腐殖质在工业污染场地土壤修复中的应用综述

徐正国 1，唐秋萍 2，王 颖 1 [[1]](#footnote-2) [[2]](#footnote-3)

(1. 江苏测润环境工程有限公司，江苏 南京 210008；2. 南京国环科技股份有限公司，江苏 南京 210008)

摘 要：随着城市化发展和产业结构调整，大量遗留的工业污染场地对生态环境和人类健康构成严重威胁，新的修复技术 和修复材料亟待开发，腐殖质作为天然有机材料对污染场地土壤修复的作用已经引起研究人员的广泛关注。综述了土壤腐 殖质的结构与性质、分离与纯化方法，在此基础上阐述了腐殖质在工业污染场地土壤修复，特别是有机污染物和重金属修 复中的作用，并介绍了腐殖质作为有机修复剂在土壤修复工程实践中的应用现状，最后提出腐殖质在土壤修复中还需要重 点研究的方向，以期为腐殖质作为新的工程材料在土壤修复中的开发利用提供理论基础和技术参考。

关 键 词：腐殖质；土壤修复；工业污染场地；重金属；有机污染物

中图分类号：X53 文献标识码：A 文章编号：0564-3945(2016)04- 1016-07

DOI: 10.19336/j.cnki.trtb.2016.04.37

徐正国，唐秋萍，王 颖.腐殖质在工业污染场地土壤修复中的应用综述［J］. 土壤通报,2016, 47(4): 1016- 1022

XU Zheng- guo, TANG Qiu- ping, WANG Ying. Application of Humus in Soil Remediation of Industrial Contaminated Sites ［J］.

Chinese Journal of Soil Science, 2016, 47(4): 1016- 1022

近年来，随着产业结构调整，城市布局改变，工业 企业搬迁遗留了大量的污染场地，制约了城市土地资 源再利用进程，场地修复迫在眉睫［1］。与其他类型的土 壤污染相比，工业场地污染程度高、老化时间长、难降 解特征明显，尤其是重金属和有机污染物，由于高风 险、持久性、降解率低的特点引起广泛关注，其去除机 理和技术手段是环境科学研究中的热点之一。

土壤修复技术方法有很多，客土法、换土法、化学 淋洗法、稳定固化法、原位化学氧化法等，每种方法都 有自身的优点和缺点。新的技术强调污染物的转化和 脱毒，例如，生物修复不仅成本低，而且能够原位修复， 并且永久消除污染物［2］。然而工业污染场地土壤通常 老化时间长，污染物进入亚微米及纳米级孔隙结构中， 孔隙尺寸小于微生物尺寸，污染物很难被微生物接触 和利用，生物可利用性低。又例如土壤淋洗技术，通过 清水或者表面活性剂将污染物洗脱，污染物去除率高 且价格低廉，处理土壤容量大，但是土壤淋洗技术受到 淋洗剂的选择限制，很可能损害土壤结构，同时造成二 次污染。此外，原位固化 / 稳定技术通过添加水泥等固 化材料或无机和有机改良剂，实现对土壤中污染物的吸 附沉淀，但是随着外界条件改变，生物有效性可能发生 变化，污染物活化从而再度危害环境。因此，选择合适的 土壤修复材料是控制修复技术效果的关键因素。

大量研究结果表明，向土壤中添加外源性腐殖质 可以改变污染物的生物可利用性。通过向土壤中添加 溶解性有机质，可以提高污染物在土壤溶液中的表观 溶解度，增强其迁移转化能力［3］。土壤淋溶实验表明，在 FDOM (溶解性富里酸持续淋溶条件下，土壤中多环 芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons,PAHS 的淋失 率能达到 92%左右［4］。另一方面，土壤中的污染物还能 以氢键、共价键等方式与腐殖质发生键合作用，从而抑 制污染物的迁移，使污染物在土壤中的稳定性更强，生 物可利用性更低［5］。

腐殖质作为一种天然有机质，其特定的结构性质 决定了在污染场地修复，尤其是重金属和有机污染物 修复中的重要作用，以腐殖质作为新的工程材料在土 壤修复方面具有广阔的应用前景。随着对腐殖质研究 的不断深入，目前已经取得了很多进展。因此，本文综 述了腐殖质的结构性质，各组分分离与纯化方法，阐述 了腐殖质在有机污染物和重金属修复中的作用机理， 及其在土壤修复中的应用现状，以期为研究开发新的 修复工程材料提供理论基础和技术参考。

1 腐殖质的结构与性质

土壤的组分包括有机质和粘土矿物，对污染物的 吸附行为通常是这两种组分共同作用的结果，并且以 腐殖质为主的有机质发挥主要作用。腐殖质是由动植 物残体在生物和非生物降解、缩合等作用下分解产生

的更加稳定的物质，在环境中广泛存在，土壤、水、沉积 物中腐殖质的碳含量大约占50% ~ 80%［6］。腐殖质的 来源不同，老化时间不同，分子量、结构特征、元素组 成、含量以及功能团位置都会有差异［7］。传统方法根据 腐殖质在不同酸碱条件下的溶解度将其分为三类：富 里酸（Fulvic acid, FA、胡敏酸（Humic acid, HA、胡敏 素（Humin, HU ［8］。其中，富里酸是指在任何pH条件下 都能溶于水的腐殖质组分;胡敏酸在pH <2的条件下 不溶于水,在较高pH条件下可溶于水;而胡敏素在任 何 pH 条件下都不能溶于水［9］。 由于可溶性的胡敏酸和 富里酸分子能够疏松粘土和紧实的土壤,将微量营养 元素输送给植物,保持土壤水分,促进植物生长,因此 引起了学者们的广泛关注,对它们的结构和理化性质 都有了全新的认识［10］。 而对于不溶性的胡敏素,由于其 本身化学结构复杂,分离和纯化困难,难以测定与表 征,有关胡敏素的研究文献仅为腐殖质三种组分的 5% ~ 10%［11］。

土壤腐殖质主要由C、H、O、N、P、S等元素构成， 元素组成相对稳定，C占50%,H占5% JO占30%〜 50%，占 1% 〜4%，占 0% ~ 0.3%，S 占 1% ~ 2%［1役 土壤来源不同,腐殖化程度不同,元素组成也会有一些 差异,有研究［13表明，腐殖化程度越高,C含量越高,H、 O 含量越少。 马云飞等［14］研究发现不同类型的土壤腐 殖质的元素组成存在显著差异,C含量由高低依次为： 水稻土 >红壤 > 褐土；腐殖质各组分C含量也不一 致,表现为:胡敏素 > 胡敏酸 > 富里酸。Dekun Hou等［15］ 调查某河流中腐殖质分布情况发现，河流不同深度有 机碳的含量不同；胡敏素、胡敏酸、富里酸中的有机碳 含量也不一样，胡敏素占总有机碳（TOC 74%〜94% 左右。由此可见，不同来源、不同形成条件下，元素组成 都会有差异，腐殖质不同组分中元素组成也不一样。

腐殖质的化学结构一直是土壤学的研究重点之 一，对腐殖质的化学结构了解的越清楚，对其与污染物 的作用机制认识就越清晰。近年来，核磁共振光谱法的 广泛应用，结合红外光谱、扫描电镜等手段，腐殖质的化 学结构研究有了较快的发展［16］。 研究表明，富里酸包含 很多的酸性功能团，其酸度（900 〜1400 mmol （1 0 0g）- 1 比胡敏酸（400 〜 870 mmol （100g）-1 高很多，且氧原子 含量远远高于胡敏酸［10］；胡敏酸主要由芳香碳、侧链碳 组成，芳香碳有疏水性，侧链碳有亲水性，呈现疏松的 海绵孔状结构，其醌型羟基的含量比富里酸更丰富［17］； 胡敏素则含有较多的羧基、 碳水化合物和多糖等结合 在脂肪链上，并且含有一定量的甲基、醚、和酰胺等基 团［18］。Wright和Schnitzer［19］还发现“与胡敏酸相比“胡敏 素具有的芳香碳较少，而脂肪族碳更多，胡敏素中的羧 基和羰基含量也明显低于同一来源的胡敏酸，这些结 构都决定了腐殖质的性质。

2 土壤腐殖质的分离与纯化

土壤中的腐殖质一部分以游离态的酸和盐类存 在，但大部分以凝胶状与无机矿物紧密结合，形成有机 - 无机复合体，增加土壤颗粒的持水性［17］。 由于缺乏先 进的原位分析技术手段，对土壤腐殖质进行研究之前， 必须先把它提取出来，进行分组与纯化［20］。

从 1839 年瑞典的 Berzelius 分离得到第一批腐殖 质，科学家一直致力于腐殖质提取方法的研究，理想的 提取方法应该满足四个要求：分离后不改变腐殖质的 性质；提取的组分中没有无机干扰物，如粘土或多价阳 离子；提取完全，保证能够代表整个分子量范围内的组 分；提取方法适用于所有土壤。由于土壤中的碳水化合 物、脂质、蛋白质、芳香分子等干扰成分多，到目前为 止，还没有一个标准方法。 提取方法不一样，腐殖质的 结构可能完全不一致，得到的数据难以进行对比，例如 相对于经典提取方法，连续碱式提取技术分离条件温 和，能够更好的保留土壤腐殖质的自然结构特征，对腐 殖质的表征更有利［21］。因此国际腐殖质协会IHSS提出 了一个参考方法，目前，大多数实验室分析都是基于该 种方法进行，并根据实际情况作适当改进。 图 1 为 IHSS 提取方法的简化流程图［22］。

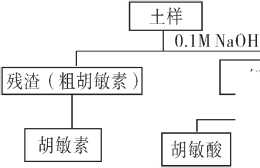
胡敏酸和富里酸的提取通常采用NaOH试剂，也 是最有效的提取方式［20］。 根据上述提取方法得到的胡 敏酸通常还含有一些干扰物质，如碳水化合物、 脂肪 酸、氨基酸［23］。 根据文献报道［22］，胡敏酸中的非腐殖质 类有机质可以用乙醚和苯去除；胡敏酸中的无机胶体 可以用胶体絮凝沉淀的方法去除；而无机金属阳离子 可以用胡敏酸反复沉淀的方法去除；无机阴离子可以 用离子水渗析法去除。

图 1 土壤腐殖质提取过程简化流程图

Fig. 1 Simplified process of soil humus extraction

~~| HC1 pH^l~~ i XAp\_8 树脂

胡敏酸+富里酸

富里酸

富里酸的纯化通常采用XAD- 8、PVP或者其他类 似的树脂进行处理，采用树脂纯化的方法能够有效去 除粗富里酸组分中的盐和水溶液，但同时也可能会去 除亲水性富里酸［24］。Kuwatsuka等回发现亲水性富里酸 是森林棕壤的富里酸组分中的主要部分， Hiradate 等［26］ 提出了 PPT方法，成功的回收了亲水性富里酸。

富里酸和胡敏酸提取后的残渣通常认为是粗胡敏 素，粗胡敏素中大部分物质为无机矿物，胡敏素只占很 少部分［27］。胡敏素与无机组分以氢键和共价键的方式 链接，因此必须用溶剂有效破坏之间的键合作用。经典 方法采用 HF/HCL （氢氟酸 / 盐酸）的混合溶液进行多 次处理，使得灰分最后达到可接受水平。Kiyoshi Tsutsuki等㈣分别利用HF/HCL和DMSO （二甲基亚 砜）两种方式对火山灰和泥炭中的胡敏素进行提取，发 现 HF/HCL 处理法可以回收 35% ~ 86%的有机碳， DMSO 处理法可以获得 9% ~ 22%的有机碳。 3 腐殖质在工业污染场地土壤修复中

的作用

1. 腐殖质与有机污染物的相互作用
2. 腐殖质对有机污染物的吸附作用 腐殖质是 区域生态系统中最丰富的有机质形式，能够与农药、除 草剂、多环芳烃、多氯联苯等有机污染物通过疏水性吸 附、共价吸附、氢键作用、电荷转移、配位交换等方式产 生作用行为，从而影响污染物在土壤中的迁移、转化、 生物降解、残留等过程［29］。

腐殖质对有机污染物的吸附 / 解吸行为是控制有 机污染物在土壤中作用的关键因素。早期研究者提出 了双模式吸附模型，将土壤有机质分为两个性质不同 的区域“，玻璃相”吸附域和“橡胶相”吸附域，胡敏素是 玻璃态刚性有机质的主要化学组分，有机污染物通常 表现为非线性、竞争性吸附行为，橡胶态非刚性有机质 的主要组成成分是胡敏酸和富里酸，对有机污染物的 吸附行为通常表现为线性、快速吸附特征［30］。近年来国 内外研究焦点都集中在探讨腐殖质的化学结构与有机 污染物吸附作用的关系，核磁共振光谱学研究表明，芳 香族成分可能是玻璃态刚性有机质，能够强化对 PAHs 类有机污染物的吸附［31］；非离子型杀虫剂的吸附 也强烈依赖于腐殖质中芳香族成分含量网;A.Muscolo 等［33］研究表明，腐殖质中疏水性的脂肪碳键对非极性 的有机污染物具有较强的吸附能力，说明脂肪族成分 在吸附中也具有重要作用；Adi Oren等网在研究河流 沉积物对 PAHs 的吸附 / 解吸行为时发现，有机质中 脂肪族和芳香族的含量共同支配吸附作用，而玻璃态 刚性有机质是非线性吸附的主导因素。腐殖质的吸附 由芳香族成分或脂肪族成分控制还没有定论，也有学 者指出，腐殖质的吸附能力实际上与它自身的极性相 关，脂肪族含量丰富的腐殖质表现出较高的吸附能力， 与它含有较少的极性基团相关，同样，富含芳香族成分 的腐殖质，其极性越弱，吸附能力越强［35,36］。腐殖质不是 单一的个体，多种作用力共同支配完成了腐殖质对有 机污染物在土壤中的吸附机理。腐殖质对有机物的吸 附性能，使得污染物紧紧团聚在腐殖质分子的周围或 者以孔隙填充方式束缚在腐殖质的刚性结构中，从而 减少了土壤中有机污染物的迁移，避免了对地下水的 污染，起到了固化 / 稳定的作用［37］。

3.1.2 腐殖质对有机污染物的表面增溶作用 表面 活性剂增溶技术是一种常用的修复技术，其关键不仅 需要提高污染物的溶解度，还要降低表面活性剂的使 用剂量，避免可能产生的二次污染。腐殖质作为天然有 机材料受到越来越多的关注，不但具有表面活性增溶 作用，还能提高土壤肥力，促进微生物对土壤中有机污 染物的降解。以胡敏酸和富里酸为主的腐殖酸在不同 的 pH 条件下大都能溶于水，且腐殖酸中含有多种活 性官能团，决定了腐殖酸具备亲水性和亲油性，能够有 效提高有机污染物的溶解性和迁移性［38］。在土壤中添 加腐殖酸，可以使有机污染物吸附到表面活性剂胶束 中或者单体上，从而使绑缚在土壤中的污染物洗脱到 液相环境中，提高脱附率，促进污染物在土壤中的可移 动性，增强污染物的表观溶解度，最终达到增强生物有 效性的目的［39~41］O Pellegrino Conte等倒在修复意大利前 ACNA 化工厂（萨沃纳）附近的高污染场地时，首次将 胡敏酸作为表面活性剂，应用在高度污染的土壤淋洗 中，淋洗效率高达 90%，与人工合成表面活性剂相当; 闫端［42］向高浓度 PAHs 污染土壤中添加胡敏酸，结果 也显示 PAHs 的解吸效果随着胡敏酸浓度的增加而增 加。有学者向十二烷基苯磺酸钠（LAS、十二烷基硫酸 钠（SDS、十二烷基磺酸钠（SAS三种阴离子表面活性 剂中添加腐植酸钠，结果黄土中柴油的解吸率增大 1.6 倍左右，去除率最高达到 63%［43］;还有研究人员比较了 腐殖酸和 SDS、 鼠李糖脂多种表面活性剂对加油站地 下油污土壤的修复，实验表明相对于蒸馏水，表面活性 剂的去除效果更好，腐殖酸的除油率为 56.6%，其他两 种分别为 57.1%、61.4%，相对于其他两种表面活性剂， 腐殖酸更易于生物降解，可以作为一种理想的化学表 面活性剂的替代品来处理油污染比较严重的土壤［44］。 目前，研究较多的是人工合成表面活性剂，但是这类活 性剂通常容易与土壤表面吸附，并使微生物中毒降低 污染物的降解效率，同时造成二次环境污染。与人工合 成的表面活性剂相比，有机活性剂不仅洗脱效率相当， 且更具有环保意义，异地修复后残留在土壤中的腐殖 质还能够加剧土壤中微生物的活动，增强生物固氮作 用，促进作物生长，有助于土壤进一步自身复原［45］。

此外，研究人员还发现腐殖质对土壤中的有机污 染物具有氧化还原作用。腐殖质中含有羧基、羟基、羰 基等多种功能团，其中一些功能团具有可逆性的氧化 还原和离子交换功能，腐殖质能够将电子从还原态的 化合物转移到芳香族化合物等有毒有机污染物上，将 这些有机污染物降解，产生醇类和酚，降低土壤中有机 污染物的含量［45,46］。

3.2 腐殖质与重金属的相互作用

3.2.1 腐殖质对重金属的吸附作用 重金属 Hg、Pb、 Cr、Cd、As 等是环境中最重要的一类污染物，通过直接 或间接影响破坏生态环境，造成难以修复的损伤［47］。修 复土壤重金属污染的途径主要有两种：①从土壤中彻 底去除重金属;②改变重金属在土壤中的存在形态，使 其固化稳定，降低在土壤中的迁移性和生物有效性［48］。 前者主要的修复技术有：换土法、异位挖掘、土壤淋洗 等工程措施，后者主要通过化学方法将污染物稳定在 原地。相对于前者，后者更容易操作，且修复时间短、费 用低、适用范围广。土壤中的腐殖质与重金属有很强的 亲和力，能够吸附土壤中的重金属离子，形成螯合物， 使污染物有力的吸持固定在土壤颗粒上，降低其迁移 性，因此可以作为一种新型的稳定固化材料开发应用 在重金属污染土壤修复实践中［49］。

腐殖质与重金属离子之间的相互作用，已经成为 国际土壤学的研究热点之一。腐殖质是一种带电荷的 高分子有机聚合胶体，对环境中的很多重金属离子具 有很强的结合能力［50］。腐殖质中含有羧基、羟基、羰基、 氨基等多种活性官能团，具有很高的化学活性，能够与 土壤中的重金属发生络合、螯合等化学反应，使水溶态 和交换态的金属离子减少，形成难溶性盐类，增加碳酸 盐结合态和氧化物结合态金属离子的含量，从而抑制重 金属的迁移，使重金属在土壤中的稳定性增强，金属离 子在土壤中的毒性、活性和生物可利用性显著降低［51］。 王丹丽等［52］研究了腐殖质对 Pb2+、Cu2+、Zn2+、Cd2+ 四种 重金属离子的吸附作用，结果表明，吸附率均可达到

95%以上；Gardea等网利用从苔藓泥炭中提取的胡敏 素和胡敏酸对重金属铜进行吸附实验，吸附量结果为： 胡敏酸＞胡敏素 ＞泥炭；章明奎等［54］研究表示土壤中 一些颗粒态有机质对重金属也具有较高的吸附潜能， 移去颗粒态有机质将显著降低土壤对重金属的吸附， 增强土壤中重金属淋失的风险。此外，有学者指出，腐 殖质三种组分对重金属离子的吸附性能也表现的不一 致，其中，胡敏酸和富里酸属于溶解性酸，所含的功能 团多，对重金属阳离子的吸附量很高，富里酸与重金属 离子吸附后形成水溶性的络合物，容易在土壤溶液中 流动迁移，这也是富里酸能够作为淋洗剂的原因之一。 胡敏酸与重金属离子结合后更容易形成稳定、难溶的 絮凝态络合产物，不易被植物和微生物吸收，使土壤既 保持了有机碳和养分，又吸持了有毒的重金属离子。而 胡敏素由于富含玻璃态刚性有机碳，一旦吸持重金属 污染物，形成的螯合、络合产物会十分稳定的固持在土 壤中，且由于胡敏素本身的不溶性，也不会轻易发生迁 移，因此，胡敏素对土壤中的重金属离子具有良好的稳 定 / 固化作用 ［18］。

3.2.2 腐殖质对重金属的氧化还原作用 依靠其自身 的结构特点，腐殖质在土壤中还表现出一定的氧化还 原能力，向土壤中添加外源性的腐殖酸，可以与土壤溶 液中的重金属离子结合形成硫化物沉淀，从而降低金 属离子的毒性叭 早在1974年开始,Zildgyi［55］就测得了 腐殖酸的标准氧化还原电位，从理论上证实腐殖酸的 能够将重金属等污染物氧化还原，影响它们的生物毒 性和迁移性。研究表明利用腐殖质作为电子传递的中 间体，微生物传递电子的速率比直接将电子传递给

Fe3+氢氧化物至少快27倍多，还原水铁矿的速率也比 直接还原的速率至少快7倍以上。研究还发现腐殖质 本身能还原无定型Fe3+矿物(针铁矿和赤铁矿等，并 且在有氧环境中，该还原过程也依然能够正常发生［56〜58］。 Bauer等［59］研究也发现即使将还原态的胡敏酸经过曝 氧处理后，仍然保留着还原基团，且还原能力比胡敏酸 的本底还原能力更高。在氧化还原反应过程中，腐殖酸 将重金属离子还原，形成稳定的螯合物，其根本原因是 腐殖质含有醌、酚等基本官能团，尤其是醌类基团在电 子传递中发挥重要作用，还原态醌基团是腐殖质的还 原能力的来源。作为氧化还原中间体，在氧化态时，腐 殖酸会结合电子，转化成还原态的羟醌，然后通过电子 转移使金属离子还原，还原后的腐殖酸又重新转化为 氧化态，这样周而复始地持续还原金属离子，减少重金 属离子的迁移［45,47］。

4 腐殖质作为有机修复剂在工业污染 场地土壤修复中的应用现状 基于腐殖质与污染物的作用原理，腐殖质作为有 机修复剂在工业污染场地土壤修复中的应用主要包括 两方面：

(1 利用腐殖质的疏水性质作为天然表面活性剂 修复土壤。工业污染场地通常表现为污染程度高，老化 时间长，生物有效性低，生物降解难度大的特征。在众 多土壤修复技术中，向土壤中添加外源性腐殖质，对处 理此类污染场地均表现出较好的去除效果。腐殖酸的 表面活性能力能够有效降低有机污染物与土壤的吸 附，使得PAHs、重金属、二噁英等能够从土壤中解吸 出来并实现修复。已有的应用有:Apostolos Giannis等[60] 将十二烷基硫酸钠 SDS 和胡敏酸 HA 作为表面活性 剂应用在镉污染土壤电动修复中，结果显示镉的去除 率超过 90%;Akira Sawada 等[61]在修复被 Cu(OX)2 污染 的粘土时，比较了添加 HA 与没有添加 HA 情况下电 动修复的效果，结果采用 HA 作为表面活性剂，去除率 提高了三倍;PIERLUIGI QUAGLIOTTO等[62]也证明堆 肥过程中分离出的腐殖质不仅表现出很好的表面活性 剂性质，并且可以作为低成本、有竞争力的生物表面活 性剂开发利用*；*Pellegrino Conte等何研究修复位于意大 利北部的原 ACNA 化工厂周围的严重污染地时发现， 天然腐殖酸溶液能够增强微生物活性，他们利用腐殖 质对土壤中的 PAHs 进行淋洗，结果表明污染物去除 率达到 90%。

相对于合成表面活性剂，腐殖质既有环保、安全的 性能，又能提高淋洗土壤中的生物活性，同时残留在土 壤中的腐殖质还能促进植物的生长，有助于处理后的 土壤得到充分恢复，因此是一个具有独特优势的选择。

(2 利用腐殖质的吸附机理作为固化稳定介质，降 低污染物在土壤中的迁移性。Burlakovs等[63]研究发现 利用腐殖质在环境中的高稳定性作为修复介质，添加 到土壤中，腐殖质能够与重金属离子结合，改变其在土 壤中的赋存形态，形成不可生物利用的稳定形式，修复 后，稳定在土壤中的重金属 Cu 和 Pb 均达到 80%; Filomena Sannino 等[64]在修复意大利北部老工业区时， 向土壤中添加外源性胡敏酸，结果表明，第一次修复后 可提取的有机污染物降低了 70% ~ 90%，腐殖质对降 低重度污染土壤的毒性，抑制污染物在环境中的迁移 具有显著效果;Shi等丽利用沸石与胡敏酸协同修复铅 污染土壤，结果发现二者协同修复后土壤中铅的可提 取率比只用沸石修复明显降低，尤其是高浓度污染区 域，效果更显著。

综上所述，腐殖质在土壤修复，尤其是工业污染场 地这类污染程度高、老化时间长、生物可利用性低的区 域，具有很高的开发应用价值，然而，目前关于腐殖质 的研究，大多集中在其化学结构与土壤中有机污染物 和重金属的作用机理上，实际工程中的应用研究还很 少，而且以国外为主。随着我国土壤修复的逐步发展， 新的修复技术和工程材料的开发，腐殖质对土壤修复 的价值将逐渐凸显，有待研究人员开发运用在工业污 染场地土壤修复实践中。

5 研究展望

腐殖质作为一种新型的有机修复材料，其在污染场 地修复工程中的开发利用价值已经开始受到广泛关注。 但是腐殖质是一个复杂的有机化合物，其在土壤修复和 环境治理中的应用还有很多问题有待进一步探索。

首先，对于土壤腐殖质的提取和纯化，各个研究者 采用的方法和技术都不一致，国际上还没有统一的标 准方法，研究结果势必会存在差别，没有可比性，因此 对于这些方法，还应该加强比较和验证，以寻求统一的 标准方法，提高实验结果的准确性。

其次，由于缺乏先进的原位分析技术，腐殖质的化 学组分和结构对土壤中污染物的吸附机理还不确定， 特别是胡敏素，作为土壤中污染物的主要发生域，它的 组成结构对污染物的作用机制发挥着至关重要的影 响，而腐殖质与污染物的作用机理是修复工程材料开 发的理论依据，有待科研工作者的深入研究。

最后，以腐殖质为材料开发的天然表面活性剂还 处在试验阶段，基于腐殖质强有力的吸附特性研发的 工程材料也有待开发。这些对污染场地修复和环境治 理都有着极其重要的意义。

参考文献：

[ 1 ] 李玉双, 胡晓钧, 宋雪英, 孙铁珩, 侯永侠. 城市工业污染场地土 壤修复技术研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2012, 40 (10): 6119 - 6122.

[ 2 ] PELLEGRINO CONTE, ANNA AGRETTO, RICCARDO SPACCINI, et al. Soil remediation:humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils [J]. Environmental Pollution, 2005, (135): 515 - 522.

[ 3 ] PARIA S. Surfactant- enhanced remediation of organic contaminated soil and water [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2008, 138(1): 24 - 58.

[4 ] 韦 婧, 宋 静, 黄玉娟, 等. 溶解性富里酸对土壤中多环芳烃 迁移的影响[J]. 土壤学报，2013, 50(2): 230 - 236.

[5] DERCOV魣 K, SEJ 魣 KOV 魣 Z, SKOKANOV 魣 M, et al.

Bioremediation of soil contaminated with pentachlorophenol (PCP) using humic acids bound on zeolite[J]. Chemosphere, 2007, 66(5): 783 - 90.

[6 ] OMSFILIPE,MMVIDAL,ACDUARTE,etal. Adsorption- Desorption Behavior of Thiram onto Humic Acid [J]. J Agric Food Chem, 2009, 57: 4906- 4912.

[ 7 ] JEFFREY S GAFFNEY, NANCY A MARLEY, SUE B CLARK. Humic and Fulvic Acids and Organic Colloidal Materials in the Environment [M]. American Chemical Society: Washington, DC, 1996.

[8 ] F J STEVENSON . Humus Chemistry: Genesis , Composition ,

Reactions[M]. Wiley, New York, 1994, 1 - 433.

1. LUC TREMBLAY, JEAN-PIERRE GAGN魪.Distribution and biogeochemistry of sedimentary humic substances in the St. Lawrence Estuary and the Saguenay Fjord, Que bec [J]. Organic Geochemistry, 2007, (38): 682 - 699.
2. ELADIA M PENA-”魪NDEZ, JOSEF HAVEL, JlH魱 PATOCKA. Humic Substances- compounds of still unknown structrue: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine [J]. Journal of applied biomedicine, 2005, (3): 13 - 24.
3. 张晋京, 窦 森. 土壤胡敏素研究进展 [J]. 生态学报, 2008, 28 (3): 1229 - 1239.
4. 熊 毅, 李庆逵. 中国土壤(第二版 [M]. 北京:科学出版社, 1990, 17 - 23.
5. 朱育华，李仲谨，郝明德，等.腐殖酸的研究进展[J].安徽农业科 学, 2008, 36(11): 4638 - 4639, 4651.
6. 马云飞, 尹启生, 张艳玲, 等. 我国浓香型烟区土壤腐殖质组成 特征[J]中国烟草科学，2011, 32(5): 10 - 13.
7. DEKUN HOU, JIANG HE, CHANGWEI *LtJ*譈，et al. Spatial Distributions of Humic substances and evaluation of sediment organic index on Lake Dalinouer, China [J]. Journal of Geochemistry, 2014:1 - 13.
8. 刘亚子, 高占启. 腐殖质提取与表征研究进展 [J]. 环境科技, 2011, 24(1): 76 - 80.
9. R DE JONGI, C A CAMPBELL, W NICHOLAICHUK. Water retention equations and their relationship to soil organic matter and particle size distribution for disturbed samples [J]. Can. J. Soil Sci, 1983, (632):291 - 302.
10. 朱 燕, 代静玉. 腐殖物质对有机污染物的吸附行为及环境学意 义[J]. 土壤通报，2006, 37(6): 1224 - 1230.
11. 朱 燕. 土壤胡敏素的结构特征及其对多环芳烃(菲 吸附、解吸 机理的研究[D].江苏：南京农业大学，2006.
12. M LEVESQUE, M SCHNITZER. The extraction of soil organic matter by base and chelating resin [J]. Canadian Journal of Soil Science, 1967, 47: 76 - 78.
13. L T SHIRSHOVA, A L KHOLODOV, B N ZOLOTAREVA, et al. Yermolayev Fluorescence spectroscopy studies of humic substance fractions isolated from permanently frozen sediments of Yakutian coastal lowlands[J]. Geoderma, 2009, (149): 116- 123.
14. 马连刚, 肖保华. 土壤腐殖质提取和分组综述 [J]. 矿物岩石地球 化学通报, 2011, 30(4): 465 - 471.
15. PIERLUIGI GENEVINI, FABRIZIO ADANI, ADRIE H M VEEKEN, et al. Qualitative Modifications of Humic Acid- Like and Core- Humic Acid- Like during High- Rate Composting of Pig Faeces Amended with Wheat Straw[J]. Soil Sci. Plant Nutr, 2002, 48(2): 143 - 150.
16. SYUNTARO HIRADATE, TAKUYA YONEZAWA, HIROSHI TAKESAKO . Fine fractionation and purification of the fulvic acid fraction using adsorption and precipitation procedures [J ] . Soil Science and Plant Nutrition , 2007, (53): 413 - 419.
17. SHOZO KUWATSUKA, AKIRA WATANABE, KAZUHITO ITOH, et al. Comparison of two methods of preparation of humic and fulvic acids, IHSS method and NAGOYA method [J]. Soil Sci.

Plant Nutr, 1992, 38 (1): 23 - 30.

1. SYUNTARO HIRADATE, TAKUYA YONEZAWA, HIROSHI TAKESAKO. Isolation and purification of hydrophilic fulvic acids by precipitation[J]. Geoderma, 2006, 132: 196 - 205.
2. BAOSHAN XING, JOSEPH J. PIGNATELLO. Dual- mode sorption of low- polarity compounds in glassy poly (vinylchloride) and soil organic matter[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31: 792 - 799.
3. KIYOSHI TSUTSUKI, SHOZO KUWATSUKA. Characterization of humin- metal complexes in a buried volcanic ash soil profile and a peat soil[J]. Soil Sci. Plant Nutr, 1992, 38 (2): 297 - 306.
4. SCHULTENH . Interactions of dissolved organic matter with xenobiotic compounds: molecular modeling in water [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, 18 (8): 1643 - 1655.
5. BILL W BOGAN, WENDY R SULLIVAN. Physicochemical soil parameters affecting sequestration and Mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil [J].Chemosphere, 2003, 52: 1717 - 1726.
6. CHIOU CT, MCGRODDY SE, KILE DE. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments [J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(2): 264 - 269.
7. AHMAD R, KOOKANA RS, ALSTON AM. The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides,1.Relationship with carbon chemistry and determined by 13C CPMAS NMR spectroscopy [J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35 (5): 878 - 884.
8. A MUSCOLO, M SIDARI, S NARDI. Humic substance : Relationship between structure and activity. Deeper information suggests univocal findings [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 129: 57 - 63.
9. ADI OREN, BENNY CHEFETZ. Sorption- desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream and downstream river sediments[J]. Chemosphere, 2015, 61: 19 - 29.
10. KAIJUN WANG, BAOSHAN XING. Chemical extractions affect the structure and phenanthrene sorption of soil humin[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 8333 - 8340.
11. HU W G, MAO J, XING B. Poly (methylene) crystallites in humic substances detected by nuclear magnetic resonance [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34 (3): 530 - 534.
12. ELIZABETH A GUTHRIE, JAQUELINE M BORTIATYNSKI, JASPER D H VAN HEEMST, et al. Determination of [13C] pyrene sequestration in sediment microcosms using flash pyrolysis and 13CNMR[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33 (1): 119 - 125.
13. 吴应琴. 表面活性物质对多环芳烃的增溶作用及微生物可利用性 的影响[D].甘肃：西北师范大学，2007.
14. 陈宝梁, 朱利中, 陶 澍. 非离子表面活性剂对菲在土土壤界面 吸附行为的影响[J].环境科学学报，2003, 23(1): 1 - 5.
15. 王宏光, 郑连伟. 表面活性剂在多环芳烃污染土壤修复中的应用 [J]. 化工环保, 2006, 26(6): 471 - 474.
16. 刘魏魏, 尹 睿, 林先贵. 生物表面活性剂强化微生物修复多环 芳烃污染土壤的初探[J]. 土壤学报，2010, 7(6): 1118 - 1125.
17. 闫 端. 腐植酸与表面活性剂的交互作用及其对多环芳烃污染土 壤的修复机理研究[D].北京：华北电力大学，2014.
18. 王海涛, 朱 琨, 魏 翔, 等. 腐殖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.
19. 练湘津, 刘云国, 曾光明, 等. 腐殖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.
20. 陈 静, 黄占斌. 腐植酸在土壤修复中的作用 [J]. 腐殖酸, 2014, (4): 30 - 34.
21. 刘晋湘.腐殖质对农残降解的作用研究[D].山东：中国海洋大学, 2005.
22. 侯博特，李婉玲.重金属离子与腐殖质的相互作用机理研究[J]. 农业与技术, 2014, 34(6): 47 - 48.
23. 刘文华, 李媛媛, 赵秋香, 等. 珠三角农用地土壤重金属污染治 理修复研究实践与展望[J].环境科技，2014, 27(6): 32 - 37.
24. 孙小峰, 吴龙华, 骆永明. 有机修复剂在重金属污染土壤修复中 的应用[J].应用生态学报，2006, 17(6): 1123 - 1128.
25. 陈 盈, 颜 丽, 关连珠. 不同来源腐殖酸对铜吸附量和吸附机 制的研究[J] 土壤通报，2006, 37(3): 479 - 481.
26. 茹铁军, 王家盛. 腐植酸与腐植酸肥料的发展 [J]. 磷肥与复肥, 2007, 22(4): 51 - 53.
27. 王丹丽, 王恩德. 针铁矿及腐殖质对水体重金属离子的吸附作用 [J]. 安全与环境学报, 2001, 1(4): 1 - 4.
28. GARDEA JL, TANG L, SALVADOR JM. Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of Sphagnum peat moss and its different humic substances [J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, (48): 191 - 206.
29. 章明奎, 郑顺安, 王丽平. 土壤中颗粒状有机质对重金属的吸附 作用[J]. 土壤通报，2007, 38(6): 1100 - 1104.
30. ZILAGYI M. Valency changes of metal ions in the interaction with humic acids[J]. Fue, 1974, 53(1): 26 - 28.
31. 江 韬. 胡敏酸氧化还原特性及其对汞非生物还原过程的影响研 究ID].重庆：西南大学，2012.
32. 李光林.腐殖质与几种金属离子的相互作用及影响因素研究[D].

重庆: 西南农业大学, 2002.

1. 张艳敏.胡敏酸对Hg(ll)的还原作用及其影响因素研究[D].重 庆: 西南大学, 2011.
2. BAUER I, KAPPLER A. Rates and extent of reduction of Fe(III) compounds and O2 by humic substances.Environmental Science and Technology, 2009, 43(13): 4902 - 4908.
3. APOSTOLOS GIANNIS, EVANGELOS GIDARAKOS, ANTIGONI

SKOUTA. Application of sodium dodecyl sulfate and humic acid as surfactants on electrokinetic remediation of cadmium- contaminated soil [J]. Desalination, 2007, (211): 249 -

260.

1. AKIRA SAWADA, SHUNITZ TANAKA, MASAMI FUKUSHIMA, et al. Electrokinetic remediation of clayey soils containing copper (II)- oxinate using humic acid as a surfactant [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, (B96): 145 - 154.
2. PIERLUIGI QUAGLIOTTO , ENZO MONTONERI , FULVIA TAMBONE, et al. Chemicals from wastes:compost- derived humic acid- like matter as surfactant[J]. Environ Sci Technol, 2006, (40): 1686 - 1692.
3. J BURLAKOVS, M KLAVIN, L OSINSKA AND O PURMALIS. The impact of humic substances as remediation agents to the speciation forms of metals in soil[J]. APCBEE Procedia, 2013, (5): 192 - 196.
4. FILOMENA SANNINO, RICCARDO SPACCINI, DAVIDE SAVY, et al. Remediation of highly contaminated soils from an industrial site by employing a combined treatment with exogeneous humic substances and oxidative biomimetic catalysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, (261): 55 - 62.
5. WEI-YU SHI, HONG- BO SHAO, HUA LI, et al. Co- remediation of the lead- polluted garden soil by exogenous natural zeolite and humic acids[J]. Journal ofHazardous Materials, 2009, (167): 136 - 140.

Application of Humus in Soil Remediation of Industrial  
Contaminated Sites

XU Zheng- guo1, TANG Qiu- ping2, WANG Ying1

(1. Jiangsu InveRem Environment Engineering Co., LTD, Nanjing 210008, China; 2. Naniing GuoHuan Science and  
Technology Co., LTD, Nanjing 210008, China

Abstract: With the development of urbanization a nd industrial structure adjustment, a large number of industrial contaminated sites left posed a serious threat to the ecological environment and human health. The new technologies and repair materials need to be developed urgently. The effect of humus as natural organic material on soil remediation of contaminated sites has caused more attention of researchers. In this paper, the structure and property, separation and purification methods of humic substances were summarized, and the mechanism of humic substances in soil remediation, especially in the organic pollutants and heavy metal remediation was described. Then the application of humus as organic material in soil remediation was introduced, and the key research direction in soil remediation was put forward, which provides theoretical basis and technical reference for the development and utilization of humus as new engineering materials in soil remediation.

Key words: Humus; Soil remediation; Industrial contaminated site; Heavy metals; Organic pollutants

[责任编辑：张玉玲]

1. 收稿日期：2015-06-18；修订日期：2015-11-29

   作者简介：徐正国(1981-),男，江苏省宜兴市人，硕士，工程师，主要从事污染场地调查及风险评估、污染场地修复工作。E-mail：[22707906@qq.com](mailto:22707906@qq.com) [↑](#footnote-ref-2)
2. 通讯作者： E - mail: [wangying217315@126.com](mailto:wangying217315@126.com) [↑](#footnote-ref-3)