

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第1期

Vol.36 No.1

**2015**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

2013年夏季典型光化学污染过程中长三角典型城市O<sub>3</sub>来源识别 ..... 李浩, 李莉, 黄成, 安静宇, 严茹莎, 黄海英, 王杨君, 卢清, 王倩, 楼晟荣, 王红丽, 周敏, 陶士康, 乔利平, 陈明华( 1 )

厦门冬春季大气VOCs的污染特征及臭氧生成潜势 ..... 徐慧, 张晗, 邢振雨, 邓君俊( 11 )

近10年海南岛大气NO<sub>2</sub>的时空变化及污染物来源解析 ..... 符传博, 陈有龙, 丹利, 唐家翔( 18 )

稻草烟尘中有机碳/元素碳及水溶性离子的组成 ..... 洪蕾, 刘刚, 杨孟, 徐慧, 李久海, 陈惠雨, 黄柯, 杨伟宗, 吴丹( 25 )

气相色谱-脉冲氦离子化检测法(GC-PDHID)分析大气中分子氢(H<sub>2</sub>)浓度 ..... 栾天, 方双喜, 周凌晔, 王红阳, 张根( 34 )

小浪底水库影响下的黄河花园口站和小浪底站pCO<sub>2</sub>特征及扩散通量 ..... 张永领, 杨小林, 张东( 40 )

夏季中国东海生源有机硫化物的分布及其影响因素研究 ..... 李江萍, 张洪海, 杨桂朋( 49 )

基于Landsat 8影像估算新安江水库总悬浮物浓度 ..... 张毅博, 张运林, 查勇, 施坤, 周永强, 王明珠( 56 )

温瑞塘河流域水体污染时空分异特征及污染源识别 ..... 马小雪, 王腊春, 廖玲玲( 64 )

人类活动影响下水化学特征的影响: 以西江中上游流域为例 ..... 于爽, 孙平安, 杜文越, 何师意, 李瑞( 72 )

太湖梅梁湾不同形态磷周年变化规律及藻类响应研究 ..... 汪明, 武晓飞, 李大鹏, 李祥, 黄勇( 80 )

鄱阳湖沉积物可转化态氮分布特征及其对江湖关系变化的响应 ..... 沈洪艳, 张绵绵, 倪兆奎, 王圣瑞( 87 )

影响浑太河流域大型底栖动物群落结构的环境因子分析 ..... 李艳利, 李艳粉, 徐宗学( 94 )

水华生消过程对巢湖沉积物微生物群落结构的影响 ..... 刁晓君, 李一葳, 王曙光( 107 )

蓝藻水华聚集对水葫芦生理生态的影响 ..... 吴婷婷, 刘国锋, 韩士群, 周庆, 唐婉莹( 114 )

汞在小浪底水库的赋存形态及其时空变化 ..... 程柳, 毛宇翔, 麻冰涓, 王梅( 121 )

三峡库区典型农田小流域土壤汞的空间分布特征 ..... 王娅, 赵铮, 木志坚, 王定勇, 余亚伟( 130 )

三峡库区农林畜复合小流域水体汞的时空变化特征 ..... 赵铮, 王娅, 木志坚, 王定勇( 136 )

环境条件对三峡库区消落带土壤中邻苯二甲酸二丁酯向上覆水静态迁移释放的影响 ..... 宋娇艳, 木志坚, 王强, 杨志丹, 王法( 143 )

三峡库区消落带土壤中溶解性有机质(DOM)吸收及荧光光谱特征 ..... 高洁, 江韬, 李璐璐, 陈雪霜, 魏世强, 王定勇, 闫金龙, 赵铮( 151 )

舟山渔场有色溶解有机物(CDOM)的三维荧光-平行因子分析 ..... 周倩倩, 苏荣国, 白莹, 张传松, 石晓勇( 163 )

太原市小店污灌区地下水中多环芳烃与有机氯农药污染特征及分布规律 ..... 李佳乐, 张彩香, 王焰新, 廖小平, 姚林林, 刘敏, 徐亮( 172 )

厦门杏林湾水系表层沉积物中PAHs分析与风险评估 ..... 程启明, 黄青, 廖祯妮, 苏丽, 刘兴强, 唐剑锋( 179 )

两种不同的地下水污染风险评价体系对比分析: 以北京市平原区为例 ..... 王红娜, 何江涛, 马文洁, 许真( 186 )

大冶湖滨岸带重金属水-土迁移特征与风险评价 ..... 张家泉, 李秀, 张全发, 李琼, 肖文胜, 王永奎, 张建春, 盖希光( 194 )

铁盐絮凝法从阳宗海湖水中除砷研究与现场扩大试验 ..... 陈景, 张曙, 杨项军, 黄章杰, 王世雄, 王莞, 韦群燕, 张艮林, 肖军( 202 )

铋银氧化物混合物高效氧化降解四溴双酚A的研究 ..... 陈满堂, 宋洲, 王楠, 丁耀彬, 廖海星, 朱丽华( 209 )

一种纳米级不定形碳对水中四环素的吸附研究 ..... 吴亦潇, 李爱民, 汪的华, 张维昊( 215 )

磁性壳聚糖衍生物对阴离子染料的吸附行为 ..... 张聪璐, 胡筱敏, 赵研, 苏雷( 221 )

腐殖酸-高岭土复合体形成机制及对三氯乙烯的吸附 ..... 朱晓婧, 何江涛, 苏思慧( 227 )

降温过程对ANAMMOX工艺城市污水处理系统中微生物群落的影响 ..... 赵志瑞, 苗志加, 李铎, 崔丙健, 万敬敏, 马斌, 白志辉, 张洪勋( 237 )

FISH-NanoSIMS技术在环境微生物生态学上的应用研究 ..... 陈晨, 柏耀辉, 梁金松, 袁林江( 244 )

微囊藻毒素-LR对恶臭假单胞菌细胞活性和表面特性的影响 ..... 邓庭进, 叶锦韶, 彭辉, 刘芷辰, 刘则华, 尹华, 陈烁娜( 252 )

微生物除臭剂的筛选、复配及其除臭条件的优化 ..... 曾苏, 李南华, 盛洪产, 贺琨, 胡子全( 259 )

舟山青浜岛水体及海产品中有机氯农药的分布和富集特征 ..... 张泽洲, 邢新丽, 顾延生, 桂福坤, 祁士华, 黄焕芳, 瞿程凯, 张莉( 266 )

四川凉山藏彝青少年头发中多氯联苯污染水平的研究 ..... 周莹, 孙一鸣, 金军, 雷建容, 秦贵平, 何雪珠, 林尤静( 274 )

铜、毒死蜱单一与复合暴露对蚯蚓的毒性作用 ..... 徐冬梅, 王彦华, 王楠, 饶桂维( 280 )

外源硒对黄瓜抗性、镉积累及镉化学形态的影响 ..... 熊仕娟, 刘俊, 徐卫红, 谢文文, 陈蓉, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体( 286 )

厦门市道路灰尘中铂族元素的污染特征 ..... 洪振宇, 洪有为, 尹丽倩, 陈进生, 陈衍婷, 徐玲玲( 295 )

洋河流域不同土地利用类型土壤硒(Se)分布及影响因素 ..... 商靖敏, 罗维, 吴光红, 徐兰, 高佳佳, 孔佩儒, 毕翔, 程志刚( 301 )

不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究 ..... 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 吕宏虹, 苏翠翠, 孔德超( 309 )

畜禽粪便有机肥中Cu、Zn在不同农田土壤中的形态归趋和有效性动态变化 ..... 商和平, 李洋, 张涛, 苏德纯( 314 )

华南某市生活垃圾组成特征分析 ..... 张海龙, 李祥平, 齐剑英, 陈永亨, 方建德( 325 )

生物沥浸耦合类Fenton氧化调理城市污泥 ..... 刘昌庚, 张盼月, 蒋娇娇, 曾成华, 黄毅, 徐国印( 333 )

基于平面波导型荧光免疫传感器的双酚A检测适用性研究 ..... 徐玮琦, 张永明, 周小红, 施汉昌( 338 )

一种新型“Turn-on”荧光探针用于硫化氢可视化检测 ..... 刘春霞, 马兴, 魏国华, 杜宇国( 343 )

典型黄土区油松树干液流变化特征分析 ..... 张涵丹, 卫伟, 陈利顶, 于洋, 杨磊, 贾福岩( 349 )

利用巨藻发酵联产氢气与挥发性有机酸的研究 ..... 赵晓娟, 范晓蕾, 郭荣波, 薛志欣, 杨智满, 袁宪正, 邱艳玲( 357 )

人工纳米颗粒在水体中的行为及其对浮游植物的影响 ..... 李曼璐, 姜玥璐( 365 )

《环境科学》征订启事(251) 《环境科学》征稿简则(294) 信息(236,243,273,300)

# 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究

吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 吕宏虹, 苏翠翠, 孔德超

(广西大学环境学院, 南宁 530004)

**摘要:** 利用腐殖质、硫酸铵、石灰、过磷酸钙及其复配组合对污染土壤中的重金属进行快速钝化处理, 根据稳定效率和钝化剂的钝化能力 Cap 值对钝化材料进行筛选, 并采用 BCR 形态分级实验(European Communities Bureau of Referent, 欧共体标准测量与检测局提取法)研究钝化前后土壤中重金属的形态变化. 结果表明: ①在单一钝化材料实验中, 2% 石灰稳定效果最好; 在复配实验中, 以 2% 腐殖质 + 2% 石灰稳定效果最好, Pb、Cu、Cd、Zn 稳定效率分别达 98.49%、99.40%、95.86%、99.21%. ②钝化能力 Cap 值顺序: 石灰 > 腐殖质 + 石灰 > 硫酸铵 + 石灰 > 磷肥 > 硫酸铵 + 磷肥 > 腐殖质 + 磷肥 > 腐殖质 > 硫酸铵. ③BCR 形态分级实验表明, 腐殖质 + 石灰复合钝化剂对重金属的稳定化效应优于单一石灰处理. 此外, 当 2% 腐殖质先添加时 Cd 被活化, 使 Cd 在随后加入的 2% 石灰处理下更容易转换为了稳定性较高的有机结合态和残渣态.

**关键词:** 腐殖质; 石灰; 硫酸铵; 过磷酸钙; 重金属; 钝化

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)01-0309-05 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.01.041

## Immobilization Impact of Different Fixatives on Heavy Metals Contaminated Soil

WU Lie-shan, ZENG Dong-mei, MO Xiao-rong, LÜ Hong-hong, SU Cui-cui, KONG De-chao

(School of the Environment, Guangxi University, Nanning 530004, China)

**Abstract:** Four kinds of amendments including humus, ammonium sulfate, lime, superphosphate and their complex combination were added to rapid immobilize the heavy metals in contaminated soils. The best material was chosen according to the heavy metals' immobilization efficiency and the Capacity Values of the fixative in stabilizing soil heavy metals. The redistributions of heavy metals were determined by the European Communities Bureau of Referent (BCR) fraction distribution experiment before and after treatment. The results were as follows: ①In the single material treatment, lime worked best with the dosage of 2% compared to the control group. In the compound amendment treatments, 2% humus combined with 2% lime worked best, and the immobilization efficiency of Pb, Cu, Cd, Zn reached 98.49%, 99.40%, 95.86%, 99.21%, respectively. ②The order of Capacity Values was lime > humus + lime > ammonium sulfate + lime > superphosphate > ammonium sulfate + superphosphate > humus + superphosphate > humus > superphosphate. ③BCR sequential extraction procedure results indicated that 2% humus combined with 2% lime treatment were very effective in immobilizing heavy metals, better than 2% lime treatment alone. Besides, Cd was activated firstly by 2% humus treatment then it could be easily changed into the organic fraction and residual fraction after the subsequent addition of 2% lime.

**Key words:** humus; lime; ammonium sulfate; superphosphate; heavy metals; immobilization

随着工业的发展, 土壤重金属污染问题给人类生活环境带来了极大威胁. 常见的重金属污染土壤修复技术主要有物理修复、化学修复、生物修复和农业调控技术等. 其中, 化学钝化/固定技术由于其能快速、大幅度地降低重金属的生物有效性和毒性而被广泛运用. 钝化技术主要是依靠钝化剂来降低土壤中重金属的移动性和生物有效性, 却无法将重金属从土壤中去掉, 而是将其以更稳定的形式存在于土壤中. 所以, 有针对性地选择一种或多种效率高、稳定性长久的钝化剂是该技术实际应用中的关键.

近年来, 国内外的一些学者多研究将有机质<sup>[1, 2]</sup>、石灰<sup>[3, 4]</sup>、磷肥<sup>[3, 5~9]</sup>等材料运用于重金属污染土壤的原位钝化修复中, 取得了较好的成果. 也有学者研究了氮肥对钝化后土壤中重金属的影响<sup>[10]</sup>. 但是前人的研究多是针对某一种或两种污

染元素的钝化修复, 实际上自然界中重金属的污染常以伴生性或复合性污染存在, 尤其是有色金属冶炼造成的污染更为严重. 同时, 钝化剂本身对不同的重金属也具有选择性, 将有机和无机组分结合进行的钝化处理的报道也比较少. 因而将腐殖质、硫酸铵与常用的石灰、磷肥复配, 既可以将土壤中的重金属钝化稳定, 又可以达到沃土的作用, 这样的研究对我国现阶段的重金属污染土壤治理具有一定的现实意义和经济意义. 故本研究拟采用腐殖质、硫酸铵、石灰和磷肥(过磷酸钙)及筛选出的复合钝化剂对 Cu、Pb、Zn、Cd 污染土壤进行钝化处理, 通过浸出毒性实验和形态分级实验判断其钝化效果, 以

收稿日期: 2014-06-01; 修订日期: 2014-07-23

基金项目: 环境保护部农村环境连片综合整治专项; 广西自然科学基金项目(桂科自 0728010)

作者简介: 吴烈善(1966~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为环境污染控制, E-mail: wls@gxu.edu.cn

期为腐殖质、硫酸铵等复配运用于复合重金属污染土壤的修复提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验所用腐殖质为天然腐熟牛粪,硫酸铵为分析纯化学试剂,石灰和磷肥(过磷酸钙)均为市售产品。供试土壤采自广西南宁市郊,土壤类型为黄色

黏土,其基本理化性质:pH 值为 5.22,有机质含量  $8.17 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,总铜  $38.1148 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,总铅  $45.3419 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,总锌  $74.8501 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,总镉  $0.7697 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。供试土壤风干后过 2 mm 筛,按土壤环境质量三级标准(GB 15618-1995)扩大 10 倍添加适量分析纯重金属盐类物质,加蒸馏水使其含水率维持在 40% 左右,混匀后培养 20 d,即得到模拟的重金属污染土壤,其浸出毒性浓度如表 1 所示。

表 1 模拟重金属污染土壤浸出毒性浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Leaching toxicity concentrations of heavy metals in the tested soils/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	Cd	Cu	Pb	Zn
模拟污染土壤浸出毒性浓度	1.33	380.17	397.90	599.95
危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别(GB 5085.3-2007)	1	100	5	100

### 1.2 钝化实验

实验共设 9 组,分别为:①腐殖质,②硫酸铵,③石灰,④磷肥,⑤腐殖质+石灰,⑥腐殖质+磷肥,⑦硫酸铵+石灰,⑧硫酸铵+磷肥,并设一实验空白。根据前期预实验成果,腐殖质、石灰用量按土壤质量分数 2% 添加。硫酸铵用量按铵根离子与土壤重金属全量摩尔比 1:1 添加( $\text{NH}_4^+:\text{TM}=1:1$ ),磷肥(即过磷酸钙)按摩尔比 P:Pb=0.6 添加。

取一定量的土壤于塑料盆中,将定量钝化材料和土壤混匀,保持含水率 40%,室温下培养钝化。1~4 组均稳定 6 d,5~8 组先加第一种材料稳定 3 d 后再加第二种材料稳定 3 d,共 6 d。在稳定结束后,测定土壤 pH 值,并进行毒性浸出实验和形态分级实验,根据《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别(GB 5085.3-2007)》<sup>[11]</sup>以及稳定效率判定钝化材料对重金属的稳定效果。

### 1.3 样品分析与数据统计

土壤 pH 采用玻璃电极法<sup>[12]</sup>(水土质量比为 2.5:1)测定。毒性浸出实验参考文献[13]进行。形态分级实验则参照欧共体标准测量与检测局 BCR 法<sup>[14,15]</sup>进行。土壤基本理化性质按照土壤农化常规分析方法<sup>[16]</sup>测定。土壤全量采用王水-高氯酸消解法<sup>[17]</sup>。毒性浸出实验和消解液中的重金属含量利用电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定。

实验设置两份平行样,结果取平均值(RSD < 5%)。测试过程中,周期性采用标准液和空白液进行标准化校准(10~20 个样校准一次)。同时,每 20 个样设一加标回收样,Cu、Pb、Zn、Cd 加标回收率分别为 99.40%、95.65%、91.15%、99.60%。

重金属稳定效率和钝化剂钝化容量数据采用 Microsoft Excel 和 Origin 软件进行统计分析并作图。计算公式如表 2。

表 2 重金属稳定效率和钝化剂钝化容量计算公式

Table 2 Calculation formulas in evaluating immobilization efficiency of heavy metals and the fixative capacity of fixatives

编号	公式	备注
式(1)	稳定效率(%): $K = 1 - \frac{c_e}{c_i}$	$c_e$ : 污染土壤钝化平衡后单一金属元素浸出浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) $c_i$ : 污染土壤钝化前单一金属元素浸出浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
式(2)	钝化剂钝化能力 Cap 值( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ): $\text{Cap} = (c_i - c_e) \frac{V \times 0.001}{m \times \omega} = \frac{0.01 \times (c_i - c_e)}{\omega}$	V: 浸提液体积(mL) m: 浸提时所取土壤质量(g) 毒性浸出实验(水土体积质量比)V:m=10:1 $\omega$ : 钝化剂所占土壤质量分数

## 2 结果与讨论

### 2.1 4 种钝化材料单一处理对土壤重金属稳定效率的影响

4 种材料单一处理后,重金属稳定效率如图 1 所示,不同钝化材料对 Pb、Cu、Cd、Zn 的稳定效应各有不同。

#### 2.1.1 腐殖质处理对土壤重金属稳定效率的影响

腐殖质是富含腐殖酸的天然高分子聚合物,它能和重金属形成稳定的螯合物。但本实验中腐殖质表现出两重性,结合图 1,当腐殖质添加量为 2% 时,钝化后与对照空白相比,腐殖质对 Pb、Cu、Zn 有一定的稳定效果,稳定效率分别为 13.61%、11.18%、1.43%。但对于 Cd,其浸出毒性浓度由 1.33

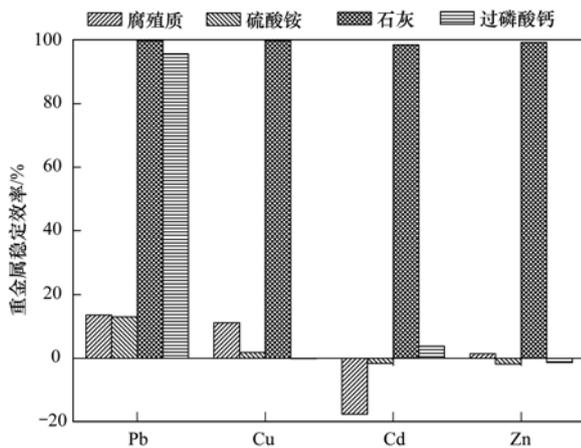


图1 4种不同钝化剂单一处理对土壤重金属稳定效率的影响

Fig. 1 Immobilization impact of individual treatment with four kinds of fixatives on soil heavy metals

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  上升至  $1.57\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 可见腐殖质对 Cd 已产生活化作用, 故稳定效率为负值. 产生原因主要是与 Cu、Pb、Zn、Cd 在腐殖酸上形成配合物的稳定程度有关, Cd 与腐殖酸形成的是弱配合物(不同来源的腐殖酸与 Cd 的稳定常数要小于其他 3 种金属与腐殖酸的稳定常数), 且固体表面亲和力均很小<sup>[18]</sup>; 二是腐殖质的施加可使土壤中水溶性有机物质含量增加, 对 Cd 的络合能力增强, 促进 Cd 的溶解迁移, 使松结合态 Cd 含量相对增多.

### 2.1.2 硫酸铵处理对土壤重金属稳定效率的影响

硫酸铵是铵态氮肥的一种, 农业上常用来调节土壤 pH, 也有利用富含活性基团(氨基)的材料作为配位体与重金属元素 Zn、Mn、Cu、Fe 等络合或螯合以减弱土壤中重金属的生物有效性的研究. 如图 1, 硫酸铵只对 Pb 有一定的效果, Pb 稳定效率为 12.97%, 对 Cu、Cd、Zn 作用并不明显. 这可能是由于 Pb 在土壤中的迁移能力比较弱, 硫酸铵中的氨基与其形成稳定的螯合物从而抑制 Pb 的溶出<sup>[19]</sup>.

### 2.1.3 石灰处理对土壤重金属稳定效率的影响

由图 1 可知, 经过 2% 石灰处理后, 土壤 pH 值由 3.95 升至 6.15, Pb、Cu、Cd、Zn 的稳定效率可分别达到 99.79%、99.78%、98.50%、99.36%. 土壤 pH 值的提高, 有助于重金属的稳定<sup>[3]</sup>; 同时也增强了黏土物质对重金属的吸附性<sup>[20]</sup>, 石灰提供的钙离子会与金属离子发生同晶替代作用, 这种作用对原子半径与 Ca 相近的 Cd 更为明显<sup>[21]</sup>.

### 2.1.4 磷肥处理对土壤重金属稳定效率的影响

在本实验中单一添加过磷酸钙时发现过磷酸钙仅对 Pb 有明显的钝化效果, 稳定效率达 95.69%.

Pb、Cu、Cd、Zn 这 4 种金属中, 磷酸根与游离的  $\text{Pb}^{2+}$  更易结合生成磷酸盐难溶物. 磷酸盐对 Zn 的钝化机制主要取决于表面络合或吸附, 随着磷酸盐加入量增大引发土壤 pH 的降低<sup>[22]</sup>, 同时还会导致 Zn 活动态增加.

### 2.2 复配实验处理对土壤重金属稳定效率的影响

经过腐殖质 + 石灰、腐殖质 + 过磷酸钙、硫酸铵 + 石灰、硫酸铵 + 过磷酸钙复合组合钝化后, 土壤 pH 值分别为 8.57、3.54、8.64、3.77. 腐殖质 + 石灰复配组合对重金属的稳定效果最好, Pb、Cu、Cd、Zn 稳定效率分别为 98.49%、99.40%、95.86%、99.21%.

结合图 1 和图 2, 单施钝化剂和复配钝化剂处理, 有石灰添加的实验组土壤 pH 值得以提升, 重金属稳定效应均很强. 这是因为土壤 pH 直接控制着重金属氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐等难溶物的溶解度及土壤表面电荷的性质, 因而在重金属钝化过程中起着主导作用. 但是, 在硫酸铵 + 石灰组合中, 硫酸铵先钝化了 3 d, 因时间较短铵根不能完全被耗尽, 过量的铵根离子极易与后续加入的石灰在碱性条件下反应分解, 重金属的稳定效率受到负面影响.

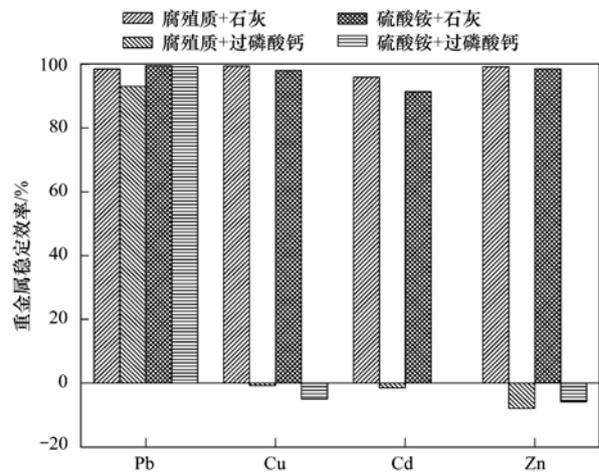


图2 钝化剂复配处理对土壤重金属稳定效率的影响

Fig. 2 Immobilization impact of fixatives combination treatments on soil heavy metals

### 2.3 不同钝化剂对土壤重金属钝化能力 (Cap 值) 的影响

由公式(2)得单位质量钝化剂对重金属的钝化容量——钝化能力 Cap 值, 该值可用来评判钝化剂的重金属钝化能力, 值越大意味着钝化能力越强<sup>[23, 24]</sup>. 在单一钝化剂中, 石灰钝化能力最强, Pb、Cu、Cd、Zn 钝化能力 Cap 值分别为 198.54、189.67、0.66、298.05  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 而磷肥仅对 Pb 效

果最好,  $Cap(\text{Pb}) = 262.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 腐殖质和硫酸铵对各元素的钝化能力  $Cap$  值均较小, 这恰恰也反映在其较低的稳定效率上。

在复配实验中, 以腐殖质 + 石灰稳定效果最好, 其对 Pb、Cu、Cd、Zn 的钝化容量分别为 97.98、94.47、0.32、148.80  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 硫酸铵 + 石灰稳定效果次之, 其它复配组合均只对 Pb 的稳定效应明显, 对 Cu、Cd、Zn 稳定效应并不显著。

结合图 1、2 和表 3, 在单一钝化剂中以石灰快速稳定效果最好, 而在复配组合中, 以腐殖质 + 石灰效果最好, 钝化能力强弱排序为: 石灰 > 腐殖质 + 石灰 > 硫酸铵 + 石灰 > 磷肥 > 硫酸铵 + 磷肥 > 腐殖质 + 磷肥 > 腐殖质 > 硫酸铵。

表 3 钝化剂对土壤重金属的钝化能力  $Cap$  值/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

Table 3 Capacity values of the fixatives in stabilizing

钝化能力 $Cap$ 值	soil heavy metals/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$			
	Pb	Cu	Cd	Zn
腐殖质	27.08	21.24	-0.12	4.29
硫酸铵	23.89	3.16	-0.01	-5.17
石灰	198.54	189.67	0.66	298.05
磷肥	262.60	-0.32	0.03	-5.59
腐殖质 + 石灰	97.98	94.47	0.32	148.80
腐殖质 + 磷肥	107.34	-0.87	-0.01	-13.67
硫酸铵 + 石灰	99.03	93.21	0.30	147.89
硫酸铵 + 磷肥	114.36	-5.43	0.00	-10.17

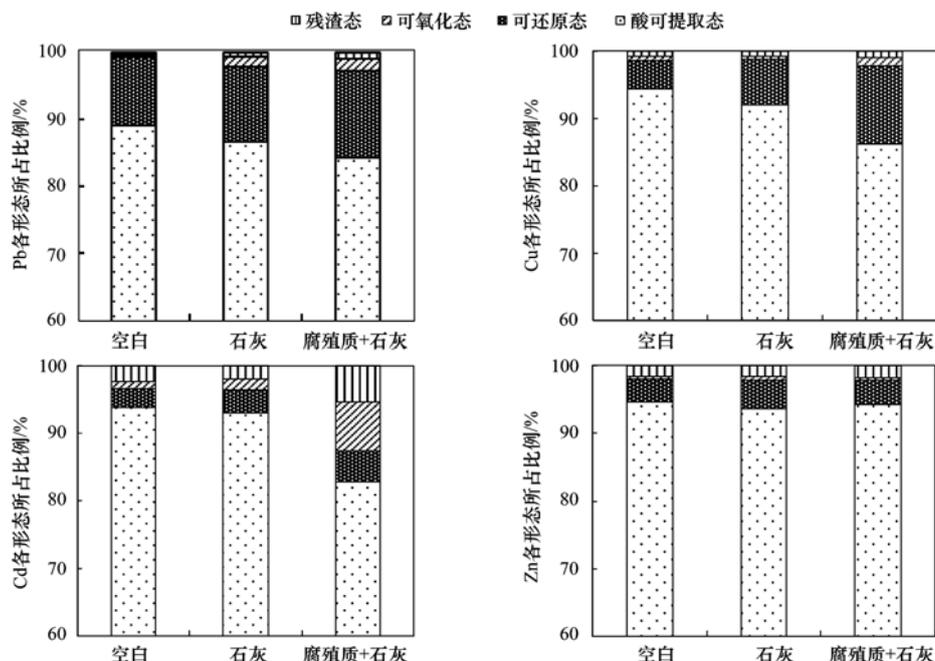


图 3 石灰、腐殖质 + 石灰处理对土壤重金属 BCR 形态分级提取的影响

Fig. 3 Impact of lime and humus + lime treatment on BCR fraction distribution of soil heavy metals

## 2.4 石灰、腐殖质 + 石灰处理对土壤重金属各形态的影响

根据以上实验结果筛选出稳定效率较高的石灰、腐殖质 + 石灰两组土壤, 对其进行 BCR 形态分级实验, 结果见图 3. 经过石灰、腐殖质 + 石灰处理后, 土壤中 Pb、Cu、Cd 的酸可提取态均减少, 其余各态增加。

腐殖质 + 石灰的复配处理优于单一石灰处理, 其对重金属形态的转换影响更大. 经腐殖质 + 石灰复配处理后, 土壤中 Cd 酸可提取态由对照实验的 93.73% 下降至 82.77%, 可还原态由 2.77% 升至 4.62%, 可氧化态由 1.19% 升至 7.19%, 残渣态由 2.31% 升至 5.42%. 结合图 1 ~ 3, 在腐殖质 + 石灰复配处理过程中, 先施加腐殖质处理致使土壤中部分 Cd 被活化成活动态, 稳定效率仅为 -17.67%; 而后加入钝化能力较强的石灰, 在石灰和腐殖质的共同作用下, 活化态 Cd 得以稳定, Cd 稳定效率可达 95.86%. 这极可能是 Cd 与腐殖酸形成的弱络合物易在酸性条件下被活化浸出, 且有机-金属络合物稳定性随 pH 增加而增加<sup>[25, 26]</sup>, 活化浸出的 Cd 在土壤 pH 值升高的条件下与腐殖酸结合更稳定, 从而缓和了土壤重金属污染。

对 Zn, 其形态转换并不明显. 这是因为 Zn、Cd 与土壤的表面亲和力低于 Cu、Pb; 同时, 腐殖酸的络合能力有限, 金属离子之间存在的竞争吸附也使得腐殖酸与 Zn 的络合物不稳定. 后续加入的石灰

使 pH 值大幅度提升,可能会分解该络合物,致使 Zn 无法像 Cd 一般进一步地由活动态转换为稳定态。

### 3 结论

(1)单一钝化材料处理和复配钝化处理均表明,土壤 pH 值是控制重金属稳定的关键,石灰在钝化中起主导作用,其稳定化效应优于过磷酸钙、腐殖质及硫酸铵。

(2)根据钝化能力 Cap 值,对各钝化剂及复配组合的钝化能力进行强弱排序:石灰 > 腐殖质 + 石灰 > 硫酸铵 + 石灰 > 磷肥 > 硫酸铵 + 磷肥 > 腐殖质 + 磷肥 > 腐殖质 > 硫酸铵。石灰钝化能力值最大,Pb、Cu、Cd、Zn 的 Cap 值分别为 198.54、189.67、0.66、298.05  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(3)形态分级实验表明:腐殖质 + 石灰复合处理稳定化效应要优于单一石灰,对重金属形态转换影响更大。腐殖质 + 石灰复合处理使土壤中 Cd 产生先活化后钝化的效果,被腐殖质先活化的 Cd 在后续石灰的加入条件下,更大程度地转换为了稳定性较高的可氧化态(有机结合态)和残渣态,腐殖质 + 石灰复合钝化剂稳定土壤中的重金属可行。

### 参考文献:

- [ 1 ] Khan M J, Jones D L. Effect of composts, lime and diammonium phosphate on the phytoavailability of heavy metals in a copper mine tailing soil[J]. *Pedosphere*, 2009, **19**(5): 631-641.
- [ 2 ] Mamindy-Pajany Y, Hurel C, Geret F, *et al.* Comparison of mineral-based amendments for ex-situ stabilization of trace elements (As, Cd, Cu, Mo, Ni, Zn) in marine dredged sediments: A pilot-scale experiment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **252-253**: 213-219.
- [ 3 ] 郭晓方, 卫泽斌, 谢方文, 等. 过磷酸钙与石灰混施对污染农田低累积玉米生长和重金属含量的影响[J]. *环境工程学报*, 2012, **6**(4): 1374-1380.
- [ 4 ] Basta N T, McGowen S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2004, **127**(1): 73-82.
- [ 5 ] 陈世宝, 李娜, 王萌, 等. 利用磷进行铅污染土壤原位修复中需考虑的几个问题[J]. *中国生态农业学报*, 2010, **18**(1): 203-209.
- [ 6 ] 陈世宝, 朱永官, 马义兵. 添加羟基磷灰石对土壤铅吸附和解吸特性的影响[J]. *环境化学*, 2006, **25**(4): 409-413.
- [ 7 ] 王碧玲, 谢正苗, 孙叶芳, 等. 磷肥对铅锌矿污染土壤中铅毒的修复作用[J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(9): 1189-1194.
- [ 8 ] 魏晓欣. 含磷物质钝化修复重金属复合污染土壤[D]. 西安: 西安科技大学, 2010.
- [ 9 ] He M, Shi H, Zhao X Y, *et al.* Immobilization of Pb and Cd in contaminated soil using nano-crystallite hydroxyapatite [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2013, **18**: 657-665.
- [ 10 ] 徐明岗, 张茜, 孙楠, 等. 不同养分对磷酸盐固定的污染土壤中铜锌生物有效性的影响[J]. *环境科学*, 2009, **30**(7): 2053-2058.
- [ 11 ] GB 5085. 3-2007, 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别[S].
- [ 12 ] NY/T 1121. 2-2006, 土壤检测 第 2 部分: 土壤 pH 的测定[S].
- [ 13 ] HJ/T 299-2007, 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法[S].
- [ 14 ] Nemati K, Abu Bakar N K, Abas M R, *et al.* Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**(1): 402-410.
- [ 15 ] Ure A M, Quevauviller P, Muntau H, *et al.* Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, **51**(1-4): 135-151.
- [ 16 ] 杨剑虹, 王成林, 代亨林. 土壤农化分析与环境监测[M]. 北京: 中国大地出版社, 2008.
- [ 17 ] 孔春燕. 化学淋洗法修复重金属污染土壤效果研究[J]. *德州学院学报*, 2008, **24**(6): 50-54.
- [ 18 ] 李克斌, 刘维屏, 邵颖. 重金属离子在腐植酸上吸附的研究[J]. *环境污染与防治*, 1997, **19**(1): 9-11, 45.
- [ 19 ] 曾清如, 周细红, 毛小云. 不同氮肥对铅锌矿尾矿污染土壤中重金属的溶出及水稻苗吸收的影响[J]. *土壤肥料*, 1997, (3): 7-11.
- [ 20 ] 刘晶晶, 唐晓武, 王艳. Pb(II), Cu(II), Cd(II) 在黄土上二元竞争吸附特性研究[J]. *岩土工程学报*, 2014, **36**(2): 327-333.
- [ 21 ] 曹梦华, 祝玺, 刘黄诚, 等. 无机稳定剂对重金属污染土壤的化学稳定修复研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(9): 3722-3726.
- [ 22 ] Sauve S, McBride M, Hendershot W. Soil solution speciation of lead(II): Effects of organic matter and pH[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, **62**(3): 618-621.
- [ 23 ] 缪德仁. 重金属复合污染土壤原位化学稳定化试验研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2010.
- [ 24 ] 李廷强, 杨肖娥. 土壤中水溶性有机质及其对重金属化学与生物行为的影响[J]. *应用生态学报*, 2004, **15**(6): 1083-1087.
- [ 25 ] 李平, 王兴祥, 郎漫, 等. 改良剂对 Cu、Cd 污染土壤重金属形态转化的影响[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(7): 1241-1249.
- [ 26 ] 贺纪正, 郑袁明, 曲久辉. 土壤环境微界面过程与污染控制[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(1): 21-27.

## CONTENTS

Ozone Source Apportionment at Urban Area during a Typical Photochemical Pollution Episode in the Summer of 2013 in the Yangtze River Delta	LI Hao, LI Li, HUANG Cheng, <i>et al.</i>	( 1 )
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Winter and Spring in Xiamen	XU Hui, ZHANG Han, XING Zhen-yu, <i>et al.</i>	( 11 )
Temporal and Spatial Characteristics of Atmospheric NO <sub>2</sub> over Hainan Island and the Pollutant Sources in Recent 10 Years	FU Chuan-bo, CHEN You-long, DAN Li, <i>et al.</i>	( 18 )
Composition of Organic Carbon/Elemental Carbon and Water-soluble Ions in Rice Straw Burning	HONG Lei, LIU Gang, YANG Meng, <i>et al.</i>	( 25 )
Gas Chromatography with a Pulsed Discharge Helium Ionization Detector for Measurement of Molecular Hydrogen(H <sub>2</sub> ) in the Atmosphere	LUAN Tian, FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i>	( 34 )
Partial Pressure of CO <sub>2</sub> and CO <sub>2</sub> Degassing Fluxes of Huayankou and Xiaolangdi Station Affected by Xiaolangdi Reservoir	ZHANG Yong-ling, YANG Xiao-lin, ZHANG Dong	( 40 )
Distribution of Biogenic Organic Dimethylated Sulfur Compounds and Its Influencing Factors in the East China Sea in Summer	LI Jiang-ping, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng	( 49 )
Remote Sensing Estimation of Total Suspended Matter Concentration in Xin'anjiang Reservoir Using Landsat 8 Data	ZHANG Yi-bo, ZHANG Yun-lin, ZHA Yong, <i>et al.</i>	( 56 )
Spatio-temporal Characteristics and Source Identification of Water Pollutants in Wenritang River Watershed	MA Xiao-xue, WANG La-chun, LIAO Ling-ling	( 64 )
Effect of Hydrochemistry Characteristics Under Impact of Human Activity: A Case Study in the upper Reaches of the Xijiang River Basin	YU Shi, SUN Ping-an, DU Wen-yue, <i>et al.</i>	( 72 )
Annual Variation of Different Phosphorus Forms and Response of Algae Growth in Meiliang Bay of Taihu Lake	WANG Ming, WU Xiao-fei, LI Da-peng, <i>et al.</i>	( 80 )
Distribution of Transferable Nitrogen in Poyang Lake Sediments and Its Response to the Variation of River-Lake Relationship	SHEN Hong-yan, ZHANG Mian-mian, NI Zhao-kui, <i>et al.</i>	( 87 )
Effect of Environmental Factors on Macroinvertebrate Community Structure in the Huntai River Basin in the Huntai River Basin	LI Yan-li, LI Yan-fen, XU Zong-xue	( 94 )
Effects of Outbreak and Extinction of Algal Blooms on the Microbial Community Structure in Sediments of Chaohu Lake	DIAO Xiao-jun, LI Yi-wei, WANG Shu-guang	( 107 )
Impacts of Algal Blooms Accumulation on Physiological Ecology of Water Hyacinth	WU Ting-ting, LIU Guo-feng, HAN Shi-qun, <i>et al.</i>	( 114 )
Speciation and Spatial-temporal Variation of Mercury in the Xiaolangdi Reservoir	CHENG Liu, MAO Yu-xiang, MA Bing-juan, <i>et al.</i>	( 121 )
Spatial Distribution of Mercury in Soils of a Typical Small Agricultural Watershed in the Three Gorges Reservoir Region	WANG Ya, ZHAO Zheng, MU Zhi-jian, <i>et al.</i>	( 130 )
Temporal and Spatial Variation of Mercury in Water of Agro-forestry and Livestock Compound Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	ZHAO Zheng, WANG Ya, MU Zhi-jian, <i>et al.</i>	( 136 )
Effect of External Condition on the Static Migration and Release of Dibutyl-phthalate in the Soil of the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir to the Overlying Water	SONG Jiao-yan, MU Zhi-jian, WANG Qiang, <i>et al.</i>	( 143 )
Ultraviolet-Visible(UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter(DOM) in Soils of Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Region	GAO Jie, JIANG Tao, LI Lu-lu, <i>et al.</i>	( 151 )
Characterization of Chromophoric Dissolved Organic Matter(CDOM) in Zhoushan Fishery Using Excitation-Emission Matrix Spectroscopy(EEMs) and Parallel Factor Analysis(PARAFAC)	ZHOU Qian-qian, SU Rong-guo, BAI Ying, <i>et al.</i>	( 163 )
Pollution Characteristics and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Groundwater at Xiaodian Sewage Irrigation Area, Taiyuan City	LI Jia-le, ZHANG Cai-xiang, WANG Yan-xin, <i>et al.</i>	( 172 )
Risk Assessment and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Sediments of Xinglin Bay Suburb Rivers of Xiamen	CHENG Qi-ming, HUANG Qing, LIAO Zhen-ni, <i>et al.</i>	( 179 )
Comparative Analysis of Two Different Methods for Risk Assessment of Groundwater Pollution: A Case Study in Beijing Plain	WANG Hong-na, HE Jiang-tao, MA Wen-jie, <i>et al.</i>	( 186 )
Transportation and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Water-Soil from the Riparian Zone of Daye Lake, China	ZHANG Jia-quan, LI Xiu, ZHANG Quan-fa, <i>et al.</i>	( 194 )
Arsenic Removal by Coagulation Process and the Field Expanding Experiments for Yangzonghai Lake	CHEN Jing, ZHANG Shu, YANG Xiang-jun, <i>et al.</i>	( 202 )
Efficient Oxidative Degradation of Tetrabromobisphenol A by Silver Bismuth Oxide	CHEN Man-tang, SONG Zhou, WANG Nan, <i>et al.</i>	( 209 )
Removal of Tetracycline by a Kind of Nano-Sized Amorphous Carbon	WU Yi-xiao, LI Ai-min, WANG Di-hua, <i>et al.</i>	( 215 )
Adsorption Behavior of Anionic Dyes onto Magnetic Chitosan Derivatives	ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, ZHAO Yan, <i>et al.</i>	( 221 )
Forming Mechanism of Humic Acid-Kaolin Complexes and the Adsorption of Trichloroethylene	ZHU Xiao-jing, HE Jiang-tao, SU Si-hui	( 227 )
Impact on the Microbial Community of Municipal Sewage in the ANAMMOX System During the Cooling Process	ZHAO Zhi-rui, MIAO Zhi-jia, LI Duo, <i>et al.</i>	( 237 )
Application of FISH-NanoSIMS Technique in Environmental Microbial Ecology Study	CHEN Chen, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i>	( 244 )
Influence of Microcystin-LR on Cell Viability and Surface Characteristics of <i>Pseudomonas putida</i>	DENG Ting-jin, YE Jin-shao, PENG Hui, <i>et al.</i>	( 252 )
Screening, Combination of Microbial Deodorizer and the Optimization of Its Deodorizing Conditions	ZENG Su, LI Nan-hua, SHENG Hong-chan, <i>et al.</i>	( 259 )
Distribution and Enrichment Characteristics of Organochlorine Pesticides in Water and Halobios from Qingbang Island in Zhoushan, China	ZHANG Ze-zhou, XING Xin-li, GU Yan-sheng, <i>et al.</i>	( 266 )
Levels of Polychlorinated Biphenyls in Tibetan and Yi Adolescents' Hair from Liangshan Prefecture, Sichuan Province	ZHOU Ying, SUN Yi-ming, JIN Jun, <i>et al.</i>	( 274 )
Effects of Single and Co-Exposure of Cu and Chlorpyrifos on the Toxicity of Earthworm	XU Dong-mei, WANG Yan-hua, WANG Nan, <i>et al.</i>	( 280 )
Effect of Exogenous Selenium on Accumulation and Chemical Forms of Cadmium in Cucumber( <i>Cucumis sativus</i> L.)	XIONG Shi-juan, LIU Jun, XU Wei-hong, <i>et al.</i>	( 286 )
Pollution Characteristics of Platinum Group Elements in Road Rust in Xiamen	HONG Zhen-yu, HONG You-wei, YIN Li-qian, <i>et al.</i>	( 295 )
Spatial Distribution of Se in Soils from Different Land Use Types and Its Influencing Factors Within the Yanghe Watershed, China	SHANG Jing-min, LUO Wei, WU Guang-hong, <i>et al.</i>	( 301 )
Immobilization Impact of Different Fixatives on Heavy Metals Contaminated Soil	WU Lie-shan, ZENG Dong-mei, MO Xiao-rong, <i>et al.</i>	( 309 )
Form Tendency and Bio-availability Dynamics of Cu and Zn in Different Farm Soils After Application of Organic Fertilizer of Livestock and Poultry Manures	SHANG He-ping, LI Yang, ZHANG Tao, <i>et al.</i>	( 314 )
Analysis of Composition Characteristics of Municipal Solid Waste in South China	ZHANG Hai-long, LI Xiang-ping, QI Jian-ying, <i>et al.</i>	( 325 )
Sewage Sludge Conditioning by Bioleaching Combined with Fenton-like Oxidation	LIU Chang-geng, ZHANG Pan-yue, JIANG Jiao-jiao, <i>et al.</i>	( 333 )
Applicability of Bisphenol A Detection by a Planar Waveguide Fluorescent Biosensor	XU Wei-qi, ZHANG Yong-ming, ZHOU Xiao-hong, <i>et al.</i>	( 338 )
A New "Turn-on" Fluorescent Probe for Visual Detection of Hydrogen Sulfide	LIU Chun-xia, MA Xing, WEI Guo-hua, <i>et al.</i>	( 343 )
Analysis of Sap Flow Characteristics of the Chinese Pine in Typical Loess Plateau Region of China	ZHANG Han-dan, WEI Wei, CHEN Li-ding, <i>et al.</i>	( 349 )
Simultaneous Production of Hydrogen and Volatile Fatty Acid from <i>Macrocystis pyrifera</i>	ZHAO Xiao-xian, FAN Xiao-lei, GUO Rong-bo, <i>et al.</i>	( 357 )
Behaviors of Engineered Nanoparticles in Aquatic Environments and Impacts on Marine Phytoplankton	LI Man-lu, JIANG Yue-lu	( 365 )

# 《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)

2015年1月15日 第36卷 第1期

## ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 1 Jan. 15, 2015

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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. 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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行