



pH 对腐植酸及其碱渣复合物固定土壤铬的机制研究

张 晨¹ 刘秋华² 任小亮¹ 边思梦¹ 黄昌银¹ 孙晓然^{1*}

1 华北理工大学化学工程学院 唐山 063210

2 唐山市曹妃甸区农业农村局 唐山 063210

摘 要: 土壤中铬 (Cr) 污染及其形态转化对生态环境和人体健康构成严重威胁, 其中土壤 pH 是影响 Cr 迁移和生物有效性的关键因素。为探究腐植酸 (HA) 及腐植酸-碱渣复合物 (PHA) 对土壤中 Cr 的固化效果及作用机制, 本研究以 HA 和碱渣 (AAR) 为原料, 通过 1 : 1 质量比的固体中和反应制备 PHA, 采用室内模拟培养实验, 考察不同 pH 条件 (4.0、6.0、8.0、10.0) 下 HA 和 PHA 对土壤中 Cr 形态转化的影响。结果表明, 在本实验设定的 pH 条件下, PHA 和 HA 均可以降低土壤中生物有效性高的可交换态 Cr (EXE-Cr) 和碳酸盐结合态 Cr (CAB-Cr) 含量, 提升稳定性高的铁锰氧化态 Cr (FMO-Cr) 和残渣态 Cr (RES-Cr) 含量, 除酸性条件 (pH 4.0 ~ 6.0) 下的 PHA 处理, 其他处理均可提升有机态 Cr (OM-Cr) 含量。比较 PHA 和 HA 两个处理组效果, 以 PHA 组效果最佳, 且以碱性条件下效果较佳。结合 SEM 图分析原因, PHA 具有更高的表面粗糙度和多孔结构, 主要通过配位、离子交换及静电吸附协同作用实现 Cr³⁺ 的稳定固化, 使其固化 Cr 的效果显著优于 HA。该研究结果可为重金属污染土壤修复及工业固废资源化利用提供理论依据。

关键词: 土壤; 腐植酸; 腐植酸-碱渣复合物; Cr; pH

中图分类号: TQ314.1, X53 文章编号: 1671-9212(2025)04-0027-08

文献标识码: A

DOI: 10.19451/j.cnki.issn1671-9212.2025.04.004

Mechanism Research of pH on Chromium Fixation by Humic Acid or Humic Acid-alkali Residue Composite in Soil

Zhang Chen¹, Liu Qihua², Ren Xiaoliang¹, Bian Simeng¹, Huang Changyin¹, Sun Xiaoran^{1*}

1 School of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, 063210

2 Agriculture and Rural Bureau of Caofeidian District, Tangshan City, Tangshan, 063210

Abstract: Chromium (Cr) contamination in soil and its speciation transformation poses serious threats to the ecological environment and human health, with soil pH being a key factor influencing Cr migration and bioavailability. To investigate the immobilization effects and mechanisms of humic acid (HA) and humic acid-alkaline residue composite (PHA) on soil Cr, a solid-state neutralization reaction using HA and alkaline aluminum residue (AAR) in a 1 : 1 mass ratio was conducted to prepare PHA. Laboratory simulation incubation experiments were applied to examine the effects of HA and PHA on Cr speciation transformation under different pH, i.e., 4.0, 6.0, 8.0 and 10.0. The results demonstrated that both PHA and HA reduced effectively the content of highly bioavailable exchangeable Cr (EXE-Cr) and carbonate-bound Cr (CAB-Cr) under the tested pH conditions, whereas both increased the content of more stable iron-manganese

[基金项目] 河北省盐碱地综合利用关键技术研发与示范: 盐碱地综合利用重大专项 (项目编号 YJZ2024001)。

[收稿日期] 2025-05-01

[作者简介] 张晨, 男, 2000 年生, 硕士研究生, 主要从事天然腐植酸类物质的改性与应用研究, E-mail: 519676185@qq.com。* 通讯作者: 孙晓然, 女, 教授, E-mail: xiaoranhb@yeah.net。

oxide-bound Cr (FMO-Cr) and residual Cr (RES-Cr). Except for the PHA treatment under acidic conditions (pH 4.0~6.0), all other treatments increased the organic matter-bound Cr (OM-Cr) content. Compared to the two treatment groups, PHA outperformed HA with optimal effects were observed under alkaline conditions. The result obtained from SEM images revealed that PHA possessed higher surface roughness and porous structure. It achieved primarily stable immobilization of Cr^{3+} through synergistic mechanisms including coordination chelation, ion exchange, and electrostatic adsorption. Consequently, PHA demonstrated significantly superior Cr immobilization efficacy compared with HA. These findings provide a theoretical basis for the remediation of heavy metal contaminated soil and the resource utilization of industrial solid waste.

Key words: soil; humic acid; humic acid-alkaline residue composite; chromium; pH

铬 (Cr) 污染主要来源于电镀、冶金、化工等行业的废水、废气和固体废弃物排放, 会对人体健康造成严重危害^[1~3]。Cr 在土壤中主要以三价和六价形态存在, 其中 Cr^{3+} 毒性小, 无致癌性, 不易迁移, 仅有 8.5% ~ 36.2% 可以被土壤固定。土壤 Cr 修复通常是将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} ^[4~6]。因其迁移转化过程受土壤 pH、有机质含量、氧化还原电位 (Eh)、阳离子交换量 (CEC) 和粘粒含量等因素影响^[7~11], 其中土壤 pH 对重金属元素的化合形态及生物活性的影响最大^[12], 因此研究 Cr^{3+} 在不同理化性质土壤中的迁移转化规律对土壤 Cr 修复具有重要指导意义。

腐植酸 (HA) 因富含多种含氧官能团, 能与重金属阳离子发生络合、螯合、离子交换等作用, 从而形成带正电螯合物^[13], 进而与带负电的土壤胶体表面产生静电吸附, 显著提高对重金属吸附固化能力^[14]。HA 在土壤重金属污染修复领域的研究

与应用已获得学术界和产业界的广泛关注^[15~17]。碱渣 (AAR) 是氨碱法生产纯碱过程中产生的工业废渣, 含有碳酸钙、硫酸钙、氯化钙等主要成分, 具有粒度细小、比表面积大及胶体性质, 对重金属阳离子具有一定吸附作用^[18]。本研究以 HA 和 AAR 为原料, 通过固体中和反应制备腐植酸-碱渣复合物 (PHA) 作为土壤金属固化剂, 采用室内模拟培养实验, 考察不同土壤 pH 条件下 HA 和 PHA 对土壤 Cr^{3+} 存在形态的影响, 为重金属土壤修复和工业固废资源化利用提供新思路。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土壤取自华北理工大学试验田, 采用 5 点混合取样法, 取样深度为 0 ~ 30 cm, 土壤理化性质见表 1。

表 1 供试土壤理化指标

Tab.1 Physicochemical indexes of tested soil

全氮 (g/kg)	速效钾 (mg/kg)	有效磷 (mg/kg)	pH	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	有机质 (g/kg)
0.833	87.1	89.1	7.48	6.75	58	21	43	12.80

HA: 腐植酸含量 49.2%、黄腐酸含量 24.6%、黑腐酸含量 8.2%、灰分含量 10.0%、水分含量 8.0%、铁含量 0.3%、pH 6.2, 购自上海麦克林生化科技股份有限公司。

AAR: 主要成分为碳酸钙、氯化钙和少量硫

酸钙, 由河北唐山三友碱业有限公司生产。

硝酸铬 [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], 购自上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 制备模拟 Cr 污染土壤

将华北理工大学试验田采集的原土经风干、



粉碎并过 10 目筛备用。以 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作外源为 Cr 源, 其 Cr 元素的质量分数为 12.99%。称取过筛后原土 1000 g, 通过计算需额外添加 Cr 元素 542.00 mg, 对应称取 4.171 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 将其完全溶解于适量去离子水中, 随后喷施至过筛后的原土中, 充分混匀, 以确保 Cr 在土壤中均匀分布。经 20 天老化处理, 最终获得 Cr 含量 600.00 mg/kg 的模拟污染土壤。

1.3 制备 PHA 金属固化剂

基于前期实验中对 HA 和 AAR 不同配比 (HA : AAR 质量比为 1 : 2、1 : 1、2 : 1) 对 Cr^{3+} 的吸附性能综合对比分析, 当质量比为 1 : 2 时, HA 官能团浓度相对降低导致了对 Cr^{3+} 螯 (络) 合作用不足, Cr^{3+} 的固定率仅为 2.8%, 效果未达预期; 当质量比为 2 : 1 时, 复合物会出现颗粒团聚现象, 导致有效比表面积和孔隙率下降, 对 Cr^{3+} 的沉淀、吸附能力降低, Cr^{3+} 的固定率为 38.6%。综合 Cr^{3+} 固定效率、材料稳定性及实际生产成本, 最终确定以 HA 与 AAR 质量比为 1 : 1 为最优配比, Cr^{3+} 的固定率为 52.7%, 并以此配比进行后续深入研究。

取 100 g AAR 粉碎过 80 目筛, 与 HA 以 1 : 1 的质量比混合均匀, 加入 22.5 mL 去离子水使混合物充分润湿, 然后置于烘箱 40 °C 反应 4 h, 取出后冷却粉碎, 制得具有多孔结构的 PHA 金属固化剂。

1.4 实验方法与指标测定

1.4.1 HA 和 PHA 的表面形貌及结构表征

采用扫描电子显微镜 [SEM, 泰思肯 (中国) 有限公司] 测定 PHA 和 HA 的表面形貌及结构表征。测定前将导电胶贴在超净台上, 用药匙蘸取少量过 100 目筛的 PHA 和 HA 于导电胶上, 喷金后用 SEM 观察并拍摄微观结构。

1.4.2 不同 pH 条件下 HA 和 PHA 对土壤中不同形态 Cr 含量的影响

设置 pH 梯度 (酸性组: 4.0、6.0; 碱性组: 8.0、10.0, 每组 3 次重复), 用 HCl/NaOH 逐滴调节土壤 - 无 CO_2 水悬浮液 (土水比 1 : 25, 磁力搅拌 5 min, 静置 1 ~ 3 h 后校准至目标 pH), 再按照土壤质量 3% 的添加 HA 或 PHA。密封后于

恒温 (25 °C) 平衡培养 20 天 (每 5 天监测 pH 并微调至目标值), 期间每 5 天取样, 测定不同形态 Cr 含量。

1.4.3 土壤中不同形态 Cr 含量的测定

土壤中 Cr 存在 5 种形态, 即可交换态 (EXE)、碳酸盐结合态 (CAB)、铁锰氧化态 (FMO)、有机态 (OM) 和残渣态 (RES), 采用标准的 Tessier 五步连续萃取法^[19] 测定。首先用氯化镁溶液浸提得 EXE-Cr, 再用乙酸钠浸提残渣得 CAB-Cr, 然后用盐酸羟胺 - 醋酸混合液浸提残渣得 FMO-Cr, 最后用硝酸 - 过氧化氢浸提残渣得 OM-Cr。参考《土壤和沉积物铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491—2019) 中微波消解法 - 原子吸收分光光度法测定样品的全 Cr 含量^[20], 用全 Cr 含量减去以上 4 种形态 Cr 含量得 RES-Cr。各步骤均经 10000 r/min 离心 30 min 并洗涤残渣, 提取液经 0.22 μm 的水系滤膜过滤后定容, 采用原子吸收光谱 (AAS, 英国 Sherwood 公司) 测定 Cr 含量。

2 结果与分析

2.1 HA 和 PHA 的表面形貌及结构表征

HA 与 PHA 的 SEM 图如图 1 所示, 可以看出, HA 呈现出较为明显的大块状结构, 结构相对松散, 表面有细小孔隙, 但整体较为光滑。相比之下, PHA 分散度较高, 表面粗糙度显著增加, 表面积也相应增大。可能是因为 HA 分子中的酚羟基、羧基等官能团, 使 AAR 微米和纳米颗粒之间发生桥接, 促使 AAR 粒子在 HA 基体中均匀分布并自组装成细小的、连续多孔网络, 这种微观结构为重金属离子吸附提供了更多活性位点。

2.2 不同 pH 条件下 HA 和 PHA 对土壤 Cr 不同形态含量的影响

2.2.1 不同 pH 条件下 HA 和 PHA 对 EXE-Cr 含量的影响

EXE-Cr 是 Cr 生物有效性最高、环境风险最大的一种形态, 通常与土壤颗粒表面弱结合, 易因环境条件变化 (如 pH、离子强度变化) 而释放。

由图 2 可知,随着培养时间的延长,各处理组的 EXE-Cr 含量均呈逐渐下降趋势,表明 PHA 和 HA 可以降低 EXE-Cr 含量。在整个培养期内(5~20 天),两个处理组对比,在相同 pH 条件下,PHA 组降低 EXE-Cr 含量的速率优于 HA 组,降幅也更明显;且两个处理组最终均降低至较低范围。当培养第 5 天,碱性条件(pH 8.0~10.0)下 HA 组的 EXE-Cr 含量相对更低;pH 从 4.0 升至 10.0 时,HA 组的 EXE-Cr 含量从 pH 为 4.0 的

29.5 mg/kg 降至 pH 为 10.0 的 12.9 mg/kg,PHA 组则从 52.7 mg/kg 降至 24.9 mg/kg;在培养第 10 天,碱性条件下同一处理组的 EXE-Cr 含量相对更低,PHA 组的含量降至 5 mg/kg 左右,较相同 pH 下加入 HA 组的 6.4 mg/kg 左右更低,可能是随 pH 升高,HA 中羧基和酚羟基的电离程度增强,对 Cr³⁺ 的络合、螯合及离子交换作用随之增强,促使部分 EXE-Cr 通过 HA 的络合沉淀作用得以固定^[21]。

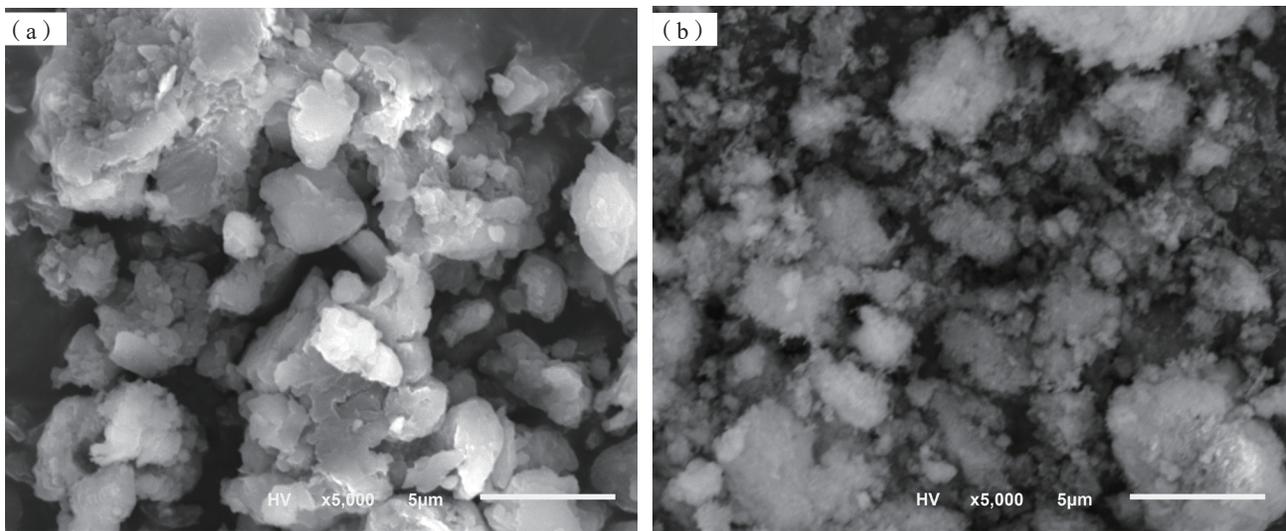


图 1 HA (a) 和 PHA (b) 扫描电子显微镜图像

Fig.1 HA (a) and PHA (b) scanning electron microscopy images

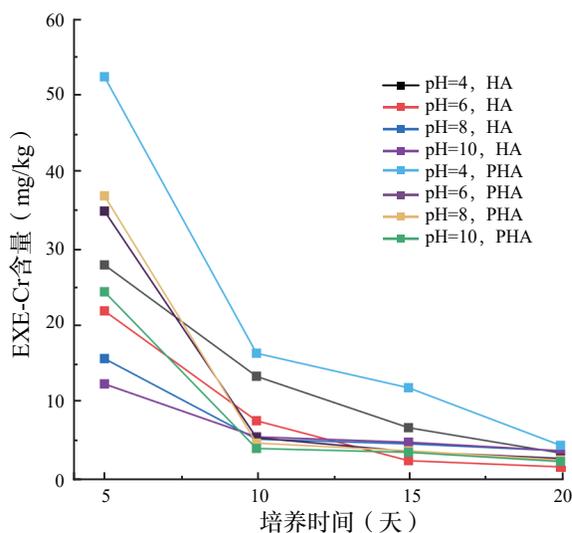


图 2 不同处理对土壤 EXE-Cr 含量变化的影响

Fig.2 Effects of different treatments on the variation of soil EXE-Cr content

2.2.2 不同 pH 条件下 HA 和 PHA 对 CAB-Cr 含量的影响

CAB-Cr 在土壤中的稳定性比 EXE-Cr 略高,但仍较易受 pH 和氧化还原条件影响。当 pH 较低时,CAB-Cr 相对稳固,但随着 pH 升高,CAB-Cr 易转化为更稳定的沉淀物或被 HA 络合至其他更难溶解的形态。

图 3 显示,随着培养时间的延长,各处理组的 CAB-Cr 含量均呈逐渐下降趋势,表明 PHA 和 HA 可以降低 CAB-Cr 含量。在整个培养期内,PHA 组降低 CAB-Cr 含量的速率优于 HA 组,且二者最终均降低至较低;PHA 组在碱性条件下降低 CAB-Cr 含量的速率较快,HA 组虽然没有明显规律,但是以 pH 为 10 时降低速率最快;在 pH 为 10、



培养 20 天时, PHA 组的 CAB-Cr 含量最低, 为 37.6 mg/kg; 而相同条件下的 HA 组 CAB-Cr 含量为 42.8 mg/kg, 体现出 PHA 在高 pH 条件下加速 Cr 固定的作用。分析碱性条件下 CAB-Cr 含量降低效果较佳的原因: 高 pH 促使 CO_3^{2-} 与 Cr 的配位键断裂, 导致 Cr 逐步迁移至 FMO-Cr 或与 HA 形成稳定络合物^[22]。PHA 的加入加速了这一转化过程, 同时优化了土壤微环境, PHA 的存在提供了更多的阴离子官能团及适宜的碱性微环境^[23], 加速了 Cr 由 CAB 形态向其他更稳定形态的转化。

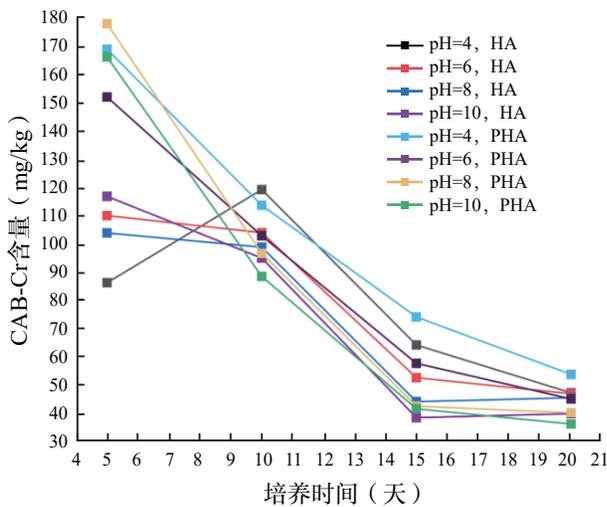


图 3 不同处理对土壤 CAB-Cr 含量变化的影响

Fig.3 Effects of different treatments on the variation of soil CAB-Cr content

2.2.3 不同 pH 条件下 HA 和 PHA 对 FMO-Cr 含量的影响

FMO-Cr 相较于 EXE-Cr 和 CAB-Cr 更为稳定, 但 FMO-Cr 受氧化还原电位和 pH 条件的影响, 其形成往往需要一定时间的沉淀与结晶过程。

图 4 显示, 随着培养时间的延长, 各处理组的 FMO-Cr 含量总体呈现先上升后下降的趋势, 表明 PHA 和 HA 可以提升 FMO-Cr 含量。在整个培养期内, PHA 组提升 FMO-Cr 含量的速率优于 HA 组; 在培养初期 (5 ~ 10 天), 除 pH 为 4 和 pH 为 6 的 HA 处理外, 其余各处理的 FMO-Cr 含量均增加, 可能是因为部分 EXE-Cr 和 CAB-Cr 的氧化沉淀转化成 FMO-Cr; 在培养后期 (15 ~

20 天), FMO-Cr 含量有不同程度下降, 可能受到了 HA 竞争吸附的影响。不同 pH 条件下, 不同处理组 FMO-Cr 含量及其含量变化没有明显规律, 以 pH 为 8 时 FMO-Cr 含量提升速率最快, 在第 20 天时, 相比其他处理 FMO-Cr 含量最高。

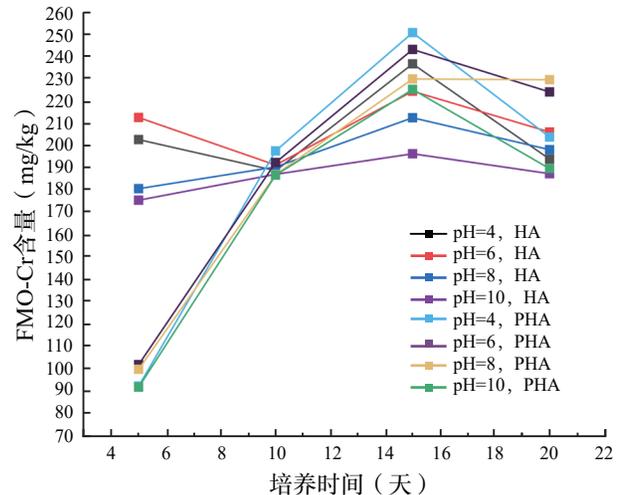


图 4 不同处理对土壤 FMO-Cr 含量变化的影响

Fig.4 Effects of different treatments on the variation of soil FMO-Cr content

2.2.4 不同 pH 条件下 HA 和 PHA 对 OM-Cr 含量的影响

OM-Cr 是土壤中相对稳定且环境风险较低的形态。HA 和 PHA 通过与金属离子形成有机络合物, 使 Cr 以 OM 形态存在, 并降低其在水中的溶解度和生物有效性。

图 5 显示, 随着培养时间的延长, 除酸性条件 (pH 4.0 ~ 6.0) 下的 PHA 组, 其他处理组的 OM-Cr 含量总体呈上升趋势。在整个培养期内, 相同 pH 条件下, PHA 组的 OM-Cr 含量均高于 HA 组; 在碱性条件下, 两个处理组 OM-Cr 含量提升, 以 PHA 组提升更快; 而酸性条件下, PHA 组 OM-Cr 含量略有下降, HA 组 OM-Cr 含量提升, 但提升速率低于碱性条件下的 HA 组。分析原因, 在碱性条件下, HA 分子构象舒展, 羧基与酚羟基去质子化为 $-\text{COO}^-$ 与 $-\text{O}^-$, 增强了对 Cr^{3+} 的螯合能力^[24]; PHA 因整合了 HA 的络合官能团与 AAR 的特性, 使其 OM-Cr 生成速率显著高于 HA。在 pH 10 条件下, PHA 组 OM-Cr 含量从培养初期的较低水平持续增长, 至 20 天时达到最高值 72.9 mg/kg,

增长趋势未出现明显放缓迹象；表明在该 pH 条件下，PHA 能更高效且持续地促进 OM-Cr 的生成，可在较长时间尺度上逐步增强 OM-Cr 的稳定性，意味着在实际土壤修复中，适当延长处理时间有望实现更好的 Cr 稳定效果。

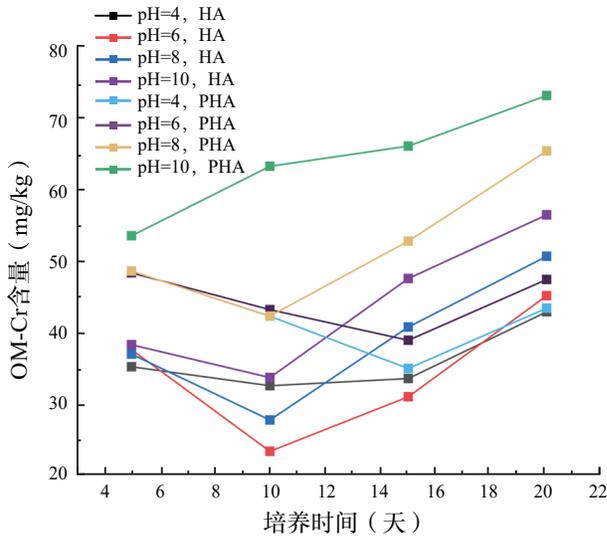


图 5 不同处理对土壤 OM-Cr 含量变化的影响

Fig.5 Effects of different treatments on the variation of soil OM-Cr content

2.2.5 不同 pH 条件下 HA 和 PHA 对 RES-Cr 含量的影响

RES-Cr 在土壤中最稳定、最难被外界环境条件改变的形态，一般存在于矿物晶格中或以其他难溶状态固化。该形态的 Cr 很难被生物体利用，也不易受到环境因子影响。

图 6 显示，随着培养时间的延长，各处理组的 RES-Cr 含量总体呈上升趋势，表明 PHA 和 HA 可以提升 RES-Cr 含量。在整个培养期内，HA 组提升 FMO-Cr 含量的速率优于 PHA 组；碱性条件下的处理组提升 FMO-Cr 含量的速率优于酸性条件下的处理组。在 pH 为 10 的条件下，HA 与 PHA 处理都能使 RES-Cr 含量最终（培养 20 天时）升高到相应处理组的最高含量，表明 HA 与 PHA 在 pH 为 10 时，均可以使 Cr 最终进入难溶、难被提取的矿物晶格结构中，从而实现真正的长期固定，意味着修复措施的潜在持久性和有效性得到增强。

结合其他形态 Cr 含量变化，体现出 Cr 由较易

流动的形态向更稳定的形态转化的过程。培养初期，Cr 主要以 EXE 和 CAB 存在，随着 HA 及 PHA 发挥作用，这些易释放形态迅速减少；培养中期，OM-Cr 和 FMO-Cr 处于相对稳定并不断累积的状态，而在培养后期，一部分 Cr 逐渐转化为 RES-Cr。

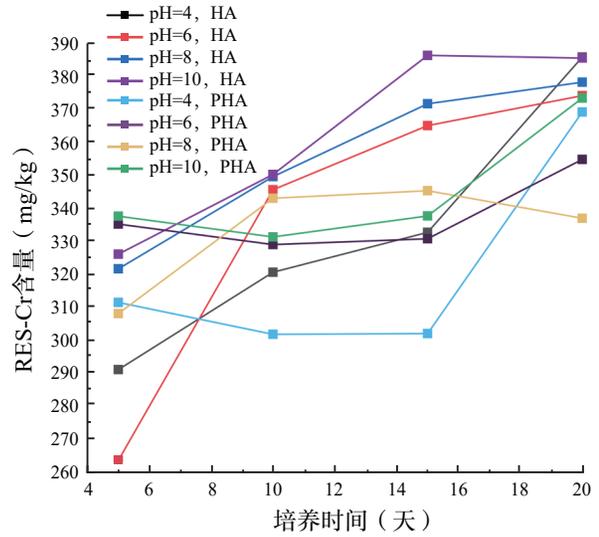


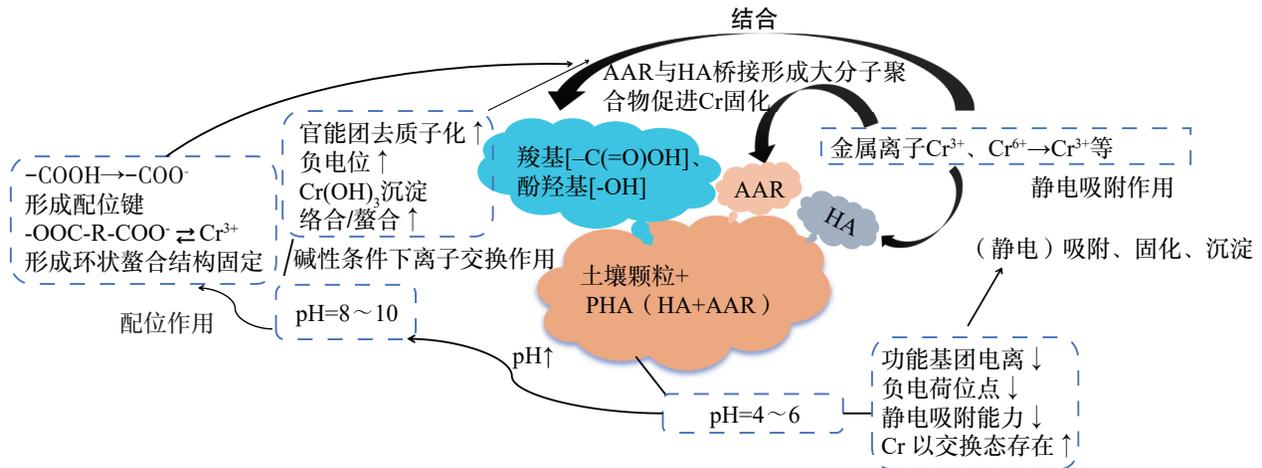
图 6 不同处理对土壤 RES-Cr 含量变化的影响

Fig.6 Effects of different treatments on the variation of soil RES-Cr content

2.3 HA 和 PHA 对 Cr³⁺ 固化机理

HA 对 Cr³⁺ 的固化机理主要依赖其丰富的含氧官能团，通过多重机制协同作用实现，这些官能团电离产生负电荷，与 Cr³⁺ 通过配位键形成稳定络（螯）合物，同时借助离子交换作用将 Cr³⁺ 吸附至分子结构中；HA 整体携带的负电荷通过静电引力吸附带正电的 Cr³⁺，减少其自由迁移^[24, 25]。在碱性环境中，HA 分子构象舒展，官能团去质子化程度增强，螯合与络合能力显著提升，Cr³⁺ 形成氢氧化物沉淀，进一步降低其生物有效性^[24]。

PHA 对 Cr³⁺ 固化机理主要通过配位、离子交换和静电吸附协同作用实现（图 7）：在 pH 8 ~ 10 的碱性条件下，PHA 中的羧基和酚羟基去质子化，通过配位键与 Cr³⁺ 形成稳定螯合物^[26 ~ 28]，同时促进 Cr(OH)₃ 沉淀生成；通过 AAR 与 HA 桥接形成大分子聚合物，促进 Cr³⁺ 的固化，吸附并固定 Cr³⁺；在弱酸性（pH 4 ~ 6）条件下，PHA 表面负电荷减少，主要依赖静电吸附直接结合 Cr³⁺。

图 7 PHA 对 Cr^{3+} 固化机理示意图Fig.7 Schematic diagram of the curing mechanism of PHA on Cr^{3+}

3 结论与讨论

本研究系统探讨了不同 pH 条件 (4.0 ~ 10.0) 下, HA 和 PHA 对土壤中 Cr 的固化效果及作用机制, 实验结果揭示了 HA 和 PHA 对 Cr 在土壤中的赋存形态转化规律的影响。本实验条件下, HA 和 PHA 处理的土壤, 使活性较高且易迁移的生物有效性高的 EXE-Cr 和 CAB-Cr 含量下降, 而更为稳定的 FMO-Cr 和 RES-Cr 含量增加, 降低了 Cr 的环境迁移性和生物有效性风险。

与 HA 相比, PHA 对 Cr 的钝化效果优势尤为显著, 其核心优势源于材料结构与作用机制的协同增效: PHA 对 Cr 的固定作用主要是通过分子中的羧基、酚羟基等官能团实现, 这些官能团随土壤 pH 升高去质子化程度增强, 进而通过络合、螯合及沉淀作用固定 Cr^{3+} [29]。其组分中的 AAR 不仅为体系提供稳定的碱性微环境, 进一步促进 HA 官能团去质子化, 强化对 Cr^{3+} 的化学结合能力; 其形成的高比表面积、多孔结构, 为 Cr^{3+} 提供了更丰富的吸附位点, 大幅提升了传质效率与反应接触面。这种“碱性微环境调控+多孔结构增效”的双重协同机制, 使 PHA 对 Cr^{3+} 的吸附与固定效能显著优于 HA, 成为其钝化效果突出的关键原因。

本研究存在一定的局限性: 在模拟 Cr 污染土壤制备后, 加入 HA 和 PHA 之前未测定初始状态

下 5 种 Cr 形态的含量, 仅从培养第 5 天开始监测, 可能无法完整反映前 5 天的 Cr 形态变化特征, 在一定程度上影响了对 HA 和 PHA 固化 Cr 的机制研究; 此外, 同一时间同一处理下, 5 种形态 Cr 含量的总和与初始添加的 600 mg/kg 存在偏差, 由于未测定初始全 Cr 含量, 难以明确偏差原因。这些不足将在后续研究中通过完善实验设计加以弥补。

尽管存在上述局限, PHA 复合材料在中性至强碱性土壤条件 (尤其是 pH 8.0 ~ 10.0) 下仍表现出优异的 Cr^{3+} 钝化能力, 能有效降低 Cr 污染土壤的生态与健康风险。合理调控土壤 pH、深入解析 PHA 作用机理并优化其材料配方, 可为重金属污染土壤的生态修复及工业固废 AAR 的资源化利用提供科学依据与实践指导。

参考文献

- [1] 徐良将, 张明礼, 杨浩. 土壤重金属镉污染的生物修复技术研究进展 [J]. 南京师大学报 (自然科学版), 2011, 34 (1): 102 ~ 106.
- [2] 钟正, 何冠谕, 何腾兵, 等. 土壤重金属污染防治研究进展 [J]. 贵州农业科学, 2015, 43 (6): 202 ~ 206.
- [3] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 重金属污染土壤修复技

- 术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409 ~ 417.
- [4] Li T, Wang S C, Zhao L Q, et al. Improvement of soil nutrient cycling by dominant plants in natural restoration of heavy metal polluted areas[J]. Environmental Research, 2024, 263(P1): 120030.
- [5] Makino T, Maejima Y, Akahane I, et al. A practical soil washing method for use in a Cd-contaminated paddy field, with simple on-site wastewater treatment[J]. Geoderma, 2016, 270: 3 ~ 9.
- [6] Rosestolato D, Bagatin R, Ferro S. Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular)[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264: 16 ~ 23.
- [7] Fedotov P S, Miró M. Fractionation and mobility of trace elements in soils and sediments[J]. Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metal and Metalloids in Soil Environments, 2007, 12(7): 467 ~ 520.
- [8] Violante A, Cozzolino V, Perelomov L, et al. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments[J]. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 2010, 10(3): 268 ~ 292.
- [9] Zorpas A A, Constantinides T, Vlyssides A G, et al. Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost[J]. Bioresource Technology, 2000, 72(2): 113 ~ 119.
- [10] Wei M, Chen J J, Wang X W. Removal of arsenic and cadmium with sequential soil washing techniques using Na₂EDTA, oxalic and phosphoric acid: optimization conditions, removal effectiveness and ecological risks[J]. Chemosphere, 2016, 156: 252 ~ 261.
- [11] Smičiklas I, Smiljanić S, Perić-Grujić A, et al. Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni(II) sorption and stability[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 242: 27 ~ 35.
- [12] Khalid S, Shahid M, Niazi N K, et al. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2016, 182: 247 ~ 268.
- [13] De Melo B A G, Motta F L, Santana M H A. Humic acids: structural properties and multiple functionalities for novel technological developments[J]. Materials Science and Engineering C, 2016, 62: 967 ~ 974.
- [14] Tao K, Lu L, Krishnamoorthy R. A multi-method analysis of the interaction between humic acids and heavy metal ions[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2018, 53(8): 740 ~ 751.
- [15] Haworth R D. The chemical nature of humic acid[J]. Soil Science, 1971, 111(1): 71 ~ 79.
- [16] Chen Y, Ding Z X, Yu T Q, et al. Accumulation characteristics of heavy metals in three wild rice species and adaptation of root morphology and anatomical structure to native soil heavy metals in Yunnan[J]. Ecological Indicators, 2024, 167: 112601.
- [17] Fang J J, Yang H F, Sun Q W, et al. Evaluation of the remediation effect of solid waste synergistic materials on heavy metal-contaminated soil[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 114140.
- [18] Qu Z J, Zhang J L, Zeng M, et al. Impact of heavy metal hazard perceptions on pollution control intentions: Empirical evidence from rice farmers in China[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 475: 143655.
- [19] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(1): 844 ~ 851.
- [20] 生态环境部. 土壤和沉积物铜、锌、铅、镍、铬的测定火焰原子吸收分光光度法: HJ 491—2019[S]. 北京: 中国环境出版社, 2019.
- [21] 陈帅. 含油污泥地质聚合物的制备及固化/稳定 Cd²⁺、Cu²⁺ 和 Cr³⁺ 的研究[D]. 安徽理工大学硕士学位论文论文, 2023.
- [22] Liu L, Liu B H, Zhang Y, et al. Acidifying landfill leachate to enhance organic contaminants removal efficiency using cement[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 358: 132675.
- [23] Mei A H, Guo H B, Zhang W Y, et al. Regulating water adsorption sites of keto-enamine (下转第 51 页)

