

丁 满, 杨秋云, 化党领, 等. 褐煤基材料对石灰性土壤铅镉生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(4): 678–685.

DING Man, YANG Qiu-yun, HUA Dang-ling, et al. Effects of amendments derived from lignite on Pb, Cd bioavailability of lettuce in calcareous soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(4): 678–685.

褐煤基材料对石灰性土壤铅镉生物有效性的影响

丁 满, 杨秋云, 化党领*, 宋晓燕, 暴秀丽, 王代长, 刘世亮

(河南农业大学资源与环境学院, 郑州 450002)

摘 要: 为了解褐煤基材料对石灰性土壤铅、镉形态及其对生菜吸收铅、镉的影响, 通过盆栽试验, 将 8 种褐煤基材料分别与铅(Pb)、镉(Cd)污染土混合培养并栽培生菜共 120 d, 测定土壤 DTPA(二乙烯三胺五乙酸)可提取态和生菜中铅、镉的吸收积累情况。结果如下: 褐煤基腐植酸、去矿化褐煤、荷钙褐煤和褐煤基活性炭显著降低土壤中 DTPA 提取态铅含量, 其 3 个施用量分别降低 4.67%~7.97%、5.92%~11.46%、5.90%~11.80% 和 11.69%~26.43%, 并随着材料施用量的增加, 土壤中 DTPA 提取态铅含量逐渐减少; 腐植酸树脂和腐植酸接枝共聚显著提高 DTPA 提取态铅含量, 分别提高了 5.82%~32.12% 和 2.55%~24.76%; 硝化褐煤、磺化褐煤也有提高土壤中 DTPA 提取态铅含量的趋势; 改性后比未改性褐煤显著影响土壤 DTPA 提取态铅含量, 以活性炭处理降低最多, 以树脂和接枝处理增加最多。褐煤、腐植酸、去矿化、活性炭和接枝降低土壤中 DTPA 提取态镉含量, 活性炭和接枝作用达显著水平, 显著降低的幅度分别是 5.41%~13.51% 和 5.18%~27.70%; 硝化、磺化、树脂显著提高土壤中 DTPA 提取态镉, 增幅分别是 7.92%~20.13%、5.74%~21.05% 和 21.30%~44.63%。褐煤、腐植酸、去矿化、荷钙、活性炭和接枝均能提高生菜地上部生物量, 硝化、磺化和树脂则降低生菜生物量; 地上部生物量与土壤中 DTPA 提取态铅、镉含量呈负相关。因此, 褐煤基材料可显著地改变石灰性土壤中 DTPA 提取态铅、镉含量, 显著影响生菜的生长量, 且褐煤基材料对 DTPA 提取态铅和镉的影响存在差别。

关键词: 改性褐煤; 修复剂; 石灰性土壤; DTPA 提取态铅; DTPA 提取态镉; 生物有效性

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2017)04-0678-08 doi:10.11654/jaes.2016-1319

Effects of amendments derived from lignite on Pb, Cd bioavailability of lettuce in calcareous soil

DING Man, YANG Qiu-yun, HUA Dang-ling*, SONG Xiao-yan, BAO Xiu-li, WANG Dai-chang, LIU Shi-liang

(College of Resources and Environment, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The effect of amendments derived from lignite on DTPA-extractable lead (Pb) and cadmium (Cd) chemical speciation and its effect on lettuce growth in calcareous soil were examined by the pot experiment, eight kinds of lignite-based materials were mixed with Pb and Cd contaminated soil for 60 days, and then lettuce were grew for 60 days, soil DTPA-extractable Pb, Cd (two ethylene three amine five acetic acid) and the absorbed Pb and Cd in lettuce were determined. The results are as follows: humic acid, demineralization, calcium-loaded and activated carbon significantly reduced DTPA-extractable Pb content by 4.67%~7.97%, 5.92%~11.46%, 5.90%~11.80% and 11.69%~26.43% respectively, with the increasing of the materials added, the content of DTPA-extractable Pb decreased, resin and graft copolymerization significantly increased the DTPA-extractable Pb by 5.82%~32.12% and 2.55%~24.76%, nitrification and sulfonation also have the capacity of increasing the DTPA-extractable Pb in soil. The content of DTPA-extractable Pb in soil was significantly influenced by the modified lignites, which was decreased most by the activated carbon treatment, and increased most by resin and graft copolymerization. Lignite, humic acid, demineralization, activated carbon and graft copolymerization reduced DTPA-extractable Cd content in soil, activated

收稿日期: 2016-10-16

作者简介: 丁 满(1990—), 男, 硕士, 从事土壤重金属污染修复研究。E-mail: 729743141@qq.com

* 通信作者: 化党领 E-mail: collegehua@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41371311, 41271471)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41371311, 41271471)

carbon and graft significantly decrease it by 5.41%~13.51% and 5.18%~27.70%; nitration, sulfonation and resin significantly improved it by 7.92%~20.13%, 5.74%~21.05% and 21.30%~44.63%. Lignite, humic acid, demineralization, calcium-loaded, activated carbon and grafting could increase the biomass of lettuce; nitration, sulfonation and resin decreased the biomass of lettuce. The relationship of biomass and soil DTPA-extractable Pb, Cd content was negatively correlated. Therefore, several lignite-based materials can significantly change Pb, Cd chemical specification in calcareous soil, significantly affect the growth of lettuce, and have different influence on DTPA-extractable Pb and Cd.

Keywords: modified lignite; amendment; calcareous soil; DTPA-extractable Pb; DTPA-extractable Cd; bioavailability

河南省济源市某铅冶炼企业所造成的铅、镉、砷多金属污染已导致约 3 km 内从近到远的重、中、轻度污染,需要研究钝化或活化剂,用于农田边种植边修复。国内的土壤重金属污染修复研究以南方红黄壤酸性土壤区较多^[1-3],北方石灰性土壤重金属污染修复则为初步研究^[4],在轻度污染石灰性土壤中施加赤泥、油菜秸秆、玉米秸秆等可显著降低豇豆豆角中镉浓度和土壤中可溶态镉浓度^[5],石灰性土壤上添加鸡粪、腐植酸、海泡石和生物炭,对土壤镉均有活化效果^[6]。褐煤是我国储量丰富的富含天然腐植酸类物质,对多种金属离子具有吸附效应^[7],尤其铅和镉离子^[8]。腐植酸可使重金属离子被络合、螯合或吸附固定,降低重金属离子生物有效性,减少植物吸收量^[9]。腐植酸广泛分布于自然环境当中,在不同的环境中腐植酸的结构及性质有所不同^[10]。有研究认为,风化煤腐植酸可通过调节土壤 pH 值和有机质含量来抑制铅的生物有效性,其中土壤 pH 值占主导因子^[11]。由于这些研究结论在实际运用中还有许多问题,目前褐煤多用于消除重金属污染的工业废水处理,很少研究土壤中特别是石灰性土壤重金属污染治理。本研究以腐植酸丰富的云南昭通褐煤为原料,经过多种改性研究其对土壤中重金属生物有效性的影响,旨在筛选适用于石灰性土壤铅、镉的高效钝化剂或活化剂。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤取自河南省济源市克井镇青多村某铅冶炼企业周围 200 m 处 0~20 cm 重金属污染土壤,其基本理化性质为:pH 8.05,有机质 27.13 g·kg⁻¹,速效磷 28.45 mg·kg⁻¹,速效钾 145.30 mg·kg⁻¹,碱解氮 190.65 mg·kg⁻¹,全铅 1 985.76 mg·kg⁻¹,全镉 29.35 mg·kg⁻¹。供试植物为美国大速生菜(*Lactuca sativa* L. var. *capitata* L.),沈阳嘉禾种子有限公司提供。

褐煤基改性材料的制备:选取云南昭通褐煤进行改性。荷钙褐煤^[12],褐煤引入钙离子;磺化褐煤^[13],褐煤经浓硫酸处理,进行磺化反应,将磺酸基引入煤的缩

合芳香环和脂肪侧链中;硝化褐煤^[14],即褐煤用 20% 硝酸氧化,以提高腐植酸含量;去矿化褐煤^[15],用一定浓度盐酸和氢氟酸处理,去掉褐煤中钙、镁离子;褐煤基活性炭^[16],以褐煤为原料,磷酸为活化剂,硫酸为添加剂,采用炭活化一步法制备活性炭;褐煤制腐植酸^[17],碱溶酸析法。腐植酸树脂^[18]、腐植酸接枝共聚^[19]均为腐植酸、丙烯酸、SP-65、过硫酸钾和 N,N-亚甲基双丙烯酰胺的混合溶液制取,二者制取流程不同,得到不同性质的网状大分子聚合物。

上述试验材料下文分别简称为:荷钙、磺化、硝化、去矿化、活性炭、腐植酸、树脂和接枝。

1.2 试验设计

土壤风干后,磨细,混匀,过 20 目筛,称取土 600 g,分别加入褐煤基改性材料,根据土壤重金属污染修复中腐植质类通常的添加量^[20],设置 3 个添加量,改性材料分别占土壤质量的 1%、3%、5%,以未施添加剂的原土为对照。将改性材料和土壤混匀装盆,每处理设置 4 个重复。蒸馏水浇灌,保持土壤相对持水量为 60%,培养 60 d 老化处理,将生菜苗移植入盆,每盆间苗后保留 5 株,生长 60 d 后取生菜样及土样。生菜烘干、粉碎、消煮,用火焰原子吸收分光光度计(ZEEnit700 原子吸收光谱仪,德国耶拿分析仪器股份公司)测 Pb、Cd 含量;土样风干、过 100 目筛,测二乙烯三胺五乙酸(DTPA)提取态 Pb、Cd 含量。

1.3 数据处理

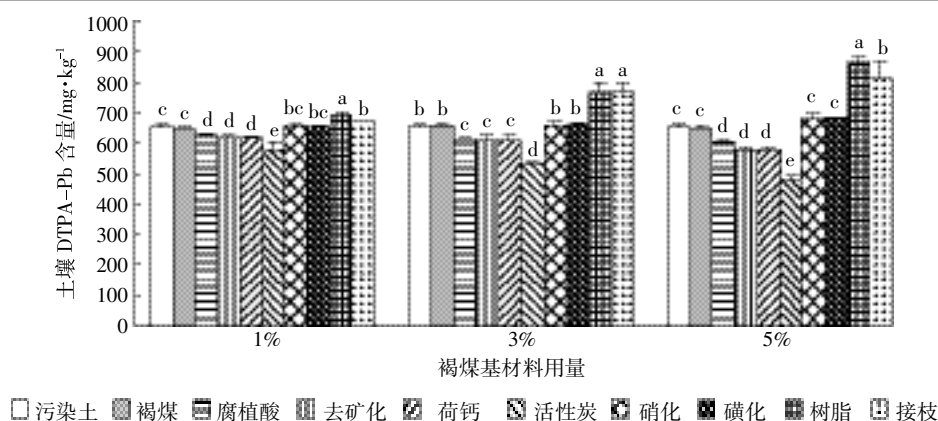
试验数据用 Excel 2007 作图,DPS 7.05 作统计分析。

2 结果与分析

2.1 不同褐煤基材料对土壤 DTPA 提取态铅、镉含量的影响

2.1.1 土壤中 DTPA 提取态铅

由图 1 知,与未加材料的污染土(空白)相比,腐植酸、去矿化、荷钙、活性炭、树脂、接枝处理均表现出显著性差异。未改性褐煤虽然有降低 DTPA 提取态铅的趋势,但并未达显著水平。



图中不同小写字母表示相同改良剂用量不同处理间差异达显著水平($P<0.05$)。下同

Different small letters indicate that the difference between the different treatments at same amount of additives is significant ($P<0.05$). The same below

图1 褐煤基改良剂对土壤 DTPA 提取态铅含量的影响

Figure 1 Effect of lignite-based amendments on DTPA-extractable Pb

同一改性材料在不同添加量时, 施加腐植酸、去矿化、钙化、活性炭的土壤中 DTPA 提取态铅含量降低幅度分别为 4.67%~7.97%、5.92%~11.46%、5.90%~11.80%和 11.69%~26.43%, 随着添加量的增加, 土壤中 DTPA 提取态铅含量逐渐减少, 施用活性炭减少最多。硝化、磺化、树脂和接枝的土壤中 DTPA 提取态铅含量增加幅度分别为 0.33%~3.65%、0.20%~3.93%、5.82%~32.12%和 2.55%~24.76%, 但硝化和磺化处理的增加未达显著水平, DTPA 提取态铅含量随着添加量的增加而增加, 树脂和接枝对提高土壤 DTPA 提取态铅含量的作用最大。

2.1.2 土壤中 DTPA 提取态镉

由图 2 知, 与污染土相比, 添加 1%、3%和 5%材料时, 褐煤、腐植酸、去矿化、活性炭、接枝共聚处理的 DTPA 提取态镉降低幅度分别为 4.21%~9.27%、1.36%~

5.97%、0.21%~7.85%、5.41%~13.51%和 5.18%~27.70%, 荷钙处理对 DTPA 提取态镉无影响, 其中活性炭和接枝处理与对照达到显著差异水平, 而腐植酸、去矿化、荷钙并不像对铅那样显著降低; 硝化、磺化、树脂显著增加土壤中 DTPA 提取态镉含量, 各添加量分别增加了 7.92%~20.13%、5.74%~21.05%和 21.30%~44.63%, 均达显著差异水平。与未改性褐煤相比, 腐植酸、去矿化、活性炭未有显著改变, 硝化、磺化和树脂的 DTPA 提取态镉仍有提高, 接枝显著降低了 DTPA 提取态镉。

2.1.3 对土壤 DTPA 提取态铅和镉含量影响的比较

从图 1、图 2 对比分析可知, 硝化、磺化对 DTPA 提取态铅在 3 个施用量时几乎没有影响, 而对 DTPA 提取态镉在 3 个用量时均有显著性影响, 并随着用量增加镉增加更多。接枝对 DTPA 态铅的影响是显著增

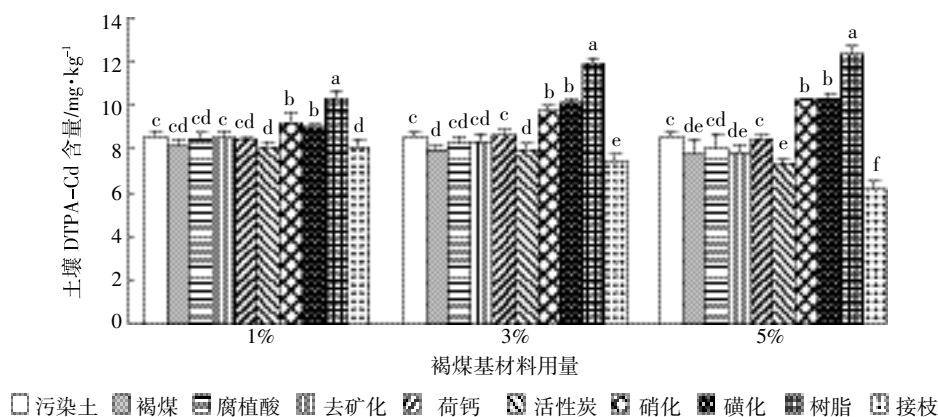


图2 褐煤基改良剂对土壤 DTPA 提取态镉的影响

Figure 2 Effect of lignite-based amendments on DTPA-extractable Cd

加其含量,但对 DTPA 态镉则是显著降低其含量。荷钙对 DTPA 态铅含量有显著降低作用,但对镉无影响。褐煤对铅无影响,但在用量 3%和 5%时对土壤 DTPA 态镉有显著降低作用。腐植酸、去矿化和活性炭均降低 DTPA 态铅和镉含量,树脂则提高铅和镉含量。因此,活性炭降低两种重金属的 DTPA 提取态含量幅度最大,树脂和接枝在提高或降低两种重金属 DTPA 提取态含量方面幅度最大。

2.2 不同褐煤基材料对生菜地上部生物量和铅、镉含量的影响

2.2.1 对生菜地上部生物量的影响

由图 3 可知,9 种改性材料在 3 个施用量下,对生菜地上部生物量的影响基本一致。1%施用量时,褐煤、腐植酸、去矿化、荷钙、活性炭和接枝均能一定程度增加生菜地上部干物质质量,但与对照无显著差异。硝化、磺化和树脂处理的生菜生物量低于未施用的对照,其中磺化和树脂处理生物量显著低于对照。3%和

5%施用量时,腐植酸处理显著高于对照,而硝化、磺化、树脂和接枝比对照显著降低生菜的生物量,硝化、树脂和接枝用量越大生物量降低越多。对照图 1、图 2 中土壤 DTPA 态铅、镉含量的变化,可以看出随着土壤中 DTPA 提取态铅和镉的增加,生物量减少,表现为抑制作用;相反,随着土壤中 DTPA 提取态铅、镉含量的降低,生物量则增加。

2.2.2 对生菜地上部铅、镉含量的影响

由图 4 可见,与污染土相比,各施用量下,生菜地上部铅含量除活性炭在施用量 1%和 3%、磺化在施用量 5%时显著低于对照外,其他均高于对照。说明除了活性炭和磺化外,9 种材料中的多数材料能够提高生菜中铅含量。同时,对照图 1 中几种材料对土壤中 DTPA 提取态铅含量的影响情况可知,除活性炭外,褐煤、腐植酸、去矿化、荷钙虽降低土壤 DTPA 提取态铅,但并没有使生菜地上部铅含量降低,反而升高。硝化、磺化和树脂处理土壤铅含量升高,生菜地上部铅

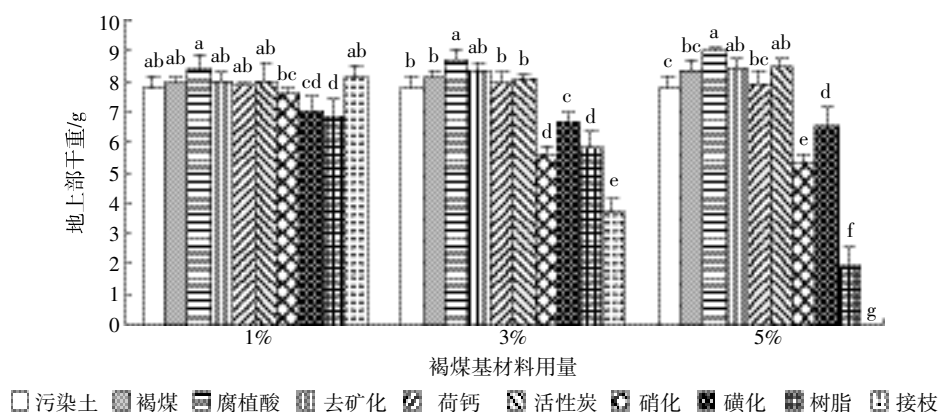


图 3 褐煤基改良剂对生菜地上部生物量的影响

Figure 3 Effect of lignite-based amendments on biomass of lettuce

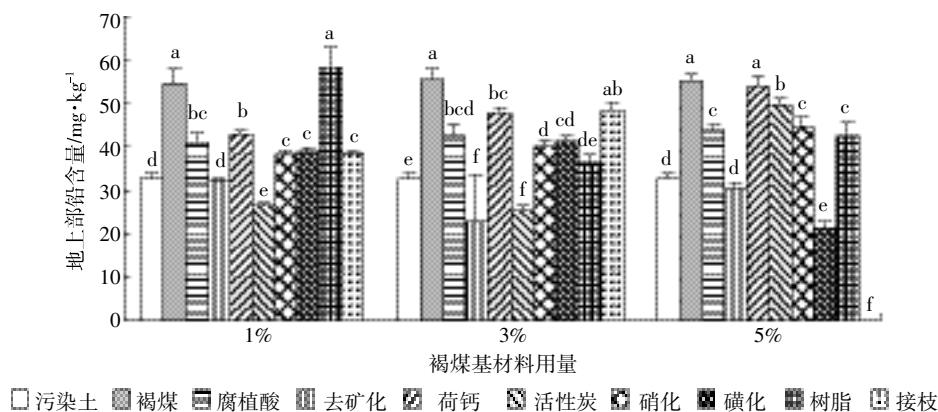


图 4 褐煤基改良剂对生菜地上部铅含量的影响

Figure 4 Effect of lignite-based amendments on Pb content of lettuce

含量也升高。由图 5 可见,与不施褐煤基材料的原污染土比较,几种材料基本上降低了生菜地上部镉含量,且随褐煤基材料用量的增加生菜吸收镉含量的降低趋势愈发明显,其中较明显的是褐煤、腐植酸、去矿化、荷钙、活性炭、磺化。接枝和树脂在用量 1% 时也能显著降低生菜镉含量,但在 3% 和 5% 用量时,生菜中镉含量反而升高。其原因可能为在 3% 和 5% 用量时,两种材料已使土壤严重结块,铅或镉的较高含量是生菜生物量减小所导致的浓缩效应。几种改良剂对生菜中的铅和镉含量的影响不同。

2.2.3 相关性分析

由表 1 可见,土壤中 DTPA 提取态铅含量与生菜地上部铅含量间在 1% 施用量时出现正相关,更高施用量时不相关;土壤镉与地上部镉含量在 1% 施用量时呈显著负相关,更高用量时不相关。土壤铅与地上部铅积累量在 5% 施用量时呈显著负相关;土壤镉与

地上部镉积累量在 1% 和 5% 施用量时呈极显著负相关。铅、镉均对生菜的地上部生物量有显著或极显著的负相关关系,特别是硝化、磺化、树脂和接枝在施用量较大时对生菜生长表现出极显著的抑制作用。由相关系数或 *P* 值可知,土壤 DTPA 提取态铅镉与地上部干重的负相关关系随施用量增加而增强。

3 讨论

3.1 土壤 DTPA 提取态重金属

DTPA 可提取态组分可以作为检验土壤重金属生物有效性的补充方法^[21]。很多研究中使用 DTPA 螯合剂估计土壤重金属对植物的潜在有效性^[22],当 pH 变化小时,DTPA 提取态重金属与植物吸收有很好的相关性^[23]。多种褐煤基材料均使土壤中铅镉的有效态发生显著变化。由于褐煤具有高胡敏酸和富里酸含量,通过复合和吸附能够稳定重金属^[24],腐植酸含有

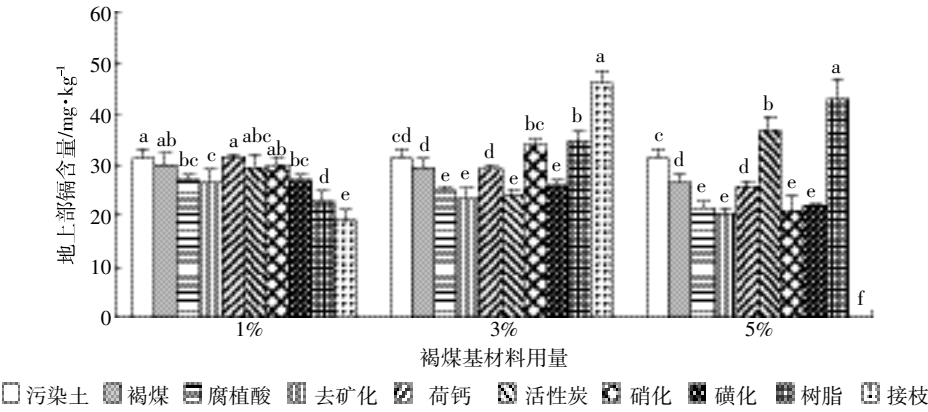


图 5 褐煤基改良剂对生菜地上部镉含量的影响
Figure 5 Effect of lignite-based amendments on Cd content of lettuce

表 1 土壤 DTPA 提取态铅、镉含量与生菜地上部铅、镉含量及地上部生物量的相关性(*n*=8)
Table 1 The relativity between the content of DTPA-extractable Pb,Cd in soil and the content of Pb,Cd as well as the biomass of stem and leaf of the lettuce

重金属	施用量	生菜地上部铅(镉)含量		生菜地上部铅(镉)积累量		生菜地上部干重	
		相关系数	<i>P</i> 值	相关系数	<i>P</i> 值	相关系数	<i>P</i> 值
铅							
土壤 DTPA 提取态铅含量	1%	0.682 6*	0.042 7	0.521 1	0.150 3	-0.724 7*	0.027 2
	3%	0.307 1	0.421 5	-0.026 2	0.946 7	-0.678 9*	0.044 3
	5%	-0.203 7	0.599 1	-0.748 4*	0.020 4	-0.878 9**	0.001 8
镉							
土壤 DTPA 提取态镉含量	1%	-0.706 9*	0.033 2	-0.862 8**	0.002 7	-0.834 9**	0.005 1
	3%	0.609 5	0.081 4	-0.420 4	0.259 9	-0.856 3**	0.003 2
	5%	0.339 2	0.371 9	-0.842 1**	0.004 4	-0.959 2**	0.000 1

注:* 表示相关性达显著水平(*P*<0.05);** 表示相关性达极显著水平(*P*<0.01)。
Note:*Indicates significant relativity(*P*<0.05);**Indicates significant relativity(*P*<0.01).

大量功能基团,能够与二价或三价金属形成螯合态复合体^[25],褐煤能够稳定非常酸化土壤中的铅,但不推荐用在弱酸化、中性和碱性土壤中^[26]。关于腐植酸-金属化合物的结构存在不同看法,特定功能团并不能给出确定性解释^[27],腐植酸吸持大多数离子一般在pH 3.0~5.2范围,对Pb²⁺最大吸附能力的pH为4.05^[28]。这与本研究中褐煤未经改性时对石灰性土壤铅镉的钝化效果不显著是一致的。褐煤去矿化后比表面积增大,C-O键(酚,醚)和C=C芳香键增加^[29],本研究中去矿化表现出了比褐煤较明显的钝化效果。活性炭的吸附能力依赖于其具有的高比表面积、微孔特征和表面化学特征^[30],土壤pH值可能对其吸附能力影响较小,所以本研究中活性炭降低铅镉的效果最大。荷钙褐煤在低浓度废水中能高效吸附重金属,对铅的吸附力高于镉^[31],本研究中,与对照相比,土壤有效铅含量降低达到显著水平,而镉不显著,与其结论一致。硝酸氧化褐煤提高了褐煤中的腐植酸含量、阳离子代换量和中等分子腐植质,从氧化褐煤中提取的腐植酸含有更多含氧功能团和较小分子量的腐植酸^[32],而小分子量腐植酸可能与重金属离子更易形成可溶解的小分子络合物,提高重金属有效态含量,从而可较好地解释本研究结果。硝化褐煤提高铅有效态在3个施用量均达显著差异,但对有效镉虽然有所提高,但未达显著差异。褐煤经磺化反应生成磺化褐煤后,增加了-SO₃H、-COOH、-OH等基团^[33],可能在石灰性土壤合适的pH范围内,增强了离子交换能力。本研究中,腐植酸树脂显著地提高了土壤中DTPA提取态铅含量,腐植酸接枝共聚提高了土壤中DTPA提取态铅而降低了DTPA提取态镉含量,可能与腐植酸树脂和接枝共聚的三维网络结构和亲水性基团羟基、羧基、酰胺基和磺酸基等高吸水性能有关,多种功能团与多价金属离子螯合、吸附和离子交换^[34],因此具有较强吸附能力和交换容量。从本研究中腐植酸接枝共聚和树脂合成看,虽有相同反应物,但反应过程或反应条件不同,生成物对于铅和镉的影响不同。

3.2 土壤DTPA提取态铅镉与生菜生物吸收有效性的关系

检验土壤重金属生物有效性提取剂的选择,对考察土壤改良剂的效果是至关重要的。较少的提取剂和较少的改良剂试验可能会得出偏颇的结论。Singh等^[35]研究了CaCl₂、NH₄OAc、NH₄OAc-EDTA、DTPA、HCl对土壤Cd、Cu、Mn、Pb、Zn的提取和意大利黑麦草吸收金属的效果,结果表明,不存在单个的提取剂

对植物吸收的所有金属浓度能做可靠的预测,尽管提取的Cd与黑麦草中含量相关性较好,Pb在所有提取剂中相关性均差。Nicoletta等^[36]认为Pb被大麦根固定在根细胞而不容易从根部运输到叶。本研究中DTPA提取态铅镉同样并不总是与生菜中的含量呈正相关,也反映了这个问题,表现在不同的添加剂种类和用量、铅镉不同重金属等方面,土壤重金属与生菜吸收量有不一致的增减。在对土壤污染修复材料进行钝化或活化判断时,应该选择适合土壤性质的提取剂,因为植物吸收、运输和积累过程是复杂的,土壤中某个提取方法的测定值与植物地上部吸收量的关系也是复杂的。Şerife等^[37]对Cd、Pb以及22个葡萄样品,用HCl、H₂SO₄和NH₄OAc进行提取,统计结果表明,土壤中提取的Cd、Pb易利用态含量与葡萄中含量相关,提取方法可用于生物有效性的研究。本研究表明,研究特定土壤上特定的重金属污染修复材料和特定的供试植物,需要用特定的提取方法才可做出正确判断。

4 结论

(1)各褐煤基材料对土壤DTPA提取态Pb或Cd均有不同程度的影响,随着添加量增加,降低或提高的量越大。各褐煤基材料对土壤DTPA提取态Cd的影响,除接枝共聚作用相反而降低其含量外,其他材料的影响规律与铅相同。说明褐煤改性后显著地改变了性质,向钝化或活化铅镉两个方向变化。

(2)各褐煤基材料多是提高了生菜地上部铅的含量,土壤DTPA提取态铅与生菜吸收并不总是正相关。3个添加量对生菜吸收铅的影响规律基本相同。各褐煤基材料对生菜地上部镉含量的影响与铅有较大差别。生菜地上部镉含量与土壤DTPA提取态镉含量有一定相关性。

(3)各褐煤基材料对生菜地上部生物量的影响较有规律。起钝化作用的褐煤、腐植酸、去矿化、荷钙使生菜生长量略微增加,起活化作用的硝化、磺化、树脂使生菜生长量显著降低,而且添加量增加时,活化作用导致的生长量更低。

参考文献:

- [1] 颜世红. 酸化土壤中镉化学形态特征与钝化研究[D]. 淮南:安徽理工大学, 2013.
- YAN Shi-hong. Study on chemical speciation of cadmium in acidic soil and its inactivation[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2013.

- [2] 王朋超, 孙约兵, 徐应明, 等. 施用磷肥对南方酸性红壤镉生物有效性及土壤酶活性影响[J]. 环境化学, 2016, 35(1): 150-158.
WANG Peng-chao, SUN Yue-bing, XU Ying-ming, et al. Effects of phosphorous fertilizers on Cd bioavailability and soil enzyme activities in south acidic red soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(1): 150-158.
- [3] 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.
YIN Fei, WANG Hai-juan, LI Yan-yan, et al. Remediation of multiple heavy metal polluted soil using different immobilizing agents[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(3): 438-448.
- [4] 历琳. 河南省铅冶炼污染土壤的稳定修复研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2013.
LI Lin. Immobilization of heavy metals in soils polluted by lead smelting in Henan Province[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2013.
- [5] 丁琼. 土壤性质及钝化剂对镉在土壤植物系统转移的影响[D]. 北京: 首都师范大学, 2012.
DING Qiong. The effects of soil properties and soil amendments on the transfer of cadmium in soil-plant system[D]. Beijing: Capital Normal University, 2012.
- [6] 李丹, 李俊华, 何婷, 等. 不同改良剂对石灰性镉污染土壤的镉形态和小白菜镉吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(9): 1679-1685.
LI Dan, LI Jun-hua, HE Ting, et al. Effects of different amendments on soil Cd forms and Cd uptake by Chinese cabbage in Cd-contaminated calcareous soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(9): 1679-1685.
- [7] Doskoil L, Peka M. Removal of metal ions from multi-component mixture using natural lignite[J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 101(22): 29-34.
- [8] Havelcová M, Mizera J, Sýkorová I, et al. Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(1): 559-564.
- [9] 邹德乙. 腐植酸对防治土壤重金属污染的作用[J]. 腐植酸, 2007(3): 50-51.
ZOU De-yi. Remediation effect of humic acid on heavy metal polluted soil[J]. *Humic Acid*, 2007(3): 50-51.
- [10] 童毅, 陈坤, 杨睿彬. 腐植酸在环境生态领域中的应用进展[J]. 腐植酸, 2014(1): 9-13.
TONG Yi, CHEN Kun, YANG Rui-bin. The application progress of humic acid in ecological environment[J]. *Humic Acid*, 2014(1): 9-13.
- [11] 武瑞平. 风化煤腐植酸对重金属铅污染土壤修复作用的研究[D]. 太原: 山西大学, 2010.
WU Rui-ping. Amelioration of humic acid in weathered coal on Pb contaminated soil[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2010.
- [12] Jochová M, Punčochář M, Horáček J, et al. Removal of heavy metals from water by lignite-based sorbents[J]. *Fuel*, 2004, 83(9): 1197-1203.
- [13] 张怀成, 王在峰, 李建义, 等. 褐煤经磺化及碱化处理对重金属离子吸附性能研究[J]. 环境化学, 1999, 18(5): 482-487.
ZHANG Huai-cheng, WANG Zai-feng, LI Jian-yi, et al. Studies on the adsorption characteristics of lignite activated by sulphonation or alka-lization for heavy-metal ions [J]. *Environmental Chemistry*, 1999, 18(5): 482-487.
- [14] 王鲁敏, 邓昌亮, 殷军港, 等. 硝化褐煤对铬离子溶液的吸附研究[J]. 环境化学, 2001, 20(1): 54-58.
WANG Lu-min, DENG Chang-liang, YIN Jun-gang, et al. Study on adsorption of nitrified lignite for chromium-ion solution[J]. *Environmental Chemistry*, 2001, 20(1): 54-58.
- [15] Yağmur E. Effect of demineralization process on the liquefaction of Turkish coals in tetralin with microwave energy: Determination of particle size distribution and surface area[J]. *Fuel*, 2005, 84(18): 2316-2323.
- [16] 罗道成, 郑李辉. 用褐煤活化一步法制备活性炭的研究[J]. 煤化工, 2009, 37(5): 25-28.
LUO Dao-cheng, ZHENG Li-hui. Study on the preparation of activated carbon by one-step method of carbonization-activation with lignite coal[J]. *Coal Chemistry Industry*, 2009, 37(5): 25-28.
- [17] 黄金凤, 赵义龙, 赵金香, 等. 腐植酸的提取及其成分含量测定[J]. 四川畜牧兽医, 2007, 34(5): 27-28.
HUANG Jin-feng, ZHAO Yi-long, ZHAO Jin-xiang, et al. The extraction and determination of composition of humic acid[J]. *Sichuan Animal & Veterinary Science*, 2007, 34(5): 27-28.
- [18] 刘焕梅, 刘焕昱, 孙晓然. 反相悬浮法制备腐植酸高吸水性树脂[J]. 化工生产与技术, 2011, 18(5): 27-30.
LIU Huan-mei, LIU Huan-yu, SUN Xiao-ran. Preparation of humic acid high water absorbent resin by inverse phase suspension method[J]. *Chemical Production and Technology*, 2011, 18(5): 27-30.
- [19] 黄占斌, 朱书全, 张铃春, 等. 保水剂在农业改土节水中的效应研究[J]. 水土保持研究, 2004, 11(3): 57-60.
HUANG Zhan-bin, ZHU Shu-quan, ZHANG Ling-chun, et al. The effect on soil improving and water saving applied with chemical aquasorb in agriculture[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2004, 11(3): 57-60.
- [20] 李丽明, 丁玲, 姚琨, 等. 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, 10(6): 3275-3280.
LI Li-ming, DING Ling, YAO Kun, et al. Remediation of heavy metal Cu(II), Pb(II) contaminated soils using humin[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(6): 3275-3280.
- [21] Fuentes A, Llorens M, Saez J, et al. Ecotoxicity, phytotoxicity and extractability of heavy metals from different stabilised sewage sludges[J]. *Environment Pollution*, 2006, 143(2): 355-360.
- [22] Gregory E, Beshr S, Martha A E, et al. Bioavailability of heavy metals in biosolids-amended soil[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2006, 37(15-20): 2157-2170.
- [23] Bidwell A M, Dowdy R H. Cadmium and zinc availability to corn following termination of sewage sludge applications[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1987, 16(4): 438-442.
- [24] Dong L H, Yang J S, Yuan H L, et al. Chemical characteristics and influences of two fractions of Chinese lignite humic acids on urease[J]. *European Journal of Oil Biology*, 2008, 44(2): 166-171.

- [25] Clemente R, Bernal M P. Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acid [J]. *Chemosphere*, 2006, 64(8): 1264–1273.
- [26] Nikolett U, Márk R, Eszter D, et al. Stabilization of Cr, Pb, and Zn in soil using lignite[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2014, 23(3): 270–286.
- [27] Pehlivan E, Arslan G. Uptake of metal ions on humic acids[J]. *Energy Sources*, 2006, 28(Part A): 1099–1112.
- [28] Brown P A, Gill S A, Allen S J. Metal removal from wastewater using peat[J]. *Water Research*, 2000, 34(16): 3907–3916.
- [29] Starck J, Burg P, Muller S, et al. The influence of demineralisation and amoxidation on the adsorption properties of an activated carbon prepared from a polish lignite[J]. *Carbon*, 2006, 44(12): 2549–2557.
- [30] Demirbas A, Arslan G, Pehlivan E. Recent studies on activated carbons and fly ashes from Turkish resources[J]. *Energy Sources*, 2006(Part A), 28: 627–638.
- [31] Jochová M, Punochá M, Horáek J. Removal of heavy metals from water by lignite-based sorbents[J]. *Fuel*, 2004, 83(9): 1197–1203.
- [32] Liu F C, Xing S J, Du Z Y. Nitric acid oxidation for improvement of a Chinese lignite as soil conditioner[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2011, 42(15): 1782–1790.
- [33] 罗道成, 刘俊峰, 李忠远. 用磺化褐煤处理含铬(VI)废水的研究[J]. *煤化工*, 2010, 38(2): 36–38.
- LUO Dao-cheng, LIU Jun-feng, LI Zhong-yuan. Study on the treatment of chromium(VI)-containing waste water using sulphonated lignite[J]. *Coal Chemical Industry*, 2010, 38(2): 36–38.
- [34] 刘焕梅, 孙晓然, 刘焕昱, 等. 反相悬浮聚合法制备腐植酸高吸水性树脂进展[J]. *化学世界*, 2013(1): 54–58.
- LIU Huan-mei, SUN Xiao-ran, LIU Huan-yu, et al. Progress in humic acid super-absorbent resin prepared by inverse-phase suspension polymerization[J]. *Chemical World*, 2013(1): 54–58.
- [35] Singh S P, Tack F M G, Verloo M G. Extractability and bioavailability of heavy metals in surface soils derived from dredged sediments[J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 1996, 8(3): 105–110.
- [36] Nicoletta C, Bianca M P, Massimiliano P, et al. Heavy metal uptake by barley growing in polluted soils: Relationship with heavy metal speciation in soils[J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 2002, 33(1/2): 103–115.
- [37] Şerife T, Şenol K, Alfer A G. Statistical evaluation of bioavailability of metals to grapes growing in contaminated vineyard soils using single extractants [J]. *International Journal of Environmental Analytics*, 2004, 84(9): 691–705.