

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第9期

Vol.34 No.9

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

利用PUF被动采样技术研究长三角城市群大气中多环芳烃的时空分布及来源	张利飞, 杨文龙, 董亮, 史双昕, 周丽, 张秀蓝, 李玲玲, 钮珊, 黄业茹 (3339)
FTIR对大气颗粒物PM _{2.5} 中硝酸盐的定量分析	刘娜, 魏秀丽, 高闽光, 徐亮, 焦洋, 李胜, 童晶晶, 程已阳 (3347)
福建茫荡山地区春季大气O ₃ 、HONO、HCHO、H ₂ O ₂ 对·OH的贡献率研究	刘昊, 王会祥 (3352)
水体类固醇雌激素污染现状研究进展	都韶婷, 金崇伟, 刘越 (3358)
嘉兴市地表水中兽用抗生素的污染现状调查	闫幸, 余卫娟, 兰亚琼, 李立, 吕升, 叶朝霞, 张永明, 刘锐, 陈吕军 (3368)
上海食用鱼中短链氯化石蜡的污染特征	姜国, 陈来国, 何秋生, 孟祥周, 封永斌, 黄玉妹, 唐才明 (3374)
水体环境内毒素活性的鲎法定量检测及影响因素研究	张灿, 刘文君, 张明露, 田芳, 孙雯, 钱令嘉, 战锐 (3381)
四环素类抗生素对淡水绿藻的毒性作用	徐冬梅, 王艳花, 饶桂维 (3386)
光照对东海典型赤潮藻生长及硝酸还原酶活性的影响	李鸿妹, 石晓勇, 丁雁雁, 唐洪杰 (3391)
围隔实验中浒苔在不同营养盐条件下的生长比较	庞秋婷, 李凤, 刘湘庆, 王江涛 (3398)
长江口及邻近海域浮游植物色素分布与群落结构特征	赖俊翔, 俞志明, 宋秀贤, 韩笑天, 曹西华, 袁涌铨 (3405)
长江中下游湖泊超微型真核藻类遗传多样性研究	李胜男, 史小丽, 谢微微, 龚伊, 孔繁翔 (3416)
峡谷型水源水库的氮、磷季节变化及其来源分析	黄廷林, 秦昌海, 李璇 (3423)
九龙江河流-库区系统沉积物磷特征及其生态学意义	鲁婷, 陈能汪, 陈朱虹, 王龙剑, 吴杰忠 (3430)
氮在高含沙水向人工浅水湖泊补水期间的变化规律	陈友媛, 申宇, 杨世迎 (3437)
石灰石和黄铁矿-石灰石人工湿地净化河水的研究	张菁, 李睿华, 李杰, 胡俊松, 孙茜茜 (3445)
杭州湾潮滩湿地3种优势植物碳氮磷储量特征研究	邵学新, 李文华, 吴明, 杨文英, 蒋科毅, 叶小齐 (3451)
滇池优势挺水植物茭草和芦苇降解过程中DOM释放特征研究	谢理, 杨浩, 渠晓霞, 朱元荣, 鄢元波, 张明礼, 吴丰昌 (3458)
自来水处理工艺对溶解相中全氟化合物残留的影响	张鸿, 陈清武, 王鑫璇, 柴之芳, 沈金灿, 杨波, 刘国卿 (3467)
J市饮用水氯消毒副产物分析及其健康风险评价	李晓玲, 刘锐, 兰亚琼, 余素林, 文晓刚, 陈吕军, 张永明 (3474)
水中硫酸根及溶解氧质量浓度变化对管垢金属元素释放的影响	吴永丽, 石宝友, 孙慧芳, 张枝焕, 顾军农, 王东升 (3480)
重金属捕集剂对水中微量Hg(II)的处理研究	胡运俊, 盛田田, 薛晓芹, 谭丽莎, 徐新华 (3486)
聚合氯化铁-聚(环氧氯丙烷-二甲胺)复合絮凝剂在模拟水处理中的混凝特性研究	刘新新, 杨忠莲, 高宝玉, 王燕, 岳钦艳, 李倩 (3493)
镁铝复合脱色絮凝剂的微观结构形态及絮凝机制	桑义敏, 常雪红, 车越, 谷庆宝 (3502)
钴掺杂铁酸铋活化过硫酸盐降解水中四溴双酚A的研究	欧阳磊, 丁耀彬, 朱丽华, 唐和清, 廖海星 (3507)
以海泡石为载体的双金属多相类芬顿催化剂的制备及表征	宿程远, 李伟光, 刘兴哲, 王恺尧, 王勇 (3513)
氧化还原介体调控亚硝酸盐反硝化特性研究	赵丽君, 马志远, 郭延凯, 席振华, 杜海峰, 刘晓宇, 郭建博 (3520)
缓释碳源滤池用于二级出水的深度脱氮	唐蕾, 李彭, 左剑恶, 袁琳, 李再兴 (3526)
微膨胀对好氧颗粒污泥脱氮过程中N ₂ O产生量的研究	陈丽丽, 高大文 (3532)
Fenton试剂与CPAM联合调理对污泥脱水效果的影响研究	马俊伟, 刘杰伟, 曹芮, 岳东北, 王洪涛 (3538)
高效厌氧氨氧化颗粒污泥的动力学特性	唐崇俭, 熊蕾, 王云燕, 郑平 (3544)
内蒙古温带草原氮沉降的观测研究	张菊, 康荣华, 赵斌, 黄永梅, 叶芝祥, 段雷 (3552)
湘中矿区不同用地类型面源Cd输出负荷的原位实验研究	刘孝利, 曾昭霞, 陈喆, 铁柏清, 陈求稳, 叶长城 (3557)
蠡湖沉积物重金属形态及稳定性研究	王书航, 王雯雯, 姜霞, 宋倩文 (3562)
密云县境内潮河流域土壤重金属分析评价	于洋, 高宏超, 马俊花, 李迎霞, 莫雁, 孔彦鸿 (3572)
西北干旱区黄河沿岸典型工业带表土磁性特征及其环境意义	许淑婧, 张英, 余晔, 王博, 夏敦胜 (3578)
复合稳定剂对砷污染土壤的稳定研究	王浩, 潘利祥, 张翔宇, 李萌, 宋宝华 (3587)
湖南下水湾铅锌尾矿库优势植物重金属含量及富集特征	何东, 邱波, 彭尽晖, 彭亮, 胡凌雪, 胡瑶 (3595)
安太堡露天矿复垦地不同人工植被恢复下的土壤酶活性和肥力比较	王翔, 李晋川, 岳建英, 周小梅, 郭春燕, 卢宁, 王宇宏, 杨生权 (3601)
三苯基锡的微生物降解及其对降解菌的影响	叶锦韶, 田云, 尹华, 彭辉, 黄捷, 麻榆佳 (3607)
二氯甲烷降解菌Methylobacterium rhodesianum H13的分离鉴定及降解特性研究	刘洪霞, 朱润晔, 欧阳杜娟, 庄庆丰, 陈东之, 陈建孟 (3613)
引物选择对污泥微生物多样性分析的影响	徐爱玲, 吴等等, 宋志文, 任杰, 夏岩, 董珊珊, 刘梦 (3620)
钙铝类水滑石衍生复合氧化物的SO ₂ 储存性能研究	曹琳, 王海林, 解强 (3627)
基于转运站满负荷的北京市新东西城区生活垃圾物流优化方案研究	袁京, 李国学, 张红玉, 罗一鸣 (3633)
重金属污染土壤治理与生态修复论坛会议论文	
多证据分析技术在地表重金属污染评价中的应用研究	姜林, 钟茂生, 朱笑盈, 姚珏君, 夏天翔, 刘辉 (3641)
我国城市不同功能区地表灰尘重金属分布及来源	李晓燕, 刘艳青 (3648)
黄河下游滩区开封段土壤重金属分布特征及其潜在风险评价	张鹏岩, 秦明周, 闫江虹, 胡长慧, 赵亚平 (3654)
青岛北站规划区原场地表层土壤重金属污染研究	朱磊, 贾永刚, 潘玉英 (3663)
某铅蓄电池厂土壤中铅的含量分布特征及生态风险	郑立保, 陈卫平, 焦文涛, 黄锦楼, 魏福祥 (3669)
某铅冶炼厂对周边土壤质量和人体健康的影响	周小勇, 雷梅, 杨军, 周广东, 郭广慧, 陈同斌, 万小铭, 梁琪, 乔鹏伟 (3675)
某铅蓄电池厂表土不同粒径中铅分布规律研究	岳希, 孙体昌, 黄锦楼 (3679)
原位生物稳定固化技术在铬污染场地治理中的应用研究	张建荣, 李娟, 许伟 (3684)
淋洗剂对多金属污染尾矿土壤的修复效应及技术研究	朱光旭, 郭庆军, 杨俊兴, 张晗芝, 魏荣菲, 王春雨, Marc Peters (3690)
铅蓄电池厂污染土壤中重金属铅的清洗及形态变化分析	任贝, 黄锦楼, 苗明升 (3697)
超声波辅助化学萃取对某工业场地铅污染土壤修复效果研究	王鑫杰, 黄锦楼, 刘志强, 岳希 (3704)
摩擦清洗修复铅污染土壤的参数优化及清洗效率评价	杨雯, 黄锦楼, 彭会清, 李思拓 (3709)
土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究	郭文娟, 梁学峰, 林大松, 徐应明, 王林, 孙约兵, 秦旭 (3716)
无机稳定剂对重金属污染土壤的化学稳定修复研究	曹梦华, 祝玺, 刘黄诚, 王琳玲, 陈静 (3722)
《环境科学》征稿简则(3404) 《环境科学》征订启事(3444) 信息(3492, 3551, 3696, 3715)	

复合稳定剂对砷污染土壤的稳定研究

王浩, 潘利祥, 张翔宇, 李萌, 宋宝华*

(中节能六合天融环保科技有限公司, 北京 100085)

摘要: 重金属污染土壤均含有多种元素, 使用一种药剂对土壤进行稳定的效果不佳且处理费用较高. 本研究采集富含砷(As)、镉(Cd)、锌(Zn)的重金属污染土壤, 选用无机和有机稳定剂对土壤进行快速化学稳定化实验研究, 利用酸浸提程序(TCLP法)评价土壤中重金属的浸出毒性, 结果表明, 含钙物质、含硫物质以及含铁物质对于降低金属流动性非常有效, 6种试剂中稳定效率排序为: 氧化钙 > 硫化钠 > 有机硫 > 壳聚糖 > 硫酸亚铁 > 二乙基二硫代氨基甲酸钠. 根据不同试剂稳定重金属的靶向特性对两种类型稳定剂进行组合, 对复合稳定剂的稳定效果进行评价, 分析结果显示复配试剂的综合稳定效率更高: 铁钙复配(3% 硫酸亚铁 + 5% 氧化钙)对土壤中3种金属的稳定率为81.7%、97.2%、68.2%, 而有机硫氧化钙复配试剂(3% 氧化钙 + 5% 有机硫)对3种金属的稳定率达到76.6%、95.7%、93.8%. 重金属形态测试的结果认为重金属从可交换态转变为还原态(无机类试剂)或氧化态(有机类试剂)是重金属稳定的主要原因, 且形态转变程度决定了土壤的稳定程度.

关键词: 复合稳定剂; 浸出毒性; 重金属污染土壤; 稳定效率; 形态分析

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)09-3587-08

Study on Composite Stabilization of Arsenic (As) Contaminated Soil

WANG Hao, PAN Li-xiang, ZHANG Xiang-yu, LI Meng, SONG Bao-hua

(CECEP L&T Environmental Technology Co., Ltd., Beijing 100085, China)

Abstract: Since the contaminated soil may contain various kinds of heavy metals, use of single chemical reagent leads to poor remediation and high cost. In this study, soil containing As, Zn, Cd was sampled, and different reagents were selected to carry out the rapid stabilization of contaminated soil. The TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) was used to evaluate the leachate toxicity of heavy metals and the results indicated that calcium-containing, sulphur-containing and iron-containing reagents had good performance in reducing the metal mobility. The stabilization efficiency of the six reagents tested ranked in the order of $\text{CaO} > \text{Na}_2\text{S} > \text{organic sulfur} > \text{Chitosan} > \text{FeSO}_4 > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na}$. Two types of reagents (six reagents) were combined based on the target properties of different reagents and the stabilization efficiency was evaluated and analyzed. The results indicated that the composite reagents had higher stabilization efficiency: the efficiency of 3% FeSO_4 + 5% CaO was 81.7%, 97.2% and 68.2% for As, Cd and Zn, respectively, and the efficiency of 3% CaO + 5% organic sulfur was 76.6%, 95.7% and 93.8% for these three metals, respectively. Speciation analysis was carried out in this study and the results suggested that it was the change of metals from the exchangeable state to the reduction (for inorganic reagent) or oxidation state (for organic reagent) that caused the soil stabilization and the degree of change determined the stabilization efficiency.

Key words: composite stabilizer; leachate toxicity; heavy metal contaminated soil; stabilization efficiency; speciation analysis

随着经济的持续发展, 土壤重金属污染已成为全球关注的环境问题之一. 目前, 我国受重金属污染的耕地面积近 $2.0 \times 10^5 \text{ km}^2$, 约占总耕地面积的1/5, 每年被重金属污染的粮食产量约 $1.2 \times 10^7 \text{ t}$, 并使粮食产量降低, 由此造成的经济损失至少达200亿元^[1,2]. 固化/稳定化(solidification/stabilization, S/S)技术是目前控制土壤重金属污染最有效的方法之一, 该方法通过物理化学的方法使土壤形成具有一定强度、化学稳定性及低渗透率的固化体, 降低重金属的生物有效性和在环境中的迁移渗透性, 是有效控制重金属扩散的土壤修复技术. 在国际上, 固化技术主要采用以普通硅酸盐水泥为主的胶结材料固化污染土壤、工业废物, 而稳定试剂的选择和重金属长期稳定性问题是其研究的主题.

目前, 大多数稳定剂均为单种药剂或单一类型的药剂组合, 依据化学药剂与重金属的反应原理, 可将稳定的稳定化处理药剂分为无机型、有机型和生物型这3种. 已报道的用于土壤稳定处理的无机型药剂有, 含钙物质、含铁物质、含硫物质、磷酸盐和多聚磷酸盐等^[3~8]. 虽然无机类药剂对于某种重金属的稳定效果较好, 但在土壤环境中的存在状态不够稳定, 在固化/稳定化开展过程中无机类药物易受环境变化而脱离土壤或被微生物降解从而使重金属重新释放进入地表水或地下水中. 欧美国家在20世纪90年代开展的无机盐S/S修复工程, 目前都出

收稿日期: 2012-12-25; 修订日期: 2013-02-18

作者简介: 王浩(1983~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为土壤污染修复, E-mail: hao.wang@talroad.com.cn

* 通讯联系人

现不同程度的重金属离子浸出浓度逐年升高的情况^[9, 10]. 另外,单一的无机稳定剂对特定重金属具有针对性,因此一般均采用两种或两种以上药剂复合使用. 近年来由于有机类螯合树脂在重金属废水处理中得到广泛的应用,且有机试剂相比无机类物质具备低水溶性和低降解性等特点,因此国内外不少研究者着手开发有机类稳定剂. 有机型药剂主要以螯合剂/络合剂为主,包括巯基胺盐、EDTA 聚集体、月桂醇单质磷酸盐和壳聚糖衍生物等^[11~15]. 这些螯合剂能与重金属形成稳定的、疏水性的、在水中不溶的或溶解度很小的金属螯合物,达到降低重金属流动(immobilization)的目的. 然而有机稳定剂价格较昂贵,提高了S/S的处理成本,且特定的有机药剂也仅能稳定2~3种重金属,大部分有机稳定剂对于As的稳定效果非常不理想^[16~19],因此亟需开发复合的无机或有机试剂,以平衡土壤中多种重金属的稳定效果,提高土壤综合修复效率,降低修复成本. 目前国内外对于复合稳定剂对重金属的稳定机制研究还远不够,对复合稳定剂稳定过程中污染物的形态变化的研究较匮乏,开展形态研究可以更深入了解复配试剂在改变不同类型重金属流动性的机制与规律.

鉴于不同种类稳定剂对重金属的稳定效果及不同类型稳定剂的特性,有必要开发复合型的土壤重金属稳定剂以发挥不同稳定剂的优点,达到提高多种重金属综合修复效率同时降低成本的目的. 本研

究尝试对无机和有机的稳定剂进行复配,并对复合稳定剂的稳定效率进行评价,结合稳定前后土壤中重金属的形态变化探讨复合稳定剂对As污染土壤的稳定规律和相关机制.

1 材料与方法

1.1 污染土壤

污染土壤取自云南省曲靖市某化工厂区内的表层覆土,土壤取样后于阴凉处铺开晾干后过30目筛储存备用. 该土壤为砂性土,依据标准NY/T 52-1987测定土壤含水率;采用pH计(PHS-3C,上海仪托环保仪器有限公司)测试土壤pH;采用烧失量法测定土壤有机质;采用比重瓶法(型号1-4566-01,易购安北京科技有限公司)和环刀法分别测试土壤比重和密度,经测定土壤的理化性质见表1. 由于受到严重的化工污染且受附近渣库浸出液长期冲刷,土壤含有大量重金属而呈酸性(pH为3.2). 采用GB/T 22105.1-2008、GB/T 22105.2-2008、GB/T 17141-1997、GB/T 17138-1997测定土壤Hg、As、Pb、Cd、Cu、Zn、Cr的浓度. 经测试该土壤中7种重金属的浓度见表2. 将本土壤测试数据与土壤环境质量标准(GB 15618-2008)对比可以发现,该土壤中的Cd、As和Zn含量均超过土壤三级标准,其中As和Cd分别超标达703倍和46.5倍,本研究中土壤的浸出毒性分析及稳定效果评价选取上述3种元素作为主要治理目标.

表1 污染土壤理化性质

Table 1 Physicochemical property of the contaminated soil

初始含水率/%	风干含水率/%	容重/g·cm ⁻³	密度/g·cm ⁻³	孔隙度	pH	有机质/%
18.3	4.31	1.45	2.88	0.495	3.2	2.54

表2 土壤重金属含量/mg·kg⁻¹

Table 2 Heavy metal content of soil/mg·kg⁻¹

Cd	Hg	As	Cu	Pb	Cr	Zn
46.5	0.24	2.11 × 10 ⁴	737	702	6.24	1.31 × 10 ³

1.2 稳定药剂选择与土壤稳定方法

一般含铁、铝、锰化合物以及含硫化合物对降低土壤中As的流动性效果显著^[20~22]. 石灰类碱性物质则对阳离子形态重金属有较好的效果^[23]. 含硫高分子有机物作为重金属沉淀剂也对污染物有良好的稳定作用^[16, 24]. 通过实验筛选出针对As污染土壤的稳定药剂:无机稳定剂包括硫酸亚铁、氧化钙及硫化钠;有机稳定剂包括壳聚糖,二乙基二硫代氨基甲酸钠以及有机硫.

土壤的稳定化处理方法为:分别称取上述不同质量的试剂与40g土壤混合,按液固比为1:1加入去离子水混合,充分搅拌呈泥浆状,持续搅拌0.5h后在恒温恒湿养护箱中放置一周,之后放入烘箱内40℃烘48h,处理后样品用于重金属浸出毒性检测.

1.3 重金属浸出毒性检测

本研究分别用美国危险废弃物毒性浸出程序(TCLP法)评价稳定化处理前后土壤中重金属浸出毒性. TCLP法的实验步骤为:称取3份40g养护土

壤干基试样,分别放入 1 L 塑料瓶中,根据土壤含水率加入冰醋酸浸提液,使液固比为 20:1(mL·g⁻¹),振荡 18 h±2 h,用 0.45 μm 孔径的滤膜过滤,取 50 mL 过滤液采用 ICP 方法对土壤中 As、Cd 和 Zn 进行分析. 每一实验设置 2 份平行,结果取平均值(RSD<5%). Zn、Cd、As 的测试均采用 ICP-AES(>1 mg·L⁻¹)(SPECTRO Analytical Instruments GmbH)测定. 测试过程中,周期性采用标准液和空白液进行标准化校准(10~20 样校准一次).

1.4 土壤重金属形态分析

参考“土壤和沉积物 13 个微量元素形态顺序提取程序连续提取法(GB/T 25282-2010)”对稳定前后的土壤重金属进行提取,提取后分别测试各阶段的液相浓度,计算土壤中可交换态、还原态、氧化态及残渣态的重金属所占比例. 液相重金属浓度测试方法见 1.3 节.

1.5 重金属稳定效率评价

单一重金属的稳定效率采用下列公式进行计算^[16]:

$$\eta\% = \frac{c_0 - c_s}{c_0} \times 100$$

式中,η 为稳定效率(%);c₀ 为稳定前土壤中 TCLP 浸出液中重金属离子的浓度(mg·L⁻¹);c_s 为稳定后土壤中 TCLP 浸出液中重金属离子的浓度(mg·L⁻¹).

土壤综合稳定效率为土壤中所有金属稳定效率的平均值,本研究中所有样品的综合稳定效率均为 As、Cd 和 Zn 这 3 种金属的稳定率均值.

2 结果与分析

2.1 单一稳定剂

2.1.1 无机药剂

从表3可见,FeSO₄对As的稳定效果与另两

表3 各试剂稳定后重金属浸出浓度及稳定效率¹⁾
Table 3 Heavy metal leachate concentration after stabilization and the calculated efficiency

试剂名称	添加比例/%	As /mg·L ⁻¹	稳定化率 /%	Cd /mg·L ⁻¹	稳定化率 /%	Zn /mg·L ⁻¹	稳定率 /%	综合稳定率 /%
CaO	0	2.79	0.00	0.26	0.00	95.0	0.00	0.00
	1	2.57	7.89	0.01	95.43	1.01	98.94	67.42
	3	2.43	12.78	0.24	7.74	82.98	12.65	11.06
	5	1.03	63.08	0.10	60.82	39.95	57.94	60.61
	8	0.34	81.91	ND	100.00	0.00	100.01	93.97
	11	0.81	57.48	ND	100.00	0.27	99.68	85.72
FeSO ₄	0	1.91	0.00	0.24	0.00	83.94	0.00	0.00
	1	0.73	61.82	0.28	-15.17	99.39	-18.41	9.41
	3	0.46	75.57	0.31	-28.51	102.74	-22.40	8.22
	5	0.26	90.72	0.30	-15.62	100.12	-5.39	23.24
	12	0.12	93.69	0.34	-41.73	101.61	-21.05	10.30
	16	0.05	98.05	0.36	-39.79	115.66	-21.75	12.17
	24	ND	100.00	0.42	-62.88	127.37	-34.07	1.02
	39	0.03	98.92	0.46	-76.13	126.72	-33.39	-3.51
Na ₂ S	0	2.79	0.00	0.26	0.00	95.01	0.00	0.00
	1	2.95	-5.77	0.26	-0.52	93.05	2.06	-1.41
	3	2.15	22.78	0.29	-11.22	91.27	3.93	5.16
	5	0.99	64.59	0.11	57.87	80.71	15.04	45.83
	10	0.36	86.97	0.00	98.10	1.53	98.39	94.48
二乙基二硫代氨基甲酸钠	0	1.64	0.00	0.26	0.00	100.44	0.00	0.00
	1	2.84	-73.22	0.06	76.72	84.07	16.30	6.60
	5	4.37	-166.32	0.03	90.33	65.33	34.97	-13.67
	10	6.64	-304.70	0.00	99.54	51.12	49.11	-52.02
壳聚糖	0	1.96	0.00	0.31	0.00	111.00	0.00	0.00
	1	2.42	-23.65	0.12	61.57	70.24	36.72	24.88
	5	3.67	-87.34	0.03	90.20	29.50	73.43	25.43
	10	2.66	-35.52	0.15	51.22	35.83	67.72	27.81
有机硫	0	1.90	0.00	0.25	0.00	94.78	0.00	0.00
	1	1.57	17.56	0.19	18.45	73.00	22.98	19.66
	5	1.24	34.56	0.11	55.12	50.50	46.76	45.48
	10	0.63	66.67	0.07	69.78	22.50	76.47	70.97

1) 表中负值表示该稳定剂对重金属稳定具有负面影响

种金属 Zn、Cd 截然相反. 投加 FeSO_4 一方面可以显著降低浸出液中 As 的浓度, 提高稳定效率, 另一方面也会提高重金属 Cd 和 Zn 的浓度, 即 FeSO_4 的加入对 Zn、Cd 的稳定有负面影响. 所投加 FeSO_4 的量对重金属稳定效果产生影响: 浓度越高, As 的稳定效果越佳, Cd 和 Zn 的稳定性则越差. 例如当 FeSO_4 浓度从 3.14% 提高至 15.70%, As 的稳定效率从 61.8% 提高至 98%, 而 Cd、Zn 的稳定效率则分别从 -15.2%、-18.4% 下降至 -39.8%、-21.8%. 与 FeSO_4 相比, CaO 和 Na_2S 对 3 种金属的稳定效果更加均衡, 但对于 CaO 和 Na_2S 两种稳定剂来说, 较低的投加量所获得的稳定效率也较低: 对于 CaO, 在 3% 投加量时 3 种金属的稳定效率仅有 10% 左右, 而 Na_2S 在投加量低于 5% 时 3 种重金属稳定效率均低于 30%. 因此对于这两种稳定剂来说, 足够的投加量是保证稳定效率的关键. 值得注意的是, CaO 的投加量在高于 8% 时对 As 的稳定效率出现下降, 原因在于过量的 CaO 引起土壤碱性提高, 从而降低了 As 的稳定程度^[25].

2.1.2 有机药剂

从表 3 还可看出, 有机稳定剂对 3 种元素的稳定效率也随投加量增加而上升, 但高浓度的 (10%) 壳聚糖反而不利于重金属的稳定, 原因在于壳聚糖自身具备高粘度、地水溶性等特点, 投加过多药剂会严重影响养护中的均匀搅拌, 降低养护效率和稳定效率, 因此实际工程中应避免投加大量壳聚糖. 有机稳定剂对 As、Cd、Zn 的稳定效率均低于无机稳定剂, 其中除有机硫外的有机试剂对元素 As 的稳定呈现严重的负面作用, 尤其是对于二乙基二硫代甲酸钠 (见表 3), 在投加量达到 10% 时对 As 的稳定效率达到 -305%, 而壳聚糖在 5% 投加量时对 As

的稳定效率为 -87%. 这主要由于土壤中的有机成分会与砷酸盐形成竞争吸附, 占据 As 的吸附点位从而提高砷酸盐在土壤中的流动性^[26]. 另外, 土壤中的有机物易使 As 从五价转变为溶解性更强的三价, 降低土壤稳定效果^[27]. 从表 3 中有机硫的稳定结果可以看出, 该试剂对 As、Cd 和 Zn 均具有较高的稳定效率, 这是由于有机硫属于特殊的一类有机物, 可通过硫族与重金属离子稳定结合并发生化学反应形成稳定的金属化合物固体沉淀^[24], 该结果说明含硫物质对砷均具有一定稳定效果.

2.2 复合稳定剂

2.2.1 同类型复配

选择对 As 具有专属作用的 FeSO_4 以及整体效果较好的 CaO、 Na_2S 分别进行复配, 复配后的稳定效果如图 1 所示. 从图 1(a) 中可以看出铁钙复配改善了含钙物质单独作为稳定剂时对 Cd 和 Zn 的稳定效率: 加入 5% CaO 时, Cd 和 Zn 的稳定效率分别为 60% 和 57%, 而复合使用 3% FeSO_4 和 5% CaO 时两种金属的稳定效率分别为 97% 和 68%, 这说明 FeSO_4 和 CaO 复配对 Cd 和 Zn 有协同增效作用; 另一方面, 在 FeSO_4 中加入 CaO 可进一步提高 As 的稳定效率: 单独采用 3% FeSO_4 和 3% CaO 对 As 的稳定效率分别为 75.57% 和 12.78%, 单独采用 8% CaO 的 As 稳定率为 81.91%, 而复合投加 3% FeSO_4 和 3% CaO 的 As 稳定效率达到 84%. 由于复配后对 3 种金属均有正面作用, 铁钙复配将 FeSO_4 (3%) 和 CaO (5%) 的综合稳定率分别从 8.82%、60.61% 提高至 82% [见表 3 和图 1(a)]. 从形态分析结果看 (图 2), 铁钙复配稳定剂使土壤中 As、Cd、Zn 的可交换态比例分别从初始的 3.2%、19.2%、56.2% 减小至 0.21%、0.4% 和

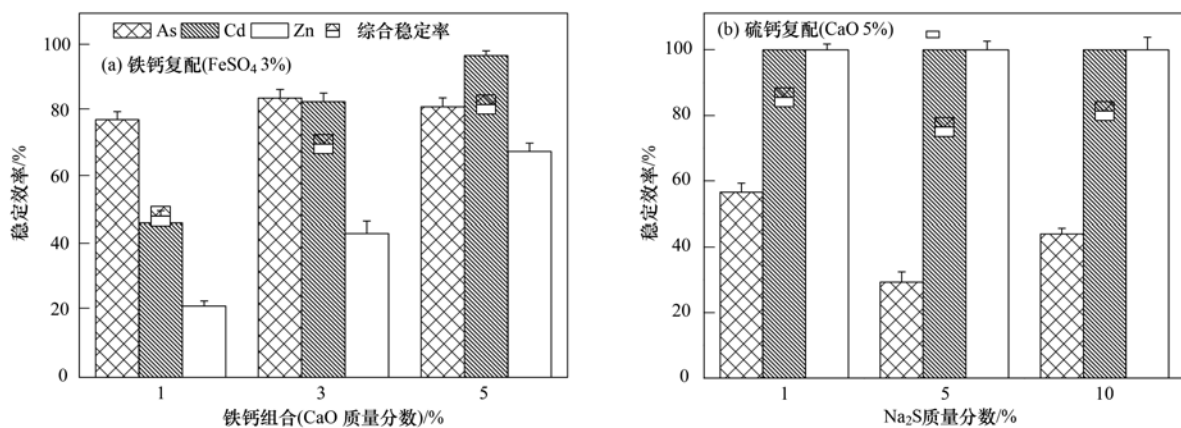
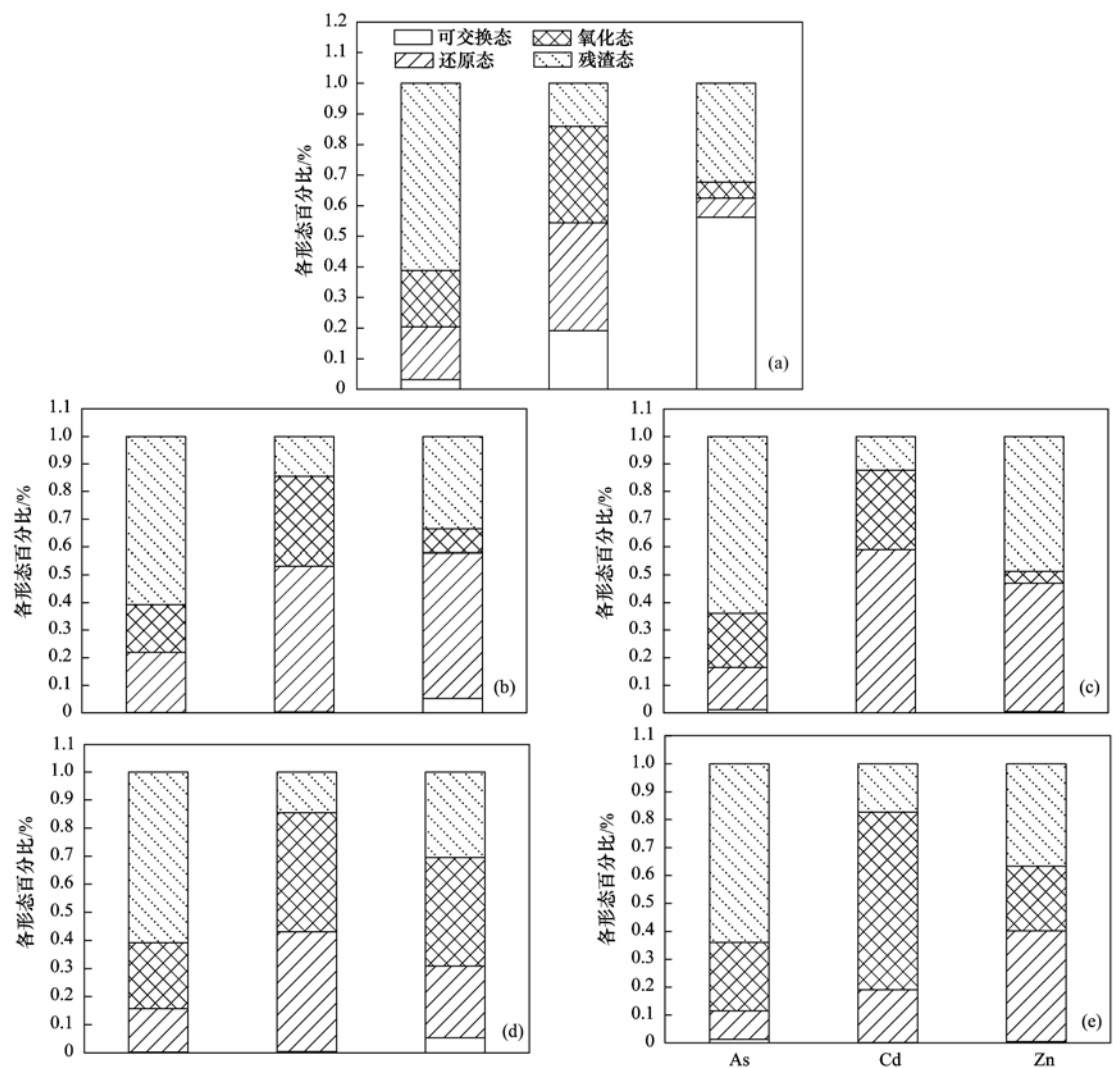


图 1 同类型复合稳定剂对 As、Cd 和 Zn 的稳定效果

Fig. 1 Stabilization of As, Cd and Zn by the same type of composite stabilizers



(a) 原土 (b) 铁钙复配(FeSO_4 3%, CaO 5%) (c) 铁硫复配(FeSO_4 3%, Na_2S 1%) (d) 铁壳聚糖复配(FeSO_4 3%, 壳聚糖 5%) (e) 铁有机硫复配(FeSO_4 3%, 有机硫 5%)

图 2 同类型复合稳定剂稳定后土壤形态分析

Fig. 2 Speciation analysis on heavy metal after soil stabilization by the same type of composite stabilizers

5.3%,而使还原态比例从17.3%、35.2%、6.2%提高至21.7%、52.7%、52.6%,氧化态和残渣态比例变化则不明显。

对于硫钙组合,从图1(b)中可以看出,复配试剂对Cd、Zn有增强稳定作用;5%的CaO中添加1% Na_2S 即可将两种金属稳定效率提高至99%以上,高于单独使用5% CaO(镉、锌稳定效率分别为60%和57%)和1%硫化钠(镉、锌稳定效率分别为-0.52%和-1.41%)的稳定效果,这说明硫钙复配对Cd、Zn具有协同增效作用。但硫钙复配试剂对As的稳定作用(5% CaO和5% Na_2S ,稳定率30%)反而不如单独使用两种药剂的效果(见表3),说明两种试剂不仅不存在协同效应,反而存在负面影响。硫钙复配后的形态变化见图2(c),从中可以看出复配后的形

态变化规律与铁钙组合类似,Cd和Zn可交换态均有所下降,还原态比例上升,但氧化态与残渣态比例变化不大。

2.2.2 异类型复配

为提高稳定剂在环境中的耐久性和稳定性同时提高重金属的稳定效率,尝试将无机和有机试剂进行复配:考虑单一试剂稳定效果之间的互补,选择壳聚糖和有机硫分别与 FeSO_4 和CaO进行复配,稳定结果见图3。从图3(a)可以看出 FeSO_4 与壳聚糖的整体稳定效果不佳,壳聚糖作为添加剂加入 FeSO_4 虽然使几种重金属的稳定效率更趋平均,但综合稳定效率较低; FeSO_4 浓度从3%提高至10%时综合稳定率一直在40%上下波动,对比单独使用两种试剂的稳定效率仅是简单的加成,并未出现协同增效和竞争减效作用,因此复配后的整体稳定效率仍然偏低。而有机

硫由于本身对 3 种元素具备较高的稳定效率,与 CaO 复配后的单一稳定效率和综合稳定效率都较高;添加 3% CaO 和 1% 有机硫的稳定效率 (As 68.8%, Cd 86.5%, Zn 89.8%, 综合效率 81.68%) 高于单独使用 CaO 和有机硫的稳定效率的总和,且该组合稳定效率高于硫钙组合以及铁钙组合. 从形态分析结果[图 2

(d) 和 2(e)] 可看出经稳定的土壤重金属形态变化规律与前几种药剂组合类似,可交换态和还原态比例下降而残渣态比例无明显变化,但异类型复配能引起氧化态的比例上升;对于有机硫亚铁组合将氧化态比例从 18.3%、31.5%、5.3% 分别提高至 24.6%、63.7%、23.2%.

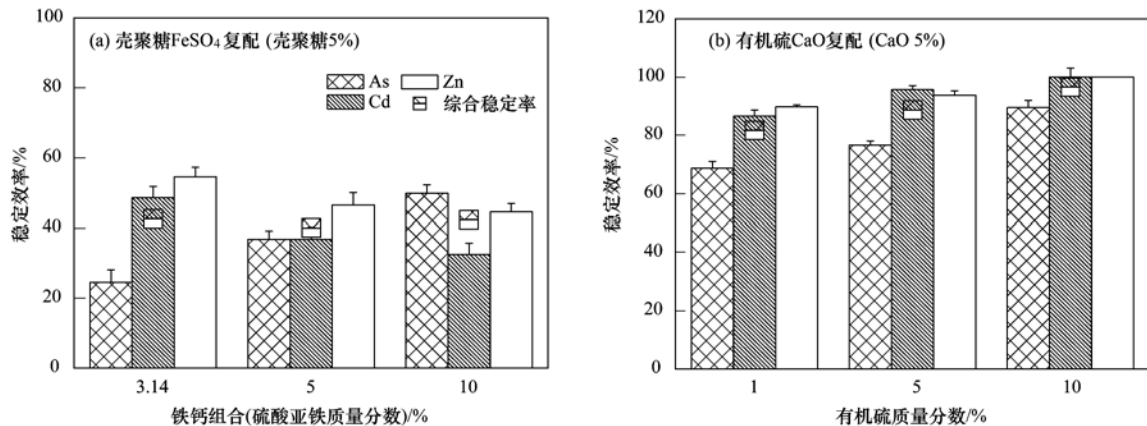


图 3 异类型复合稳定剂对 As、Cd 和 Zn 的稳定效果

Fig. 3 Stabilization of As, Cd and Zn by different types of composite stabilizers

3 讨论

3.1 As 的稳定效率

类金属 As 在土壤中主要以阴离子砷酸盐的形态存在^[28],区别于其它阳离子重金属如 Cd 和 Zn. 据已有研究,含铁物质是对 As 稳定效果最好的一种无机试剂^[29,30],含铁物质主要通过共沉淀和吸附作用降低土壤中 As 的流动性. 但是,含铁物质的加入易引起土壤酸化,提高其它阳离子金属的浸出浓度,不利于阳离子金属的稳定. 土壤稳定化过程中的 pH 也对各元素的稳定效果有显著影响,一般认为碱性条件会使加速阳离子金属的沉淀,降低污染物的溶解度,但碱性条件又能提高 As 的流动性,从而加剧 As 的浸出浓度^[25,31],因此选择合适的 pH 在平衡 As 和 Cd、Zn 的稳定效果时尤其重要. 加入 CaO 虽然易引起土壤 pH 上升,但本实验表明加入低于 5% 的 CaO 能降低土壤中 As 的浸出,该结果与之前的研究^[22,25,31,32]相吻合,主要原因为氧化条件和 pH 中性条件下,Ca 能与 As 形成 As-Ca 络合物砷酸氢钙 (CaHAsO_4) 和砷酸钙 [$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$] 沉淀^[22]. 已有研究表明,使用钙盐对含 As 土壤进行稳定时,需要控制 pH 在 4.5~8.5 之间. 硫化物主要通过 As、Zn、Cd 形成螯合物,或与 Fe、As 形成共沉淀物质,如三硫化二砷 (As_2S_3) 或硫铁化砷 (AsFeS)^[22] 达到稳定金属的目的. 另外,本实验的研究表明有

机稳定剂(除有机硫外)对 As 的稳定均具有负面影响,主要原因在于有机稳定剂的引入提高了土壤中有机成分的含量,而很多研究表明土壤中的有机成分会与 As 形成竞争吸附,从而占据 As 原先在矿物表面的吸附点,提高 As 的浸出浓度,因此绝大部分有机稳定剂(含硫物质除外)并不适合用作含 As 土壤的稳定.

3.2 协同机制

鉴于上述分析,单一的试剂并不能满足多种尤其是两种不同类型的重金属的稳定需求. 不少稳定剂相互搭配使用可以提高整体金属的稳定效率,这种作用为协同增效作用. 考虑到亚铁会引起土壤酸化,常加入含钙物质以适当提高土壤 pH,这样可以使 3 种重金属 As、Cd 和 Zn 的稳定效率更加均匀并提高整体稳定效果. 实际钙铁复配不仅能改善酸性土壤,Warren 等^[33]观察到钙铁复配相比单纯钙盐能够降低其它几种阳离子如铜、锌的水溶性,此规律与本实验所得到的钙铁复配强化 Cd、Zn 稳定效果的结果一致. 有机硫与亚铁间也存在协同机制,主要原因在于有机硫与亚铁离子形成金属螯合物,该螯合物保留了亚铁离子在稳定 As 的效果,同时可以避免土壤出现酸化现象,因此降低了铁盐稳定过程中对 Cd、Zn 带来的负面作用,由于有机硫本身是一种有效的稳定剂,因此有机硫亚铁组合可以最大限度对 As、Cd 和 Zn 进行稳定.

3.3 土壤稳定与重金属形态变化

从形态测试结果看出,稳定剂能够降低重金属浸出浓度的主要原因是将土壤中污染物从可交换态转变为其它形态,从而降低了金属离子的流动性. 对于无机组合主要将可交换态转化为还原态,还原态主要包括 Fe-Mn 氧化物结合态,在还原条件下这部分重金属易于被铁锰氧化物解吸而进入土壤溶液,因而具有较高的生物有效性和迁移能力^[34,35]. 有机物稳定配方可以提高氧化态的比例,可氧化态包括有机物及一些易氧化的硫化物结合态,在氧化条件下具有较高的生物活性和可移动性. 因此,含有机物的试剂相比无机组合可以更大程度降低金属离子的活性,降低污染物在土壤中的流动能力.

4 结论

(1)无机稳定剂对砷污染土壤的稳定更具有优势,大部分有机试剂(含硫试剂除外)均对土壤中砷的稳定存在负面影响,所有试剂中综合稳定效率(5%投加量)高低排序为氧化钙>硫化钠>有机硫>壳聚糖>硫酸亚铁>二乙基二硫代氨基甲酸钠,其中硫酸亚铁对砷有专属稳定作用(5%投加量时对砷稳定效率达 90.72%).

(2)由于类金属砷在土壤中的存在形态与镉、锌存在差异,选择复合试剂对含砷污染土壤进行稳定相比单一试剂具有明显优势:采用铁钙复配(3%硫酸亚铁+5%氧化钙)对 3 种金属的稳定率为 81.7%、97.2%、68.2%,而采用有机硫亚铁复配试剂(3%硫酸亚铁+5%有机硫)对 3 种金属的稳定率达到 76.6%、95.7%、93.8%. 在稳定多种类型重金属时,除了考虑选择不同配方,还需考虑其它一些因素如土壤 pH、有机组分等在均衡污染物去除中的影响.

(3)土壤中重金属的形态从可交换态转变为其它形态是重金属得以稳定的主要原因,且重金属稳定效率与形态转变程度间有正相关关系. 无机复合稳定剂将可交换态转变为还原态,有机复合稳定剂将可交换态转变为还原态与氧化态,因此经有机稳定剂稳定的土壤重金属更加稳定. 所有经稳定的土壤中重金属残渣态没有明显增加,这说明化学稳定法对于稳定土壤中的重金属仍然不够彻底,经稳定的土壤重金属仍然有向环境中释放的风险,因此固化稳定化技术需要与其它配套措施共同开展以尽量降低风险.

参考文献:

- [1] 赵其国, 黄国勤, 钱海燕. 生态农业与食品安全[J]. 土壤学报, 2007, **44**(6): 1127-1134.
- [2] 郭观林, 周启星, 李秀颖. 重金属污染土壤原位化学固定修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2005, **16**(10): 1990-1996.
- [3] 甄树聪, 杨建明, 董晓慧, 等. 磷酸钾镁胶结材料固化/稳定化重金属污染土壤的研究[J]. 安徽农业科学, 2011, **39**(35): 21722-21725.
- [4] Bolan N S, Adriano D C, Duraisamy P, *et al.* Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of phosphate addition[J]. Plant and Soil, 2003, **250**(1): 83-94.
- [5] Friesl-Hanl W, Platzer K, Horak O, *et al.* Immobilising of Cd, Pb and Zn contaminated arable soils close to former Pb/Zn smelter: field study in Austria over 5 years[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2009, **31**(5): 581-594.
- [6] 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.
- [7] Lee S H, Lee J S, Choi Y J, *et al.* In situ stabilization of cadmium-, lead and zinc-contaminated soil using various amendments[J]. Chemosphere, 2009, **77**(8): 1069-1075.
- [8] Miretzky P, Fernandez-Cirelli A. Phosphates for Pb immobilization in soils: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2008, **6**(3): 121-133.
- [9] Conder J M, Lanno R P, Basta N T. Assessment of metal availability in smelter soil using earthworms and chemical extractions[J]. Journal of Environmental Quality, 2001, **30**(4): 1231-1237.
- [10] Hettiarachchi G M, Pierzynski G M. Soil lead bioavailability and in situ remediation of lead-contaminated soils: a review[J]. Environmental Progress, 2004, **23**(1): 78-93.
- [11] Lestan D, Luo C, Li X. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soil: a review[J]. Environmental Pollution, 2008, **153**(1): 3-13.
- [12] Qian G R, Zhang H H, Zhang X L, *et al.* Modification of MSW fly ash by anionic chelating surfactant[J]. Journal of Hazardous Material, 2005, **121**(1-3): 251-258.
- [13] 任启生, 宋新荣, 李健青. 一种含有壳聚糖衍生物的重金属螯合剂组合物[P]. 中国专利: CN03178585, 2004-05-12.
- [14] Toshio H. Stabilization treatment method for heavy method in fly ash[P]. 日本专利: JP2004202407, 2004-07-22.
- [15] Janusa M A, Champagne C A, Fauguy J C, *et al.* Solidification stabilization of lead with the aid of bagasse as an additive to Portland cement[J]. Microchemical Journal, 1998, **65**(3): 255-259.
- [16] 缪德仁. 重金属复合污染土壤原位化学稳定化试验研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2010, 86-88.
- [17] Castaldi P, Santona L, Melis P. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth[J]. Chemosphere, 2005, **60**(3): 365-371.
- [18] Tica D, Udovic M, Lestan D. Immobilization of potentially toxic

- metals using different soil amendments[J]. *Chemosphere*, 2011, **85**(4): 577-583.
- [19] Houben D, Pircar J, Sonnet P. Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effects on metal leaching and phytoavailability[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, **123**: 87-94.
- [20] Leupin O X, Hug S J. Oxidation and removal of arsenic (Ⅲ) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron[J]. *Water Research*, 2005, **39**(9): 1729-1740.
- [21] Garcia-Sanchez A, Alvarez-Ayuso E, Rodriguez-Martin F. Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilisation in two polluted mining soils[J]. *Clay Minerals*, 2002, **37**(1): 187-194.
- [22] Porter S K, Scheckel K G, Impellitteri C A, *et al.* Toxic metals in the environment: thermodynamic considerations for possible immobilisation strategies for Pb, Cd, As, and Hg. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2004, **34**(6): 495-604.
- [23] Brown S, Christensen B, Lombi E, *et al.* An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ[J]. *Environmental Pollution*, 2005, **138**(1): 34-45.
- [24] 胡天觉, 曾光明, 陈维平, 等. 选择性高分子离子交换树脂处理含砷废水[J]. *湖南大学学报*, 1998, **25**(6): 75-80.
- [25] Hartley W, Edwards R, Lepp N W. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests[J]. *Environmental Pollution*, 2004, **131**(3): 495-504.
- [26] Mench M, Bussiere S, Boisson J, *et al.* Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after *in situ* treatments[J]. *Plant and Soil*, 2003, **249**(1): 187-202.
- [27] Shiralipour A, Ma L, Cao R. Effects of compost on arsenic leachability in soils and arsenic uptake by a fern [R]. Florida Centre for Solid Hazardous Waste Management, State University System of Florida, Gainesville, Florida, 2002, 02-04.
- [28] Grafe M, Eick M J, Grossl P R, *et al.* Adsorption of arsenate and arsenite on ferrihydrite in the presence and absence of dissolved organic carbon[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, **31**(4): 1115-1123.
- [29] Moore T J, Rightmire C M, Vempati R K. Ferrous iron treatment of soils contaminated with arsenic-containing wood-preserving solution[J]. *Soil & Sediment Contamination*, 2000, **9**(4): 375-405.
- [30] Kim J Y, Davis A P, Kim K W. Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(1): 189-195.
- [31] Seaman J C, Hutchison J M, Jackson B P, *et al.* In situ treatment of metals in contaminated soils with phytate [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, **32**(1): 153-161.
- [32] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, *et al.* Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, **436**(2): 309-323.
- [33] Warren G P, Alloway B J. Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, **32**(3): 767-772.
- [34] Manning B A, Fendorf S E, Bostick B, *et al.* Arsenic (Ⅲ) oxidation and arsenic (V) adsorption reactions on synthetic birnessite[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(5): 976-981.
- [35] Foster A L, Brown Jr G E, Parks G A. X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(Ⅳ) sorption complexes on hydrous Mn oxides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, **67**(11): 1937-1953.

CONTENTS

PUF Passive Air Sampling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmosphere of the Yangtze River Delta, China: Spatio-Temporal Distribution and Potential Sources	ZHANG Li-fei, YANG Wen-long, DONG Liang, <i>et al.</i> (3339)
Quantitative Analysis of Nitrate in Atmospheric Particulates PM _{2.5} with Fourier Transform Infrared Spectroscopy	LIU Na, WEI Xiu-li, GAO Min-guang, <i>et al.</i> (3347)
Study on Contribution Factor to Atmospheric ·OH by O ₃ , HONO, HCHO and H ₂ O ₂ in Spring at Mangdang Mountain, Fujian Province	LIU Hao, WANG Hui-xiang (3352)
A Review on Current Situations of Steroid Estrogen in the Water System	DU Shao-ting, JIN Chong-wei, LIU Yue (3358)
A Study on the Veterinary Antibiotics Contamination in Groundwater of Jiaxing	LÜ Xing, YU Wei-juan, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3368)
Contamination Characteristics of Short-Chain Chlorinated Paraffins in Edible Fish of Shanghai	JIANG Guo, CHEN Lai-guo, HE Qiu-sheng, <i>et al.</i> (3374)
Detection of Endotoxin Activity in Water Environment and Analysis of Influence Factors for TAL Assay	ZHANG Can, LIU Wen-jun, ZHANG Ming-lu, <i>et al.</i> (3381)
Cellular Response of Freshwater Green Algae to the Toxicity of Tetracycline Antibiotics	XU Dong-mei, WANG Yan-hua, RAO Gui-wei (3386)
Illumination's Effect on the Growth and Nitrate Reductase Activity of Typical Red-Tide Algae in the East China Sea	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, DING Yan-yan, <i>et al.</i> (3391)
Compare the Growth of <i>Enteromorpha prolifera</i> Under Different Nutrient Conditions	PANG Qiu-ting, LI Feng, LIU Xiang-qing, <i>et al.</i> (3398)
Phytoplankton Pigment Patterns and Community Structure in the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	LAI Jun-xiang, YU Zhi-ming, SONG Xiu-xian, <i>et al.</i> (3405)
Genetic Diversity of Picoeukaryotic Phytoplankton in the Lakes Along the Middle-lower Reaches of the Yangtze River	LI Sheng-nan, SHI Xiao-li, XIE Wei-wei, <i>et al.</i> (3416)
Studies on Seasonal Variation and Sources of Nitrogen and Phosphorus in a Canyon Reservoir Used as Water Source	HUANG Ting-lin, QIN Chang-hai, LI Xuan (3423)
Characteristics of Sediment Phosphorus in the Jiulong River-Reservoir System and Its Ecological Significance	LU Ting, CHEN Neng-wang, CHEN Zhu-hong, <i>et al.</i> (3430)
Variation of Nitrogen During the High Suspended Sediments Concentration Water Supply in an Artificial Shallow Lake	CHEN You-yuan, SHEN Yu, YANG Shi-ying (3437)
Limestone and Pyrite-Limestone Constructed Wetlands for Treating River Water	ZHANG Jing, LI Rui-hua, LI Jie, <i>et al.</i> (3445)
Dynamics of Carbon, Nitrogen and Phosphorus Storage of Three Dominant Marsh Plants in Hangzhou Bay Coastal Wetland	SHAO Xue-xin, LI Wen-hua, WU Ming, <i>et al.</i> (3451)
Dissolved Organic Matter Release of <i>Zizania caduciflora</i> and <i>Phragmites australis</i> from Lake Dianchi	XIE Li, YANG Hao, QU Xiao-xia, <i>et al.</i> (3458)
Influence of Tap Water Treatment on Perfluorinated Compounds Residue in the Dissolved Phase	ZHANG Hong, CHEN Qing-wu, WANG Xin-xuan, <i>et al.</i> (3467)
Study on Chlorinated Disinfection Byproducts and the Relevant Health Risk in Tap Water of J City	LI Xiao-ling, LIU Rui, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3474)
Effect of the Change in Sulphate and Dissolved Oxygen Mass Concentration on Metal Release in Old Cast Iron Distribution Pipes	WU Yong-li, SHI Bao-you, SUN Hui-fang, <i>et al.</i> (3480)
Research on Low-level Hg(II) Removal from Water by the Heavy Metal Capturing Agent	HU Yun-jun, SHENG Tian-tian, XUE Xiao-qin, <i>et al.</i> (3486)
Coagulation Characteristics of Polyferric Chloride-Poly (Epichlorohydrin-Dimethylamine) Composite Flocculant for Simulated Water Treatment	LIU Xin-xin, YANG Zhong-lian, GAO Bao-yu, <i>et al.</i> (3493)
Microstructure Morphology and Flocculation Mechanism of the Decolorizing Flocculant Poly-aluminum(III)-magnesium(II)-sulfate	SANG Yi-min, CHANG Xue-hong, CHE Yue, <i>et al.</i> (3502)
Efficient Degradation of Tetrabromobisphenol A in Water by Co-doped BiFeO ₃	OUYANG Lei, DING Yao-bin, ZHU Li-hua, <i>et al.</i> (3507)
Preparation Bimetallic Heterogeneous Fenton-Like Catalyst as Sepiolite Supported and Its Surface Chemical Characterization	SU Cheng-yuan, LI Wei-guang, LIU Xing-zhe, <i>et al.</i> (3513)
Nitrite Denitrification Characteristics with Redox Mediator	ZHAO Li-jun, MA Zhi-yuan, GUO Yan-kai, <i>et al.</i> (3520)
Advanced Nitrogen Removal Using Innovative Denitrification Biofilter with Sustained-Release Carbon Source Material	TANG Lei, LI Peng, ZUO Jian-e, <i>et al.</i> (3526)
N ₂ O Production in Nitrogen Removal by Micro-expansion of Granular Sludge	CHEN Li-li, GAO Da-wen (3532)
Sludge Dewaterability with Combined Conditioning Using Fenton's Reagent and CPAM	MA Jun-wei, LIU Jie-wei, CAO Rui, <i>et al.</i> (3538)
Kinetic Characteristics of High-rate ANAMMOX Granules	TANG Chong-jian, XIONG Lei, WANG Yun-yan, <i>et al.</i> (3544)
Monitoring Nitrogen Deposition on Temperate Grassland in Inner Mongolia	ZHANG Ju, KANG Rong-hua, HUANG Bin, <i>et al.</i> (3552)
Non-Point Loads of Soluble Cadmium by <i>in situ</i> Field Experiment with Different Landuses, in Central Hunan Province Mining Area	LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, CHEN Zhe, <i>et al.</i> (3557)
Heavy Metal Speciation and Stability in the Sediment of Lihu Lake	WANG Shu-hang, WANG Wen-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3562)
Analysis and Evaluation of Heavy Metals Along the Chaohe River in Miyun County	YU Yang, GAO Hong-chao, MA Jun-hua, <i>et al.</i> (3572)
Magnetic Properties of Topsoils in Typical Industrial Belt Along the Yellow River in Arid Regions in Northwest China and Their Environmental Significance	XU Shu-jing, ZHANG Ying, YU Ye, <i>et al.</i> (3578)
Study on Composite Stabilization of Arsenic (As) Contaminated Soil	WANG Hao, PAN Li-xiang, ZHANG Xiang-yu, <i>et al.</i> (3587)
Heavy Metal Contents and Enrichment Characteristics of Dominant Plants in a Lead-Zinc Tailings in Xiashuiwan of Hunan Province	HE Dong, QIU Bo, PENG Jin-hui, <i>et al.</i> (3595)
Comparison of Soil Fertility Among Open-pit Mine Reclaimed Lands in Antaibao Regenerated with Different Vegetation Types	WANG Xiang, LI Jin-chuan, YUE Xiang-yi, <i>et al.</i> (3601)
Biodegradation of Triphenyltin and Its Effect on <i>Klebsiella pneumoniae</i>	YE Jin-shao, TIAN Yun, YIN Hua, <i>et al.</i> (3607)
Isolation and Degradation Characteristics of Dichloromethane-Degradation Bacterial Strain by <i>Methylobacterium rhodesianum</i> H13	LIU Hong-xia, ZHU Run-ye, OUYANG Du-juan, <i>et al.</i> (3613)
Effect of Different Primers on Microbial Community of Activated Sludge	XU Ai-ling, WU Deng-deng, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i> (3620)
Reaction of SO ₂ over CaAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites Samples	CAO Lin, WANG Hai-lin, XIE Qiang (3627)
Optimization for MSW Logistics of New Xicheng and New Dongcheng Districts in Beijing Based on the Maximum Capacity of Transfer Stations	YUAN Jing, Li Guo-xue, ZHANG Hong-yu, LUO Yi-ming, <i>et al.</i> (3633)
Application of Multiple Lines of Evidence Analysis Technology in the Assessment of Sites Contaminated by Heavy Metals	JIANG Lin, ZHONG Mao-sheng, ZHU Xiao-ying, <i>et al.</i> (3641)
Heavy Metals and Their Sources in Outdoor Settled Dusts in Different Function Areas of Cities	LI Xiao-yan, LIU Yan-qing (3648)
Study on Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Soil Heavy Metals in the Yellow River Beach Region in Kaifeng City	ZHANG Peng-yang, QIN Ming-zhou, YAN Jiang-hong, <i>et al.</i> (3654)
Study on Pollution Evaluation of Heavy Metal in Surface Soil of the Original Site of Qingdao North Station	ZHU Lei, JIA Yong-gang, PAN Yu-ying (3663)
Distribution Characteristics and Ecological Risk of Pb in Soils at a Lead Battery Plant	ZHENG Li-bao, CHEN Wei-ping, JIAO Wei-tao, <i>et al.</i> (3669)
Effect of Lead on Soil Quality and Human Health Around a Lead Smeltery	ZHOU Xiao-yong, LEI Mei, YANG Jun, <i>et al.</i> (3675)
Distribution Characteristics of Lead in Different Particle Size Fractions of Surface Soil of a Lead-acid Battery Factory Contaminated Site	YUE Xi, SUN Ti-chang, HUANG Jin-lou (3679)
Research on the Application of <i>In-situ</i> Biological Stabilization Solidification Technology in Chromium Contaminated Site Management	ZHANG Jian-rong, LI Juan, XU Wei (3684)
Research on the Effect and Technique of Remediation for Multi-Metal Contaminated Tailing Soils	ZHU Guang-xu, GUO Qing-jun, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (3690)
Analysis of Washing Efficiency and Change in Lead Speciation in Lead-contaminated Soil of a Battery Factory	REN Bei, HUANG Jin-lou, MIAO Ming-sheng (3697)
Remediation Efficiency of Lead-Contaminated Soil at an Industrial Site by Ultrasonic-assisted Chemical Extraction	WANG Xin-jie, HUANG Jin-lou, LIU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (3704)
Parameters Optimization and Cleaning Efficiency Evaluation of Attrition Scrubbing Remediation of Pb-Contaminated Soil	YANG Wen, HUANG Jin-lou, PENG Hui-qing, <i>et al.</i> (3709)
Adsorption of Cd ²⁺ on Biochar from Aqueous Solution	GUO Wen-juan, LIANG Xue-feng, LIN Da-song, <i>et al.</i> (3716)
Effect of Inorganic Amendments on the Stabilization of Heavy Metals in Contaminated Soils	CAO Meng-hua, ZHU Xi, LIU Huang-cheng, <i>et al.</i> (3722)

《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)

2013年9月15日 34卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 9 Sep. 15, 2013

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

国内外公开发行人