

环境材料在农业生产及其环境治理中的应用*

黄占斌 孙在金

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院 北京 100083)

摘要 环境材料是具有最低环境负荷、最大使用功能的人类所需材料,近年在农业生产及其环境治理中的应用受到重视。在农业生产中,环境材料主要为改善土壤微生态和促进作物生长的环境材料,以及环境友好型的化肥、农药和地膜等新型农资材料;在农业环境治理中,主要为生态破坏和农业环境污染的治理材料。本文就环境材料内涵及其在农业生产和环境治理等方面的研究和应用进行分析,包括农业抗旱节水、土壤重金属污染治理和盐碱地土壤改良等3个方面。(1)环境材料在农业抗旱节水中的应用主要是土壤保水剂和作物叶面抗蒸腾剂。土壤保水剂作用机理包括自身吸水、保水和释水原理、促进土壤改良和保持原理、提高肥料和农药等农化产品利用效率原理、调节植物生理节水效应原理,其合成技术研究比较成熟,但还需加强应用技术研究;作物叶面抗蒸腾剂取得一些进展,但仍处试验阶段,仅黄腐酸类产品应用较快;(2)环境材料在土壤重金属污染治理中的应用研究广泛,生物修复和化学固化修复技术进展较快,但对环境材料修复重金属污染土壤的潜在风险研究不足;(3)环境材料在改良盐碱地中的应用主要是加钙环境材料(石膏)和加酸环境材料(腐植酸),这些环境材料与聚丙烯酰胺(PAM)结合效果较好。此外,本文指出了环境材料在农业生产及其环境治理中应加强的研究方向:一是应加强新型环境材料的研发;二是加强环境材料的应用基础研究与应用效果评价;三是加强环境材料与生物技术和农业工程技术的结合。

关键词 环境材料 土壤保水剂(SAP) 农业 y 环境治理 重金属污染 盐碱地改良

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3990(2013)01-0088-08

Application of environmental materials in agricultural production and environmental treatment

HUANG Zhan-Bin, SUN Zai-Jin

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

Abstract Environmental materials include the essentials for human beings with the least environmental load and highest use function. In recent years, a great deal of focus has been directed on environmental material application in agricultural production and environmental treatment. In agricultural production, environmental materials have been major actors for improving soil micro-environment and enhancing crops growth. It has also included development of environment-friendly chemical fertilizers, pesticides and cover films. In agro-environmental administration, the materials have been used in agro-ecological degradation and environmental pollution control. This paper introduced the connotation of environmental materials and analyzed research and application in agricultural production and the environmental treatment. These functions mainly included three aspects: agricultural drought resistance and water-saving, soil heavy metal pollution prevention and saline-alkali soil amendment. The application of environmental materials in agricultural drought resistance and water-saving was mainly in super absorbent polymer (SAP) of soil processes and leaf resistance transpirants. The four action principles of SAP included water absorption, retention and release; improving soil and water conservation; raising use efficiency of fertilizers, pesticides and other chemicals; and raising plant water-use efficiency by adjusting physiological functions on water balance. Synthetic technology of SAP had greatly advanced, while SAP application technology should be strengthened. Although leaf resistance transpirant technology had also advanced, research was still at trial stage and even only humic acid products had been used. Research and application of environmental materials in restoration of heavy metal polluted soil was relatively more extensive. Considerable progress had been made on bio-restoration and chemical solidification technologies.

* 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2011AA100503)和“十一五”国家科技支撑计划项目(2011AA100503)资助

黄占斌(1961—),男,博士生导师,教授,主要研究方向为土壤改良、环境材料和化学节水技术等。E-mail: zhuang2003@163.com

收稿日期: 2012-09-27 接受日期: 2012-09-28

Potential risks of environmental material applications in heavy metal polluted soil restorations were little studied. Application of environmental materials in saline-alkali soil improvements was mainly on calcium-containing materials (e.g., gypsum) and acid-containing materials (e.g., humic acid). Such improvement effects of these materials were much better when the materials were combined with polyacrylamide (PAM). In addition, this paper also pointed out three important research disciplines of environmental materials: enhancement of new forms of environmental materials, strengthening of applying fundamental and effect evaluation studies, and reinforcement of comprehensive research on environmental materials, bio-technology and agro-engineering technology.

Key words Environmental material, Super absorbent polymer, Agro-environmental treatment, Heavy metal pollution, Saline-alkali soil amendment

(Received Sep. 27, 2012; accepted Sep. 28, 2012)

1 环境材料与农业环境问题

环境材料(environmental materials)也称生态材料(eco-materials)或环境功能材料(environment functional materials), 20 世纪 90 年代日本东京大学山本良一教授首次提出, 之后世界各国科学家讨论完善^[1]。目前基本认为环境材料是指在加工、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。环境材料具有 3 个主要特点: 一是先进性, 也就是主要的功能性; 二是环境协调性(优先争取目标), 包括减小材料生产中资源和能源的消耗、温室气体排放, 增加废弃物再生循环, 是 21 世纪新材料的一个基本性能要求; 三是舒适性, 亦称经济性, 材料在使用中既要舒适美观, 又要良好的经济实用性^[2]。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, 环境材料已经广泛应用于工业、环保和农业生产等领域。

环境材料在农业中的应用主要是在农业生产和农业环境治理等方面。农业生产中主要为改善土壤微生态和促进作物生长的环境材料, 以及环境友好型的化肥、农药和地膜等新型农资材料; 农业环境治理中主要是在农业生态破坏和农业环境污染治理的材料^[3]。目前, 农业生态破坏问题几乎与农业生产活动相伴, 如土地盐渍化、土壤沙化、土壤荒漠化、水土流失、土壤肥力下降等; 农业环境污染问题主要是近年随经济快速发展出现的工业污染源、生活污染源以及农业生产本身所造成的污染^[4]。

我国是一个农业生产大国, 环境问题类型较多, 区域分布和严重程度也不一。环境材料在农业生产和环境治理中应用的类型多样, 主要是农业抗旱缺水、土壤污染治理和盐碱地土壤改良等。本文籍此对环境材料在农业生产和农业环境治理等方面的研究进展进行分析, 期望能促进环境材料在农业生产及其环境治理中的应用。

2 环境材料在农业抗旱节水中的应用

水是农业的命脉。我国农业年用水约 4.0×10^{11}

m^3 , 占总用水 71%左右。农业用水量中约 90%为农田灌溉, 即约 $3.6 \times 10^{11} \text{ m}^3$ 为我国农田灌溉用水量上限^[5]。农业灌溉用水存在三大突出问题: 一是水资源严重不足, 制约着农业灌溉进一步扩大, 干旱问题严重。近年我国年受旱面积 2 000 万~2 700 万 hm^2 , 全国中等干旱年农业灌溉缺水 $3.0 \times 10^{10} \text{ m}^3$ 。二是已开发利用的水资源浪费严重, 宁夏回族自治区和内蒙古自治区大田漫灌的次灌水量达 $1 200 \text{ m}^3 \cdot \text{hm}^{-2}$ 以上, 灌溉水利用率 40%左右(发达国家 80%~90%)。三是水资源遭受严重污染。

环境材料在农业抗旱节水中的应用主要是土壤保水剂和作物叶面抗蒸腾剂。可生物降解地膜也是一类近年研发较多的环境材料, 属于物理性材料, 这里不做深入探讨。

2.1 土壤保水剂

土壤保水剂(super absorbent polymer, SAP)是通过改善植物根土界面环境、又供给植物水分的化学节水技术。土壤保水剂本身是一种超高吸水保水能力的高分子聚合物, 它能迅速吸收比自身重数百倍甚至上千倍的纯水, 且有反复吸水功能, 所吸的水可缓慢释放供作物利用。由于其具有操作简便、投入少、见效快和易于推广等特点, 因而应用与发展前景广阔。随着经济的发展人们对环境保护意识有所提高, 土壤保水剂的高效、低毒和价廉等优点成为其应用农业生产及其环境治理的重要选择。

2.1.1 土壤保水剂研发与应用进展

20 世纪中期, 美国首先研制出淀粉型保水剂并在玉米、大豆涂层和造林应用取得效果后, 世界各国竞相研制。日本发展最快, 成为世界上最大的超强吸水性树脂生产国, 20 余家主要厂家年产 10 万 t。英国研制出防止土壤侵蚀和保证作物需水的防蚀聚合物和保水聚合物。法国研制出能吸收自身水 500~700 倍的“水合土”, 用于改良沙特阿拉伯干旱地区的土壤结构。俄罗斯合成的保水剂用于节水农业, 在伏尔加格勒每公顷使用 100 kg, 节水 50%, 农作物增产 20%~70%。全球年产土壤保水剂已超过 200 万 t^[6]。

我国土壤保水剂研制和应用始于 20 世纪 80 年代中期,发展较快。土壤保水剂按照化学组成和功能特点可分为高分子聚丙烯酸盐类保水剂、有机-无机复合类保水剂、多功能类保水剂 3 类。中国科学院兰州化学物理研究所研制的有机-无机复合保水剂,已在胜利油田长安实业(集团)公司建成 3 000 t·a⁻¹ 生产线;中国矿业大学(北京)利用风化煤研制出腐殖酸复合保水剂。目前土壤保水剂产品的生产技术基本成熟,可查的土壤保水剂相关专利 120 多项。应用范围从林业生产推广至大田作物 60 多种作物,年推广面积超过 20 万 hm²。国家对保水剂研发和应用非常重视,从“十五”到“十二五”的国家高技术研究发展计划(863 计划)项目都列入多功能节水制剂课题。

2.1.2 土壤保水剂作用原理

黄占斌^[6]总结提出土壤保水剂作用原理包括 4 个方面:

土壤保水剂自身吸水、保水和释水原理。保水剂吸水速度快,溶胀比大。保水剂分子含有大量羧基、羟基、酰胺基以及磷酸基等强亲水性官能团,对水分有强烈的缔合能力,纯水中的吸水溶胀比为 400~1 000 倍或更高;保水剂保水能力强。保水方式主要包括吸水和溶胀,以后者为主;保水剂释水性能好,供水时期长。王砚田等^[7]研究表明,保水剂所吸持水分最大吸水力 13~14 kg·m⁻²,根系吸水力大多为 17~18 kg·m⁻²,故一般情况下不会出现根系水分倒流,其中 90%以上为植物最易吸收利用的水分。此外,保水剂有吸水-释水-干燥-再吸水反复吸水功能,但反复的保水剂吸水倍率下降 10%~70%或失去吸水功能。

土壤保水剂促进土壤改良和保持原理。保水剂在土壤中吸水膨胀,把分散的土壤颗粒粘结成团块状,增加土壤团聚体。黄占斌等^[8]研究表明,保水剂特别对 0.5~5 mm 粒径土壤团粒结构形成作用最明显,且土壤中保水剂在 0.005%~0.01%范围时,团聚体增加量明显;同时,保水剂应用会使土壤容重下降,孔隙度增加,调节土壤中的水、气、热状况而有利作物生长,改善土壤结构。加之保水剂分子内部大量可电解羧酸盐基团吸水后网状结构撑开,可提高土壤吸水能力,增加土壤含水量。此外,保水剂能增加土壤持水能力,降低土壤水分蒸发量和水分渗透。

土壤保水剂提高肥料和农药等农化产品利用效率原理。保水剂表面分子有吸附和离子交换作用,肥料和农药中的铵离子等官能团能被保水剂上的离子交换或络合,以“包裹”方式把土壤中的离子包起

来,减少肥料和农药淋失。但同时会使土壤保水剂失去部分保水能力,故土壤保水剂尽量不与锌、锰和镁等二价金属元素肥料混用。黄震等^[9]试验表明,尿素等非电解质肥料与土壤保水剂结合应用,保水剂的保水和保肥作用都能得到充分发挥。田间试验证明^[10],土壤保水剂与氮肥配合使用,吸氮量和氮肥利用率分别提高 18.7%和 27.1%。俞满源等^[11]在陕西延安的试验表明,开沟 10~15 cm,单施保水剂和单施氮肥的马铃薯产量分别增加 42.7%和 33.3%,土壤保水剂加氮肥使马铃薯产量增加 75%以上。

近年来,我国每年农田氮肥利用率仅 30%~35%,磷肥利用率 10%~20%,钾肥利用率 35%~50%;我国每年农药施用量达 30 多万 t,其中高毒农药占农药总量的 70%。农药平均施用量 13.4 kg·hm⁻²,农药过量或不合理使用导致约 70%~80%的农药作用于非靶标生物或直接进入环境。土壤保水剂对化肥和农药利用效率提高的研究,是治理农田化肥和农药面源污染等技术应用依据。

土壤保水剂调节植物生理节水效应原理。土壤保水剂植物效应与保水剂的应用方法有关。土壤保水剂处理种子是为种子提供相对湿润的小环境,促进植物种子发芽;土壤穴施或沟施应用保水剂,主要是改变根土水环境,造成部分根系干旱产生 ABA 信号而调控植物生理节水。李志军等^[12]试验证明,作物在其生长发育过程中具有适应土壤干湿交替环境的能力,即作物在受到一定程度水分胁迫时,能够通过补偿效应来弥补产量减少或减少损伤。当土壤保水剂应用于土壤时,随着土壤水分蒸散,作物根系出现部分低水势,产生根源 ABA,经木质部导管传输到作物的地上部分,在作物叶片调节气孔开度,减少蒸腾。同时,根系经过一定程度水分胁迫锻炼复水后,水分传导高于未经胁迫锻炼的对照。这两方面作用使作物根系表现出补偿效应。

2.1.3 土壤保水剂应用方法

主要有拌种或种子涂层、种子丸衣造粒、根部涂层(亦称蘸根)、土壤直接施用和用作育苗培养基质等方法,常用土壤直接施用法。种子包衣方法处理种子可显著提高低土壤湿度条件下的出苗率。黄占斌等^[13]试验表明,施 0.05%~1%土壤保水剂的土壤移栽烤烟,缓苗期缩短 2 d,缺水存活天数较对照多 5~20 d。大量试验表明,小麦、大麦、小黑麦、玉米、棉花、大豆、花生和马铃薯上应用复合包衣剂后,其增产幅度均在 13.8%以上。此外,土壤保水剂也被用作土壤结构改良剂,改善土壤结构和调节肥力,提高作物抗旱力。

2.1.4 土壤保水剂的发展趋势

土壤保水剂的发展趋势主要有 3 个方面: 一是加强低成本、长效、多功能、复合和专用保水剂研制。针对土壤保水剂原料涨价和成本增高问题, 开发以生物和原生矿物质材料为基质, 抗水解且可生物降解的低成本、长效保水剂; 加强土壤保水剂应用技术范围, 形成拌种、土壤施用和灌水施用等不同剂型的多功能保水剂产品系列。二是加强土壤保水剂的应用基础研究, 包括土壤保水剂对土壤和植物作用的时效问题, 保水剂对农业的环境影响问题, 土壤保水剂在植物根土界面水分变化与植物效应的关系问题等; 三是建立土壤保水剂应用技术规范, 包括适合不同气候、地区和土壤的保水剂最佳施用量、施用方式和施肥方式等; 研究保水剂与其他旱作农业措施相结合的综合应用技术。

2.2 作物叶面抗蒸腾剂

作物叶面抗蒸腾剂(anti-transpirant)是能够降低植物蒸腾减少水分损失的一类化学物质。由于作物光合作用和生长保存在干物质中的水分仅占其耗水量的 1%左右, 90%以上水分为蒸腾消耗, 因而降低作物蒸腾耗水是节水和抗旱的重要环节。

2.2.1 作物抗蒸腾剂类型与作用原理

抗蒸腾剂按其性质和作用方式分为代谢型气孔抑制剂(metabolic anti-transpirant)、薄膜型抗蒸腾剂(film forming anti-transpirant)和反射型抗蒸腾剂(reflecting anti-transpirant)3 类^[14]。

代谢型气孔抑制剂, 能控制气孔开张度而减少水分蒸腾损失。比较有效的有 2,4-二硝基酚(2,4-dinitrophenol, DNP)、整形素和甲草胺等。喷施 1 次 DNP 降低蒸腾的药效可维持 12 d; 低浓度甲草胺可维持 20~22 d; CaCl_2 和粉锈宁等也具有较好的效果, 在降低蒸腾作用的同时, 对光合作用的影响不太显著, 药效可维持 2 周左右。另一类是 K^+ 螯合剂, 叶面喷施能影响保卫细胞的膨压而调节气孔运动, 降低叶片蒸腾的效果明显, 如地衣酸、藻酸和环己基 18-冠-6 等在极低浓度($10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)下使大麦叶片蒸腾下降 50%, 环己基 18-冠-6 在低浓度下的效果比脱落酸(abscisic acid, ABA)还高 1~2 个数量级。

薄膜型抗蒸腾剂, 是应用单分子膜覆盖叶面, 阻止水分子向大气中扩散。Davenport 等^[15]试验证明, 用薄膜型抗蒸腾剂 CS6432(一种蜡质乳液)以 1.5%浓度在夹竹桃上喷 1 次可使蒸腾下降 25%~30%, 土壤水分的消耗减少 40%, 叶片水势升高, 其效果相当于一次灌水。薄膜型抗蒸腾剂还可用于树苗移栽。用丁二烯酸对欧洲白桦、小叶椴、挪威槭和钻天杨等树苗进行处理, 叶片上形成的薄膜使蒸腾在 8~12

d 内下降 30%~70%。该技术可使春季造林的季节延长 2 周。

反射型抗蒸腾剂, 是利用反光物质反射部分光能, 达到降低叶面温度减少蒸腾损失的目的。目前研究使用较多的是成本低廉的高岭土(kaolin)。Abou-Khaled 等^[16]研究表明, 旱地小麦播种后 45 d 叶面施用 6%的高岭土溶液, 叶温较对照低 1~2.5 $^{\circ}\text{C}$, 蒸腾降低, 产量较对照有明显提高, 在不同降水年份中, 产量提高幅度为 16.5%~27.7%。

2.2.2 作物叶面抗蒸腾剂的研发与应用

经过多年筛选与应用, 作物抗蒸腾剂的研发已有上百种, 其中对苯汞乙酸(phenylmercuric acetate, PMA)、ABA、高岭土(kaolin)、聚氨基葡萄糖(chitosan)和黄腐酸等研究较多。国外抗蒸腾剂研究以薄膜型为主, 代谢型抗蒸腾剂的研究主要是对 ABA 的研究较多, 而对反射型抗蒸腾剂研究很少。我国 20 世纪 60 年代研究抗蒸腾剂, 70 年代末期以黄腐酸抗旱剂(fulvic acid, FA)研究为中心。河南省科学院化学研究所对各种 FA 提取分离, 并命名和建立“抗旱剂 1 号”50 t 中试车间, 后扩展为年产 150~200 t 的生产厂。该研究 1992 年获国家发明奖, 实现我国第一个代谢型抗蒸腾剂的产业化。

作物抗蒸腾剂研究虽然取得一定进展, 但由于价格、毒性及效果等问题, 至今仍处于试验示范阶段。目前生产中主要推广的是黄腐酸。黄腐酸被认为是一种兼具抗蒸腾作用和促进生长的物质。在实际生产中, 中国农业科学院研发的“FA 旱地龙”抗旱剂是我国目前农业抗旱节水应用最广泛的节水制剂, 为国家水利部推广应用的农作物抗旱新技术^[17]。“FA 旱地龙”主要成分为天然资源黄腐酸, 其黄腐酸含量 8%, 有效磷 2%, 并含有 16 种氨基酸和 20 多种植物所必需的微量元素, 是集抗旱、抗寒、抗病和营养为一体的多功能制剂。主要应用方法有喷施、拌种或浸种、随水浇灌和与酸性农药复配。“FA 旱地龙”全国年使用面积约 1 300 多万 hm^2 。冯建灿等^[18]试验证明, 冬小麦宜用“FA 旱地龙”500 倍稀释液于拔节后抽穗前, 视天气喷施 1~2 次, 玉米在拔节前后视天气情况喷施 1~2 次。“FA 旱地龙”可使粮食作物增产 10%~15%, 经济作物增产 15%~40%, 节水 20%~30%, 提早成熟 3~7 d, 投入产出比在 1:15 以上。

3 环境材料在土壤重金属污染治理中的应用

3.1 土壤重金属污染及其危害

土壤重金属污染是土壤污染研究和解决的重点。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,作物生长和质量越来越受到人们关注。我国受重金属污染的农业土地面积大、分布范围广。全国约 2 500 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^[19],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,尤其是镉、汞、铅、铜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、植物生长和人的健康。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^[20],我国每年因重金属污染而导致的粮食减产超过 1 000 万 t,被重金属污染的粮食多达 1 200 万 t,经济损失达 200 亿元。因为土壤重金属污染具有污染物在土壤中移动性差、滞留时间长、不能被微生物降解的特点,经水和植物等介质最终影响人类健康,治理和恢复难度大。

3.2 环境材料与土壤重金属污染治理

重金属污染土壤修复技术发展迅速,主要包括工程措施、物理化学措施、化学改良措施和生物措施,包括植物和微生物菌剂等,其中研究与应用较多的主要是生物修复技术和化学固化修复技术^[21-22]。

化学固化修复是化学修复技术之一,原理是向土壤中加入重金属固化剂或钝化剂,改变重金属和土壤的理化性质,通过吸附、沉淀等作用降低土壤中重金属的迁移能力和生物有效性^[23]。随着可持续发展理论和应用的深入,重金属固化材料研究越来越受重视。目前,重金属稳定固化修复的材料主要有黏土矿物、磷酸盐、沸石、无机矿物、有机堆肥及微生物等。

矿物材料和有机材料对重金属有较好的稳定效应。余贵芬等^[24]研究表明,有机质能使重金属生成硫化物沉淀,也能使 Cr^{6+} 还原成低毒的 Cr^{3+} 。余观梅^[25]发现,施用粉煤灰钝化污泥能明显降低鸡冠花和高羊茅植株中锌、铜、锰和铅的含量。另外,胡振琪等^[26]研究和评价了黏土矿物与菌根稳定化修复重金属污染土壤的效果。

沸石、磷灰石、含铁矿物和磷酸盐等材料具有廉价高效和来源广泛等特点,被用作控制和修复重金属污染土壤的矿物材料。张云琦等^[27]研究表明,沸石独特的孔道结构及其所含大量可交换态阳离子对重金属铅和镉的吸附效果尤为明显;Kuznetsov 等^[28]在灰森林土壤中施用沸石 $8\sim 16 \text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$,发现可移动的重金属铅、镍和铜含量明显减少;曾敏等^[29]研究

发现,碳酸钙施用会显著提高土壤 pH,降低土壤交换态镉含量,减少大豆对镉吸收。同时,Kumpiene 等^[30]总结了应用固化材料治理土壤重金属砷、铬、铜、铅和锌污染方面的研究进展;张云龙等^[31]研究了硅素物质对土壤-水稻系统中镉行为的影响;刘昭兵等^[32]研究了赤泥对 Cd 污染稻田水稻生长及吸收累积镉的影响。

高分子保水材料是一种新发现的对重金属有固化效果的环境材料。黄占斌等^[33]研究表明,高分子化合物在直接供给作物根系水分、改良土壤结构和养分转化的同时,具有降低重金属对植物污染效应而减小作物对重金属的吸收效果。黄震等^[34]研究了环境材料(煤基营养材料 A、高分子保水材料 SAP、煤基复合材料 FM 和吸附性矿物材料 FS)及复合材料对作物生长及其对土壤重金属铅、镉吸收影响。结果表明,单个及复合材料处理较对照能明显减少作物对土壤重金属铅、镉的吸收,并促进作物生长。高分子保水材料(SAP)及其复合材料使玉米对土壤重金属铅的吸收降低 50%以上,使镉吸收量降低 80%以上。高分子保水材料(SAP)及其复合材料使大豆对土壤重金属铅吸收降低 69%以上,使镉吸收量降低 33%以上。研究还表明,高分子保水材料(SAP)及其复合材料对重金属铅、镉固化的效应与改良土壤 pH、EC、土壤有机质、速效氮磷养分及土壤脲酶、磷酸酶活性等关系密切。

目前对重金属污染土壤进行改良的环境材料越来越多,但相关研究多集中在单一重金属元素上,针对多种土壤重金属复合污染同时修复的研究较少^[35]。同时,对环境材料修复重金属污染土壤时存在的潜在风险及钝化修复的长期田间效应研究也不足^[36]。

4 环境材料在盐碱地改良中的应用

4.1 盐碱地及其危害

土壤盐碱化是我国农业重要环境问题之一,我国盐碱地土壤呈现面积大、分布广的特点,现有盐碱化土约 1 亿 hm^2 ,耕地盐碱化 760 万 hm^2 ,占耕地面积近 1/5,分布在滨海地区和西部内陆干旱半干旱地区^[37],还包括北方冬季应用融雪剂(主要为氯化钠、氯化钙和氯化镁)除雪造成的绿化地土壤盐碱化。

土壤表层含易溶性盐分超过 0.6%~2.0%时为盐土,土壤盐碱化会引起植物生长伤害,造成高浓度盐分降低土壤水势而使植物吸水困难的“生理干旱”,或植物过多地吸收土壤中某种过高浓度的离子而减少其他离子的吸收,形成某种离子在植物体内积累过度使植物受害的“单盐毒害”。此外,植物受盐胁迫会造成一系列生理代谢失调,如:光合作用受到

干扰; 低盐浓度促进呼吸, 高盐浓度抑制呼吸; 盐胁迫下降低蛋白质合成, 促进蛋白质分解和植物死亡。

4.2 环境材料与盐碱地改良

盐碱地改良方法包括水利措施、物理措施、化学措施以及生物措施^[38]。施用环境材料改良土壤是现代化学措施的一种, 随着循环经济和现代化工发展, 其应用不断加快。

目前用于改良盐碱地的环境材料主要有两类: 一是加钙(代换作用)环境材料, 主要有石膏、磷石膏、脱硫石膏、氧化钙、石灰石、磷石膏和煤矸石等。另一类是加酸(化学作用)环境材料, 主要有腐植酸、糠醛渣、硫磺、黑矾(硫酸亚铁)、粗硫酸、硫酸铝及酸性肥料等^[39]。

施用石膏改良盐碱土。石膏主要成分是硫酸钙, 其钙离子代换土壤胶体吸附的交换性钠离子, 使钠质土变为钙质土。同时, 土壤中游离的碳酸氢钠和碳酸钠经过代换形成硫酸钠随灌水洗盐冲洗掉, 土壤中盐碱对作物毒害就会减轻^[40]。近年电厂烟气脱硫废弃物脱硫石膏改良盐碱地试验示范加快, 如沈阳市康平县应用脱硫废弃物改良苏打碱化土壤的玉米, 效果明显^[41]。宁夏银北灌区利用电厂脱硫石膏种植油菜等作物, 取得良好效果^[42]。内蒙土默川地区的碱化土壤进行小麦、玉米盆栽试验, 提出碱土改良时不必彻底消除交换性钠离子为目标, 只要碱化度 $<10\%$ 就适宜作物生长^[43]。

腐植酸是另一类研究和应用广泛的盐碱地改良环境材料。腐植酸是一种形成土壤有机-无机复合体的有机胶体物质, 也是一种有机大分子两性物质, 其阳离子交换量大, 缓冲能力强, 是调节土壤 pH、缓冲土壤酸碱性的有效缓冲剂。此外, 腐植酸还可改善土壤结构, 增强土壤透水保水性; 对金属离子有络合、螯合作用及很强的物理吸附和物理-化学吸附作用。张继舟等^[44]使用含腐植酸 40%的腐植酸钾加上复混肥, 与单施复混肥及对照比较, 结果表明, 施腐植酸钾处理的 0~20 cm 表土土壤电导率及土壤中水溶性盐基离子 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 均低于对照处理, 而单施复混肥的含量均高于对照。腐植酸降低土壤中水溶性盐分作用明显, 改良盐碱土及防止土壤盐渍化的效果显著。

为了比较脱硫石膏、腐植酸和聚丙烯酰胺(PAM)结合对盐碱地改良效果, 我们在山东省滨州市黄河三角洲中等盐碱化土壤(含盐量 0.4%, pH7.8)进行正交试验, 结果表明, $30\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 脱硫石膏+ $2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 腐植酸+ $0.01\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ PAM 组合能有效促进盐碱地的棉花生长, 棉花株高、叶面积、鲜重及干重比未加环境

材料的对照组分别提高 33.4%、41.7%、82.2%和 237.8%。土壤分析表明, 脱硫石膏可增加土壤 Ca^{2+} 含量, 增强与 Na^+ 交换吸附, 土壤的钠吸附比 SAR 显著降低。此外, 腐植酸类物质降低土壤 pH, 有利土壤铵态氮和硝态氮的保持, 促进速效磷释放, 提高土壤中氮、磷肥的利用效率。

5 展望

环境材料用于农业生产及其环境治理的研究在国内外进展较快, 需要进行更广泛和深入的研究, 主要包括以下 3 个方面: 一是应加强新型环境材料的研发。特别应树立循环经济和可持续发展思想, 针对环境材料在农业生产及其环境治理方面的具体问题, 利用工农业和矿产废弃物。通过理化和生物技术研制原料丰富、效益明显的新型环境材料。二是加强环境材料的应用基础研究与应用效果评价。特别是针对环境材料在农业生产和环境治理中的应用基础问题, 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。三是加强环境材料应用技术与生物技术(植物和微生物)和农业工程技术的结合。如土壤重金属钝化固化的环境材料单一应用, 只是暂时性固定或钝化, 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, 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, 是值得深入研究的方面。

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所接受, 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

- [1] 山本良一. 环境材料[M]. 王天民, 译. 北京: 中国化工出版社, 1996
Yamamoto Yoshihito. Ecomaterials[M]. Wang T M (translation). Beijing: Chemical Industry Press of China, 1996
- [2] 翁端, 冉锐, 王蕾. 环境材料学[M]. 第 2 版. 北京: 清华大学出版社, 2010
Weng D, Ran R, Wang L. Ecomaterial science[M]. 2nd ed. Beijing: Tsinghua University Press, 2010
- [3] 周启星, 魏树和. 农业环境研究及国际发展趋势[J]. 作物杂志, 2006(2): 1-3

- Zhou Q X, Wei S H. Study on the agricultural environment and the international development trend [J]. *Crops*, 2006(2): 1-3
- [4] 孙铁珩, 宋雪英. 中国农业环境问题与对策[J]. *农业现代化研究*, 2008, 29(6): 646-648, 652
- Sun T H, Song X Y. Problems on Chinese agricultural environment and countermeasures[J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2008, 29(6): 646-648, 652
- [5] 吴普特, 冯浩, 牛文全, 等. 中国用水结构发展态势与节水对策分析[J]. *农业工程学报*, 2003, 19(1): 1-5
- Wu P T, Feng H, Niu W Q, et al. Analysis of developmental tendency of water distribution and water-saving strategies[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2003, 19(1): 1-5
- [6] 黄占斌. 农用保水剂应用原理与技术[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2005
- Huang Z B. Application principle and technology of super absorbent polymers used for agriculture[M]. Beijing: Chinese Agricultural Science and Technology Press, 2005
- [7] 王砚田, 华孟, 赵小雯, 等. 高吸水性树脂对土壤物理性状的影响[J]. *北京农业大学学报*, 1990, 16(2): 181-186
- Wang Y T, Hua M, Zhao X W, et al. Effects of super absorbent polymers on the physical properties of soil[J]. *Journal of Beijing Agriculture University*, 1990, 16(2): 181-186
- [8] 黄占斌, 张国桢, 李秧秧, 等. 保水剂特性测定及其在农业中的应用[J]. *农业工程学报*, 2002, 18(1): 22-26
- Huang Z B, Zhang G Z, Li Y Y, et al. Characteristics of aquasorb and its application in crop production[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2002, 18(1): 22-26
- [9] 黄震, 黄占斌, 李文颖, 等. 不同保水剂对土壤水分和氮素保持的比较研究[J]. *中国生态农业学报*, 2010, 18(2): 245-249
- Huang Z, Huang Z B, Li W Y, et al. Effect of different super absorbent polymers on soil moisture and soil nitrogen holding capacity[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(2): 245-249
- [10] 李嘉竹, 黄占斌, 陈威, 等. 环境功能材料对半干旱地区土壤水肥利用效率的协同效应[J]. *水土保持学报*, 2012, 26(1): 232-236
- Li J Z, Huang Z B, Chen W. Synergistic effects of environment functional materials to water & fertilizer use efficiency in semi-arid region[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012, 26(1): 232-236
- [11] 俞满源, 黄占斌, 方锋, 等. 保水剂、氮肥及其交互作用对马铃薯生长和产量的效应[J]. *干旱地区农业研究*, 2003, 21(3): 15-19
- Yu M Y, Huang Z B, Fang F, et al. Response of aquasorb, fertilizer and their interaction to growth and yield of potato[J]. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2003, 21(3): 15-19
- [12] 李志军, 张富仓, 康绍忠. 控制性根系分区交替灌溉对冬小麦水分与养分利用的影响[J]. *农业工程学报*, 2005, 21(8): 17-21
- Li Z J, Zhang F C, Kang S Z. Impacts of the controlled roots-divided alternative irrigation on water and nutrient use of winter wheat[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2005, 21(8): 17-21
- [13] 黄占斌, 惠娥, 邓西平, 等. 保水剂在改良土壤和作物抗旱节水中的效应[J]. *土壤侵蚀与水土保持学报*, 1999, 5(4): 52-55
- Huang Z B, Hui E, Deng X P, et al. Super absorbent polymer effects on soil improvement and drought resistant and water saving of crops[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 1999, 5(4): 52-55
- [14] 李金洪, 李伯航. 植物抗蒸腾剂的研究与应用[J]. *中国农学通报*, 1993, 9(4): 28-32
- Li J H, Li B H. The researches and application of plant anti-transpirant[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 1993, 9(4): 28-32
- [15] Davenport D C, Urir K, Martin P E, et al. Anti-transpirants increase size, reduce shrivel of olive fruit[J]. *California Agriculture*, 1972, 26(7): 6-8
- [16] Abou-Khaled A, Hagan R M, Davenport D C. Effects of kaolinite as a reflective anti-transpirant on leaf temperature, transpiration, photosynthesis and water use efficiency[J]. *Water Resources Research*, 1970, 6(1): 280-289
- [17] 李茂松, 李森, 张述义, 等. 一种新型 FA 抗蒸腾剂对春玉米生理调节作用的研究[J]. *中国农业科学*, 2003, 36(11): 1266-1271
- Li M S, Li S, Zhang S Y, et al. Physiological effect of a new FA antitranspirant on maize[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2003, 36(11): 1266-1271
- [18] 冯建灿, 郑根宝, 何威, 等. 抗蒸腾剂在林业上的应用研究进展与展望[J]. *林业科学研究*, 2005, 18(6): 755-760
- Feng J C, Zheng G B, He W. Progress and prospects for application of antitranspirant in forestry[J]. *Forest Research*, 2005, 18(6): 755-760
- [19] 陈志良, 莫大伦, 仇荣亮. 镉污染对生物有机体的危害及防治对策[J]. *环境保护科学*, 2001, 27(4): 37-39
- Chen Z L, Mo D L, Chou R L. Biological damage of soil cadmium (Cd) pollution and its control[J]. *Environmental Protection Science*, 2001, 27(4): 37-39
- [20] 顾继光, 周启星, 王新. 土壤重金属污染的治理途径及其研究进展[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2003, 11(2): 143-151
- Gu J G, Zhou Q X, Wang X. Reused path of heavy metal pollution in soils and its research advance[J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2003, 11(2): 143-151
- [21] 杨苏才, 南忠仁, 曾静静. 土壤重金属污染现状与治理途径研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2006, 34(3): 549-552
- Yang S C, Nan Z R, Zeng J J. Current situation of soil contaminated by heavy metals and research advances on the remediation techniques[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2006, 34(3): 549-552
- [22] 王海慧, 郇恒福, 罗琪, 等. 土壤重金属污染及植物修复技术[J]. *中国农学通报*, 2009, 25(11): 210-214
- Wang H H, Huan H F, Luo Y, et al. Soil contaminated by heavy metals and its phytoremediation technology[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2009, 25(11): 210-214
- [23] 周泽庆, 招启柏, 朱卫星, 等. 重金属污染植烟土壤改良剂原位修复研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(11): 5100-5102, 5124
- Zhou Z Q, Zhao Q B, Zhu W X. Advances in research on remediation in situ of modifiers for tobacco-planted soil polluted by heavy metals[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2009, 37(11): 5100-5102, 5124
- [24] 余贵芬, 蒋新, 和文祥, 等. 腐殖酸对红壤中铅镉赋存形态

- 及活性的影响[J]. 环境科学学报, 2002, 22(4): 508-513
Yu G F, Jiang X, He W X, et al. Effect of humic acids on species and activity of cadmium and lead in red soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 22(4): 508-513
- [25] 余观梅. 粉煤灰对污泥中重金属的钝化作用及其在园林绿化中应用的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002: 1-63
Yu G M. Stabilization of heavy metals of sewage sludge amended with coal fly ash and the study of stabilized sewage sludge application to green area[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2002: 1-63
- [26] 胡振琪, 杨秀红, 张迎春. 重金属污染土壤的粘土矿物与菌根稳定化修复技术[M]. 北京: 地质出版社, 2006
Hu Z Q, Yang X H, Zhang Y C. Clay minerals in heavy metal-contaminated soil and mycorrhizal stabilization and remediation technology[M]. Beijing: Geological Press, 2006
- [27] 张云琦, 张继. 天然沸石对重金属阳离子吸附性能的测定[J]. 中国饲料, 1998(10): 24-26
Zhang Y Q, Zhang J. Determination of adsorption capability of clinoptilolite to heavy metal ions[J]. China Feed, 1998(10): 24-26
- [28] Kuznetsov M N, Motyleva S M, Leonicheva E V, et al. Zeolite effect on heavy metal content in grey forest soil in conditions of technogenic pollution[J]. Russian Agricultural Sciences, 2009, 35(3): 179-181
- [29] 曾敏, 廖柏寒, 张永, 等. CaCO_3 对黄豆生长过程中Cd毒害的缓解效应[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2004, 10(5): 453-458
Zeng M, Liao B H, Zhang Y, et al. Mitigative effects of CaCO_3 to growth of clycine max in Cd-polluted soils[J]. Journal of Hunan Agricultural University (Natural Sciences), 2004, 10(5): 453-458
- [30] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review[J]. Waste Management, 2008, 28(1): 215-225
- [31] 张云龙, 李军. 硅素物质对土壤-水稻系统中镉行为的影响[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(10): 2955-2956
Zhang Y L, Li J. Effect of silicon material on behavior of cadmium in soil-rice system[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2007, 35(10): 2955-2956
- [32] 刘昭兵, 纪雄辉, 王国祥, 等. 赤泥对 Cd 污染稻田水稻生长及吸收累积 Cd 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(4): 692-697
Liu Z B, Ji X H, Wang G X, et al. Effects of red-mud on rice growth and cadmium uptake in cadmium polluted soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(4): 692-697
- [33] 黄占斌, 张彤, 彭丽成, 等. 重金属 Pb、Cd 污染对土壤酶活性的影响[C]//2010 中国环境科学学会学术年会论文集. 北京: 中国环境科学出版社, 2010: 3824-3828
Huang Z B, Zhang T, Peng L C, et al. Effects of Pb and Cd-pollution on soil enzyme activity[C]//2010 Annual Conference Proceedings of Chinese Society for Environmental Sciences. Beijing: China Environmental Science Press, 2010: 3824-3828
- [34] 黄震, 黄占斌, 孙朋成, 等. 环境材料对作物吸收重金属 Pb、Cd 及土壤特性的研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(10): 2490-2499
Huang Z, Huang Z B, Sun P C, et al. A study of environmental materials on lead and cadmium absorption by crops and soil characteristics[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(10): 2490-2499
- [35] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2011(7): 1441-1453
Cao X D, Wei X X, Dai G L, et al. Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils: A review[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011(7): 1441-1453
- [36] 王立群, 罗磊, 马义兵, 等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2009, 20(5): 1214-1222
Wang L Q, Luo L, Ma Y B, et al. In situ immobilization remediation of heavy metals-contaminated soils: A review[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2009, 20(5): 1214-1222
- [37] 曾邵鹏. 我国的农业生态环境问题及其治理对策[J]. 商业研究, 2003(15): 171-172
Zeng S P. Ecological and environmental problems in agriculture[J]. Commercial Research, 2003(15): 171-172
- [38] 刘春阳, 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
Liu C Y, He W S, He J Z, et al. Progress of improvement and utilization of saline-alkali land[J]. Journal of Agricultural Sciences, 2007, 28(2): 68-71
- [39] 李小娟. 浅谈盐碱地的治理[J]. 安徽农学通报, 2008, 14(7): 136-137
Li X J. Description of saline-alkali land amelioration[J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2008, 14(7): 136-137
- [40] 李守明. 盐碱地改良与利用[M]. 呼和浩特: 内蒙古人民出版社, 1985
Li S M. Improvement and utilization of saline-alkali land[M]. Hohhot: Inner Mongolia People's Publishing House, 1985
- [41] 李焕珍, 徐玉佩, 杨伟奇, 等. 脱硫石膏改良强度苏打盐渍土效果的研究[J]. 生态学杂志, 1999, 18(1): 25-29
Li H Z, Xu Y P, Yang W Q, et al. Study on effect of using sulfur remarl gypsum as an amendment to the heavy soda saline-alkali soil[J]. Chinese Journal of Ecology, 1999, 18(1): 25-29
- [42] 马雪莲, 罗成科, 许强, 等. 燃煤烟气脱硫废弃物对宁夏银川北部中度盐碱地及油葵生长发育的影响[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(10): 3046-3047
Ma X L, Luo C K, Xu Q, et al. Effect of desulphurized waste on improving the middle saline-alkaline soil and on growing and development oil sunflower in northern of Yinchuan of Ningxia Province[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2007, 35(10): 3046-3047
- [43] 赵瑞. 煤烟脱硫副产物改良碱化土壤研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2006
Zhao R. The study on the alkaline soil improvement by sulfur-removal waste residue of coom[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2006
- [44] 张继舟, 袁磊, 马献发. 腐植酸对设施土壤的养分、盐分及番茄产量和品质的影响研究[J]. 腐植酸, 2008(3): 19-22
Zhang J Z, Yuan L, Ma X F. Effects of humic acid on soil nutrients and salts, and on yield and quality of tomato in greenhouse[J]. Humic Acid, 2008(3): 19-22