

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第5期

Vol.38 No.5

**2017**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

南京工业区分夏季二次有机气溶胶浓度估算及来源解析 ..... 刘静达,安俊琳,张玉欣,师远哲,林旭 (1733)

南京北郊大气细粒子在人体呼吸系统沉积特性 ..... 梁静舒,安俊琳,王红磊,张玉欣,王俊秀,施双双,王潇 (1743)

广西北海涠洲岛春季大气颗粒物浓度特征及影响因素 ..... 高元官,张凯,王体健,陈志明,耿红,孟凡 (1753)

神农架大九湖大气中的多环芳烃 ..... 金梦云,邢新丽,柯艳萍,郑煌,胡天鹏,孙焰,丁洋,李绘,张泽洲,祁士华 (1760)

沧州市春季 NMHCs 空间分布特征 ..... 段菁春,周雪明,张鹤丰,谭吉华,胡京南,柴发合 (1769)

北京市民用燃煤烟气中气态污染物排放特征 ..... 梁云平,张大伟,林安国,马召辉,邹晓东 (1775)

生活垃圾堆肥设施 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析 ..... 邵珠泽,郑国砥,王元刚,高定,朱彦莉,陈同斌,聂二旗 (1783)

低温等离子体对复合 CVOCs 的降解特性 ..... 姜理英,张迪,郭海倩,缪晶晶,陈怡伶,李慧 (1792)

运城市道路扬尘化学组成特征及来源分析 ..... 武媛媛,李如梅,彭林,端允,王海京,李颖慧,白慧玲,牟玲 (1799)

高架道路周边建筑物灰尘重金属污染风险:以常州市为例 ..... 姚静波,王明新,齐今笛,孙向武,张文艺 (1807)

上海降水中氢氧同位素特征及与 ENSO 的关系 ..... 董小芳,邓黄月,张杰,朱志鹏,王琳,郑祥民,周立旻 (1817)

DOC + CDPF 对重型柴油车排放特性的影响 ..... 张允华,楼狄明,谭丕强,胡志远 (1828)

我国重点城市饮用水中砷健康累积风险评价 ..... 张秋秋,潘申龄,刘伟,张昱,安伟 (1835)

基于 Monte Carlo 模拟法对水源水体中微囊藻毒素的健康风险评估 ..... 王阳,徐明芳,耿梦梦,黎明,陈耕南 (1842)

北京城区水体中 PPCPs 的分布特征及潜在风险 ..... 张盼伟,周怀东,赵高峰,李昆,赵晓辉,刘巧娜,任敏,赵丹丹,李东佼 (1852)

长江口及邻近海域春夏季有色溶解有机物时空分布特征及主要影响因素 ..... 孙语嫣,白莹,苏荣国,石晓勇 (1863)

垃圾填埋有色溶解性有机质与铜络合机制 ..... 肖骁,何小松,高如泰,席北斗,张慧,黄彩红,李丹,袁志业 (1873)

3 种生物滞留设计对城市地表径流溶解性氮的去除作用 ..... 李立青,胡楠,刘雨情,涂声亮,陈华超 (1881)

三峡库区小流域稻田空间格局对氮磷流失影响 ..... 陈成龙,高明,倪九派,谢德体,邓华 (1889)

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 负荷对树皮填料人工湿地早期反硝化及释碳速率的影响 ..... 姜应和,李瑶,张莹,张翔凌 (1898)

湿地基质及阴极面积对人工湿地型微生物燃料电池去除偶氮染料同步产电的影响 ..... 李薛晓,程思超,方舟,李先宁 (1904)

阳极材料对 6 L 微生物燃料电池性能及有机废水处理效果的影响 ..... 丁为俊,于立亮,陈杰,成少安 (1911)

臭氧-混凝交互作用对水体有机物的影响 ..... 刘海龙,付晶森,郭雪峰,柴建恬,张忠民 (1918)

紫外线和次氯酸钠对 *Escherichia coli* 和 Poliovirus 的消毒作用 ..... 徐丽梅,张崇森,王晓昌,吉铮,周进宏 (1928)

不同沉淀 pH 值条件下制备的水合氧化铝对水中磷酸盐的吸附作用 ..... 王星星,林建伟,詹艳慧,张志斌,邢云青,姜博汇,储鸣 (1936)

树脂基纳米钛锆氧化物复合吸附剂同步去除水中磷和氟 ..... 陈家凯,聂广泽,刘志英,姚远,徐炎华 (1947)

灼烧净水污泥投加方式对磷吸附和磷形态的影响 ..... 朱培颖,李大鹏,于胜楠 (1957)

城市污水管网中污染物冲刷与沉积规律 ..... 桑浪涛,石烜,张彤,付博文,金鹏康 (1965)

11 种邻苯二甲酸酯在好氧污水处理系统中的归趋 ..... 周林军,古文,刘济宁,石利利,徐炎华 (1972)

反硝化抑制硫酸盐还原的工艺特性 ..... 金鹏康,杨珍瑞,李蓉,李岩,周立辉 (1982)

Fe<sup>(0)</sup>-活性炭强化短程反硝化脱氮及影响因素 ..... 吕永涛,刘婷,曾玉莲,孙婷,张瑶,王磊 (1991)

两种不同抑制策略下部分亚硝化系统运行特性比较 ..... 李惠娟,彭党聪,陈国燕,王博,姚倩,卓杨 (1997)

基质比对 ABR 厌氧氨氧化工艺脱氮性能的影响 ..... 闰刚,徐乐中,沈耀良,吴鹏,张婷, Samwine Thomas (2006)

温度对 SCSC-S/Fe 复合系统脱氮除磷及微生物群落特性的影响 ..... 范军辉,郝瑞霞,朱晓霞,万京京,刘思远,王丽沙 (2012)

SCAR 处理城市生活污水的效能及其微生物群落动态分析 ..... 杨波,徐辉,冯修平,李方,田晴,马春燕 (2021)

喹啉降解菌 *Ochrobactrum* sp. 的好氧降解特性及其在焦化废水中的生物强化作用 ..... 徐伟超,吴翠平,张玉秀,张琪,张怡鸣 (2030)

锰氧化菌 *Arthrobacter* sp. HW-16 的锰氧化特性和氧化机制 ..... 万文结,薛芷筠,张泽文,何冬兰 (2036)

温度对海洋厌氧氨氧化菌脱氮效能的影响 ..... 周同,于德爽,李津,吴国栋,王晓静 (2044)

包埋固定化活性污泥脱氮特性与微生物群落分析 ..... 许晓毅,尤晓露,吕晨培,王斌,胡碧波 (2052)

强化两相污泥高固厌氧消化系统的微生物群落 ..... 曹知平,吴静,左剑恶,王晓璐,王翀,王广启,王凯军,钱易 (2059)

三峡库区城乡消落带人工植被恢复土壤放线菌多样性特征 ..... 秦红,任庆水,杨文航,李昌晓 (2065)

川中丘陵区农田源头沟渠玉米季中氧化亚氮排放及其影响因素 ..... 田琳琳,朱波,汪涛,赵原,董宏伟,任光前,胡磊 (2074)

双氰胺对冬闲稻田和油菜地 N<sub>2</sub>O 排放的影响 ..... 伍延正,张苗苗,秦红灵,陈春兰,王娟,魏文学,李勇 (2084)

生物炭介导的不同地表条件下土壤 N<sub>2</sub>O 的排放特征 ..... 邹娟,胡学玉,张阳阳,张迪,陈威,王向前,陈窈君,刘扬 (2093)

垄作秸秆覆盖下西南地区蚕豆田土壤呼吸与有机碳特征 ..... 熊瑛,王龙昌,杜娟,赵琳璐,周泉,张赛 (2102)

广东省土壤 Cd 含量空间分布预测 ..... 孙慧,郭治兴,郭颖,袁宇志,柴敏,毕如田,杨静 (2111)

宿鸭湖沉积物重金属空间分布及潜在生态风险评价 ..... 张鹏岩,康国华,庞博,郭依,何坚坚,秦明周 (2125)

腐殖酸活性组分及其比例对紫色潮土中铅形态转化和有效性演变动态的影响 ..... 王青清,蒋珍茂,王俊,魏世强 (2136)

紫色水稻土颗粒有机质对重金属的富集特征 ..... 李秋言,赵秀兰 (2146)

生物炭增强黄绵土对西替利嗪的吸附作用 ..... 吴志娟,毕二平 (2154)

两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制 ..... 王彤彤,马江波,曲东,张晓媛,郑纪勇,张兴昌 (2161)

牛粪源粪炭及其生物炭对 Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 的吸附特性 ..... 杜文慧,朱维琴,潘晓慧,沈旭阳,陈思远,陈可乐,坎吉汗·木沙拉,张杭君,丁颖 (2172)

C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOBr 复合可见光催化剂的性能及其作用机制 ..... 鲍玥,周旻昀,邹骏华,史宇滨,万先凯,史惠祥 (2182)

《环境科学》征稿简则(2020) 《环境科学》征订启事(2035) 信息(1782, 1798, 1827)

# 腐殖酸活性组分及其比例对紫色潮土中铅形态转化和有效性演变动态的影响

王青清<sup>1,2,3</sup>, 蒋珍茂<sup>1,2,3</sup>, 王俊<sup>1,2,3</sup>, 魏世强<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716; 3. 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715)

**摘要:** 腐殖酸(HAs)是制约土壤铅赋存形态与活性的重要因素。本研究通过室内模拟实验,结合化学连续提取形态分级方法,探讨 HAs 活性组分(胡敏酸,HA;富里酸,FA)添加量及其比例(HA/FA 比)对紫色潮土中铅赋存形态、有效性变化动态的影响。结果表明:①外源铅进入土壤经 60d 转化平衡后,土壤中交换态、残渣态铅降低,铁锰氧化物结合态、有机结合态铅增加,碳酸盐结合态铅变化不明显。②紫色潮土以交换态铅和碳酸盐结合态铅对有效铅贡献最大,HA 通过降低碳酸盐结合态而对土壤铅产生钝化作用,FA 则通过增加交换态和碳酸盐结合态而活化土壤铅;随着 HAs 用量的增加,钝化或活化作用越强。当 HAs 用量为 3% C 时,添加 HA 的土壤碳酸盐结合态铅较对照降低 13.4 个百分点,有效铅相应降低 14.19%;添加 FA 的土壤交换态铅较对照增加 13.59 个百分点,碳酸盐结合态铅增加 2.15 个百分点,有效铅较对照相应增加 4.09 倍。FA(1% C)是土壤铅活化的突变点,当 FA > 1% C 时,土壤铅活化百分率增加了 14%,土壤铅活性和生物有效性显著增大。③等量 HAs(1% C)条件下,当 HA/FA 比  $\geq 7/3$  时,促进土壤铅向低活性的有机结合态和残渣态转化,HAs 对土壤铅表现为钝化作用,而当 HA/FA 比  $\leq 5/5$  时,则表现为活化作用。

**关键词:** 紫色潮土;腐殖酸;胡/富比;铅;形态;有效性

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)05-2136-10 DOI: 10.13227/j.hjks.201610008

## Effects of the Active Components of Humic Acids and Their Proportions on the Dynamics of Lead Transformation and Availability in Purple Alluvial Soil

WANG Qing-qing<sup>1,2,3</sup>, JIANG Zhen-mao<sup>1,2,3</sup>, WANG Jun<sup>1,2,3</sup>, WEI Shi-qiang<sup>1,2,3\*</sup>

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China; 3. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, Chongqing 400715, China)

**Abstract:** Humic acids (HAs) play important roles in mediating the occurring forms and activity of Lead (Pb) in soils. Simulating experiments together with chemical sequential extraction were carried out to understand the dynamics of lead transformation and availability in purple alluvial soil as influenced by humic acid (HA) and fulvic acid (FA) and their ratios (HA/FA). The main results obtained are as following: ① The distributions of Pb forms bound by Fe-Mn oxides and organic matter increased, while the proportions of exchangeable Pb and residual Pb fraction decreased after the establishment of transformation equilibrium in 60 d. ② The exchangeable-Pb and carbonate bound Pb showed highest positive contribution to the availability of Pb in the tested soil; and HA passivated soil Pb activity by decreasing the proportion of carbonate bound Pb and FA activated soil Pb by increasing the proportions of exchangeable Pb and carbonate bound Pb. The passivation or activation roles increased with increasing amount of HA or FA; A sharp increase of soil Pb availability occurred at FA dosage higher than 1% as C basis, suggesting that 1% (C) exogenous FA was the change-point for soil Pb activation; ③ The overall effects of HAs depended on its ratio of HA/FA at a constant addition of HAs (1% C). HAs suppressed soil Pb activity at a ratio of HA/FA  $\geq 7/3$ , while they activated soil Pb activity at a ratio of HA/FA  $\leq 5/5$ . The transformation extent and direction of Pb in soils differed at various dosage and ratios of HA/FA, resulting in different overall effects on the Pb availability in soil.

**Key words:** purple alluvial soil; humic acids; HA/FA ratio; lead; form; availability

铅对人群健康危害极大,不同暴露途径的铅进入人体后可不断蓄积,对血红细胞和脑、神经系统等功能产生不可修复的损伤,尤其会对婴幼儿的生长和智力发育造成重大危害<sup>[1]</sup>。土壤铅(Pb)污染可通过直接接触或食物链传递危害人群健康,由于工业化、城镇化和农业集约化的快速发展,我国土

壤铅污染呈加重态势,目前已经成为仅次于镉的第

收稿日期: 2016-10-04; 修订日期: 2016-12-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41171198,40971147); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07104-003)

作者简介: 王青清(1991~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境污染化学,E-mail:1260388331@qq.com

\* 通信作者,E-mail:sqwei@swu.edu.cn

二大土壤重金属污染元素<sup>[2,3]</sup>。土壤中铅对人群健康的危害不仅与其总量水平有关,更与其在土壤中的赋存形态及由此决定的移动性和生物可利用性(有效性)紧密联系<sup>[4]</sup>。

广泛存在于自然环境的腐殖质类物质,因其复杂的结构和所含的羧基、醇羟基等多种活性官能团,对土壤中重金属的形态转化,迁移能力和生物可利用性具有重要影响<sup>[5,6]</sup>,施用有机肥等各类含腐殖酸的物料常作为土壤重金属污染修复措施之一<sup>[7]</sup>。蒋煜峰等<sup>[8]</sup>研究表明添加腐殖酸可使土壤中具有直接生物毒性的可溶态重金属含量急剧减少 60%~80%。高卫国等<sup>[9]</sup>发现单独添加腐殖酸和堆肥均可促使土壤中 Zn、Pb 从容易被植物吸收利用的交换态和碳酸盐结合态向难利用的有机结合态和残渣态转化。但也有不少学者发现施用有机肥作为 Cd、Pb 活性钝化剂并非总能抑制植物吸收,有时甚至表现出相反的效果<sup>[10,11]</sup>。一般认为有机物料中的低分子量组分如简单有机酸、富里酸(FA)等可提高重金属的移动性和植物有效性,而高分子量组分如胡敏酸(HA)可能主要起吸持固定作用,从而降低重金属的移动性和生物活性<sup>[12~15]</sup>。但实际有机物料一般为复杂非均质混合物,其活性组分组成因有机物料来源、堆肥条件及腐熟化程度的不同而异,其对土壤重金属活性的表观效应是各种组分共同作用的结果。探究阐明腐殖质的关键活性组分及其赋存比例对铅生物活性的效应与机制,是利用该类材料进行土壤铅污染修复的重要科学基础。笔者

的初步研究表明<sup>[16]</sup>,胡敏酸与富里酸配比不同对土壤中汞形态转化和生物活性的影响方向和程度有很大差异。本研究以对人群健康危害大、污染现象普遍的重金属铅为对象,采用室内模拟实验,探讨腐殖质的两个主要活性组分胡敏酸(HA)和富里酸(FA)的含量及其不同比例(HA/FA)对土壤铅赋存形态的影响,阐明腐殖酸影响下土壤铅形态转化与有效性的关系,明确腐殖酸钝化或活化土壤铅的临界用量或比例,以期为土壤铅污染的修复治理及利用含腐殖酸各类物料,降低土壤铅的生物有效性、迁移性、生物毒性提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

#### 1.1.1 供试腐殖酸

实验所用腐殖酸为商品腐殖酸。其中,胡敏酸(HA)购于天津光复精细化工研究所,样品含碳量为 41.21%,其主要成分为胡敏酸(HA),灰分质量分数占 10%,水分质量分数 < 8%;富里酸购于上海笛柏化学品技术有限公司,含碳量为 29.29%,灰分质量分数占 4%,水分质量分数 ≤ 2%。

#### 1.1.2 供试土壤

供试土壤为三峡库区消落带广泛分布的紫色潮土,于 2015 年 3 月采自重庆市开县厚坝镇村(108°27'21"E,31°11'26"N)表层土(0~20 cm)。所采土样去除砾石及植物残体,自然风干后磨细过 2 mm 标准筛备用。供试土壤的基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of soil samples

样品	pH (H <sub>2</sub> O)	有机质 /g·kg <sup>-1</sup>	CEC /cmo L·kg <sup>-1</sup>	CaCO <sub>3</sub> /g·kg <sup>-1</sup>	TFe /g·kg <sup>-1</sup>	TMn /g·kg <sup>-1</sup>	TPb /mg·kg <sup>-1</sup>
紫色潮土	8.15	9.89	14.77	5.14	28.49	0.48	60.87

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 不同水平腐殖酸对紫色潮土中铅形态转化与有效性变化的影响

室内培养实验和铅形态分级于 2015-11~2016-03 进行。称取 9 份过 2 mm 筛的紫色潮土 500 g,其中一份土样设为对照(CK),不加腐殖酸,其余 8 份土样分为两组,其中一组按土重的 0.5% C、1% C、3% C、5% C 添加 HA,另一组按相同碳含量梯度添加 FA,充分混匀,于 25℃ 恒温恒湿条件下(调节土壤含水量在 20%)避光培养 1 个月,制成不同腐殖酸状态的模拟土样,具体的腐殖酸添加量见表 2。然

后向制好的土样中加入 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液,使得土壤外源铅添加量为 600 mg·kg<sup>-1</sup>,充分混匀后避光培养(含水量为 20%),所有土壤培养处理均设置两个平行(下同)。分别在培养 0、7、15、30、60 d 后,采集混合土样进行铅形态连续浸提,并测定土壤铅有效态含量,所有测定均重复 3 次(下同)。

### 1.2.2 不同胡富比(HA/FA)对紫色潮土中铅形态转化与有效性变化的影响

称取 6 份过 2 mm 筛的紫色潮土 500 g,其中一份土样设为空白对照(CK),不加腐殖酸,剩下的 5 份土样按土重的 1% C 加入 HA 和 FA,调节 HA/FA

比值分别为 0/10、3/7、5/5、7/3、10/0(表 2)。充分混匀后于 25℃ 恒温恒湿条件下(调节土壤含水量在 20%)避光培养 1 个月,制成不同 HA/FA 比的模

拟土样。然后向制好的土样中加入  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液,使得土壤外源铅添加量为  $600 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,在所述相同条件下测定土壤铅形态与有效性变化动态。

表 2 土壤各处理腐殖酸的添加量(以土计)/ $\text{g}\cdot(100 \text{ g})^{-1}$

Table 2 Addition amount of humic acids to soil/ $\text{g}\cdot(100 \text{ g})^{-1}$

处理	0.5% C	1% C	3% C	5% C	0/10	3/7	5/5	7/3	10/0
HA	1.21	2.43	7.28	12.13	0	0.73	1.21	1.70	2.43
FA	1.71	3.41	10.24	17.07	3.41	2.39	1.71	1.02	0

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 土壤和腐殖酸基本理化性质

土壤基本理化性质 pH、CEC、有机质含量、碳酸钙含量的测定参照文献[17]。土壤总铅含量采用王水(1 体积  $\text{HNO}_3$ :3 体积  $\text{HCl}$ ): $\text{HClO}_4$  为 2:1 的混合酸消煮,消煮后的  $\text{Pb}^{2+}$  溶液采用火焰原子吸收分光光度法测定(TAS-900,北京普析)。土壤有效铅含量<sup>[18]</sup>采用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)_2$  溶液提取。铅形态分级采用 Tessier 连续提取法<sup>[19]</sup>,将土壤铅分为交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态这 5 种形态,提取液中的铅采用火焰原子吸收分光光度法测定(TAS-900,北京普析),所有土壤样品的总 Pb 加标回收率均高于 85%。

#### 1.3.2 数据处理

采用 Microsoft Excel 2007 进行数据处理,Origin Pro 8.0 进行数据分析作图,SPSS 17.0 进行数据

分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同水平腐殖酸对紫色潮土中铅形态转化的影响

#### 2.1.1 胡敏酸(HA)的影响

不同 HA 添加量处理的土壤中铅形态分配比例随培养时间的变化如图 1 所示。从中可知,各个处理的交换态铅在整个培养过程中均不超过 8%,占比最低;土壤铅主要以碳酸盐结合态的形式存在,铁锰氧化态次之,二者形态之和占总量的百分比为 55%~85%,这可能与土壤 pH(8.15)及碳酸钙组分较高( $5.14 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )有关。

与对照相比,添加胡敏酸后并未改变外源铅在土壤中转化的动态规律,不同处理土壤中铅的形态演变相似。随培养时间的延长,土壤中交换态铅所占比例迅速降低,于 30 d 后趋于平衡;碳酸盐结合

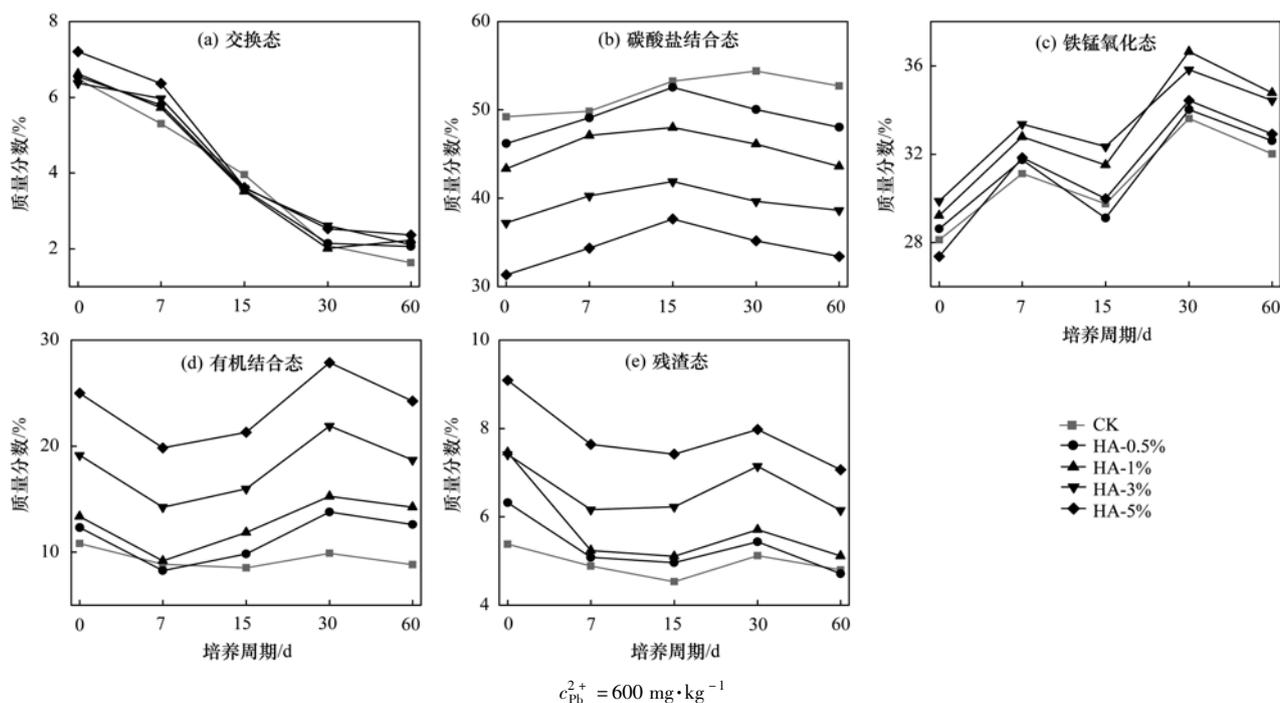


图 1 不同水平胡敏酸处理土壤各形态铅百分比随时间的变化情况

Fig. 1 Dynamics of Pb fraction distribution at different HA levels

态铅呈先上升后下降的趋势,在培养 15 d 时达到峰值,此后逐步降低趋于平衡;铁锰氧化态铅随培养时间呈波动上升趋势;有机结合态铅在培养 7 d 时降到最低,之后逐渐上升并于培养 30 d 时达到峰值;残渣态铅在培养 7 d 时降低,之后回升达波动平衡. 经过 60 d 的转化平衡后,与培养前比较,对照及施加 0.5% C ~ 5% C HA 的土壤交换态铅和残渣态铅降低,碳酸盐结合态铅和铁锰氧化态铅增加,有机结合态铅变化不明显,其中变化显著的交换态铅降低了 4.26 ~ 4.85 个百分点,铁锰氧化态铅增加 3.89 ~ 5.55 个百分点.

经过 60 d 的转化平衡后,与不添加 HA 的对照相比,添加 HA 后土壤交换态铅有所增加,碳酸盐结合态铅显著降低,土壤铁锰氧化态、有机结合态和残渣态这 3 个难利用态在土壤中的占比显著增加. 其中 HA 添加量为 0.5% C、1% C、3% C、5% C 的土壤碳酸盐结合态铅百分含量较对照分别降低了 2.4%、7.2%、13.4%、18.7%,呈显著负相关关系,而有机结合态和残渣态铅则与 HA 添加量呈显著正相关关系,二者较对照增加的百分点分别为 3.76 ~ 15.41,0.01 ~ 2.26. 表明 HA 促进了土壤中碳酸盐结合态铅向其他难利用的形态转化,且促进作用随添加量的增加而愈加明显. 出现以上结果的原因可能在于,HA 增加了重金属在土壤中的吸附络合点位<sup>[20~23]</sup>,促使反应初期吸附速率增大,交换

态铅显著降低,转化平衡后土壤交换态铅略微高于对照可能与提取液中土壤可溶性有机碳(DOC)溶出有关<sup>[24]</sup>. 残渣态铅随时间的延长逐渐降低可能是由于腐殖酸等有机质具有强络合能力,且土壤铁、锰含量(28.49 g·kg<sup>-1</sup>、0.48 g·kg<sup>-1</sup>)较高,因此土壤铅由残渣态向有机结合态及铁锰氧化态转化<sup>[25,26]</sup>.

### 2.1.2 富里酸(FA)的影响

不同 FA 添加量处理的紫色潮土中铅形态分配比例随培养时间的变化如图 2 所示. 从中可知,与添加 HA 处理相似,FA 并未改变铅在土壤中转化的整体趋势,不同 FA 处理形态分配演变动态差异不明显. 随培养时间的延长,交换态铅先小幅上升后缓慢下降;碳酸盐结合态和有机结合态铅先降低后逐渐增加最终趋于稳定;铁锰氧化态铅小幅波动上升后趋于平衡;残渣态铅在培养前 15 d 内急剧下降,之后出现回升最终趋于平衡. 与培养前比较,经过 60 d 的转化平衡后,各处理土壤交换态、残渣态铅降低,碳酸盐结合态、铁锰氧化态和有机结合态铅增加.

FA 对土壤铅形态分异的影响与 HA 具有显著差异. 对比图 1、图 2 发现,外源铅进入土壤后,FA 处理能使得交换态和碳酸盐结合态铅在整个培养期内维持在较高的水平,土壤交换态和碳酸盐结合态铅分配比例(5.28% ~ 18.40% 和 51.78% ~

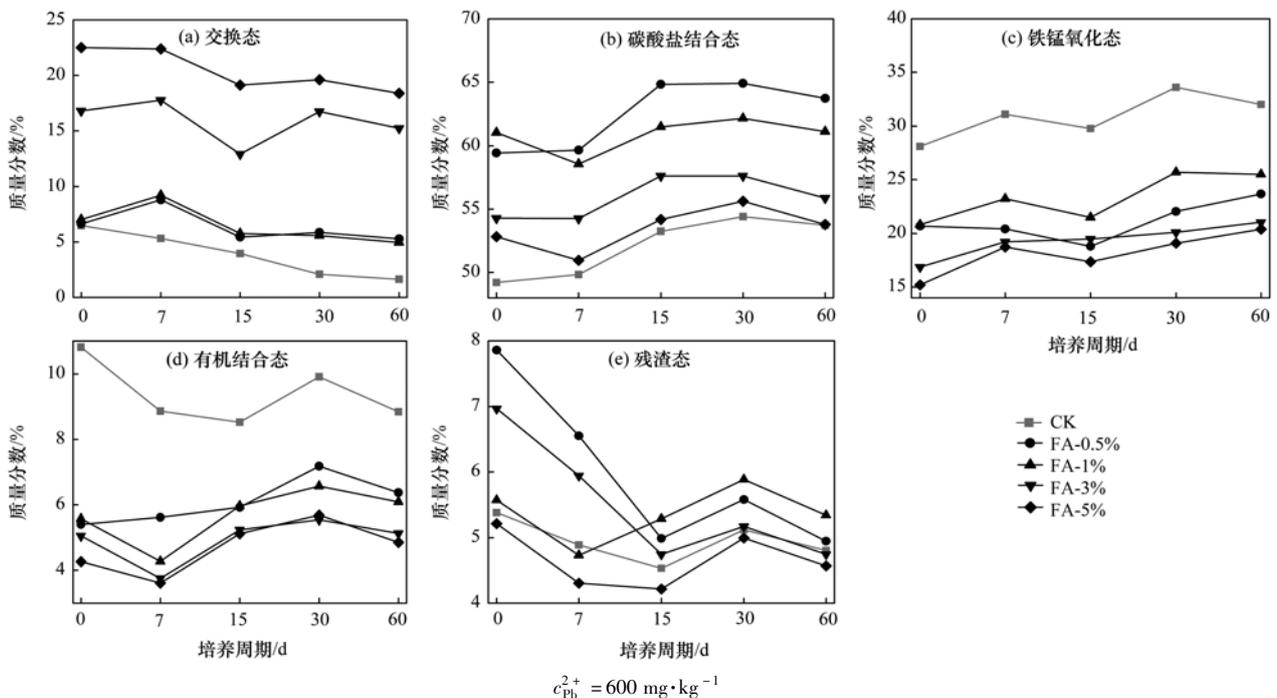


图 2 不同水平富里酸处理土壤各形态铅百分比随时间的变化情况

Fig. 2 Dynamics of percentages of different species of Pb at different FA levels

59.74%)明显高于 HA 处理的土壤 (2.06% ~ 2.36% 和 33.43% ~ 48.03%), 而铁锰氧化态、有机结合态和残渣态铅分配比例整体低于施加 HA 的土壤. 60 d 转化平衡后, 与对照相比, 添加 HA 能促进铁锰氧化态、有机结合态和残渣态铅增加, 碳酸盐结合态铅减少; 而添加 FA 的作用方向与 HA 相反, 使得交换态和碳酸盐结合态铅均高于对照, 而铁锰氧化态和有机结合态铅则均低于对照. 同时, FA 对铅在土壤中的形态分配与其用量有关. 当 FA  $\geq 3\%$  C 时残渣态铅低于对照, FA  $\leq 1\%$  C 时高于对照. 当 FA  $\leq 1\%$  C 时 FA 对铅的活化能力较弱, 铁锰氧化态铅和有机结合态铅向交换态铅少量转化, 另一部分向残渣态铅转化. 与对照相比, FA 添加量为 0.5% C、1% C、3% C、5% C 的土壤交换态铅分别增加 3.64、3.31、13.59、16.77 个百分点, 呈显著正相关关系; 碳酸盐结合态铅分别增加 10.03、7.41、2.15、0.07 个百分点; 有机结合态铅与 FA 添加量呈负相关关系, 铁锰氧化态铅与 FA 添加量无相关性. HAs (HA、FA) 对土壤铅形态转化的不同影响, 势必会反映在铅的有效性与生物活性上, 对此, 将在

下一节中进一步讨论.

### 2.1.3 腐殖酸对土壤铅有效性变化动态的影响及其与铅赋存形态的相关性

土壤中铅的生物有效性目前尚无公认的标准方法予以评价, 一般常用特定浸提剂提取量与植物吸收的相关性作为有效性提取剂选择的依据. 本文以  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)_2$  溶液作为有效铅提取剂<sup>[18]</sup>. 图 3 为不同添加量胡敏酸、富里酸的处理外源铅进入土壤后有效态铅含量随培养时间的动态变化. 从中可知, 外源铅进入土壤后, 有效铅随培养时间的延长而降低. 添加 HA 的处理土壤有效铅远低于 FA 处理, 且在培养后 30 d 内下降幅度最大, FA 处理培养期间土壤有效铅保持在较高的水平, 随培养时间的延长缓慢降低. 经过 60 d 的转化平衡后, 添加 HA (0.5% C、1% C、3% C、5% C) 的土壤有效态铅含量较对照分别降低 4.72%、7.04%、14.19%、21.34%, 而 FA 较对照则分别增加 2.43%、2.89%、4.09%、5.14 倍. 结果表明 HA 对土壤铅活性具有钝化作用, 而 FA 则表现为活化作用, 且活化或钝化作用随 HAs 用量的增加而增加.

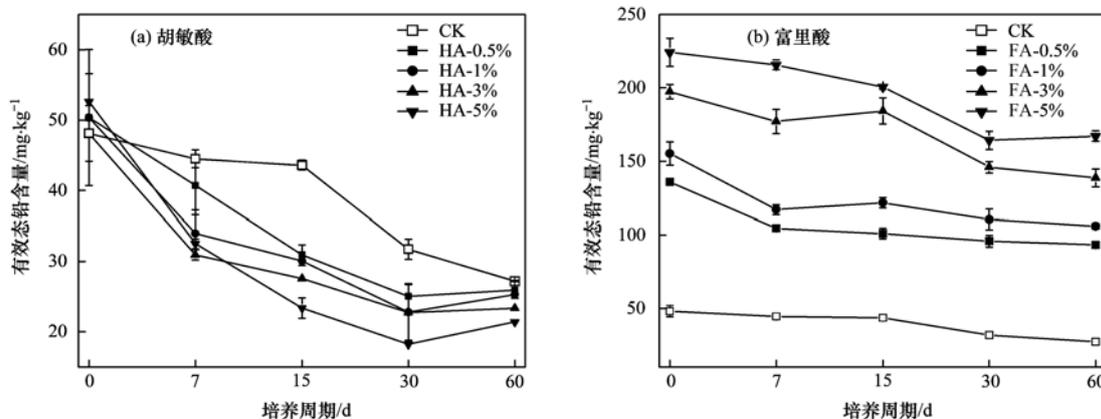


图 3 不同水平腐殖酸处理土壤有效态铅随时间的变化规律

Fig. 3 Changes of bioavailable fraction of Pb under different levels of humic acid

HAs 对土壤铅有效性的影响与其活性组分对土壤铅形态转化的不同影响密切相关. 采用多元逐步回归方法, 对土壤有效铅与 Tessier 法连续提取的 5 种形态铅含量进行回归分析 (表 3), 结果表明, 供试

土壤中交换态和碳酸盐结合态铅对土壤有效铅具有显著正向贡献. 这与何峰等<sup>[18]</sup>的研究结果一致.

前述分析结果表明, HA 能促进铁锰氧化态、有机结合态、残渣态铅分配比例增加, 碳酸盐结合态铅减少; 而添加 FA 的作用方向与 HA 相反. 采用 Duncan's 新复极差法对转化平衡后各形态绝对含量的差异进行统计分析 (表 4), 结果进一步证实, HA 和 FA 及其不同添加量处理土壤各形态铅含量存在显著差异. 说明 HA 通过降低铅向碳酸盐结合态的分配对土壤铅活性起钝化作用, 而 FA 则通过提高交换态和碳酸盐结合态的赋存比例而发挥活化作

表 3 土壤有效铅与形态的多元回归分析<sup>1)</sup>

Table 3 Analysis of the relationship between bioavailable fraction of Pb and chemical extractive fraction of Pb by multiple regression analysis

不同处理	逐步回归方程	R 值	R <sup>2</sup> 值
HA	$y = -22.314 + 1.002x_1 + 0.158x_2$	0.862	0.743
FA	$y = -42.105 + 1.3x_1 + 0.342x_2$	0.933	0.870

1) y 为有效态铅含量,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $x_1$  为交换态铅含量,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $x_2$  为碳酸盐结合态铅含量,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

表 4 腐殖酸对铅离子各形态含量的影响<sup>1)</sup>

Table 4 Influence of humic acid on contents of Pb fractions

处理	交换态 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	碳酸盐结合态 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	铁锰氧化态 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	有机结合态 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	残渣态 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
CK	9.11 ± 1.14e	304.26 ± 3.11c	178.69 ± 5.58b	49.32 ± 3.08d	26.81 ± 4.57c
H-0.5	11.74 ± 3.01de	274.21 ± 3.56d	186.09 ± 6.59b	71.93 ± 7.76c	26.89 ± 4.31c
H-1	12.06 ± 1.14de	255.72 ± 3.56e	203.83 ± 13.08a	83.61 ± 9.75c	29.98 ± 5.12bc
H-3	12.40 ± 1.97de	226.95 ± 6.16f	202.30 ± 9.33a	119.94 ± 1.78b	36.14 ± 8.16ab
H-5	13.72 ± 1.14d	194.07 ± 1.93g	191.02 ± 7.12ab	150.77 ± 6.42a	41.03 ± 3.08a
F-0.5	31.47 ± 1.14c	356.41 ± 0.00a	141.15 ± 9.42d	38.02 ± 7.12e	29.51 ± 1.78bc
F-1	30.16 ± 1.97c	354.36 ± 3.56a	155.54 ± 9.42c	37.13 ± 3.29e	32.54 ± 3.08bc
F-3	91.43 ± 3.56b	323.53 ± 3.56b	126.27 ± 4.90e	30.83 ± 0.01ef	25.51 ± 1.78c
F-5	110.95 ± 3.56a	312.21 ± 17.56b	122.93 ± 2.00e	29.28 ± 6.42f	24.54 ± 3.08c

1) 同一列中不同英文字母表示 5% 的差异显著性

用。吴新民等<sup>[27]</sup>的研究表明,交换态和碳酸盐结合态重金属与土壤结合能力较弱,易被释放,导致土壤重金属活性增加,因此将可交换态与碳酸盐结合态之和  $Q$  作为易被动植物吸收利用的形态来判定腐殖酸对土壤铅的活化百分率<sup>[28]</sup>。

土壤铅抑制百分率计算公式如下:

$$y_1 = \frac{Q_0 - Q_i}{Q_0} \times 100\% \quad (1)$$

土壤铅活化百分率计算公式如下:

$$y_2 = \frac{Q_i - Q_0}{Q_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $y_1$  表示土壤铅的抑制百分率;  $y_2$  表示土壤铅的活化百分率;  $Q_i$  表示不同添加量腐殖酸土壤交换态铅与碳酸盐结合态铅含量之和,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;  $Q_0$  表示未添加腐殖酸的土壤交换态铅与碳酸盐结合态铅含量之和,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

转化平衡后(培养 60 d)土壤铅抑制百分率和活化百分率与 HA、FA 添加量的关系如图 4 所示, HA 对土壤铅的钝化作用与其用量( $x$ )呈显著正相

关关系:

$$y_1 = 5.148x + 5.965 \quad (P < 0.05, n = 4)$$

HA 添加量为 0.5% C、1% C、3% C、5% C 的土壤铅抑制百分率分别为 5.74%、14.41%、21.10%、31.51%; FA 对土壤铅的活化作用存在临界点,当 FA 用量  $\geq 1\%$  C 时,土壤铅活化百分率急剧增加,1%、3% 和 5% (C) FA 处理分别为 22.44%、36.78%、39.48%。吴烈善等<sup>[29]</sup>的研究结果也表明 HA 能明显抑制土壤铅的活性,且用量越高抑制作用越明显; FA 对铅存在临界活化点,可能是因为当  $\text{FA} < 1\%$  C 时,易被土壤固相强烈吸持或微生物分解所致。

HA 和 FA 对土壤铅形态转化和有效性的不同影响,可能与两者分子量大小和结构复杂程度有关。事实上,HA 与 FA 的基本组成与结构单元并无本质区别,但 HA 的分子量大,结构复杂,且不溶于水,在土壤中易与黏粒、铁锰氧化物等无机组分结合形成有机-无机复合胶体,同时,HA 对重金属离子的络合稳定常数  $\lg K$  和配位数均大于 FA<sup>[30,31]</sup>,所吸持的铅

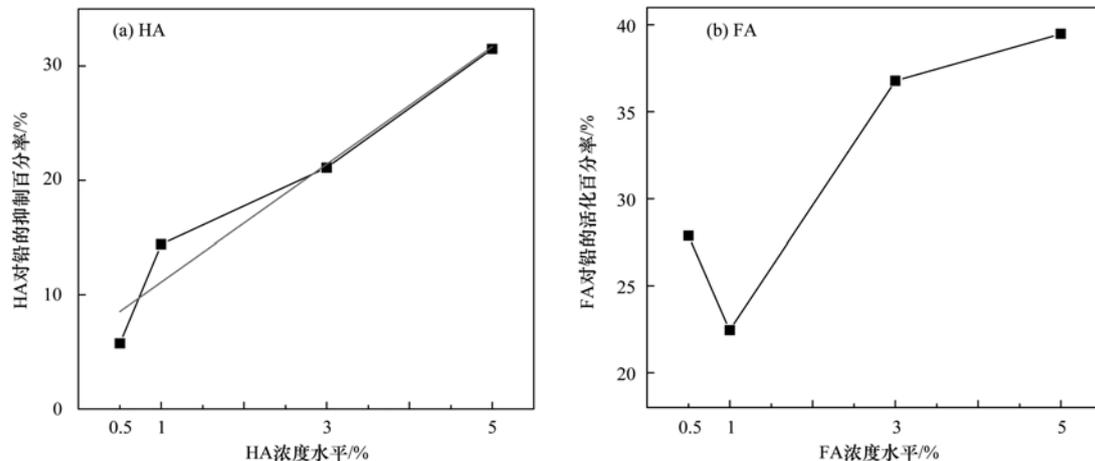


图 4 不同浓度水平的 HAs 对土壤铅的活化程度

Fig. 4 Influence of different concentrations of HAs on the activation of lead in soil

难以从复合胶体上解离,因此,铅主要以铁锰氧化物、有机结合态等低活性形态存在,有效性较低<sup>[32,33]</sup>. FA 为分子量较低的可溶性有机质,与金属离子发生络合反应或螯合作用形成的复合物的溶解性与 FA 与重金属离子的分子比率有关,当腐殖酸中的 FA 组分与重金属之比大于 2 时,有利于形成水溶性的络合物<sup>[34]</sup>,因此随 FA 用量的增加,对土壤铅的活化作用显著增强.

## 2.2 不同胡富比(HA/FA)对紫色潮土中铅形态转化和有效性的影响

前述结果表明 HA 可钝化土壤铅,而 FA 则起活化作用. 但实际有机物料中的活性组分既包括 HA,也含有 FA 及其他低分子组分,其对土壤重金属活性的影响是各种组分共同作用的结果,对有机物料钝化或活化土壤铅的活性组分的临界阈值尚不明确. 本研究在固定 HAs 添加量为 1% C 条件下,比较了不同 HA/FA 比对紫色潮土中铅形态分配和有效性的影响.

### 2.2.1 不同胡富比(HA/FA)对紫色潮土中铅形态分配的影响

由图 5 可知,随培养时间的延长,交换态铅在培

养 7 d 时增加,之后逐渐降低;碳酸盐结合态铅在前 15 d 增加后逐渐降低趋于稳定;铁锰氧化态铅呈小幅波动上升趋势;有机结合态铅在培养 7 d 时降低后逐渐增加;残渣态铅随时间的变化为先大幅降低后缓慢上升最终趋于平衡. 与培养前比较,经过 60 d 的转化平衡后,各处理交换态铅降低 1.90 ~ 5.28 个百分点,碳酸盐结合态铅变化不显著,铁锰氧化态和有机结合态铅整体呈增加趋势,残渣态铅降低 0.43 ~ 2.41 个百分点.

经过 60 d 的转化平衡后,与未添加 HAs 的土壤相较,不同 HA/FA 比处理的土壤交换态铅均增加,且随 HA/FA 比的增加逐渐降低;当 HA/FA  $\geq 7/3$  时碳酸盐结合态铅高于对照,HA/FA  $\leq 5/5$  时低于对照,但与 HA/FA 比呈显著负相关关系;除 HA/FA 比为 10/0 处理外,土壤铁锰氧化态铅均低于对照,且随 HA/FA 的增加而增加;土壤有机结合态和残渣态铅与 HA/FA 比值呈正相关关系,其中 HA/FA 为 5/5、7/3、10/0 的土壤有机结合态铅百分含量较对照分别增加 1.46%、2.29%、5.43%;当 HA/FA  $\leq 3/7$  时土壤有机结合态、残渣态铅均低于对照.

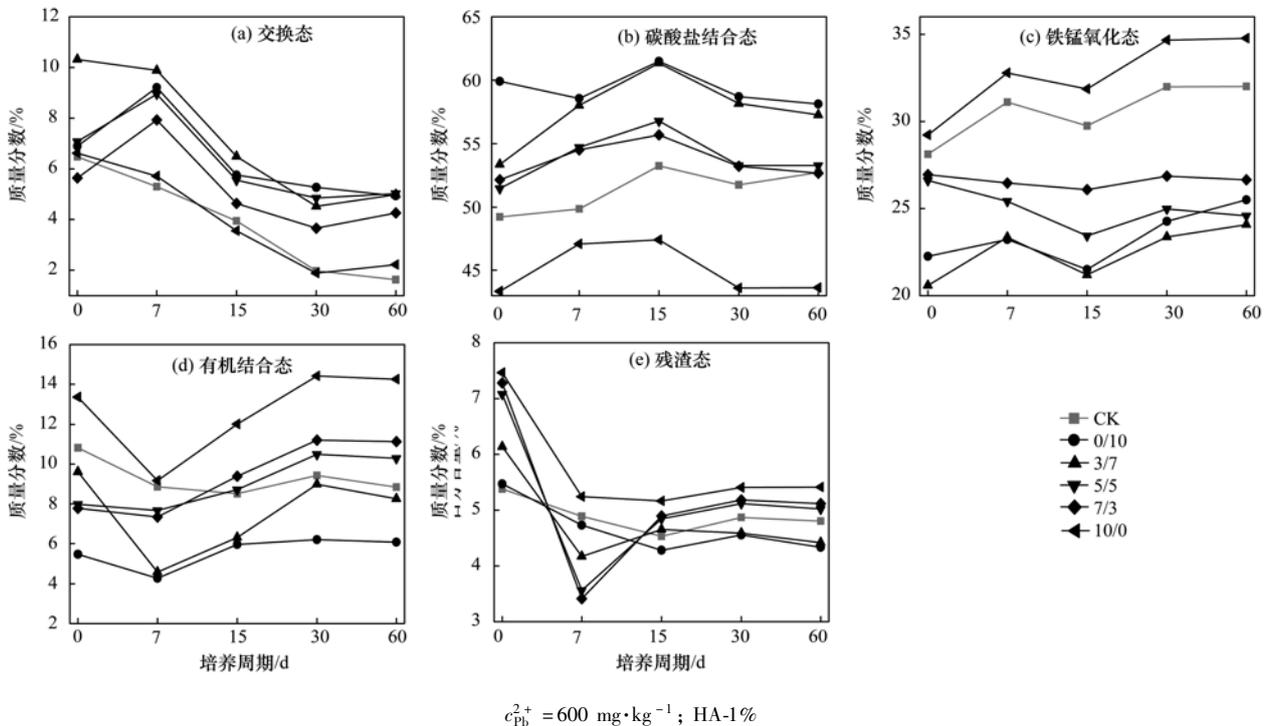


图 5 不同胡富比(HA/FA)处理土壤各形态铅百分比随时间的变化情况

Fig. 5 Dynamics of fraction distribution of Pb at different levels of HA/FA

### 2.2.2 不同胡富比(HA/FA 比)对紫色潮土中铅有效性变化动态的影响

图 6 为不同胡富比(HA/FA 比)处理土壤添加

外源铅后有效铅含量随培养时间的动态变化规律以及各个处理活化百分率的变化情况. 从中可知,外源铅进入土壤后,有效铅随培养时间的延长而逐渐

降低. 经过 60d 的转化平衡后, 随 HA/FA 比的增加有效态铅含量逐渐降低, 呈负相关关系, 且 HA/FA 比  $\leq 5/5$  的土壤有效态铅均高于对照, 而当 HA/FA 比  $\geq 7/3$  时则恰好相反. HA/FA 比处理为 0/10、3/7、5/5 的土壤铅活化百分率分别是 22.44%、11.99%、6.60%; HA/FA 比处理为 7/3 和 10/0 的土壤抑制百分率为 0.06%、14.41%. 以上结果说

明在相同 HAs(1% C) 用量水平下, HAs 对于土壤铅的钝化或活化作用受胡敏酸/富里酸比(HA/FA 比) 制约, 当 HA/FA 比  $\geq 7/3$  时主要表现为胡敏酸性, 对土壤铅产生钝化作用; 当 HA/FA  $\leq 5/5$  时更趋向于富里酸的性质, 促使有机结合态和残渣态铅减少, 并向交换态、碳酸盐结合态铅转化, 导致土壤铅活性保持在较高水平, 对环境和生物等产生危害.

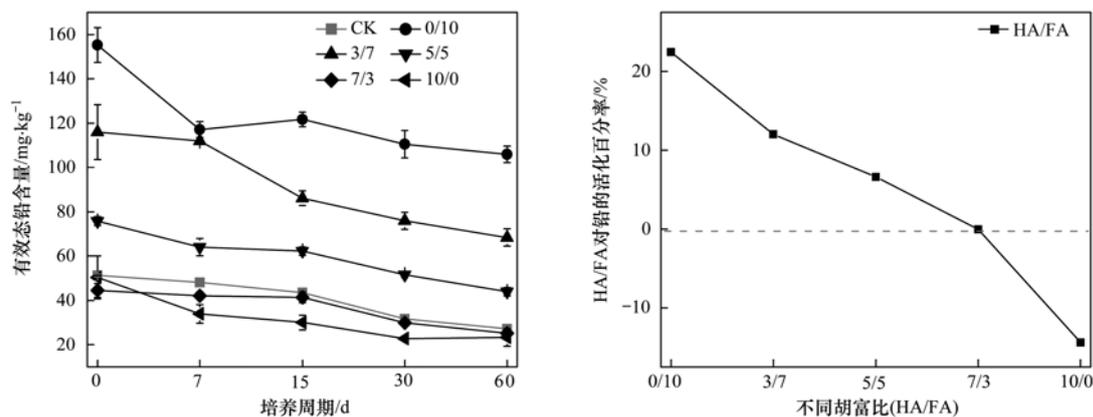


图 6 不同胡富比(HA/FA)处理土壤的有效态铅动态变化规律及活化百分率

Fig. 6 Change of bioavailable fraction of Pb influenced by different HA/FA ratio

### 3 结论

(1) 外源铅进入土壤后, 土壤铅主要以碳酸盐结合态存在, 随培养时间的延长, 交换态、残渣态铅逐渐向铁锰氧化态、有机结合态铅转化, 添加 HA 的土壤交换态铅降低速率高于 FA.

(2) HA 对土壤中铅具有钝化作用, FA 能活化土壤中的铅, 且随着 HAs 用量的增加, 钝化或活化作用越强. 转化达平衡后, 紫色潮土以交换态铅和碳酸盐结合态铅对有效铅贡献最大, 添加 HA 的土壤交换态较对照略微增加, 铁锰氧化态、有机结合态、残渣态铅均高于对照, 碳酸盐结合态铅远低于对照; 添加 FA 的土壤交换态、碳酸盐结合态铅均高于对照, 铁锰氧化态、有机结合态铅均低于对照, 添加 HA(0.5% C、1% C、3% C、5% C) 的土壤有效态铅含量较对照分别降低 4.72%、7.04%、14.19%、21.34%, 而 FA 较对照则分别增加 2.43、2.89、4.09、5.14 倍. FA(1% C) 是土壤铅活化的突变点, 当 FA > 1% C 时土壤铅活化百分率出现明显上升拐点, 生物有效性和毒性显著增加.

(3) 在相同 HAs(1% C) 用量水平下, HAs 对于土壤铅的钝化或活化作用受 HA/FA 比制约. 当 HA/FA  $\geq 7/3$  时, 表现作用与 HA 相似, 通过降低碳酸盐结合态铅, 增加有机结合态和残渣态铅对土壤

中的铅产生钝化作用; 而当 HA/FA  $\leq 5/5$  时会促进土壤中难利用态铅向交换态和碳酸盐结合态铅转化, 从而活化土壤中的铅.

#### 参考文献:

- [1] 邓雯, 罗付香, 吴彦瑜, 等. 铅在环境中的形态迁移转化研究进展[A]. 见: 中国环境科学学会. 中国环境科学学会 2013 年学术年会论文集[C]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014. 5101-5106.
- [2] 蔡美芳, 李开明, 谢丹平, 等. 我国耕地土壤重金属污染现状与防治对策研究[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(120): 223-230.  
Cai M F, Li K M, Xie D P, et al. The status and protection strategy of farmland soils polluted by heavy metals [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 37(120): 223-230.
- [3] 成杰民, 张英, 王岩. 中国污染农地整理工程的环境问题及解决途径[J]. 农业工程学报, 2016, 32(16): 1-6.  
Cheng J M, Zhang Y, Wang Y. Potential environmental problems resulted from contaminated farmland and solution for land consolidation in China [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(16): 1-6.
- [4] Abollino O, Aceto M, Malandrino M, et al. Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles [J]. Environmental Pollution, 2002, 119(2): 177-193.
- [5] Brown S, Christensen B, Lombi E, et al. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ [J]. Environmental Pollution, 2005, 138(1): 34-35.
- [6] 马明广, 周敏, 蒋煜峰, 等. 不溶性腐殖酸对重金属离子的

- 吸附研究[J]. 安全与环境学报, 2006, **6**(3): 68-71.
- Ma M G, Zhou M, Jiang Y F, *et al.* Study on adsorption of heavy metal ions onto insolublized humic acid[J]. Journal of Safety and Environment, 2006, **6**(3): 68-71.
- [7] Ruttens A, Colpaert J V, Mench M, *et al.* Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. II: influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on metal leaching[J]. Environmental Pollution, 2006, **144**(2): 533-539.
- [8] 蒋煜峰, 袁建梅, 卢子扬, 等. 腐殖酸对污灌土壤中 Cu、Cd、Pb、Zn 形态影响的研究[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2005, **41**(6): 42-46.
- Jiang Y F, Yuan J M, Lu Z Y, *et al.* The effect of humic acid on species of Cu, Cd, Pb, Zn in sewage farm[J]. Journal of Northwest Normal University (Natural Science), 2005, **41**(6): 42-46.
- [9] 高卫国, 黄宗益. 堆肥和腐殖酸对土壤锌铅赋存形态的影响[J]. 环境工程学报, 2009, **3**(3): 549-554.
- Gao W G, Huang Z Y. Effects of humic acid and compost on speciation transformation of zinc and lead in soil[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, **3**(3): 549-554.
- [10] 王美, 李书田, 马义兵, 等. 长期不同施肥措施对土壤和作物重金属累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(1): 63-74.
- Wang M, Li S T, Ma Y B, *et al.* Effect of long-term fertilization on heavy metal accumulation in soils and crops[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, **33**(1): 63-74.
- [11] Ushijima K, Fukushima M, Kanno S, *et al.* Risks and benefits of compost-like materials prepared by the thermal treatment of raw scallop hepatopancreas for supplying cadmium and the growth of alfalfa (*Medicago sativa* L.) [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, 2016, **51**(3): 170-175.
- [12] 魏世强, 李光林, Sterberg R, 等. 腐殖酸-金属离子反应动力学特征与稳态指标的探讨[J]. 土壤学报, 2003, **40**(4): 554-561.
- Wei S Q, Li G L, Sterberg R, *et al.* Kinetics of metal ion reactions with humic acids and index for steady-state[J]. Acta Pedologica Sinica, 2003, **40**(4): 554-561.
- [13] 何雨帆, 刘宝庆, 吴明文, 等. 腐植酸对小白菜吸收 Cd 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, **25**(增刊): 84-86.
- He Y F, Liu B Q, Wu M W, *et al.* Effect of humus on uptake of cadmium in pakchoi[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, **25**(S): 84-86.
- [14] 陕红, 李书田, 刘荣乐. 秸秆和猪粪的施用对土壤镉有效性的影响和机理研究[J]. 核农学报, 2009, **23**(1): 139-144.
- Shan H, Li S T, Liu R L. Availability and the related mechanisms of cadmium in soils as influenced by the application of straw or pig manure [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2009, **23**(1): 139-144.
- [15] An J, Jho E H, Nam K. Effect of dissolved humic acid on the Pb bioavailability in soil solution and its consequence on ecological risk[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **286**: 236-241.
- [16] 高洁, 李雪梅, 闫金龙, 等. 腐殖酸对灰棕紫泥中汞赋存形态的影响[J]. 水土保持学报, 2014, **28**(5): 199-203.
- Gao J, Li X M, Yan J L, *et al.* Effect of humic acids on species of mercury in gray brown purple mud[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2014, **28**(5): 199-203.
- [17] 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.
- [18] 何峰, 苗金燕, 魏世强. 外源砷、铅在三类紫色土中形态分配与其化学、生物有效性研究[J]. 农业工程学报, 2005, **21**(增刊): 44-47.
- He F, Miao J Y, Wei S Q. Speciation distribution and its chemical, biological availability of arsenic, lead added in acid, neutral and alkali purple soil[J]. Transactions of the CSAE, 2005, **21**(S): 44-47.
- [19] 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.
- [20] 熊雄, 李艳霞, 韩杰, 等. 堆肥腐殖质的形成和变化及其对重金属有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(6): 2137-2142.
- Xiong X, Li Y X, Han J, *et al.* Formation and transformation of humus in composting and its impacts on bioavailability of toxic metals [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, **27**(6): 2137-2142.
- [21] Brown S, Chaney R, Hallfrisch J, *et al.* In situ soil treatments to reduce the phyto- and bioavailability of lead, zinc, and cadmium [J]. Journal of Environmental Quality, 2004, **33**(2): 522-531.
- [22] 陈苏, 孙丽娜, 晁雷, 等. 不同浓度组合的镉、铅在不同污染负荷土壤中的吸附-解吸动力学行为[J]. 应用基础与工程科学学报, 2007, **15**(1): 32-44.
- Chen S, Sun L N, Chao L, *et al.* Sorption-desorption dynamic behavior of cadmium, lead with different concentrations combination in different metal burden soils[J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2007, **15**(1): 32-44.
- [23] 吴蝶, 黄莺, 杨倩, 等. 腐殖酸对石灰(岩)土中铅形态和分布的影响[J]. 广东农业科学, 2014, **41**(4): 74-78.
- Wu D, Huang Y, Yang Q, *et al.* Effect of humic acid on the form and distribution of lead in calcareous soil[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2014, **41**(4): 74-78.
- [24] 孙波, 孙华, 张桃林. 红壤重金属复合污染修复的生态环境效应与评价指标[J]. 环境科学, 2004, **25**(2): 104-110.
- Sun B, Sun H, Zhang T L. Bio-environmental effects and index of remediation of multi-heavy metals polluted red soils [J]. Environmental Science, 2004, **25**(2): 104-110.
- [25] 余贵芬, 蒋新, 和文祥, 等. 腐殖酸对红壤中铅镉赋存形态及活性的影响[J]. 环境科学学报, 2002, **22**(4): 508-513.
- Yu G F, Jiang X, He W X, *et al.* Effect of humic acids on species and activity of cadmium and lead in red soil [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, **22**(4): 508-513.
- [26] 余贵芬, 蒋新, 孙磊, 等. 有机物质对土壤镉有效性的影响研究综述[J]. 生态学报, 2002, **20**(5): 770-776.
- Yu G F, Jiang X, Sun L, *et al.* A review for effect of organic substances on the availability of cadmium in soils [J]. Acta Ecologica Sinica, 2002, **20**(5): 770-776.
- [27] 吴新民, 潘根兴. 影响城市土壤重金属污染因子的关联度分析[J]. 土壤学报, 2003, **40**(6): 921-928.
- Wu X M, Pan G X. The correlation analysis between the content of heavy metals and the factors influencing the pollution of heavy metals in urban soils in Nanjing City [J]. Acta Pedologica Sinica, 2003, **40**(6): 921-928.
- [28] 汪斌, 谭建新, 代静玉. 腐殖酸对池塘底泥中铅、镉的离子

- 形态分布及其活性的影响[J]. 土壤通报, 2007, **38**(1): 106-110.
- Wang B, Tan J X, Dai J Y. Effect of humic acid on ionic form distribution and activity of lead and cadmium in pond sediment [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2007, **38**(1): 106-110.
- [29] 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 等. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(1): 309-313.
- Wu L S, Zeng D M, Mo X R, *et al.* Immobilization impact of different fixatives on heavy metals contaminated soil [J]. Environmental Science, 2015, **36**(1): 309-313.
- [30] Xian X F. Response of kidney bean to concentration and chemical form of cadmium, zinc, and lead in polluted soils[J]. Environmental Pollution, 1989, **57**(2): 127-137.
- [31] Stevenson F J. Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method[J]. Soil Science, 1977, **123**(1): 10-17.
- [32] Grasso D, Chin Y P, Weber W J. Structural and behavioral characteristics of a commercial humic acid and natural dissolved aquatic organic matter[J]. Chemosphere, 1990, **21**(10-11): 1181-1197.
- [33] 吴曼, 徐明岗, 徐绍辉, 等. 有机质对红壤和黑土中外源铅镉稳定化过程的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, **30**(3): 461-467.
- Wu M, Xu M G, Xu S H, *et al.* Effects of organic matter on the stabilization process of added cadmium and lead in red soil and black soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, **30**(3): 461-467.
- [34] Schnitzer M, Skinner S I M. Organo-metallic interactions in soils; 1. Reactions between a number of metal ions and the organic matter of a podzol B<sub>h</sub> horizon[J]. Soil Science, 1963, **96**(2): 86-93.

## CONTENTS

Estimating the Secondary Organic Aerosol Concentration and Source Apportionment During the Summer and Winter in the Nanjing Industrial District .....	LIU Jing-da, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1733)
Modeled Deposition of Fine Particles in Human Airway in Northern Suburb of Nanjing .....	LIANG Jing-shu, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (1743)
Concentration Characteristics and Influencing Factors of Atmospheric Particulate Matters in Spring on Weizhou Island, Beihai, Guangxi Province .....	GAO Yuan-guan, ZHANG Kai, WANG Ti-jian, <i>et al.</i> (1753)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Dajiuhe, Shennongjia, China .....	JIN Meng-yun, XING Xin-li, KE Yan-ping, <i>et al.</i> (1760)
Spatial Distribution Characteristics of NMHCs in Spring in Cangzhou City .....	DUAN Jing-chun, ZHOU Xue-ming, ZHANG He-feng, <i>et al.</i> (1769)
Emission Characteristics of Residential Coal Combustion Flue Gas in Beijing .....	LIANG Yun-ping, ZHANG Da-wei, LIN An-guo, <i>et al.</i> (1775)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs from a Municipal Solid Waste Composting Plant .....	SHAO Zhu-ze, ZHENG Guo-di, WANG Yuan-gang, <i>et al.</i> (1783)
Degradation Characteristics of Composite CVOCs by Non-thermal Plasma .....	JIANG Li-ying, ZHANG Di, GUO Hai-qian, <i>et al.</i> (1792)
Chemical Compositions and Source Apportionment of Road Dust in Yuncheng .....	WU Yuan-yuan, LI Ru-mei, PENG Lin, <i>et al.</i> (1799)
Pollution Risk of Heavy Metals in Dust from the Building Along Elevated Road; A Case Study in Changzhou .....	YAO Jing-bo, WANG Ming-xin, QI Jin-di, <i>et al.</i> (1807)
Characteristics of Stable Isotope in Precipitation and Its Relationship with ENSO in Shanghai .....	DONG Xiao-fang, DENG Huang-yue, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (1817)
Effects of DOC + CDPF on Emission Characteristics of Heavy-duty Diesel Vehicle .....	ZHANG Yun-hua, LOU Di-ming, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (1828)
Accumulated Health Risk Assessment of Arsenic in Drinking Water of Major Cities of China .....	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, LIU Wei, <i>et al.</i> (1835)
Health Risk Assessment of Microcystins from Drinking Water Source by Monte Carlo Simulation Method .....	WANG Yang, XU Ming-fang, GENG Meng-meng, <i>et al.</i> (1842)
Potential Risk and Distribution Characteristics of PPCPs in Surface Water and Sediment from Rivers and Lakes in Beijing, China .....	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (1852)
Assessment of the Spatial-temporal Distribution Characteristics and Main Affecting Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Spring and Summer at the Changjiang Estuary and Adjacent Areas .....	SUN Yu-yan, BAI Ying, SU Rong-guo, <i>et al.</i> (1863)
Complexation Between Copper (II) and Colored Dissolved Organic Matter from Municipal Solid Waste Landfill .....	XIAO Xiao, HE Xiao-song, GAO Ru-tai, <i>et al.</i> (1873)
Effects of Three Bioretention Configurations on Dissolved Nitrogen Removal from Urban Stormwater .....	LI Li-qing, HU Nan, LIU Yu-qing, <i>et al.</i> (1881)
Influence of Spatial Pattern of Paddy Field on the Losses of Nitrogen and Phosphorus in Three Gorges Reservoir Area .....	CHEN Cheng-long, GAO Ming, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (1889)
Effects of NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N Loading on the Early-Period Efficiency of Denitrification and Carbon Releasing in Constructed Wetland Filled with Bark .....	JIANG Ying-be, LI Yao, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1898)
Effects of Microbial Fuel Cell Coupled Constructed Wetland with Different Support Matrix and Cathode Areas on the Degradation of Azo Dye and Electricity Production .....	LI Xue-xiao, CHENG Si-chao, FANG Zhou, <i>et al.</i> (1904)
Effects of Anode Materials on Electricity Generation and Organic Wastewater Treatment of 6 L Microbial Fuel Cells .....	DING Wei-jun, YU Li-liang, CHEN Jie, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Joint-reaction Combined by Ozonation and Coagulation on Aquatic Organic Matters .....	LIU Hai-long, FU Jing-miao, GUO Xue-feng, <i>et al.</i> (1918)
Disinfection Action of Ultraviolet Radiation and Chlorination on <i>Escherichia coli</i> and Poliovirus .....	XU Li-mei, ZHANG Chong-miao, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1928)
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution on Hydrous Zirconium Oxides Precipitated at Different pH Values .....	WANG Xing-xing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1936)
Performance of Polymer-based Titanium and Zirconium Oxides Composite Adsorbent for Simultaneous Removal of Phosphorus and Fluorine from Water .....	CHEN Jia-kai, NIE Guang-ze, LIU Zhi-ying, <i>et al.</i> (1947)
Effect of Different Adding Means of Ignited Water Purification Sludge on Phosphorus Adsorption and Forms .....	ZHU Pei-ying, LI Da-peng, YU Sheng-nan (1957)
Law of Pollutant Erosion and Deposition in Urban Sewage Network .....	SANG Lang-tao, SHI Xuan, ZHANG Tong, <i>et al.</i> (1965)
Fate of Eleven Phthalic Acid Esters in Aerobic Sewage Treatment System .....	ZHOU Lin-jun, GU Wen, LIU Ji-ning, <i>et al.</i> (1972)
Characteristics of Denitrification Inhibiting Sulfate Reducing Process .....	JIN Peng-kang, YANG Zhen-rui, LI Rong, <i>et al.</i> (1982)
Enhanced Short-cut Denitrification by Fe <sup>(0)</sup> -activated Carbon and Its Influencing Factors .....	LÜ Yong-tao, LIU Ting, ZENG Yu-lian, <i>et al.</i> (1991)
Comparison of Operating Performance of Partial Nitritation Systems with Two Different Inhibition Strategies .....	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (1997)
Effect of Substrate Ratio on Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX in ABR .....	LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (2006)
Effects of Temperature on the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Microbial Community in SCSC-S/Fe .....	FAN Jun-hui, HAO Rui-xia, ZHU Xiao-xia, <i>et al.</i> (2012)
Analysis on Performance and Microbial Community Dynamics of a Strengthened Circulation Anaerobic Reactor Treating Municipal Wastewater .....	YANG Bo, XU Hui, FENG Xiu-ping, <i>et al.</i> (2021)
Aerobic Degradation Characteristics of the Quinoline-Degrading strain <i>Ochrobactrum</i> sp. and Its Bioaugmentation in Coking Wastewater .....	XU Wei-chao, WU Cui-ping, ZHANG Yu-xiu, <i>et al.</i> (2030)
Manganese Oxidation Characteristics and Oxidation Mechanism of a Manganese-Oxidizing Bacterium <i>Arthrobacter</i> sp. HW-16 .....	WAN Wen-jie, XUE Zhi-jun, ZHANG Ze-wen, <i>et al.</i> (2036)
Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria .....	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2044)
Nitrogen Removal Performance and Microbial Community Analysis of Activated Sludge Immobilization .....	XU Xiao-yi, YOU Xiao-lu, LÜ Chen-pei, <i>et al.</i> (2052)
Microbial Structure of an Enhanced Two-phase High-solid Anaerobic Digestion System Treating Sludge .....	CAO Zhi-ping, WU Jing, ZUO Jian-e, <i>et al.</i> (2059)
Comparative Studies on Soil Actinobacterial Biodiversity After Re-vegetation in the Urban and Rural Hydro-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Region .....	QIN Hong, REN Qing-shui, YANG Wen-hang, <i>et al.</i> (2065)
Nitrous Oxide Emissions and Its Influencing Factors from an Agricultural Headwater Ditch During a Maize Season in the Hilly Area of Central Sichuan Basin .....	TIAN Lin-lin, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (2074)
Effect of Dicyandiamide on N <sub>2</sub> O Emission in Fallow Paddy Field and Rape Cropping .....	WU Yan-zheng, ZHANG Miao-miao, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (2084)
Characteristics of Biochar-mediated N <sub>2</sub> O Emissions from Soils of Different Surface Conditions .....	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i> (2093)
Characteristics of Soil Respiration and Soil Organic Carbon in Fava Bean Farmland Under Ridge Tillage and Straw Mulching in Southwest China .....	XIONG Ying, WANG Long-chang, DU Juan, <i>et al.</i> (2102)
Prediction of Distribution of Soil Cd Concentrations in Guangdong Province, China .....	SUN Hui, GUO Zhi-xing, GUO Ying, <i>et al.</i> (2111)
Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Suya Lake .....	ZHANG Peng-yan, KANG Guo-hua, PANG Bo, <i>et al.</i> (2125)
Effects of the Active Components of Humic Acids and Their Proportions on the Dynamics of Lead Transformation and Availability in Purple Alluvial Soil .....	WANG Qing-qing, JIANG Zhen-mao, WANG Jun, <i>et al.</i> (2136)
Enrichment Characteristics of Heavy Metals in Particulate Organic Matter of Purple Paddy Soil .....	LI Qiu-yan, ZHAO Xiu-lan (2146)
Enhanced Sorption of Cetrizine to Loessial Soil Amended with Biochar .....	WU Zhi-juan, BI Er-ping (2154)
Characteristics and Mechanism of Copper Adsorption from Aqueous Solutions on Biochar Produced from Sawdust and Apple Branch .....	WANG Tong-tong, MA Jiang-bo, QU Dong, <i>et al.</i> (2161)
Adsorption of Pb <sup>2+</sup> and Cd <sup>2+</sup> from Aqueous Solution Using Vermicompost Derived from Cow Manure and Its Biochar .....	DU Wen-hui, ZHU Wei-qin, PAN Xiao-hui, <i>et al.</i> (2172)
Performance and Mechanism Study of Visible Light-driven C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /BiOBr Composite Photocatalyst .....	BAO Yue, ZHOU Min-yun, ZOU Jun-hua, <i>et al.</i> (2182)