

聂新星, 刘骏龙, 欧阳光明, 等. 一种磁性固体螯合材料对农田土壤 Cd 的移除修复效果研究[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(6): 525-530.

NIE Xin-xing, LIU Jun-long, OUYANG Guang-ming, et al. Removal and Remediation Effects of Cd from Cadmium-contaminated Farmland Soils by A Magnetic Solid Chelator[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(6): 525-530.

一种磁性固体螯合材料对农田土壤 Cd 的移除修复效果研究

聂新星^{1,2}, 刘骏龙³, 欧阳光明³, 范力仁³, 杨利^{1,2}, 夏贤格^{1,2}, 范先鹏^{1,2*}

(1. 湖北省农业科学院植保土肥研究所, 湖北 武汉 430064; 2. 农业部潜江农业环境与耕地保育科学观测实验站, 湖北 潜江 433116; 3. 武汉中地金盾环境科技有限公司, 湖北 武汉 430073)

摘要:通过室内模拟试验,开展了投加一种磁性固体螯合材料(Magnetic solid chelator, MSC)并进行磁选回收对农田土壤 Cd 的移除修复效果、MSC 回收率及磁选物质螯合捕集 Cd 能力的研究。结果表明,投加 0.4%~1.2%的 MSC 材料并进行磁选回收对总 Cd 和有效态 Cd 的去除率分别为 15.91%~17.69%和 33.33%~50.26%,而 MSC 的回收率在 74.01%~94.33%之间,有随投加量增加而增加并逐渐趋于稳定的趋势;磁选物质(主要为 MSC 材料)螯合吸附的 Cd 含量在 19.31~25.72 mg·kg⁻¹之间,在 0.4%处理中最高,显著高于 0.8%、1%和 1.2%处理,有随 MSC 材料回收量的增加而降低的趋势。0.8%和 1.2%投加量时磁选物质螯合捕集的 Cd 能较好地解释土壤被去除的那部分 Cd。处理后水样中的 Cd 含量低于我国地表水环境质量标准(GB 3838—2002)中的 I 类标准(0.001 mg·L⁻¹),不会成为新的污染源。因此,MSC 材料对农田土壤 Cd 具有一定的移除修复效果,为农田土壤重金属修复提供了一种新方法。

关键词:磁性固体螯合材料;镉;去除率;回收率

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2017)06-0525-06

doi: 10.13254/j.jare.2017.0127

Removal and Remediation Effects of Cd from Cadmium-contaminated Farmland Soils by A Magnetic Solid Chelator

NIE Xin-xing^{1,2}, LIU Jun-long³, OUYANG Guang-ming³, FAN Li-ren³, YANG Li^{1,2}, XIA Xian-ge^{1,2}, FAN Xian-peng^{1,2*}

(1. Plant Protection, Soil and Fertilizer Research Institute, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430064, China; 2. Qianjiang Scientific Observing and Experimental Station of Agro-Environment and Arable Land Conservation, Ministry of Agriculture, Qianjiang 433116, China; 3. CUG Golden Shield Environmental Technology Co., Ltd, Wuhan 430073, China)

Abstract: In this paper, a simulated experiment was carried out to study the removal and remediation effects of Cd from cadmium-contaminated farmland soils by a magnetic solid chelator (MSC) at different application rates as well as its recovery rates and chelating capacity for Cd. The results showed that when the application rates of MSC materials was between 0.4% and 1.2%, the removal rate of total Cd and available Cd were 15.91%~17.69% and 33.33%~50.26%, respectively. And the MSC recovery rates were between 74.01% and 94.33% which increased with the increase of application rates of MSC and gradually tended to be stable. The content of Cd in recycled magnetic materials (mainly MSC) was between 19.31 mg·kg⁻¹ to 25.72 mg·kg⁻¹, reaching to the highest at the application rates of 0.4% which was significantly higher than those of 0.8%, 1% and 1.2% treatment. But the content of Cd in magnetic materials had the trend that decreased with the increase of the recovery amount of MSC. The amount of Cd chelated by magnetic materials was nearly equal to the removal amount of Cd from soil at the 0.8% and 1.2% treatments. Besides, the Cd concentration in water samples was lower than I-level standard issued by the surface water environment quality standard (GB 3838—2002), meaning that it would not be a new pollution source.

收稿日期:2017-05-14 录用日期:2017-06-15

基金项目:国家重点研发项目(2017YFD0801003);湖北省农业科学院扶持性项目(2014FCXJH06);湖北省农业科学院竞争性项目(2015JZXJH07)

作者简介:聂新星(1990—),男,湖北宜昌人,研究实习员,主要从事农业生态与农田土壤修复研究。E-mail: niexxing@163.com

*通信作者:范先鹏 E-mail: fan1965@163.com

Therefore, MSC does have some removal and remediation effects on soil Cd and will provide a new method for remediation of heavy metals in farmland soils.

Keywords: magnetic solid chelator; cadmium; removal rates; recovery rates

镉(Cd)是一种生物毒性强、化学活性大、难降解的重金属,并可通过食物链富集到人体,从而严重损害人类健康^[1]。近些年来,受工矿业、农业等人为活动的影响,我国土壤环境质量面临严重威胁,特别是以Cd、Hg、As等为代表的土壤重金属污染或超标现象尤为严重。据2014年环保部和国土资源部联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》,我国耕地土壤污染点位超标率达19.4%,主要污染物中Cd排在首位^[2]。以“镉大米”事件为典型的Cd污染事件频频引起社会的广泛关注,对我国的人民的健康安全构成了严重威胁。因此,开展重金属污染土壤的治理或修复工作已刻不容缓。国内外学者针对土壤重金属污染开展了大量物理/化学技术、生物技术、农业生态修复技术方面的研究工作^[3-5],这些修复途径大致可以分为两类,一类是将土壤重金属从土壤中移除,一类是将土壤重金属原位钝化,降低其有效性^[6]。由于土壤重金属污染问题的复杂性,将土壤重金属原位钝化不能彻底解决重金属超标问题,而目前从土壤中彻底移除重金属的修复措施大都存在着工程量大、修复成本高等缺点,或易引起土壤的二次污染,修复效果离人们的期望值相差还比较远^[7]。因此,找到一种环保、高效的土壤重金属移除方法尤为迫切。

近年来,将功能化纳米 Fe_3O_4 磁性材料作为一种吸附剂,运用于污水重金属的移除修复受到广泛关注^[8-10],但因其颗粒过小,易被黏土矿物固定,不易被分离回收,因而在重金属超标土壤的修复方面鲜有报道。本研究中,通过“撒播MSC材料—土壤和MSC材料拌混—MSC材料螯合捕集重金属—磁选分离MSC材料”等步骤,MSC材料能够固相螯合捕集重金属(如 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等),并转化形成磁性固体螯合物,再通过磁选从土壤中分离出来^[11-13],从而达到农田土壤Cd的移除效果。相比于调整种植模式、选育Cd低吸收品种、施用钝化剂等目前适用于农田Cd超标土壤修复的常用措施^[1,7],本方法展现了巨大的技术优势。但目前有关MSC材料对土壤Cd的移除修复效果仅在实验室条件下进行了验证^[11],为进一步探明MSC材料的实际运用效果,本研究选取湖北省某农田Cd超标的耕层土壤,开展了MSC材料在不同投加量条件下的磁选回收率及其对土壤Cd移除修复效果的

研究,以期为我国Cd超标土壤的修复提供科学依据及应用技术储备。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤取自湖北省某废弃矿区附近农田耕层土壤,其pH值为6.75,有机质含量为 $25.62\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,阳离子交换量为 $16.37\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,总Cd含量为 $1.17\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,DTPA提取态的Cd含量为 $0.51\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,附近的灌溉水总Cd含量为 $0.05\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。研究所用MSC材料为黑褐色粉末,含水率 $\leq 40\%$,pH值6.0~9.0,有效转化容量 $0.3\sim 0.6\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,饱和磁化强度 $44.2\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,MSC材料的性质详见文献^[11]。

1.2 试验设计

供试土壤风干后,过2 mm筛,并装桶(聚四氟乙烯桶,10 L),每桶装土3 kg。试验设5个处理,分别为空白对照(CK)和4个不同的MSC材料投加量(按质量比0.4%、0.6%、0.8%、1.2%),每个处理3次重复。每桶按1.5:1的水土比加入4.5 L自来水,静置30 min,按比例投加MSC材料(为充分活化,实验前用纯水浸泡过夜),人工搅拌20 min后,静置约3 h,再次手动搅拌20 min后用磁棒(分为磁棒和不锈钢套管,磁感应强度为0.8 T)进行搅拌回收,然后将磁棒抽出,用纯水将不锈钢套管上的MSC材料冲洗至烧杯,反复上述步骤,直至套管上无明显MSC材料出现为止。桶中样品静置过夜,待水土分层后分别取水样和土样。

1.3 测定项目及方法

回收的MSC材料在清水中反复进行磁选回收,洗净后放置在烘箱中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,称重并计算其回收率。取部分风干土样于 $103\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干2 h,研磨过筛,采用四酸法(硝酸-盐酸-高氯酸-氢氟酸混合消解液)消解制备全Cd的待测液^[14];取部分土样风干过筛后采用DTPA(二乙基三胺五乙酸)提取法制备有效态Cd的待测液^[15];水样过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜加硝酸($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)保存^[16],三者均采用石墨炉-原子吸收分光光度计(PinAAcle 900T, PerkinElmer)测定其Cd含量。测定时采用国家标准参比物质GBW07428进行质量控制。MSC材料全Cd含量的测定参照土壤全Cd测定的方法^[14]。

1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 2007 进行数据处理, 利用 SPSS 17.0 (Duncan 法, $P<0.05$) 对试验处理进行方差分析和均值比较, 采用 Origin8.6 作图。计算公式如下:

土壤总 Cd 去除率=(原土总 Cd 含量-处理后总 Cd 含量)/原土总 Cd 含量 $\times 100\%$

土壤有效态 Cd 去除率=(原土有效态 Cd 含量-处理后有效态 Cd 含量)/原土有效态 Cd 含量 $\times 100\%$

MSC 回收率=(处理磁性物质回收总量-空白磁性物质回收总量)/MSC 投加量 $\times 100\%$

磁性物质吸附 Cd 总量=磁性物质 Cd 含量 $\times$ 回收量

土壤总 Cd 去除量=(原土总 Cd 含量-处理后总 Cd 含量) $\times$ 每盆土重

2 结果与分析

2.1 MSC 投加量对土壤 Cd 的去除效果

MSC 材料通过螯合捕集, 磁选回收等过程能够达到有效移除土壤 Cd 的效果。试验结果(表 1)表明, 与 CK 相比, 所有添加 MSC 材料的处理土壤总 Cd 均显著降低, 而所有添加 MSC 材料的处理之间土壤总 Cd 含量差异不显著, 但与原土总 Cd 含量相比降低 15.91%~18.55%, 且空白对照总 Cd 含量也降低了 3.36%。土壤有效态 Cd 是指土壤总 Cd 中对作物有效性高, 较易被作物吸收的部分^[7]。就土壤有效态 Cd 含量而言, 与 CK 相比, 添加 MSC 材料处理后土壤有效态 Cd 含量也显著降低, 与原土有效态 Cd 含量相比降低 33.33%~50.26%, 且处理后土壤有效态 Cd 含量随 MSC 材料投加量的增加而降低, 相应地有效态 Cd 去除率增加, 在 1.2% 投加量时达到最大去除率。同时, CK 处理的有效态 Cd 也有一定的去除效果(7.71%)。

表 1 MSC 材料投加量对土壤 Cd 的去除效果

Table 1 The Cd removal effects in soils at different application rates of MSC

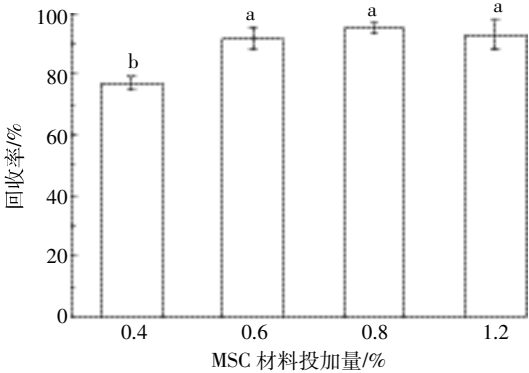
处理	处理后含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		去除率/%	
	总 Cd	有效态 Cd	总 Cd	有效态 Cd
0	1.13 $\pm$ 0.01a	0.47 $\pm$ 0.01a	3.36 $\pm$ 0.21b	7.71 $\pm$ 2.38d
0.4%	0.97 $\pm$ 0.01b	0.34 $\pm$ 0.02b	17.02 $\pm$ 0.17a	33.33 $\pm$ 4.17c
0.6%	0.98 $\pm$ 0.02b	0.30 $\pm$ 0.01c	15.91 $\pm$ 1.61a	41.37 $\pm$ 1.04b
0.8%	0.98 $\pm$ 0.02b	0.29 $\pm$ 0.01cd	16.35 $\pm$ 1.51a	43.86 $\pm$ 1.59ab
1.2%	0.95 $\pm$ 0.04b	0.25 $\pm$ 0.01d	18.55 $\pm$ 3.32a	50.26 $\pm$ 1.29a

注: 同列不同小写字母代表处理间差异达到显著水平($P<0.05$)。

Note: Different letters in the same column indicate significant difference among different treatments at 0.05 level.

2.2 MSC 投加量对其回收率的影响

本试验中的土壤取自某矿区附近的农田土壤, 故土壤本身含有少量磁性物质(约为 $1.74\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 根据空白处理回收量得到), 计算 MSC 材料回收率需要从磁棒磁选回收的物质中扣减这部分磁性物质。结果表明(图 1), 所有处理的 MSC 材料回收率在 77.01%~94.88% 之间, 其中 0.6%、0.8% 和 1.2% 处理的回收率显著高于 0.4% 处理。



不同小写字母表示不同处理之间差异显著($P<0.05$)。下同

图 1 MSC 材料投加量对其回收率的影响

Figure 1 Effects of different application rates of MSC on its recovery rates

2.3 MSC 投加量对磁选物质螯合吸附的 Cd 含量影响

本试验中, 仅通过磁棒的反复磁选回收难以将 MSC 材料与土壤本身的磁性物质分离。因此, 对整个磁选物质中的 Cd 含量进行测试分析可知(图 2), 磁选物质中的 Cd 含量在 $19.31\sim 25.72\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 在 0.4% 处理中最高, 显著高于 1.2% 处理, 有随 MSC 材料投加量的增加而降低的趋势。

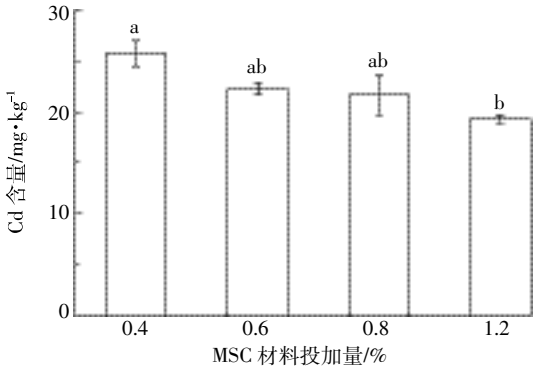


图 2 不同 MSC 材料投加量磁选物质中的 Cd 含量

Figure 2 The Cd contents of the recycled magnetic materials at different application rates of MSC

2.4 MSC 投加量对磁选物质螯合吸附的 Cd 总量的影响

通过磁选物质中的 Cd 含量及其回收量可以计算出磁选物质螯合吸附的 Cd 总量。由图 3 可知,随着 MSC 材料投加量的增加,磁选材料对 Cd 的移除总量显著增加,由 0.4%处理时的 0.37 mg,上升至 1.2%处理时的 0.75 mg。

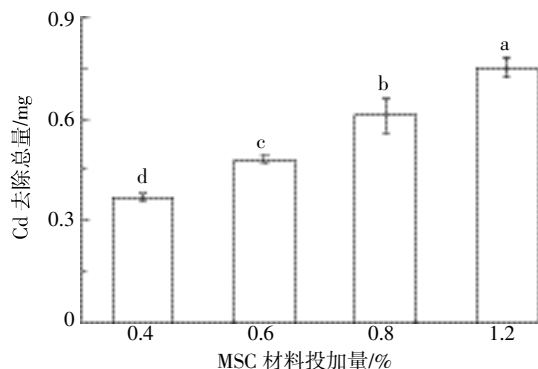
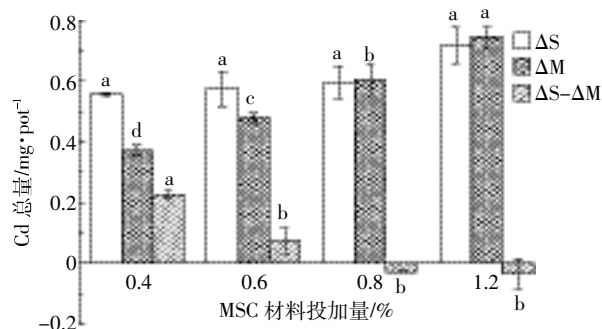


图 3 不同 MSC 材料投加量时磁选材料螯合吸附的 Cd 总量
Figure 3 The chelated and removed amount of Cd at different application rates of MSC

2.5 土壤总 Cd 实际去除量与磁选物质螯合吸附 Cd 总量比较

水样的测试结果表明,所有处理水样中的 Cd 含量在 $0.02\sim 0.07\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,水样中的 Cd 总量可忽略不计。因此, MSC 材料处理前后土壤总 Cd 含量的变化主要来自于回收的磁性物质对 Cd 的移除作用。对比 MSC 材料处理前后每盆土壤总 Cd 实际去除量与磁选物质螯合吸附 Cd 总量可更加明确土壤总 Cd 的去处。由图 4 可知,添加 MSC 材料处理的磁选物质螯



ΔS: 土壤总 Cd 实际去除量; ΔM: 磁选物质螯合吸附 Cd 总量
不同小写字母表示相同指标不同处理间差异显著 ($P<0.05$)

图 4 土壤总 Cd 实际去除量与磁选物质螯合吸附 Cd 总量及其差值比较

Figure 4 The actual removal amount and chelated amount by magnetic materials of Cd and their differences

合吸附 Cd 总量 (ΔM) 在 $0.37\sim 0.75\ \text{mg}\cdot\text{pot}^{-1}$ 之间,而土壤总 Cd 实际去除量 (ΔS) 在 $0.56\sim 0.72\ \text{mg}\cdot\text{pot}^{-1}$ 之间;土壤总 Cd 实际去除量与磁选物质螯合吸附 Cd 总量的差值在 $-0.03\sim 0.22\ \text{mg}\cdot\text{pot}^{-1}$ 之间,在 0.4%处理时最高,显著高于 0.6%、0.8%和 1.2%处理,而 0.6%、0.8%和 1.2%处理之间差异不显著。

3 讨论

本研究结果表明, MSC 材料的投加能够显著降低 Cd 超标农田土壤中的总 Cd 和有效态 Cd 含量,且有效态 Cd 的去除率有随 MSC 材料投加量增加而显著增加的趋势。这表明 MSC 材料能够通过螯合吸附、磁选移除等过程移除土壤 Cd,特别是 Cd 有效性高的部分。这与 Fan 等^[11]的研究结果一致。同时,我们也观察到空白对照中总 Cd 和有效态 Cd 含量分别降低 3.36%和 7.71%,但水样中的 Cd 含量仅为 $0.07\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,不能合理解释这部分去除量,这表明磁棒通过回收土壤本身的磁性物质对土壤 Cd 也起到了一定的移除修复效果。虽然供试土壤加水搅拌能浸提土壤中的水溶态 Cd^[18],但经过静置过夜,土壤胶体对水中的 Cd 进行了再次吸附^[19],且 MSC 材料对其他重金属(如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等)的移除作用^[11],也可促进水中的 Cd 再次被土壤吸附^[20],这可能是本试验水样中的 Cd 含量较低的原因之一。

MSC 材料对土壤 Cd 的磁选移除不仅在于其能螯合捕集土壤 Cd,还在于形成的磁性固体螯合物能够经过磁选回收出来。因此,弄清 MSC 材料的回收率和螯合捕集的 Cd 含量至关重要。研究结果可知,从整体上看, MSC 材料的回收率有随投加量增加而增加,进而逐渐趋于稳定的趋势,这可能是因为低投加量时少量 MSC 材料能够与土壤胶体紧密结合,磁棒难以吸附回收,从而导致低投加量时回收率偏低。而磁性物质(主要为 MSC 材料)螯合捕集的 Cd 含量有随其投加量的增加而降低的趋势,表现出一定的“稀释作用”。这可能与土壤 Cd 的赋存形态有关,虽然 MSC 材料还有许多空闲的吸附位点,但难以在短时间内对土壤 Cd 生物有效性偏低的部分进行螯合捕集。因此,是否可以在添加 MSC 材料之前对土壤 Cd 的有效性进行活化,从而提高 MSC 材料对 Cd 的移除修复效果还有待进一步研究。而通过比较土壤总 Cd 实际去除量 (ΔS) 与磁选物质螯合吸附 Cd 总量 (ΔM) 可知,在 0.8%和 1.2%处理时,土壤总 Cd 实际去除量 (ΔS) 与磁选物质螯合吸附 Cd 总量 (ΔM)

基本持平,这表明土壤被去除的那部分 Cd 最终被 MSC 材料螯合捕集。但在低 MSC 材料投加量,特别是 0.4%处理时,土壤总 Cd 实际去除量(ΔS)比磁选物质螯合吸附 Cd 总量(ΔM)多 $0.22 \text{ mg} \cdot \text{pot}^{-1}$,这是否是因为低 MSC 材料投加量时其螯合捕集的 Cd 含量较高,但在清水中对 MSC 材料进行反复磁选回收清洗的过程中,其螯合捕集的 Cd 部分被解吸,从而低估了 MSC 材料螯合捕集的 Cd 含量也有待进一步试验验证。

4 结论

MSC 材料的投加(0.4%~1.2%)和磁选回收能有效移除土壤总 Cd 达 15.91%~18.55%,有效态 Cd 达 33.33%~50.26%,且 MSC 材料投加量的增加对土壤 Cd,特别是有效态 Cd 的移除效果有显著的促进作用。MSC 材料的回收率随投加量的增加而增加且逐渐趋于稳定,高投加量时 MSC 材料螯合捕集的 Cd 能较好地解释土壤被去除的那部分 Cd。此外,试验处理中的水样远低于我国地表水环境质量标准(GB 3838—2002)中 Cd 限量标准的 I 类标准($0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),不会成为新的 Cd 污染源。因此, MSC 材料对农田土壤 Cd 具有一定的移除修复效果,为农田土壤重金属修复提供了一种新方法。

本试验中 MSC 材料处理后的所有处理土壤总 Cd 含量仍高于土壤环境质量标准(GB 15618—1995)中的二级标准($0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。因此,还可进行投加 MSC 材料前对土壤 Cd 进行活化、增加 MSC 材料的投加次数等对土壤 Cd 移除修复效果方面的研究。同时,将 MSC 材料实际应用于农田 Cd 超标土壤的修复不仅要关注其对土壤 Cd 的移除修复效果以及 MSC 材料回收率或成本问题,还要弄清 MSC 材料和搅拌过程对土壤物理、化学以及生物学性质以及作物生长等方面的影响。因此,有关 MSC 材料对土壤 Cd 的移除修复技术的近一步研究还应充分考虑“MSC 材料—土壤环境—作物生长”三者之间的关系,做到既考虑 Cd 移除修复效果又减轻土壤扰动,这对 MSC 材料的实际运用具有重要的现实意义。

参考文献:

[1] 曾咏梅,毛昆明,李永梅.土壤中 Cd 污染的危害及其防治对策[J]. 云南农业大学学报, 2005, 20(3):360-365.
ZENG Yong-mei, MAO Kun-ming, LI Yong-mei. Damage of the cadmium(Cd) pollution and its control[J]. *Journal of Yunnan Agricultural University*, 2005, 20(3):360-365. (in Chinese)

[2] 中华人民共和国环境保护部,中华人民共和国国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报(2014)[EB/OL]. http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417_270670.htm.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. The national survey of soil pollution in China. (2014)[EB/OL]. http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417_270670.htm. (in Chinese)

[3] 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. (in Chinese)

[4] Wu G, Kang H B, Zhang X Y, et al. A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: Issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1-3):1-8.

[5] 徐露露,马友华,马铁铮,等. 钝化剂对土壤重金属污染修复研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2013, 30(6):25-29.
XU Lu-lu, MA You-hua, MA Tie-zheng, et al. Passivating agents on remediation of heavy metal pollution in soils[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2013, 30(6):25-29. (in Chinese)

[6] 张迪,胡学玉,柯跃进,等. 生物炭对城郊农业土壤 Cd 有效性及 Cd 形态的影响[J]. 环境科学与技术, 2016;39(4):88-94.
ZHANG Di, HU Xue-yu, KE Yue-jin, et al. Effects of biochar on availability and speciation of cadmium in suburb agricultural soil[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016;39(4):88-94. (in Chinese)

[7] 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. (in Chinese)

[8] 谭丽莎,孙明洋,胡运俊,等. 功能化纳米 Fe_3O_4 磁性材料的制备及其对水中重金属离子的移除修复[J]. 化学进展, 2013, 12:2147-2158.
TAN Li-sha, SUN Ming-yang, HU Yun-jun, et al. Heavy metal removal from aqueous solution by functional magnetic Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 12:2147-2158. (in Chinese)

[9] 黄文,周梅芳. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SDS}$ 磁性纳米颗粒吸附水体中的 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} [J]. 环境工程学报, 2012, 6(4):1251-1256.
HUANG Wen, ZHOU Mei-fang. SDS coated Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for adsorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} in aqueous solution[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(4):1251-1256. (in Chinese)

[10] Gómez-Pastora J, Bringas E, Ortiz I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 256:187-204.

[11] Fan L, Song J, Bai W, et al. Chelating capture and magnetic removal of non-magnetic heavy metal substances from soil[J]. *Scientific Reports*,

- 2016(6):21027.
- [12] 新材料快捷“移除”土壤重金属污染[J]. 粮食科技与经济, 2014(6):4.
New materials quickly "remove" soil heavy metal pollution[J]. *Grain Science and Technology and Economy*, 2014(6):4. (in Chinese)
- [13] 科学家研发出土壤重金属污染的快速净化方法[J]. 蔬菜, 2016(4):34.
Scientists have developed rapid purification methods for soil heavy metal pollution[J]. *Vegetables*, 2016(4):34. (in Chinese)
- [14] 王期凯, 郭文娟, 孙国红, 等. 生物炭与肥料复配对土壤重金属镉污染钝化修复效应[J]. 农业资源与环境学报, 2015, 32(6):583-589.
WANG Qi-kai, GUO Wen-juan, SUN Guo-hong, et al. Combined effects of biochar and fertilizer on cadmium contaminated soil remediation[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2015, 32(6):583-589. (in Chinese)
- [15] 倪中应, 沈 倩, 章明奎. 秸秆还田配施石灰对水田土壤铜、锌、铅、镉活性的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(3):215-225.
NI Zhong-ying, SHEN Qian, ZHANG Ming-kui. Effects of crop straw returning with lime on activity of Cu, Zn, Pb and Cd in paddy soil[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(3):215-225. (in Chinese)
- [16] 马迎群, 时 瑶, 秦延文, 等. 浑河上游(清原段)水环境中重金属时空分布及污染评价[J]. 环境科学, 2014, 35(1):108-116.
MA Ying-qun, SHI Yao, QIN Yan-wen, et al. Temporal-spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in the upper reaches of Hunhe River (Qinyuan Section), Northeast China[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(1):108-116. (in Chinese)
- [17] 费 杨, 阎秀兰, 廖晓勇. 铁锰双金属材料对 As 和重金属复合污染土壤钝化修复及其生态效应的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(1):57-65.
FEI Yang, YAN Xiu-lan, LIAO Xiao-yong, et al. Stabilization effects and ecological impacts on As and heavy metal co-contaminated soil by Fe-Mn binary oxides[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(1):57-65. (in Chinese)
- [18] 杨 锚, 王火焰, 周健民, 等. 不同水分条件下几种氮肥对水稻土中外源镉转化的动态影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(5):1202-1207.
YANG Mao, WANG Huo-yan, ZHOU Jian-min, et al. Effects of applying nitrogen fertilizers on transformation of external cadmium in the paddy soil with different soil moisture[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(5):1202-1207. (in Chinese)
- [19] 宗良纲, 徐晓炎. 土壤中镉的吸附解吸研究进展[J]. 生态环境, 2003, 12(3):331-335.
ZONG Liang-gang, XU Xiao-yan. Advance in studies of cadmium sorption and desorption in soils[J]. *Ecology and Environment*, 2003, 12(3):331-335. (in Chinese)
- [20] 王丽慧, 王翠红, 叶丽丽, 等. 湖南省 3 种主要类型水稻土对镉、铜的吸附-解吸特性研究[J]. 安全与环境学报, 2010, 10(5):54-60.
WANG Li-hui, WANG Cui-hong, YE Li-li, et al. Adsorption-desorption of Cd and Cu in three types of paddy soils from Hunan Province[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2010, 10(5):54-60. (in Chinese)