

聚丙烯酸盐对长期重金属污染的矿区土壤的修复研究:

I 对土壤保水能力、果园草生长和土壤 pH 以及土壤水溶性重金属的影响

曲贵伟¹, Amarilis de Varennes², 依艳丽¹

(1. 沈阳农业大学 土地与环境学院, 辽宁 沈阳 110161, 2. Department of Agricultural and Environmental Chemistry, Instituto Superior de Agronomia, Technical University of Lisboa, Lisboa 1349-107)

摘要:采用盆栽试验方法,研究了聚丙烯酸盐对长期重金属污染的矿区土壤的修复作用。结果表明,与对照相比,使用聚丙烯酸盐可以显著提高土壤的持水能力,其中 0.6% 聚丙烯酸盐处理土壤在达到最大持水量时比对照增加了近 4 倍。然而在作物生长过程中,使用聚丙烯酸盐修复的土壤持水量逐渐下降,这可能是由于聚丙烯酸盐与土壤中重金属结合后其吸水能力下降所造成的。与对照相比,聚丙烯酸盐的应用使果园草生长得到明显改善,从整个 4 茬的果园草生长来看,0.4% 的聚丙烯酸盐的处理表现最为突出。使用聚丙烯酸盐处理的土壤 pH 随着使用数量的增加而增加,不同水平聚丙烯酸盐处理之间差异显著。与对照相比,0.4% 和 0.6% 的聚丙烯酸盐处理的土壤 pH 增加更显著。不同水平聚丙烯酸盐处理(0.2%、0.4%、0.6%)的土壤中水溶性重金属的含量均比对照显著降低($P \leq 0.05$)。然而,聚丙烯酸盐数量的增加对土壤中水溶性 Zn 和 Pb 的含量影响不显著($P \leq 0.05$)。对于土壤水溶性 Cu 而言,0.4% 和 0.6% 的聚丙烯酸盐的处理之间差异不显著($P \leq 0.05$),但与 0.2% 的聚丙烯酸盐的处理之间差异显著($P \leq 0.05$)。试验结果表明,聚丙烯酸盐可以用于修复长期重金属污染的矿区土壤。

关键词:聚丙烯酸盐;矿区土壤修复;植物生长;土壤性质

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)04-1592-07

Effect of Insoluble Polyacrylate Polymers on Plant Growth and Soil Quality in a Long-term Heavy Metal Contaminated Mine Soil: I soil water retention capacity, plant growth, soil pH and water extractable heavy metal

QU Gui-wei¹, Amarilis de Varennes², YI Yan-li¹

(1. Soil and Environmental Collage, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China; 2. Department of Agricultural and Environmental Chemistry, Instituto Super Agronomia, Lisboa 1349-107, Portugal)

Abstract: We investigated the effects of different application rates of insoluble polyacrylate polymers on plant growth and quality of soil from S. Domingos mine, contaminated with a broad range of heavy metals. The polymer increased the water-holding capacity of the soil from about $250 \text{ g} \cdot \text{pot}^{-1}$ in un-amended soil to almost $1\,000 \text{ g} \cdot \text{pot}^{-1}$ in soil with 0.6% polymer. However, the water-holding capacity of soil decreased progressively, which may contribute to the polymer absorption for heavy metals such as Cu, Zn and Pb etc. Growth of orchard grass was stimulated in the polymer-amended soil. The greatest accumulated biomass of four cuttings was obtained in soil amended with 0.4% of polymer. Moreover, the soil pH was increased with the application rates of polymer and the soil amended with 0.4% and 0.6% of polymer showed significant differences compared with the un-amended soil. The water-extractable heavy metals of soil were decreased in the soil amended with polymer as compared with the control, however, the increasing level of polymer had no significant effect on the concentration of soil water-extractable Zn and Pb ($P \leq 0.05$). As for the concentration of water-extractable Cu of soil, no significant difference ($P \leq 0.05$) was shown in the soil amended with 0.4% and 0.6% of polymers, but as compared with the treatment of 0.2% of polymer, the difference was significant ($P \leq 0.05$). All the results demonstrated that the insoluble polyacrylate polymer could be used for reclaiming the long-term contaminated mine soil with heavy metals.

Keywords: polyacrylate polymers; remediation of mine soil; plant growth; soil quality

收稿日期:2007-05-24

基金项目:曲贵伟(1970—),男,在读博士,讲师,研究方向为农业生态与环境。E-mail: guiwei@163.com

S.Domingos 矿区位于葡萄牙南部 Baixo Alentejo 地区,曾经是葡萄牙最重要的铜铁矿区。早在前罗马和罗马时期它曾进行过金、铜和银矿的开采。近代的铜矿开采始于 19 世纪。随着矿产资源的枯竭,S.Domingos 矿区于 1966 年被关闭。由于长年的采矿活动,该地区的土壤已经受到严重的重金属(Pb, Cu 等)污染。

土壤重金属污染不仅危害环境,而且还会随着果园草的吸收进入食物链而影响人类的健康。尽管土壤自身具备降低重金属在土壤中的有效性的自净能力(通过沉淀、吸附和氧化还原等机制),但这种能力在面对重度重金属污染的情况下还远远不够。因此利用各种技术修复重金属污染土壤势在必行。传统的修复技术如工程改土技术、动电修复技术和淋洗技术等,由于工程量大,成本高,对土壤结构和环境影响较大而不适宜应用在大面积的土壤重金属污染修复上^[1-3]。化学固定技术通过改变土壤某些属性,可以简单、快捷和有效地降低重金属在土壤中的溶解度和生物有效性,而被广泛研究^[4,5]。常见的用于化学固定技术的物质有石灰、有机质(粪肥和堆肥等),磷酸盐、粘土矿物,工业副产品(粉煤灰、钢渣、淤泥等)^[1,4,6-17]。目前,聚丙烯酸盐作为一种新的化学修复物已经被尝试用于土壤重金属污染修复中^[18-23]。在之前的研究结果表明,聚丙烯酸盐对多种重金属具有较强的和稳定的吸附能力,在外加重金属污染土壤上,其可以显著改善黑麦草的生长,降低土壤中重金属的有效性,显示出了良好的效果。由于外加重金属污染土壤中重金属的活性要明显高于长期污染土壤,因此,其在长期污染土壤上的修复效果有待于进一步证明。

本文通过对聚丙烯酸盐在长期污染的矿物土壤上的修复试验,研究不同水平的聚丙烯酸盐对长期重金属污染的矿区土壤的保水性能、果园草生长以及土壤质量的影响(关于对土壤微生物及土壤酶活性的影响将在另一篇文章中阐述),以期明确其在长期重金属污染土壤修复上的作用和合理用量。

1 材料与方法

1.1 供试聚丙烯酸盐的基本属性

本试验采用聚丙烯酸铵(含 N9.8%)和聚丙烯酸钾(含 K21%)按 1:1 的比例混合,分子量约为 4 000 万,不溶于水。产品由 Hoechst Portuguesa S.A.提供。

1.2 供试土壤

采自葡萄牙南部 S.Domingos 废弃矿区(土壤的基本性质见表 1)。

1.3 供试果园草

果园草(Orchard grass(*Dactylis glomerata* L.cv.Am-ba))。

1.4 试验方法

试验使用 3 个水平的聚丙烯酸盐,设置 4 个处理(对照 Control、0.2% polymer、0.4% polymer、0.6% polymer),3 次重复。每钵(上沿直径 21 cm,高度 18 cm)盛装 4 kg 土壤。各处理养分添加数量见表 2,最终使土壤中 N、P、K 和 Mg 的养分水平一致。2006 年 7 月 15 日开始播种,约 25 d 后间苗至 60 颗,分别于播种后 35、55、75 和 95 d 收取 4 茬,每茬取地上部植株(距地表 5 cm 收割以保证下一茬的正常生长),称重后经去离子水清洗,然后在 65 °C 下烘干并称重。除第 4 茬外,在收取每茬后分别向土壤添加 100 mg·kg⁻¹ N(NH₄NO₃)。在试验结束后,分别采集新鲜、冷冻和风干土壤样本,用于土壤 pH、土壤重金属含量以及微生物数量、土壤酶活性的测定。

聚丙烯酸盐吸水膨胀后,会引起土壤体积增加,不同聚丙烯酸盐的处理土壤水分管理有所差异。对于对照和添加 0.2% 聚丙烯酸盐的处理,可一次性得将水分灌溉至土壤饱和持水量。由于聚丙烯酸盐的膨胀和受到钵的限制,0.4% 和 0.6% 的聚丙烯酸盐的处理,无法将水分一次性灌溉至土壤饱和持水量,因此采用每天灌溉直至到饱和持水量,当土壤水分降低到对照土壤的饱和持水量的 70%时对全部处理进行灌溉,所有处理每天称重。

1.5 测定项目及方法

表 1 土壤的基本性质

Table 1 Properties of the soil from the S. Domingos mine used in this experiment

土壤酸碱度 pH	土壤有机质	土壤全氮	土壤全钾	土壤全磷	土壤全铜/ mg·kg ⁻¹	土壤全锌/ mg·kg ⁻¹	土壤全铁	土壤全锰/ mg·kg ⁻¹	土壤全铅	土壤全镉/ mg·kg ⁻¹
4.10	0.19%	0.03%	0.31%	0.04%	91.00*	47.00	6.94%	17.00	0.62%*	<0.3

注:* 表示含量超过葡萄牙土壤质量标准(Portuguese legislation -Portaria 176/96)(在 pH 低于 5 的土壤中,铜:50 mg·kg⁻¹;锌:150 mg·kg⁻¹, 铅:50 mg·kg⁻¹;镉:20 mg·kg⁻¹)

果园草生物量测定:称重法。

土壤 pH 采用土壤与去离子水的比例 1:2.5,浸泡 1 h 后用 pH 计测定。

土壤水溶性重金属含量测定:将 40 g 风干土壤浸泡在 60 mL 的去离子水中,振荡 2 h 后,过滤,并用原子吸收仪测定。

1.6 数据分析

本试验所有数据均采用 Statistica6.0 软件分析。显著性差异的比较采用 Newman-Keul's 检验($P \leq 0.05$)。

2 结果

2.1 对土壤持水能力的影响

从表 3 可以看出,在第 1 茬,添加 0.2%和 0.4%聚丙烯酸盐的处理的土壤饱和持水量分别是对照的 1.34、2.35 倍,自第 2 茬后其土壤饱和持水量逐渐降低。而 0.6%聚丙烯酸盐的处理由于聚丙烯酸盐使用水平较高,在第 1 茬结束时尚未全部吸水膨胀,因此土壤持水量呈现上升趋势,但一旦在达到土壤饱和持水量后既土壤中的聚丙烯酸盐吸水达到最高后,随即也表现出逐渐下降的趋势。另外,随着聚丙烯酸盐水平的增加,土壤的持水量也显著增加。

图 1 显示,除了对照处理外,使用聚丙烯酸盐的 3 个处理土壤的持水量在达到各自土壤饱和持水量后,开始逐渐下降。另外,随着果园草生长和土壤水分

蒸发,聚丙烯酸盐中的水分下降的速度要比对照快。

2.2 不同处理对果园草生长的影响

从表 4 可以看出,土壤重金属污染明显抑制了对照处理果园草的生长,而使用聚丙烯酸盐的处理的果园草的生长得到明显改善。从总的生长量来看,使用聚丙烯酸盐的处理分别是对照的 346、480 和 311 倍。其中以 0.4%聚丙烯酸盐处理表现最突出。同时,除对照外,不同处理不同茬之间的表现并不一致。其中,0.2%聚丙烯酸盐的处理果园草生长在第 1 茬最突出,然后逐渐下降,到最后一茬下降最显著。0.4%的聚丙烯酸盐的处理果园草生长则在第 2 和 3 茬上表现突出,与其他处理之间差异显著,随后也显著下降。而对于 0.6%聚丙烯酸盐的处理,其果园草生长在前 3 茬表现不突出,而在最后一茬增加显著,但与 0.4%聚丙烯酸盐处理之间差异并不显著。

2.3 对土壤 pH 的影响

土壤 pH 随着聚丙烯酸盐数量的增加而提高。与对照相比,只有 0.4%和 0.6%聚丙烯酸盐的处理土壤 pH 增加显著(见表 5)。

2.4 不同处理对土壤中水溶性重金属含量的影响

与对照相比,使用聚丙烯酸盐的处理土壤中水溶性 Cu、Zn 和 Pb 的含量显著下降。土壤水溶性 Zn 和 Pb 的含量在 0.2%、0.4%和 0.6%的聚丙烯酸盐处理上差异并不显著。对于水溶性 Cu 而言,尽管 0.4%和 0.6%的聚丙烯酸盐处理上土壤水溶性 Cu 的含量差

表 2 不同处理的养分施用状况

Table 2 Amounts of N, P, K and Mg supplied to the soil as basal dressing

养分种类	不同处理养分施用数量/mg · kg ⁻¹			
	对照	0.2% polymer	0.4%polymer	0.6%polymer
N(NH ₄ NO ₃)	294	196	98	0
P (Ca(H ₂ PO ₄) ₂)	125	125	125	125
K (K ₂ SO ₄)	630	420	210	0
Mg (MgSO ₄)	25	25	25	25

表 3 不同处理间土壤饱和持水量

Table 3 Maximum water retention capacity in un-amended soil or with 0.2%, 0.4% and 0.6% of polyacrylate polymers

处理	第 1 茬/kg·钵 ⁻¹	第 2 茬/kg·钵 ⁻¹	第 3 茬/kg·钵 ⁻¹	第 4 茬/kg·钵 ⁻¹
对照	0.94 ^{dA}	0.94 ^{dA}	0.88 ^{dA}	0.93 ^{dA}
0.2% polymer	1.26 ^{cA}	1.14 ^{cB}	1.08 ^{cC}	1.03 ^{cC}
0.4% polymer	2.21 ^{bA}	1.87 ^{bB}	1.47 ^{bC}	1.07 ^{bD}
0.6% polymer	2.79 ^{aC}	3.66 ^{aA}	2.93 ^{aB}	2.30 ^{aD}

注:横排大写字母和竖排小写字母相同的在 Newman-Keul's test0.05 的水平上差异不显著。

Note:Means in a row followed by same capital letter or in a column followed by the same small letter are not significantly different as judged by the Newman-Keul's test at a level of 0.05.

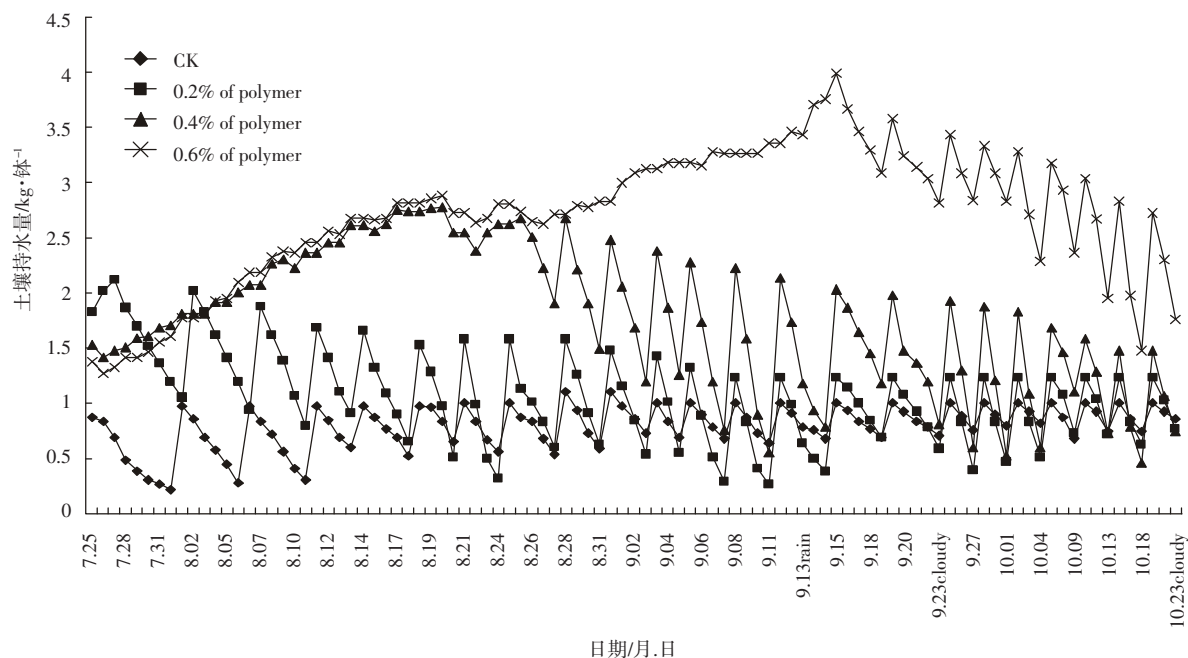


图 1 在整个试验中不同处理土壤持水量的变化

Figure 1 Changes of water capacity in the pots with un-amended soil or mixed with 0.2%, 0.4% and 0.6% polymer during the experiment

异不显著, 但与 0.2% 聚丙烯酸盐的处理之间差异显著(见表 6)。

的存在是导致聚丙烯酸盐处理的土壤持水能力不断降低的主要因素, 这主要是由于一个重金属离子与多

3 讨论

3.1 不同聚丙烯酸盐处理对土壤持水能力的影响

不溶性聚丙烯酸盐在施入土壤以后, 经吸水膨胀后可以保持自身重量数百倍的水, 从而增加土壤的保水能力^[19, 23-25]。因此, 在土壤中使用聚丙烯酸盐将会导致土壤持水能力的提高(如表 3 显示)。然而, 聚丙烯酸盐在土壤中保持水分的果园草有效性主要取决于土壤中离子的种类和数量、土壤结构和质地以及其自身的稳定性^[21]。在本试验中, 土壤中的重金属离子

表 5 不同处理土壤 pH

Table 5 The effect of polymers on soil pH

处理	pH
对照	3.77 c
0.2% polymer	4.01c
0.4% polymer	4.34 b
0.6% polymer	5.99 a

注: 横排竖排小写字母相同的在 Newman-Keul's test 0.05 的水平上差异不显著。

Note: Means in a column followed by the same small letters are not significantly different as judged by Newman-Keul's test at a level of 0.05.

表 4 不同处理果园草干重/g·钵⁻¹Table 4 Dry weight of orchard grass shoots under different treatments/g·pot⁻¹

处理	第 1 茬	第 2 茬	第 3 茬	第 4 茬	总合对照
对照	ND	ND	ND	0.1 ^c	0.1 ^c
0.2% polymer	10.4 ^{aA}	10.6 ^{aA}	8.5 ^{bAB}	5.1 ^{laB}	34.6 ^b
0.4% polymer	7.8 ^{aB}	15.3 ^{aA}	16.1 ^{aA}	8.8 ^{aB}	48.0 ^a
0.6% polymer	5.4 ^{bB}	7.5 ^{bBA}	7.2 ^{baB}	11.0 ^{aA}	31.1 ^b

注: 横排大写字母和竖排小写字母相同的在 Newman-Keul's test 0.05 的水平上差异不显著; ND 表示没有获得果园草。

Note: The means in a column followed by the same small letter and in a row followed by the same capital letter are not significantly different as judged by the Newman-Keul's test at a level of 0.05. ND -no harvest of orchard grass.

表 6 不同处理土壤中水溶性重金属含量

Table 6 The effect of different treatments on the concentration of water-extractable heavy metals in the soil

处理	水溶性 Cu/mg·kg ⁻¹	水溶性 Zn /mg·kg ⁻¹	水溶性 Pb/mg·kg ⁻¹
对照	0.82 ^a	0.31 ^a	0.039 ^a
0.2% polymer	0.56 ^a	0.09 ^b	ND
0.4% polymer	0.08 ^b	0.06 ^b	ND
0.6% polymer	0.10 ^b	0.08 ^b	ND

注:横排竖排小写字母相同的在 Newman-Keul's test 0.05 的水平上差异不显著。

Note: Means in a column followed by the same small letter and in a row followed by the same capital letter are not significantly different as judged by Newman-Keul's test at a level of 0.05. ND—no detected

个聚丙烯酸盐上的羧基结合,从而降低了亲水集团对水分的吸收^[19,26]。很多研究也表明,与一价阳离子相比,二价阳离子与聚丙烯酸盐的交联可以导致聚丙烯酸盐吸水能力进一步下降^[27,28]。另外,随果园草生长,其蒸腾作用逐渐增强,从而导致聚丙烯酸盐处理土壤持水能力下降比对照快,这也表明聚丙烯酸盐在土壤中保持的水分更容易被作物吸收。

3.2 不同聚丙烯酸盐处理对土壤 pH 以及土壤中水溶性重金属含量的影响

3.2.1 对土壤 pH 的影响

De Varennes 等^[20]发现在长期 Cu 污染土壤上使用聚丙烯酸盐,土壤 pH 随着聚丙烯酸盐水平的增加而增加,在酸性土壤中,聚丙烯酸盐上的离子与土壤中的 H⁺离子之间的离子交换是导致土壤 pH 上升的主要原因^[18-20,29]。在本试验中,除了 H⁺离子外,聚丙烯酸盐上的 K⁺和 NH₄⁺与重金属离子的交换,同样增加了土壤溶液中盐基离子的数量,从而也会导致土壤 pH 的升高。

3.2.2 对土壤水溶性重金属含量的影响

目前,土壤中水溶性重金属的含量已用于土壤生态风险评估当中^[30,31]。土壤水溶性重金属含量可以用于评价土壤中重金属的溶解度^[32-34],从而成为评价土壤重金属污染程度的直观指标。此前的试验已经证明,聚丙烯酸盐可以与大多数的重金属形成一种稳定的结合物,这种结合强度与 EDTA 和重金属的结合强度相似^[9]。而且在外加 Cu、Cd 以及 Ni、Cd、Zn 等复合污染以及长期 Cu 污染的果园土壤上进行的试验表明,聚丙烯酸盐的应用可以显著降低土壤中水溶性重金属的含量,聚丙烯酸盐与土壤中重金属离子之间的结合是导致这种结果的主要原因^[20,22,23,29,35]。本试验在土壤水溶性重金属含量上的结果与这些试验结果基本一致。但由于长期重金属污染的土壤中水溶性重金属的数量较外加污染物的土壤要低很多,这可能导致

了不同水平聚丙烯酸盐处理的土壤水溶性 Zn 和 Pb 的差异不显著,而对于 Cu 而言,0.4% 和 0.6% 聚丙烯酸盐处理之间差异也不显著。以上结果再一次证明聚丙烯酸盐与重金属的结合是其修复重金属污染土壤的主要机理。另外,由于聚丙烯酸盐的应用导致的土壤 pH 的提高在一定程度上也起到了降低土壤重金属有效性的作用。

3.2.3 不同聚丙烯酸盐处理对果园草生长的影响

De Varennes 等^[19]研究认为,在土壤中使用聚丙烯酸盐可以明显改善黑麦草生长,这主要是由于聚丙烯酸盐改善了土壤水分和养分的供应造成的。在本试验中,果园草生长的改善应主要归因于两个方面,一是聚丙烯酸盐在水分方面的改善作用;二是降低了土壤重金属的有效性,从而降低了重金属对果园草的毒害作用。这也可以从对照处理果园草生长极差得到证明。同时,我们也应注意到,由于聚丙烯酸盐的较强的吸水作用,高水平(0.4% 和 0.6%)的聚丙烯酸盐处理的土壤中的水分过多,导致水气不协调,从而造成其在作物生长初期(第 1 茬)果园草生长比 0.2% 的聚丙烯酸盐处理的要差。随着聚丙烯酸盐与重金属的结合,吸水能力逐渐下降,土壤水气状况得到不断改善,果园草生长也不断提高。另外,聚丙烯酸盐的应用对于土壤性质(如 pH、土壤微生物和酶活性)的改善作用在一定程度上也刺激了果园草的生长。

随着聚丙烯酸盐逐渐与土壤中重金属结合,聚丙烯酸盐的保水能力逐渐下降导致了 0.2% 和 0.4% 的聚丙烯酸盐处理上果园草生长在试验后期逐渐降低。而在 0.6% 的处理上的结果正好相反,这可能是由于其中的聚丙烯酸盐还没有全部与土壤重金属结合,尽管土壤的持水能力下降,但依旧保持一定水分供应能力。这一点可以从最后一茬后土壤水分含量(表 4)就可以看出,而且试验结束后采集土壤样本时,发现在 0.6% 聚丙烯酸盐处理的土壤中尚有接近一半的聚丙烯

烯酸盐依旧保持着吸水状态。

4 结论

(1)使用聚丙烯酸盐可以显著改善土壤的保水能力,这同时也是果园草生长改善的一个重要因素。

(2)使用聚丙烯酸盐后,果园草生长得到明显提高,从整个果园草生长来看,0.4%聚丙烯酸盐的处理表现最为突出。

(3)随着使用聚丙烯酸盐水平的提高,土壤的pH得到显著提高。这也是降低土壤重金属有效性的原因之一。

(4)使用聚丙烯酸盐后,与对照相比,土壤中水溶性重金属含量显著下降。试验结果再次表明,聚丙烯酸盐与土壤重金属的结合是其修复重金属污染的主要机理。

参考文献:

- [1] Boisson J, Mench M, Vangronsveld J, et al. Immobilization of trace metals and arsenic by different soil additives: Evaluation by means of chemical extractions [J]. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 1999,30: 365-387.
- [2] Virkutyte J, Sillanpää M, Latostenmaa P. Electrokinetic soil remediation-critical: overview [J]. *Science of Total Environment*, 2002, 289:97-121.
- [3] Dong-Mei, Chang-Fen D, Long C. Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents [J]. *Chemosphere*, 2004,56:265-273.
- [4] Oste L, Lexmond T M, Van Riemsdijk W H. Metal immobilization in soils using synthetic zeolites[J]. *Environmental Quality*, 2002,31: 813-821.
- [5] Basta N T, McGowan S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 127:73-82.
- [6] Geeblen W, Adriano D C, Van der Lelie D, et al. Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilization of lead in soil [J]. *Plant and Soil*, 2003,249:217-228.
- [7] Boisson J, Mench M, Sappin-Didier V, et al. Short-term in situ immobilization of Cd and Ni by beringite and steel short application to long-term sludged plots [J]. *Agronomie*, 1998,18:347-359.
- [8] Hettiarachchi G, Pierzynski G M. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide[J]. *Environmental Quality*, 2002, 31, 564-572.
- [9] Melamed R, Cao X, Chen M, et al. Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003,305:117-127.
- [10] Brown S, Chaney R, Hallfrisch J, et al. Effects of biosolids processing on lead bioavailability in an urban soil[J]. *Environmental Quality*, 2003,32:100-108.
- [11] Brown S, Chaney R, Hallfrisch J, et al. In situ treatments to reduce the phyto- and bioavailability of lead, zinc and cadmium [J]. *Environmental Quality*, 2004,33: 522-531.
- [12] Farfel M R, Orlova A O, Chaney R L, et al. Biosolids compost amendment for reducing soil lead hazards: a pilot study of Orgo_ amendment and grass seeding in urban yards[J]. *The Science of the Total Environment*, 2005, 340: 81-95.
- [13] Edwards R, Rebedea I, Lepp N W. et al. An investigation into the mechanisms by which synthetic zeolites reduce labile metal concentrations in soil [J]. *Environmental Geochemistry Health*, 1999,21,157-173.
- [14] Friesl W, Lombi E, Horak O, et al. Immobilization of heavy metals in soils using inorganic amendments in a greenhouse study[J]. *Plant Nutrition and Soil Science*, 2003,166:191-196.
- [15] Mench M J, Didier V L, Löffler M, et al. A mimicked in situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead [J]. *Environmental Quality*, 1994,23: 58-63.
- [16] Mench M, Manceau A, Vangronsveld J, et al. Capacity of soil amendments in lowering the phytoavailability of sludge borne zinc[J]. *Agronomie*, 2000, 20:383-397.
- [17] Vangronsveld J, Colpaert J V, van Tichelen K K. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: physico-chemical and biological evaluation of the durability of soil treatment and revegetation [J]. *Environmental Pollution*, 1996,94:131-140.
- [18] De Varennes, A Balsinhas, Carqueja M J. Effect of two Na polyacrylate polymers on the hydrophysical and chemical properties of a sandy soil, and on plant growth and water economy[J]. *Revista de Ciências Agrárias*, 1997,10:13-27.
- [19] De Varennes, Torres M O, Conceição E, et al. Effect of polyacrylate polymers with different counter ions on the growth and mineral composition of perennial ryegrass[J]. *Plant Nutrition*, 1999, 22(1):33-43.
- [20] De Varennes, Torres M O. Remediation of a long-term copper-contaminated soil using a polyacrylate polymer[J]. *Soil use and Management*, 1999, 15:230-232.
- [21] De Varennes, Torres M C. Soil remediation with insoluble polyacrylate polymers: an review[J]. *Revista de Ciências Agrárias*, 2000,23(2): 13-22.
- [22] De Varennes, C Queda. Application of an insoluble polyacrylate polymer to copper-contaminated soil enhances plant growth and soil quality [J]. *Soil Use and Management*, 2005,21:410-414.
- [23] De Varennes, Michael J G, Miguel M. Remediation of a sandy soil contaminated with Cadmium, Nickel, and Zinc using an insoluble polyacrylate polymer[J]. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 2006,37:1639-1649.
- [24] Boatright J L, Balint D E, Mackay W A, et al. Incorporation of a hydrophilic polymer into annual landscape beds[J]. *Environmental Horticulture*, 1997, 15: 37-40.
- [25] Johnson M S, Piper C D. Cross-linked, water-storing polymers as aids to drought tolerance of tomatoes in growing media[J]. *Agronomy and Crop Science*, 1997,178: 23-27.
- [26] Vasheghani-Farahani E, Vera J H, Copper D G, et al. Swelling of ionic gel in electrolyte solutions[J]. *Industrial & Engineering Chemical Re-*

- search, 1990,29:554–560.
- [27] Ricka J, Tanaka T. Swelling of ionic gels: quantitative performance of the Donnan theory[J]. *Macromolecules*, 1984,17 :2916–2921.
- [28] Moe S T, Skjak–Braek G, Elgsaeter A, et al. Swelling of covalently crosslinked alginate gels: influence on ionic solutes and non–polar solvents [J]. *Macromolecules*, 1993, 26:3589–3597.
- [29] Torres M O, De Varennes. Remediation of a sandy soil artificially contaminated with copper using a polyacrylate polymer[J]. *Soil Use and Management*, 1998,14:106–110.
- [30] Clemente R, walker D J, Roig A, et al. Heavy metal bioavailability in a soil affected by mineral sulphides contamination following the mine spillage at Aznalcóllar(Spain) [J]. *Biodegradation*, 2003,14,199–205.
- [31] Nagel I, Lang F, Kaupenjohann M, et al. Guadiamar toxic flood: factors that govern heavy metal distribution in soils[J].*Water, Air and Soil pollution*, 2003,143 : 211–224.
- [32] Kot A, Namiesnéik J. The role of speciation in analytical chemistry[J]. *Trac–Trend in Analytical Chemistry*, 2000,19: 69–79.
- [33] Krishnamurti R, Naidu R. Solid–solution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soils[J]. *Environmental Science&Technology*, 2002,36: 2645–2651.
- [34] Song J, Zhao F J, Luo Y M, et al. Copper uptake by *Elsholtzia splendens* and *Silene vulgaris* and assessment of copper phyto–availability in contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2004,128(3): 307–315.
- [35] Lindim C, De Varennes, Torres M O, et al. Remediation of sandy soil artificially contaminated with Cadmium using a polyacrylate polymer[J]. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 2001, 32(9&10):1567–1574.