

黄芩蒲根际低分子量有机酸对土壤 吸附氨氮的影响

李海波, 赵孝明, 李英华, 陈 熙

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 根际低分子量有机酸是一类活性的化感物质, 具有促进污染物迁移、转化与累积等重要的生态功能. 本研究利用 GC-MS 技术, 解析了黄芩蒲根际代谢物的组分特征与相对含量, 通过模拟实验揭示了低分子量有机酸对土壤吸附氨氮的热-动力学的影响. 结果表明: 黄芩蒲根际代谢的不同种类低分子量有机酸均能促进氨氮吸附, 但作用程度存在差异; 氨氮在土壤中的吸附动力学符合 Elovich 方程与双常数方程, 等温吸附均符合 Langmuir 和 Freundlich 方程的特征, 其键能常数 K_L 与有机酸解离常数 pKa 呈负相关; 低分子量有机酸调控土壤吸附氨氮的机理主要是有机质活化作用.

关 键 词: 黄芩蒲; 根际代谢物; 低分子量有机酸; 土壤调控; 氨氮吸附

中图分类号: S 154.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2020)02-0269-06

Effects of LMWOAs of *Iris Pseudacorus* L. Rhizosphere on Ammonia Nitrogen Adsorption of Soil

LI Hai-bo, ZHAO Xiao-ming, LI Ying-hua, CHEN Xi

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LI Ying-hua, E-mail: liyinghua@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Low molecular weight organic acid (LMWOA) of rhizosphere is a kind of active allelochemical, which has such important ecological functions as promoting the migration, transformation and accumulation of pollutants. The GC-MS technology was applied to analyze the composition characteristics and relative content of the rhizosphere metabolites of *Iris Pseudacorus* L.. The simulation experiments were carried out to reveal the thermo-dynamic effects of the LMWOA on the soil adsorption of ammonia nitrogen. The results showed that different types of LMWOAs could promote the adsorption of ammonia nitrogen, but the degree of action is different. The adsorption kinetics of ammonia nitrogen of soil matches the Elovich equation and the double constant equation, and the isothermal adsorption complies with the characteristics of the Langmuir and Freundlich equations. Its bond energy constant K_L is significantly correlated with the organic acid dissociation constant pKa, and the mechanism of LMWOA regulation of soil adsorption of ammonia nitrogen is mainly the activation of organic matters.

Key words: *Iris Pseudacorus* L.; rhizosphere metabolites; low molecular weight organic acid; soil regulation; ammonia nitrogen adsorption

土壤的机械组成与理化性质均能以吸附的形式影响氨氮迁移. 通常, 氨氮在土壤中的吸附行为同时由氨氮离子浓度、荷电强度等溶质自身特性和土壤中矿物颗粒荷电特征、生物作用等土壤性

质所决定^[1], 在这一系列复杂交互过程的作用下, 氨氮吸附行为变得极为复杂.

湿地植物根际代谢物质对土壤的理化性质具有强大的调控能力, 特别是在根际微环境

(rhizosphere micro-environment, RME) 中, 这种影响可能直接改变氮化合物迁移转化的途径.

根际分泌物是植物代谢并释放的一类特殊有机化合物, 能通过水动力弥散运输到远离根际的范围, 是根系 - 根际土壤间交流沟通的桥梁^[2], 尤其是低分子量有机酸, 可直接或间接影响土壤结合氮的能力及其生物有效性. 研究表明: 低分子量有机酸在土壤矿物风化、土壤呼吸、根际环境变化与微生物群落演替等过程中发挥至关重要的作用, 其机理可解释为低分子量有机酸的羧基通过中和、水解、络合等改变土壤微界面的理化性质, 从而影响根际土壤中 C、N、P 和金属离子等营养元素迁移、转化、分布与富集^[3]. 目前, 有关沉积物吸附氨氮的研究较充分, 但涉及低分子量有机酸对该过程影响的报道还不多见. 喻艳红等^[4]研究表明: 红壤吸附低分子量有机酸受溶液的解离常数 pKa 影响, 其吸附量与 pKa 呈严格正相关; 季现超等^[5]研究生态沟渠底泥吸附氨氮动力 - 热力学时发现, 与河道无水生植物情形相比, 生态沟渠底泥对氨氮吸附曲线呈现明显增大的趋势. 上述研究表明, 根际代谢低分子量有机酸能调控土壤对氨氮的吸附过程.

黄菖蒲 (*Iris Pseudacorus* L.) 是一种跨纬度普遍应用的典型湿地植物, 在维系湿地生态与水质净化等方面发挥着重要作用. 研究表明: 在不同生理期和环境条件下, 黄菖蒲根系均能分泌多种低分子量有机酸, 改变根际土壤环境的酸碱度, 从而改变营养元素、重金属、有机物在水体中的化学形态及生物有效性^[5]. 同时, 低分子量有机酸的羧基能活化土壤胶体、有机质与矿物颗粒表面吸附点位, 进而影响污染物在根际土壤中的吸附行为^[6].

然而迄今, 学术界对黄菖蒲根际代谢的低分子量有机酸如何调控土壤吸附氨氮还所知甚少. 本文通过根际箱连续培养实验, 提取黄菖蒲根际代谢低分子有机酸, 采用 GC-MS 技术解析其组分与相对含量; 研究柠檬酸、苹果酸、酒石酸、草酸等典型低分子量有机酸对土壤吸附氨氮的热 - 动力学, 揭示黄菖蒲根际代谢低分子有机酸调控土壤、吸附氨氮的机理.

1 实验材料与实验方法

1.1 实验材料

供试土壤为黄土状母质发育的棕壤 (0 ~ 20 cm), 采自沈阳农业大学试验田. 供试土壤经自然风干, 过 0.25 mm 筛后备用. 主要理化性质:

有机质 25.70 g·kg⁻¹, 含水率 20%, pH = 6.82, 全氮 2.34 g·kg⁻¹; 机械组成 (质量分数): 砂粒 26.86%, 粉粒 39.41%, 黏粒 35.12%.

供试植物购自某花卉育植基地, 鸢尾属, 黄菖蒲种.

供试低分子量有机酸为分析纯, 购自国药集团.

1.2 根际代谢物采样与预处理

黄菖蒲根际代谢物的提取与衍生化: 将黄菖蒲植株从培养液中取出, 用超纯水冲洗根 3 ~ 5 次, 放入根际培养箱, 连续收集 12 h 根际代谢物, 旋转蒸发 (40 °C, 90 r/min), 浓缩至 200 mL, 等分 4 份, 于 4 °C 保存备用. 将上述样品转移至冻干瓶, 于 -80 °C 预冻 8 h, 再真空冷冻、干燥、冻干 2 d, 用 100 mL 超纯水溶解后再次冻干, 用 10 mL 预冷甲醇溶解冻干的样品, 转移至试管中, N₂ 吹干, 待衍生化. 在 N₂ 吹干的样品中加入 40 μL 甲氧胺盐酸盐吡啶溶液 (20 mg/mL), 于 37 °C 反应 2 h 并振荡, 再加入 70 μL MSTFA (N - 甲基 - N - (三甲基硅烷) 三氟乙酰胺) 溶液, 于 37 °C 反应 30 min 并同时振荡, 反应完全后, 过 0.45 μm 滤膜, 上 GC-MS 分析.

1.3 根际代谢物质谱鉴定

根际代谢物鉴定是基于所检测到的代谢物的 EI 质谱碎片和数据库中标准物质的质谱数据的比对. 利用 Agilent MassHunter Qualitative Analysis 软件对根际代谢物进行识别、提取、滤过和分析, 之后与 NIST11 质谱数据库及有机酸标准品匹配, 对匹配度大于 70% 的植物根际代谢物的鉴定结果予以认定, 获得定性与定量信息. GC-MS 条件参考文献 [7] 并作进一步优化. Thermo TR5 - MS 毛细管色谱柱 (30 cm × 0.32 mm × 0.25 μm) 的升温程序: 色谱柱先升温至 70 °C, 保持 1 min, 以 1 °C/min 升至 76 °C, 再以 5 °C/min 升至 330 °C, 保持 10 min; 进样口温度保持 330 °C, 载气流速 1 mL/min (恒流), EI 离子源, 进样量 2 μL.

1.4 氨氮吸附动力学试验

基于 GC-MS 分析与相关文献 [4], 确定添加低分子量有机酸的最佳浓度. 称取若干份过 0.25 mm 筛的土样 (1 ± 0.05) g, 分别置于 250 mL 三角瓶中, 加入 5 mL 柠檬酸 (1.2 mmol·L⁻¹)、酒石酸 (1.2 mmol·L⁻¹)、苹果酸 (1.2 mmol·L⁻¹) 和草酸 (5 mmol·L⁻¹), 与 195 mL 的 NH₄Cl (35 mg·L⁻¹) 配制待吸附溶液, 再分别加入 2 ~ 3 滴甲苯溶液抑制微生物生长. 分别于 (25 ± 1) °C,

120 ~ 140 r/min 条件下恒温振荡 0.25, 0.5, 1, 2, 5, 8, 12, 24, 48 h, 取出三角瓶静置 15 min, 取上清液 5 mL, 过 0.45 μm 滤膜, 测定滤液中氨氮浓度与 pH, 重复 3 次.

1.5 氨氮等温吸附试验

称取若干份过 0.25 mm 筛的土样 (0.5 ± 0.05) g, 分别置于 250 mL 三角瓶中, 加入 5 mL 柠檬酸(1.2 mmol·L⁻¹)、酒石酸(1.2 mmol·L⁻¹)、苹果酸(1.2 mmol·L⁻¹)和草酸(5 mmol·L⁻¹), 与 195 mL 的 NH₄Cl (质量浓度分别为 0.5, 1, 3, 5, 10, 15, 30 mg·L⁻¹) 配制待吸附溶液, 再分别加入 2 ~ 3 滴甲苯溶液抑制微生物生长. 分别于 (25 ± 1) °C, 120 ~ 140 r/min 条件下恒温振荡 24 h 至吸附平衡, 静置 15 min, 过 0.45 μm 滤膜, 测定滤液中的氨氮浓度, 重复 3 次. 氨氮吸附量计算公式:

$$Q_e = (c_0 - c_t) V / m . \tag{1}$$

式中: Q_e 为氨氮吸附量 (mmol·kg⁻¹); c_0 为初始浓度 (mmol·L⁻¹); c_t 为测定浓度 (mmol·L⁻¹); V 为溶液体积; m 为土壤样品质量.

2 结果与讨论

2.1 根际代谢物组成

黄菖蒲根际代谢物的全扫描图 (TIC) 如图 1 所示.

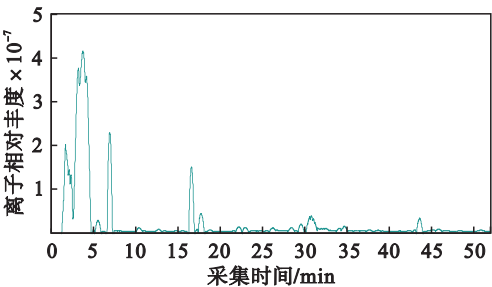


图 1 黄菖蒲根际代谢物的 GC-MS 图谱 (TIC)
Fig. 1 GC-MS map of the root metabolites of *Iris Pseudacorus* L. (TIC)

比对黄菖蒲根际代谢物的 TIC 图与植物代谢产物库 NIST11 可知, 黄菖蒲根际代谢物的大致组成为: 草酸、酒石酸等低分子量有机酸类, 甘氨酸等氨基酸, 葡萄糖、木糖等糖类, 甘醇、丙三醇等醇类, 其他小分子代谢产物. 根据质荷比和相对峰面积可解析出黄菖蒲根际代谢物组分的相对含量, 如图 2 所示.

由图 2 可知, 黄菖蒲根际代谢物主要为酸类、醇酮类、糖酶类、氨基酸类与其他产物. 酸类是根际代谢物的主要成分, 占代谢物总量的 59.72%,

而有机酸约占酸类总量的 15% ~ 30%, 其中柠檬酸质量浓度 1.15 ~ 1.512 mg/L, 酒石酸质量浓度 0.675 ~ 1.02 mg/L, 苹果酸质量浓度 0.683 ~ 0.924 mg/L, 草酸质量浓度 2.64 ~ 4.32 mg/L; 其他根际分泌物的量较少. 申圆圆^[8]研究红三叶草根际代谢物组成发现, 酸类物质占根际代谢物总量的 59.77%, 低分子量有机酸占根际代谢物总量的 20% ~ 30%, 其他物质占比较小; 根际有机酸可酸化根际土壤, 促进离子转换或活化土壤养分, 提高根际土壤的通透性. Wei 等^[9]研究表明, 根际低分子量有机酸能改变根际微环境, 增强植物与根际土壤协同降解污染物的效果. 上述研究结果表明, 根际代谢有机酸的量与种类能够深刻影响根际微环境.

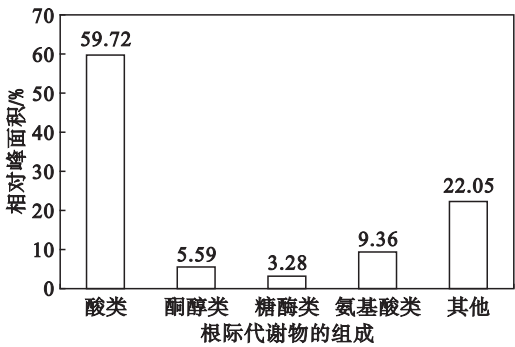


图 2 黄菖蒲根际代谢物各组分相对含量
Fig. 2 Relative content of the components in the root metabolites of *Iris Pseudacorus* L.

2.2 低分子量有机酸对土壤吸附氨氮动力学的影响

图 3 是 4 种有机酸调控土壤吸附氨氮的过程.

由图 3 可知, 初始 0 ~ 180 min 氨氮吸附量均随时间增加急剧上升, 为快速吸附阶段; 在 180 ~ 1440 min 期间吸附量缓慢上升, 为慢速吸附阶段; 在 1440 ~ 2880 min 期间吸附量趋于恒定, 达到吸附饱和, 为动态平衡阶段. 氨氮吸附的全过程中, 瞬时吸附速率逐渐减小, 吸附量随时间增加而增大, 介于 130 ~ 170 mmol·kg⁻¹ 之间. 与对照相比, 4 种低分子量有机酸均可促进土壤吸附氨氮, 柠檬酸、苹果酸、酒石酸和草酸的吸附效果分别提高 9.45%, 10.3%, 6.59% 和 1.41%.

图 4 为 4 种有机酸作用下氨氮吸附过程中土壤 pH 变化的情况.

由图 4 可知, 柠檬酸、苹果酸、酒石酸、草酸初始 pH 分别为 2.73, 2.69, 2.86, 2.52. 随着吸附的进行, 反应体系的 pH 先急剧上升, 再缓慢上升, 直至趋于动态平衡. 其原因在于: 在吸附初始阶

段,土壤胶体吸附点位聚积大量有机酸根与 NH_4^+ ,当 pH 较低时, H^+ 与胶体相关基团发生离子交换或络合反应,每吸附一个单位有机酸就会释放 n 个单位羟基^[10],引起 H^+ 与 NH_4^+ 竞争吸附;随着反应不断进行,吸附点位逐渐减少, H^+ 浓度降低,土壤吸附氨氮量随 pH 升高而增大,直至动态平衡. 研究表明^[8],当 pH 由酸性向碱性过渡时,土壤有机质将由螺旋态转变为线性态,此过程为氨氮提供了大量吸附点位. 由图 3、图 4 可知,土壤吸附氨氮量与 pH 呈正相关. 在 0 ~ 480 min 阶段,酒石酸参与条件下氨氮吸附量最高;在 480 ~ 2 440 min 阶段,氨氮吸附量反而最小. 其可能的原因是:酒石酸比其他有机酸多一个羟基,羟基发生质子迁移后可与土壤中金属氧化物反应,改变氧化物的配合模式,进而影响土壤对氨氮的吸附行为. Chen 等^[10]研究表明:有机酸对土壤中铬氧化物的吸附是由羟基引起的. 此外,氨氮吸附量与 pH 的变化还受到土壤缓冲作用的影响. 上述结果表明:有机酸可活化土壤中的金属元素,改

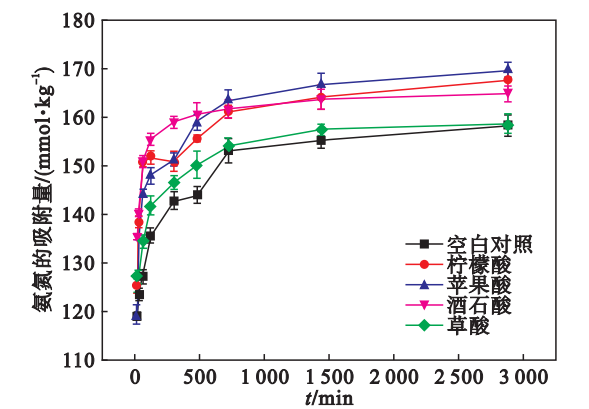


图 3 低分子量有机酸调控土壤吸附氨氮的过程
Fig. 3 Process of LMWOAs regulating soil adsorption of ammonia nitrogen

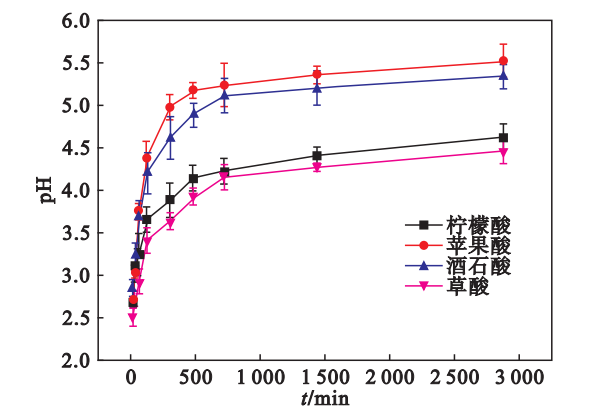


图 4 低分子量有机酸调控土壤吸附氨氮过程中 pH 变化
Fig. 4 pH regulated by LMWOAs during soil adsorption of ammonia nitrogen

变胶体荷电特征与配合模式,促进潜在养分的溶解与流通,提高土壤通透性,影响土壤对氨氮的吸附.

为揭示低分子量有机酸调控土壤吸附氨氮的机制,开展了吸附动力学模型拟合研究,结果如表 1 所示.

在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时,4 种动力学方程拟合结果存在一定误差,其中 Elovich 和双常数方程拟合效果最佳,一级动力学方程效果次之,抛物线扩散方程效果最差. 喻艳红等^[4]认为,如果拟合数据与 Elovich 拟合方程的拟合系数 r^2 较高,则吸附为非均相扩散过程. 由于有机酸含一个或多个羧基,能活化土壤中铁、铝等金属元素,改变土壤荷电特征,同时还受土壤水动力弥散与通透性的影响,进而共同影响对氨氮的吸附. 这说明低分子量有机酸调控土壤吸附氨氮并非是简单的一级反应,该过程可能由反应速率与其他因子联合控制.

2.3 低分子量有机酸对土壤吸附氨氮热力学的影响

为进一步了解根际低分子量有机酸调控土壤对氨氮的吸附机理,研究了低分子量有机酸参与条件下土壤中氨氮的等温吸附过程.

图 5 为 4 种有机酸调控土壤吸附氨氮的热力学过程.

如图 5 所示,当氨氮质量浓度介于 $3 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,土壤对氨氮的吸附呈线性相关,且斜率较大;当氨氮质量浓度介于 $10 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,土壤对氨氮的吸附呈非线性相关,且斜率逐渐变小;随着氨氮质量浓度的增加,土壤吸附的氨氮量逐渐变小,直至达到动态平衡. Li 等^[11]研究表明:草酸和柠檬酸与铁、铝等金属元素形成络合物的稳定性比酒石酸和苹果酸高,但在后者参与条件下,土壤对氨氮的平衡吸附量比柠檬酸和草酸高;原因是,有机酸含有多个羧基,且为弱酸,在土壤中主要以离子态形式存在,可能与土壤矿物、土壤金属氧化物发生反应,破坏土壤原有的孔隙结构,影响土壤水动力弥散过程,从而改变土壤对氨氮的吸附行为. 酒石酸参与时,土壤对氨氮的平衡吸附量高于苹果酸,这可能是由酒石酸羟基、pH 与土壤微生物等多因素共同导致的. 柠檬酸、苹果酸、酒石酸对土壤吸附氨氮的等温吸附线型为 H 型——高亲和力型,草酸对土壤吸附氨氮的等温吸附线型为 L 型——低亲和力型. 低分子量有机酸能增加土壤对氨氮的吸附量,其吸附量从大到小依次为:酒石酸,苹果酸,柠檬酸,草酸,空白对照组.

表 1 低分子量有机酸调控土壤吸附氨氮的动力学模型拟合结果
Table 1 Kinetic model fitting results of LMWOAs adsorbing ammonia nitrogen of soil

有机酸	一级动力学方程		抛物线扩散方程		Elovich 方程		双常数方程	
	$\ln(1 - S_t/S_m) = -K_a \cdot t + A$	r^2	$S_t/S_m = Rt^{1/2} + C$	r^2	$S_t = a + b\ln t$	r^2	$\ln S_t = \ln a + b\ln t$	r^2
对照	$y = -0.0008x - 0.6947$	0.92	$y = 0.0069x + 0.7553$	0.91	$y = 8.0161x + 96.508$	0.98	$y = 18.458x + 96.508$	0.98
柠檬酸	$y = -0.0007x - 0.8184$	0.86	$y = 0.0053x + 0.8061$	0.80	$y = 6.9274x + 114.2$	0.89	$y = 15.951x + 114.28$	0.89
苹果酸	$y = -0.0008x - 0.7212$	0.92	$y = 0.0069x + 0.7601$	0.79	$y = 8.8643x + 102.86$	0.94	$y = 20.411x + 102.86$	0.94
酒石酸	$y = -0.0009x - 0.9972$	0.85	$y = 0.0045x + 0.8557$	0.71	$y = 5.5906x + 124.43$	0.91	$y = 12.873x + 124.43$	0.90
草酸	$y = -0.001x - 0.7661$	0.97	$y = 0.006x + 0.796$	0.88	$y = 6.9764x + 106.26$	0.97	$y = 16.064x + 106.26$	0.98

注： S_t 是 t 反应时间内的吸附量； S_m 是最大吸附量； K_a 是表观吸附速率常数； t 是反应时间； R 是相对扩散系数； A, C, a, b 为常数。

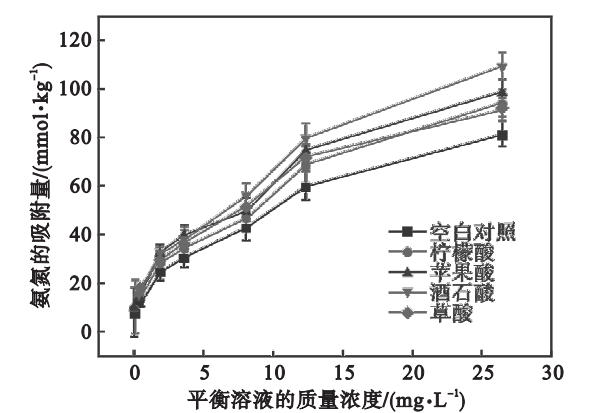


图 5 低分子量有机酸调控土壤吸附氨氮的热力学过程
Fig. 5 Thermodynamic analysis of LMWOAs adsorbing ammonia nitrogen of soil

由表 2 可知,Langmuir 与 Freundlich 方程的拟合系数 r^2 均大于 0.91,都可以反映低分子量有机酸调控土壤吸附氨氮的能力. 方程中 S_m 越高,土壤氨氮的吸附能力越强; K_L 是表示氨氮与土壤结合能力的参数, K_L 值越大,结合能力越强. 4 种低分子量有机酸较空白对照组的 K_L 值分别提高 0.02,0.04,0.09,0.11,这是由于低分子有机酸可通过酸化、螯合、离子交换与还原等作用促进土壤中难溶组分的生物化学循环,进而活化土壤胶体有效基团,增强土壤对氨氮的固定能力. 有机酸种类不同,其对土壤的活化能力也不同. 当低分子量有机酸携带的羧基数量相等时,土壤吸附氨氮的能力(K_L)与有机酸的解离常数(pKa)呈负相关,其原因见 2.2 节所述.

表 2 低分子量有机酸调控土壤吸附氨氮热力学的拟合结果
Table 2 Fitting results of thermodynamics of LMWOA regulating soil adsorption of ammonia nitrogen

有机酸的类型	Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	$K_f/(L \cdot kg^{-1})$	n	r^2	$S_m/(mmol \cdot kg^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	r^2
空白对照	65.36	2.34	0.98	81.63	0.17	0.98
柠檬酸	72.24	2.78	0.94	94.57	0.19	0.93
苹果酸	80.64	2.81	0.95	99.3	0.21	0.96
酒石酸	79.04	3.22	0.93	109.69	0.26	0.95
草酸	72.24	3.50	0.91	91.82	0.28	0.92

注： K_f 为吸附作用强度。

3 结 论

1) 利用 GC-MS 解析了黄菖蒲 (*Iris Pseudacorus* L.) 根际代谢物的组分特征与相对含量,其中柠檬酸、酒石酸、苹果酸、草酸的质量浓度

分别为 1.15 ~ 1.512 mg/L,0.675 ~ 1.02 mg/L,0.683 ~ 0.924 mg/L,2.64 ~ 4.32 mg/L.

2) 黄菖蒲根际代谢低分子量有机酸可活化根际土壤胶体的有效吸附点位,从而促进土壤对氨氮的吸附;与对照相比,4 种低分子量有机酸——柠檬酸、苹果酸、酒石酸和草酸参与时,土

壤吸附氨氮的效果可分别提高 9.45% ,10.3% ,6.59% ,1.41% .利用一级反应动力学方程解释黄菖蒲型湿地土壤吸附氨氮的过程并不准确,表明该过程可能由反应速率和扩散因子联合控制.

3) Langmuir 等温吸附方程可更好地描述低分子量有机酸调控土壤吸附氨氮的过程,当有机酸带相同数量的羧基时,土壤吸附氨氮能力(K_L)与有机酸解离常数(pKa)呈负相关;有机酸对土壤吸附与固定氨氮的能力由低分子量有机酸羧基与羟基共同决定.

参考文献:

[1] Hayakawa C,Fujii K,Funakawa S,et al. Effects of sorption on biodegradation of low-molecular-weight organic acids in highly-weathered tropical soils [J]. *Geoderma*,2018,324:109 – 118.

[2] Bjarne W S. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review [J]. *Geoderma*,2001,99(3/4):169 – 198.

[3] Rugova A, Puschenreiter M, Koellensperger G, et al. Elucidating rhizosphere processes by mass spectrometry—a review [J]. *Analytica Chimica Acta*,2017,956:1 – 13.

[4] 喻艳红,李清曼,张桃林,等. 红壤中低分子量有机酸的吸附动力学 [J]. *土壤学报*,2011,48(1):202 – 206.

(Yu Yan-hong, Li Qing-man, Zhang Tao-lin, et al. Adsorption kinetics of low molecular weight organic acids in red soils [J]. *Journal of Soil Science*,2011,48(1):202 – 206.)

[5] 季现超,李海波,余艳艳,等. 河口区稻田退水后沟渠底泥氨氮的吸附行为 [J]. *中国农学通报*,2015,31(32):148 – 153.

(Ji Xian-chao, Li Hai-bo, Yu Yan-yan, et al. Adsorption behavior of ammonia nitrogen in the sediment of ditches after reclaiming water from rice fields in Hekou district [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*,2015,31(32):148 – 153.)

[6] Zhao Z,Li Q Y, Chen L S. Effect of rhizosphere dispersal and impulsive input on the growth of wetland plant [J]. *Mathematics and Computers in Simulation*,2018,152:69 – 80.

[7] Luo Q, Sun L N, Hu X M, et al. The variation of root exudates from the hyperaccumulator sedum alfredii under cadmium stress; metabonomics analysis [J]. *PLoS One*,2014,9(12):1 – 16.

[8] 申圆圆. 土壤中石油污染物的行为特征及根际修复研究 [D]. 西安:长安大学,2012.

(Shen Yuan-yuan. Behavioral characteristics and rhizosphere restoration of petroleum pollutants in soil [D]. Xi'an: Chang'an University,2012.)

[9] Wei X M,Zhu Z K, Wei L, et al. Biogeochemical cycles of key elements in the paddy-rice rhizosphere: microbial mechanisms and coupling processes [J]. *Rhizosphere*,2019,10:1 – 10.

[10] Chen H X,Dou J F, Xu H B. The effect of low-molecular-weight organic-acids (LMWOAs) on treatment of chromium-contaminated soils by compost-phytoremediation; kinetics of the chromium release and fractionation [J]. *Journal of Environmental Sciences*,2018,70:45 – 53.

[11] Li J Y,Xu R K, Tiwarid D, et al. Effect of low-molecular-weight to organic acids on the distribution of mobilized Al between soil solution and solid phase [J]. *Applied Geochemistry*,2006,21(10):1750 – 1759.

(上接第 268 页)

[4] Li H,Wang Z,Yang Z,et al. Static and dynamic leaching of chromium (VI) from chromium-containing slag [J]. *Environmental Engineering Science*,2012,29(6):426 – 431.

[5] Wilkin R T, Su C, Ford R G, et al. Chromium-removal processes during groundwater remediation by a zerovalent iron permeable reactive barrier [J]. *Environmental Science & Technology*,2005,39(12):4599 – 4605.

[6] Kumar A R, Riyazuddin P. Chromium speciation in groundwater of a tannery polluted area of Chennai City,India [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*,2010,160(1/2/3/4):579 – 591.

[7] Loyaux-Lawniczak S,Lecomte P, Ehrhardt J J. Behavior of hexavalent chromium in a polluted groundwater: redox processes and immobilization in soils [J]. *Environmental Science & Technology*,2001,35(7):1350 – 1357.

[8] Ngomsik A F,Bee A, Draye M, et al. Magnetic nano- and micro-particles for metal removal and environmental applications; a review [J]. *Comptes Rendus Chimie*,2005,8(6/7):963 – 970.

[9] Zongo I, Leclerc J P, Maïga H A, et al. Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation; a comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes [J]. *Separation and Purification Technology*,2009,66(1):159 – 166.

[10] Panda M, Bhowal A, Datta S. Removal of hexavalent chromium by biosorption process in rotating packed bed [J]. *Environmental Science & Technology*,2011,45(19):8460 – 8466.

[11] Hasin A A,Gurman S J, Murphy L M, et al. Remediation of

chromium (VI) by a methane-oxidizing bacterium [J]. *Environmental Science & Technology*,2010,44(1):400 – 405.

[12] Miretzky P,Cirelli A F. Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*,2010,180(1):1 – 19.

[13] Cao C Y, Qu J, Yan W S, et al. Low-cost synthesis of flowerlike α -Fe₂O₃ nanostructures for heavy metal ion removal; adsorption property and mechanism [J]. *Langmuir*,2012,28(9):4573 – 4579.

[14] Li X Q, Elliott D W, Zhang W X. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects [J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*,2006,31(4):111 – 122.

[15] Theron J, Walker J, Cloete T. Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities [J]. *Critical Reviews in Microbiology*,2008,34(1):43 – 69.

[16] Lv X, Xu J, Jiang G. Removal of chromium (VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes [J]. *Chemosphere*,2011,85(7):1204 – 1209.

[17] 李 卉,赵勇胜,杨 玲,等. 蔗糖改性纳米铁降解硝基苯影响因素及动力学研究 [J]. *吉林大学学报(地球科学版)*,2012,42(sup3):245 – 251.

(Li Hui, Zhao Yong-sheng, Yang Ling, et al. Influence factors and kinetics of nitrobenzene degradation by sucrose-modified nanoiron [J]. *Journal of Jiling University (Earth Science Edition)*,2012,42(sup3):245 – 251.)