

污泥源腐殖酸对铅铬复合污染土壤的淋洗效果研究

王英戈¹, 杨凯³, 张卫珂², 介颖泽¹, 杨艳青^{1*}

(1. 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西太原 030024;

2. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西太原 030024;

3. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875)

摘要:以某污水处理厂的市政污泥为原料,从市政污泥中提取腐殖酸,分别对云南某冶炼厂以及湖北某矿区采集的铅铬复合污染土壤进行淋洗处理,研究土壤与腐殖酸固液比分别为1:10、1:20、1:30下对土壤中铅、铬的去除效果。利用SEM、FT-IR对污泥源腐殖酸进行表征,利用ICP-MS以及紫外分光光度计对淋洗前后土壤的重金属含量、分布形态以及酶活性进行测量。结果表明,污泥源腐殖酸能减少土壤中重金属的有效态含量;在土壤与腐殖酸淋洗剂固液比为1:20的情况下对红土中重金属铅的去除效果最好;1:30的情况下对黑土中Pb的去除效果最好;腐殖酸对红土以及黑土中重金属Cr的去除效果随着土壤与腐殖酸固液比的增加而增加,这是由于腐殖酸含有大量的官能团,能为重金属络合反应提供活性位点,从而减少土壤中的重金属含量。

关键词:腐殖酸;铅;铬;淋洗;重金属形态分布

中图分类号:X756

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S2-0202-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.037

Study on leaching effect of sludge-sourced humic acid on soil contaminated by lead and chromium

WANG Ying-ge¹, YANG Kai³, ZHANG Wei-ke², JIE Ying-ze¹, YANG Yan-qing^{1*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Humic acid is extracted from the municipal sludge of Zhengyang Sewage Treatment Plant in Jinzhong city, Shanxi province, China, and used to leach the Pb-Cr compound contaminated soil collected from a smelting plant in Yunnan province and a mining area in Hubei province, respectively. The effects of the mass ratio of soil to humic acid at 1:10, 1:20, and 1:30, respectively on the removal of lead and chromium from the contaminated soil are studied. The humic acid extracted from the sludge is characterized by means of SEM and FT-IR, and the contents, distribution forms and enzyme activities of heavy metals in the soil before and after leaching are measured by means of ICP-MS and UV spectrophotometer. Results show that the sludge-derived humic acid can reduce the available content of heavy metals in the soil, the removal effect of Pb in red soil reaches the best when the ratio of soil to humic acid is 1:20, and that in black soil reaches the best when the ratio is 1:30. The removal effect of humic acid on Cr in red soil and black soil increases with the increasing ratio of humic acid to soil. This is because humic acid contains a large number of functional groups, which can provide active sites for heavy metal complexation reaction, thus reducing the content of heavy metals in soil.

Key words: humic acid; eluting; Cr; Pb; speciation distribution of heavy metals

随着我国工业的发展,“碳达峰,碳中和”纳入国家生态文明建设整体布局^[1-3]。市政污泥在污水处理厂处理过程中,大部分寄生生物、细菌甚至病毒如大肠杆菌、噬菌体、肠道病毒等能够吸附残留在污泥中^[4-5]。污泥处理的目的是稳定化、减量化、无害化和资源化,但传统的污泥填埋法由于土地限制、使

用年限短等问题遭到诟病,焚烧法以及污泥海洋处置会产生二次污染同样受到限制。而含水率极高的污泥随着自然蒸发或处置不当必将污染土壤及地下水,影响人类的健康和社会的发展。所以如何合理利用市政污泥已成为急需解决的问题。而随着工业化进程不断加快,土壤重金属污染问题同样突显,铅

收稿日期:2024-05-10;修回日期:2024-08-18

基金项目:山西省自然科学基金面上项目(202203021211162, 2021RC-2-16)

作者简介:王英戈(1997-),男,硕士生,研究方向为土壤淋洗,1043619545@qq.com;杨艳青(1984-),女,博士,副教授,研究方向为固体废物的资源化、半导体光催化材料,通讯联系人,yangyanqing@tyut.edu.cn。

和铬作为2种典型的土壤重金属污染物具有高毒性、高蓄积性,会对生物的中枢神经系统和相应的组织器官造成严重的伤害。研究表明,我国儿童血脑屏障以及肝肾发育不完全,铅、铬元素极易随着土壤中的农作物富集进入儿童大脑影响儿童发育^[6]。长期接触铅、铬相关的物质会对人体的各个系统造成不可逆的损伤。因此如何减少土壤中重金属含量迫在眉睫。

面对日益严重的土壤污染问题,出现了各种各样的土壤修复技术,其中,热处理法、淋洗法、电动修复法备受学者青睐。相较于电动修复法,淋洗法成本低廉、适用范围广、不会造成二次污染;与热处理法相比,淋洗法能耗低、对土壤深度没有限制。因此,淋洗法适用于绝大多数污染土壤修复。腐殖酸作为一种具有较多官能团、化学键以及良好性质的有机酸,其中含有大量酚羟基、羧基和羰基等基团,同时具有亲水性、吸附性和对重金属离子的络合能力,常被用作土壤淋洗中的淋洗剂^[7-8]。但其提取方法较为复杂、提取原料较为多样,其不当的原材料以及提取工艺在应用于土壤修复时会对土壤造成二次污染。目前国内腐殖酸的来源主要以煤炭、煤矸石为主^[9-10],而市政污泥中富含大量腐殖质符合腐殖酸的提取需求。因此,笔者从市政污泥中提取腐殖酸应用于土壤污染修复领域,为促进污泥的综合利用开辟一条新路径。

1 材料与方法

1.1 实验原料

市政污泥取自山西省晋中市,取出的污泥中含水率为70%。供试土壤1:试样黑土来自云南文山某金属冶炼厂周边土壤(0~20 cm),其土壤中富含大量腐殖质、肥力高、偏碱性。试样土壤中污染与其冶炼金属有关,为铅铬复合污染物,试样土壤中污染物含量超过土壤环境质量标准(GB 15618—1995)4~5倍。该地区属于亚热带湿润季风气候,年均气温17.55℃,年均降雨量为1244.0 mm。供试土壤2:红土来自湖北武汉某受污场地周边土壤(0~20 cm),其土壤中含有较多铁铝氧化物、高含水率、低密度、偏酸性。试样土壤中污染与矿山开采有关,为铅铬复合污染物,其土壤中污染物含量超过土壤环境质量标准(GB 15618—1995)3~5倍。该地区属于亚热带季风气候,年均降雨量为1269 mm,年均气温为17.5℃。土壤样品按照国家标准HJ/T采集和保存^[11-12]。供试土壤的理化性质如

表1所示。

表1 供试土壤理化性质

	pH	Pb 质量分数/ (mg·kg ⁻¹)	Cr 质量分数/ (mg·kg ⁻¹)
供试土壤1	8.3	2619.5	83.0
供试土壤2	5.9	1548.0	74.5

1.2 腐殖酸的制备方法

称取30 g污泥样品过100目筛,放入500 mL离心瓶中,按照固液比1:10的比例加入0.1 mol/L HCl,随后用1 mol/L HCl溶液将pH滴定至1.0~2.0之间,在室温中固定提取1 h。之后将土壤与腐殖酸洗涤剂混合并以3000 r/min的转速离心15 min得到沉淀。将沉淀以1:10固液比的条件加入0.1 mol/L的NaOH溶液,然后用1 mol/L的NaOH溶液将pH中和至7.0。在密封的条件下连续振荡4 h。之后静置12 h,以3000 r/min的转速离心15 min得到上清液。将上清液用6 mol/L的HCl滴定不断搅拌酸化至pH为1.0^[13-14]。然后将酸性悬浮液静置12~16 h,以3000 r/min离心得到上清液以及沉淀。其中沉淀成分为腐殖酸。将沉淀置于冷冻干燥机中低温干燥得到腐殖酸。

1.3 测量表征

利用傅里叶变换红外分光光度计(FT-IR, NICOLET iS1, Thermo Nicolet公司,美国)对腐殖酸官能团进行表征。利用扫描电子显微镜(SEM, HITACHI,日立公司,日本)对腐殖酸的微观形貌进行分析。土壤中铅和铬质量分数以及土壤中重金属形态分布分别采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP, Plasma MS 300, 钢研纳克公司,中国)和BCR法进行测试^[15]。

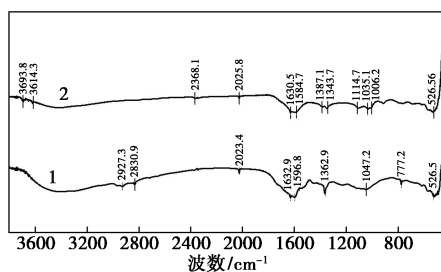
1.4 实验方法

去除土壤样品中的枝叶、石子等异物,按照HJ/T 166以及GB 17378.5^[16-18]的要求将样品进行风干、研磨、过筛(孔径0.15 mm, 100目)。在室温(25±2)℃下将提取好的腐殖酸以10 g/L的质量浓度加入含有土壤与蒸馏水固液比分别为1:10、1:20、1:30的不同烧杯中,过高浓度的腐殖酸会导致土壤中其他理化性质受到影响。然后用搅拌器以800 r/min的速度搅拌2 h。每次反应结束后,用离心机以3500 r/min的速度分离出沉淀与上清液。将沉淀用蒸馏水冲洗2遍后放在(25~35)℃的条件下烘干。测定其淋洗前后土壤中重金属的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

腐殖酸 FT-IR 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,污泥源腐殖酸与市售腐殖酸的 FT-IR 光谱极为相似,两者均在 1630 cm^{-1} 处出现 1 个强而宽的吸收峰,包括芳环骨架 $\text{C}=\text{C}$ 的振动吸收峰、H 键缔和 $\text{C}=\text{O}$ 吸收以及肽胺键等相互叠加的吸收峰,说明 2 种腐殖酸均含有大量的芳香族不饱和物质^[19-20]。两者在 1360 cm^{-1} 左右均有 1 个强的吸收峰,表明有 CH_2 烷烃面外变形振动摇摆,而在 1040 cm^{-1} 左右的吸收峰则是多糖类 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩对称振动,说明 2 种腐殖酸均含有大量的多糖类 $\text{C}-\text{O}$ 官能团^[21-22]。自制腐殖酸光谱中 3600 cm^{-1} 左右有 2 个强而宽的吸收峰,是含氢键作用的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动吸收或是 $\text{N}-\text{H}$ 振动吸收,说明其中有大量的羟基官能团。在 1114.7 cm^{-1} 与 1006.2 cm^{-1} 处自制腐殖酸有 1 个较弱的吸收峰,但市售腐殖酸却没有,是四氢呋喃 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩键。在 2927.3 cm^{-1} 处市售腐殖酸有 1 个比较明显的吸收峰,是脂肪族 $-\text{CH}_2$ 不对称及对称共振吸收峰,说明样品中含有较多的脂肪碳链结构^[23-24]。



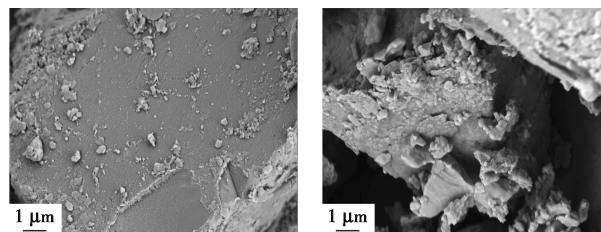
1—市售腐殖酸;2—自制腐殖酸

图 1 自制腐殖酸与市售腐殖酸的 FT-IR 图谱

2.2 SEM 分析

对提取的腐殖酸和淋洗前后的土壤进行 SEM 的表征,结果如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,市售腐殖酸在 $1\ \mu\text{m}$ 下呈现为光滑的板状结构。其上带有零散的球状物。而从图 2(b)中可以看出,实验室自制的腐殖酸在 $1\ \mu\text{m}$ 下呈现块状,其表面粗糙不平且块与块之间存在空隙。而腐殖酸在淋洗土壤去除重金属离子时,其中一种方式是重金属离子竞争吸附土壤胶体^[25-26],从而使土壤中重金属质量分数降低。而实验室中制备的腐殖酸在 $1\ \mu\text{m}$ 下较为粗糙。这种结构能增加腐殖酸吸附土壤胶体的能力,从而与重金属离子形成竞争^[27-30],降低土壤

中重金属的含量。



(a)市售腐殖酸 SEM 图

(b)污泥中提取腐殖酸 SEM 图

图 2 自制腐殖酸与市售腐殖酸的 SEM 图谱

2.3 对淋洗后土壤 Pb 质量分数的分析

对各个土样中添加不同固液比的腐殖酸洗涤剂进行洗涤前后土壤中重金属 Pb 元素的含量进行分析,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,加入腐殖酸洗涤剂后,随着固液比的增加,土壤中 Pb 含量降低。在固液比为 1:20 时红土中 Pb 含量降至最低,符合环境土壤质量标准。这是由于腐殖酸中的羟基等官能团与 Pb 重金属螯合生成可溶性络合物^[31],减少了土壤中重金属的质量分数。继续增加固液比后 Pb 含量反而提升。这是因为红土本身呈酸性且富含丰富铁、铝元素及其氧化物^[32],在腐殖酸含量较多时,铁、铝等氧化物与腐殖酸中的羟基等官能团发生反应,对 Pb 元素产生了吸附作用且对 Pb 的竞争强于腐殖酸,因此随着固液比的增加,Pb 的淋洗效果反而弱于之前。黑土是具有强烈胀缩和扰动性质的土壤,其蕴含大量的有机质,其主要成分为氢氧化钙,随着腐殖酸含量的增加其 Pb 含量减少,腐殖酸会与黑土本身的氢氧化钙以及其他的胶体发生反应^[33-34]。继续增加腐殖酸含量后其继续与土壤中 Pb 反应生成可溶性络合物,使土壤中 Pb 的含量持续降低。与其他学者研究结论中腐殖酸能对土壤中 Pb 离子表现出高效的螯合效果结论相符合^[35-36]。

表 2 淋洗前后土壤中 Pb 含量 mg/kg

	土壤与腐殖酸固液比			
	对照组	1:10	1:20	1:30
黑土	2896.5	1410.0	1669.5	1147
红土	1516.5	723.5	220.0	644

2.4 对淋洗后土壤 Cr 质量分数的分析

红土以及黑土土样用不同固液比的腐殖酸洗涤前后土壤中重金属 Cr 元素的含量如表 3 所示。从表 3 中可以看出,加入洗涤剂后,随着腐殖酸浓度比的增加,2 种土样中的 Cr 含量都呈现下降的趋势。

红土土样中的 Cr 质量分数在固液比 1:20 时高于固液比 1:10,这是因为其中的铁铝氧化物与腐殖酸反应生成了铁铝络合物以及胶体团。继续增加腐殖酸洗涤剂比例,土壤中的 Cr 元素继续与腐殖酸螯合物的形态反应生成可溶性络合物胶体,并随着淋洗液排出土壤。

表 3 淋洗前后土壤中 Cr 含量 mg/kg

	土壤与腐殖酸固液比			
	对照组	1:10	1:20	1:30
黑土	114.7	32.5	13.5	7.5
红土	110.0	16.0	24.5	14.0

2.5 淋洗前后土壤 Pb 形态分布分析

淋洗剂淋洗前后,不同土壤中 Pb 的形态分布如表 4 所示。从表 4 中可以看出,在土壤经过淋洗实验后 Pb 含量降低的情况下,红土中的 Pb 弱酸提取态含量大大减少,由 1 157.5 mg/kg 降低至最小 203.5 mg/kg;残渣态含量由原来的 142 mg/kg 减少至 135.5 mg/kg。黑土中 Pb 弱酸提取态含量从 1 759 mg/kg 降低至最小 354 mg/kg;残渣态含量由 412 mg/kg 到达 443 mg/kg。表明腐殖酸对红土和黑土中 Pb 的弱酸提取态去除效率较高。这是由于腐殖酸中有大量的有机官能团,所以腐殖酸能对土壤中 Pb 有效态有着良好的去除效果。其中淋洗前 Pb 的弱酸提取质量分数高于可还原态和可氧化态,反映出 Pb 具有较强的迁移性,会对环境产生较大的危害,与其他学者所得出 Pb 弱酸提取态和铁锰氧化态在淋洗中受有机淋洗剂影响较大,Pb 在土壤中迁移性较强的研究结论相符合^[37-38]。

表 4 淋洗前后土壤中 Pb 的形态分布 mg/kg

	土壤与腐殖酸固液比			
	对照组	1:10	1:20	1:30
Pb 残渣态(黑土)	412.0	387.0	443.0	401.0
Pb 弱酸提取态(黑土)	1759.0	472.0	456.5	354.0
Pb 可氧化态(黑土)	226.5	191.0	208.0	227.0
Pb 可还原态(黑土)	654.5	474.0	441.0	462.0
Pb 残渣态(红土)	142.0	124.0	119.0	135.5
Pb 弱酸提取态(红土)	1157.5	203.5	244.0	232.5
Pb 可氧化态(红土)	65.5	77.0	64.5	96.0
Pb 可还原态(红土)	91.0	187.0	163.5	126.0

2.6 淋洗前后土壤 Cr 形态分布分析

淋洗前后不同土壤中 Cr 的形态分布如表 5 所示。从表 5 中可以看出,其中红土中的 Cr 弱酸提取

态质量分数减少,由 86.5 mg/kg 降低至最小 22.5 mg/kg;而残渣态质量分数由原来的 25.5 mg/kg 增加到了最大 26 mg/kg。黑土中 Cr 弱酸提取态质量分数从 310.5 mg/kg 降低至最小 66 mg/kg;残渣态质量分数由 22.5 mg/kg 变为 22 mg/kg。说明腐殖酸对土壤中的 Cr 弱酸提取态质量分数有着不错的去除效果。随着红土淋洗实验中土壤与淋洗剂比例的增加,其中的 Cr 弱酸提取态含量变化不大。而在黑土中随着淋洗剂比例的增加,Cr 的弱酸提取含量出现明显的降低。这是由于腐殖酸能使黑土形成稳定的团聚结构^[39-40],因此使得黑土中 Cr 能充分地 与淋洗剂进行络合从而去除土壤中的 Cr。而经过淋洗后,黑土和红土中 Cr 的可还原态含量有所降低,这是因为腐殖酸中含有大量的羟基、羧基等还原性官能团。因此对黑土而言,较高的土壤淋洗剂质量体积比对 Cr 的去除有着不错的效果;对于红土而言,较低的淋洗剂比例能去除更多的 Cr 的弱酸提取态以及还原态含量。因此腐殖酸对土壤中 Cr 的形态分布有着良好的改善效果,能将土壤中危害较大的易提取价态的 Cr 转化为对环境危害较小的不易提取价态。

表 5 淋洗前后土壤中 Cr 的形态分布 mg/kg

	土壤与腐殖酸固液比			
	对照组	1:10	1:20	1:30
Cr 残渣态(黑土)	22.5	18.0	19.0	22.0
Cr 弱酸提取态(黑土)	310.5	84.0	73.0	66.0
Cr 可氧化态(黑土)	18.0	11.5	12.0	14.5
Cr 可还原态(黑土)	48.5	14.0	21.0	21.5
Cr 残渣态(红土)	25.5	26.0	23.0	23.5
Cr 弱酸提取态(红土)	86.5	22.5	27.0	26.0
Cr 可氧化态(红土)	14.0	14.0	7.0	5.0
Cr 可还原态(红土)	32.0	19.0	17.5	27.5

2.7 淋洗前后土壤酶活性质量评价

土壤酶活性对环境的扰动较为敏感,因此酶活性可以作为土壤修复后的肥力指标。土壤蔗糖酶(Soil sucrase, S-SC)是一种水解酶,能够分解土壤中的蔗糖帮助植物吸收,因此土壤蔗糖酶能促进植物的生长和发育^[41-42]。土壤脲酶(Soil Urease, S-UE)是土壤生态系统的重要组成部分,在土壤物质转化和能量代谢方面有重要作用。土壤脲酶是来源于微生物(包括大多数细菌、真菌等)和高等植物中的一种水解酶,可高度专一性催化尿素分解生成氨、水和二氧化碳。土壤脲酶活性与土壤中微生物数

量、有机质含量、全氮和速效磷含量呈正相关^[43-44]。通过不同体积比的腐殖酸淋洗后,土壤的酶活性如表 6 所示。从表 6 中可以看出,经过不同质量比的腐殖酸淋洗剂对红土和黑土淋洗后,土壤中的蔗糖酶活性出现下降,脲酶活性增高。其原因在于土壤脲酶活性与土壤中微生物数量、有机质质量浓度、全氮和速效钾质量分数呈正相关。而污泥源腐殖酸作为土壤增肥剂含有大量腐殖质,能在一定程度上增加土壤的肥力,因此淋洗后土壤脲酶活性增高,在土壤与淋洗剂质量比为 1:10 时增加最多。而土壤蔗糖酶在土壤与淋洗剂质量比 1:20 淋洗后酶性最高。由于土壤中脲酶活性的增高会使微生物含量增加,有利于土壤中其他酶活性的恢复^[45],因此经过污泥源腐殖酸淋洗后土壤的肥力并未受到较大损失。

表 6 淋洗前后土壤中酶的活性

	土壤与腐殖酸固液比			
	对照组	1:10	1:20	1:30
黑土蔗糖酶活性/[mg·(d·g) ⁻¹]	91.42	9.36	35.27	6.49
红土蔗糖酶活性/[mg·(d·g) ⁻¹]	85.66	53.99	64.07	59.75
黑土脲酶活性/[μg·(d·g) ⁻¹]	94.22	487.31	396.55	186.74
红土脲酶活性/[μg·(d·g) ⁻¹]	86.37	151.48	89.90	145.53

3 结论

(1)通过研究发现,通过市政污泥制备的腐殖酸形貌结构与市售腐殖酸相比较为优异,主要体现在其表面粗糙能为络合反应提供更多的活性位点,具有更多的官能团,能有效地与土壤重金属离子反应。

(2)通过添加腐殖酸对土壤中重金属进行淋洗,对土壤修复效果较好。其中施加腐殖酸与土壤的固液比 1:20 时对红土中 Pb 去除效果好;1:30 时对黑土中 Pb 的去除效果最好;Cr 的去除效果随着淋洗剂用量的增加而增加。

(3)腐殖酸对受污土壤中重金属 Cr、Pb 的弱酸提取态有着良好的去除效果,同时能改善土壤中 Cr、Pb 的分布形态,降低重金属的迁移性。对土壤修复有着良好的效果

(4)用污泥源腐殖酸对土壤淋洗后能增加土壤脲酶活性,淋洗实验对土壤中的肥力影响较小。

参考文献

[1] 卢纯.开启我国能源体系重大变革和清洁可再生能源创新发展新时代——深刻理解碳达峰、碳中和目标的重大历史意义[J].人民论坛·学术前沿,2021,(14):28-41.

[2] 杨举文.碳达峰、碳中和目标下数据中心绿色低碳发展路径[J].中国战略新兴产业,2022,(32):46-48.

[3] 张毅.“双碳”纳入生态文明建设整体布局的价值意蕴及其路径分析[J].学术交流,2023,(11):101-112.

[4] Li X K, Seth A, Zhang C R, et al. Evaluation of WRF-CMAQ simulated climatological mean and extremes of fine particulate matter of the United States and its correlation with climate extremes[J]. Atmospheric Environment, 2020, 222: 117181.

[5] Wang C X. Research on sludge combustion and pollutant emission characteristics[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.

[6] Moutsatsou A, Gregou M, Matsas D, et al. Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities[J]. Chemosphere, 2006, 63(10): 1632-1640.

[7] Francioso O, Sanchez-cortes S, Tugnoliv, et al. Characterization of peat fulvic acid fractions by means of FT-IR, SERS, and ¹H, ¹³C NMR spectroscopy[J]. Appl Spectroscopy, 1998, 52(2): 270-277.

[8] Erminova I V, Grechishcheva N Y, Kovalevskii D V, et al. Quantification and prediction of the detoxifying properties of humic substances related to their chemical binding to polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environ sci Technol, 2001, 35(19): 3841-3848.

[9] Yang F, Tang C Y, Antonielvilli M. Natural and artificial humic substances to manage minerals, ions, water, and soil microorganisms[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(10): 6221-6239.

[10] Gao P Q, Dou S. Study on molecular structure model and visualization of humic acids in different soils based on statistics[J]. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 2022, 22(3): 2920-2932.

[11] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

[12] 国家环境保护总局. 土壤环境监测技术规范: HJ/T 166—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

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

[14] Schnitzer M. Humic substances: Chemistry and reactions[J]. Soil Organic Matter, 1987, 8: 1-64.

[15] 黄晶. 王水提取-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤和底泥中 7 种重金属元素[J]. 环保科技, 2021, 27(1): 54-58.

[16] 李锦霞, W.K. 约翰逊, 黄志成. 海洋及河口沉积物中 15 种微量及常量元素的原子吸收分光光度法测定[J]. 分析化学, 1986, (6): 460-463.

[17] 曾美云, 何启生, 邵鑫, 等. 全自动石墨消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤和水系沉积物中稀土元素[J]. 岩矿测试, 2023, 42(3): 502-512.

[18] 黄开胜, 徐董育, 陈树娣, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定 E10 乙醇汽油中的钠和锌[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(3): 973-977.

[19] Baes A U, Bloom P R. Diffuse reflectance and transmission Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids[J]. Soil Science Society of America Journal, 1989, 53(3): 695-700.

[20] Mecozzi M, Pietrantonio E. Carbohydrates proteins and lipids in fulvic and humic acids of sediments and its relationships with mucilaginous aggregates in the Italian seas[J]. Marine Chemistry, 2006,

- 101(1/2):27-39.
- [21] Yang M, Wang H B, Ning P Y, *et al.* Extracting of humic acid from swampy soil by dilute base [J]. *Chemical World*, 2002, 43(7): 351-353.
- [22] 谢群, 郭楚玲, 党志, 等. 雷州半岛近海沉积物中腐殖质的分布和腐殖酸特性研究[J]. *热带海洋学报*, 2016, 35(4): 112-121.
- [23] 彭龙贵, 陈姝杉, 程焕全, 等. 煤矸石中腐殖酸的提取[J]. *化工环保*, 2023, 43(3): 359-364.
- [24] 郭雅妮, 马畅柠, 惠璠, 等. 风化煤中腐殖酸的提取及其性能表征[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(5): 3153-3160.
- [25] 张凯璇, 张翅鹏, 吴攀, 等. 铁还原菌对土壤胶体吸附与释放砷的影响[J]. *地球与环境*, 2023, 51(1): 108-116.
- [26] Ye Z, Xu D, Zhong J, *et al.* Influence of soil colloids on the transport of Cd²⁺ and Pb²⁺ under different pH and ionic strength conditions [J]. *Agronomy*, 2024, 14(2): 352.
- [27] Asahi R, Mmorikawa T, Ohwaki T. Visible-light Photocatalysis in Nitrogen-doped Titanium Oxides[C]. //200th Meeting of the Electrochemical Society (Abstracts), 2001.
- [28] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y, *et al.* Visible-light-active titanium oxide photocatalyst by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping[J]. *Applied Catalysis B*, 2003, 42(4): 403-409.
- [29] John H M, Sv F. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic [J]. *Nature*, 1988, 331(6154): 341-343.
- [30] Thurman E M, Malcolm R L. Preparative isolation of aquatic humic substances [J]. *Environmental Science & Technology*, 1981, 15(4): 463-464.
- [31] Hill J, Byars E A, Sharp J H. An experimental study of combined acid and sulfate attack of concrete [J]. *Cement & Concrete Composites*, 2003, 25(8): 997-1003.
- [32] 夏明明, 刘佳, 吴萌, 等. 含钙添加剂处理下不同秸秆腐解产物可溶性有机质三维荧光特征变化[J]. *光谱学与光谱分析*, 2024, 44(1): 118-124.
- [33] 张文杰, 蒋峰永. 可溶性有机质对土壤胶体可移动性影响试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2021, 43(11): 2013-2019.
- [34] Yingnan W, Lingjian K, Meiling W, *et al.* Study on the effect of KMnO₄-modified humic acid residues on the removal of Hg(II)/Pb(II) from solution [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 69.
- [35] Peng Z, Zhanbin H, Ping W, *et al.* Two recyclable and complementary adsorbents of coal-based and bio-based humic acids: High efficient adsorption and immobilization remediation for Pb(II) contaminated water and soil [J]. *Chemosphere*, 2023, 318: 137963.
- [36] 江建斌, 鞠振宇, 梅皓天. 不同淋洗剂对污染土壤重金属形态分布的影响研究[J]. *上海国土资源*, 2022, 43(1): 49-52.
- [37] 可欣, 李培军, 张昀, 等. 酒石酸淋洗过程中重金属形态变化[J]. *辽宁工程技术大学学报(自然科学版)*, 2008, 27(z1): 289-291.
- [38] 张昊, 樊文华, 田剑, 等. 不同改良剂施用量和次数对黄土区煤矿复垦土壤团聚体和有机碳含量的影响[J]. *应用与环境生物学报*, 2023, 29(4): 987-993.
- [39] Wei Y, Wu X, Zeng R, *et al.* Spatial variations of aggregate-associated humic substance in heavy-textured soils along a climatic gradient [J]. *Soil and Tillage Research*, 2020, 197(1): 104497.
- [40] Tomazelli D, Peron R A D S, Mendes S D C, *et al.* Plant diversity and root traits shape rhizosphere microbial communities in natural grasslands and cultivated pastures [J]. *Rhizosphere*, 2024, 29: 100864.
- [41] Zheng X, Chen J, Liu J, *et al.* Effect of nitrogen addition on tiger nut (*Cyperus esculentus*.) rhizosphere microbial diversity and drive factions of rhizosphere soil multifunctionality in sandy farmland [J]. *Agronomy*, 2024, 14(2): 81-87.
- [42] Ahmad N A H, Husin N B, Noh N I M, *et al.* Enhancing biocement precipitation potential of locally isolated soil ureolytic bacteria using seawater [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2024, 96: 73-77.
- [43] Gao Y, Zhang Y, Wang H, *et al.* Improving the key enzyme activity, conversion intensity, and nitrogen supply capacity of soil through optimization of long-term oilseed flax rotation planting patterns in dry areas of the loess plateau of China [J]. *Agronomy*, 2024, 14(2): 71-82.
- [44] Kinga J, Zofia O, Sonia P. Watercress (*Nasturtium officinale*) as a novel plant-based alternative to synthetic soil urease inhibitor sources [J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2023, 23(3): 4212-4217.
- [45] 黄兆玮, 董磊, 王趁义, 等. 新型脲酶抑制剂对土壤脲酶活性和土壤微生物量的影响[J]. *中国水土保持科学(中英文)*, 2021, 19(5): 99-105. ■
-
- (上接第201页)
- [10] Peng B, Heruishi, Huiember, *et al.* Overcoming thermodynamic limitations in dimethyl carbonate synthesis from methanol and CO₂ [J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148(7): 1914-1919.
- [11] Liu M, Konstantinova M, Negahdar L, *et al.* The role of Zn in the sustainable one-pot synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide, methanol and propylene oxide [J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 231: 116267.
- [12] 肖二飞, 钱胜涛, 王佳欣, 等. 碳酸二甲酯合成技术进展[J]. *广东化工*, 2023, 50(11): 73-75.
- [13] 桂新胜, 曹发海, 刘殿华, 等. 超临界条件下二氧化碳与甲醇直接合成碳酸二甲酯[J]. *高校化学工程学报*, 1998, (2): 152-156.
- [14] 郭琳, 韩艳辉, 袁秋华, 等. 碳酸二甲酯工业合成技术与市场现状浅析[J]. *合成纤维*, 2022, 51(9): 7-11.
- [15] 李梦颖. 甲醇钾催化合成碳酸二甲酯工艺研究及流程模拟[D]. 天津: 天津大学, 2020.
- [16] Yang Z Z, Dou X Y, Wu F, *et al.* NaZSM-5-catalyzed dimethyl carbonate synthesis via the transesterification of ethylene carbonate with methanol [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2011, 89(5): 544-548.
- [17] 李柏春, 高永宽, 王晓文, 等. 酯交换法合成仲丁醇的动力学研究[J]. *化学工程*, 2016, 44(9): 49-54.
- [18] 张学玲. KF/γ-Al₂O₃ 催化碳酸乙烯酯与甲醇酯交换及响应曲面法分析[D]. 天津: 河北工业大学, 2021.
- [19] Bristow P A, Tillett J G. Transesterification of cyclic esters [J]. *Tetrahedron Letters*, 1967, 8(10): 901-903.
- [20] Knifton J F, Duranleau R G. Ethylene glycol-dimethyl carbonate co-generation [J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1991, 67(3): 389-399. ■