

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第4期

Vol.37 No.4

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年12月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响	
..... 周敏, 乔利平, 朱书慧, 李莉, 楼晟荣, 王红丽, 陶士康, 黄成, 陈长虹 (1179)	
利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态	黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)
南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究	朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)
北京地区不同天气条件下气溶胶数浓度粒径分布特征研究	苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)
重庆市主城区 PM _{2.5} 时空分布特征	刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)
大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比	庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)
深圳市大气中全氟化合物的残留特征	何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)
北京上甸子站大气 CO ₂ 及 δ ¹³ C(CO ₂) 本底变化	夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)
梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布	刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)
城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险	刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)
北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估	
..... 曹治国, 余刚, 吕香英, 王梦蕾, 李琦路, 冯精兰, 闫广轩, 余浩, 孙剑辉 (1272)	
西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析	王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)
PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究	刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)
海南东北部滨海湿地沉积物微量元素分布特征、来源及污染评价	张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)
曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究	薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)
滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源	李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)
江苏省浅水湖泊表层沉积物重金属 GIS 空间分布及生态风险评价	李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)
城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究	刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)
我国北方温排水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性	
..... 曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)	
额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征	韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)
太原汾河景区浮游植物群落结构及其与环境因子关系分析	冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)
铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征	程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)
基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究	马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)
重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算	张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)
山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)
伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡河道脱氮机制的影响	韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)
环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征	高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)
藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律	陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)
扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响	郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)
铅改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响	章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)
电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究	王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)
水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用	
..... 赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)	
多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除	乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)
污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析	牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)
高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析	李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)
连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制	吴鹏, 张诗颖, 宋吟玲, 徐乐中, 沈耀良 (1472)
反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复	王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)
低浓度环丙沙星对曝气生物滤池生物膜硝化过程及硝化微生物的作用影响	
..... 何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)	
低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究	
..... 杨伟强, 王冬波, 李小明, 杨麒, 徐秋翔, 张志贝, 李志军, 向海弘, 王亚利, 孙剑 (1492)	
短期保护性耕作措施对大豆-冬小麦轮作系统温室气体排放的影响	谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)
不同封育年限荒漠草原土壤呼吸日、季动态变化及其影响因子	崔海, 张亚红 (1507)
塔里木盆地南缘典型绿洲土壤有机碳、无机碳与环境因子的相关性	贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)
小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响	刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)
鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析	王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)
水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素	罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)
高温纤维素降解菌筛选及产酶特性	冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)
基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发	
..... 戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)	
养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价	金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)
4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响	王兰君, 王金花, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)
新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应	林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)
水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究	李蕾, 王铁宇, 王晓军, 肖荣波, 李奇峰, 彭驰, 韩存亮 (1584)
《环境科学》征订启事 (1218) 《环境科学》征稿简则 (1370) 信息 (1352, 1412, 1498)	

小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响

刘江¹, 江韬^{1,2*}, 黄容¹, 张进忠¹, 陈宏^{1*}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716; 2. Department of Forest Ecology and Management, Swedish University of Agricultural Sciences, Umeå SE-90183, Sweden)

摘要:以紫色土中铅(Pb)为研究对象,采用以 0.01 mol·L⁻¹ 硝酸钠(NaNO₃)为背景电解质的一步提取法,研究了不同浓度下乙酸、酒石酸和柠檬酸对土壤中 Pb 的释放作用,并通过土壤重金属形态的分步提取法和地球化学平衡软件 Visual MINTEQ v3.0,进一步分析和预测了小分子有机酸作用下土壤中 Pb 以及土壤溶液中 Pb 的形态变化.在此基础上,分析了小分子有机酸对 Pb 作用的环境意义与环境风险.结果表明,3 种小分子有机酸均显著增加了紫色土中 Pb 的释放量,活化效果表现为柠檬酸>酒石酸>乙酸.在有机酸作用下,土壤中交换态 Pb 总量增加,碳酸盐结合态 Pb 和铁锰氧化物结合态 Pb 总量降低;土壤溶液中 Pb 以有机结合态为主,占总 Pb 质量的 45.16%~75.05%,游离态次之,占 22.71%~50.25%,且随着浓度增加,柠檬酸和酒石酸作用下的土壤溶液中的游离态 Pb 和无机结合态 Pb 增加,而有机结合态 Pb 减少,乙酸则呈相反趋势.总体上看,小分子有机酸提高了紫色土中 Pb 的生物有效性,且存在地下水的淋溶风险,其中柠檬酸的淋溶风险远大于酒石酸和乙酸.

关键词:小分子有机酸; 铅; 重金属形态; 紫色土; 环境风险

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1523-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.04.043

Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Speciation of Pb in Purple Soil and Soil Solution

LIU Jiang¹, JIANG Tao^{1,2*}, HUANG Rong¹, ZHANG Jin-zhong¹, CHEN Hong^{1*}

(1. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. Department of Forest Ecology and Management, Swedish University of Agricultural Sciences, Umeå SE-90183, Sweden)

Abstract: Lead (Pb) in purple soil was selected as the research target, using one-step extraction method with 0.01 mol·L⁻¹ sodium nitrate as the background electrolyte to study the release effect of citric acid (CA), tartaric acid (TA) and acetic acid (AC) with different concentrations. Sequential extraction and geochemical model (Visual Minteq v3.0) were applied to analyze and predict the speciation of Pb in soil solid phase and soil solution phase. Then the environmental implications and risks of low-molecule weight organic acid (LMWOA) on soil Pb were analyzed. The results indicated that all three types of LMWOA increased the desorption capacity of Pb in purple soil, and the effect followed the descending order of CA > TA > AC. After the action of LMWOAs, the exchangeable Pb increased; the carbonate-bound Pb and Fe-Mn oxide bound Pb dropped in soil solid phase. Organic bound Pb was the main speciation in soil solution phase, accounting for 45.16%-75.05%. The following speciation of Pb in soil solution was free Pb, accounting for 22.71%-50.25%. For CA and TA treatments, free Pb ions and inorganic bound Pb in soil solution increased with increasing LMWOAs concentration, while organic bound Pb suffered a decrease in this process. An opposite trend for AC treatment was observed compared with CA and TA treatments. Overall, LMWOAs boosted the bioavailability of Pb in purple soil and had a potential risk to contaminate underground water. Among the three LMWOAs in this study, CA had the largest potential to activate soil Pb.

Key words: low molecule weight organic acid (LMWOA); lead; metal speciation; purple soil; environmental risk

铅(Pb)作为重要的无机重金属污染物之一,广泛存在于耕地、工业废弃地、工业园区、固废集中处置区、采矿区和干线公路两侧^[1]. 全国有 1.5% 的土壤总 Pb 超过了国家土壤环境质量二级标准,仅工业废水排放 Pb 在 2012 年就接近 100 t^[2]. 而 Pb 属于环境激素之一,其能够在生物体内蓄积,干扰生物体的内分泌系统,并对人体尤其是儿童的神经系统产生影响,引发神经行为紊乱^[3]. 小分子有机酸(LMWOAs)是普遍存在于湖泊水体及根际土壤中的一类分子量小于 250 的有机酸^[4],主要是植物根

系分泌物、土壤有机质分解以及微生物代谢的产物^[5]. 其不仅能够影响土壤中有机污染物的迁移转化过程^[6],还能够通过酸化或络合作用,改变金属在土壤中的赋存形态^[7],加速金属元素的矿物风

收稿日期: 2015-09-29; 修订日期: 2015-11-10

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2007BAD39B00); 国家自然科学基金项目(41403079); 中国博士后科学基金项目(2013M542238); 重庆市博士后科研项目(Xm2014023)

作者简介: 刘江(1989~),男,博士研究生,主要研究方向为重金属污染控制化学,E-mail: lj891024@126.com

* 通讯联系人,E-mail: Jiangtower666@163.com; chenhong@swu.edu.cn

化,使其在环境介质中结合/释放^[8],并可能增加有毒重金属的生物有效性^[9],促进其进入生物组织,引起生物体响应^[10].

近几年来,关于 LMWOAs 对于重金属元素影响作用的研究主要集中在机制层面的土壤矿质元素风化流失^[11,12]、土壤有害金属离子生物有效性改变^[13,14]、重金属离子迁移转化活性增强的动力学^[15]与影响因素^[16];土地污染修复工程中应用层面的化学淋洗修复^[17]、螯合诱导植物修复^[18,19]及对重金属钝化的影响^[20,21].关于 LMWOAs 与重金属 Pb 作用研究除生物有效性改变和土壤污染修复的研究外,还涉及 Pb 胁迫下植物根系分泌 LMWOAs 的特征^[22], LMWOAs 与 Pb 结合后的生物降解性^[23].

其中对于 LMWOAs 作用下土壤及其土壤溶液中 Pb 形态的研究,有助于了解 LMWOAs 存在下土壤 Pb 的生物地球化学循环,其为 Pb 污染土地的植物修复提供依据;为可食用作物吸收过量 Pb 产生的人体积累提供风险预测;对使用 LMWOAs 淋洗污染土地提供作用机制支撑.目前已经有学者对 LMWOAs 作用下土壤中重金属的形态有所研究,然而对土壤溶液中的形态还涉及较少.土壤溶液较土壤固相更容易与土壤生物或植物发生物质交换^[24],重金属在土壤溶液中的形态对重金属的生物有效性有最为直接的关系.

本研究以紫色土为对象,利用 3 种外源添加的小分子有机酸对模拟污染紫色土中的 Pb 增溶作用,并利用土壤重金属形态的连续提取法和 Visual MINTEQ 地球化学平衡软件分别研究了经过活化后紫色土及土壤溶液中 Pb 形态的分布特征,以期为 Pb 潜在的环境风险研究提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤为中性紫色土,采自重庆西南大学后山(106°25'E, 29°49'N).土壤经风干后,根据土壤 Pb 污染现状^[25],按 1 000 mg·kg⁻¹ 添加外源 Pb [Pb(NO₃)₂ 粉末],制成含 Pb 的模拟污染土壤,按 60% 田间持水量加水,老化 15d 后风干,过 60 目筛网,备用.培养后测定土壤 pH(水土比 5:1)为 7.78 ± 0.08,阳离子交换量(CEC)(17.50 ± 0.31) cmol·L⁻¹,有机质为(13.43 ± 0.99) g·kg⁻¹,大于 0.25 mm 粒径占 0.08%,0.02 ~ 0.25 mm 粒径占 45.52%,小于 0.02 mm 粒径占 54.40%.供试土壤的总 Pb 本底值(47.96 ± 3.21) mg·kg⁻¹,模拟污染

土壤总 Pb 为(922.51 ± 29.80) mg·kg⁻¹.

选取的柠檬酸、酒石酸、乙酸均为常见的小分子有机酸,广泛分布于植物的根际环境中^[26].试验所用化学试剂均为成都科龙公司产的分析纯试剂.

1.2 试验方法

1.2.1 小分子有机酸对游离重金属的增溶

采用一步提取方法,称取(1 ± 0.004) g 模拟污染土样于 50 mL 离心管中,添加 10 mL 不同浓度有机酸(5、10、15、20 mmol·L⁻¹),在 25℃,以 220 r·min⁻¹ 避光振荡提取 2 h.室温静置平衡 2 h 后测定 pH 值并离心过滤,采用火焰原子吸收分光光度法测定重金属 Pb 质量浓度,得到 Pb 的释放量.背景电解质为 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃.试验共设 14 个处理,即不含任何有机酸活化处理的模拟污染土壤对照(SPS), 5、10、15、20 mmol·L⁻¹ 的乙酸(AC5, AC10, AC15, AC20), 酒石酸(TA5, TA10, TA15, TA20), 柠檬酸(CA5, CA10, CA15, CA20).每个处理均包括 3 次重复和添加背景电解质的空白.

1.2.2 土壤中重金属形态测定方法

LMWOAs 作用后土样、无土空白以及对照(SPS),经离心后取土壤残渣,采用改进的 Tessier^[27] 分步提取法,提取不同形态土壤 Pb: 交换态(F1);碳酸盐结合态(F2);铁锰氧化物结合态(F3);有机结合态(F4);残渣态(F5).

1.2.3 土壤溶液中重金属形态的模拟

土壤溶液中的金属形态,采用地球化学模型 Visual MINTEQ Ver. 3.0^[28] 进行模拟计算.溶液络合计算的平衡常数见表 1.输入数据:有机酸作用下

表 1 重金属形态计算所需的热力学数据¹⁾ (25℃)

平衡反应	结合常数 lgK ₂₅	文献
H ₂ O = OH ⁻ + H ⁺	-13.993	[30]
Pb ²⁺ + H ₂ O = PbOH ⁺ + H ⁺	-7.597	[30]
Pb ²⁺ + NO ₃ ⁻ = Pb(NO ₃) ⁺	0.33	[31]
Pb ²⁺ + 2NO ₃ ⁻ = Pb(NO ₃) ₂	0.4	[31]
Pb ²⁺ + CO ₃ ²⁻ = PbCO ₃	6.478	[30]
Pb ²⁺ + CO ₃ ²⁻ + H ⁺ = PbHCO ₃ ⁺	13.2	[30]
Pb ²⁺ + 2CO ₃ ²⁻ = Pb(CO ₃) ₂ ²⁻	9.938	[30]
Pb ²⁺ + Acetate ⁻ = Pb(Acetate) ⁺	2.4	[32]
Pb ²⁺ + 2Acetate ⁻ = Pb(Acetate) ₂	3.4	[32]
Pb ²⁺ + Tartaric ²⁻ = Pb(Tartaric)	2.6	[31]
Pb ²⁺ + 2Tartaric ²⁻ = Pb(Tartaric) ₂ ²⁻	4	[31]
Pb ²⁺ + H ⁺ + Tartaric ²⁻ = PbH(Tartaric) ⁺	1.76	[31]
Pb ²⁺ + H ⁺ + 2Tartaric ²⁻ = PbH(Tartaric) ₂ ⁻	3.5	[31]
Pb ²⁺ + Citrate ³⁻ = Pb(Citrate) ⁻	5.4	[33]
Pb ²⁺ + H ⁺ + Citrate ³⁻ = PbH(Citrate)	2.98	[31]
Pb ²⁺ + 2H ⁺ + Citrate ³⁻ = PbH ₂ (Citrate) ⁺	1.7	[31]

1) Acetate⁻ 为乙酸根, Tartaric²⁻ 为酒石酸根, Citrate³⁻ 为柠檬酸根

重金属的释放量; 反应后悬浮液 pH 值; 有机酸初始浓度; 背景电解质浓度. 数据模拟在 CO_2 平衡大气压下进行 (38.50 Pa), 选择 Davies 方法进行离子活度校正, 并且忽略表面络合模型^[29].

1.3 分析测试方法

土壤 pH 值测定参照标准 ISO10390-1994, 混合液和土壤 pH 值测定采用电位法; CEC 参照国标 GB 7863-87; 紫色土中有机质采用重铬酸钾氧化法; Pb 的测定采用火焰原子吸收分光光度法 (GB 15618-1995). 试验数据采用 Excel 2007、SPSS 19、Origin 8.5 软件处理分析.

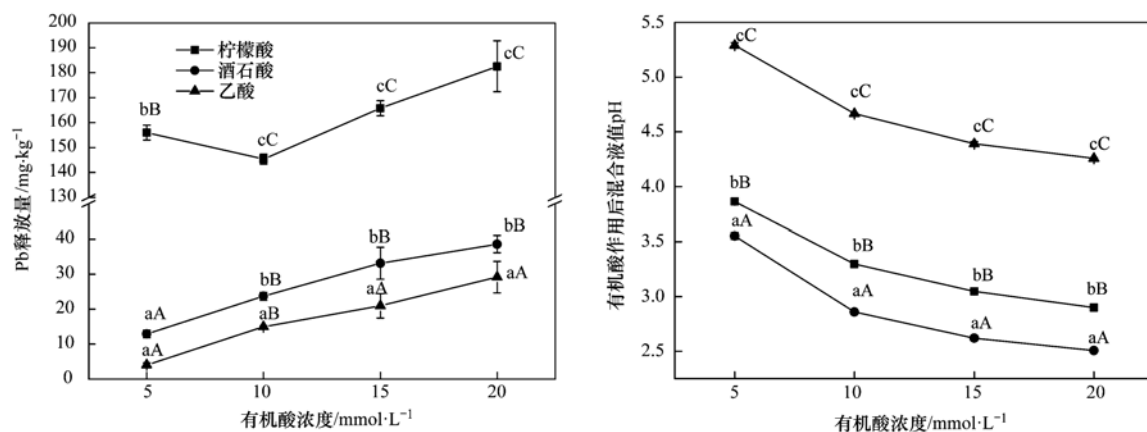
2 结果与讨论

2.1 不同小分子有机酸对紫色土 Pb 释放总量

不同浓度的柠檬酸、酒石酸、乙酸对紫色土中 Pb 增溶影响不同. 采用背景电解质 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

NaNO_3) 提取游离态 Pb 含量仅为 (0.51 ± 0.06) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 3 种不同小分子有机酸均促进紫色土中 Pb 增溶 (图 1), 在整个增溶过程中, 3 种有机酸的增溶能力大小为柠檬酸 > 酒石酸 > 乙酸, 其中柠檬酸对 Pb 提取量在 $145.38 \sim 182.51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 明显强于酒石酸 ($12.91 \sim 38.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和乙酸 ($4.04 \sim 29.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). 酒石酸对 Pb 提取量高于乙酸, 然而在低浓度 ($5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时差异不显著.

背景电解质提取 Pb 时, 土壤溶出液 pH 值为 6.3, 其提取量仅为 $0.51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而施加小分子有机酸后, pH 值为 2.51 ~ 5.29, 均低于背景电解质提取后土壤溶出液 pH 值; 且随着有机酸浓度增加, pH 值降低, 其中当柠檬酸处理中 pH 值为 2.9 时, 其对 Pb 提取量较背景电解质增加了 357.9 倍, 说明根际分泌的小分子有机酸作为土壤酸性的主要贡献者, 增加了紫色土中游离 Pb^{2+} 总量.



同一浓度下, 不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$), 不同大写字母表示差异极显著 ($P < 0.01$)

图 1 不同有机酸浓度下 Pb 的增溶量与混合液 pH 值

Fig. 1 Mobilized Pb and pH under different LMWOAs concentrations

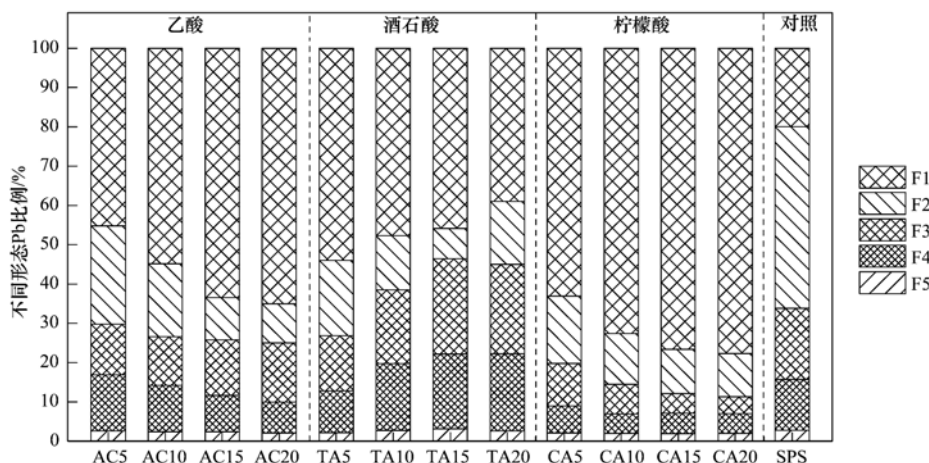
由于土壤环境为偏碱性的环境, 部分投加入模拟土壤的 Pb^{2+} 以沉淀的形式存在, 而这时有机酸的增溶量包含 H^+ 作用下溶解的 Pb 和以不同形式结合在土壤中被活化的 Pb. 在之前的研究中, 课题组采用全自动电位滴定辅助下, 分别模拟 H^+ 和酸根离子对 Pb 的增溶试验发现, 柠檬酸酸根的活化作用占总增溶量的 19.55% ~ 40.18%, 酒石酸酸根活化量占自身增溶量的 124.01% ~ 212.81%, 乙酸表现为强质子作用, 酸根活化仅占 0.99% ~ 1.98%^[15]. 酒石酸配体活化量的增加, 可能说明酒石酸分子有抑制金属离子释放的可能.

2.2 小分子有机酸影响下土壤中 Pb 的形态分布

图 2 为连续提取法测得的紫色土中 Pb 形态分布. 从中可知, 不同有机酸处理下, 紫色土中 Pb 形

态发生明显变化. 与未经 LMWOAs 作用的模拟污染土 (SPS) 相比, 添加不同有机酸处理浸提后, Pb 形态分布与对照组 (SPS 处理) 的变异系数最高可达 93.87%, 属中等变异性^[34]; 在 5 种形态 Pb 中, 经有机酸处理后 F1 较对照组增加了 81.44% ~ 261.53%, F2 显著减小, 从对照组中占总 Pb 比例的 37.65% 下降到 7.67% ~ 25.06%, 这是因为添加小分子有机酸后, 质子作用溶解土壤中的碳酸盐, 碳酸盐结合态 Pb 被释放后又以交换态的形式存在于土壤中. Tao 等^[35] 的研究表明, 在根际分泌物作用下, 土壤中重金属从相对稳定的形态, 转变为可交换态.

从图 2 还可以看出, 有机酸处理后的土壤中交换态 Pb 占总 Pb 的质量分数与有机酸浓度呈显著的相关性 (柠檬酸 $r = 0.93$, $P < 0.05$, 酒石酸 $r =$



对照 SPS: 未经过任何活化处理的模拟污染土; F1: 交换态; F2: 碳酸盐结合态; F3: 铁锰氧化物结合态; F4: 有机结合态; F5: 残留态

图2 有机酸作用下紫色土中 Pb 的形态分布

Fig. 2 Effects of LMWOAs on the Pb speciation in purple soil

$-0.98, P < 0.01$, 乙酸 $r = 0.96, P < 0.05$), 但变异幅度较对照处理减小。柠檬酸作为三元羧酸, 其分级解离系数分别为 3.13、4.76、6.40^[36], 能够较其他 LMWOAs 释放更多 H^+ 与酸根离子, 而释放出的 H^+ 一方面通过专性与非专性离子交换, 把 F2、F4 转变为游离态 Pb; 另一方面增加了土壤中可变电荷载位的正电荷, 如铁锰氧化物结合位点, 从而减少了 F3 含量^[37], 再加上经活化后的游离态 Pb 在 H^+ 消耗后, 又能通过静电作用以交换态的形式吸附在土壤颗粒上, 增加了 F1 分布。在柠檬酸作用下, 土壤中有机质 (SOM) 被活化, 从而降低了土壤自身有机结合态 Pb 含量即土壤中 F4 减小, 被活化的 SOM 能够释放溶解性有机碳 (DOC), 这部分 DOC 可以作为有机配体, 进一步活化其他形态的 Pb^[38]。其中一部分 Pb 以有机络合物的形式进入土壤溶液, 还有一部分在土壤溶液与土壤颗粒的复杂界面反应下, 以可交换态保留在土壤固相。

乙酸处理得到的 Pb 形态分布变化趋势与柠檬酸类似, 但由于乙酸所能解离出的质子量少于柠檬酸, 其相同浓度溶液 pH 都要比柠檬酸溶液 pH 值高一个单位以上 (图 1), 所以其对 F2 的影响小于柠檬酸。值得注意的是, 乙酸处理不同于柠檬酸处理, 其 F4 含量未发生明显变化。而柠檬酸处理 F4 表现为降低的趋势, 这可能说明乙酸虽然携带质子量较柠檬酸少, 但在释放重金属反应中, 乙酸质子相对乙酸配体对 Pb 释放的贡献大于柠檬酸的质子, 即柠檬酸在释放反应中能够表现较强的配体活化作用, 能够进一步通过竞争络合或螯合作用释放铁锰氧化物结合位点的 Pb^[39]; 其中关于质子与配体释放 Pb 的作

用的大小与之前的研究一致^[15]。

随酒石酸浓度增加, F3 和 F4 所占比例增加, 与柠檬酸和乙酸处理呈相反的趋势。这说明酒石酸在释放 Pb 的过程中, 一部分与酒石酸以络合物的形式被土壤固相吸附, 并且主要的吸附位点为酒石酸破坏较小的铁锰氧化物结合位点, 这一现象可以用来解释酒石酸提取 Pb 时的抑制作用。除此之外, 酒石酸、柠檬酸和乙酸与 Pb 的一级络合稳定常数分别为 3.69、4.52 和 5.13^[29], 可见柠檬酸、乙酸与 Pb 的络合稳定度较酒石酸更高, 也说明了酒石酸作用下 F4 会呈现出不同于柠檬酸和乙酸变化趋势的原因。在整个试验过程中, 各处理的土壤中 F5 变化均非常小, 因为残渣态的 Pb 主要结合在硅酸盐、原生和次生矿物等土壤晶格中, 化学性质稳定^[40]。

2.3 小分子有机酸作用下土壤溶液中 Pb 的形态分布

根据 Pb 的活化量以及土壤中 Pb 形态分布, 运用 Visual MINTEQ 软件, 模拟预测经一步提取法后土壤溶液中 Pb 的不同形态分布。模拟过程中忽略 LMWOAs 降解。由表 1 可知, 在不同种类和浓度 LMWOAs 处理下的土壤溶液中, Pb 主要以有机络合态形式存在 [$Pb(Acetate)^+$ 、 $Pb(Acetate)_2$ 、 $PbH(Tartrate)^{2-}$ 、 $PbH(Tartrate)^+$ 、 $Pb(Tartrate)_2^{2-}$ 、 $Pb(Tartrate)$ 、 $PbH_2(Citrate)^+$ 、 $PbH(Citrate)$ 、 $Pb(Citrate)^-$]。其次为游离态和无机络合态。对比 3 种 LMWOAs 处理, 有机络合态 Pb 在柠檬酸和酒石酸处理中随浓度上升而降低; 在乙酸处理中随浓度上升而增加。这是因为柠檬酸和酒石酸为多元羧酸, 在相同浓度下 pH 均低于乙酸; 且随浓度增加, 土壤溶液中有机配体数量增加, 但由于 pH 较乙酸

低,故降低了有机酸络合能力,从而减少有机络合态 Pb 量; 根据 LMWOAs 形态分布计算(图 3),当浓度从 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,柠檬酸和酒石酸 pH 分别从 3.86 和 3.55 下降至 2.90 和 2.51,而乙酸 pH 从 5.29 下降至 4.26. 在 pH 值为 2.9 时,柠檬酸主要以 $\text{H}_3\text{-Citrate}$ 和部分 $\text{H}_2\text{-Citrate}^-$ 存在,在 pH 值 2.51 时,酒石酸以 $\text{H}_2\text{-Tartrate}$ 和 H-Tartrate^- 存在,可见二者释放的配体数量相对有限. 而当 pH 值在 4.26 时,乙酸处理中 Acetate^- 已经大量存在,在浓度为 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,较柠檬酸和酒石酸有更多的有机配体,因此随浓度增加,乙酸处理中的有机络合态 Pb 增加,而柠檬酸和酒石酸处理中的有机络合态 Pb 下降.

有研究指出^[41],长期污染的土壤溶液中游离态

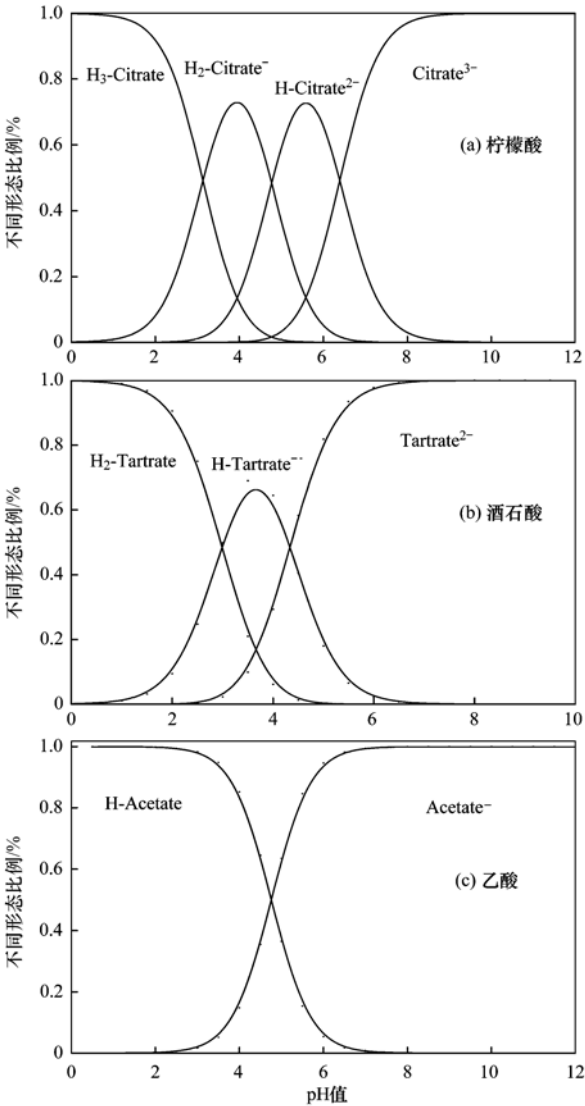


图 3 柠檬酸、酒石酸、乙酸的形态分布
Fig. 3 Species distribution of citric acid, tartaric acid and acetic acid

Pb 含量非常少,仅占总 Pb 含量的 0.6% ~ 10%,本研究发现,不同浓度 LMWOAs 处理下游离态 Pb 含量显著增加,如表 2 所示,在柠檬酸和酒石酸处理中,土壤溶液中游离态 Pb 含量随有机酸浓度增加而增加,分别从 24.87% 和 22.71% 增加至 43.71% 和 50.25%,而乙酸处理的游离态 Pb 含量从 45.78% 下降至 39.01%,这与 Sauvé 等^[42] 的结论一致,这是因为乙酸处理中,游离态 Pb 含量减少,同时在其对应 pH 下,有机配体大量解离出来有关.

表 2 小分子有机酸作用下土壤溶液中 Pb 的形态模拟

Table 2 Modeling of the percentage of Pb speciation in soil solution using different concentrations of LMWOAs			
处理	游离 Pb ²⁺ / %	无机络合态 Pb / %	有机络合态 Pb / %
CA5	24.88	2.46	72.65
CA10	37.89	3.75	58.36
CA15	42.14	4.17	53.69
CA20	43.71	4.32	51.97
TA5	22.71	2.25	75.05
TA10	44.05	4.36	51.59
TA15	49.90	4.94	45.16
TA20	50.25	4.97	44.78
AC5	45.78	4.71	49.52
AC10	41.33	4.12	54.55
AC15	40.88	4.06	55.06
AC20	39.01	3.87	57.12

2.4 Pb 活化的环境风险分析

2.4.1 紫色土 Pb 生物有效性

土壤及土壤溶液中重金属形态对重金属的生物有效性有重要影响. 在土壤中,交换态重金属作为较为活跃的重金属,能够在其他阳离子存在环境下,被释放出来,从而被植物与土壤生物吸收并累积^[43]. 弱酸根际环境的 pH 值比非根际土壤低 1 ~ 2 个单位^[44],另外周围变化的氧化还原电势(Eh),都会直接影响土壤环境中微量金属元素的迁移、转化. 本研究中,LMWOAs 作为主要根系分泌物,能够增溶土壤 Pb,增加了 Pb 在根际土壤中迁移转化活性,其中柠檬酸对于 Pb 释放量远大于酒石酸和乙酸,且在柠檬酸作用下,土壤中交换态 Pb 增加幅度最大,增加了生物有效 Pb 含量.

土壤溶液中的游离态 Pb 能通过生物膜,直接进入生物体,而部分有机结合态 Pb 则只能在植物根系处沿内表层破裂处,通过非原质体进入生物体内^[45]. 普遍认为土壤溶液中,游离态金属的环境风险大于有机结合态,有学者报道游离态重金属对植物体内金属总量的贡献大于有机结合态或土壤固相中重金属的贡献^[46],并且生物自身能降解部分结构

相对简单的有机结合态金属(如单齿状络合物),进而减小有机结合态重金属生物毒性. Renella 等^[47]研究表明,土壤溶液中重金属对土壤微生物的毒性作用,主要来自于游离态金属的活性,可见降低土壤溶液中游离态金属活性,对控制重金属毒害作用有重要意义. 本研究结果表明,3 种 LMWOAs 不同程度上活化了紫色土中稳定结合的 Pb,并增加土壤溶液中游离与有机结合态 Pb,且有机结合态和游离态的 Pb 可以通过扩散和色散等作用,改变土壤溶液的饱和状态,促进土壤中 Pb 的进一步活化^[48],说明 LMWOAs 的释放作用增加了植物吸收重金属的可能与重金属在人体内累积的风险. 根据 Irving-Williams 序列^[49],土壤结合重金属的亲合力顺序为 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$,这表明 LMWOAs 在释放 Pb^{2+} 的同时,同样可能释放比 Pb^{2+} 与土壤亲和力小的其他重金属元素,从而增加了重金属元素的生物有效性. 由于重金属污染土地通常不是单一金属污染,因此 LMWOAs 对于复合重金属污染土壤的环境行为作用及其影响机制应该进一步研究.

2.4.2 紫色土 Pb 淋溶风险

在降雨等自然扰动下,土壤中不稳定结合的重金属离子有向地下水迁移的风险,从而污染地下水. 重金属在土壤中的固液平衡分配系数(K_d),能够间接反映重金属元素迁移的环境风险:

$$K_d = c_s / c_L \cdot R_{LS} \quad (1)$$

式中, c_s 为有机酸处理后土壤固相 Pb 浓度 ($mg \cdot L^{-1}$); c_L 为有机酸释放 Pb 质量浓度 ($mg \cdot L^{-1}$); R_{LS} 为液固比 ($L \cdot kg^{-1}$).

在计算 K_d 时,需要作出以下假设^[50]:①固液两相的分配反应是快速可逆的. ②吸附在固体上的浓度与溶液中的浓度呈线性关系. ③ K_d 值独立于其他物理化学条件(pH、离子强度、碱度). 基于以上三条假设得出的 K_d 可以用来计算对流-弥散方程中的延迟系数(R),其值越大,表明重金属在土壤中迁移转化的潜力越小^[51]:

$$R = 1 + \rho / \varepsilon \cdot K_d \quad (2)$$

式中, ρ 为风干土壤容重 ($kg \cdot dm^{-3}$); ε 为孔隙度. 在本研究区域,根据采样地土地利用类型和理化指标,选择 ρ 为 $1.37 kg \cdot dm^{-3}$, ε 为 0.49 ^[52],计算结果见表 3.

由表 3 可知,柠檬酸的延迟系数远低于酒石酸和乙酸,且随各 LMWOAs 浓度增加,其 R 值表现出降低,各有机酸的淋溶风险表现为柠檬酸 $\gg$ 酒石酸 $>$ 乙酸,高浓度 LMWOAs $>$ 低浓度 LMWOAs.

表 3 不同小分子有机酸处理的延迟系数

浓度/ $mmol \cdot L^{-1}$	柠檬酸处理	酒石酸处理	乙酸处理
5	137.01	1 883.61	6 981.91
10	149.11	1 034.47	1 713.43
15	127.28	817.32	1 333.05
20	110.14	621.10	794.99

3 结论

柠檬酸、酒石酸、乙酸均能够释放紫色土中稳定与不稳定结合态的 Pb,且柠檬酸释放能力远大于酒石酸和乙酸. 小分子有机酸作用后,紫色土中铅赋存形态发生变化,生物有效性增强;小分子有机酸作用下,Pb 的环境风险表现为柠檬酸 $>$ 酒石酸 $>$ 乙酸,且随浓度升高而增加. 交换态与碳酸盐结合态 Pb 为质子敏感型形态,铁锰氧化物结合态与有机结合态 Pb 为配体敏感型形态. 紫色土溶液中 Pb 分布由有机酸配体与体系 pH 值决定,分别表现为络合态和游离态的分配.

参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 全国土壤污染状况调查公报 [DB/OL]. http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417_270670.htm, 2014-04-17.
- [2] Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, *et al.* Soil contamination in China: current status and mitigation strategies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(2): 750-759.
- [3] Chen K, Huang L, Yan B Z, *et al.* Effect of lead pollution control on environmental and childhood blood lead level in Nantong, China: an interventional study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(21): 12930-12936.
- [4] Ström L. Root exudation of organic acids: importance to nutrient availability and the calcifuge and calcicole behaviour of plants [J]. *Oikos*, 1997, **80**(3): 459-466.
- [5] Xiao M, Wu F C. A review of environmental characteristics and effects of low-molecular weight organic acids in the surface ecosystem [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(5): 935-954.
- [6] Gao Y Z, Wang N, Li H, *et al.* Low-molecular-weight organic acids influence the sorption of phenanthrene by different soil particle size fractions [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2015, **44**(1): 219-227.
- [7] Debela F, Arocena J M, Thring R W, *et al.* Organic acid-induced release of lead from pyromorphite and its relevance to reclamation of Pb-contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2010, **80**(4): 450-456.
- [8] 朱永官, 段桂兰, 陈保冬, 等. 土壤-微生物-植物系统中矿物风化与元素循环 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2014, **44**(6): 1107-1116.
- [9] 刘永红, 马舒威, 岳霞丽, 等. 土壤环境中的小分子有机酸及其环境效应 [J]. *华中农业大学学报*, 2014, **33**(2): 133-

- 138.
- [10] Naidu R, Semple K T, Megharaj M, *et al.* Bioavailability: definition, assessment and implications for risk assessment (chapter 2) [A]. In: Hartemink A E, McBratney A B, Naidu R (eds.). *Chemical Bioavailability in Terrestrial Environments* [M]. London, UK: Elsevier, 2008. 39-52.
- [11] 徐仁扣, 肖双成, 王永, 等. 用土柱淋溶实验研究水杨酸对酸性土壤铝迁移的影响[J]. 土壤学报, 2007, **44**(2): 252-257.
- [12] 何刚, 袁大刚, 赵燕, 等. 茶多酚与低分子有机酸活化土壤矿质元素的差异研究[J]. 土壤学报, 2014, **51**(6): 1378-1387.
- [13] 黄国勇, 付庆灵, 朱俊, 等. 低分子有机酸对土壤中 Cu 化学形态的影响[J]. 环境科学, 2014, **35**(8): 3091-3095.
- [14] 杨文强, 王英杰, 周航, 等. 水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 694-699.
- [15] 刘江, 白雪, 黄京晶, 等. 小分子有机酸对紫色土中 Pb 的活化机理研究[J]. 水土保持学报, 2014, **28**(6): 309-313, 324.
- [16] 高彦征, 贺纪正, 凌婉婷. 有机酸对土壤中镉的解吸及影响因素[J]. 土壤学报, 2003, **40**(5): 731-737.
- [17] 尹雪, 陈家军, 蔡文敏. EDTA 与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤效果研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(8): 3096-3101.
- [18] Evangelou M W, Ebel M, Schaeffer A. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents[J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(6): 989-1003.
- [19] 卫泽斌, 郭晓方, 吴启堂, 等. 植物套种及化学强化对重金属污染土壤的持续修复效果研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(11): 4305-4312.
- [20] Wei W, Cui J, Wei Z G. Effects of low molecular weight organic acids on the immobilization of aqueous Pb(II) using phosphate rock and different crystallized hydroxyapatite[J]. *Chemosphere*, 2014, **105**: 14-23.
- [21] 左继超, 高婷婷, 苏小娟, 等. 外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(10): 3874-3881.
- [22] Johansson E M, Fransson P M A, Finlay R D, *et al.* Quantitative analysis of root and ectomycorrhizal exudates as a response to Pb, Cd and As stress[J]. *Plant and Soil*, 2008, **313**(1-2): 39-54.
- [23] Francis A J, Dodge C J, Gillow J B. Biodegradation of metal citrate complexes and implications for toxic-metal mobility[J]. *Nature*, 1992, **356**(6365): 140-142.
- [24] 张敬锁, 李花粉, 衣纯真, 等. 有机酸对活化土壤中镉和小麦吸收镉的影响[J]. 土壤学报, 1999, **36**(1): 61-66.
- [25] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996. 208-252.
- [26] 涂书新, 吴佳. 植物根系分泌物研究方法评述[J]. 生态环境学报, 2010, **19**(9): 2493-2500.
- [27] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844-851.
- [28] Gustafsson J P. Visual MINTEQ version 3.0 [EB/OL]. <http://hem.bredband.net/b108693/download.html>, 2012-01-20.
- [29] Pérez-Esteban J, Escolástico C, Moliner A, *et al.* Chemical speciation and mobilization of copper and zinc in naturally contaminated mine soils with citric and tartaric acids [J]. *Chemosphere*, 2013, **90**(2): 276-283.
- [30] Allison J D, Brown D S, Novo-Gradac K J. MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems; version 3.0 user's manual [DB/OL]. <http://www2.epa.gov/sites/production/files/documents/USERMANU.PDF>, 1991-03.
- [31] Smith R M, Martell A E, Motekaitis R J. NIST critically selected stability constants of metal complexes database. NIST Standard Reference Database 46, Version 8.0 [EB/OL]. <https://www.mendeley.com/research/nist-standard-reference-database-46>. 2004-05.
- [32] Giordano T H. Anglesite (PbSO₄) solubility in acetate solutions: the determination of stability constants for lead acetate complexes to 85°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, **53**(2): 359-366.
- [33] Morel F M M, Hering J G. Principles and applications of aquatic chemistry [M]. New York, USA: John Wiley and Sons Inc, 1993.
- [34] 徐英, 陈亚新, 史海滨, 等. 土壤水盐空间变异尺度效应的研究[J]. 农业工程学报, 2004, **20**(2): 1-5.
- [35] Tao S, Liu W X, Chen Y J, *et al.* Fractionation and bioavailability of copper, cadmium and lead in rhizosphere soil (chapter 10) [A]. In: Huang P M, Gobran G R (eds.). *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2005. 313-336.
- [36] Strobel B W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution-a review[J]. *Geoderma*, 2001, **99**(3-4): 169-198.
- [37] Violante A, Ricciardella M, Pigna M, *et al.* Effects of organic ligands on the adsorption of trace elements onto metal oxides and organo-mineral complexes (chapter 5) [A]. In: Huang P M, Gobran G R (eds.). *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2005. 157-182.
- [38] Dessureault-Rompré J, Nowack B, Schulín R, *et al.* Metal solubility and speciation in the rhizosphere of *Lupinus albus* cluster roots[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(19): 7146-7151.
- [39] Debela F, Arocena J M, Thring R W, *et al.* Organic acids inhibit the formation of pyromorphite and Zn-phosphate in phosphorous amended Pb-and Zn-contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, **116**: 156-162.
- [40] 钱翌, 刘莹, 彭晓丽. 低分子有机酸对土壤中 Pb 形态的影响[J]. 水土保持学报, 2011, **25**(4): 261-264.
- [41] Kwon-Rae K, Owens G. Chemodynamics of heavy metals in long-

- term contaminated soils: metal speciation in soil solution [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(11): 1532-1540.
- [42] Sauvé S, McBride M, Hendershot W. Soil solution speciation of lead (II): effects of organic matter and pH [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, **62**(3): 618-621.
- [43] 林琦, 陈英旭, 陈怀满, 等. 有机酸对 Pb、Cd 的土壤化学行为和植株效应的影响 [J]. *应用生态学报*, 2001, **12**(4): 619-622.
- [44] Hinsinger P, Plassard C, Jaillard B. Rhizosphere: a new frontier for soil biogeochemistry [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, **88**(1-3): 210-213.
- [45] Nowack B, Schulin R, Robinson B H. Critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(17): 5225-5232.
- [46] Legrand P, Turmel M C, Sauvé S, *et al.* Speciation and bioavailability of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in the rhizosphere of contaminated soils (chapter 8) [A]. In: Huang P M, Gobran G R (eds.). *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2005. 261-299.
- [47] Renella G, Landi L, Nannipieri P. Degradation of low molecular weight organic acids complexed with heavy metals in soil [J]. *Geoderma*, 2004, **122**(2-4): 311-315.
- [48] Bajda T. Dissolution of mimetite $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ in low-molecular-weight organic acids and EDTA [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(11): 1493-1501.
- [49] Kim K R, Owens G, Kwon S I. Influence of Indian mustard (*Brassica juncea*) on rhizosphere soil solution chemistry in long-term contaminated soils: a rhizobox study [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22**(1): 98-105.
- [50] Claret F, Tournassat C, Crouzet C, *et al.* Metal speciation in landfill leachates with a focus on the influence of organic matter [J]. *Waste Management*, 2011, **31**(9-10): 2036-2045.
- [51] 刘庆玲, 徐绍辉. 不同质地土壤中铜离子运移阻滞因子研究 [J]. *土壤学报*, 2005, **42**(6): 930-935.
- [52] 陈晏. 紫色土丘陵区土壤抗冲性及影响因素研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2007.

CONTENTS

Chemical Characteristics of Particulate Matters and Trajectory Influence on Air Quality in Shanghai During the Heavy Haze Episode in December, 2013	ZHOU Min, QIAO Li-ping, ZHU Shu-hui, <i>et al.</i> (1179)
Analysis of Single Particle Aging and Mixing State at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer	HUANG Zi-long, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (1188)
Investigation of Aerosol Mixed State and CCN Activity in Nanjing	ZHU Lin, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1199)
Characteristics of Number Concentration Size Distributions of Aerosols Under Different Weather Processes in Beijing	SU Jie, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (1208)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} in Chongqing Urban Areas	LIU Yong-lin, SUN Qi-min, ZHONG Ming-yang, <i>et al.</i> (1219)
Comparison of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles	PANG Bo, JI Dong-sheng, LIU Zi-rui, <i>et al.</i> (1230)
Residue Characteristics of Perfluorinated Compounds in the Atmosphere of Shenzhen	HE Peng-fei, ZHANG Hong, LI Jing, <i>et al.</i> (1240)
Monitoring Atmospheric CO ₂ and $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ Background Levels at Shangdianzi Station in Beijing, China	XIA Ling-jun, ZHOU Ling-xi, LIU Li-xin, <i>et al.</i> (1248)
Concentration and Size Distribution of Bioaerosols in Indoor Environment of University Dormitory During the Plum Rain Period	LIU Ting, LI Lu, ZHANG Jia-quan, <i>et al.</i> (1256)
Air Microbial Pollution and Health Risk of Urban Black Odorous Water	LIU Jian-fu, CHEN Jing-xiong, GU Shi-you (1264)
Particle Size Distribution, Seasonal Variation Characteristics and Human Exposure Assessment of Heavy Metals in Typical Settled Dust from Beijing	CAO Zhi-guo, YU Gang, LÜ Xiang-ying, <i>et al.</i> (1272)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dust of Xi'an City, China	WANG Li, WANG Li-jun, SHI Xing-min, <i>et al.</i> (1279)
Toluene, Benzene and Acetone Adsorption by Activated Carbon Coated with PDMS	LIU Han-bing, JIANG Xin, WANG Xin, <i>et al.</i> (1287)
Distribution Characteristics, Sources and Pollution Assessment of Trace Elements in Surficial Sediments of the Coastal Wetlands, Northeastern Hainan Island	ZHANG Wei-kun, GAN Hua-yang, BI Xiang-yang, <i>et al.</i> (1295)
Heavy Metals Accumulation in the Caoheidian Reclamation Soils: Indicated by Soil Magnetic Susceptibility	XUE Yong, ZHOU Qian, LI Yuan, <i>et al.</i> (1306)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Their Moisture Sources in Mengzi Region, Southern Yunnan	LI Guang, ZHANG Xin-ping, XU You-peng, <i>et al.</i> (1313)
GIS Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Shallow Lakes in Jiangsu Province	LI Ying-jie, ZHANG Lie-yu, WU Yi-wen, <i>et al.</i> (1321)
Microcosm Simulation Study and Methylmercury Forming Mechanism at Landscape Water of City	LIU Xiao-hong, SI You-bin, GUO Zi-wei, <i>et al.</i> (1330)
Seasonal Stratification and the Response of Water Quality of a Temperate Reservoir—Zhoucun Reservoir in North of China	ZENG Ming-zheng, HUANG Ting-lin, QIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (1337)
Hydrochemical Characteristics of Snow Meltwater and River Water During Snow-melting Period in the Headwaters of the Ertis River, Xinjiang	WEI Hong, WU Jin-kui, SHEN Yong-ping, <i>et al.</i> (1345)
Relationship Between the Phytoplankton Distribution and Environmental Factors in Fenhe Scenic Spot of Taiyuan	FENG Jia, GUO Yu-ning, WANG Fei, <i>et al.</i> (1353)
Distribution Characteristics of Nitrifiers and Denitrifiers in the River Sediments of Tongling City	CHENG Jian-hua, DOU Zhi-yong, SUN Qing-ye (1362)
Contribution of Base Flow to Total Nitrogen Loading in Subtropical Agricultural Catchments	MA Qiu-mei, LI Wei, WANG Yi, <i>et al.</i> (1371)
Characteristics and Transport Patterns of Ammonia, Nitrites, Nitrates and Inorganic Nitrogen Flux at Epikarst Springs and a Subterranean Stream in Nanshan, Chongqing	ZHANG Yuan-zhu, HE Qiu-fang, JIANG Yong-jun, <i>et al.</i> (1379)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Sediments of Shanmei Reservoir in Fujian, China	QIU Zu-kai, HU Xiao-zhen, YAO Cheng, <i>et al.</i> (1389)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on Nitrogen Removal Mechanism in an Inflow River, Gonghu Bay	HAN Hua-yang, LI Zheng-kui, WANG Hao, <i>et al.</i> (1397)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Different Forms of Phosphorus in Three Sorts of Rivers around Lake Taihu	GAO Yong-xia, SONG Yu-zhi, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (1404)
Distribution of Phosphorus Forms in the Overlying Water Under Disturbance with the Addition of Algae	CHEN Jun, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1413)
Impacts of Sediment Disturbance on the Distribution of Suspended Particle Size and Phosphorus	GUO Jun-rui, LI Da-peng, LIU Yan-jian (1422)
Effect of Zirconium Modified Kaolin-Based Cap on Migration and Transformation of Phosphorus Between Sediment and Overlying Water	ZHANG Zhe, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1427)
Toxicity of 4-Chlorophenol Solution Under Electrochemical Reduction-oxidation Process	WANG Yan, SHI Qin, WANG Hui, <i>et al.</i> (1437)
Removal and Recycle of Phosphor from Water Using Magnetic Core/Shell Structured Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Nanoparticles Functionalized with Hydrous Aluminum Oxide	LAI Li, XIE Qiang, FANG Wen-kan, <i>et al.</i> (1444)
Occurrence and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Typical Wastewater Treatment Plants in Beijing	QIAO Meng, QI Wei-xiao, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (1451)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matters in Reject Water from Wastewater Treatment Plants	NIU Tian-hao, ZHOU Zhen, HU Da-long, <i>et al.</i> (1460)
Feasibility and Economic Analysis of Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	LI Xiang, ZHU Liang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (1467)
Quick Start-up and Sustaining of Shortcut Nitrification in Continuous Flow Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (1472)
Performance Recoverability of Denitrifying Granular Sludge Under the Stressing Effect of Nanoscale Zero-valent Iron	WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1478)
Effect of Low-concentration Ciprofloxacin on the Nitrification and Nitrifying Microorganisms of Biofilms in Biological Aerated Filter	HE Shi, GU Chao-chao, WEI Xin, <i>et al.</i> (1485)
Optimization Study on the Nitrogen and Phosphorus Removal of Modified Two-sludge System Under the Condition of Low Carbon Source	YANG Wei-qiang, WANG Dong-bo, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (1492)
Effects of Short-time Conservation Tillage Managements on Greenhouse Gases Emissions from Soybean-Winter Wheat Rotation System	XIE Yan, CHEN Xi, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1499)
Diurnal and Seasonal Dynamic Variation of Soil Respiration and Its Influencing Factors of Different Fenced Enclosure Years in Desert Steppes	CUI Hai, ZHANG Ya-hong (1507)
Correlation Among Soil Organic Carbon, Soil Inorganic Carbon and the Environmental Factors in a Typical Oasis in the Southern Edge of the Tarim Basin	GONG Lu, ZHU Mei-ling, LIU Zeng-yuan, <i>et al.</i> (1516)
Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Speciation of Pb in Purple Soil and Soil Solution	LIU Jiang, JIANG Tao, HUANG Rong, <i>et al.</i> (1523)
Phytoremediation of Petroleum Contaminated Soils with <i>Iris pseudacorus</i> L. and the Metabolic Analysis in Roots	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1531)
Oxidation Process of Dissolvable Sulfide by Manganite and Its Influencing Factors	LUO Yao, LI Shan, TAN Wen-feng, <i>et al.</i> (1539)
Screening and Enzyme Production Characteristics of Thermophilic Cellulase-producing Strains	FENG Hong-mei, QIN Yong-sheng, LI Xiao-fan, <i>et al.</i> (1546)
Development of Determination Method of Fluoroquinolone Antibiotics in Sludge Based on Solid Phase Extraction and HPLC-Fluorescence Detection Analysis	DAI Xiao-hu, XUE Yong-gang, LIU Hua-jie, <i>et al.</i> (1553)
Distribution and Risk Assessment of Sulfonamides Antibiotics in Soil and Vegetables from Feedlot Livestock	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, <i>et al.</i> (1562)
Influence of Four Kinds of PPCPs on Micronucleus Rate of the Root-Tip Cells of <i>Vicia-faba</i> and Garlic	WANG Lan-jun, WANG Jin-hua, ZHU Lu-sheng, <i>et al.</i> (1568)
Environmental Behaviors and Ecotoxicology of the Emerging Contaminants Polyhalogenated Carbazoles	LIN Kun-de, CHEN Yan-qiu, YUAN Dong-xing (1576)
Classification of Priority Area for Soil Environmental Protection Around Water Sources; Method Proposed and Case Demonstration	LI Lei, WANG Tie-yu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (1584)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年4月15日 第37卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 4 Apr. 15, 2016

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行