

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第9期

Vol.38 No.9

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

中国国道和省道机动车尾气排放特征 王人洁,王堃,张帆,高佳佳,李悦,岳涛(3553)

北偏西大风对北京冬季生物气溶胶的影响 闫威卓,王步英,Oscar Fajardo Montana,蒋靖坤,郝吉明(3561)

不同空气质量等级下环境空气颗粒物及其碳组分变化特征 方小珍,吴琳,张静,李怀瑞,毛洪钧,宋从波(3569)

大气颗粒物及降尘中重金属的分布特征与人体健康风险评价 王永晓,曹红英,邓雅佳,张倩(3575)

2014年6月南京大气复合污染观测 郝建奇,葛宝珠,王自发,张祥志,汤莉莉,徐丹卉(3585)

嘉兴市不同天气条件下大气污染物和气溶胶化学组分的分布特征 王红磊,沈利娟,唐倩,吕升,田旭东,李莉,张孝寒(3594)

应用扩散管测量霾污染期间大气氮硫化合物浓度的方法 田世丽,刘学军,潘月鹏,周焱博,许稳,王跃思(3605)

福建省地级市人为源活性氮排放及其特征分析 张千湖,高兵,黄蕙,颜晓妹,崔胜辉(3610)

珠三角某高校室内灰尘重金属含量水平、来源及其健康风险评价 蔡云梅,黄涵书,任露陆,张艳林(3620)

贵金属和助剂负载量对柴油公交车 CDPF 颗粒净化性能的影响 谭丕强,仲益梅,郑源飞,楼狄明,胡志远(3628)

东营市北部海域沉积物中重金属的分布、来源及生态风险评价 刘群群,孟范平,王菲菲,崔鸿武,王曰杰(3635)

基于 MERIS 影像的洪泽湖叶绿素 a 浓度时空变化规律分析 刘阁,李云梅,吕恒,牟蒙,雷少华,温爽,毕顺,丁潇蕾(3645)

太湖蠡河小流域水质的空间变化特征及污染源解析 连慧姝,刘宏斌,李旭东,宋挺,雷秋良,任天志,武淑霞,李影(3657)

黄河高村至利津河段水体和沉积物中不同形态磷的分布特征 赵瞰,贾雁翔,姜兵琦,梅翔宇,李敏(3666)

三峡澎溪河流域消落区与岸边土壤磷形态特征 黄俊杰,王超,方博,冯磊,方芳,李哲,郭劲松(3673)

网湖沉积物正构烷烃分布特征及其记录的环境变化 沈贝贝,吴敬禄,曾海鳌,张永东,金苗(3682)

高地下水位地区透水停车场的水文控制效果 金建荣,李田,王圣思,陈子隼,周佳雯(3689)

北方典型设施蔬菜种植区地下水水质特征 于静,虞敏达,蓝艳,何小松,李敏(3696)

垃圾填埋水溶性有机物组成、演化及络合重金属特征 肖骁,何小松,席北斗,高如泰,李丹,张慧,崔东宇,袁志业(3705)

潜流人工湿地基质结构与微生物群落特征的相关性 李振灵,丁彦礼,白少元,李雪芬,游少鸿,解庆林(3713)

滑石矿开采对着生藻群落结构和水环境的影响 臧小苗,张远,林佳宁,王书平,高欣,赵茜,王靖淇(3721)

高铵条件下绿狐尾藻的生理与氮磷吸收特征 刘少博,冉彬,曾冠军,李宝珍,朱红梅,刘锋,肖润林,吴金水(3731)

活性炭吸附对藻类有机物的去除及其消毒副产物的控制 苗雨,翟洪艳,于珊珊,张婧,史常香(3738)

石墨烯凝胶电极的制备及电吸附 Pb^{2+} 的性能 王瑶,吉庆华,李永峰,胡承志(3747)

电流密度对 BDD 电极电催化矿化吡啶的影响与机制 张佳维,王婷,郑彤,蒋欢,倪晋仁(3755)

黄铁矿光化学氧化降解微囊藻毒素-LR 的机制 周薇,方艳芬,张钰,吴春红,黄应平(3762)

双氧水协同生化法强化处理印染废水 岳秀,唐嘉丽,于广平,吉世明,刘竹寒(3769)

基于 ABR-MBR 组合工艺不同进水 C/N 比对反硝化除磷性能的影响机制 吴鹏,程朝阳,沈耀良,赵诗惠,吕亮(3781)

利用好氧颗粒污泥持续增殖启动高性能亚硝化反应器 高军军,钱飞跃,王建芳,陈希,沈耀良,张泽宇,闫俞廷(3787)

零价铁自养反硝化过程活性污泥矿化及解决措施 张宁博,李祥,黄勇,张文静(3793)

低氧污泥丝状菌膨胀的呼吸图谱特征分析 马智博,李志华,杨成建,贺春博,秋亮,张晶(3801)

市政污泥接种焦化废水好氧降解能力及微生物群落演替的响应分析 刘国新,吴海珍,孙胜利,胡肖怡,吴晓英,陈华勇,范一文,胡成生,韦朝海(3807)

高效反硝化细菌的快速培养及群落结构多样性分析 孟婷,杨宏(3816)

两座污水处理系统中细胞态和游离态抗生素抗性基因的丰度特征 张衍,陈吕军,谢辉,李奥林,代天娇(3823)

生物炭对土壤 CH_4 、 N_2O 排放的影响 周凤,许晨阳,王月玲,林云,王强,张彤彤,耿增超(3831)

江西省耕地土壤碳氮比空间变异特征及其影响因素 江叶枫,郭熙,孙凯,饶磊,李婕,王澜珂,叶英聪,李伟峰(3840)

碳酸钙与生物炭对酸化菜地土壤持氮能力的影响 俞映惊,杨林章,Alfred Oduor Odindo,薛利红,何世颖,段婧婧(3851)

黄土丘陵区小流域不同整地措施长期影响下的土壤水力学特性 冯天骄,卫伟,陈利顶,陈蝶,干洋,杨磊(3860)

有机碳含量对多环芳烃在土壤剖面残留及迁移的影响 费佳佳,张枝焕,万甜甜,何奉朋(3871)

酸雨区不同用地类型土壤有效态 Cd 含量季节变化及关键影响因子 刘孝利,曾昭霞,铁柏清,叶长城,周俊驰,雷鸣(3882)

陕西潼关冶金污染土壤的修复评价及应用潜力 王姣,肖然,李荣华,宁西翠,蒋顺成,李晓龙,张增强,沈锋(3888)

甘肃白银东大沟铅锌镉复合污染场地水泥固化稳定化原位修复 吕浩阳,费杨,王爱勤,阎秀兰,李发生,李春萍,杜延军,郑梓铭(3897)

设施栽培对土壤与蔬菜中 PAHs 污染特征及其健康风险评价 金晓佩,贾晋璞,毕春娟,王薛平,郭雪,陈振楼,仇新莲(3907)

镉-铅复合污染下 AM 真菌对玉米生长和镉、铅吸收的影响 常青,郭伟,潘亮,王起凡,周昕南,杨亮,李娥(3915)

秸秆还田对水稻镉积累及其亚细胞分布的影响 段桂兰,王芳,岑况,王伯勋,程旺大,刘跃川,张红梅(3927)

Pantoea sp. IMH 介导土壤中砷锑的形态转化 张林,卢金锁(3937)

生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性 王红,夏雯,卢平,布雨薇,杨浩(3944)

浒苔生物炭的特征及其对 Cr(VI) 的吸附特点和吸附机制 陈友媛,惠红霞,卢爽,王报英,王志婕,王楠(3953)

灼烧净水污泥对外源磷的吸附和固定作用 于胜楠,李勇,李大鹏,黄勇(3962)

污泥生物炭制备吸附陶粒 李杰,潘兰佳,余广炜,汪印,尤甫天,谢胜禹(3970)

石墨相氮化碳-碘氧化铋层状异质结的构建及其光催化杀菌性能 黄建辉,林文婷,谢丽燕,陈建琴(3979)

《环境科学》征稿简则(3859) 《环境科学》征订启事(3952) 信息(3644, 3688, 3768)

陕西潼关冶金污染土壤的修复评价及应用潜力

王姣¹, 肖然¹, 李荣华¹, 宁西翠², 蒋顺成¹, 李晓龙¹, 张增强^{1*}, 沈锋¹

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100; 2. 杨凌示范区环境监测站, 杨凌 712100)

摘要: 为了科学评估客土法、石灰和磷酸钙作为重金属钝化剂的原位稳定化修复技术在实际重金属污染土壤改良中的应用潜力, 以潼关县安乐乡土壤重金属污染修复示范工程为例, 从“三小”冶金土壤污染现状、工程修复技术的筛选、稳定化的修复效果以及修复后土壤农业生产安全性评价等角度进行了系统分析。结果表明“三小”冶炼行为对于周边土壤造成了严重的污染, 主要污染物为 Cd、Pb 和 Hg, 矿渣是主要的污染源。采用潜在生态危害指数法进行评价, 该区域潜在生态危害指数 (RI) 范围为 668 ~ 10 969, 具有很强的生态危害。通过对重度污染和轻度污染土壤分别采用客土法及原位固化的修复方法, 土壤中重金属的总量以及有效态含量均有了显著的下降。除 Cd 外, 土壤中重金属的总量均低于土壤二级标准中的限值。尽管土壤稳定化修复取得了一定的效果, 但部分农作物中重金属的累积量高于国家食品安全标准中规定的限值, 继续种植存在一定的风险。因此, 在重金属污染修复后的土壤上不建议立刻进行粮食生产, 应改变原有生产模式同时持续监测, 在确保粮食安全后再进行生产。

关键词: 土壤; 重金属污染; 修复; 评价; 农作物

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)09-3888-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201701122

Application Potential and Assessment of Metallurgical Contaminated Soil After Remediation in Tongguan of Shaanxi

WANG Jiao¹, XIAO Ran¹, LI Rong-hua¹, NING Xi-cui², JIANG Shun-cheng¹, LI Xiao-long¹, ZHANG Zeng-qiang^{1*}, SHEN Feng¹

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. Environmental Monitoring Station of Yangling Demonstration Zone, Yangling 712100, China)

Abstract: There has been a growing interest in soil replacement and in-situ stabilization techniques in recent years. Many techniques in the remediation of contaminated soils have been proven to be effective methods. In this study, lime and calcium phosphate were added to immobilize the heavy metals in contaminated soils. The long-term application potential of these techniques were evaluated by taking the demonstration project of the soil remediation in Tongguan of Shaanxi as the case study. The status of heavy metal contamination in the study area resulted from artisanal gold mining was discussed. The strategies of remediation and the evaluation of the remediation results including the safety of agricultural practices were also studied. The results showed that soil was seriously contaminated in the study area with Cd, Pb, and Hg, and the residue mining waste was the main source. The potential ecological risk index ranged from 668 to 10 969, suggesting that all the samples posed a very strong ecological hazard. Based on the pollution status, the soil replacement method and stabilization method were applied. Acceptable remediation results were obtained with lower total metal content (except Cd) and decreased heavy metal availability. However, the metal content of agricultural products was higher than the permissible value according to GB 2762-2012, which means that agricultural practices pose risks on remediated soils. Soil replacement and stabilization would be practical techniques for heavy metal polluted soil remediation. However, a consecutive investigation should be conducted for the assurance of food safety.

Key words: soil; heavy metal pollution; remediation; assessment; agricultural products

近年来, 由于过度和无序的矿产开发和冶炼活动导致的土壤重金属污染以及带来的食品安全问题日益凸显, 重金属污染土壤的治理工作刻不容缓^[1,2]。为此, 2016 年 5 月颁布的《土壤污染防治行动计划》指出: 到 2020 年, 受污染耕地的安全利用率达到 90%, 污染地块安全利用率达到 90% 以上。

陕西省潼关县有“华夏金城”的美誉, 截止 2013 年, 潼关地区共生产黄金 123.7 t。历史上当地的“三小”, 即小混汞碾、小氰化池、小球磨提金极为

盛行, 据统计, 鼎盛时期 (1980 s ~ 1990 s) 全县大约 15 000 人参与其中^[3]。尽管在 1996 年“三小”冶金被逐步取缔, 但是冶炼产生的大量含汞、含重金属的废渣被随意处置, 给当地居民的健康造成了极大

收稿日期: 2017-03-02; 修订日期: 2017-04-09

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程计划项目 (2016KTCQ03-20); 西北农林科技大学博士科研启动专项 (2013BSJJ120)

作者简介: 王姣 (1992 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为重金属污染土壤的修复, E-mail: wangjiao6592@163.com

* 通信作者, E-mail: zhangzq58@126.com

的威胁. 徐友宁等^[4]于 2006 年在对潼关金矿区农田土壤的调查中发现: Hg、Cd、Pb 的超标率分别为 43.16%、2.25% 和 12.8%. 同样, 王爽等^[5]指出: 潼关土壤主要受 Hg、Cd 和 Pb 污染, 小麦和玉米中的 Hg、Cd 和 Pb 的含量也有不同程度的超标. Xiao 等^[6]研究发现: 冶金生产和未处理矿渣是当地土壤污染的主要来源, 其中汞和铅通过食物链摄入会给当地居民带来较高的健康风险. 因此, 对陕西潼关重金属污染农田的修复势在必行.

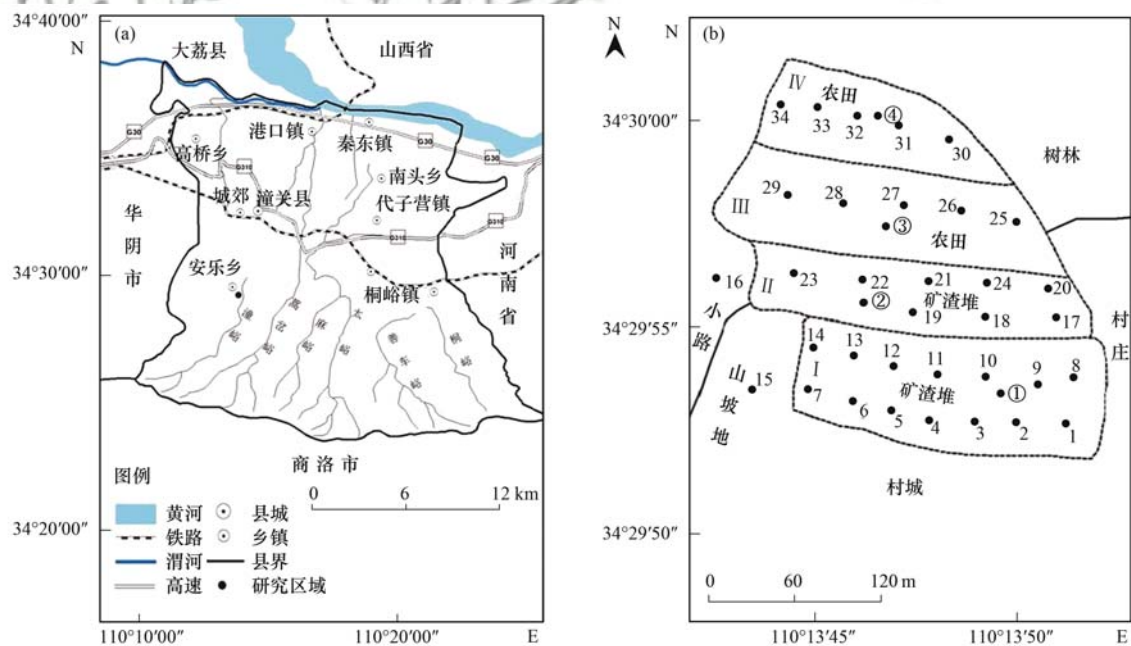
对于重金属污染土壤的修复, 按照修复原理可以分为物理技术、化学技术和生物技术等, 每种修复技术都具有各自的优点和不足^[7-11]. 在选择工程修复技术时, 除了考虑各自技术的特点外还需要综合考虑修复成本、修复目标等因素. 相比于土壤淋洗、电动修复、热解脱等方法, 原位稳定化技术因操作简便、修复周期短等特点更适合大面积污染农田土壤的修复, 客土法能从根本上清除重金属^[8,11]. 就目前我国土壤重金属污染修复发展来看, 虽然已经存在较为成熟的工程修复技术, 但是有关土壤污染工程修复的实例却鲜见报道, 特别是对于钝化剂在污染土壤工程修复中的实际效果及工程修复后重金属在土壤中的长期环境行为缺乏相应的研究. 此外, 在项目实施和验收阶段缺乏系统的法规、政策、技术以及标准来指导和规范修复工程行为及评价修复项目的效果^[12-14]. 因此, 本文拟通过对陕西

潼关(安乐乡)“三小”冶金污染土壤修复示范工程进行相关介绍, 分析污染土壤的重金属原位稳定化修复效果, 评价修复后的土壤进行农业生产活动的安全性, 以期能为我国北方地区农田重金属污染土壤修复提供借鉴.

1 材料与方法

1.1 项目区域概况

项目区域位于陕西省潼关县安乐乡西街子村(110°13'43" ~ 110°13'52"E; 34°29'52" ~ 34°30'02"N), 如图 1(a). 全乡总面积 87.5 km², 属于暖温带大陆性雨热同季的季风型干旱气候. 四季分明, 冬夏长、春秋短, 光能资源较充足, 热量和降水量偏少, 境内年降雨量 625 mm, 年平均气温 12.8℃. 土壤类型主要有瘠土、砂黏土等类型. 农业主产粮、棉、油、果、畜、菜等产品, 工业以矿业为主. 20 世纪 80 年代中后期到 90 年代中期, 许多家庭作坊式的小混汞碾、小氰化池、小球磨等“三小”提金点在此处普遍存在, 含有重金属的废渣无序地堆放导致农田大面积污染. 废渣中的细颗粒在风以及地表径流的作用下逐渐扩散, 造成了较大范围的土壤污染^[15]. 前期调查中发现该区域土壤 pH 值在 7.78 ~ 8.30 范围内, 为碱性土, 土壤类型为瘠土, 主要污染物为 Cd、Pb 和 Hg, 其最大含量分别达 5.20、1116、20.0 mg·kg⁻¹, 远远超出了土壤环境质量二级标准



I、II、III、IV: 不同区域; ①、②、③、④: 土壤剖面采样点

图 1 研究区域与样点布设

Fig. 1 Map of the study area and the distribution of sampling points

(GB 15618-1995)^[16].

1.2 污染土壤修复工艺

结合前期监测结果,依据李荣华等^[17]提出的农田土壤重金属的污染警戒值、限制值和应急值的含量范围,项目区域土壤重金属的污染水平达到应急值的为重污染区(I、II),采取原位挖掘-异位稳定化-客土回填的修复方法,周边污染相对较轻的农田土壤为轻污染区(III、IV),采用土壤原位稳定化修复的方法.此外,结合国内外研究进展和潼关重金属污染土壤的特点,考虑稳定剂本身的环境效应、使用成本和当地的工业特点,筛选石灰、硫化钠及磷酸钙作为钝化剂.各钝化剂中重金属浓度均低于土壤环境质量二级标准,使用安全.

为了确定钝化剂的添加比例,项目开始前首先进行室内钝化实验,将钝化剂按照1%、2.5%、5%、10%(质量分数)与污染土壤混合(分别设置单一和不同组合,4个重复),于2012年4月至2013年5月在玻璃广口试剂瓶内培养一年,期间调节含水率稳定在20%~30%之间.室内培养结束后,采用水平振荡法(HJ 557-2010)进行浸提,采用农田灌溉水质标准(GB 5084-2005)评价修复效果.室内培养结果表明,不同钝化剂组合对土壤重金属的稳定化效果均较为优良.因此确定:在重污染区采用客土法,即原位挖掘-异位石灰/硫化钠钝化-客土回填法修复技术进行污染土壤修复,将矿渣堆挖掘移除,并将受污染的土壤原位挖掘120 cm.轻污染区采用原位施加2.5%的石灰/磷酸钙(1:1)的稳定化修复方案,土壤挖深30 cm,每亩地施加的钝化剂为7.0 t.项目于2013年5月5日正式开工,2013年12月2日完成全部施工任务.2014年9月至2015年10月对研究区域进行为期两年的持续监测,监测项目包括土壤中重金属的总量、重金属有效态的含量以及农作物中重金属的含量.

1.3 样品采集及分析处理方法

为了保证土壤样品的代表性,在项目区域采用网格布点法采集表层(0~20 cm)土壤样品34个并记录其采样坐标.此外,根据项目区域地形及矿渣堆放历史,将其人为分成4个部分,并有代表性地布设了4个土壤剖面点,以20 cm间隔将0~120 cm土壤分为6个层次,在各层次典型中心部位自下而上采样,各表层采样点及土壤剖面布设如图1(b)所示.工程修复完成后,在相同采样点(直径<5 m的范围内)于2014和2015年秋采集土壤表层样品两次.作物采样与土壤采样同步,主要采集作物可食

部分,同时采集根际土壤样品.土壤样品采集后于实验室内自然风干,磨碎,分别过2 mm和0.149 mm尼龙筛以用于测定土壤基本理化性质和重金属含量.植物样采集后依次用自来水和去离子水淋洗数次,去除表层土壤及灰尘后,于105℃杀青0.5 h,80℃烘干至恒重后磨碎备用,其间测定植物样中的含水率.

土壤的pH以无二氧化碳水为浸提剂,采用电位法测定(土液比为1:2.5).土壤中重金属(Cd、Pb、Cu和Zn)总量的测定采用HNO₃-HCl-HClO₄方法消解,Hg的含量采用HCl-HNO₃(2:1)方法消解.有效态Cd、Pb、Cu和Zn的含量采用DTPA-CaCl₂-TEA方法提取,土壤有效态Hg采用1 mol·L⁻¹ NH₄OAc提取.植物样中的重金属总量采用HNO₃-HClO₄的方法消解^[18].土壤和植物样中Cd、Pb、Cu和Zn含量采用原子吸收分光光度计测定(Hitachi Z3000, Japan).Hg采用双道原子荧光光度计测定(AFS-930, 北京吉天).为了保证分析测试的准确性,土壤和植物样消解过程中加入国家土壤标准样品GSS-10进行质量控制,测定值均在误差允许范围内(<5%).用SPSS 22.0软件对数据进行检验处理,取平均值以Origin 9.0作图.

1.4 重金属污染潜在环境风险评价方法

本研究采用了瑞典科学家 Hakanson^[19]提出的潜在生态危害指数法对项目区域修复前的土壤进行评价.由于污染物背景值的地区性较强,以当地重金属背景值作为参比值可以相对定性地反映土壤的污染程度^[20],本研究选择了陕西关中塿土背景值^[21]作为比较基准.该方法综合反映了重金属对生态环境的影响潜力,不但考虑了土壤重金属含量,而且考虑了重金属的生态效应、环境效应和毒理学,是目前沉积物重金属污染质量评价中应用广泛的一种方法.其计算公式为:

$$C_f^i = C_s^i / C_n^i \quad (1)$$

$$E_r^i = T_r^i / C_f^i \quad (2)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (3)$$

式中, C_f^i 为重金属的富集系数; C_s^i 为重金属*i*的实测含量; C_n^i 为计算所需的参比值; E_r^i 为土壤中第*i*种重金属元素的潜在生态危害系数; T_r^i 为重金属*i*的毒性系数;RI为土壤中多种重金属的综合生态危害指数.

1.5 工程修复效果评价

对于污染土壤修复效果的评价,应根据土地的

利用方式和潜在环境风险来进行^[17]。对比修复前后土壤重金属的总量,并与土壤环境质量二级标准^[16]进行比较;对比修复前后土壤重金属有效态含量,分析工程修复对于重金属迁移能力的影响;对作物中重金属含量进行监测,以国家食品安全标准(GB 2762-2012)^[22]评估修复后土壤的农业生产安全性。

2 结果与讨论

2.1 项目区域土壤污染状况

项目区域内 34 个表层土壤中重金属含量如图 2(a)所示,该区域表层土壤中 Pb、Cd 和 Hg 的污染严重。不同重金属的污染情况在该区域存在一定的差异,土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 和 Hg 的含量范围分别为 23.2 ~ 48.4、101 ~ 172、25.1 ~ 1 116、2.30 ~ 5.20 和 0.15 ~ 20.0 mg·kg⁻¹,其值分别为陕西关中壤土背景值^[21]的 0.87 ~ 1.82、1.38 ~ 2.35、1.54 ~ 68.5、19.5 ~ 44.1、1.74 ~ 232 倍。此外,有矿渣堆放历史的 I 和 II 区域中的土壤重金属含量明显高于无矿渣堆放历史的 III 和 IV 区域。由于该区域一直采用外来洁净水源/雨水作为灌溉用水,所以矿渣以及炼金行为是重金属主要的污染源^[6]。

根据国家土壤环境质量二级标准^[16],项目区域内农田表层土壤所有采样点的 Cd 含量超出土壤环境质量二级标准中的限值(≤ 0.6 mg·kg⁻¹),超标率达到 100%;1 ~ 15、17、19 和 20 采样点的表层土壤中 Pb 含量超出土壤环境质量二级标准中的限值(≤ 350 mg·kg⁻¹),超标率为 52.9%。Cd 和 Pb 的污染程度随着距离矿渣堆放区距离的增加而下降,Zhuang 等^[23]在大宝山矿区的研究结果也发现:随着距矿山距离的增加,Cu、Pb 和 Cd 在水稻田和菜园土壤中的浓度越来越低。在靠近矿渣体堆放的区域,土壤中 Hg 含量很高,其最高值为 19.98 mg·kg⁻¹,超过土壤环境质量二级标准 19.98 倍,周边土壤也受到不同程度的污染。在以汞齐冶金为主在小混汞碾中,需用大量的汞,然而只有 51% ~ 59% 的汞能够被回收,其余的汞残留在矿渣中或者以汞蒸气的形式释放到大气中^[24]。据估计,仅潼关地区自 20 世纪 70 年代至今,大约有 120 t 的汞被释放到了环境中^[3]。矿渣中的汞会在风力和雨水的作用下逐渐扩散,导致周边的农田土壤污染。根据研究结果,依据李荣华等^[17]提出的农田土壤重金属的污染警戒值、限制值和应急值的含量范围,有矿渣堆放的 I、II 区域中 Cd 和 Hg 含量的均值达到限制

值,Pb 含量的均值达到应急值,对于重金属复合污染的土壤,污染响应等级需要提高,所以 I、II 区域土壤重金属污染已经达到应急值,确定为重污染区。周边农田土壤(III、IV)污染相对较轻,只有 Cd 含量的均值达到限制值,其它重金属的含量均在警戒值范围内,确定为轻污染区。

研究土壤重金属的垂直分布有利于了解重金属在土壤中的迁移,同时也是计算土壤修复中土壤挖深的主要依据。如图 2(b)所示,土壤中重金属的含量随着土层变化明显,4 个剖面土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd 和 Hg 的含量随深度的增加,呈现逐渐降低的变化规律,这与近年来土壤剖面重金属含量研究的结果相一致^[17,25~27]。具体表现在:Cu 的含量在 0 ~ 120 cm 范围未超出土壤环境质量二级标准^[16],且有缓慢降低的趋势,在 40 cm 以下的范围含量相对稳定,变化较小,且低于陕西关中壤土背景值^[21];Zn、Pb 和 Cd 含量变化特征较为相似,含量的最高值都出现在 0 ~ 20 cm 的表层土壤中,在 20 ~ 120 cm 范围随着深度的增加,重金属的含量逐渐降低,Zn 的含量在 0 ~ 120 cm 范围低于土壤环境质量二级标准,Pb 的含量在 20 cm 以下的范围低于土壤环境质量二级标准,Cd 无论在表层还是深层剖面中的含量都高于土壤环境质量二级标准,含量范围为 0.62 ~ 3.48 mg·kg⁻¹。相比而言,Hg 在轻污染区采集的剖面土壤中含量相对稳定,变化较小,且低于土壤环境质量二级标准,在重污染区采集的剖面土壤中,Hg 的污染主要集中于土壤表层 0 ~ 20 cm 的范围内,从 20 ~ 40 cm 范围含量迅速降低,40 ~ 120 cm 范围含量变化较小。

总体上,项目区域土壤中重金属的含量呈现出由污染源(矿渣堆)向周边逐渐递减且在污染源处有向下迁移的特点。结合本研究结果,依据李荣华等^[17]提出的农田污染土壤修复措施选择的初步方案,确定重污染区采用客土法进行修复,挖掘移除矿渣堆,并将原位挖掘 120 cm 的受污染土壤移除,回填干净的土壤,然后对土地进行平整,确保作物可以在无污染的土层中良好生长;虽然轻污染区 Cd 的全量较高,但是 Cd 有效态含量在全量中所占的比例小于 10%,具有较低的生态风险^[6,28,29],所以施工挖深为 30 cm,每亩地施加的石灰/磷酸钙(1:1)钝化剂为 7.0 t。

2.2 污染土壤潜在生态风险评价

土壤中的重金属可以通过食物链累积,最终危害人体健康,因此评价土壤重金属污染的潜在生态

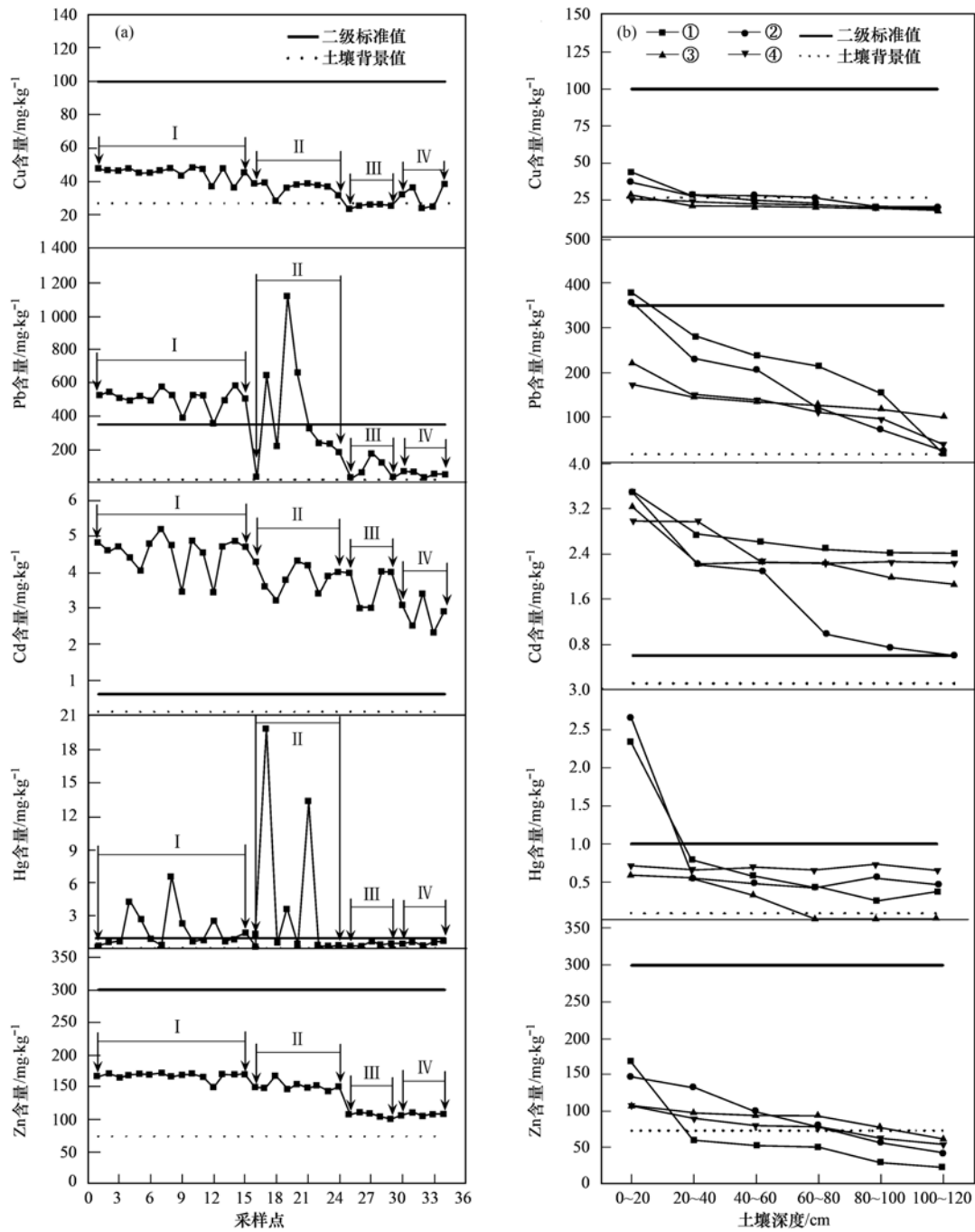


图 2 研究区域表层土壤重金属浓度和重金属在土壤中的垂直分布

Fig. 2 Heavy metal pollution status and the vertical distribution of heavy metals in the study area

风险对于控制土壤污染,指导修复工程设计有着至关重要的作用^[5,30](表1)。从表1中可知,各元素的潜在生态风险程度大小顺序为: Cd > Hg > Pb > Cu > Zn。Cd的潜在生态风险系数范围为 585 ~ 1 322,存在极强的生态危害;Pb的潜在生态风险系数范围为 7.70 ~ 342,轻微、中等、强、很强、极强的生态风险频数分别为 29.4%、14.7%、29.4%、23.5%、2.94%;Hg的潜在生态风险系数范围为 69.8 ~ 9 293,中等、强、很强和极强的生态风险的频数分

别为 5.88%、17.7%、23.5% 和 52.9%;Zn和Cu具有轻微的生态风险,所以项目区域土壤重金属污染主要是 Cd、Hg和Pb形成的复合污染。土壤样品中各重金属的潜在生态风险指数(RI)范围为 668 ~ 10 969,均值为2 086。重污染区的RI均值为2 503,轻污染区的RI均值为1 086。由此可知:研究区域土壤具有很强的生态危害,亟需进行修复。

2.3 污染土壤修复效果评价

工程修复前后项目区域土壤中重金属总量如表

表 1 潜在生态风险系数及评价等级

Table 1 Ecological risk factors and assessment standards

潜在生态危害系数	污染系数	频率分布/%				
		Cd	Pb	Cu	Zn	Hg
$E_r^i < 40$	轻微的生态危害		29.4	100	100	
$40 \leq E_r^i < 80$	中等的生态危害		14.7			5.88
$80 \leq E_r^i < 160$	强的生态危害		29.4			17.7
$160 \leq E_r^i < 320$	很强的生态危害		23.5			23.5
$E_r^i \geq 320$	极强的生态危害	100	2.94			52.9
潜在生态危害系数范围		585 ~ 1 322	7.70 ~ 342	4.37 ~ 9.09	1.37 ~ 2.35	69.8 ~ 9 293
潜在生态危害系数均值		1 008	107	7.07	1.98	962

2 所示. 采用客土法修复的重污染区, 由于洁净土壤的引入, 土壤中重金属总量较修复前有了显著的降低, 除 Cd 外, 所有重金属的总量均低于土壤质量二级标准的限值, 修复后第一年土壤中的 Cd、Pb、Cu、Zn 和 Hg 的含量较修复前分别降低了 65%、80%、42%、19% 和 62%, 且随着时间的增长, 土壤中重金属总量有下降的趋势. 较高的 Cd 含量可能与当地土壤 Cd 的背景值有关. 在轻污染区, 石灰和磷酸钙的施加使土壤 pH 值升高 (9.93 ~ 10.35). 随着 pH 值的增加, 使重金属的赋存形态转变为活

性较低的赋存形态, 从而达到固化的效果^[31]. 轻污染区修复后第一年表层土壤中重金属的含量较修复前有所降低, 一方面与重金属在土壤中的迁移有关, 另一方面可能与农业活动包括耕种产生的土层扰动以及植物的吸收有关^[32].

土壤重金属污染危害不仅与重金属总量有关, 还与易被农作物吸收利用而进入食物链的有效态含量有关^[33]. 修复前后表层土重金属有效态含量的变化如表 3 所示. DTPA 能浸提出土壤中水溶性、交换态、吸附态、有机固定态和部分氧化态的重金

表 2 研究区域表层土修复前后重金属总量的变化¹⁾/mg·kg⁻¹

Table 2 Changes in the total amount of heavy metals in surface soil before and after the remediation of the study area

位置	处理	Cd	Pb	Cu	Zn	Hg
重污染区	修复前	4.28 ± 0.56a	465.3 ± 211.7a	41.61 ± 5.82a	161.3 ± 9.9a	2.71 ± 4.68a
	修复后第一年	1.48 ± 0.15b	93.6 ± 41.0b	24.03 ± 6.64b	131.3 ± 26.6b	1.02 ± 0.44b
	修复后第二年	1.21 ± 0.49c	88.7 ± 23.2c	24.07 ± 6.41b	95.0 ± 29.7c	0.86 ± 0.56c
轻污染区	修复前	3.22 ± 0.62a	69.1 ± 46.3a	28.06 ± 5.65a	106.7 ± 3.2a	0.52 ± 0.20a
	修复后第一年	2.44 ± 0.23b	67.9 ± 32.6b	24.00 ± 15.58b	92.4 ± 12.4b	0.41 ± 0.21b
	修复后第二年	2.12 ± 0.14c	64.8 ± 16.4c	21.72 ± 8.46c	82.2 ± 11.2c	0.40 ± 0.32b
土壤二级标准 ^[16]		0.6	350	100	300	1

1) 同一列中, 不同字母表示数据之间存在显著差异 ($P < 0.05$)

表 3 研究区域表层土修复前后重金属有效态含量的变化

Table 3 Contents of available heavy metals in surface soil before and after remediation

位置	处理	元素	有效态范围	均值	有效态占全量质量分数/%
重污染区	修复前	Cd /mg·kg ⁻¹	0.20 ~ 0.36	0.31	7.24
		Pb /mg·kg ⁻¹	16.0 ~ 64.7	33.5	7.21
		Hg /μg·kg ⁻¹	9.8 ~ 20.6	13.8	0.51
	修复后第一年	Cd /mg·kg ⁻¹	0.08 ~ 0.15	0.11	7.43
		Pb /mg·kg ⁻¹	1.57 ~ 13.4	5.79	6.19
		Hg /μg·kg ⁻¹	0.88 ~ 6.28	2.45	0.24
	修复后第二年	Cd /mg·kg ⁻¹	0.02 ~ 0.13	0.06	4.96
		Pb /mg·kg ⁻¹	1.12 ~ 12.5	4.92	5.55
		Hg /μg·kg ⁻¹	0.82 ~ 5.51	2.14	0.25
轻污染区	修复前	Cd /mg·kg ⁻¹	0.20 ~ 0.38	0.27	8.39
		Pb /mg·kg ⁻¹	3.97 ~ 13.4	7.37	10.7
		Hg /μg·kg ⁻¹	1.45 ~ 4.29	2.50	0.48
	修复后第一年	Cd /mg·kg ⁻¹	0.10 ~ 0.23	0.13	5.33
		Pb /mg·kg ⁻¹	1.67 ~ 12.2	5.22	7.69
		Hg /μg·kg ⁻¹	0.46 ~ 1.38	0.70	0.17
	修复后第二年	Cd /mg·kg ⁻¹	0.07 ~ 0.13	0.10	4.72
		Pb /mg·kg ⁻¹	1.65 ~ 13.8	5.67	8.75
		Hg /μg·kg ⁻¹	0.33 ~ 1.68	0.76	0.19

属,能够较好地反映重金属的生物有效性^[34]. 修复前,重污染区 Cd 和 Pb 的有效态含量在总量中所占质量分数分别为 7.24% 和 7.21%,轻污染区 Cd 和 Pb 的有效态含量在总量中所占质量分数分别为 8.39% 和 10.7%. 这表明研究区域的污染土壤中 Pb 和 Cd 具有较高的生物有效性. 相比而言,Hg 的有效性则较低,其有效态的含量在总量中的质量分数不足 1.0%. 一方面与汞在土壤中的赋存形态有关,包正铎等^[35]对贵州万山汞矿区污染土壤中汞形态进行研究,发现稻田土壤中汞主要以残渣态的形式存在,占总汞的 79.7%;另一方面与浸提方法有关,Hogg 等^[36]发现采用 CaCl_2 、 NH_4OAc 、EDTA 或 DTPA 浸提 0~10 cm 土壤中 Hg,浸提出的 Hg 占总量的质量分数 <1.0%,所以有可能受浸提方法的限制.

修复后第一年轻污染区,土壤中 Cd、Pb、Hg 的有效态含量较修复前分别降低 51.9%、29.2%、72.0%. 石灰以及磷酸钙均能对土壤中的重金属起到固定作用,减弱了重金属的迁移能力. 其中石灰能够提高土壤的 pH,而磷酸钙中的 PO_4^{3-} 能够与重金属离子形成稳定的化合物,从而降低其有效性^[37]. 在修复后第二年,土壤中重金属的有效态有所上升,可能是由于工程修复造成的土壤扰动以及修复后种植作物的根际活动造成,根系分泌物和微生物活性能提高根际土壤金属离子的溶解度^[29,38]. 作物根际的有机酸释放使得根际土壤逐渐酸化,土壤 pH 的降低会使得原本固定的重金属活化.

2.4 主要农作物中重金属的累积情况

在修复后的农田土壤上继续原来的种植模式,种植以玉米、花生、毛豆、四季豆为主的农作物. 对农作物可食用部分重金属累积量进行监测,并根

据含水率对蔬菜以鲜重表达重金属含量.

主要农作物中重金属的累积情况如图 3 所示,作物中存在不同程度的重金属累积. 玉米中 Cd 的含量在修复两年后低于食品安全国家标准 (GB 2762-2012) 中的限值^[22]; Pb 的含量超出标准中的限值,修复后第二年的超标倍数为 3.69; Hg 的含量在修复后第一年低于标准限值,修复后第二年的超标倍数为 0.2,土壤中各形态的汞存在一定的转换关系,在外界环境的影响下,处于一种动态平衡的状态^[39],所以易被植物吸收形态的含量可能会增加. 花生中 Cd 的含量低于标准限值; Pb 的超标倍数在修复后第二年仍达到 10.2; 修复后第二年 Hg 的含量为 $0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在标准中没有明确规定. 四季豆和毛豆中的 Cd 和 Hg 含量基本达到标准中的要求, Pb 在修复后第二年的超标倍数分别为四季豆 (0.35)、毛豆 (1.12). 不同作物对重金属的富集能力有差异,这一研究结果和前人的研究结果相印证^[40,41]. 修复后第二年在原来的种植模式上尝试种植萝卜、辣椒、韭菜、香菜等蔬菜,发现蔬菜可食用部分重金属的含量顺序为: $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Hg}$, Hg 在蔬菜中的积累量很小, Pb、Cd 较易从土壤向蔬菜的可食用部分转移. 不同蔬菜可食用部分对同种金属吸收能力不同,表现为:叶菜类蔬菜 > 非叶菜类蔬菜.

总体来看,修复后土壤中 Pb 的全量虽然已经达到土壤环境质量二级标准的要求,但作物中 Pb 的含量仍高于标准值,这也反映了我国当前的《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995) 中不同元素的含量限值的制定过于宽松,并缺失对重金属生物有效性和土壤类型等因素的考虑^[42].

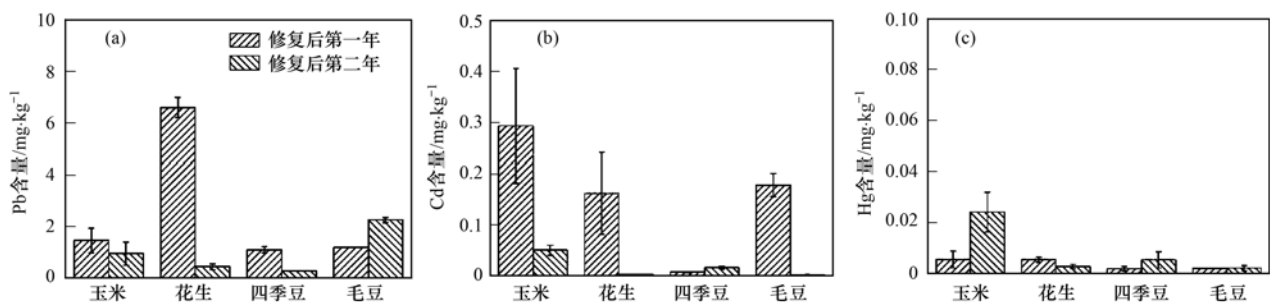


图 3 修复后植物样中重金属的含量

Fig. 3 Heavy metal content of plants after remediation in first and second years

通过在修复土壤上连续两年种植同种作物的大田试验表明,原位稳定化修复的土壤,在长期的作物种植过程中,存在重金属逐渐被活化的可能,随着土壤中重金属的活化,重金属会向作物体内迁移,从而

造成潜在危害. 因此仍需进一步筛选和科学评估重金属稳定材料的长期应用潜力;另外,该研究也表明,不同作物对不同元素的富集能力不同,在经过稳定化修复的农田上,不适宜采用原来的种植模式,而

应考虑改变种植模式, 种植重金属低累积植物, 减少重金属向可食部分的累积。就目前而言, 所种植的农作物还不能够进入市场流通。后期, 仍需要在该修复工程示范区进一步加强修复措施筛选, 要注意加强土壤和农作物重金属含量的监测, 以获得修复效果良好的重金属污染土壤修复技术。

3 结论

(1) 项目区域土壤重金属污染主要是 Cd、Hg 和 Pb 形成的复合污染。污染呈现由矿渣堆放区向周边扩散和向下迁移的特点。

(2) 工程修复措施获得了良好的修复效果, Pb、Hg 的含量均低于土壤环境质量二级标准 (GB 15618-1995), 但该修复措施对土壤中 Cd 的固化并没有达到理想的效果。土壤中重金属的有效性会随着修复时间的增加有一定程度的变化, 但差异不显著。

(3) Pb 在农作物中的累积较为严重, 超过食品安全国家标准 (GB 2762-2012)。因此, 重金属污染土壤的修复后不建议立刻进行农业生产, 仍需进一步筛选和科学评估重金属钝化材料的长期钝化潜力, 考虑改变种植模式, 注意加强土壤和农作物重金属含量的监测。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部, 中华人民共和国国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京: 2014. 1-2.
- [2] Wei B G, Yang L S. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China [J]. *Microchemical Journal*, 2010, **94**(2): 99-107.
- [3] Feng X B, Dai Q Q, Qiu G L, *et al.* Gold mining related mercury contamination in Tongguan, Shaanxi Province, PR China [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, **21**(11): 1955-1968.
- [4] 徐友宁, 柯海玲, 赵阿宁, 等. 小秦岭某金矿区农田土壤重金属污染评价[J]. *土壤通报*, 2007, **38**(4): 732-736.
Xu Y N, Ke H L, Zhao A N, *et al.* Assessment of heavy metals contamination of farmland soils in some gold mining area of Xiao Qinling [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, **38**(4): 732-736.
- [5] 王爽, 李荣华, 张增强, 等. 陕西潼关农田土壤及农作物重金属污染及潜在风险[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(9): 2313-2320.
Wang S, Li R H, Zhang Z Q, *et al.* Assessment of the heavy metal pollution and potential ecological hazardous in agricultural soils and crops of Tongguan, Shaanxi Province [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(9): 2313-2320.
- [6] Xiao R, Wang S, Li R H, *et al.* Soil heavy metal contamination and health risks associated with artisanal gold mining in Tongguan, Shaanxi, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, **141**: 17-24.
- [7] Li Z Y, Ma Z W, van der Kuijp T J, *et al.* A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **468-469**: 843-853.
- [8] Lim J E, Sung J K, Sarkar B, *et al.* Impact of natural and calcined starfish (*Asterina pectinifera*) on the stabilization of Pb, Zn and As in contaminated agricultural soil [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, **39**(2): 431-441.
- [9] Mao X H, Jiang R, Xiao W, *et al.* Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **285**: 419-435.
- [10] Ullah A, Heng S, Munis M F H, *et al.* Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria: a review [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2015, **117**: 28-40.
- [11] 周启星, 宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2004. 134-445.
Zhou Q X, Song Y F. Remediation of contaminated soils: principles and methods [M]. Beijing: Science Press, 2004. 134-445.
- [12] 周静, 崔红标. 规模化治理土壤重金属污染技术工程应用与展望——以江铜贵冶周边区域九牛岗土壤修复示范工程为例 [J]. *中国科学院院刊*, 2014, **29**(3): 336-343.
Zhou J, Cui H B. Engineering and prospect for remediating large-scale arable land contaminated by heavy metals with "Demonstration project of soil remediation on the periphery of Guixi smelter" as example [J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2014, **29**(3): 336-343.
- [13] Duan Q N, Lee J, Liu Y S, *et al.* Distribution of heavy metal pollution in surface soil samples in China: a graphical review [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2016, **97**(3): 303-309.
- [14] 韩进, 汪福旺, 贵大伟, 等. 工业场地碱污染土壤修复工程案例研究 [J]. *环境科学与管理*, 2013, **38**(8): 127-130.
Han J, Wang F W, Gui D W, *et al.* Remediation case of alkali contaminated soil in a industrial site [J]. *Environmental Science and Management*, 2013, **38**(8): 127-130.
- [15] 柯海玲, 李贤, 徐友宁, 等. 小秦岭金矿带农田土壤重金属的时空变异趋势及其意义 [J]. *地质通报*, 2014, **33**(8): 1196-1204.
Ke H L, Li X, Xu Y N, *et al.* Temporal and spatial variation of heavy metal contamination of farmland soil along the Xiaoqinling gold ore belt and its significance [J]. *Geological Bulletin of China*, 2014, **33**(8): 1196-1204.
- [16] GB 15618-1995, 土壤环境质量标准 [S].
GB 15618-1995, Environmental quality standard for soils [S].
- [17] 李荣华, 沈锋, 李晓龙, 等. 陕西某铅锌冶炼厂区及周边农田重金属污染土壤的稳定化修复理论与实践 [J]. *农业环境科学学报*, 2015, **34**(7): 1269-1276.
Li R H, Shen F, Li X L, *et al.* Theoretical research and immobilization practice of heavy metal polluted soil in a closed lead-zinc smelter and surrounding farmland in Tongguan, Shaanxi [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, **34**(7): 1269-1276.
- [18] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000.
Bao S D. Soil and agricultural chemistry analysis (3rd ed.) [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000.

- [19] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [20] 毛志刚, 谷孝鸿, 陆小明, 等. 太湖东部不同类型湖区疏浚后沉积物重金属污染及潜在生态风险评价[J]. *环境科学*, 2014, **35**(1): 186-193.
Mao Z G, Gu X H, Lu X M, *et al.* Pollution distribution and potential ecological risk assessment of heavy metals in sediments from the different eastern dredging regions of Lake Taihu [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(1): 186-193.
- [21] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [22] GB 2762-2012, 食品安全国家标准食品中污染物限量[S].
- [23] Zhuang P, McBride M B, Xia H P, *et al.* Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(5): 1551-1561.
- [24] Velásquez-López P C, Veiga M M, Hall K. Mercury balance in amalgamation in artisanal and small-scale gold mining: identifying strategies for reducing environmental pollution in Portovelo-Zaruma, Ecuador [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2010, **18**(3): 226-232.
- [25] Chrastny V, Vaněk A, Teper L, *et al.* Geochemical position of Pb, Zn and Cd in soils near the Olkusz mine/smelter, South Poland; effects of land use, type of contamination and distance from pollution source [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, **184**(4): 2517-2536.
- [26] 张连科, 李海鹏, 黄学敏, 等. 包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析[J]. *环境科学*, 2016, **37**(3): 1139-1146.
Zhang L K, Li H P, Huang X M, *et al.* Soil heavy metal spatial distribution and source analysis around an aluminum plant in Baotou [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(3): 1139-1146.
- [27] 张爱星, 聂义宁, 季宏兵, 等. 万庄金矿田土壤重金属的垂直分布及形态研究[J]. *环境科学与技术*, 2014, **37**(120): 1-8.
Zhang A X, Nie Y N, Ji H B, *et al.* Vertical distribution, morphological characteristics of heavy metals in soils of Wanzhuang gold mine field [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **37**(120): 1-8.
- [28] Li J, Xie Z M, Zhu Y G, *et al.* Risk assessment of heavy metal contaminated soil in the vicinity of a lead/zinc mine [J]. *Journal of Environmental Science*, 2005, **17**(6): 881-885.
- [29] Yang S X, Liao B, Li J T, *et al.* Acidification, heavy metal mobility and nutrient accumulation in the soil-plant system of a revegetated acid mine wasteland [J]. *Chemosphere*, 2010, **80**(8): 852-859.
- [30] 中国环境科学学会环境质量评价专业委员会. 环境质量评价方法指南[M]. 长春: 吉林出版社, 1982. 151-166.
- [31] 赵述华, 陈志良, 张太平, 等. 重金属污染土壤的固化/稳定化处理技术研究进展[J]. *土壤通报*, 2013, **44**(6): 1531-1536.
Zhao S H, Chen Z L, Zhang T P, *et al.* Advances in solidification/stabilization technology treatment of heavy metals in contaminated soils [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, **44**(6): 1531-1536.
- [32] Rodríguez L, Ruiz E, Alonso-Azcárate J, *et al.* Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**(2): 1106-1116.
- [33] 杨胜香, 袁志忠, 李朝阳, 等. 湘西花垣矿区土壤重金属污染及其生物有效性[J]. *环境科学*, 2012, **33**(5): 1718-1724.
Yang S X, Yuan Z Z, Li Z Y, *et al.* Heavy metal contamination and bioavailability in Huayuan manganese and lead/zinc mineland, Xiangxi [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(5): 1718-1724.
- [34] 李永涛, 刘科学, 张池, 等. 广东大宝山地区重金属污染水田土壤的 Cu Pb Zn Cd 全量与 DTPA 浸提态含量的相互关系研究[J]. *农业环境科学学报*, 2004, **23**(6): 1110-1114.
Li Y T, Liu K X, Zhang C, *et al.* Relationships between total and DTPA extractable contents of Cu, Pb, Zn, Cd in trace metal-contaminated paddy soils of Dabaoshan, Guangdong [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, **23**(6): 1110-1114.
- [35] 包正铎, 王建旭, 冯新斌, 等. 贵州万山汞矿区污染土壤中汞的形态分布特征[J]. *生态学杂志*, 2011, **30**(5): 907-913.
Bao Z D, Wang J X, Feng X B, *et al.* Distribution of mercury speciation in polluted soils of Wanshan mercury mining area in Guizhou [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, **30**(5): 907-913.
- [36] Hogg T J, Stewart J W B, Bettany J R. Influence of the chemical form of mercury on its adsorption and ability to leach through soils [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1978, **7**(3): 440-445.
- [37] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—a review [J]. *Waste Management*, 2008, **28**(1): 215-225.
- [38] Zhang C B, Huang L N, Luan T G, *et al.* Structure and function of microbial communities during the early stages of revegetation of barren soils in the vicinity of a Pb/Zn Smelter [J]. *Geoderma*, 2006, **136**(3-4): 555-565.
- [39] 化玉谨, 张敏英, 陈明, 等. 炼金区土壤中汞形态分布及其生物有效性[J]. *环境化学*, 2015, **34**(2): 234-240.
Hua Y J, Zhang M Y, Chen M, *et al.* Distribution and bioavailability of mercury in the soil of gold mine zone [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, **34**(2): 234-240.
- [40] 庞妍, 同延安, 梁连友, 等. 污灌农田土壤-作物体系重金属污染评价[J]. *农业机械学报*, 2015, **46**(1): 148-154.
Pang Y, Tong Y A, Liang L Y, *et al.* Assessment of heavy metal pollution in soil-crop system on sewage irrigated farmland [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, **46**(1): 148-154.
- [41] Killare P S, Jyethi D S, Sarkar S. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals via dietary intake of vegetables grown in the vicinity of thermal power plants [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2012, **50**(5): 1642-1652.
- [42] Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, *et al.* Soil contamination in China: current status and mitigation strategies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(2): 750-759.

CONTENTS

Emission Characteristics of Vehicles from National Roads and Provincial Roads in China	WANG Ren-jie, WANG Kun, ZHANG Fan, <i>et al.</i> (3553)
Impact of Gustly Northwesterly Winds on Biological Particles in Winter in Beijing	YAN Wei-zhuo, WANG Bu-ying, Oscar Fajardo Montana, <i>et al.</i> (3561)
Characteristics of Particulate Matter and Carbonaceous Species in Ambient Air at Different Air Quality Levels	FANG Xiao-zhen, WU Lin, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3569)
Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particulate Matter and Dust	WANG Yong-xiao, CAO Hong-ying, DENG Ya-jia, <i>et al.</i> (3575)
Observational Study of Air Pollution Complex in Nanjing in June 2014	HAO Jian-qi, GE Bao-zhu, WANG Zi-fa, <i>et al.</i> (3585)
Distribution Characteristics of Air Pollutants and Aerosol Chemical Components Under Different Weather Conditions in Jiaxing	WANG Hong-lei, SHEN Li-juan, TANG Qian, <i>et al.</i> (3594)
Observations of Reactive Nitrogen and Sulfur Compounds During Haze Episodes Using a Demuder-based System	TIAN Shi-li, LIU Xue-jun, PAN Yue-peng, <i>et al.</i> (3605)
Analysis of Anthropogenic Reactive Nitrogen Emissions and Its Features on a Prefecture-level City in Fujian Province	ZHANG Qian-hu, GAO Bing, HUANG Wei, <i>et al.</i> (3610)
Levels, Sources, and Health Risk Assessments of Heavy Metals in Indoor Dust in a College in the Pearl River Delta	CAI Yun-mei, HUANG Han-shu, REN Lu-lu, <i>et al.</i> (3620)
Influence of Noble Metal and Promoter Capacity in CDPF on Particulate Matter Emissions of Diesel Bus	TAN Pi-qiang, ZHONG Yi-mei, ZHENG Yuan-fei, <i>et al.</i> (3628)
Spatial Distribution, Source and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Coastal Sediments of Northern Dongying City	LIU Qun-qun, MENG Fan-ping, WANG Fei-fei, <i>et al.</i> (3635)
Remote Sensing of Chlorophyll-a Concentrations in Lake Hongze Using Long Time Series MERIS Observations	LIU Ge, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (3645)
Analysis of Spatial Variability of Water Quality and Pollution Sources in Lihe River Watershed, Taihu Lake Basin	LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (3657)
Distribution of Different Phosphorus Species in Water and Sediments from Gaocun to Lijin Reaches of the Yellow River	ZHAO Tun, JIA Yan-xiang, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (3666)
Characterization of Phosphorus Fractions in the Soil of Water-Level-Fluctuation Zone and Unflooded Bankside in Pengxi River, Three Gorges Reservoir HUANG Jun-jie, WANG Chao, FANG Bo, <i>et al.</i> (3673)
Distribution of <i>n</i> -alkanes from Lake Wanghu Sediments in Relation to Environmental Changes	SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, ZENG Hai-ao, <i>et al.</i> (3682)
Hydrological Performance Assessment of Permeable Parking Lots in High Water Areas	JIN Jian-rong, LI Tian, WANG Sheng-si, <i>et al.</i> (3689)
Analysis of the Characteristics of Groundwater Quality in a Typical Vegetable Field, Northern China	YU Jing, YU Min-da, LAN Yan, <i>et al.</i> (3696)
Composition, Evolution, and Complexation of Dissolved Organic Matter with Heavy Metals in Landfills	XIAO Xiao, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3705)
Correlations Between Substrate Structure and Microbial Community in Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Zhen-ling, DING Yan-li, BAI Shao-yuan, <i>et al.</i> (3713)
Impact of Talc Ore Mining on Periphyton Community Structure and Water Environment	ZANG Xiao-miao, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (3721)
Physiological Characteristics and Nitrogen and Phosphorus Uptake of <i>Myriophyllum aquaticum</i> Under High Ammonium Conditions	LIU Shao-bo, RAN Bin, ZENG Guan-jun, <i>et al.</i> (3731)
Removal of Algal Organic Matter and Control of Disinfection By-products by Powder Activated Carbon	MIAO Yu, ZHAI Hong-yan, YU Shan-shan, <i>et al.</i> (3738)
Preparation and Pb ²⁺ Electrosorption Characteristics of Graphene Hydrogels Electrode	WANG Yao, JI Qing-hua, LI Yong-feng, <i>et al.</i> (3747)
Influence of Current Densities on Mineralization of Indole by BDD Electrode	ZHANG Jia-wei, WANG Ting, ZHENG Tong, <i>et al.</i> (3755)
Mechanism of Photochemical Degradation of MC-LR by Pyrite	ZHOU Wei, FANG Yan-fen, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3762)
Enhanced Treatment of Printing and Dyeing Wastewater Using H ₂ O ₂ -Biochemical Method	YUE Xiu, TANG Jia-li, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (3769)
Effects of Influent C/N Ratios on Denitrifying Phosphorus Removal Performance Based on ABR-MBR Combined Process	WU Peng, CHENG Chao-yang, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (3781)
Start-up of a High Performance Nitrosation Reactor Through Continuous Growth of Aerobic Granular Sludge	GAO Jun-jun, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3787)
Activated Sludge Mineralization and Solutions in the Process of Zero-Valent Iron Autotrophic Denitrification	ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3793)
Analysis of Respirogram Characteristics of Filamentous Bulking Caused by Low Dissolved Oxygen	MA Zhi-bo, LI Zhi-hua, YANG Cheng-jian, <i>et al.</i> (3801)
Aerobic Degradation and Microbial Community Succession of Coking Wastewater with Municipal Sludge	LIU Guo-xin, WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, <i>et al.</i> (3807)
Rapid Culture, Microbial Community Structure, and Diversity of High-Efficiency Denitrifying Bacteria	MENG Ting, YANG Hong (3816)
Abundance of Cell-associated and Cell-free Antibiotic Resistance Genes in Two Wastewater Treatment Systems	ZHANG Yan, CHEN Lü-jun, XIE Hui, <i>et al.</i> (3823)
Effect of Biochar on CH ₄ and N ₂ O Emissions from Lou Soil	ZHOU Feng, XU Chen-yang, WANG Yue-ling, <i>et al.</i> (3831)
Spatial Variability of C-to-N Ratio of Farmland Soil in Jiangxi Province	JIANG Ye-feng, GUO Xi, SUN Kai, <i>et al.</i> (3840)
Influence of Calcium Carbonate and Biochar Addition on Soil Nitrogen Retention in Acidified Vegetable Soil	YU Ying-liang, YANG Lin-zhang, Alfred Oduor Odindo, <i>et al.</i> (3845)
Comparison of Soil Hydraulic Characteristics Under the Conditions of Long-term Land Preparation and Natural Slope in Longtan Catchment of the Loess Hilly Region FENG Tian-jiao, WEI Wei, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3860)
Effects of Organic Carbon Content on the Residue and Migration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Profiles FEI Jia-jia, ZHANG Zhi-huan, WAN Tian-tian, <i>et al.</i> (3871)
Major Factors Influencing the Cd Content and Seasonal Dynamics in Different Land Cover Soils in a Typical Acid Rain Region	LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (3882)
Application Potential and Assessment of Metallurgical Contaminated Soil After Remediation in Tongguan of Shaanxi	WANG Jiao, XIAO Ran, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3888)
Effects and Mechanisms of In-situ Cement Solidification/Stabilization on a Pb-, Zn-, and Cd-Contaminated Site at Baiyin, China	LÜ Hao-yang, FEI Yang, WANG Ai-qin, <i>et al.</i> (3897)
Concentrations and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils and Vegetables influenced by Facility Cultivation JIN Xiao-pei, JIA Jin-pu, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (3907)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Uptake of La and Pb by Maize Grown in La and Pb-Contaminated Soil	CHANG Qing, GUO Wei, PAN Liang, <i>et al.</i> (3915)
Effects of Straw Incorporation on Cadmium Accumulation and Subcellular Distribution in Rice	DUAN Gui-lan, WANG Fang, CEN Kuang, <i>et al.</i> (3927)
Redox Transformation of Arsenic and Antimony in Soils Mediated by <i>Pantoea</i> sp. IMH ZHANG Lin, LU Jin-suo (3937)
Adsorption Characteristics of Biochar on Heavy Metals (Pb and Zn) in Soil	WANG Hong, XIA Wen, LU Ping, <i>et al.</i> (3944)
Characteristics of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochars and Their Adsorption Performance and Mechanisms for Cr(VI)	CHEN You-yuan, HUI Hong-xia, LU Shuang, <i>et al.</i> (3953)
External Phosphorus Adsorption and Immobility with the Addition of Ignited Water Purification Sludge	YU Sheng-nan, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (3962)
Preparation of Adsorption Ceramsite Derived from Sludge Biochar	LI Jie, PAN Lan-jia, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (3970)
Construction of Graphitic Carbon Nitride-Bismuth Oxide Layered Heterostructures and Their Photocatalytic Antibacterial Performance HUANG Jian-hui, LIN Wen-ting, XIE Li-yan, <i>et al.</i> (3979)