

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第10期

Vol.35 No.10

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于虚拟撞击原理的固定源 PM ₁₀ /PM _{2.5} 采样器的研制	蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 张强, 李振, 陈小彤, 李兴华, 郝吉明 (3639)
1992~2012 年福州市和厦门市酸雨变化特征及影响因素	郑秋萍, 王宏, 陈彬彬, 隋平, 林文 (3644)
青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究	陈晓静, 祁建华, 刘宁, 张翔宇, 申恒青, 刘明旭 (3651)
化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析	李嫣, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 许明珠, 徐威力 (3663)
烧结过程 NO _x 和 SO ₂ 形成规律及烧结料组成对 NO _x 排放的影响	任重培, 朱天乐, 朱廷钰, 吕栋 (3669)
废茶活性炭脱硫脱硝性能的应用研究	宋磊, 张彬, 邓文 (3674)
黑河中游边缘荒漠-绿洲非饱和带土壤质地对土壤氮积累与地下水氮污染的影响	苏永中, 杨晓, 杨荣 (3683)
海河流域河流生态系统健康评价	郝利霞, 孙然好, 陈利顶 (3692)
台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析	刘树元, 郑晨, 袁琪, 王先兵, 王稀炎 (3702)
山地城市新建湖库氮磷营养盐时空特征研究	包静玥, 鲍建国, 李立青 (3709)
岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例	王凤康, 梁作兵, 于正良, 江泽丽 (3716)
岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评价	蓝家程, 孙玉川, 田萍, 卢丙清, 师阳, 徐昕, 梁作兵, 杨平恒 (3722)
废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征与生态风险	陈宣宇, 薛南冬, 张石磊, 李发生, 龚道新, 刘博, 孟磊 (3731)
海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价	王瑞霖, 程先, 孙然好 (3740)
大辽河口 COD 与 DO 的分布特征及其影响因素	杨福霞, 简慧敏, 田琳, 姚庆祯 (3748)
辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究	邵田田, 赵莹, 宋开山, 杜嘉, 丁智 (3755)
伊乐藻和氮循环菌技术对太湖氮素吸收和反硝化的影响	刘丹丹, 李正魁, 叶忠香, 张万广 (3764)
地表水体放线菌分离鉴定与致嗅能力研究	陈娇, 白晓慧, 卢宁, 王先云, 章永辉, 吴潘成, 郭心驰 (3769)
地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟	白静, 赵勇胜, 孙超, 秦传玉, 于凌 (3775)
茶叶基水合氧化铁吸附水体中 Pb(II) 的性能	万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海 (3782)
紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨	王文东, 王亚博, 范庆海, 丁真真, 王文, 宋珊, 张银婷 (3789)
水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性	彭娜, 王开峰, 刘国光, 曾令泽, 姚锐, 吕文英 (3794)
二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯甲酸的研究	王阿楠, 滕应, 骆永明 (3800)
碳氮比对聚氨酯生物膜反应器短程硝化反硝化的影响	谭冲, 刘颖杰, 王薇, 邱珊, 马放 (3807)
城市污泥中温厌氧消化过程中厌氧耐药菌的分布与去除研究	佟娟, 王元月, 魏源送 (3814)
快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估	韦燕莉, 鲍志君, 巫承洲, 曾永平 (3821)
重庆铁山坪马尾松林土壤汞排放特征的现场测试	杜宝玉, 王琼, 罗遥, 段雷 (3830)
应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕地土壤中的氯种态及含量	李晶, 郎春燕, 马玲玲, 徐殿斗, 郑雷, 路雨楠, 崔丽瑞, 张晓萌 (3836)
植被重建下煤矿排土场土壤熟化过程中碳储量变化	李俊超, 党廷辉, 郭胜利, 薛江, 唐骏 (3842)
硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响	唐冰培, 杨世杰, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3851)
外生菌根真菌对 Al ³⁺ 胁迫和低钾土壤的响应	张薇, 黄建国, 袁玲, 李阳波, 何林卫 (3862)
长期施用猪粪水稻土抗生素抗性基因污染研究	黄福义, 李虎, 韦蓓, 欧阳伟堂, 苏建强 (3869)
外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究	左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青 (3874)
污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究	郑家传, 张建荣, 刘希雯, 许倩, 施维林 (3882)
热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响	李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 崔晓勇, 马栋 (3888)
O ₃ 浓度升高对南方城市绿化树种氮素的影响	杨田田, 张巍巍, 胡恩柱, 王效科, 田媛, 冯兆忠 (3896)
施氮强度对不同土壤有机碳水平桉树林温室气体通量的影响	李睿达, 张凯, 苏丹, 逯非, 万五星, 王效科, 郑华 (3903)
¹³ C ₂ O ₂ 示踪臭氧胁迫对水稻土壤微生物的影响	陈展, 王效科, 尚鹤 (3911)
表面活性剂 <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 体系对低氯代 PCBs 的好氧强化降解	陈少毅, 张静, 汪涵, 任源 (3918)
耐高氨氮异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能	信欣, 姚力, 鲁磊, 冷璐, 周迎芹, 郭俊元 (3926)
微氧环境中电化学活性微生物的分离与鉴定	吴松, 肖勇, 郑志勇, 郑越, 杨朝晖, 赵峰 (3933)
电极活性菌分离过程中微生物群落结构动态特征解析	王敏, 赵阳国, 卢珊珊 (3940)
铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型	王万宾, 陈莎, 吴敏, 赵婧 (3947)
天鹅洲故道底栖动物群落特征及水质生物学评价	马秀娟, 沈建忠, 王腾, 王海生, 黄丹, 孙广文, 龚成 (3952)
水生生物基准推导中物种选择方法研究	张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3959)
生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究	李鹏, 杨从巧, 金军, 王英, 刘伟志, 丁问微 (3970)
金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能	牟真, 麻春艳, 程杰, 李进军 (3977)
CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃ 催化剂对苯催化氧化性能研究	查键, 周宏仓, 何都良, 单龙, 张露, 谢婕 (3984)
生物毒性检测在水质安全评价中的应用	徐建英, 赵春桃, 魏东斌 (3991)
某城市城镇污水处理厂 COD 排放现状评价分析	周羽化, 卢延娜, 张虞, 朱静, 雷晶, 申晨, 武雪芳 (3998)
北京市再生水利用生态环境效益评估	范育鹏, 陈卫平 (4003)
我国持久性有机污染物污染事故预警指标体系构建	王琳, 吕永龙, 贺桂珍, 王铁宇 (4009)
环境损害评估: 构建中国制度框架	张红振, 王金南, 牛坤玉, 董璟琦, 曹东, 张天柱, 骆永明 (4015)
《环境科学》征稿简则 (3887) 《环境科学》征订启事 (4008) 信息 (3730, 3739, 3774, 3895)	

硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响

唐冰培, 杨世杰, 王代长*, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集

(河南农业大学资源与环境学院, 郑州 450002)

摘要: 通过充 N_2 和充 O_2 的氧化还原反应装置, 在添加外源砷污染的水稻土中, 施用不同形态的无机硫(不施硫 S_0 , 单质硫 S_1 和硫酸盐 S_2), 模拟水稻田的氧化还原状况. 结果表明, 通 N_2 时, 土壤溶液氧化还原电位(Eh)在 $-100 \sim -200$ mV 之间, 溶液 pH 在 7.0~8.0 之间, $pe + pH$ 为 4~7 之间; 通 O_2 时, 溶液 Eh 在 200mV 左右, 溶液 pH 在 6.5~7.5 之间, $pe + pH$ 为 9~12 之间. 无论通 N_2 还是通 O_2 , 土壤溶出铁的浓度在 $1.2 \sim 1.6$ $mg \cdot L^{-1}$, 均有处理 $S_0 > S_1 > S_2$ 和 $AsS_0 > AsS_1 > AsS_2$. 在通 N_2 时, 各处理 HCl 提取土壤氧化铁的含量比原土 [$(21.4 \pm 0.3) g \cdot kg^{-1}$] 低 $5 g \cdot kg^{-1}$, 有利于结晶态氧化铁向无定形氧化铁转化和形成 Fe^{2+} , 无定形氧化铁活化度比原土活化度 46.8% 有所增加, 且处理 AsS_2 (49.4%) $< AsS_1$ (60.0%). 在通 O_2 时, 溶液中的 Fe^{2+} 和 FeS 被氧化成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 水解变成 $Fe(OH)_3$ 沉淀, 提高了土壤酸溶性氧化铁和结晶态氧化铁的含量, 各处理氧化铁活化度为 AsS_1 (41.2%) $> AsS_2$ (36.1%). 通 N_2 时, 土壤溶液中砷浓度变化为 AsS_0 [$(1.13 \pm 0.04) mg \cdot L^{-1}$] $> AsS_1$ [$(0.89 \pm 0.01) mg \cdot L^{-1}$] $> AsS_2$ [$(0.77 \pm 0.04) mg \cdot L^{-1}$]; 通 O_2 时, 土壤溶液中砷浓度变化 AsS_1 [$(0.77 \pm 0.01) mg \cdot L^{-1}$] $> AsS_0$ [$(0.20 \pm 0.09) mg \cdot L^{-1}$] $> AsS_2$ [$(0.09 \pm 0.01) mg \cdot L^{-1}$]. 通 N_2 时, 不同处理各形态砷占总砷比例变化为残渣态(34.9%~41.4%) $\approx$ 专性吸附态(37.4%~39.5%) $>$ 晶态铁锰结合态(23.3%~25.6%) $>$ 非专性吸附态(2.4%~3.3%) $>$ 无定形铁锰结合态(0.5%~0.8%). 通 O_2 时, 各处理形态砷占总砷比例变化为残渣态(30.8%~39.3%) $\approx$ 专性吸附态(30.3%~34.7%) $>$ 晶态铁锰结合态(26.0%~28.7%) $>$ 无定形铁锰结合态(9.3%~10.7%) $>$ 非专性吸附态(0.5%~1.6%), 其中, 无定形铁锰氧化物结合态砷比通 N_2 时提高了约 9%, 也就是无定形铁锰的老化作用对砷形态转化的影响. 这表明还原条件能够使氧化铁的活化度升高, 砷的移动性增强, 但硫酸盐体系降低氧化铁的活化度, 单质硫体系的砷移动性要大于硫酸盐体系的砷移动性.

关键词: 硫素; 氧化还原; 水稻土; 土壤氧化铁形态; 土壤砷形态

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)10-3851-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.10.030

Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil

TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, RAO Wei, ZHANG Ya-nan, WANG Dan, ZHU Yun-ji

(College of Resources and Environment, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Redox conditions of the polluted paddy soil with exogenous As were simulated by redox reaction apparatus after flowing N_2 and O_2 applied with different forms of inorganic sulfur (CK- S_0 , elemental sulfur- S_1 and sulfate- S_2). Results showed that redox potential (Eh) was about $-100 \sim -200$ mV and the pH 7.0-8.0 and the $pe + pH$ 4-7 in soil solution when flowed N_2 , and Eh about 200 mV and the pH 6.5-7.5 and $pe + pH$ 9-12 when continuously flowed O_2 . Concentrations of the dissolved Fe in soil solution were in 1.2-1.6 $mg \cdot L^{-1}$ either flowed N_2 or O_2 , and the order of Fe concentrations was AsS_0 treatment $> AsS_1$ treatment $> AsS_2$ treatment. Amounts of soil Fe oxide by HCl extraction from different treatments were $5 g \cdot kg^{-1}$ lower than the original soil [$(21.4 \pm 0.3) g \cdot kg^{-1}$] when flowed N_2 , and it was in favor of the transformation of crystal Fe into amorphous iron and Fe^{2+} . Activity of Fe oxides from different treatments increased comparing to that of the original soil (46.8%), and the order of activity of Fe oxides was AsS_2 treatment (49.4%) $< AsS_1$ treatment (60%). Fe^{2+} in solution and FeS were oxidized into Fe^{3+} , and hydrolysis of Fe^{3+} was produced into $Fe(OH)_3$ precipitation when flowed O_2 . It increased the contents of acid-soluble and crystal Fe oxide, and the order of activity of Fe oxides was AsS_1 (41.2%) treatment $> AsS_2$ (36.1%) treatment. Concentrations of As in soil solution were in the order of AsS_0 [$(1.13 \pm 0.04) mg \cdot L^{-1}$] $> AsS_1$ [$(0.89 \pm 0.01) mg \cdot L^{-1}$] $> AsS_2$ [$(0.77 \pm 0.04) mg \cdot L^{-1}$] when flowed N_2 and was AsS_1 [$(0.77 \pm 0.01) mg \cdot L^{-1}$] $> AsS_0$ [$(0.20 \pm 0.09) mg \cdot L^{-1}$] $> AsS_2$ [$(0.09 \pm 0.01) mg \cdot L^{-1}$] when flowed O_2 . The proportions of arsenic fractions followed the order of the residual phases (34.9%-41.4%) $\approx$ specifically-sorbed (37.4%-39.5%) $>$ well-crystallized hydrous oxides of Fe/Mn (23.3%-25.6%) $>$ non-specifically sorbed (2.4%-3.3%) $>$ amorphous hydrous oxides of Fe/Mn (0.5%-0.8%) when flowed N_2 , and was the residual phases (30.8%-39.3%) $\approx$ specifically-sorbed (30.3%-34.7%) $>$ well-crystallized hydrous oxides of Fe/Mn (26.0%-28.7%) $>$ amorphous hydrous oxides of Fe/Mn (9.3%-10.7%) $>$ non-specifically sorbed (0.5%-1.6%) when flowed O_2 .

收稿日期: 2014-03-04; 修订日期: 2014-04-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271471)

作者简介: 唐冰培(1988~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤化学, E-mail: tangbingpei@126.com

* 通讯联系人, E-mail: dzwang@henau.edu.cn

Arsenic from amorphous hydrous oxides of Fe/Mn raised about 9% by flowing O_2 than by flowing N_2 . This could be the effect of the aging amorphous Fe/Mn on the transformation of As, and the increased activity of iron oxide under reducing conditions and enhanced mobility of Arsenic. Elemental sulfur system could increase mobility of arsenic more than sulfate system which may decrease degree of activity of iron oxide.

Key words: sulfur fertilizer; redox condition; paddy soil; species of soil Fe/Mn; species of soil arsenic

砷是一种广泛分布于自然界中的类金属,它可以诱导真核生物的细胞形态和结构发生突变,是最常见的危害人类健康的致癌物质之一^[1]. 砷的污染问题已经是全球共同面临的环境问题,世界卫生组织官员公布,全球至少有5 000多万人正面临着地方性砷中毒的威胁,其中大多数为亚洲国家,而中国是受砷中毒最为严重的国家之一^[2].

水稻中砷超标现象很普遍,水稻土中砷污染主要是含砷农药杀虫剂和化肥的施用,含砷污水的灌溉等因素^[3~5]. 土壤中砷的存在形态不同,对土壤的污染程度也有所不同. 土壤基本理化性状,土壤中微生物活动,土壤的 pH、Eh 等因素均可以对砷的形态产生影响^[6~9]. 水稻土中,氧化还原交替作用十分明显,变价元素硫是显著影响水稻土中砷活性的因素之一^[10,11],它一方面通过化合价的变化来影响砷的有效性,另一方面可以影响铁氧化物的形态,而影响砷的形态和活性^[12~14].

目前,已有很多关于水稻土中砷污染的研究,但是有关水稻土不同氧化还原状态下砷形态的研究很少,尤其关于不同形态硫对其影响的报道更少. 本研究就室内模拟水稻土氧化还原条件下,施加不同形态硫素来探讨水稻土中铁和砷形态的变化情况,对深入了解硫、铁和砷之间在土壤中的化学行为、评价其污染风险以及进行污染修复有重要意义.

1 材料与方法

1.1 研究材料

供试耕层水稻土为河南省信阳市无污染水稻土,土样采回后室内风干,混匀,过 2 mm 筛,备用. 其基本理化性质分别为 pH 6.65,有机质 20.29 $g \cdot kg^{-1}$,全氮(N) 0.78 $g \cdot kg^{-1}$,速效磷(P) 25.67 $mg \cdot kg^{-1}$,速效钾(K) 125.07 $mg \cdot kg^{-1}$,全硫(S) 364.7 $mg \cdot kg^{-1}$. 对未污染水稻土添加外源砷($Na_2HAsO_4 \cdot 12H_2O$),添加砷浓度为 60 $mg \cdot kg^{-1}$. 设置不施硫处理,记 AsS_0 ;添加单质硫,记 AsS_1 ;添加石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$),记 AsS_2 ,重复 2 次;同时对未污染水稻土设置不施硫处理、添加单质硫,添加石膏,即 S_0 、 S_1 和 S_2 处理,重复 2 次. 添加硫量折纯 S 含量 0.3 $g \cdot kg^{-1}$. 处理后的土壤在 50% 的田间持水

量情况下培养 60 d 待用.

1.2 试验方法

采用室内模拟水稻土干湿交替(氧化还原条件)装置(图 1),在氧化还原装置的反应池中铺一定量石英砂(约 1 cm),上面覆盖 2 层硝酸纤维微孔滤膜(Φ 0.45 μm),避免上部土壤进入石英砂层,称取上述干土样(以烘干土计)400.00 g 装入反应池中,准确加入去离子水 600 mL,水分至土面约 3 cm. 先充 N_2 ,使之处于厌氧条件下培养,培养 21 d,使用溶液采集器,收集土壤溶液 100 mL,同时采集部分土壤湿样,在 4 000 $r \cdot min^{-1}$ 离心,溶液倒入反应池中,取湿土壤约 30 g 保存密封袋中,其余土壤再放入反应池中,再补充水分至土面约 3 cm. 然后充 O_2 培养 21 d,使用溶液采集器收集土壤溶液 100 mL,采集部分土壤湿样,在 4 000 $r \cdot min^{-1}$ 离心后保存密封袋中. 在线测定溶液的 pH 和 Eh,及溶液中铁和砷离子,进行土壤湿样和原土的氧化铁和砷形态测定分析.

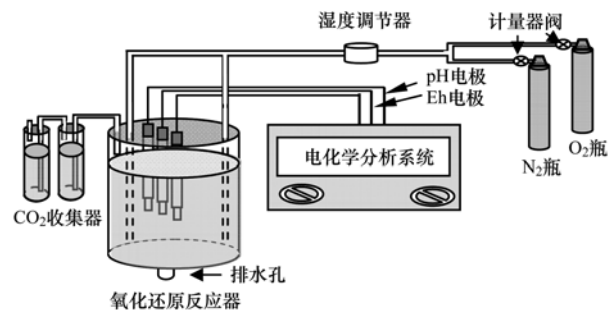


图 1 氧化还原反应装置

Fig. 1 Equipment of oxidation-reduction reactor

土壤酸溶性氧化铁用 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ HCl 提取,土壤游离态铁氧化物采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠(DCB 法)提取,无定形态铁氧化物采用草酸铵缓冲液提取,提取液中的铁含量采用原子吸收火焰分光光度计分析,具体分析可参照文献[17],土壤中砷的连续分级提取如表 1,采用参考文献方法[18].

1.3 数据分析

运用 Excel 2007、Graphpad Prism 5.0 和 DPS 7.05 对所得数据进行图表绘制和方差分析,方差分析采用新复极差法.

表 1 砷的连续分级提取

Table 1 Sequential extraction procedure for As

砷赋存形态	提取试剂	提取条件	洗涤步骤
非专性吸附态	As _{nea} 10 mL (NH ₄) ₂ SO ₄ (0.05 mol·L ⁻¹)	20℃, 振荡 4 h	
专性吸附态	As _{ea} 10 mL NH ₄ H ₂ PO ₄ (0.05 mol·L ⁻¹)	20℃, 振荡 16 h	
无定形铁锰氧化物结合态	As _{am} 10 mL 草酸铵 (0.2 mol·L ⁻¹) pH 3.25 缓冲液	20℃, 避光振荡 4 h	5 mL 草酸铵 (0.2 mol·L ⁻¹) pH 3.25 缓冲液, 20℃, 避光振荡 10 min
结晶铁锰氧化物结合态	As _{cr} 10 mL 草酸铵 (0.2 mol·L ⁻¹) + 抗坏血酸 (0.1 mol·L ⁻¹) pH 3.25 缓冲液	96℃ ± 3℃, 30 min	5 mL 草酸铵 (0.2 mol·L ⁻¹) pH 3.25 缓冲液, 20℃, 避光振荡 10 min
残渣态	As _{rd} 4 mL 王水 HCl:HNO ₃ (3:1)	70℃, 1 h	

2 结果与分析

2.1 不同氧化还原条件下氧化还原电位 (Eh)、pH 和 *pe* + pH 变化

土壤溶液氧化还原电位 (Eh) 的变化状况如 [图 2(a)]. 通 N₂ 21 d 内, 土壤溶液处于还原状态, 其 Eh 密集分布在 -50 ~ -200 mV, 整个土壤溶液处于较强的还原状态; 通 O₂ 21 d 内, 土壤溶液氧化还原电位值基本在 200 mV 左右, 使土壤溶液处于氧化状态. 无论还原条件还是氧化条件, 一般有 Eh_{硫酸盐} > Eh_{单质硫}, 经方差分析, 说明硫酸盐体系的氧

化还原电位比单质硫体系明显要高.

通 N₂ 时, 土壤溶液 pH 值的变化如 [图 2(b)] 所示, 随着通 N₂ 时间的延长而上升. 在通 N₂ 的初期, 土壤溶液的 pH 值大致在 pH 7.0 左右, 通 N₂ 7 d 之后, 土壤溶液的 pH 值上升至约 pH 7.5, 继续通 N₂ 至结束时, 土壤溶液 pH 值维持在 pH 7.5 ~ 8.0, 单质硫与硫酸盐体系基本一致, 但 pH 值低于不施硫的处理. 通 O₂ 1 ~ 4 d, 土壤溶液的 pH 值就从 pH 7.5 降至 pH 6.5 左右, 继续通 O₂ 后, 土壤溶液得 pH 又升高, 但仍旧在 pH 7.0 ~ 7.5 的范围内, 在通 O₂ 16 d 之后, 土壤溶液的 pH 值降至 pH 6.8 ~ 7.0 之间.

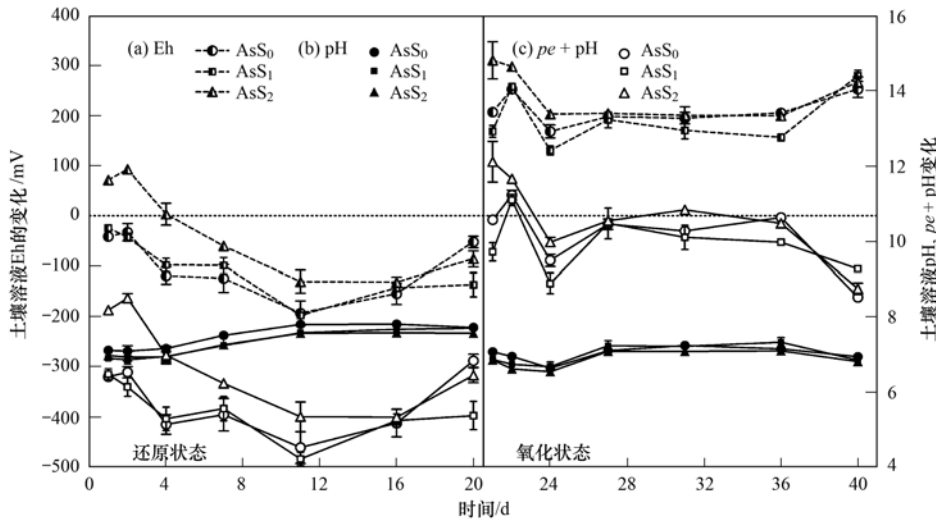


图 2 不同氧化还原阶段土壤溶液 Eh、pH 和 *pe* + pH 变化

Fig. 2 Soil solution Eh and pH and *pe* + pH change under different redox conditions

pe + pH 揭示了土壤氧化还原反应中电子与质子活度的变化 [图 2(c)], 是表征平衡状况的特征值^[19], 它与 pH 决定着土壤中氧化物的还原溶解状况. 通 N₂ 时, *pe* + pH 变幅在 4 ~ 7, 所有土壤溶液均处于较低的还原状态; 通 O₂ 时, *pe* + pH 变幅在 8.0 ~ 12.0, 表明此时总体处于较强的氧化状态.

2.2 不同通气条件下土壤溶液中铁和砷浓度变化

不同通气条件下, 土壤溶液中铁浓度变化显著

性方差分析 [图 3(a)] 所示. 通 N₂ 21 d, 不施硫的 S₀ 处理和 AsS₀ 处理溶出铁浓度分别为 (1.99 ± 0.26) mg·L⁻¹ 和 (1.56 ± 0.09) mg·L⁻¹, 其次为单质硫的 S₁ 处理和 AsS₁ 处理溶出铁浓度分别为 (1.68 ± 0.22) mg·L⁻¹ 和 (1.46 ± 0.03) mg·L⁻¹, 施石膏的 S₂ 处理和 AsS₂ 处理溶出铁浓度分别为 (1.51 ± 0.07) mg·L⁻¹ 和 (1.38 ± 0.02) mg·L⁻¹. 通 O₂ 21 d 时, 溶出的铁浓度相应下降, 仍有铁存在, 不施硫的

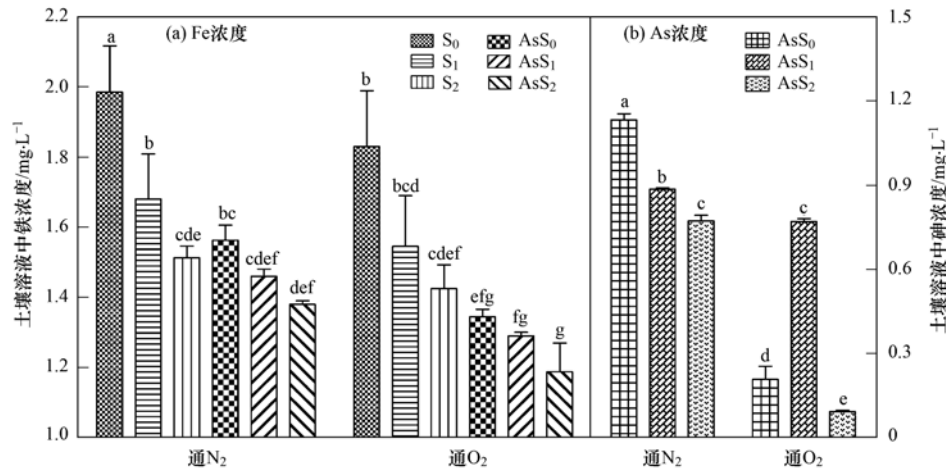


图3 不同通气条件下土壤溶液铁和砷浓度变化

Fig. 3 Fe and As concentrations of soil solution under different redox

S₀ 处理和 AsS₀ 处理溶出铁浓度分别为 $(1.83 \pm 0.32) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(1.35 \pm 0.04) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其次为单质硫的 S₁ 处理和 AsS₁ 处理溶出铁浓度分别为 $(1.55 \pm 0.21) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(1.29 \pm 0.01) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 施石膏处理的 S₂ 处理和 AsS₂ 处理溶出铁浓度分别为 $(1.43 \pm 0.14) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $(1.19 \pm 0.16) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

不同通气条件下, 土壤溶液砷浓度变化显著性方差分析 [图 3(b)] 所示. 通 N₂ 21 d, 不施硫的 AsS₀ 处理溶出砷浓度为 $(1.13 \pm 0.04) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其次为单质硫的 AsS₁ 处理溶出砷浓度为 $(0.89 \pm 0.01) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 施石膏的 AsS₂ 处理溶出砷浓度分别为 $(0.77 \pm 0.04) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 通 O₂ 21 d 时, 溶出的砷浓度相应下降, 单质硫的 AsS₁ 处理溶出砷浓度为 $(0.77 \pm 0.01) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其次为不施硫的 S₀ 处理溶出砷浓度为 $(0.21 \pm 0.09) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 施石膏的 AsS₂ 处理溶出砷浓度为 $(0.09 \pm 0.01) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.3 不同氧化还原条件下土壤氧化铁形态变化

2.3.1 酸溶性土壤氧化铁含量变化

HCl 提取土壤氧化铁的含量变化如图 4 所示,

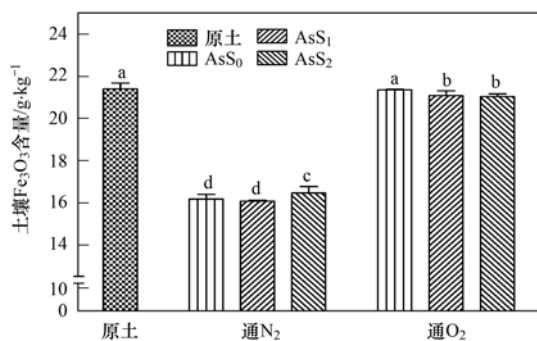


图4 HCl 酸溶性法提取土壤铁含量变化

Fig. 4 Amounts of soil Fe oxide by HCl extraction

各处理在不同通气条件有较明显的变化. 在原土中, Fe₂O₃ 的含量 ($\bar{x} \pm \delta$) 在 $(21.4 \pm 0.27) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 通 N₂ 21 d, 各处理土壤氧化铁含量差异不大, 与原土相比均有显著性降低, 各处理氧化铁的含量约为 $(16.4 \pm 0.28) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右. 通 O₂ 21 d 后, 各处理土壤氧化铁含量差异不大, 比通 N₂ 时均上升, 接近原土氧化铁的含量.

2.3.2 土壤游离铁含量的变化

DCB 法提取土壤游离氧化铁的含量变化如图 5 所示, 可表征结晶态氧化铁和无定形态氧化铁的含量, 各处理在不同时期游离 Fe₂O₃ 的含量变化不同. 在原土中, 游离 Fe₂O₃ 的含量 ($\bar{x} \pm \delta$) 为 $(9.62 \pm 0.44) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 通 N₂ 21 d 后, 不同处理的游离 Fe₂O₃ 含量均有所上升, 与原土相比, 分别增加 0.8、0.3 和 1.0 g·kg⁻¹, 其中, 与不施硫和施石膏的处理达到显著性差异水平, 与施用单质硫处理没有达到显著性差异水平. 通 O₂ 21 d 后, AsS₀、AsS₁ 和 AsS₂ 处理的氧化铁含量比通 N₂ 时则上升幅度更大, 分别为 (11.70 ± 2.60) 、 (11.12 ± 0.52) 和 (12.47 ± 0.94)

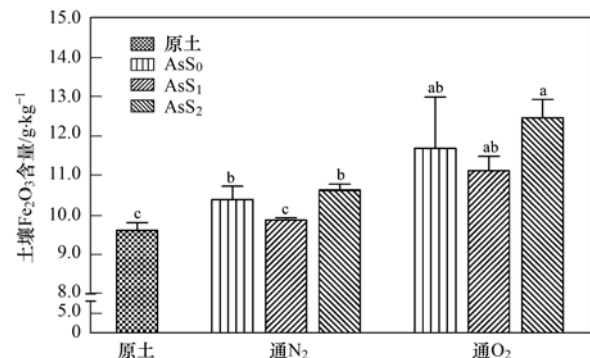


图5 DCB 法提取土壤游离铁含量变化

Fig. 5 Amounts of soil Fe oxide by DCB extraction

$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 与原土游离 Fe_2O_3 含量相比较, 施用石膏处理达到显著性差异水平。

2.3.3 土壤无定形铁和结晶态铁含量的变化

无定形氧化铁的含量变化如图 6 所示, 该形态的氧化铁由草酸铵缓冲液提取, 属于非晶质的无定形氧化铁。在原土中, Fe_2O_3 的含量 ($\bar{x} \pm \delta$) 是 $(4.50 \pm 0.18) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 氧化铁的活化度 (Fe_o/Fe_d) 为 46.8%。通 N_2 21 d 后, 3 个处理的氧化铁含量均有不同程度的增加, $\text{AsS}_0 [(5.81 \pm 0.11) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}] > \text{AsS}_1 [(5.53 \pm 0.17) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}] > \text{AsS}_2 [(5.25 \pm 0.57) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}]$; 与原土相比较, 3 个处理均达到显著性差异水平, 并且不施硫的处理与施石膏的处理也达到显著性差异水平, 其活化度 (Fe_o/Fe_d) 分别为 AsS_0 (59.8%) $\approx$ AsS_1 (60.0%) $>$ AsS_2 (49.4%)。通 O_2 21 d 之后, 各处理氧化铁的含量不同程度的下降, 其变化为 $\text{AsS}_1 [(4.58 \pm 0.03) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}] \approx \text{AsS}_2 [(4.50 \pm 0.29) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}] > \text{AsS}_0 [(3.76 \pm 0.53) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}]$; 施用硫的处理, 与不施硫的无定形氧化铁的含量差异达到显著性水平, 与原土的差异未达到显著性水平, 其活化度 (Fe_o/Fe_d) 分别为 AsS_1 (41.2%) $>$ AsS_2 (36.1%) $>$ AsS_0 (32.1%)。通 N_2 后, 氧化铁的活化度增加, 全部高于原土无定形铁的活化度; 通 O_2 后氧化铁的活化程度均有降低, 全部低于原土无定形铁的活化度。

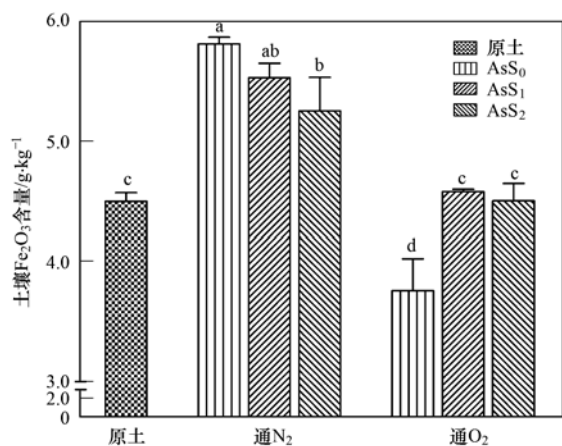


图 6 草酸铵法提取无定形氧化铁含量变化

Fig. 6 Amounts of soil amorphous Fe by $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ extraction

结晶态氧化铁是游离氧化铁与无定形铁之差 (图 7)。在原土中, 结晶态 Fe_2O_3 的含量 ($\bar{x} \pm \delta$) 是 $(5.06 \pm 0.53) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。通 N_2 21 d 后, 与原土相比较, 不施硫与施单质硫处理的结晶态氧化铁含量均有不同程度的降低, 达到显著性差异水平, 并且有 $\text{AsS}_0 [(4.59 \pm 0.54) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}] \approx \text{AsS}_1 [(4.35 \pm$

$0.26) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}] < \text{AsS}_2 [(5.38 \pm 0.33) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}]$ 。通 O_2 21 d 之后, 各处理结晶态氧化铁的含量不同程度的上升, 其变化为 $\text{AsS}_0 [(7.94 \pm 2.07) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}] \approx \text{AsS}_2 [(7.97 \pm 0.73) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}] > \text{AsS}_1 [(6.54 \pm 0.55) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}]$, 但 3 个处理之间的差异不显著。通 N_2 后, 结晶氧化铁的含量有所下降; 通 O_2 后结晶态氧化铁的含量均增加。

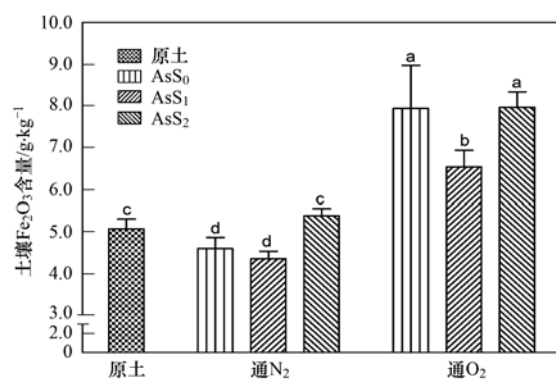


图 7 不同通气条件下土壤结晶态铁含量变化

Fig. 7 Amounts of soil crystal Fe under different conditions

2.4 不同通气条件下土壤砷形态变化

2.4.1 土壤非专性吸附态砷的形态变化

非专性吸附态砷由 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液提取, 是土壤表面外圈层吸附的砷^[18]。非专性吸附态砷的含量变化如图 8。在原土中, 非专性吸附态砷质量浓度为 $(0.85 \pm 0.17) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [图 8 (a)], 为总砷含量百分比为 1.5% [图 8 (b)]。通 N_2 21 d 后, AsS_0 、 AsS_1 和 AsS_2 处理的非专性吸附态砷的含量比原土的有显著上升, 各处理非专性吸附态砷的含量为 $\text{AsS}_1 [(1.80 \pm 0.0) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}] > \text{AsS}_0 [(1.50 \pm 0.10) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}] > \text{AsS}_2 [(1.37 \pm 0.11) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$, 分别为总砷的比例为 AsS_1 (3.27%) $>$ AsS_0 (2.55%) $\approx$ AsS_2 (2.44%)。通 O_2 21 d 后, AsS_0 、 AsS_1 和 AsS_2 处理的非专性吸附态砷含量比通 N_2 时又迅速下降, 相互之间存在显著性差异水平, 其含量变化为 $\text{AsS}_1 [(0.90 \pm 0.04) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}] > \text{AsS}_2 [(0.67 \pm 0.09) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}] > \text{AsS}_0 [(0.30 \pm 0.11) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$, 分别占总砷的比例为 AsS_1 (1.61%) $>$ AsS_2 (1.20%) $>$ AsS_0 (0.51%)。非专性吸附结合态砷是土壤中可溶性砷或吸附在土壤颗粒表面的砷, 其占总砷量的比例一般小于 3%^[20]。

2.4.2 土壤专性吸附态砷的含量变化

专性吸附态砷由 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液提取, 其含量变化如图 9。专性吸附态砷含量显著高

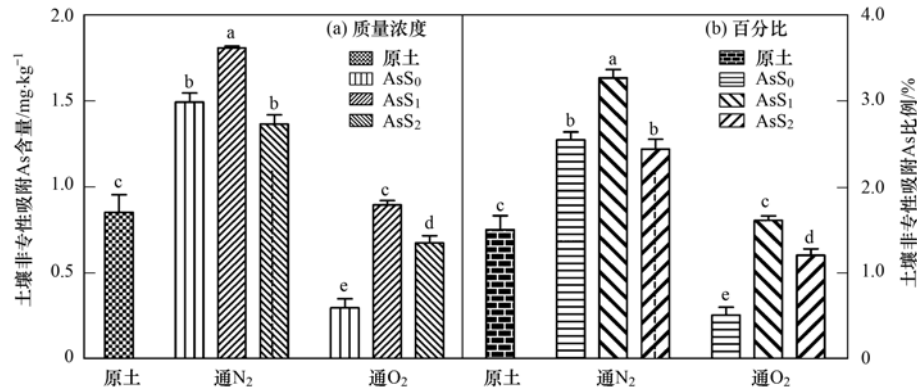


图 8 土壤非专性吸附 As 含量变化

Fig. 8 Amounts of soil non-specifically sorbed As

于非专性吸附态的含量. 在原土中, 专性吸附态砷质量浓度为 $(27.4 \pm 1.32) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [图 9(a)], 占总砷含量的 48.5% [图 9(b)]. 通 N_2 21 d 后, 各处理的专性吸附态砷的含量变化差异不显著, 其大小为 $\text{AsS}_0 [(21.9 \pm 1.26) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}] \approx \text{AsS}_1 [(21.9 \pm 0.14) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}] \approx \text{AsS}_2 [(21.2 \pm 0.34) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}]$, 与原土相比, 吸附量下降 5.5 ~ 6.3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 分别占总砷比例为 $\text{AsS}_1 (39.49\%) >$

$\text{AsS}_2 (37.69\%) \approx \text{AsS}_0 (37.39\%)$. 通 O_2 21 d 后, 各处理的专性吸附态砷的含量比通 N_2 时持续显著下降, 其浓度变化为 $\text{AsS}_2 [(19.6 \pm 0.88) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}] > \text{AsS}_1 [(18.1 \pm 0.17) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}] \approx \text{AsS}_0 [(17.7 \pm 2.06) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}]$, 分别占总砷比例为 $\text{AsS}_2 (34.68\%) > \text{AsS}_1 (33.17\%) > \text{AsS}_0 (30.27\%)$, 3 个处理之间百分比含量达到显著性差异水平.

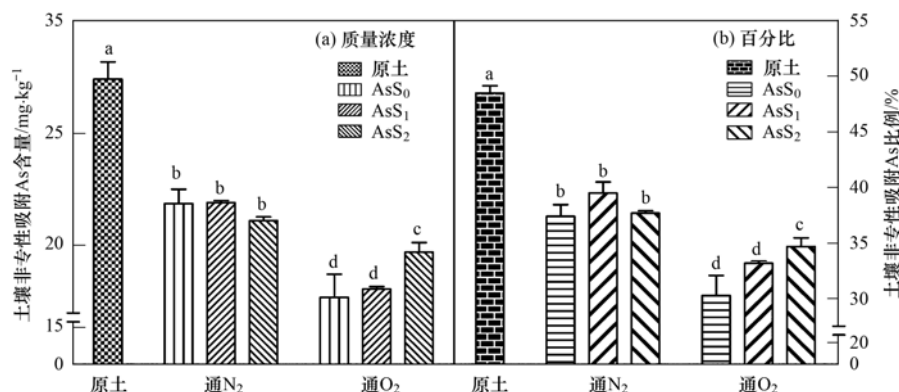


图 9 土壤专性吸附 As 含量变化

Fig. 9 Amounts of soil specifically sorbed As

2.4.3 土壤无定形铁锰结合态砷的含量变化

无定形铁锰结合态砷由 pH 3.25、 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸铵缓冲液提取, 其含量变化如图 10. 在原土中, 无定形铁锰结合态砷的质量浓度为 $(1.19 \pm 0.07) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [图 10(a)], 占总砷含量的 2.1% [图 10(b)]. 通 N_2 21 d 后, AsS_0 、 AsS_1 和 AsS_2 处理的无定形铁锰结合态砷的含量显著地比原土的要低, 分别为 0.39、0.44 和 0.35 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 组分占总砷的比例分别达到 0.54%、0.79% 和 0.60%; 通 O_2 21 d 后, AsS_0 、 AsS_1 和 AsS_2 处理无定形铁锰结合态砷的含量显著比原土的要高, 但相互之间没有达到显著性

差异水平, 分别为 (5.70 ± 0.55) 、 (5.92 ± 1.19) 和 $(5.15 \pm 0.59) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 组分占总砷的比例分别达到 9.43%、10.67% 和 9.31%, 各处理占总砷比例的变化 $\text{AsS}_1 > \text{AsS}_0 \approx \text{AsS}_2$.

2.4.4 土壤晶态铁锰结合态砷的含量变化

晶态铁锰结合态砷由 pH 3.25 的 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸铵和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 抗坏血酸溶液提取, 其含量变化如图 11. 在原土中, 晶态铁锰结合态砷的质量浓度为 $(16.21 \pm 0.65) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [图 11(a)], 占总砷含量的 28.6% [图 11(b)], 仅次于专性吸附态砷的含量. 通 N_2 21 d 后, AsS_0 、 AsS_1 和 AsS_2 处理的晶态铁

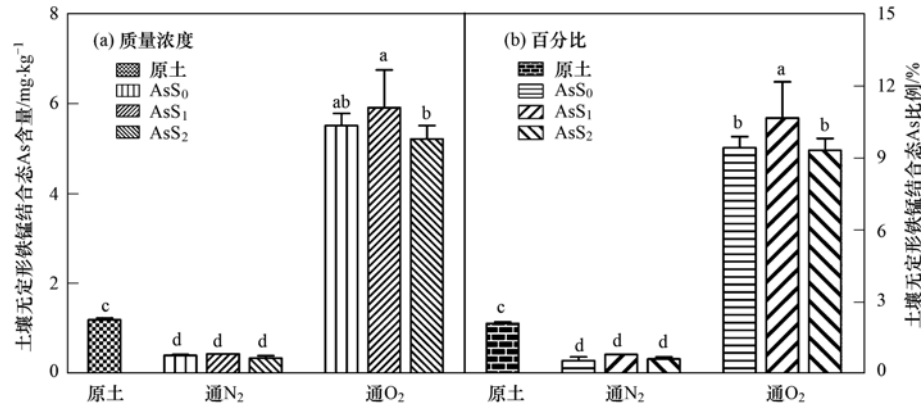


图 10 土壤无定形铁锰结合态 As 变化

Fig. 10 Amounts of binding As in soil amorphous oxides of Fe/Mn

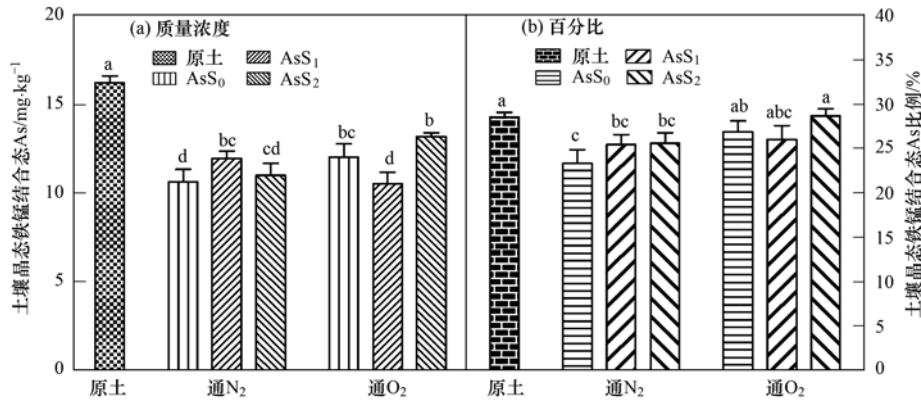


图 11 土壤晶态铁锰结合态 As 变化

Fig. 11 Amounts of binding As in soil well-crystallized oxides of Fe/Mn

锰结合态砷的含量均有明显的降低,3 个处理之间的差异不显著,分别降至 (10.62 ± 1.39) 、 (11.95 ± 0.57) 和 $(11.00 \pm 1.37) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别占总砷含量的 23.3%、25.5% 和 25.6%。通 O_2 21 d 后, AsS_0 、 AsS_1 和 AsS_2 处理的晶态铁锰结合态砷的含量分别为 (12.0 ± 1.51) 、 (10.53 ± 0.88) 和 $(13.18 \pm 0.42) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别占总砷含量的 26.89%、

26.02% 和 28.7%。

2.4.5 土壤残渣态砷的含量变化

残渣态砷的含量由 $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (3:1, 体积比) 提取,其含量变化如图 12。在原土中,残渣态砷的质量浓度为 $(11.0 \pm 0.98) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [图 12(a)], 占总砷含量的 19.4% [图 12(b)]。通 N_2 21 d 后,各处理的残渣态砷的质量浓度分别为 AsS_0 [(24.20 ± 0.64)

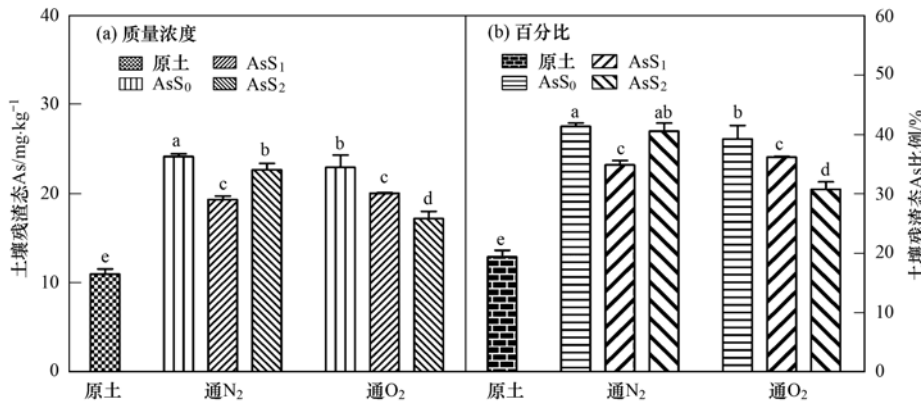


图 12 土壤残渣态 As 含量变化

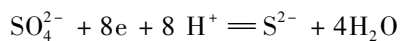
Fig. 12 Amounts of soil residual phases As

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] > AsS_2 [(22.70 ± 1.43) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] > AsS_1 [(19.37 ± 0.56) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$], 分别占总砷的 41.4%、40.5% 和 34.9%。通 O_2 21 d 后, 各处理的残渣态砷的含量分别为 AsS_0 [(22.98 ± 2.77) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] > AsS_1 [(20.08 ± 0.10) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] > AsS_2 [(17.24 ± 1.61) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$], 分别占总砷的 39.27%、36.19% 和 30.76%, 处理相互之间的残渣态砷的含量差异显著。

3 讨论

3.1 硫素形态对氧化铁形态的影响

水稻土中有多种氧化还原体系, 当土壤 Eh 在 400 ~ 200 mV 时, O_2 、 NO_3^- 和 Mn^{2+} 还原; Eh 在 200 ~ 100 mV 时, Fe^{3+} 被还原; Eh 低于 -50 mV 时将出现 SO_4^{2-} 还原, 同时出现 pH 升高, 并可能在微生物参与下硫酸盐被还原, 出现硫化物的沉淀^[21]。



$$\lg K^0 = 20.74^{[22]}$$

有报道认为, 在 pH 5.5 ~ 8.5 范围时, 当 Eh 在 -175 ~ -350 mV, SO_4^{2-} 均可还原形成硫化物, pH 为 6.7 时还原速率最高^[23]。 H_2S 分解后, 很容易与土壤中的许多金属离子如 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、As(III) 等形成稳定的金属硫化物。不同通气条件下, 土壤溶液溶出铁浓度变化如图 3(a), 在溶液 pH 6.5 ~ 7.5 时 [图 2(b)], 溶液中的铁离子主要是 Fe^{2+} 离子, Fe^{3+} 离子很少, 可以忽略不计^[24], 且砷酸盐、单质硫和硫酸盐的处理可能抑制铁还原细菌的作用 [图 3(a)]。通 N_2 后, 土壤溶液 Eh 在 -100 ~ -200 mV [图 2(a)], 随着土壤 Eh 逐渐下降, 作为电子受体反应物质是 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 的还原电位 (Eh) 大约在 +100 ~ -200 mV 进行, 此时土壤溶液 $pe + pH$ 变幅在 4 ~ 7 [图 2(c)], 处于强还原状态下, 表明 Fe^{3+} 会转化为 Fe^{2+} , 单质硫和硫酸盐可能转化成 S^{2-} , 但不同硫素对微生物 Fe^{3+} 还原影响的转化速率可能不一样。由于单质硫和硫酸盐的加入, 作为共存电子受体对微生物铁还原过程均有竞争抑制的作用^[25], 能降低水稻土中 Fe^{3+} 的微生物还原潜力, 硫酸盐抑制 Fe^{3+} 的微生物还原的作用可能比单质硫的要强 [图 3(a)], 以致溶液中铁浓度降得最低。影响 Fe^{3+} 溶出的另一个因素可能是 FeS 的生成, FeS 有部分沉淀下来, 或许以纳米级微粒形式存在^[26], 或许 As 与 S^{2-} 形成沉淀 As_2S_3 ^[16], 阻碍一部分 FeS 的形成 ($K_{\text{sp As}_2\text{S}_3} = 4.0 \times 10^{-29}$, $K_{\text{sp FeS}} = 6.3 \times 10^{-18}$)^[22], 或

许元素硫又可直接与 FeS 反应生成 FeS_2 ^[27]。

原土中酸溶性氧化铁的含量高于原土游离态铁含量 (11.8 ± 0.1) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 这包括结晶态氧化铁、无定形氧化铁和部分矿物态铁, 如水稻土中的针铁矿^[17]。在还原状态下, 含砷处理酸溶性氧化铁含量均下降, 但其含量差异不大。通 O_2 后, 各处理土壤酸溶性氧化铁含量均增加, 其含量差异也不大, 基本上接近原土酸溶性氧化铁的含量, 但与游离态氧化铁的含量差异为 (5.9 ± 0.23) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 说明溶液中的 Fe^{2+} 和 FeS 氧化成 Fe^{3+} , 在溶液 pH 为 6.5 ~ 7.5 时变成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀^[28], 增加了土壤中的结晶态的、无定形的和部分矿物态氧化铁的含量 (图 5 ~ 7), 从而提高了酸溶性氧化铁的含量。

游离氧化铁由 DCB (柠檬酸钠-重碳酸钠-连二亚硫酸钠) 方法提取, 是指土壤中以氧化物及其水化合物形式存在的铁, 它包括磁铁矿、针铁矿、赤铁矿和铁锰结核等。在黄棕壤中主要是针铁矿、铁锰结核和无定形铁。用 DCB 浸提的是形成柠檬酸和铁的络合盐, 连二亚硫酸钠起还原的作用, 无论是通 N_2 还是通 O_2 , 游离氧化铁的含量均是 $\text{AsS}_1 < \text{AsS}_2$ 处理 (图 5), 可能在还原剂作用下形成的 FeS 不被提取处理。

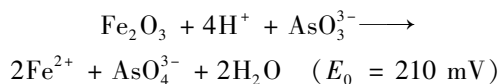
游离态氧化铁包含结晶态氧化铁和无定形氧化铁, 其含量的变化也是由结晶态氧化铁和无定形氧化铁的含量差异引起的。从无定形氧化铁 (图 6), 在通 N_2 气时, 土壤 Eh 下降相对较快, 有利于结晶态氧化铁向无定形氧化铁转化^[29], 无定形铁含量的变化为 $\text{AsS}_1 > \text{AsS}_2$; 相应的结晶态氧化铁的含量为 $\text{AsS}_2 > \text{AsS}_1$, 这可能与土壤溶液的 Eh 和 $pe + pH$ 有关, AsS_1 处理 $pe + pH$ 值低于 AsS_2 , 所处体系的还原性要强于 AsS_2 处理, 更有利氧化铁的还原。通 O_2 后, 不施硫处理无定形氧化铁含量下降幅度小于原土, 而晶态氧化铁的含量急剧上升, 且 $\text{AsS}_2 > \text{AsS}_1$ 处理 (图 7), 可能因水解和氧化而形成无定形的氧化铁, 促进了氧化铁的老化, 其无定形氧化铁含量急剧下降, 结晶态氧化铁的含量急剧增加^[30,31]。

从结晶态氧化铁看, 就是游离铁与无定形铁之差 (图 7)。据文献资料, 针铁矿和铁锰结核溶出的铁分别占这些矿物各自含铁量的 41% 和 40%^[32]。一般来说, 在通 N_2 条件下, 土壤环境的 Eh 值下降, pH 值上升, 土壤环境处于极还原状态, 大部分铁以 Fe^{2+} 的形式存在, 这是土壤中铁的一个活化过程。结晶态铁含量下降比较明显的处理是 AsS_0 和 AsS_1 , 与原土几乎保持一致的处理是 AsS_2 。但当通 O_2 之后,

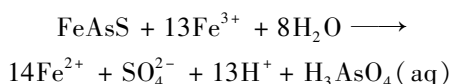
土壤溶液的 pH 值有所下降, Eh 上升, 土壤中的 Fe^{2+} 被氧化成为 Fe^{3+} , 易形成沉淀导致了结晶态铁含量的增加, 增加幅度变化为 $\text{AsS}_0 \approx \text{AsS}_2 > \text{AsS}_1$ 处理, 与通 N_2 相比, 使得土壤中铁的老化程度都有所升高^[30,33].

3.2 硫素形态对砷形态的影响

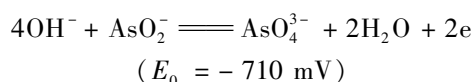
通 N_2 之后, Eh 在 $-100 \sim -200 \text{ mV}$ [图 2 (a)], 随着土壤 Eh 逐渐下降, 作为电子受体反应物质是 As(V) 转化为 As(III), 其氧化还原电位大约在 $100 \sim -50 \text{ mV}$ ^[19]. 单价的砷酸盐 As(V) 在还原性条件时, 有利于亚砷酸盐离子出现. 通 N_2 时有利于 As(V) 的转化 As(III), 当土壤由中性转至碱性时, As(III) 趋于成为迁移能力更强的形态. 溶液砷浓度变化为 $\text{AsS}_0 > \text{AsS}_1 > \text{AsS}_2$ 处理 [图 3(b)]. 施硫影响砷的溶出, 含硫的处理可能还原成 S^{2-} , 而 Fe^{3+} 转化成 Fe^{2+} , 与硫化物反应生成 As_2S_3 或 AsS_2 、 FeS 、 FeS_2 , 也可能生成砷黄铁矿 (FeAsS) 等硫化物的形式存在^[34]. 通 O_2 时, 土壤溶液的 Eh 在 200 mV 左右, 有利于 As(III) 转化为 As(V), Fe^{2+} 转化成 Fe^{3+} , 土壤砷的溶出量 AsS_0 和 AsS_2 分别大幅度下降了 $0.93 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 有可能生成砷铁矿 $[\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$:



而 AsS_1 仅仅下降 $0.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 可能与砷黄铁矿 (FeAsS) 等硫化物的氧化有关^[35].



在还原条件下 ($pe + \text{pH} < 8$), 砷存在形态以 As(III) 为主; 而在氧化状态 ($pe + \text{pH} > 10$), 以 As(V) 为主要形态^[36]; 当土壤溶液中 pH 为 $4 \sim 8$ 时, 常见形态为 H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-} 、 H_2AsO_3^- 、 HAsO_3^{2-} . 根据砷体系的 E_0 值:



在 As(V) 的还原过程中释放 OH^- , 溶液 pH 上升. 土壤中砷的形态决定了其在土壤中的可迁移性, 砷在土壤中的氧化还原形态与土壤的 $pe + \text{Eh}$ 值有密切的联系, 在还原条件下可溶性砷的溶度比氧化条件下大. 从 $pe + \text{pH}$ 来看, 单质硫体系显著低于硫酸盐体系 [图 2(c)], 说明单质硫体系还原性可能更强, 有较多的 As(III) 离子, 在 pH $4 \sim 9$ 范围内, 铁、铝氢氧化物对 As(V) 的吸附随 pH 值增大而减

小, 随着 $pe + \text{pH}$ 的降低, As(V) 逐渐转化为 As(III), 对 As(III) 的吸附随 pH 值增大而增大^[32]. pH 升高土壤对砷的吸附量减少, 液相中砷的浓度会增加 [图 3(b)]^[36,37].

无论通 N_2 还是通 O_2 , 非专性吸附态砷的含量变化为 $\text{AsS}_1 > \text{AsS}_0 \approx \text{AsS}_2$ 处理, 这部分砷是与硫酸盐交换而来. 氧化铁铝的等电点在 pH $8 \sim 9$ ^[38], 在溶液 pH $6.5 \sim 7.7$ 之间时 [图 2(b)], 铁铝氧化物表面带正电荷, 砷以阴离子形式与土壤中带正电荷的质点相互作用, 土壤无定型铁、铝氧化物越多, 吸附能力越强^[39], 非专性吸附态砷含量变化与土壤无定型氧化铁的含量变化基本一致, 且单质硫体系可能比硫酸盐体系含有更多交换态砷.

专性吸附态砷由 H_2PO_4^- 溶液提取, 无定形铁锰结合态砷由草酸铵缓冲液提取, 实际上这两部分砷均与土壤无定形铁锰氧化物的形态有关, 以相对复杂的单双配位结构形式存在^[33]. 专性吸附态砷和非专性吸附态砷总量比原土低约 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 结晶态铁锰氧化物结合态砷比原土低 $4 \sim 6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 残渣态砷的含量高于原土 $7 \sim 14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 说明有一部分砷转化为残渣态. 在通 N_2 后无定形铁锰结合态砷含量 $< 0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 砷的主要存在形态为 As(III), 不易被土壤颗粒吸附和在介质中形成沉淀, 有一部分专性吸附态砷转化为结晶态铁锰结合态砷. 由于 As(III) 和 As(V) 的地球化学行为有很大的不同, 随着 pH 值的升高, As(III) 在还原环境下较 As(V) 更活泼而易于迁移. 在通 O_2 后, 砷的稳定存在形态为 As(V), 可以强烈地被吸附到黏粒矿物、铁锰氧化物及其水化氧化物表面, 如 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 的氢氧化物, 其表面对砷有很强的亲和力^[40], 这就使得非专性吸附和专性吸附态砷含量的降低^[11,33]. 可溶态砷被土壤铁锰氧化物吸附后, 经过一段时间的转运、浓缩在铁锰氧化物内层形成沉淀, 如砷酸铁或砷酸铝和砷酸钙^[41]. 非专性吸附态砷和专性吸附态砷是有效态砷的一部分, 而无定形铁锰和结晶铁锰氧化物结合态砷则具有潜在的威胁, 它们可以在环境条件改变的情况下, 转化成易于植物吸收的形态. 硫素形态对砷形态的影响主要是非专性吸附态砷的变化, 或许是通过影响氧化铁的形态而影响砷的形态.

4 结论

(1) 通 N_2 时, 土壤溶液氧化还原电位 (Eh) 在 $-100 \sim 200 \text{ mV}$ 之间, 硫酸盐体系氧化还原电位比

单质硫体系明显要高;溶液 pH 在 7.0 ~ 8.0 之间, $pe + pH$ 为 4 ~ 7 之间;通 O_2 时,溶液 Eh 在 200 mV 左右,溶液 pH 在 6.5 ~ 7.5 之间, $pe + pH$ 为 9 ~ 12 之间.

(2) 无论通 N_2 还是通 O_2 , 土壤溶出铁的浓度均有 $S_0 > S_1 > S_2$ 处理和 $AsS_0 > AsS_1 > AsS_2$ 处理. 通 N_2 时, 土壤溶液中砷浓度变化为 $AsS_0 > AsS_1 > AsS_2$; 通 O_2 时, 土壤溶液中砷浓度变化 $AsS_1 > AsS_0 > AsS_2$.

(3) 通 N_2 时, HCl 提取土壤氧化铁的含量比原土的均降低; 游离态和结晶态氧化铁含量变化为 $AsS_1 < AsS_2$ 处理; 无定形态氧化铁含量变化为 $AsS_1 > AsS_2$ 处理, 均比原土有不同程度升高, 氧化铁活化度为 $AsS_1 > AsS_2$. 在通 O_2 时, HCl 提取土壤氧化铁的含量接近原土氧化铁的含量; 游离态和结晶态氧化铁含量变化为 $AsS_1 < AsS_2$ 处理, 比通 N_2 有不同程度升高; 无定形氧化铁含量变化为 $AsS_1 > AsS_2$ 处理, 其活化度为 $AsS_1 > AsS_2$.

(4) 土壤以专性吸附态和残渣态砷为主, 其次为晶态铁锰氧化物结合态砷, 无定形铁锰氧化物结合态和非专性吸附态占总砷比例较低. 砷的形态变化主要表现非专性吸附态砷、专性吸附态砷和无定形铁锰结合态的含量上. 无定形铁锰结合态砷占总砷比例, 通 O_2 时比通 N_2 时要高 8.7% ~ 9.9%, 且有 $AsS_1 > AsS_2 \approx AsS_0$; 非专性吸附态和专性吸附态砷占总砷比例, 通 N_2 时比通 O_2 时分别要高 1.4% ~ 1.7% 和 3.0% ~ 7.1%, 且有 $AsS_1 > AsS_2 > AsS_0$.

参考文献:

- [1] Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world: a review [J]. *Talanta*, 2002, **58**(1): 201-235.
- [2] Berg M, Tran H C, Nguyen T C, *et al.* Arsenic contamination of groundwater and drinking water in vietnam: A human health threat [J]. *Environment Science & Technology*, 2001, **35**(13): 2621-2626.
- [3] Mondal D, Polya D A. Rice is a major exposure route for arsenic in Chakdaha block, Nadia district, West Bengal, India: a probabilistic risk assessment [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, **23**(11): 2987-2998.
- [4] Warren G P, Alloway B J, Lepp N W, *et al.* Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides [J]. *Science of Total Environment*, 2003, **311**(1-3): 19-33.
- [5] Pongratz R. Arsenic speciation in environmental samples of contaminated soil [J]. *Science of the Total Environment*. 1998, **224**(1-3): 133-141.
- [6] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. *Applied Geochemistry*, 2002, **17**(5): 517-568.
- [7] Yamaguchi N, Nakamura T, Dong D, *et al.* Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(7): 925-932.
- [8] Kashem M A, Sigh B R. Metal availability in contaminated soils: I. effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn [J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2001, **61**(3): 247-255.
- [9] Erban L E, Gorelick S M, Zebker H A *et al.* Release of arsenic to deep groundwater in the Mekong Delta, Vietnam, linked to pumping-induced land subsidence [J]. *Proceedings of the National Academy of the Sciences of the United States of America*, 2013, **110**(34): 13751-13756.
- [10] Hu Z Y, Zhu Y G, Li M, *et al.* Sulfur (S)-induced enhancement of iron plaque formation in the rhizosphere reduces arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **147**(2): 387-393.
- [11] Lafferty B J, Loeppert R H. Methyl arsenic adsorption and desorption behavior on iron oxides [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(7): 2120-2127.
- [12] Doušová B, Fuitová L, Grygar T, *et al.* Modified aluminosilicates as low-cost sorbents of As(III) from anoxic groundwater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **165**(1-3): 134-140.
- [13] Meng X G, Korfiatis G P, Bang S, *et al.* Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides [J]. *Toxicology Letters*, 2002, **133**(1): 103-111.
- [14] Liu W J, Zhu Y G, Smith F A, *et al.* Do iron plaque and genotypes affect arsenate uptake and translocation by rice seedlings (*Oryza sativa* L.) grown in solution culture [J]. *Journal of Experimental Botany*, 2004, **55**(403): 1707-1713.
- [15] 刘文菊, 朱永官, 胡莹, 等. 来源于土壤和灌溉水的砷在水稻根表及其体内的富集特性 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(4): 862-868.
- [16] O'Day P A, Vlassopoulos D, Root R, *et al.* The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004, **101**(38): 13703-13708.
- [17] 李学垣. 土壤化学及实验指导 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1997.
- [18] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, *et al.* Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, **436**(2): 309-323.
- [19] 苏玲, 章永松, 林咸永. 干湿交替过程中水稻土铁形态和磷吸附解吸的变化 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2001, **7**(4): 410-415.
- [20] Van Herreweghe S, Swennen R, Vandecasteele C, *et al.* Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples

- [J]. *Environmental Pollution*, 2003, **122**(3): 323-342.
- [21] Morrison M I, Aplin A C. Redox geochemistry in organic-rich sediments of a constructed wetland treating colliery spoil leachate [J]. *Applied Geochemistry*, 2009, **24**(1): 44-51.
- [22] Lindsay W L. *Chemical Equilibria in Soils* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1979.
- [23] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [24] 王代长, 蒋新, 贺纪正, 等. H^+ 和有机酸对可变电荷土壤铝释放的动力学研究[J]. *地球化学*, 2006, **35**(6): 651-659.
- [25] 王静, 曲东, 易维洁. 不同浓度硫酸盐对水稻土中异化铁还原过程的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2009, **28**(5): 908-913.
- [26] Weber F A, Voegelin A, Kretzschmar R. Multi-metal contaminant dynamics in temporarily flooded soil under sulfate limitation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, **73**(19): 5513-5527.
- [27] Luther G W III, Rickard D T. Metal sulfide cluster complexes and their biogeochemical importance in the environment [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2005, **7**(4-5): 389-407.
- [28] Thompson A, Chadwick O A, Rancourt D G, *et al.* Iron-oxide crystallinity increases during soil redox oscillations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, **70**(7): 1710-1727.
- [29] 王现丽, 王世峰, 吴俊峰, 等. 光电 Fenton 技术处理污泥深度脱水液研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(1): 208-213.
- [30] 于天仁, 王振权. *土壤分析化学* [M]. 北京: 科学出版社, 1988. 199-203.
- [31] 陈义萍, 王少锋, 贾永锋. 无定形 $Fe(OH)_3$ 和 Fe_3O_4 共沉淀态 As 的化学提取环[J]. *环境科学*, 2013, **34**(1): 308-314.
- [32] 孙丽蓉, 黄海霞, 王旭刚, 等. 褐土中铁的氧化还原与碳素转化[J]. *土壤学报*, 2013, **50**(3): 540-547.
- [33] Borch T, Kretzschmar R, Kappler A, *et al.* Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics [J]. *Environment Science & Technology*, 2010, **44**(1): 15-23.
- [34] 何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.
- [35] Lei M, Wan X M, Li X W, *et al.* Impacts of sulfur regulation in vivo on arsenic accumulation and tolerance of hyperaccumulator *Pteris vittata* [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2013, **85**: 1-6.
- [36] Newton K, Amarasingaraden D, Xing B. Distribution of soil arsenic species, lead and arsenic bound to humic acid molar mass fractions in a contaminated apple orchard [J]. *Environmental Pollution*, 2006, **143**(2): 197-205.
- [37] Wang X J, Chen X P, Kappler A, *et al.* Arsenic binding to iron (II) minerals produced by an iron (III)-reducing *Aeromonas* strain isolated from paddy soil [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, **28**(11): 2255-2262.
- [38] 王代长, 蒋新, 贺纪正, 等. 应用 Multi-Langmuir 模型评价土壤的表面电荷特性[J]. *土壤学报*, 2009, **46**(4): 611-616.
- [39] 衡利沙, 王代长, 蒋新, 等. 黄棕壤铁铝氧化物与土壤稳定性有机碳和氮的关系[J]. *环境科学*, 2010, **31**(11): 2748-2755.
- [40] Sigrist M E, Brusa L, Beldomenico H R, *et al.* Influence of the iron content on the arsenic adsorption capacity of Fe/GAC adsorbents [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, **2**(2): 927-934.
- [41] Allende K L, McCarthy D T, Fletcher T D. The influence of media type on removal of arsenic, iron and boron from acidic wastewater in horizontal flow wetland microcosms planted with *Phragmites australis* [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **246**(15): 217-228.

CONTENTS

Development of a Two Stage Virtual Impactor for Stationary Source PM ₁₀ and PM _{2.5} Sampling	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, DUAN Lei, <i>et al.</i> (3639)
Characteristics and the Impact Factors of Acid Rain in Fuzhou and Xiamen 1992-2012	ZHENG Qiu-ping, WANG Hong, CHEN Bin-bin, <i>et al.</i> (3644)
Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, <i>et al.</i> (3651)
Emission Characteristics and Hazard Assessment Analysis of Volatile Organic Compounds from Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry	LI Yan, WANG Zhe-ming, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3663)
NO _x and SO ₂ Formation in the Sintering Process and Influence of Sintering Material Composition on NO _x Emissions	REN Zhong-pei, ZHU Tian-le, ZHU Ting-yu, <i>et al.</i> (3669)
Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification	SONG Lei, ZHANG Bin, DENG Wen (3674)
Effect of Soil Texture in Unsaturated Zone on Soil Nitrate Accumulation and Groundwater Nitrate Contamination in a Marginal Oasis in the Middle of Heihe River Basin	SU Yong-zhong, YANG Xiao, YANG Rong (3683)
Health Assessment of River Ecosystem in Haihe River Basin, China	HAO Li-xia, SUN Ran-hao, CHEN Li-ding (3692)
Analysis on the Variation Characteristics of Iron and Manganese Concentration and Its Genesis in Changtan Reservoir in Taizhou, Zhejiang Province	LIU Shu-yuan, ZHENG Chen, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3702)
Spatiotemporal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Mountainous Urban Lake	BAO Jing-yue, BAO Jian-guo, LI Li-qing (3709)
Formation of Geochemistry in Underground River Under Rainfall Conditions: An Example for Underground River at Xueyu Cave, Chongqing	WANG Feng-kang, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (3716)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and in Karst Underground River Catchment	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, TIAN Ping, <i>et al.</i> (3722)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area	CHEN Xuan-yu, XUE Nan-dong, ZHANG Shi-lei, <i>et al.</i> (3731)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in the Southern and Central Haihe River Basin	WANG Rui-lin, CHENG Xian, SUN Ran-hao (3740)
Distribution Characteristics of COD and DO and Its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary	YANG Fu-xia, JIAN Hui-min, TIAN Lin, <i>et al.</i> (3748)
Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River	SHAO Tian-tian, ZHAO Ying, SONG Kai-shan, <i>et al.</i> (3755)
Nitrogen Uptake and Denitrification Study on the Joint Treatment of Aquatic Vegetation and Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria in Taihu Lake	LIU Dan-dan, LI Zheng-kui, YE Zhong-xiang, <i>et al.</i> (3764)
Actinobacteria and Their Odor-producing Capacities in a Surface Water in Shanghai	CHEN Jiao, BAI Xiao-hui, LU Ning, <i>et al.</i> (3769)
Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well	BAI Jing, ZHAO Yong-sheng, SUN Chao, <i>et al.</i> (3775)
Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water	WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, <i>et al.</i> (3782)
Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids	WANG Wen-dong, WANG Ya-bo, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (3789)
UV Photolysis of Propanolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts	PENG Na, WANG Kai-feng, LIU Guo-guang, <i>et al.</i> (3794)
Photo-catalytical Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO ₂ (P25)	WANG A-nan, TENG Ying, LUO Yong-ming (3800)
Effect of Carbon/Nitrogen Ratio on Short-Cut Nitrification and Denitrification of Polyurethane Biofilm Reactor	TAN Chong, LIU Ying-jie, WANG Wei, <i>et al.</i> (3807)
Distribution and Removal of Anaerobic Antibiotic Resistant Bacteria During Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge	TONG Juan, WANG Yuan-yue, WEI Yuan-song (3814)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region	WEI Yan-li, BAO Lian-jun, WU Cheng-zhou, <i>et al.</i> (3821)
Field Measurement of Soil Mercury Emission in a Masson Pine Forest in Tieshanping, Chongqing in Southwestern China	DU Bao-yu, WANG Qiong, LUO Yao, <i>et al.</i> (3830)
Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure	LI Jing, LANG Chun-yan, MA Ling-ling, <i>et al.</i> (3836)
Soil Organic Carbon Storage Changes with Land Reclamation Under Vegetation Reconstruction on Opencast Coal Mine Dump	LI Jun-chao, DANG Ting-hui, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (3842)
Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil	TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, <i>et al.</i> (3851)
Response of Ectomycorrhizal Fungi to Aluminum Stress and Low Potassium Soil	ZHANG Wei, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3862)
Long-Term Manure Application Induced Shift of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Paddy Soil	HUANG Fu-yi, LI Hu, WEI Bei, <i>et al.</i> (3869)
Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product	ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3874)
Bioremediation of Chromium(VI) Contaminated Site by Reduction and Microbial Stabilization of Chromium	ZHENG Jia-chuan, ZHANG Jian-rong, LIU Xi-wen, <i>et al.</i> (3882)
Effect of Thermal Enhanced Soil Vapor Extraction on Benzene Removal in Different Soil Textures	LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (3888)
Effects of Elevated O ₃ Concentration on Nitrogen in Greening Tree Species in Southern China	YANG Tian-tian, ZHANG Wei-wei, HU En-zhu, <i>et al.</i> (3896)
Effects of Nitrogen Application on Soil Greenhouse Gas Fluxes in <i>Eucalyptus</i> Plantations with Different Soil Organic Carbon Content	LI Rui-da, ZHANG Kai, SU Dan, <i>et al.</i> (3903)
Ozone Effects on Soil Microbial Community of Rice Investigated by ¹³ C Isotope Labeling	CHEN Zhan, WANG Xiao-ke, SHANG He (3911)
Enhanced Aerobic Degradation of Low Chlorinated Biphenyls by Constructing Surfactants <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 Based System	CHEN Shao-yi, ZHANG Jing, WANG Han, <i>et al.</i> (3918)
Identification of a High Ammonia Nitrogen Tolerant and Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterial Strain TN-14 and Its Nitrogen Removal Capabilities	XIN Xin, YAO Li, LU Lei, <i>et al.</i> (3926)
Isolation and Identification of Electrochemically Active Microorganism from Micro-Aerobic Environment	WU Song, XIAO Yong, ZHENG Zhi-yong, <i>et al.</i> (3933)
Characteristics of Microbial Community Structure During Isolation of Electrical Active Bacteria	WANG Min, ZHAO Yang-guo, LU Shan-shan (3940)
Predicting Copper Toxicity to <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> and <i>Ctenopharyngodon idellus</i> Based on Biotic Ligand Model	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (3947)
Macrobenthos Community Structure and Water Quality Evaluation of Tian'e Zhou Oxbows	MA Xiu-juan, SHEN Jian-zhong, WANG Teng, <i>et al.</i> (3952)
Species Selection Methods in Deriving Water Quality Criteria for Aquatic Life	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3959)
Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area	LI Peng, YANG Cong-qiao, JIN Jun, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene	MU Zhen, MA Chun-yan, CHENG Jie, <i>et al.</i> (3977)
Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃	ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, <i>et al.</i> (3984)
Toxicity Tests and Their Application in Safety Assessment of Water Quality	XU Jian-ying, ZHAO Chun-tao, WEI Dong-bin (3991)
Assessment on the COD Discharge Status of Municipal Wastewater Treatment Plant in a City of China	ZHOU Yu-hua, LU Yan-na, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3998)
Assessment of Ecological Environment Benefits of Reclaimed Water Reuse in Beijing	FAN Yu-peng, CHEN Wei-ping (4003)
Construction of Index System for Early Warning of Persistent Organic Pollutants (POPs) Pollution Incidents in China	WANG Lin, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen, <i>et al.</i> (4009)
Environmental Damages Assessment: Establishment of System Framework in China	ZHANG Hong-zhen, WANG Jin-nan, NIU Kun-yu, <i>et al.</i> (4015)

《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)

2014年10月15日 第35卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 10 Oct. 15, 2014

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行