

Application Prospect of Sodium Alginate in the Treatment of Soil Cadmium Pollution

Daijun Zhao¹, Bihua Chen^{1,2*}, Weili Guo^{1,2}, Feifei Pan^{1,2}, Fanru Meng¹, Guangyin Wang^{1,2*}

¹School of Horticulture and Landscape Architecture, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang Henan

²Henan Province Engineering Research Center of Horticultural Plant Resource Utilization and Germplasm Enhancement, Xinxiang Henan

Email: 1587541885@qq.com, *183363468@qq.com, *530791243@qq.com

Received: Oct. 15th, 2019; accepted: Oct. 30th, 2019; published: Nov. 6th, 2019

Abstract

With the development of industry and agriculture, the problem of soil cadmium pollution has become more and more serious. This paper reviews the sources, hazards and remediation measures of soil cadmium pollution, and highlights the importance of soil cadmium pollution control. Sodium alginate has excellent properties such as stable nature, non-toxicity and non-irritation, and has a good fixation effect on cadmium. It is expected to have a good research prospect in the direction of soil cadmium pollution control.

Keywords

Soil Cadmium Pollution, Sodium Alginate, Cadmium Pollution Control

海藻酸钠在土壤镉污染治理方面的应用前景

赵戴军¹, 陈碧华^{1,2*}, 郭卫丽^{1,2}, 潘飞飞^{1,2}, 孟凡茹¹, 王广印^{1,2*}

¹河南科技学院园艺园林学院, 河南 新乡

²河南省园艺植物资源利用与种质创新工程研究中心, 河南 新乡

Email: 1587541885@qq.com, *183363468@qq.com, *530791243@qq.com

收稿日期: 2019年10月15日; 录用日期: 2019年10月30日; 发布日期: 2019年11月6日

摘要

随着工农业的发展, 土壤镉污染的问题越来越严重。本文从土壤镉污染来源、危害、修复措施等方面进

*通讯作者。

文章引用: 赵戴军, 陈碧华, 郭卫丽, 潘飞飞, 孟凡茹, 王广印. 海藻酸钠在土壤镉污染治理方面的应用前景[J]. 农业科学, 2019, 9(11): 997-1004. DOI: 10.12677/hjas.2019.911140

行综述,突出土壤镉污染治理的重要性。海藻酸钠具有性质稳定、无毒、无刺激性等优良特性,且对镉有很好的固定作用,期待其在土壤镉污染治理方面有很好的研究前景。

关键词

土壤镉污染,海藻酸钠,镉污染治理

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

土地是人类生存和发展的主要资本和物质基础[1]。随着工农业的迅速发展,人类把带有大量有毒有害的物质排入环境中,这给相当多的领域造成了污染[2],其中土壤污染是最为主要的,土壤污染类型以重金属污染为主,有机物污染次之,复合型污染比重较小[3]。常见的土壤重金属污染有(砷) As、(镉) Cd、(铬) Cr、(铜) Cu、(汞) Hg、(锰) Mn、(铅) Pb、(锌) Zn [4]。在所有重金属污染中,以镉污染最为严重[5]。镉是一种能对生物体产生巨大毒害作用的重金属[6],土壤中过量的镉会抑制植物的正常生长[7],并通过食物链的富集作用进入人体危害人体健康[8]。近年来,“镉大米[9]”、“镉小麦[10]”等事件频发,因此对镉污染土壤的治理已经引起国内外的广泛重视。

2. 土壤镉污染的来源

农田土壤中的镉来源很多,其中最主要的是工业三废的排放、污水灌溉以及农药、化肥的不合理使用[11]。

2.1. 工业三废的排放

电池、电镀、冶金、油漆和塑料等产业在生产以及使用过程中形成了废气、废水、废渣(工业三废) [12],工业三废中含有的镉含量严重超标。工业废气进入大气后会通过雨水淋洗或重力沉降等方式输入土壤[13],废水和废渣的排放会直接或者间接的对土壤造成镉污染[14]。2005年12月韶关冶炼厂排放废水含镉超标10倍左右[15];2012年湖南省衡东县某村受周边的工业园废水排放污染,导致稻谷品质差、空壳率高、产量下降严重[16]。

2.2. 污水灌溉

污水灌溉是土壤镉污染的重要来源[17]。随着社会的发展我国污水的排放量日益增加,处理不当或未处理的废水被用于灌溉,导致土壤镉含量增加。我国辽宁沈阳张士农业灌区由于长期引用工业废水灌溉,导致土壤发生污灌性污染,导致该灌区出产的稻米,重金属镉的含量严重超标,人畜都不能食用[18]。郭成久等研究表明长期大量灌溉造纸废水,导致镉离子在土壤中的积累[19]。

2.3. 农药、化肥的不合理使用

农药、化肥的长期不合理施用也使土壤镉污染日趋严重[20]。农用化肥中的镉、汞、砷、锌等重金属含量一般较高,尤其是镉[21]。郭观林和周启星研究表明一些农药化肥集中使用地的土壤中镉含量较高[22]。

3. 土壤镉污染的危害

3.1. 镉对植物健康的危害

镉是植物生长过程中的非必需元素[23]。镉对植物的毒害症状在形态上的表现为：根、茎生长迟缓，植株矮小，叶片发黄失绿、卷曲，叶脉组织呈酱紫色，变脆，萎缩[24]。镉影响植物的生理生化活性，如叶绿素含量，光合强度，呼吸和蒸腾作用，可溶性蛋白、脯氨酸、丙二醛(MDA)的含量，各种酶活性，营养元素和水分的吸收等[25]。

3.2. 镉对人体健康的危害

镉是人体非必需的微量元素。人类位于食物链的顶端[26]，随着物质循环，镉通过饮食、饮水、呼吸等途径进入人体[27]。镉具有较强的致癌、致畸及致突变作用[28]，对人体会产生较大的危害。例如，20世纪60年代日本神通川流域发生的骨痛病被确定为镉中毒[29]。

4. 土壤镉污染修复措施

目前，对含镉污染土壤的修复技术主要有物理修复、化学修复、生物修复和农业生态修复等技术[30]。其最终目的都是通过转移、降解、钝化重金属，使其最大程度的降低镉污染土壤对地下水、植物和土壤生态系统的危害[31]。

4.1. 物理修复

物理修复是指通过各种物理过程将土壤中的镉稀释、去除、固定以降低其对土壤环境的影响。物理修复包括客土法、换土法、深耕翻土法、热处理、玻璃化技术、电动修复等。客土法和换土法是将清洁且肥力较好的土壤添加到被污染土壤中，深耕翻土法是将镉污染土壤表层土通过深耕翻使得上下土层混合，这三种方法都是通过镉污染土壤与清洁土壤混合降低镉污染土壤中的镉含量从而达到镉污染治理的目的[32]；热处理法是通过载气直接或间接加热污染土壤，将土壤中一些挥发性的镉元素从土壤中解析出来进入气体处理系统，使得镉污染土壤达到镉含量降低的目的[33]；玻璃化技术是将镉污染土壤置于高温高压的环境下，熔化土壤及其中的镉污染物，待其冷却后形成玻璃体，使得镉污染物固定以达到阻止镉的迁移[34]。虽然这些方法快速、高效，但是工程量大、能耗高、且还会影响土壤结构，易造成二次污染[35]。电动修复是一种新型的物理修复技术，通过向镉污染土壤中通入直流电，使得土壤中的二价镉离子在电场的作用下向阴极移动，再对阴极附近土壤进行分离，从而达到土壤镉污染治理的目的[36][37]。因其修复周期短，去除效率高而成为当前的研究热点[38]。

4.2. 化学修复

化学修复是利用某些化学试剂与重金属螯合作用或存在竞争关系，通过化学沉淀、化学吸附及化学反应来降低镉在土壤的迁移能力，从而达到镉污染治理的目的[39]。常用物质有磷酸盐、石灰、硅酸盐等。化学修复简单、易操作，但由于其仅改变土壤中镉的存在形态，在特定情况下镉可能会被再次活化，难以达到永久性修复的目的[40]。

4.3. 生物修复

镉污染土壤的生物修复一般分为动物修复、植物修复和微生物修复三种类型[41]。生物措施不破坏土壤的物理结构，不造成新的污染源，治理成本低，符合生态发展规律等优点。但由于生物的一些自身因素，例如植物根系生长范围有限，动物生长易受环境等因素影响等限制，生物修复也有一定的局限性。

4.3.1. 动物修复

动物修复技术是利用土壤中某些低等动物(如蚯蚓、鼠类等)的新陈代谢等生命活动,来降低污染土壤中的镉含量,达到修复镉污染土壤的目的[42]。动物修复投资小,易操作,但受到污染浓度限制。目前主要是利用蚯蚓来进行镉污染的修复[43]。

4.3.2. 微生物修复

微生物修复是利用微生物(主要包括细菌,真菌,某些小型藻类微生物等)通过转化和固定作用改变镉在土壤中的存在形态[44]。微生物对镉的转化作用包括甲基化与去甲基化作用、氧化还原作用;固定作用有胞外吸附作用、胞外沉淀作用和胞内积累作用。通过微生物的作用改变镉的移动性、毒性和生物可利用性,从而达到镉污染治理的目的。具有广泛的应用前景,但修复见效速度慢、修复效果不稳定等[45]。

4.3.3. 植物修复

植物修复是指利用植物自身的生理特性,从土壤中吸收或富集镉及其化合物,达到镉污染治理的目的[46]。植物修复可分为植物提取、植物挥发、植物稳定、根际圈生物降解和根系过滤5个类型[47]。植物修复技术治理成本低,不会破坏土壤环境,且无二次污染[48]。但因为植物自身的特性,植物修复也有其局限性[49],植物生长受到区域因素的影响较强;植物根系一般生长在表层土,对深层土壤镉污染修复能力较差。

4.4. 农业生态修复

农艺修复是指采用农艺措施,如改变肥料种类与施用方法、改进水分管理措施、施用有机肥、改变耕作方式、改变种植品种等,以减少农作物对重金属镉的吸收[50]。农业生态修复易于操作和低成本,但是存在许多缺点,如修复时间长缓慢的效果[51]。

5. 海藻酸钠的应用

5.1. 海藻酸钠的介绍

海藻酸钠(Sodium Alginate, SA)($C_5H_7O_4COONa$)_n是从褐藻类的海带或马尾藻中提取碘和甘露醇之后的副产物[52],海藻酸钠是一种稳定、无毒、成膜性或成球性优良的材料,图1为海藻酸钠的分子式[53]。

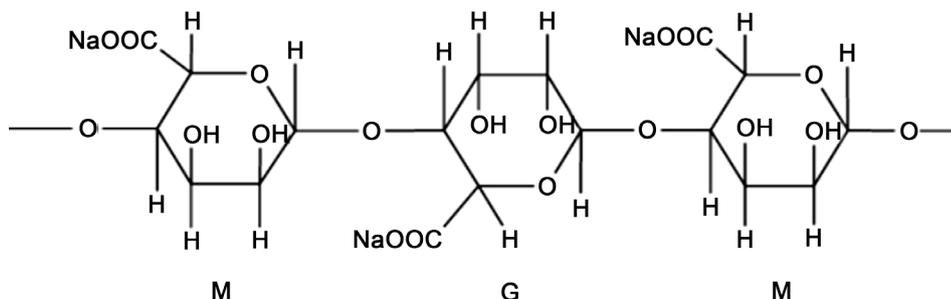


Figure 1. Molecular formula of sodium alginate

图1. 海藻酸钠的分子式

海藻酸钠具有性质稳定、无毒、无刺激性以及符合要求的粘度、渗透性、亲水性、溶解性等特性[54],所以海藻酸钠被广泛应用于食品、医药、纺织、农业等领域[55]。在农业方面海藻酸钠用作农药的稳定剂,也可用作肥料成型剂、调节剂[56]。

5.2. 海藻酸钠的吸附作用

一方面海藻酸钠的分子中含有 -COO^- 基团, 当向海藻酸钠的水溶液中添加二价阳离子时, G 单元中的 Na^+ 会与这些二价阳离子发生交换, 使海藻酸钠溶液向凝胶转变(见图 2)。海藻酸钠与多价阳离子结合的能力遵循以下次序: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , $\text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ [57], 可见 G 单元中的 Na^+ 会与 Cd^{2+} 发生交换, 使海藻酸钠溶液向凝胶转变。另一方面海藻酸钠对重金属离子有很强的吸附作用。田文等研究表明改性海藻酸钠纤维水溶液中镉离子最大吸附量为 253.83 mg/g [58]; 薛超等研究表明海藻酸钠与改性聚丙烯腈基碳纤维对水溶液中 Cd^{2+} 的最大吸附量为 162.8 mg/g [59]; 李国清等研究表明海藻酸钠-腐殖酸钠吸附法 Cd^{2+} 去除率大于 95.6%, Cu^{2+} 去除率大于 99.6% [60]; 朱一民等研究表明用海藻酸钠作为吸附剂进行二次吸附水相中 Cu^{2+} , Cu^{2+} 去除率达 99.5 [61]。海藻酸钠被广泛应用于重金属水污染治理, 且效果显著, 但被用于土壤镉污染治理的研究鲜有报道。

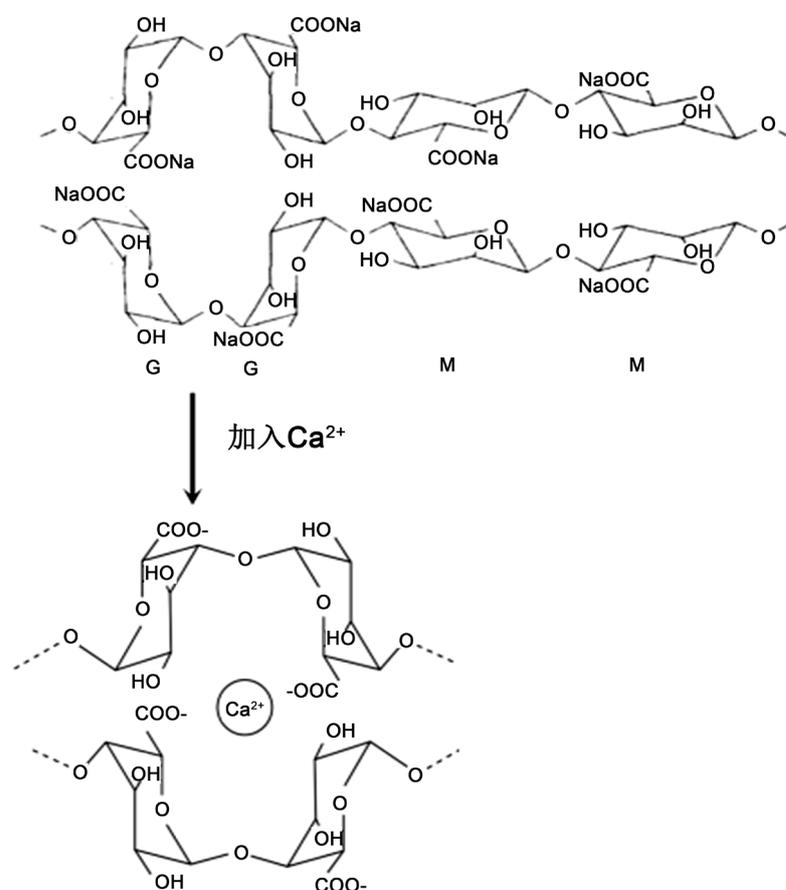


Figure 2. Process of forming a colloid of sodium alginate

图 2. 海藻酸钠形成胶体的过程

6. 发展前景

海藻酸钠被应用于土壤镉污染修复属于化学修复, 具有化学修复的优缺点。但海藻酸钠相对于其他化学修复的试剂而言, 其具有性质稳定、无毒、无刺激性等优良特性。被应用于土壤镉污染治理主要研究的几个方向:

- 1) 海藻酸钠最佳添加量的确定;

- 2) 海藻酸钠添加方式(直接添加、制成凝胶形式添加等)的不同对土壤镉污染修复效果的影响;
- 3) 海藻酸钠添加到土壤中, 其修复机理有待进一步研究。

基金项目

河南省大宗蔬菜产业技术体系建设项目(S2010-03-G-04); 河南省高等学校重点科研项目(207020215003); 国家自然科学基金青年基金(31401876)资助。

参考文献

- [1] 李卫青, 张筠. 尊崇土地回归自然——2012年土文化国际学术研讨会综述[J]. 青海社会科学, 2012(3): 200-204.
- [2] 张立德. 环境纳米科技研究面临的机遇和挑战[J]. 功能材料信息, 2010, 7(4): 7-14.
- [3] 郑苇, 高波, 闵海华, 刘淑玲. 我国污染场地修复技术应用现状与发展研究[J]. 环境卫生工程, 2019, 27(3): 6-8.
- [4] 蔡茜茜, 袁勇, 余震, 等. 锰化厂土壤重金属污染及微生物群落结构特征[J]. 生态环境学报, 2018, 27(6): 1160-1166.
- [5] 秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 等. 不同镉浓度及 pH 条件下纳米沸石对土壤镉形态及大白菜镉吸收的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(10): 4030-4043.
- [6] 余淑娟, 高树芳, 屈应明, 等. 不同土壤条件下镉对番茄根系的毒害效应及其毒害临界值研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(4): 640-646.
- [7] 刘彩凤, 史刚荣, 余如刚, 等. 硅缓解植物镉毒害的生理生态机制[J]. 生态学报, 2017, 37(23): 7799-7810.
- [8] 王峰, 单睿阳, 陈玉真, 等. 闽中某县茶园土壤-茶树-茶汤中镉含量及健康风险评估研究[J]. 茶叶科学, 2018, 38(5): 537-546.
- [9] 贾广惠, 吴靖. 中国“镉米”议题与传媒社会预警[J]. 学术论坛, 2012, 35(11): 185-189.
- [10] 沈凤斌. 含镉小麦再敲土壤污染警钟[J]. 生态经济, 2017, 33(9): 10-13.
- [11] 周其文, 师荣光, 韩允垒, 等. 天津市郊不同利用方式农田土壤镉的累积特征及生态风险评估[J]. 中国农学通报, 2014, 30(36): 182-187.
- [12] 张伟宁, 郑培生, 聂全新, 等. 钼铈冶炼过程中三废治理及综合利用[J]. 广州化工, 2017, 45(22): 127-129.
- [13] 朱德强. 土壤镉污染及其修复方法[J]. 现代农业科技, 2017(11): 175-177.
- [14] 何甜, 帅红, 朱翔. 长株潭城市群污染空间识别与污染分布研究[J]. 地理科学, 2016, 36(7): 1081-1090.
- [15] 戴世明, 吕锡武. 镉污染的水处理技术研究进展[J]. 安全与环境工程, 2006, 13(3): 63-65.
- [16] 王芸. 保护性耕作对麦田土壤微生物特性及理化性状的影响[D]: [硕士学位论文]. 泰安: 山东农业大学, 2007.
- [17] 罗琼, 王昆, 许靖波, 等. 我国稻田镉污染现状·危害·来源及其生产措施[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(30): 10540-10542.
- [18] 王建平. 土壤污染灾害的致灾性三论——以“谁污染谁治理”原则失效为视角[J]. 社会科学, 2013(7): 92-102.
- [19] 郭成久, 吕明波, 苏芳莉, 等. 长期造纸废水灌溉对湿地土壤镉离子迁移的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 2017, 48(2): 200-206.
- [20] 李婧, 周艳文, 陈森, 等. 我国土壤镉污染现状、危害及其治理方法综述[J]. 安徽农学通报, 2015, 21(24): 104-107.
- [21] 王美, 李书田. 肥料重金属含量状况及施肥对土壤和作物重金属富集的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2014, 20(2): 466-480.
- [22] 郭观林, 周启星. 中国东北部黑土重金属污染趋势分析[J]. 中国科学院研究生院学报, 2004, 21(3): 386-392.
- [23] 黄益宗, 朱永官, 黄凤堂, 等. 镉和铁及其交互作用对植物生长的影响[J]. 生态环境, 2004, 13(3): 406-409.
- [24] 陈明利, 张艳丽, 吴晓英, 等. 人工湿地植物处理含重金属生活废水的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(12): 164-168.
- [25] 张永平, 范红伟, 杨少军, 等. 外源水杨酸对镉胁迫下甜瓜幼苗生长、光合作用和活性氧代谢的缓解效应[J]. 植物生理学报, 2014, 50(10): 1555-1562.
- [26] 蔡文洁, 江研因. 甲基汞暴露健康风险评估的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2008, 25(1): 77-81.

- [27] 方齐乐, 陈宝梁. 新型环境污染物高氯酸盐的环境化学行为、食品安全及健康风险[J]. 科学通报, 2013, 58(26): 2626-2642.
- [28] 徐应明. 污染土壤修复、诊断与标准体系建立的探讨[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 413-418.
- [29] 冯丹阳. 日本公害健康损害赔偿制度及其对我国的启示[J]. 环境与可持续发展, 2017, 42(2): 131-134.
- [30] 唐秋香, 缪新. 土壤镉污染的现状与修复研究进展[J]. 环境工程, 2013, 31(S1): 747-750.
- [31] 高宇, 程潜, 张梦君, 等. 镉污染土壤修复技术研究[J]. 生物技术通报, 2017, 33(10): 103-110.
- [32] 莫小荣, 王芸, 胡晓熙, 等. 土壤重金属污染修复技术的研究进展[J]. 广东化工, 2016, 43(4): 58-60.
- [33] 刘霞. 螯合剂与表面活性剂对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗修复研究[D]: [硕士学位论文]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012.
- [34] 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, 3(3): 409-417.
- [35] 徐慧, 陈明. 土壤铅、镉污染及其微生物修复研究进展[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(1): 65-67.
- [36] 胡艳平, 徐政, 王巍, 等. 电动修复治理环境中的铬污染研究进展[J]. 稀有金属, 2015, 39(10): 941-947.
- [37] Arbai, S., Mohamed, Z., Mohamed, K. and Abu Bakar, A.A. (2014) Electrokinetic Remediation to Remove Heavy Metal from Contaminated Soils Using Purging Solution. In: Hassan, R., Yusoff, M., Ismail, Z., Amin, N. and Fadzil, M., Eds., *InCIEC 2013*, Springer, Singapore, 531-538. https://doi.org/10.1007/978-981-4585-02-6_46
- [38] Zhang, T., Zou, H., Wang, Y., et al. (2013) Experimental Study on Enhancement Technology for Electrokinetic Remediation of Lead Contaminated Soil. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 7, 3619-3623.
- [39] 宋玉婷, 雷泞菲. 我国土壤镉污染的现状与修复措施[J]. 西昌学院学报(自然科学版), 2018, 32(3): 79-83.
- [40] 张兴梅, 杨清伟, 李扬. 土壤镉污染现状及修复研究进展[J]. 河北农业科学, 2010, 14(3): 79-81.
- [41] 黄俊伟, 闯绍闯, 陈凯, 等. 有机污染物的植物-微生物联合修复技术研究进展[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2017, 43(6): 757-765.
- [42] 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, 5(7): 1441-1453.
- [43] 马淑敏, 孙振钧, 王冲. 蚯蚓-甜高粱复合系统对土壤镉污染的修复作用及机理初探[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1): 133-138.
- [44] 薛高尚, 胡丽娟, 田云, 等. 微生物修复技术在重金属污染治理中的研究进展[J]. 中国农学通报, 2012, 28(11): 266-271.
- [45] 岳耀权, 杨宁, 陈宁, 等. 设施重金属污染土壤微生物修复技术研究进展[J]. 山东农业科学, 2019, 51(7): 167-172.
- [46] 宋玉婷, 雷泞菲, 李淑丽. 植物修复重金属污染土地的研究进展[J]. 国土资源科技管理, 2018, 35(5): 58-68.
- [47] 李宝磊, 邵春岩, 陈刚, 等. 我国含汞土壤处置新技术解析[J]. 土壤通报, 2018, 49(5): 1247-1253.
- [48] 董雯娟, 赵保卫. 土壤污染的植物修复[J]. 环境科学与技术, 2005(S2): 128-130.
- [49] 梁丽琛, 刘维涛, 张雪, 等. 盐土植物提取修复重金属污染盐土研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7): 1233-1241.
- [50] 马铁铮, 马友华, 徐露露, 等. 农田土壤重金属污染的农业生态修复技术[J]. 农业资源与环境学报, 2013, 30(5): 39-43.
- [51] 陈卫平, 杨阳, 谢天, 等. 中国农田土壤重金属污染防治挑战与对策[J]. 土壤学报, 2018, 55(2): 261-272.
- [52] George, M. and Abraham, T.E. (2006) Polyionic Hydrocolloids for the Intestinal Delivery of Protein Drugs: Alginate and Chitosan—A Review. *Journal of Controlled Release Official Journal of the Controlled Release Society*, 114, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2006.04.017>
- [53] 林永波, 邢佳, 孙伟光. 海藻酸钠在重金属污染治理方面的研究[J]. 环境科学与管理, 2007, 23(9): 85-88.
- [54] 杨月梅, 王士斌. 新型药物载体岩藻聚糖硫酸酯的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(21): 91-94.
- [55] 王春霞, 张娟娟, 王晓梅, 等. 海藻酸钠的综合应用进展[J]. 食品与发酵科技, 2013, 49(5): 99-102.
- [56] 黄知清. 海藻的开发应用及发展趋势[J]. 广西化纤通讯, 2000(2): 38-40.
- [57] Russo, R., Malinconico, M. and Santagata, G. (2007) Effect of Cross-Linking with Calcium Ions on the Physical Properties of Alginate Films. *Biomacromolecules*, 8, 3193-3197. <https://doi.org/10.1021/bm700565h>
- [58] 田文, 王晓, 马春, 等. 改性海藻酸钠纤维对镉离子的吸附性能分析[J]. 大连工业大学学报, 2016, 35(3):

221-225.

- [59] 薛超, 祁佩时, 刘云芝. 海藻酸钠 - 改性碳纤维复合材料对水中 Cd^{2+} 的吸附研究[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(11): 52-55.
- [60] 李国清, 罗生全. 海藻酸钠 - 腐殖酸钠吸附法处理重金属废水的研究[J]. 集美大学学报(自然科学版), 2007, 12(3): 226-231.
- [61] 朱一民, 沈岩柏, 魏德洲. 海藻酸钠吸附铜离子的研究[J]. 东北大学学报, 2003, 24(6): 589-592.