

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第8期

Vol.35 No.8

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

2012年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析	刘庆阳, 刘艳菊, 赵强, 张婷婷, 张美根, 王存美 (2843)
杭州灰霾天气超细颗粒浓度分布特征	陈秋方, 孙在, 谢小芳 (2851)
气象因素对广州市大气中二噁英污染特征的影响	杜国勇, 苏原, 任明忠, 张素坤, 青宪 (2857)
龙凤山本底站大气 CO ₂ 数据筛分及浓度特征研究	栾天, 周凌晔, 方双喜, 姚波, 王红阳, 刘钊 (2864)
区域传输对华东森林及高山背景点位大气污染物浓度的影响	苏彬彬, 许榕洋, 张若宇, 纪贤鑫 (2871)
天津市夏季蜂窝状溶蚀器涂层溶液浓度确定的实验研究	张诗建, 姬亚芹, 张雷波, 赵雪艳, 朱振宇, 杨文 (2878)
铅锌冶炼厂不同工艺铅元素粒径分布特征	梁俊宁, 李文慧, 葛毅, 陈洁, 宋丽娜, 刘杰 (2883)
KI 改性黏土脱除烟气中单质汞的研究	沈伯雄, 陈建宏, 蔡记, 何川, 李卓 (2890)
污泥直接干化产生的恶臭及挥发性有机物特征研究	陈文和, 邓明佳, 罗辉, 张婧赢, 丁文杰, 刘俊新, 李琳 (2897)
基于风险管理的区域(流域)地下水污染预警方法研究	白利平, 王业耀, 郭永丽, 周友亚, 刘俐, 颜增光, 李发生 (2903)
1980~2010年浙江某典型河流硝态氮通量对净人类活动氮输入的动态响应	张柏发, 陈丁江 (2911)
南京仙林新市区土地利用结构与格局对湿地水环境氮、磷影响研究	蔡春晓, 刘红玉, 李玉凤, 王聪, 侯明行 (2920)
三江平原典型沼泽湿地养分累积与沉积特征	李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 石福臣, Sasa Kaichiro (2928)
岩溶地下河流域表层土壤多环芳烃污染特征及来源分析	蓝家程, 孙玉川, 师阳, 徐昕, 袁道先, 胡宁 (2937)
亚热带典型岩溶区地表溪流水文地球化学昼夜变化及其影响因素研究	张陶, 蒲俊兵, 袁道先, 章程, 何师意, 于爽, 刘文, 莫雪, 周建超, 杨会, 唐伟 (2944)
藏南干旱区湖泊及地热水体氢氧同位素研究	肖可, 沈立成, 王鹏 (2952)
广西五里峡水库夏季溶解无机碳行为的初步研究	刘文, 蒲俊兵, 于爽, 章程, 区绎如, 袁道先, 杨会, 唐伟 (2959)
铜陵相思河流域重金属分布特征研究	陈莉薇, 徐晓春, 王军, 陈芳 (2967)
不同压力作用下太湖蓝藻气囊体积分数及上浮特性研究	王巍, 丛海兵, 徐亚军, 陈雯婧, 徐思涛, 吴军, 蒋新跃 (2974)
酸性条件下Ti(IV)催化 O ₃ /H ₂ O ₂ 降解邻苯二甲酸二甲酯	高燕, 沈佟栋, 陈尧, 周慧华, 童少平 (2980)
无机离子与胡敏酸对零价铁去除水中Pb(II)、Hg(II)的影响	施秋伶, 周欣, 张进忠, 邱昕凯 (2985)
羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中刚果红研究	方巧, 林建伟, 詹艳艳, 杨孟娟, 郑雯婧 (2992)
不锈钢 201、304 和 316L 在模拟污水管道反应器中的腐蚀	鲍国栋, 左剑恶, 王雅娟, 千里里 (3002)
微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究	王磊, 王磊, 黄丹曦, 王旭东 (3007)
不同类型 LDHs 对垂直流人工湿地无烟煤基质的覆膜改性及其脱氮效果研究	张翔凌, 郭露, 陈俊杰, 刘小婷, 徐璐, 陈巧珍, 王晓晓 (3012)
SPG 膜曝气-基因工程菌生物膜反应器处理阿特拉津废水研究	刘春, 龚鹏飞, 肖太民, 张明, 年永嘉, 杨景亮, 张晶 (3018)
SPG 膜微气泡曝气生物膜反应器运行性能影响因素研究	张磊, 张明, 刘春, 张静, 刘俊良 (3024)
曝气膜生物反应器运行过程中污泥活性特征变化及其对膜污染的影响	陈烜, 汤兵, 张姿, 宾丽英, 黄绍松, 付丰连, 邱兵 (3031)
限量曝气进水时间对硝化颗粒污泥的影响特性研究	刘文如, 阴芳芳, 王建芳, 沈耀良 (3038)
UASBB 厌氧氨氧化反应器处理污泥脱水液的影响因素研究	李亚峰, 马晨曦, 张驰 (3044)
开封周边地区地表灰尘中汞背景值及其应用	陈彦芳, 马建华, 董运武, 刘德新, 陈星 (3052)
北京市幼儿园地面尘中有毒金属浓度及其健康风险	段恒轶, 吴亚涛, 王珏, 刘兆荣 (3060)
珠三角电子垃圾和城市地区家庭灰尘中多氯联苯的来源及暴露风险	朱智成, 陈社军, 丁南, 王璟, 罗孝俊, 麦碧娴 (3066)
温带典型草原土壤总有机碳及溶解性有机碳对模拟氮沉降的响应	齐玉春, 彭琴, 董云社, 肖胜生, 孙良杰, 刘欣超, 何亚婷, 贾军强, 曹丛丛 (3073)
不同肥料种类对稻田红壤碳氮淋失的影响	刘希玉, 邹敬东, 徐丽丽, 张心昱, 杨风亭, 戴晓琴, 王忠强, 孙晓敏 (3083)
低分子有机酸对土壤中 Cu 化学形态的影响	黄国勇, 付庆灵, 朱俊, 万田英, 胡红青 (3091)
EDTA 与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤效果研究	尹雪, 陈家军, 蔡文敏 (3096)
不同生态系统土壤生化特征及其与土壤呼吸和 N ₂ O 排放的关系	陈玲, 范会, 蒋静艳 (3102)
黄河口不同恢复阶段湿地土壤 N ₂ O 产生的不同过程及贡献	孙文广, 孙志高, 甘卓亭, 孙万龙, 王伟 (3110)
猪粪化肥配施对双季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放及其全球增温潜势的影响	王聪, 沈健林, 郑亮, 刘杰云, 秦红灵, 李勇, 吴金水 (3120)
我国北方两地区环境臭氧浓度对矮菜豆生长的影响	袁相洋, 张巍巍, 孙敬松, 胡恩柱, 张玉龙, 张红星, 田媛, 冯兆忠 (3128)
丛枝菌根影响纳米 ZnO 对玉米的生物效应	王卫中, 王发园, 李帅, 刘雪琴 (3135)
丛枝菌根对翅荚木生长及吸收累积重金属的影响	李霞, 彭霞薇, 伍松林, 李志茹, 冯红梅, 江泽平 (3142)
含磷物质对水稻吸收土壤砷的影响	雷鸣, 曾敏, 廖柏寒, 胡立琼, 周航, 龙水波 (3149)
重金属铬(VI)的生态毒性及其土壤环境基准	王晓南, 刘征涛, 王婉华, 张聪, 陈丽红 (3155)
维生素 B ₁₂ 对脱氮功能蓝藻降解 2,4,4'-三氯联苯的促进作用研究	刘嘉裕, 肖文丰, 鲁莉萍, 张杭君 (3162)
己烯雌酚降解菌株沙雷氏菌的分离鉴定及其降解特性	徐冉芳, 孙敏霞, 刘娟, 汪泓, 李欣, 朱雪竹, 凌婉婷 (3169)
多溴联苯醚在市場鲫鱼体内分布和食鱼暴露量	王俊霞, 王春艳, 刘莉莉, 周啸宇, 刘洋成, 林匡飞 (3175)
稀有鮐鲫 HMGR 基因全克隆及雌鱼经五氯酚暴露基因表达的分析	邓川, 毛思予, 熊力, 张晓峰, 李伟, 高香, 刘秋萍, 陈韵, 刘堰 (3183)
藻细胞和高岭土的存在对病毒 MS2 存活的影响	何强, 吴庆庆, 马红芳, 周真明, 苑宝玲 (3192)
多胺功能化介孔炭对 Pb(II) 的吸附动力学与机制	李坤权, 王艳锦, 杨美蓉, 朱志强, 郑正 (3198)
生物活性炭投加量对垃圾渗滤液处理效果的影响	崔延瑞, 郭焱, 吴青, 马罗丹, 孙剑辉, 崔凤灵 (3206)
经济结构调整的污染减排效应: 以 COD 减排为例	李名升, 周磊, 陈远航, 李茜, 张建辉 (3212)
中国铅流改变原因分析	马兰, 毛建素 (3219)
放牧阉牦牛提前出栏甲烷排放强度减排潜力探讨	汪诗平, Andreas Wilkes, 汪亚运, 白玲 (3225)
中国水体硝酸盐氮双稳定同位素溯源研究进展	徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 孙晓敏, 温学发 (3230)
《环境科学》征稿简则 (2936) 《环境科学》征订启事 (3051) 信息 (2882, 2927, 3059, 3218)	

低分子有机酸对土壤中 Cu 化学形态的影响

黄国勇, 付庆灵, 朱俊, 万田英, 胡红青*

(华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

摘要: 向石英砂岩坡积物发育的红壤中添加系列浓度 CuSO_4 模拟土壤 Cu 污染, 然后加入不同浓度的低分子量有机酸培养, 采用改进的 BCR 连续提取法评价低分子有机酸对重金属 Cu 形态的影响。结果表明, 对不同程度的 Cu 污染 (Cu 0 ~ 400 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 土壤, 随着有机酸添加浓度的升高, 最具活性的弱酸溶解态 Cu 含量均有不同程度的提高, 土壤重金属 Cu 得到活化; Cu 活化效果随柠檬酸浓度升高而升高, 随酒石酸和草酸浓度升高呈先上升后基本不变趋势; 整体活化效果是柠檬酸 > 酒石酸 ≈ 草酸。可还原态 Cu 随着有机酸浓度的增加而减少, 其中添加柠檬酸的处理减少最明显。当有机酸浓度为 10 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、20 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 酒石酸和草酸、柠檬酸活化 Cu 效果分别达到最优。

关键词: 土壤; Cu 污染; 有机酸; BCR 连续提取法; 重金属形态

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)08-3091-05 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.08.036

Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Speciation of Exogenous Cu in an Acid Soil

HUANG Guo-yong, FU Qing-ling, ZHU Jun, WAN Tian-ying, HU Hong-qing

(College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: In order to ascertain the effect of LMWOA (citric acid, tartaric acid, oxalic acid) on Cu-contaminated soils and to investigate the change of Cu species, a red soil derived from quartz sandstone deposit was added by Cu (copper) in the form of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ so as to simulate soil Cu pollution, keeping the additional Cu concentrations were 0, 100, 200, 400 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively. After 9 months, different LMWOA was also added into the simulated soil, keeping the additional LMWOAs in soil were 0, 5, 10, 20 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively. After 2 weeks incubation, the modified sequential extraction method on BCR (European Communities Bureau of Reference) was used to evaluate the effects of these LMWOAs on the changes of copper forms in soil. The result showed that the percentage of weak acid dissolved Cu, the most effective form in the soil increased with three organic acids increase in quantity in the simulated polluted soil. And there was a good activation effect on Cu in the soil when organic acid added. Activation effects on Cu increased with concentration of citric acid increasing, but it showed a rise trend before they are basically remained unchanged in the case of tartaric acid and oxalic acid added in the soil. On the contrary, the state of the reduction of copper which was regarded as a complement for effective state decreased with the increased concentration of organic acid in the soil, especially with citric acid. When 20 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ oxalic acid and citric acid were added into the soil, the activation effect was the best; whereas for tartaric, the concentration was 10 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$. In general, the effect on the changes of Cu forms in the soil is citric acid > tartaric acid > oxalic acid.

Key words: soil; copper contamination; organic acid; BCR sequential extraction method; heavy metal form

铜既是植物、动物和人必需的微量元素, 又是一种重金属。过量的铜会对动植物及人体造成极大的伤害, 使其生长发育受抑、产生畸形, 直至死亡^[1]。随着工农业的发展、铜矿的开采和冶炼^[2]、含铜杀菌剂如波尔多液和含铜的污泥、污水在农业生产中的长期频繁使用^[3]、畜牧业生产中含铜废物的排放及农田使用^[4]、生活含铜垃圾的排放^[5]等都引起并加重了土壤环境的铜污染, 使铜污染成为土壤重金属污染的一个重要方面。

物理、化学和生物修复是目前研究和应用最多的土壤修复技术^[6], 生物修复又包括微生物和植物修复等, 其中植物修复成本低、操作简便、对环境扰动少, 在土壤重金属污染治理方面具有极大的发展潜力

和良好的应用前景^[7]。植物根系在重金属胁迫下分泌某些低分子量有机酸和氨基酸等物质, 它们能酸化根际土壤、螯合重金属, 改变重金属在土壤中的形态^[8], 影响各形态重金属的数量比例, 并直接影响重金属的迁移、转化以及对植物的毒性^[9~12]。

已有研究表明, 超积累植物在修复重金属污染土壤时其根系分泌大量的有机酸, 主要包括草酸、酒石酸、柠檬酸、苹果酸等^[13~15]。柠檬酸是三元酸, 而酒石酸和草酸是二元酸, 它们与 Cu 的络合常

收稿日期: 2014-01-12; 修订日期: 2014-03-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(41301170); 中央高校基本科研业务费专项(2012MBDX005)

作者简介: 黄国勇(1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染修复, E-mail: hgy_027@163.com

* 通讯联系人, E-mail: hqhu@mail.hzau.edu.cn

数 lgK 值分别为 13.2、3.19 和 6.2^[16,17]。作为重金属元素的配基,它们与重金属离子络合,参与重金属的植物吸收、运输、积累等过程,降低重金属的毒性,进而促进其植物富集效果^[11,15,18]。本研究通过探讨人为添加 3 种低分子量有机酸对土壤中重金属 Cu 形态的影响,分析了有机酸作为螯合诱导剂对重金属铜在土壤中的形态变化,以期能为植物修复土壤重金属铜提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

供试土壤采自湖北省武汉市狮子山 0~20 cm 表层,为石英砂岩坡积物发育的红壤。其基本理化性质为: pH 4.38, 有机质 0.13%, 速效磷 7.37 mg·kg⁻¹, 速效钾 152.6 mg·kg⁻¹, 全氮 0.637 g·kg⁻¹, 总 Cu 含量 35.1 mg·kg⁻¹。将采集好的土样均匀铺在洁净的纸盒中,捡出动植物残体以及碎石等杂物,然后置于无阳光直射且通风良好处自然风干。风干后的土样磨细过 20 目尼龙筛,保存备用。

1.2 试验设计

参照国家 GB 15618-1995 土壤环境质量标准并

考虑我国部分重金属高污染区铜污染的现状^[5],设计 4 个污染梯度,具体做法是:以喷淋方式向土样中添加外源 Cu (CuSO₄ 形式),得到含不同 Cu 浓度的土样,其含铜质量分数分别为 0 (不加 Cu)、100、200、400 mg·kg⁻¹。保持水分质量分数为 20%,室温下老化 9 个月,作为 Cu 污染土壤。培养后测定土壤中铜的总质量分数分别为:35.0、134.9、232.8、433.6 mg·kg⁻¹。取风干后的土样,以溶液形式添加不同浓度的草酸、柠檬酸和酒石酸,使有机酸浓度分别为 0、5、10、20 mmol·kg⁻¹。老化 2 周(方法同上)后风干磨细过 100 目筛备用。以上各土样均设 3 次重复。

1.3 分析方法

土壤基本理化性质按常规方法测定。Cu 全量采用混合酸消化 (HCl-HNO₃-HClO₄)-火焰原子吸收分光光度法; Cu 形态含量提取采用改进的 BCR (European Communities Bureau of Reference) 连续提取法^[19],提取的土壤 Cu 形态分别为:弱酸提取态 (可交换态和碳酸盐结合态)、可还原态 (铁锰氧化物结合态)、可氧化态 (有机物及硫化物结合态)、残渣态^[20],其相关操作见表 1。待测液中 Cu 均用火焰原子吸收分光光度计测定。

表 1 土壤重金属 Cu 形态的 BCR 连续提取法

Table 1 BCR's sequential extraction procedures for soil Cu forms

步骤	形态	提取试剂	反应条件
I	弱酸提取态	40 mL 0.11 mol·L ⁻¹ HOAc	(25±1)℃ 恒温连续振荡 16 h
II	可还原态	40 mL 0.5 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl (HNO ₃)	(25±1)℃ 恒温连续振荡 16 h
III	可氧化态	① 10 mL 30% H ₂ O ₂	① 室温下断续振荡 1 h
		② 6 mL 30% H ₂ O ₂	② (85±2)℃ 恒温断续振荡 1 h
		③ 50 mL 1.0 mol·L ⁻¹ NH ₄ OAc [pH 2.0±0.1]	③ (25±1)℃ 连续振荡 16 h
V	残渣态	HCl-HNO ₃ -HClO ₄	消解完全

2 结果与分析

2.1 添加酒石酸对土壤中 Cu 化学形态的影响

由图 1 可见,添加酒石酸对原土和污染土壤中 Cu 的形态变化有影响。对原土 (Cu0),随着酒石酸浓度增加,培养后弱酸溶解态 Cu 的含量逐渐增加,由占总 Cu 9.49% 提高到占 13.73%; 而可还原态 Cu 的含量由占总 Cu 7.82% 降低到 5.89%。残渣态 Cu 和可氧化态 Cu 的百分含量变化不大,没有明显差别。

添加外源 Cu 的污染土壤中,随着酒石酸添加量增加,弱酸溶解态 Cu 占总 Cu 的百分含量渐增,而可还原态 Cu 却呈现下降的趋势。在 Cu100 中,弱酸溶解态 Cu 占总 Cu 的百分数由最初的 27.31% 增加到 34.58%,增幅最大。在 Cu200 中,可还原态 Cu

占总 Cu 41.10% 降低到 31.88%,降幅最显著。随着酒石酸添加浓度的增加,同一水平的铜污染土中残渣态和可氧化态 Cu 的百分含量没有明显变化。

原土中铜的形态主要是残渣态,其占全 Cu 比例超过 60%,但是随着添加外源 Cu 的增多,Cu 的形态主要为弱酸溶解态和可还原态^[21]。由于残渣态 Cu 的绝对含量没有明显变化,所以随着添加 Cu 浓度的增加残渣态 Cu 占总 Cu 百分数逐渐下降。郑雪玲等^[22]研究表明螯合剂能够从铁锰结合态中将金属离子解吸,进入土壤溶液而增加重金属浓度,促进重金属从根系向地上部转运。

2.2 添加柠檬酸对土壤中 Cu 化学形态的影响

柠檬酸的添加对土壤中 Cu 的化学形态变化如图 2 所示。可以看出,原土中随着柠檬酸添加浓度增加,弱酸溶解态 Cu 逐渐增加,由最初占总 Cu 的

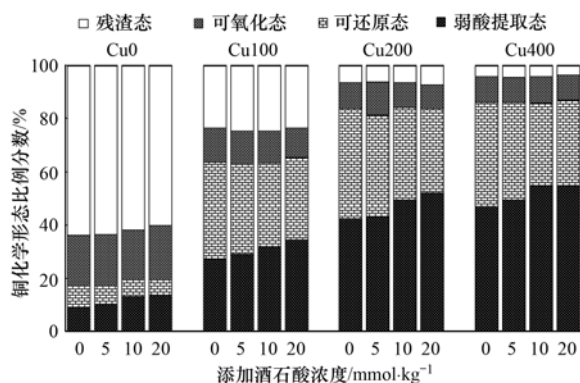


图1 添加酒石酸对污染土壤中 Cu 化学形态的影响

Fig. 1 Effects of the tartaric acid added into Cu-contaminated soil on the copper chemical forms

9.49% 提高到 18.00%, 增加最明显; 而可还原态 Cu 却急剧减少, 由最初占总 Cu 7.82% 减少到 3.24%. 残渣态 Cu 所占的百分含量略有减少, 而可氧化态有增加的趋势.

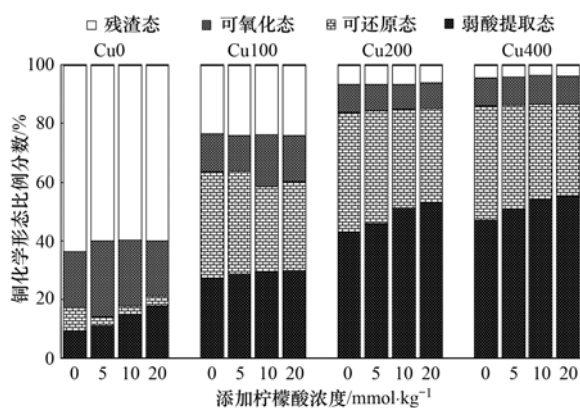


图2 添加柠檬酸对污染土壤中 Cu 化学形态的影响

Fig. 2 Effects of the citric acid added into Cu-contaminated soil on the copper chemical forms

在 Cu 污染土样中, 随着柠檬酸添加浓度的增加, 弱酸溶解态 Cu 占总 Cu 的百分数逐渐增加, 而可还原态 Cu 占总 Cu 的百分数呈现逐渐下降的趋势. 在 Cu200 中, 弱酸溶解态 Cu 占总 Cu 的百分数由不加柠檬酸时的 42.75% 增加到 20 mmol·kg⁻¹ 柠檬酸处理时的 53.07%, 增加幅度最大; 可还原态 Cu 占总 Cu 41.10% 减少到 32.16%. 在 Cu200 和 Cu400 中, 添加柠檬酸的浓度分别为 10 mmol·kg⁻¹ 和 5 mmol·kg⁻¹ 时, 弱酸溶解态 Cu 占总 Cu 比分别达到 51.33% 和 51.12%. 除了 Cu 100 中可氧化态 Cu 略有增加外, 其他处理可氧化态 Cu 和残渣态 Cu 的变化均不明显. 林琦等^[23] 研究也表明, 添加柠檬酸会降低土壤对 Pb、Cd 的吸附; 但草酸却增加土壤对 Pb、Cd 的吸附, 这说明柠檬酸更易活化土壤中

的金属, 使其成为有效态.

2.3 添加草酸对土壤中 Cu 化学形态的影响

如图 3 所示, 添加草酸处理后, 原土中还还原态 Cu 的变化明显, 呈急剧下降的趋势. 与未添加草酸相比, 添加草酸 20 mmol·kg⁻¹ 时, 可还原态 Cu 降低了 57.15%; 弱酸溶解态 Cu 和可氧化态 Cu 都有所增加, 其占总 Cu 的百分数分别增加到 10.37% 和 21.37%, 增加的比比较小. 残渣态 Cu 含量基本没有变化.

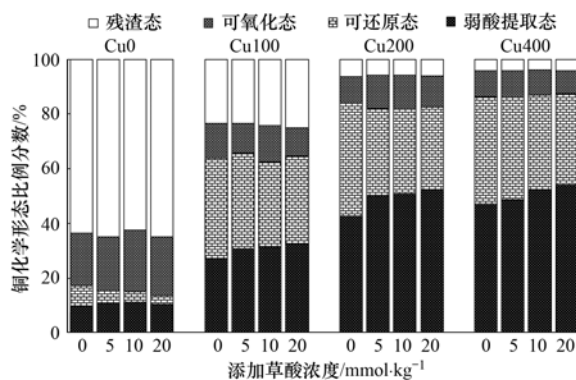


图3 添加草酸对污染土壤中 Cu 化学形态的影响

Fig. 3 Effects of the oxalic acid added into Cu-contaminated soil on the copper chemical forms

添加草酸培养后, 污染土壤中铜的形态变化明显. 随着 Cu 浓度增加, 弱酸溶解态 Cu 占总 Cu 的比例逐渐增加, 而残渣态 Cu 却逐渐减少. 原因可能是, 供试红壤的 pH 值较低, 不利于弱酸溶解态 Cu 向其他形态的转化. 添加 10 mmol·kg⁻¹ 草酸培养后, Cu200 和 Cu400 中弱酸溶解态 Cu 占总 Cu 分数分别增加到 50.68% 和 52.12%, 增加率最大, 而可还原态 Cu 占总 Cu 分别减少了 24.43% 和 11.20%, 与添加 20 mmol·kg⁻¹ 草酸时效果无显著差别.

3 讨论

Cu 在土壤中的形态变化受添加 Cu 浓度以及有机酸的种类、浓度的影响. 未添加有机酸时, 随着外源 Cu 浓度的增加, 土壤 Cu 由以残渣态为主转变为以弱酸溶解态和可还原态为主. 供试红壤中游离铁含量为 24.44 g·kg⁻¹, 有利于外源 Cu 结合成为可还原态; 但土壤 pH 值为 4.38 且有机质质量分数仅 0.13%, 所以外源 Cu 不易向可氧化态转化. 残渣态 Cu 的形成时间长, 且一般存在于硅酸盐等矿物晶格中, 化学性质稳定, 不易受外界环境影响^[24]. 因此, 在外源 Cu 浓度提高时会导致 Cu100 ~ Cu400 土壤中残渣态 Cu 百分含量降低, 而同一 Cu 浓度下的不

同有机酸处理残渣态 Cu 的含量基本没有变化。

随着有机酸浓度的增加,弱酸溶解态 Cu 含量亦增加;可还原态 Cu 的含量减少,可氧化态 Cu 和残渣态 Cu 的变化不明显。3 种有机酸呈现出相同的规律,其中添加柠檬酸处理的弱酸溶解态 Cu 增加最明显,在 Cu400 中,弱酸溶解态 Cu 占总 Cu 由 47.21% 增加到 55.60%,增加率达 17.77%;添加酒石酸和草酸也使弱酸溶解态 Cu 增加,但效果弱于柠檬酸处理,在添加 $20\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 两种有机酸时,弱酸溶解态 Cu 增加率分别为 15.63% 和 14.43%。在添加有机酸为 $10\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,柠檬酸能活化土壤中 Cu,使弱酸溶解态 Cu 含量占比超过 50%,而添加浓度为 $20\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 草酸和酒石酸时弱酸溶解态 Cu 含量分数才超过 50%。添加有机酸的浓度增加,增加了土壤中 H^+ 的浓度,pH 降低 0.1~0.3 个单位(数据未列出),有利于矿物的溶解而释放重金属;同时在低 pH 下,土壤表面电荷性质的影响及 H^+ 离子的代换作用占重要地位,随着 H^+ 浓度的增加,促进土壤中固相重金属的溶解,同时消耗土壤胶体和矿物表面阳离子吸附位点^[25]。倪才英等^[26]在研究有机物释放重金属复合污染土壤中的 Cu、Pb 时发现,柠檬酸的效果优于苹果酸、酒石酸和草酸。钱翌等^[27]研究有机酸对土壤中 Pb 形态影响结果也表明,添加苹果酸和柠檬酸均能降低铁锰氧化物结合态 Pb 的含量,同时大幅提高可交换态 Pb 含量,且活化效果为柠檬酸>苹果酸。柠檬酸的效果最好,可能与它为三元羧酸,而草酸和酒石酸均为二元酸有关。柠檬酸不但可以减弱金属离子的专性吸附,而且可以减弱其电性吸附^[28]。

随着有机酸浓度的添加,铜的形态由可氧化态和可还原态逐渐向弱酸溶解态转化,增加了铜的生物有效性,3 种有机酸表现出同样的规律。Cu 弱酸溶解态是对生物有效的形态,可还原态(铁锰氧化物结合态)和可氧化态(有机结合态)相对于残渣态而言,属于较弱结合形态,具有较强的潜在生物有效性^[29]。其中柠檬酸对铜向有效态的转化影响最显著,最多可使弱酸溶解态 Cu 质量分数达到 55.59%,远高于草酸和酒石酸处理,同时大幅度降低了较弱结合态(可还原态和可氧化态)占全 Cu 的质量分数。

4 结论

向 Cu 污染土壤中添加柠檬酸、酒石酸、草酸均能提高土壤中弱酸提取态 Cu 的含量,从而有效

活化土壤中的重金属 Cu。对于投加外源 Cu 的土壤,随柠檬酸添加浓度的升高,活化效果越好, $20\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时土壤中可交换态 Cu 百分含量达到最大值;随草酸、酒石酸浓度升高,可交换态 Cu 百分含量先上升后基本不变,当其浓度为 $10\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $20\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时达到最大值。柠檬酸活化土壤重金属 Cu 的效果整体优于其他两种有机酸的活化效果。

参考文献:

- [1] Uriu-Adams J Y, Keen C L. Copper, oxidative stress, and human health[J]. *Molecular Aspects of Medicine*, 2005, **26**(4-5): 268-298.
- [2] 李晓燕, 华珞, 李琼, 等. 云南大红山铜矿周围河流中铜及其伴生重金属分布特征及评价[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2009, **30**(4): 84-87.
- [3] Besnard E, Chenu C, Robert M. Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils[J]. *Environmental Pollution*, 2001, **112**(3): 329-337.
- [4] 陈桂秋, 陈云, 曾光明, 等. 含铜堆肥施用对红壤及地下水的污染机理研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2009, **36**(8): 69-75.
- [5] 金勇, 付庆灵, 郑进, 等. 超积累植物修复铜污染土壤的研究现状[J]. 中国农业科技导报, 2012, **14**(4): 93-100.
- [6] 刘永红, 冯磊, 胡红青, 等. 磷矿粉和活化磷矿粉修复 Cu 污染土壤[J]. 农业工程学报, 2013, **29**(11): 180-186.
- [7] Susarla S, Victor F M, Mccutcheon S C. Phytoremediation: an ecological solution to organic chemical contamination [J]. *Ecological Engineering*, 2002, **18**(5): 647-658.
- [8] 张海波, 李仰锐, 徐卫红, 等. 有机酸、EDTA 对不同水稻品种 Cd 吸收及土壤 Cd 形态的影响[J]. 环境科学, 2011, **32**(9): 2625-2631.
- [9] Zeng F R, Chen S, Miao Y, et al. Changes of organic acid exudation and rhizosphere pH in rice plants under chromium stress[J]. *Environmental Pollution*, 2008, **155**(2): 284-289.
- [10] Bao T, Sun T H, Sun L N. Low molecular weight organic acids in root exudates and cadmium accumulation in cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. and nonhyperaccumulator *Solanum lycopersicum* L[J]. *African Journal of Biotechnology*, 2011, **10**(75): 11718-117180.
- [11] 杨肖娥, 龙新宪, 倪吾钟. 超积累植物吸收重金属的生理及分子机制[J]. 植物营养与肥料学报, 2002, **8**(1): 8-15.
- [12] 孙琴, 王晓蓉, 丁士明. 超积累植物吸收重金属的根际效应研究进展[J]. 生态学杂志, 2005, **24**(1): 30-36.
- [13] Javed M T, Stoltz E, Lindberg S, et al. Changes in pH and organic acids in mucilage of *Eriophorum angustifolium* roots after exposure to elevated concentrations of toxic elements [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(3): 1876-1880.
- [14] Xu W H, Liu H, Ma Q F, et al. Root exudates, rhizosphere Zn fractions, and Zn accumulation of ryegrass at different soil Zn

- levels[J]. *Pedosphere*, 2007, **17**(3): 389-396.
- [15] 孙瑞莲, 周启星, 王新. 镉超积累植物龙葵叶片中镉的积累与有机酸含量的关系[J]. *环境科学*, 2006, **27**(4): 765-769.
- [16] 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册(第二分册)化学分析[M]. (第二版). 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [17] 罗洪亮, 周剑, 黄钊. 有机酸对几种土壤吸附铜的影响[J]. *中国岩溶*, 2002, **21**(3): 160-164.
- [18] 乔冬梅, 庞鸿宾, 齐学斌, 等. 黑麦草分泌有机酸的生物特性对铅污染修复的影响[J]. *农业工程学报*, 2011, **27**(12): 195-199.
- [19] Nemati K, Abu Bakar N K, Abas M R, *et al.* Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**(1): 402-410.
- [20] 许超, 夏北成, 吴海宁. 尾矿库尾砂及周边农田土壤重金属形态分布及其生物有效性[J]. *农业环境科学学报*, 2009, **28**(11): 2293-2296.
- [21] 王新, 周启星. 外源镉铅铜锌在土壤中形态分布特性及改性剂的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2003, **22**(5): 541-545.
- [22] 郑雪玲, 朱琨. 螯合剂在植物修复重金属污染土壤中的应用[J]. *环境科学与管理*, 2009, **34**(8): 106-109.
- [23] 林琦, 陈英旭, 陈怀满, 等. 有机酸对 Pb、Cd 的土壤化学行为和植株效应的影响[J]. *应用生态学报*, 2001, **12**(4): 619-622.
- [24] 陈英旭. 土壤重金属的植物污染化学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [25] 胡红青, 刘华良, 贺纪正. 几种有机酸对恒电荷和可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 的影响[J]. *土壤学报*, 2005, **42**(2): 232-237.
- [26] 倪才英, 田光明, 骆永明, 等. 有机化合物和硝酸溶液对复合污染土壤中 Cu、Zn、Pb 释放的影响[J]. *土壤学报*, 2004, **41**(2): 237-244.
- [27] 钱翌, 刘莹, 彭晓丽. 低分子有机酸对土壤中 Pb 形态的影响[J]. *水土保持学报*, 2011, **25**(4): 261-264.
- [28] 杨亚提, 张一平. 土壤胶体表面吸附态铜的解吸动力学特征[J]. *土壤与环境*, 2001, **10**(3): 181-184.
- [29] 王友保, 黄永杰, 甄泉, 等. 铜尾矿库区狗牙根根际土壤铜的形态变化[J]. *应用生态学报*, 2007, **18**(6): 1341-1345.

CONTENTS

Chemical Characteristics in Airborne Particulate Matter (PM ₁₀) During a High Pollution Spring Dust Storm Episode in Beijing, Tianjin and Zhangjiakou, China	LIU Qing-yang, LIU Yan-ju, ZHAO Qiang, <i>et al.</i> (2843)
Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles During Haze Weather in Hangzhou	CHEN Qiu-fang, SUN Zai, XIE Xiao-fang (2851)
Effect of Meteorological Factors on Characteristics of PCDD/F Pollution in Guangzhou	DU Guo-yong, SU Yuan, REN Ming-zhong, <i>et al.</i> (2857)
Atmospheric CO ₂ Data Filtering Method and Characteristics of the Molar Fractions at the Longfengshan WMO/GAW Regional Station in China	LUAN Tian, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (2864)
Influence of Atmospheric Transport on Air Pollutant Levels at a Mountain Background Site of East China	SU Bin-bin, XU Ju-yang, ZHANG Ruo-yu, <i>et al.</i> (2871)
Determining the Concentration of Coating Solution Attaching to Honeycomb Denuder in Summer in Tianjin	ZHANG Shi-jian, JI Ya-qin, ZHANG Lei-bo, <i>et al.</i> (2878)
Characterization of Lead Size Distributions with Different Process in Lead-Zinc Smelter	LIANG Jun-ning, LI Wen-hui, GE Yi, <i>et al.</i> (2883)
Effect of KI Modified Clay on Elemental Mercury Removal Efficiency	SHEN Bo-xiong, CHEN Jian-hong, CAI Ji, <i>et al.</i> (2890)
Characteristics of Odors and VOCs from Sludge Direct Drying Process	CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (2897)
Research of Early-warning Method for Regional Groundwater Pollution Based on Risk Management	BAI Li-ping, WANG Ye-yao, GUO Yong-li, <i>et al.</i> (2903)
Dynamic Response of Riverine Nitrate Flux to Net Anthropogenic Nitrogen Inputs in A Typical River in Zhejiang Province over the 1980-2010 Period	ZHANG Bai-fa, CHEN Ding-jiang (2911)
Research on the Influence of Urban Land Use Structure and Pattern on Nitrogen, Phosphorus of Wetland Water Environment in Xianlin New Town of Nanjing	CAI Chun-xiao, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2920)
Profile Nutrient Distribution and Sedimentary Characteristics in Typical Marshes of Sanjiang Plain	LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (2928)
Source and Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil in Karst Underground River Basin	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> (2937)
Diel Variations of Hydrochemistry and Influencing Factors in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China	ZHANG Tao, PU Jun-bing, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2944)
Hydrogen and Oxygen Isotopes of Lake Water and Geothermal Spring Water in Arid Area of South Tibet	XIAO Ke, SHEN Li-cheng, WANG Peng (2952)
Preliminary Research on the Feature of Dissolved Inorganic Carbon in Wulixia Reservoir in Summer, Guangxi, China	LIU Wen, PU Jun-bing, YU Shi, <i>et al.</i> (2959)
Distribution of Heavy Metals in Xiangsi River Valley of Tongling, China	CHEN Li-wei, XU Xiao-chun, WANG Jun, <i>et al.</i> (2967)
Volume Fraction of Gas Vesicle and Floating Characteristics of Cyanobacteria in Taihu Lake Under Different Pressures	WANG Wei, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i> (2974)
Degradation of Dimethyl Phthalate by Ti(IV)-catalyzed O ₃ /H ₂ O ₂ Under Acidic Conditions	GAO Yan, SHEN Tong-dong, CHEN Yao, <i>et al.</i> (2980)
Influence of Inorganic Ions and Humic Acid on the Removal of Pb(II) and Hg(II) in Water by Zero-Valent Iron	SHI Qiu-ling, ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2985)
Synthesis of Hydroxyapatite/Magnetite/Zeolite Composite for Congo Red Removal from Aqueous Solution	FANG Qiao, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2992)
Corrosion of Stainless Steel 201, 304 and 316L in the Simulated Sewage Pipes Reactor	BAO Guo-dong, ZUO Jian-e, WANG Ya-jiao, <i>et al.</i> (3002)
Experimental Study of Adhesion Properties Between Membrane Surface and Humic Acid During Microfiltration	WANG Lei, WANG Lei, HUANG Dan-xi, <i>et al.</i> (3007)
Coating Modification of Anthracite Substrates in Vertical-flow Constructed Wetlands by LDHs Synthesized from Different Metal Compounds and the Nitrogen Removal Efficiencies	ZHANG Xiang-ling, GUO Lu, CHEN Jun-jie, <i>et al.</i> (3012)
Atrazine Wastewater Treatment in a SPG Membrane-Aerated Genetically Engineered Microorganism Biofilm Reactor	LIU Chun, GONG Peng-fei, XIAO Tai-min, <i>et al.</i> (3018)
Influencing Factors for Operational Performance of a Biofilm Reactor with Microbubble Aeration Using SPG Membrane	ZHANG Lei, ZHANG Ming, LIU Chun, <i>et al.</i> (3024)
Variations in the Active Characteristics of Sludge During the Operation of an Aerobic Membrane Bioreactor and Their Effects on Membrane Fouling	CHEN Xuan, TANG Bing, ZHANG Zi, <i>et al.</i> (3031)
Effects of Anaerobic Feeding Period on Nitrifying Granular	LIU Wen-ru, YIN Fang-fang, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3038)
Influencing Factors of Sludge Liquor Treatment in UASBB	LI Ya-feng, MA Chen-xi, ZHANG Chi (3044)
Background Values of As and Hg in Surface Dusts in the Vicinity of Kaifeng City and Their Application	CHEN Yan-fang, MA Jian-hua, DONG Yun-wu, <i>et al.</i> (3052)
Concentrations and Health Risks of Toxic Metals in Surface Dust in Kindergartens of Beijing	DUAN Heng-yi, WU Ya-tao, WANG Jue, <i>et al.</i> (3060)
Polychlorinated Biphenyls in House Dust at an E-waste Site and Urban Site in the Pearl River Delta, Southern China; Sources and Human Exposure and Health Risks	ZHU Zhi-cheng, CHEN She-jun, DING Nan, <i>et al.</i> (3066)
Responses of Soil Total Organic Carbon and Dissolved Organic Carbon to Simulated Nitrogen Deposition in Temperate Typical Steppe in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (3073)
Effects of Different Fertilizer Species on Carbon and Nitrogen Leaching in a Reddish Paddy Soil	LIU Xi-yu, ZOU Jing-dong, XU Li-li, <i>et al.</i> (3083)
Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Speciation of Exogenous Cu in an Acid Soil	HUANG Guo-yong, FU Qing-ling, ZHU Jun, <i>et al.</i> (3091)
Evaluation of Compounding EDTA and Citric Acid on Remediation of Heavy Metals Contaminated Soil	YIN Xue, CHEN Jia-jun, CAI Wen-min (3096)
Soil Biochemical Characteristics in Different Ecological Systems and Their Relationships with Soil Respiration and N ₂ O Emission	CHEN Ling, FAN Hui, JIANG Jing-yang (3102)
Contribution of Different Processes in Wetland Soil N ₂ O Production in Different Restoration Phases of the Yellow River Estuary, China	SUN Wen-guang, SUN Zhi-gao, GAN Zhuo-ting, <i>et al.</i> (3110)
Effects of Combined Applications of Pig Manure and Chemical Fertilizers on CH ₄ and N ₂ O Emissions and Their Global Warming Potentials in Paddy Fields with Double-Rice Cropping	WANG Cong, SHEN Jian-lin, ZHENG Liang, <i>et al.</i> (3120)
Influence of Ozone on Snap Bean Under Ambient Air in Two Sites of Northern China	YUAN Xiang-yang, ZHANG Wei-wei, SUN Jing-song, <i>et al.</i> (3128)
Arbuscular Mycorrhizal Symbiosis Influences the Biological Effects of Nano-ZnO on Maize	WANG Wei-zhong, WANG Fa-yuan, LI Shuai, <i>et al.</i> (3135)
Effect of Arbuscular Mycorrhizae on Growth, Heavy Metal Uptake and Accumulation of <i>Zenia insignis</i> Chun Seedlings	LI Xia, PENG Xia-wei, WU Song-lin, <i>et al.</i> (3142)
Effects of Phosphorus-containing Substances on Arsenic Uptake by Rice	LEI Ming, ZENG min, LIAO Bo-han, <i>et al.</i> (3149)
Ecotoxicological Effect and Soil Environmental Criteria of the Heavy Metal Chromium(VI)	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, WANG Wan-hua, <i>et al.</i> (3155)
Promotion Effects of Vitamin B ₁₂ on the Degradation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl by <i>Nostoc</i> PD-2	LIU Jia-yu, XIAO Wen-feng, LU Li-ping, <i>et al.</i> (3162)
Isolation, Identification and Characterization of a Diethylstilbestrol-degrading Bacterial Strain <i>Serratia</i> sp.	XU Ran-fang, SUN Min-xia, LIU Juan, <i>et al.</i> (3169)
Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Wild Crucian Carp and Exposure Estimation of Dietary Intake	WANG Jun-xia, WANG Chun-yan, LIU Li-li, <i>et al.</i> (3175)
Cloning of Full-length cDNA of HMGR from <i>Gobiocypris rarus</i> and Analysis of Its Expression Profiles in Male Exposed to Pentachlorophenol	DENG Chuan, MAO Si-yu, XIONG Li, <i>et al.</i> (3183)
Effects of Algae and Kaolinite Particles on the Survival of Bacteriophage MS2	HE Qiang, WU Qing-qing, MA Hong-fang, <i>et al.</i> (3192)
Adsorption Kinetics and Mechanism of Lead(II) on Polyamine-Functionalized Mesoporous Activated Carbon	LI Kun-quan, WANG Yan-jin, YANG Mei-rong, <i>et al.</i> (3198)
Influence of Biological Activated Carbon Dosage on Landfill Leachate Treatment	CUI Yan-rui, GUO Yan, WU Qing, <i>et al.</i> (3206)
Effect of Economic Structure Adjustment on Pollution Emission: A Case Study of COD	LI Ming-sheng, ZHOU Lei, CHEN Yuan-hang, <i>et al.</i> (3212)
Reasons for the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China	MA Lan, MAO Jian-su (3219)
Discussion on Reduction Potential of CH ₄ Emission Intensity for Early Off-take Practice of Grazing Yak	WANG Shi-ping, Andreas Wilkes, WANG Ya-yun, <i>et al.</i> (3225)
Review of Dual Stable Isotope Technique for Nitrate Source Identification in Surface- and Groundwater in China	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, YU Gui-rui, <i>et al.</i> (3230)

《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8月15日 第35卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 8 Aug. 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