

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 the morphology of Cd in soil and its' bioavailability[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(12): 2327-2333.

## 保水剂对土壤重金属镉形态及生物有效性的影响

秦端端<sup>1</sup>, 姚粉霞<sup>1,2</sup>, 陈亚军<sup>1</sup>, 徐冰<sup>1</sup>, 周燕<sup>1</sup>, 赵海涛<sup>1,2</sup>, 王小治<sup>1,2</sup>, 封克<sup>1,2\*</sup>

(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:**基于保水剂所具有的较强重金属吸附能力,近年来已被作为重金属污染土壤的修复候选材料之一,为弄清保水剂如何影响重金属在土壤中的形态转化,通过向镉污染土壤中添加不同用量保水剂后的黑麦草盆栽试验,探讨保水剂(聚丙烯酸钠)对黑麦草吸镉以及对土壤镉形态转化的影响。结果显示,试验所用保水剂对溶液中重金属镉有较强的吸附能力,在镉浓度为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液中,保水剂吸附镉可达  $120 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  以上,添加保水剂可减少镉在黑麦草地上部的积累量。仅添加保水剂处理,60 d 后土壤镉下降 20% 以上。添加保水剂并栽种黑麦草,可使土壤镉附加下降 16% 以上,培养过程中减少的土壤镉绝大部分被保水剂所吸附。黑麦草根分泌物对镉的络合可促使难溶性镉向可溶性镉转化,而保水剂通过对可溶性镉的吸附降低了可溶性镉的浓度,促进镉由“残渣态→可氧化态→可还原态→酸溶态”的转化,两者共同促进了土壤镉的降低。添加保水剂一方面促进了土壤中难溶性镉向可溶性镉的化学转化,另一方面又减少了镉在植物体内的积累。因保水剂吸附的镉是否在一定时间后可重新释放出来被植物吸收还不清楚,将保水剂作为钝化剂正式用于修复镉污染土壤之前,还须通过长期的生物学试验加以验证。

**关键词:**保水剂;镉;黑麦草;土壤污染

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)12-2327-07 doi:10.11654/jaes.2016-0972

### Effect of water-retaining agent on the morphology of Cd in soil and its' bioavailability

QIN Duan-duan<sup>1</sup>, YAO Fen-xia<sup>1,2</sup>, CHEN Ya-jun<sup>1</sup>, XU Bing<sup>1</sup>, ZHOU Yan<sup>1</sup>, ZHAO Hai-tao<sup>1,2</sup>, WANG Xiao-zhi<sup>1,2</sup>, FENG Ke<sup>1,2\*</sup>

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

**Abstract:** Water-retaining agents (WRAs) have recently been proposed for remediation of heavy metal contaminated soils, but their impacts on morphology of heavy metals are not well understood. To investigate effects of WRAs application on cadmium (Cd) morphological transformation in soil and Cd uptake by plants, a pot experiment was conducted for 60 days with and without ryegrass at WRAs (active ingredient: polyacrylic acid sodium salt-PAAS) application rates of 0‰, 2‰, 4‰ and 8‰. The results showed that WRAs reduced Cd accumulation in aboveground part of ryegrass. Compared to control, total soil Cd concentrations decreased by more than 20% and 36% in WRA treatments with no and with plants, respectively. The sorption of soluble Cd in soil solution by PAAS facilitates the dissolution of insoluble Cd species, which is further enhanced by the complexation with the root exudates. Thus, the Cd morphology transforms in the following order: residue state → oxidized state → reduced state → acid soluble state. Overall, PAAS application increased chemical activity of Cd on one hand, and reduced its short-term bioavailability on the other hand. However, a long-term botanical experiment is needed to find out the desorption potential of Cd-loaded PAAS before WRAs can be widely used to remediate Cd contaminated soil.

**Keywords:** water-retaining agent; cadmium; ryegrass; soil contamination

收稿日期:2016-07-27

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)

作者简介:秦端端(1990—),女,江苏徐州人,硕士研究生,主要从事土壤重金属污染研究。E-mail:1196094690@qq.com

\* 通信作者:封克 E-mail:fengke@yzu.edu.cn

重金属污染已成为当前最受关注的土壤环境问题之一。据国家环保总局调查,中国农田镉污染面积在2003年即达到 $28 \times 10^4 \text{ hm}^2$ ,镉超标农产品多达150万 $\text{t}^{[1]}$ ,因此对土壤镉污染的治理迫在眉睫。

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、钝化法及氧化还原方法等,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<sup>[2-3]</sup>。对于轻度污染且面广量大的农田土壤来说,采用钝化剂修复方法是比较快速可行的方法之一。这类修复方法具有投入低、操作简单、不破坏土壤原有结构等特点<sup>[4-5]</sup>,其实施效果的关键取决于对土壤及环境没有副作用而对重金属的吸附和固持能力又比较强的修复材料。

研究发现,保水剂是一种吸水能力特别强的高分子功能材料,能吸收水分、肥料、农药并在其后缓慢释放,从而增加肥效和药效,且对人体无害,无环境污染,已在多个领域特别是农业上得到广泛应用<sup>[6-9]</sup>。保水剂主要可分为淀粉类、纤维素类和合成聚合物类,其共同点是分子中均带有大量羧基和羟基,因此从理论上讲,它们可通过络合吸附重金属离子,将其从环境中去除。曲贵伟等曾报道了利用保水剂去除工业废水和土壤中重金属的可行性<sup>[10]</sup>。黄占斌等<sup>[11]</sup>和黄震等<sup>[12]</sup>试验发现,保水剂在改善作物根系水分供应和改良土壤结构的同时,能明显降低玉米、大豆等作物对土壤中镉和铅的吸收。据Peng等报道,将纳米水合氧化锰掺入到聚丙烯酸盐类保水剂中,还可进一步提高保水剂对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附能力,从而减少植物吸收,因此认为该材料可用于土壤镉污染的原位修复<sup>[13]</sup>。前人的这些研究发现并证实,保水剂可减少土壤镉向植物体内的转移。但由于土壤以不同形态存在,对生物的有效性会有所不同,搞清保水剂如何影响不同形态镉之间的转化,对阐明保水剂对土壤镉的钝化机理很有帮助。本文通过向镉污染土壤中添加保水剂并种植黑麦草试验,探讨保水剂的吸镉能力及其对不同形态镉之间转化的影响,为将保水剂应用于污染土壤的修复提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

本试验采用的保水剂为聚丙烯酸钠盐,由北京汉力森新技术有限公司生产提供。分子量500~600万,

粒径20~80目,吸水倍率434.3倍。

供试土壤采自湖南省株洲市某冶炼厂附近受镉严重污染的0~10 cm表层土壤。土壤经风干,过孔径为1 mm的尼龙筛后备用。土壤 $\text{pH}$  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 $56.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,土壤总镉含量为 $269.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

供试植物为多年生黑麦草。盆栽试验采用上口径129 mm、下口径90 mm、高116 mm的带有底孔的塑料盆钵,并配有防漏托盘。

### 1.2 试验设计

#### 1.2.1 保水剂对溶液中镉的吸附能力

将0.100 g保水剂加入到100 mL镉浓度分别为100、200、300、400、500、600  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化镉溶液中,室温下静置48 h后用200目尼龙网过滤。过滤后的保水剂放入50 mL坩埚中,在65~70  $^{\circ}\text{C}$ 下烘干待测。每个浓度处理重复3次。

#### 1.2.2 添加保水剂对土壤镉形态和植物吸收镉的影响

盆栽试验分两组在日光温室中进行,每盆装风干土750 g,一组仅添加保水剂而不种植物,一组在添加保水剂后种植黑麦草。每组各包括4个保水剂添加量处理,即0‰(空白对照)、2‰、4‰、8‰,两组共8个处理。将保水剂和基肥( $\text{N}$  180  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  90  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  120  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,肥料种类分别为尿素、过磷酸钙、硫酸钾)与土壤混匀后按照土壤饱和持水量的60%浇水,并依据保水剂的吸水倍率对含保水剂的处理另外补足相应的水量。每处理重复三次。然后播种黑麦草,待全部出苗后,每盆保留生长健壮的苗20棵。所有处理在试验期间均维持土壤水分含量处于饱和持水量的60%。分别在黑麦草生长至40、60、80 d时收获地上部分,在105  $^{\circ}\text{C}$ 下杀青0.5 h,75  $^{\circ}\text{C}$ 下烘干24 h,称重后合并保存。

第三次收获后,将保水剂与土壤分离。在风干过程中,土壤颗粒失水较快,易分散,而保水剂保持较大的颗粒状,水分难以散发,有弹性不易破裂,因此可采用一定孔径的尼龙筛将保水剂与土壤分离。将分离后的土壤样品经风干、研磨,过100目尼龙筛,用于不同形态镉的测定。

### 1.3 测定方法

#### 1.3.1 土壤养分测定

土壤有机质采用重铬酸钾容量法-外加热法测定;全氮含量采用开氏法测定;全磷含量采用 $\text{HClO}_4$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ 消煮,钼锑抗分光光度法测定;速效钾含量采用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OAc}$ 浸提,火焰光度法测定<sup>[14]</sup>。

### 1.3.2 溶液试验保水剂中镉含量的测定

将溶液试验中吸镉后的保水剂置于马弗炉中, 于 450 °C 下灰化 16 h, 加入浓度为 3 mol·L<sup>-1</sup> 的 HCl 10 mL, 在 90 °C 下消煮 2 次, 直至消煮液变为透明澄清的液体后转入到 50 mL 容量瓶, 定容过滤后用原子吸收仪测定消煮液中的镉含量<sup>[10, 15-16]</sup>。

### 1.3.3 土壤总镉、不同形态镉和植物体内镉的测定

将保水剂添加到土壤后, 由于表面粘附的土壤小颗粒难以去除, 无法对保水剂吸附的镉进行准确测定。但保水剂吸水后的颗粒较大, 易于从土壤中分离出来, 因此可对分离出保水剂后的土壤样品进行镉的测定。土壤中减少的镉除被植物吸收外, 则应该主要被保水剂所吸附, 这部分镉在本文中定义为“保水剂吸附镉”。

对土壤不同形态镉的测定采用 BCR 法<sup>[17-19]</sup>。按照该法, 土壤镉可分为酸溶态(包括可交换态和碳酸盐结合态)、可还原态(铁锰氧化态)、可氧化态(有机结合态和硫化物结合态)和残渣态四级。

土壤镉总量采用硝酸、氢氟酸、高氯酸法消煮<sup>[20]</sup>处理; 植物镉含量(地上部)采用干灰化法处理<sup>[21]</sup>(本文中用“植物镉”表示)。处理后溶液中的镉采用等离子体质谱仪 ICP-6000(美国 Thermo 公司)测定。

### 1.3.4 数据分析与统计

采用 Microsoft Excel 2003 软件对数据进行处理。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 保水剂对溶液镉的吸附能力

由图 1 可见, 保水剂对溶液中镉离子有较大吸附能力。相对而言, 在镉浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup> 时, 保水剂显示的吸附量最大, 达到 119.9 mg·g<sup>-1</sup>; 镉浓度增加, 保水剂的吸镉量反而减少, 当镉浓度为 500 mg·L<sup>-1</sup> 时, 保水剂的镉吸附能力仅为 87 mg·g<sup>-1</sup> 左右。该结果表明, 保水剂对镉具有较大的吸附能力, 但这种能力受环境中镉离子浓度的影响, 并非浓度越大吸附越多。

### 2.2 保水剂对黑麦草生长和吸收镉的影响

从表 1 看出, 随保水剂添加量提高, 黑麦草地上部生物量也随之增加。这一方面得益于保水剂的存在可维持植物生长期间更好的土壤水分供应, 另一方面也由于保水剂有助于土壤结构的改善和土壤养分的释放, 从而促进了植物生长<sup>[8, 20-22]</sup>。

在黑麦草生长过程中, 大量根系从保水剂颗粒

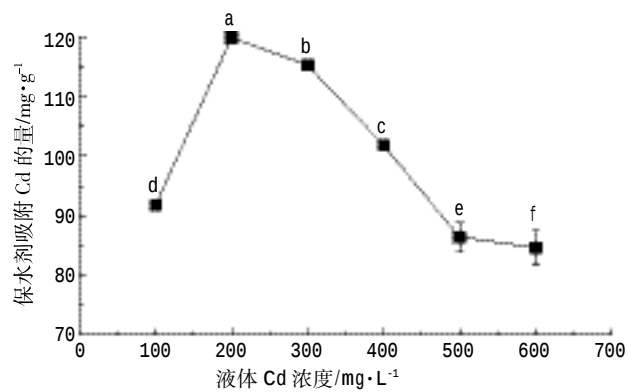


图 1 保水剂对液体中镉离子的吸附

Figure 1 The holding capacity of water-retaining agent on Cd<sup>2+</sup> in solution

中间穿过, 无法将其从保水剂中分离出来, 因此未能对根部镉含量进行测定。表 1 显示, 添加保水剂可明显减少黑麦草地上部镉含量。与不添加保水剂相比, 添加保水剂后虽然地上部生物量有所增加, 但由于体内镉含量降低, 总的镉积累量仍有所降低。

表 1 添加保水剂对黑麦草生长和吸镉的影响

Table 1 Effect of water-retaining agent on growth and cadmium uptake of ryegrass

| 保水剂用量 | 地上部生物量/<br>g·pot <sup>-1</sup> | 地上部镉含量/<br>mg·kg <sup>-1</sup> | 地上部镉积累量/<br>mg·pot <sup>-1</sup> |
|-------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 0‰    | 2.081±0.17c                    | 46.14±3.33a                    | 0.096                            |
| 2‰    | 4.372±0.32b                    | 20.96±2.23b                    | 0.092                            |
| 4‰    | 4.585±0.17b                    | 16.81±1.12c                    | 0.077                            |
| 8‰    | 5.120±0.37a                    | 9.588±0.16d                    | 0.049                            |

注: 表中不同小写字母表示处理间的差异达到显著(P<0.05)。

### 2.3 添加保水剂对土壤镉总量的影响

表 2 可见, 无论是否种植黑麦草, 添加保水剂均使土壤总镉含量下降。空白对照土壤的总镉含量为 269.1 mg·kg<sup>-1</sup>, 而添加 2‰、4‰和 8‰保水剂的处理, 其总镉含量分别比对照土壤降低了 66.0、63.9、54.6 mg·kg<sup>-1</sup>, 即在无植物的情况下, 仅靠保水剂对镉的吸附即可导致土壤镉总量明显下降。从数值上看, 保水剂添加量为 2‰时, 土壤镉下降已达最大值, 再增加保水剂用量, 土壤镉也未继续下降, 说明此时保水剂用量已不是降低土壤镉含量的限制因子。

对仅栽种黑麦草的处理, 土壤总镉含量下降了 16.4 mg·kg<sup>-1</sup>(表 2), 说明黑麦草的存在也引起土壤镉的减少, 但减少的部分并没有全部转入到植物体内。对 2‰保水剂处理, 栽种黑麦草后的土壤总镉较对照

下降  $109.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 去除保水剂所导致的镉下降量  $66.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  后, 其中由黑麦草的存在所导致的下降量是  $43.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 添加 4‰ 的保水剂处理, 土壤总镉降幅为  $128.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 去除保水剂导致的镉下降量  $63.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  后, 由黑麦草存在所导致的下降量是  $64.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 添加 8‰ 的保水剂处理, 土壤总镉降幅为  $111.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 去除保水剂导致的镉下降量  $54.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  后, 由黑麦草存在所导致的下降量是  $57.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。可见, 由黑麦草的存在所导致的土壤镉下降了 16%~24%, 略高于马淑敏等报道的种植甜高粱可在 45 d 内使土壤全镉降低 10.0%~21.2% 的结果<sup>[23]</sup>。本试验中镉的下降量之所以更大, 很可能由于黑麦草属于禾本科植物, 其分泌有机酸和离子载体的能力较强<sup>[24-27]</sup>, 这些有机络合物促进了难溶性镉向易溶性镉的转化, 从而使更多的镉被保水剂吸附或流失。

盆栽试验中保水剂与土壤混合后, 难以将粘附在保水剂表面的小土粒分离, 因此无法直接测定保水剂中的镉含量。试验根据土壤镉含量、黑麦草镉含量和生物量, 推算出被保水剂吸附的镉(包括残留在根系中的镉, 表 2)。

表 2 添加保水剂对土壤镉含量的影响( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

Table 2 Effect of water-retaining agent on Cd content in soil

| 处理    | 未栽种黑麦草                 |       | 栽种黑麦草                  |       |
|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|
|       | 土壤镉含量                  | 镉变化量  | 土壤镉含量                  | 镉变化量  |
| 0‰保水剂 | $269.1\pm16.6\text{a}$ | 0.0   | $252.7\pm12.2\text{a}$ | -16.4 |
| 2‰保水剂 | $203.1\pm12.5\text{b}$ | -66.0 | $160.0\pm8.3\text{b}$  | -43.1 |
| 4‰保水剂 | $205.2\pm14.6\text{b}$ | -63.9 | $140.3\pm7.5\text{b}$  | -64.9 |
| 8‰保水剂 | $214.5\pm18.1\text{b}$ | -54.6 | $157.2\pm6.4\text{b}$  | -57.3 |

注:“-”表示下降。

表 3 显示, 转移至地上部植物体内的镉很少, 最多时也未超过土壤镉减少量的 0.25%。由此推测, 虽然会有部分镉被积累在黑麦草根部分, 但添加保水剂所导致的土壤镉减少的部分中, 绝大多数都被保水剂所吸附。

2.4 添加保水剂对土壤镉形态的影响

由于添加保水剂和种植黑麦草导致了土壤镉明显减少, 土壤中必定发生了不同形态镉的转化。本试验采用 Quevauviller 等<sup>[27]</sup>的不同浸提剂分步提取法, 得到土壤不同形态镉的含量(图 2)。对空白对照土壤来说, 其中残渣态的镉含量最高, 达到  $247.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 其次分别是酸溶态  $12.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 可还原态  $4.16\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 可氧化态  $1.31\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 它们分别占土壤总镉量的 93.3%、4.6%、1.6%和 0.5%; 残渣态所占比例大幅超出其余几种形态, 也高出一般土壤中该形态所占比例, 可能与所用土壤位于冶炼厂附近, 受污染严重, 比一般土壤含镉量高得多有关。

仅添加保水剂的处理, 其残渣态镉下降幅度虽

表 3 土壤镉向保水剂中的转移

Table 3 Transfer of Cd from soil into water-retaining agent

| 处理        | 土壤镉下降量/ $\text{mg}\cdot\text{pot}^{-1}$ | 黑麦草吸收镉/ $\text{mg}\cdot\text{pot}^{-1}$ | 保水剂吸附镉/ $\text{mg}\cdot\text{pot}^{-1}$ | 保水剂吸附镉占原土总镉/% |
|-----------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|---------------|
| 2‰保水剂     | - 49.5                                  | -                                       | 49.5                                    | 18.4          |
| 4‰保水剂     | - 47.93                                 | -                                       | 47.93                                   | 17.8          |
| 8‰保水剂     | - 41.95                                 | -                                       | 41.95                                   | 15.6          |
| 2‰保水剂+黑麦草 | - 81.80                                 | 0.092                                   | 81.71                                   | 30.4          |
| 4‰保水剂+黑麦草 | - 96.60                                 | 0.077                                   | 96.52                                   | 35.9          |
| 8‰保水剂+黑麦草 | - 83.90                                 | 0.049                                   | 83.85                                   | 31.2          |

注:“-”表示下降。

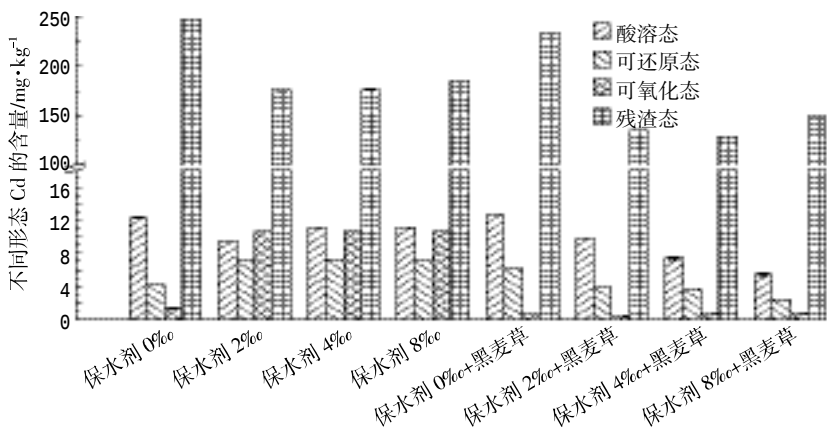


图 2 保水剂处理对黑麦草吸收前后土壤中不同形态镉含量的影响

Figure 2 Effect of water retaining agent on different forms of Cd in soil before and after ryegrass growth

大,但占总镉的比例最大,其次是酸溶态镉和可氧化态镉,两者较为接近,最少的是可还原态镉。添加保水剂并种植黑麦草,残渣态镉继续大幅下降,占总镉的比例保持最大,其次是酸溶态镉,再其次是可还原态镉,而可氧化态镉最少。

分析两组处理的土壤不同形态镉含量增减情况(图2)可发现,仅添加保水剂处理组的土壤镉变化趋势是:残渣态镉下降,可氧化态镉上升,可还原态镉上升,酸溶态镉下降。在种植黑麦草的处理组中,无保水剂时,酸溶性镉有微量增加,而添加保水剂后,酸溶性镉下降明显。可还原态镉和可氧化态镉也都呈现下降趋势,与仅添加保水剂而不种植黑麦草处理组的情况正好相反。该结果说明,黑麦草促进难溶态镉向易溶态镉的转化,而保水剂导致易溶态镉的减少。由于实际上最终进入黑麦草地上部的镉量很少(表1),可以推断,黑麦草的生长虽然进一步促进了难溶态镉向易溶态镉的转化,但转化后的易溶态镉中的主要部分最终可能被保水剂所固持或流失。

分析图2还可发现,在有植物生长时,保水剂对土壤不同形态镉之间的转化有着极大的影响。如生长黑麦草但不添加保水剂的处理,残渣态镉的下降量仅为 $13.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,而三个添加保水剂的处理,残渣态镉的下降达到 $98.7 \sim 118.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。其原因可归于保水剂的存在使土壤有效水储量增加,从而有利于养分的转化和迁移<sup>[8]</sup>,对本试验来说,则同样有利于难溶性镉向易溶性镉的转化。

### 3 讨论

保水剂被认为可作为重金属的钝化剂与其特殊的分子结构和功能有关。作为一种带有大量电离性亲水基的三维网状结构的高分子化合物<sup>[9]</sup>,聚丙烯酸钠可通过羧基和羟基等的轻度交联形成网络结构,其内部网孔和分子表面及断链处的羧基可以与重金属进行络合,从而实现对重金属离子的吸附和固持。本试验显示,在镉浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中,每克保水剂约可吸附 $120 \text{ mg}$ 镉离子。但在浓度更高的镉溶液中,保水剂对镉的吸附反而下降,卢巧晖<sup>[28]</sup>将保水剂加入到污泥中也发生了其吸附重金属能力降低的现象,其原因可能是二价离子可在羧基间形成键桥。当镉离子浓度过高时,会使保水剂表面聚丙烯酸分子间的交联密度迅速增加,使亲水基团减少,造成表面收缩,吸水率下降,外部的重金属离子难以持续进入保水剂内部<sup>[19,16,29]</sup>。

保水剂的存在可降低重金属在植物地上部的积累。在本试验中,虽然未能对黑麦草根部的镉含量进行测定,但对地上部的分析显示,添加保水剂后明显减少了黑麦草地上部的镉积累,与黄震等所报道的情况相似<sup>[22]</sup>。从图2可见,添加保水剂后,无论是否栽种黑麦草,土壤酸溶态镉都明显减少(除0‰保水剂+黑麦草处理略有增加,但不显著)。就生物有效性而言,酸溶性镉应该是活性最强、最易被植物吸收的形态。因此可以推测,由于保水剂对土壤中大部分的酸溶态镉进行了吸附,导致提供给黑麦草的生物有效态镉减少,进而使黑麦草体内的镉含量降低。

试验结果还显示,黑麦草不仅通过吸收影响土壤镉含量,也影响土壤中不同形态镉之间的转化。从表2可见,无保水剂时,仅栽种黑麦草的土壤镉下降了 $16.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,其中一小部分吸收后转移到地上部,其余残留在根部或可能随水流失。本试验未对根中的镉含量加以测定,因此对残留在根部的镉量不清楚。但从其他三个保水剂处理看,栽种黑麦草后,土壤镉在原先仅添加保水剂后降低的基础上,又分别下降 $43.1$ 、 $64.9$ 、 $57.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,由此证实黑麦草生长促进了土壤镉的转化。有研究者表明,植物根系生长过程中产生的分泌物对土壤中镉含量的降低有着积极的促进作用<sup>[30-31]</sup>,特别是禾本科植物在生长过程中会分泌大量铁载体(Siderophore),这些铁载体能够络合土壤中的难溶性金属离子,从而使金属离子从沉淀状态不断溶解出来<sup>[29,32]</sup>。而黑麦草正属于禾本科类植物,且根系极其发达,因此本试验所发生的现象极有可能是黑麦草根系所分泌的大量铁载体使较多的土壤镉被溶解出来,其中大部分被保水剂所吸附。

土壤镉的化学形态、可溶解性与其生物有效性密切相关。Quevauviller等采用不同提取剂对土壤中的重金属进行提取,并从化学形态上将它们划分为酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态四大类,它们的溶解性是逐渐降低的,并认为它们对植物的有效性是依次递减的<sup>[17]</sup>。这四种形态的镉处于动态平衡,酸溶态镉浓度的降低会促进其他几种形态的镉向酸溶态镉的转化。保水剂对镉的吸附可能起着减少酸溶态镉的作用,通过动态平衡,最终表现为残渣态镉的减少最为明显。从氧化态镉和可还原态镉浓度有所上升而对植物最易有效的酸溶态镉下降的情况看,添加保水剂导致了“残渣态镉→可氧化态镉→可还原态镉→酸溶态镉→保水剂吸附态镉”的转化过程。总体而言,添加保水剂和种植黑麦草均有助于土壤镉从难溶性向易溶

性方向转化,其中黑麦草的作用主要是通过根系分泌物对镉的络合,促使其向易溶的形态转化,而保水剂的作用主要是通过对溶解出来的镉的固持,降低其浓度,从而促进不同镉形态之间的化学平衡向易溶性镉的方向移动。

综合分析表明,添加保水剂一方面促进了土壤中难溶态镉向易溶态镉的转化,即提高了土壤镉的化学活性,但同时又减少了镉在植物体内的积累,即在短期内降低了土壤镉的生物有效性。鉴于本研究以及已报道的相关研究都仅仅进行了短期的植物吸收试验,对保水剂所吸附的重金属是否会在长期的植物生长过程中逐步释放出来还不清楚,因此将保水剂作为土壤重金属的钝化剂使用是否合适还有待通过长期的田间试验加以验证。

## 4 结论

保水剂对重金属镉有较强的吸附能力,在镉浓度为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液中,试验所用保水剂的镉吸附量可达  $120 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

单独添加保水剂可使试验土壤总镉下降 20% 以上。在添加保水剂的基础上栽种黑麦草可使土壤总镉继续下降 16% 以上,但经转化释放出的镉绝大部分应是被保水剂所吸附。盆栽条件下,添加保水剂可明显减少黑麦草对镉的吸收。

黑麦草可通过根系分泌物对镉进行络合,促进难溶性镉向易溶性镉的转化;保水剂通过对可溶态镉的吸附,降低可溶态镉的浓度,促进镉由“残渣态→可氧化态→可还原态→酸溶态”的转化,两者共同促进了土壤镉的降低。

保水剂一方面可促进土壤难溶性镉向易溶性镉的转化,另一方面又可在短期内降低其在植物体内的积累。因此,在将保水剂正式应用于污染土壤的重金属修复之前,尚需通过较长期的生物学试验予以验证。

## 参考文献:

- [1] 国家环境保护总局. 中东部地区生态环境现状调查报告[R]. 环境保护, 2003(8):3-8.  
State Environmental Protection Agency. Investigation report of eco-environmental situation in China's mid-east regions[J]. Environmental Protection, 2003(8):3-8.
- [2] 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[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(7):1441-1453.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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 Agricultrae Boreali-occidentalis Sinica, 2010, 19(1):201-206.
- [7] 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.
- [8] 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 conservation of soil and pollution management[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(1):125-131.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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 on soil enzyme activity [C]//2010 Annual Conference Proceedings of Chinese Society for Environmental Sciences. Beijing: China Environmental Science Press, 2010:3824-3828.
- [12] 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.
- [13] Peng L, Xu Y, Zhou F, et al. Enhanced removal of Cd(II) by poly(acrylamide-co-sodiumacrylate) water-retaining agent incorporated nano hydrous manganese oxide[J]. *Materials and Design*, 2016, 96: 195-202.
- [14] 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.
- [15] 曲贵伟, 依艳丽, 郭德金. 聚丙烯酰胺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.
- [16] 曲贵伟. 聚丙烯酰胺对重金属污染修复作用的研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2011.
- QU Gui-wei. Study on the remediation of heavy metal contaminated by Polyacrylate[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2011.
- [17] Ure A M, Quevauviller Ph, Muntau H, et al. Speciation of heavy metals in soils and sediments: An account of the improvement and harmonization 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, 51:1-4, 135-151.
- [18] 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.
- [19] 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 Zhao-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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 马淑敏, 孙振钧, 王冲. 蚯蚓-甜高粱复合系统对土壤镉污染的修复作用及机理初探[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1):133-138.
- MA Shu-min, SUN Zhen-jun, WANG Chong. Remediation of Cd-contaminated soil and its mechanism by earthworm-sweet broomcorn system[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(1):133-138.
- [24] 洪常青, 聂艳丽. 根系分泌物及其在植物营养中的作用[J]. 生态环境, 2003, 12(4):508-511.
- HONG Chang-qing, NIE Yan-li. Root exudates and their role in plant nutrition[J]. *Ecology and Environment*, 2003, 12(4):508-511.
- [25] 张福锁. 根分泌物及其在植物营养中的作用 II. 锌营养状况对禾本科植物根分泌物的影响[J]. 北京农业大学学报, 1991, 17(4):67-70.
- ZHANG Fu-suo. Root exudates and plant nutrition in the role of II: Effect of zinc nutritional status of root exudates of gramineous plants[J]. *Beijing Agricultural University Journal*, 1991, 17(4):67-70.
- [26] 郭立泉, 石德成, 马传福. 植物在响应逆境胁迫过程中的有机酸代谢调节及分泌现象[J]. 长春教育学院学报, 2005, 21(3):19-24.
- GUO Li-quan, SHI De-cheng, MA Chuan-fu. The regulation and secretion of organic acid metabolism in response to abiotic stresses[J]. *Journal of Changchun College of Education*, 2005, 21(3):19-24.
- [27] Delhaize E, Ryan P R, Randall P J. Aluminum tolerance in wheat (*Triticum aestivum*) 2: Aluminum stimulated excretion of malic acid from root apices[J]. *Plant Physiology*, 1993, 103:659-702.
- [28] 卢巧晖. 污泥混合聚丙烯酸钠的堆肥工艺研究[D]. 福建师范大学, 2007.
- LU Qiao-hui. Study on composting process of sludge mixed with sodium polyacrylate[D]. Fujian Normal University, 2007.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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, 56:55-60.