

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第4期

Vol.36 No.4

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

中美空气质量指数(AQI)对比研究及启示	高庆先,刘俊蓉,李文涛,高文康(1141)
2013年1月北京市PM _{2.5} 区域来源解析	李璇,聂滕,齐珺,周震,孙雪松(1148)
2013年1月北京市一次空气重污染成因分析	程念亮,李云婷,张大伟,聂滕,邱启鸿,徐文帅(1154)
上海大气总悬浮颗粒物中金属的可溶性特征	常燕,冯冲,瞿建国,张经(1164)
厦门春季PM ₁₀ 中PAHs成分谱特征及其与气象要素相关性分析	张健,樊曙先,孙玉,张悦,魏锦成(1173)
硫氧同位素示踪南京北郊大气PM _{2.5} 中硫酸盐来源	魏英,郭照冰,葛鑫,祝胜男,姜文娟,石磊,陈姝(1182)
结合激光雷达分析2014年春季南京地区一次大气污染过程	包青,贺军亮,查勇,程峰,李倩楠(1187)
春季华东高山背景区域PM _{2.5} 和PM _{2.5-10} 中水溶性无机离子特征	苏彬彬,张智胜,陶俊,许梹洋,纪贤鑫,刘心东,张若宇(1195)
落叶燃烧排放的颗粒物及有机碳、元素碳的研究	杨伟宗,刘刚,李久海,徐慧,吴丹(1202)
四川省秸秆露天焚烧污染物排放清单及时空分布特征	何敏,王幸锐,韩丽,冯小琼,毛雪(1208)
深圳市船舶排放清单与时空特征研究	杨静,尹佩玲,叶斯琪,王水胜,郑君瑜,区家敏(1217)
超细颗粒通过建筑狭缝的传输特性	孙在,陈秋方,蔡志良,杨文俊,汪晗(1227)
空调病房真菌气溶胶浓度及粒径分布特征	张华玲,冯鹤华,方子梁,王本栋,李丹(1234)
基于氢氧稳定同位素的黄土高原下二次蒸发效应	靳晓刚,张明军,王圣杰,朱小凡,董蕾,任正果,陈粉丽(1241)
黄河小浪底水库水沙调控对DOC输送的影响	张永领,王明仕,董玉龙(1249)
调水调沙工程长期实施对黄河口近岸沉积物粒度分布与黏土矿物组成特征的影响	王苗苗,孙志高,卢晓宁,王伟,王传远(1256)
春季生物作用对山地岩溶池水地球化学特征的影响	于正良,杨平恒,赵瑞一,李林立,张琳,童小容,罗刚(1263)
降雨期间岩溶城镇区地下水重金属变化特征及来源解析	任坤,杨平恒,江泽利,王尊波,师阳,王凤康,李晓春(1270)
北江和珠江广州河段水体的三卤甲烷风险评价	钟惠舟,韦朝海(1277)
丰水期洪湖水水质空间变异特征及驱动力分析	李昆,王玲,李兆华,王祥荣,陈红兵,吴忠,朱鹏(1285)
三峡库区典型干-支流相互作用过程中的营养盐交换:以梅溪河为例	操满,傅家楠,周子然,邓兵,王雨春,汪福顺(1293)
营养盐输入对太湖水体中磷形态转化及藻类生长的影响	王睿喆,王沛芳,任凌霄,王超,王颖雪(1301)
一小型藻华池塘浮游植物群落动态及其影响因子研究	杨文,朱津永,张克鑫,万莉,陆开宏(1309)
昌黎生态监控区夏季浮游植物群落年际变化特征分析	梁晓林,杨阳,王玉良,张月明,赵志楠,韩晓庆,张鉴达,高伟明(1317)
河道曝气提升河流水质的WASP模型研究	朱文博,王洪秀,柳翠,张建,梁爽(1326)
γ辐射降解水中的盐酸丙沙星的研究	祝胜男,郭照冰,赵永富,葛鑫,魏英,陈姝,王静(1332)
电化学氢化物发生法处理含锑废水及对锑的回收	陈京晶,张国平,李海霞,付志平,欧阳小雪,吴琼(1338)
Fe-MCM-41催化臭氧氧化间甲酚废水	孙文静,王亚旻,卫皇墨,王森,李旭宁,李敬美,孙承林,安路阳(1345)
生物阳极及其反转为生物阴极降解氯霉素	孔德勇,梁斌,云慧,王爱杰,任南琪(1352)
308 nm光作用下α-Fe ₂ O ₃ 表面HNO ₃ 的光解	陆军,孙云东,谢晶晶,赵军,邹家骥,朱承强(1359)
L-组氨酸-赤藓红复合膜修饰电极同时检测对苯二酚、邻苯二酚	何家洪,徐强,丁武泉,李强(1365)
酞基功能型高分子生物载体(PET-AQS)制备及催化生物反硝化特性研究	许晴,侯正浩,田秀蕾,牛春梅,郭延凯,廉静,郭建博(1374)
枯草芽孢杆菌对土霉素和2-甲基异冰片的降解动力学特性	马念念,罗国芝,谭洪新,姚妙兰,王晓用(1379)
嗜碱降解菌筛选及其对焦化废水强化处理	李静,李文英(1385)
Fe ³⁺ 对同步硝化反硝化过程氮元素迁移转化及N ₂ O释放的影响	李浩,闫玉洁,谢慧君,贾文林,胡振,张建(1392)
内循环半短程亚硝化工艺运行条件与微生物群落研究	赵志瑞,焦海华,崔丙健,黄迪,曹世超,王云,刘上千,马斌,白志辉(1399)
利用处理含4-氯苯酚模拟废水的剩余污泥培养普通小球藻	王璐,陈秀荣,闫龙,何怡萱,施震东(1406)
进水渗滤液总氮和BOD ₅ /TN对填埋场反应器反硝化和厌氧氨氧化协同脱氮的影响	杨盈盈,陈奕,李明杰,谢冰(1412)
重庆金佛山土壤中PAHs含量的海拔梯度分布及来源解析	师阳,孙玉川,梁作兵,任坤,袁道先(1417)
湖南攸县典型煤矿和工矿区水稻田土壤镉污染特征及污染途径分析	张敏,王美娥,陈卫平,牛俊杰(1425)
沟渠化对三江平原湿地铁元素沉积过程的影响	苏文辉,于晓菲,王国平,栾金花,邹元春(1431)
施用磷酸盐和沸石对土壤镉形态转化的影响	王秀丽,梁成华,马子惠,韩月(1437)
不同条件下皂苷对污染壤土中Cu、Pb的淋洗修复	邓红侠,杨亚莉,李珍,许岩,李荣华,孟昭福,杨亚提(1445)
陕北某化工企业周围污灌区土壤-作物系统重金属积累特征及评价	齐雁冰,楚万林,蒲洁,刘梦云,常庆瑞(1453)
有机无机缓释复合肥对不同土壤微生物群落结构的影响	王菲,袁婷,谷守宽,王正银(1461)
玉米对铅胁迫的响应及体内铅化学形态研究	程海宽,张彪,景鑫鑫,杨素勤,赵鹏,孙晓雪,周志云(1468)
硼锑交互作用对水稻吸收积累锑和硼的影响	向猛,黄益宗,蔡立群,保琼莉,黄永春,王小玲,乔敏,胡莹,金姝兰,李季,王斐(1474)
丛枝菌根真菌对不同含盐量湿地土壤中芦苇生长的影响	郭江源,郭伟,毕娜,付瑞英,赵文静,赵仁鑫,王立新(1481)
滨海区芦苇和香蒲耐盐碱性及除氮磷效果对比研究	陈友媛,孙萍,陈广琳,王宁宁(1489)
不同温度下的土壤微生物呼吸及其与水溶性有机碳和转化酶的关系	吴静,陈书涛,胡正华,张旭(1497)
工业VOCs经济手段和工程技术减排对比性分析	王宇飞,刘昌新,程杰,郝郑平,王铮(1507)
《环境科学》征订启事(1216)	
《环境科学》征稿简则(1248)	
信息(1163,1194,1248,1424)	

不同条件下皂苷对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗修复

邓红侠¹, 杨亚莉¹, 李珍¹, 许岩¹, 李荣华², 孟昭福², 杨亚提^{1*}

(1. 西北农林科技大学理学院, 杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100)

摘要: 为了探讨环境友好型生物表面活性剂皂苷(saponin)对污染壤土中重金属 Cu、Pb 的淋洗修复效果, 采用批次试验方法, 研究了皂苷在不同的淋洗时间、质量浓度、pH、淋洗次数及背景电解质强度下对 Cu、Pb 单一污染壤土和复合污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗效果. 结果表明, 当皂苷质量浓度为 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值为 5.0、淋洗时间为 240 min、无背景电解质离子共存时, 重金属离子通过与皂苷胶团络合, 对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗去除效果达到最大; 在单一污染壤土和复合污染壤土中, $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的皂苷在最佳淋洗条件下对 Cu 的单次淋洗百分率分别为 29.02% 和 25.09%, 对 Pb 的单次淋洗百分率分别为 31.56% 和 28.03%, 同时也显示皂苷对 Pb 的去除效果比 Cu 更显著. 经过 4 次淋洗后, 在单一污染壤土和复合污染壤土中皂苷对 Cu 的累积淋洗百分率分别为 58.92% 和 53.11%, 对 Pb 的累积淋洗百分率分别为 77.69% 和 65.32%. 单次淋洗前后污染壤土中重金属形态分级结果表明: 污染壤土中吸附态、交换态 Cu、Pb 的质量分数有所增加; 碳酸盐结合态、有机结合态和硫化物残渣态的 Cu、Pb 可得到有效去除.

关键词: 皂苷; 污染壤土; 铜; 铅; 淋洗修复

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)04-1445-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.04.043

Leaching Remediation of Copper and Lead Contaminated Lou Soil by Saponin Under Different Conditions

DENG Hong-xia¹, YANG Ya-li¹, LI Zhen¹, XU Yan¹, LI Rong-hua², MENG Zhao-fu², YANG Ya-ti^{1*}

(1. College of Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: In order to investigate the leaching remediation effect of the eco-friendly biosurfactant saponin for Cu and Pb in contaminated Lou soil, batch tests method was used to study the leaching effect of saponin solution on single Cu, Pb contaminated Lou soil and mixed Cu and Pb contaminated Lou soil under different conditions such as reaction time, mass concentration of saponin, pH, concentration of background electrolyte and leaching times. The results showed that the maximum leaching removal effect of Cu and Pb in contaminated Lou soil was achieved by complexation of the heavy metals with saponin micelle, when the mass concentration of saponin solution was $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH was 5.0, the reaction time was 240 min, and there was no background electrolyte. In single and mixed contaminated Lou soil, the leaching percentages of Cu were 29.02% and 25.09% after a single leaching with $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ saponin under optimal condition, while the single leaching percentages of Pb were 31.56% and 28.03%, respectively. The result indicated the removal efficiency of Pb was more significant than that of Cu. After 4 times of leaching, the cumulative leaching percentages of Cu reached 58.92% and 53.11%, while the cumulative leaching percentages of Pb reached 77.69% and 65.32% for single and mixed contaminated Lou soil, respectively. The fractionation results of heavy metals in soil before and after a single leaching showed that the contents of adsorbed and exchangeable Cu and Pb increased in the contaminated soil, while the carbonate-bound, organic bound and sulfide residual Cu and Pb in the contaminated Lou soil could be effectively removed by saponin.

Key words: saponin; contaminated Lou soil; copper; lead; leaching remediation

土壤的重金属污染已成为全球必须面对的紧迫问题. 由于重金属污染土壤具有其特殊性, 因此多种技术和方法被运用于土壤有毒重金属污染的修复^[1]. 土壤淋洗以其去除重金属效率高、投资较少、形式多样化等优势得到了广泛的运用, 并取得了一定的成效, 其中选择合适的淋洗剂是影响淋洗效果的关键^[2,3]. 无机酸、有机酸、EDTA 和 DTPA 等螯合剂和 SDS、Tween-80 等一些表面活性剂先后分别用于污染土壤中重金属的洗脱^[4~8], 结果表明: 上述淋洗剂均能有效去除土壤中的重金属, 但所伴

随的土壤结构破坏、土壤养分的流失、土壤和水体的二次污染、淋洗剂的回收技术不成熟等缺陷, 使其应用受到了限制.

生物表面活性剂(bio-surfactant)来源广泛, 化学结构多样, 易降解, 环境相容性好, 在重金属污染耕地土壤的修复研究中日益受到关注^[9,10]. 时进钢

收稿日期: 2014-10-02; 修订日期: 2014-11-20

基金项目: 陕西省农业科技攻关计划项目(2014K02-12-02)

作者简介: 邓红侠(1968~), 女, 硕士, 实验师, 主要研究方向为环境毒理与资源清洁利用, E-mail: denghx822@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yatiyang@nwsuaf.edu.cn

等^[11]研究表明:鼠李糖脂在 pH 值为 10.0 时对沉积物中 Cd、Pb 具有显著的去除作用,对可交换态和有机结合态 Cd、Pb 去除效果较好,连续提取 4 次后, Cd、Pb 的去除率分别达到 80.1% 和 36.5%。孟蝶等^[12]用鼠李糖脂对有机氯农药及重金属复合污染土壤的淋洗研究证实:浓度大于 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的鼠李糖脂在 pH 值为 7.0 时,对 3 种污染物去除效果显著,对 Cd 的效果大于 Pb,并对可交换态 Cd、Pb 的淋洗效果为最佳。刘霞等^[13,14]也研究了鼠李糖脂对石灰性土壤中 Cu、Pb 的淋洗作用^[15],结果表明鼠李糖脂去除壤土中 Cu、Pb 的效果较差,但将其与 EDTA 复配可促进壤土中 Cu、Pb 的有效去除。

皂苷为植物源的非离子型生物表面活性剂,近年来国内外学者将其单独用于重金属、有机污染物污染的土壤、污泥、城市垃圾焚烧的飞灰、废水等其中污染物的去除,与其他合成表面活性剂相比,均显示出良好的修复效果^[16~28]。也有学者将皂苷与其他淋洗剂复合来淋洗污染土壤^[29],结果显示:柠檬酸和皂苷的复配体积比不同,对污染土壤中 Zn、Pb 和 Cu 的累积去除率间差异显著。壤土是陕西关中地区的主要耕作型土壤,近些年来随着社会和经济的发展,在相关地区已经出现了不同程度的重金属污染^[30]。目前将皂苷用于污染壤土中重金属的淋洗修复研究,尚鲜见报道。

本试验以陕西石灰性污染壤土为研究对象,探讨了生物表面活性剂皂苷在不同条件下对污染壤土

中重金属 Cu、Pb 的淋洗效果及淋洗前后重金属的形态变化,以期皂苷应用于石灰质重金属污染土壤的强化修复提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验试剂及仪器

生物表面活性剂皂苷(上海泰坦科技有限公司出品,纯度为 95%,未经再次纯化,以下用“S”表示)。基本性质如下:pH 值为 4.86;密度: $1.015 \sim 1.020 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;表面张力: $0.0504 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$;CMC: $1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (气泡法测量)。TAS-990 原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司),AY-220 型岛津电子天平,pHS-3C 型酸度计,101-2AB 电热鼓风干燥箱,SHZ-82 型恒温水浴振荡器,TDL-40B 型安亭离心机等。以超纯水作试验用水,以下用“UPW”表示。

1.2 供试土壤的采集及性质

试验土壤(壤土)采集于西北农林科技大学北校区试验农场。采样深度为 0~20 cm,样品经自然风干后,剔除其中的碎石及杂草,研磨过孔径 1mm 尼龙筛备用。土壤 pH 采用酸度法测定;土壤 CaCO_3 质量分数采用盐酸中和法;土壤有机质(OM)采用重铬酸钾氧化外加加热法测定;土壤阳离子交换量(CEC)测定采用醋酸铵交换法;土壤机械组成采用激光粒度仪测定;土壤中 Cu、Pb 的质量分数运用王水-高氯酸消煮,TAS-990 原子吸收分光光度计火焰原子吸收法测定。结果见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of the tested soil

pH	CaCO_3 $/\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	OM $/\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	CEC $/\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	物理黏粒 (<0.01 mm) $/\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	Cu $/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Pb $/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
8.66	75.5	11.2	20.60	452.2	79.94	68.51

1.3 试验方法

1.3.1 污染土壤的模拟及土壤中重金属形态的测定

分别称取定量的分析纯 CuSO_4 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶入超纯水中,然后将两溶液分别单独和同时加入到定量的供试壤土中,于室温下以 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 48 h 后,离心去除游离态金属离子,剩余土壤保持含水量为田间最大持水量的 60% 左右,自然状态下平衡钝化反应 1 a,期间每隔一周左右搅拌一次,保证土壤污染均匀,分别制备单 Cu、单 Pb 污染壤土和 Cu、Pb 复合污染壤土,以下简称“单 Cu 土,单 Pb 土及复合土”。取钝化平衡后的土壤定量,运用王水-高氯酸消煮,火焰原子吸收法测得单 Cu 土和复合土中

Cu 的总量分别为 $484.42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $478.51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;单 Pb 土和复合土中 Pb 的总量分别为 $575.45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $554.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在 Cu、Pb 测定过程中应用插入标准法进行质量控制,以下各个单因素试验内容中 Cu、Pb 的测定过程均遵循此法。

1.3.2 皂苷溶液对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗

在一系列 100 mL 塑料离心管中分别加入原土和污染壤土各 1.00 g,不同淋洗时间(5、10、30、60、120、240、480、720、1440 min)、不同 pH 值(3.0、4.0、5.0、6.0 和 7.0)的质量浓度 $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 皂苷溶液(用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 HCl 溶液调节皂苷溶液的 pH)、不同背景电解质

(NaNO_3 、 NaCl) 浓度 (0、0.01、0.1、0.5、1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的质量浓度 50.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 皂苷溶液和不同质量浓度 (0、0.5、1.0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、40.0、50.0、60.0、70.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的皂苷溶液在 25℃ 以 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 分别振荡淋洗后, 经 4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min, 上清液过 0.45 μm 滤膜, 溶液中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的质量浓度用火焰原子吸收分光光度法测定, 按照下式计算淋洗量, 结合土样中重金属总质量分数计算淋洗百分率. 各处理重复 3 次.

$$\text{淋洗量 } q = \frac{\rho \times V}{m}$$

式中, q 为皂苷在不同条件下对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); ρ 为皂苷淋洗液中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为皂苷淋洗液的体积 (L); m 为土样质量 (kg).

1.3.3 淋洗前后重金属形态的测定

将单次淋洗后的土样, 取出风干, 磨细过 1 mm 筛备用. 称取原污染壤土和淋洗后的土样 2.00 g 各

3 份, 采用 Sposito 顺序提取法^[31] 提取, 将土样中的 Cu、Pb 按照交换态、吸附态、有机结合态、碳酸盐结合态、硫化物残渣态和残渣态进行逐级分离, 用火焰原子吸收分光光度法测定不同形态 Cu、Pb 的质量浓度并比较其变化.

1.3.4 皂苷溶液对污染壤土的连续淋洗

选用上述试验后淋洗百分率最高的 50 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 皂苷溶液 20 mL, 分别对 1.00 g 污染壤土进行淋洗试验, 在此淋洗离心后的土壤中再加入 20 mL 上述溶液, 用同样方法连续淋洗 4 次, 分次测定淋洗量, 计算累积淋洗量及淋洗百分率.

2 结果与讨论

2.1 皂苷对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗动力学曲线特征

图 1 为皂苷对污染土壤中 Cu、Pb 的淋洗量随淋洗时间的变化曲线. 从中可知, 超纯水在试验时间内对 Cu、Pb 的淋洗量均较低, 且无明显的动力学变化特点.

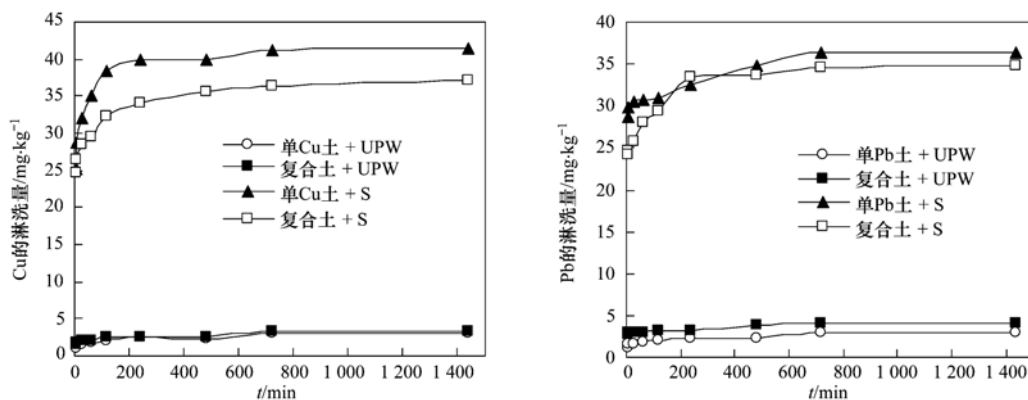


图 1 皂苷对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗动力学曲线

Fig. 1 Leaching kinetics curves of Cu and Pb from contaminated Lou soil with saponin

图 1 表明, 淋洗初期皂苷对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗量增幅较大, 随着淋洗时间的延长, 淋洗量增幅均显著降低, 在 120 min 渐趋平缓, 在 240 min 时淋洗基本达到平衡, 之后淋洗量增幅很小, 在 1 440 min 时淋洗量增加至最高值, 但与淋洗平衡时相比无显著变化. 动力学曲线总体上呈现了皂苷对 Cu、Pb 的络合速率在淋洗初期均较快, 但差异不大, 之后随着淋洗时间的延长而趋于稳定的趋势. 相关研究^[13~15,28] 表明: 污染土壤中不同重金属的解吸动力学曲线均呈现为快、慢两阶段, 分别对应于不同形态重金属的解吸, 其中静电吸附态重金属的解吸主要在快反应阶段进行, 在慢反应阶段则对应于专性吸附态重金属的解吸. 本试验中皂苷对污

染壤土中 Cu、Pb 淋洗量的变化趋势也印证了此动力学变化特点, 与多位学者的研究结果一致^[25~28]. 因此, 可将 0~240 min 作为皂苷淋洗 Cu、Pb 的快反应阶段, 240~1 440 min 可作为淋洗 Cu、Pb 的慢反应阶段. 经分析可知, 淋洗平衡时在单一污染壤土中皂苷对 Cu 的淋洗量显著高于 Pb ($P < 0.01$), 而在复合污染壤土中两离子的淋洗量无显著差异. 同时也可以看出, 在单 Cu 土和复合土中, 淋洗平衡时 (240 min) 皂苷对 Cu 的淋洗量分别达到了最大淋洗量 (1 440 min) 的 96.24% 和 92.09%; 在单 Pb 土和复合土中, 对 Pb 淋洗量分别达到最大淋洗量的 89.27% 和 96.28%. 因此可将 240 min 作为皂苷对污染壤土中 Cu、Pb 实际淋洗的最适时间.

2.2 不同 pH 的皂苷溶液对壤土中 Cu、Pb 的淋洗效果

土壤溶液的 pH 值是影响土壤中重金属形态及重金属离子移动能力的关键因素之一。Hong 等^[16]研究认为,当皂苷的 pH 小于 3.0 时,由于静电吸附作用增强,大部分皂苷分子被吸附到土壤颗粒表面,导致皂苷对重金属的淋洗效率降低。故本试验的皂苷溶液的 pH 值范围选定在 3.0~7.0 之间。

如图 2 所示,超纯水对原土、单一污染壤土和复合污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗百分率均不及 1%,且随 pH 值的变化无明显变化。由于原土中重金属的质量分数显著低于污染壤土,当 $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 皂苷溶液的 pH 值在 3.0~7.0 之间时,原土中 Pb 的淋洗百分率明显高于 Cu,且比 Cu 易受土壤溶液 pH

值变化的影响,淋洗百分率在 pH 值为 5.0 时均升至最高,分别为 1.76% 和 6.71%,由此说明低浓度皂苷对 Cu、Pb 就具有较好的去除效力,且受皂苷溶液 pH 值的变化影响较小。对于污染壤土来说,当皂苷溶液的 pH 值在 3.0~5.0 区间,Cu 的淋洗效果几乎不受其变化的影响;Pb 的淋洗百分率稍有增加。当其 pH 值上升为 7.0 时,仅单 Cu 土中 Cu 的淋洗百分率较前略增,其他污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗百分率均变化不大。同时也可以从图 2 看出,在 pH 值为 5.0 时,污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗百分率均达最大值,因此可将此值作为实际淋洗时的最佳酸碱度,这与多位学者的研究结果一致^[16,18,19,22~28],同时也可避免过低、过高 pH 值而导致的土壤理化性质的改变及对土壤结构的破坏^[17,20,21]。

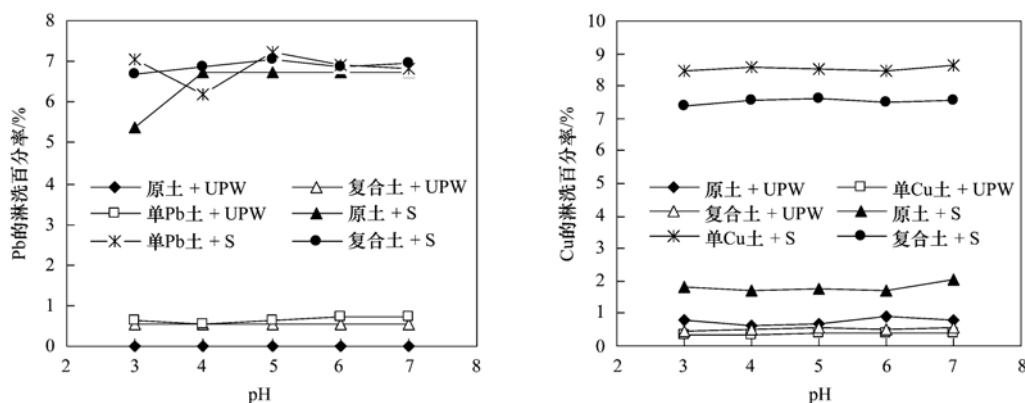


图 2 不同 pH 值的皂苷溶液对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗曲线

Fig. 2 Leaching curves of Cu and Pb from contaminated Lou soil using saponin solutions with different pH

重金属淋洗效果受淋洗溶液 pH 值变化的影响,一方面是促进了污染土壤中重金属离子不同存在形态间的转化,另一方面是外源淋洗剂皂苷的性质作用^[16~28]。如表 2 所述,碳酸盐结合态、硫化物残渣态、有机结合态为污染壤土中 Cu、Pb 的主要存在形式,在淋洗液的 pH 值为 3.0~5.0 时,以二价离子态存在的碳酸盐结合态在此酸性条件下易被淋洗下来,但随着溶液 pH 值的升高,两离子的氢氧化物质量分数随之增加,因此其淋洗效率变化不大。另外皂苷为弱酸性生物表面活性剂,偏碱性的污染壤土对外加的酸碱液具有较强的缓冲能力,故其 pH 值的变化对两离子的淋洗百分率影响较小,由此也说明了皂苷溶液 pH 值的变化对重金属淋洗效果的影响主要与皂苷对两种离子的络合能力的差异、土壤中重金属存在状态及皂苷性质有关。

2.3 不同质量浓度的皂苷溶液对壤土中 Cu、Pb 的淋洗效果

图 3 为不同质量浓度皂苷在 pH 为 5.0,淋洗时间 240 min 时对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗曲线。因原土中重金属质量分数较低, $20.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 皂苷对原土中 Cu、Pb 淋洗百分率均低于 5%,故不再做深入的研究。

由图 3 可知,随着皂苷质量浓度的增加,皂苷对 Cu、Pb 的淋洗百分率均随之迅速升高,呈现先增加后稳定的变化趋势。当皂苷浓度为 $0 \sim 20.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Cu、Pb 的淋洗百分率迅速增加,且增加的比例较大,近乎线性。当皂苷的质量浓度从 $20.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到 $50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Cu、Pb 的淋洗百分率增幅稍有减缓,皂苷的质量浓度为 $50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在单 Cu 土和复合土中 Cu 的淋洗百分率达到最大,分别为 29.02% 和 25.09%;在单 Pb 土和复合土中 Pb 的淋洗百分率分别为 31.56% 和 28.03%;当皂苷的质量浓度为 $70.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,污染壤土中 Pb 的淋洗百分率较 $50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 皂苷时稍有增加,但 Cu 的淋洗百分

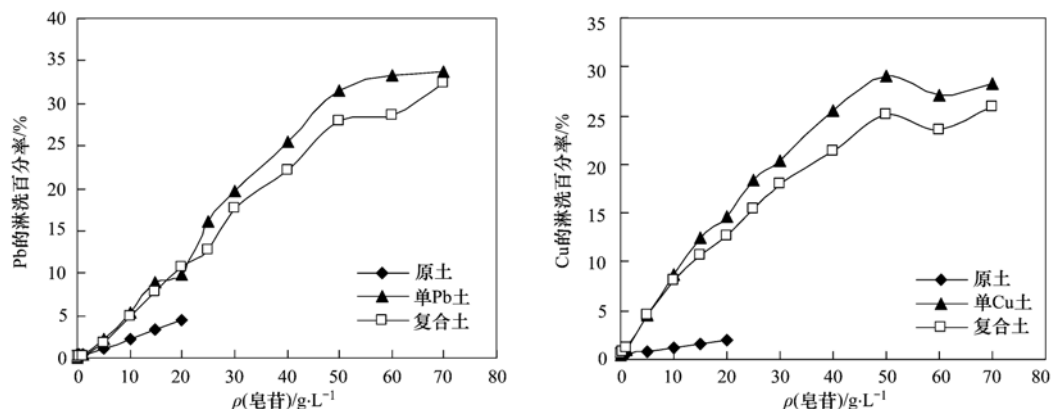


图3 皂苷质量浓度对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗效果的影响

Fig. 3 Effect of mass concentration of saponin on the leaching effect of Cu and Pb from contaminated Lou soil

率均有下降. 因此综合考虑认为, $50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的皂苷溶液可作为最适的淋洗浓度. 在此浓度下, 皂苷对污染壤土中的重金属 Pb 的淋洗效果稍高于 Cu, 且对单一污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗效果高于复合污染壤土. 本试验结果与国内外多位学者^[16~28] 的研究结果均显示: 当介质条件一定时, 增加皂苷溶液的浓度, 对污染物中重金属的去除率也相应地增大.

关于生物表面活性剂对土壤中重金属的解吸机制, Yuan 等^[19]、朱青青等^[27] 及卢宁川等^[28] 通过皂苷与重金属络合物的红外光谱检测结果均表明, 皂苷通过其结构中的亲水性羧基与重金属络合, 使土壤中的难溶态重金属转化成可溶态, 从而达到淋洗效果. 当皂苷浓度较低时, 以单分子状态存在的皂苷被吸附在土壤颗粒物表面, 土壤固液界面的性质得以改变, 土壤颗粒物与重金属的结合能力减弱, 从而形成皂苷的重金属配合物而被淋洗下来. 低浓度时皂苷对重金属的淋洗率较低归因于土壤对单分子皂苷的吸附; 当皂苷浓度增大并超过其 CMC 时, 皂苷分子形成胶团, 金属离子则被包围在形成的胶团之中, 阻止其与土壤的重新结合, 因此皂苷对重金属的淋洗率也随之增加; 当皂苷浓度增加到一定值后, 二者之间的络合和胶束的结合达到了平衡, 重金属的去除率则趋于稳定. 本研究中, 随着皂苷浓度的逐步增加, 当其浓度大于其 CMC ($1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 对重金属的淋洗百分率也遵循此规律, 说明了金属离子正是通过和皂苷的胶团结合而得到去除. 由于污染土壤中 Pb 的相对质量分数均较 Cu 大, 两离子与皂苷的络合稳定系数不同, 且与皂苷间存在着竞争络合^[17,21,27], 相对质量分数大的 Pb 在一定程度上抑制了 Cu 的解吸, 因此淋洗结果表现为对 Pb

的淋洗效果均大于 Cu.

2.4 不同浓度背景电解质 (离子强度) 的皂苷溶液对壤土中 Cu、Pb 的淋洗效果

从图 4 可以看出, 以 NaNO_3 作背景电解质时, 随着其浓度递增至 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 皂苷对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗效果均呈拮抗效应, 对 Cu 的淋洗拮抗效应明显高于 Pb, 其中复合土中 Cu 的淋洗百分率降幅最大; 当其浓度增加至 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Cu 的淋洗百分率与 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时持平; Pb 的淋洗百分率略有下降. 蒋煜峰等^[26] 的研究结果也显示了相同的趋势: 随着背景电解质 NaNO_3 的强度的增加, 皂苷对 Pb 的去除效率影响较小, 而 Cu 的去除率随着 Na^+ 浓度的增加而下降.

当背景电解质 NaCl 与皂苷共存时, 随着其浓度增加至 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 皂苷对 Cu、Pb 淋洗的拮抗效应比相同浓度的 NaNO_3 更显著, 以对复合土中 Cu 的影响最大; 当其浓度增加至 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 单 Cu 土中 Cu 的淋洗百分率回升为 25.99% , 略低于无背景电解质共存时; 复合土中 Pb 的淋洗百分率回升至 28.53% , 稍高于无背景电解质共存时; 其余土壤中 Cu、Pb 的淋洗百分率基本与 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时持平. 邓红侠等^[15] 用含有不同浓度 NaCl 的鼠李糖脂淋洗污染壤土的重金属时, 也表现为 Pb 的增溶效果较 Cu 更显著.

总体来看, 背景电解质 Na^+ 共存时皂苷对 Cu、Pb 的淋洗均表现为不同程度的拮抗作用, 对复合土中 Cu 的拮抗作用最大, 对 Pb 的拮抗作用最小. 而 Cl^- 大量共存时皂苷对 Pb 的增溶作用比 Cu 更显著, 对复合土中 Pb 的增溶作用比单 Pb 土中更为显著, 这主要源于 Cl^- 与 Pb^{2+} 的络合, 从而使淋洗百分率有上升趋势, 因此从经济实用角度综合考虑, 应选

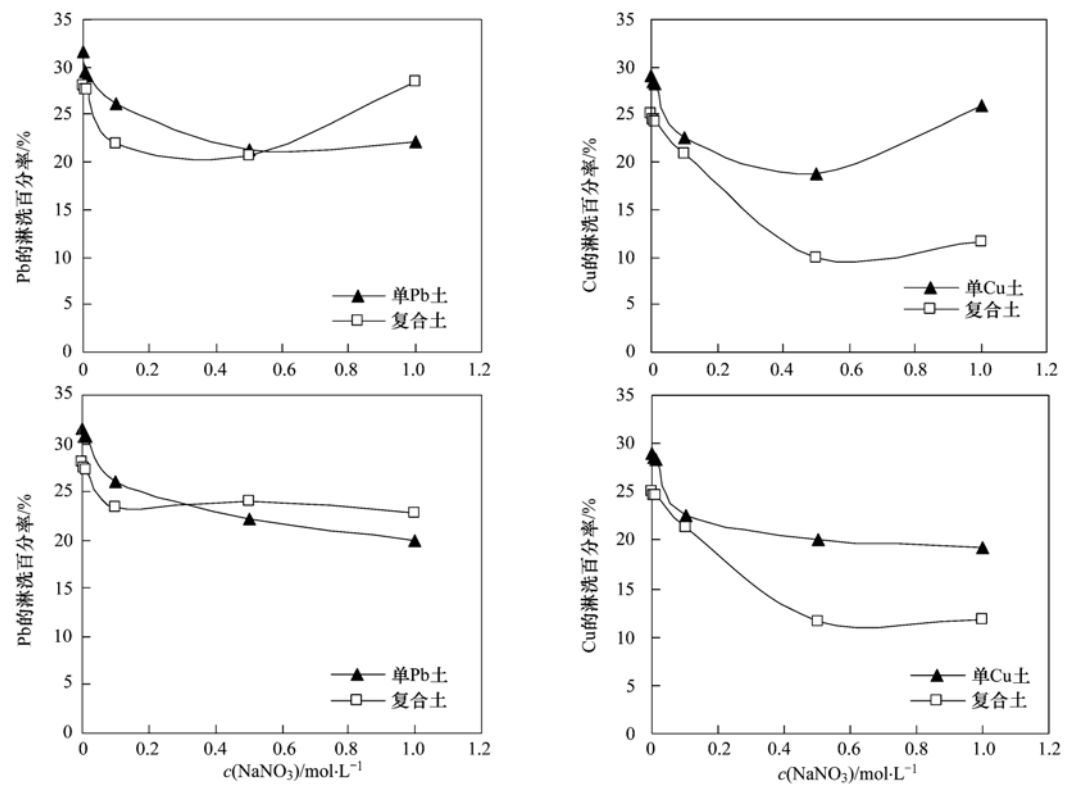


图 4 不同浓度背景电解质的皂苷对污染壤土中 Cu、Pb 的淋洗曲线

Fig. 4 Leaching curves of Cu and Pb from contaminated Lou soil with saponin containing different concentrations of background electrolyte

择无背景电解质的淋洗剂。

2.5 淋洗前后重金属形态的变化

表 2 为单次淋洗前后各土壤样品中不同形态 Cu、Pb 的质量分数。其表明,污染壤土经皂苷淋洗后,各形态 Cu、Pb 的质量分数均有不同程度的变化。其中交换态和吸附态 Cu 的质量分数在单 Cu 土和复合土中分别增加了 2 倍左右,碳酸盐结合态、硫化物残渣态、有机结合态 Cu 的质量分数分别下降了 23.00%、19.10%、10.66% 左右;单 Pb 土中硫化物残渣态、碳酸盐结合态和有机结合态 Pb 的质量分数分别下降了 30.69%、24.11% 和 14.35%,复合土中有机结合态、硫化物残渣态和碳

酸盐结合态 Pb 的质量分数分别下降了 24.91%、19.43% 和 15.32%,交换态和吸附态 Pb 的质量分数增加了 1 倍左右;残渣态 Cu、Pb 的质量分数变化很小。这些形态的变化表明,经过皂苷淋洗后,土壤中各形态间的重金属进行了依次转化分配,随着原有的吸附态和交换态进入淋洗溶液,碳酸盐结合态、硫化物残渣态、有机结合态的 Cu、Pb 部分进入淋洗溶液,部分又以交换态和吸附态结合在土壤表面,以维持土壤表面离子的平衡。从本研究结果来看,采用皂苷淋洗可有效去除碳酸盐结合态、有机结合态、硫化物残渣态的 Cu 和 Pb,对残渣态的 Cu 和 Pb 的去除量很低,但交换态、吸附态 Cu 和 Pb

表 2 皂苷淋洗前后污染壤土中不同形态 Cu、Pb 的质量分数/mg·kg⁻¹

Table 2 Contents of different forms of Cu and Pb in contaminated Lou soil before and after leaching with saponin /mg·kg⁻¹

项目	土壤	金属	交换态	吸附态	有机结合态	碳酸盐结合态	硫化物残渣态	残渣态	总量
淋洗前	单 Cu 土	Cu	3.77	5.25	138.04	117.99	164.82	54.54	484.42
	单 Pb 土	Pb	3.99	4.26	51.11	307.13	120.55	88.40	575.45
	Cu-Pb 复合土	Cu	3.59	5.77	150.98	128.20	147.03	42.94	478.51
		Pb	4.42	3.03	40.94	288.68	148.75	68.55	554.49
淋洗后	单 Cu 土	Cu	8.38	8.71	119.76	90.86	133.39	56.99	415.98
	单 Pb 土	Pb	4.09	4.03	43.78	233.08	83.56	91.15	459.70
	Cu-Pb 复合土	Cu	8.71	7.15	127.47	94.83	131.36	44.66	414.18
		Pb	5.13	5.12	30.74	244.47	119.86	77.33	482.65

的质量分数则有所增加,在单一污染和复合污染壤土中均表现为此趋势.朱青青等^[27]、卢宁川等^[28]的研究结果与此一致.

雷鸣等^[32]研究认为,重金属的不同形态之间受 pH 值、氧化还原条件、添加剂、络合剂等因素控制,改变土壤环境因素时,重金属不同形态的分布和质量分数会随之发生变化,从而会产生不同的生物效应.在其系统分类中,交换态、吸附态的重金属可直接被生物吸收利用,而碳酸盐结合态、有机物结合态在土壤环境因素有利于其释放时,可转化为生物的直接可吸收态,对生物产生直接和间接的毒害.硫化物残渣态和残渣态重金属质量分数相对稳定,一般对生物可利用性的影响很小.采用皂苷对重金属污染土壤的淋洗结果也证明:生物表面活性剂的加入改变了重金属形态的分布.综合试验结果来看,皂苷淋洗后,污染土壤中交换态、吸附态、碳酸盐结合态、有机结合态重金属的活性增大,重金属的环境危害风险也随之增加.在结合植物修复重金属污染土壤时^[3],投加皂苷于其中,土壤中的重金属得以有效活化,使得重金属超富集植物可有效地吸附、转运和富集污染土壤中的重金属,从而实现对污染土壤的净化.综上结果说明,皂苷可作为植物修复重金属污染土壤过程中重要的强化剂.

2.6 淋洗次数对 Cu、Pb 淋洗效果的影响

为最大限度地发挥皂苷的淋洗效果,反映不同批次的淋洗过程中皂苷对重金属去除率的贡献,多次淋洗对重金属去除效果影响的试验结果如表 3 所示.从中可知,50.0 g·L⁻¹皂苷第 1 次对单 Cu 土和

复合土中 Cu 的淋洗百分率分别为 23.32% 和 20.71%,其余 3 次淋洗对 Cu 的淋洗百分率均低于首次,且增加淋洗次数,各次的淋洗百分率呈现出递减态趋势,第 4 次的淋洗百分率为 9.09% 和 8.22%.在单 Cu 土和复合土中 Cu 的累积淋洗百分率分别达到 58.92% 和 53.11%.与 Cu 的淋洗百分率变化趋势相似,皂苷首次对单 Pb 土和复合土中 Pb 的淋洗百分率分别为 30.07% 和 25.15%,第 4 次的淋洗百分率分别为 14.20% 和 10.98%,累积淋洗百分率分别为 77.69% 和 65.32%.

从表 2 可知,硫化物残渣态、碳酸盐结合态 Cu 的质量分数在单 Cu 土中分别占总量的 34.02% 和 24.36%;而在复合土中硫化物残渣态、碳酸盐结合态 Cu 的质量分数略有差异,两者的质量分数分别占总量的 30.35% 和 26.46%.单 Pb 土中 Pb 的碳酸盐结合态、硫化物残渣态质量分数分别占总量的 53.37% 和 20.95%;复合土中 Pb 的碳酸盐结合态、硫化物残渣态质量分数分别占总量的 52.06% 和 26.83%.与表 2 比较可见,连续 4 次淋洗可去除单一污染和复合污染壤土中绝大部分碳酸盐结合态、硫化物残渣态的 Cu、Pb.一些学者的研究结果也证实^[4,13,15,20]:连续多次淋洗时重金属的不同形态间发生再分配,可显著增加重金属的淋洗量.同时由表 3 可知,皂苷对单 Pb 土中 Pb 的累积淋洗百分率最大,依次为复合土中的 Pb 和单 Cu 土中 Cu,对复合土中 Cu 的累积淋洗百分率最小.因此通过连续淋洗结果可以认为,皂苷可以做为石灰性土壤重金属 Cu、Pb 污染的修复剂.

表 3 淋洗次数对皂苷淋洗污染壤土中 Cu、Pb 淋洗效果的影响

淋洗次数	Cu 的淋洗百分率/%		Pb 的淋洗百分率/%	
	单 Cu 土	复合土	单 Pb 土	复合土
1	23.32	20.71	30.07	25.14
2	13.83	12.15	18.66	16.76
3	12.69	12.03	14.76	12.43
4	9.09	8.22	14.2	10.98
累积淋洗百分率	58.92	53.11	77.69	65.32

3 结论

(1)皂苷淋洗污染壤土中 Cu、Pb 的最适淋洗条件为:皂苷的质量浓度为 50.0 g·L⁻¹、pH 值为 5.0、淋洗时间为 240 min,无背景电解质共存;在此条件下,皂苷对单 Cu 土和复合土中 Cu 的淋洗百分率分别为 29.02% 和 25.09%,对 Pb 的淋洗百分率分别为 31.56% 和 28.03%.

(2)在最佳淋洗条件下连续 4 次淋洗,皂苷对单 Cu 土和复合土中 Cu 的累积淋洗百分率为 58.92% 和 53.11%,对 Pb 的累积淋洗百分率为 77.69% 和 65.32%.多次淋洗对污染土壤中绝大部分碳酸盐结合态、硫化物残渣态 Cu、Pb 可达到有效去除,累积淋洗百分率的大小次序为:Pb > Cu;单一污染土 > 复合污染土.

(3)皂苷淋洗前后土壤中重金属的形态分级变

化表明,单次淋洗使土壤中吸附态和交换态 Cu、Pb 的质量分数稍有增加,使碳酸盐结合态、有机结合态、硫化物残渣态 Cu、Pb 的质量分数有效降低。

(4)在用重金属累积植物修复污染土壤中皂苷可作为强化剂,以活化土壤中的重金属,有利于植物有效地吸收和转运土壤中的重金属而净化土壤。

参考文献:

- [1] 傅国伟. 中国水土重金属污染的防治对策[J]. 中国环境科学, 2012, **32**(2): 373-376.
- [2] Dermont G, Bergeron M, Mercier G, *et al.* Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**(1): 1-31.
- [3] 鲍桐, 孙丽娜, 孙铁珩, 等. 重金属污染土壤植物修复技术强化措施研究进展[J]. 环境科学与技术, 2010, **33**(12F): 458-462.
- [4] 刘磊, 胡少平, 陈英旭, 等. 淋洗法修复化工厂遗留地重金属污染土壤的可行性[J]. 应用生态学报, 2010, **21**(6): 1537-1541.
- [5] 李丹丹, 郝秀珍, 周东美, 等. 淋洗法修复铬渣污染场地实验研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, **30**(12): 2451-2457.
- [6] 梁丽丽, 郭书海, 李刚, 等. 柠檬酸/柠檬酸钠淋洗铬污染土壤效果及弱酸可提取态铬质量分数的变化[J]. 农业环境科学学报, 2011, **30**(5): 881-885.
- [7] 钟金魁, 赵保卫, 朱琨, 等. 化学强化洗脱修复铜、非及其复合污染黄土[J]. 环境科学, 2011, **32**(10): 3106-3112.
- [8] Torres L G, Lopez R B, Beltran M. Removal of As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn from a highly contaminated industrial soil using surfactant enhanced soil washing[J]. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2012, **37-39**: 30-36.
- [9] 李玉双, 胡晓钧, 孙铁珩, 等. 污染土壤淋洗修复技术研究进展[J]. 生态学杂志, 2011, **30**(3): 596-602.
- [10] 雷国建, 陈志良, 刘千钧, 等. 生物表面活性剂及其在重金属污染土壤淋洗中的应用[J]. 土壤通报, 2013, **44**(6): 1508-1511.
- [11] 时进钢, 袁兴中, 曾光明, 等. 鼠李糖脂对沉积物中 Cd 和 Pb 的去除作用[J]. 环境化学, 2005, **24**(1): 55-58.
- [12] 孟蝶, 万金忠, 张胜田, 等. 鼠李糖脂对林丹-重金属复合污染土壤的同步淋洗效果研究[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(1): 229-236.
- [13] 刘霞, 王建涛, 张萌, 等. 螯合剂和生物表面活性剂对 Cu、Pb 污染壤土的淋洗修复[J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1590-1597.
- [14] 刘霞, 邓红侠, 张萌, 等. 不同解吸剂对污染壤土铜铅的解吸动力学研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2011, **39**(12): 159-165.
- [15] 邓红侠, 刘霞, 王建涛, 等. 不同淋洗剂对污染壤土 Cu、Pb 的淋洗修复研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2014, **42**(8): 191-198.
- [16] Hong K J, Tokunaga S, Ishigami T, *et al.* Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ash using saponins [J]. *Chemosphere*, 2000, **41**(3): 345-352.
- [17] Hong K J, Tokunaga S, Kajiuchi T. Evaluation of remediation process with plant derived bio-surfactant for recovery of heavy metals from contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2002, **49**(4): 379-387.
- [18] Chen W J, Hsiao L C, Chen K K Y. Metal desorption from copper(II)/nickel(II)-spiked kaolin as a soil component using plant-derived saponin biosurfactant [J]. *Process Biochemistry*, 2008, **43**(5): 488-498.
- [19] Yuan X Z, Meng Y T, Zeng G M, *et al.* Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2008, **317**(1-3): 256-261.
- [20] Gusiati Z M, Klimiuk E. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin [J]. *Chemosphere*, 2012, **86**(4): 383-391.
- [21] Maity J P, Huang Y M, Hsu C M, *et al.* Removal of Cu, Pb and Zn by foam fractionation and a soil washing process from contaminated industrial soils using soapberry-derived saponin: A comparative effectiveness assessment [J]. *Chemosphere*, 2013, **92**(10): 1286-1293.
- [22] Maity J P, Huang Y M, Hsu C M, *et al.* Evaluation of remediation process with soapberry derived saponin for removal of heavy metals from contaminated soils in Hai-Pu, Taiwan [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(6): 1180-1185.
- [23] 可欣, 李培军, 尹炜, 等. 利用皂素溶液淋洗修复重金属污染土壤[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2006, **25**(5): 769-772.
- [24] 李光德, 张中文, 敬佩, 等. 茶皂素对潮土重金属污染的淋洗修复作用[J]. 农业工程学报, 2009, **25**(10): 231-235.
- [25] 张中文, 李光德, 周楠楠, 等. 茶皂素对污染土壤中重金属的修复作用[J]. 水土保持学报, 2008, **22**(6): 67-70.
- [26] 蒋煜峰, 展惠英, 张德懿, 等. 皂角苷络合洗脱污灌土壤中重金属的研究[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(8): 1315-1319.
- [27] 朱清清, 邵超英, 张琢, 等. 生物表面活性剂皂角苷增效去除土壤中重金属的研究[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(12): 2491-2498.
- [28] 卢宁川, 郁建桥, 杨芳. 皂角苷对土壤中重金属的解吸过程及机制[J]. 安徽农学通报, 2010, **16**(9): 36-39.
- [29] 许丹丹, 许中坚, 邱喜阳, 等. 重金属污染土壤的柠檬酸-皂素联合修复研究[J]. 水土保持学报, 2013, **12**(6): 57-61.
- [30] 雷凌明, 喻大松, 陈玉鹏, 等. 陕西泾惠渠灌区土壤重金属空间分布特征及来源[J]. 农业工程学报, 2014, **30**(6): 88-96.
- [31] 孙西宁, 张增强, 张永涛, 等. 污泥堆肥过程中重金属的形态变化研究——Sposito 浸提法[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(6): 2339-2344.
- [32] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J]. 生态环境, 2007, **16**(5): 1551-1556.

CONTENTS

Comparative Analysis and Inspiration of Air Quality Index Between China and America	GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, LI Wen-tao, <i>et al.</i>	(1141)
Regional Source Apportionment of PM _{2.5} in Beijing in January 2013	LI Xuan, NIE Teng, QI Jun, <i>et al.</i>	(1148)
Formation Mechanism of a Serious Pollution Event in January 2013 in Beijing	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i>	(1154)
Soluble of Metals within TSP in Shanghai	CHANG Yan, FENG Chong, QU Jian-guo, <i>et al.</i>	(1164)
Analysis of Component Spectral Characteristics of PM ₁₀ -Bound PAHs and the Influence of Weather Conditions During Spring in Xiamen	ZHANG Jian, FAN Shu-xian, SUN Yu, <i>et al.</i>	(1173)
Tracing Sources of Sulfate Aerosol in Nanjing Northern Suburb Using Sulfur and Oxygen Isotopes	WEI Ying, GUO Zhao-bing, GE Xin, <i>et al.</i>	(1182)
Analysis of an Air Pollution Process Using LiDAR in Nanjing, Spring of 2014	BAO Qing, HE Jun-liang, ZHA Yong, <i>et al.</i>	(1187)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} and PM _{2.5-10} in Mountain Background Region of East China in Spring	SU Bin-bin, ZHANG Zhi-sheng, TAO Jun, <i>et al.</i>	(1195)
Emission of Particulate Matter, Organic and Elemental Carbon from Burning of Fallen Leaves	YANG Wei-zong, LIU Gang, LI Jiu-hai, <i>et al.</i>	(1202)
Emission Inventory of Crop Residues Field Burning and Its Temporal and Spatial Distribution in Sichuan Province	HE Min, WANG Xing-rui, HAN Li, <i>et al.</i>	(1208)
Marine Emission Inventory and Its Temporal and Spatial Characteristics in the City of Shenzhen	YANG Jing, YIN Pei-ling, YE Si-qi, <i>et al.</i>	(1217)
Characteristic of Ultrafine Particles Transferring Through Building Envelopes	SUN Zai, CHEN Qiu-fang, CAI Zhi-liang, <i>et al.</i>	(1227)
Airborne Fungal Aerosol Concentration and Distribution Characteristics in Air-Conditioned Wards	ZHANG Hua-ling, FENG He-hua, FANG Zi-liang, <i>et al.</i>	(1234)
Effect of Below-cloud Secondary Evaporation in Precipitations over the Loess Plateau Based on the Stable Isotopes of Hydrogen and Oxygen	JIN Xiao-gang, ZHANG Ming-jun, WANG Sheng-jie, <i>et al.</i>	(1241)
Effect of the Runoff-sediment Control of the Xiaolangdi Reservoir on DOC Transport	ZHANG Yong-ling, WANG Ming-shi, DONG Yu-long	(1249)
Effects of Long-term Implementation of the Flow-Sediment Regulation Scheme on Grain and Clay Compositions of Inshore Sediments in the Yellow River Estuary	WANG Miao-miao, SUN Zhi-guo, LU Xiao-ning, <i>et al.</i>	(1256)
Influences of Biological Processes on Geochemical Characteristics: An Example of a Mountain Karst Pool in Spring Season	YU Zheng-liang, YANG Ping-heng, ZHAO Rui-yi, <i>et al.</i>	(1263)
Variation Characteristics and Sources of Heavy Metals in an Urban Karst Groundwater System during Rainfall Event	REN Kun, YANG Ping-heng, JIANG Ze-li, <i>et al.</i>	(1270)
Risk Assessment of Trihalomethane Production Using the Beijiang River and the Pearl River, Guangzhou as Drinking Water Sources	ZHONG Hui-zhou, WEI Chao-hai	(1277)
Spatial Variability Characteristics of Water Quality and Its Driving Forces in Honghu Lake During High Water-level Period	LI Kun, WANG Ling, LI Zhao-hua, <i>et al.</i>	(1285)
Nutrient Exchange Between Meixi River and Yangtze River Due to the Typical Interaction Process of the Three Gorges Reservoir and Its Tributary	CAO Man, FU Jia-nan, ZHOU Zi-ran, <i>et al.</i>	(1293)
Effects of Nutrient Inputs on Changes of Phosphorus Forms and Phytoplankton Growth in Taihu Lake	WANG Rui-zhe, WANG Pei-fang, REN Ling-xiao, <i>et al.</i>	(1301)
Community Dynamics of Phytoplankton and Related Affecting Factors in a Eutrophicated Small Pond	YANG Wen, ZHU Jin-yong, ZHANG Ke-xin, <i>et al.</i>	(1309)
Yearly Changes of Phytoplankton Community in the Ecology-monitoring Area of Changli, Hebei in Summer	LIANG Xiao-lin, YANG Yang, WANG Yu-liang, <i>et al.</i>	(1317)
Improvement of River Water Quality by Aeration: WASP Model Study	ZHU Wen-bo, WANG Hong-xiu, LIU Cui, <i>et al.</i>	(1326)
Radiolytic Decomposition of Ciprofloxacin Hydrochloride in Aqueous Solution Using γ Irradiation	ZHU Sheng-nan, GUO Zhao-bing, ZHAO Yong-fu, <i>et al.</i>	(1332)
Removal of Antimony in Wastewater by Electrochemical Hydride Generation and the Recovery of Antimony	CHEN Jing-jing, ZHANG Guo-ping, LI Hai-xia, <i>et al.</i>	(1338)
Degradation of <i>m</i> -Cresol with Fe-MCM-41 in Catalytic Ozonation	SUN Wen-jing, WANG Ya-min, WEI Huang-zhao, <i>et al.</i>	(1345)
Bioanode and Inversion of Bioanode to Biocathode for the Degradation of Antibiotic Chloramphenicol	KONG De-yong, LIANG Bin, YUN Hui, <i>et al.</i>	(1352)
Photolysis of Gaseous HNO ₃ on the α -Fe ₂ O ₃ Films Under 308 nm UV Light	LU Jun, SUN Yun-dong, XIE Jing-jing, <i>et al.</i>	(1359)
Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol Based on L-Histidine-Erythrosine Composite Film Modified Glassy Carbon Electrode	HE Jia-hong, XU Qiang, DING Wu-quan, <i>et al.</i>	(1365)
Preparation and Characterization of Quinone Functional Polymer Biocarrier (PET-AQS) for Bionitrification Catalysis	XU Qing, HOU Zheng-hao, TIAN Xiu-lei, <i>et al.</i>	(1374)
Kinetic Characteristics of Degradation of Geosmin and 2-Methylisoborneol by <i>Bacillus subtilis</i>	MA Nian-nian, LUO Guo-zhi, TAN Hong-xin, <i>et al.</i>	(1379)
Screening of a Highly Efficient Quinoline-degrading Strain and Its Enhanced Biotreatment on Coking Waste Water	LI Jing, LI Wen-ying	(1385)
Effect of Ferric Iron on Nitrogen Immigration and Transformation and Nitrous Oxide Emission During Simultaneous Nitrification Denitrification Process	LI Hao, YAN Yu-jie, XIE Hui-jun, <i>et al.</i>	(1392)
Running Condition and Bacterial Community Associated with the Partial Nitrification System	ZHAO Zhi-rui, JIAO Hai-hua, CUI Bing-jian, <i>et al.</i>	(1399)
Using Excess Activated Sludge Treated 4-Chlorophenol Contained Waste Water to Cultivate <i>Chlorella vulgaris</i>	WANG Lu, CHEN Xiu-rong, YAN Long, <i>et al.</i>	(1406)
Effects of Total Nitrogen and BOD ₅ /TN on Anaerobic Ammonium Oxidation-Denitrification Synergistic Interaction of Mature Landfill Leachate in Aged Refuse Bioreactor	YANG Ying-ying, CHEN Yi, LI Ming-jie, <i>et al.</i>	(1412)
Altitudinal Gradient Distribution and Source Analysis of PAHs Content of Topsoil in Jinpo Mountain, Chongqing	SHI Yang, SUN Yu-chuan, LIANG Zuo-bing, <i>et al.</i>	(1417)
Characteristics and Inputs of Cd Contamination in Paddy Soils in Typical Mining and Industrial Areas in Youxian County, Hunan Province	ZHANG Min, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i>	(1425)
Effects of Canalization on the Iron Deposition in Sanjiang Plain	SU Wen-hui, YU Xiao-fei, WANG Guo-ping, <i>et al.</i>	(1431)
Effects of Phosphate and Zeolite on the Transformation of Cd Speciation in Soil	WANG Xiu-li, LIANG Cheng-hua, MA Zi-hui, <i>et al.</i>	(1437)
Leaching Remediation of Copper and Lead Contaminated Lou Soil by Saponin Under Different Conditions	DENG Hong-xia, YANG Ya-li, LI Zhen, <i>et al.</i>	(1445)
Accumulation Characteristics and Evaluation of Heavy Metals in Soil-Crop System Affected by Wastewater Irrigation Around a Chemical Factory in Shenmu County	QI Yan-bing, CHU Wan-lin, PU Jie, <i>et al.</i>	(1453)
Effects of Organic and Inorganic Slow-Release Compound Fertilizer on Different Soils Microbial Community Structure	WANG Fei, YUAN Ting, GU Shou-kuan, <i>et al.</i>	(1461)
Response of Maize to Lead Stress and Relevant Chemical Forms of Lead	CHENG Hai-kuan, ZHANG Biao, JING Xin-xin, <i>et al.</i>	(1468)
Effect of Boron-antimony Interaction on the Uptake and Accumulation of Antimony and Boron by Rice Seedling	XIANG Meng, HUANG Yi-zong, CAI Li-qun, <i>et al.</i>	(1474)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth of Reeds in Wetland Soils with Different Salt Content	GUO Jiang-yuan, GUO Wei, BI Na, <i>et al.</i>	(1481)
A Contrastive Study on Salt-alkaline Resistance and Removal Efficiency of Nitrogen and Phosphorus by <i>Phragmites australis</i> and <i>Typha angustifolia</i> in Coastal Estuary Area	CHEN You-yuan, SUN Ping, CHEN Guang-lin, <i>et al.</i>	(1489)
Soil Microbial Respiration Under Different Soil Temperature Conditions and Its Relationship to Soil Dissolved Organic Carbon and Invertase	WU Jing, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i>	(1497)
Comparison Analysis of Economic and Engineering Control of Industrial VOCs	WANG Yu-fei, LIU Chang-xin, CHENG Jie, <i>et al.</i>	(1507)

《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4月15日 第36卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 4 Apr. 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. 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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行