

# 环境友好型材料对土壤重金属稳定及农药缓释机制探究

黄志红 胡飞 孙荞磊 徐卫月\*

圣清环保股份有限公司

DOI:10.12238/eep.v8i5.2683

**[摘要]** 本研究旨在探究环境友好型材料在土壤重金属稳定和农药缓释中的作用机制,选取生物质、无机矿物和高分子复合材料三类典型代表,分析其理化特性及对污染物的作用路径,结果表明,不同材料可根据吸附、络合和氧化还原等机制有效降低重金属活性,并能实现农药的缓慢释放与高效利用。研究结果展示了环保材料在提升土壤环境质量和农药利用效率方面的潜力,为绿色农业提供了理论依据和材料支持。

**[关键词]** 环境友好型材料; 重金属钝化; 农药控释; 土壤修复; 绿色农业

中图分类号: S15 文献标识码: A

Study on the mechanism of soil heavy metal stability and pesticide release in environment-friendly materials

Zhihong Huang Fei Hu Qiaolei Sun Weiyue Xu\*

Shengqing Environmental Protection Co., LTD

**[Abstract]** This study investigates the mechanisms of environmentally friendly materials in soil heavy metal stabilization and pesticide controlled-release. Three representative materials—biomass, inorganic minerals, and polymer composites—were selected to analyze their physicochemical properties and pollutant interaction pathways. Results demonstrate that these materials can effectively reduce heavy metal reactivity through adsorption, complexation, and redox mechanisms, while enabling sustained pesticide release and efficient utilization. The findings highlight the potential of eco-friendly materials in enhancing soil quality and improving agricultural input efficiency, providing theoretical foundations and material support for sustainable agriculture.

**[Key words]** Environment-friendly materials; heavy metal passivation; pesticide controlled release; soil remediation; green agriculture

## 引言

农业集约化是通过在单位土地增加劳动、资金及技术投入,以提高产量并降低单位产品劳动耗费的农业经营方式,主要分为劳动集约、资金集约和技术集约三种类型。其核心在于提升土地利用率和生产率,需结合经济效益避免过度投入。该方式随技术进步与资源约束演变:早期以粗放经营为主,工业发展后转向资金集约,20世纪70年代后生物工程等技术推动技术集约转型。农业集约化发展和工业排放增加导致土壤中重金属累积与农药残留问题日益严重,影响农产品质量与生态系统稳定,传统修复手段存在成本高或二次污染风险,难以满足可持续发展需求。环境友好型材料具备资源可再生、环境兼容性强与功能多样等特点,在污染物钝化和农药控释方面展现出较大潜力,已成为绿色农业与土壤修复领域的重要研究方向。

## 1 材料类型与特性

### 1.1 生物质材料

生物质材料来源广泛,主要包括农业废弃物和天然有机资源,经过热解或化学改性后能形成多孔结构和活性官能团,提供反应位点,典型如玉米秸秆、椰壳、稻壳和畜禽粪便制备的生物炭。以木质素基生物炭为例,制备温度为600°C时,其比表面积可达290平方米/克,孔体积为0.34cm<sup>3</sup>/g,微孔直径分布在1.2-2.5纳米之间。改性后的生物炭表面生成羧基、羟基和氨基等官能团,增强了对重金属阳离子的络合能力,并通过静电吸附机制实现稳定固定。生物质材料还可作为农药控释载体,其孔隙结构有助于缓慢释放农药,延长其释放周期<sup>[1]</sup>。

### 1.2 矿物与无机物

天然矿物和改性无机材料,如沸石、高岭土、膨润土、铁锰氧化物和碳酸盐类物质,因其稳定性、广泛来源和良好的环境相容性,广泛应用于土壤污染物的钝化和农药缓释。以钠型沸石为例,其比表面积为170-220平方米/克,阳离子交换容量为1.9mmol/g,能够有效吸附金属离子如Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>。膨润土通过

水化膨胀形成微孔网络,提高农药包覆能力,延缓释放。铁氧化物如针铁矿和赤铁矿在微酸性条件下可与重金属发生配位反应,碳酸钙和碳酸镁类矿物通过提高pH值促进金属沉淀钝化。改性无机材料,如纳米氧化铝和纳米铁颗粒,具有较高比表面和反应活性,可高效还原 $\text{Cr}^{6+}$ 为 $\text{Cr}^{3+}$ [2]。

### 1.3 高分子复合物

高分子复合材料因其结构可控、功能多样和优良的缓释性能,在土壤污染治理和农药缓释中具有优势。常见基体包括壳聚糖、聚乳酸和聚乙烯醇等可降解材料。壳聚糖含氨基和羟基,可与金属离子络合,最佳稳定性在pH5.5至6.5,凝胶微粒粒径为50至200微米。聚乳酸具有良好的生物降解性,降解周期为90至150天,适合可控释放。复合材料中常加入吸附助剂如蒙脱石、磷酸钙等,增强缓释功能。壳聚糖与海藻酸钠复合的凝胶能吸附 $\text{Pb}^{2+}$ 并延长农药释放周期至14天以上,且具有pH或温度响应特性,调节释放速率,降低环境风险[3]。

## 2 重金属稳定机制

### 2.1 吸附沉淀作用

吸附与沉淀是环境友好型材料调控重金属形态的核心机制,受材料表面结构、电荷分布和金属离子种类的影响。改性生物炭和沸石等多孔材料的微孔与介孔结构提供大量吸附位点,有助于重金属离子的扩散和物理吸附。材料表面含有羧基、羟基和磺酸基等亲金属官能团,可与金属离子形成内配位络合,增强吸附稳定性。当金属离子浓度达到负载极限或环境条件变化时,金属与溶解态无机阴离子如 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 反应生成难溶的沉淀物,如磷酸铅 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 或碳酸铅 $\text{PbCO}_3$ ,显著降低 $\text{Pb}^{2+}$ 的生物可利用性。吸附与沉淀的协同作用使固定形态长期稳定。

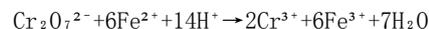
### 2.2 络合钝化机制

络合钝化是指环境友好型材料中功能基团或活性配位中心与重金属离子形成稳定配合物的过程,其稳定性受到材料分子结构、金属电荷密度与环境离子强度共同调控,天然有机高分子如壳聚糖或海藻酸钠中含有的羧基和氨基可作为电子给体与 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 等形成配位键,构建五元或六元环的螯合结构。无机材料如铁锰氧化物和层状双金属氢氧化物具有丰富的表面羟基位点,能够形成较强的金属-氧键,表现出较高的空间稳定性[4]。在复合材料中,基体高分子提供柔性结构,矿物颗粒提供硬性配位框架,形成多重稳定机制,有效降低重金属的迁移能力。以壳聚糖-沸石复合材料为例, $\text{Cd}^{2+}$ 可与沸石的铝氧四面体位点进行离子交换,并与壳聚糖链段形成多位点配位络合,表现出高稳定性。

### 2.3 pH与氧化还原

土壤环境中的pH值和氧化还原电位对重金属的形态转化与迁移能力具有决定性作用,环境友好型材料在调节微环境pH与供受电子行为方面具备显著功能,可以诱导重金属发生价态变化或沉淀反应。弱碱性材料如碳酸钙和碳酸镁在溶解后可缓慢释放 $\text{OH}^-$ ,提升土壤局部pH,进而促使金属离子发生羟基化反应或转化为金属氢氧化物沉淀。例如,在pH值升高至7.5以上条件

下, $\text{Zn}^{2+}$ 会转化为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀,进一步升高至9.0以上可生成更稳定的 $\text{ZnO}$ 沉积相。对于可发生氧化还原反应的金属,如Cr、As或Hg等,材料中含有的还原组分如零价铁或还原性羧基可提供电子,将其高毒性形态转化为低迁移性的价态。例如 $\text{Cr}^{6+}$ 在含铁材料作用下可发生如下反应:



该反应中, $\text{Cr}^{6+}$ 作为强氧化剂接受电子生成 $\text{Cr}^{3+}$ ,同时 $\text{Fe}^{2+}$ 被氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ 。 $\text{Cr}^{3+}$ 水解后可进一步形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀,具有极低的溶解度,难以再进入水相体系。电子供体如 $\text{Fe}^0$ 或 $\text{S}^{2-}$ 还原能力与pH密切相关,在酸性或弱酸性条件下反应速率显著提升。在某些氧化型材料中, $\text{Mn}^{4+}$ 与 $\text{Fe}^{3+}$ 也可作为电子接受体氧化 $\text{As}^{3+}$ 为 $\text{As}^{5+}$ ,随后与磷酸根或铝离子形成稳定络合结构。综合来看,材料对微环境pH与氧化还原条件的调控能力,是实现可变价重金属长期稳定固定的关键路径之一[5]。

## 3 农药缓释机制

### 3.1 缓释载体设计

农药缓释载体的设计是控制其释放行为、提升有效性与环境安全性的基础,关键在于载体材料的结构可调性、功能响应性与环境稳定性,环境友好型缓释载体多采用天然高分子、生物可降解材料或多孔无机矿物,根据物理成型与化学交联构建三维骨架结构,使农药能均匀分散在微观网络中并实现稳定包封。壳聚糖、海藻酸钠、明胶与聚乳酸等天然或合成高分子可形成稳定的凝胶或膜状结构,其中氨基、羧基与羟基等基团能与活性成分发生分子间作用,提升其在结构中的分布稳定性。无机类载体如膨润土、沸石与羟基磷灰石则因其天然多孔性和良好的热稳定性,被广泛用作复合缓释系统的骨架基底。膨润土在水化条件下可形成片层结构,其层间间距可扩展至2.2纳米以上,为农药分子嵌入提供空间通道,而表面负电荷则可稳定阳离子型农药。复合型载体根据有机高分子与无机骨架的协同构建,可兼具物理包埋与化学吸附功能,形成稳定性高、结构强度良好且降解可控的复合缓释系统。微胶囊与纳米粒技术的引入进一步拓展了结构控制的尺度范围,粒径分布可控制在100纳米至10微米之间,在保证释放速率可控的同时降低环境迁移风险。

### 3.2 材料农药结合

缓释材料与农药的结合形式直接影响农药释放速率与稳定性,主要结合方式包括物理包埋、分子吸附与化学键合三类路径,物理包埋机制中,农药以分子或液滴形式分散于材料基体内,结构稳定性依赖于载体的孔径结构、黏结强度以及水敏响应能力,如聚乳酸微球可将农药封闭于亲水性疏松骨架中,其内部结构空隙在0.5至1.2微米之间,根据溶胀扩散机制释放活性成分。分子吸附机制则依赖于载体表面官能团与农药分子间的静电作用、氢键或范德华力形成可逆结合,其中壳聚糖在pH6.5条件下对有机磷类农药吸附容量可达34毫克每克,表现出较强的载药能力与释放调控性。化学键合机制根据共价键或配位键将农药分子固定于载体表面或结构链段上,这类结合结构稳定性高但释放响应能力较弱,通常用于对释放速率要求极低的场景。复合

结构中往往同时存在多种结合路径,形成双机制或多机制调控系统,可结合材料的降解行为或环境刺激响应实现多阶段释放。部分新型多孔材料如金属有机骨架MOFs和层状双金属氢氧化物LDHs,具有规则的孔道结构与高比表面积,其孔径分布可精准控制在1.5至3.0纳米之间,可用于包埋农药小分子并调控其释放路径。

### 3.3 缓释行为分析

农药的释放行为受载体结构、材料类型与外部环境因素共同控制,常根据动态释放实验结合数学模型进行描述与分析,典型释放实验采用水浴震荡法,在pH调控溶液中测定不同时间点的有效成分释放量,并拟合Higuchi、Korsmeyer-Peppas或双扩散模型,以刻画扩散与骨架降解贡献。在以壳聚糖-沸石复合载体包埋敌敌畏的缓释体系中,24小时内释放量达到总载量的12,72小时内释放量为36,释放曲线在前期呈现明显的Fick型扩散特征,后期转变为降解控制释放。在对比实验中,单独使用壳聚糖作为载体时72小时释放率为52,表明复合载体结构可显著延缓释放速率。另一组以聚乳酸包覆马拉硫磷的微球在25摄氏度恒温下进行释放测试,在120小时内累计释放量为29,释放常数 $k$ 值为0.014,拟合优度 $R^2$ 达到0.986,显示出高度规律性。不同pH条件下释放行为也表现出显著差异,在pH5.5环境中壳聚糖基微胶囊释放速率显著高于中性与碱性条件,推测其结构易发生溶胀与链段解离。以下为典型缓释行为实验数据表:

表1 不同载体下农药的缓释行为数据

| 载体类型      | 农药种类 | 时间(h) | 累计释放量 | 拟合模型             | $R^2$ 值 |
|-----------|------|-------|-------|------------------|---------|
| 壳聚糖-沸石复合物 | 敌敌畏  | 72    | 36    | Higuchi          | 0.973   |
| 壳聚糖单体     | 敌敌畏  | 72    | 52    | Korsmeyer-Peppas | 0.955   |
| 聚乳酸微球     | 马拉硫磷 | 120   | 29    | Korsmeyer-Peppas | 0.986   |

释放行为分析结果表明,不同结构设计对释放速率与控制能力具有显著影响,复合材料在保持结构稳定性同时有效延长

释放周期,更适合用于需长期控释的农业场景,载体粒径、孔结构、表面功能密度与材料降解动力学均是影响缓释性能的关键参数。在未来材料开发中,需进一步加强对材料-农药界面作用机制的调控,提升对释放行为的精准预测能力。

## 4 结论

环境友好型材料在土壤重金属稳定与农药缓释中的应用表现出良好的环境适应性与功能协同性,多种材料在微观结构、表面化学与反应机制方面展现出各具优势的调控能力,对污染物的迁移转化具有积极影响。综合研究结果显示,合理选型与结构优化有助于提升材料效能,为土壤污染控制与绿色农业发展提供了可行路径。后续应加强对材料环境行为与长期效应的深入探索,拓展其工程应用基础。

### [基金课题]

重金属稳定等多功能环境友好型新材料、农药缓释技术。

### [参考文献]

- [1]李双燕,卢新宇,苏琼,等.环境友好生物质材料改性及发泡方法的研究进展[J].中国塑料,2024,38(12):163-171.
- [2]环境友好高分子材料创新团队简介[J].中国塑料,2024,38(12):137.
- [3]赵有欣.环境友好型保水缓释肥料制备及其生物有效性研究[D].聊城大学,2023.
- [4]侯美娟,蔚阿龙,丛日春.环境友好型保水材料对土壤水分特征的影响及评价[J].林业科学研究,2022,35(06):177-186.
- [5]侯美娟.环境友好型保水材料对土壤水分特征及植物光合生理的影响[D].中国林业科学研究院,2022.

### 作者简介:

黄志红(1982--),男,汉族,湖南省岳阳县人,硕士研究生,职称:高级工程师,研究方向:生态环境保护。