ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第9期

Vol.37 No.9

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第37卷 第9期
2016年9月15日

目 次

1960~2013年我国霾污染的时空变化 …… 符传博,唐家翔,丹利,何媛(3237)
太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征 …… 王璐,温天雪,苗红妍,高文康,王跃思(3249)
石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征 …… 刘景云,刘子锐,温天雪,虢俊龙,黄小娟,乔宝文,王莉莉,杨洋,徐仲均,王跃思(3258)
南京北郊大气颗粒物的粒径分布及其影响因素分析 …… 吴丹,曹双,汤莉莉,夏俊荣,陆建刚,刘刚,杨孟,李凤英,盖鑫磊(3268)
南京北郊黑碳气溶胶污染特征及影响因素分析 …… 肖思晗,于兴娜,朱彬,何镓祺(3280)
上海崇明地区大气分形态汞污染特征 …… 李舒,高伟,王书肖,张磊,李智坚,王龙,郝吉明(3290)
三峡库区典型农田系统大气汞浓度及不同自然界面释汞通量 …… 王永敏,赵铮,孙涛,王娅,薛金平,张成,王定勇(3300)
长白山背景站大气VOCs浓度变化特征及来源分析 …… 吴方堃,孙杰,余晔,唐贵谦,王跃思(3308)
铅冶炼厂无组织排放源不同颗粒物中铅含量特征 …… 刘大钧,汪家权(3315)
祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究 …… 贾文雄,李宗省(3322)
三峡库区(重庆—宜昌段)沉积物中钒的污染特征及生态风险评价 … 郭威,殷淑华,徐建新,徐东昱,高丽,郝红,高博(3333)
太湖不同富营养化水域砷的分布特征及其环境影响因素 …… 车霏霏,王大鹏,甄卓,颜昌宙,王灶生(3340)
太湖表层沉积物中PPCPs的时空分布特征及潜在风险 …… 张盼伟,周怀东,赵高峰,李昆,刘巧娜,任敏,赵丹丹,李东佼(3348)
岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分析 …… 张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,徐昕(3356)
西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比:以重庆市青木关、老龙洞为例 …… 詹兆君,陈峰,杨平恒,任娟,张海月,刘黛薇,蓝家程,张宇(3365)
不同水源补给情形的溪流沟渠沉积物磷形态及释放风险分析 …… 李如忠,秦如彬,黄青飞,耿若楠(3375)
滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献 …… 李乐,王圣瑞,焦立新,余佑金,丁帅,王跃杰(3384)
荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源 …… 黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,刘飞,夏超,丛海兵(3394)
富营养化水体中黑水团的吸收及反射特性分析 …… 张思敏,李云梅,王桥,朱利,王旭东,温爽(3402)
基于微生物生物完整性指数的地下水生态系统健康评价:以包钢稀土尾矿库周边地下水生态系统为例 …… 安新丽,陈廷廷,赵晗,张又弛,侯艳伟,蔡超(3413)
于桥水库水源地水体沉积物重金属空间分异与景观格局的关系 …… 王祖伟,王祎玮,侯迎迎,包姗姗,王子璐,王倩倩(3423)
人工湿地构型对水产养殖废水含氮污染物和抗生素去除影响 …… 刘佳,易乃康,熊永娇,黄翔峰(3430)
共生细菌对盐生小球藻富集和转化砷酸盐的影响 …… 许平平,刘聪,王亚,郑燕恒,张春华,葛滢(3438)
模拟水体硝态氮对黄菖蒲生长及其氮吸收的影响 …… 王兵,温奋翔,肖波(3447)
对羟基联苯在黄河兰州段底泥上的吸附行为 …… 周琦,蒋煜峰,孙航,慕仲锋,张振国,展惠英(3453)
多级A/O工艺强化处理城市污水的效果研究 …… 尹子华,盛晓琳,刘锐,陈吕军,张永明(3460)
某微污染水源自来水厂的纳滤深度处理效果研究 …… 吴玉超,陈吕军,兰亚琼,刘锐(3466)
Fe^0-PRB去除Cr(Ⅵ)反应动力学及影响机制 …… 卢欣,李淼,唐翠梅,辛佳,林朋飞,刘翔(3473)
EDTA-$nSiO_2$纳米颗粒对Cd^{2+}的吸附 …… 蒋顺成,秦睿,李满林,李荣华,张增强,Amjad Ali,梁文(3480)
硝酸-PPy/AQDS联合处理改善阳极性能的分析表征 …… 沈伟航,朱能武,尹富华,吴平霄,张彦鸿(3488)
人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能 …… 崔蒙蒙,王殿升,黄天寅,刘锋(3498)
生物沸石人工湿地处理分散养猪冲洗水性能 …… 牟锐,沈志强,周岳溪,陈学民,伏小勇,谭蕾蕾,瞿畏(3508)
甘油基混合培养物合成PHA及其与OUR的关系 …… 刘东,张小婷,张代钧,曾善文,卢培利(3518)
光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制 …… 胡倩,阳海,石妮,胡乐天,易兵(3524)
宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响 …… 王美娥,彭驰,陈卫平(3532)
北方某大型钢铁企业表层土壤中多环芳烃污染特征与健康风险评价 …… 董捷,黄莹,李永霞,张厚勇,高甫威(3540)
红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应 … 贾广梅,马玲玲,徐殿斗,成杭新,周国华,杨国胜,罗敏,路雨楠,刘志明(3547)
外源锌刺激下水稻对土壤镉的累积效应 …… 辜娇峰,杨文弢,周航,张平,彭佩钦,廖柏寒(3554)
改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应 …… 杨兰,李冰,王昌全,刘倾城,张庆沛,肖瑞,李一丁(3562)
生物淋滤联合类Fenton反应去除污染土壤中重金属的效果 …… 周普雄,严勰,余震,王跃强,朱艺,周顺桂(3575)
长期石油污染对盐碱化土壤中微生物群落分子生态网络的影响 …… 赵慧慧,肖娴,裴孟,赵远,梁玉婷(3582)
应用PLFA法分析氮沉降对缙云山马尾松林土壤微生物群落结构的影响 …… 曾清苹,何丙辉(3590)
三江平原不同退化阶段小叶章湿地土壤真菌群落结构组成变化 …… 隋心,张荣涛,许楠,刘赢男,柴春荣,王继丰,付晓玲,钟海秀,倪红伟(3598)
外源氮、硫添加对闽江河口湿地CH_4、CO_2排放的短期影响 …… 胡敏杰,任鹏,黄佳芳,仝川(3606)
模拟条件下侵蚀-沉积部位土壤CO_2通量变化及其影响因素 …… 杜兰兰,王志齐,王蕊,李如剑,吴得峰,赵慢,孙棋棋,高鑫,郭胜利(3616)
太原晋祠地区果园土壤呼吸的年际变化及其温度敏感性 …… 严俊霞,郝忠,荆雪锴,李洪建(3625)
生物炭对墁土土壤温室气体及土壤理化性质的影响 … 王月玲,耿增超,王强,尚杰,曹胜磊,周凤,李鑫,刘福义,张萍(3634)
氮沉降对臭氧胁迫下青杨光合特性和生物量的影响 …… 辛月,尚博,陈兴玲,冯兆忠(3642)
冠层辐射温度对冬小麦生态系统碳通量的影响 …… 李洪建,杨艳,严俊霞(3650)
堆肥过程水溶性有机物组成和结构演化研究 …… 李丹,何小松,席北斗,高如泰,张慧,黄彩红,党秋玲(3660)
酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响 …… 刘寒冰,杨兵,薛南冬(3670)
《环境科学》征订启事(3517) 《环境科学》征稿简则(3561) 信息(3289,3321,3422)

红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应

贾广梅[1,2],马玲玲[2*],徐殿斗[2],成杭新[3],周国华[3],杨国胜[2],罗敏[2],路雨楠[2],刘志明[1*]
(1. 北京化工大学化学工程学院,化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029; 2. 中国科学院高能物理研究所,核技术应用研究中心,北京 100049; 3. 中国地质科学院地球物理与地球化学勘查研究所,廊坊 065000)

摘要: 以湖南株洲红壤耕地剖面土(0~100 cm)为样本,对剖面全土及胶体中重金属的纵向分布特征,重金属的来源和相关性进行了分析,并探究剖面土壤中重金属分布对有机碳组成的响应. 剖面土中重金属含量依次为 Zn > Cr > Cu > Pb > Ni > As > Cd,其中 Cd 在各个剖面中都属重度污染,Zn 在部分剖面中是轻度污染,其它金属都在尚清洁区域. 主成分分析表明,剖面金属分布分为两大主成分,第一主成分金属为 Zn、Cu、Pb、As、Cd; 第二主成分金属为 Cr 和 Ni,主成分元素之间具有较强的正相关关系. 在 0~30 cm 耕作区,第一主成分金属随剖面向下,含量逐渐减小; 第二主成分金属随剖面向下,含量增大. 对不同尺度颗粒组研究发现,As、Cu、Zn、Cd、Cr、Ni 以胶体形式在土壤中进行纵向迁移; 而 Pb 主要以向 <53 μm 的黏粒组分富集为主,其胶体携带作用不显著. 红外光谱分析表明,土壤中有机碳以多糖类(22.07% ~47.13%)、芳香类(13.88% ~34.37%)和醇类(21.04% ~59.49%)为主. 其中,稳定性有机碳,即多糖类和芳香类碳有利于第一主成分金属在土壤中的吸附固定,使其不易向深层迁移; 而活性醇碳则能促进第一主成分金属的迁移.

关键词:重金属; 剖面; 土壤; 有机碳; 胶体; 相关性
中图分类号: X53 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2016)09-3547-07 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.2016.09.037

Vertical Distribution of Heavy Metals and Its Response to Organic Carbon in Red Soil Profile

JIA Guang-mei[1,2], MA Ling-ling[2*], XU Dian-dou[2], CHEN Hang-xin[3], ZHOU Guo-hua[3], YANG Guo-sheng[2], LUO Min[2], LU Yu-nan[2], LIU Zhi-ming[1*]
(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Division of Nuclear Technology and Application, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

Abstract: The vertical distribution patterns, the source and correlation of heavy metals were characterized in the bulk soil and different soil aggregates of arable red soil profile (0-100 cm) in Hunan province. Their response to organic carbons in proflie was explored as well. Principal component analysis (PCA) suggested that elements could be divided into two principal components, the metals of the first group were Zn, Cu, Pb, As, Cd, and the second group metals were Cr, Ni. Priniciple component elements had similar sources. In 0-30 cm, The first group metals decreased with increasing depth, the second group metals increased with increasing depth. The concentrations of typical heavy metals were in the order of Zn > Cr > Cu > Pb > Ni > As > Cd. Cd in each soil layer was severely polluted, Zn was at level of light pollution, while other metals were at clean levels. In terms of different size of soil aggregate, it was found that colloids played an important role in facilitating transport of heavy metals, such as As, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni. While Pb was still mainly enriched in clay component (<53 μm). Infrared spectrum analysis showed that the main functional groups of organic carbon were polysaccharide (22.07%-47.13%), aromatic (13.88%-34.37%) and alcohol (21.04%-59.49%). Correlation analysis showed that stable organic carbon such as polysaccharide and aromatic organic carbon could stablize the metals of first group in profiles, which would delay the migration of heavy metals to deeper soil. However, the active alcohol carbon would enhance the migration.

Key words: heavy metal; profile; soil; organic carbon; colloids; correlation

土壤中重金属能够依靠食物链进入人体,而少量的金属摄入会导致严重的身体疾病[1,2],所以农田重金属污染一直以来都是我国政府和科学界高度关注的问题. 2010 年湖南省工业废水中汞和镉的排放量在全国均居第一位,铅为第二位,其中镉排放量约占全国排放总量的 42%,铅为 32%,主要集中在长株潭地区. 此地区的土壤类型为红壤,红壤是一种典型的可变电荷土壤,富含铁铝矿物,对阴离子具有很强的吸附能力,可能会通过形成复杂而稳定的

收稿日期: 2016-01-07; **修订日期**: 2016-04-11
基金项目: 国土资源部地质专项(12120113002400); 国家自然科学基金项目(11375212,11435002,21407149)
作者简介: 贾广梅(1988~),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤环境污染,E-mail: jiagm@ihep.ac.cn
* 通讯联系人,E-mail: malingling@ihep.ac.cn; liuzm@mail.buct.edu.cn

化合物,使得外源重金属污染物在土壤中累积造成环境风险. 目前,对土壤中重金属的研究主要集中在土壤表层土中重金属的空间分布和存在形态上[3~5],涉及剖面土中金属分布的一般围绕在污水处理和矿区开采对土壤重金属迁移的影响来展开[6~8]. 因此,为了探明耕地土壤中各重金属污染物的污染方式和垂直迁移规律及其影响因素,为污染农业耕种土壤治理提供科学依据,需要对耕地剖面土中重金属的空间分布特征进行深入研究.

有学者对城市、灰尘、农业土壤和沉积物等团聚体颗粒中重金属的研究指出,重金属在土壤中含量和富集与颗粒大小存在密切关系[9,10],土壤团聚体粒径越小,金属含量越多. 土壤胶体是指土壤中粒径 <1 μm 的极细颗粒,具有巨大的比表面积和很强的吸附能力,能够与重金属污染物质相结合,是重金属和有机污染物的重要携带者[11]. 土壤胶体在适宜条件下,能够在水中稳定存在并产生长距离的运移,因此富集在土壤胶体中的污染物极易产生向下迁移,造成地下水的污染. 不同粒径土壤团聚体对金属的富集作用主要受土壤中矿物组成和有机质组成的影响. Tang 等[12]对中国某些矿区胶体中有机碳和重金属含量研究发现胶体中 Cu、Cd 与有机碳有很好的正相关关系. Zhang 等[13]也发现被污水污染的耕地土壤中重金属的富集主要归因于污水中大量的有机物质. 由此可见有机碳对金属分布的影响力. 但是龚仓等[14]发现黑土中 As 的分布与颗粒中有机碳含量呈负相关,铅则无明显相关性. 土壤有机碳的性质由其官能团决定,红外技术可快速无损地测定有机碳结构组成特征. 国内外有人利用红外吸收光谱研究有机碳的分布、种类与土壤微团聚体的关系及不同耕作方式对土壤有机碳结构的影响[15~18]. 目前,不同类型有机碳对重金属纵向迁移的影响还鲜见报道.

本文将以长株潭红壤耕地的剖面土为样本,研究全土及胶体中重金属的纵向分布特征,并对重金属的来源进行解析,同时进一步探究其对有机碳组成的响应.

1 材料与方法

1.1 供试材料

湖南长株潭地区是典型红壤存在区域,从中选取 3 个研究区域研究重金属含量,发现 Cr、Cu、Cd、Zn、As、Cd、Pb 含量呈现明显的高低差别,即株洲市 > 长沙市 > 湘潭市[19]. 因此文中供试土壤采集于湖南重金属污染严重的株洲市石门口,标记为 SM,其主要种植经济作物为辣椒和红薯等. 取 100 cm 的剖面土柱,分别取 0 ~ 10 cm、10 ~ 20 cm、20 ~ 30 cm、30 ~ 40 cm、40 ~ 50 cm、50 ~ 60 cm、60 ~ 70 cm、70 ~ 80 cm、80 ~ 90 cm、90 ~ 100 cm,10 个剖面土样,标记为 P1、P2、P3、P4、P5、P6、P7、P8、P9、P10.

土壤胶体提取,采集到的土样,用熊毅的沉降虹吸法[20]进行土壤胶体(<1 μm)提取,提取率见表 1. 采集到的土样通过干筛法,采用电动振筛机(8411 型)得到 >4 000μm、4 000 ~ 2 000 μm、2 000 ~ 1 000 μm、1 000 ~ 250 μm、250 ~ 53 μm、<53 μm 的 6 个粒径土壤团聚体. 全土的配制:干筛得到的 6 个粒径团聚体按干筛比例混合配制全土.

1.2 测量方法

1.2.1 土壤理化性质测量

土壤样品中 C、N 和 S 的元素总质量分数用 VarioELcube 仪器进行测量,如表 1.

表 1 剖面土中物质质量分数/%

Table 1 Mass fractions of elements in profiles/%

样品名称	C	S	N	土壤胶体
P1	1.77	0.07	0.21	6.63
P3	1.06	0.02	0.13	11.51
P5	1.08	0.04	0.17	10.60
P7	1.78	0.06	0.17	6.92
P9	1.84	0.06	0.21	5.24
P10	0.73	0.042	0.141	13.15

1.2.2 重金属测量

样品(全土、胶体和 <53 μm 的土壤团聚体)采用 HNO_3-$HClO_4$-HF 在聚四氟乙烯罐中 160℃ 密闭环境下消解. 消解后的样品用 ICP-MS(Thermo-X7)对金属镉 Cr、镍 Ni、铜 Cu、砷 Cd、锌 Zn、砷 As、镉 Cd、铅 Pb 含量进行测量. 所用试剂 HNO_3 为 BV-Ⅲ级,$HClO_4$ 和 HF 为分析纯. 用西藏标准土壤(GBW08302,购于中国计量研究院,北京)进行质量控制, Cr、Ni、Cu、Cd、Zn、As、Pb 回收率分别为 90% ~110%、81% ~84%、124% ~126%、105% ~110%、114% ~115%、120% ~134%、93% ~95%之间. 每个样品做 3 个平行,同时做 3 个空白,样品平行和空白平行的标准偏差分别在 10% 和 5% 以下,样品均扣除空白.

1.2.3 有机碳测量

称取 1.50 mg 团聚体样品与 150 mg 光谱纯 KBr 混合、研磨、压片,用红外光谱仪(型号 iN10-IZ10,厂家 Thermo Fisher)测定,用软件 Omnic 7.3

进行谱图解析以及吸收峰面积统计分析,光谱扫描范围为 400 ~ 4 000 cm^{-1},扫描次数为 100 次.

1.3 重金属污染评价方法

分布因子 $DF = C_f/C_b$,式中,C_f 和 C_b 分别为相应粒径团聚体和全土中重金属元素的含量($mg \cdot kg^{-1}$). 如果 $DF > 1$,表示该金属富集于相应粒径的团聚体中.

1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 2010 和 Origin 8 进行数据处理和作图,SPSS 20.0 进行数据分析. 数据间的显著差异性检验用双侧检验得到,显著性差异水平为 $P < 0.05$.

2 结果与讨论

2.1 剖面土中金属含量与污染评估

重金属在剖面土中的含量范围见表 2,Cr 为 132.10 ~ 189.81 $mg \cdot kg^{-1}$, Ni 为 38 ~ 60.32 $mg \cdot kg^{-1}$, Cu 为 62.85 ~ 87.69 $mg \cdot kg^{-1}$, Zn 为 148.77 ~ 537.93 $mg \cdot kg^{-1}$, As 为 12.08 ~ 24.30 $mg \cdot kg^{-1}$,Cd 为 0.98 ~ 7.38 $mg \cdot kg^{-1}$,Pb 为 38.70 ~ 176.27 $mg \cdot kg^{-1}$. Zn、As、Pb、Cu 和 Cd 在土壤剖面中的分布相似,最高含量出现在 P1,随着剖面向下,含量降低,在 P4 出现一个低极值,然后出现一个小范围的上升和下降,在 P10 中呈现最低值; Cr 和 Ni 在土壤中的分布相似,两种金属在 P1 中含量最低,随着剖面加深,产生累积含量逐渐增高,在深层剖面 P10 处含量达到最高.

各个剖面土壤中重金属的含量分布是 Zn > Cr > Cu > Pb > Ni > As > Cd. 各个金属在剖面土壤中的含量与国家土壤质量标准[21]相对比,发现金属 Cr、Ni、Cu、Zn、Pb 不论是在表层还是在深层剖面中的含量都高于国家土壤一级标准,低于国家二级标准值,说明此地的耕地土壤中这 5 种金属的含量满足农田,蔬菜地的要求,基本对环境不会造成危害. 长株潭地区土壤背景值[22]和国家土壤背景值[23]对比发现长株潭地区本身的金属含量就较其他土壤中高. 但是各剖面现在的金属含量比长株潭地区背景含量都有较大增加,说明这 20 多年此地重金属产生积累,尤其是金属元素 Cd、Pb、Zn. 对于 Cd 来说,此地含量严重超过国家二级标准,甚至除了 P10,Cd 在各个剖面中的含量都超过了国家三级标准,属于重度污染,已经急需进行治理. 这与湖南地区本身 Cd 污染情况相符合,对株洲市、长沙市、湘潭市土壤样品的调查显示,Cd 在该地区已达到重度污染的程度[24]. 对 Zn 来说除了 P1 中含量高于国家三级标准,余下剖面中含量均在二级和三级标准以下,属于轻度污染. 通过对不同农作物中 Cu、Zn、As、Cd、Pb 的含量对比,发现农作物更容易累积金属的顺序是蔬菜 > 豆类 > 谷类[6],所以对于种植蔬菜的土地要更为关注重金属的污染状况.

表 2　剖面土中金属含量

Table 2　Concentrations of heavy metals in profiles

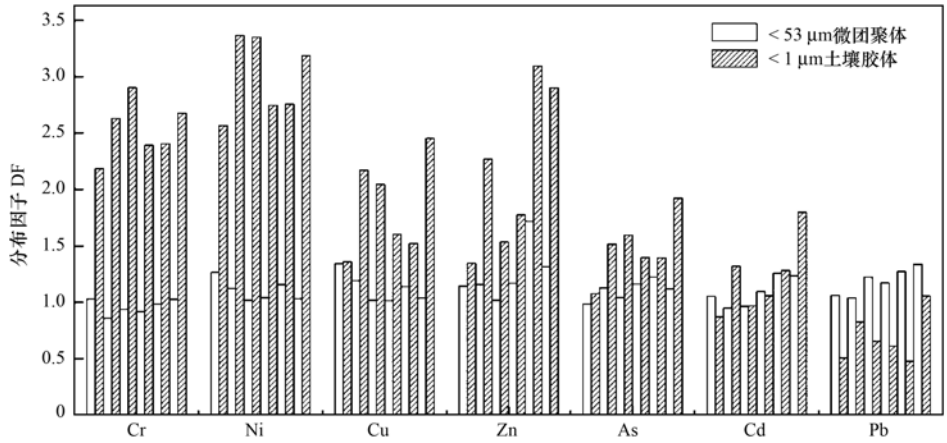
样品名称	剖面深度/cm	金属含量/$mg \cdot kg^{-1}$						
		Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
P1	0 ~ 10	132.10	38.69	83.24	537.93	20.02	7.38	173.07
P2	10 ~ 20	153.34	45.81	73.47	258.20	14.25	2.69	116.31
P3	20 ~ 30	152.77	44.25	65.95	217.97	15.13	2.07	95.14
P4	30 ~ 40	149.14	42.94	62.85	149.17	12.08	1.28	58.77
P5	40 ~ 50	164.75	48.18	73.79	301.85	17.50	2.85	115.22
P6	50 ~ 60	153.54	44.20	70.19	245.26	16.31	2.34	114.93
P7	60 ~ 70	161.34	47.89	81.07	351.81	20.04	3.56	175.43
P8	70 ~ 80	155.70	47.61	81.92	357.16	18.44	3.63	176.27
P9	80 ~ 90	149.28	47.49	87.69	429.13	24.30	3.21	139.38
P10	90 ~ 100	189.81	60.32	64.01	148.77	16.63	0.98	38.70
国家土壤 1 级标准		90	40	35	100	15	0.2	35
国家土壤 2 级标准		200	50	100	250	30	0.60	300
长株潭土壤背景值		67	—[1)]	25.4	95	14	0.079	27
中国土壤背景值		57.3	24.9	20.7	68	9.6	0.079	23.5

1)"—"表示没有相关数据

2.2 土壤重金属的颗粒组分布特征

土壤团聚体是土壤中存储 C 和有机质的重要组成. 龚仓等[25]对土壤研究发现重金属在土壤各粒径团聚体中组成有差异,随着团聚体粒径的减小而呈现富集增大的趋势,重金属主要富集在 < 53 μm 颗粒中. Acosta 等[26]对西班牙某市的操场土壤

调查发现金属 Cr、Ni、Zn、Pb、Cu 在 <75 μm、75 ~106 μm、106 ~150 μm、150 ~180 μm、180 ~425 μm、425 ~850 μm、850 ~2 000 μm 各个粒团聚体中更倾向于富集在 <75μm 微团聚体中. 本文主要研究重金属的富集特征,土壤团聚体的粒径越小对重金属的富集能力越强,所以笔者直接研究 <53 μm 的微团聚体中以及具有更高活性的胶体颗粒中重金属的特征分布. 金属的富集情况采用分布因子 DF 来代表,如果 DF >1,表示该金属富集于相应粒径的团聚体中,结果见图 1. 同时根据剖面重金属的分布,用 P1、P3、P5、P7、P9 和变化明显的 P10 样品,代表剖面土中胶体的含量和金属富集情况.



每个金属元素柱状图从左到右分为 6 组分别代表 P1、P3、P5、P7、P9、P10

图 1 剖面重金属在不同土壤颗粒组中的分布因子

Fig. 1 Distribution factor of heavy metals in different aggregates in profiles

由表 1 知土壤胶体在 P1、P3、P5、P7、P9 和 P10 中的提取率分别为 6.63%、11.51%、10.60%、6.92%、5.24% 和 13.15%. 土壤胶体质量分数在不同的剖面深度中不同. 在耕种层(0 ~30 cm)胶体含量随着深度增加而升高,在深层土中土壤胶体含量逐渐降低,在 P10 处含量有增大现象. P3、P5 和 P10 中胶体含量多,重金属在这些剖面中分布因子也相应地增大. 由图 1 知,无论在哪个剖面上,除了 Pb 以外, 胶体对 Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、As 和 Cd 的富集作用都大于 <53μm 的土壤团聚体. 这说明,在研究区土壤中,重金属倾向富集在胶体中,其中大部分重金属以胶体形式向土壤深层迁移,对植物根系有着潜在的高活性. 而 Pb 在剖面胶体土中处于亏损状态,说明研究区土壤中铅的形态活性弱,不容易解析下来被胶体迁移,其生物有效性相对较低. 在剖面土中,重金属的分布不仅受胶体富集的影响,还受胶体迁移的影响. 重金属在土壤中的空间分布会受团聚体在土壤中分布情况的影响和制约,小粒径的土壤团聚体对重金属产生富集作用; 同时加速重金属在土壤中的迁移和转化[27~29]. 胶体对金属的影响,不仅在含量上富集,在一定程度上也可以改变金属的存在形态,从而影响金属的生物活性. 李士杏等[30]研究表明随着粒径减小,粒径组分中铁铝氧化物结合态砷的比例减小,而残留态砷比例增加. 残渣态、硫酸盐结合态和铁锰氧化态金属相对来说性质稳定,不易被植物吸收利用,结合后面相关性分析,推测胶体中主要是不活泼金属形态产生富集.

2.3 土壤典型剖层重金属分布和相互影响

PCA 分析见图 2,常见元素和重金属在土壤剖面中的分布分为 2 个主成分,两主成分的方差累积为 88.2%,可充分体现土壤中元素的分布状态. 第一主成分是 As、Cu、Pb、Zn、S、C、N、Cd 元素,第二主成分是 Cr 和 Ni,主成分中的元素之间相关性

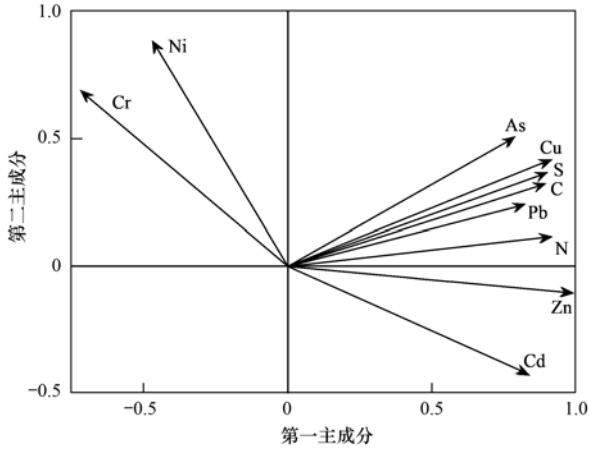


图 2 剖面土元素的主成分分析

Fig. 2 Principal component analysis loading plots of heavy metals and major elements in profiles

较高见表 3,Cd 元素与其他元素直接的相关性相对较弱是因为 Cd 在土壤剖面中的含量相对于其他元素来说较小,对相关性分析有一定的影响. 主成分金属之间具有极强的正相关关系同时主成分金属在剖面土壤中随剖面向下的含量变化趋势相同,这说明主成分元素在土壤中的有相同化学性质,有相似的迁移和转化过程. 第一主成分金属在表面土中含量明显增高,主要受外源因素的影响,而第二主成分金属含量则更多的受当地母质土形成的影响. 表 3 中 S 和 Pb 的相关性系数为 0.94 ($P < 0.01$),S 和 Cu 的相关性系数为 0.95 ($P < 0.01$),说明土壤中 Pb 和 Cu 主要以硫化物的形式存在. 研究者对土壤进行连续提取,发现 Pb 在农田土壤中除了铁锰氧化态以外,第二主要存在形式就是硫酸盐形态; Cu 在农田土壤中主要以硫酸盐或者有机质的形式存在[30]. 表 3 得出 S 和 Zn 的相关性是 0.91 ($P < 0.05$),Khanlari 等[31]发现耕种土壤中 Zn 主要以残渣态形式存在,占土壤总锌的 83.6%; Jalali 等[32]发现稻田土中 Zn 主要以铁锰氧化态的形式存在,占土壤总锌的 53.3%. 金属在土壤中的活性和生物效应主要依赖于重金属的形态,但不同土壤性质和吸收作物对其产生影响,因此需要进一步研究.

表 3　剖面中主要元素和重金属元素之间的相关性分析[1)]

Table 3　Correlation coefficients between heavy metals and major elements in profiles

	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	S	土壤胶体
Cr	1								
Ni	0.97 **	1							
Cu	−0.67	−0.54	1						
Zn	−0.85 *	−0.76	0.90 *	1					
As	−0.43	−0.24	0.93 **	0.72	1				
Cd	−0.83 *	−0.80	0.68	0.92 **	0.42	1			
Pb	−0.77	−0.77	0.85 *	0.87 *	0.61	0.79	1		
S	−0.66	−0.60	0.95 **	0.91 *	0.79	0.78	0.94 **	1	
土壤胶体	0.71	0.59	−0.98 **	−0.89 *	−0.90 *	−0.67	−0.88 *	−0.93 **	1

1) * 表示 $P < 0.05$, * * 表示 $P < 0.01$; 样本数为 6,分别为 P1、P3、P5、P7、P9、P10

2.4　剖面土有机碳的分布和分类

土壤中总 C 的含量见表 1,在耕种层(0 ~ 30 cm)随深度增加而减小,在深层土中逐渐增加,在 P10 处减小. 如图 3 所示各个剖面全土的红外谱图相似,只是峰强度不同,这表明在不同的剖面,全土中的有机碳具有类似的结构组成和官能团,只是含量有差异. 通过剖面土在不同位置的吸收峰,把土壤有机碳主要分为 4 类,分别是1 030 cm^{-1}处的糖类有机碳; 3 350 cm^{-1}处的醇类有机碳; 2 800 cm^{-1}或者1 400 cm^{-1}附近的脂肪有机碳; 1 600 cm^{-1}位置的芳香类有机碳[15]. 从图 3 看出,研究区土壤在 1 030 cm^{-1}和1 600 cm^{-1}的吸收峰值较大,剖面土壤中有机碳以糖类和芳香类为主; 而在2 800 cm^{-1}或者1 400 cm^{-1}处没有显著的吸收峰,说明此剖面中脂肪族有机碳含量不高.

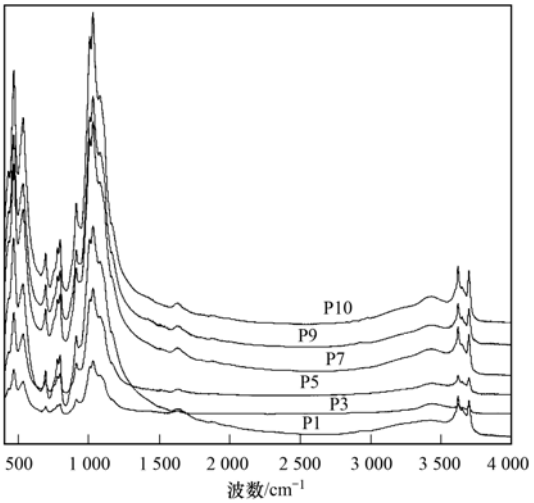


图 3　剖面土壤红外吸收

Fig. 3　FTIR spectra of the profiles

根据面积归一方法[33],半定量求出不同类型 C 在剖面全土的存在比例,如表 4 所示. 剖面土中 4 类有机碳在不同剖面土中均呈现一致的分布规律,即糖≥芳香类≥醇类 > 脂肪类. 不同类别的有机碳在土壤中垂直分布规律,通过表格数据总结为:糖和芳香类有机碳的垂直分布是先减少后增大,与总碳垂直分布情况相同; 脂肪类和醇类有机碳的垂直分布是先增大后减少,与总碳垂直分布相反. P10 中芳香类和醇类有机碳含量增大主要受胶体含量的影响. 由表5 相关性分析得,芳香类、糖类有机碳与第一主成分重金属之间呈正相关关系,而脂肪类、醇类有机碳与第一主成分重金属之间呈负相关关系.

同时总 C 与第一主成分重金属之间呈正相关关系，这说明总 C 与第一主成分的相关性主要受芳香类和糖类有机碳的影响.

表 4 剖面中不同有机碳的相对含量/%

Table 4 Concentrations of different SOC in profiles/%

样品名称	SOC 官能团类型			
	醇	糖	脂肪	芳香
P1	21.04	44.33	0.26	34.37
P3	61.99	22.40	1.52	14.09
P5	45.50	38.08	0.10	16.33
P7	29.68	38.79	0.36	31.16
P9	32.95	47.13	0.18	19.74
P10	36.84	45.27	1.40	16.48

土壤中有机碳的不同类型会对重金属的污染产生影响. Dumat 等[34]通过对比多年种植 C_4 植物的 3 个不同金属污染程度地区中的有机碳，发现未污染的土壤中 C_4/C 的比值(0.9)高于两个污染土壤的 C_4/C 比值(0.4 和 0.3). Quenea 等[35]也发现土壤有机碳的含量受重金属含量的影响，同时有机碳和金属之间的影响程度是土壤有机碳不同组分的共同结果. 在 0 ~ 30 cm 耕种区，脂肪碳和醇碳随剖面加深而增加，这类有机碳具有较高活性，容易被植物吸收利用；芳香类和糖类有机碳稳定性高不易被植物根系利用，在 0 ~ 30 cm 处随剖面加深而减小. 在深层剖面土中，氧化性高的稳定性有机碳相对活泼有机碳的比值逐渐增加. 本研究发现，全土总碳与第一主成分金属呈正相关关系(见表 5)，与胶体提取量呈负相关关系(-0.99，$P<0.01$)，由此推测土壤中有机质和矿物及重金属结合在一起，团聚成大颗粒团聚体，不以胶体形态释放，促进重金属的固定. 稳定性有机碳(芳香碳和糖碳)有利于重金属在剖面土壤中的固定，使其不易向深层迁移. 总碳对金属的影响，是不同类型有机碳的共同作用的结果，且稳定性有机碳(芳香碳和糖碳)和总碳对第一主成分金属作用一致，都呈现正相关关系. 在土壤中芳香碳和糖类有机碳，有利于第一主成分重金属的固定；而相对活性大的脂肪类和醇类有机碳作用相反，更有利于重金属的迁移和植物吸收.

表 5 剖面重金属与不同类型有机碳的响应关系1)

Table 5 Correlation coefficients between heavy metals and organic C in profiles

	Pb	Cu	Cr	Cd	Zn	Ni	As	土壤胶体
C	0.92**	0.95**	−0.74	0.71	0.88*	−0.64	0.83*	−0.99**
芳香碳	−0.70	−0.53	0.75	−0.43	−0.54	0.82*	−0.29	0.56
脂肪碳	0.27	−0.093	−0.37	0.096	−0.015	−0.46	−0.25	−0.075
糖	0.14	0.52	0.081	0.28	0.42	0.27	0.67	−0.42
醇	−0.55	−0.69	0.28	−0.67	−0.70	0.14	−0.66	0.65

1) * 表示 $P<0.05$，* * 表示 $P<0.01$；样本数为 5，分别为 P1、P3、P5、P7、P9、P10

3 结论

(1)此剖面土中 Cd 属于重度污染，Zn 是轻度污染，其它金属 Cr、Cu、Pb、Ni、As 在尚清洁区域. 由相关性和主成分分析得，第一主成分(As、Cu、Pb、Zn、Cd)金属间和第二主成分(Cr、Ni)金属间具有极强的正相关关系，说明同一主成分金属间有相似的来源和复合污染状况.

(2)土壤胶体对金属 As、Cu、Zn、Cd、Cr、Ni 的富集作用都大于 <53 μm 的黏粒组分. 胶体与第一主成分金属呈负相关关系，说明胶体促进其在剖面土中迁移和转化.

(3)不同剖面中 4 类有机碳均呈现一致的分布规律，即糖≥芳香类≥醇类 > 脂肪类. 稳定性有机碳(糖类和芳香类有机碳)有利于第一主成分金属的固定；而活性有机碳(芳香类和醇类)则促进相应重金属的迁移和植物吸收.

参考文献：

[1] Zhuang P, McBride M B, Xia H P, *et al*. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China[J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(5): 1551-1561.

[2] Cao H B, Chen J J, Zhang J, *et al*. Heavy metals in rice and garden vegetables and their potential health risks to inhabitants in the vicinity of an industrial zone in Jiangsu, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, **22**(11): 1792-1799.

[3] Huang S S, Liao Q L, Hua M, *et al*. Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu Province, China[J]. Chemosphere, 2007, **67**(11): 2148-2155.

[4] Qiao X, Schmidt A H, Tang Y, *et al*. Demonstrating urban pollution using toxic metals of road dust and roadside soil in Chengdu, southwestern China[J]. Stochastic Environmental Research and Risk Assessment, 2014, **28**(4): 911-919.

[5] 刘硕，吴泉源，曹学江，等. 龙口煤矿区土壤重金属污染评价与空间分布特征[J]. 环境科学，2016，**37**(1)：270-279.

[6] Liu H Y, Probst A, Liao B H, *et al*. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill

(Hunan, China)[J]. Science of the Total Environment, 2005, **339**(1-3): 153-166.
[7] 姬艳芳, 李永华, 杨林生, 等. 湘西凤凰铅锌矿区典型土壤剖面中重金属分布特征及其环境意义[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(5): 1094-1102.
[8] 张敏, 王美娥, 陈卫平, 等. 湖南攸县典型煤矿和工厂区水稻田土壤镉污染特征及污染途径分析[J]. 环境科学, 2015, **36**(4): 1425-1430.
[9] Gong C, Ma L, Cheng H, *et al*. Characterization of the particle size fraction associated heavy metals in tropical arable soils from Hainan Island, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, **139**: 109-114.
[10] Yao Q Z, Wang X J, Jian H M, *et al*. Characterization of the Particle Size Fraction associated with heavy metals in suspended sediments of the Yellow River[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2015, **12**(6): 6725-6744.
[11] 刘冠男, 刘新会. 土壤胶体对重金属运移行为的影响[J]. 环境化学, 2013, **32**(7): 1308-1317.
[12] Tang Z Y, Wu L H, Luo Y M, *et al*. Size fractionation and characterization of nanocolloidal particles in soils[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2009, **31**(1): 1-10.
[13] Zhang H B, Luo Y M, Makino T, *et al*. The heavy metal partition in size-fractions of the fine particles in agricultural soils contaminated by waste water and smelter dust[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **248-249**: 303-312.
[14] 龚仓, 马玲玲, 成杭新, 等. 典型农耕区黑土和沼泽土团聚体颗粒中重金属的分布特征解析[J]. 生态环境学报, 2012, **21**(9): 1635-1639.
[15] Artz R R E, Chapman S J, Robertson A H J, *et al*. FTIR spectroscopy can be used as a screening tool for organic matter quality in regenerating cutover peatlands[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2008, **40**(2): 515-527.
[16] Solomon D, Lehmann J, Kinyangi J, *et al*. Carbon K-Edge NEXAFS and FTIR-ATR spectroscopic investigation of organic carbon speciation in soils[J]. Soil Science Society of America, 2005, **69**: 107-119.
[17] 张耀方, 赵世伟, 李晓晓, 等. 利用方式对灌淤土团聚体稳定性及有机碳官能团特征的影响[J]. 水土保持学报, 2015, **29**(1): 169-174.
[18] Chaudhuri S, McDonald L M, Skousen J, *et al*. Soil organic carbon molecular properties: effects of time since reclamation in a minesoil chronosequence[J]. Land Degradation & Development, 2015, **26**(3): 237-248.
[19] 路雨楠. 土壤团聚体中元素种态分布的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015. 19-25.
[20] 熊毅. 土壤胶体-第二册: 土壤胶体研究法[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
[21] 国家环境保护局. GB 15618-1995, 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
[22] 潘佑民, 杨国治. 湖南土壤背景值及研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988.
[23] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究[J]. 环境科学, 1991, **12**(4): 12-19.
[24] 龙永珍, 戴塔根, 邹海洋, 等. 长沙、株洲、湘潭地区土壤重金属污染现状及评价[J]. 地球与环境, 2008, **36**(3): 231-236.
[25] 龚仓, 徐殿斗, 成杭新, 等. 典型热带林地土壤团聚体颗粒中重金属的分布特征及其环境意义[J]. 环境科学, 2013, **34**(3): 1094-1100.
[26] Acosta J A, Cano A F, Arocena J M, *et al*. Distribution of metals in soil particle size fractions and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia City (Spain)[J]. Geoderma, 2009, **149**(1-2): 101-109.
[27] Chen G, Flury M, Harsh J B, *et al*. Colloid-facilitated transport of cesium in variably saturated Hanford sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(10): 3435-3442.
[28] Citeau L, Lamy I, van Oort F, *et al*. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, **217**(1-3): 11-19.
[29] Yin X Q, Gao B, Ma L Q, *et al*. Colloid-facilitated Pb transport in two shooting-range soils in Florida[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **177**(1-3): 620-625.
[30] 李士杏, 骆永明, 章海波, 等. 红壤不同粒级组分中砷的形态——基于连续分级提取和 XANES 研究[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(12): 2733-2739.
[31] Khanlari Z V, Jalali M. Concentrations and chemical speciationof five heavy metals (Zn, Cd, Ni, Cu, and Pb) in selectedagricultural calcareous soils of Hamadan Province, western Iran[J]. Archives of Agronomy and Soil Science, 2008, **54**(1): 19-32.
[32] Jalali M, Hemati N. Chemical fractionation of seven heavy metals (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) in selected paddy soils of Iran[J]. Paddy and Water Environment, 2013, **11**(1-4): 299-309.
[33] 任雅阁, 马玲玲, 成杭新, 等. 典型农耕区褐土水稳性团聚体有机碳的分布及组成[J]. 水土保持通报, 2014, **34**(2): 15-19.
[34] Dumat C, Quenea K, Bermond A, *et al*. Study of the trace metal ion influence on the turnover of soil organic matter in cultivated contaminated soils[J]. Environmental Pollution, 2006, **142**(3): 521-529.
[35] Quenea K, Lamy I, Winterton P, *et al*. Interactions between metals and soil organic matter in various particle size fractions of soil contaminated with waste water[J]. Geoderma, 2009, **149**(3-4): 217-223.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 37 No. 9

Sep. 15, 2016

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation of Haze Pollution over China from 1960 to 2013 ····· FU Chuan-bo, TANG Jia-xiang, DAN Li, *et al.* (3237)

Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi ····· WANG Lu, WEN Tian-xue, MIAO Hong-yan, *et al.* (3249)

Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions During a Typical Haze Pollution in the Autumn in Shijiazhuang ····· LIU Jing-yun, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, *et al.* (3258)

Variation of Size Distribution and the Influencing Factors of Aerosol in Northern Suburbs of Nanjing ····· WU Dan, CAO Shuang, TANG Li-li, *et al.* (3268)

Characteristics of Black Carbon Aerosol and Influencing Factors in Northern Suburbs of Nanjing ····· XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, *et al.* (3280)

Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai ····· LI Shu, GAO Wei, WANG Shu-xiao, *et al.* (3290)

Total Gaseous Mercury and Mercury Emission from Natural Surface at One Typical Agricultural Region in Three Gorges Reservoir ····· WANG Yong-min, ZHAO Zheng, SUN Tao, *et al.* (3300)

Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station ····· WU Fang-kun, SUN Jie, YU Ye, *et al.* (3308)

Characterization of Particle Size Distributions of the No-organized Lead Emission for a Lead and Zinc Smelter ····· LIU Da-jun, WANG Jia-quan (3315)

Hydrochemical Characteristics and Sources of Ions in Precipitation at the East Qilian Mountains ····· JIA Wen-xiong, LI Zong-xing (3322)

Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Vanadium in Sediments of the Three Gorges Reservoir (Chongqing-Yichang Section) ····· GUO Wei, YIN Shu-hua, XU Jian-xin, *et al.* (3333)

Distributions of Arsenic Species in Different Eutrophic Waters of Lake Taihu and Their Relations to Environmental Factors ····· CHE Fei-fei, WANG Da-peng, ZHEN Zhuo, *et al.* (3340)

Spatial, Temporal Distribution Characteristics and Potential Risk of PPCPs in Surface Sediments from Taihu Lake ····· ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, *et al.* (3348)

Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System ····· ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, *et al.* (3356)

Comparison on the Hydrogeochemical Characteristics of Typical Karst Groundwater System in Southwest China, a Case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing ····· ZHAN Zhao-jun, CHEN Feng, YANG Ping-heng, *et al.* (3365)

Fractions and Release Risk of Phosphorus in Surface Sediments of Three Headwater Streams with Different Styles of Water Supply ····· LI Ru-zhong, QIN Ru-bin, HUANG Qing-fei, *et al.* (3375)

Vertical Variation of Phosphorus Forms in Lake Dianchi and Contribution to Release ····· LI Le, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, *et al.* (3384)

Analysis of Distribution Characteristics and Source of Dissolved Organic Matter from Zhoucun Reservoir in Summer Based on Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC ····· HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, *et al.* (3394)

Absorption and Reflection Characteristics of Black Water Blooms in the Eutrophic Water ····· ZHANG Si-min, LI Yun-mei, WANG Qiao, *et al.* (3402)

Assessment of Ecosystem Health of Baogang Tailings Groundwater Based on Microbiome Index of Biotic Integrity (M-IBI) ····· AN Xin-li, CHEN Ting-ting, ZHAO Han, *et al.* (3413)

Relationship Between Landscape Pattern and Spatial Variation of Heavy Metals in Aquatic Sediments in Headwaters Area of Yuqiao Reservoir ····· WANG Zu-wei, WANG Yi-wei, HOU Ying-ying, *et al.* (3423)

Effect of Constructed Wetland Configuration on the Removal of Nitrogen Pollutants and Antibiotics in Aquaculture Wastewater ····· LIU Jia, YI Nai-kang, XIONG Yong-jiao, *et al.* (3430)

Effects of a Symbiotic Bacterium on the Accumulation and Transformation of Arsenate by *Chlorella salina* ····· XU Ping-ping, LIU Cong, WANG Ya, *et al.* (3438)

Effects of Nitrate in Water on the Growth of *Iris pseudacorus* L. and Its Adsorption Capacity of Nitrogen in a Simulated Experiment ····· WANG Bing, WEN Fen-xiang, XIAO Bo (3447)

Adsorption Behavior of *p*-hydroxy Biphenyl onto Sediment of the Yellow River in Lanzhou ····· ZHOU Qi, JIANG Yu-feng, SUN Hang, *et al.* (3453)

Enhanced Pollutants Removal in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Multistage A/O Process ····· YIN Zi-hua, SHENG Xiao-lin, LIU Rui, *et al.* (3460)

Performance of Nanofiltration for Improving the Drinking Water Quality in a Water Supply Plant with Micropolluted Water Resource ····· WU Yu-chao, CHEN Lü-jun, LAN Ya-qiong, *et al.* (3466)

Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(Ⅵ) Removal in Fe^0-PRB Systems ····· LU Xin, LI Miao, TANG Cui-mei, *et al.* (3473)

Adsorption Cd^{2+} from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles ····· JIANG Shun-cheng, QIN Rui, LI Man-lin, *et al.* (3480)

Analysis and Characterization of Multi-modified Anodes via Nitric Acid and PPy/AQDS in Microbial Fuel Cells ····· SHEN Wei-hang, ZHU Neng-wu, YIN Fu-hua, *et al.* (3488)

Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrihydrite ····· CUI Meng-meng, WANG Dian-sheng, HUANG Tian-yin, *et al.* (3498)

Performance of Bio-zeolite Constructed Wetland in Dispersed Swine Wastewater Treatment ····· MOU Rui, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, *et al.* (3508)

Polyhydroxyalkanoate (PHA) Synthesis by Glycerol-based Mixed Culture and Its Relation with Oxygen Uptake Rate (OUR) ····· LIU Dong, ZHANG Xiao-ting, ZHANG Dai-jun, *et al.* (3518)

Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin ····· HU Qian, YANG Hai, SHI Ni, *et al.* (3524)

Impacts of Industrial Zone in Arid Area in Ningxia Province on the Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils ····· WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (3532)

Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Soils of a Large Steel enterprise in the North of China ····· DONG Jie, HUANG Ying, LI Yong-xia, *et al.* (3540)

Vertical Distribution of Heavy Metals and Its Response to Organic Carbon in Red Soil Profile ····· JIA Guang-mei, MA Ling-ling, XU Dian-dou, *et al.* (3547)

Provoking Effects of Exogenous Zn on Cadmium Accumulation in Rice ····· GU Jiao-feng, YANG Wen-tao, ZHOU Hang, *et al.* (3554)

Effect of Modified Biochars on Soil Cadmium Stabilization in Paddy Soil Suffered from Original or Exogenous Contamination ····· YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, *et al.* (3562)

Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil ····· ZHOU Pu-xiong, YAN Xie, YU Zhen, *et al.* (3575)

Effect of Long-term Oil Contamination on the Microbial Molecular Ecological Networks in Saline-alkali soils ····· ZHAO Hui-hui, XIAO Xian, PEI Meng, *et al.* (3582)

Effect of Nitrogen Deposition on Soil Microbial Community Structure Determined with the PLFA Method Under the Masson Pine Forest from Mt. Jinyun, Chongqing ····· ZENG Qing-ping, HE Bing-hui (3590)

Fungal Community Structure of Different Degeneration *Deyeuxia angustifolia* Wetlands in Sanjiang Plain ····· SUI Xin, ZHANG Rong-tao, XU Nan, *et al.* (3598)

Short-term Effects of Nitrogen and Sulfate Addition on CH_4 and CO_2 Emissions in the Tidal Marsh of Min River Estuary ····· HU Min-jie, REN Peng, HUANG Jia-fang, *et al.* (3606)

Variation of Soil CO_2 Flux and Environmental Factors Across Erosion-Deposition Sites Under Simulation Experiment ····· DU Lan-lan, WANG Zhi-qi, WANG Rui, *et al.* (3616)

Interannual Variations of Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in an Orchard in Jinci Region of Taiyuan City ····· YAN Jun-xia, HAO Zhong, JING Xue-kai, *et al.* (3625)

Influence of Biochar on Greenhouse Gases Emissions and Physico-chemical Properties of Loess Soil ····· WANG Yue-ling, GENG Zeng-chao, WANG Qiang, *et al.* (3634)

Effects of Elevated Ozone and Nitrogen Deposition on Photosynthetic Characteristics and biomass of *Populus cathayana* ····· XIN Yue, SHANG Bo, CHEN Xing-ling, *et al.* (3642)

Effects of Canopy Temperature on Carbon Dioxide Exchange of Winter Wheat in Taiyuan Basin ····· LI Hong-jian, YANG Yan, YAN Jun-xia (3650)

Composition and Evolution Characteristics of Dissolved Organic Matter During Composting Process ····· LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, *et al.* (3660)

Effects of Acidic and Basic Modification on Activated Carbon for Adsorption of Toluene ····· LIU Han-bing, YANG Bing, XUE Nan-dong (3670)

《环境科学》第6届编辑委员会

主　编：赵进才

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

赵进才　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9月15日　第37卷　第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 37　No. 9　Sep. 15, 2016

主　　管	中国科学院	
主　　办	中国科学院生态环境研究中心	
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	
主　　编	赵进才	
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	
出　　版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码：100717	
印刷装订	北京北林印刷厂	
发　　行	科学出版社 电话：010-64017032 E-mail：journal@mail.sciencep.com	
订 购 处	全国各地邮电局	
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 （北京399信箱）	

Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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
Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@mail.sciencep.com
Domestic		All Local Post Offices in China
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