

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O ₃ 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, 李扬飏, 殷立峰, 沈珍瑶 (917)
巢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, 万金泉, 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非的影响	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, 余广伟, 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, 王秀朵, 赵乐军, 方乐琪 (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y3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)	

砷污染土壤复合淋洗修复技术研究

陈寻峰^{1,2,3}, 李小明^{1,2*}, 陈灿³, 杨麒^{1,2}, 邓琳静^{1,2}, 谢伟强^{1,2}, 钟宇^{1,2}, 黄斌^{1,2}, 杨伟强^{1,2}, 张志贝^{1,2}

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 长沙 410082; 3. 湖南省环境保护科学研究院, 长沙 410004)

摘要: 土壤砷污染问题日益严重, 淋洗法是修复砷污染土壤的一种有效方法. 本研究以砷污染土壤为研究对象, 通过批量振荡淋洗实验, 将 5 种常用淋洗剂进行组合复合淋洗, 探索最佳复合淋洗组合, 对淋洗前后土壤进行形态分析, 并通过 3 种不同污染程度土壤的修复效果比较, 研究复合淋洗的适用性. 结果表明, 复合淋洗效果优于单一淋洗效果, 能够很好地提高砷的去除率. 当采用 4 h 0.5 mol·L⁻¹ NaOH + 4 h 0.1 mol·L⁻¹ EDTA 进行复合二步淋洗时土壤砷的去除率从 66.73% 提高到 91.83%, 砷含量由 186 mg·kg⁻¹ 降至 15.2 mg·kg⁻¹, 为最佳淋洗组合. 其次, 研究结果还表明, 淋洗前后土壤中砷的形态发生改变, 有效态比例得到有效降低, 0.5 mol·L⁻¹ NaOH + 0.1 mol·L⁻¹ EDTA 适用于铝型砷含量较高的砷污染土壤, 0.5 mol·L⁻¹ OX + 0.5 mol·L⁻¹ NaOH 适用于铁型砷含量较高的砷污染土壤.

关键词: 砷污染; 土壤; 修复; 复合淋洗; 形态

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)03-1147-09 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.03.046

Mixture Leaching Remediation Technology of Arsenic Contaminated Soil

CHEN Xun-feng^{1,2,3}, LI Xiao-ming^{1,2*}, CHEN Can³, YANG Qi^{1,2}, DENG Lin-jing^{1,2}, XIE Wei-qiang^{1,2}, ZHONG Yu^{1,2}, HUANG Bin^{1,2}, YANG Wei-qiang^{1,2}, ZHANG Zhi-bei^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China; 3. Hunan Research Academy of Environment Sciences, Changsha 410004, China)

Abstract: Soil contamination of arsenic pollution has become a severely environmental issue, while soil leaching is an efficient method for remediation of arsenic-contaminated soil. In this study, batch tests were primarily conducted to select optimal mixture leaching combination. Firstly, five conventional reagents were selected and combined with each other. Secondly, the fractions were analyzed before and after the tests. Finally, to explore the feasibility of mixed leaching, three soils with different arsenic pollution levels were used to compare the leaching effect. Comparing with one-step washing, the two-step sequential washing with different reagents increased the arsenic removal efficiency. These results showed that the mixture of 4 h 0.5 mol·L⁻¹ NaOH + 4 h 0.1 mol·L⁻¹ EDTA was found to be practicable, which could enhance the removal rate of arsenic from 66.67% to 91.83%, and the concentration of arsenic in soil was decreased from 186 mg·kg⁻¹ to 15.2 mg·kg⁻¹. Furthermore, the results indicated that the distribution of fractions of arsenic in soil changed apparently after mixture leaching. Leaching process could significantly reduce the available contents of arsenic in soil. Moreover, the mixture of 0.5 mol·L⁻¹ NaOH + 0.1 mol·L⁻¹ EDTA could well decrease the arsenic concentration in aluminum-type soils, while the mixture of 0.5 mol·L⁻¹ OX + 0.5 mol·L⁻¹ NaOH could well decrease the arsenic concentration in iron-type soils.

Key words: arsenic-contaminated; soil; remediation; mixture leaching; fraction

在经济高速发展的同时,我国仍面临着严峻的土壤污染问题,其中,重金属污染是土壤污染中最重要的一个方面.在 2014 年公布的《全国污染土壤调查公报》^[1]中显示,全国土壤污染总的超标率为 16.1%,污染类型以无机型为主.其中,砷的点位超标率为 2.7%,在 8 种无机污染物中排名第 3 (镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌、镍).在 4 种不同土地利用类型土壤中,耕地、林地、草地的主要污染物均包含砷.目前,我国存在严重的砷污染问题,特别是湖南、内蒙古、贵州等矿区存在大面积的砷污染和砷

中毒问题^[2,3].据报道^[4],2013 年,湖北黄石市经济开发区发生“11.10”砷污染事件,砷污染物的随意排放,导致 49 名村民中毒.

砷是一种有毒且致癌的类金属元素,位列环境污染的五大毒物之一,在环境保护标准中,被列为第一类污染物^[5],土壤砷污染的治理刻不容缓.根据

收稿日期: 2015-08-06; 修订日期: 2015-10-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51378188,51478170); 国际科技合作专项(2012DFB30030-03,2013DFC91190)

作者简介: 陈寻峰(1991~),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤重金属污染控制技术, E-mail: sanhaobeixin@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xml@hnu.edu.cn

国内外的研究现状和实例修复经验^[6,7],修复砷污染土壤的途径主要有以下3种:一是改变土壤中砷的赋存状态,通过物理化学手段使重金属由活化态转化为稳定态,将砷钝化在土壤介质中,降低污染土壤中砷的活性和在环境中的迁移性以及生物可利用性;二是直接去除分离污染土壤中的砷,进而达到回收和降低土壤中砷的双重目的;三是通过修筑一定的阻隔设施将重金属污染土壤与外界环境隔断,从而限制污染土壤中重金属的迁移活动以降低环境风险.在众多土壤修复技术中,淋洗法修复由于其具有操作简单、周期短、修复效果好、无二次污染等特点,而成为当前土壤修复领域研究的热点^[8,9].土壤淋洗法是一个从污染土壤中去掉有机和无机污染物的过程,通过污染土壤和淋洗剂的高能量接触,包括物理和化学作用,实现污染物质的分离、隔离和无害化转变^[10].淋洗剂和淋洗方式的选择是淋洗技术的主要影响因素.

目前,关于砷污染土壤的淋洗修复技术国内外已有大量的研究^[11],比如 Zeng 等^[12]通过实验室浸泡实验研究几种酸和盐对砷污染土壤的萃取修复,发现 H_3PO_4 去除效果最好,砷去除率可达 22.85%, KH_2PO_4 是修复砷良好萃取剂. Alam 等^[13]通过对不同钾盐和钠盐对黄棕土壤中砷的提取效果研究,发现 K_3PO_4 的萃取效率最高,可到 40% 以上.唐敏等^[14]发现 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬酸在液固比为 $20 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 、萃取时间为 21 h 的最佳条件下,对砷污染土壤的去除率达到 70.58%. Oh 等^[15]在超临界条件下,当温度为 250°C 时 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 、EDTA、NaOH 萃取砷的效率分别为 75%~82%、78%~88%、74%~91%.单一的淋洗剂往往难以达到理想的淋洗效

果.吴烈善等^[16]通过土柱淋洗法采用 EDTA、柠檬酸、茶皂素进行复合淋洗,发现草皂素和柠檬酸复合时,土壤重金属 Zn、Pb、Cu 的去除率分别达到 58.66%、65.49%、82.77%.黄川等^[17]采用不同浓度的草酸和 EDTA 进行混合淋洗,发现采用 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸 + $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 在淋洗时间 6 h、液固比为 5:1 时能同时去除多种重金属,去除率明显高于单用草酸和 EDTA.伊雪等^[18]发现 EDTA 与柠檬酸最佳复配比为 1:1,且在液固比 5:1、 $t = 30 \text{ min}$ 搅拌强度为 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下,As 的洗脱率可达 11.72%.这些研究大多都集中在单一淋洗剂的比较以及淋洗条件的探索上,而对复合淋洗的研究却鲜见报道,特别是专门针对砷污染土壤的治理方面.本实验以砷污染土壤为研究对象,采用批量振荡淋洗的方法,在前期实验和研究基础上,选用 5 种常用的淋洗剂 (EDTA、NaOH、草酸、柠檬酸、 KH_2PO_4) 进行组合复合淋洗研究,以探索最佳淋洗组合,通过 3 种不同砷污染程度土壤的淋洗修复效果比较,研究复合淋洗的适用性,分析淋洗前后土壤中砷形态的变化,以期对砷污染土壤及其场地的修复治理提供理论依据和参考.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自湖南省某砷冶炼厂周边表层农田,采样深度 0~20 cm.土壤经自然风干,剔除石粒杂物后将其研磨过 20 目筛,用作淋洗实验用土.再取部分过 20 目筛土壤进一步研磨过 100 目筛,供土壤重金属全量分析.供试土壤的重金属含量及基本理化性质见表 1.

表 1 供试土壤基本理化性质及重金属含量

Table 1 Physical-chemical characteristics and heavy metal concentrations of the test soil

pH	CEC / $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	有机质 /%	As / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Pb / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Zn / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cu / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cr / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
6.63	12.63	6.24	186	59	76	46	84

1.2 振荡淋洗实验

1.2.1 单一淋洗剂对土壤的淋洗效果

在实验室条件下模拟振荡淋洗实验.本实验中,挑选出来源广泛、价格低廉的 5 种常用淋洗剂乙二胺四乙酸二钠 (Na_2EDTA , 简称 EDTA)、NaOH、草酸 (OX)、柠檬酸和磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 进行单一淋洗效果比较.根据前人实验研究及前期实验工作基础上^[19~21],设定 EDTA 初始

浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, NaOH、草酸、柠檬酸和 KH_2PO_4 初始浓度为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,液固比为 4:1,淋洗时间为 8 h.称取 50 g 过 20 目土壤于 500 mL 锥形瓶中,分别加入 200 mL 不同类型的淋洗剂: $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 ,用 4 号封口袋包扎封住锥形瓶口,以防止淋洗过程中淋洗液振荡溅出,置于 RH-Q 型全温振荡器中,在

室温条件下以 $220\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速振荡 8 h 后,静置,取出上清液过滤得淋洗废液,冷藏保存,以待后续测定,每个处理重复 3 次.

1.2.2 最佳复合淋洗组合筛选实验

将 1.2.1 节中所述 5 种淋洗剂进行两两组合复合淋洗,研究不同淋洗方式对砷去除效果的影响.共 30 组,分为 a、b、c 这 3 种系列,a、b 系列为复合二级淋洗,c 系列为混合淋洗液一级淋洗,具体组合方式见表 2,除 EDTA 浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 外,其余 4 种淋洗剂均为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,液固比 4:1,总淋洗时间为 8 h.

以 a1 为例,称取 50 g 过 20 目土壤于 500 mL 锥形瓶中,加入 200 mL $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 溶液,用 4 号封口袋包扎封住锥形瓶口,以防止淋洗过程中淋洗液振荡溅出,放入 RH-Q 型全温振荡器中,在室温

条件下以 $220\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速振荡 4 h,静置,固液分离后,再加入 200 mL $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,振荡淋洗 4 h,静置,收集两轮淋洗的淋洗废液,冷藏保存,以待后续测定,每个处理重复 3 次.其余 a、b 系列复合淋洗组合,其它实验步骤同上.

以 c1 为例,称取 50 g 过 20 目土壤于 500 mL 锥形瓶中,加入 200 mL $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 溶液和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的混合液(EDTA 与 NaOH 混合体积比为 1:1),用 4 号封口袋包扎封住锥形瓶口,以防止淋洗过程中淋洗液振荡溅出,置于 RH-Q 型全温振荡器中,在室温条件下以 $220\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速振荡 8 h 后,静置,取出上清液过滤得淋洗废液,冷藏保存,以待后续测定,每个处理重复 3 次.其余 c 系列复合淋洗组合,其它实验步骤同上.

表 2 复合淋洗组合

Table 2 Different combinations of washing reagents

编号	a	b	c
1	4 h EDTA + 4 h NaOH	4 h NaOH + 4 h EDTA	8 h EDTA 与 NaOH 混合液
2	4 h EDTA + 4 h OX	4 h OX + 4 h EDTA	8 h EDTA 与 OX 混合液
3	4 h EDTA + 4 h 柠檬酸	4 h 柠檬酸 + 4 h EDTA	8 h EDTA 与 柠檬酸混合液
4	4 h EDTA + 4 h KH_2PO_4	4 h KH_2PO_4 + 4 h EDTA	8 h EDTA 与 KH_2PO_4 混合液
5	4 h NaOH + 4 h OX	4 h OX + 4 h NaOH	8 h NaOH 与 OX 混合液
6	4 h NaOH + 4 h 柠檬酸	4 h 柠檬酸 + 4 h NaOH	8 h NaOH 与 柠檬酸混合液
7	4 h NaOH + 4 h KH_2PO_4	4 h KH_2PO_4 + 4 h NaOH	8 h NaOH 与 KH_2PO_4 混合液
8	4 h OX + 4 h 柠檬酸	4 h 柠檬酸 + 4 h OX	8 h OX 与 柠檬酸混合液
9	4 h OX + 4 h KH_2PO_4	4 h KH_2PO_4 + 4 h OX	8 h OX 与 KH_2PO_4 混合液
10	4 h 柠檬酸 + 4 h KH_2PO_4	4 h KH_2PO_4 + 4 h 柠檬酸	8 h 柠檬酸与 KH_2PO_4 混合液

1.2.3 不同砷污染土壤淋洗效果比较

选取 3 种不同程度的砷污染土壤 A、B、C, A 土壤取自湖南省某工业园区表层土壤(0~20 cm), B 土壤取自湖南省某矿业公司尾矿库下游表层土壤(0~20 cm), C 土壤取自湖南省某历史遗留铅锌选矿废水

污灌区表层土壤(0~20 cm). 3 种土壤处理同 1.1 节. 3 种土壤的基本理化性质及重金属含量见表 3.

筛选 1.2.2 节中淋洗效果最好的两组复合淋洗组合,以相同的方式处理 3 种不同程度的砷污染土壤,其余步骤同 1.2.2 节.

表 3 参比土壤的基本理化性质与重金属含量

Table 3 Physical-chemical characteristics and heavy metal concentrations of the reference soils

土壤	pH	CEC / $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	有机质 /%	As / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Pb / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Zn / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cu / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cr / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
A	7.06	10.42	7.94	41	84	95	36	105
B	8.20	8.91	8.46	470	1254	2148	21	32
C	7.45	9.34	13.16	767	1967	1086	91	102

1.3 砷形态分析实验

分析供试土壤与参比土壤(A、B、C)经两组最佳淋洗组合淋洗前后的形态变化.根据磷的分析方法改进而成的连续提取法测定砷的各个形态含量^[22,23].测定方法如下.

(1)称取过 100 目筛风干土样 0.5 g 于 100 mL 离心管中,加入 25 mL $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 溶液,放入

恒温水浴振荡器中,在 25°C 振荡($150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)0.5 h,然后将离心管放入离心机,以 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 3 min,倾出清液,过滤后收集待测,得交换态砷(A-As).

(2)用 25 mL 饱和 NaCl 溶液洗涤上步残渣 2 次,加入 25 mL $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4F 溶液,振荡 1 h,以 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 3 min,倾出清液,过滤后收集

待测,得铝型砷(Al-As)。

(3)用 25 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液,倒入上步残渣中振荡 2 h,静置 16 h,再振荡 2 h。此时土壤已高度分散,加入少量酸中和,以利于以 4 000 r·min⁻¹ 离心 5 ~ 15 min,倾出清液,过滤后收集待测,得铁型砷(Fe-As)。

(4)用 25 mL 饱和 NaCl 溶液洗涤上述残渣 2 次,加入 0.25 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 25 mL,同样温度下振荡 1 h,4000 r·min⁻¹ 离心 2 min,倾出清液,过滤后收集待测,得钙型砷(Ca-As)。

(5)总砷减去上述 4 种形态砷,即为残渣态砷(O-As)。

1.4 分析测定方法

土壤理化性质测定方法^[24]:pH 值使用玻璃电极法测定(SHKF-431 型 pH 计),有机质含量采用重铬酸钾氧化稀释热法测定,阳离子交换量采用乙酸铵交换法测定^[25]。土壤中总砷的含量采用 EPA3050B 方法(1996)消煮后待测,使用 AFS9700 型原子荧光光度计测定待测液中的 As; 土壤中重金属全量分析采用 HNO₃ + HClO₄ + HF 法消解土壤,火焰原子吸收分光光度法(AAnalyst700, Perkin-Elmer Inc, USA)测定。

2 结果与讨论

2.1 单一淋洗剂对土壤的淋洗效果

由图 1 可知,5 种淋洗剂均能不同程度地去除土壤中的砷,去除能力从强到弱依次为草酸、NaOH、EDTA、KH₂PO₄、柠檬酸。其中,草酸的淋洗效果最好,砷去除率为 75.27%,土壤砷含量从 186 mg·kg⁻¹降至 46 mg·kg⁻¹。NaOH 次之,砷去除率也达到 70% 以上,为 72.04%。柠檬酸的去除能力最差,为 60.22%。

不同的淋洗剂对土壤中砷的淋洗效果存在差异,这是由淋洗剂本身的化学性质及其与土壤基质和重金属等的作用机制不同造成的^[7]。草酸和柠檬酸都属于天然有机酸,对砷的去除是由于其本身为酸性物质,使土壤处于酸性环境,降低土壤的 pH 而促进了砷的解吸,并通过自身的络合作用达到去除砷的目的。同时,草酸能够还原土壤中的部分金属氧化物,从而提高土壤中砷的去除效果^[17],这也解释了草酸淋洗效果比同为天然有机酸的柠檬酸效果好的缘故,与尹雪等^[18]研究结果分析一致。NaOH 对砷的去除效果比较好,是因为它是强碱,使土壤中的砷在高 pH 条件下迁移能力得到加强,溶解污染

土壤中的矿物组成,通过离子交换作用发生解吸,淋洗出土壤中的砷^[26]。EDTA 是一种很强的螯合剂,能够和土壤溶液中的重金属离子形成稳定的螯合物,促进土壤颗粒中的重金属解吸,从而增强其去除能力^[27]。KH₂PO₄ 溶液呈弱酸性,能够在土壤上发生微弱的酸解作用,由于磷和砷属于同一主族,砷酸盐和磷酸盐在结构上晶型相同,均属于四面体,在土壤中都以阴离子形式存在,淋洗时 PO₄³⁻ 离子和砷酸根发生同晶交换,发生强烈的竞争吸附,从而将 As 置换出来^[28,29]。但单一的淋洗剂并不能使土壤中的砷含量满足国家三级标准(30 mg·kg⁻¹)。

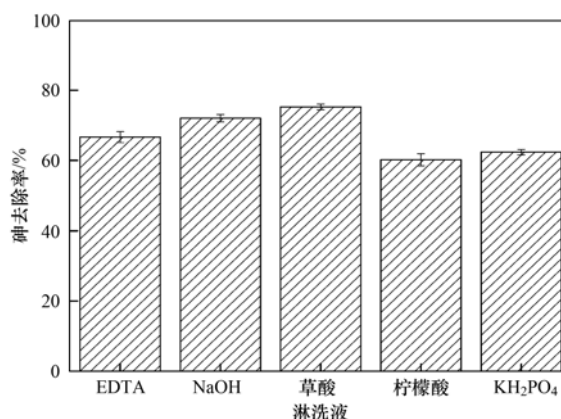


图 1 单一淋洗剂淋洗效果比较

Fig. 1 Effect of different washing reagents on the removal rate of As in soil

2.2 最佳复合淋洗组合筛选实验

由表 4 可以看出,复合二级淋洗较之前单一淋洗砷的去除率大部分都得到提高。EDTA 的最佳复合二级淋洗组合为 b1-NaOH + EDTA (砷去除率 91.83%),比单一 EDTA (砷去除率 66.67%) 淋洗效果提高了 25.12%; NaOH 的最佳复合二级淋洗组合同样为 b1-NaOH + EDTA (砷去除率 91.83%),比单一 NaOH (砷去除率 72.04%) 淋洗效果提高了 19.79%; OX 的最佳复合二级淋洗组合为 b5-OX + NaOH (砷去除率 90.91%),比单一 OX (砷去除率 75.27%) 淋洗效果提高了 15.64%; 柠檬酸的最佳复合二级淋洗组合为 b8-柠檬酸 + OX (砷去除率 84.46%),比单一柠檬酸 (砷去除率 60.22%) 淋洗效果提高了 24.24%; KH₂PO₄ 的最佳复合二级淋洗组合为 a10-柠檬酸 + KH₂PO₄ (砷去除率 81.13%),比单一 KH₂PO₄ (砷去除率 62.37%) 淋洗效果提高了 18.76%。复合二级淋洗顺序是影响淋洗效果的一个重要因素,不同的淋洗顺序,土壤中的砷的去除效果也不同。可见,利用不同淋洗剂对砷去除能力的差异进行组合,能够弥补单一淋洗剂的不

足,达到提高去除率的目的,这与黄川等^[17]、董汉英等^[30]研究结果类似。

由表 4 还可看出,除个别淋洗组合外(c2-EDTA 与 OX 混合液、c6-EDTA 与 KH₂PO₄ 混合液)复合一级淋洗普遍比复合二级淋洗效果差,但较单一淋洗砷的去除率有一定程度的提高。c7-NaOH + KH₂PO₄ 组合砷去除率仅为 54.84%,低于两种淋洗剂单一淋洗效果,是由于 KH₂PO₄ 溶液呈弱酸性,与 NaOH 强碱溶液发生中和反应, KH₂PO₄ 的酸解作用和 NaOH 的溶解作用减弱,对砷的解吸表现出弱的拮抗作用,从而使去除砷能力下降。其余复合一级淋洗效果相比于单一淋洗效果有所提高。c2-EDTA 与 OX 混合液、c6-EDTA 与 KH₂PO₄ 混合液两种复合一级淋洗之所以比单一和复合二级淋洗效果好,是由于 EDTA 淋洗原理主要是 EDTA 上的羧基发生脱氢反应,使 EDTA 和重金属离子之间形成稳定的五环结构,即形成稳定的螯合物,使重金属离子从土壤中解吸出来;而 OX 和 KH₂PO₄ 是酸性溶液,混合液

处于酸性环境下更有利于 EDTA 羧基的脱氢反应,从而增强其淋洗效果^[31,32]。

综合分析来知,复合淋洗组合 b1-NaOH + EDTA 淋洗效果最好,土壤中砷降至 15.2 mg·kg⁻¹,砷去除率达到最高的 91.83%,为最佳复合淋洗组合。其次为 b5-OX + NaOH 组合,砷的去除率为 90.91%,淋洗后土壤中砷含量为 16.9 mg·kg⁻¹。以上两种组合均使土壤中的砷含量低于 30 mg·kg⁻¹,达到土壤环境质量三级标准(1995)。b1 组合淋洗效果最好,可能有以下 3 种原因:①先用 NaOH 淋洗土壤,可以溶解土壤中的矿物组成使土壤中的砷在高 pH 条件下迁移能力得到加强,并通过离子交换作用发生解吸,淋洗出土壤中的砷;②土壤中的砷在高 pH 环境下迁移能力加强,更易被第二淋洗液 EDTA 淋洗出来;③二次淋洗时,EDTA 通过其对金属盐的溶解作用,进一步促进土壤颗粒中剩余砷的解吸,并和土壤溶液中被 NaOH 解析出来的砷离子发生螯合反应,从而增强其去除能力。

表 4 复合淋洗组合

Table 4 Combination of washing reagents								
复合淋洗组合	去除量 /mg·kg ⁻¹	去除率 /%	复合淋洗组合	去除量 /mg·kg ⁻¹	去除率 /%	复合淋洗组合	去除量 /mg·kg ⁻¹	去除率 /%
a1	133.99	72.04	b1	170.80	91.83	c1	147.70	79.41
a2	137.99	74.19	b2	148.00	79.57	c2	156.41	84.09
a3	133.01	71.51	b3	143.60	77.20	c3	134.61	72.37
a4	136.00	73.12	b4	125.00	67.20	c4	141.00	75.81
a5	158.01	84.95	b5	169.10	90.91	c5	155.40	83.55
a6	151.00	81.18	b6	131.00	70.43	c6	154.49	83.06
a7	127.00	68.28	b7	112.00	60.22	c7	102.00	54.84
a8	153.51	82.53	b8	157.10	84.46	c8	149.00	80.11
a9	149.00	80.11	b9	148.00	79.57	c9	149.00	80.11
a10	150.90	81.13	b10	118.00	63.44	c10	134.00	72.04

2.3 不同砷污染土壤淋洗效果比较

采用 Muller^[33]提出的地积累常数(I_{geo}),反映外源重金属的富集程度^[34]。 I_{geo} 的计算公式为:

$$I_{geo} = \log_2 [C_i / (k \times B_i)]$$

式中, C_i 代表沉积物中某一重金属的实际含量(mg·kg⁻¹);常数 k 为造岩运动可能引起的背景值变动而取的系数,此处取 1; B_i 为当地该元素的地球化学背景值,即参比值。根据 I_{geo} 的计算结果,重金属的污染程度共分为 7 级(0~6 级)^[35],具体如表 5 所示。湖南省砷的背景值为 18.6 mg·kg⁻¹^[36],经计算可得土壤 A 砷的 I_{geo} 为 1.14,污染程度为中度;土壤 B 砷的 I_{geo} 为 4.66,污染程度为强-极强;土壤 C 砷的 I_{geo} 为 5.36,污染程度为极强;原实验土壤砷的 I_{geo} 为 3.32,污染程度为中强度。

表 5 地积累指数与污染程度分级

Table 5 Index of geoaccumulation and classification of pollution degree		
I_{geo}	级数	污染程度
≤0	0	无
0~1	1	无-中度
1~2	2	中度
2~3	3	中-强度
3~4	4	强度
4~5	5	强-极强
>5	6	极强

不同砷污染土壤复合淋洗结果如图 2 所示,可以看出土壤 A 在 OX + NaOH 复合淋洗条件下砷去除率达到 26.83%,土壤砷含量由 41 mg·kg⁻¹降至 30 mg·kg⁻¹。对污染程度为强-极强的土壤 B,复合淋洗条件下相比于其他两种土壤淋洗效果更好,在

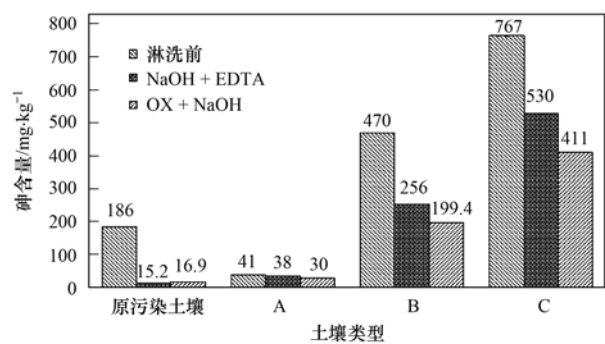


图2 不同砷污染土壤淋洗效果比较

Fig. 2 Effect of washing reagents on the removal rate of As in different soils

OX + NaOH 复合淋洗条件下砷去除率达到最高的 57.57%。土壤 C 在 NaOH + EDTA、OX + NaOH 复合淋洗条件下砷含量分别从 767 mg·kg⁻¹ 降至 530 mg·kg⁻¹ 和 411 mg·kg⁻¹, 去除率分别为 30.9% 和 46.41%。NaOH + EDTA、OX + NaOH 这两种淋洗组合对 A、B、C 这 3 种土壤中的砷有明显的去除作用, 但淋洗效果并没有处理原污染实验土壤显著, 这可能与不同土壤种类结构与砷污染程度及形态分布有关, 更适用于中强度砷污染土壤。B、C 两种参比土壤中 Pb、Zn 也存在严重的超标现象。而两种淋洗组合对其也有一定的淋洗效果, 其中 NaOH + EDTA 对 B、C 土壤中 Pb 的去除率为 65.05%、48.96%, Zn 的去除率略低, 分别为 38.41%、43.83%。OX + NaOH 淋洗组合对 C 土壤淋洗效果优于 B 土壤, C 土壤 Pb 降至 635 mg·kg⁻¹, Zn 的去除率仅为 41.53%。

2.4 土壤砷形态分析实验

土壤中砷的危害不仅与砷含量有关, 而且和土

壤中砷形态分布密切相关。砷在土壤中以无机砷为主, 主要分为交换态砷、铝型砷、铁型砷、钙型砷、残渣态砷。交换态砷为土壤活性砷, 它们的有效性相对较高, 易被植物吸收, 毒性较大; 而固定态砷 (铝型砷、铁型砷、钙型砷) 表示与水合氧化铝、水合氧化铁、碳酸钙表面结合, 形成配位化合物, 或同晶置换而存在于它们的晶格中的砷, 为难溶性砷, 性质较稳定, 不易被生物吸收; 残渣态砷表示存在于土壤颗粒矿物晶格中的, 即为氧化物包裹的性质最稳定的砷^[37]。非残渣态砷 (也称有效态砷, 即交换态砷、铝型砷、铁型砷、钙型砷之和) 具有较高的活性和生物可利用性, 因此探讨非残渣态砷的去除效果对于评价淋洗效果更有意义, 更好地分析复合淋洗机制。砷形态分析结果如表 6、图 3 所示。

结合表 6、图 3 可看出, 淋洗前后砷的各个形态含量均发生了不同程度的变化, 淋洗前供试土壤各形态分别占总量的 33.42%、8.52%、32.40%、14.07%、11.59%。供试土壤淋洗后砷含量的降低主要是因为有效态的减少, 经最佳淋洗组合 NaOH + EDTA 淋洗后, 砷有效态减少 94.79%, 几乎被全部淋洗, 其中交换态和铁型砷去除量最大, 94.63% 的铝型砷被去除。在 OX + NaOH 淋洗条件下, 砷含量降至 16.90 mg·kg⁻¹, 淋洗效果略低于 NaOH + EDTA, 主要是对铝型砷和残渣态砷的去除能力弱于前者, 但铁型砷从 60.26 mg·kg⁻¹ 降至 0.82 mg·kg⁻¹, 去除量达到 98.64%, 去除量大于 NaOH + EDTA。残渣态砷去除难度最大, 淋洗后土壤中残渣态砷所占总量分别为 43.62%、48.93%。

对于参比土壤 A、B、C, 3 种土壤所含残渣态砷比例均高于供试土壤, 分别占总量的 66.76%、

表 6 不同复合淋洗条件下土壤砷形态变化

Table 6 Fraction changes of As before and after soil washing with different combination of washing reagents

土壤种类	复合淋洗组合	交换态砷 /mg·kg ⁻¹	铝型砷 /mg·kg ⁻¹	铁型砷 /mg·kg ⁻¹	钙型砷 /mg·kg ⁻¹	残渣态砷 /mg·kg ⁻¹	总砷 /mg·kg ⁻¹
供试土壤	淋洗前	62.17	15.84	60.26	26.17	21.56	186.00
	NaOH + EDTA	3.36	0.85	2.91	1.45	6.63	15.20
	OX + NaOH	2.72	3.23	0.82	1.86	8.27	16.90
A	淋洗前	1.23	2.33	5.27	4.80	27.37	41.00
	NaOH + EDTA	0.60	1.72	4.42	4.34	26.92	38.00
	OX + NaOH	0.34	1.84	1.06	3.28	23.48	30.00
B	淋洗前	30.41	101.51	118.24	112.53	107.31	470.00
	NaOH + EDTA	2.03	53.33	48.88	68.05	83.71	256.00
	OX + NaOH	1.09	60.42	18.43	43.78	75.68	199.40
C	淋洗前	20.31	209.87	219.78	91.24	225.80	767.00
	NaOH + EDTA	0.82	129.42	137.09	74.12	188.55	530.00
	OX + NaOH	0.72	141.31	47.65	50.97	170.35	411.00

22.83%、29.44%。其中参比土壤 A 残渣态比例最高,有效态砷仅为 33.24%,淋洗前后砷形态变化不大。一般来说,淋洗剂对有效态砷去除能力较强,残渣态砷往往很难去除^[38],这也解释了两组淋洗组合均对土壤 A 淋洗效果一般的现象。在有效态砷中,铁型砷为 4.42 mg·kg⁻¹,含量最高,而 OX + NaOH 对铁型砷去除效果好于 NaOH + EDTA,所以对砷的去除率高于后者,淋洗后交换态砷、铁型砷几乎全部被淋洗,砷含量为 30 mg·kg⁻¹,刚好达到国家三级标准。对于参比土壤 B,铝型砷、铁型砷、钙型砷、残渣态砷分布比较均匀,交换态砷含量最少,仅占总量的 6.47%。在 OX + NaOH 复合淋洗条件下,有效态砷减少了 66%,从 362.69 mg·kg⁻¹减少到 123.32 mg·kg⁻¹,铝型砷和钙型砷去除量低于交换态砷和铁型砷,淋洗后残渣态占总砷的 37.95%,较淋洗前的 22.77% 提高了 15.18%。而 NaOH + EDTA 复合淋洗条件下仅铝型砷的去除率高于 OX + NaOH,减少了 47.46%。参比土壤 C 砷污染程度最高,铝型砷、铁型砷、残渣态砷含量较高,分别为 209.87、219.78、225.8 mg·kg⁻¹。经过两种复合淋洗条件下,交换态砷基本去除,残渣态砷得到少量的去除,砷去除率不足 50%。其中,在 OX + NaOH 复合淋洗条件下,对铁性砷的淋洗效果最好,淋洗前后

有效态砷含量从 541.2 mg·kg⁻¹降至 241 mg·kg⁻¹,有效态比例下降了 17.14%,残渣态比例上升至 41.45%。3 种参比土壤铁型砷含量均高于铝型砷,OX + NaOH 对铁型砷的去除能力高于 NaOH + EDTA,NaOH + EDTA 对铝型砷的去除能力略高于 OX + NaOH,交换态砷、钙型砷、残渣态砷去除能力相当,所以 3 种参比土壤复合淋洗实验分析中,OX + NaOH 淋洗效果高于 NaOH + EDTA。

总的来说,复合淋洗前后土壤中砷各形态均得到了不同程度的减少。NaOH + EDTA 和 OX + NaOH 对有效态砷都具有良好的淋洗效果,其中交换态砷都基本被去除,并且 NaOH + EDTA 对铝型砷具有更好的去除效果,而 OX + NaOH 能很好地去除铁型砷。残渣态砷难以去除,在不同复合淋洗条件下,均只能少量地去除残渣态砷,但残渣态砷活化性差,对生态系统的危害性远远小于有效态砷。供试土壤经最佳复合淋洗组合 NaOH + EDTA 的淋洗后,有效态砷占总砷的 43.62%,仅为 8.57 mg·kg⁻¹,砷含量达到国家三级标准。对于参比土壤 A、B、C,OX + NaOH 淋洗效果优于 NaOH + EDTA,经最佳淋洗后,有效态分别降低了 52.16%、65.89%、55.53%,大大减少了污染土壤中砷的环境风险。

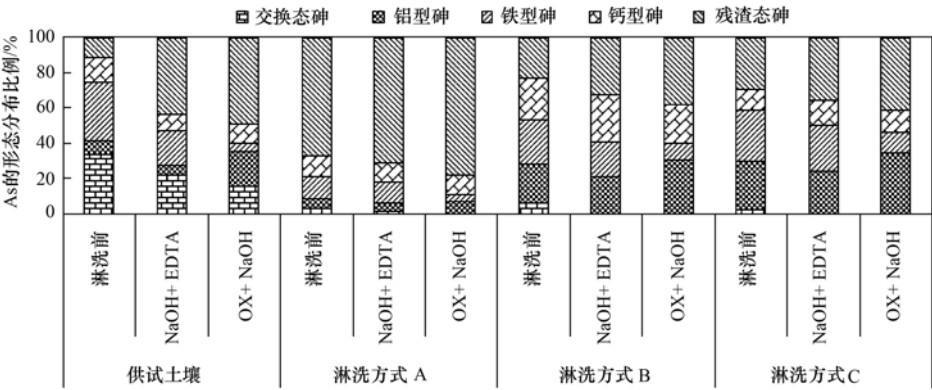


图3 淋洗前后供试土壤砷形态分布

Fig. 3 Fraction changes of As before and after soil washing

3 结论

(1)复合淋洗效果优于单一淋洗,复合二级淋洗效果优于复合一级淋洗,适当的复合淋洗组合能够提高污染土壤中砷的去除率,淋洗剂的选择和组合顺序是影响复合淋洗的关键。其中,4 h 0.5 mg·kg⁻¹ NaOH + 4 h 0.1 mg·kg⁻¹ EDTA 为最佳复合淋洗组合,砷去除率达到最高的 91.83%,淋洗后

土壤中砷含量为 15.2 mg·kg⁻¹。其次为 4 h 0.5 mg·kg⁻¹ OX + 4 h 0.5 mg·kg⁻¹ NaOH 组合,砷的去除率为 90.91%。

(2)不同的砷污染土壤,NaOH + EDTA 和 OX + NaOH 同样具有较好的淋洗效果,对于重度污染程度的土壤,去除率可达 50% 以上。复合淋洗能够减少不同形态的砷,改变土壤中砷的形态分布,主要作用于有效态砷,残渣态砷难以去除。淋洗后有效态

砷含量降低,残渣态砷比例增大,大大降低污染土壤的风险。NaOH + EDTA 对铝型砷具有良好的去除效果,OX + NaOH 能够有效地去除铁型砷,去除率高达 90% 以上。

(3)复合淋洗适用于小型中强度污染土壤,是治理砷污染土壤的一种高效快速方法,对工业污染场地的修复具有广阔的应用前景。制定修复方案时,需根据土壤中砷的形态分布和特征选择合适的淋洗组合。值得注意的是,修复过程中淋洗废液需要得到妥善处理,也是推广到实际应用中需要解决的一个难题。

参考文献:

- [1] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R/OL]. http://www.sdpc.gov.cn/fzgggz/ncjj/zhd/201404/t20140418_607888.html, 2014-04-17.
- [2] 肖细元,陈同斌,廖晓勇,等. 中国主要含砷矿产资源的区域分布与砷污染问题[J]. 地理研究, 2008, 27(1): 201-212.
- [3] 廖国权,李华. 土壤砷污染的淋洗修复研究进展[J]. 科技情报开发与经济, 2011, 21(34): 172-174.
- [4] 瓦特. 砷之毒[EB/OL]. <http://www.infzm.com/content/100073>, 2014-04-21.
- [5] 刘学. 砷在棕壤中的吸附-解吸行为及赋存形态研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2009.
- [6] 赵述华,陈志良,张太平,等. 土壤砷污染及其修复技术研究进展[A]. 见: 中国环境科学学会 2013 年学术年会论文集(第五卷)[C]. 昆明: 中国环境科学学会, 2013.
- [7] 王洪才. 重金属污染土壤淋洗修复技术和固化/稳定化修复技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [8] 何岱,周婷,袁世斌,等. 污染土壤淋洗修复技术研究进展[J]. 四川环境, 2010, 29(5): 103-108, 113.
- [9] 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.
- [10] Semer R, Reddy K R. Evaluation of soil washing process to remove mixed contaminants from a sandy loam[J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 45(1): 45-57.
- [11] 丁琮,陈志良,李核. 化学萃取修复砷污染土壤的研究进展[J]. 土壤通报, 2013, 44(1): 252-256.
- [12] Zeng M, Liao B, Lei M, et al. Arsenic removal from contaminated soil using phosphoric acid and phosphate[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(1): 75-79.
- [13] Alam M G M, Tokunaga S, Maekawa T. Extraction of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate[J]. Chemosphere, 2001, 43(8): 1035-1041.
- [14] 唐敏,张焕祯,李亮. 砷污染土壤柠檬酸萃取修复技术研究[J]. 环境污染与防治, 2011, 32(12): 31-34, 58.
- [15] Oh S Y, Yoon M K, Kim I H, et al. Chemical extraction of arsenic from contaminated soil under subcritical conditions[J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(16): 3066-3072.
- [16] 吴烈善,吕宏虹,苏翠翠,等. 环境友好型淋洗剂对重金属污染土壤的修复效果[J]. 环境工程学报, 2014, 8(10): 4486-4491.
- [17] 黄川,李柳,黄珊,等. 重金属污染土壤的草酸和 EDTA 混合淋洗研究[J]. 环境工程学报, 2014, 8(8): 3480-3486.
- [18] 尹雪,陈家军,蔡文敏. EDTA 与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤效果研究[J]. 环境科学, 2014, 35(8): 3096-3101.
- [19] Jang M, Hwang J S, Choi S II. Sequential soil washing techniques using hydrochloric acid and sodium hydroxide for remediating arsenic-contaminated soils in abandoned iron-ore mines[J]. Chemosphere, 2007, 66(1): 8-17.
- [20] 周井刚,蔡信德,王永强,等. 利用 EDTA 溶液淋洗修复重金属污染土壤[J]. 广州环境科学, 2009, 24(2): 32-36.
- [21] 陈灿,陈寻峰,李小明,等. 砷污染土壤磷酸盐淋洗修复技术研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(8): 2582-2588.
- [22] Chang S, Jackson M L. Fractionation of soil phosphorus[J]. Soil Science, 1957, 84(2): 133-144.
- [23] 武斌,廖晓勇,陈同斌,等. 石灰性土壤中砷形态分级方法的比较及其最佳方案[J]. 环境科学学报, 2006, 26(9): 1467-1473.
- [24] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [25] 张彦雄,李丹,张佐玉,等. 两种土壤阳离子交换量测定方法的比较[J]. 贵州林业科技, 2010, 38(2): 45-49.
- [26] 王文燕. 锌铅铜污染土壤的淋洗剂研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- [27] Di Palma L, Ferrantelli P. Copper leaching from a sandy soil: mechanism and parameters affecting EDTA extraction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 122(1-2): 85-90.
- [28] 周娟娟,高超,李忠佩,等. 磷对土壤 As(V) 固定与活化的影响[J]. 土壤, 2005, 37(6): 645-648.
- [29] Chen T B, Fan Z L, Lei M, et al. Effect of phosphorus on arsenic accumulation in As-hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and its implication[J]. Chinese Science Bulletin, 2002, 47(22): 1876-1879.
- [30] 董汉英,仇荣亮,赵芝灏,等. 工业废弃地多金属污染土壤组合淋洗修复技术研究[J]. 土壤学报, 2010, 47(6): 1126-1133.
- [31] 可欣,李培军,张昀,等. 利用乙二胺四乙酸淋洗修复重金属污染的土壤及其动力学[J]. 应用生态学报, 2007, 18(3): 601-606.
- [32] Wasay S A, Barrington S, Tokunaga S. Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: soil flushing in columns[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2001, 127(1-4): 301-314.
- [33] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River[J]. Geochemical Journal, 1969, 2(3): 108-118.
- [34] 刘勇,岳玲玲,李晋昌. 太原市土壤重金属污染及其潜在生态风险评价[J]. 环境科学学报, 2011, 31(6): 1285-1293.
- [35] Förstner U, Ahlf W, Calmano W. Sediment quality objectives

- and criteria development in Germany [J]. *Water Science & Technology*, 1993, **28**(8-9): 307-316.
- [36] 王云, 魏复盛. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.
- [37] 宋书巧, 周永章, 周兴, 等. 土壤砷污染特点与植物修复探讨[J]. *热带地理*, 2004, **24**(1): 6-9.
- [38] 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.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性, 论点明确, 文字精炼, 数据可靠. 全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献). 国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示). 作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjcx.ac.cn)进行注册, 注册完毕后以作者身份登录, 按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写. 论文各部分的排列顺序为: 题目; 作者姓名; 作者工作单位、地址、邮政编码; 中文摘要; 关键词; 中图分类号; 英文题目; 作者姓名及单位的英译名; 英文摘要; 关键词; 正文; 致谢; 参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容, 一般不超过 20 字, 少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字, 以第三人称写. 摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论, 重点是结果和结论. 英文摘要与中文对应, 注意人称、时态和语言习惯, 以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等. 科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简, 同一内容不得用图表重复表达, 要有中英文对照题目. 图应大小一致, 曲线粗于图框, 图中所有字母、文字字号大小要统一. 表用三线表. 图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI). 论文中物理计量单位用字母符号表示, 如 mg(毫克), m(米), h(小时)等. 科技名词术语用国内通用写法, 作者译的新名词术语, 文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1, 1.1, 1.1.1 的形式, 左起顶格书写, 3 级以下标题可用(1), (2)……表示, 后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写, 正斜体. 生物的拉丁学名为斜体. 缩略语首次出现时应给出中文全称, 括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献, 可在出现页以脚注表示. 文献按文中出现的先后次序编排. 常见文献书写格式为:

期刊: 作者(外文也要姓列名前). 论文名[J]. 期刊名, 年, 卷(期): 起页-止页.

图书: 作者. 书名[M]. 出版地: 出版社, 年. 起页-止页.

会议文集: 作者. 论文名[A]. 见(In): 编者. 文集名[C]. 出版地: 出版社(单位), 年. 起页-止页.

学位论文: 作者. 论文名[D]. 保存地: 保存单位, 年份.

报告: 作者. 论文名[R]. 出版地: 出版单位, 出版年.

专利: 专利所有者. 专利题名[P]. 专利国别: 专利号, 出版日期.

11. 来稿文责自负, 切勿一稿多投. 编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节. 在 3 个月内未收到本刊选用通知, 可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址, 邮编, 电话号码, 电子邮箱等. 编辑部邮政地址: 北京市 2871 信箱; 邮编: 100085; 电话: 010-62941102, 010-62849343; 传真: 010-62849343; E-mail: hjcx@rcees.ac.cn; 网址: www.hjcx.ac.cn

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, ZHANG 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.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