

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第5期

Vol.35 No.5

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角地区秸秆燃烧排放因子与颗粒物成分谱研究	唐喜斌, 黄成, 楼晟荣, 乔利平, 王红丽, 周敏, 陈明华, 陈长虹, 王倩, 李贵玲, 李莉, 黄海英, 张钢锋 (1623)
南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析	薛国强, 朱彬, 王红磊 (1633)
2011年春季沙尘天气影响下上海大气颗粒物及其化学组分的变化特征	李贵玲, 周敏, 陈长虹, 王红丽, 王倩, 楼晟荣, 乔利平, 唐喜斌, 李莉, 黄海英, 陈明华, 黄成, 张钢锋 (1644)
结合外场观测分析珠三角二次有机气溶胶的数值模拟	郭晓霜, 司徒淑婷, 王雪梅, 丁翔, 王新明, 闫才青, 李小滢, 郑玫 (1654)
2013年夏季嘉兴市一次光化学事件的观测分析	沈利娟, 李莉, 吕升, 张孝寒, 吴博, 章国骏, 王翥 (1662)
移动监测法测量厦门春秋季节近地面 CO ₂ 的时空分布	李燕丽, 邢振雨, 穆超, 杜可 (1671)
秸秆烟尘和灰烬中元素碳的稳定同位素组成	刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹, 刘艳 (1680)
连续测量大气·OH的化学电离飞行时间质谱仪的研制	窦健, 花磊, 侯可勇, 蒋蕾, 谢园园, 赵无垠, 陈平, 王卫国, 田地, 李海洋 (1688)
我国重点城市水源及水厂出水中乙草胺的残留水平	于志勇, 金芬, 李红岩, 安伟, 杨敏 (1694)
巢湖水体组分垂向分布特征及其对水下光场的影响	马孟泉, 张玉超, 钱新, 马荣华, 段洪涛 (1698)
京杭大运河(杭州段)典型断面水生植物多样性调查及其与水环境相关性研究	陆胤, 许晓路, 张德勇, 王莉, 朱旭妮, 冯凤, 周巧君, 谢鹏 (1708)
合肥市典型景观水体氮磷污染特征及富营养化评价	李如忠, 刘科峰, 钱靖, 杨继伟, 张翩翩 (1718)
重庆园博园龙景湖新建初期内源氮磷分布特征及扩散通量估算	潘延安, 雷沛, 张洪, 单保庆, 李杰 (1727)
千岛湖库区及其主要入库河流水中有机氯农药残留污染特征及健康风险评价	唐访良, 张明, 徐建芬, 阮东德, 陈峰, 吴志旭, 程新良 (1735)
九龙江流域潜在病原菌污染分析	侯丽媛, 胡安谊, 马英, 于昌平 (1742)
江湖关系变化对鄱阳湖沉积物重金属分布及生态风险影响	刘婉清, 倪兆奎, 吴志强, 王圣瑞, 曾清如 (1750)
鄱阳湖-乐安河湿地水土环境中重金属污染的时空分布特征	简敏菲, 李玲玉, 徐鹏飞, 陈朴青, 熊建秋, 周雪玲 (1759)
典型岩溶水系统中溶解性有机质的运移特征	姚昕, 邹胜章, 夏日元, 许丹丹, 姚敏 (1766)
基于扰动分析方法的 AnnAGNPS 模型水文水质参数敏感性分析	席庆, 李兆富, 罗川 (1773)
混合胁迫条件下蓝藻运动特性研究	孙秀秀, 丛海兵, 高郑娟, 崔朝杰, 曹倩倩 (1781)
不同波长和强度光照对水体汞还原的影响	李希嘉, 钟紫旋, 孙荣国, 杨鲲, 王定勇 (1788)
地下水中常见离子对纳米零价铁除 Se(IV) 动力学的影响	杨文君, 郭迎庆, 杜尔登 (1793)
溴氧化铋可见光催化降解高效氯氟酯的研究	彭一荣, 赵小蓉, 贾漫珂, 周薇, 黄应平 (1798)
石墨烯基磁性复合材料吸附水中亚甲基蓝的研究	常青, 江国栋, 胡梦璇, 黄佳, 唐和清 (1804)
电化学氧化 PFOA 阳极材料筛选及其机制研究	卓琼芳, 邓述波, 许振成, 余刚 (1810)
典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋	甘秀梅, 严清, 高旭, 张怡昕, 訾成方, 彭绪亚, 郭劲松 (1817)
颗粒状大孔阴树脂去除有机物以及缓解膜污染的效果与机制	何欢, 董秉直, 许光红, 闫昭辉 (1824)
石墨-活性炭纤维复合电极电吸附处理含盐废水的研究	周贵忠, 王兆丰, 王珣, 李文倩, 李少香 (1832)
酞基甲基化聚苯乙烯的制备及废水生化处理应用	张华雨, 许晴, 牛春梅, 王亚君, 侯正浩, 李绍英, 陈延明, 廉静, 吴士彬, 郭建博 (1838)
FePMo ₁₂ 催化电化学反应降解染料废水的研究	王栗, 岳琳, 郭建博, 杨景亮, 廉静, 罗晓, 王开红 (1843)
实际污水培养好氧颗粒污泥及其特性研究	杨淑芳, 张健君, 邹高龙, 杜至力 (1850)
SFBR 中好氧颗粒污泥的培养及特性研究	龙焙, 杨昌柱, 濮文虹, 杨家宽, 白俊, 王晶, 周玄月, 蒋国盛, 李春阳, 刘福标 (1857)
不同好/厌氧区容积负荷对生物膜/颗粒污泥耦合工艺脱氮除磷的影响	尹航, 刘畅, 高辉, 高大文 (1866)
黄原酸化废弃污泥吸附 Cu ²⁺ 研究	岑艳, 全向春, 姜晓满 (1871)
轮叶黑藻和穗花狐尾藻对铜的吸收机制研究	薛培英, 李国新, 赵全利 (1878)
不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对苯的吸附性能	黄华, 王雅雄, 唐景春, 朱文英 (1884)
北京常见绿化树种叶片富集重金属能力研究	李少宁, 孔令伟, 鲁绍伟, 陈波, 高琛, 石媛 (1891)
泰州市区重金属污染的薛袋法与路生法评价研究	陈勤, 方炎明, 颜赞, 陈步金 (1901)
放牧对呼伦贝尔草甸草原土壤呼吸温度敏感性的影响	王旭, 闫瑞瑞, 邓钰, 闫玉春, 辛晓平 (1909)
苹果园土壤呼吸的变化及生物和非生物因素的影响	王蕊, 郭胜利, 刘庆芳, 张彦军, 姜继超, 郭慧敏, 李如剑 (1915)
重庆铁山坪森林土壤汞释放通量的影响因子研究	王琼, 罗遥, 杜宝玉, 叶芝祥, 段雷 (1922)
上海市郊区养殖场周边环境砷含量特征	奚功芳, 周守标, 丁海城, 姚春霞, 孔娟娟 (1928)
不同施氮量下水稻分蘖期光合碳向土壤碳库的输入及其分配的量化研究: ¹³ C 连续标记法	谭立敏, 吴昊, 李卉, 周萍, 李科林, 王久荣, 葛体达, 袁红朝, 吴金水 (1933)
污灌区盐分累积对土壤汞吸附行为影响的模拟研究	郑顺安, 李晓华, 徐志宇 (1939)
石灰干化污泥稳定后土壤中 Pb、Cd 和 Zn 浸出行为的研究	李翔, 宋云, 刘永兵 (1946)
大连市海产品中短链氯化石蜡的含量与分布研究	虞俊超, 王宝盛, 王亚韩, 孟梅, 陈茹, 江桂斌 (1955)
应用生物配体模型(BLM)研究辽河与太湖水体中铜对大型溞的急性毒性	周腾耀, 曹莹, 覃璐玫, 张亚辉, 曾鸿鸣, 闫振广, 刘征涛 (1962)
氧化铜纳米颗粒对水稻幼苗根系代谢毒性的研究	王淑玲, 张玉喜, 刘汉柱, 辛华 (1968)
吐温 80 对苏云金芽孢杆菌降解三苯基锡的促进机制	黄捷, 叶锦韶, 尹华, 彭辉, 马嘉雯, 唐立椿, 王惜若 (1974)
牛粪混合液微生物燃料电池长期运行稳定性研究	焦燕, 张国栋, 赵庆良 (1981)
针铁矿对城市生活垃圾有机组分厌氧发酵的影响	杨露露, 岳正波, 陈天虎, 王进 (1988)
城市生活垃圾集装箱转运过程中污染物产生状况研究	王晓媛, 刘殷华, 汪飞, 黄长缨, 陆峰, 谢冰 (1994)
铈插层黏土负载铁催化剂在 H ₂ S 选择性催化氧化过程中催化性能的研究	孙超, 张鑫, 郝郑平, 窦广玉, 孙春宝 (2002)
脱硫酸类水滑石衍生复合氧化物不同方法的制备与表征	祝春蕾, 王海林, 孙春宝 (2010)
固定污染源排气中 PM _{2.5} 采样方法综述	蒋靖坤, 邓建国, 李振, 李兴华, 段雷, 郝吉明 (2018)
产甲烷微生物研究概况	李煜珊, 李耀明, 欧阳志云 (2025)
《环境科学》征稿简则(1961) 《环境科学》征订启事(1967) 信息(1643, 1687, 1803, 1837)	

石灰干化污泥稳定后土壤中 Pb、Cd 和 Zn 浸出行为的研究

李翔, 宋云*, 刘永兵

(轻工业环境保护研究所工业场地污染与修复北京市重点实验室, 北京 100089)

摘要: 以人工制备 Zn、Pb、Cd 污染土壤为研究对象, 采用城市污水处理石灰干化污泥作为稳定剂, 对污染土壤进行稳定化处理, 并采用 TCLP、SPLP、去离子水浸提和优化的 BCR 连续提取法对稳定化效果进行分析和评价。结果表明, 单独使用石灰干化污泥, TCLP 浸出浓度随着干化污泥质量分数的增加而显著减少, 干化污泥的质量分数为 40% 时, 稳定化率最大为 Zn-99.54%、Pb-99.60%、Cd-99.85%。SPLP 和去离子水浸出评价稳定效果时, Pb 和 Zn 在加入质量分数 10% 和 20% 的干化污泥时浸出明显降低, 但在加入 30% 和 40% 时由于在强碱条件 Pb 和 Zn 会再溶出, 导致稳定效果变差。为了恢复植物生长功能, 经过 FeSO_4 和 H_3PO_4 调节 pH 后, 石灰干化污泥稳定过的土壤 pH 有效降低, 同时 FeSO_4 和 H_3PO_4 有利于促进 Pb 和 Zn 的稳定效果。经稳定化后, 土壤中的重金属可交换态降低, 限制了土壤重金属的迁移。该研究结果表明石灰干化污泥可以再利用, 应用于重金属污染土壤的稳定化修复中, 并能改善稳定后土壤适宜植物生长的理化性质。

关键词: 土壤; 铅; 镉; 锌; 石灰干化污泥; 稳定化; 浸出行为; 形态分析

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)05-1946-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.05.045

Leaching Behavior of Pb, Cd and Zn from Soil Stabilized by Lime Stabilized Sludge

LI Xiang, SONG Yun, LIU Yong-bing

(Environmental Protection Research Institute of Light Industry, Beijing Key Laboratory of Industrial Contamination and Remediation, Beijing 100089, China)

Abstract: Stabilization of Pb, Cd and Zn spiked soil by using lime-stabilized sewage sludge (LSS) as amendment was investigated in this study, and the effectiveness was evaluated by using leaching tests (TCLP, SPLP and de-ionized water) and modified BCR sequential extraction procedure. The results of TCLP indicated that the concentrations of heavy metals in TCLP leachate reduced significantly with the increase of the mass percentage of the LSS and the leaching reduction rates were as high as 99.54% for Zn, 99.60% for Pb, 99.85% for Cd at 40% of LSS addition. When evaluated by SPLP and de-ionized water leaching method, the concentrations of Zn and Pb in leachate decreased obviously at 10% and 20% of LSS additions, but subsequently increased at 30% and 40% because of redissolution of Zn and Pb at strong base condition. After pH value of LSS-stabilized soil was adjusted by ferrous sulfate and phosphoric acid for recovering soil plantation function, the pH value of the soil decreased effectively, in the meantime promoting the stabilization effectiveness of Pb and Zn. The BCR test revealed that compared with the spiked soil exchangeable proportion of Zn, Pb, Cd in the soil and the soils adjusted by ferrous sulfate obviously declined, which implied the migration for Pb, Cd and Zn of contaminated soil could be confined. This study results show that municipal LSS can be reused in the stabilization of heavy metal contaminated soils and physical and chemical properties of LSS-stabilized soil are improved for plantation.

Key words: soil; lead; cadmium; zinc; lime-stabilized sewage sludge; stabilization; leaching behavior; speciation analysis

重金属污染物在土壤中具有移动性差、滞留时间长、不能被微生物降解等特点, 治理和修复的难度较大^[1, 2]。重金属稳定化技术, 就是向土壤中加入化学药剂, 通过 pH 控制技术、氧化还原电势技术、沉淀技术、吸附技术、离子交换技术等改变重金属在土壤中的赋存状态, 从而降低其生物有效性和迁移性^[3]。

国内外常用的无机稳定剂有: 碱性物质 (碳酸钙、氧化钙等^[4~6])、磷酸盐类 (磷酸^[7]、磷酸氢二铵^[8]、磷酸盐^[9]、磷灰石^[10]、磷矿石^[11, 12]、磷肥以

及骨灰等^[13] 其它含磷物质、含铁物质 (铁氧化物、铁盐^[14~18])、黏土矿物类 (高岭石、水铝矿、蛭石、绿坡缕石和海泡石等^[19, 20])、工业副产品类等。有机稳定剂可以通过形成金属-有机复合物、增加土壤阳离子交换量、降低土壤中重金属水溶态及可交换态的形态, 从而降低重金属的生物有效性^[21~23];

收稿日期: 2013-10-07; 修订日期: 2013-12-04

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项 (201109019, 201109052)

作者简介: 李翔 (1986~), 男, 硕士, 主要研究方向为污染场地修复, E-mail: liepi_lixiang@163.com

* 通讯联系人, E-mail: liepi_song@163.com

同时能提高土壤肥力,促进植物生长;另外有机质稳定剂取材方便、成本低廉,所以在重金属污染土壤修复中得到了广泛的应用. 较常用的有机物稳定剂有有机堆肥^[23~28]、畜禽粪便^[29, 30]、城市污泥^[23, 31]、生物炭^[32]等. 处理得当的城市污泥(例如石灰干化污泥)可以有效控制重金属元素的浸出和极端 pH 条件所造成的环境污染和生态破坏. 利用城市污泥配制的基质可部分替代客土,增加土壤养分,改良土壤特性,节约经济成本,在环境效益方面,实现了资源的循环利用. 因此,城市污泥在重金属污染土壤修复上的应用前景广阔. 目前国内外对原状污泥和堆肥污泥用于重金属修复的研究较多,但是针对石灰干化污泥用于重金属稳定化修复的研究较少. 因此,本研究以人工制备重金属污染土壤为对象,采用石灰干化污泥作为稳定剂,以美国环保署的毒性特性浸出程序(toxicity characteristic leaching procedure, TCLP)为评价方法,并以模拟酸雨浸出程序(synthetic precipitation leaching procedure, SPLP)以及去离子水浸提为对照,对干化污泥的稳定效果进行探索研究,为城市污水处理污泥对重金属污染的稳定化效果提供科学依据. 另外,针对石灰干化污泥稳定后土壤 pH 过高不利于植物生长的缺陷,使用 FeSO₄ 和 H₃PO₄ 进行调节,并对调节后土壤进行浸出测试,研究其对稳定效果的影响.

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试的污染土壤是以北京市房山区周口店镇黄院采石场的土壤为本底,添加重金属元素的水溶性盐进行制备. 制备污染土重金属的目标浓度分别为 Cd: 10 mg·kg⁻¹、Zn: 5 000 mg·kg⁻¹、Pb: 5 000 mg·kg⁻¹. 试剂用量(以土壤计,下同)为 $m(\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}) = 0.102 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $m(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 83.923 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $m[\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] = 45.766 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 土壤自然风干,过 2 mm 筛,添加溶液后于搅拌机中搅拌均匀,塑料自封袋密封,室温保存 4 周后自然风干、研磨过 2 mm 筛、混匀后置于可密封 PP 容器中,贴标,备用. 下文未经稳定化处理的土壤简称污染土,经稳定化处理的土壤简称稳定土壤. 供试石灰干化污泥取自北京市小红门污水处理厂,采用石灰处理工艺使脱水污泥含水率降低并灭菌稳定,石灰投加量约为 13% ~ 20%.

污染土和石灰干化污泥的基本理化性质见表 1,重金属实际总量和 TCLP 浸出浓度见表 2. 结果显示 Zn、Cd、Pb 均超出国家“土壤环境质量标准”中的三级标准约 9 倍;Cd、Pb 的 TCLP 浸出浓度都远远超出 EPA 污染物毒性特征的最大浓度,即该土壤属于危险废弃物.

表 1 污染土和石灰干化污泥的基本理化性质

Table 1 Basic properties of contaminated soil and two kinds of sludge					
样品名称	pH	电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	全氮/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	全磷/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
污染土	7.39	137.89	10.54	0.285	0.514
石灰干化污泥	12.52	4 842.50	115	8.28	4.43

表 2 污染土和石灰干化污泥的重金属总量和 TCLP 浸出浓度¹⁾

Table 2 Heavy metal content and TCLP concentrations of contaminated soil and two kinds of sewage sludge						
样品名称	重金属总量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$			TCLP 浸出浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb
污染土	4 489.51	9.54	4 817.88	153.61	0.31	8.77
石灰干化污泥	80.33	0.25	7.62	1.43	0.000 3	0.058
规定限值 ¹⁾	500.00	1.00	500.00	—	1.00	5.00

1) 总量的规定限值来自 GB 15618-1995“土壤环境质量标准”三级标准,浸出浓度的规定限值为 U. S. EPA 的 40 CFR 261.24 Toxicity characteristic

1.2 污染土壤的稳定化处理及 pH 调节

单独使用石灰干化污泥的稳定化处理时,干化污泥投加的质量分数分别为 0%、10%、20%、30% 和 40%; pH 调节处理时,干化污泥投加质量分数保持 30% 不变,FeSO₄ 加入的质量分数分别为 5%、6%、7%、8% 和 9%,H₃PO₄ 的用量(以土计)分别

为 1、2、3、4 和 5 mL·(100 g)⁻¹. 将一定量的污染土与不同加入比例的干化污泥及 FeSO₄ 或 H₃PO₄ (均购自国药集团化学试剂北京有限公司,沪试-AR)于水泥胶砂搅拌机中充分搅匀后再加入质量分数 20% 去离子水继续搅匀,然后置于塑料自封袋于室温下进行老化 15 d. 每个处理 3 个重复. 稳定后

的土壤于塑料烧杯中,在恒温鼓风干燥箱中 30℃ 低温烘干至恒重. 于研钵中研磨过 2 mm 筛,混匀后置于塑料自封袋中,贴标,备用.

1.3 重金属全量及浸出毒性的测定

本实验中参照文献[33]附录 D 中土壤样品预处理全分解方法的普通酸分解法来测定污染土壤中重金属全量. 采用 TCLP (U. S. EPA, Method-1311)^[34]进行浸出毒性实验,同时采用 SPLP (U. S. EPA, Method-1312)^[35]和去离子水浸提(与 TCLP 和 SPLP 的固液比均为 1:20)进行比对. 干化污泥中的高含量有机质,导致浸出液中含有较高的 DOC,影响 ICP-MS 检测,故加入硝酸 + 30% 过氧化氢溶液(体积比 1:1)进行消煮至溶液清亮,体积减少至 5 mL 后,使用 2% 硝酸溶液定容. 所有的实验器皿(包括离心管)使用高硼硅酸盐玻璃、聚丙烯或者聚四氟乙烯器皿. 与样品或试剂有关容器使用 4 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 浸泡过夜,使用前自来水冲洗 3 次,去离子水冲洗 3 次,超纯水润洗 1 次(超纯水由美国 Merck Millipore 公司的 Milli-Q Advantage A10 纯水机制取). 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, X Series 2, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)测定全量消解液和浸出液中的重金属含量.

1.4 稳定化处理前后重金属的形态分析

污染土壤中重金属的浸出毒性不仅与重金属的总量有关,还与其赋存的化学形态密切相关^[36, 37]. 实验中采用 BCR 连续提取法进行形态分析^[38]. BCR 法是欧共体标准局在 Tessier 分析方法的基础上提出的,研究表明 BCR 法的重现性较好^[39]. 本研究针对未稳定污染土、30% 石灰干化污泥稳定后土壤、30% 干化污泥 + 9% FeSO₄、30% 干化污泥 + 3 mL·(100 g)⁻¹ (以 H₃PO₄/土计),共 4 个处理样进行 BCR 形态分析. ①弱酸提取态:向盛有 0.500 g 沉积物的离心管中加入 0.11 mol·L⁻¹ HAc 溶液 20 mL, (22 ± 5)℃ 下振荡提取 16 h. 在 3 000 r·min⁻¹ 的离心力下离心 20 min,从固体滤渣中分离提取物,上层液体待测. ②可还原态:向上一部中的残渣加入 0.5 mol·L⁻¹ 的 NH₂OH·HCl 溶液 20 mL. 振荡、离心,上清液待测. ③可氧化态:向上一部中的残渣加入 30% H₂O₂ 溶液(pH = 2) 5 mL. 室温消化 1 h, 85℃ ± 2℃ 水浴消化 1 h,蒸发至体积少于 2 mL. 补加 5 mL H₂O₂,重复上述操作,体积减少到大约 1 mL. 冷却后加入 1.0 mol·L⁻¹ NH₄OAc 溶液 25 mL, (22 ± 5)℃ 下振荡 16 h,离心,上清液待测. ④残渣态:称取残渣态样品 0.100 0 g 至聚四氟乙烯坩埚中,

水润湿,加入 HCl、HNO₃、HClO₄、HF 分别为 3、2、1、5 mL,电热板上加热至 HClO₄ 白烟冒尽;再加入 2% HNO₃ 加热至盐类溶解,取下冷却,2% HNO₃ 定容于 10 mL 容量瓶,用于 ICP-MS 测试.

2 结果与讨论

2.1 石灰干化污泥的稳定效果

定义稳定化率 = 100% × (稳定前污染土的浸出浓度 - 稳定处理后土壤的浸出浓度) / 稳定前污染土的浸出浓度. 稳定化率越大,稳定效果越好. 石灰干化污泥对土壤中重金属的稳定效果十分明显,可以从图 1 中看出. 随着干化污泥质量分数的增加, TCLP 的浸出液中 Zn、Pb、Cd 的浓度相应减少,稳定化率最大出现在 40% 处,分别为: Zn-99.54%、Pb-99.60%、Cd-99.85%,稳定效果十分显著. 3 条曲线的拐点都出现在污泥质量分数 20% 处, Zn 和 Cd 的浸出浓度曲线的最大斜率出现在 0 ~ 10% 处, Pb 则出现在 10% ~ 20% 处. 超过 20% 以后,3 种重金属浸出浓度的减少程度随污泥质量分数的增加而减小.

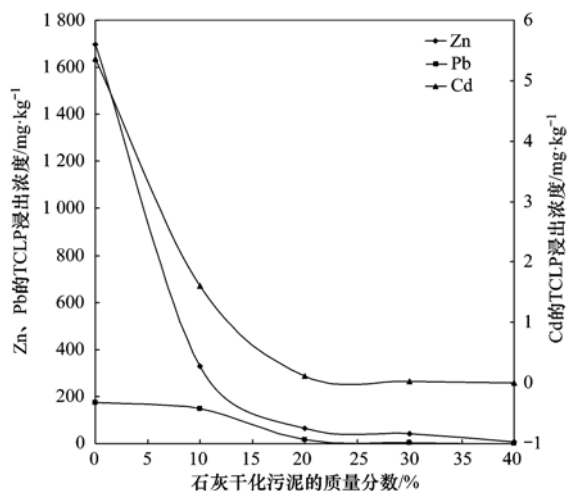


图 1 不同剂量石灰干化污泥稳定后土壤重金属的 TCLP 浸出浓度

Fig. 1 Leaching concentrations of heavy metals of soils stabilized by various rates of lime-stabilized sludge

由图 2 可以看出, SPLP 和去离子水浸提结果中, Zn、Pb、Cd 的 SPLP 浸出浓度随干化污泥质量分数变化的曲线与去离子水浸出浓度曲线相似,甚至接近重叠,而且 SPLP 浸提浓度并没有全部大于去离子水的浸提浓度. 原因可能是 SPLP 浸提液 pH 仅为 4.20, H⁺ 的浓度较低,而稳定后土壤 pH 较高,浸提液中的 H⁺ 被中和,所以对重金属的浸出能力与去离子水差不多.

TCLP 与 SPLP、去离子水浸提效果比较可以看出,重金属的 TCLP 浸出浓度高于 SPLP 和去离子水的浸提浓度,最高可达 519 倍。除了 Cd 外,Zn 和 Pb 的 SPLP 和去离子水浸出曲线的变化趋势也不同。与污染土相比,Zn、Pb 的浸出浓度在污泥质量分数 10% 时最低,随着干化污泥用量的增加,二者的浸出浓度随之增加,特别是 Pb 的浸出浓度甚至是稳定前污染土壤的 3.84 倍。原因是 Pb 和 Zn 属两性金属,在强碱性条件下(干化污泥质量分数为 40% 时,SPLP 和去离子水浸提液的 pH 分别高达 11.59 和 11.73)会再溶出。文献[40~43]也有类似的发现。由此也可以看出,用浸提的方法来评价重金属稳定效果也要注意浸提液的选择,不同的浸提液得出的稳定效果不尽相同。

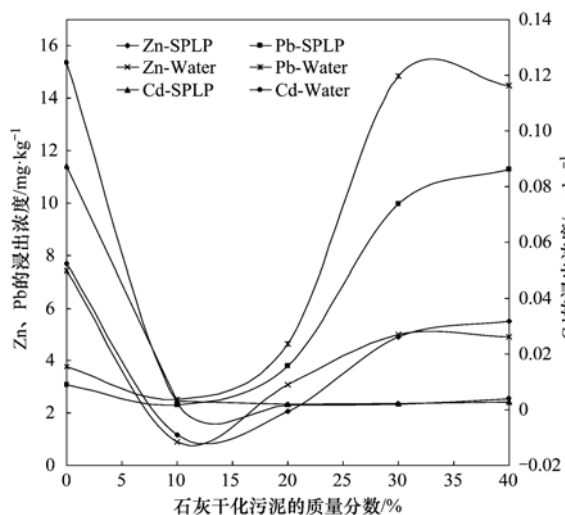


图2 不同剂量石灰干化污泥稳定后土壤重金属的 SPLP & 去离子水浸出浓度

Fig. 2 Concentrations of heavy metals in the SPLP & deionized water leachates of soils stabilized with lime-stabilized sludge

从图3看出,稳定后土壤 pH 和浸提液 pH 受石灰干化污泥的用量影响显著,稳定后土壤 pH 和 3 种浸提液 pH 值都是随着石灰干化污泥的用量增加而增加;稳定后土壤 pH 从 7.39 增加到 11.56, TCLP 浸提液 pH 从 6.73 增加到 8.64,浸提液的 pH 没有土壤的增加的幅度大,SPLP 和去离子水浸提液的 pH 变化曲线与土壤的曲线相近。

稳定后土壤 pH 高达 11.56(干化污泥质量分数 40%),因此,高剂量的石灰干化污泥修复后的重金属污染土壤不适宜直接作为复垦基质来恢复植被,需要进行 pH 值的调节。

2.2 FeSO_4 的 pH 调节效果及对浸出的影响

由图4可以看出,以单独使用 30% 干化污泥为

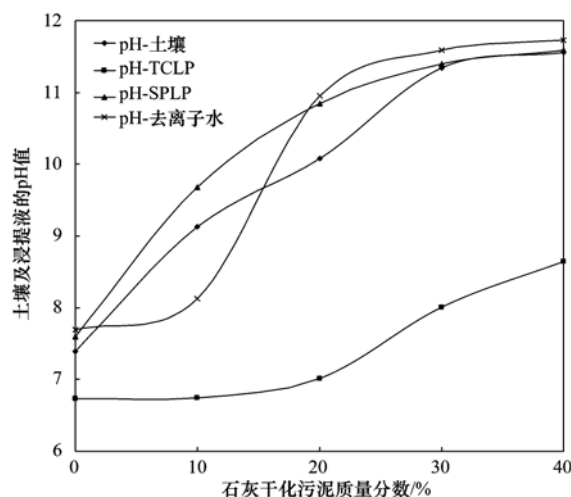


图3 不同剂量石灰干化污泥稳定后土壤及各浸提液的 pH 值

Fig. 3 pH values of stabilized soils and leachates with lime-stabilized sludge

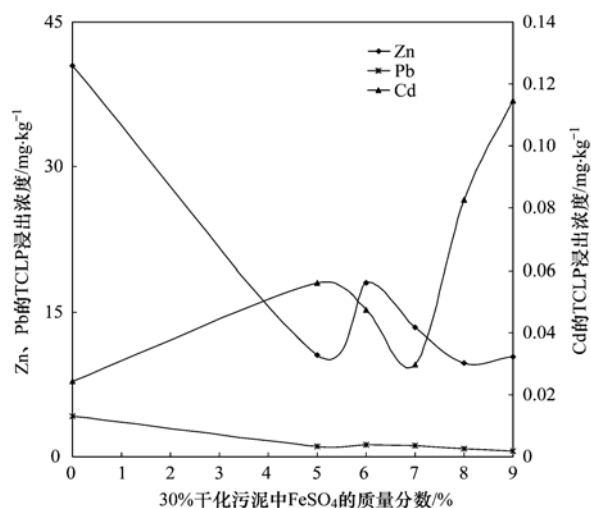


图4 30%干化污泥中添加 FeSO_4 稳定后土壤 TCLP 浸出浓度

Fig. 4 TCLP concentrations of heavy metals in soils stabilized by 30% lime stabilized sludge with ferrous salt

对照,添加不同剂量的 FeSO_4 调节 pH 后,随着 FeSO_4 质量分数的增加,Zn 和 Pb 的 TCLP 浸出浓度随着 FeSO_4 质量分数的增加而上下浮动,但总体趋势是减少,即添加 FeSO_4 对上述两种重金属元素的稳定化有促进作用;而 Cd 的浸出浓度则呈现先增加后减少再增加,总体趋势增加的变化,说明添加 FeSO_4 对 Cd 的稳定化影响较大,pH 降低后 Cd 随之容易浸出。 FeSO_4 的最佳用量是 7%,此时 Zn、Pb、Cd 的稳定化率分别为 99.21%、99.36% 和 99.45%;调节前仅使用 30% 干化污泥时的稳定化率分别为 97.61%、97.59% 和 99.55%;调节后 Zn 和 Pb 的浸出浓度仅为调节前的 33.1% 和 25.6%,而 Cd 比调节前增加了 22.5%。

由图 5 可以看出,随着 FeSO_4 质量分数的增加, SPLP 浸出浓度随干化污泥质量分数增加的趋势与去离子水浸出浓度相似, Zn 和 Pb 浸出浓度有所减少,而 Cd 的浸出则显著增加,但曲线上下浮动没有明显的规律性. Zn 和 Pb 浸出减少的原因可能是土壤 pH 下降的原因,也有可能是 FeSO_4 的作用; Cd 的稳定受 pH 变化影响较大, pH 降低后 Cd 随之容易浸出.

图 6 中可以看出,随着 FeSO_4 质量分数的增加,稳定后土壤的 pH 也逐渐降低,在 8.26 ~ 8.59 之

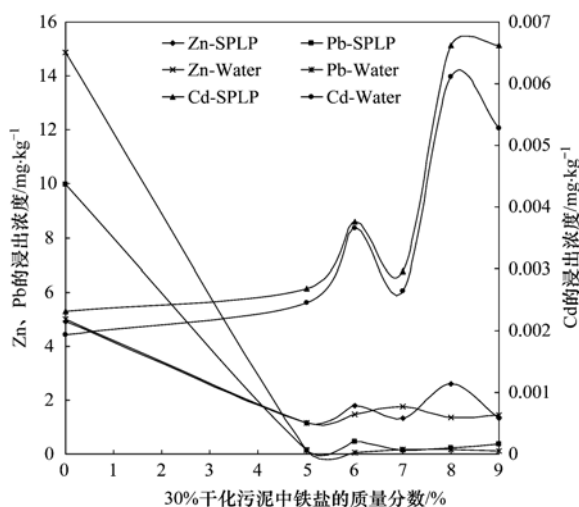


图 5 30%干化污泥中添加 FeSO_4 稳定后土壤 SPLP & 去离子水浸出浓度

Fig. 5 SPLP & deionized water leaching concentrations of heavy metals in soils stabilized by 30% lime stabilized sludge with ferrous salt

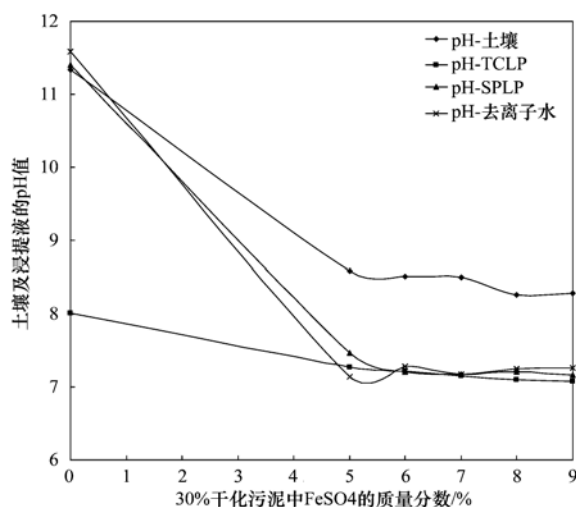


图 6 30%干化污泥中添加 FeSO_4 稳定后土壤及各浸提液的 pH 值

Fig. 6 The pH values of pH adjusted stabilized soils and leachates with ferrous salt

间,已经适合北方一般植物的生长.

2.3 H_3PO_4 的 pH 调节效果及对浸出的影响

由图 7 可知,以单独使用 30% 干化污泥为对照,添加 H_3PO_4 调节 pH 后,随着 H_3PO_4 用量的增加, Zn、Cd 和 Pb 的浸出浓度都显著减少. 虽然 H_3PO_4 用量超过 $2 \text{ mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ 以后, 3 种重金属的浸出都稍有增加,但是仍然低于加入 H_3PO_4 之前的水平. H_3PO_4 用量在 $2 \text{ mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ 处稳定化率最高, Zn、Pb 和 Cd 分别达到 99.63%、99.76% 和 99.99%. 浸出浓度仅为调节前的 15.53%、9.93% 和 2.98%. 说明在调节 pH 的同时没有给重金属的稳定带来负面作用,反而增强了干化污泥对 3 种重金属的稳定.

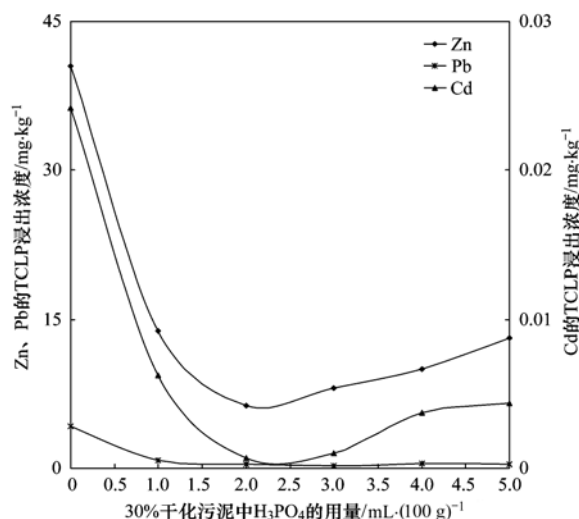


图 7 30%干化污泥中添加 H_3PO_4 稳定后土壤 TCLP 浸出浓度

Fig. 7 TCLP concentrations of heavy metals in soils stabilized by 30% lime stabilized sludge with phosphoric acid

由图 8 可知,随着 H_3PO_4 质量分数的增加, Zn、Pb 的浸出浓度都在上下浮动中减少,只有 Cd 去离子水浸出浓度相对调节前有所增加. 图 9 说明,稳定化后土壤的 pH 一直呈现下降的趋势,在 7.86 ~ 8.72 范围之间,适宜于植物生长.

2.4 重金属形态分析

BCR 提取法中,弱酸可提取态的重金属主要包括直接在水体中溶解的重金属、通过扩散作用和外层络合作用吸附在土壤表面的重金属、以沉淀和共沉淀形式存在于碳酸盐中心的重金属. 可氧化态形式存在的重金属主要是有机物结合态^[44].

污染土和稳定后土壤中重金属的形态分布变化如图 10 所示. 污染土中, Zn 的弱酸提取态比例最高,占 82.53%; 可氧化态和可还原态都几乎为 0; 残渣态含量为 14.85%. Cd 也是以弱酸提取态为

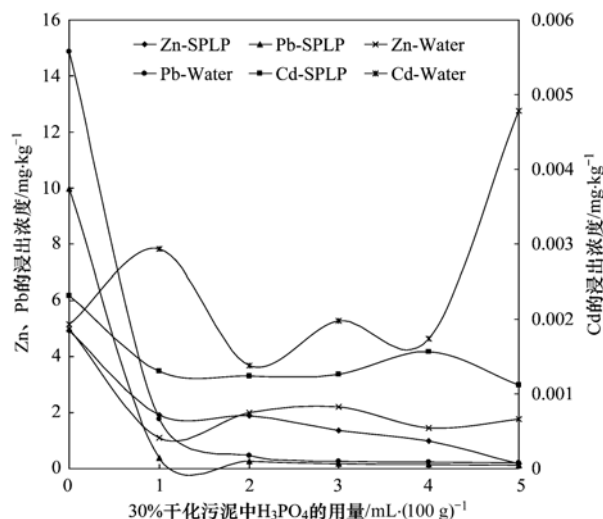


图 8 30%干化污泥中添加 H_3PO_4 稳定后土壤
SPLP & 去离子水浸出浓度

Fig. 8 SPLP & deionized water leaching concentrations of heavy metals in soils stabilized by 30% lime stabilized sludge with phosphoric acid

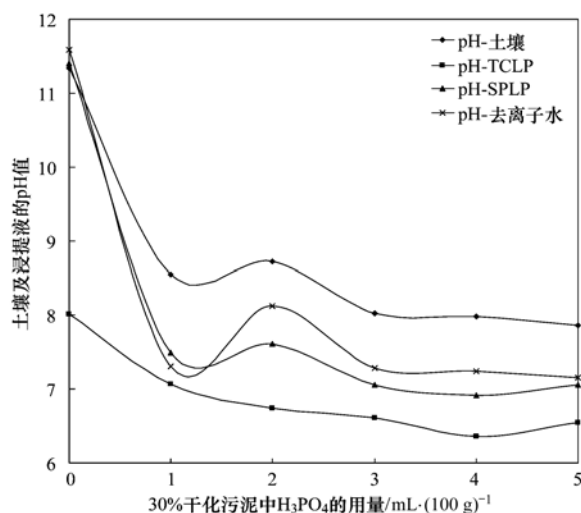


图 9 30%干化污泥中添加 H_3PO_4 稳定后土壤
及各浸提液的 pH 值

Fig. 9 The pH values of pH adjusted stabilized soils and leachates with phosphoric acid

主,高达 80.23%;可还原态约有 5.57%;残渣态含量为 14.21%。Pb 的弱酸提取态为 52.88%,残渣态为 39.61%;可氧化态和可还原态相对很少。可见人工制备的污染土壤中的重金属形态都以最不稳定的弱酸提取态为主,原因是 3 种重金属的水溶性盐进入土壤后虽经过老化处理,但是由于有机质和矿物质等含量较低,并没有大量转化为铁锰氧化态、有机物结合态和残渣态。

经过 40%干化污泥稳定后的土壤中,Zn 的弱酸

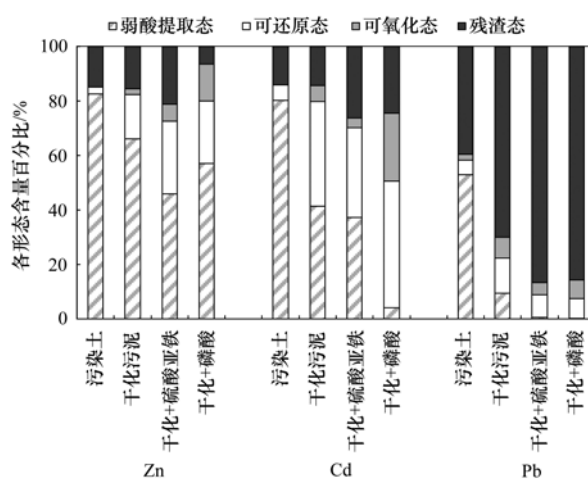


图 10 稳定化处理前后土壤中重金属形态分布

Fig. 10 Fractionation of heavy metals before and after stabilization of contaminated soil

提取态含量降至 66.09%,可还原态增加至 16.24%,可氧化态由 0% 增加至 2.22%,残渣态没有明显变化;Cd 的弱酸提取态含量降至 41.41%,可还原态增加至 38.42%,可氧化态由 0% 增加至 5.85%,残渣态没有明显变化;Pb 的弱酸提取态含量降至 9.35%,可还原态增加至 12.97%,可氧化态由 0% 增加至 7.63%,残渣态增加至 70.05%。

以未添加 $FeSO_4$ 的 30% 干化污泥稳定后土壤为对照,经过 $FeSO_4$ 调节 pH 后的土壤中,Zn 的弱酸提取态相对于污染土减少了 36.71%,较对照减少了 20.27%;可还原态相对于污染土增加了 24.16%,较对照增加了 10.54%;可氧化态相对于污染土增加了 6.19%,较对照增加了 3.97%;残渣态相对于污染土增加了 6.35%,较对照增加了 5.75%。Cd 的弱酸提取态相对于污染土减少了 43.06%,较对照减少了 4.25%;可还原态相对于污染土增加了 27.47%,但是较对照减少了 5.39%;可氧化态相对于污染土增加了 3.59%,但是较对照减少了 2.26%;残渣态相对于污染土增加了 12.01%,较对照增加了 11.90%。Pb 的弱酸提取态相对于污染土减少了 52.22%,较对照减少了 8.70%;可还原态相对于污染土增加了 2.78%,但是较对照减少了 4.81%;可氧化态相对于污染土增加了 2.44%,但是较对照减少了 3.04%;残渣态相对于污染土增加了 46.99%,较对照增加了 16.55%。

以未添加 H_3PO_4 的 30% 干化污泥稳定后土壤为对照,经过 H_3PO_4 调节 pH 后的土壤中,Zn 的弱酸提取态相对于污染土减少了 25.47%,较对照减

少了 9.02%；可还原态相对于污染土增加了 20.26%，较对照增加了 6.64%；可氧化态相对于污染土增加了 13.50%，较对照增加了 11.28%；但是残渣态相对于污染土减少了 8.30%，较对照增加了 8.90%。Cd 的弱酸提取态相对于污染土减少了 76.02%，较对照减少了 37.20%；可还原态相对于污染土增加了 40.91%，但是较对照增加了 8.05%；可氧化态相对于污染土增加了 24.87%，但是较对照增加了 19.02%；残渣态相对于污染土增加了 10.23%，较对照增加了 10.13%。Pb 的弱酸提取态相对于污染土减少了 52.70%，较对照减少了 9.18%；可还原态相对于污染土增加了 1.98%，但是较对照减少了 5.61%；可氧化态相对于污染土增加了 4.59%，但是较对照减少了 0.89%；残渣态相对于污染土增加了 46.13%，较对照增加了 15.69%。

形态分析结果表明，石灰干化污泥能够明显减少 Zn、Cd、Pb 的弱酸提取态含量，不同程度的增加可还原态、可氧化态及残渣态含量。由于弱酸提取态的浸提液是 $0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液，与 TCLP 浸提液浓度接近，所以弱酸提取态的明显减少也解释了稳定后土壤的 TCLP 浸出浓度减少的原因。同时，相对于仅用 30% 干化污泥而言， FeSO_4 的加入不同程度上减少了 3 种重金属的弱酸提取态和增加了残渣态的含量，Cd 的可还原态稍有减少，可能是造成浸出比调节前稍有增加的原因。 H_3PO_4 的加入也明显减少了 3 种重金属的弱酸提取态和增加了残渣

态的含量，Zn 和 Cd 的可还原态和可氧化态含量稍有增加，只有 Pb 的两种形态含量稍有减少。这也解释了 FeSO_4 和 H_3PO_4 对调节后 TCLP 浸出浓度变化的原因。

2.5 稳定前后土壤理化性质比较

表 3 中列出了污染土壤稳定化处理前后部分理化性质的变化。首先，营养元素有机质、全氮、全磷、有效磷随着干化污泥含量的增加而呈正比增加，尤其是添加 H_3PO_4 后全磷和有效磷含量剧增。营养元素增加有利于修复后土壤的植被恢复，磷元素的增加也有利于 Pb 的稳定化效果。另外，研究表明 Pb、Cd、Zn 等能够与有机质相互作用，形成稳定的有机络合物和螯合物。其有效态含量与有机质含量呈极显著的正相关^[45]。

其次，影响重金属有效态的 pH 和阳离子交换量也随着干化污泥含量的增加而升高。大多数 Pb、Cd 和 Zn 的盐类溶解度随着 pH 升高而减小，且土壤胶体对其吸附量随 pH 的升高而增加。土壤对 Pb、Cd 和 Zn 的吸附量与土壤阳离子交换量有良好的相关性。

另外，土壤的物理性质水稳性大团聚体 ($d > 0.25 \text{ mm}$) 的含量也随着干化污泥用量的增加而增加。水稳性大团聚体是钙、镁、有机质、菌丝等胶结起来的土粒，在水中振荡、浸泡、冲洗而不易崩解，仍维持其原来结构的大团聚体。水稳性团聚体含量是反映土壤抗蚀性的最佳指标，水稳性团聚体含量增加说明土壤的物理性质有所改良。

表 3 污染土稳定化处理前后的理化性质

Table 3 Physical and chemical properties of contaminated soil before and after stabilized

处理名称	有机质 / $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	全氮 / $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	全磷含量 / $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	有效磷 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	阳离子交换量 / $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	pH	水稳性团聚体含量 /%
稳定前污染土	10.54	0.29	0.59	4.58	8.76	7.39	24.51
10% 干化污泥	20.35	1.16	0.89	47.81	9.58	9.13	33.13
20% 干化污泥	28.45	2.23	1.15	88.68	10.63	10.08	40.59
30% 干化污泥	33.93	2.88	1.41	121.74	11.69	11.34	45.05
40% 干化污泥	47.34	3.31	1.77	161.44	12.74	11.56	52.70
30% 干化 + 9% FeSO_4	34.49	5.15	1.67	91.92	3.93	8.28	64.39
30% 干化 + H_3PO_4 3 $\text{mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$	30.16	2.38	1.40	1446.20	4.05	8.16	50.47

3 结论

(1) 石灰干化污泥对人工制备污染土壤的稳定化效果十分显著，以 TCLP 浸提评价时，浸出减少率在干化污泥的质量分数为 40% 时可以达到 Zn-99.54%、Pb-99.60%、Cd-99.85%，稳定效果十分显著。而且干化污泥用量与去除率呈正相关。其稳

定机制在于石灰干化污泥的高 pH 值、高有机质含量以及黏土矿物对重金属的沉淀、吸附等作用。

(2) FeSO_4 和 H_3PO_4 能够有效降低石灰干化污泥稳定土壤的 pH 值，同时，二者都能减少 Zn 的浸出， FeSO_4 不利于 Cd 的稳定，而 H_3PO_4 增加了 Pb 和 Cd 的稳定化率。BCR 顺序提取的形态分析结果可以合理解释土壤中各元素的 TCLP 浸出浓度的

变化。

(3) SPLP 和去离子水对 Zn、Pb 和 Cd 的浸提浓度相近, 远低于 TCLP 的浸出浓度; 且 SPLP 和去离子水对 Zn、Pb 的浸出行为影响与 TCLP 对 Zn、Pb 的浸出行为影响不同。关键影响因素在于浸出液的 pH 值。

(4) 石灰干化污泥质量分数较小时, 稳定效果也比较显著, 工程应用中可以根据实际情况在较宽的质量分数范围内调节污泥的用量, 以达到理想效果。同时经 FeSO_4 或 H_3PO_4 的 pH 值调节后的稳定化土壤, 土壤理化性质得到改善, 利于植物生长。

参考文献:

- [1] 崔德杰, 张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤通报, 2004, **35**(3): 366-370.
- [2] 王立群, 罗磊, 马义兵, 等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2009, **20**(5): 1214-1222.
- [3] 孙小峰, 吴龙华, 骆永明. 有机修复剂在重金属污染土壤修复中的应用[J]. 应用生态学报, 2006, **17**(6): 1123-1128.
- [4] 缪德仁. 重金属复合污染土壤原位化学稳定化试验研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2010. 11-18.
- [5] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. 施加石灰降低不同母质土壤中镉毒性机理研究[J]. 农业环境保护, 1998, **17**(3): 101-103.
- [6] Naidu R, Bolan N S, Kookana R S. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils[J]. European Journal of Soil Science, 1994, **45**(4): 419-429.
- [7] Melamed R, Cao X D, Chen M, *et al.* Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application[J]. Science of the Total Environment, 2003, **305**(1-3): 117-127.
- [8] McGowen S L, Basta N T, Brown G O. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil[J]. Journal of Environmental Quality, 2001, **30**(2): 493-500.
- [9] Ownby D R, Galvan K A, Lydy M J. Lead and zinc bioavailability to *Eisenia fetida* after phosphorus amendment to repository soils[J]. Environmental Pollution, 2005, **136**(2): 315-321.
- [10] Raicevic S, Kaludjerovic-Radoicic T, Zouboulis A I. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, **117**(1): 41-53.
- [11] Brown S, Christensen B, Lomb 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): 34-45.
- [12] Cao X D, Ma L Q, Rhue D R, *et al.* Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock[J]. Environmental Pollution, 2004, **131**(3): 435-444.
- [13] Chen S B, Zhu Y G, Ma Y B, *et al.* Effect of bone char application on Pb bioavailability in a Pb-contaminated soil[J]. Environmental Pollution, 2006, **139**(3): 433-439.
- [14] Moore T J, Rightmire C M, Vempati R K. Ferrous iron treatment of soils contaminated with arsenic-containing wood-preservation solution[J]. Journal of Soil Contamination, 2000, **9**(4): 375-405.
- [15] Kim J Y, Davis A P. Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron[J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(1): 189-195.
- [16] Hartley W, Edwards R, Lepp N W. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests[J]. Environmental Pollution, 2004, **131**(3): 495-504.
- [17] Warren G P, Alloway B J, Lepp N W, *et al.* Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides[J]. Science of the Total Environment, 2003, **311**(1-3): 19-33.
- [18] Warren G P, Alloway B J. Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil[J]. Journal of Environmental Quality, 2003, **32**(3): 767-772.
- [19] Covelo E F, Vega F A, Andrade M L. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils. I. Selectivity sequences[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **147**(3): 852-861.
- [20] Álvarez-Ayuso E, García-Sánchez A. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils[J]. Environmental Pollution, 2003, **125**(3): 337-344.
- [21] O'Dell R, Silk W, Green P, *et al.* Compost amendment of Cu-Zn minespoil reduces toxic bioavailable heavy metal concentrations and promotes establishment and biomass production of *Bromus carinatus* (Hook and Arn.) [J]. Environmental Pollution, 2007, **148**(1): 115-124.
- [22] Singh B R, McLaughlin M J. Cadmium in soils and plants[M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. 257-267.
- [23] Brown S, Chaney R L, Hallfrisch J G, *et al.* Effect of biosolids processing on lead bioavailability in an urban soil[J]. Journal of Environmental Quality, 2003, **32**(1): 100-108.
- [24] Ruttens A, Mench M, Colpaert J V, *et al.* Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. I: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on phytotoxicity and plant availability of metals[J]. Environmental Pollution, 2006, **144**(2): 524-532.
- [25] Ruttens A, Mench M, Colpaert J V, *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.
- [26] Castaldi P, Santona L, Melis P. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth[J]. Chemosphere, 2005, **60**(3): 365-371.
- [27] Cao X D, Ma L Q. Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood[J]. Environmental Pollution, 2004, **132**(3): 435-442.

- [28] Herwijnen R, Hutchings T R, Al-Tabbaa A, *et al.* Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **150**(3): 347-354.
- [29] Hashimoto Y, Matsufuru H, Sato T. Attenuation of lead leachability in shooting range soils using poultry waste amendments in combination with indigenous plant species [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(5): 643-649.
- [30] 张亚丽, 沈其荣, 姜洋. 有机肥料对镉污染土壤的改良效应 [J]. *土壤学报*, 2001, **38**(2): 212-218.
- [31] Brown S L, Henry C L, Chaney R, *et al.* Using municipal biosolids in combination with other residuals to restore metal-contaminated mining areas [J]. *Plant and Soil*, 2003, **249**(1): 203-215.
- [32] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L, *et al.* A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(12): 3269-3282.
- [33] HJ/T 166-2004, 土壤环境监测技术规范[S].
- [34] EPA. Method 1311-Toxicity Characteristic Leaching Procedure [S]. Washington DC: EPA, 1992.
- [35] EPA. Method 1311-Synthetic Precipitation Leaching Procedure [S]. Washington DC: EPA, 1994.
- [36] 章骅, 何品晶, 吕凡, 等. 重金属在环境中的化学形态分析研究进展 [J]. *环境化学*, 2011, **30**(1): 130-137.
- [37] 雷鸣, 廖柏寒, 秦普丰. 土壤重金属化学形态的生物可利用性评价 [J]. *生态环境*, 2007, **16**(5): 1551-1556.
- [38] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, *et al.* Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, **1**(1): 57-61.
- [39] 冯素萍, 刘慎坦, 杜伟, 等. 利用 BCR 改进法和 Tessier 修正法提取不同类型土壤中 Cu、Zn、Fe、Mn 的对比研究 [J]. *分析测试学报*, 2009, **28**(3): 297-300.
- [40] 严建华, 李建新, 池涌, 等. 不同渗滤条件下垃圾焚烧飞灰中重金属的渗滤特性 [J]. *环境科学*, 2004, **25**(4): 139-142.
- [41] Zhao Y C, Song L J, Li G J. Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, **95**(1-2): 47-63.
- [42] Eighmy T T, Eusden J D, Krzanowski J E, *et al.* Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**(3): 629-646.
- [43] Poletini A, Pomi R, Sirini P, *et al.* Properties of Portland cement — stabilised MSWI fly ashes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, **88**(1): 123-138.
- [44] 李华, 司马菁珂, 罗启仕, 等. 危险废物焚烧飞灰中重金属的稳定化处理 [J]. *环境工程学报*, 2012, **6**(10): 3740-3746.
- [45] 柴世伟, 温琰茂, 张云霓, 等. 广州郊区农业土壤重金属含量与土壤性质的关系 [J]. *农村生态环境*, 2004, **20**(2): 55-58.

CONTENTS

Emission Factors and PM Chemical Composition Study of Biomass Burning in the Yangtze River Delta Region	TANG Xi-bin, HUANG Cheng, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (1623)
Size Distributions and Source Apportionment of Soluble Ions in Aerosol in Nanjing	XUE Guo-qiang, ZHU Bin, WANG Hong-lei (1633)
Characteristics of Particulate Matters and Its Chemical Compositions During the Dust Episodes in Shanghai in Spring, 2011	LI Gui-ling, ZHOU Min, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (1644)
Numerical Modeling Analysis of Secondary Organic Aerosol (SOA) Combined with the Ground-based Measurements in the Pearl River Delta Region	GUO Xiao-shuang, SITU Shu-ping, WANG Xue-mei, <i>et al.</i> (1654)
Observation of a Photochemical Event in Jiaying During Summer 2013	SHEN Li-juan, LI Li, LÜ Sheng, <i>et al.</i> (1662)
Spatial and Temporal Variations of Near Surface Atmospheric CO ₂ with Mobile Measurements in Fall and Spring in Xiamen, China	LI Yan-li, XING Zhen-yu, MU Chao, <i>et al.</i> (1671)
Isotope Compositions of Elemental Carbon in the Smoke and Ash from Crop Straw Combustion	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (1680)
Development of a Chemical Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer for Continuous Measurements of Atmospheric Hydroxyl Radical	DOU Jian, HUA Lei, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (1688)
Residual Levels of Acetochlor in Source Water and Drinking Water of China's Major Cities	YU Zhi-yong, JIN Fen, LI Hong-yan, <i>et al.</i> (1694)
Vertical Distribution of Water Quality and Its Influence on Underwater Light Field in Lake Chaohu	MA Meng-xiao, ZHANG Yu-chao, QIAN Xin, <i>et al.</i> (1698)
Correlation Between Aquatic Plant Diversity and Water Environment in the Typical Sites of Hangzhou Section of the Beijing-Hangzhou Grand Canal	LU Yin, XU Xiao-lu, ZHANG De-yong, <i>et al.</i> (1708)
Nitrogen and Phosphate Pollution Characteristics and Eutrophication Evaluation for Typical Urban Landscape Waters in Hefei City	LI Ru-zhong, LIU Ke-feng, QIAN Jing, <i>et al.</i> (1718)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in the Sediments and Estimation of the Nutrients Fluxes in Longjing Lake, Chongqing City, During the Initial Impoundment Period	PAN Yan-an, LEI Pei, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1727)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides (OCPs) in the Water of Lake Qiandao and Its Major Input Rivers	TANG Fang-liang, ZHANG Ming, XU Jian-fen, <i>et al.</i> (1735)
Distribution of Potential Pathogenic Bacteria in the Jiulong River Watershed	HOU Li-yuan, HU An-yi, MA Ying, <i>et al.</i> (1742)
Influence of the River-lake Relation Change on the Distribution of Heavy Metal and Ecological Risk Assessment in the Surface Sediment of Poyang Lake	LIU Wan-qing, NI Zhao-kui, WU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1750)
Spatiotemporal Variation Characteristics of Heavy Metals Pollution in the Water, Soil and Sediments Environment of the Lean River-Poyang Lake Wetland	JIAN Min-fei, LI Ling-yu, XU Peng-fei, <i>et al.</i> (1759)
Dissolved Organic Matter (DOM) Dynamics in Karst Aquifer Systems	YAO Xin, ZOU Sheng-zhang, XIA Ri-yuan, <i>et al.</i> (1766)
Sensitivity Analysis of AnnAGNPS Model's Hydrology and Water Quality Parameters Based on the Perturbation Analysis Method	XI Qing, LI Zhao-lu, LUO Chuan (1773)
Movement Characteristics of <i>Cyanobacteria</i> Under Stress of Water-Lifting Aeration	SUN Xiu-xiu, CONG Hai-bing, GAO Zheng-juan, <i>et al.</i> (1781)
Influence of Light Wavelength and Intensity on the Reduction of Divalent Mercury in Aquatic System	LI Xi-jia, ZHONG Zi-xuan, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (1788)
Dynamic Effects of Commonly Co-Existing Anions on the Removal of Selenite from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron	YANG Wen-jun, GUO Ying-qing, DU Er-deng (1793)
BiOBr Promoted the Photocatalytic Degradation of Beta-cypermethrin Under Visible Light	PENG Yi-zhu, ZHAO Xiao-rong, JIA Man-ke, <i>et al.</i> (1798)
Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Magnetic Fe ₃ O ₄ /Graphene Oxide Nanoparticles	CHANG Qing, JIANG Guo-dong, HU Meng-xuan, <i>et al.</i> (1804)
Selection of Electrochemical Anodic Materials for PFOA Degradation and Its Mechanism	ZHUO Qiong-fang, DENG Shu-bo, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (1810)
Occurrence and Fate of Typical Antibiotics in a Wastewater Treatment Plant in Southwest China	GAN Xiu-mei, YAN Qing, GAO Xu, <i>et al.</i> (1817)
Effects and Mechanism on Removing Organics and Reduction of Membrane Fouling Using Granular Macro-Porous Anion Exchange Resin in Drinking Water Treatment	HE Huan, DONG Bing-zhi, XU Guang-hong, <i>et al.</i> (1824)
Research on Treatment of High Salt Wastewater by the Graphite and Activated Carbon Fiber Composite Electrodes	ZHOU Gui-zhong, WANG Zhao-feng, WANG Xuan, <i>et al.</i> (1832)
Preparation and Application of the Quinonyl Chloromethylation Polystyrene in Biological Treatment of Wastewater	ZHANG Hua-yu, XU Qing, NIU Chun-mei, <i>et al.</i> (1838)
Enhanced Electro-Catalytic Oxidation of Dye Wastewater with FeMo ₁₂ Adopted Catalyst	WANG Li, YUE Lin, GUO Jian-bo, <i>et al.</i> (1843)
Formation and Characterization of Aerobic Granules in a Pilot-scale Reactor for Real Wastewater Treatment	YANG Shu-fang, ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, <i>et al.</i> (1850)
Research on Cultivation of Aerobic Granular Sludge and Its Characteristics in Sequencing Fed Batch Reactor	LONG Bei, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (1857)
Effect of Different Volume Loading of Aerobic/Anaerobic Zone on Nitrogen and Phosphorus Removal by Biofilm and Granular Sludge Coupling Process	YIN Hang, LIU Chang, GAO Hui, <i>et al.</i> (1866)
Adsorption of Cu ²⁺ by Xanthate-Functionalized Waste Sludge	CEN Yan, QUAN Xiang-chun, JIANG Xiao-man (1871)
Mechanisms of Copper Uptake by Submerged Plant <i>Hydrilla verticillata</i> (L. f.) Royle and <i>Myriophyllum spicatum</i> L.	XUE Pei-ying, LI Guo-xin, ZHAO Quan-li (1878)
Properties of Maize Stalk Biochar Produced Under Different Pyrolysis Temperatures and Its Sorption Capability to Naphthalene	HUANG Hua, WANG Ya-xiong, TANG Jing-chun, <i>et al.</i> (1884)
Beijing Common Green Tree Leaves' Accumulation Capacity for Heavy Metals	LI Shao-ming, KONG Ling-wei, LU Shao-wei, <i>et al.</i> (1891)
Assessment of Heavy Metal Contamination by Moss-bag Method and Road-dust Method for Taizhou Urban Area	CHEN Qin, FANG Yan-ming, YAN Yun, <i>et al.</i> (1901)
Effect of Grazing on the Temperature Sensitivity of Soil Respiration in Hulunber Meadow Steppe	WANG Xu, YAN Rui-rui, DENG Yu, <i>et al.</i> (1909)
Variation Characteristic in Soil Respiration of Apple Orchard and Its Biotic and Abiotic Influencing Factors	WANG Rui, GUO Sheng-li, LIU Qing-fang, <i>et al.</i> (1915)
Influencing Factors of Mercury Emission Flux from Forest Soil at Tieshanping, Chongqing	WANG Qiong, LUO Yao, DU Bao-yu, <i>et al.</i> (1922)
Characteristics of Arsenic Content in the Livestock Farms' Surrounding Environment in Shanghai Suburbs	XI Gong-fang, ZHOU Shou-biao, DING Hai-cheng, <i>et al.</i> (1928)
Input and Distribution of Rice Photosynthesized Carbon in the Tillering Stage Under Different Nitrogen Application Following Continuous ¹³ C Labeling	TAN Li-min, WU Hao, LI Hui, <i>et al.</i> (1933)
Simulation Study on the Effect of Salinity on the Adsorption Behavior of Mercury in Wastewater-Irrigated Area	ZHENG Shun-an, LI Xiao-hua, XU Zhi-yu (1939)
Leaching Behavior of Pb, Cd and Zn from Soil Stabilized by Lime Stabilized Sludge	LI Xiang, SONG Yun, LIU Yong-bing (1946)
Levels and Distribution of Short Chain Chlorinated Paraffins in Seaford from Dalian, China	YU Jun-chao, WANG Thanh, WANG Ya-wei, <i>et al.</i> (1955)
Application of Biotic Ligand Model for the Acute Toxicity of Copper to <i>Daphnia magna</i> in Water of Liaohe River and Taihu Lake	ZHOU Teng-yao, CAO ying, QIN Lu-mei, <i>et al.</i> (1962)
Phytotoxicity of Copper Oxide Nanoparticles to Metabolic Activity in the Roots of Rice	WANG Shu-ling, ZHANG Yu-xi, LIU Han-zhu, <i>et al.</i> (1968)
Enhancing Effect of Tween 80 on Degradation of Triphenyltin by <i>Bacillus thuringiensis</i>	HUANG Jie, YE Jin-shao, YIN Hua, <i>et al.</i> (1974)
Long-term Performance of Microbial Fuel Cell Using Manure as Substrate	JIAO Yan, ZHANG Guo-dong, ZHAO Qing-liang (1981)
Influence of Goethite on Anaerobic Fermentation of Organic Fraction of Municipal Solid Waste (OFMSW)	YANG Lu-lu, YUE Zheng-bo, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (1988)
Pollutants Produced in Municipal Refuse Container During Transfer Process	WANG Xiao-yuan, LIU Yin-hua, WANG Fei, <i>et al.</i> (1994)
Selective Catalytic Oxidation of H ₂ S over Supported Fe Catalysts on CeO ₂ -Intercalated Laponite Clay	SUN Chao, ZHANG Xin, HAO Zheng-ping, <i>et al.</i> (2002)
Preparation by Different Methods and Characterization of Desulfurization Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	ZHU Chun-lei, WANG Hai-lin, SUN Chun-bao (2010)
Sampling Methods for PM _{2.5} from Stationary Sources: a Review	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2018)
A Research Overview of Methanogens	LI Yu-shan, LI Yao-ming, OUYANG Zhi-yun (2025)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年5月15日 35卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 5 May 15, 2014

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行