

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第10期

Vol.35 No.10

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

基于虚拟撞击原理的固定源 PM ₁₀ /PM _{2.5} 采样器的研制	蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 张强, 李振, 陈小彤, 李兴华, 郝吉明 (3639)
1992~2012 年福州市和厦门市酸雨变化特征及影响因素	郑秋萍, 王宏, 陈彬彬, 隋平, 林文 (3644)
青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究	陈晓静, 祁建华, 刘宁, 张翔宇, 申恒青, 刘明旭 (3651)
化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析	李嫣, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 许明珠, 徐威力 (3663)
烧结过程 NO _x 和 SO ₂ 形成规律及烧结料组成对 NO _x 排放的影响	任重培, 朱天乐, 朱廷钰, 吕栋 (3669)
废茶活性炭脱硫脱硝性能的应用研究	宋磊, 张彬, 邓文 (3674)
黑河中游边缘荒漠-绿洲非饱和带土壤质地对土壤氮积累与地下水氮污染的影响	苏永中, 杨晓, 杨荣 (3683)
海河流域河流生态系统健康评价	郝利霞, 孙然好, 陈利顶 (3692)
台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析	刘树元, 郑晨, 袁琪, 王先兵, 王稀炎 (3702)
山地城市新建湖库氮磷营养盐时空特征研究	包静玥, 鲍建国, 李立青 (3709)
岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例	王凤康, 梁作兵, 于正良, 江泽丽 (3716)
岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评价	蓝家程, 孙玉川, 田萍, 卢丙清, 师阳, 徐昕, 梁作兵, 杨平恒 (3722)
废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征与生态风险	陈宣宇, 薛南冬, 张石磊, 李发生, 龚道新, 刘博, 孟磊 (3731)
海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价	王瑞霖, 程先, 孙然好 (3740)
大辽河口 COD 与 DO 的分布特征及其影响因素	杨福霞, 简慧敏, 田琳, 姚庆祯 (3748)
辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究	邵田田, 赵莹, 宋开山, 杜嘉, 丁智 (3755)
伊乐藻和氮循环菌技术对太湖氮素吸收和反硝化的影响	刘丹丹, 李正魁, 叶忠香, 张万广 (3764)
地表水体放线菌分离鉴定与致嗅能力研究	陈娇, 白晓慧, 卢宁, 王先云, 章永辉, 吴潘成, 郭心驰 (3769)
地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟	白静, 赵勇胜, 孙超, 秦传玉, 于凌 (3775)
茶叶基水合氧化铁吸附水体中 Pb(II) 的性能	万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海 (3782)
紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨	王文东, 王亚博, 范庆海, 丁真真, 王文, 宋珊, 张银婷 (3789)
水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性	彭娜, 王开峰, 刘国光, 曾令泽, 姚锟, 吕文英 (3794)
二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯甲酸的研究	王阿楠, 滕应, 骆永明 (3800)
碳氮比对聚氨酯生物膜反应器短程硝化反硝化的影响	谭冲, 刘颖杰, 王薇, 邱珊, 马放 (3807)
城市污泥中温厌氧消化过程中厌氧耐药菌的分布与去除研究	佟娟, 王元月, 魏源送 (3814)
快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估	韦燕莉, 鲍志君, 巫承洲, 曾永平 (3821)
重庆铁山坪马尾松林土壤汞排放特征的现场测试	杜宝玉, 王琼, 罗遥, 段雷 (3830)
应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕地土壤中的氯种态及含量	李晶, 郎春燕, 马玲玲, 徐殿斗, 郑雷, 路雨楠, 崔丽瑞, 张晓萌 (3836)
植被重建下煤矿排土场土壤熟化过程中碳储量变化	李俊超, 党廷辉, 郭胜利, 薛江, 唐骏 (3842)
硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响	唐冰培, 杨世杰, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3851)
外生菌根真菌对 Al ³⁺ 胁迫和低钾土壤的响应	张薇, 黄建国, 袁玲, 李阳波, 何林卫 (3862)
长期施用猪粪水稻土抗生素抗性基因污染研究	黄福义, 李虎, 韦蓓, 欧阳伟堂, 苏建强 (3869)
外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究	左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青 (3874)
污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究	郑家传, 张建荣, 刘希雯, 许倩, 施维林 (3882)
热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响	李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 崔晓勇, 马栋 (3888)
O ₃ 浓度升高对南方城市绿化树种氮素的影响	杨田田, 张巍巍, 胡恩柱, 王效科, 田媛, 冯兆忠 (3896)
施氮强度对不同土壤有机碳水平桉树林温室气体通量的影响	李睿达, 张凯, 苏丹, 逯非, 万五星, 王效科, 郑华 (3903)
¹³ C ₂ O ₂ 示踪臭氧胁迫对水稻土壤微生物的影响	陈展, 王效科, 尚鹤 (3911)
表面活性剂 <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 体系对低氯代 PCBs 的好氧强化降解	陈少毅, 张静, 汪涵, 任源 (3918)
耐高氨氮异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能	信欣, 姚力, 鲁磊, 冷璐, 周迎芹, 郭俊元 (3926)
微氧环境中电化学活性微生物的分离与鉴定	吴松, 肖勇, 郑志勇, 郑越, 杨朝晖, 赵峰 (3933)
电极活性菌分离过程中微生物群落结构动态特征解析	王敏, 赵阳国, 卢珊珊 (3940)
铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型	王万宾, 陈莎, 吴敏, 赵婧 (3947)
天鹅洲故道底栖动物群落特征及水质生物学评价	马秀娟, 沈建忠, 王腾, 王海生, 黄丹, 孙广文, 龚成 (3952)
水生生物基准推导中物种选择方法研究	张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3959)
生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究	李鹏, 杨从巧, 金军, 王英, 刘伟志, 丁问微 (3970)
金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能	牟真, 麻春艳, 程杰, 李进军 (3977)
CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃ 催化剂对苯催化氧化性能研究	查键, 周宏仓, 何都良, 单龙, 张露, 谢婕 (3984)
生物毒性检测在水质安全评价中的应用	徐建英, 赵春桃, 魏东斌 (3991)
某城市城镇污水处理厂 COD 排放现状评价分析	周羽化, 卢延娜, 张虞, 朱静, 雷晶, 申晨, 武雪芳 (3998)
北京市再生水利用生态环境效益评估	范育鹏, 陈卫平 (4003)
我国持久性有机污染物污染事故预警指标体系构建	王琳, 吕永龙, 贺桂珍, 王铁宇 (4009)
环境损害评估: 构建中国制度框架	张红振, 王金南, 牛坤玉, 董璟琦, 曹东, 张天柱, 骆永明 (4015)
《环境科学》征稿简则 (3887) 《环境科学》征订启事 (4008) 信息 (3730, 3739, 3774, 3895)	

外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究

左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青*

(华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

摘要: 有机酸可提高土壤磷有效性, 且能影响对重金属的固定, 其在磷活化和重金属钝化方面具有非常复杂的功能. 本研究以模拟铅污染土壤为对象, 外源添加磷和柠檬酸, 采用 BCR 三步连续提取法、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 提取和毒性淋溶提取法 (TCLP) 评价有机酸存在下磷对模拟铅污染土壤的钝化效果; 以苹果酸、 NaNO_3 溶液为解吸剂探讨磷-柠檬酸-铅体系的稳定性. 结果表明, 无柠檬酸时, 酸提取态 Pb 含量随磷浓度的增加而降低; 加磷 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 酸提取态 Pb 含量随柠檬酸浓度增加而显著增加. 残渣态 Pb 与酸提取态 Pb 的变化趋势相反, 说明磷能降低土壤铅的生物有效性, 柠檬酸则作用相反. 有机酸浓度一定时, 随磷浓度增加, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 提取和 TCLP 提取的铅含量均呈降低趋势, 表明磷具有钝化铅污染土壤的效果; 但磷浓度一定时, 它们提取铅含量随柠檬酸浓度增加表现出相反的变化趋势. 土壤铅的解吸率随苹果酸浓度增加、pH 值减小、离子强度增加而提高, 且只添加磷处理的土壤铅解吸量较添加磷和柠檬酸共同处理的土壤少, 前者钝化的铅稳定性更高.

关键词: 磷; 柠檬酸; BCR 法; 铅钝化; 稳定性

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)10-3874-08 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.10.033

Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product

ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, WAN Tian-ying, HU Hong-qing

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

Abstract: Organic acids can improve the phosphorus availability, influence the immobilization of heavy metals in soil, and has very complicated function in phosphorus activation and heavy metal passivation. This research took simulated Pb contaminated soil as material, phosphate and citric acid as remediation matter, adopted BCR continuous extraction, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ and toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) to evaluate the remediation effect. Besides, malic acid and NaNO_3 were taken as desorption reagents to discuss the stability of the phosphorus-citric acid-Pb system. The results showed that: in the absence of citric acid, the amount of acid extracted Pb decreased along with the increase of P concentration; when the P concentration was 100 and $400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, acid extractable Pb increased with the increasing of citric acid concentration. However, residual Pb changed in the opposite direction from acid extractable Pb. The phenomenon showed that P improved the bioavailability of Pb, while citric acid had the opposite effect. With a certain organic acid concentration, extractable Pb contents extracted by $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ and TCLP both decreased with the increasing P concentration, therefore, P had immobilization effect on Pb in contaminated soil. But at a fixed P concentration, extractable Pb contents by $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ and TCLP changed in the opposite trend with the increasing citric acid concentration. The desorption rate of Pb in soil increased with the increasing malic acid concentration, the decreasing pH and the increasing ionic strength. The desorption extent of Pb in soil with P only was lower than that with both P and citric acid. But the stability of Pb passivated by the former was higher.

Key words: phosphorus; citric acid; BCR continuous extraction; Pb passivation; stability

随着工农业生产的迅速发展, 土壤污染成为影响我国粮食安全、人类健康、农产品贸易以及社会和谐的重大障碍. 我国受重金属污染的耕地约占耕地总面积的 1/5, 且污染面积和强度呈逐渐增加的趋势^[1]. 其中, 由于铅污染事件频发, 铅毒害及污染土壤的修复治理也越来越受到土壤与环境领域研究者的关注^[2,3].

近年来, 为适应低成本原位固化技术的需要, 采用含磷物质 (包括水溶性磷、磷肥、磷矿粉等) 修复

土壤铅污染成为国际上研究的热点^[4], 铅与磷酸根形成磷酸铅沉淀, 或者难溶性磷通过先溶解再与铅形成沉淀, 从而达到固定铅的目的. 铅污染的修复效果因磷的种类而不同, 已有研究表明, 水溶性磷比

收稿日期: 2014-02-27; 修订日期: 2014-04-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41071165); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2012AA101402)

作者简介: 左继超 (1987 ~), 男, 硕士, 主要研究方向为土壤重金属污染修复, E-mail: jczuo121@163.com

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

难溶性磷对污染土壤中的铅修复效果好^[5,6].

植物根际普遍存在各种低分子量有机酸,在磷活化和重金属钝化方面具有复杂的功能:或者与重金属络合而增强重金属移动性,或者通过磷活化来增强对重金属的固定^[7]. 目前,有机酸、磷及重金属两两相互作用已有大量研究,但三者间的相互作用鲜有报道.

本文通过 BCR 三步连续提取法(BCR 法)研究磷和有机酸添加对铅形态的影响;用 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 提取和毒性淋溶提取(TCLP)法评价了磷对铅污染土壤的钝化效果;在不同有机酸浓度、pH 值和离子强度下,分析铅钝化产物的稳定性. 通过探讨磷-铅-有机酸三者相互作用机制,以期利用磷和柠檬酸共同修复铅污染土壤提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试红壤采自江西鹰潭表层 0~20 cm,属第四纪红黏土母质发育. 土壤基本理化性质为:pH 值 4.45,有机质 17.93 g·kg⁻¹,游离 Fe₂O₃ 含量 20.48 g·kg⁻¹,阳离子交换量 16.48 cmol·kg⁻¹;全铅 34.31 mg·kg⁻¹;全磷 0.27 g·kg⁻¹;机械组成为黏粒(<0.002 mm)41.34%,粉粒(0.002~0.02 mm)41.74%,砂粒(0.02~2 mm)16.92%;主要矿物组

成为高岭石、1.4 nm 矿物、水云母.

主要试剂:柠檬酸、磷酸二氢钾、硝酸铅、DL-苹果酸,均为分析纯.

1.2 实验样品处理

模拟铅污染土壤的制备:称取 50 g 红壤于塑料杯中,加入 Pb(NO₃)₂ 溶液使土壤含铅量为 1 250 mg·kg⁻¹,拌土后调节含水量(质量分数)为 20%,干湿交替若干次,室内放置老化 60 d,制备成模拟铅污染土壤样品.

模拟铅污染土壤的处理:①加磷(KH₂PO₄);②加柠檬酸;③加磷和柠檬酸混合液. 加适量氯仿防止微生物生长. 磷设 3 个水平,分别为 0、100(P/Pb 摩尔比为 0.6)、400(P/Pb 摩尔比为 2.4) mg·kg⁻¹;柠檬酸设 4 个水平,分别为 0、5、10、20 mmol·kg⁻¹,共 12 个处理,3 次重复. 25℃下培养,保持含水量 20%,培养 60 d 后取样,自然风干,磨细过 60 目筛备用.

1.3 实验方法

1.3.1 土壤铅形态分级

按照改进的 BCR 三步连续提取法^[8]处理样品(见表 1),各形态的 Pb 用原子吸收分光光度计(FAAS-240)测定,检测波长为 217 nm,狭缝 0.5 nm,灯电流 10 mA,每次测定的数据浓度范围内线性相关系数均达 0.999 以上,均采用 3 次重复实验.

表 1 土壤中 Pb 的改进 BCR 提取

Table 1 Sequential extraction of Pb from soil with modified BCR

步骤	形态	提取试剂	反应条件
I	酸提取态	0.5 g 土中加 20 mL 0.11 mol·L ⁻¹ CH ₃ COOH	(25±1)℃连续振荡 16 h,3 900 r·min ⁻¹ 离心 20 min
II	可还原态	水洗后的残渣中加 20 mL 0.5 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl	(25±1)℃连续振荡 16 h,3 900 r·min ⁻¹ 离心 20 min
III	可氧化态	蒸馏水洗后的残渣中加①5 mL 300 mg·kg ⁻¹ H ₂ O ₂ ; ②5 mL 300 mg·kg ⁻¹ H ₂ O ₂ ; ③25 mL 1.0 mol·L ⁻¹ NH ₄ OAc	①(25±1)℃振荡 1 h; ②(85±2)℃水浴 2 h; ③(25±1)℃连续振荡 16 h,3 900 r·min ⁻¹ 离心 20 min
IV	残渣态	差减法	

1.3.2 土壤交换态 Pb 和 TCLP 提取态 Pb

取 1 g 过 60 目筛土样,按水土比 15:1 加入 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液,(25±1)℃振荡(250 r·min⁻¹) 2 h,离心(3 900 r·min⁻¹) 10 min,过滤,AAS 测定上清液 Pb 浓度,即为 CaCl₂-Pb 浓度.

TCLP(toxicity characteristic leaching procedure)法是根据土壤酸碱度和缓冲量制定出的缓冲液作为提取液,当土壤 pH 小于 5 时,提取液为 HAc-NaOH 缓冲液(pH 4.93±0.05). 本实验中,取 0.5 g 过 60 目筛的土样于 50 mL 塑料离心管,加入缓冲液 10 mL,(25±1)℃振荡(180 r·min⁻¹) 18 h,离心(3 900 r·min⁻¹) 10 min,AAS 测定上清液中 Pb 浓度,即为

TCLP-Pb 浓度.

1.3.3 磷-有机酸-铅体系中铅的稳定性

选取不加磷和有机酸、加 100 mg·kg⁻¹ 磷、加 100 mg·kg⁻¹ 磷+5 mmol·kg⁻¹ 柠檬酸这 3 个处理的土样,分别表示为 CK、P(100)、P(100)+柠檬酸(5),进行土壤铅解吸实验.

(1)称取 0.1 g 土样,分别加入 15 mL 浓度为 0~10 mmol·L⁻¹ 的苹果酸溶液,(25±1)℃振荡(225 r·min⁻¹) 2 h,平衡 22 h,离心(3 900 r·min⁻¹) 10 min,AAS 测定上清液 Pb 浓度.

(2)称取 0.1 g 土样,分别加入 15 mL 浓度为 1 mmol·L⁻¹ 的苹果酸溶液,初始 pH 分别调节为 4~6,

同上法振荡,平衡,离心,AAS测定上清液 Pb 浓度.

(3)称取 0.1 g 土样,分别加入 15 mL 浓度为 0 ~ 1 mol·L⁻¹的 NaNO₃ 溶液,pH 调为 5.0,同上法振荡,平衡,离心,AAS测定上清液 Pb 浓度.

1.4 数据处理

采用 Microsoft Office Excel 2003 和 SPSS 18.0 进行数据处理和分析,Origin 8.0 作图.

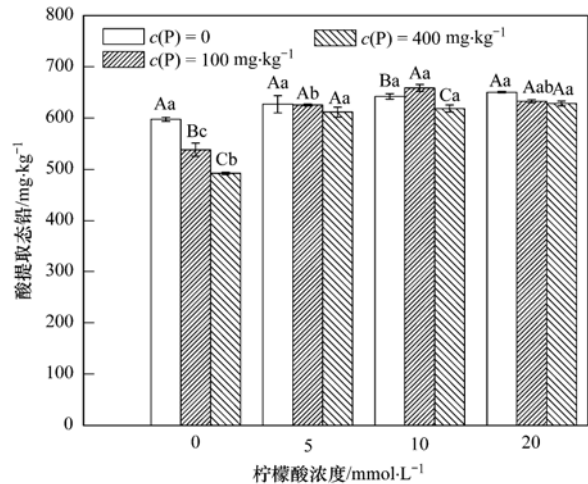
2 结果与分析

2.1 磷和柠檬酸加入对土壤铅形态的影响

2.1.1 土壤酸提取态 Pb

图 1 是模拟铅污染土壤经磷和柠檬酸处理后酸提取态 Pb 的含量. 可以看出,不加柠檬酸时,随着磷加入量的增加,酸提取态 Pb 含量显著减少,铅污染土壤中加入 100 mg·kg⁻¹和 400 mg·kg⁻¹磷后,酸提取态 Pb 由不加磷处理的 597.7 mg·kg⁻¹降为 538.1 mg·kg⁻¹、492.2 mg·kg⁻¹,降幅分别为 10.0%、17.7%;而当存在 5 mmol·kg⁻¹和 20 mmol·kg⁻¹柠檬酸时,加磷后酸提取态 Pb 含量没有显著变化.

不加磷时,柠檬酸浓度增加对酸提取态 Pb 没有显著影响;存在 100 mg·kg⁻¹磷时,随加入柠檬酸浓度由 0 增加到 5 mmol·kg⁻¹、10 mmol·kg⁻¹,酸提取态 Pb 含量分别为 538.1、625.6、658.8 mg·kg⁻¹,显著增加,后二者比不加柠檬酸处理的高 16.2%、22.4%;存在 400 mg·kg⁻¹磷时,柠檬酸分别为 0、5 mmol·kg⁻¹时,酸提取态 Pb 含量分别为 492.2 mg·kg⁻¹、611.6 mg·kg⁻¹,后者比前者增加 24.3%. 可见,柠檬酸能增加酸提取态 Pb 的含量,但柠檬酸浓度为 5、10、20 mmol·kg⁻¹的处理间无显著差异. 因此,一定磷含量时,土壤有机酸含量的增加会降低



系列大写和小写字母分别代表一定浓度柠檬酸时不同量磷处理后土壤中 Pb 含量的差异和一定量磷而不同浓度柠檬酸处理后土壤中 Pb 含量的差异 ($P < 0.05$),下同

图 1 磷和柠檬酸对土壤酸提取态 Pb 的影响

Fig. 1 Effects of phosphorus and citric acid on acid extractable Pb in soil

磷钝化铅的效果,可能是有机酸通过影响铅、磷相互作用而改变铅的形态.

2.1.2 土壤可还原态和可氧化态 Pb

由图 2(a)可以看出,柠檬酸浓度一定时,随着磷加入量增加,可还原态 Pb 含量呈增加趋势,不加柠檬酸而加磷能大幅增加可还原态 Pb 的含量. 磷浓度一定时,加柠檬酸可降低可还原态 Pb 的含量;但不加磷土壤中添加柠檬酸后可还原态 Pb 含量没有显著变化. 原因可能是柠檬酸可从氧化物表面将铅解吸出来,增加其溶解性;并且柠檬酸的添加导致土壤 pH 降低,促使氧化物结合态向酸提取态转化^[9]. 此外,柠檬酸可与铅发生络合反应而提高 Pb 的可溶性. 这些均导致可还原态 Pb 含量随柠檬酸

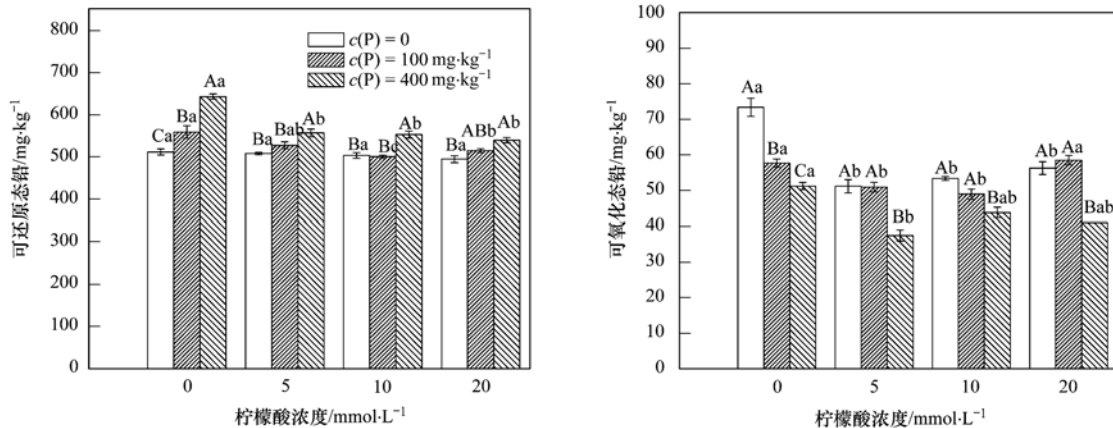


图 2 磷和柠檬酸对土壤可还原态、可氧化态 Pb 的影响

Fig. 2 Effects of phosphorus and citric acid on reducible and oxidizable Pb in soil

浓度增加而降低。

图 2(b) 可见, 无柠檬酸时, 随磷加入量的增加, 可氧化态 Pb 含量减少; 但添加 5 ~ 20 mmol·kg⁻¹ 柠檬酸后, 加 400 mg·kg⁻¹ 的磷才显著降低可氧化态 Pb 的含量。磷对铅的吸附及沉淀作用减少了有机物与铅结合, 使可氧化态 Pb 含量降低。3 种不同磷处理, 加入 5 mmol·kg⁻¹ 柠檬酸可显著降低可氧化态 Pb 的含量, 与无柠檬酸处理相比, 降幅分别为 30.2%、11.7% 和 26.8%; 而加入 10、20 mmol·kg⁻¹ 的柠檬酸处理与 5 mmol·kg⁻¹ 柠檬酸处理间无显著差异。杨海琳等研究表明, 柠檬酸一定程度上能把有机结合态的 Pb²⁺ 溶解出来^[10], 因此, 酸提取态 Pb 含量增加, 而可氧化态 Pb 含量降低。

2.1.3 土壤残渣态 Pb

图 3 可见, 无柠檬酸时, 随着磷浓度由 0 增加到 100 mg·kg⁻¹、400 mg·kg⁻¹, 残渣态 Pb 含量由 122.8 mg·kg⁻¹ 增加到 220.5 mg·kg⁻¹、254.4 mg·kg⁻¹, 增幅分别为 79.5%、107.1%; 而有柠檬酸时再添加磷, 残渣态 Pb 含量的变化则没有明显的规律性。

当一定浓度的磷存在时, 添加柠檬酸能降低铅污染土壤中残渣态 Pb 的含量。磷浓度为 100 mg·kg⁻¹ 时加入 5 ~ 20 mmol·kg⁻¹ 的柠檬酸, 残渣态 Pb 含量由未加柠檬酸时的 220.5 mg·kg⁻¹ 降低到 91.9 ~ 66.3 mg·kg⁻¹, 降幅分别为 58.5% ~ 69.9%; 在 400 mg·kg⁻¹ 磷处理的土壤中添加柠檬酸能更大幅度地降低残渣态 Pb 的含量; 而在不加磷时添加柠檬酸, 残渣态 Pb 含量没有显著变化。柠檬酸浓度增加和磷的加入, 均可增加土壤溶液中 H⁺ 浓度, 促进固相铅的溶解, 同时占据矿物表面的阳离子吸附位点^[9], 从而导致残渣态 Pb 含量降低。此外, 柠檬

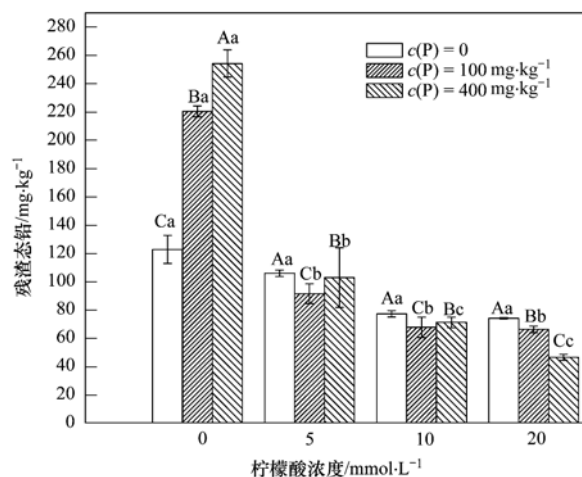


图 3 磷和柠檬酸对土壤残渣态 Pb 的影响

Fig. 3 Effects of phosphorus and citric acid on residual Pb in soil

酸的强螯合作用可使部分残渣态 Pb²⁺ 溶解, 也是残渣态 Pb 含量随柠檬酸浓度增加而降低的重要原因。

2.2 添加磷和柠檬酸对铅污染土壤中活性铅含量的影响

2.2.1 CaCl₂ 提取态 Pb

由图 4(a) 可知, 当柠檬酸量一定时, 加磷可显著降低 CaCl₂ 提取态 Pb 的含量, 不加磷处理的 CaCl₂ 提取态 Pb 含量为 151.4 mg·kg⁻¹, 加入 100 mg·kg⁻¹ 磷处理后降至 121.9 mg·kg⁻¹, 降幅为 19.4%; 当存在 5 mmol·kg⁻¹ 柠檬酸时, 加入 100 mg·kg⁻¹、400 mg·kg⁻¹ 的磷, CaCl₂ 提取态 Pb 含量由不加磷处理的 122.1 mg·kg⁻¹ 降至 89.4、81.1 mg·kg⁻¹, 降幅为 26.8% 和 33.6%; 当存在 10、20 mmol·kg⁻¹ 柠檬酸时, 加入 400 mg·kg⁻¹ 的磷处理后 CaCl₂ 提取态 Pb 含量较未加磷处理的降幅分别为 18.1% 和 11.8%。说明磷处理能降低 CaCl₂ 提取态 Pb 的含量; 但当加入柠檬酸量较高时, 磷降低

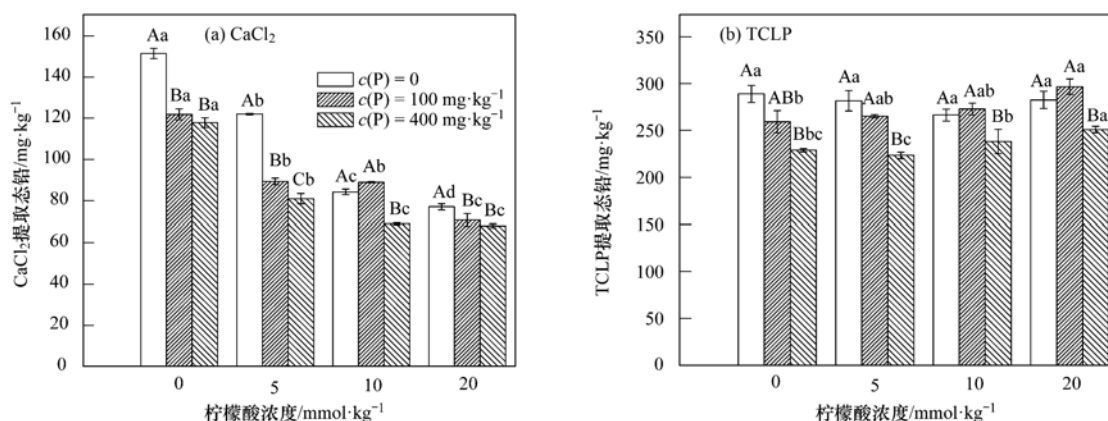


图 4 磷和柠檬酸添加对 CaCl₂ 和 TCLP 提取态 Pb 的影响

Fig. 4 Effects of phosphorus and citric acid on extractable Pb with CaCl₂ and TCLP

CaCl_2 提取态铅的效果减弱,与 BCR 法形态分级结果一致。

与未加柠檬酸相比,当土壤中加入 5、10 和 20 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 柠檬酸时,未加磷处理的土壤中 CaCl_2 提取态 Pb 含量的降幅分别为 19.4%、44.3% 和 49.0%;加入 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 磷处理,降幅为 26.7%、27.0% 和 41.9%;加入 400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 磷处理,降幅则为 31.2%、41.5% 和 42.3%。可见,一定磷加入量时,柠檬酸能显著降低 CaCl_2 提取态 Pb 的含量。5 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 柠檬酸存在时,多加磷则 CaCl_2 提取态 Pb 量降幅更大;20 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 柠檬酸存在时,不同磷加入量的土壤 CaCl_2 提取态 Pb 含量的降幅相似。

2.2.2 TCLP 提取态 Pb

由图 4(b) 可看出,柠檬酸浓度一定时,加入 400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 磷可显著降低 TCLP 提取态 Pb 的含量,这与相同浓度柠檬酸时随磷含量增加,土壤中 CaCl_2 提取态 Pb 含量降低的变化趋势一致。

不加磷时,加入柠檬酸对 TCLP 提取态 Pb 没有显著影响;存在 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 磷时,随着柠檬酸量的增加,TCLP 提取 Pb 的含量显著增加,与酸提取态 Pb 含量的变化趋势相同。说明柠檬酸的加入会增加 TCLP-Pb 的含量,降低磷的钝化效果,这与 CaCl_2 提取态 Pb 的变化相反。从图 4(b) 可明显看出,TCLP 提取 Pb 的含量远高于 CaCl_2 提取的 Pb,前者对 Pb 的提取能力远强于后者。

将相同处理下 TCLP-Pb 与 CaCl_2 -Pb 含量相减得到图 5。可见,柠檬酸浓度为 0 ~ 10 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,磷添加量对差值没有显著影响,即增加磷量对

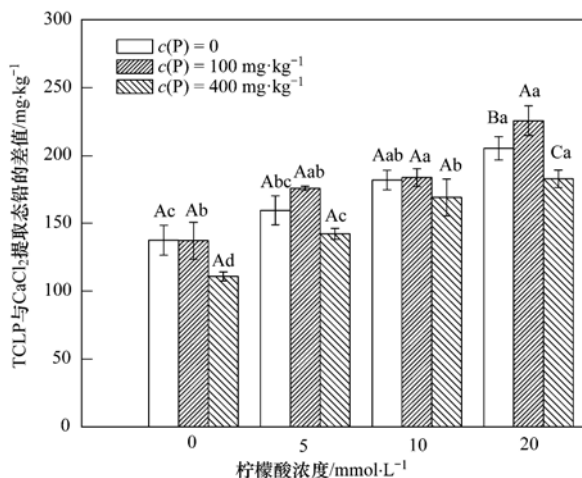


图 5 磷和柠檬酸对 TCLP 和 0.01 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 提取的 Pb 含量差值的影响

Fig. 5 Effects of phosphorus and citric acid on the difference of extractable Pb with TCLP and 0.01 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2

TCLP-Pb 和 CaCl_2 -Pb 减少量基本相同;磷含量一定时,差值随柠檬酸浓度的增加而显著增加,可能是因为增加的柠檬酸与 Pb 形成络合态,TCLP 提取液可将其提取而 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 不能。根据 TCLP 提取态 Pb 含量的变化,可认为一定浓度的柠檬酸能活化 Pb 而提高其生物有效性,不利于土壤铅的钝化。

2.3 磷和有机酸钝化铅的产物稳定性

2.3.1 不同浓度苹果酸对土壤铅的解吸

图 6 是模拟铅污染土壤经磷和柠檬酸处理后苹果酸对铅的解吸曲线。当苹果酸浓度为 0 ~ 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,CK、P(100)、P(100) + 柠檬酸(5)处理土壤的铅解吸量分别为 31.1 ~ 306.3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、1.6 ~ 259.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 0 ~ 293.9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。可以看出,苹果酸浓度增加能增加铅的解吸量和铅有效性。同一苹果酸浓度下,CK 处理土壤铅解吸量最大,P(100) + 柠檬酸(5)处理土壤铅解吸量次之,P(100)处理的土壤铅解吸量最小。意味着当植物根系分泌苹果酸等有机酸时,对加磷土壤铅的活化量最小,产物最稳定,而存在柠檬酸处理的土壤铅的活化量有所增加。

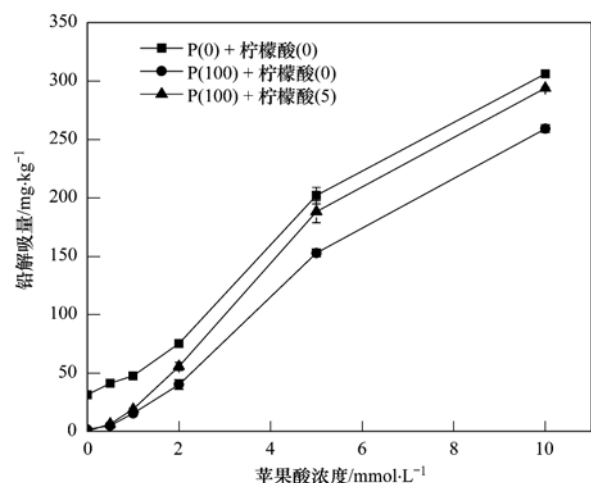


图 6 不同浓度苹果酸对土壤铅解吸的影响

Fig. 6 Effects of malic acid concentration on desorption of Pb in soil

2.3.2 不同 pH 苹果酸对土壤铅的解吸

图 7 是不同 pH 苹果酸溶液对污染土壤经磷和柠檬酸处理后铅的解吸曲线。可以看出,pH 对 3 种处理土壤铅的解吸均有显著影响,铅解吸量随 pH 值降低而增加。当 pH 值由 6.0 降低到 4.0 时,CK、P(100)、P(100) + 柠檬酸(5)处理土壤铅的解吸量分别由 29.3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 68.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (增幅 132.3%)、19.9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 29.9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (增幅 50.6%)、16.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 59.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (增

幅 261.4%)。显然, P(100) 处理铅解吸受 pH 影响最小, 而 P(100) + 柠檬酸(5) 处理铅解吸受 pH 影响最大。在相同 pH 下, CK 处理土壤铅解吸量最大。除 pH 6.0 外, P(100) 土壤铅解吸量均低于 P(100) + 柠檬酸(5)。因此, 当土壤 pH 降低时, 加磷可以最大程度地减少铅的活化量, 较同时添加磷和柠檬酸更有利于保持铅的稳定性。

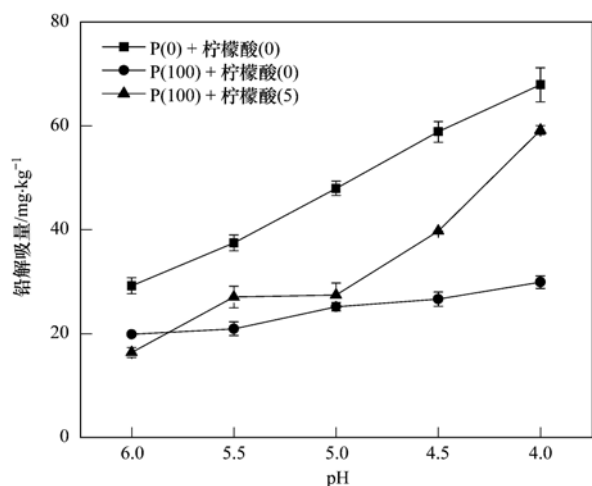


图 7 不同 pH 苹果酸对土壤铅解吸的影响

Fig. 7 Effects of pH of malic acid on desorption of Pb in soil

2.3.3 不同离子强度对土壤铅解吸的影响

图 8 是模拟铅污染土壤经磷和柠檬酸处理后 NaNO_3 对铅的解吸曲线。可以看出, 离子强度对铅的解吸有显著影响, 3 种处理的土壤铅解吸量均随离子强度增大而增加。当 NaNO_3 浓度由 0 增加到 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CK、P(100)、P(100) + 柠檬酸(5) 处理土壤铅的解吸量由 $55.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到 $980.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (增加 16.7 倍)、 $38.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到 $801.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (增加 19.6 倍)、 $46.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加

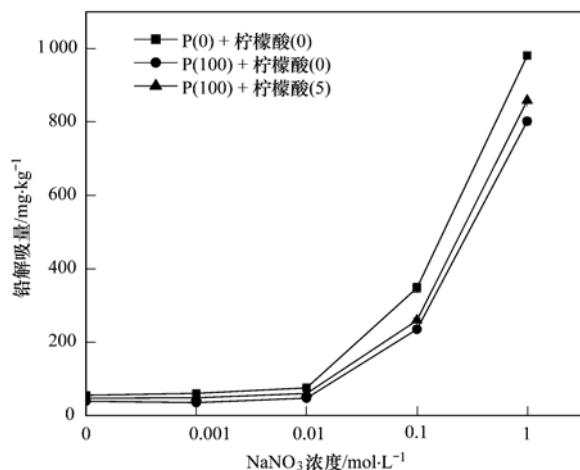


图 8 不同浓度 NaNO_3 对土壤铅解吸的影响

Fig. 8 Effects of NaNO_3 concentration on desorption of Pb in soil

到 $858.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (增加 17.3 倍)。可见, 离子强度对 P(100) 处理铅的解吸量增幅最大, 但在相同离子强度下, P(100) 处理铅的解吸量仍较 CK 和 P(100) + 柠檬酸(5) 处理土壤的少。

3 讨论

3.1 磷和柠檬酸添加对土壤铅形态及钝化效果的影响

磷添加到铅污染土壤后, 与铅产生沉淀, 可钝化重金属铅。研究表明, 富含氧化铁、氧化铝及高岭石等的土壤, 能专性吸附磷酸盐, 增加土壤表面负电荷, 诱导吸附重金属增加; 针铁矿上吸附的磷酸盐可作为桥键, 形成磷-重金属复合物^[11]; 也有研究认为^[12]可以形成土壤-磷-重金属表面络合物, 但至今尚无土壤中可形成这种表面络合物的直接证据。铅与磷在土壤或矿物表面是否形成这种三元络合物也有待研究。此外, 重金属-磷酸盐沉淀的生成是磷酸盐稳定重金属的主要机制, 根据重金属-磷酸盐的溶解平衡常数知, 相比其他磷酸盐, 铅磷酸盐更为稳定。在使用磷钝化铅时, 必须注意磷会引起土壤 pH 的降低, 而在大多数情况下, 降低土壤 pH 会减弱土壤对 Pb^{2+} 的吸附^[13]。许多报道指出, 水溶性磷比难溶磷对污染土壤的铅钝化效果好^[5,6], 本实验中, 添加磷酸二氢钾作为土壤铅的钝化剂, 导致酸提取态铅减少, 残渣态铅显著增加, 且 CaCl_2 和 TCLP 提取态铅的含量也随磷加入量的增加而显著减少, 钝化铅的效果较理想。

有机酸与重金属相互作用的研究有许多报道。马云龙等^[14]研究表明, 低分子有机酸可通过对重金属的竞争吸附和质子的溶解作用解吸土壤吸附的重金属; 另有报道指出, 低分子有机酸与重金属离子间发生络合反应, 产生的络合物不被土壤吸附^[15]; 杨海琳等^[10]指出, 某些低分子有机酸的螯合能力在一定程度上能够把氧化态、硫化物和有机物结合态甚至残渣态的金属离子溶解出来。然而, 另有研究表明, 低分子有机酸与重金属络合形成带正电荷的金属配合物而与阳离子发生离子交换^[15]; 低分子有机酸可与重金属形成羟基复合物或者土壤-有机酸-重金属三元络合物, 更易被土壤吸附^[16]; 此外, 低分子有机酸增加可变电荷土壤表面的负电荷量, 减少正电荷量。这些研究表明, 有机酸可增加土壤对重金属的吸附量。但有关有机酸与重金属相互作用的机制较复杂, 还有待于进一步的研究。

水溶态和交换态重金属是生物可吸收的主要形

态,其含量可反映土壤重金属的生物有效性。目前,评价生物有效性的方法很多,如用 CaCl_2 、 NH_4OAc 、DTPA-TEA、Mehlich I 和 Mehlich III 等提取剂提取,其中 CaCl_2 和 NH_4OAc 提取的重金属含量能很好地反映土壤中重金属的生物有效性^[17];陈建军等^[18]采用 TCLP、水溶态和交换态提取法评估了过磷酸钙和磷酸二氢钾对铅锌矿区土壤中 Pb、Zn 的修复效果,认为对 Pb 而言,交换态与 TCLP 态相关性最显著。

本研究采用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 和 TCLP 法提取生物有效性 Pb。有机酸浓度一定时,随着磷浓度增加,两法可提取 Pb 含量均降低,磷有理想的钝化效果。磷浓度一定时, CaCl_2 -Pb 含量随柠檬酸浓度增加而降低,而 TCLP-Pb 含量的变化趋势相反,且远高于 CaCl_2 -Pb 含量。有研究认为,柠檬酸与磷竞争土壤表面的吸附位点,减少磷吸附,因此可形成更多的磷酸铅沉淀^[19,20];Ryan 等指出,柠檬酸被土壤吸附后,其羧基、羟基与重金属发生络合反应形成土壤-柠檬酸-铅三元络合物,增加土壤对铅的吸附量,或者柠檬酸与金属络合形成带正电的金属配合物,发生阳离子交换,导致铅的吸附量增加^[21]。有研究表明,羟基复合物比金属离子更易被土壤吸附,且羟基金属离子能形成单基配位或双基配位的表面配合物,不易被中性盐解吸^[22]。因此,柠檬酸与铅形成土壤-柠檬酸-铅三元络合物、带正电的金属配合物以及铅的羟基复合物而增加土壤对铅的吸附,TCLP 提取液可将其解吸,而 CaCl_2 的提取能力不强^[23],不能将这部分 Pb 提取出来,致使两种方法对柠檬酸钝化铅的效果评价不一。

从图 1 和图 4 可以看出,磷浓度一定时,TCLP-Pb 与酸提取态 Pb 含量均随柠檬酸浓度增加而增加,说明 TCLP-Pb 可能属于酸提取态 Pb 的一部分。相关研究表明,土壤环境胁迫下,根分泌的有机酸量明显增加^[18]。因此,当利用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 或 TCLP 法提取 Pb 含量评价磷钝化铅污染土壤效果时,应考虑土壤-有机酸-铅三元络合物等形态的 Pb 含量与植物吸收量之间是否具有相关性。本实验中结合铅形态分级的结果,认为 TCLP 提取法更适合用于评价磷和有机酸共存对模拟铅污染土壤的钝化效果。

3.2 磷和有机酸钝化铅的产物稳定性

污染土壤中的铅经磷和有机酸钝化后,如果植物根系分泌大量有机酸,则可能通过对铅的吸附、溶解及络合作用等促进铅的解吸,增强铅的生物有

效性。在同一苹果酸浓度下,P(100)处理土壤铅解吸量较 P(100) + 柠檬酸(5)处理的铅解吸量少,可能是由于前者形成的磷酸铅较稳定,不易被活化,而柠檬酸存在时,吸附于土壤表面的柠檬酸-铅络合物或磷-铅-柠檬酸三元络合物较容易被苹果酸解吸,增加了铅的解吸量。

刘永红等^[24]指出,pH 对有机酸解吸土壤重金属的影响,是对土壤表面电荷性质、重金属形态、氧化物的溶解作用等多因素综合作用的结果,但在不同 pH 值下各因素的表现程度不同^[25]。 H^+/OH^- 可参与重金属的解吸过程, H^+ 浓度增加,促进土壤重金属的溶解,同时也占据土壤胶体表面的阳离子吸附位点^[26]。本实验中, $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苹果酸溶液提取的铅含量随 pH 的降低而增加,与以上分析相符。

4 结论

(1)无柠檬酸时,酸提取态 Pb 含量随磷添加量增加而降低;一定磷浓度下,则随柠檬酸浓度增加而增加。残渣态 Pb 含量的变化趋势与之相反。表明磷对铅有钝化效果,而柠檬酸在供试浓度下则增加铅的活性。

(2)用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 和 TCLP 法提取钝化处理后的铅,在柠檬酸浓度一定时,随磷浓度增加,提取的铅量均呈降低趋势;但磷浓度一定时,随柠檬酸浓度增加, CaCl_2 提取态铅量减少,而 TCLP 提取态铅量增加,后者更适合用于评价磷和有机酸共存对模拟铅污染土壤的钝化效果。

(3)苹果酸浓度、pH、离子强度对磷和柠檬酸钝化铅的产物解吸均有影响,铅的解吸率随苹果酸浓度增加、pH 值减小、离子强度增加而提高,P(100)处理土壤铅的解吸量最少,有机酸存在会影响磷钝化铅产物的稳定性。

参考文献:

- [1] 宋玉芳,宋雪英,张薇,等. 污染土壤生物修复中存在问题探讨[J]. 环境科学, 2004, **25**(2): 129-133.
- [2] 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.
- [3] 陈世宝,朱永官,马义兵. 不同磷处理对污染土壤中有效态铅及磷迁移的影响. 环境科学学报, 2006, **26**(7): 1140-1144.
- [4] Raicevic S, Kaludjerovic R 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.

- [5] Hettiarachchi G M, Pierzynski G M, Ransom M D. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, **31**(2): 564-572.
- [6] Zwonitzer J C, Pierzynski G M, Hettiarachchi G M. Effects of phosphorus additions on lead, cadmium, and zinc bioavailabilities in a metal-contaminated soil[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2003, **143**(1): 193-209.
- [7] Jiang G J, Liu Y H, Huang L, *et al.* Mechanism of lead immobilization by oxalic acid-activated phosphate rocks [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(5): 919-925.
- [8] Karadaş C, Kara D. Chemometric evaluation for the relation of BCR sequential extraction method and in vitro gastro-intestinal method for the assessment of metal bioavailability in contaminated soils in turkey [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, **19**(4): 1280-1295.
- [9] 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.
- [10] 杨海琳, 廖柏寒. 低分子有机酸去除土壤中重金属条件的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2010, **29**(12): 2330-2337.
- [11] 左继超, 苏小娟, 胡红青, 等. 磷-铅-柠檬酸在红壤胶体上相互作用机理初探[J]. *土壤学报*, 2014, **51**(1): 126-132.
- [12] Agbenin J O. Phosphate-induced zinc retention in a tropical semi-arid soil[J]. *European Journal of Soil Science*, 1998, **49**(4): 693-700.
- [13] 陈世宝, 李娜, 王萌, 等. 利用磷进行铅污染土壤原位修复中需考虑的几个问题[J]. *中国生态农业学报*, 2010, **18**(1): 203-209.
- [14] 马云龙, 曾清如, 胡浩, 等. 低分子有机酸对土壤中重金属的解吸及影响因素[J]. *土壤通报*, 2008, **39**(6): 1419-1423.
- [15] 胡群群, 李志安, 黄宏星, 等. 柠檬酸促进土壤镉解吸的机理研究[J]. *生态环境*, 2011, **20**(8-9): 1338-1342.
- [16] 梁晶, 徐仁扣, 蒋新, 等. 不同 pH 下两种可变电荷土壤中 Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 吸附与解吸的比较研究[J]. *土壤*, 2007, **39**(6): 992-995.
- [17] 顾国平, 章明奎. 蔬菜地土壤有效态重金属提取方法的比较[J]. *生态与农村环境学报*, 2006, **22**(4): 67-70.
- [18] 陈建军, 俞天明, 王碧玲, 等. 用 TCLP 和形态法评估含磷物质修复铅锌矿污染土壤的效果及其影响因素[J]. *环境科学*, 2010, **31**(1): 185-191.
- [19] 马良, 徐仁扣. pH 和添加有机物料对 3 种酸性土壤中磷吸附-解吸的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2010, **26**(6): 596-599.
- [20] 王艳玲, 章永辉, 何园球. 红壤基质组分对磷吸附指数的影响[J]. *土壤学报*, 2012, **49**(3): 552-559.
- [21] Ryan P, Delhaize E, Jones D. Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots[J]. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 2001, **52**: 527-560.
- [22] 章菁熠, 梁晶, 方海兰, 等. 不同改良材料对铜的吸附-解吸特性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2013, **32**(2): 274-281.
- [23] 孙约兵, 徐应明, 史新, 等. 海泡石对镉污染红壤的钝化修复效应研究[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(6): 1465-1472.
- [24] 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.
- [25] Liu Y H, Feng L, Hu H Q, *et al.* Phosphorus release from low-grade phosphate rocks by low molecular weight organic acids[J]. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 2012, **10**(1): 1001-1007.
- [26] 刘春早, 黄益宗, 雷鸣, 等. 湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价[J]. *环境科学*, 2012, **33**(1): 260-265.

CONTENTS

Development of a Two Stage Virtual Impactor for Stationary Source PM ₁₀ and PM _{2.5} Sampling	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, DUAN Lei, <i>et al.</i> (3639)
Characteristics and the Impact Factors of Acid Rain in Fuzhou and Xiamen 1992-2012	ZHENG Qiu-ping, WANG Hong, CHEN Bin-bin, <i>et al.</i> (3644)
Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, <i>et al.</i> (3651)
Emission Characteristics and Hazard Assessment Analysis of Volatile Organic Compounds from Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry	LI Yan, WANG Zhe-ming, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3663)
NO _x and SO ₂ Formation in the Sintering Process and Influence of Sintering Material Composition on NO _x Emissions	REN Zhong-pei, ZHU Tian-le, ZHU Ting-yu, <i>et al.</i> (3669)
Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification	SONG Lei, ZHANG Bin, DENG Wen (3674)
Effect of Soil Texture in Unsaturated Zone on Soil Nitrate Accumulation and Groundwater Nitrate Contamination in a Marginal Oasis in the Middle of Heihe River Basin	SU Yong-zhong, YANG Xiao, YANG Rong (3683)
Health Assessment of River Ecosystem in Haihe River Basin, China	HAO Li-xia, SUN Ran-hao, CHEN Li-ding (3692)
Analysis on the Variation Characteristics of Iron and Manganese Concentration and Its Genesis in Changtan Reservoir in Taizhou, Zhejiang Province	LIU Shu-yuan, ZHENG Chen, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3702)
Spatiotemporal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Mountainous Urban Lake	BAO Jing-yue, BAO Jian-guo, LI Li-qing (3709)
Formation of Geochemistry in Underground River Under Rainfall Conditions: An Example for Underground River at Xueyu Cave, Chongqing	WANG Feng-kang, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (3716)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and in Karst Underground River Catchment	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, TIAN Ping, <i>et al.</i> (3722)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area	CHEN Xuan-yu, XUE Nan-dong, ZHANG Shi-lei, <i>et al.</i> (3731)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in the Southern and Central Haihe River Basin	WANG Rui-lin, CHENG Xian, SUN Ran-hao (3740)
Distribution Characteristics of COD and DO and Its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary	YANG Fu-xia, JIAN Hui-min, TIAN Lin, <i>et al.</i> (3748)
Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River	SHAO Tian-tian, ZHAO Ying, SONG Kai-shan, <i>et al.</i> (3755)
Nitrogen Uptake and Denitrification Study on the Joint Treatment of Aquatic Vegetation and Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria in Taihu Lake	LIU Dan-dan, LI Zheng-kui, YE Zhong-xiang, <i>et al.</i> (3764)
Actinobacteria and Their Odor-producing Capacities in a Surface Water in Shanghai	CHEN Jiao, BAI Xiao-hui, LU Ning, <i>et al.</i> (3769)
Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well	BAI Jing, ZHAO Yong-sheng, SUN Chao, <i>et al.</i> (3775)
Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water	WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, <i>et al.</i> (3782)
Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids	WANG Wen-dong, WANG Ya-bo, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (3789)
UV Photolysis of Propanolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts	PENG Na, WANG Kai-feng, LIU Guo-guang, <i>et al.</i> (3794)
Photo-catalytical Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO ₂ (P25)	WANG A-nan, TENG Ying, LUO Yong-ming (3800)
Effect of Carbon/Nitrogen Ratio on Short-Cut Nitrification and Denitrification of Polyurethane Biofilm Reactor	TAN Chong, LIU Ying-jie, WANG Wei, <i>et al.</i> (3807)
Distribution and Removal of Anaerobic Antibiotic Resistant Bacteria During Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge	TONG Juan, WANG Yuan-yue, WEI Yuan-song (3814)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region	WEI Yan-li, BAO Lian-jun, WU Cheng-zhou, <i>et al.</i> (3821)
Field Measurement of Soil Mercury Emission in a Masson Pine Forest in Tieshanping, Chongqing in Southwestern China	DU Bao-yu, WANG Qiong, LUO Yao, <i>et al.</i> (3830)
Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure	LI Jing, LANG Chun-yan, MA Ling-ling, <i>et al.</i> (3836)
Soil Organic Carbon Storage Changes with Land Reclamation Under Vegetation Reconstruction on Opencast Coal Mine Dump	LI Jun-chao, DANG Ting-hui, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (3842)
Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil	TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, <i>et al.</i> (3851)
Response of Ectomycorrhizal Fungi to Aluminum Stress and Low Potassium Soil	ZHANG Wei, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3862)
Long-Term Manure Application Induced Shift of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Paddy Soil	HUANG Fu-yi, LI Hu, WEI Bei, <i>et al.</i> (3869)
Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product	ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3874)
Bioremediation of Chromium(VI) Contaminated Site by Reduction and Microbial Stabilization of Chromium	ZHENG Jia-chuan, ZHANG Jian-rong, LIU Xi-wen, <i>et al.</i> (3882)
Effect of Thermal Enhanced Soil Vapor Extraction on Benzene Removal in Different Soil Textures	LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (3888)
Effects of Elevated O ₃ Concentration on Nitrogen in Greening Tree Species in Southern China	YANG Tian-tian, ZHANG Wei-wei, HU En-zhu, <i>et al.</i> (3896)
Effects of Nitrogen Application on Soil Greenhouse Gas Fluxes in <i>Eucalyptus</i> Plantations with Different Soil Organic Carbon Content	LI Rui-da, ZHANG Kai, SU Dan, <i>et al.</i> (3903)
Ozone Effects on Soil Microbial Community of Rice Investigated by ¹³ C Isotope Labeling	CHEN Zhan, WANG Xiao-ke, SHANG He (3911)
Enhanced Aerobic Degradation of Low Chlorinated Biphenyls by Constructing Surfactants <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 Based System	CHEN Shao-yi, ZHANG Jing, WANG Han, <i>et al.</i> (3918)
Identification of a High Ammonia Nitrogen Tolerant and Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterial Strain TN-14 and Its Nitrogen Removal Capabilities	XIN Xin, YAO Li, LU Lei, <i>et al.</i> (3926)
Isolation and Identification of Electrochemically Active Microorganism from Micro-Aerobic Environment	WU Song, XIAO Yong, ZHENG Zhi-yong, <i>et al.</i> (3933)
Characteristics of Microbial Community Structure During Isolation of Electrical Active Bacteria	WANG Min, ZHAO Yang-guo, LU Shan-shan (3940)
Predicting Copper Toxicity to <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> and <i>Ctenopharyngodon idellus</i> Based on Biotic Ligand Model	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (3947)
Macrobenthos Community Structure and Water Quality Evaluation of Tian'e Zhou Oxbows	MA Xiu-juan, SHEN Jian-zhong, WANG Teng, <i>et al.</i> (3952)
Species Selection Methods in Deriving Water Quality Criteria for Aquatic Life	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3959)
Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area	LI Peng, YANG Cong-qiao, JIN Jun, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene	MU Zhen, MA Chun-yan, CHENG Jie, <i>et al.</i> (3977)
Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃	ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, <i>et al.</i> (3984)
Toxicity Tests and Their Application in Safety Assessment of Water Quality	XU Jian-ying, ZHAO Chun-tao, WEI Dong-bin (3991)
Assessment on the COD Discharge Status of Municipal Wastewater Treatment Plant in a City of China	ZHOU Yu-hua, LU Yan-na, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3998)
Assessment of Ecological Environment Benefits of Reclaimed Water Reuse in Beijing	FAN Yu-peng, CHEN Wei-ping (4003)
Construction of Index System for Early Warning of Persistent Organic Pollutants (POPs) Pollution Incidents in China	WANG Lin, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen, <i>et al.</i> (4009)
Environmental Damages Assessment: Establishment of System Framework in China	ZHANG Hong-zhen, WANG Jin-nan, NIU Kun-yu, <i>et al.</i> (4015)

《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10月15日 第35卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 10 Oct. 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