

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第7期

Vol.33 No.7

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

三峡库首秭归地区大气降水硫同位素组成及示踪研究	吴起鑫, 韩贵琳 (2145)
成都春季生物质燃烧和沙尘期间气溶胶散射特征及其重建	岳建华, 陶俊, 林泽健, 朱李华, 曹军骥, 罗磊 (2151)
太湖上空大气气溶胶光学厚度及其特征分析	饶加旺, 马荣华, 段洪涛, 姜广甲, 尚琳琳, 周琳 (2158)
环上海地区干霾气溶胶垂直分布的季节变化特征	徐婷婷, 秦艳, 耿福海, 陈勇航, 张华, 刘琼, 马晓骏 (2165)
南京冬季市区和郊区气溶胶中 PAHs 浓度的昼夜特征及粒径分布	张红亮, 樊曙先, 顾凯华, 朱彬, 范洋, 祖繁, 李红双, 孟庆紫, 何佳宝 (2172)
青岛大气气溶胶水溶性无机离子研究: 季节分布特征	刘臻, 祁建华, 王琳, 陈晓静, 石金辉, 高会旺 (2180)
城市污水处理厂生成的微生物气溶胶的污染特性	邱雄辉, 李彦鹏, 牛铁军, 李美玲, 马智慧, 苗莹, 王湘君 (2191)
基于 WEPS 模型的天津郊区土壤风蚀起尘及对中心城区迁移量估算	陈莉, 韩婷婷, 李涛, 姬亚芹, 白志鹏, 王斌 (2197)
浒苔绿潮与苏北近岸海域营养盐浓度的关系研究	高嵩, 石晓勇, 王婷 (2204)
福建沿海近 10 a 赤潮基本特征分析	李雪丁 (2210)
HSPF 水文水质模型应用研究综述	李兆富, 刘红玉, 李燕 (2217)
城市降雨径流模拟的参数不确定性分析	黄金良, 林杰, 杜鹏飞 (2224)
利用 CDOM 吸收系数估算太湖水体表层 DOC 浓度	姜广甲, 马荣华, 段洪涛 (2235)
嘉善地区水环境敏感点水质影响权重分析及风险等级判定	谢蓉蓉, 逢勇, 张倩, 陈可, 孙明园 (2244)
重庆市盘溪河水质不同季节日变化规律及水质评价	张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强, 张烨 (2251)
南京市湿地水质对城市化影响强度的响应研究	郝敬锋, 刘红玉, 胡和兵, 安静, 张小红 (2259)
宁夏沙湖浮游植物与水环境因子关系的研究	邱小琮, 赵红雪, 孙晓雪 (2265)
影响太子河流域鱼类空间分布的不同尺度环境因子分析	丁森, 张远, 渠晓东, 孔维静, 刘思思, 孟伟 (2272)
大型底栖动物生物评价指数比较与应用	耿世伟, 渠晓东, 张远, 林坤德 (2281)
青藏高原纳木错流域水体总汞的时空分布特征	王康, 康世昌, 郭军明, 张强弓, 黄杰, 郑伟 (2288)
青藏高原纳木错湖水主要化学离子的时空变化特征	郭军明, 康世昌, 张强弓, 黄杰, 王康 (2295)
用物理-生态集成技术局部控制富营养化	李秋华, 夏品华, 吴红, 林陶, 张友春, 李存雄, 陈丽丽, 杨帆 (2303)
太湖氮素出入湖通量与自净能力研究	陈小锋, 揣小明, 曾巾, 刘涛, 杨柳燕 (2309)
富营养湖泊沉积物中磷组分对硫酸盐的响应	袁探, 华玉妹, 朱端卫, 赵建伟, 蔡建波 (2315)
巢湖表层沉积物磷的空间分布差异性研究	温胜芳, 单保庆, 张洪 (2322)
南京地区典型有机污染物长距离输送潜力研究	方利江, 吴有方, 丁中原, 马子龙, 柳敏, 高宏 (2330)
东海内陆架沉积物中黑碳分布及其与持久性有机污染物的相关性研究	林田, 方引, 陈颖军, 胡利民, 郭志刚, 张干 (2335)
嘉陵江重庆段表层水体多环芳烃的污染特征	蔡文良, 罗固源, 许晓毅, 杜炯 (2341)
电子废物拆解区河流沉积物中多氯联苯的污染水平、分布及来源	王学彤, 李元成, 缪绎, 张媛, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (2347)
基于梯形模糊数的沉积物重金属污染风险评价模型与实例研究	李飞, 黄瑾辉, 曾光明, 唐晓娇, 白兵, 蔡青, 祝慧娜, 梁婕 (2352)
渤海湾海岸带开发对近岸沉积物重金属的影响	秦延文, 郑丙辉, 李小宝, 张雷, 时瑶, 曹伟 (2359)
崇明东滩表层沉积物重金属空间分布特征及其污染评价	李雅娟, 杨世伦, 侯立军, 周菊珍, 刘英文 (2368)
白洋淀底泥重金属形态及竖向分布	李必才, 何连生, 杨敏, 孟睿, 袁冬海, 席北斗, 舒俭民 (2376)
西南涌酸挥发硫化物浓度水平及影响因素研究	刘晓冰, 温琰茂, 利锋, 吴昌华, 段志鹏 (2384)
氨氮在饮用水生物滤池内的去除机制	刘冰, 范辉, 余国忠, 于鑫, 赵承美, 李清飞, 张舒婷, 魏博 (2394)
Cu(II) 印迹壳聚糖交联膜的表征及其吸附热力学特性	张玉红, 张爱丽, 周集体, 孙筱雨 (2403)
声电氧化处理扑热息痛的研究	戴启洲, 马文姣, 沈宏, 陈浚, 陈建孟 (2410)
粉煤灰吸附-Fenton 及热再生处理亚甲基蓝废水的特性研究	白玉洁, 张爱丽, 周集体 (2419)
利用双室微生物燃料电池处理模拟废水的产电特性研究	张永娟, 李永峰, 刘春研, 王艺璇, 李龙, 王籽人, 董义兴 (2427)
Zn/Cr 型阴离子黏土的制备、表征及其对活性艳橙 X-GN 的去除性能研究	王小蓉, 吴平霄 (2432)
核电站低放射性废水在封闭水体中的输移规律研究	武国正, 徐宗学 (2438)
A + OSA 污泥减量工艺碳元素平衡与减量机制研究	翟小敏, 高旭, 张曼曼, 贾丽, 郭劲松 (2444)
系列混合碳源在 EBPR 系统颗粒化进程中的影响研究	蒋涛, 孙培德, 徐少娟 (2451)
氧化还原介体催化强化 <i>Paracoccus versutus</i> 菌株 GW1 反硝化特性研究	李海波, 廉静, 郭延凯, 赵丽君, 杜海峰, 杨景亮, 郭建博 (2458)
1 株转座子插入突变菌株 TB34 的筛选及产氢分析	刘洪艳, 王广策, 侍浏洋, 朱大玲 (2464)
蜜环菌漆酶对氯酚类污染物催化降解条件优化	秦仁炳, 朱显峰, 吴珂, 张晶晶, 赵海康 (2470)
双季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放特征及品种筛选研究	傅志强, 朱华武, 陈灿, 黄瑛 (2475)
闽江河口短叶茳苳湿地 CH ₄ 和 N ₂ O 排放对氮输入的短期响应	牟晓杰, 刘兴土, 仝川, 孙志高 (2482)
青海三江源地区退化草地土壤全氮的时空分异特征	彭景涛, 李国胜, 傅瓦利, 易湘生, 蓝家程, 袁波 (2490)
不同降雨条件下侵蚀泥沙黏粒含量的变化规律	吴凤至, 史志华, 方怒放, 岳本江 (2497)
土壤性质对单一及复合污染下外源镉稳定化过程的影响	吴曼, 徐明岗, 张文菊, 武海雯 (2503)
多氯联苯污染农田土壤的原位生态调控修复效应	潘澄, 滕应, 骆永明, 涂晨, 李秀芬, 马婷婷, 张满云, 李振高, 宋静 (2510)
不同作物根系多环芳烃吸收特征差异的比较研究	梁宵, 占新华, 周立祥 (2516)
废气和废渣协同作用脱钠反应特性及机制研究	伊元荣, 韩敏芳 (2522)
中国第三产业能源碳排放影响要素指数分解及实证分析	卢愿清, 史军 (2528)
《环境科学》征稿简则 (2431) 《环境科学》征订启事 (2532) 信息 (2157, 2271, 2367, 2418)	

土壤性质对单一及复合污染下外源镉稳定化过程的影响

吴曼, 徐明岗*, 张文菊, 武海雯

(中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 农业部作物营养与施肥重点开放实验室, 北京 100081)

摘要: 通过对 11 个性质差异较大的土壤进行室内培养(土壤水分 65% ~ 70% WHC, 温度 25℃), 观测了镉(Cd)单一和镉-铅(Cd-Pb)复合污染 360 d 内有效 Cd 含量随时间的变化, 利用动力学模型对其稳定化过程进行模拟, 并采用相关和逐步回归分析讨论了土壤理化性质对外源 Cd 稳定化过程的影响。结果表明, 不同土壤中有效态 Cd 含量均在培养开始的 15 d 内迅速下降, 随后变化减缓, 培养 60 d 后基本达到平衡, 其稳定化过程可用二级动力学方程、一阶指数衰减函数进行模拟。Pb 的存在提高了 Cd 的有效性。模型的动力学参数稳定化平衡含量和表观速率常数可用来表征 Cd 的稳定化过程。土壤性质对这 2 个关键参数有显著影响, 高 pH 值和高阳离子交换量(CEC)对 Cd 平衡含量有极显著的抑制作用, 且 pH 值的直接抑制作用最大; 土壤质地影响 Cd 的稳定化速率常数, 在黏粒含量少、砂粒含量多的土壤中 Cd 能够更快达到平衡。

关键词: 镉; 稳定化; 土壤性质; 单一污染; 复合污染

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)07-2503-07

Effects of Soil Properties on the Stabilization Process of Cadmium in Cd Alone and Cd-Pb Contaminated Soils

WU Man, XU Ming-gang, ZHANG Wen-ju, WU Hai-wen

(Ministry of Agriculture Key Laboratory of Crop Nutrition and Fertilization, Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to clarify the effects of soil properties on the stabilization process of the cadmium (Cd) added, 11 different soils were collected and incubated under a moisture content of 65% - 70% at 25℃. The changes of available Cd contents with incubation time (in 360 days) in Cd and Cd-Pb contaminated treatments were determined. The stabilization process was simulated using dynamic equations. The results showed that after 1.0 mg·kg⁻¹ Cd or 500 mg·kg⁻¹ Pb + 1.0 mg·kg⁻¹ Cd were added into the soil, the available Cd content decreased rapidly during the first 15 days, and then the decreasing rate slowed down, with an equilibrium content reached after 60 days' incubation. In Cd-Pb contaminated soils, the presence of Pb increased the content of available Cd. The stabilization process of Cd could be well described by the second-order equation and the first order exponential decay; meanwhile, dynamic parameters including equilibrium content and stabilization velocity were used to characterize the stabilization process of Cd. These two key dynamic parameters were significantly affected by soil properties. Correlation analysis and stepwise regression suggested that high pH and high cation exchange capacity (CEC) significantly retarded the availability of Cd. High pH had the paramount effect on the equilibrium content. The stabilization velocity of Cd was influenced by the soil texture. It took shorter time for Cd to get stabilized in sandy soil than in the clay.

Key words: cadmium; stabilization; soil properties; single pollution; combined pollution

镉(Cd)是一种剧毒重金属元素,极易通过食物链在人体内积累,危害人体健康,因此,近年来土壤 Cd 污染问题受到普遍关注。对南方部分大米重金属含量的调查显示,70% 以上的样品 Cd 含量超出国家食品卫生标准值,而土壤 Cd 的化学有效性是影响大米 Cd 含量的主要因素^[1]。Cd 有效性或毒性的大小不仅取决于土壤中 Cd 的总量,更与其化学形态密切相关^[2,3]。Cd 污染物进入土壤后,在沉淀-溶解、吸附-解吸、络合-解离等各种反应的综合作用下,形成交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态等有效性不同的各种化学形态^[4~6],并最终趋于稳定。这一过程因土壤性质和重金属元素类型而有很大差异^[7,8]。前人大多利用吸附动力学或热力学试

验来研究时间、土壤理化性质等因素对 Cd 吸附-解吸的影响^[9,10],结果表明,加入到土壤中的 Cd²⁺,在大量支持电解质溶液中(水土比为 10:1 或更高),数小时内即可在电解质溶液与土壤固相之间达到吸附-解吸平衡,单因素分析显示,这一过程受到土壤 pH 值、有机质含量、阳离子交换量、颗粒组成等的影响。但在实际土壤环境条件下,重金属有效性随时间

收稿日期: 2011-09-23; 修订日期: 2011-12-15

基金项目: “十一五”国家重点科技支撑计划项目(2008BADA7B03); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2011CB100501); 国家基础性工作专项(2007FY220400)

作者简介: 吴曼(1987~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境化学, E-mail: wumanok@126.com

* 通讯联系人, E-mail: mgxu@caas.ac.cn

的变化是一个较长的过程,长达数周甚至数月^[11],虽然稳定化效应已被证实,但对于 Cd 稳定化的动力学特征、各因素影响大小等尚缺乏深入系统的研究.在笔者前期工作中已证实提高土壤有机质可致使外源 Cd 达到平衡时的有效态含量显著下降^[12],在一定程度上降低了食物链中 Cd 的积累,从而减轻了 Cd 对人体的健康风险.然而土壤是个复杂的体系,土壤其他理化性质对 Cd 稳定化的影响,及各因素影响的大小尚需深入研究.

本研究采集我国性质差异较大的 11 个土壤样品,通过室内外源 Cd 单一和 Cd-Pb 复合的稳定化培养试验,观测了人为污染土壤中,1 a 内(360 d)有效态 Cd 含量随时间的变化.通过常用的 5 种动力学模型对 Cd 的稳定化动力学过程进行模拟,以期筛选出描述土壤 Cd 稳定化动力学特征的最优模型,得到 Cd 稳定化动力学表征参数,再将动力学参数

与土壤性质相结合,通过相关和逐步回归分析,力求量化阐明土壤理化性质对 Cd 稳定化过程的影响,以期为土壤 Cd 污染环境风险评价和污染防治提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

于 2005 年 10 月采集全国不同地区的 11 个耕地土壤样品,采样深度为 0~20 cm.土样经风干后,研磨过 2 mm 筛,测定土壤基本性质(方法参见文献 13).所研究的 11 个土壤中,有机质含量最低的为花岗岩红壤(4.90 g·kg⁻¹),最高的为中层黑土(46.8 g·kg⁻¹);土壤 pH 值为 3.88~8.40,包括 4 个酸性土样(pH 3.5~6.5)、3 个中性土壤(pH 6.5~7.5)和 4 个碱性土样(pH 7.5~8.5);土壤之间的阳离子交换量(CEC)和颗粒组成等同样有较大差异(表 1).

表 1 供试土壤基本性质

Table 1 Basic properties of the soils used

土壤	采样地点	pH 值 水土比 2.5:1	CEC /cmol·kg ⁻¹	有机质 含量 /g·kg ⁻¹	各粒级组分质量分数/%			重金属含量		有效态重金属含量	
					砂粒 >0.05 mm	粉粒 0.05~ 0.002 mm	黏粒 <0.002 mm	Cd /mg·kg ⁻¹	Pb /mg·kg ⁻¹	Cd /mg·kg ⁻¹	Pb /mg·kg ⁻¹
旱地红壤	湖南祁阳	3.88	7.43	14.3	6.96	46.0	43.7	0.195	56.9	0.059	4.58
花岗岩红壤	湖南祁阳	4.82	3.66	4.90	54.5	30.3	14.2	0.401	79.6	0.103	7.55
砂岩红壤	湖南祁阳	5.14	7.31	13.6	10.6	57.9	29.2	0.181	41.1	0.023	1.34
红壤黄花菜地	湖南祁阳	5.77	8.49	16.2	4.91	44.7	47.3	0.263	36.3	0.052	0.83
赤红壤	广东增城	6.53	11.4	33.6	17.0	37.4	41.3	0.535	33.4	0.125	1.30
红壤菜园土	湖南祁阳	7.13	11.1	32.4	16.1	31.1	50.1	0.362	45.2	0.108	2.00
中层黑土	吉林公主岭	7.29	24.0	46.8	15.0	41.0	36.1	0.157	22.4	0.033	0.85
褐土	北京昌平	7.93	13.5	16.2	21.1	52.4	21.5	0.201	49.2	0.042	0.68
紫色土	湖南祁阳	7.96	18.6	9.58	32.3	45.6	19.7	0.220	36.9	0.050	0.84
黑色石灰土	湖南永州	8.09	25.0	30.0	17.1	35.2	46.9	0.240	37.5	0.067	0.61
轻壤质潮土	河南郑州	8.40	11.4	11.8	26.5	51.8	12.4	0.241	31.5	0.012	0.96

1.2 稳定化培养试验

将上述土壤分为 2 个污染处理组,按照国家土壤环境质量三级标准,加入 Cd 1 mg·kg⁻¹或 Pb 500 mg·kg⁻¹+Cd 1 mg·kg⁻¹(均为分析纯),制备 Cd 单一和 Cd-Pb 复合污染土壤.土壤与 Cd(NO₃)₂·4H₂O、Pd(NO₃)₂ 溶液(超纯水配制)混合均匀,同时设不加重金属的对照处理(加入等量超纯水).全部处理设 2 个平行,每平行用土 200 g,置于塑料杯中,在 25℃ 温室中培养,并保持 65%~70% 的田间持水量.在培养的第 2、7、15、30、60、90、180、270、360 d 共 9 个时间点采集土壤样品,风干后过 2 mm 筛备用.

1.3 Cd 含量测定方法

取样后,立即称取 2.50 g 土壤样品,置于 50 mL

塑料离心管中,加入 20 mL 0.5 mol·L⁻¹ MgCl₂ (pH=7.0),在 25℃ 下恒温振荡 2 h,离心 20 min(5 000 r·min⁻¹),过滤取其滤液,用 ZEE nit-700P 型顶级火焰-石墨炉原子吸收光谱仪(德国耶拿公司)测定有效态 Cd 的含量,重复 2~3 次.

1.4 数据统计方法

土壤中有效态 Cd 含量计算方法为:

$$c_t = c_{ta} - c_{to}$$

式中, c_t 为第 t 天时土壤中外源有效态 Cd 含量; c_{ta} 指第 t 天时单一 Cd 或 Cd-Pb 复合污染处理土样中所测得的有效态 Cd 含量; c_{to} 指第 t 天时不添加重金属的空白对照土样中所测得的有效态 Cd 含量.试验数据用 Origin 8.0 进行动力学方程模拟,DPS 2005 进行显著性检验和相关分析.

用 5 种不同动力学方程对 Cd 单一和 Cd-Pb 复合污染土壤中, Cd 稳定化过程进行动力学模拟^[14~16], 所用方程分别为:

抛物线模型:

$$c_t = A + k \times t^{1/2} \quad (1)$$

Elovich 模型:

$$c_t = A + B \times \ln t \quad (2)$$

双常数模型:

$$\ln(c_t) = A + B \times \ln t \quad (3)$$

一阶指数衰减函数:

$$c_t = c_{e1} + A \times e^{(-k_1 \times t)} \quad (4)$$

二级动力学模型:

$$t/c_t = -1/(k_2 \times c_{e2}^2) + t/c_{e2} \quad (5)$$

式中, c_t 指 t 时刻土壤中外源有效态 Cd 含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); A, B 为模型参数; c_{e1}, c_{e2} 为一阶指数衰减函数和二级动力学模型拟合土壤中有有效态 Cd 平衡含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); k_1 为一阶指数函数拟合表观速率常数, (d^{-1}); k_2 为二级表观稳定化速率常数, [$\text{kg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{d})^{-1}$]; k 为表观吸附扩散速率, [$\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d}^{1/2})^{-1}$].

2 结果与分析

2.1 外源镉在土壤中的稳定化过程

图 1 的曲线表明, 外源 Cd 进入土壤后, 其有效态含量在培养初期的短时间内降低, 随后达到平衡. Cd 单一污染[图 1(a-1)、1(a-2)和 1(a-3)]和 Cd-Pb 复合污染[图 1(b-1)、1(b-2)和 1(b-3)]中 Cd

稳定化曲线的趋势相似. 外源 Cd 进入土壤后, 其有效态含量在开始的 15 d 内迅速降低, 除红壤菜园土的 Cd 单一和黑色石灰土的 Cd-Pb 复合 2 个处理外, 其余 20 个处理中, 土壤中前 15 d 有效态 Cd 含量降低的量, 占培养全期降低总量的 46.9% ~ 98.2%. 15 d 之后有效态 Cd 含量降低速度减缓, 在花岗岩红壤、褐土、紫色土、轻壤质潮土等低黏粒含量土壤中, 大约 30 d 之后基本达到平衡; 而在红壤菜园土、黑色石灰土、旱地红壤等黏粒含量高的土壤(表 1)中, 约 60 d 之后达到平衡, 本研究将达到平衡时有效 Cd 的含量称为“平衡含量”.

不同土壤中有有效态 Cd 含量差异较大, 无论在 Cd 单一还是 Cd-Pb 复合污染的稳定化过程中, 总是在酸性土壤中的有效态 Cd 含量高于中性和碱性土壤中. 酸性土壤[图 1(a-1)和 1(b-1)]在第 2 d 时, 有效态 Cd 的含量为: $0.722 \sim 0.962 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而在同一时间点, 中性土壤[图 1(a-2)和 1(b-2)]和碱性土壤[图 1(a-3)和 1(b-3)]中, 有效态 Cd 的含量分别为 $0.523 \sim 0.716 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.263 \sim 0.519 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 在培养 60 d 后达到平衡时, Cd 含量同样以在酸性土壤中为高: $0.428 \sim 0.623 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 约占外源 Cd 加入总量的 42.8% ~ 62.3%, 而在中性和碱性土壤中 Cd 含量为 $0.121 \sim 0.376 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 仅占加入 Cd 总量的 12.1% ~ 37.6%. 土壤中 Cd 的有效态含量可能受土壤 pH 影响很大.

对比单一污染[图 1(a-1)、1(a-2)和 1(a-3)]和复合污染[图 1(b-1)、1(b-2)和 1(b-3)], 在 Pb

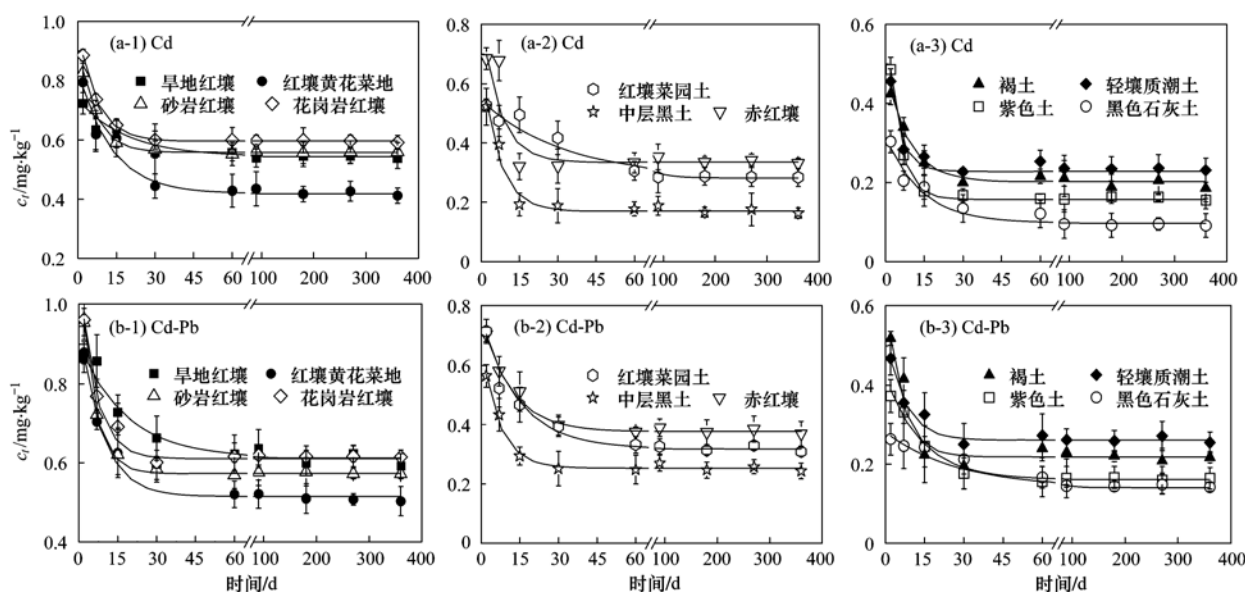


图 1 单一污染和复合污染下不同土壤中有有效态 Cd 含量随时间的变化

Fig. 1 Variations in the content of available Cd with different incubation time in Cd or Cd-Pb contaminated soils

存在的条件下,Cd-Pb 复合污染土壤中有效态 Cd 含量高于 Cd 单一污染土壤. 开始时第 2 d,除黑色石灰土和紫色土外,其余 9 个土壤中,Cd-Pb 复合污染比 Cd 单一污染有效态 Cd 含量高 2.63% ~ 35.8%,且在褐土和红壤菜园土中 Pb 的存在极显著地增加了有效态 Cd 含量($P < 0.01$). 而到第 60 d 平衡后,全部土壤均以 Cd-Pb 复合污染时有效态 Cd 含量为高,且除紫色土外,其余土壤中两者差异极显著($P < 0.01$).

2.2 不同动力学方程对外源镉的稳定化动力学模拟

表 2 不同动力学模型模拟土壤中 外源 Cd 稳定化过程的决定系数 (R^2)¹⁾

土壤	二级动力学方程		一阶指数衰减函数		双常数方程		Elovich 方程	
	单一 Cd	复合 Cd	单一 Cd	复合 Cd	单一 Cd	复合 Cd	单一 Cd	复合 Cd
旱地红壤	1.000 **	0.999 **	0.987 **	0.972 **	0.857 **	0.877 **	0.846 **	0.863 **
花岗岩红壤	1.000 **	1.000 **	0.984 **	0.975 **	0.637 **	0.747 **	0.615 *	0.743 **
砂岩红壤	1.000 **	1.000 **	0.981 **	0.998 **	0.738 **	0.822 **	0.710 **	0.809 **
红壤黄花菜地	1.000 **	1.000 **	0.952 **	0.992 **	0.862 **	0.912 **	0.842 **	0.876 **
赤红壤	0.999 **	0.999 **	0.955 **	0.997 **	0.878 **	0.851 **	0.863 **	0.823 **
红壤菜园土	0.999 **	0.998 **	0.978 **	0.920 **	0.870 **	0.921 **	0.877 **	0.879 **
中层黑土	0.998 **	0.999 **	0.954 **	0.987 **	0.760 **	0.778 **	0.724 **	0.747 **
褐土	0.996 **	0.999 **	0.982 **	0.997 **	0.832 **	0.719 **	0.802 **	0.680 **
紫色土	0.998 **	0.999 **	0.947 **	0.987 **	0.850 **	0.847 **	0.774 **	0.829 **
黑色石灰土	0.999 **	0.987 **	0.992 **	0.925 **	0.738 **	0.916 **	0.702 **	0.931 **
轻壤质潮土	1.000 **	0.999 **	0.904 **	0.936 **	0.746 **	0.766 **	0.677 **	0.750 **

1) ** 表示 $P < 0.01$, * 表示 $P < 0.05$,下同

2.3 土壤理化性质与镉稳定化动力学参数的相关分析

利用二级动力学方程拟合得到动力学参数:二级表观速率常数(k_2)和二级表观有效态平衡含量(c_{e2});利用一阶指数衰减函数拟合得到动力学参数:一阶表观速率常数(k_1)和一阶表观有效态平衡含量(c_{e1}). 二级表观速率常数 k_2 是指 Cd 趋向平衡时的速率变化,其值越大,越易达到平衡^[15];一阶表观速率常数 k_1 为衰减因子,即半衰期,其值越大,则表明外源 Cd 在土壤达到平衡时所用的时间越长^[16]. 用这些参数来表征 Cd 在土壤中稳定化过程的动力学特征(表 3). 在 Cd 单一和复合污染土壤中,有效态 Cd 表观平衡含量 c_{e1} 、 c_{e2} 均以花岗岩红壤中最高,黑色石灰土中最低,且所有土壤通过拟合得到的 c_{e1} 、 c_{e2} 与达到平衡后土壤有效态 Cd 含量的实测值基本一致,两者相关系数为 0.999 9 ~ 0.999 8 ($P < 0.01$). 在稳定化速度较快的花岗岩红壤、紫色土、轻壤质潮土等土壤中,二级表观速率常数 k_2 值较大,而一阶表观速率常数 k_1 值较小;而在稳定化速度较慢的旱地红壤、红壤菜园土等土壤中, k_2 值较小而 k_1 值较大,这也与图 1 显示结果一致. 可见,

由表 2 的决定系数 R^2 看出,二级动力学方程、一阶指数衰减函数和双常数方程拟合结果优于抛物线方程和 Elovich 模型,拟合的决定系数达到极显著水平($P < 0.01$),较好地模拟了外源 Cd 在土壤中的稳定化过程. 其中,以二级动力学方程和一阶指数衰减函数为最优模型($R^2 \geq 0.904$);抛物线方程模拟结果最差(未列出),在部分土壤中的拟合结果未达到显著水平($P > 0.05$). 因此,可采用二级动力学方程和一阶指数衰减函数拟合所得参数来表征土壤中 Cd 的稳定化动力学特征.

所得动力学参数较好的表征了 Cd 在土壤中的动力学特征.

外源 Cd 在土壤中的稳定化过程与土壤理化性质密切相关,因此,通过分析以上动力学参数与土壤性质之间的关系,可以定量描述土壤性质对 Cd 稳定化过程的影响. 利用相关性分析探讨土壤 pH、有机质等理化因素对 Cd 表观平衡含量 c_{e2} 、二级表观速率常数 k_2 和一阶表观速率常数 k_1 的综合作用效果(表 4). 在 Cd 单一和 Cd-Pb 复合污染中,有效态 Cd 平衡含量与 pH 值、CEC 均呈极显著的负相关关系($P < 0.01$);另外,土壤有机质与 Cd 平衡含量达到了 80% 的负相关水平(相关系数分别为 -0.483、-0.404),表明土壤有机质含量的提高对 Cd 的有效性也有一定的抑制作用. 随 pH 值的升高、CEC 的增大、土壤有机质的增高,外源有效态 Cd 含量降低,其在土壤中的毒性降低.

二级表观速率常数 k_2 ,在 Cd-Pb 复合污染中,与黏粒含量呈极显著的负相关关系($P < 0.01$),与砂粒含量呈极显著的正相关关系($P < 0.01$),而在单一污染中,与各土壤性质均没有显著性相关关系($P > 0.05$);一阶表观速率常数 k_1 ,在 Cd 单一和

表 3 二级动力学方程、一阶指数衰减函数拟合外源镉在土壤中稳定化动力学参数

Table 3 Parameters modeled by the second-order equation and the first order exponential decay for the stabilization of Cd added to the soils

土壤	二级动力学方程拟合参数				一阶指数衰减函数拟合参数			
	单一 Cd		复合 Cd		单一 Cd		复合 Cd	
	c_{e2}	k_2	c_{e2}	k_2	c_{e1}	k_1	c_{e1}	k_1
	/mg·kg ⁻¹	/kg·(mg·d) ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/kg·(mg·d) ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/d ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/d ⁻¹
旱地红壤	0.538	1.10	0.597	0.597	0.542	19.4	0.601	20.5
花岗岩红壤	0.592	1.57	0.614	2.32	0.591	2.73	0.609	7.90
砂岩红壤	0.551	3.41	0.570	1.82	0.549	8.44	0.566	11.5
红壤黄花菜地	0.413	0.838	0.500	0.724	0.418	11.4	0.512	8.27
赤红壤	0.333	2.08	0.372	1.04	0.335	5.21	0.377	10.6
红壤菜园土	0.283	0.798	0.313	0.800	0.286	32.6	0.318	14.9
中层黑土	0.166	1.44	0.247	1.51	0.169	6.82	0.254	7.01
褐土	0.189	1.22	0.214	2.15	0.204	7.98	0.220	5.72
紫色土	0.157	2.68	0.162	3.01	0.157	4.60	0.161	8.01
黑色石灰土	0.092	1.60	0.142	1.36	0.097	13.8	0.141	27.6
轻壤质潮土	0.232	2.41	0.259	2.11	0.228	4.42	0.260	8.78

表 4 土壤理化性质与 Cd 稳定化动力学参数相关系数

Table 4 Correlation coefficients of soil properties with the dynamic parameters for Cd stabilization (n = 11)

方程参数	污染处理	pH 值	CEC /cmol·kg ⁻¹	有机质含量 /g·kg ⁻¹	黏粒质量分数 /%	粉粒质量分数 /%	砂粒质量分数 /%
平衡含量 c_{e2}	Cd 单一	-0.935 **	-0.878 **	-0.483	-0.041	0.052	0.068
	Cd 复合	-0.955 **	-0.840 **	-0.404	0.051	0.032	-0.013
二级表观速率常数 k_2	Cd 单一	0.102	-0.036	-0.293	-0.512	0.524	0.180
	Cd 复合	0.391	0.141	-0.473	-0.882 **	0.254	0.722 **
一阶表观速率常数 k_1	Cd 单一	-0.123	-0.052	0.301	0.701 *	-0.324	-0.462
	Cd 复合	-0.121	0.254	0.182	0.581 *	-0.282	-0.324

Cd-Pb 复合污染中,均与黏粒含量呈显著的正相关关系($P < 0.05$). 这一结果表明,相比于黏质土壤,在砂质土壤中,进入土壤中的 Cd 能够更快地达到平衡.

2.4 土壤理化性质对镉有效态平衡含量影响的逐步回归分析

外源 Cd 在土壤中的平衡含量受多个土壤理化因素的影响,且土壤各个理化性质之间也相互影响,以二级动力学拟合得到的 c_{e2} 为因变量 Y,土壤理化性质 pH 值(X_1)、CEC(X_2)、有机质含量(X_3)、黏粒质量分数(X_4)为自变量,采用多元逐步回归分析法建模,以筛选出主要影响因子. 回归方程均通过显著性 0.01 的 F 检验,各个回归系数的偏相关系数也通过显著性 0.01 的 t 检验,回归方程可以使用 (表

5). Cd 单一和复合污染时,回归方程中土壤 pH 值和 CEC 对有效态 Cd 含量的决定系数分别为 0.969、0.968,即这 2 个变量约决定了土壤中 Cd 有效性变化因素的 97%. 土壤 pH 值和 CEC 为影响有效态 Cd 的主要因素.

偏相关分析表明,pH 值和 CEC 与外源 Cd 有效性呈极显著的负相关关系($P < 0.01$),同时通径分析显示,在 Cd 单一污染中,pH 值和 CEC 对 Cd 平衡含量的直接通径系数分别为 -0.625、-0.439;在 Cd-Pb 复合污染中,pH 值和 CEC 对有效性 Cd 的直接通径系数分别为 -0.722、-0.333,均以 pH 值的直接通径系数较大,说明 pH 值对外源 Cd 有效性的直接影响作用强于 CEC,为最重要的影响因素.

表 5 土壤理化性质与 Cd 稳定化平衡含量 c_{e2} 的逐步回归分析结果¹⁾

Table 5 Stepwise regression analysis of the physicochemical properties of the soil with the equilibrium content (c_{e2}) of Cd

污染处理	逐步回归方程	决定系数 R^2	F 值	显著水平 P	偏相关系数 r	显著水平 P
Cd 单一	$Y = 0.948 - 0.073 X_1 - 0.011 X_2$	0.969	125	$P = 0.000\ 1$	$r(Y, X_1) = -0.932$	$P_{(X_1)} = 0.000\ 1$
					$r(Y, X_2) = -0.871$	$P_{(X_2)} = 0.000\ 1$
Cd 复合	$Y = 1.03 - 0.084 X_1 - 0.008\ 6 X_2$	0.968	124	$P = 0.000\ 1$	$r(Y, X_1) = -0.945$	$P_{(X_1)} = 0.000\ 1$
					$r(Y, X_2) = -0.801$	$P_{(X_2)} = 0.004\ 2$

1) Y:二级动力学拟合得到的稳定化平衡含量 c_{e2} (mg·kg⁻¹), X_1 :pH 值, X_2 :CEC (cmol·kg⁻¹), $n = 11$

3 讨论

本研究中, $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{Pb}$ 的存在提高了 Cd 的有效性. 这是因为金属离子水解后形成的羟基金属离子 (MOH^+) 比金属离子 (M^{2+}) 本身更易被土壤所吸附^[17], Cd^{2+} 的一级水解常数 ($\text{p}K_1$) 为 10.1, 而 Pb^{2+} 的 $\text{p}K_1$ 为 7.9, 说明 Pb^{2+} 比 Cd^{2+} 更易水解生成羟基离子, 从而 Pb^{2+} 优先被土壤所吸附固定. 同时, Cd^{2+} 主要通过静电作用吸附于土壤颗粒表面, 在环境条件改变时容易解吸; 而 Pb^{2+} 更多的是通过共价键作用结合在土壤颗粒表面^[18,19], 较 Cd^{2+} 与土壤结合更为稳定, 所以相比于 Cd, 土壤对 Pb 具有更强的吸持固定能力. 另外, 这也与本研究 Pb 的加入量 ($500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 远大于 Cd ($1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 有关. 南京市水稻土的研究表明, 在 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{Cd} + 200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{Pb}$ 的复合污染土壤中, Pb 的存在对有效 Cd 含量的增加没有显著性差异, 而当 Pb 达到 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $1250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 含量水平时, 二者差异显著, 且随 Pb 加入量的增加, Cd 的有效性显著增强^[14]. 在同等加入量情况下, 紫色土 Cd-Pb 复合污染处理中, 有效态 Cd 含量相比于 Cd 单一污染却没有显著性增加 ($P > 0.05$). 这些结果也说明, Cd-Pb 共存时, Pb^{2+} 对 Cd^{2+} 的活化作用不仅与它们在土壤中的含量有关, 也与土壤性质有关.

土壤 pH 值是影响重金属污染物在土壤中稳定化过程的重要参数之一, 相关性分析与逐步回归分析均表明, pH 值与 Cd 平衡含量呈极显著的负相关关系 ($P < 0.01$), 土壤中 Cd 的有效性随 pH 值得增大而降低. pH 值控制着 Cd 水合氧化物、碳酸盐以及硫酸盐的溶解度, 影响着土壤中 Cd 的水解、离子对的形成、有机物的溶解性、铁铝氧化物以及有机物的表面电荷等, 是影响重金属吸附特性的主要因素^[20]. 随着体系 pH 的升高, 土壤表面的负电荷增加, 对 Cd^{2+} 的吸附力加强, 同时 Cd^{2+} 在氧化物表面的专性吸附、土壤有机质-金属络合物的稳定性随 pH 升高而增强; 随着 pH 的升高, 土壤溶液中 H^+ 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 浓度减小, 与 Cd^{2+} 竞争吸附减少, 更利于土壤吸附 Cd; pH 升高还有利于 CdOH^+ 生成, CdOH^+ 在土壤吸附点位上亲和力明显高于 Cd^{2+} , 同时也会生成碳酸镉^[21,22]. 有研究表明, pH > 6.0 时, 土壤对 Cd 的吸附率为 88%^[10], 随 pH 值的增加, 土壤对 Cd 的吸附固定量增大, Cd 的有效性或毒害性大大降低.

土壤有机质和 CEC 也影响 Cd 污染物在土壤中

的有效性. 土壤中 CEC 反映了土壤胶体的负电荷量, 其值越高, 表示土壤中负电荷量越高, 从而能够提供更多吸附点位来固定重金属离子^[23,24]. 本研究分析结果显示, CEC 与 Cd 平衡含量呈极显著的负相关性 ($P < 0.01$), 有效性 Cd 随土壤 CEC 的增大而降低. 前人研究亦证实, 酸性热带土壤中 Cd 在硅酸盐层面和铁铝氧化物上的吸附均是由 CEC 控制的, 且 Cd 吸附量随 CEC 的增大而增大^[25]. 就有机质对有效性 Cd 的作用效果而言, 土壤去除有机质后对 Cd 的吸附固定量均降低^[10], 本研究前期工作也证实土壤有机质含量的增加明显抑制了外源 Cd 的有效性^[12]. 其机制主要为土壤有机质中含有的羧基、酚羟基和醇羟基等多种含氧功能团, 容易和 Cd 元素发生络合或螯合反应, 是土壤中重要的 Cd 络合剂, 影响着 Cd^{2+} 的有效性. 同时, 土壤中的有机质以有机颗粒或有机膜被覆的形式与土壤中的黏土矿物、氧化物等无机颗粒相结合, 形成有机胶体或有机-无机复合胶体, 由此增加了土壤的表面积和表面活性, 也使得土壤中 Cd 的生物有效性随有机质的增加而降低^[26]. 本研究中土壤有机质含量与 Cd 平衡含量呈负相关关系, 也验证了这一点.

4 结论

(1) Cd 单一及 Cd-Pb 复合污染土壤中, 有效态 Cd 稳定化趋势相同, 均在开始的短时间内迅速降低, 随后降低速率变缓, 趋于平衡. 这一稳定化过程可用二级动力学方程、一阶指数衰减函数来描述. Pb 的共存对 Cd 有效性有促进作用.

(2) 土壤性质显著影响有效 Cd 的平衡含量和稳定速率. 其中高 pH 和高 CEC 对有效 Cd 的平衡含量有显著的抑制作用, 且以 pH 的直接抑制作用最大. 土壤质地对 Cd 稳定化速率影响较大, 相比于黏质土壤, 砂质土壤中有效态 Cd 含量值在短时间内可达到平衡. 通过各种农业措施提高土壤 pH 值、CEC、有机质含量等, 可显著降低外源 Cd 在土壤中的有效性.

参考文献:

- [1] 张良运, 李恋卿, 潘根兴. 南方典型产地大米 Cd、Zn、Se 含量变异及其健康风险探讨[J]. 环境科学, 2009, 30(9): 2792-2797.
- [2] Chang Chien S W, Wang M C, Huang C C. Reactions of compost-derived humic substances with lead, copper, cadmium, and zinc[J]. Chemosphere, 2006, 64(8): 1353-1361.
- [3] 王赫, 贾永锋, 刘利, 等. 沉积物中氧化物结合态镉对芦苇的生物有效性研究: 氧化物种类、结合形式、老化的影响

- [J]. 环境科学, 2009, **30**(10): 3055-3059.
- [4] 许超, 夏北成, 吴海宁, 等. 酸性矿山废水灌溉区水稻土重金属的形态分布及生物有效性[J]. 环境科学, 2009, **30**(3): 900-906.
- [5] 徐明岗, 张青, 曾希柏. 改良剂对黄泥土镉锌复合污染修复效应与机理研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(6): 1361-1366.
- [6] Kalemkiewicz J, Sitarz-Palczak E, Zapala L. A study of the chemical forms or species of manganese found in coal fly ash and soil[J]. *Microchemical Journal*, 2008, **90**(1): 37-43.
- [7] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(20): 4259-4265.
- [8] 王旌, 付融冰, 罗启仕, 等. 亚铁盐对城市污泥中重金属的稳定化作用研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(4): 1036-1040.
- [9] 方利平, 章明奎, 符娟林. 外源铅铜镉在长三角和珠三角农业土壤中的转化[J]. 生态环境, 2005, **14**(6): 843-846.
- [10] 林大松, 徐应明, 孙国红, 等. 土壤 pH、有机质和含水氧化物对镉、铅竞争吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(2): 510-515.
- [11] 徐明岗, 王宝奇, 周世伟, 等. 外源铜锌在我国典型土壤中的老化特征[J]. 环境科学, 2008, **29**(11): 3213-3218.
- [12] 吴曼, 徐明岗, 徐绍辉, 等. 有机质对红壤和黑土中外源铅镉稳定化过程的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, **30**(3): 461-467.
- [13] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [14] 田园, 王晓蓉, 林仁漳, 等. 土壤中镉铅锌单一和复合老化效应的研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(1): 156-159.
- [15] 闫峰, 刘合满, 梁东丽, 等. 不同土壤对 Cr 吸附的动力学特征[J]. 农业工程学报, 2008, **24**(6): 21-25.
- [16] 周建民, 党志, 陈能场, 等. 螯合剂诱导下污染土壤溶液中 TOC 和重金属的动态变化及其相关性[J]. 环境化学, 2007, **26**(5): 602-605.
- [17] Saha U K, Taniguchi S, Sakurai K. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxylaluminum-and hydroxylaluminosilicate-montmorillonite complexes [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, **66**(1): 117-128.
- [18] 徐明岗, 李菊梅, 张青. pH 对黄棕壤重金属解吸特征的影响[J]. 生态环境, 2004, **13**(3): 312-315.
- [19] Gomes P C, Fontes M P F, Da Silva A G, *et al.* Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, **65**(4): 1115-1121.
- [20] 宗良纲, 徐晓炎. 土壤中镉的吸附解吸研究进展[J]. 生态环境, 2003, **12**(3): 331-335.
- [21] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH 对镉在土水系统中的迁移和形态的影响[J]. 环境科学学报, 1999, **19**(1): 81-86.
- [22] 李程峰, 刘云国, 曾光明, 等. pH 值影响 Cd 在红壤中吸附行为的实验研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, **24**(1): 84-88.
- [23] 张磊, 宋凤斌. 土壤吸附重金属的影响因素研究现状及展望[J]. 土壤通报, 2005, **36**(4): 628-631.
- [24] Hooda P S, Alloway B J. Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils[J]. *Geoderma*, 1998, **84**(1-3): 121-134.
- [25] Appel C, Ma L N. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, **31**(2): 581-589.
- [26] 吴清清, 马军伟, 姜丽娜, 等. 鸡粪和垃圾有机肥对苋菜生长及土壤重金属积累的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, **29**(7): 1302-1309.

CONTENTS

Isotopic Composition and Isotope Tracing of Sulfur in Atmospheric Precipitation at the Head Area of the Three Gorges Reservoir, China	WU Qi-xin, HAN Gui-lin (2145)
Characterization and Reconstruction of Aerosol Light Scattering Coefficient at Chengdu During Biomass Burning and Dust Storm Period in Spring	YUE Jian-hua, TAO Jun, LIN Ze-jian, <i>et al.</i> (2151)
Aerosol Optical Thickness of the Atmospheric Aerosol over Taihu Lake and Its Features; Results of In-site Measurements	RAO Jia-wang, MA Rong-hua, DUAN Hong-tao, <i>et al.</i> (2158)
Seasonal Variations in the Vertical Distribution of Aerosols During Dry Haze Periods in Regions Around Shanghai	XU Ting-ting, QING Yan, GENG Fu-hai, <i>et al.</i> (2165)
Size Distributions and Diurnal Variations in the Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Winter in Urban and Suburban Nanjing, China	ZHANG Hong-liang, FAN Shu-xian, GU Kai-hua, <i>et al.</i> (2172)
Seasonal Distribution of Water-Soluble Inorganic Ions in the Atmospheric Aerosol in Qingdao	LIU Zhen, QI Jian-hua, WANG Lin, <i>et al.</i> (2180)
Pollution Characteristics of Microbial Aerosols Generated from a Municipal Sewage Treatment Plant	QIU Xiong-hui, LI Yan-peng, NIU Tie-jun, <i>et al.</i> (2191)
Estimation of the Effect Derived from Wind Erosion of Soil and Dust Emission in Tianjin Suburbs on the Central District Based on WEPS Model	CHEN Li, HAN Ting-ting, LI Tao, <i>et al.</i> (2197)
Variation of Nutrient Concentrations at the Inshore Coastal Area of Northern Jiangsu Province and the Occurrence of Green Tide Caused by <i>Enteromorpha prolifera</i>	GAO Song, SHI Xiao-yong, WANG Ting (2204)
Analysis on Characteristics of Red Tide in Fujian Coastal Waters During the Last 10 Years	LI Xue-ding (2210)
Review on HSPF Model for Simulation of Hydrology and Water Quality Processes	LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Yan (2217)
Parameter Uncertainty Analysis for Urban Rainfall Runoff Modelling	HUANG Jin-liang, LIN Jie, DU Peng-fei (2224)
Estimation of DOC Concentrations Using CDOM Absorption Coefficients; A Case Study in Taihu Lake	JIANG Guang-jia, MA Rong-hua, DUAN Hong-tao (2235)
Weight Parameters of Water Quality Impact and Risk Grade Determination of Water Environmental Sensitive Spots in Jianshan	XIE Rong-rong, PANG Yong, ZHANG Qian, <i>et al.</i> (2244)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality in Different Seasons of Panxi River in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (2251)
Responses of Wetland Water Quality to Influence the Strengthness of Urbanization in Nanjing, China	HAO Jing-feng, LIU Hong-yu, HU He-bing, <i>et al.</i> (2259)
Studies on Relationship of Phytoplankton and Water Environmental Factors in Shahu Lake	QIU Xiao-cong, ZHAO Hong-xue, SUN Xiao-xue (2265)
Influence on the Spatial Distribution of Fish in Taizi River Basin by Environmental Factors at Multiple Scales	DING Sen, ZHANG Yuan, QU Xiao-dong, <i>et al.</i> (2272)
Comparison and Application of Biological Indices of Macroinvertebrates in River Health Assessment	GENG Shi-wei, QU Xiao-dong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (2281)
Spatial and Temporal Distribution of Total Mercury (T-Hg) in Different Water Bodies of Nam Co, Tibetan Plateau	WANG Kang, KANG Shi-chang, GUO Jun-ming, <i>et al.</i> (2288)
Temporal and Spatial Variations of Major Ions in Nam Co Lake Water, Tibetan Plateau	GUO Jun-ming, KANG Shi-chang, ZHANG Qiang-gong, <i>et al.</i> (2295)
Eutrophication Control in Local Area by Physic-ecological Engineering	LI Qiu-hua, XIA Pin-hua, WU Hong, <i>et al.</i> (2303)
Nitrogenous Fluxes and Its Self-Purification Capacity in Lake Taihu	CHEN Xiao-feng, CHUAI Xiao-ming, ZENG Jin, <i>et al.</i> (2309)
Response of Phosphorus Components in Sediments from Eutrophic Lake to External Sulfate	YUAN Tan, HUA Yu-mei, ZHU Duan-wei, <i>et al.</i> (2315)
Spatial Distribution Character of Phosphorus Fractions in Surface Sediment from Chaohu Lake	WEN Sheng-fang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong (2322)
Long-range Transport Potential of Typical Organic Pollutants in Nanjing	FANG Li-jiang, WU You-fang, DING Zhong-yuan, <i>et al.</i> (2330)
Distribution of Black Carbon in the Surface Sediments of the East China Sea and Their Correlations with Persistent Organic Pollutants	LIN Tian, FANG Yin, CHEN Ying-jun, <i>et al.</i> (2335)
Contamination Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Water from Jialing River in Chongqing	CAI Wen-liang, LUO Gu-yuan, XU Xiao-yi, <i>et al.</i> (2341)
Levels, Distribution and Possible Sources of Polychlorinated Biphenyls in River Sediments from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, MIAO Yi, <i>et al.</i> (2347)
Assessment Model for Heavy Metal Pollution in Sediment Based on Trapezoidal Fuzzy Numbers and Case Study	LI Fei, HUANG Jin-hui, ZENG Guang-ming, <i>et al.</i> (2352)
Impact of Coastal Exploitation on the Heavy Metal Contents in the Sediment of Bohai Bay	QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, LI Xiao-bao, <i>et al.</i> (2359)
Spatial Distribution and Contamination Evaluation of Heavy Metals in the Intertidal Surface Sediments of Eastern Chongming	LI Ya-juan, YANG Shi-lun, HOU Li-jun, <i>et al.</i> (2368)
Speciation and Vertical Distribution of Heavy Metals in Sediments of Baiyangdian Lake	LI Bi-cai, HE Lian-sheng, YANG Min, <i>et al.</i> (2376)
AVS Concentrations in Xinan Creek and the Influencing Factors	LIU Xiao-bing, WEN Yan-mao, LI Feng, <i>et al.</i> (2384)
Mechanism of NH_4^+ -N Removal in Drinking Water Biofilter	LIU Bing, FAN Hui, YU Guo-zhong, <i>et al.</i> (2394)
Characterization and Thermodynamic Properties of Cu(II) Imprinted Chitosan Crosslinked Membrane	ZHANG Yu-hong, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti, <i>et al.</i> (2403)
Studies on the Degradation of Paracetamol in Sono-electrochemical Oxidation	DAI Qi-zhou, MA Wen-jiao, SHEN Hong, <i>et al.</i> (2410)
Study on Treatment of Methylene Blue Wastewater by Fly Ash Adsorption-Fenton and Thermal Regeneration	BAI Yu-jie, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti (2419)
Electricity Generation Performance of Two-Chamber Microbial Full Cell in the Treatment of Simulated Wastewater	ZHANG Yong-juan, LI Yong-feng, LIU Chun-yan, <i>et al.</i> (2427)
Preparation and Characterization of Zn/Cr-LDHs and Their Removal Performances of Reactive Brilliant Orange X-GN	WANG Xiao-rong, WU Ping-xiao (2432)
Transport Processes of Low-level Radioactive Liquid Effluent of Nuclear Power Station in Closed Water Body	WU Guo-zheng, XU Zong-xue (2438)
Analysis of Carbon Balance and Study on Mechanism in Anoxic-Oxic-Settling-Anaerobic Sludge Reduction Process	ZHAI Xiao-min, GAO Xu, ZHANG Man-man, <i>et al.</i> (2444)
Effect of Mixed Carbon Sources in the Granulation Process of EBPR System	JIANG Tao, SUN Pei-de, XU Shao-juan (2451)
Biocatalyst of Redox Mediators on the Denitrification by <i>Paracoccus versutus</i> Strain GW1	LI Hai-bo, LIAN Jing, GUO Yan-kai, <i>et al.</i> (2458)
Isolation of a High Hydrogen-producing Mutant TB34 Generated by Transposon Insertion and Analysis of Hydrogen Production	LIU Hong-yan, WANG Guang-ce, SHI Liu-ying, <i>et al.</i> (2464)
Condition Optimization for Degradation of Chlorophenols Using Laccase from <i>Amillariella mellea</i>	QIN Ren-bing, ZHU Xian-feng, WU Ke, <i>et al.</i> (2470)
Characterization of CH_4 , N_2O Emission and Selection of Rice Cultivars in Double Cropping Rice Fields	FU Zhi-qiang, ZHU Hua-wu, CHEN Can, <i>et al.</i> (2475)
Short-term Effects of Exogenous Nitrogen on CH_4 and N_2O Effluxes from <i>Cyperus malaccensis</i> Marsh in the Min River Estuary	MOU Xiao-jie, LIU Xing-tu, TONG Chuan, <i>et al.</i> (2482)
Temporal-spatial Variations of Total Nitrogen in the Degraded Grassland of Three-River Headwaters Region in Qinghai Province	PENG Jing-tao, LI Guo-sheng, FU Wa-li, <i>et al.</i> (2490)
Temporal Variations of Clay Content in Eroded Sediment Under Different Rainfall Condition	WU Feng-zhi, SHI Zhi-hua, FANG Nu-fang, <i>et al.</i> (2497)
Effects of Soil Properties on the Stabilization Process of Cadmium in Cd Alone and Cd-Pb Contaminated Soils	WU Man, XU Ming-gang, ZHANG Wen-ju, <i>et al.</i> (2503)
<i>In-situ</i> Remediation of Polychlorinated Biphenyls Polluted Soil by Ecological Controlling Measures; A Field Trial	PAN Cheng, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2510)
Characterization Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Uptake by Roots of Different Crops	LIANG Xiao, ZHAN Xin-hua, ZHOU Li-xiang (2516)
Characteristics and Mechanism of Sodium Removal by the Synergistic Action of Flue Gas and Waste Solid	YI Yuan-rong, HAN Min-fang (2522)
Decomposition Model of Energy-Related Carbon Emissions in Tertiary Industry for China	LU Yuan-qing, SHI Jun (2528)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年7月15日 33卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 7 Jul. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人