

腐植酸在土壤改良和污染修复中的应用现状及研究展望

黄占斌¹, 郝文静¹, 冯泽坤¹, 孔令健¹, 马倩², 赵鹏¹

〔1.中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083; 2.北京嘉博文生物科技有限公司,北京 100015〕

摘要: [目的] 总结腐植酸在土壤改良和污染修复中的应用成效,为腐植酸的应用研究和产品研发提供科学参考。[方法] 在长期对腐植酸资源的特性及其实际应用进行研究的基础上,参考了大量关于腐植酸研究的学术文献,综合分析了腐植酸改良土壤和修复土壤污染的原理、技术和应用情况。[结果] 腐植酸可以改良土壤团粒结构,提高肥料利用效率,维持土壤酸碱平衡和促进土壤生物活性,在退化土壤、盐碱地改良,废弃地复垦,重金属和有机物污染土壤修复中具有重要作用。在土壤改良和污染修复应用研究中主要存在如下问题: ①腐植酸来源和分级分类不清,基础性研究不足。②腐植酸新材料和技术研发缓慢,行业整体技术有待提升。③腐植酸技术规范 and 标准建设与应用发展不相匹配,限制推广速度。[结论] 未来研究重点应放在如下几方面: ①煤基和生物腐植酸资源分类、组分分离和互作效应等基础研究。②腐植酸在土壤改良和污染修复中的应用基础研究。③腐植酸检测方法研究和产品质量标准制定。④腐植酸新产品应用研发与示范园建设。

关键词: 腐植酸; 土壤改良; 污染修复; 水土保持; 生态修复

文献标识码: C

文章编号: 1000-288X(2022)02-0354-08

中图分类号: S156.2

文献参数: 黄占斌, 郝文静, 冯泽坤, 等. 腐植酸在土壤改良和污染修复中的应用现状及研究展望[J]. 水土保持通报, 2022, 42(2): 354-361. DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2022.02.047; Huang Zhanbin, Hao Wenjing, Feng Zeshen, et al. Application situation and research prospects of humic acid in soil improvement and pollution remediation [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2022, 42(2): 354-361.

Application Situation and Research Prospects of Humic Acid in Soil Improvement and Pollution Remediation

Huang Zhanbin¹, Hao Wenjing¹, Feng Zeshen¹, Kong Lingjian¹, Ma Qian², Zhao Peng¹

〔1.School of Chemistry and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2.Beijing Goldenway Bio-tech Co., Ltd., Beijing 100015, China〕

Abstract: [Objective] The effects of application researches of humic acid in soil improvement and pollution remediation were summarized in order to provide a significant reference for application research and product development of humic acid. [Methods] Based on the long-term researches on characteristics and practical application of humic acid resources, and referring to a large number of academic literatures on humic acid research, the principle, technology and application of humic acid in soil improvement and remediation of soil pollution were comprehensively analyzed. [Results] Humic acid can improve soil aggregate structure, improve fertilizer utilization efficiency, maintain soil acid-alkali balance, and promote soil biological activity. Humic acid plays an important role in mitigating the degradation of soil, improving saline-alkali land, reclaiming abandoned land, and remediating heavy metal and organic pollution of soil. At present, there are some problems regarding the application researches in soil improvement and pollution remediation. ① The sources and classification of humic acid are unclear, and basic researches are insufficient. ② Research and development of



收稿日期: 2022-02-15

修回日期: 2022-03-14

资助项目: 国家重大研发项目“新型煤基吸附/固化材料及安全修复利用技术”(2020YFC1806504); 北京嘉博文生物科技有限公司科研项目
第一作者: 黄占斌(1961—), 男(汉族), 陕西省武功县人, 博士, 教授, 博士生导师, 土壤修复生态材料研究所所长, 中关村众信土壤修复产业技术创新联盟理事长, 主要从事矿区生态修复, 退化土壤改良和污染土壤治理技术研究和材料研发等。Email: zbhuan2003@163.com。

new humic acid materials and technologies are slow, and the overall technology of the industry needs to be improved. ③ The construction of technical specifications and standards in humic acid does not match the application and development of humic acid, thereby limiting the speed of promotion. [Conclusion] Future research emphasis should be placed on the following areas: ① Basic research on classification, component separation, and interaction between coal-based and biological humic acid resources. ② Applied basic research on humic acid in soil improvement and pollution remediation. ③ Researches on detection methods and formulation of product quality standards of humic acid. ④ Applied researches and development on new humic acid products and construction of demonstration parks.

Keywords: humic acid; soil improvement; soil pollution restoration; soil and water conservation; ecological remediation

腐植酸是土壤形成、改良与修复的参与者和促进者,是促进水土保持和植物生长环境健康的保障。中国腐植酸研究和应用研发已有一定进展^[1-2]。自 20 世纪 80 年代以来,有关研究者提出了腐植酸改良土壤、提高肥效、调节作物生长、增强作物抗逆能力、改善作物品质等 5 大作用原理。在农用腐植酸肥料、环保材料和饲料等方面也研发出了较多材料与产品,对农业生产和环境治理发挥了巨大推动作用。但是,由于对腐植酸资源类型和组分重视不足,特别是对腐植酸的分类分级基础研究不足,忽视应用技术、产品研发应用条件和标准规程制定,不同类型腐植酸的应用边界不清,使得腐植酸行业发展缓慢,在应用中甚至出现相反的结果,市场产品真假难辨等问题。本文结合多年的研究积累和对有关腐植酸的研究文献分析,总结了腐植酸在土壤改良和污染修复中的应用,并针对存在的问题,指出了未来利用腐植酸改良土壤和修复污染土壤研究中的重点方向,期望对腐植酸的应用研究和产品研发有参考价值。

1 腐植酸资源及其特性

腐植酸(humic acid, HA)是组成土壤腐殖质(Humic substance, HS)的大分子物质,是动植物残体,主要是植物残体经微生物分解合成及地球物理、化学等系列相互作用,形成的一类富含羧基、酚羟基、醌基、羰基、甲氧基等多种活性官能团的非均一脂肪—芳香族无定形高分子化合物。广泛分布于土壤、江河湖海和低品位煤炭中^[3],是地球上自然存在的最丰富的有机分子化合物^[4],也是维持土壤结构和肥力的关键组成。腐植酸类型按其来源可分为天然腐植酸和人工腐植酸。天然腐植酸主要包括煤基腐植酸、土壤腐植酸、水体腐植酸等。目前,国内商业生产的腐植酸主要为煤基腐植酸,包括褐煤、风化煤和泥炭,其资源丰富,总存储量约 2.10×10^{11} t 以上,主要分布在中国东北地区的黑龙江、内蒙古,西北地区的新疆和华北

地区的山西,以及南方的福建、广西和云南等省区^[5]。此外,中国年产生生物废弃物畜禽粪便 3.80×10^9 t,作物秸秆 9.95×10^8 t,市政污泥 7.00×10^7 t,另外还有生物质热解木醋液,厨余垃圾渗滤液等^[6],这些工农业废弃物、餐厨垃圾、作物秸秆和牲畜粪便经化学或微生物发酵处理得到的生物腐植酸,也称人工腐植酸,在生产实际中有广泛应用。腐植酸根据其溶解度和颜色可分为:①胡敏酸(Humic acid, HA,煤化学中称棕腐酸,下同),溶于碱性介质,可利用稀碱液从土壤中提取,但在酸性介质中会沉淀;②富里酸(Fulvic acid, FA,黄腐酸),既溶酸又溶碱;③胡敏素(Humin, Hm,黑腐酸),既不溶碱也不溶酸溶液,长久存于土壤^[7]。腐植酸含有 20 多种不同的活性基团,其数量取决于腐植酸资源来源、提取和生产方式以及应用环境条件。腐植酸的功能主要来源于其特殊结构和官能团的类型及数量。这些官能团使腐植酸具有酸性和碱性,亲水性和阳离子交换性,以及络合性和吸附性等不同特殊功能,可以用来改善土壤结构,提高土壤肥力,修复污染退化土壤和提高作物产量与质量等。研究^[8]表明,腐植酸在农业生产和污染土壤修复中已有广泛应用。基于腐植酸的分类、成分和功能,作者对腐植酸的化学特性及功能进行了总结(见图 1)。

2 腐植酸与土壤改良

土壤改良是针对土壤退化而言,是对土壤不良物理结构、化学和生物特性等采取的改良措施。退化土壤一般包括盐碱化、酸化、荒漠化、侵蚀退化和废弃地等类型,其主要特征是土壤团粒结构破坏,肥料利用率下降,酸碱平衡失调和生物活性低下等。陈义群等^[9]将土壤改良剂按来源分为天然改良剂、合成改良剂、天然—合成共聚物改良剂和生物改良剂。腐植酸优良的水土保持效应使其本身及其衍生物对土壤改良具有重要的理论和现实意义。

2.1 腐植酸改良土壤的主要原理

2.1.1 改良土壤的团粒结构 腐植酸主要由芳香结

构和多种活性较高的化学官能团的碳链构成,其比表面积巨大,可达 $2\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$ 。腐植酸上的醇羟基、酚羟基、羧基、羰基等亲水性基团与水接触后电离并与水分子结合成氢键,吸收水分而提高土壤含水率。腐植酸加入土壤后,通过絮凝作用把松散土壤颗粒聚集起来,调节土壤容重,增加土壤总孔隙度,形成水稳性好的团粒结构。研究^[10]表明,腐植酸可使土壤团粒结构总数增加 $1.5\sim 3$ 倍,水稳性团粒结构数增加 $8.5\%\sim 30\%$ 。改良后的土壤耕作层中水、肥、气、热状况,即土壤肥力得到明显改善。王泽祥^[11]对陕西省长武县黑垆土试验发现,胡敏酸比富里酸能更好地降低土壤容重,证明土壤容重与土壤腐植酸含量显著负相关;富里酸对土壤水稳性团聚体影响更为显著,5%含量富里酸对土壤水稳性大团聚体改良的效果更好。刘艳等^[12]研究显示,向苹果园土壤中施加大颗粒活化腐植酸肥能改变土壤团聚体分布,显著提高土壤水稳性大团聚体含量和团聚体稳定性。赵硕祎等^[13]通过向盐碱地土壤中添加腐植酸,观察到随着腐植酸的添加,盐碱地土壤团粒结构变大,毛细水上升高度大幅下降,土壤水土保持能力明显提升。

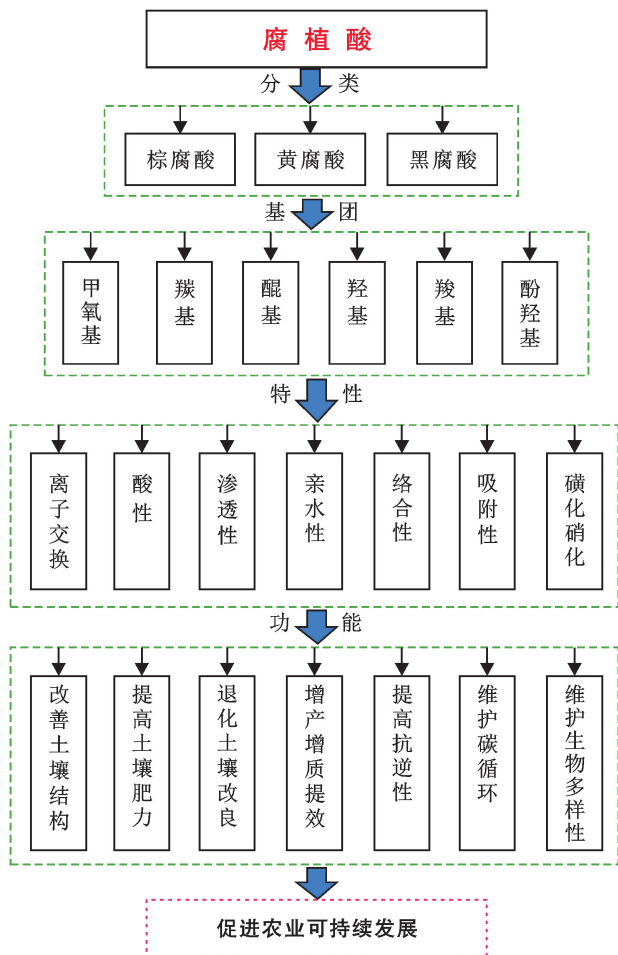


图 1 腐植酸的化学特性及其功能

2.1.2 提高养分的利用效率 土壤水土保持的重要目标是改良土壤结构,提升土壤养分保持能力,促进植物有效利用及其生产力提高。目前,中国农业生产和环境修复中土壤养分利用率低,氮、磷肥的当季利用率一般在 $30\%\sim 36\%$ 和 $15\%\sim 20\%$,而发达国家可达到 $50\%\sim 60\%$ 和 $30\%\sim 35\%$ 。2015 年中国农业部提出化肥农药减量化,其核心就是提高土壤养分的利用效率。腐植酸具有提高肥料利用效率功能,其主要途径是控氮、释磷、促钾和微量元素活化^[14]。

①控氮。腐植酸中的羧基、羰基、醇羟基、酚羟基等亲水官能团,有较强的离子交换和吸附能力,能快速吸附氮肥水解生成的 NH_4^+ ,与其发生氨化反应形成解离度低的腐植酸铵盐,减少氮损失以及铵态氮与水形成碳酸氢铵的挥发损失。同时,腐植酸中酚羟基和醌基等氧化性官能团对土壤脲酶和硝化细菌有抑制作用^[15],能够有效减缓尿素分解速度,提高氮肥利用率。张水勤等^[16]研究表明,施加腐植酸尿素较单施尿素使玉米对氮肥利用率提高 4.8% ,氮损失率较单施尿素低 5.1% ;玉米地上部干物质质量和籽粒产量分别较单施尿素提高 13.8% 和 14.2% 。

②释磷。在北方地区的石灰性土壤中,腐植酸促进土壤中难溶性磷酸盐 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 转化成磷酸二钙/磷酸一钙等易溶性磷酸盐,使其溶解度增加 10 倍;同时,腐植酸可加快磷在土壤的迁移扩散,促进作物根系对磷吸收。在酸性土壤里,腐植酸活性基团能与铁、铝螯合或络合,减少磷与土壤中铁铝生成沉淀致使活性丧失^[17]。磷在土壤中垂直移动距离为 $3\sim 4\ \text{cm}$,添加腐植酸可增加到 $6\sim 8\ \text{cm}$ 。Cooper 等^[18]证明,在贫瘠沙地栽培葡萄,施加腐植酸组对磷的吸收比对照组提高 $3\%\sim 5\%$ 。Lobartini 等^[19]试验证明,施加腐植酸可以增加磷酸铝和磷酸铁溶解度,且腐植酸对磷的释放随时间推移逐渐增加。李军等^[20]研究发现,磷肥中添加腐植酸 $1\%\sim 2\%$,磷肥施用量可减少 20% 左右;与普通磷肥相比,腐植酸磷肥使玉米籽粒产量增加 $4.5\%\sim 13.6\%$ 。

③促钾。腐植酸阳离子代换量一般为 $200\sim 400\ \text{meq}/100\ \text{g}$,约为一般土壤的 $10\sim 20$ 倍。土壤钾素与腐植酸结合成腐植酸钾,降低土壤固钾率^[21]。腐植酸能够活化钾,使钾肥缓慢分解,提高作物钾肥利用率。王振振等^[22]在腐植酸缓释钾肥对土壤钾及其甘薯利用试验中得出,与等量氧化钾相比,腐植酸钾肥可使钾利用率增加 20.09% ,甘薯块根产量增加 22.83% 。

④微量元素活化。腐植酸可与一些难溶盐的微量元素如 Fe, Al, Cu, Mg, Zn 等形成络合并溶于水而被作物吸收。所以,腐植酸可作为天然螯合剂与

微量元素螯合。孙志梅等^[23]研究显示,不同地区腐植酸能有效活化土壤中的有效铁。

2.1.3 维持土壤的酸碱平衡 腐植酸是一种大分子有机两性物质,其酸性官能团可释放出 H^+ 与土壤中碱性物质发生中和反应生成 H_2O ,降低土壤碱度。腐植酸中醛基、羧基等官能团^[24]能与土壤中阳离子生成腐植酸盐,形成腐植酸—腐植酸盐相互转化的缓冲系统;同时,也能够与土壤中的各种阳离子结合,使土壤溶液中有害离子能够与腐植酸发生交换反应,降低土壤盐基含量^[21]。

2.1.4 促进土壤的生物活性 腐植酸对土壤中的微生物和酶活性有促进作用^[25]。首先是促进土壤自生固氮菌显著增多,使硝酸盐含量明显增加,丰富土壤氮素营养;同时,腐植酸可使土壤中好气性细菌、放线菌、纤维分解菌数量增加,加速有机物矿化,促进营养元素释放。党建友等^[26]研究表明,风化煤活化制备的复合控释肥能为冬小麦生长发育提供有机活性物质,也为土壤微生物提供有机能源。

2.2 腐植酸在退化地土壤改良中的应用

2.2.1 腐植酸在盐碱地土壤改良中的应用 盐碱地土壤积累大量盐碱离子,破坏土壤理化性质和微生物活性,抑制植物的生长。土壤盐碱化主要是不合理灌溉、耕作和施肥用药、海水倒灌等因素造成。土壤盐碱化是当今世界面临的严重问题,全球约 20% 耕地和 50% 农田受到土壤盐碱化影响,中国盐碱地约有 $3.45 \times 10^7 \text{ hm}^2$,占耕地近 $1/5$ ^[8]。盐分高,土壤结构退化和养分缺乏是盐碱地土壤的 3 个主要问题^[27]。因此,盐碱化土壤改良是中国耕地可持续利用和农业发展的重要途径。盐碱地土壤改良措施有物理、化学、生物及水利等方法。随着循环经济和现代化工的发展,应用具有功能性明显,无二次污染和经济实用特征的环境材料是改良盐碱地的重要选择^[28]。目前盐碱地改良的环境材料主要有两类:①具有代换作用的含钙材料,包括石膏、磷石膏、脱硫石膏、氧化钙和石灰石等;②具有中和反应的酸性材料,主要有腐植酸、糠醛渣、硫磺、硫酸亚铁和硫酸铝及酸性肥料等^[29]。其中施用腐植酸改良盐碱地的研究进展较快。腐植酸与土壤中各种阳离子结合可生成腐植酸盐,有效调节土壤酸碱度;同时,它也是一种本身带有负电荷的胶体物质,施用于土壤会增加土壤的阳离子代换量和吸附量,具有隔盐、吸盐作用,可降低表土盐分含量;腐植酸还可以与土壤中碱性物质中和,降低土壤 pH 值。Liu 等^[30]向盐碱土中添加腐植酸肥的试验表明,腐植酸肥改善了土壤团聚体稳定性和大团聚体的微观结构(孔隙度、路径弯曲度和有效孔隙

度),提高了盐碱化表层土壤渗透性和盐淋失。孙在金等^[31]在滨州地区用脱硫石膏和腐植酸盐改良盐碱地,单施与配施对含盐量分别为 0.13%,0.24%,0.86%和 2.07% 的 4 种盐碱土改良结果表明,其土壤 pH 值较对照分别降低 0.26%,0.83%,1.05% 和 1.83%; Na^+ 含量也分别降低 82.4%,92.6%,89.1% 和 78.6%,作用效果显著。周阳利用脱硫石膏和腐植酸改良盐碱土的田间种植试验证明^[32],0—20 cm 深度处盐碱土壤的容重降低 0.30 g/m^3 ,pH 值降低 3.19,碱化度降低 0.89;处理组的玉米出苗率达到 78%,籽粒产量为 6.3 kg/m^2 ,而对照组仅 27% 和 2.1 kg/m^2 。作者课题组^[33]曾采用腐植酸、保水剂和有机肥等材料及优化组合研制出“复合保水肥 SFO”。它可以明显改善因融雪剂造成的道路绿化带土壤盐碱化,产品在改善土壤结构,增强土壤保水性,降低土壤 Na^+ 和 Cl^- 含量及土壤钠吸附比(SAR),促进作物生长,提高产量,降低融雪剂对道路绿化带植物伤害等方面具有显著的环境效益和经济效益。

2.2.2 腐植酸在废弃物土壤改良中的应用 矿山土场、废石堆、尾矿等废弃物堆场,废弃宅基地和水土流毁坏等废弃地的复垦,是中国土地资源开发和生态修复的重要问题。常用的改良方法有物理改良、肥力改良和生物改良法等。腐植酸的特殊性使其在解决废弃地土壤结构、肥力提升和土壤微生物活性等方面有着重要价值。王哲等^[34]研究表明,腐植酸复合肥和表土可替代草炭作为客土基材修复矿山废弃地。董雪等发现^[35],腐植酸组分与 $>0.25 \text{ mm}$ 水稳性团聚体含量呈极显著正相关,与胡敏酸含量相关系数最大 ($r=0.85^{**}$, $n=19$)。添加 0.06 和 0.6 g/L 浓度胡敏酸的侵蚀程度不同的红壤, $\geq 0.25 \text{ mm}$ 水稳性团聚体含量均增加, $\leq 0.5 \text{ mm}$ 的团聚体增加量大于 $\geq 2 \text{ mm}$ 大团聚体。Pang^[36]腐植酸复合肥田间试验表明,土壤脲酶、过氧化氢酶和碱性磷酸酶活性较对照均显著升高;与等养分的复合肥相比,施用腐植酸复合肥的土壤碱解氮、速效钾和有效磷含量分别增加 5.92%,4.29% 和 8.8%。于学胜^[37]在平朔露天煤矿废弃地复垦中施用生物腐植酸(bio-active humic acid, BHA)的研究证明,单位面积(666.67 m^2)单施 30 kg 的 BHA 较对照的土壤微生物数量提高 96%,植物生长量提高 34%。作者课题组^[38]在河北省涉县开展粉煤灰地客土改良研究中,采用改性腐植酸、高分子保水剂和黏合剂等材料配置了 TG 土壤改良剂,在粉煤灰地施客土 20% 时,单位面积(666.67 m^2)添加 1 000 kg TG 土壤改良剂使土壤容重从 0.78 g/cm^3 提高到 $1.0 \sim 1.16 \text{ g/cm}^3$, $<0.05 \text{ mm}$ 土壤水稳性团聚体量显

著增加,极大地提升了粉煤灰地土壤水肥保持能力;种植玉米试验证明,改良地玉米株高较对照提高 65.38%~200%;玉米植株整体干重提高 80.7%~176.92%。

3 腐植酸与土壤污染的修复

3.1 腐植酸与土壤重金属污染的修复

3.1.1 土壤重金属及其污染 重金属是指比重大于 4~5 g/cm³ 的金属元素。土壤重金属污染主要包括汞、镉、铅、铬及砷等生物毒性显著元素。土壤重金属污染指人类活动将重金属输入土壤,使土壤重金属累积量高于土壤环境背景值,造成土壤环境质量下降的现象。重金属进入土壤中主要有 4 种途径。①大气沉降:冶金、化工、运输、能源和建材生产过程中产生的气体或粉尘沉降;②污水灌溉:主要是工业废水灌溉;③固体废弃物:主要是含有重金属的工业废弃物等;④农用物资的不合理使用:主要是有机肥和化肥农药的过量使用。

土壤重金属影响土壤结构、土壤肥力和土壤微生物活性而改变土壤质量,进而影响农作物产量和品质,积累到一定程度会危害植物生长;通过地表径流、渗漏作用污染地表水和地下水,通过食物链危害人体健康。据 2014 年《全国土壤污染状况调查公报》,全国农耕地土壤重金属污染点位超标率达 19.4%,以 Cd, Pb, Ni, Cu, As, Hg 为主。土壤重金属污染修复已成为维护环境安全和食品安全的重要任务。

3.1.2 土壤重金属修复方法 土壤重金属污染修复思路,一是削减土壤重金属总量,二是削减重金属有效态含量。主要技术包括物理、化学、生物和工程技术等。①物理方法主要基于物理工程原理^[39],包括客土、换土和翻土、电动修复及热处理法。其目标是使土壤重金属的浓度降低或钝化稳定化,降低其生物有效性。②化学方法是指向重金属污染土壤中添加化学制剂,通过对重金属吸附、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,并减少深层迁移。③生物方法是利用有重金属富集、重金属形态改变等作用的植物、动物或微生物,将土壤重金属富集移出转化为重金属残渣态,再通过回收处理降低土壤重金属生物有效性。目前有植物修复、微生物修复、动物修复和菌根修复法等^[40]。近年来,中国土壤重金属污染修复技术发展迅速,其中应用较多的是土壤重金属固化稳定化(solidification/stabilization, S/S)技术^[41],其核心原理是向土壤中加入固化稳定化材料,调节土壤理化性质或直接反映改变土壤重金属的赋存形态,降低其可溶性含量及其生物有效性,达到土壤重金属稳定化目

的。美国超级基金报告中提到 1 447 个补救措施场地重金属污染修复中,1/3 场地使用固化/稳定化技术^[42]。该方法成本较低,操作简单,见效快,被广泛用于场地修复和农田修复。中国土壤重金属污染修复技术应用中,固化稳定化技术约占 70%以上。

3.1.3 腐植酸与土壤重金属污染修复 腐植酸目前虽没有固定的分子式和分子量,但其芳环和碳长链特殊结构上含有的多种分子和官能团可与重金属离子发生相互作用形成配合物。此外,腐植酸也是一种土壤胶体,其结构上较大的阳离子代换量使其对土壤重金属阳离子有很高的亲和力和结合力,成为土壤重金属的重要吸收源^[43]。研究^[44]表明,腐植酸与重金属离子结合主要有 3 种方式:①与羧基和酚羟基间的螯合作用来钝化重金属离子;②通过两个羧基间螯合作用来钝化重金属离子;③通过与羧基等络合作用形成土壤有机-无机复合体,将土壤重金属离子吸附固定^[40]。此外,腐植酸还通过稳定土壤结构,为土壤微生物活动提供基质和能源,间接影响土壤重金属离子的活动能力^[16]。研究^[45]表明,腐植酸不同组分与重金属离子络合力差异很大。胡敏酸与重金属离子形成难溶的络合物,可降低土壤重金属离子的生物有效性。但是,富里酸(FA)和重金属离子形成易溶的络合物,将金属离子淋洗出土壤,降低重金属离子对环境的危害。改性的腐植酸还可提升对土壤重金属的淋溶能力,如 FA 和 HA 经三甲氧基硫丙基硅烷(MPTS)改性后,都能促进 As 的释放和迁移,且改性后的 FA 促进尾矿土壤 As 释放增加 25.7%,改性的 HA 增加 21.97%,其原因主要是 HS 破坏了 As 与 Fe, Mn 和 Al 的结合,这在尾矿土壤去除重金属 As 方面有较好用途^[46]。影响土壤重金属形态分布的主要因素:①pH 值。pH 值为 4~7 时腐植酸通过吸附作用可较好地去除土壤 Ni²⁺^[47];单瑞娟等^[48]经土柱淋溶试验发现,腐植酸在酸性条件下对 Cd 吸附性显著,pH 值为 11 时 Cd 吸附量达最大。Apostolos 等^[49]认为,腐植酸可作为表面活性剂去除土壤 Cd 污染,其能力随 pH 值降低而降低,Cd 去除率最高达 90%;②腐植酸与其他材料的复合效应。Xu 等^[50]的试验表明,水铁矿-腐植酸共沉淀能显著提高 Cd 和 Pb 稳定性,促进其向稳定形态转化。彭丽成等^[51]的盆栽种植试验发现,在 Pb-Cd 复合污染土壤中施用腐植酸、高分子材料和矿物复合材料,能抑制 Pb 向玉米地上部分迁移,对 Pb 的土壤固定效果显著。③腐植酸用量。Piri 等^[52]通过吸附试验发现,腐植酸可增加土壤对锌吸附,降低土壤锌迁移。苏群等^[53]开展腐植酸肥料对茶园土壤改良研究表明,

腐植酸可有效降低土壤重金属有效态含量。对腐植酸应用土壤重金属污染修复的研究发现,100 g 土样加入滩涂泥提取的腐植酸 30 g 可有效降低土壤中铜等重金属浓度,去除率 30%~50%^[54]。

3.2 腐植酸与土壤有机物污染修复

3.2.1 土壤有机物污染与修复方法 土壤有机物污染是指有机污染物(持久性有机污染物 POPs)、有机农药、石油烃类、塑料、染料、表面活性剂及抗生素等)进入土壤,其量超过土壤净化作用能力造成土壤的污染,导致土壤质量下降,抑制作物生长发育,降低作物产量和质量。目前,土壤有机污染修复主要有物理、化学和生物技术。物理技术主要是土壤置换、土壤气相抽提、原位和异位热脱附以及活性炭等吸附剂吸附;化学修复主要包括化学淋洗,以及过硫酸盐、高锰酸钾和光催化等氧化技术;生物技术主要是植物修复和微生物修复。不同技术组合如电化学修复、热脱附与氧化技术组合,增溶淋洗与化学氧化结合等应用较多。

3.2.2 腐植酸与土壤有机物污染修复 腐植酸修复土壤有机污染物的原理主要有 3 方面:①增溶或与其他表面活性剂协同增溶作用。腐植酸作为表面活性剂可将有机物从土壤中溶解洗脱出来,减少土壤有机物含量。②腐植酸与土壤胶粒形成有机-无机复合胶体,增强对有机物的吸附。③腐植酸作为微生物体呼吸作用的电子受体,促进微生物生长繁殖和种群多样性,有效降解土壤有机污染物。王海涛等^[55]比较腐植酸添加不同表面活性剂对黄土中柴油污染增溶作用,证明 25 °C 下十二烷基苯磺酸钠(LAS)、十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基磺酸钠(SAS)分别加入 0.4 g/L 腐植酸钠,可使阴离子表面活性剂对柴油有显著增溶作用,柴油去除率最高达 63% 以上。练湘津等^[56]分别用腐植酸、鼠李糖脂和 SDS 对加油站地下油污土壤进行修复,实验数据表明腐植酸除油率可达 56.6%。Perminova 等^[57]研究腐植酸对多环芳烃降解发现,土壤腐植酸、泥炭腐植酸和淡水腐植酸均可降解蒽、荧蒽和芘,富含芳烃的腐植酸降解效率最高。Wang 等^[58]的生物炭对多氯联苯的吸附试验表明,在腐植酸和金属阳离子共存时可促进生物炭对多氯联苯吸附,主要作用为腐植酸的吸附。Sun 等^[59]研究表明,添加腐植酸的全氟辛烷磺酸降解速度最快,1.5 h 后全氟辛烷磺酸降解率达 86.0%,去氟率 55.6%;无腐植酸对照组全氟辛烷磺酸降解率为 51.7%,去氟率为 4.4%。多环芳烃是固废拆解地污染较严重的有毒有机物质,于红艳等^[60]用腐植酸作表面活性剂淋洗污染土壤试验表明,随腐植酸加入量增加,菲、萘、荧蒽、芘和 Σ PAHs 的淋出量显著提高,

污染红壤中最大淋出率分别为 52.9%,70.1%,30.5%,46.1%和 42.8%。在污染水稻土中最大淋出率分别为 51.8%,67.3%,35.0%,38.3%和 35.5%,同时多环芳烃的截留分解率也相对较高,而污染红壤和水稻土总修复率分别达 56.3%和 49.8%。

4 存在问题与研究展望

4.1 存在主要问题

(1) 腐植酸来源和类型、组分不清,系统性和基础性研究不足。腐植酸是一类结构复杂和官能团多样的大分子物质。商业上有煤基腐植酸和生化腐植酸。煤化工将煤基腐植酸分为黄腐酸(富里酸)、棕腐酸和黑腐酸(胡敏素),也分水溶性腐植酸和不溶性腐植酸,以及大分子和小分子腐植酸等。目前,对腐植酸不同组分及其特性分析尚浅,试验设计和应用技术中的腐植酸来料类型不明,结果造成较多混乱。对腐植酸分类改性基础研究不足,甚至一些研究直接采用未经活化的风化煤和褐煤。张建锋^[61]采用富里酸处理土壤重金属证明,腐植酸对土壤重金属的活性效应明显;张彩凤、陆中桂等^[62-63]研究证明,不溶性腐植酸对土壤重金属有明显钝化修复效应。王平^[64]研究证明,褐煤提取的胡敏素及其钙基改性材料对重金属镉有较强的吸附钝化效应。

(2) 腐植酸材料和技术应用边界不清,重复试验较多,缺乏针对性的腐植酸应用技术。成绍鑫先生指出腐植酸论文发表和专利申请不少,不乏有较高水平和技术创新,但试验浮躁,低水平重复,商业性虚假宣传等问题亟待解决。农业领域腐植酸应用发展较快,特别是有机无机复合肥和腐植酸、腐植酸钾等液态肥的推广应用,但对土壤和作物的作用机理和新产品开发却少有重大进展。大量重复试验和产品复配等研究甚多,但对腐植酸退化土壤改良,重金属和有机物污染修复等问题需求导向具有针对性、对位性的基础研究严重不足。

(3) 对腐植酸产品和技术应用规范、标准重视不足,造成腐植酸产品的应用推广缓慢。较多腐植酸产品研发只重视试验示范某一环节,对腐植酸材料来源、组分特性和应用产品研发,田间应用研究,以及腐植酸产品生产、运输、包装、存储及应用等环节的整体配套技术集成研究不足,往往在一些环节出现问题就造成整体产品效果不佳。同时,也造成腐植酸市场产品真假难辨,极大地影响了腐植酸产品研发和应用技术的有效推广。

4.2 研究展望

(1) 加强煤基和生物腐植酸资源分类、组分分离

和互作效应等基础研究。基础研究是材料产品研发的基础。关于腐植酸的应用基础目前存在很多亟需解决的问题,特别是褐煤腐植酸含量低的氧化提质问题,生物腐植酸类型确定,煤基与生物腐植酸相互作用,褐煤和风化煤提取黄腐酸、棕腐酸和胡敏素组分对土壤结构、养分和重金属离子吸附等问题。加强此类基础问题的研究,将推动腐植酸产业应用基础的重大提升。

(2) 加强腐植酸在土壤改良和污染修复中的应用基础研究。腐植酸是土壤有机物的基本组成,也是土壤质量评价的重要指标。目前,自然资源部在废弃矿山专项治理和山水林田湖草沙行动,以及废弃地治理后的置换等工作中,土壤有机质普遍达不到0.6%的基本要求,表层生土和废弃土的土壤改良应作为重中之重;其次,重金属污染和有机物污染的土壤修复,也是中国粮食安全要求下的土壤治理重点,腐植酸不同组分在修复技术选择中占有重要地位,是腐植酸分类分级深度开发新产品的重点。建议国家有关部门设立腐植酸重大专项和基金开展专门研究。相关协会和公司集团也有投资研发腐植酸的义务。

(3) 加强对腐植酸检测方法研究和产品质量标准制定。应在系统扎实的理论研究和产品研发基础上,制定科学有效的腐植酸产品质量标准。这是促进腐植酸资源高效利用和推进市场化,使腐植酸在土壤改良和污染修复中广泛应用的重要环节。

(4) 加强腐植酸新产品应用研发与示范园建设。腐植酸生产原料和新产品在不同地区环境下的使用效果差异显著。因此,需要布局不同地区新产品的研发及其田间应用试验示范,并根据试验结果和基础研究理论,建立腐植酸在土壤改良和污染修复等方面的应用技术规范和规程;同时,开展原料主产地的腐植酸产业园建设,是提升腐植酸产业快速发展的重要举措。中国腐植酸工业协会等组织已经在一些主产地地区开展了腐植酸示范园建设的前期工作,期望这些工作能引起国家有关部门的重视,推动腐植酸产业在中国粮食安全和生态文明建设中发挥更大的作用。

[参 考 文 献]

[1] 成绍鑫.腐植酸类物质概论[M].2版.北京:化学工业出版社,2020.

[2] 李小华,张建民,黄占斌.腐植酸在退化土壤改良中的应用研究[J].科学,2020,72(2):31-34.

[3] Stevenson F J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions [J]. Soil Science, 1982,135(2):129-130.

[4] Simpson André J, Kingery William L, Hayes Michael H, et al. Molecular structures and associations of humic

substances in the terrestrial environment [J]. Naturwissenschaften, 2002,89(2):84-88.

[5] 周爽,谭钧,邢文军,等.腐植酸提高土壤氮磷钾养分利用效率的机制[J].腐植酸,2015(2):1-8.

[6] 徐衣显,刘晓,王伟.我国生物质废物污染现状与资源化发展趋势[J].再生资源与循环经济,2008,1(5):31-34.

[7] Calvo P, Nelson L, Klopper J W. Agricultural uses of plant biostimulants [J]. Plant and Soil, 2014,383(1/2):33-41.

[8] 徐璐,王志春,赵长巍,等.东北地区盐碱土及耕作改良研究进展[J].中国农学通报,2011,27(27):23-31.

[9] 陈义群,董元华.土壤改良剂的研究与应用进展[J].生态环境,2008,17(3):1282-1289.

[10] 许新桥,刘俊祥.腐植酸的作用机制及其在林业上的应用[J].世界林业研究,2013,26(1):48-52.

[11] 王泽祥.不同组分腐植酸对土壤水分运动和理化性质的影响[D].陕西 西安:西安理工大学,2021.

[12] 刘艳,唐亚福,杨越超,等.大颗粒活化腐植酸肥对苹果土壤团聚体和有机碳的影响[J/OL].应用生态学报. <https://doi.org/10.13287/j.1001-9332.202204.012>

[13] 赵硕祎,夏高,海深,等.腐植酸含量对盐碱地土壤毛细水上升高度影响试验初报[J].南方农业,2020,14(36):195-196.

[14] 刘丹,黄占斌,李柯,等.腐植酸对氮、磷肥的增效机理研究综述[J].腐植酸,2016(2):1-5.

[15] 高树清,王宝申,韩英群.腐植酸及不同原料对土壤脲酶活性及氮素的影响研究[J].腐植酸,2004(6):32-36.

[16] 张水勤,袁亮,李伟,等.腐植酸尿素对玉米产量及肥料氮去向的影响[J].植物营养与肥料学报,2017,23(5):1207-1214.

[17] 文雅,李东旭.风化煤腐殖酸在土壤改良中的应用[J].科技情报开发与经济,2010,20(33):148-150.

[18] Cooper R J, Liu Chunhua, Fisher D S. Influence of humic substances on rooting and nutrient content of creeping bentgrass [J]. Crop Science, 1998,38(6):1639-1644.

[19] Lobartini J C, Tan K H, Pape C. Dissolution of aluminum and iron phosphate by humic acids [J].Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1998,29(5/6):535-544.

[20] 李军,袁亮,赵秉强,等.磷肥中腐植酸添加比例对玉米产量、磷素吸收及土壤速效磷含量的影响[J].植物营养与肥料学报,2017,23(3):641-648.

[21] 杨滇.腐植酸大小分子氧化还原能力及其氧化还原官能团的分布研究[D].北京:北京林业大学,2016.

[22] 王振振,张超,史春余,等.腐植酸缓释钾肥对土壤钾素含量和甘薯吸收利用的影响[J].植物营养与肥料学报,2012,18(1):249-255.

- [23] 孙志梅,李伟,社会英,等.不同来源风化煤对土壤中铁的活化效果研究[J].腐植酸,2003(4):11-14.
- [24] 范慧娟.浅议腐植酸肥料在改良土壤及提高肥料利用率中的作用[J].中国农业信息,2014(1):105.
- [25] 袁英,何小松,席北斗,等.腐殖质氧化还原和电子转移特性研究进展[J].环境化学,2014,33(12):2048-2057.
- [26] 党建友,王秀斌,裴雪霞,等.风化煤复合包裹控释肥对小麦生长发育及土壤酶活性的影响[J].植物营养与肥料学报,2008,14(6):1186-1192.
- [27] 刘阳春,何文寿,何进智,等.盐碱地改良利用研究进展[J].农业科学研究,2007,28(2):68-71.
- [28] 黄占斌,张博伦,田原宇,等.腐植酸在土壤改良中的研究与应用[J].腐植酸,2017(5):1-4.
- [29] Sarwar G, Ibrahim M, Tahir M A, et al. Effect of compost and gypsum application on the chemical properties and fertility status of saline-sodic soil [J]. Korean Journal of Soil Science & Fertilizer, 2011, 44(3): 510-516.
- [30] Liu Mengli, Wang Chong, Liu Xuelian, et al. Saline-alkali soil applied with vermicompost and humic acid fertilizer improved macroaggregate microstructure to enhance salt leaching and inhibit nitrogen losses [J]. Applied Soil Ecology, 2020, 156:1-10.
- [31] 孙在金.脱硫石膏与腐植酸改良滨海盐碱土的效应及机理研究[D].北京:中国矿业大学(北京),2013.
- [32] 周阳.脱硫石膏与腐植酸改良盐碱土效果研究[D].内蒙古呼和浩特:内蒙古农业大学,2016.
- [33] 张小明,孙宇轩,胡兴安,等.环境材料对高速公路绿化带土壤盐碱化的改良效应[J].公路,2013(8):286-289.
- [34] 王哲.霍林河露天煤矿植被恢复技术研究[D].北京:北京林业大学,2010.
- [35] 董雪,王春燕,黄丽,等.侵蚀红壤腐植酸组分特点及其对水稳性团聚体的影响[J].土壤学报,2014, 51(1): 114-125.
- [36] Pang Qingyang, Xuan Yulong, Cai Xu, et al. Effects of cottonseed meal humic acid fertilizer on soil water-stable aggregates, soil enzymes and soil nutrition [J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 2017, 35(4): 54-56.
- [37] 于学胜.生物腐植酸对矿区废弃土壤微生态重建作用的研究[D].北京:中国农业科学院,2013.
- [38] 李昉泽.土壤快速熟化的改良材料及其应用研究[D].北京:中国矿业大学(北京),2021.
- [39] 赵首萍,叶雪珠,张棋,等.重金属污染土壤几种生物修复方式比较[J].中国农学通报,2020,36(20):83-91.
- [40] 黄占斌,李昉泽.土壤重金属固化稳定化的环境材料研究进展[J].中国材料进展,2017(11):21-25.
- [41] 常春英,曹浩轩,陶亮,等.固化/稳定化修复后土壤重金属稳定性及再活化研究进展[J].土壤,2021,53(4): 682-691.
- [42] 韩春梅,王林山,巩宗强,等.土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J].生态学杂志,2005,24(12):1499-1502.
- [43] Pellegrino C, Anna A, Ricardo S, et al. Soil remediation: humic acid as natural surfactants in the washing of highly contaminated soils [J]. Environmental Pollution, 2005, 135(3):515-522.
- [44] Baker H, Khalili F. A study of complexation thermodynamic of humic acid with cadmium(II) and zinc(II) by Schubert's ion-exchange method [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 542(2):240-248.
- [45] 王平,门姝慧,黄占斌,胡敏素在土壤重金属污染修复中的研究进展[J].中国材料进展,2021,40(2):147-151.
- [46] Qian Guangren, Xu Lu, Li Nuo, et al. Enhanced arsenic migration in tailings soil with the addition of humic acid, fulvic acid and thiol-modified humic acid [J]. Chemosphere. 2022,287(2),131784
- [47] 刘峙嵘,韦鹏.镍污染土壤与腐植酸修复研究[J].现代化工,2006,26(2):132-137.
- [48] 单瑞娟,黄占斌,柯超,等.腐植酸对土壤重金属镉的淋溶效果及吸附解吸机制研究[J].腐植酸,2015(1): 12-17.
- [49] Apostolos G, Evangelos G, Antigoni S. Application of sodium dodecyl sulfate and humic acid as surfactants on electrokinetic mediation of cadmium contaminated soil [J]. Desalination, 2007, 211(1/3):249-260.
- [50] Xu Miaomiao, Zhao Zhuanjun, Song Yiran, et al. Evaluation of ferrihydrite-humic acid coprecipitate as amendment to remediate a Cd- and Pb-contaminated soil [J]. Geoderma, 2020, 361:114-131.
- [51] 彭丽成,黄占斌,石宇,等.不同环境材料对 Pb、Cd 污染土壤的淋溶效应[J].环境科学学报,2011,31(5):1-6.
- [52] Sepehr E, Rengel Z. Citric acid decreased and humic acid increased Zn sorption in soils [J]. Geoderma, 2019, 341:39-45.
- [53] 苏群,孙磊,杜红,等.腐植酸肥料对茶园土壤改良的应用效果[J].磷肥与复肥,2019,34(8):34-36.
- [54] 童毅,陈坤,杨睿彬.腐植酸在环境生态领域中的应用进展[J].腐植酸,2014(1):9-13.
- [55] 王海涛,朱琨.腐植酸钠和表面活性剂对黄土中石油污染物解吸增溶作用[J].安全与环境学报,2004,4(4): 52-55.
- [56] 练湘津,刘云国.腐植酸做表面活性剂对加油站油污土壤的修复[J].石油化工高等学校学报,2006,19(3): 23-26.

- [25] 刘信儒,王炜榕,胡学俭,等.城市水土保持主要特征分析[J].水土保持应用技术,2006(1):28-30.
- [26] 欧阳佳鑫,董敬群.城市规划过程中的水土流失防治[J].智能城市,2016,2(6):228.
- [27] 刘刚.红壤丘陵区城市规划建设人为水土流失防治对策研究[J].中国水土保持,2002(2):31-32,36.
- [28] 姜爱林,祝国勇.城市水土流失形成、特点与防治对策[J].城市发展研究,2000(3):17-19,34-78.
- [29] 王山河,袁瀛,马宁.浅谈城市水土流失特点及水保措施布局建议[J].陕西水利,2019(4):199-201.
- [30] 李林军.常宁市的城市水土流失及其防治[J].中国水土保持,2013(3):45-47.
- [31] 黄广宇,卓慕宁,王继增,等.珠江三角洲地区城市水土流失治理措施及其效益:以广州市为例[J].水土保持通报,2001,21(6):77-79.
- [32] 钟鸣辉.城市水土流失防治原则标准与措施研讨[J].中国水利,2018(8):11-13.
- [33] 国铭,李铮.城市水土流失监测探讨[J].中国水土保持,2013(5):64-66.
- [34] 高阳,林军.“深”耕细作“圳”美润泽:深圳市生产建设项目水土流失防治成效[J].中国水土保持,2021(5):1-4.
- [35] 张晓远,段东亮,杨宪杰,等.东莞市水土保持规划防治方略与布局研究[J].中国水土保持,2021(6):31-34.
- [36] 陈法扬.论我国城市化过程中的水土保持问题[J].水土保持研究,1997,4(1):16-18.
- [37] 林基雄.都市新祸:水土流失:深圳城市发展中的新课题[J].中国水利,1996(1):23-24.
- [38] 乔恋杰,万君宇,周春波.生产建设项目水土保持遥感监管工作的成效与思考[J].水土保持应用技术,2020(6):50-51.
- [39] 相莹敏,刘加刚,卜自珍,等.北京市典型生产建设项目土壤侵蚀规律研究[J].中国水土保持,2020(5):33-35,69.
- [40] 黄守科,陈建辉,刘亮水,等.浅析深圳城市水土流失监管[J].智能城市,2021,7(12):113-114.
- [41] 李岚斌,亢庆,黄俊.国产高分卫星遥感在生产建设项目水土保持监督中的应用:以晋陕蒙接壤煤炭开发集中区为例[J].人民珠江,2019,40(2):153-159.
- [42] 王玉杰.浅谈我国城市水土保持[J].风景园林,2013(5):145-145.
- [43] 沈雪建,李智广,王海燕.我国人为水土流失防治进程加快推进[J].中国水土保持,2021(4):9-11.

(上接第 361 页)

- [57] Perminova Irina V, Grechishcheva Natalya Yu, Kovalevskii Dmitrii V, et al. Quantification and prediction of the detoxifying properties of humic substances related to their chemical binding to polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(19):3841-3848.
- [58] Wang Yu, Wang Lei, Fang Guodong, et al. Enhanced PCBs sorption on biochars as affected by environmental factors: Humic acid and metal cations [J]. Environmental Pollution, 2013, 172:86-93.
- [59] Sun Zhuyu, Zhang Chaojie, Chen Pei, et al. Impact of humic acid on the photo-reductive degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by UV/Iodide process [J]. Water Research, 2017, 127:50-58.
- [60] 于红艳,陈晓芳.腐植酸对多环芳烃在污染土壤中淋出及截留分解的效果研究[J].环境工程学报,2010,4(10):2306-2310.
- [61] 张建锋.环境材料与植物对矿区土壤重金属迁移的影响研究[D].北京:北京林业大学,2019.
- [62] 张彩凤,王金玲,白英奇.腐植酸对 Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} 吸附性能的研究[J].腐植酸,2010(5):18-23.
- [63] 陆中桂,黄占斌,李昂,等.腐植酸对重金属铅镉的吸附特征研究[J].环境科学学报,2018,38(9):3721-3729.
- [64] Wang Ping, Ding Fangjun, Huang Zhanbin, et al. Adsorption behavior and mechanism of Cd(II) by modified coal-based humin [J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 23(8):101699.