

特约专栏

土壤重金属固化稳定化的环境材料研究进展

黄占斌, 李昉泽

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 固化稳定化是土壤重金属污染治理的主要技术之一, 固化材料的环境材料理念加强尤为重要。环境材料是具有最低环境负荷和最大使用功能的人类所需材料, 具有功能性、环境友好性和经济性三大特征。我国农田土壤重金属点位污染达到19.1%; 治理途径有物理技术、化学技术、生物技术; 化学技术有淋洗和固化稳定化(S/S)技术, 实际应用中70%以上土壤重金属污染治理技术选择后者。固化稳定化的环境材料的类别可分为无机材料、有机材料和氧化还原材料; 环境材料的应用应结合重金属类别及其污染程度、修复目标和当地的土壤、气候和社会经济条件等因素, 并与生物技术和工程技术等集成。结合国内外土壤重金属固化稳定化的研究进展, 总结了土壤重金属污染治理的环境材料作用机理, 主要包括沉淀作用、吸附作用、配位作用、有机络合和氧化还原作用等, 核心是改变重金属在土壤中的赋存形态和化学形态, 降低其迁移性和生物有效性; 围绕土壤重金属固化稳定化研究的系统化, 提出土壤重金属污染治理的应用基础研究框架, 包括材料与重金属、材料-土壤-重金属、材料-土壤-植物-重金属、材料-田间-作物-重金属以及重金属治理的综合评价等5个层次, 这是促进环境材料基础与应用研究结合的基础。

关键词: 环境材料; 重金属; 固化稳定化(S/S); 效应机理; 研究进展

中图分类号: S156 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2017)11-0840-11

Research Progress of Environmental Materials on Solidification and Stabilization of Heavy Metals in Soil

HUANG Zhanbin, LI Fangze

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Solidification and Stabilization (S/S) is one of the main technologies for the treatment of heavy metal pollution in soil, to strengthen the concept of environmental materials is more important in research and development of stabilization materials. Environmental materials are essential for human beings with the lowest environmental load and the highest functional capacity, the materials have three areas of characteristics, such as functional, environmentally friendly and economical. The point pollution of heavy metals in farmland soil in our country reached 19.1%. There are a lot of treatment options which include physical technology, chemical technology, biotechnology and engineering technology. Chemical technology consists of leaching and stabilization and more than 70% applied technology of the soil heavy metal pollution control was choosing the latter. The types of environmental materials for solidification and stabilization can be classified into inorganic materials, organic materials and redox materials. The application of environmental materials should be adopted according to the combination of influencing factors such as the category of heavy metals and their pollution levels, remediation targets, local soil quality, climate and socio-economic conditions, and integrated with biotechnology and engineering technology. This paper combines the research progress of soil heavy metal mobilization stabilization at home and abroad, summarizes the mechanism of environmental material activity for soil heavy metal pollution control, which mainly includes precipitation, adsorption, coordination, organic complexation and redox reaction, etc. By above reaction processes, it will change the existing and chemical form of heavy metals in soil, reduce their migration and bioavailability. This article puts forward the basic research framework of soil heavy metal pollution control based on the systematization of study on mobilization and stabilization of heavy metals in soils. It includes five aspects which are materials and heavy

metals, materials-soil-heavy metals, materials-soil-plant-heavy metals, materials-field-crop-heavy metals, as well as the comprehensive evaluation of heavy metal management. This is the basis for the combination of promoting the basic research and application research of environmental materials.

Key words: environmental materials; heavy metal; solidification and stabilization(S/S); effect mechanism; research progress

收稿日期: 2017-07-26

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2015BAD05B03), 国家自然科学基金资助项目(41571303)

第一作者: 黄占斌, 男, 1961年生, 教授, 博士生导师,
Email: zhuang2003@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.11.05

1 土壤重金属污染危害及其治理技术选择

1.1 土壤重金属污染特点及其危害

重金属是指比重大于 5 或 4 (主要包括 Cu、Zn、Cd、Pb、Hg、Cr、As、Ni、Co) 的金属及其化合物, 大约 45 种, 其中对人体毒性和危害最大的为铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)、砷(As)和汞(Hg)5 种。土壤重金属污染是指由于人类活动使土壤中重金属含量明显高于原有背景值, 并造成土壤环境质量下降和生态环境恶化的现象。土壤重金属与其它土壤污染区别的主要特征有^[1]: ①污染强度大; ②污染范围广; ③污染隐蔽、危害大; ④治理难度大、费用高。

随着工业、城市污染的加剧和农业施肥、污水灌溉、污泥应用的增加, 土壤重金属污染日益严重, 农作物生长和产品质量越来越受到人们关注。我国受重金属污染农业土地面积大、分布范围广。全国约 2500 万 hm^2 土地受到不同程度的重金属污染, 占农田总面积的 1/5, 污染严重的土地超过 70 万 hm^2 。其中 1.3 万 hm^2 土地因镉含量超标而被迫弃耕, 涉及 11 个省市的 25 个地区^[2]。我国 24 个省(市)工矿、城郊污水灌溉区等 320 个重点污染区中, 重金属含量超标的农产品产量占有污染超标的农产品产量的 80% 以上, 尤其是 Cd、Hg、Pb、Cu 及其复合污染尤为明显。土壤重金属污染物通过直接或间接的方式危害动物、植物生长与人的健康。土壤中过量重金属大部分滞留土壤耕作层, 影响植物生长。据报道^[3], 我国每年因重金属污染而导致的粮食减产超过 1000 万 t, 被重金属污染的粮食多达 1200 万 t, 经济损失达 200 亿元。

重金属在土壤中具有移动性差、留存时间长、难以降解等特点, 经水、植物等介质最终影响人类健康。铅是重金属污染中毒性较大的一种, 进入人体将很难排除, 形成典型的“血铅症”, 直接伤害人的脑细胞, 特别是胎儿的神经系统, 可造成先天智力低下; 镉会导致人体高血压, 引起心脑血管疾病, 破坏骨骼和肝肾, 引起肾衰竭和“骨痛症”。

对此, 2011 年我国提出《重金属污染防治“十二五”规划》, 将矿区重金属污染土壤的治理列为国家级重大专项工作。首先启动湖南湘江流域重金属污染治理项目, 2011~2020 年规划 927 个治理项目, 总投资 595 亿元, 力争到“十二五”末湘江流域内危害群众健康的重金属污染突出问题得到解决, 涉重金属企业数量和重金属排放量比 2008 年减少 50%。2016 年国务院发布《土壤污染防治行动计划》(“土十条”), 提出到 2020 年, 全国土壤污染加重趋势得到初步遏制, 农用地和建设用地的土壤环境安全得到基本保障。

1.2 土壤重金属污染治理技术选择

土壤重金属污染修复的技术途径包括两方面, 一是削减土壤重金属总量, 二是削减有效态重金属的含量, 主要技术措施包括物理、化学、生物和工程技术措施(图 1)。物理修复法是基于物理工程方法, 主要包括客土、换土和翻土法、电动修复法和热处理法 3 种方法, 使重金属在土壤中稳定化, 降低其对植物和人体的毒性; 化学方法是指向重金属污染土壤中添加化学改良剂, 通过对重金属的吸附、离子交换、有机络合、氧化还原、拮抗或沉淀作用, 改变其在土壤中的赋存形态, 使其固化或固化后减少向土壤深层和地下水迁移, 并降低其生物有

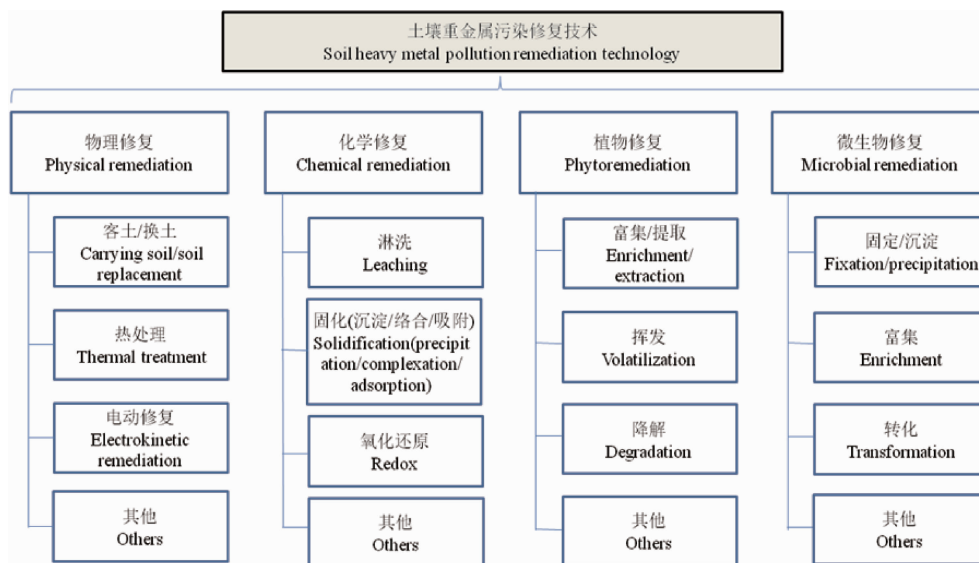


图 1 土壤重金属污染修复技术途径

Fig. 1 The heavy metal remediation pathways in soil

效性;生物修复法是利用对重金属有富集作用、或者对重金属有转化形态等效应的特殊植物、动物、微生物,将土壤中的重金属富集移出、或者转化重金属形态,然后处理该生物或回收重金属,或者降低土壤中重金属危害和生物有效性。主要包括植物修复法、微生物修复法、动物修复法和菌根修复法 4 种^[4]。

土壤重金属污染修复技术发展迅速,其中研究与应用较多的是土壤重金属固化稳定化技术。重金属固化稳定化技术(Solidification/ Stabilization, 简称 S/S),就是通过向土壤中加入环境材料固化剂,调节和改变土壤的理化性质,通过系列化学作用改变土壤中重金属形态,降低其迁移性和生物有效性,达到土壤重金属稳定化目的。据场地修复技术年度报告(ASR),1982~2005 年间美国超级基金对 977 场地修复或拟修复,其中 217 场地修复使用 S/S 技术。该方法由于具有成本较低、操作简单、有效经济、见效快等特点,被广泛用于各类危险废物场地的处理。我国 S/S 技术较多应用于污染场地修复工程,而用来处理农田土壤重金属污染的研究多处在田间试验示范和部分工程中。总体来讲,我国土壤重金属污染,包括场地污染和农田污染的重金属修复中,固化稳定化技术应用选择占到 70% 以上,成为目前土壤重金属污染修复的主要技术^[5]。

2 土壤重金属固化稳定化的机理及其影响因素

重金属固化稳定化(S/S 技术)通过固化剂调节和改变土壤理化性质,通过沉淀作用、吸附作用、配位作用、有机络合和氧化还原等作用改变土壤中重金属形态,降低其迁移性和生物有效性,达到土壤重金属稳定化目的(图 2)。其关键的效应机理就是改变土壤中重金属的形态,也就是重金属元素在环境中离子或分子存在的实际形式^[6]。土壤中重金属因某些方面特性带来不同的毒性和环境影响。重金属形态目前还没有确定的统一分类方式,

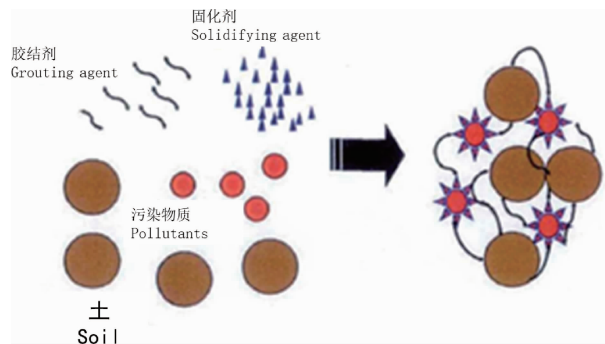


图 2 S/S 技术原理图^[9]

Fig. 2 Schematic of S/S technical principles^[9]

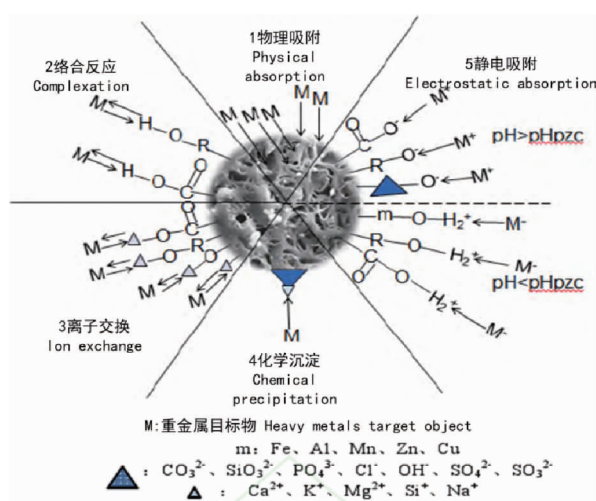
主要分类方法有两种:一是 Tessier 法^[7],将土壤中重金属元素的形态分为可交换态、碳酸盐结合态、铁-锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态 5 种形态;二是杨元根等将土壤中的重金属分为以下 7 种形态^[8]:水溶态、易交换态、无机化合物沉淀态、大分子腐殖质结合态、氢氧化物沉淀吸收态(或吸附态、硫化物沉淀态和残渣态)。

2.1 土壤重金属固化稳定化的作用机理

(1) 沉淀作用 环境材料固化剂通过自身溶解作用调节土壤 pH 或产生阴离子(SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 HPO_4^{2-}),与重金属离子以沉淀和协调沉淀方式产生沉淀作用,从而降低重金属迁移性和生物有效性^[9,10]。石灰等富含碳酸盐的碱性固化修复剂通过提高土壤 pH,促进土壤中重金属离子生成碳酸盐或氢氧化物沉淀^[11,12]。土壤中磷酸根离子可和 30 多种金属离子形成金属磷酸盐沉淀,且反应生成的金属磷酸盐在较大 pH 范围内溶解度极小,如 $\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $\log K_{\text{sp}}$ 为 -99.3^[13]。Cao 等研究发现,磷酸盐对重金属铅的诱导固化主要是基于形成稳定的磷酸铅沉淀^[14]。Hanaue 研究发现在 Cd 污染土壤中施加少量石灰,土壤中可变电荷数量增加,有机结合态重金属增加,同时镉离子与碳酸根结合生成 CdCO_3 沉淀^[15]。Sparrow 等发现施石灰后种植的土豆含 Cd 无变化,两三年或五年后土豆中 Cd 含量下降 30%,胡萝卜中 Cd 含量下降 50%^[16]。Zhang 研究发现,在偏酸性条件下,磷酸根离子与重金属离子结合生成难溶性磷酸盐沉淀。利用 X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)研究纳米级羟基磷灰石对 Pb 固化机理,发现是先溶解后沉淀,对 Cd 和 Zn 固化机理是表面络合和内扩散^[17]。

(2) 吸附作用 吸附作用实际是吸附剂对吸附质质点的吸引作用,分为物理吸附和化学吸附。沸石具有特殊的 Si-O 四面体结构,这种特殊的结构使其具有良好的吸附性能,可将重金属 Pb、Cd 吸附在表面^[18]。 Fe^{2+} 可以通过水解反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,与重金属离子发生化学吸附作用,将重金属固定下来(图 3)。柿单宁是果树柿子中含有的天然高分子物质,其分子结构含丰富邻位酚羟基,对金属金(Au)和钯(Pd)及放射性重金属铀(U)、钍(Th)等有很强的化学吸附能力。研究表明,柿单宁对 Au^{3+} 的吸附过程分 3 步骤: Au^{3+} 和羟基发生配体交换反应; Au^{3+} 被还原为 Au^0 ;柿单宁凝胶吸附生成 Au^0 过程^[19,20]。

(3) 配位作用 黏土矿物羟基化表面可以通过静电作用与溶液中的离子发生表面配位反应。吴宏海等发现 Pb^{2+} 在高岭石表面进行表面配位反应,将重金属铅固定下来^[21]。姜燕宏等证明黏土矿物层之间是分子引力相联

图 3 吸附剂对土壤重金属吸附机理示意图^[18]Fig. 3 Schematic of adsorption mechanism of heavy metals in soil by adsorbents^[18]

接, 重金属离子可进入层间与 SiO -发生晶间配合作用^[22]。Gwore 等将合成沸石加入到 Cd 污染土壤中, 明显降低莠苣、燕麦和黑麦草根和茎中 Cd 浓度, 当沸石为土壤重量 1%, 莠苣中的 Cd 浓度较对照组下降 86%^[23]。

(4) 有机络合作用 指土壤中各类有机质在微生物降解作用下, 通过生物化学和物理化学等过程使一些分解中间产物合成复杂高分子聚合物, 形成的腐殖质含有大量腐殖酸和多达 20 多种官能团, 可与重金属离子反应生成难溶性腐殖酸盐或络合物, 进而将土壤重金属沉淀下来^[24]。腐植酸能够吸附可溶态重金属, 影响重金属生物有效性。单瑞娟采用土壤淋溶实验证明, 当腐植酸添加量为 3.5 g/kg 时, 土壤对 Cd 吸附量最多, 解吸量最少, 显示出对 Cd 良好的固化作用^[25]。王晶等研究了腐植酸及其数量对重金属 Cd 赋存形态的影响, 结果显示随腐植酸投加量增加, 可溶态 Cd 含量明显下降, 有机态 Cd 和铁锰氧化态 Cd 含量明显上升^[26]。Van Herwijnen 等研究发现施用农家肥能显著降低淋洗液中 Cd 和 Zn 的浓度, 厩肥降低有效态 Cd 和 Zn 的含量主要是由于游离的镉、锌离子与有机质的络合作用^[27]。此外, 一些细菌及真菌的细胞壁上含有大量巯基、羧基、羟基等活性基团, 对重金属离子产生很强络合能力, 从而降低重金属的生物可利用性^[28]。

(5) 氧化还原作用 对于变价重金属, 不同价态下其毒性、迁移性和生物有效性差异很大, 可选择适当的氧化剂或还原剂可降低污染物毒性, 达到固化重金属的目的。一些微生物对 As^{5+} 、 Se^{4+} 、 Cr^{6+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 等元素有还原作用, 而另一些微生物对 Fe^{2+} 、 Fe 、 As^{3+} 等元素有氧化作用。在厌氧条件下, 微生物可将 Hg^{2+} 还原成挥

发性较强的 Hg , 将高毒性的 Cr^{6+} 还原成低毒性的 Cr^{3+} , 降低重金属毒害作用^[29]。硫酸盐还原细菌还通过氧化还原作用将硫酸根离子还原成 S^{2-} , 与重金属 Pb、Cd 发生反应生成沉淀而发生固化作用^[30]。

2.2 影响土壤重金属固化稳定化的因素

土壤重金属固化稳定化是一个物理化学过程, 反应物和反应条件等因素都会影响其反应过程和固化效果。因此, 土壤重金属固化稳定化的影响因素包括土壤的物理化学和生物性质, 也包括重金属离子类型和固化剂种类和用量, 以及应用重金属固化剂的方法和田间因素等。

(1) 土壤因素 主要包括土壤酸碱度 (pH)、氧化还原电位 (Eh)、阳离子交换量 (CEC)、有机质 (OM)、重金属离子种类与浓度、矿物质组成、植物和微生物种类等。其中, 土壤 pH 影响重金属离子形态集群效应最明显^[31]。土壤 pH 值较低一般不利于重金属吸附和沉淀, 因为 H^+ 与重金属离子存在竞争; pH 值升高使土壤中的黏土矿物吸附重金属能力随之增加。Basta 等^[32] 对美国衣阿华州弱发育湿润软土和潮湿软土进行研究, 表明 pH 和 CEC、有机碳 (OC)、粘粒含量对 Cd、Cu、Ni、Pb、Zn 等重金属的吸附影响顺序为 $\text{pH} > \text{OC} > \text{CEC}$ 。添加钠基膨润土、膨润土和沸石均可提高土壤阳离子交换量来吸附固定 Cd、Pb, 但 CEC 和 OC 含量过高时植物根际重金属可与根表面发生离子交换, 重金属离子进入根部几率反而越大, 植物对重金属吸收增加。

(2) 固化剂的种类和用量 一种固化剂对不同重金属的固化效果有别, 不同固化剂对同种重金属的固化效果也不一样, 土壤重金属固化需选择针对性强的固化剂或其组合。石灰主要靠提高土壤 pH, 磷酸盐多产生沉淀, 矿物材料主要是吸附和离子交换。熟石灰对土壤 Pb、Cd 固化效果良好, 土壤中添加 5% 石灰后 Pb、Cd 的浸出浓度最低, 而随添加量增加, 浸出浓度却有升高趋势^[33]。研究表明^[14], 将磷灰石施用于 Pb、Cu 和 Zn 复合污染土壤, Pb 残渣态增加 53%, 而 Cu 和 Zn 残渣态却分别增加 13% 和 15%。腐殖酸对重金属离子固定作用取决于添加外源腐殖酸量及使用时间^[34]。

(3) 重金属固化剂应用方法和田间因素 固化剂实际应用效果, 还与施工工艺和田间的后期保障措施紧密相关。例如, 固化剂与土壤的混匀程度, 对重金属固化稳定化效果影响非常大, 混匀是保证重金属与固化剂之间充分接触反应, 必要时需要借助旋耕等设备; 后期保障条件与反应时间也影响固化稳定化效果。为保证重金属固化效果稳定, 一般需要在土壤加入固化剂反应 10 d 以上, 且有一定水分条件, 这样才能使固化效果较好。

2.3 土壤重金属固化稳定化的评价方法

我国还没有评价土壤重金属固化稳定化的标准, 一

般项目和研究多采用土壤环境质量标准 (GB 15618-1995), 以土壤重金属全量浓度为评估标准, 但其并不能充分说明重金属元素的化学行为和潜在环境风险。原位固定修复技术不改变土壤重金属总量, 故土壤环境质量标准不适宜该技术的重金属稳定化效果评价。

TCLP 方法 (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP) 是美国环保局 (Environmental Protection Agency, EPA) 推荐的标准重金属释放效应评价方法, 用来检测在批处理试验中固体、水体和不同废弃物中重金属元素迁移性和溶出性, 应用最广泛^[35]。其采用乙酸作为浸提剂, 土水比 1:20, 浸提时间 18 h。多次浸出实验 (MEP) 方法可模拟计算不合理的卫生填埋场经多次酸雨冲刷后废物的浸出状况, 通过重复提取得出实际填埋场废物可浸出组分的最高浓度。MEP 试验也可用于废物的长期浸出性测试, 其提取过程长达 7 d^[36]。

形态分析是表征重金属生物有效性的一种间接方法, 利用萃取剂提取有效态重金属可以评估土壤中重金属的有效性。化学浸提法可以分为一次浸提法和连续浸提法。连续浸提法中, 较通用的 Tessier 法流程分为 5 步, 但程序较长^[7]。欧共体标准局 (European Community Bureau of Reference, BCR) 为解决由于分析流程较长、缺乏一致性的步骤和相关标准物质、以及世界各地实验室之间的数据缺乏可比性等问题, 在 Tessier 方法的基础上提出了 BCR 三步提取法。

X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜/能量分散 X 射线光谱 (SEM/EDX) 已被用于测定新物质形态, 以阐述固化物质对重金属离子吸附机制, 结合连续提取结果, 还可确定固化后重金属形态分布比例变化^[37]。

目前, 国内外多关注重金属固化的新型材料和多功能材料的研制。对于重金属污染场地和污染农田的修复, 材料研制注重工农业废弃物的再生加工和优化复合, 通过调节固化剂粒径、酸碱度、有效成分比例等指标, 确定不同土壤类型和应用目标的固化剂材料参数。其中, 对固化材料的应用效果多为关注, 而对固化材料的二次污染性和经济性关注不够, 这也是环境材料概念提出依据和引起关注的原因。

3 土壤重金属固化稳定化的环境材料

3.1 环境材料特点及其应用意义

环境材料 (Environmental Materials) 亦称生态材料 (Eco-materials) 或环境功能材料 (Envir-functional Materials), 是 20 世纪 80 年国际高技术新材料研究的一个新领域, 其研发在日、美、德等国家较为活跃。日本首次提出环境材料概念, 之后世界各国科学家讨论完善。目前,

环境材料的一般概念是, 在加工、制造、使用和再生过程中具有最低环境负荷、最大使用功能的人类所需材料, 包括改造的现有传统材料和新开发的环境材料。

环境材料有 3 个主要特点: 一是材的功能性, 也称先进性, 是指材料本身的优异性能, 如水泥, 其基本功能为强度, 而使用过程中表现抗渗性、抗硫酸盐侵蚀性等其它功能, 使其功能性得到扩展。材料的功能性是人们以往主要的追求目标, 且材料的功能性越多越好, 适应范围越宽。二是材料的环境协调性, 即材料的环保性, 就是材料生产和使用等环节中资源和能源消耗少, 工艺流程中的废弃物排放最小, 对环境污染的负担最小, 这是区别传统材料的重要之处。三是舒适性, 亦称经济性, 是指材料在使用中舒适美观, 又经济实用。环境材料可分为天然材料、循环再生材料、高分子材料、低环境负荷材料等, 环境材料已广泛应用于工业、环保和农业生产等领域。

环境材料在农业生产和环境治理等方面应用广泛。农业生产中主要是化肥、农药、地膜等对环境面源污染材料; 农业环境治理中主要是生态环境治理和修复的材料。目前, 农业生产的环境破坏问题与农业生产活动相伴, 特别是近年经济快速发展出现的工业污染源、生活污染源及农业生产本身所造成污染, 如土地盐渍化、土壤重金属污染、土壤荒漠化、水土流失、土壤肥力下降等。

3.2 土壤重金属固化剂的分类和特点

土壤重金属固化稳定化的研究, 主要是重金属固化剂的研发。目前国内外对土壤重金属固化剂研发进展较快, 按照固化剂的性质和作用机理, 一般将土壤重金属固化剂分为无机物料、有机物料和氧化还原类等类别^[38,39]。

(1) 无机物料 无机物料重金属固化剂主要包括硅钙类材料 (石灰、赤泥、粉煤灰、硅粉等)、黏土矿物材料 (海泡石、沸石、膨润土、高岭土等)、磷酸盐类材料 (过磷酸钙、磷矿粉、钙镁磷肥、羟基磷灰石、磷酸盐等) 及金属氧化物材料。

①硅钙类材料 其原理主要是提高土壤 pH 值, 增加土壤表面负电荷, 促进对重金属阳离子吸附, 或形成重金属碳酸盐、硅酸盐沉淀, 降低土壤重金属迁移性和生物有效性。同时, Si、Ca 能促进多种植物正常生长, 可增产优质、增强作物抗逆能力^[11]。常见石灰、赤泥、粉煤灰、 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等石灰类材料可以显著地降低土壤中 Cd、Cu、Zn、Ni、As 等金属元素活性和生物有效性。Lombi 等^[40]用石灰处理污染土壤后, 发现土壤中可交换态的 Zn 和 Cd 显著降低, 碳酸盐结合态 Zn 和 Cd

分别增加 2.8 和 2.1 倍。田间试验表明^[41], 土壤石灰施用量 750 kg/hm^2 时, 土壤有效 Cd 降低 15%。但长期施用石灰会引起土壤过度石灰化, 致使土壤重金属离子浓度升高和作物减产。研究表明, 钢渣和粉煤灰等富硅物质施用于 Cu、Zn、Cd 和 Pb 复合污染的酸性水稻土, 可以有效减轻水稻中重金属积累^[42]。Rizwan 等发现无定形 SiO_2 施用于土壤可显著降低土壤中 Cd 活性, 阻止 Cd 从小麦根系向地上部运输, 降低地上部 Cd 浓度^[43]。

②黏土矿物 黏土矿物主要是由粒径 $< 2 \mu\text{m}$ 层状硅酸盐矿物组成, 其来源广、种类多、价格低、易操作。主要包括海泡石、坡缕石、沸石、蛭石、蒙脱土、凹凸棒土、硅藻土、高岭土、膨润土等。该类物质多为碱性多孔铝硅酸盐类矿物, 比表面积较大, 结构层带电荷, 主要通过吸附、配位和共沉淀反应等作用, 减少土壤溶液中重金属离子浓度和活性和达到固化修复^[38,44]。Liang 等证明海泡石和坡缕石等天然水合硅酸镁矿物施用后, 可促进土壤中交换态 Cd 向碳酸盐结合态和残渣态转移, 降低 Cd 生物有效性和对 Cd 的吸收^[45]。Sun 等^[46]以海泡石、膨润土、磷灰石等黏土矿物为固化剂对重金属 Cd 污染水稻盆栽实验表明, 固化剂处理后土壤中 Cd 有效态含量降低, 水溶态和可交换态 Cd 较对照组降低 13.2% ~ 69.2%; 水稻的根、茎、叶及稻米中 Cd 含量分别减少 16.2% ~ 54.5%、16.6% ~ 42.8%、19.6% ~ 59.6% 和 5.0% ~ 68.2%; 同时改善土壤环境质量。黏土矿物的固化修复可有效固化土壤中重金属 Cd, 降低植物对 Cd 吸收和迁移转化。

凹凸棒土是一种黏土矿物, 其特殊的晶体结构使其对重金属具有较强的吸附能力, 可作为土壤重金属固化剂。凹凸棒土带有结构电荷和表面电荷, 其中 Si^{4+} 可少量被 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 离子替代, Mg^{2+} 可少量被 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 离子替代, 各种离子替代综合结果使凹凸棒土常带少量负电荷, 因而可吸收部分金属阳离子, 与土壤中 Cu^{2+} 发生离子交换吸附和表面络合吸附作用, 降低铜对植物毒害和促进植株生长。凹凸棒石对 Cd^{2+} 有很好吸附作用, 在镉污染土壤中加少量凹凸棒石可使玉米镉中毒程度降低, 促进玉米生长^[47]。

土壤天然黏土矿物应用也存在一些缺陷, 主要是种类复杂、含有杂质, 影响效果, 因此使用前一般需要改性, 提高其表面吸附能力和阳离子交换能力。Sun^[48]发现, 海泡石表面改性后可显著增加对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附能力, 含巯基官能团的海泡石可更好修复土壤中重金属污染。

③含磷材料 含磷材料对土壤重金属的固化稳定化作用机理主要包括 3 方面: 磷酸盐诱导重金属吸附、磷酸

盐和重金属生成沉淀、矿物和磷酸盐表面吸附。含磷材料主要包括磷酸、磷酸盐、磷矿粉、钙镁磷肥、羟基磷灰石等^[49,50]。有人系统总结含磷材料对不同重金属固化稳定化机理^[51], 研究最多的重金属元素是 Pb、Cd、Zn、Cu 等研究较少。在 Pb 固化方面, 含磷材料的作用有吸附、沉淀和共沉淀等, 但主要是沉淀作用, 含磷材料与 Pb 可生成不溶性磷氯铅矿类矿物。Cao 等发现磷酸盐极大地降低有效态 Pb, 使其残渣态增加 11% ~ 55%, 其作用中, 形成氟磷铅矿沉淀 ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$) 占 78.3%, 表面吸附或络合作用仅占 21.7%^[52]。另一实验发现, 残渣态 Pb 增加 53%, 但 Cu 和 Zn 残渣态仅增加 13% 和 15%^[53]。在 Cd 固化方面, 含磷材料, 如羟基磷灰石 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) 固定 Cd 主要通过表面络合和共沉淀作用^[32]。实验证明, 土壤中添加 10 g/kg 磷酸氢二铵, 可使矿区土壤铅 Pb、Zn、Cd 有效浓度下降 98.9%, 95.8% 和 94.6%; 含磷材料对 Cu、Zn 污染固化效果不显著。Cao 研究磷灰石矿粉对重金属 Cu、Zn 固化效果, 发现 74.5% 的 Cu 和 95.7% Zn 由表面吸附或络合作用固定。

需要注意的是过量施用含磷材料会造成磷积聚引发环境风险, 如磷流失造成水体富营养化, 引起营养失衡造成作物缺乏必需微量和中量元素, 影响作物产量。含磷材料含有其他重金属(如过磷酸钙等)较多, 造成新重金属污染, 所以使用前应对其重金属含量分析, 谨慎选择磷肥种类和用量。

(2) 有机物料 有机物料可作为土壤肥力改良剂, 也是有效的土壤重金属固化修复剂, 被广泛应用土壤重金属污染修复。其原理是通过有机物料提升土壤 pH、增加土壤阳离子交换量、形成难溶性金属有机络合物等方式来降低土壤重金属生物可利用性。

有机物料研发和应用较多的是生物炭和腐殖酸类材料。生物炭是生物质在缺氧或无氧条件下热裂解得到的一类含炭高度芳香化的多孔固态物质^[54](结构如图 4 所示), 其原料来源广泛, 包括农业废物秸秆、木材及城市生活垃圾、污泥等^[55,56]。Gomez-Eyles 等认为木材制备的生物炭主要通过离子交换作用固定土壤中重金属^[57]。生物炭在矿山土壤修复中能够有效减少植物中重金属浓度, Cd、Pb、Zn 的有效浓度分别减少了 56%, 50% 和 54%^[58]。

风化煤、褐煤和泥炭可产生腐殖酸, 我国相关资源有 2100 亿 t, 是腐植酸的主要生产原料。风化褐煤是一种含有多价酚型芳香族化合物与氮化合物的缩聚物(图 5), 与一般无烟煤有巨大差异。腐植酸^[59]是带有负电荷、呈弱酸性的胶体, 但腐植酸边缘是带正电荷的, 土壤中黏土晶体表面带有负电荷, 所以土壤能够吸附腐植



图 4 生物炭的结构

Fig. 4 The structure of biochar

酸胶体。由于大部分金属离子带有正电荷，腐植酸与土壤胶体结合，能够增强对土壤中重金属的吸附。腐植酸具有很大的比表面积，约为 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ ，比黏土和金属氧化物的比表面积都大。腐植质与金属离子的作用有：离子相互作用、疏水作用、电子供体-受体相互作用^[60]，一般碱金属离子和碱土金属离子与表面带负电荷的有机质形成离子键^[59]。

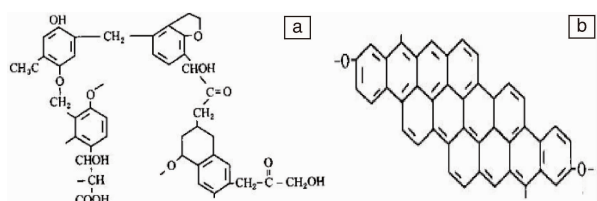


图 5 风化褐煤(a)和无烟煤(b)的分子结构

Fig. 5 Molecular structures of weathering lignite (a) and anthracite (b)

腐植酸是土壤有机质的主要成分，呈弱酸性，且含有多种功能基团，能够与土壤溶液中的重金属离子发生离子交换反应，降低土壤溶液中重金属离子的含量^[61,62]。腐植酸能将土壤中重金属离子还原，形成稳定的螯合物。参与反应的腐植酸基本单元主要是醌类物质，还原过程为：氧化态的腐植酸结合来自电子供体的电子，转化为还原态的羟醌，而后通过电子转移使金属离子还原，还原后的腐植酸又重新转化为氧化态，这样重复循环，形成对金属离子持续的还原转化^[63]。李纯等认为，腐植酸对土壤重金属污染的效应主要包括配合植物、促进重金属的吸附，配合物理修复、保证土壤肥力，配合化学修复、减少二次污染和节能降耗等^[64]。

有机物料对土壤改良的作用主要表现在改善土壤物理性质、改善土壤生化特性、降低重金属的生物活性、

提高土壤生态肥力，提高整个土壤生态系统功能^[65]。泥炭作为一种富含有机质的碱性改良剂在修复重金属污染农田土壤方面具有很好的潜力。为了解泥炭对珠三角地区 Pb、Cd 污染菜地土壤修复效果开展了连续盆栽试验，从生态学角度对泥炭的修复效果进行了综合评价。试验表明泥炭可以提高土壤 pH 值 $0.25 \sim 1.61$ ，增加土壤有机质含量，显著降低土壤中 Cd 有效态含量^[66]。

(3) 氧化还原类材料 主要是金属及金属氧化物，含量低、粒径小、溶解度低，在土壤化学过程中扮演着重要作用。氢氧化物、水合氧化物和羟基氧化物主要以晶体态、胶膜态等形式存在。金属氧化物通过表面吸附、共沉淀途径固定土壤中重金属。土壤中有有机、无机配位体(胡敏酸、富里酸、磷酸盐)及与重金属的复合反应影响着其在氧化物表面的吸附。当有机配体与重金属形成难溶复合物时，促进了氧化物对重金属的吸附，当形成可溶复合物时，抑制重金属在氧化物上吸附^[9]。土壤 pH、Eh、温度、共沉淀金属性质是影响转化过程的关键因素，在修复效果的长期稳定性评价中必须考虑。

零价 Fe、 FeSO_4 是常用的两种含铁物质。 FeSO_4 对 As 污染土壤固定效果明显。As³⁺ 随土壤 pH 升高在氧化物上吸附增加，As⁵⁺ 随 pH 降低在氧化物上吸附增加，但含铁物质的施用会降低土壤作物营养如磷的有效性，通常将含铁物质和肥料配合使用^[67]。 FeSO_4 可能会使土壤中被固定的 Cd、Cu、Zn 等重新释放出来，所以必须通过施用石灰控制土壤 pH 变化。与 FeSO_4 相比，零价 Fe 在土壤转化成氧化物的过程较慢，但生成氧化物的量较多，所以从修复效果长期稳定性看，零价 Fe 更可取，也不会引起土壤酸化^[68]。

Fe、Mn 是最活跃、也是最重要的地球化学元素。地表中土壤、沉积物和水体中存在多种铁氧化物和锰氧化物。在土壤中，铁和锰会形成氧化物而沉淀，土壤中铁和锰氧化物的形成受土壤 pH、氧化电位和可溶络合物等因素影响，常以氧化铁与氧化锰的混合物存在，参与土壤中许多化学反应，包括离子交换吸附、专性吸附、络合反应、共沉淀、氧化还原反应等，土壤中锰氧化物呈细小颗粒状晶体、比表面大，层状机构或大隧道结构使得内表面也较大，比铁氧化物对重金属具有更强的专性吸附力和亲和力，能富集和去除重金属离子^[69,70]。研究发现^[71]，在不同介质条件下，天然铁锰氧化物及氢氧化物表现出对 Cr^{6+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 As^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 等重金属离子有吸附作用，对 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 F^- 、 S^{2-} 等阴离子有吸附作用与氧化作用。

关于铁氧化物和锰氧化物对重金属的吸附解析的许多研究表明，铁氧化物可吸附大量的阳离子，其中铁氧

化物吸附重金属离子分为非交换吸附和交换吸附。谭文峰等发现,土壤中重金属 Cd、Pb、Zn、Cu、Co 等与铁氧化物和锰氧化物的含量具有显著正相关性,其中 Cd、Pb、Cu、Co 等元素主要富集在锰氧化物中^[72]。徐莉英等研究黑土和红壤表明,土壤中 Cu、Ni、Zn、Cr、Co 的

吸附主要受铁氧化物的控制^[73](图 6)。王丹丽等研究针铁矿吸附重金属离子效应发现,pH 为 3.5 左右时,针铁矿与 Pb 多以单配体 FeOHPb^+ 结合,而对铜、锌、镉等金属离子主要是表现为表面吸附和离子交换吸附两种作用^[74]。

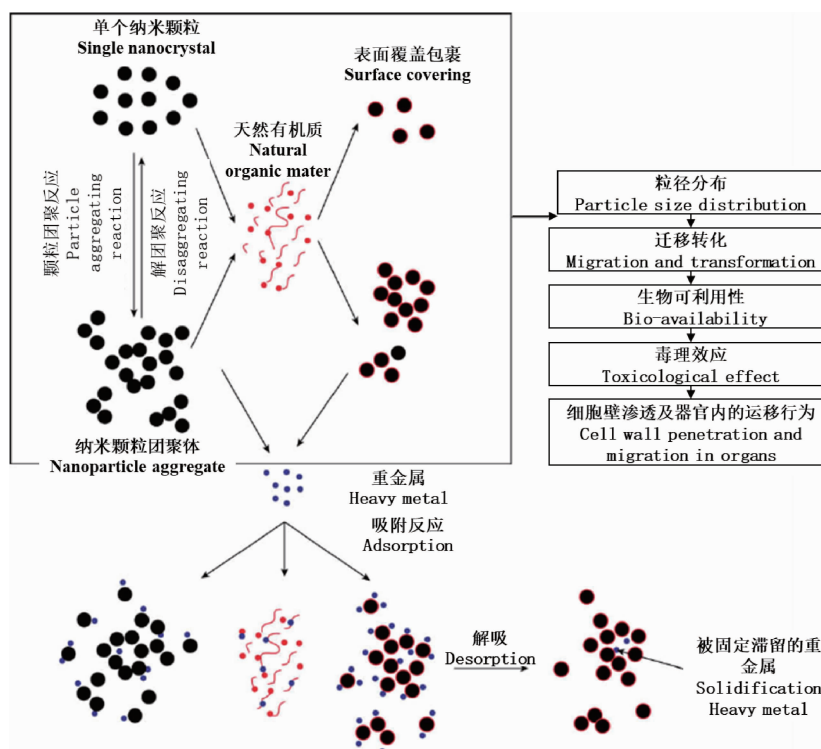


图 6 土壤和地下水原位修复中纳米粒子对重金属稳定化的应用^[74]

Fig. 6 Nanoparticles application of heavy metals stabilization in-situ remediation in soil and groundwater^[74]

4 土壤重金属固化稳定化的研究框架

分类和方法论是科学研究发展的重要基础,科研项目可分为基础研究、应用研究和开发研究三大类。基础研究是对新知识、新理论、新原理的探索,其成果不但能扩大科学理论新领域,提高应用研究的基础水平,而且对技术科学、应用科学和生产发展具有不可估量的作用;应用研究是把基础研究中的新发现、新知识、新理论应用于特定的目标,开展技术和产品的研究,它是基础研究与开发研究间的桥梁。开发研究又称技术开发,主要是把应用研究的成果直接用于生产实践,建立相关的技术参数和工艺流程等。目前,土壤重金属固化稳定化的研究,在理论和应用上都处于探索和积累阶段,系统性研究还很不够,而生产中又急需相关的研发技术和产品。据此,作者提出加强土壤重金属固化稳定化的应用基础研究框架应包括以下 5 方面工作(图 7)。

(1)材料-重金属直接效应研究 主要通过室内模拟实验,采用系列物理、化学技术和表征技术等方法,研究材料与重金属离子的直接效应,分析和揭示环境材料对重金属的固化稳定化效应机理。主要包括:①吸附解析及其影响因素(pH、温度、离子、底物等);②等温吸附特征(明确最大吸附量等;确定吸附方式,是否符合 Langmuir、Freundlich 等);③吸附动力学表征(一级、二级方程等);④物理化学变化(比表面积、孔径大小、SEM 组织、红外谱图、核磁共振谱等)。重金属的形态分析、提取实验、淋溶实验、生物可利用性是评价修复效果的常用手段,而 MINTEQ 模型、GEOCHEM 模型, X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X 射线吸收精细结构光谱(X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, XAFS)、红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)等常用来揭示修复机理。

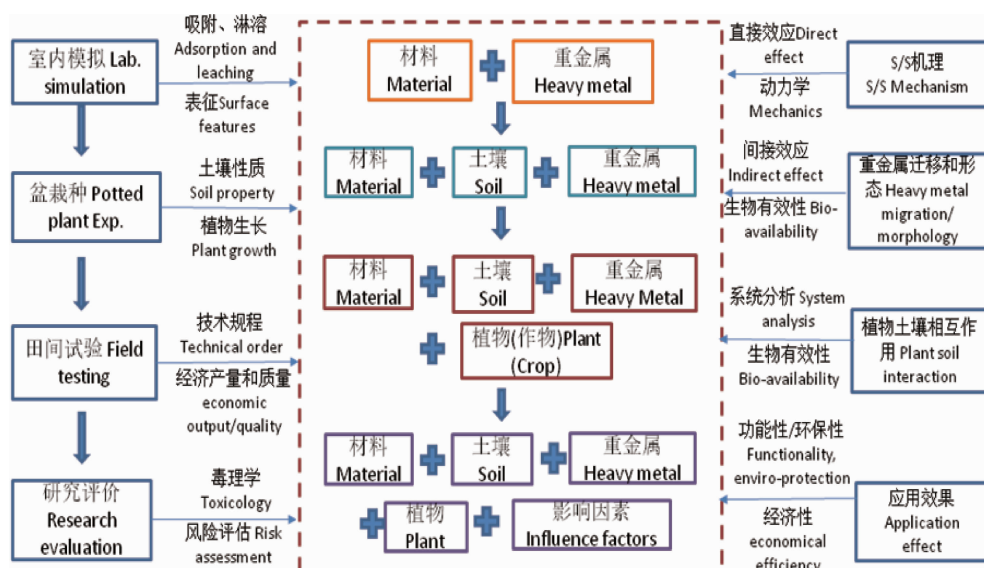


图 7 土壤重金属污染治理材料研发 5 个层次工作

Fig. 7 Five foundations on materials research for treating soil heavy metal pollution

(2) 材料-土壤-重金属效应研究 主要通过土柱模拟淋溶等模拟实验方法, 采用土壤物理、化学和表征技术分析方法, 对材料与土壤相互作用、包括淋溶液的直接效应以及土壤物理化学性能间接效应进行研究, 主要包括: ①材料对土壤的物理、化学特性变化分析; ②材料对土壤淋溶液的物理、化学效应分析; ③材料对土壤中重金属迁移和形态分布效应; ④材料对重金属效应的土壤结构表征分析。

(3) 材料-土壤-植物-重金属效应研究 主要通过盆栽种植或小区实验, 采用对土壤物理化学和植物生长、植物重金属生物效应的分析方法, 对材料与土壤、植物相互作用进行分析, 主要包括: ①材料对土壤中重金属的生物有效性影响(植物不同生长发育阶段吸收重金属、品质分析)及其影响因素(肥料品种、灌溉水质等); ②材料对土壤中植物生长和产量的影响; ③材料对土壤物理化学和生物(微生物种群、土壤酶活性, 包括抗氧化酶系统、水解酶类等)特性的影响; ④材料对土壤重金属形态分布影响。

(4) 材料在田间环境下对土壤重金属固化稳定化和生物效应研究 主要通过田间应用试验示范, 结合土壤物理化学和植物生长、植物重金属生物效应分析方法, 及材料实际应用的方式方法和农艺措施(施肥、灌溉、耕作等)对材料固化稳定化土壤重金属的效果和作物生产力等进行系统分析, 建立材料的应用技术规程等。主要包括: ①材料对田间土壤重金属的生物有效性影响(植物不同生长发育阶段吸收重金属, 品质分析); ②材料对植物生长发育、经济产量及其构成影响; ③土壤物理化学和生物(微生物种群、土壤酶活性等)特性变化; ④材料应用于

农艺和田间管理的流程; ⑤固化土壤重金属效应的经济性分析。

(5) 材料的环境安全和应用效果综合评价 主要包括: ①材料的毒理学实验; ②材料实际应用的效果评价(经济效益、社会效益、环境效益; 指标与方法)。目前我国在土壤重金属污染治理的修复效果评价中, 主要采用作物经济目标中的重金属含量(食品卫生安全标准), 以及土壤污染物总量(土壤质量标准)增减变化这两个指标, 但是, 土壤重金属固化稳定化并未改变土壤重金属含量总量, 但实际的生物有效性降低明显, 所以, 如何结合作物和土壤中重金属含量的变化, 建立综合评价指标技术体系是需要加强的工作重点之一。

5 结 语

关于环境材料在农业生产及环境治理方面应用的研究进展迅速, 发展趋势主要有三方面。一是环境材料的研发种类不断增多, 应用的范围在不断加大。二是对环境材料的应用研究不断加深。主要是环境材料在农业生产和环境治理中的应用研究, 如环境材料对土壤重金属的污染修复标准, 目前多数以国家土壤环境质量标准为参考, 而土壤修复标准与土壤环境质量标准是不同的。三是环境材料应用技术与生物技术(植物和微生物)和农业工程技术等的结合不断加强。如土壤重金属固定固化的环境材料单一应用, 只是暂时固定或固化, 当环境条件发生改变时, 重金属有可能再度活化而危害地下水及植物; 植物修复的超积累植物可以将土壤重金属不断移出, 逐步消除土壤重金属达到土壤安全范围, 但是超富集植物大部分植株矮小、生

长缓慢, 修复时间较长。因此, 重金属污染修复环境材料化学修复与生物修复技术等组合, 甚至是与栽培管理等农业工程技术结合, 可以从时间和空间上达到各种技术的优势互补, 实现对土壤重金属污染修复的最大效果, 消除其对植物生长和人体健康的危害。

环境材料是材料学与环境学的交叉学科, 在农业生产和环境治理中的应用还有许多问题有待研究, 随着可持续发展理论和循环经济理论的不断深化和为人们接受, 农业生产和环境治理对环境材料的应用将呈现出广阔的应用前景和巨大的市场潜力。

参考文献 References

- [1] Zhou Qixing(周启星), Wei Shuhe(魏树和). *Crops* (作物杂志) [J], 2006, 10(2): 1-3.
- [2] Zhou Jianjun(周建军), Zhou Ju(周桔), Feng Renguo(冯仁国). *Bulletin of Chinese Academy of Sciences* (中国科学院院刊) [J], 2014, 29(3): 315-320.
- [3] Cai Meifang(蔡美芳), Li Kaiming(李开明), Xie Danping(谢丹平), et al. *Environmental Science & Technology* (环境科学与技术) [J], 2014, 37(12): 223-230.
- [4] Weng Boqi(翁伯琦), Liu Penghu(刘朋虎), Zhang Weili(张伟利), et al. *Ecology & Environmental Sciences* (生态环境学报) [J], 2015, 24(7): 1253-1258.
- [5] Wang Jiahua(王加华), Zhang Feng(张峰), Ma Lie(马烈), et al. *China Resources Comprehensive Utilization* (中国资源综合利用) [J], 2016, 34(2): 49-52.
- [6] Han Chunmei(韩春梅), Wang Linshan(王林山), Gong Zongqiang(巩宗强), et al. *Chinese Journal of Ecology* (生态学杂志) [J], 2005, 24(12): 1499-1502.
- [7] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. *Analytical Chemistry* [J], 1979(51): 844-851.
- [8] Yang Yuangen(杨元根), Paterson E, Campbell C. *Environmental Science* (环境科学) [J], 2001, 22(3): 44-48.
- [9] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. *Waste Management* [J], 2008(28): 215-225.
- [10] Chen S, Xu M, Ma Y, et al. *Ecotoxicology & Environmental Safety* [J], 2007(67): 278-285.
- [11] Gray C W, Dunham S J, Dennis P G, et al. *Environmental Pollution* [J], 2006(142): 530-539.
- [12] Houben D, Piricar J, Sonnet P. *Journal of Geochemical Exploration* [J], 2012(12): 87-94.
- [13] Ryan J A, Zhang P C, Hesterberg D, et al. *Environmental Science & Technology* [J], 2001(35): 3798-3803.
- [14] Cao X, Ma L Q, Singh S P, et al. *Environmental Pollution* [J], 2008(152): 184-192.
- [15] Hanauer T, Felix-Henningsen P, Steffens D, et al. *Plant & Soil* [J], 2011(341): 193-208.
- [16] Sparrow L A, Salardini A A. *Journal of Plant Nutrition* [J], 1997(20): 1333-1349.
- [17] Zhang Z, Li M, Chen W, et al. *Environmental Pollution* [J], 2010(158): 514-519.
- [18] Hao Hanzhou(郝汉舟), Chen Tongbin(陈同斌), Jin Menggui(靳孟贵), et al. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报) [J], 2011, 22(3): 816-824.
- [19] Inoue K, Kawakita H, Ohto K, et al. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry* [J], 2006(267): 435-442.
- [20] Nakajima A, Ohe K, Baba Y, et al. *Analytical Sciences the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry* [J], 2003(19): 1075-1077.
- [21] Wu Honghai(吴宏海), Wu Daqing(吴大清), Peng Jinlian(彭金莲). *Geochimica* (地球化学) [J], 1998, 27(6): 521-531.
- [22] Lou Yanhong(娄燕宏), Zhuge Yuping(诸葛玉平), Gu Jiguang(顾继光), et al. *Shandong Agricultural Sciences* (山东农业科学) [J], 2008(2): 68-72.
- [23] Gworek B. *Analytical Sciences the International Environmental Pollution* [J], 1992(75): 269-271.
- [24] Huang Q, Gao D, Ding D, et al. *Analytical Sciences the International Journal of Applied Ecology* [J], 2002(13): 167-170.
- [25] Shan Ruijuan(单瑞娟), Huang Zhanbin(黄占斌), Ke Chao(柯超), et al. *Humic Acids* (腐殖酸) [J], 2015(1): 12-17.
- [26] Wang Jing(王晶), Zhang Xudong(张旭东), Li Shan(李杉), et al. *Chinese Journal of Soil Science* (土壤通报) [J], 2002, 33(3): 185-187.
- [27] Hervijnen R V, Hutchings T R, Ai-Tabbaa A, et al. *Environmental Pollution* [J], 2007(150): 347-354.
- [28] Sun J L, Xiao T F, Zhou L B, et al. *Earth & Environment* [J], 2007(35): 367-374.
- [29] Ding Lingyun(丁凌云), Lan Chongyu(蓝崇钰), Lin Jianping(林建平), et al. *Ecology & Environment* (生态环境) [J], 2006, 15(6): 1204-1208.
- [30] Xie Zhanjun(解占军), Wang Xiujuan(王秀娟), Niu Shiwei(牛世伟), et al. *Rain Fed Crops* (杂粮作物) [J], 2006, 26(2): 142-144.
- [31] Elzahabi M, Yong R N. *Engineering Geology* [J], 2001(60): 61-68.
- [32] Basta N T, Sloan J J. *Environmental Quality* [J], 1999(28): 633-638.
- [33] Zhu Jiawen(朱佳文), Zou Dongsheng(邹冬生), Xiang Yanci(向言词), et al. *Journal of Agro-Environment Science* (农业环境科学学报) [J], 2012, 31(5): 920-925.
- [34] Halim M, Conte P, Piccolo A. *Chemosphere* [J], 2003(52): 265-278.
- [35] Eua. Leyes D E. *Appendix II to Part 261: Method 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)* [J]. 1993: 66-82.
- [36] Eua. Leyes D E. *Washington DC: EPA* [J], 1986.
- [37] Chen Tongbin(陈同斌), Huang Zechun(黄泽春), Huang Yuying(黄宇营), et al. *Chinese Science Bulletin* (科学通报) [J], 2003, 48(11): 1163-1168.
- [38] Li Jianrui(李剑睿), Xu Yingming(徐应明), Lin Dasong(林大松),

- et al. Ecology & Environment*(生态环境学报)[J], 2014 (4): 721–728.
- [39] Cao Xinde(曹心德), Wei Xiaoxin(魏晓欣), Dai Gelian(代革联), *et al. Chinese Journal of Environmental Engineering*(环境工程学报)[J], 2011, 5 (7): 1441–1453.
- [40] Lombi E, Hamon R E, McGrath S P, *et al. Environmental Science Technology*[J], 2003(75): 979–984.
- [41] Naidu R, Kookana R S, Baskaran S. *Acia Proceedings Series* [J], 1998(6): 171–183.
- [42] Gu H, Qiu H, Tian T, *et al. Chemosphere*[J], 2011(83): 1234–1240.
- [43] Rizwan M, Meunier J, Miche H, *et al. Journal of Hazardous Materials* [J], 2012(209): 326–334.
- [44] Shi W, Shao H, Li H, *et al. Journal of Hazardous Materials* [J], 2009(170): 1–6.
- [45] Liang X, Han J, Xu Y, *et al. Geoderma* [J], 2014(235): 9–18.
- [46] Sun Y B, Sun G H, Xu Y M, *et al. Journal of Environmental Science*[J], 2012(24): 1799–1805.
- [47] Yang Xiumin(杨秀敏), Hu Guijuan(胡贵娟). *Journal of Heilongjiang Institute of Science & Technology*(黑龙江科技学院学报)[J], 2011, 5 (7): 1441–1453.
- [48] Sun Y B, Xu Y M, Shi X, *et al. Acta Scientiae Circumstantiae* [J], 2012(24): 1799–1805.
- [49] Zhou Shiwei(周世伟), Xu Minggang(徐明岗). *Acta Ecologica Sinica*(生态学报)[J], 2007, 27(7): 3043–3050.
- [50] Xu Chao(徐超), Chen Bingrui(陈炳睿), Lu Gaoming(吕高明), *et al. Environmental Science and Management*(环境科学与管理)[J], 2012, 37(5): 164–168.
- [51] Liang Yuan(梁媛), Wang Xiaochun(王晓春), Cao Xinde(曹心德). *Environmental Chemistry*(环境化学)[J], 2012, 31 (1): 16–25.
- [52] Cao R X, Ma L Q, Shen S P, *et al. Environmental Pollution*[J], 2003(122): 19–28.
- [53] Bradl H B. *Journal of Colloid & Interface Science* [J], 2004(277): 1–18.
- [54] Zhou Zeqing(周泽庆), Zhao Qibo(招启柏), Zhu Weixing(朱卫星), *et al. Journal of Anhui Agricultural Sciences*(安徽农业科学)[J], 2009, 37(11): 5100–5102.
- [55] Yu Guifen(余贵芬), Jiang Xin(蒋新), Sun Lei(孙磊), *et al. Acta Ecologica Sinica*(生态学报)[J], 2002, 22(5): 770–776.
- [56] Yu Guanmei(余观梅), Zhu Benyue(朱本岳), Yu Qiaogang(俞巧钢), *et al. Soil and Fertilizer Sciences*(中国土壤与肥料)[J], 2002 (5): 40–41.
- [57] Beesley L, Moreno–Jiménez E, Gomez–Eyles J L. *Environmental Pollution*[J], 2011(159): 3269–3282.
- [58] Chen Jing(陈静), Huang Zhanbin(黄占斌). *Humic Acid*(腐殖酸)[J], 2014(5): 30–34.
- [59] Li Jiazhu(李嘉竹), Huang Zhanbin(黄占斌), Chen Wei(陈威), *et al. Journal of Soil and Water Conservation*(水土保持学报)[J], 2012, 26(1): 232–236.
- [60] Yu Manyuan(俞满源), Huang Zhanbin(黄占斌), Fang Feng(方峰), *et al. Agricultural Research in the Arid Areas*(干旱地区农业研究)[J], 2003, 21(3): 15–19.
- [61] Yu Guifen(余贵芬), Jiang Xin(蒋新), Sun Lei(孙磊), *et al. Acta Ecologica Sinica*(生态学报)[J], 2002, 22(5): 770–776.
- [62] Jiang Yufeng(蒋煜峰), Yuan Jianmei(袁建梅), Lu Ziyang(卢子扬), *et al. Journal of Northwest Normal University(Natural Science)*(西北师范大学学报(自然科学版))[J], 2005, 41(6): 42–46.
- [63] Lin Xiangui(林先贵), Wang Yiming(王一鸣). *Humic Acid*(腐殖酸)[J], 2010(2): 1–10.
- [64] Li Chun(李纯), Liu Kanghuai(刘康怀), Lan Junkang(兰俊康), *et al. Journal of Guangxi Academy of Sciences*(广西科学院学报)[J], 2001, 17(3): 129–132.
- [65] Yang Sucui(杨苏才), Nan Zhongren(南忠仁), Zeng Jingjing(曾静静). *Journal of Anhui Agricultural Sciences*(安徽农业科学)[J], 2006, 34(3): 549–552.
- [66] Wang Haihui(王海慧), Xun Hengfu(郇恒福), Luo Ying(罗瑛), *et al. Chinese Agricultural Science Bulletin*(中国农学通报)[J], 2009, 25(11): 210–214.
- [67] Zeng Min(曾敏), Liao Bohan(廖柏寒), Zeng Qingru(曾清如), *et al. Acta Scientiae Circumstantiae*(环境科学学报)[J], 2005, 25 (12): 1687–1692.
- [68] Kuznetsov M N, Motyleva S M, Leonicheva E V, *et al. Russian Agricultural Sciences* [J], 2009(43): 38–40.
- [69] Gao Xiang(高翔), Lu Anhuai(鲁安怀), Zheng Zhe(郑轶), *et al. Journal of Mineralogy and Petrology*(矿物岩石)[J], 2002, 22 (1): 77–82.
- [70] Post J E. *Proe Natl Acad Science, USA* [J], 1999(96): 3447–3454.
- [71] Lu Anhuai(鲁安怀), Lu Xiaoying(卢晓英), Ren Ziping(任子平), *et al. Earth Science Frontiers*(地学前缘)[J], 2000, 7(2): 473–483.
- [72] Tan Wenfeng(谭文峰), Liu Fan(刘凡), Li Yonghua(李永华), *et al. Acta Mineralogica Sinica*(矿物学报)[J], 2000, 20(1): 63–67.
- [73] Xu Liying(徐莉英), Xin Guangtao(邢光熹). *Acta Pedologica Sinica*(土壤学报)[J], 1995(32): 201–209.
- [74] Wang Danli(王丹丽), Dong Xiaodan(董晓丹), Wang Ende(王恩德), *et al. Gold*(黄金)[J], 2002, 23(2): 44–46.

(编辑 惠 琼)



专栏特约编辑张增志

张增志:男, 1965 年生, 中国矿业大学(北京)教授、博士生导师, 中国矿业大学(北京)生态功能材料研究所所长, 全国优秀科技工作者。长期从事荒漠化治理及生态恢复新材料的研究。获省部级一等奖 3 项、内蒙古林业科技贡献奖(五年评一次)、中国专利奖等, 发表学术论文百余篇。代表学术成果: (1)首次提出了分子渗灌的新材料理论与方法, 在干旱区和沙化区生态恢复应用中取得了显著成效, 解决了荒漠化地区苗木成活的难题, 苗木成活率提高 20% ~ 50%, 产品应用到国内 11 省、128 旗县; (2)开发研究了自调节土壤湿度的分子渗水智能材料, 使干旱区或沙化区造林用水仅仅是传统滴灌技术的 1/40 ~ 1/20, 在中东应用仅是滴灌的 1/100 ~ 1/60, 被公认为最节水的造林灌溉方法; (3)提出并研究了沙漠无水灌溉的凝露材料和反重力引水材料, 解决了干旱或沙化地区无法实施灌溉地区的种子发芽和植物成活的难题。

顾忠伟:男, 1949 年生, 南京工业大学/四川大学教授、博士生导师, 国家纳米科学中心兼职研



特约撰稿人顾忠伟

究员, 国家“973”计划生物材料领域首席科学家(1999-2004、2005-2010、2011-2015), 国际生物材料科学与工程 Fellow。现任中国材料研究学会常务理事、中国生物医学工程学会常务理事、中国生物材料学会常务理事、四川省生物医学工程学会理事长、中国生物材料学会生物医用高分子分会理事长等。长期从事生物医用高分子、功能纳米生物材料与有序组装、基因/药物纳米递送系统等方面研究工作, 在可控合成、结构调控、新功能与多功能构筑等方面做了一系列开创性工作。获教育部自然科学一等奖(1/8, 2015); 在 *Adv Mater*, *Angew Chem Int Ed*, *ACS Nano*, *Adv Funct Mater*, *Biotechnol Adv*, *Chem Mater*, *Biomaterials*, *J Control Rel* 等国际著名学术期刊上发表 SCI 论文 400 余篇; 授权国家发明专利 30 余项; 编写及翻译 14 部著作及章节; 多次参与讨论并撰写我国生物材料发展规划和建议。

韩树民:男, 1962 年生, 燕山大学环境与化学工程学院、亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室教授、博士生导师。国际电化学学会会员、中国



特约撰稿人韩树民

电化学委员会委员。主持完成和承担国家“863”计划课题及国家自然科学基金项目 5 项、省部级课题 10 余项、企业委托及合作项目 20 余项。获河北省技术发明奖二等奖 1 项(第 1 名)。获授权国家发明专利 18 项(排名 1)。以第一作者和通讯作者在 SCI 收录国际期刊发表研究论文 130 余篇。代表学术成果: (1)实现了 RE-Mg-Ni 基储氢合金单相超晶格结构的可控制备, 明确了不同超晶格结构的生成机制、结构特征和电化学特性, 并揭示了超晶格结构 RE-Mg-Ni 基储氢合金的结构特征及对电化学性能的影响机制。基于上述研究, 实现了单相超晶格结构 RE-Mg-Ni 基储氢合金的产业化应用。以上相关结果发表在 *Journal of Materials Chemistry A*, *Journal of Power Sources*, *Electrochimica Acta* 和 *International Journal of Hydrogen Energy* 等。(2)在对合成过渡金属化合物催化剂的基础上, 进一步改性多孔碳材料, 以镁粉为原料直接通过高能球磨和氢化反应制备了微纳米化的镁-碳复合储氢材料, 并与 LiBH_4 构建了新的含有改性碳材料的 Li-Mg-B-H 体系。系



特约撰稿人谷娜

统研究了复合材料的储氢性能, 并揭示了改性碳材料在吸放氢反应过程中的作用机理。以上相关结果发表在 *Energy*, *Dalton Transactions*, *International Journal of Hydrogen Energy* 和 *Journal of Alloys and Compounds* 等。

谷娜:女, 1981 年生, 河北科技大学理学院副教授、硕士生导师。博士期间在中国矿业大学(北京)生态功能材料研究所从事环境功能材料的研究工作。目前主要从事水体中污染物控制和治理功能材料研究。已在国内外期刊发表学术论文 20 余篇。代表学术成果: (1)利用自然规律和自然条件实现富营养水体中藻类污染控制, 将影响藻类大量繁殖的环境因子光作为去除藻类污染物的驱动因子, 实现藻类污染物的自然降解, 提出光介导下杀藻和对藻细胞的吸附捕集耦合除藻机制。基于以上结果发表高水平论文 3 篇: 2016, *Applied Clay Science* (IF2015 = 2.848); 2016, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (IF2015 = 2.586); 2015, *Water, Air, & Soil Pollution* (IF2015 = 1.551); (2)采用基于硫酸根自由基的高



特约撰稿人黄占斌

级氧化法降解藻类污染物, 2017 年在 *Ecological Engineering* (IF2015 = 2.74) 发表文章 1 篇。

黄占斌:男, 1961 年生, 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院教授、博士生导师。主要从事区域生态及植物生理生态、环境材料、面源污染和重金属污染治理等方面科研和教学工作。完成国家和省部级科研项目近 40 项。发表论文 200 多篇; 主编参编专著 7 部。9 项成果获国家和省部级奖励。代表学术成果: (1)建立保水剂作用原理理论体系, 合成腐植酸型保水剂, 开展保水剂在面源污染和重金属钝化等方面应用基础研究; 出版《农用保水剂应用原理与技术》。(2)开展环境材料对土壤重金属的钝化机理研究, 研发应用于农田土壤的重金属铅镉钝化剂。相关结果发表在 *Environmental Science and Pollution Research*, *Journal of Applied Polymer Science*, 《农业工程学报》等。(3)对环境材料对土壤水肥利用效率协同效应进行研究, 研发出改土保肥和增产提质的复合保水肥, 并得到大面积推广应用。