

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第8期

Vol.35 No.8

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

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

EDTA与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤效果研究

尹雪, 陈家军*, 蔡文敏

(北京师范大学环境学院, 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100875)

摘要: 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)和柠檬酸是土壤重金属污染洗涤修复中最常用的洗涤剂, 现以某化工场多种重金属污染土壤为对象, 开展室内搅拌实验考察EDTA与柠檬酸复配对As、Cd、Cu及Pb的洗脱效果和最佳洗涤条件下重金属形态变化。结果表明, 在最佳复配比(EDTA与柠檬酸的摩尔比为1:1)条件下, 当混合液pH为3、洗涤时间为30 min、搅拌强度为150 r·min⁻¹和液固比为5:1时, As、Cd、Cu及Pb去除率可达11.72%、43.39%、24.36%和27.17%。洗涤后, 酸溶解态As、Cu浓度增加, 相应提高了其有效态所占比例。铁锰氧化态Cu对浓度的削减贡献最大。Cd的酸溶解态、铁锰氧化态、氧化物结合态所占比例均有所降低。洗涤修复后重金属形态变化会带来一定环境风险, 实际工程应用中应充分考虑。

关键词: 土壤洗涤; 重金属; EDTA; 柠檬酸; 复配; 形态

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)08-3096-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.08.037

Evaluation of Compounding EDTA and Citric Acid on Remediation of Heavy Metals Contaminated Soil

YIN Xue, CHEN Jia-jun, CAI Wen-min

(Key Laboratory of Water and Sediment Sciences of Ministry of Education, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: As commonly used eluents, Na₂EDTA (EDTA) and citric acid (CA) have been widely applied in remediation of soil contaminated by heavy metals. In order to evaluate the removal of arsenic, cadmium, copper, and lead in the contaminated soil collected in a chemical plant by compounding EDTA and CA, a series of stirring experiments were conducted. Furthermore, the changes in speciation distribution of heavy metals before and after washing were studied. The results showed that, adopting the optimal molar ratio of EDTA/CA (1:1), when the pH of the solution was 3, the stirring time was 30 min, the stirring rate was 150 r·min⁻¹ and the L/S was 5:1, the removal rates of arsenic, cadmium, copper and lead could reach 11.72%, 43.39%, 24.36% and 27.17%, respectively. And it was found that after washing, for arsenic and copper, the content of acid dissolved fraction rose which increased the percentage of available contents. Fe-Mn oxide fraction mainly contributed to the removal of copper. As for cadmium, the percentages of acid dissolved fraction, Fe-Mn oxide fraction and organic fraction also decreased. In practical projects, speciation changes would pose certain environmental risk after soil washing, which should be taken into consideration.

Key words: soil washing; heavy metals; EDTA; citric acid; compound; speciation

土壤是人类社会赖以生存的基础,也是生态环境重要组成部分。随着工矿业的发展以及农药的滥用,大量外源重金属进入土壤,造成严重的土壤重金属污染。一方面重金属污染使土壤质量下降,自净能力退化,并且在土壤中不易被淋滤,不能被微生物分解,有些重金属元素还可以在土壤中转化为毒性更大的化合物;另一方面造成农作物减产降质,在遭受污染的土壤中种植农产品或是用遭受污染的地表水灌溉农产品,能使农产品吸收大量有毒、有害物质,并通过食品链危害人体健康^[1-6]。因此,土壤重金属污染治理迫在眉睫。

土壤洗涤是应用较为广泛的一种修复技术,即用洗涤溶液通过一定机械方式使吸附于土壤颗粒上的重金属形成溶解性的金属离子或者络合物,然后

收集洗涤液回收重金属^[7,8]。洗涤修复成功的关键是洗涤剂的选择,乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA,简称EDTA)作为一种人工螯合剂,对大多数重金属均有较好的螯合作用^[9-11]。柠檬酸作为低分子量有机酸的一种,不仅本身可生物降解,而且对土壤中重金属的解吸具有明显的促进作用^[12,13]。

研究表明依靠单一洗涤剂无法有效解决实际场地中多种重金属污染问题。目前就不同类型洗涤剂与EDTA混配研究较多,常见的混配剂有无机盐、

收稿日期: 2013-12-10; 修订日期: 2014-02-28

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20120003110033)

作者简介: 尹雪(1989~),女,硕士,主要研究方向为土壤重金属污染修复, E-mail: yx221@mail.bnu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: chenjiajun@bnu.edu.cn

表面活性剂等. Yuan 等^[14]研究表明, 0.005 mol·L⁻¹ EDTA 和 0.015 mol·L⁻¹ TX-100 混配洗涤受 HCB 与 Zn 污染的沉积物, Zn 的去除率可达 30%. Chaiyaraksa 等^[15]采用 0.1 mol·L⁻¹ Na₂S₂O₅ 和 0.01 mol·L⁻¹ EDTA 混合溶液洗涤修复受 Cd 污染的土壤和河流底泥, 在固液比为 1:2.5 时洗脱效果最佳. 涂剑成等^[16]将 0.01 mol·L⁻¹ 的草酸和 0.075 mol·L⁻¹ EDTA 混配, 再辅以超声波辐射浸提城市污泥中 Cu、Zn、Cr 和 Ni 的效果显著. 目前, 对 EDTA 和柠檬酸与其他类型洗涤剂混配修复重金属污染的研究较多, 将两者进行复配并探究复对比对洗脱效果影响的研究较少. 本实验以某化工厂重金属污染场地土壤为研究对象, 比较 EDTA 与柠檬酸不同复

对比对重金属的去除效果, 分析最优参数条件下复配洗涤修复对重金属形态分布的影响, 综合评估土壤洗涤效果, 以期能为洗涤修复技术的推广提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 供试土样

供试土样来自我国东北某市的废弃化工场地, 主要受 As、Cd、Cu 和 Pb 污染. 将土壤样品室温风干、粉碎, 并过 2 mm 孔径筛, 阴凉贮存以备. 另取自然风干土样, 用玛瑙研钵碾磨, 过 0.15 mm 孔径筛后用于重金属形态和全量分析. 测定得到供试土样基本理化性质和重金属浓度如表 1 所示.

表 1 供试土样基本理化性质及重金属浓度

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soil and heavy metal content									
土壤类型	土壤密度 /g·cm ⁻³	质量含水率 /%	pH	阳离子交换量 /cmol·kg ⁻¹	TOC /g·kg ⁻¹	As /μg·g ⁻¹	Cd /μg·g ⁻¹	Cu /μg·g ⁻¹	Pb /μg·g ⁻¹
砾砂	2.52	13.57	8.24	3.42	12.1	299	3.35	535	614

1.2 实验方法

1.2.1 洗涤剂复配实验

在室温下, 称取 8 g 土样置于一系列 100 mL 玻璃锥形瓶中, Na₂EDTA (AR, 广州西陇化工股份有限公司, EDTA) 与柠檬酸 (AR, 广州西陇化工股份有限公司) 浓度均为 75 mmol·L⁻¹, 液固比 10:1, 控制 EDTA 与柠檬酸投加比为 1:9、3:7、5:5、7:3、9:1, 另设两组分别加入等量的 EDTA 和柠檬酸溶液作为对照, 利用六联搅拌器 (JJ-4A, 金坛市佳美仪器有限公司) 在搅拌强度为 200 r·min⁻¹, 搅拌时间为 30 min 条件下进行搅拌洗涤实验, 得到的洗涤液以 5 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 过 0.45 μm 膜分离提取液, 贮存在含有硝酸洗涤的聚乙烯瓶中. 采用 ICP-AES (Optima 7000DV, 美国) 测定提取液中重金属含量. 本实验中所有的样品均采用 3 个平行样取平均值.

1.2.2 参数优选实验

pH: 在室温下, 称取 8 g 土样置于一系列 100 mL 玻璃锥形瓶中, EDTA 与柠檬酸的浓度仍为 75 mmol·L⁻¹, 复配比选取上一步中得到的最优值, pH 采用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 和 NaOH 调整为 3、4、5、6、7, 在液固比 10:1、搅拌强度为 200 r·min⁻¹ 的条件下搅拌洗涤 30 min. 将得到的洗涤液以 5 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 过 0.45 μm 膜分离提取液, 贮存在含有硝酸洗涤的聚乙烯瓶中. 采用 ICP-AES 测定提取液中重金属含量. 本实验中所有的样品均采

用 3 个平行样取平均值.

搅拌时间: EDTA 与柠檬酸混合溶液的 pH 选取上一步的最优值. 振荡时间分别设定为 10、20、30、60、120 min, 其他实验条件相同.

搅拌强度: EDTA 与柠檬酸混合溶液搅拌洗涤时间选取上一步的最优值. 搅拌强度分别设定为 50、100、150、200、250 r·min⁻¹, 其他实验条件相同.

液固比: 搅拌强度采取上一步得到的最优值. 液固比分别采用 5:1、7.5:1、10:1、12.5:1、15:1, 并对应加入不同数量的 EDTA 与柠檬酸的混合溶液, 其他实验条件相同. 采用去离子水将洗脱过的土样冲洗 3 次并离心分离, 烘干以备重金属形态测试使用. 受试土样中 4 种重金属污染物的形态提取方法参照 BCR 法^[17].

2 结果与讨论

2.1 复对比对重金属去除率的影响

EDTA 和柠檬酸在不同复配比条件下 4 种重金属去除率变化情况如图 1 所示.

结合图 1, As、Cu 和 Pb 的去除率在 EDTA 与柠檬酸的复配比为 5:5 时达到最大, 分别为 14.11%、19.97% 和 21.99%. As 的去除率维持在 10% ~ 15%, 复配比变化对其影响不明显, 由于 As 是一种类金属, 在土壤中常以氧化物酸根离子形式存在, 一般的整合型洗涤剂对其去除效果较差^[18, 19]. Cu 和

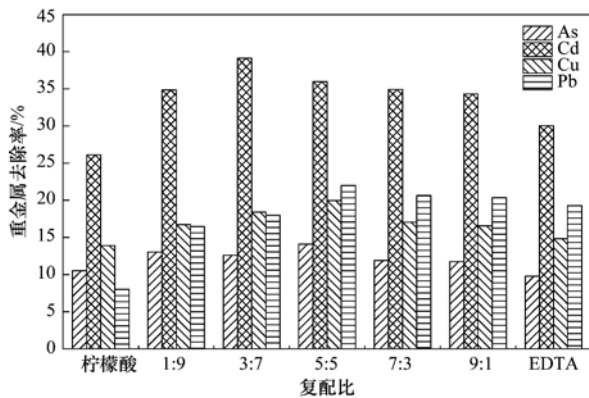


图1 EDTA与柠檬酸复比对重金属去除率的影响

Fig. 1 Effect of compound ratio of EDTA/citric acid on heavy metal removal rate

Pb在复配比小于5:5时,随着复配比的升高均增大,由于EDTA与重金属的稳定系数高于柠檬酸根离子,随着EDTA比例增大而去除率相应提高.随着复配比的增大,Pb去除率变化不显著,Cu去除率有所下降,这可能与溶液pH值逐渐升高,酸解作用减弱而无法有效促进重金属离子的解吸有关^[20].一般而言,Cd在土壤中多呈交换吸附态,与其他重金属相比有较强的迁移转化性^[21, 22],因而能实现较高的去除率. Cd去除率在复配比为3:7时为39.13%,较之EDTA提高了9.1%. 实验发现复配比从1:9

变化至9:1,混合溶液的pH由2.73逐渐升至3.79,而EDTA溶液的pH为4.6.可见复配体系中柠檬酸的加入一方面强化酸解作用,促使重金属充分解吸而提高EDTA对目标重金属离子捕获率^[23];另一方面柠檬酸根离子本身对重金属也有较好的络合作用^[24],故4种重金属的去除率均得到提升.综合考虑,选取5:5即1:1作为EDTA与柠檬酸的最佳复配比.

2.2 洗涤条件对重金属去除率的影响

2.2.1 pH

洗涤液的pH通过影响土壤颗粒表面电荷性质和重金属的吸附状态进而影响其去除率^[25],因此洗涤液的pH值直接影响到洗涤效果的优劣.结合图2(a)可以看出,4种重金属去除率随pH增加而减小,其变化的趋势一致,在pH为3时最大其后逐步降低,说明此时酸解反应主要影响重金属的解吸,这也与复配实验结果一致.复配体系先通过酸解作用促进4种金属离子向液相中转移,再通过螯合作用将其固定^[26],而不同类别重金属的去除率随pH增加其变化的梯度无明显差异性,可见溶液的pH直接关系到螯合作用进行程度以及重金属的洗脱进而决定了重金属的去除率.本研究选取pH=3为最优条件.

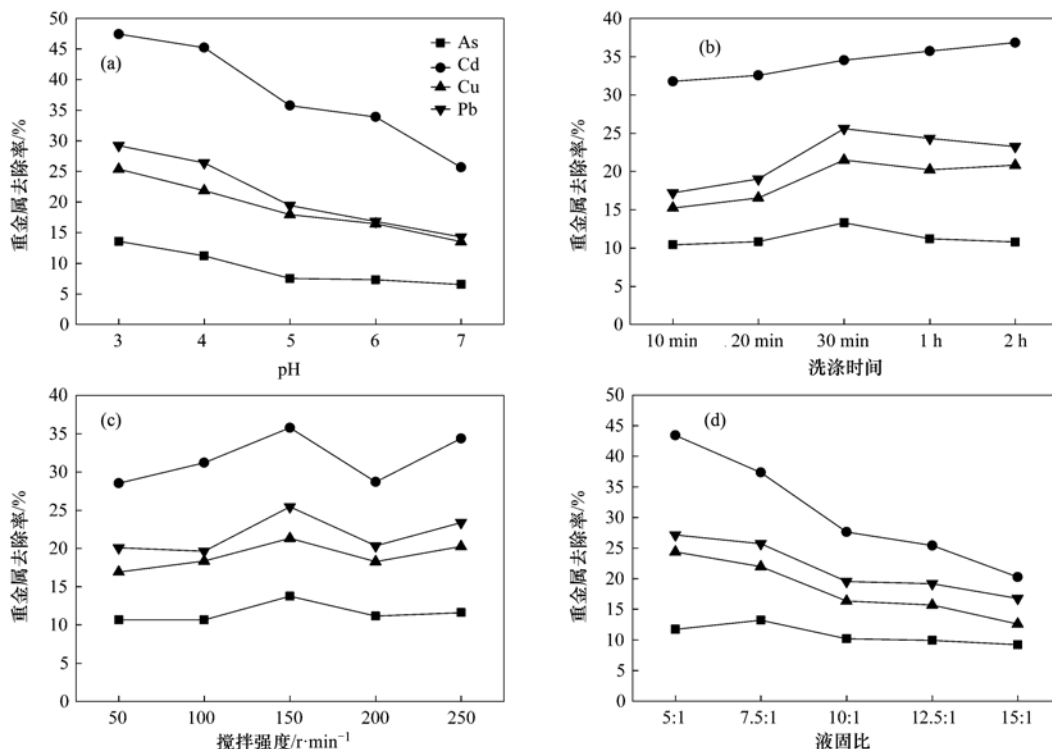


图2 洗涤条件对重金属去除率的影响

Fig. 2 Effect of washing factors on heavy metal removal rate

2.2.2 洗涤时间

洗涤时间在一定程度上决定了重金属解吸反应进行的程度,也就影响重金属的洗脱效果^[27]. 由图 2(b)可以看出,As、Cu 和 Pb 的去除率在初始阶段,随着搅拌时间的延长而增加,并在 30 min 处达到最大,而后搅拌时间越长去除率反而有所降低. 而 Cd 的去除率随着时间的增加而升高,在搅拌时间为 2 h 时达到最大. 对于 As、Cu 和 Pb 来说,搅拌时间为 30 min 时其解吸已较充分,随着时间的延长,溶液中重金属与土壤颗粒的再吸附作用占主导,去除率有所降低^[28]. Cd 在 30 min 后去除率的增长也趋于平缓,因此,本研究选取 30 min 为最优条件.

2.2.3 搅拌强度

较之振荡洗涤,搅拌洗涤能在搅拌桨快速转动作用下产生较强的剪切力,促使土壤颗粒均匀分散在溶液中,为重金属的解吸提供便利,同时搅拌洗涤的条件也更贴近于实际土壤洗涤工程的工艺条件. 如图 2(c)所示,4 种重金属去除率随搅拌强度的变化规律基本一致,随着转速的提高,去除率相应增加,并且峰值出现在 150 r·min⁻¹处. 而当转速继续增大,可能由于高转速反而减弱了颗粒之间相对

摩擦运动,使去除率较之峰值均有一定程度的降低,同时高转速也增加了工程运行的能耗与成本^[29],因此选用 150 r·min⁻¹作为最佳参数.

2.2.4 液固比

液固比直接关系到洗涤废液的数量以及后续处理费用等问题,在洗涤修复工艺中常涉及^[30]. 选取合适的液固比对控制洗涤修复成本至关重要. 由图 2(d)可以看出,As 的去除率峰值出现在液固比为 7.5:1 并与 5:1 处接近,分别为 13.21% 和 11.72%. Cd、Cu 和 Pb 的洗脱率随着液固比的增大而降低,在液固比为 5:1 时去达到峰值,分别为 43.39%、24.36% 和 27.17%. 理论上来说液固比越大意味土壤接触更多的洗涤剂,去除率应该逐渐增大,但由于固定于土壤晶体结构中的重金属较难被释放^[31],洗脱率就维持在某一水平,不再进一步增加. 综合 4 种重金属洗脱效果,本研究选取 5:1 为液固比取值.

2.3 复配洗涤对重金属形态的影响

在最优洗涤参数条件下,经过复配体系(EDTA 与柠檬酸的摩尔比为 1:1)的洗涤,4 种重金属各个形态含量变化如表 2 和图 3 所示.

表 2 洗涤前后重金属形态含量对比/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Table 2 Comparison of fractions of heavy metals before and after washed/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

重金属种类	项目	酸溶解态	铁锰氧化态	有机结合态	残渣态	全量
As	洗涤前	12.33	73.36	2.05	211.27	299.01
	洗涤后	28.99	64.33	4.77	165.86	263.95
Cd	洗涤前	0.92	1.03	0.32	1.08	3.35
	洗涤后	0.43	0.31	0.13	1.03	1.90
Cu	洗涤前	24.42	156.97	28.30	325.34	535.03
	洗涤后	57.47	67.06	15.90	264.24	404.67
Pb	洗涤前	6.04	291.42	11.73	304.83	614.02
	洗涤后	69.50	137.11	8.95	231.63	447.19

由表 2 可知,经过复配体系的洗涤修复,4 种重金属各种形态含量增减不一但全量均有所下降,即每种重金属都得到一定程度的去除. Cd 的各个形态均得到有效的削减,贡献最大的是铁锰氧化态,含量降低了 0.72 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,而 As、Cu 和 Pb 的酸溶解态与 As 的有机结合态含量均有所升高,这说明洗脱不仅是重金属污染的去除过程,同时也存在重金属形态之间的转化. As 的去除主要来自于残渣态,浓度降低了 45.41 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 对于 Cu 和 Pb 的洗脱贡献率最大的是铁锰氧化物结合态,与原土相比浓度分别降低了 89.91 和 154.31 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

图 3 对洗涤前后重金属形态分布比例进行了对

比. 较之原土,As 和 Pb 的情况相似,在洗涤后有效态比例升高,贡献主要来自酸溶解态. 由于洗涤剂对土壤重金属具有一定的活化作用,能促进较为稳定的重金属离子向不稳定的形态转化,因而对重金属的去除效果显著,相应也会提高较不稳定形态的比例. 而酸溶解态具有较强的移动性,这无疑会对生态环境造成一定威胁^[32]. Cd 经过洗涤处理后,不仅酸溶解态、铁锰氧化态、氧化物结合态浓度降低,有效态比例均得到有效削减. Cu 的有效态比例略低于原土,铁锰氧化态比例得到显著削减,但是酸溶解态比例有所增加. 工程应用中应充分注意到洗涤修复后重金属形态的变化以及带来的后续环境影响.

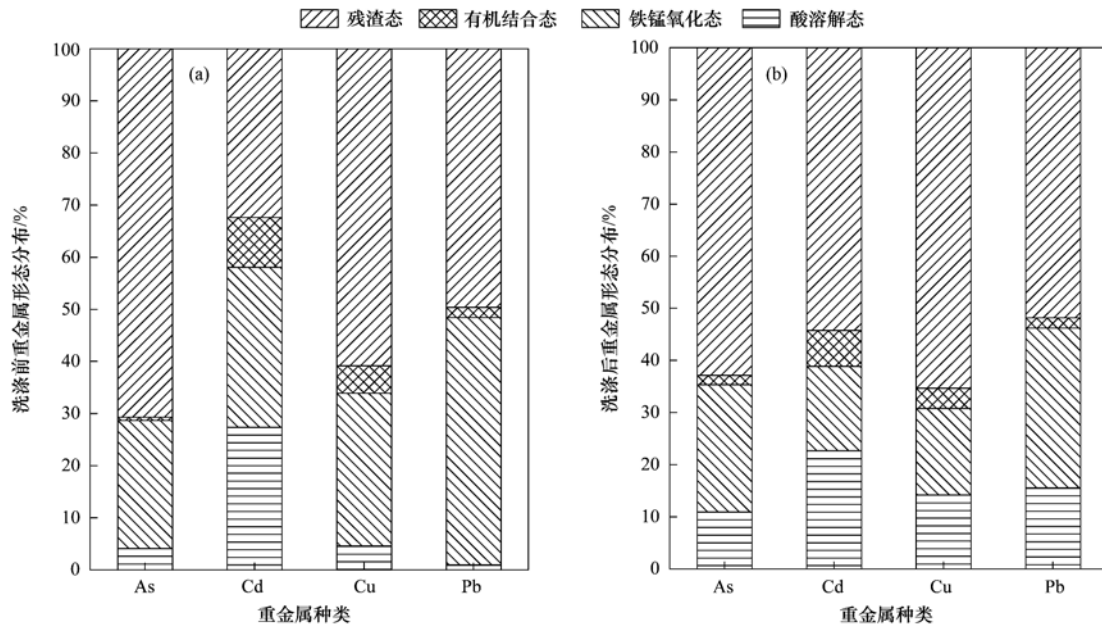


图3 洗涤前后重金属形态含量对比

Fig. 3 Comparison of distribution of fractions of heavy metals before and after washed

3 结论

(1) EDTA 与柠檬酸在复配比为 5:5 时, As、Cu 和 Pb 去除率为 14.11%、19.97% 和 21.99%; Cd 的去除率在复配比为 3:7 时, 达到 39.13%。综合 4 种重金属洗脱情况, 选取 1:1 为 EDTA 与柠檬酸的最佳复配比。

(2) 在 EDTA 与柠檬酸的复配比为 1:1 条件下, 在混合液 pH 为 3、洗涤时间为 30 min、搅拌强度为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 和液固比为 5:1 时, As、Cd、Cu 和 Pb 的洗脱率分别为 11.72%、43.39%、24.36% 和 27.17%。

(3) 经过复配体系的洗涤, 土壤中 4 种重金属的浓度得到有效削减。As 和 Pb 的有效态比例有所升高, Cu 略低于原土, Cd 的酸溶解态、铁锰氧化态、氧化物结合态所占比例均降低。洗涤修复后重金属形态的变化会带来一定环境风险, 工程应用中应充分考虑。

参考文献:

- [1] Yip T C M, Yan D Y S, Yui M M T, *et al.* Heavy metal extraction from an artificially contaminated sandy soil under EDDS deficiency: Significance of humic acid and chelant mixture [J]. *Chemosphere*, 2010, **80**(4): 416-421.
- [2] Pocięcha M, Kastelec D, Lestan D. Electrochemical EDTA recycling after soil washing of Pb, Zn and Cd contaminated soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**(2): 714-721.
- [3] Yan D Y S, Lo I M C. Pyrophosphate coupling with chelant-enhanced soil flushing of field contaminated soils for heavy metal extraction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **199**(38): 51-57.
- [4] Moutsatsou A, Gregou M, Matsas D, *et al.* Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities [J]. *Chemosphere*, 2006, **63**(10): 1632-1640.
- [5] Mouton J, Mercier G, Drogui P, *et al.* Experimental assessment of an innovative process for simultaneous PAHs and Pb removal from polluted soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(20): 5402-5410.
- [6] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Heavy metal removal from sediments by biosurfactants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, **85**(1-2): 111-125.
- [7] Ullmann A, Brauner N, Vazana S, *et al.* New biodegradable organic-soluble chelating agents for simultaneous removal of heavy metals and organic pollutants from contaminated media [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **260**(24): 676-688.
- [8] Liu C C, Lin Y C. Reclamation of copper-contaminated soil using EDTA or citric acid coupled with dissolved organic matter solution extracted from distillery sludge [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **178**(3): 97-101.
- [9] Tsang D C W, Zhang W, Lo I M C. Copper extraction effectiveness and soil dissolution issues of EDTA-flushing of artificially contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(2): 234-243.
- [10] Andrade M D, Prasher S O, Hendershot W H. Optimizing the molarity of a EDTA washing solution for saturated-soil remediation of trace metal contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **147**(3): 781-790.
- [11] Zeng Q R, Sauvé S, Allen H E, *et al.* Recycling EDTA

- solutions used to remediate metal-polluted soils [J]. *Environmental Pollution*, 2005, **133**(2): 225-231.
- [12] 丁竹红, 吴熙, 胡忻, 等. 乙二胺二琥珀酸和柠檬酸对黑土中外源重金属的活化效应[J]. *环境污染与防治*, 2008, **30**(1): 9-12.
- [13] Muherei M A, Junin R, Bin Merdiah A B. Adsorption of sodium dodecyl sulfate, Triton X100 and their mixtures to shale and sandstone: A comparative study [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2009, **67**(3): 149-154.
- [14] Yuan S, Wu X F, Wan J Z, *et al.* Enhanced washing of HCB and Zn from aged sediments by TX-100 and EDTA mixed solutions[J]. *Geoderma*, 2010, **156**(3): 119-125.
- [15] Chaiyaraksa C, Sriwiriyanuphap N. Batch washing of cadmium from soil and sludge by a mixture of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ and Na_2EDTA [J]. *Chemosphere*, 2004, **56**(11): 1129-1135.
- [16] 涂剑成, 赵庆良, 杨倩倩. 超声辐射协同草酸-HEDTA 浸提污泥中重金属[J]. *中国环境科学*, 2011, **31**(8): 1280-1284.
- [17] 李非里, 刘丛强, 宋照亮. 土壤中重金属形态的化学分析综述[J]. *中国环境监测*, 2005, **21**(4): 21-27.
- [18] 胡忻, 罗璐瑕, 陈逸珺. 生物可降解的螯合剂 EDDS 提取城市污泥中 Cu, Zn, Pb 和 Cd[J]. *环境科学研究*, 2007, **20**(6): 110-114.
- [19] Yang J, Lee J Y, Baek K, *et al.* Extraction behavior of As, Pb, and Zn from mine tailings with acid and base solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **171**(2): 443-451.
- [20] Amofah L R, Maurice C, Kumpiene J, *et al.* The influence of temperature, pH/molarity and extractant on the removal of arsenic, chromium and zinc from contaminated soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, **11**(8): 1334-1344.
- [21] Finzgar N, Lestan D. The two-phase leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and electrochemical treatment of the washing solution[J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(9): 1484-1491.
- [22] Gusiatin Z M, Klimiuk E. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin [J]. *Chemosphere*, 2012, **86**(4): 383-391.
- [23] 刘亚男, 李取生, 杜烨锋, 等. 滩涂土壤淋洗过程中盐分变化及其对重金属的影响[J]. *环境科学*, 2011, **32**(7): 2087-2091.
- [24] 唐敏, 张焕祯, 李亮. 砷污染土壤柠檬酸萃取修复技术研究[J]. *环境污染与防治*, 2010, **32**(12): 31-34.
- [25] Udovic M, Lestan D. Pb, Zn and Cd mobility, availability and fractionation in aged soil remediated by EDTA leaching [J]. *Chemosphere*, 2009, **74**(10): 1367-1373.
- [26] Yoo J C, Lee C D, Yang J S, *et al.* Extraction characteristics of heavy metals from marine sediments[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **228**(18): 688-699.
- [27] Yip T C M, Tsang D C W, Ng K T W, *et al.* Kinetic interactions of EDDS with soils. 1. Metal resorption and competition under EDDS deficiency [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(3): 831-836.
- [28] 刘霞, 王建涛, 张萌, 等. 螯合剂和生物表面活性剂对 Cu、Pb 污染壤土的淋洗修复[J]. *环境科学*, 2013, **34**(4): 1590-1597.
- [29] Kim C, Lee Y, Ong S K. Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2003, **51**(9): 845-853.
- [30] Voglar D, Lestan D. Pilot-scale washing of metal contaminated garden soil using EDTA [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **215**(22): 32-39.
- [31] Zhang W H, Tsang D C W, Chen H, *et al.* Remediation of an electroplating contaminated soil by EDTA flushing: chromium release and soil dissolution[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, **13**(2): 354-363.
- [32] Lim M, Han G C, Ahn J W, *et al.* Leachability of arsenic and heavy metals from mine tailings of abandoned metal mines[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2009, **6**(11): 2865-2879.

CONTENTS

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

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年8月15日 第35卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 8 Aug. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行