

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第3期

Vol.37 No.3

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

一种气溶胶测量仪器标定系统的设计及性能评估 陈小彤, 蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 郝吉明(789)

空气细菌真菌污染的分级评价构建方法 张华玲, 姚大军, 张雨, 方子梁(795)

2014年北京APEC期间大气醛酮污染物的污染特征与来源分析 何晓朗, 谭吉华, 郭送军, 马永亮, 贺克斌(801)

北京市夏季不同O₃和PM_{2.5}污染状况研究 王占山, 张大伟, 李云婷, 董欣, 孙瑞雯, 孙乃迪(807)

2013年1月南京北郊霾天气气溶胶的光学特性 王利朋, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 周瑶瑶(816)

上海典型持续性PM_{2.5}重度污染的数值模拟 常炉予, 许建明, 周广强, 吴剑斌, 谢英, 余钟奇, 杨辰(825)

厦门室内多溴二苯醚的沉降通量、季节变化与人体暴露水平 韩文亮, 刘豫, 陈海明, 陈兴童, 范涛(834)

复合催化膜生物反应器处理一氧化氮废气研究 黎宝仁, 陈洲洋, 王剑斌, 张再利, 樊青娟, 魏在山(847)

环胶州湾污水处理厂排放口溶解有机氮生物可利用潜力研究 孔秀君, 张鹏, 杨南南, 梁生康(854)

面向GOCI数据的太湖总磷浓度反演及其日内变化研究 杜成功, 李云梅, 王桥, 朱利, 吕恒(862)

三峡库区支流澎溪河水华高发期环境因子和浮游藻类的时空特征及其关系 周川, 蔚建军, 付莉, 崔玉洁, 刘德富, 姜伟, Douglas Haffner, 张磊(873)

三峡库区消落带水体DOM不同分子量组分三维荧光特征 陈雪霜, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 闫金龙(884)

黄河河南段水体中正构烷烃的分布特征与来源解析 冯精兰, 席楠楠, 张飞, 刘书卉, 孙剑辉(893)

岩溶地下河流域表层土壤有机氯农药分布特征及来源分析 谢正兰, 孙玉川, 张媚, 余琴, 徐昕(900)

长期不同耕作方式下紫色水稻土和上覆水中汞及甲基汞的分布特征 王欣悦, 唐振亚, 张成, 王永敏, 王定勇(910)

长江口沉积物重金属赋存形态及风险特征 尹肃, 冯成洪, 李扬颀, 殷立峰, 沈珍瑶(917)

涌湖表层沉积物营养盐和重金属分布及污染评价 熊春晖, 张瑞雷, 吴晓东, 冯立辉, 王丽卿(925)

三峡库区典型支流库湾消落带沉积泥沙特征及重金属评价 王永艳, 文安邦, 史忠林, 严冬春, 朱波, 唐家良(935)

海河干流水产品汞污染特征及摄入风险评估 童银栋, 张巍, 邓春燕, 王学军(942)

三峡库区干支流落干期消落带土壤可转化态氮含量及分布特征 何立平, 刘丹, 于志国, 周斌, 杨振宇, 兰国新, 郭冬琴, 林俊杰(950)

三峡水库消落带土壤与优势植物淹水后对土-水系统汞形态的影响 梁丽, 王永敏, 张成, 余亚伟, 安思危, 王定勇(955)

不同灌溉模式下水稻田径流污染试验研究 周静雯, 苏保林, 黄宁波, 管毓堂, 赵堃(963)

富营养化城市景观水体表观污染下的悬浮颗粒物粒度分布特征 贡丹燕, 潘杨, 黄勇, 包伟, 李倩倩(970)

间歇曝气对垂直潜流人工湿地脱氮效果的影响 汪健, 李怀正, 甄葆崇, 刘振东(980)

非水溶性醌加速菌GWF生物还原高氯酸盐的研究 张媛媛, 郭延凯, 张超, 梁晓红, 田秀蕾, 牛文钰, 廉静, 郭建博(988)

紫外辐射对腐殖酸溶液理化性质及其混凝性能的影响 王文东, 张轲, 范庆海, 郑丹(994)

类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子 顾怡冰, 马邕文, 王金泉, 王艳, 关泽宇(1000)

富里酸对重金属在沉积物上吸附及形态分布的影响 李雨清, 何江, 吕昌伟, 樊明德, 王维, 张瑞卿, 谢志磊, 汪精华, 于波, 恩和, 丁涛(1008)

铁有机骨架材料的快速合成及对阴离子染料的吸附性能 孙德帅, 刘亚丽, 张晓东, 秦婷婷(1016)

富里酸-膨润土复合体对氟的吸附特性 方敦, 田华婧, 叶欣, 何次利, 但悠梦, 魏世勇(1023)

3种低分子量有机酸对紫色土吸附菲的影响 谢黎, 陈本寿, 张进忠, 卢松, 江韬(1032)

HDTMA改性蒙脱土对土壤Cr(VI)的吸附稳定化研究 蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 吉敏, 林匡飞(1039)

水热处理时间对污泥中氮磷钾及重金属迁移的影响 王兴栋, 林景江, 李智伟, 赵焕平, 余广炜, 汪印(1048)

煤制气废水总酚负荷对反硝化的抑制效应研究 张玉莹, 陈秀荣, 王璐, 李佳慧, 徐燕, 庄有军, 于泽亚(1055)

硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化脱氮条件控制研究 周健, 黄勇, 刘忻, 袁怡, 李祥, 完颜德卿, 丁亮, 邵经纬, 赵蓉(1061)

低温下活性污泥膨胀的微生物群落结构研究 端正花, 潘留明, 陈晓欧, 王秀荣, 赵乐军, 田乐琪(1070)

游离氨(FA)耦合曝气时间对硝化菌活性的抑制影响 孙洪伟, 吕心涛, 魏雪芬, 赵华南, 马娟, 方晓航(1075)

1株 *Arthrobacter arilaitensis* 菌的耐冷异养硝化和好氧反硝化作用 何腾霞, 倪九派, 李振轮, 孙权, 冶青, 徐义(1082)

海洋菌株 γ 3 的分离鉴定及其异养硝化-好氧反硝化特性 孙庆花, 于德爽, 张培玉, 林学政, 徐光耀, 李津(1089)

几种不同方法估算农田表层土壤固碳潜力:以甘肃庄浪县为例 师晨迪, 许明祥, 邱宇洁(1098)

不同耕作方式下土壤水分状况对土壤呼吸的初期影响 张延, 梁爱珍, 张晓平, 陈升龙, 孙冰洁, 刘四义(1106)

绿肥间作和秸秆覆盖对冬季油菜根际土壤有机碳及土壤呼吸的影响 周泉, 王龙昌, 熊瑛, 张赛, 杜娟, 赵琳璐(1114)

黑岱沟露天煤矿排土场不同植被复垦土壤酶活性及理化性质研究 方瑛, 马任甜, 安韶山, 赵俊峰, 肖礼(1121)

黄土丘陵区退耕时间序列梯度上草本植被群落与土壤C、N、P、K化学计量学特征 张海东, 汝海丽, 焦峰, 薛超玉, 郭美丽(1128)

包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析 张连科, 李海鹏, 黄学敏, 李玉梅, 焦坤灵, 孙鹏, 王维大(1139)

砷污染土壤复合淋洗修复技术研究 陈寻峰, 李小明, 陈灿, 杨麒, 邓琳静, 谢伟强, 钟宇, 黄斌, 杨伟强, 张志贝(1147)

以预处理剩余污泥为燃料MFC产电性能及不连续供电的可行性 赵艳辉, 赵阳国, 郭亮(1156)

废弃物焚烧飞灰中持久性自由基与二噁英及金属的关联探究 王天娇, 陈彤, 詹明秀, 郭颖, 李晓东(1163)

淘汰落后产能政策对我国重点工业行业二噁英类减排的影响 耿静, 吕永龙, 任丙南, 王铁宇(1171)

《环境科学》征订启事(1138) 《环境科学》征稿简则(1155) 信息(824,853,883)

富里酸对重金属在沉积物上吸附及形态分布的影响

李雨清¹, 何江^{1,2*}, 吕昌伟^{1,2}, 樊明德^{1,2}, 王维^{1,2}, 张瑞卿^{1,2}, 谢志磊¹, 汪精华¹, 于波¹, 恩和¹, 丁涛¹

(1. 内蒙古大学环境与资源学院, 呼和浩特 010021; 2. 内蒙古大学环境地质研究所, 呼和浩特 010021)

摘要: 以连续碱提取法获得的乌梁素海沉积物中的富里酸为基础, 以原状沉积物和去除有机质沉积物为吸附剂, 开展了富里酸对重金属在沉积物上吸附行为和形态分布的影响实验研究. 结果表明, 有机质的去除和富里酸的添加对沉积物吸附重金属均有一定影响; 未添加富里酸条件下, 有机质的去除对 Cu^{2+} 影响最大, 可导致沉积物对 Cu^{2+} 的吸附率下降 17.85%; 随富里酸添加量的增加, 2 种沉积物对重金属离子的吸附率均逐渐降低, 下降速率表现为 $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$; 当富里酸添加量超过 5% 时, 富里酸逐渐成为影响重金属离子吸附率下降的主导因素; 随富里酸添加量的增加, 原状沉积物和去除有机质沉积物中重金属的形态分布均有明显变化, 添加富里酸增加了体系中 H^+ 的浓度, H^+ 能够置换碳酸盐结合态金属, 使碳酸盐结合态金属从沉积物中释放出来, 从而导致重金属的碳酸盐结合态与富里酸添加量呈显著负相关, 重金属的有机硫化物结合态含量与富里酸添加量呈显著正相关, Cd 因亲有机性较弱, 其有机硫化物结合态的含量最低且变化幅度最小.

关键词: 富里酸; 重金属; 吸附; 形态分布; 沉积物

中图分类号: X131; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)03-1008-08 DOI: 10.13227/j.hjxk.2016.03.028

Effects of Fulvic Acid on Adsorption and Form Distribution of Heavy Metals on Sediments

LI Yu-qing¹, HE Jiang^{1,2*}, LÜ Chang-wei^{1,2}, FAN Ming-de^{1,2}, WANG Wei^{1,2}, ZHANG Rui-qing^{1,2}, XIE Zhi-lei¹, WANG Jing-hua¹, YU Bo¹, EN He¹, DING Tao¹

(1. College of Environment and Resources, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China; 2. Institute of Environmental Geology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

Abstract: Based on the extracted fulvic acid (FA) from Lake Wuliangsu Hai sediments by sequential alkali extraction, this work studied the effects of FA on the adsorption and fraction distribution of heavy metals (HM) on sediments using original sediments and sediments treated with 30% H_2O_2 as adsorbents. The results showed both organic matter and FA had effects on the HM adsorption onto sediments; The treatments of FA-free conditions and the sediments treated by H_2O_2 showed relatively strong influence on Cu^{2+} adsorption, which decreased the Cu^{2+} adsorption by 17.85%. With the increasing FA addition, the adsorption percentage of HM on both types of sediments showed gradually decreasing trends, with the order of $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$; when the FA content was more than 5%, FA became the governing factor on the decreasing adsorption percentage of HM. With increasing FA addition, forms distribution of HM showed significant changes in both types of sediments; i. e. FA additions showed significant negative and positive correlations with percentages of metals bound to carbonates and organic matter, respectively, since the FA addition increased the H^+ concentration of the system, in which H^+ could activate the metals bound to carbonate from the sediments. As an organophilic weak element, the fraction percentage of Cd bound to organic matter was the lowest with the minimal changes.

Key words: fulvic acid; heavy metals; adsorption; fraction distribution; sediments

重金属的赋存形态是影响重金属在环境中迁移转化的重要因素, 有机质与重金属的相互作用在很大程度上影响着重金属的形态分布及其生物有效性. 腐殖质是有机质的重要组成部分, 广泛分布于土壤、沉积物和天然水体中, 因腐殖质含有羧基、酚羟基、酮基等活性基团, 与重金属离子有较强的络合能力, 能强烈地控制重金属的环境地球化学行为^[1, 2]. 近年来, 腐殖质与重金属相互作用研究已经成为环境科学及土壤科学的热点研究领域. 围绕“腐殖质/重金属/固体吸附物”多元体系的吸附-解吸特征及腐殖质对重金属形态和生物有效性的影响

等方面, 前人开展了大量卓有成效的工作, 取得了丰硕的研究成果^[2-10]. 但总体上, 与胡敏酸相比, 有关富里酸 (fulvic acid, FA) 与重金属相互作用关系研究相对较少^[9, 11-13].

本文在以连续碱提取法获得乌梁素海沉积物中富里酸的基础上, 开展了富里酸对重金属在原状沉积物及去除有机质沉积物上的吸附行为及其对重金

收稿日期: 2015-05-20; 修订日期: 2015-10-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41163006)

作者简介: 李雨清 (1991~), 女, 硕士, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: liyuqing_1991@126.com

* 通讯联系人, E-mail: ndjhe@imu.edu.cn

属形态分布的影响实验研究,通过探讨富里酸对重金属迁移转化及生物有效性的影响,以期对乌梁素海的污染控制和环境保护提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与保存

大量采集乌梁素海芦苇区表层沉积物。表层沉积物样品用 Swedaq KC mod B 型无扰动采样器采集。样品装入封口聚乙烯塑料袋后冷藏保存,回实验室于 -24°C 冷冻保存。

1.2 富里酸的提取与纯化

富里酸的提取与纯化按文献[14]的方法进行。挑去沉积物中粗根后过 1 mm 筛孔,置于适当容器中,按土:水 = 1:5 加入去离子水,充分搅拌使细根上浮,沉降后去除上浮细根,再搅拌,直至无细根浮出为止。根据游离碳酸盐含量加入等量 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 处理沉积物,后加入 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 使土:水 = 1:10 时溶液中盐酸浓度为 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,再添加适量的水使土:水 = 1:10,充分搅拌后,浸提 16~20 h (间歇搅拌并放置过夜)。吸出上清液,继续以 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 处理沉积物直至无 Ca^{2+} 反应为止(用草酸铵溶液检查)。最后,用水洗沉积物 1~2 次。加 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液至经酸处理过的沉积物

中(土:水 = 1:10),间歇搅拌,浸提 16~20 h 后,每 L 加入 50 g 结晶硫酸钠,搅拌至完全溶解,静置过夜后吸出澄清的暗色碱溶液。重复上述操作 3~4 次,合并暗色碱溶液。用 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 将碱提取液调 pH 至 1.0~1.5,使胡敏酸沉淀析出,经离心分离获取橙黄色液体,供纯化富里酸用。为降低碱提取液中富里酸和胡敏酸氧化程度,每次碱提取液离心后即时分离。将沉淀出胡敏酸后的酸性溶液通过活性炭层,用洗脱法获得富里酸。将所获富里酸溶液通过氢式强酸性离子交换树脂柱,于 50°C 下减压浓缩后移入表面皿中铺成薄层干燥。样品用玛瑙研钵研细,过 100 目筛后,于氮气密封瓶中低温保存备用。

1.3 沉积物中有机质的去除

乌梁素海表层沉积物风干后筛取 $<63\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒物,一部分作为原状沉积物,另一部分经处理后作为去除有机质沉积物。

采用 H_2O_2 充分氧化分解法^[15]去除沉积物中有机质。取上述过筛后的原状沉积物,加 30% 的 H_2O_2 溶液,充分搅动,待样品中不再有气泡生成时,再加入少量 H_2O_2 溶液并搅拌,多次重复上述操作直至完全没有气泡生成为止。经 H_2O_2 处理后的沉积物自然风干,保存备用。原状沉积物和去除有机质沉积物的基本理化性质如表 1 所示。

表 1 原状沉积物和去除有机质沉积物的基本理化性质¹⁾

Table 1 Basic physicochemical properties of the two types of sediments

项目	Cu / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Pb / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Zn / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cd / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	有机质 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	pH	比表面积 / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔容 / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	孔径 / nm
原状沉积物	17.50	50.02	56.13	0.20	61.78	7.0~8.4	18.43	0.0063	3.81
去除有机质沉积物	20.48	50.00	54.16	0.15	31.61	—	8.90	0.0019	3.54

1)表中 Cu、Pb、Zn、Cd 的含量均为总量

1.4 实验方法

乌梁素海系黄河改道后形成的牛轭湖,主要补给水源为黄河水及河套灌渠的农田退水。鉴于乌梁素海与黄河的同源性和继承性,考虑到天然水体为多离子共存体系,根据本小组前期研究结果^[16],本实验按 $\text{Cu}^{2+}:\text{Pb}^{2+}:\text{Zn}^{2+}:\text{Cd}^{2+} = 6:12:3:3$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的比例用分析纯 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 配制 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的混合溶液。实验均在 $\text{pH} = 7$,温度为 25°C ,离子强度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (KNO_3),避光氮气保护条件下进行。实验操作为,分别称取 4 份 $<63\text{ }\mu\text{m}$ 的原状沉积物和去除有机质沉积物样品各 2 g 置于 2 组共 8 个 250 mL 锥形瓶中,向 2 组锥形瓶中分别加入 1%、3%、5% 和 10% 的富里酸(富里酸质量/风

干沉积物质量)并混合均匀;采用未加富里酸(0%)的沉积物样品作为对照组;向每个锥形瓶中添加 200 mL 的重金属混合溶液,在水浴恒温振荡器上于常温下振荡 48 h,离心获取上清液,即刻测定 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 含量。将上述离心后获得的沉积物烘干研磨,采用 Tessier 法分析各重金属的形态^[17]。 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的含量用 PE AA800 型原子吸收分光光度计测定;有机碳用重铬酸钾氧化法测定^[18];总酸性基用乙酸钙法测定^[19];羧基含量用氢氧化钡法测定^[19];酚羟基含量用差减法获得^[19]。实验过程中,分别在富里酸添加量为 0、1%、5% 时设置了平行实验,实验误差均 $<10\%$ 。

图形绘制和数据拟合均用 Origin 8.5 软件完成。

2 结果与讨论

2.1 富里酸对沉积物吸附重金属的影响

本研究所指的吸附率是被吸附剂吸附的吸附质量占吸附质总量的百分比(质量分数,下同);吸附率下降率是指两个吸附率相比较的差值;吸附率下降速率是指对不同添加量条件下的吸附率进行拟合

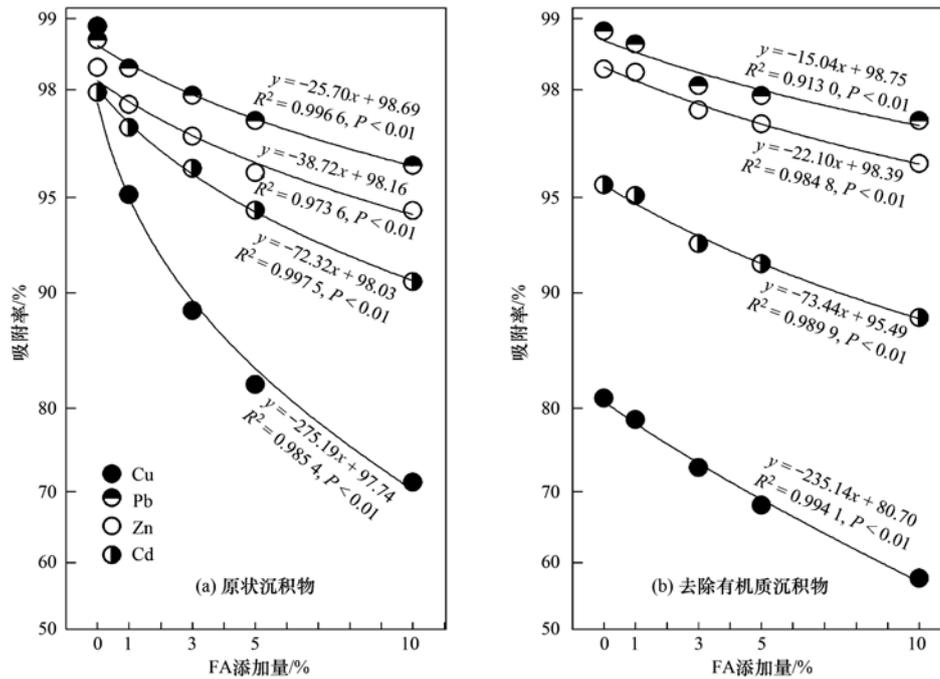


图 1 重金属吸附率的线性回归曲线

Fig. 1 Linear regression curves of heavy metal adsorption percentages

与未添加富里酸的原状沉积物相比,未添加富里酸的去除有机质沉积物对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附率分别降低了 17.85%、0.10%、0.03% 和 2.47%,揭示了有机质的去除对沉积物吸附重金属离子,特别是对亲有机元素 Cu^{2+} 的重要影响. 对比未添加富里酸的去除有机质沉积物与不同 FA 添加量的原状沉积物对重金属的吸附率下降率可知(表 2),沉积物对重金属离子的吸附率受有机质去除和富里酸添加的双重影响. 富里酸添加量为 1% 和 3% 时,有机质的去除是影响 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附率下降的主要因素;添加量为 5% 和 10% 时,富里酸的添加是影响 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附率下降的主要因素; Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 吸附率主要受富里酸添加的影响. 综合上述,随添加量的增加,富里酸逐渐成为影响重金属离子吸附率下降的主要原因.

有机质结构的最大特点是呈蜂窝状,比表面积大,表面含有大量配位基,常与矿物颗粒结合并在矿

所得的线性回归曲线的斜率.

实验结果表明,随 FA 添加量的增加,2 种沉积物中 Cu^{2+} 的吸附率均急剧下降(图 1),由回归方程斜率可得 $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ 的吸附率下降速率序列;原状沉积物中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附率下降速率高于去除有机质沉积物, Cd^{2+} 的吸附率下降速率略低于去除有机质沉积物.

物表面形成单层或三维有机层黏附在矿物颗粒的一些点位上^[20]. 沉积物去除有机质后,失去部分吸附点位,专性吸附能力减弱,腐殖质以有机颗粒及有机膜包覆形式与黏土矿物、氧化物等结合形成的有机胶体和有机-无机复合胶体明显减少^[21, 22]. 研究表明,与原状沉积物相比,去除有机质沉积物的比表面积由 $18.43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 减小至 $8.90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容由 $0.0063 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 减小至 $0.0019 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径由 3.81 nm 减小至 3.54 nm (表 1). 有机质的去除及沉积物表面微观结构特征决定了其对重金属离子的吸附能力.

测试结果表明,富里酸的总酸性基含量为 $13.53 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 羧基含量 $4.88 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 酚羟基含量 $9.05 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. 富里酸通过配位交换、范德华力、静电应力、疏水作用、离子交换及阳离子键桥等作用吸附在沉积物的黏土矿物上^[23], 形成黏土矿物-富里酸复合物. 重金属离子能把一些原来结

表 2 未添加富里酸的去除有机质沉积物与不同富里酸添加量的原状沉积物对重金属吸附率的下降率

Table 2 Descend range of adsorption of heavy metals by sediment without organic matter and FA and original sediments with different FA addition amounts

项目	Cu ²⁺ /%	Pb ²⁺ /%	Zn ²⁺ /%	Cd ²⁺ /%
去除有机质沉积物 0% FA 添加量	17.85	0.10	0.03	2.47
原沉积物 1% FA 添加量	3.81	0.39	0.67	0.75
原沉积物 3% FA 添加量	10.14	0.86	1.40	1.91
原沉积物 5% FA 添加量	16.49	1.39	2.49	3.49
原沉积物 10% FA 添加量	27.71	2.62	3.92	7.24

合不稳定的有机-无机黏土矿物复合体(以氢键或范德华力结合)拆开,也能与吸附在矿物上的天然有机质中的羧基、酚羟基等官能团形成配合物^[24]。三相体系中重金属离子的吸附不仅是自由重金属离子在矿物表面吸附的结果,也是重金属离子与吸附在矿物表面的富里酸络合作用的结果^[25,26]。

因此,当向体系中添加富里酸时,活性基团通过络合作用与沉积物“争夺”金属离子,形成富里酸-金属络合物^[21,27];与此同时,富里酸也可吸附于黏土矿物的表面和层间,与黏土矿物反应形成稳定性和性质不同的络合物,与金属离子“争夺”沉积物上的吸附点位^[28]。尽管随富里酸添加量的增加,2种沉积物中4种重金属离子均表现吸附率下

降的趋势,但在相同富里酸添加量的条件下,因有机质的去除,去除有机质沉积物中羧基和羟基等活性基团的含量低于原状沉积物,从而使去除有机质沉积物对 Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 等亲有机元素的吸附量明显低于原状沉积物。

竞争系数^[16]是指参与竞争的某组分单位初始浓度的吸附量占有所有竞争位组分单位初始浓度吸附量总和的比值,计算公式如下:

$$K_c = \frac{A_i/c_i}{\sum_{i=1}^n A_i/c_i} \quad (1)$$

式中, K_c 为重金属元素 i 的吸附竞争系数; A_i 为重金属元素 i 的平衡吸附量, c_i 为重金属元素 i 的初始浓度。在同一体系中,所有竞争组分 K_c 的和为 1。

计算结果表明,去除有机质后 Cu²⁺ 的竞争吸附系数明显降低, Pb²⁺、Zn²⁺ 明显增加(图 2),并总体表现为 Pb²⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺ 的竞争吸附系数序列。由于元素地球化学亲和性的差异性,有机质的去除及富里酸的添加对 Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附率影响较大,对 Pb²⁺ 和 Zn²⁺ 的吸附率总体影响较小。

另外,随富里酸添加量的增加,体系的 pH 逐渐减小, H⁺ 浓度逐渐增高, H⁺ 对重金属离子的竞争作用逐渐增强,这可能是富里酸对沉积物吸附重金属有明显抑制作用的原因之一。

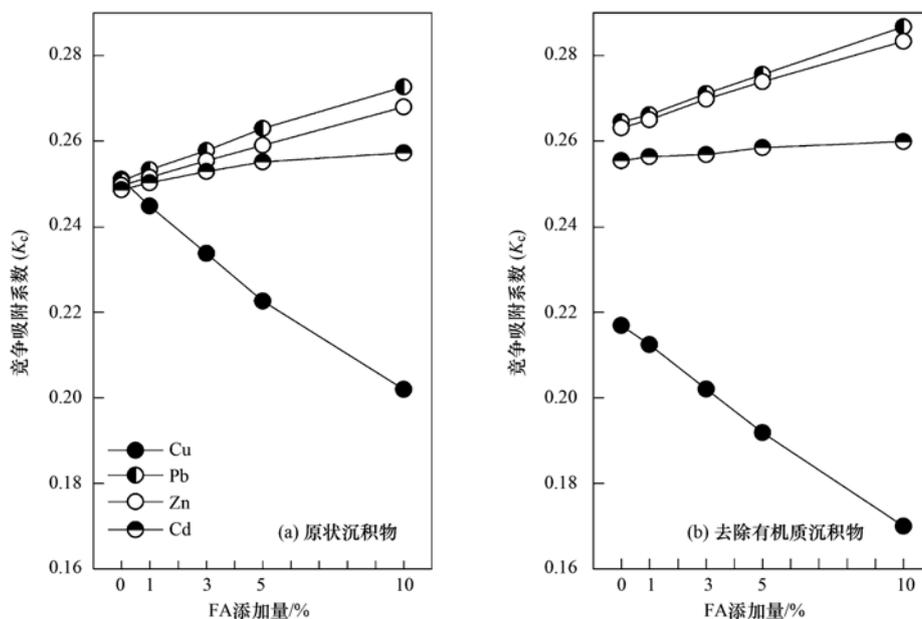


图 2 竞争吸附系数曲线

Fig. 2 The K_c curves with different FA addition amounts

2.2 富里酸对重金属形态分布的影响

与沉积物背景值相比(图 3),无富里酸添加的沉积物反应后, Cu 主要向碳酸盐结合态(bound to

carbonates, Carb) 和有机硫化物结合态(bound to organic matter, OM)转化; Pb 主要向碳酸盐结合态转化; Zn 主要向碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合

态(bound to iron and manganese oxides, Fe/Mn-Ox)转化; Cd 主要向可交换态(exchangeable, EXC)和碳酸盐结合态转化. 因 Cd 具有较强的主极化能力, 能被胶体溶液强烈吸附, 故 Cd 在黏土和碳酸盐中含

量较高^[29]. 此外, 本小组前期关于吸附对重金属形态转化的影响实验研究成果表明^[16], 吸附作用过程中, Cd 主要向可交换态和碳酸盐结合态转化, 与本研究的结果一致.

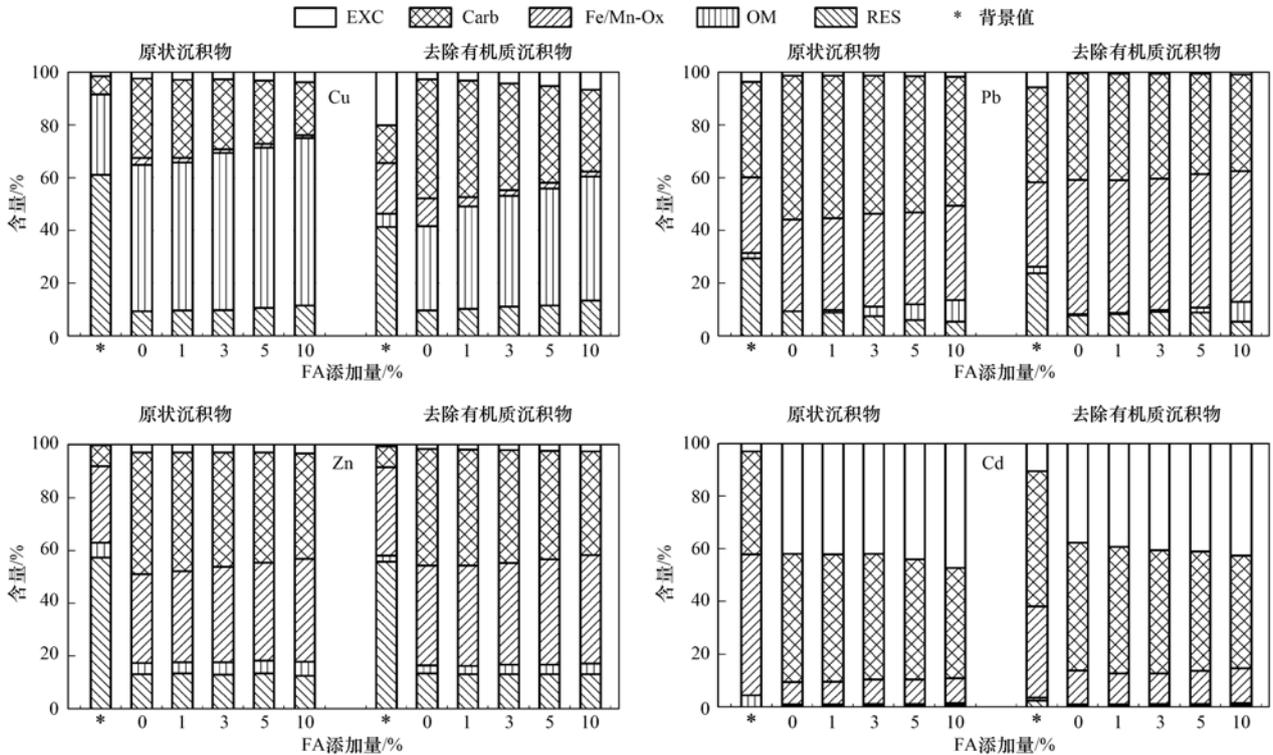


图3 富里酸对沉积物中重金属形态分布的影响

Fig. 3 Effect of FA addition on the form distribution of heavy metals in sediments

总体上,随富里酸添加量的增加,原状沉积物和去除有机质沉积物中 Cu 的可交换态、有机硫化物结合态和残渣态(residual, RES)的百分含量(质量分数,下同)均逐渐增加(图3),碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态的百分含量均逐渐减小; Pb 的可交换态和有机硫化物结合态的百分含量均逐渐增加,碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态的百分含量均逐渐减小; Zn 的铁锰氧化物结合态和有机硫化物结合态的百分含量均逐渐增加,碳酸盐结合态和残渣态的百分比含量均逐渐减小,可交换态几无变化; Cd 的可交换态、铁锰氧化物结合态和有机硫化物结合态均逐渐增加,碳酸盐结合态的百分含量逐渐减小,残渣态变化不大.

Cu 和 Cd 的可交换态百分含量随富里酸添加量的增加明显增加, Pb 和 Zn 的可交换态百分含量变化不大. 富里酸为溶解性有机质,分子量较低,易与金属离子形成溶解性络合物,随体系中富里酸含量的增加,溶解性络合物逐渐增加,从而可交换态金属的含量逐渐增加.

随富里酸添加量的增加,2种沉积物中 Cu、Pb、Zn、Cd 的碳酸盐结合态百分含量显著降低(表3), Cu 的铁锰氧化物结合态百分含量也逐渐降低. 富里酸的加入增加了体系中 H^+ 浓度,根据软硬酸碱理论, H^+ 属于硬酸, CO_3^{2-} 属于硬碱,金属离子属于交界酸,根据“硬亲硬,软亲软”的结合规律, H^+ 比金属离子更易与碳酸根反应,反应生成的化合物也更稳定,即 H^+ 能够置换碳酸盐结合态金属,使碳酸盐结合态金属从沉积物中释放出来;此外,富里酸本身亦可作为配位体配合碳酸盐中的重金属,从而导致碳酸盐结合态的溶解;氢质子和富里酸共同作用的结果,导致碳酸盐结合态金属含量随富里酸添加量的增加而减少. 同理, H^+ 能够置换出铁锰氧化物结合的金属离子,有利于堵塞在铁锰氧化物颗粒中的金属的溶出. 此外,随富里酸添加量的增加, Zn 的铁锰氧化物结合态百分含量则逐渐升高,可能是由于铁锰氧化物对 Zn 的富集能力明显强于其他3种金属离子^[30],随富里酸添加量的增加,其它重金属离子铁锰氧化物结合态的减少为 Zn 在铁锰氧化

表 3 重金属各形态百分含量与富里酸添加量的相关性分析¹⁾

Table 3 Correlation analysis between percentages of different heavy metals fractions and FA addition amounts

项目	原状沉积物					去除有机质沉积物				
	EXC	Carb	Fe/Mn-Ox	OM	RES	EXC	Carb	Fe/Mn-Ox	OM	RES
Cu	0.980 **	-0.991 **	-0.740	0.965 **	0.999 **	0.989 **	-0.995 **	-0.625	0.878 *	0.994 **
Pb	0.935 *	-0.994 **	0.757	0.970 **	-0.949 *	0.977 **	-0.976 **	-0.814	0.944 *	-0.657
Zn	0.655	-0.969 **	0.977 **	0.963 **	-0.617	0.997 **	-0.991 **	0.979 **	0.968 **	-0.416
Cd	0.967 **	-0.991 **	0.935 *	0.974 **	0.578	0.942 *	-0.997 **	0.557	0.993 **	0.920 *

1) $n=5$; * 表示 $P<0.05$, ** 表示 $P<0.01$

物上的吸附提供了吸附位点。

4 种重金属的有机硫化物结合态的百分含量与富里酸添加量成显著正相关关系(表 3), 其中, Cd 有机硫化物结合态的百分含量最低, 随富里酸添加量增加而增加的幅度最小, 这可能与 Cd 的亲有机性较弱有关^[28]。

2.3 有机质对重金属形态分布的影响

与原状沉积物的对照组相比(图 4), 去除有机质沉积物的对照组中 Cu 的可交换态百分含量略有增加, Pb、Zn、Cd 的可交换态百分含量不同程度降低; Cu 的碳酸盐结合态含量增加, Pb 的碳酸盐结合态含量减小, Zn 和 Cd 的碳酸盐结合态含量没有明显变化; 4 种重金属的铁锰氧化物结合态百分含量均不同程度增加; Cu 和 Zn 的有机硫化物结合态百分含量有所减少, Pb 的有机硫化物结合态百分含量略有增加, Cd 的有机硫化物结合态没有明显变化; Pb 的残渣态百分含量略有降低, Cu、Zn、Cd 的残渣态百分含量无明显变化。

一般认为, 用双氧水去除的有机质为易氧化态有机质, 故去除有机质后沉积物中有机质会有残余(见表 1)。因残余有机质中溶解性有机质的含量较原有机质少, 与金属离子形成的溶解性金属络合物含量亦相应减少, 故可导致可交换态金属的百分含量减少。因 Cu 具有极强的亲有机性, 其可交换态 Cu 的绝对含量几乎未变, 由于去除有机质沉积物对 Cu 吸附量的减少使可交换态 Cu 的百分含量增加。残余有机质对金属离子的吸附能力相对较小, 铁锰氧化物对金属离子的吸附作用相对增强, 所以铁锰氧化物结合态金属的百分含量增加。由于有机硫化物结合态 Cu 的含量大幅减小, 无法与有机硫化物结合的 Cu 转而被碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态吸附, 又因碳酸盐对 Cu 的作用强于铁锰氧化物^[31], 从而使碳酸结合态 Cu 的含量增加, 其他金属离子的碳酸盐结合态不变甚至减少。残余有机质对金属离子有一定的吸附能力, 但吸附能力较原有机质弱, 因而去除有机质沉积物中有机硫化物结合态

金属虽然降低, 但仍有部分含量。Pb 的有机硫化物结合态略有升高, 可能与 Pb 的竞争吸附系数(图 2)较大及 Pb 的亲疏性有关。

与对照组相比, 富里酸添加量为 10% 时, 原状沉积物和去除有机质沉积物中 Cu 的可交换态和有机硫化物结合态的百分比含量均增加, 但以去除有机质沉积物增加幅度为大; 碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态的百分含量均降低, 但以去除有机质沉积物降低幅度为大。Pb 的可交换态和有机硫化物结合态的百分比含量均增加, 碳酸盐结合态的百分含量均降低, 但 2 种沉积物中增加和降低的幅度相差不大; 原状沉积物中铁锰氧化物结合态的百分含量几无变化, 但去除有机质沉积物中铁锰氧化物结合态百分含量的降低幅度较大。Zn 的可交换态、铁锰氧化物结合态和有机硫化物结合态的百分含量均增加, 碳酸盐结合态的百分比含量均降低, 但 2 种沉积物中增加和降低的幅度相差不大。Cd 的可交换态和铁锰氧化物结合态的百分含量均增加, 但 2 种沉积物中增加和降低的幅度相差不大。

计算结果(表 4)表明, 4 种重金属离子在可交换态和碳酸盐结合态的富集程度表现为 $Cd \gg Pb > Zn > Cu$, 故 Cd 和 Pb 的潜在生态风险较大。与原状沉积物相比, Cu 在可交换态和碳酸盐结合态的富集明显增加, Pb、Zn、Cd 在可交换态和碳酸盐结合态的富集不同程度降低。与对照组相比, 添加 10% 富里酸的沉积物中, 4 种重金属在可交换态和碳酸盐结合态的富集均明显降低, 这与添加富里酸后沉积物对重金属的吸附率降低有关, 即添加富里酸改变了沉积物的理化性质, 使较活泼的可交换态和碳酸盐结合态金属与富里酸结合, 形成溶解性高的络合物, 从而增加了重金属的迁移性。

综上所述, 有机质对重金属的影响具有多面性, 一方面, 有机质对重金属有一定的滞留作用; 另一方面, 有机质中的活性组分, 尤其是富里酸能增加重金属的迁移性。

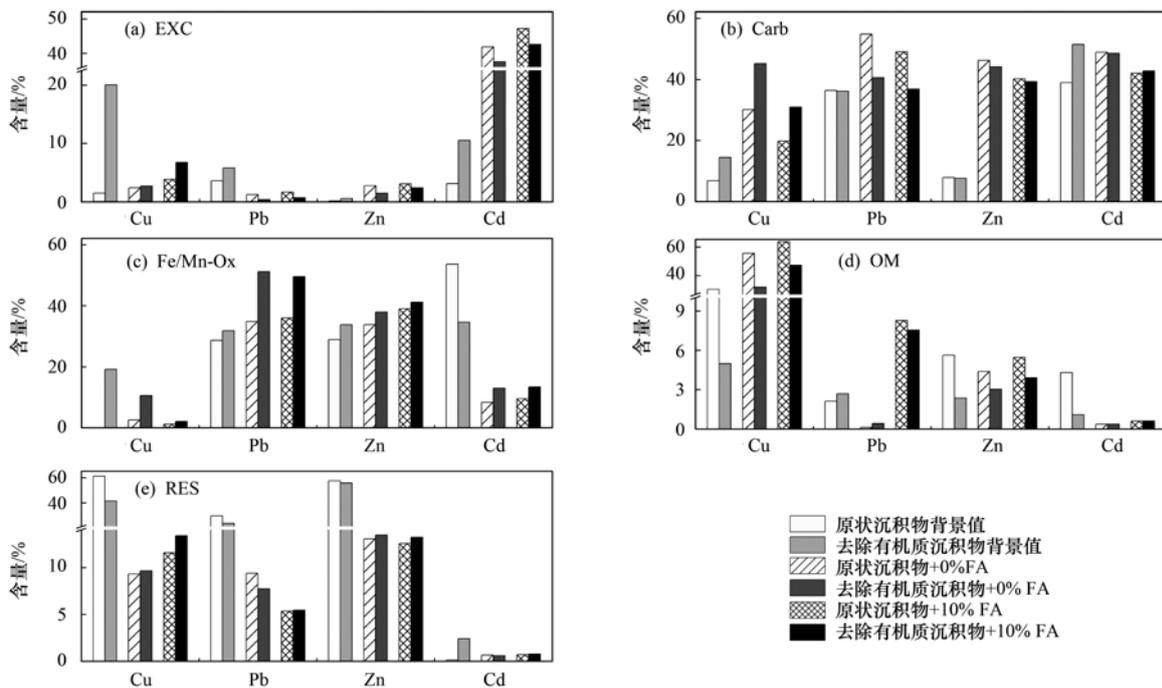


图 4 0%和10%FA添加量的沉积物中重金属各形态含量

Fig. 4 Percentages of each fractions of heavy metal in sediments with 0% and 10% FA addition

表 4 重金属形态的前两态和

Table 4 Sum of the first two fractions of heavy metals

项目	Cu/%		Pb/%		Zn/%		Cd/%	
	0 ¹⁾	10 ¹⁾	0	10	0	10	0	10
前两态和								
原状沉积物	32.45	23.70	55.86	40.79	48.92	43.09	90.66	86.09
去除有机质沉积物	47.74	37.54	50.50	37.48	45.67	41.72	89.19	85.30

1)FA添加量/%,余同

3 结论

(1)实验条件范围内,有机质的去除和富里酸的添加对沉积物吸附重金属均有一定影响.未添加富里酸条件下,有机质的去除对Cu²⁺影响最大,可导致沉积物对Cu²⁺的吸附率下降17.85%;随富里酸添加量的增加,原状沉积物和去除有机质沉积物对重金属离子的吸附率均逐渐降低,下降速率表现为Cu²⁺ >> Cd²⁺ > Zn²⁺ > Pb²⁺;当添加量超过5%时,富里酸是影响重金属离子吸附率下降的主导因素.

(2)随富里酸添加量的增加,原状沉积物和去除有机质沉积物中重金属的形态分布均有明显变化.添加富里酸增加了体系中H⁺的浓度,H⁺能够置换碳酸盐结合态金属,使碳酸盐结合态金属从沉积物中释放出来,从而导致重金属的碳酸盐结合态均与富里酸添加量呈显著负相关;重金属的有机硫化物结合态百分含量与富里酸添加量呈显著正相

关,其中,Cd因亲有机性较弱,其有机硫化物结合态的百分含量最低且变化幅度最小.

参考文献:

[1] Pekey H, Karakaş D, Ayberk S, et al. Ecological risk assessment using trace elements from surface sediments of Izmit Bay (Northeastern Marmara Sea) Turkey[J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 48(9-10): 946-953.

[2] Borůvka L, Drábek O. Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils[J]. Plant Soil Environment, 2004, 50(8): 339-345.

[3] 翟莹雪,魏世强.土壤富里酸对铅的吸附作用与影响因素的研究[J].农业环境科学学报,2010,29(增刊):127-131.

[4] Weng L P, Temminghoff E J M, Lofts S, et al. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(22): 4804-4810.

[5] Xiong J, Koopal L K, Tan W F, et al. Lead binding to soil fulvic and humic acids: NICA-Donnan modeling and XAFS spectroscopy[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(20): 11634-11642.

[6] Vetrova O V, Konovalov K B, Gavrilenko M A. Application of

- humic sorbents for Pb^{2+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} ions preconcentration from aqueous solutions[J]. *Procedia Chemistry*, 2014, **10**: 120-126.
- [7] Jansen S, Paciolla M, Ghabbour E, *et al.* The role of metal complexation in the solubility and stability of humic acid[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 1996, **4**(3): 181-187.
- [8] Tipping E, Rey-Castro C, Bryan S E, *et al.* Al (III) and Fe (III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, **66**(18): 3211-3224.
- [9] Sekaly A L R, Mandal R, Hassan N M, *et al.* Effect of metal/fulvic acid mole ratios on the binding of Ni (II), Pb (II), Cu (II), Cd (II), and Al (III) by two well-characterized fulvic acids in aqueous model solutions[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, **402**(1-2): 211-221.
- [10] Olu-Owolabi B I, Popoola D B, Unuabonah E I. Removal of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by bentonite clay modified with binary mixture of goethite and humic acid[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2010, **211**(1-4): 459-474.
- [11] Donisa C, Mocanu R, Steinnes E. Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic acid fractions in natural soils[J]. *Geoderma*, 2003, **111**(1-2): 75-84.
- [12] Gngr E B , Bekblet M. Zinc release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption[J]. *Geoderma*, 2010, **159**(1-2): 131-138.
- [13] 翟莹雪, 魏世强. 土壤富里酸对镉的吸附特征与影响因素的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2006, **25**(5): 1208-1211.
- [14] 文启孝. 土壤有机质研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1984.
- [15] 焦文涛, 蒋新, 余贵芬, 等. 土壤有机质对镉在土壤中吸附-解吸行为的影响[J]. *环境化学*, 2006, **24**(5): 545-549.
- [16] Fan Q Y, He J, Xue H X, *et al.* Competitive adsorption, release and speciation of heavy metals in the Yellow River sediments, China[J]. *Environmental Geology*, 2007, **53**(2): 239-251.
- [17] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844-851.
- [18] F-HZ-DZ-TR-0046, 土壤-有机质的测定——重铬酸钾氧化外加热法[S].
- [19] Schnitzer M, Gupta U C. Determination of acidity in soil organic matter[J]. *Soil Science Society Proceedings*, 1965, **29**(3): 274-277.
- [20] Pignatello J J. Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998, **76-77**: 445-467.
- [21] 白庆中, 宋燕光, 王晖. 有机物对重金属在粘土中吸附行为的影响[J]. *环境科学*, 2000, **21**(5): 64-67.
- [22] 李璐娟, 夏建国, 刘朗. 紫色土有机质对团聚体吸附-解吸 Pb^{2+} 的影响[J]. *生态学杂志*, 2014, **33**(5): 1274-1283.
- [23] Greenland D J. Interactions between humic and fulvic acids and clays[J]. *Soil Science*, 1971, **111**(1): 34-41.
- [24] Stumm W. *Chemistry of the solid-water interface* [M]. New York: Wiley, 1992.
- [25] 余贵芬, 蒋新, 吴泓涛, 等. 镉铅在粘土上的吸附及受腐殖酸的影响[J]. *环境科学*, 2002, **23**(5): 109-112.
- [26] Saito T, Koopal L K, Nagasaki S, *et al.* Analysis of copper binding in the ternary system Cu^{2+} /humic acid/goethite at neutral to acidic pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(13): 4886-4893.
- [27] 许中坚, 刘广深, 刘维屏. 土壤中溶解性有机质的环境特性与行为[J]. *环境化学*, 2003, **22**(5): 427-433.
- [28] 黎秉铭. 有机质和粘土矿物在环境地球化学研究中的意义[J]. *环境保护*, 1984, (11): 14.
- [29] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. *元素地球化学* [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [30] 赵兴敏, 花修艺, 付尧, 等. Pb, Cu 和 Zn 在自然水体生物膜中铁/锰氧化物等组分上的富集规律[J]. *高等学校化学学报*, 2006, **27**(9): 1645-1649.
- [31] 赵蓉, 倪晋仁, 张岚, 等. 碳酸盐对铜离子在黄土中吸持及形态影响的实验研究 [J]. *环境化学*, 2002, **21**(4): 349-355.

CONTENTS

Development and Performance Evaluation of a Supramicron Particle Generation System for Aerosol Instrument Calibration	CHEN Xiao-tong,JIANG Jing-kun,DENG Jian-guo, <i>et al.</i> (789)
Establishment of Assessment Method for Air Bacteria and Fungi Contamination	ZHANG Hua-ling, YAO Da-jun, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (795)
Chemical Characteristics and Sources of Atmospheric Carbonyls During the 2014 Beijing APEC	HE Xiao-lang, TAN Ji-hua, GUO Song-jun, <i>et al.</i> (801)
Different Air Pollution Situations of O ₃ and PM _{2.5} During Summer in Beijing	WANG Zhan-shan, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (807)
Aerosol Optical Properties in the Northern Suburb of Nanjing During Haze Days in January 2013	WANG Li-peng, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (816)
A Numerical Study of Typical Heavy Air Pollution Episode of PM _{2.5} in Shanghai	CHANG Lu-yu, XU Jian-ming, ZHOU Guang-qiang, <i>et al.</i> (825)
Indoor Deposition Flux, Seasonal Variations and Human Exposure Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers in Xiamen, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, CHEN Hai-ming, <i>et al.</i> (834)
Nitric Oxide Removal with a Fe-TiO ₂ /PSF Hybrid Catalytic Membrane Bioreactor	LI Bao-ren, CHEN Zhou-yang, WANG Jian-bin, <i>et al.</i> (847)
Potential Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen in the Discharge Outlets of Sewage Treatment Plants Around the Jiaozhou Bay	KONG Xiu-jun,ZHANG Peng,YANG Nan-nan, <i>et al.</i> (854)
Inversion Model and Daily Variation of Total Phosphorus Concentrations in Taihu Lake Based on GOCI Data	DU Cheng-gong, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (862)
Temporal and Spatial Distribution of Environmental Factors and Phytoplankton During Algal Bloom Season in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	ZHOU Chuan, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (873)
Three-dimensional Fluorescence Spectral Characteristics of Different Molecular Weight Fractionations of Dissolved Organic Matter in the Water-level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas	CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (884)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes in Water from Yellow River in Henan Section	FENG Jing-lan, XI Nan-nan, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (893)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in Surface Soil in Karst Underground River Basin	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (900)
Effects of Long-term Different Tillage Methods on Mercury and Methylmercury Contents in Purple Paddy Soil and Overlying Water	WANG Xin-yue, TANG Zhen-ya, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (910)
Speciation and Risk Characteristics of Heavy Metals in the Sediments of the Yangtze Estuary	YIN Su, FENG Cheng-hong, LI Yang-yang, <i>et al.</i> (917)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrient and Heavy Metals in Surface Sediments from Lake Gehu in Southern Jiangsu Province, China	XIONG Chun-hui, ZHAGN Rui-lei, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (925)
Characteristics of Deposited Sediment and Assessment of Heavy Metals in Typical Tributaries Bay Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	WANG Yong-yan, WEN An-bang, SHI Zhong-lin, <i>et al.</i> (935)
Pollution Characteristics Analysis and Risk Assessment of Total Mercury and Methylmercury in Aquatic Products of the Haihe Stem River	TONG Yin-dong, ZHANG Wei, DENG Chun-yan, <i>et al.</i> (942)
Distribution and Content of Transferable Nitrogen in the Soil of Water Level Fluctuating Zones of Mainstream and Its Tributary of Three Gorges Reservoir Areas During the Dry Period	HE Li-ping, LIU Dan, YU Zhi-guo, <i>et al.</i> (950)
Effect of Soil and Dominant Plants on Mercury Speciation in Soil and Water System of Water-Level-Fluctuation Zone in the Three Gorges Area	LIANG Li, WANG Yong-min, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (955)
Runoff Pollution Experiments of Paddy Fields Under Different Irrigation Patterns	ZHOU Jing-wen, SU Bao-lin, HUANG Ning-bo, <i>et al.</i> (963)
Grain Size Distribution Characteristics of Suspended Particulate Matter as Influenced by the Apparent Pollution in the Eutrophic Urban Landscape Water Body	GONG Dan-yan, PAN Yang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (970)
Effect of Intermittent Aeration on Nitrogen Removal Efficiency in Vertical Subsurface Flow Constructed Wetland	WANG Jian, LI Huai-zheng, ZHEN Bao-chong, <i>et al.</i> (980)
Effect of Non-dissolved Quinone on Perchlorate Reduction by Strain GWF	ZHANG Yuan-yuan, GUO Yan-kai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (988)
Effects of UV Radiation on the Physicochemical Properties and Coagulation Properties of Humic Acid Solution	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (994)
Removal of Sulfate Ions from Aqueous Solution by Adsorption with Hydrotalcite-like Composite	GU Yi-bing, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (1000)
Effects of Fulvic Acid on Adsorption and Form Distribution of Heavy Metals on Sediments	LI Yu-qing, HE Jiang, LÜ Chang-wei, <i>et al.</i> (1008)
Rapid Synthesis of Metal Organic Framework and Its Adsorption Properties on Anionic Dyes	SUN De-shuai, LIU Ya-li, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (1016)
Adsorption Properties of Fluorine onto Fulvic Acid-Bentonite Complex	FANG Dun, TIAN Hua-jing, YE Xin, <i>et al.</i> (1023)
Influence of Three Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Adsorption of Phenanthrene in Purple Soil	XIE Li, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1032)
Adsorptive Stabilization of Soil Cr(VI) Using HDTMA Modified Montmorillonite	JIANG Ting-ting, YU Kai, LUO Qi-shi, <i>et al.</i> (1039)
Effects of Hydrothermal Treatment Time on the Transformations of N, P, K and Heavy Metals in Sewage Sludge	WANG Xing-dong, LIN Jing-jiang, LI Zhi-wei, <i>et al.</i> (1048)
Inhibition of Denitrification by Total Phenol Load of Coal Gasification Wastewater	ZHANG Yu-ying, CHEN Xiu-rong, WANG Lu, <i>et al.</i> (1055)
Element Sulfur Autotrophic Denitrification Combined Anaerobic Ammonia Oxidation	ZHOU Jian, HUANG Yong, LIU Xin, <i>et al.</i> (1061)
Changes of Microbial Community Structure in Activated Sludge Bulking at Low Temperature	DUAN Zheng-hua, PAN Liu-ming, CHEN Xiao-ou, <i>et al.</i> (1070)
Synergetic Inhibitory Effect of Free Ammonia and Aeration Phase Length Control on the Activity of Nitrifying Bacteria	SUN Hong-wei, LÜ Xin-tao, WEI Xue-fen, <i>et al.</i> (1075)
Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification of the Hypothermia Aerobic Denitrification Bacterium: <i>Arthrobacter arilaitensis</i>	HE Teng-xia, NI Jiu-pai, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1082)
Isolation, Identification and Nitrogen Removal Characteristics of a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Strain y3 Isolated from Marine Environment	SUN Qing-hua, YU De-shuang, ZHANG Pei-yu, <i>et al.</i> (1089)
Estimation of Topsoil Carbon Sequestration Potential of Cropland Through Different Methods: A Case Study in Zhuanglang County, Gansu Province	SHI Chen-di, XU Ming-xiang, QIU Yu-jie (1098)
Priming Effects of Soil Moisture on Soil Respiration Under Different Tillage Practices	ZHANG Yan, LIANG Ai-zhen, ZHANG Xiao-ping, <i>et al.</i> (1106)
Effects of Green Manure Intercropping and Straw Mulching on Winter Rape Rhizosphere Soil Organic Carbon and Soil Respiration	ZHOU Quan, WANG Long-chang, XIONG Ying, <i>et al.</i> (1114)
Heidaigou Opencast Coal Mine: Soil Enzyme Activities and Soil Physical and Chemical Properties Under Different Vegetation Restoration	FANG Ying, MA Ren-tian, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1121)
C, N, P, K Stoichiometric Characteristic of Leaves, Root and Soil in Different Abandoned Years in Loess Plateau	ZHANG Hai-dong, RU Hai-li, JIAO Feng, <i>et al.</i> (1128)
Soil Heavy Metal Spatial Distribution and Source Analysis Around an Aluminum Plant in Baotou	ZHANG Lian-ke, LI Hai-peng, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> (1139)
Mixture Leaching Remediation Technology of Arsenic Contaminated Soil	CHEN Xun-feng, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> (1147)
Performance of Electricity Generation and Feasibility of Discontinuous Power Supply of MFC by Using Pretreated Excess Sludge as Fuel	ZHAO Yan-hui, ZHAO Yang-guo, GUO Liang (1156)
Correlation of Persistent Free Radicals, PCDD/Fs and Metals in Waste Incineration Fly Ash	WANG Tian-jiao, CHEN Tong, ZHAN Ming-xiu, <i>et al.</i> (1163)
Effects of Eliminating Backward Production Capacities on Reduction of Dioxin Emissions in Key Industries	GENG Jing, LÜ Yong-long, REN Bing-nan, <i>et al.</i> (1171)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年3月15日 第37卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 3 Mar. 15, 2016

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