

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第8期

Vol.39 No.8

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国城市 PM _{2.5} 污染的健康风险及经济损失评价	李惠娟, 周德群, 魏永杰 (3467)
冬季电力行业对长江中游城市群空气质量影响	孙晓伟, 郭秀锐, 程水源 (3476)
基于区域传输矩阵和 PM _{2.5} 达标约束的大气容量计算方法	李敏辉, 廖程浩, 杨柳林, 曾武涛, 唐喜斌 (3485)
利用 SPAMS 研究天津市夏季环境空气中细颗粒物化学组成特征	温杰, 史旭荣, 田瑛泽, 徐娇, 史国良, 冯银厂 (3492)
重庆市北碚城区气溶胶中有机碳和元素碳的污染特征	彭小乐, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 陈建博, 江长胜 (3502)
杭甬地区大气中含碳气溶胶特征及来源分析	徐宏辉, 徐婧莎, 何俊, 浦静姣, 齐冰, 杜荣光 (3511)
城市生活垃圾露天焚烧 PM _{2.5} 及其组分排放特征	王艳, 郝伟伟, 程珂, 支国瑞, 易鹏, 樊静, 张洋 (3518)
民用燃煤排放分级颗粒物中碳组分排放因子	杨国威, 孔少飞, 郑淑睿, 吴剑, 郑明明, 郑煌, 严沁, 刘海彪, 王伟, 吴方琪, 程溢 (3524)
大连地区夏季非甲烷烃 (NMHC) 特征及其来源解析	纪德钰 (3535)
“十三五”挥发性有机物总量控制情景分析	张嘉妮, 陈小方, 梁小明, 柯云婷, 范丽雅, 叶代启 (3544)
浙江省包装印刷行业挥发性有机物排放特征及排放系数	王家德, 吕建璋, 李文娟, 顾震宇, 缪孝平 (3552)
有机溶剂使用企业挥发性恶臭有机物排放特征及特征物质识别	翟增秀, 孟洁, 王巨, 翟友存, 曹阳, 邹克华 (3557)
基于 MODIS_C006 的乌鲁木齐 10 年气溶胶光学厚度变化特征	胡俊, 亢燕铭, 陈勇航, 刘鑫, 李霞, 刘琼 (3563)
基于路网车流量的北京城市副中心机动车污染控制情景	樊守彬, 郭津津, 李雪峰 (3571)
北京典型跑步区域空气污染特征及跑步者呼吸暴露	陶双成, 高硕吟, 熊新竹, 姚嘉林, 邓顺熙 (3580)
丹江口水库调水前后表层沉积物营养盐和重金属时空变化	李冰, 王亚, 郑钊, 许信, 辛英督, 黄进, 郭诗君, 毕升阁, 胡兰群, 陈兆进, 李玉英 (3591)
太湖北部湖区春、冬季节天然有机质的荧光特征及环境意义	吕伟伟, 姚昕, 张保华 (3601)
太湖重点区域水环境中邻苯二甲酸酯的污染水平及生态风险评价	朱冰清, 高占啟, 胡冠九, 王骏飞, 于南洋, 韦斯 (3614)
台风强降雨输入水源水库悬浮泥沙的氮磷吸附特性	姚玲爱, 赵学敏, 马千里, 梁荣昌, 夏北成, 卓琼芳 (3622)
珠江三角洲高碑地下水赋存环境特征及成因分析	张昌延, 何江涛, 张小文, 倪泽华 (3631)
有机污染物对杭州湾海域浮游细菌群落的影响	宣丽霞, 戴文芳, 郁维娜, 周素明, 欧昌荣, 熊金波 (3640)
澜沧江流域浮游细菌群落结构特征及驱动因子分析	程豹, 望雪, 徐雅倩, 杨正健, 刘德富, 马骏 (3649)
碧流河水库细菌群落结构特征及其关键驱动因子	王欢, 赵文, 谢在刚, 魏杰, 姜洋 (3660)
浑河底泥反硝化厌氧甲烷氧化菌群落多样性的时空分布特征及其与环境因子关系分析	张亚迪, 宋永会, 彭剑桥, 张剑桥, 张盼月, 刘瑞霞, 石国强 (3670)
人类活动对河流沉积物中反硝化厌氧甲烷氧化菌群落特征的影响	刘洋, 陈永娟, 王晓燕, 许康利 (3677)
外源氮输入对不同土地利用排水沟底泥反硝化和 N ₂ O 排放影响	余冬立, 陈心逸, 高雪梅, 张文娟, 夏永秋 (3689)
雨水管道沉积物沉淀特性及主要污染物含量分布	尚宇, 周毅, 廖安意, 方正 (3696)
水体中 Cr(VI) 对不同混凝剂混凝过程的影响	高倩, 张大为, 徐慧, 徐建坤, 张崇森, 王东升 (3704)
Co ₃ O ₄ /BiVO ₄ 复合阳极活化过一硫酸盐强化光电催化降解双酚 A	李蒋, 王雁, 张秀芳, 赵旭 (3713)
海藻酸钙/生物炭复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能和机制	于长江, 董心雨, 王苗, 林强 (3719)
磁性生物炭对水中 CIP 和 OFL 的吸附行为和机制	赵华轩, 郎印海 (3729)
污水中新精神活性物质的分析方法优化及验证	陈培培, 杜鹏, 周子雷, 徐泽琼, 高婷婷, 李喜青 (3736)
臭氧-CNT 膜改性联用工艺对 PVDF 中空纤维膜污染进程的缓解	关羽琪, 王凯伦, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马艳林, 栾桂荣, 郭瑾 (3744)
阴离子交换树脂生物再生去除硝酸盐氮	叶婷, 张光, 王珂, 双陈冬, 李爱民 (3753)
普鲁士蓝@酵母菌催化剂的合成及其 Fenton 性能	陈思, 白波, 王洪林, 索有瑞 (3759)
PN/A 双菌层系统的构建及其脱氮性能	许静怡, 杜俊, 杨一峰, 吕峰, 夏四清 (3767)
苯酚对 EBPR 系统除磷性能的抑制作用	马娟, 王瑾, 俞小军, 周猛, 李光银, 孙洪伟 (3775)
反硝化-短程硝化-厌氧氨氧化工艺处理晚期垃圾渗滤液的脱氮除碳性能	王凡, 陆明羽, 殷记强, 李祥, 黄勇 (3782)
好/厌氧条件下反硝化细菌脱氮特性与功能基因	康鹏亮, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 商潘路, 刘珍芳, 王跃, 谭欣林 (3789)
苯并[a]芘厌氧降解的苯酚共基质协同作用与污泥微生物特性	吴海珍, 胡肖怡, 王鸣, 韦景悦, 范一文, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (3797)
污泥超高温堆肥过程中 DOM 结构的光谱分析	刘晓明, 余震, 周普雄, 罗海林, 王跃强, 廖汉鹏, 周顺桂 (3807)
生物炭对华北农田土壤 N ₂ O 通量及相关功能基因丰度的影响	刘杏认, 赵光昕, 张晴雯, 田秀平 (3816)
设施菜田土壤 N ₂ O 产生对 O ₂ 的响应	陈吉吉, 宋贺, 曹文超, 王乙然, 王敬国 (3826)
利用 μ -XRF 和 XANES 研究铅锌矿区土壤铅形态及其生物有效性	孙晓艳, 柳检, 罗立强 (3835)
南京市铅锌矿采矿场土壤重金属污染评价及优势植物重金属富集特征	李俊凯, 张丹, 周培, 刘群录 (3845)
Fe-Al 改性硅藻土的制备及其对土壤 Cd 污染固定化效果	杨雨中, 朱健, 肖媛媛, 谭蓉, 王平, 陈润华, 徐海音, 杨雄 (3854)
基于稳定碳同位素技术的干旱区绿洲土壤有机碳向无机碳的转移	李杨梅, 贡璐, 安申群, 孙力, 陈新 (3867)
生境过滤驱动庞泉沟华北落叶松林土壤真菌群落的构建过程	赵鹏宇, 李鑫, 柴宝峰 (3876)
转 cry1Ab 和 epsps 基因玉米 C0030.3.5 对土壤固氮细菌丰度和群落结构的影响	王蕊, 朱珂, 李刚, 刘惠芬, 王晶, 修伟明, 赵建宁, 杨殿林 (3885)
脱硫石膏对稻田 CH ₄ 释放及其功能微生物种群的影响	胡翔宇, 向秋洁, 木志坚 (3894)
长期施肥对不同深度稻田土壤碳氮水解酶活性的影响特征	杜林森, 唐美铃, 祝贞科, 魏亮, 魏晓梦, 周萍, 葛体达, 王久荣, 邹冬生, 吴金水 (3901)
黄河口滨岸潮滩湿地泥沙沉积及外源 Cd 输入对碱蓬物质量分配及抗氧化酶活性的影响	宋红丽, 王立志, 郁万妮, 吴希媛 (3910)
黄河下游开封段引黄灌区小麦中重金属污染特征及健康风险评价	康国华, 张鹏岩, 李颜颜, 杨丹, 庞博, 何坚坚, 闫宇航 (3917)
氧化石墨烯对邻苯二甲酸二丁酯藻毒性的影响	涂海峰, 刘成, 王宇擎, 储祺, 侯晓冬, 李锋民 (3927)
有机物对厌氧氨氧化微生物燃料电池脱氮产电性能的影响	祖波, 马兰, 刘波, 卢培利, 许君 (3937)
中国氢燃料电池车燃料生命周期的化石能源消耗和 CO ₂ 排放	林婷, 吴焯, 何晓婧, 张少君, 郝吉明 (3946)
气溶胶水相反应生成二次有机气溶胶研究进展	叶招莲, 瞿珍秀, 马帅帅, 盖鑫磊 (3954)
《环境科学》征订启事 (3543)	
《环境科学》征稿简则 (3570)	
信息 (3600, 3728, 3844)	

利用 μ -XRF 和 XANES 研究铅锌矿区土壤铅形态及其生物有效性

孙晓艳^{1,2}, 柳检¹, 罗立强^{1,2*}

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 土壤中铅的可迁移性和生物有效性受土壤中铅形态影响. 本工作采用改进的 BCR 顺序提取法、植物栽培、微区 X 射线荧光(μ -XRF)和同步辐射 X 射线吸收近边结构谱(XANES)研究了铅锌矿区土壤中铅生物有效性. 结果表明:①铅在土壤中的分布规律为:可还原态 > 酸溶态 > 残渣态 > 可氧化态; ②植物组织中铅浓度与土壤中酸溶态铅浓度呈一定相关性; ③微米水平上, 铅在土壤中呈非均匀分布, 与 Fe 和 Mn 存在一定相关性; ④土壤中铅的分子形态主要以 Pb-goethite(铅-针铁矿为 41% ~ 46%)、 $Pb_3(PO_4)_2$ (36% ~ 55%)和 $Pb-MnO_2$ (铅-锰氧化物为 3% ~ 24%)形式存在. 研究表明 BCR、 μ -XRF 和 XANES 分析方法结果可以相互印证, 均表明土壤中锰氧化物吸附和磷酸铅沉淀是降低铅生物有效性的主要机制.

关键词: 铅; 形态; 生物有效性; BCR; 微区分布; X 射线近边吸收结构谱

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)08-3835-10 DOI: 10.13227/j.hjks.201712146

Comprehensive Study of Lead Speciation and Its Bioavailability in Soils From a Lead/Zinc Mining Area by Micro X-Ray Fluorescence and X-Ray Absorption Near-Edge Structure

SUN Xiao-yan^{1,2}, LIU Jian¹, LUO Li-qiang^{1,2*}

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Lead species significantly influences its mobility and bioavailability. In this study, improved BCR procedure, laboratory culture, laboratory micro X-ray fluorescence (μ -XRF), and synchrotron radiation X-ray absorption near-edge structure (XANES) were used to investigate the distribution, speciation, and bioavailability of Pb in soils from a Pb/zinc (Zn) mining area contaminated with heavy metals. The results showed that ① Pb was mainly distributed in the reducible [which binds to oxides of iron (Fe) and manganese (Mn)], acid soluble, residual, and oxidizable fractions, ② Pb content in plant tissues correlated with acid-soluble Pb content in soil, ③ μ -XRF results indicated that Pb was distributed heterogeneously, and correlated with the hot spot with high concentration of Mn. In some area, Pb also correlated with Fe, and ④ Pb was predominantly present as Pb-goethite (41%-46%), $Pb_3(PO_4)_2$ (36%-55%), and $Pb-MnO_2$ (3%-24%) in soil samples. The results of this study showed that oxides of Fe and Mn, and $Pb_3(PO_4)_2$ precipitate mainly comprise the pool of Pb in soils.

Key words: lead; speciation; bioavailability; sequential extraction; micro X-ray fluorescence (μ -XRF); X-ray absorption near-edge structure (XANES)

铅是毒性元素, 铅暴露对人体健康^[1]和生态环境带来负面影响. 植物在铅胁迫下会产生氧化应激反应减缓生长^[2]. 铅进入土壤后, 与黏土、碳酸盐、铁锰氧化物等矿物和有机质形成不同的结合形态, 而铅形态影响土壤-植物系统中铅的生物有效性和迁移性. 如当土壤中铅与茶多酚形成络合物后, 茶树根中铅浓度升高, 枝、叶中铅浓度下降, 铅的生物有效性增加, 迁移能力降低^[3]. 当铅-小分子有机酸结合态转化为磷酸铅和磷氯酸铅时, 生物有效性降低^[4].

元素形态和生物有效性可采用一步提取法和连续提取法进行评估^[5]. 其中通常认为离子交换态具

有即时性生物有效性, 而通过植物根酸和微生物的活化作用碳酸盐结合态也可被植物吸收利用^[6]. 改进的欧洲共同体顺序提取法 (BCR) 拥有较好的重现性和可比性^[7,8]的同时, 将水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态合并为酸溶态, 是被人们认为可以被植物吸收利用的具有生物有效性的形态. Kim

收稿日期: 2017-12-19; 修订日期: 2018-02-28

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0600603); 国家高新技术研究发展计划(863)项目(2007AA06Z124); 中国地质调查项目 (DD20160340); 国家自然科学基金项目 (20775018, 41201527)

作者简介: 孙晓艳(1981~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为生物地球化学和仪器分析, E-mail: sunxiaoyan2020@126.com

* 通信作者, E-mail: luoliqiang@cags.ac.cn

等^[9]发现萝卜中铅与土壤中酸溶态 Pb 相关($r^2 = 0.55$), Meers 等^[10]也发现植物内累积的铅与土壤中酸溶态铅的相关性较好. 然而 BCR 法酸溶态铅的生物有效性研究中还存在一些争议. 有研究发现植物叶子中累积的铅浓度与 BCR 的酸溶态的铅浓度不存在相关性^[11]. 因此铅的形态与生物有效性之间的关系还需进一步研究.

μ -XRF 与 XANES 技术可以从微区和分子层面研究土壤中铅的原位分布和形态信息^[12]. 将 BCR、 μ -XRF 和 XANES 技术结合可进一步揭示铅生物有效性的影响机制. 如 μ -XRF 和 XANES 相结合研究 Cu 污染的碳酸盐土壤, 发现 Cu 并未与土壤中的金属氧化物、硅酸盐、磷酸盐或碳酸盐相结合, 而是吸附于有机物^[13]. XANES 和顺序提取结合研究黑钙土中添加 PbO、Pb(NO₃)₂ 后 Pb 的形态, 表明 Pb 与有机质、铁锰氧化物和碳酸盐紧密结合^[14]. Niazi 等^[15]将顺序提取和 XANES 相结合研究发现, 离子交换态和无定型铁氧化态砷是砷的生物有效态, 能够被植物吸收, 与植物内累积砷的浓度的相关系数分别为 0.85 和 0.51.

为探索土壤中铅的生物有效性与铅的元素分布及形态的相关性, 本文采用 BCR、 μ -XRF 和 XANES 方法研究铅锌矿区土壤中铅的形态特征. 结合实验室栽培玉米、菜豆和大蒜实验, 根据植物组织对铅的吸收累积来评估土壤中铅的形态对生物有效性的影响, 以期对铅锌矿区土壤中铅的健康风险评估及制定矿区污染治理方法提供技术支撑.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

波长与能量色散复合式 X 射线荧光光谱仪 (WD-ED-XRF, PANalytical ZETIUM), μ -XRF (实验室自行研制), XANES (上海光源 BL14W1), 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, Perkin Elmer NexION 300Q), 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Perkin Elmer 8300).

前处理过程中使用的试剂优于优级纯, 实验用水为二次去离子水 (18 M Ω ·cm), 所用器皿在使用前均用 10% HNO₃ 浸泡 24 h, 再用二次去离子水润洗干净. 用于分子形态分析的标准物质有 21 种, 其中 PbO、PbO₂、Pb₃O₄、PbSO₄、Pb(CH₃COO)₂·3H₂O、(C₁₇H₃₅COO)₂Pb (硬脂酸铅)、PbCO₃、2PbCO₃·Pb(OH)₂、Pb(SC₁₆H₃₃)₂ (十六烷基硫醇铅)、Pb(NO₃)₂、Pb(OH)₂、PbCl₂ 为分析纯试剂,

PbS 为单矿物粉末, Pb₃(PO₄)₂、Pb₅(PO₄)₃Cl、 α -Fe₂O₃-Pb (铅-赤铁矿)、MnO₂-Pb (铅-锰氧化物)、Pb-goethite (铅-针铁矿)、Pb-HA (铅-腐殖酸)、Pb-citric (铅-柠檬酸) 在实验室合成^[16, 17], 高纯铅箔.

1.2 实验条件

土壤样品分别采自云南某铅锌矿区农田玉米下土 LP1 (铅硫选厂下游)、LP2、LP3 (尾矿坝下), 云南某铅锌矿区农田土壤 MN1、MN2 (污灌区)、MN4 (山地) 和非农田土壤 MN3 (污水沟边漫滩) 和 MN5 (尾矿坝下), 南京某铅锌矿区菜园土 NJ1、NJ2、NJ3. 样品采自 0 ~ 20 cm 表层土壤, 通风干燥后, 先粉碎至 10 目, 留作栽培. 取 150 g 10 目土壤粉碎至 200 目. 土壤中重金属总量利用 WD/ED-XRF^[18] 和 ICP-OES 两种方法进行分析, 低浓度 Cd 样品采用 ICP-MS 分析. WD/ED-XRF: 称取 7.000 g 与 1.575 g 石蜡混匀压成直径 36 mm 样片, 以 GBW07425、GBW07405 和 GBW07406 监控, Pb、Zn、As、Cu、Cd、Mn 的样品检出限分别是 4.4、11.7、1.4、3.0、0.15、7.5 mg·kg⁻¹, 除低浓度 Cd 外, 回收率为 87.04% ~ 108%. ICP-AES: 称取 0.1000 g 土壤样品于聚四氟乙烯坩埚中, 加 3 mL HNO₃、2 mL HCl、5 mL HF、1 mL HClO₄, 蒸干后加入新制 1+1 王水 1 mL 复溶、定容、稀释、上机测试. 以标准物质 GBW07425、GBW07405、GBW07406 和 GBW07163 进行质量监控, Pb、Zn、As、Cu、Cd、Mn 的样品检出限分别为 3.36、6.64、4.05、1.54、1.12、0.94 mg·kg⁻¹, 除低含量 Cd 外, 元素回收率范围为 87.84% ~ 109%. Cd 含量超低样品 MN4、NJ1、NJ2 采用四酸消解, 稀释后上 ICP-MS 测定, Cd 的样品检出限为 0.03 mg·kg⁻¹, GBW07405 中 Cd 回收率为 131%. 土壤中铅形态采用改进 BCR 法分析, BCR 将土壤分为酸溶态 (F1, 包括水溶态、离子交换态和碳酸盐结合态)、可还原态 (F2, 铁锰等氧化物结合态)、可氧化态 (F3, 有机质和硫化物结合态) 和残渣态 (F4, 硅酸盐晶格中的难溶态)^[19], 提取的上清液稀释后用 ICP-MS 进行测定, 铅形态的测定值在形态标准物质 GBW07436 和 GBW07438 给定标准值的不确定度范围内, 样品分析的回收率为 88.84% ~ 115.28%.

在实验室人工气候箱内培养玉米、菜豆和大蒜. 取 10 目土壤 300 g 于塑料盆内, 分别播种种植 (每盆) 菜豆 4 个、玉米 9 个、蒜种 6 个, 每份土壤样品设置 3 个平行. 光照时间 16 h·d⁻¹, 每天称重浇水使土壤含水量保持 50%, 16 d 后收获. 菜豆和

玉米分根和苗,大蒜分根、盘茎、鳞茎和苗这 4 部分,洗净、烘干、粉碎至 74 μm .称取植物组织 0.500 0 g于聚四氟乙烯密封消解罐内,加入 5 mL HNO_3 和 1 mL H_2O_2 ,过夜预消解后蒸干,再加入 5 mL HNO_3 和 2 mL H_2O_2 混合后 150 $^{\circ}\text{C}$ 密封消解 5 h,定容后稀释,ICP-MS 测定重金属含量,Pb 的样品检出限为 0.27 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,以 GBW10010 和 GBW10020 进行质量监控,回收率分别为 125% 和 104%.

所有样品化学分析过程中均设置 3 个平行,带 3 个试剂空白和标准物质进行质量监控,标准物质的测定值均在给定值的误差范围之内.

采用实验室研制的聚束毛细管透镜共聚焦微区 X 射线荧光光谱仪^[20]进行 μ -XRF 观察元素在样品中分布.仪器条件:Rh 靶,功率 50 W,激发电压 48 kV,电流 0.8 mA,光斑 15 μm ,焦距 4 mm,硅漂移探测器(SDD).采用铜片进行能量校正,扫描步长 20 μm ,单点扫描时间为 8 s.选择 200 目 MN1、MN5 和 LP3 进行微区分析,压制成直径 1.0 cm 样片.

XANES 分析在中国科学院上海应用物理研究所 X 射线吸收精细结构谱(Beamline 14W1)线站进行.采用 Si(III)双晶单色器,硅漂移固体探测器,铅形态标样采用透射模式测定,土壤样品采用荧光模式测定,用铅箔进行能量校正,数据采集范围为 12 885 ~ 13 385 eV,光谱测定步长 0.5 eV.每次拟合最多选择 4 种标样,拟合范围为 13 015 ~ 13 115

eV,即 Pb L_{III} 吸收边(13 035 eV)边前 20 eV 至边后 80 eV,拟合效果用拟合曲线和测定的样品曲线间的残差 *R*-factor 评价,选定 *R* 值最小的拟合结果.

1.3 数据处理

利用 Athena 进行白峰校正,平滑曲线,归一化处理和线性拟合,利用 PyMCA 软件进行荧光数据解谱,利用 Igor Pro 软件进行 mapping 数据的处理.利用 Excel 和 Origin 9.0 进行数据分析和绘图,采用 SPSS 19.0 进行相关性分析.

2 结果与讨论

2.1 铅锌矿区土壤特性和铅的污染特征

土壤中铅的富集特征和土壤中其它重金属浓度、有机质(OM)含量和 pH 值具有潜在相关性(表 1).本研究表明,研究区的土壤 pH 值范围为 5.06 ~ 7.57,平均为 6.55,整体呈弱酸性.土壤中 Pb、Mn、Cu、Zn、As 和 Cd 含量如表 1 所示,与《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995)二级标准相比,超标率分别为 Pb:91%、Mn:64%、Cu:9%、Zn:100%、As:74%、Cd:100%.矿区人为活动造成的土壤重金属污染对人体存在较大的健康风险^[21].通过分析 Pb 浓度与其它重金属浓度和与土壤性质的相关性,结果显示,Pb 与 Zn、As、Cd 显著正相关,相关系数分别为 0.89、0.86 和 0.78,而与 Mn、Cu 无相关性.Pb 与有机质成弱相关($r=0.57$),与 pH 无相关性.

表 1 土壤重金属总量和土壤有机质及 pH 值

Table 1 Total concentration of heavy metals, OM, and pH of soil samples								
土壤样品	Pb/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Mn/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cu/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Zn/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	As/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cd/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	OM/%	pH
LP1	826 ± 18	530 ± 13	25.5 ± 11	531 ± 31	36.7 ± 11.8	6.43 ± 0.49	4.74	5.69
LP2	778 ± 21	719 ± 8	32.9 ± 8.9	2 483 ± 94	65.5 ± 7.9	25.9 ± 0.8	3.18	7.08
LP3	557 ± 15	345 ± 6.7	21.8 ± 4.8	690 ± 16	36.8 ± 5.0	9.50 ± 0.05	4.14	5.06
MN1	9 055 ± 294	1 416 ± 79	67.4 ± 3.7	22 320 ± 539	276 ± 18	167 ± 12.6	7.53	6.66
MN2	4 090 ± 180	1 169 ± 63	62.6 ± 2.6	8 574 ± 399	155 ± 10	85.2 ± 3.5	7.21	5.50
MN3	2 516 ± 81	867 ± 25	79.8 ± 1.8	4 538 ± 100	83.6 ± 0.9	41.8 ± 1.4	6.11	7.36
MN4	117 ± 7	1 584 ± 39	50.4 ± 0.7	531 ± 9.9	15.2 ± 2.9	2.00 ± 0.03	7.64	7.33
MN5	2 357 ± 91	1 743 ± 44	51.8 ± 1.3	15 893 ± 541	115 ± 7.3	176 ± 7	5.61	7.46
NJ1	747 ± 21	1 745 ± 37	76.4 ± 3.2	378 ± 51	160 ± 23	2.76 ± 0.03	3.32	7.57
NJ2	460 ± 9	1 219 ± 16	66.9 ± 4.1	317 ± 51	96.7 ± 16.3	2.20 ± 0.19	4.55	5.18
NJ3	1 300 ± 67	1 583 ± 16	204 ± 9.5	2 828 ± 412	70.2 ± 5.1	17.6 ± 0.97	6.08	7.17
Max	9 055	1 745	204	22 320	276	176	7.64	7.57
Min	117	345	21.8	317	15.2	1.34	3.18	5.06
Mean	2 073	1 175	67.2	5 371	101	48.7	5.46	6.55

2.2 土壤中铅的化学形态

铅在土壤中的化学形态受铁锰氧化物和锰氧化物类矿物影响显著.如图 1 所示,铅主要分布在可

还原态(71.25%),其次在残渣态和酸溶态(10.69% 和 10.68%),在可氧化态分布最少(7.38%).土壤中 Mn 含量升高是铅可还原态增加

的主要因素. MN3 和 MN5 这 2 个样品中, MN5 中 Mn 含量($1\,743\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)高于 MN3($867\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), MN5 可还原态铅(64%)高于 MN3(58%). 已有报道的铅锌矿区周边土壤中铅形态也多以可还原态为

主^[22, 23]. 因为 Pb 与铁锰氧化物形成内壳层配合物能力较强^[24], Arenas-Lago 等^[25]通过分步提取也发现 Pb 主要与铁氧化物相结合. 因此, 铁锰氧化物的增加, 或可改变铅的存在形态.

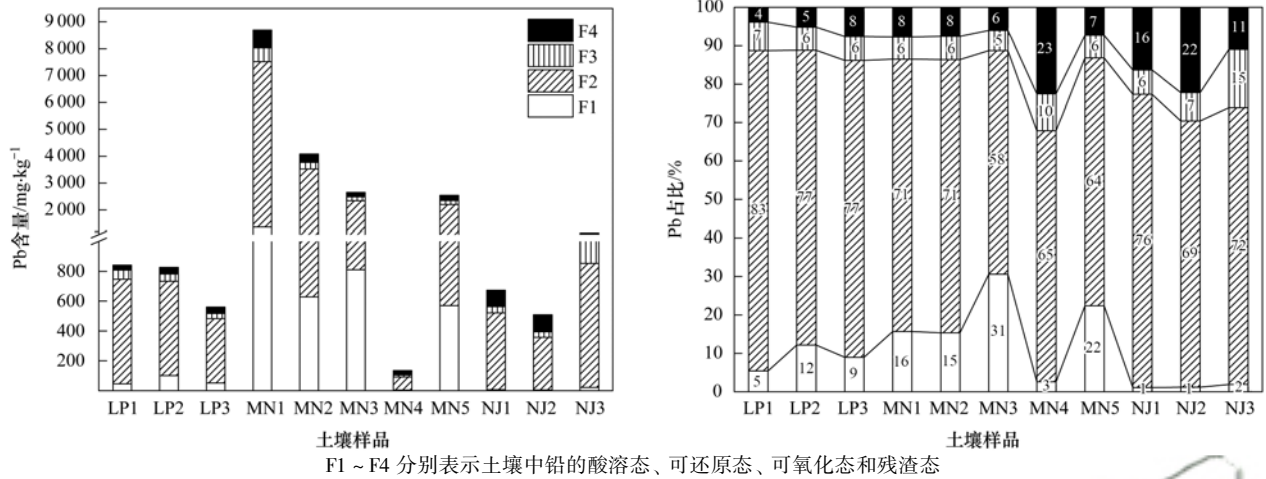


图 1 土壤中铅的化学形态
Fig. 1 Chemical fractionation of lead (Pb) in soils

2.3 栽培植物组织中铅累积特征

用铅锌矿区污染土壤在实验室内栽培玉米、菜豆和大蒜, 植物组织中铅的浓度如表 2 所示. 大蒜苗中铅浓度显著低于其它植物组织, 而 3 种植物组织根中铅的浓度之间没有显著性差异. 总体上, 植物中铅浓度显著低于土壤中铅浓度, 地上部铅浓度显著低于地下部铅浓度. 而铅在大蒜组织中的分布规律为根>盘茎>鳞茎>苗, 铅向上转移能力逐步降低. 植物将吸收的铅固定在根中, 并与根细胞壁结合, 限制铅的向上迁移也是农作物的自我保护机制之一^[26].

植物组织中铅浓度与土壤中 BCR 可提取态和铅总量相关性分析表明, 玉米根、玉米苗、菜豆苗、大蒜根、大蒜盘茎和大蒜鳞茎中铅浓度与土壤中 BCR 可提取态和铅总量间存在显著的正相关关系,

然而菜豆根和大蒜苗中铅浓度与土壤中 BCR 可提取态铅浓度和铅总量间不存在相关性(表 3). Meers 等^[10]的研究也发现菜豆苗中累积的铅与 HAc 可提取态相关性极好, $r=0.96$. 而在文献[11]中也发现植物叶子中累积的铅浓度与 BCR 可提取态和铅总量间不存在相关性.

土壤中 Zn、Cd 和 As 对铅的形态和生物有效性有协同影响. 如表 4 所示, 铅锌矿区土壤中 Zn、As 和 Cd 的浓度较高, 与酸溶态百分比成正相关关系, 其中 Cd 与酸溶态 Pb 所占百分比相关性达到显著性水平, $r=0.62$; 而与可还原态、可氧化态和残渣态 Pb 百分比成负相关关系. 除菜豆根和大蒜苗外, 植物内累积铅的浓度与土壤中 Zn、Cd、As 的浓度呈正相关. 土壤中 Zn、As、Cd 与 Pb 竞争土壤中的离子交换、Fe-O 等的结合位点^[27], 并促使铅生物

表 2 栽培植物中铅浓度 ($n=3$, average $\pm$ SD)/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 2 Concentration of lead (Pb) in plant tissues ($n=3$, average $\pm$ SD)/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

土壤样品	玉米根	玉米苗	菜豆根	菜豆苗	大蒜根	大蒜盘茎	大蒜鳞茎	大蒜苗
LP1	72 ± 6.68	7.87 ± 1.59	250 ± 12	5.0 ± 0.43	121 ± 20.6	13.1 ± 3.58	1.56 ± 1.12	0.89 ± 0.19
LP2	68.0 ± 2.1	4.45 ± 0.67	102 ± 5.7	2.20 ± 0.27	46.1 ± 3.2	10.6 ± 2.42	1.03 ± 0.61	0.33 ± 0.05
LP3	79 ± 7.15	7.87 ± 0.68	226 ± 60	4.25 ± 0.28	124 ± 6.6	15.3 ± 2.63	1.43 ± 0.35	0.59 ± 0.11
MN1	330 ± 17	21.4 ± 3.79	135 ± 4.9	11.9 ± 1.58	187 ± 37	43.1 ± 16.6	6.33 ± 3.2	0.45 ± 0.11
MN2	127 ± 19	5.92 ± 1.2	121 ± 3.1	7.59 ± 0.65	61.4 ± 6.7	23.3 ± 13.3	1.89 ± 0.58	0.13 ± 0.08
MN3	147 ± 12	9.2 ± 0.24	145 ± 24	6.36 ± 1.73	77.8 ± 6.9	34.9 ± 2.91	5.34 ± 1.84	0.36 ± 0.18
MN4	10.2 ± 1.3	0.68 ± 0.14	18.3 ± 0.42	3.71 ± 1.49	16.8 ± 3.0	0.89 ± 0.06	0.82 ± 1.03	0.26 ± 0.13
MN5	91.4 ± 16	3.96 ± 0.22	145 ± 2.3	4.19 ± 0.92	49.0 ± 1.7	12.5 ± 4.21	2.4 ± 1.06	0.43 ± 0.15
NJ1	46.1 ± 3.2	1.36 ± 0.47	61.4 ± 32.3	2.02 ± 0.57	19.9 ± 3.9	7.52 ± 1.34	0.92 ± 0.72	0.23 ± 0.2
NJ2	27.3 ± 5.7	1.1 ± 0.33	26.6 ± 4.0	1.32 ± 0.05	22.9 ± 0.6	6.46 ± 5.2	0.37 ± 0.06	0.33 ± 0.44
NJ3	33.0 ± 4.6	0.98 ± 0.56	40.7 ± 3.57	1.24 ± 0.35	24.9 ± 3.4	6.09 ± 4.51	0.83 ± 0.42	0.19 ± 0.09

表3 土壤-植物体系皮尔森相关系数¹⁾

Table 3 Pearson correlation coefficients of the soil-plant system

	玉米根	玉米苗	菜豆根	菜豆苗	大蒜根	大蒜盘茎	大蒜鳞茎	大蒜苗
F1	0.94 **	0.83 *	0.23	0.90 **	0.63 *	0.92 **	0.93 **	-0.03
F2	0.95 **	0.86 **	0.18	0.90 **	0.69 *	0.84 **	0.80 **	-0.03
F3	0.90 **	0.79 **	0.10	0.83 **	0.62 *	0.79 **	0.76 **	-0.10
TPb	0.96 **	0.86 *	0.16	0.90 **	0.68 *	0.85 **	0.82 **	-0.04

1) F1、F2、F3 和 TPb 分别为土壤中酸溶态铅、可还原态铅、可氧化态铅浓度和测定所得的铅总量；* 表示 $P < 0.01$ ；* 表示 $P < 0.05$

表4 土壤中 Zn、Cd、As 浓度与 Pb 分布在 F1、F2、F3、F4 百分比和植物组织中累积铅浓度的相关关系¹⁾

Table 4 Correlations between Zn, Cd, and As concentrations in soils and the percent of Pb fraction and concentration of Pb in plant tissues

	F1	F2	F3	F4	玉米根	玉米苗	菜豆根	菜豆苗	大蒜根	大蒜盘茎	大蒜鳞茎	大蒜苗
Zn	0.55	-0.30	-0.29	-0.35	0.83 **	0.70 *	0.16	0.75 **	0.54	0.68 *	0.73 *	-0.02
As	0.25	-0.10	-0.33	-0.11	0.79 **	0.62 *	-0.07	0.64 *	0.41	0.65 *	0.60 *	-0.24
Cd	0.62 *	-0.34	-0.34	-0.39	0.72 *	0.58	0.20	0.66 *	0.43	0.59	0.64 *	-0.02

1) F1、F2、F3 和 F4 分别为土壤中酸溶态铅、可还原态铅、可氧化态铅和残渣态铅所占百分比；Zn、As 和 Cd 代表土壤中 Zn、As 和 Cd 的浓度；* 表示 $P < 0.01$ ；* 表示 $P < 0.05$

有效性升高. 胡莹等^[28]的研究表明 Pb、As 的交互作用促进了水稻根系对 Pb 和 As 的吸收. 土壤中 Zn 和 Cd 的存在也对植物吸收 Pb 存在显著影响^[29, 30].

2.4 土壤中铅的原位微区分布规律

铅在土壤中原位微区分布信息能够揭示铅在土壤中结合位点的信息, 反映出铅的生物有效性. 铅进入土壤后与土壤中的有机质、黏土、碳酸盐和铁锰氧化物等紧密结合生物有效性降低^[31]. 如在污染土壤中添加高铁生物固体修复后, μ -XRF 显示铅被铁氧化物吸附, 化学提取表明铅的生物有效性由 48% 降低到 35%^[32].

识别样品中元素的特征峰和确定感兴趣区是准确测定元素分布特征的先决条件. 因此, 先对土壤样品进行 μ -XRF 扫描分析, 选择 Pb 高点进行单点采谱, 采谱时间为 100 s, 获得的荧光光谱如图 2 所

示. Pb 与 K、Ca、Ti、Mn、Fe、Zn 等元素同时存在. 目前采用的能量探测器的分辨率为 145 eV 左右, 无法理想地分离许多重叠谱线, 存在谱线重叠干扰, 如 Pb L_{α} (10.55 keV) 与 As K_{α} (10.54 keV) 存在严重谱线重叠, 所以测定 Pb 选择 Pb L_{β} (12.61 keV), As 选定 As K_{β} (11.73 keV). 元素周期表中, 相邻过渡元素间的 K 系谱线通常也存在严重的谱线重叠, 如土壤中 K K_{β} (3.59 keV) 与 Ca K_{α} (3.69 keV)、Mn K_{β} (6.49 keV) 与 Fe K_{α} (6.40 keV)、Cu K_{β} (8.90 keV) 与 Zn K_{α} (8.64 keV) 也存在谱线重叠干扰, 分别选择合适的感兴趣区. 在样品的元素微区分布中, 谱线重叠的元素间并未出现完全相关的现象, 表明土壤的元素分布结果可信.

μ -XRF 扫描图中荧光强度与元素浓度成正比, 分析表明, Pb 在土壤中与 Fe 和 Mn 共存. 在 4 mm

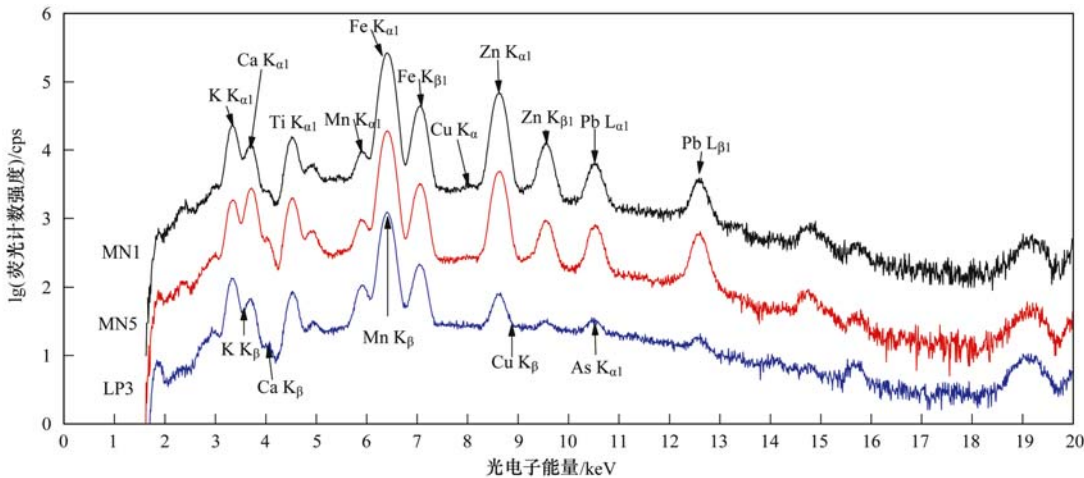
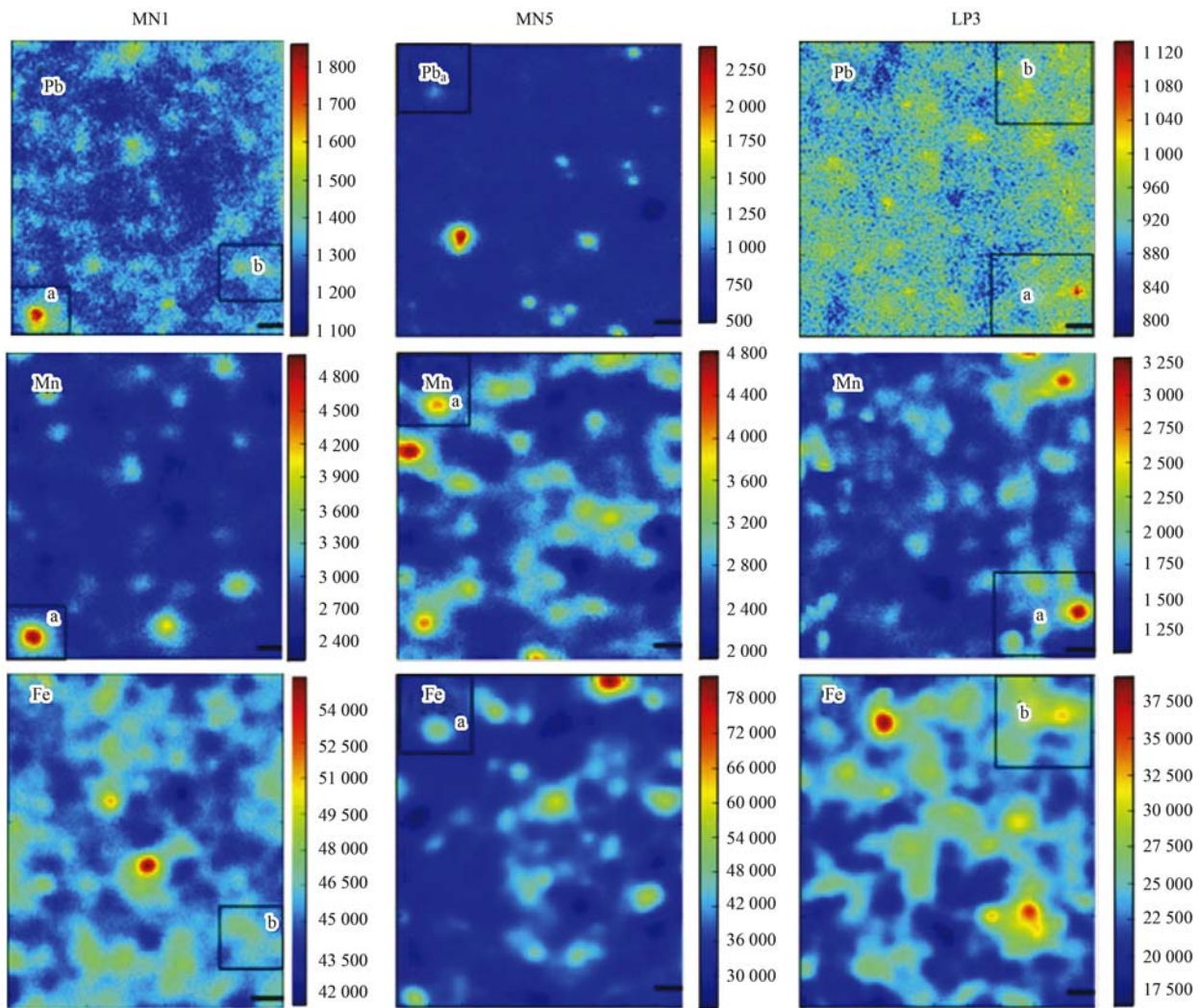


图2 土壤样品铅高点 X 射线荧光光谱图

Fig. 2 X-ray fluorescence characteristics of lead (Pb) hot spot for soil samples

$\times 4 \text{ mm}$ 范围内, 铅在微米级尺度下呈非均匀分布, 如图 3 所示. 3 个样品中 Pb 和 Mn 的高值区域分布相关, 表明土壤中 Pb 与 Mn 具有相关性, MN1、MN5 和 LP3 的图 3 中 a 区域 Pb 与 Mn 荧光强度计数 Pearson 相关系数分别为 0.87、0.47 和 0.39, 如图 4 所示. MN1 在图 3 中 b 区域和 MN5 在图 3 中 a 区域 Pb 与 Fe 荧光强度计数 Pearson 相关系数分别为 0.38 和 0.69 分别成弱相关和强相关. 与 BCR 研究发现 Pb 主要以可还原态形式存在, 与土壤中铁锰氧化物相结合的结论一致. Morin 等^[16]发现铅锌

矿区污染的土壤元素微区分布中 Pb 与 Mn 的高值区域分布相似; 铅浓度越高 (0.2% ~ 5%) 时, Pb 与 Mn 的空间分布相关性越强, 而与 Fe 的微区分布没有明显的相关性. Arenas-Lago 等^[25]通过微区分析发现 Pb 是以 PbS 形式结合在铁锰氧化物表面. Strawn 等^[13]通过 $\mu\text{-XRF}$ 发现土壤中有铁锰氧化物结合态的铜, Yu 等^[33]的研究发现土壤中钴、铬、砷、锰、镍和铅与铁的分布相近. 因此, Pb 在土壤中的存在形态是复杂的, 且与共存元素和矿物及环境条件相关.



短横代表实际距离为 $400 \mu\text{m}$, 图中纵坐标为荧光计数强度 (单位: cps)

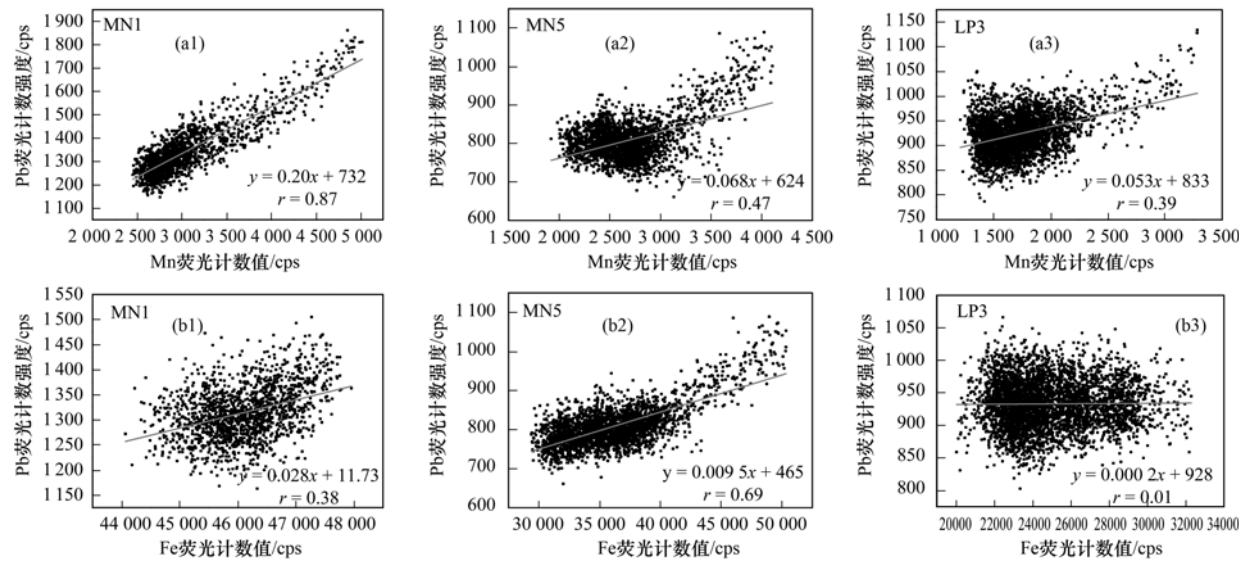
图 3 土壤样品中 Pb、Mn 和 Fe 微区分布

Fig. 3 Micro X-ray fluorescence mapping of lead (Pb), manganese (Mn), and iron (Fe) in soil samples

2.5 土壤中铅的分子形态特征

土壤样品中铅的存在形态与土壤理化特性有关. 土壤样品和标准样品 Pb L_{III} 边 XANES 谱如图 5 所示. 3 个土壤样品中 Pb 形态的线性拟合结果存在较大差异 (表 5). MN1 和 MN5 中 Pb 主要以 Pb-

goethite (41% ~ 46%) 和 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (36% ~ 55%)、 Pb-MnO_2 (3% ~ 15%) 和少量 Pb-HA (1% ~ 3%) 存在, LP3 中 Pb 主要以 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (39%)、 Pb-HA (36%) 和 Pb-MnO_2 (24%) 形态存在. LP3 中没有 Pb-goethite 结合态铅, 且 Pb-HA 含量高于 MN1 和



横纵坐标表示 X 射线探测器接收 X 射线光子并将其转换成可以测量的电信号的强度

图 4 土壤样品中特定微域 Pb 与 Mn 和 Fe 分布的相关关系

Fig. 4 Relationship of distribution between Pb and Mn, Pb, and Fe in special micro area

MN5, 存在这样形态的可能是因为 LP3 的 pH (5.06) 比 MN1 (6.66) 和 MN5 (7.46) 低. Serrano 等^[34]的研究发现, pH 从 6 降低至 2 时, 铅在土壤中的结合形态位点由铁氧化物逐步转化为离子交换类结合位点. LP3 中存在 Pb-MnO₂, Suzuki 等^[35]的研究发现, 锰氧化物吸附铅的能力受 pH 影响比铁氧化物小, 在 pH = 5 时, 414 mg·L⁻¹ 铅 30 mL 接触 24 h 后, 一种 MnO₂ 吸附的量接近 100%, 而针铁矿吸附铅仅有 35% 左右.

本研究结果表明, BCR、 μ -XRF 和 XANES 的分析结果可以相互印证. 一方面, BCR 分析结果表明 Pb 主要分布在可还原态 (71.25%), 同时实验证明 Pb₃(PO₄)₂ 分布在 BCR 可还原态. XANES 分析结果表明 Pb 主要以 Pb₃(PO₄)₂、Pb-goethite 和 MnO₂-Pb 形式存在, 均在可还原态. 另一方面, XANES 结果表明, LP3 中存在 MnO₂-Pb 而没有 Pb-goethite, 而 μ -XRF 分析结果, LP3 仅与 Mn 存在相关性, 而与 Fe 没有相关性, 二者研究结果吻合.

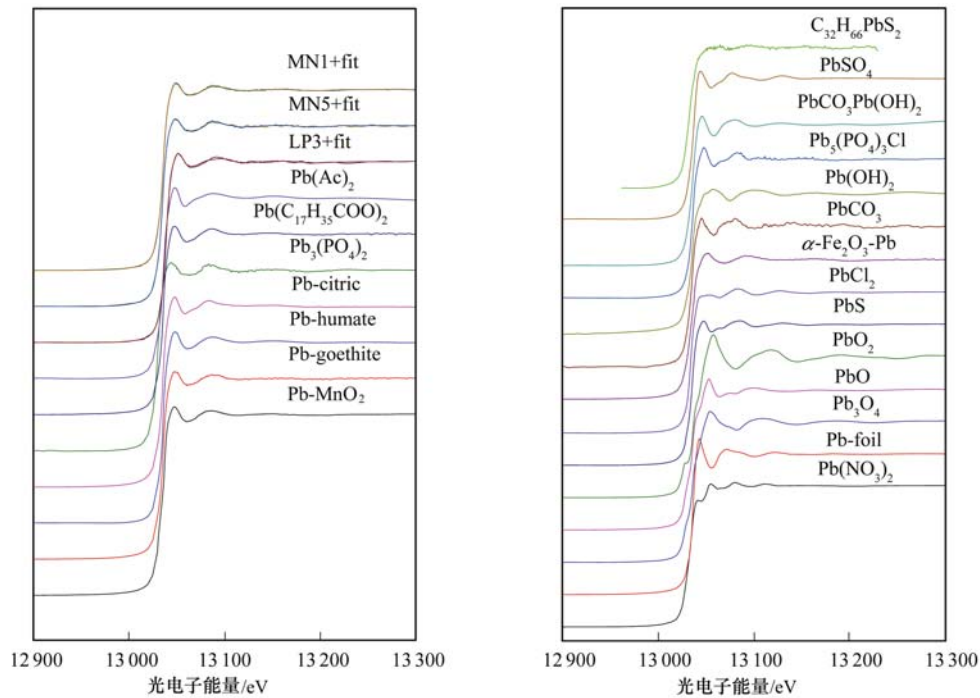
土壤中 Pb 吸附于铁锰氧化物和形成磷酸盐沉

淀是降低铅生物有效性的主要途径. 铅能够吸附在铁氧化物和锰氧化物表面, 形成单核二元 8 面体络合物, Pb—O 键键长 0.225 ~ 0.235 nm, Pb—Fe 和 Pb—Mn 键键长分别为 0.329 ~ 0.336 nm 和 0.365 ~ 0.376 nm^[36]. Evin-Malmaison 矿区铅的 XANES 形态分析结果也表明有铁锰氧化物结合态铅存在^[16]. Duan 等^[3]研究茶园中铅形态发现铅主要以 Pb₅(PO₄)₃Cl (55%) 和 Pb-goethite (35%) 存在, 而当 Pb-goethite 转化为 Pb-FA (铅-富里酸, 8.8%) 和 Pb-TP (铅-茶多酚, 30.9%) 时, 茶树根中的铅增加 39%. Ahmad 等^[4]的研究发现土壤中铅形态由 Pb-小分子有机酸 (45.3%)、Pb-MnO₂ (26%) 和 PbCO₃ (10.3%) 转化为 Pb₅(PO₄)₃Cl (39.1%)、Pb₃(PO₄)₂ (32.1%) 和 Pb-goethite (17.8%) 时, 玉米内铅的浓度降低了 70%, 生物有效性显著降低. Suzuki 等^[35]的研究发现铅与铁氧化物、锰氧化物和钛氧化物结合, 降低生物有效性. Li 等^[37]发现添加 P 后土壤中铅对小鼠的生物有效性由 14.2% ~ 62.5% 下降到 10.1% ~ 29.8%.

表 5 土壤样品中铅 XANES 图谱拟合形态

Table 5 Results of fitting the XANES spectra of soil samples with a linear combination of the measured data sets of representative model compounds

土壤样品	标准物质/%					R-factor
	Pb-goethite	Pb ₃ (PO ₄) ₂	Pb-MnO ₂	Pb-HA	Pb(Ac) ₂	
MN1	46	36	15	3		6.55 × 10 ⁻⁵
MN5	41	55	3	1		3.59 × 10 ⁻⁵
LP3		39	24	36	1	8.7 × 10 ⁻⁵

图5 样品和标准 Pb L_{III}-边 XANES 光谱Fig. 5 Pb L_{III}-edge XANES spectra of reference compounds and soil samples

3 结论

(1) BCR、 μ -XRF 和 XANES 分析技术结合是研究元素形态、分布和生物有效性的有效方法. BCR 分析土壤中铅的形态和生物有效性发现, 土壤中铅化学形态分布规律为可还原态 > 酸溶态 > 残渣态 > 可氧化态, 酸溶态铅对植物吸收累积铅的影响更大.

(2) μ -XRF 微区分析发现, 土壤中铅在微米尺度下是非均匀分布的, 在特定的微区范围内, 与 Fe 或 Mn 氧化物分布存在一定的相关性. 同时 μ -XRF 微区分析也为深入研究 Pb 的分子形态, 提供了靶区.

(3) XANES 分析证实, 土壤中 Pb 主要以 Pb-goethite、Pb-MnO₂ 的铁锰氧化物和 Pb₃(PO₄)₂ 形式存在, 从分子层面解释了 BCR 提取方法中 Pb 主要存在于可还原态的机制, 同时发现土壤中铅以少量的 Pb-humate 和 Pb(Ac)₂ 存在. 研究结果表明 BCR、 μ -XRF 和 XANES 技术研究结果是可以相互印证的, 铅在土壤中形成铁锰氧化物和磷酸盐沉淀是降低生物有效性的主要途径.

致谢: 衷心感谢国家地质科学院国家地质实验测试中心沈亚婷、曾远、傅晨菲、周建宗和王瑜等在实验过程中给予的帮助; 感谢上海光源 14W1 和 15U 线站黄宇营、魏向军、陈栋梁等老师在微区分

析和形态分析实验中给予的指导和帮助!

参考文献:

- [1] Cabral M, Toure A, Garçon G, *et al.* Effects of environmental cadmium and lead exposure on adults neighboring a discharge: evidences of adverse health effects[J]. *Environmental Pollution*, 2015, **206**: 247-255.
- [2] Liu D H, Zou J, Meng Q M, *et al.* Uptake and accumulation and oxidative stress in garlic (*Allium sativum* L.) under lead phytotoxicity[J]. *Ecotoxicology*, 2009, **18**(1): 134-143.
- [3] Duan D C, Peng C, Xu C, *et al.* Lead phytoavailability change driven by its speciation transformation after the addition of tea polyphenols (TPs): combined selective sequential extraction (SSE) and XANES analysis[J]. *Plant and Soil*, 2014, **382**(1-2): 103-115.
- [4] Ahmad M, Lee S S, Lim J E, *et al.* Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions[J]. *Chemosphere*, 2014, **95**: 433-441.
- [5] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. pdf[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844-851.
- [6] Kim R Y, Yoon J K, Kim T S, *et al.* Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation-a critical review[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2015, **37**(6): 1041-1061.
- [7] Sutherland R A. BCR® -701: a review of 10-years of sequential extraction analyses[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, **680**(1-2): 10-20.
- [8] Gómez-Ariza J L, Giraldez I, Sánchez-Rodas D, *et al.* Metal readsorption and redistribution during the analytical fractionation

- of trace elements in oxic estuarine sediments [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, **399**(3): 295-307.
- [9] Kim J, Kim Y S, Hyun S, *et al.* Influence of an iron-rich amendment on chemical lability and plant (*Raphanus sativus* L.) availability of two metallic elements (As and Pb) on mine-impacted agricultural soils [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(20): 20739-20748.
- [10] Meers E, Samson R, Tack F M G, *et al.* Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris* [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2007, **60**(3): 385-396.
- [11] Fernández-Ondoño E, Bacchetta G, Lallena A M, *et al.* Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, **172**: 133-141.
- [12] Majumdar S, Peralta-Videa J R, Castillo-Michel H, *et al.* Applications of synchrotron μ -XRF to study the distribution of biologically important elements in different environmental matrices: a review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, **755**: 1-16.
- [13] Strawn D G, Baker L L. Speciation of Cu in a contaminated agricultural soil measured by XAFS, μ -XAFS, and μ -XRF [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(1): 37-42.
- [14] Nevidomskaya D G, Minkina T M, Soldatov A V, *et al.* Comprehensive study of Pb(II) speciation in soil by X-ray absorption spectroscopy (XANES and EXAFS) and sequential fractionation [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, **16**(4): 1183-1192.
- [15] Niazi N K, Singh B, Shah P. Arsenic speciation and phytoavailability in contaminated soils using a sequential extraction procedure and XANES spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(17): 7135-7142.
- [16] Morin G, Ostergren J D, Juillot F, *et al.* XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: importance of adsorption processes [J]. *American Mineralogist*, 1999, **84**(3): 420-434.
- [17] Kopittke P M, Asher C J, Blamey F P, *et al.* Localization and chemical speciation of Pb in roots of signal grass (*Brachiaria decumbens*) and rhodes grass (*Chloris gayana*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(12): 4595-4599.
- [18] 沈亚婷, 李迎春, 孙梦荷, 等. 波长与能量色散复合式 X 射线荧光光谱仪特性研究及矿区土壤分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, **37**(7): 2216-2224.
- Shen Y T, Li Y C, Sun M H, *et al.* Studies on characteristics on a combined wavelength and energy dispersion X-ray fluorescence spectrometer and determinations of major, minor and trace elements in soils around a mining area [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, **37**(7): 2216-2224.
- [19] Quevauviller P, Ure A, Muntau H, *et al.* Improvement of analytical measurements within the BCR-programme: single and sequential extraction procedures applied to soil and sediment analysis [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, **51**(1-4): 129-134.
- [20] 罗立强, 沈亚婷, 马艳红, 等. 微区 X 射线荧光光谱仪研制及元素生物地球化学动态分布过程研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, **37**(4): 1003-1008.
- Luo L Q, Shen Y T, Ma Y H, *et al.* Development of laboratory microscopic X-ray fluorescence spectrometer and the study on spatial distribution of elements in biofilms and maize seeds [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, **37**(4): 1003-1008.
- [21] 陈凤, 董泽琴, 王程程, 等. 锌冶炼区耕地土壤和农作物重金属污染状况及风险评价 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(10): 4360-4369.
- Chen F, Dong Z Q, Wang C C, *et al.* Heavy metal contamination of soils and crops near a zinc smelter [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(10): 4360-4369.
- [22] Anju M, Banerjee D K. Associations of cadmium, zinc, and lead in soils from a lead and zinc mining area as studied by single and sequential extractions [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, **176**(1-4): 67-85.
- [23] Ciszewski D, Aleksander-Kwaterczak U, Pocięcha A, *et al.* Small effects of a large sediment contamination with heavy metals on aquatic organisms in the vicinity of an abandoned lead and zinc mine [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, **185**(12): 9825-9842.
- [24] Scheinost A C, Abend S, Pandya K I, *et al.* Kinetic controls on Cu and Pb sorption by ferrihydrite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(6): 1090-1096.
- [25] Arenas-Lago D, Lago-Vila M, Rodríguez-Seijo A, *et al.* Risk of metal mobility in soils from a Pb/Zn depleted mine (Lugo, Spain) [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, **72**(7): 2541-2556.
- [26] Wang W S, Shan X Q, Wen B, *et al.* Relationship between the extractable metals from soils and metals taken up by maize roots and shoots [J]. *Chemosphere*, 2003, **53**(5): 523-530.
- [27] Serrano S, Garrido F, Campbell C G, *et al.* Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain [J]. *Geoderma*, 2005, **124**(1-2): 91-104.
- [28] 胡莹, 段桂兰, 刘云霞, 等. 砷-铅交互作用对水稻根表铁膜富集及根系吸收砷铅的影响 [J]. *环境化学*, 2012, **31**(12): 1968-1973.
- Hu Y, Duan G L, Liu Y X, *et al.* Effects of arsenic and lead interaction on arsenic and lead accumulation in iron plaque and uptake by rice roots [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, **31**(12): 1968-1973.
- [29] 金诚, 赵转军, 南忠仁, 等. 绿洲土 Pb-Zn 复合胁迫下重金属形态特征和生物有效性 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(5): 1870-1876.
- Jin C, Zhao Z J, Nan Z R, *et al.* Speciation characteristics and bioavailability of heavy metals in oasis soil under Pb, Zn combined stress [J]. *Environmental Science*, 2014, **36**(5): 1870-1876.
- [30] 孙建伶, 罗立强. 土壤铅、镉单一和复合污染及与钙、锌交互作用对韭菜生长和铅镉积累特性的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2014, **33**(6): 1100-1105.
- Sun J L, Luo L Q. Influences of single and combined pollution of lead and cadmium and their interactions with calcium or zinc on growth and accumulation of lead and cadmium of leeks [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, **33**(6): 1100-1105.
- [31] Vodyanitskii Y N. Natural and technogenic compounds of heavy metals in soils [J]. *Eurasian Soil Science*, 2014, **47**(4): 255-

- 265.
- [32] Brown S L, Clausen I, Chappell M A, *et al.* High-iron biosolids compost-induced changes in lead and arsenic speciation and bioaccessibility in co-contaminated soils [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, **41**(5): 1612-1622.
- [33] Yu X L, Lu S G. Multiscale correlations of iron phases and heavy metals in technogenic magnetic particles from contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **219**: 19-27.
- [34] Serrano S, O'Day P A, Vlassopoulos D, *et al.* A surface complexation and ion exchange model of Pb and Cd competitive sorption on natural soils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, **73**(3): 543-558.
- [35] Suzuki T, Okita M, Kakoyama S, *et al.* Preferential adsorption and surface precipitation of lead (II) ions onto anatase in artificially contaminated Dixie clay [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **338**: 482-490.
- [36] Xu Y, Boonfueng T, Axe L, *et al.* Surface complexation of Pb(II) on amorphous iron oxide and manganese oxide: spectroscopic and time studies [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **299**(1): 28-40.
- [37] Li S W, Liu X, Sun H J, *et al.* Effect of phosphate amendment on relative bioavailability and bioaccessibility of lead and arsenic in contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **339**: 256-263.

《环境科学》连续 6 次荣获 “中国最具国际影响力学术期刊”称号

2017 年 11 月 22 日,中国学术期刊(光盘版)电子杂志社(CNKI)等机构发布“2017 中国最具国际影响力学术期刊”评选结果.《环境科学》荣获“2017 中国最具国际影响力学术期刊”称号,是唯一入选的环境科学与资源科学类中文期刊,也是自首次评选以来连续 6 次获此殊荣. 评选以期刊国际影响力指数进行排序,遴选出排名前 5% (Top5%) 的期刊获评“中国最具国际影响力学术期刊”.

CONTENTS

An Assessment of PM _{2.5} -Related Health Risks and Associated Economic Losses in Chinese Cities	LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (3467)
Impact of the Electric Power Industry on Air Quality in Winter of Urban Agglomerations Along the Middle Reaches of the Yangtze River ...	SUN Xiao-wei, GUO Xiu-rui, CHENG Shui-yuan (3476)
Capacity Simulation Method Based on Regional Transfer Matrix and PM _{2.5} Concentration Target Constraint	LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, YANG Liu-lin, <i>et al.</i> (3485)
Analysis of Chemical Composition of the Fine Particulate Matter in Summer in Tianjin City via a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	WEN Jie, SHI Xu-rong, TIAN Ying-ze, <i>et al.</i> (3492)
Pollution Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing	PENG Xiao-le, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3502)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Carbonaceous Aerosols in the Cities of Hangzhou and Ningbo	XU Hong-hui, XU Jing-sha, HE Jun, <i>et al.</i> (3511)
Emission Characteristics and Chemical Components of PM _{2.5} from Open Burning of Municipal Solid Waste	WANG Yan, HAO Wei-wei, CHENG Ke, <i>et al.</i> (3518)
Size-resolved Emission Factors of Carbonaceous Particles from Domestic Coal Combustion in China	YANG Guo-wei, KONG Shao-fei, ZHENG Shu-ni, <i>et al.</i> (3524)
Characteristics and Source Analysis of Non-methane Hydrocarbons (NMHC) in Dalian	Ji De-yu (3535)
Scenario Analyses of the Volatile Organic Compound Emission Allowance and Allocation in the 13th Five-Year Period	ZHANG Jia-ni, CHEN Xiao-fang, LIANG Xiao-ming, <i>et al.</i> (3544)
Pollution Characteristics and Emission Coefficients of Volatile Organic Compounds from the Packaging and Printing Industry in Zhejiang Province	WANG Jia-de, LÜ Jian-zhang, LI Wen-juan, <i>et al.</i> (3552)
Emission Characteristics and Characteristic Substance Identification of Volatile Odorous Organic Compounds in Industries Using Organic Solvents	ZHAI Zeng-xiu, MENG Jie, WANG Gen, <i>et al.</i> (3557)
Analysis of Aerosol Optical Depth Variation Characteristics for 10 years in Urumqi Based on MODIS_C006	HU Jun, KANG Yan-ming, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i> (3563)
Motor Vehicle Pollution Control Scenarios of Beijing Subsidiary Administrative Center Based on Road Traffic Flow	FAN Shou-bin, GUO Jin-jin, LI Xue-feng (3571)
Air Pollution Characteristics and Jogger Inhalation Exposure in Typical Running Area of Beijing	TAO Shuang-cheng, GAO Shuo-han, XIONG Xin-zhu, <i>et al.</i> (3580)
Temporal and Spatial Changes in Sediment Nutrients and Heavy Metals of the Danjiangkou Reservoir Before and After Water Division of the Mid-route Project	LI Bing, WANG Ya, ZHENG Zhao, <i>et al.</i> (3591)
Fluorescence Characteristics and Environmental Significance of Organic Matter in the Northern Part of Lake Taihu in Spring and Winter	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua (3601)
Contamination Levels and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Aquatic Environment of Key Areas of Taihu Lake	ZHU Bing-qing, GAO Zhan-qi, HU Guan-jiu, <i>et al.</i> (3614)
Nitrogen and Phosphorous Adsorption Characteristics of Suspended Solids Input into a Drinking Water Reservoir via Typhoon Heavy Rainfall	YAO Ling-ai, ZHAO Xue-min, MA Qian-li, <i>et al.</i> (3622)
Geochemical Characteristics and Genesis Analyses of High-arsenic Groundwater in the Pearl River Delta	ZHANG Chang-yan, HE Jiang-tao, ZHANG Xiao-wen, <i>et al.</i> (3631)
Effects of Organic Pollutants on the Bacterioplankton Community in Hangzhou Bay	XUAN Li-xia, DAI Wen-fang, YU Wei-na, <i>et al.</i> (3640)
Bacterioplankton Community Structure in the Lancang River Basin and the Analysis of Its Driving Environmental Factors	CHENG Bao, WANG Xue, XU Ya-qian, <i>et al.</i> (3649)
Bacterial Community Structure Characteristics in the Biliuhe Reservoir and Its Key Driving Factors	WANG Huan, ZHAO Wen, XIE Zai-gang, <i>et al.</i> (3660)
Analysis of the Temporal and Spatial Distribution of the Diversity of the Denitrifying Anaerobic Methane-Oxidizing Bacterial Community in the Sediments of the Hunhe River and Its Relationship with Environmental Factors	ZHANG Ya-di, SONG Yong-hui, PENG Jian-feng, <i>et al.</i> (3670)
Influences of Anthropogenic Activities on the Community Structure of N-DAMO Bacteria in the North Canal	LIU Yang, CHEN Yong-juan, WANG Xiao-yan, <i>et al.</i> (3677)
Impact of Exogenous Nitrogen Import on Sediment Denitrification and N ₂ O Emissions in Ditches Under Different Land Uses	SHE Dong-li, CHEN Xin-yi, GAO Xue-mei, <i>et al.</i> (3689)
Sedimentation Characteristics and Pollutant Content Distribution of Storm Drainage Sediments	SHANG Yu, ZHOU Yi, LIAO An-yi, <i>et al.</i> (3696)
Effect of Cr(VI) on Coagulation Process of Different Coagulants	GAO Qian, ZHANG Da-wei, XU Hui, <i>et al.</i> (3704)
Enhancement of Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A with Peroxymonosulfate Activated by a Co ₃ O ₄ /BiVO ₄ Composite Photoanode	LI Jiang, WANG Yan, ZHANG Xiu-fang, <i>et al.</i> (3713)
Preparation and Characterization of a Calcium Alginate/Biochar Microsphere and Its Adsorption Characteristics and Mechanisms for Pb(II)	YU Chang-jiang, DONG Xin-yu, WANG Miao, <i>et al.</i> (3719)
Behaviors and Mechanisms of CIP and OFL Adsorption by Magnetic Biochar	ZHAO Hua-xuan, LANG Yin-hai (3729)
Optimization and Validation of the Analytical Method to Detect New Psychoactive Substances in Wastewater	CHEN Pei-pei, DU Peng, ZHOU Zi-lei, <i>et al.</i> (3736)
Effect of Hybrid Process of Pre-ozonation and CNT Modification on Hollow Fiber Membrane Fouling Control	GUAN Yu-qi, WANG Kai-lun, ZHU Xue-dong, <i>et al.</i> (3744)
Bioregeneration of Anion Exchange Resin Used in Nitrate Removal	YE Ting, ZHANG Guang, WANG Ke, <i>et al.</i> (3753)
Preparation of Prussian Blue@Yeast Catalyst and Its Heterogeneous Fenton Performance	CHEN Si, BAI Bo, WANG Hong-lun, <i>et al.</i> (3759)
Nitrogen Removal of Double-bacteria-layer System via PN/A Process	XU Jing-yi, DU Jun, YANG Yi-feng, <i>et al.</i> (3767)
Inhibitory Effect of Phenol on Phosphorus Removal Performance of an EBPR System	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3775)
Treatment of Old Landfill Leachate via a Denitrification-Partial Nitritation-ANAMMOX Process	WANG Fan, LU Ming-yu, YIN Ji-qiang, <i>et al.</i> (3782)
Denitrification Characteristics and Functional Genes of Denitrifying Bacteria Under Aerobic or Anaerobic Conditions	KANG Peng-liang, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (3789)
Characteristic of Benzo[a]pyrene Anaerobic Degradation by Phenol Co-substrate and Microbial Communities from Two Types of Sludge	WU Hai-zhen, HU Xiao-yi, WANG Ming, <i>et al.</i> (3797)
Spectroscopic Characterization of DOM During Hyperthermophilic Composting of Sewage Sludge	LIU Xiao-ming, YU Zhen, ZHOU Pu-xiong, <i>et al.</i> (3807)
Effects of Biochar on Nitrous Oxide Fluxes and the Abundance of Related Functional Genes from Agriculture Soil in the North China Plain	LIU Xing-ren, ZHAO Guang-xin, ZHANG Qing-wen, <i>et al.</i> (3816)
Nitrous Oxide Production in Response to Oxygen in a Solar Greenhouse Vegetable Soil	CHEN Ji-ji, SONG He, CAO Wen-chao, <i>et al.</i> (3826)
Comprehensive Study of Lead Speciation and Its Bioavailability in Soils From a Lead/Zinc Mining Area by Micro X-Ray Fluorescence and X-Ray Absorption Near-Edge Structure	SUN Xiao-yan, LIU Jian, LUO Li-qiang (3835)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Soil and Its Bioaccumulation by Dominant Plants in a Lead-Zinc Mining Area, Nanjing	LI Jun-kai, ZHANG Dan, ZHOU Pei, <i>et al.</i> (3845)
Preparation of Iron-Aluminum Modified Diatomite and Its Immobilization in Cadmium-Polluted Soil	YANG Yu-zhong, ZHU Jian, XIAO Yuan-yuan, <i>et al.</i> (3854)
Transfer of Soil Organic Carbon to Inorganic Carbon in Arid Oasis Based on Stable Carbon Isotope Technique	LI Yang-mei, GONG Lu, AN Shen-qun, <i>et al.</i> (3867)
Environmental Filters Drive the Assembly of the Soil Fungal Community in the <i>Larix principis-rupprechtii</i> Forests of the Guandi Mountains	ZHAO Peng-yu, LI Cui, CHAI Bao-feng (3876)
Effects of Transgenic Maize with <i>cry1Ab</i> and <i>Epsps</i> Genes C0030.3.5 on the Abundance and Community Structure of Soil Nitrogen-fixing Bacteria	WANG Rui, ZHU Ke, LI Gang, <i>et al.</i> (3885)
Effects of Gypsum on CH ₄ Emission and Functional Microbial Communities in Paddy Soil	HU Xiang-yu, XIANG Qiu-jie, MU Zhi-jian (3894)
Effects of Long-term Fertilization on Enzyme Activities in Profile of Paddy Soil Profiles	DU Lin-sen, TANG Mei-ling, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (3901)
Effects of Sediment Burial and Exogenous Cd Input on Biomass Allocation and Antioxidative Enzyme Activities of <i>Suaeda salsa</i> in the Coastal Wetland of the Yellow River Delta	SONG Hong-li, WANG Li-zhi, YU Wan-ni, <i>et al.</i> (3910)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wheat Grains Cultivated in Kaifeng Irrigation Area of the Yellow River	KANG Guo-hua, ZHANG Peng-yan, LI Yan-yan, <i>et al.</i> (3917)
Effect of Graphene Oxide on Algal Toxicity of Dibutyl Phthalate	TU Hai-feng, LIU Cheng, WANG Yu-qing, <i>et al.</i> (3927)
Effects of Organic Substrates on ANAMMOX-MFC Denitrification Electrogenesis Performance	ZU Bo, MA Lan, LIU Bo, <i>et al.</i> (3937)
Well-to-Wheels Fossil Energy Consumption and CO ₂ Emissions of Hydrogen Fuel Cell Vehicles in China	LIN Ting, WU Ye, HE Xiao-yi, <i>et al.</i> (3946)
Secondary Organic Aerosols from Aqueous Reaction of Aerosol Water	YE Zhao-lian, QU Zhen-xiu, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> (3954)