li G, et al. Application of diffusive gradients in thin-films technique for speciation, bioavailability, modeling and mapping of nutrients and contaminants in soils [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022,52(17):3035–79.
- [22] Li Z, Liang Y, Hu H, et al. Speciation, transportation, and pathways of cadmium in soil-rice systems: A review on the environmental implications and remediation approaches for food safety [J]. *Environment International*, 2021,156:106749.
- [23] Kunene S C, Lin K S, Mdlovu N V, et al. Speciation and fate of toxic cadmium in contaminated paddy soils and rice using XANES/EXAFS spectroscopy [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,383:121167.
- [24] Gu Y, Wang P, Zhang S, et al. Chemical speciation and distribution of cadmium in rice grain and implications for bioavailability to humans [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020,54(19):12072–80.
- [25] 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):815–26.
- [26] Bradham K, Diamond G, Juhasz A, et al. Comparison of mouse and swine bioassays for determination of soil arsenic relative bioavailability [J]. *Applied Geochemistry*, 2018,88:221–5.
- [27] 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):453–61.
- [28] 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):422–30.
- [29] Li S W, Chang M, Huang X, et al. Coupling in vitro assays with sequential extraction to investigate cadmium bioaccessibility in contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2022,288:132655.
- [30] 姚冬菊,刘恩光,宁增平,等.贵州某锑冶炼厂周边农田土壤锑、砷污染与人体健康风险评估 [J]. *地球与环境*, 2021,49(6):673–83.
- Yao D J, Liu E G, Ning Z P, et al. Contamination and human health risks of Sb and As in farmland soils around a typical antimony smelter in Guizhou, China [J]. *Earth and Environment*, 2021,49(6):673–83.
- [31] Hack A, Selenka F. Mobilization of PAH and PCB from contaminated soil using a digestive tract model [J]. *Toxicology letters*, 1996,88(1–3): 199–210.
- [32] Yasmin K K, Ali B, Joseph S P, et al. Bioavailability and bioaccessibility of Cd in low and high Cd uptake affinity cultivars of *Brassica rapa* ssp. *Chinensis* L.(Pakchoi) using an in vitro gastrointestinal and physiologically-based extraction test [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2020,51(1): 28–37.
- [33] Wei Y, Zheng X, Zhang Z, et al. In vivo-in vitro correlations for the assessment of cadmium bioavailability in vegetables [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021,69(41):12295–304.
- [34] Juhasz A L, Weber J, Smith E, et al. Assessment of four commonly employed in vitro arsenic bioaccessibility assays for predicting in vivo relative arsenic bioavailability in contaminated soils [J]. *Environmental science & technology*, 2009,43(24):9487–94.
- [35] 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): 4016–30.
- [36] Roussel H, Waterlot C, Pelfrène A, et al. Cd, Pb and Zn oral bioaccessibility of urban soils contaminated in the past by atmospheric emissions from two lead and zinc smelters [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010,58:945–54.
- [37] Xu X, Wang J, Wu H, et al. Bioaccessibility and bioavailability evaluation of heavy metal (loid) s in ginger in vitro: Relevance to human health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,857:159582.
- [38] 李烨玲.靶场土壤中铅的环境行为及生物有效性研究 [D]. 合肥:中国科学技术大学, 2018:
- Li Y L. The environmental fate and bioavailability of lead in shooting range soils [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018:
- [39] Wang P, Yin N, Cai X, et al. Variability of chromium bioaccessibility and speciation in vegetables: The influence of in vitro methods, gut microbiota and vegetable species [J]. *Food chemistry*, 2019,277:347–52.

- [40] Rotard W, Christmann W, Knoth W, et al. Bestimmung der resorptionsverfügbaren PCDD/PCDF aus Kieselrot [J]. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung, 1995,7(1):3-9.
- [41] Mandak E, Nyström L. The effect of in vitro digestion on steryl ferulates from rice (*Oryza sativa* L.) and other grains [J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2012,60(24):6123-30.
- [42] Guo J, Zhang Y, Liu W, et al. Incorporating in vitro bioaccessibility into human health risk assessment of heavy metals and metalloid (As) in soil and pak choi (*Brassica chinensis* L.) from greenhouse vegetable production fields in a megacity in Northwest China [J]. Food Chemistry, 2022,373:131488.
- [43] 徐 笠, 陆安祥, 王纪华, 等. 食物中重金属的生物可给性和生物有效性的研究方法和应用进展 [J]. 生态毒理学报, 2017,12(1):89-97.
- Xu L, Lu A X, Wang J H, et al. Research methods and applications of bioaccessibility and bioavailability of heavy metals in food [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017,12(1):89-97.
- [44] 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]. 北京: 北京林业大学, 2008:
- Hu W. Heavy metal bio-availability and its affecting factors in soil plant system [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2008:
- [45] Tang X Y, Zhu Y G, Cui Y S, et al. The effect of ageing on the bioaccessibility and fractionation of cadmium in some typical soils of China [J]. Environment International, 2006,32(5):682-9.
- [46] 杨 洁, 瞿 攀, 王金生, 等. 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):217-23.
- Yang J, Qu P, Wang J S, et al. Review on analysis methods of bioavailability of heavy metals in soil and its influence factors [J]. Environmental Pollution & Control, 2017,39(2):217-23.
- [47] 张加文, 田 彪, 罗晶晶, 等. 土壤重金属生物可利用性影响因素及模型预测 [J]. 环境科学, 2022,43(7):3811-3824.
- Zhang J W, Tian P, Luo J J, et al. Effect Factors and Model Prediction of Soil Heavy Metal Bioaccessibility [J]. Environmental Science, 2022,43(7):3811-3824.
- [48] 于君宝, 王金达, 刘景双, 等. 典型黑土 pH 值变化对微量元素有效态含量的影响研究 [J]. 水土保持学报, 2002,2:93-5.
- Yu J B, Wang J D, Liu J S, et al. Effect of soil pH value variation on effective content of trace elements in typical black soil [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2002,2:93-5.
- [49] 张加文, 田 彪, 罗晶晶, 等. 土壤重金属生物有效性影响因素及模型预测 [C]//中国毒理学会环境与生态毒理学专业委员会. 中国毒理学会环境与生态毒理学专业委员会第七届学术研讨会论文摘要集, 2021:55.
- Zhang J W, Tian P, Luo J J, et al. Influencing factors and model prediction of soil heavy metal bioavailability [C]//Environmental and Ecotoxicology Professional Committee of Chinese Society of Toxicology. Proceedings of the 7th Symposium of the Environmental and Ecotoxicology Professional Committee of the Chinese Society of Toxicology, 2021:55.
- [50] Kelderman P, Osman A A. Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands) [J]. Water research, 2007,41(18):4251-61.
- [51] Plunkett S A, Eckley C S, Luxton T P, et al. The effects of biochar and redox conditions on soil Pb bioaccessibility to people and waterfowl [J]. Chemosphere, 2022,294:133675.
- [52] Wehrli B, Stumm W. Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989,53(1):69-77.
- [53] 汪金飏, 刘 铮. 土壤中钒的化学结合形态与转化条件的研究 [J]. 中国环境科学, 1995,1:34-9.
- Wang J F, Liu Z. Study on chemical binding morphology and transformation conditions of vanadium in soil [J]. China Environmental Science, 1995,1:34-9.
- [54] Gao H, Koopmans G F, Song J, et al. Evaluation of heavy metal availability in soils near former zinc smelters by chemical extractions and geochemical modelling [J]. Geoderma, 2022,423:115970.
- [55] Liu Y, Wang Y, Lu H, et al. Biochar application as a soil amendment for decreasing cadmium availability in soil and accumulation in *Brassica chinensis* [J]. Journal of Soils and Sediments, 2018,18:2511-9.
- [56] Wang M Y, Li M Y, Ning H, et al. Cadmium oral bioavailability is affected by calcium and phytate contents in food: Evidence from leafy vegetables in mice [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,424:127373.
- [57] 赵云杰, 马智杰, 张晓霞, 等. 土壤-植物系统中重金属迁移性的影响因素及其生物有效性评价方法 [J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2015,13(3):177-83.
- Zhao Y J, Ma Z J, Zhang X X, et al. Influencing factors of heavy metal migration in soil-plant systems and its bioavailability evaluation methods [J]. Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research, 2015,13(3):177-83.
- [58] Serrano S, Garrido F, Campbell C G, et al. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain [J]. Geoderma, 2005,124(1/2):91-104.
- [59] Li X, Gao Y, Zhang M, et al. In vitro lung and gastrointestinal bioaccessibility of potentially toxic metals in Pb-contaminated alkaline urban soil: The role of particle size fractions [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020,190:110151.
- [60] Pelfrène A, Cave M R, Wragg J, et al. In vitro investigations of human bioaccessibility from reference materials using simulated lung fluids [J]. International journal of environmental research and public health, 2017,14(2):112.
- [61] 郭彦海, 高国龙, 王 庆, 等. 典型平原地区生活垃圾焚烧厂周边土壤重金属赋存形态分布特征及生物有效性评价 [J]. 环境科学研究, 2019,32(9):1613-20.
- Guo Y H, Gao G L, Wang Q, et al. Heavy metal speciation distribution and bioavailability assessment in soils surrounding a municipal solid waste incineration plant in the typical plain area in China [J]. Research of Environmental Sciences, 2019,32(9):1613-20.
- [62] 刘 霞, 刘树庆, 唐兆宏. 河北主要土壤中 Cd、Pb 形态与油菜有效性的关系 [J]. 生态学报, 2002,10:1688-94.
- Liu X, Liu S Q, Tang Z H. The relationship between Cd and Pb forms and their availability to rape in major soils of Hebei Province [J]. Acta Ecologica Sinica, 2002,10:1688-94.
- [63] Chen H, Zheng C, Wang S, et al. Combined pollution and pollution index of heavy metals in red soil [J]. Pedosphere, 2000,10(2):117-24.
- [64] Vahter M, Norin H. Metabolism of ⁷⁴As-labeled trivalent and pentavalent inorganic arsenic in mice [J]. Environmental Research, 1980,21(2):446-57.
- [65] Liu Y, Bello O, Rahman M M, et al. Investigating the relationship between lead speciation and bioaccessibility of mining impacted soils

- and dusts [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017,24: 17056-67.
- [66] Li H B, Li M Y, Zhao D, et al. Arsenic, lead, and cadmium bioaccessibility in contaminated soils: measurements and validations [Z]. Taylor & Francis. 2020.
- [67] Zong Y T, Xiao Q, Lu S G. Chemical fraction, leachability, and bioaccessibility of heavy metals in contaminated soils, Northeast China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016,23: 24107-14.
- [68] Zhang J, Li C, Li G, et al. Effects of biochar on heavy metal bioavailability and uptake by tobacco (*Nicotiana tabacum*) in two soils [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2021,317:107453.
- [69] HO S H, Zhu S, Chang J S. Recent advances in nanoscale-metal assisted biochar derived from waste biomass used for heavy metals removal [J]. *Bioresource Technology*, 2017,246:123-34.
- [70] Yuan C, Gao B, Peng Y, et al. A meta-analysis of heavy metal bioavailability response to biochar aging: Importance of soil and biochar properties [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,756: 144058.
- [71] Xu P, Sun C X, Ye X Z, et al. The effect of biochar and crop straws on heavy metal bioavailability and plant accumulation in a Cd and Pb polluted soil [J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2016,132: 94-100.
- [72] 颜昌宙,郭建华.氮肥管理对植物镉吸收的影响 [J]. *生态环境学报*, 2020,29(7):1466-74.
- Yan C Z, Guo J H. Effects of nitrogen fertilizer management on cadmium uptake in plants [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2020,29(7):1466-74.
- [73] Li R, Tan W, Wang G, et al. Nitrogen addition promotes the transformation of heavy metal speciation from bioavailable to organic bound by increasing the turnover time of organic matter: An analysis on soil aggregate level [J]. *Environmental Pollution*, 2019,255:113170.
- [74] Yan Y, Zhou Y Q, Liang C H. Evaluation of phosphate fertilizers for the immobilization of Cd in contaminated soils [J]. *PLoS ONE*, 2015, 10(4):e0124022.
- [75] Casano L M, Martin M, Sabater B. Sensitivity of superoxide dismutase transcript levels and activities to oxidative stress is lower in mature-senescent than in young barley leaves [J]. *Plant Physiology*, 1994,106(3):1033-9.
- [76] 杜兵兵,罗盛旭,贾振亚,等.苦丁茶树土壤铅的形态分布及生物有效性研究 [J]. *环境科学与技术*, 2011,34(7):31-4.
- Du B B, Luo S X, Jia Z Y, et al. Speciation distribution and bioavailability of Pb in Kudingcha-growing soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011,34(7):31-4.
- [77] Zhu Y, Christie P, Scott L A. Uptake of Zn by arbuscular mycorrhizal white clover from Zn-contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2001, 42(2):193-9.
- [78] Teng Y, Yang J, Song L, et al. Fractionation and bioavailability of vanadium in alfalfa rhizosphere and bulk soils by greenhouse experiment [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2013,22(7):1837-44.
- [79] Kendir E, Kentel E, Sanin F D. Evaluation of heavy metals and associated health risks in a metropolitan wastewater treatment plant's sludge for its land application [J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2015,21(6):1631-43.
- [80] 吴燕玉,王 新,梁仁禄,等.Cd、Pb、Cu、Zn、As 复合污染在农田生态系统的迁移动态研究 [J]. *环境科学学报*, 1998,4:73-5,7-80.
- Wu Y Y, Wang X, Liang R L, et al. Study on the migration dynamics of Cd, Pb, Cu, Zn and As composite pollution in farmland ecosystem [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1998,4:73-5,7-80.
- [81] Tang L, Hamid Y, Sahito Z A, et al. Evaluation of variation in essential nutrients and hazardous materials in spinach (*Spinacia oleracea* L.) genotypes grown on contaminated soil for human consumption [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2019,79:95-106.
- [82] Li M, Qin Y, Wang C, et al. Total and bioaccessible heavy metals in cabbage from major producing cities in Southwest China: health risk assessment and cytotoxicity [J]. *RSC advances*, 2021,11(20):12306-14.
- [83] De Groot R S, Blignaut J, Van Der Ploeg S, et al. Benefits of investing in ecosystem restoration [J]. *Conservation Biology*, 2013,27(6):1286-93.
- [84] 汪金飠,朱其清,刘 铮.小麦和油菜中 Cu 和 Zn 的化学结合形态初步研究 [J]. *应用生态学报*, 2000,4:629-30.
- Wang J F, Zhu Q Q, Zhu Z. A primary study on chemical bound forms of copper and zinc in wheat and rape [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2000,4:629-30.
- [85] 闫秀秀,徐应明,王 林,等.喷施不同形态锰肥对叶用油菜镉累积及亚细胞分布的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2019,38(8):1872-81.
- Yan X X, Xu Y M, Wang L, et al. Effect of foliar application of different manganese fertilizers on cadmium accumulation and subcellular distribution in pak choi [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019,38(8):1872-81.
- [86] 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):551-8.
- [87] Vijver M G, Van Gestel C A M, Lanno R P, et al. Internal metal sequestration and its ecotoxicological relevance: a review [J]. *Environmental science & technology*, 2004,38(18):4705-12.
- [88] He S, Wu Q, He Z. Effect of DA-6and EDTA alone or in combination on uptake, subcellular distribution and chemical form of Pb in *Lolium perenne* [J]. *Chemosphere*, 2013,93(11):2782-8.
- [89] Holland C, Ryden P, Edwards C H, et al. Plant cell walls: Impact on nutrient bioaccessibility and digestibility [J]. *Foods*, 2020,9(2):201.
- [90] Peng L, Chen J, Chen L, et al. Effect of degree of milling on the cadmium in vitro bioaccessibility in cooked rice [J]. *Journal of Food Science*, 2020,85(11):3756-63.
- [91] 陈晓晨,崔岩山.小白菜的干鲜状态对其铅的生物可给性的影响 [J]. *生态毒理学报*, 2009,4(6):793-9.
- Chen X C, Cui Y S. Effects of dry and fresh states of *Brassica chinensis* on the oral bioaccessibility of lead [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2009,4(6):793-9.
- [92] He M, Wang W X. Bioaccessibility of 12trace elements in marine molluscs [J]. *Food and chemical toxicology*, 2013,55:627-36.
- [93] Fu J, Cui Y. In vitro digestion/Caco-2cell model to estimate cadmium and lead bioaccessibility/bioavailability in two vegetables: The influence of cooking and additives [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2013,59:215-21.

作者简介: 郭可欣(1998-),女,天津人,硕士研究生,从事土壤污染修复研究.sarahguo_qiu@163.com.