

胡伟, 秦端端, 李玉和, 等. 添加保水剂和栽种黑麦草对土壤不同形态铅转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1771–1777.

HU Wei, QIN Duan-duan, LI Yu-he, et al. Effects of water-retaining agents and ryegrass on the transformation of Pb into different forms in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9): 1771–1777.

添加保水剂和栽种黑麦草对土壤不同形态铅转化的影响

胡伟¹, 秦端端¹, 李玉和¹, 房瑜静¹, 王小治^{1,2}, 封克^{1,2*}

(1.扬州大学环境科学与工程学院, 江苏 扬州 225127; 2.江苏省有机固体废弃物资源化协同创新中心, 南京 210095)

摘要:为了探讨保水剂进入土壤后是否影响重金属的存在形态及其减少植物对重金属吸收的原因, 首先通过电镜技术对保水剂(聚丙烯酸钠)吸附重金属铅的行为从表面结构和元素组成上进行了表征确认, 并在了解其对铅吸附能力的基础上, 采用保水剂和黑麦草进行盆栽试验。试验设4个处理(保水剂0%、保水剂0.2%、黑麦草、保水剂0.2%+黑麦草), 试验结束后, 对土壤不同形态的铅和黑麦草植株地上部的铅含量进行测定。结果显示, 保水剂对重金属铅具有较强的吸附能力, 其吸附方式以螯合作用和络合作用为主, 通过离子交换方式吸附的量很少。单独添加保水剂可促进土壤中易溶性铅向难溶性铅转化, 有助于土壤铅的钝化; 单独栽种黑麦草促进难溶性铅向易溶性铅的转化, 对土壤铅具有活化作用。保水剂和黑麦草的双重作用可导致大量残渣态铅的溶解释放, 但释放的铅率先被保水剂吸附, 从而使黑麦草体内的铅含量降低。

关键词:土壤污染; 铅; 保水剂; 黑麦草

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2017)09-1771-07 doi:10.11654/jaes.2017-0171

Effects of water-retaining agents and ryegrass on the transformation of Pb into different forms in soil

HU Wei¹, QIN Duan-duan¹, LI Yu-he¹, FANG Yu-jing¹, WANG Xiao-zhi^{1,2}, FENG Ke^{1,2*}

(1.School of Environment Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China; 2.Jiangsu Collaborative Innovation Center for Solid Organic Waste Resource Utilization, Nanjing 210095, China)

Abstract: Heavy metal (HM) pollution in soil is an important environmental problem with respect to food security. Water-retaining agents (WRAs) have recently been used to remediate heavy metal contaminated soil. However, the mechanisms of HM remediation using WRAs have not been well documented. The purpose of this study was to investigate the effects of WRAs on the distribution and morphology of lead (Pb) in soil and to identify the possible mechanisms associated with reduced Pb uptake by plants. To achieve this, Pb-loaded WRAs were characterized using scanning electron microscopy (SEM) to confirm the elemental distribution of Pb on WRAs. A pot experiment with ryegrass (*Lolium perenne* L.) (0% WRA, 0.2% WRA, ryegrass, and 0.2% WRA + ryegrass) was then carried out to determine Pb uptake and accumulation in aboveground plant tissues. The results indicated that WRAs have good Pb sorption capacity. Pb was mainly immobilized by chelation and complexation with WRAs, and to a considerably lower extent by ion exchange. The pot experiment revealed that soil Pb tends to be mobilized by plant roots, while WRAs can immobilize Pb by transforming it to less soluble species. The combined effects of WRAs and ryegrass roots can induce the release of residual Pb in soil, but much of the released Pb can be quickly sorbed by WRAs. This contributes to a reduction in Pb content in aboveground plant tissues.

Keywords: soil contamination; lead; water-retaining agent; ryegrass

收稿日期: 2017-02-16

作者简介: 胡伟(1992—), 男, 江苏泰州人, 硕士研究生, 主要从事农业环境研究。E-mail: 824528182@qq.com

*通信作者: 封克 E-mail: fengke@yzu.edu.cn

基金项目: 国家重大基础研究发展计划项目(2013CB127404); 国家自然科学基金项目(41301308, 31272228, 31000934)

Project supported: The National Basic Research Program of China(2013CB127404); The National Natural Science Foundation of China(41301308, 31272228, 31000934)

随着现代工业的迅速发展,土壤重金属污染问题日趋严重^[1]。过去50年中,全球约有 7.83×10^5 t铅排入环境,其中大部分进入了土壤,造成不同程度的土壤重金属污染^[2]。据统计,我国大中城市郊区蔬菜、粮食、水果、肉类与畜产品中铅的超标率已分别达38.6%、28.0%、27.6%、41.9%和71.1%,因此对土壤铅污染的治理迫在眉睫^[3-4]。

土壤重金属污染修复方法主要包括物理、化学和生物三大类,其中物理修复包括物理热脱法、分离法、新土置换法、固化稳定法以及电动力法等,化学方法包括溶剂萃取法、化学淋洗法、钝化法及氧化还原法等,生物修复方法包括微生物修复法、植物修复法和动物修复法等^[5-6]。当前使用较多的是向土壤中添加钝化剂,降低重金属的迁移性和生物有效性^[7-8]。对轻度污染且面广量大的农田土壤来说,采用钝化剂修复法较为切实可行,该法投入低、操作简单、不破坏土壤原有结构^[9-10],其修复效果主要取决于修复材料对重金属的吸附和固持能力^[11]。

保水剂类物质是利用强吸水性树脂合成的具有超吸水保水能力的高分子聚合物^[12],自身带有大量亲水基团和羟基^[13-15],这些基团可通过离子交换、络合或螯合方式吸附重金属,通过降低其在土壤中的迁移性来减少植物吸收^[12,16]。近年来,已有保水剂作为水体或土壤重金属修复材料的报道^[17],但在对重金属污染土壤进行修复时,保水剂是否影响土壤中不同形态重金属的转化,以及这种转化如何影响植物对重金属吸收的机制还不清楚。本文采用模拟实验和盆栽试验,对保水剂影响土壤铅形态转化和黑麦草吸收的机理进行探讨,为应用保水剂治理土壤重金属污染提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用保水剂由北京汉力森新技术有限公司提供,属聚丙烯酸钠盐类,分子量500万~600万,粒径60目左右,纯净水中的吸水倍率为434.3。

供试植物为多年生黑麦草。供试土壤采自湖南省株洲市某冶炼厂附近受重金属严重污染的0~10 cm表层土,风干后过孔径为1 mm的尼龙筛备用。土壤基本性质为:pH 6.23,有机质 $28.55 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全氮 $1.373 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,全磷 $0.358 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效钾 $56.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,总铅 $1174.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.2 试验方法

1.2.1 保水剂对溶液中铅的吸附和解吸

该部分采用模拟实验。

吸附实验:将0.100 g保水剂加入到100 mL铅浓度分别为100、500、1000、1500、2000、2500、2500、3000、3500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸铅溶液中,每处理重复3次。室温下每2 h手摇混匀1次,48 h后200目尼龙网过滤。采用等离子体质谱仪ICAP-6000 MS(美国Thermo公司)测定滤液中的铅,根据处理前后溶液中铅浓度变化推算保水剂吸附的铅量。将过滤后的保水剂放入50 mL坩埚中,65~70 °C烘干,采用S-4800场发射扫描电镜对保水剂表面扫描,观察其表面结构变化和元素组成。

解析实验:将9份0.100 g保水剂分别浸泡在100 mL浓度为3000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸铅溶液中,室温下每2 h手摇混匀1次,48 h后过滤。用等离子体质谱仪ICAP-6000 MS(美国Thermo公司)测定滤液中的铅,计算被吸附铅的摩尔数。将过滤后的保水剂分别加入到三种解吸液中(醋酸铵、柠檬酸、EDTA-2NH₄),三种物质的摩尔数与被保水剂吸附铅的摩尔数相同,即摩尔比均为1:1。160 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡0.5 h后过滤,采用等离子质谱仪ICAP-6000 MS(美国Thermo公司)对滤液中的铅离子浓度进行测定。

1.2.2 添加保水剂对土壤铅形态和植物吸收影响

实验在日光温室中进行,采用配有防漏托盘的129 mm×90 mm×116 mm带孔塑料盆钵,每钵装风干土壤750 g。实验共4个处理,保水剂0%、保水剂0.2%、黑麦草、保水剂0.2%+黑麦草,每处理重复3次。按N 180 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (尿素)、P₂O₅ 90 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (过磷酸钙)、K₂O 120 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (硫酸钾)将肥料、保水剂和土壤混匀,根据保水剂的吸水倍率和土壤饱和持水量,计算出使土壤水分达到饱和持水量60%所需浇入的水量。每盆播种黑麦草种50粒,待全部出苗后,保留20株生长健壮的苗。所有处理在黑麦草生长期均采用称重法维持土壤水分含量在饱和持水量的60%。在40、60、80 d时分3次收获地上部植株。新鲜植株经105 °C杀青0.5 h,75 °C烘干24 h至恒重。

第三次收获后将保水剂从土壤中分离。分离方法:利用保水剂中的水分难以挥发且可长时间保持较大颗粒而土壤颗粒失水较快、易分散的特点,采用一定孔径的尼龙筛,将保水剂与土壤进行逐步分离。将分离出的土壤进一步风干、研磨后过100目尼龙筛,用于测定不同形态铅含量。

1.3 测定指标与方法

1.3.1 土壤养分测定

有机质采用重铬酸钾容量法-外加热法;全氮采用开氏法;全磷采用 $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 消煮, 钼锑抗分光光度法;速效钾采用 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{OAc}$ 浸提, 火焰光度法^[18]。

1.3.2 土壤不同形态铅测定

加入土壤后的保水剂表面吸附了许多土壤小颗粒, 水冲可导致吸附在保水剂表面的铅被淋洗损失, 影响测定结果, 因此对保水剂吸附的铅采用间接计算方法: 即仅测定土壤铅量, 通过对土壤总铅和各形态铅的变化, 推算被保水剂吸附的铅量以及不同形态铅的改变量。

土壤总铅测定采用硝酸、氢氟酸、高氯酸消煮法^[18], 以等离子体质谱仪 ICAP-6000 MS(美国 Thermo 公司)完成测定。

土壤中不同形态铅的测定采用 BCR 法^[19-21]。按照该法, 土壤铅可分为酸溶态铅(包括可交换态和碳酸盐结合态)、可还原态铅(铁锰氧化态)、可氧化态铅(有机结合态和硫化物结合态)和残渣态铅四级。

1.3.3 植物体内铅含量

植物体内铅含量采用干灰化法^[18]提取, 等离子体质谱仪 ICAP-6000 MS(美国 Thermo 公司)测定。

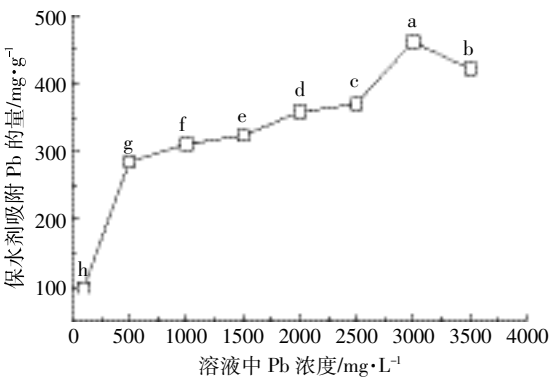
1.3.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 2003 软件对数据进行分析。采用 SPSS 19.0 统计软件对数据进行差异显著性检验(LSD 法)。采用 OriginPro 8.5 绘图。

2 结果与分析

2.1 保水剂对溶液中铅的吸附容量

图 1 显示, 保水剂对铅的吸附能力较大。在铅浓度 $<3000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, 吸附量随铅浓度增加而增加, 在铅浓度为 $3000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最大值 $461.6\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。铅浓度增至 $3500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附能力降低至



图中不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P<0.05$)
Different letters indicate significant differences ($P<0.05$)

图 1 保水剂对溶液中铅的吸附容量

Figure 1 The Pb^{2+} adsorption capacity of water-retaining agent

$421.7\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这说明保水剂吸附能力受环境中铅浓度的影响, 并非浓度越大吸附越多。

2.2 保水剂吸附铅离子后表面结构和元素组成变化

为证实铅确被保水剂所吸附, 采用 S-4800 场发射扫描电镜对吸附铅离子后的保水剂表面进行表征, 并分析表面元素组成。从图 2 看出, 未吸附铅时, 保水剂表面光滑平整(图 2a), 经铅处理后, 其表面发生皱缩, 凹凸不平(图 2b)。

表面元素组成分析(表 1)显示, 未经处理的保水剂表面仅含 C、O、Na, 经铅处理后的表面 C、O 原子百分比均有所减少, Na 基本消失, 而 Pb 的原子百分比从 0%变为 18.86%。该结果说明, 溶液中的 Pb 确实与保水剂表面的基团发生了结合, 被吸附在保水

表 1 吸附 Pb 前后保水剂表面的元素组成 (%)

Table 1 The atom of water retaining agent surface before and after Pb^{2+} treatment (%)

处理	C	O	Na	Pb
对照	66.89	24.48	8.63	0
铅处理	63.71	17.43	0	18.86

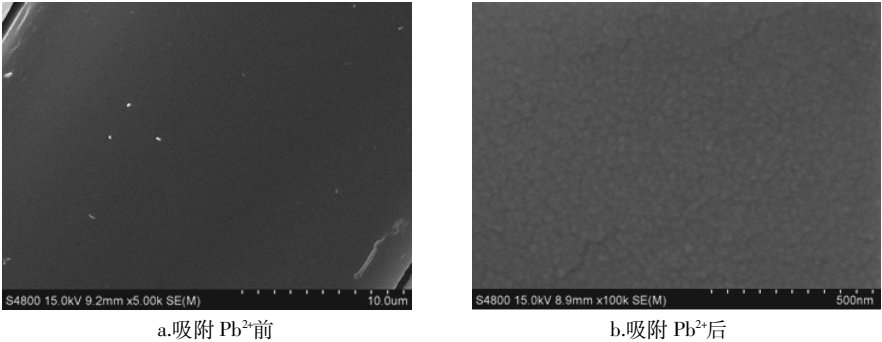


图 2 保水剂吸附 Pb^{2+} 前后扫描电镜图

Figure 2 The SEM of surface structure of water retaining agent before and after Pb^{2+} treatment

剂表面。

2.3 保水剂吸附铅的解吸

乙酸铵、柠檬酸和 EDTA-2NH₄ 均可与 Pb²⁺ 结合, 其结合能力大小依次为 EDTA-2NH₄>柠檬酸>乙酸铵。通过比较保水剂所吸附 Pb²⁺ 在三种溶液中被重新解吸量的多少, 可间接了解保水剂与 Pb²⁺ 之间吸附力的大小。表 2 显示, 被吸附 Pb²⁺ 在乙酸铵溶液中解吸很少, 仅占总吸附量的 1.61%; 在柠檬酸中的解吸占总吸附的 34.2%, 约为三分之一; 在 EDTA-2NH₄ 溶液中解吸较多, 达到总吸附的 66.4%, 即约三分之二被吸附的铅释放出来与 EDTA 结合。

2.4 保水剂对黑麦草生长和吸收铅的影响

土壤添加保水剂增加了黑麦草地上部分生物量的积累(表 3)。前人研究认为, 这是由于添加保水剂使植物生长期间的土壤水分供应状况得以改善, 土壤的物理结构得到调节, 有助于土壤养分的释放^[22-25]。

由于黑麦草根系生长具有趋水性, 大量根系从保水剂颗粒中直接穿过, 收获黑麦草时无法将大量根系从保水剂中分离出来, 故无法对黑麦草根部的铅积累量进行直接测定。但表 3 的结果表明, 添加保水剂处理黑麦草地上部的铅含量明显降低, 与不添加保水剂相比, 地上部生物量增加了 1.1 倍以上, 但铅的积累量增加不到三分之一。

2.5 添加保水剂对土壤铅含量的影响

图 3 显示, 仅添加保水剂的土壤总铅含量变化不大。仅种植黑麦草的土壤总铅量下降了 14.0 mg·kg⁻¹,

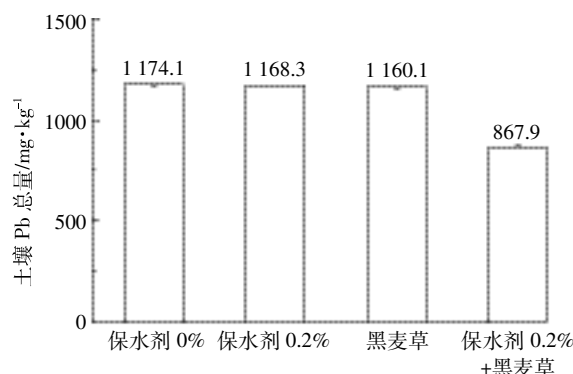


图 3 添加保水剂对土壤铅总量的影响

Figure 3 Effect of water-retaining agent on Pb content in soil

即单独种植黑麦草可引起土壤总铅量的减少, 但减少量有限。结合表 3 中黑麦草吸铅量推断, 减少的铅大部分并没有进入到植物体内, 只可能是被保水剂所吸附。值得注意的是, 添加保水剂并种植黑麦草处理的土壤总铅比单种黑麦草处理降低了 292.2 mg·kg⁻¹, 说明黑麦草和保水剂共同作用可使土壤铅含量大幅减少, 但减少的部分主要被保水剂所吸附。

2.6 保水剂对土壤不同形态铅的影响

采用 Ure 等^[19]的分步提取法对土壤中不同形态铅进行了测定(图 4)。结果显示, 保水剂 0% 处理土壤的残渣态铅含量极高, 达到 633.6 mg·kg⁻¹, 其次是可还原态铅 436.6 mg·kg⁻¹, 再其次是酸溶态铅 64.5 mg·kg⁻¹, 最后是可氧化态铅 39.2 mg·kg⁻¹, 它们分别占土壤总铅量的 54.0%、37.2%、5.5% 和 3.3%。

试验结束时, 单独保水剂处理的酸溶态铅减少 20.9 mg·kg⁻¹, 约下降 32.3%; 可还原态铅减少 68.5 mg·kg⁻¹, 约下降 15.7%; 可氧化态铅增加 16.0 mg·kg⁻¹, 约上升 40.9%; 残渣态铅增加 67.5 mg·kg⁻¹, 约上升 10.7%。

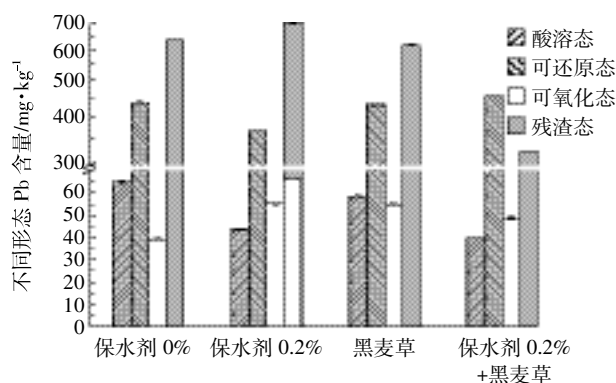


图 4 各处理土壤中不同形态铅含量

Figure 4 Pb content in different forms in soil of different treatments

表 2 保水剂吸附的 Pb²⁺ 在不同提取剂中的解吸

Table 2 The desorption of Pb²⁺ adsorbed by water retaining agent in different extracting agent solutions

提取剂	Pb ²⁺ 的解吸/%
乙酸铵	1.61±1.56c
柠檬酸	34.2±2.38b
EDTA-2NH ₄	66.4±2.09a

注: 三种络合剂与被保水剂吸附的 Pb²⁺ 之间的摩尔比均为 1:1。

表 3 添加保水剂对黑麦草生长和吸收铅的影响

Table 3 Effect of water-retaining agent on growth and Pb uptake of ryegrass

保水剂用量	地上部生物量/ g·pot ⁻¹	地上部铅含量/ mg·kg ⁻¹	地上部铅积累量/ mg·pot ⁻¹
0%	2.081±0.17a	28.11±1.33a	0.058
0.2%	4.372±0.32b	17.51±1.23b	0.077

注: 表中不同小写字母表示不同处理间的差异达到显著(P<0.05)。

与对照相比(保水剂 0%),仅种植黑麦草的土壤酸溶性铅和残渣态铅分别减少 6.1、17.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而可氧化态铅增加了 15.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,可还原态铅含量相对变化不大。与仅种植黑麦草的处理相比,黑麦草+保水剂处理的可还原态铅有所增加(21.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),其余三种形态的铅均明显下降,其中酸溶态和可氧化态铅分别下降了 18.9、6.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而残渣态铅降至 288.9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

3 讨论

实验所用保水剂已被作为土壤改良剂广泛应用于干旱或盐碱土壤的改良^[26]。鉴于保水剂中的大量亲水基团和羧基可以络合重金属,近年来认为其可作为重金属钝化剂使用^[27]。本试验保水剂属于聚丙烯酸钠盐,内部可通过羧基和羟基等的轻度交联形成网络结构,其网孔和分子表面及断链处的羧基可以与重金属进行络合或螯合。在铅浓度为 3000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中,每克保水剂约可吸附高达 461.6 mg 的铅离子,但在更高的铅浓度下,其对铅的吸附能力有所下降(图 1)。卢巧晖^[28]在将保水剂混入污泥中时也观察到保水剂对重金属吸附能力明显降低的现象。一些学者认为,这是由于高价离子可在羧基间形成键桥,使保水剂表面的聚丙烯酸分子间交联密度增大,亲水基团减少,表面形成收缩,降低保水剂吸水倍数,从而使重金属离子难以进入到保水剂内部^[11,29]。本实验对铅处理后保水剂表面元素种类和原子百分比的测定表明,确有大量的铅被吸附到保水剂表面。电镜照片也显示,吸附铅离子后的保水剂表面发生皱缩,形成了明显的凸起与凹陷(图 2),验证了以上学者的推测。

利用络合能力不同的化合物对保水剂吸附铅进行提取,可大致了解铅离子被保水剂所吸附的程度。从本试验结果看,乙酸铵很难将被吸附的铅重新解吸(表 3),说明被吸附的铅中只有极小部分属于交换性吸附。这与曲贵伟等^[29]的试验结果相符。在络合能力更强的柠檬酸溶液中,可解吸出的铅大约占总吸附铅的三分之一,说明保水剂对铅的吸附能力总体上强于柠檬酸对铅的络合能力。该结果意味着,保水剂所吸附的重金属铅将不会轻易被土壤中存在的柠檬酸等一般有机酸所“夺走”,从而降低了铅的生物活性,起到“钝化”的作用。在络合能力极强的 EDTA-2 NH_4 溶液中,保水剂吸附铅中仍有三分之一左右不能解吸出来,说明保水剂对这部分铅的吸附力要强于 EDTA-2 NH_4 对它们的螯合力^[30]。由此推断,保水剂对铅的吸

附形式包含了螯合、络合和离子交换三种方式。在这三种方式中,螯合和络合是最主要的,而离子交换仅占很小部分。

通过采用不同提取剂,Ure 等^[19]将土壤重金属形态从化学角度分为四大类:酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态四大类,它们的溶解性依次降低。由于可溶解性与植物吸收密切相关,它们对植物的有效性也依次递减。本试验添加 0.2% 保水剂后,酸溶态铅和可还原态铅下降,而可氧化态铅和残渣态铅增加(图 4),即易溶解的或对植物易有效的部分减少,而难溶解或对植物难有效的部分增加。也就是说,保水剂除本身固铅外,还可通过改变土壤铅形态而起到钝化铅的作用。

种植黑麦草使残渣态铅明显减少,可氧化态铅明显增加,可还原态铅变化不大。添加保水剂并种植黑麦草,同样使残渣态铅减少和可氧化态铅增加,且可还原态铅明显增加。这种趋势说明,黑麦草的存在促进了难溶的残渣态铅向可氧化态和可还原态铅转化。这种现象与最近秦端端等^[11]所报道的镉的情况类似。原因可能是黑麦草属于禾本科类植物,根系可向土壤中分泌大量铁载体(Siderophore),它们对土壤中的金属离子具有很强的络合作用,从而使金属离子从沉淀状态不断溶解出来^[31-34],最终导致了残渣态铅的减少。

植物吸收试验结果显示,添加保水剂明显减少了黑麦草体内的铅浓度,与黄震等^[35-36]的报道相似。就生物有效性而言,酸溶性铅应该是活性最强、最易被植物吸收的形态,但酸溶性铅也最易进入土壤溶液被保水剂所吸附。本试验中添加保水剂后导致土壤酸溶态铅有所降低(图 4),就是由于保水剂对其大量吸附所造成的。但根据吸附和解吸模拟试验的结果,铅一旦被保水剂所吸附,一般的有机酸难以将其重新解吸出来,即黑麦草的存在可促使较多的铅从沉淀状态不断溶解出来,另外保水剂对进入溶液中铅的吸附固定又导致了溶液中铅的大量减少。由于植物只能吸收进入土壤溶液的重金属,在添加保水剂的情况下,溶液中铅浓度的降低使黑麦草对重金属的吸收减少。

4 结论

实验所用保水剂对重金属铅具有较强的吸附能力,在铅浓度为 3000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中,保水剂的铅吸附量可达 461.6 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

保水剂吸附铅主要通过螯合作用和络合作用,以离子交换方式吸附的量很少。

保水剂可促进易溶性铅向难溶性铅的转化,而黑麦草可促进难溶性铅的溶解。两者共同作用虽可导致难溶性铅的减少,但溶解出的铅将率先被保水剂所吸附,从而减少了对植物的供应,导致黑麦草地上部的铅含量降低。

参考文献:

- [1] 景鑫鑫. 几种钝化剂修复铅污染石灰性土壤的效果研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2015.
JING Xin-xin. Study on the effect of several kinds of passivation agents on the remediation of lead contaminated calcareous soil[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2015.
- [2] 刘秋香, 张沐, 杨程. 土壤铅污染及其超富集植物研究进展[J]. 江苏科技信息, 2016(5): 71-74.
LIU Qiu-xiang, ZHANG Mu, YANG Cheng. Study on soil lead pollution and hyperaccumulation in plants[J]. *Jiangsu Science & Technology Information*, 2016(5): 71-74.
- [3] 张丽君. 彭州市土壤污染防治技术的研究[D]. 成都: 四川师范大学, 2010.
ZHANG Li-jun. Study on soil pollution control technology in Pengzhou [D]. Chengdu: Sichuan Normal University, 2010.
- [4] 王海波. 农业环境中的重金属污染问题堪忧[N]. 中国经济时报, 2013-06-03(006).
WANG Hai-bo. Worrying about heavy metal pollution in agricultural environment[N]. *China Economic Times*, 2013-06-03(006).
- [5] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409-417.
HUANG Yi-zong, HAO Xiao-wei, LEI Ming, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 409-417.
- [6] 刘刊, 王波, 权俊娇, 等. 土壤重金属污染修复研究进展[J]. 北方园艺, 2012, 22: 189-194.
LIU Kan, WANG Bo, QUAN Jun-jiao, et al. Research progress of remediation of heavy metals contaminated soils[J]. *Northern Horticulture*, 2012, 22: 189-194.
- [7] 串丽敏, 赵同科, 郑怀国, 等. 土壤重金属污染修复技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(120): 213-222.
CHUAN Li-min, ZHAO Tong-ke, ZHENG Huai-guo, et al. Research advances in remediation of heavy metal contaminated soils[J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 37(120): 213-222.
- [8] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2011, 5(7): 1441-1453.
CAO Xin-de, WEI Xiao-xin, DAI Ge-lian, et al. Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils: A review[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(7): 1441-1453.
- [9] 樊霆, 叶文玲, 陈海燕, 等. 农田土壤重金属污染状况及修复技术研究[J]. 生态环境学报, 2013, 22(10): 1727-1736.
FAN Ting, YE Wen-ling, CHEN Hai-yan, et al. Review on contamination and remediation technology of heavy metal in agricultural soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22(10): 1727-1736.
- [10] Guo G L, Zhou Q X, Ma L. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: A review[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, 116(1/2/3): 513-528.
- [11] 秦端端, 姚粉霞, 陈亚军, 等. 保水剂对土壤重金属镉形态及生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(12): 2327-2333.
QIN Duan-duan, YAO Fen-xia, CHEN Ya-jun, et al. Effect of water-retaining agent on themorphology of Cd in soil and its' bioavailability [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(12): 2327-2333.
- [12] 黄占斌, 张彤, 彭丽成, 等. 重金属 Pb、Cd 污染对土壤酶活性的影响[C]//2010 中国环境科学学会学术年会论文集. 北京: 中国环境科学出版社, 2010: 3824-3828.
HUANG Zhan-bin, ZHANG Tong, PENG Li-cheng, et al. Effects of Pb and Cd-pollution soil enzyme activity [C]//2010 Annual Conference Proceedings of Chinese Society for Environmental Sciences. Beijing: China Environmental Science Press, 2010: 3824-3828.
- [13] 李希, 刘玉荣, 郑袁明, 等. 保水剂性能及其农用安全性评价研究进展[J]. 环境科学, 2014, 35(1): 394-400.
LI Xi, LIU Yu-rong, ZHENG Yuan-ming, et al. Characterization and soil environmental safety assessment of super absorbent polymers in agricultural application[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(1): 394-400.
- [14] 谢修银, 宛方, 张艳, 等. 保水剂的研发现状与展望[J]. 化学与生物工程, 2013(4): 8-13.
XIE Xiu-yin, WAN Fang, ZHANG Yan, et al. Research and development situation and prospect of water retention agents[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2013(4): 8-13.
- [15] 陈海丽, 吴震, 刘明池. 不同保水剂的吸水保水特性[J]. 西北农业学报, 2010, 19(1): 201-206.
CHEN Hai-li, WU Zhen, LIU Ming-chi. Analysis of water absorptivity and retention properties of different water retaining agents[J]. *Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica*, 2010, 19(1): 201-206.
- [16] 黄震, 黄占斌, 孙朋成, 等. 环境材料对作物吸收重金属 Pb、Cd 及土壤特性的研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(10): 2490-2499.
HUANG Zhen, HUANG Zhan-bin, SUN Peng-cheng, et al. A study of environmental materials on lead and cadmium absorption by crops and soil characteristics[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(10): 2490-2499.
- [17] 曲贵伟, 依艳丽, 郭德金. 聚丙烯酸铵对外源复合重金属污染的土壤修复效果的研究[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(20): 6211-6212, 6215.
QU Gui-wei, YI Yan-li, GUO De-jin. Study on remediation effect of ammonium polyacrylate on soil polluted by exogenous compound heavy metals[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2007, 35(20): 6211-6212, 6215.
- [18] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 三版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
BAO Shi-dan. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. Third Edition. Beijing: Chinese Agricultural Press, 2000.
- [19] Ure A M, Quevauviller Ph, Muntau H, et al. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmoniza-

- tion of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European communities[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51(1/2/3/4):, 135–151.
- [20] 刘恩峰, 沈吉, 朱育新. 重金属元素 BCR 提取法及在太湖沉积物研究中的应用[J]. 环境科学研究, 2005, 18(2):57–60.
- LIU En-feng, SHEN Ji, ZHU Yu-xin. Determination of heavy metal chemical forms by BCR method for Taihu Lake sediments[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2005, 18(2):57–60.
- [21] 张朝阳, 彭平安, 宋建中, 等. 改进 BCR 法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. 生态环境学报, 2012, 21(11):1881–1884.
- ZHANG Chao-yang, PENG Ping-an, SONG Jian-zhong, et al. Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(11):1881–1884.
- [22] 黄占斌, 孙朋成, 钟建, 等. 高分子保水剂在土壤水肥保持和污染治理中的应用进展[J]. 农业工程学报, 2016, 32(1):125–131.
- HUANG Zhan-bin, SUN Peng-cheng, ZHONG Jian, et al. Application of super absorbent polymer in water and fertilizer conversation of soil and pollution management[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(1):125–131.
- [23] 刘世亮, 寇太记, 介晓磊, 等. 保水剂对玉米生长和土壤养分转化供应的影响研究[J]. 河南农业大学学报, 2005, 39(2):146–150.
- LIU Shi-liang, KOU Tai-ji, JIE Xiao-lei, et al. Studies on the effects of water-retaining agents on maize growth and soil nutrient transformation[J]. *Journal of Henan Agricultural University*, 2005, 39(2):146–150.
- [24] Einsman J C, Jones R H, Pu M, et al. Nutrient foraging traits in 10 co-occurring plant species of contrasting life forms[J]. *Journal of Ecology*, 1999, 87:609–619.
- [25] 王庆成, 程云环. 土壤养分空间异质性与植物根系的觅食反应[J]. 应用生态学报, 2004, 15(6):1063–1068.
- WANG Qing-cheng, CHENG Yun-huan. Response of fine roots to soil nutrient spatial heterogeneity[J]. *Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(6):1063–1068.
- [26] 戴欣, 王百田. 保水剂对硫酸铜溶液吸收性能的研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2011, 39(3):146–149, 156.
- DAI Xin, WANG Bai-tian. Effects of CuSO_4 solution on water absorbent ability of super absorbent polymers[J]. *Journal of Northwest A&F University(Nat Sci Ed)*, 2011, 39(3):146–149, 156.
- [27] 黄占斌, 张国桢, 李秧秧, 等. 保水剂特性测定及其在农业中的应用[J]. 农业工程学报, 2002, 18(1):22–26.
- HUANG Zhan-bin, ZHANG Guo-zhen, LI Yang-yang, et al. Determination of water retaining agent and its application in agriculture[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2002, 18(1):22–26.
- [28] 卢巧晖. 污泥混合聚丙烯酸钠的堆肥工艺研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2007.
- LU Qiao-hui. Study on composting process of sludge mixed with sodium polyacrylate[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2007.
- [29] 曲贵伟, 依艳丽. 聚丙烯酸铵对重金属离子的吸附效应及在土壤修复上的应用[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(20):5331–5333, 5335.
- QU Gui-wei, YI Yan-li. Effect of polyacrylate polymers on the absorption of heavy metal and remediation of artificially polluted soil with cadmium[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2006, 34(20):5331–5333, 5335.
- [30] Jean L, Bordas F, Gautier-Moussard C, et al. Effect of citric acid and EDTA on chromium and nickel uptake and translocation by *Datura innoxia*[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 153:555–563.
- [31] 王英丽, 林庆祺, 李宇, 等. 产铁载体根际菌在植物修复重金属污染土壤中的应用潜力[J]. 应用生态学报, 2013, 24(7):2081–2088.
- WANG Ying-li, LIN Qing-qi, LI Yu, et al. Application potential of siderophore-producing rhizobacteria in phytoremediation of heavy metals-contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2013, 24(7):2081–2088.
- [32] 杨仁斌, 曾清如, 周细红, 等. 植物根系分泌物对铅锌尾矿污染土壤中重金属的活化效应[J]. 农业环境保护, 2000, 19(3):152–155.
- YANG Ren-bin, ZENG Qing-ru, ZHOU Xi-hong, et al. The activated impact of plant root exudates on heavy metals in soils contaminated by tailing of lead-zinc ore[J]. *Agro-environmental Protection*, 2000, 19(3):152–155.
- [33] 李影, 陈明林. 节节草生长对铜尾矿砂重金属形态转化和土壤酶活性的影响[J]. 生态学报, 2010, 30(21):5949–5957.
- LI Ying, CHEN Ming-lin. Effects of the inhabitation by *Hippochaete ramosissimum* on heavy metal speciations and enzyme activities in copper mine tailing soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 30(21):5949–5957.
- [34] Sinha S, Mukherjee S. Cadmium-induced siderophore production by a high Cd-resistant bacterial strain relieved Cd toxicity in plants through root colonization[J]. *Current Microbiology*, 2008, 56(1):55–60.
- [35] 黄震, 黄占斌, 孙朋成, 等. 环境材料对作物吸收重金属 Pb、Cd 及土壤特性的研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(10):2490–2499.
- HUANG Zhen, HUANG Zhan-bin, SUN Peng-cheng, et al. A study of environmental materials on lead and cadmium absorption by crops and soil characteristics[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(10):2490–2499.
- [36] Peng L, Xu Y, Zhou F, et al. Enhanced removal of Cd(II) by poly(acrylamide-co-sodium acrylate) water-retaining agent incorporated nano hydrous manganese oxide[J]. *Materials and Design*, 2016, 96:195–202.