

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



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,魏俊龙,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,何稼祺 (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磷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,王伟玮,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硝酸盐的影响	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管网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,李森,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,杨文骏,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,严颀,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,荆雪镨,李洪建 (3625)
生物炭对壤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)	

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¹, 严颢¹, 余震^{2*}, 王跃强², 朱艺³, 周顺桂¹

(1. 福建农林大学资源与环境学院, 福建省土壤环境健康与调控重点实验室, 福州 350002; 2. 广东省生态环境与土壤研究所, 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州 510650; 3. 湖北理工学院环境科学与工程学院, 黄石 435003)

摘要: 针对我国南方地区广泛存在的土壤重金属污染问题, 以广东韶关铅锌矿周边污染农田土壤为研究对象, 探讨利用生物淋滤方法与生物淋滤联合类 Fenton 反应对土壤 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的去除效果, 并采用序列化学提取 (SEC) 方法, 分析不同处理对土壤中 4 种重金属形态分布的影响。结果表明, 经 12 d 生物淋滤 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的去除率分别达到 66.5%、55.1%、72.8% 和 35.6%, 其中无机结合态重金属去除效果最好, 固相中剩余重金属主要以稳定的残渣态形式存在。2 d 生物淋滤联合类 Fenton 反应在优化的 H_2O_2 浓度 ($5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 下, 对上述 4 种重金属的去除率分别为 55.6%、50.6%、60.7% 和 30.5%, 低于 12 d 生物淋滤处理, 但显著高于 H_2SO_4 酸化、2 d 生物淋滤、化学 Fenton 反应等对照处理。生物淋滤联合类 Fenton 反应可以实现原土壤中残渣态、有机结合态和无机结合态等较稳定态重金属的有效去除, 使处理后土壤中 4 种重金属 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的含量分别低于 50、200、0.3 和 $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的标准限值。该方法兼具生物淋滤高去除效率和 Fenton 反应快速处理等优势, 对于修复重金属 Cu、Zn、Cd 和 Pb 等复合污染的土壤具应用前景。

关键词: 生物淋滤; 类 Fenton 反应; 污染土壤; 重金属; 去除效率

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)09-3575-07 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.09.040

Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil

ZHOU Pu-xiong¹, YAN Xie¹, YU Zhen^{2*}, WANG Yue-qiang², ZHU Yi³, ZHOU Shun-gui¹

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Soil Environmental Health and Regulation, College of Resource and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Agricultural Environment Pollution Integrated Control, Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Hubei Polytechnic University, Huangshi 435003, China)

Abstract: Considering that heavy metal pollution problem is widespread in the soil of South China, bioleaching process and bioleaching combined with Fenton-like reaction were used to study the removal performance of Cu, Zn, Cd and Pb in the contaminated soil around the lead-zinc mine in ShaoGuan City, Guangdong Province, China. Sequential chemical extraction was applied to analyze the effects of different treatments on the fraction distributions of Cu, Zn, Cd and Pb. The results showed that 66.5% of copper, 55.1% of zinc, 72.8% of cadmium and 35.6% of lead could be removed after 12-day bioleaching process, among which, the inorganic bound-fraction had the best dissolution efficiency. The rest of the heavy metals in solid phase mainly existed in the form of stabilized residual fraction. With an optimal H_2O_2 concentration of $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the removal efficiencies of Cu, Zn, Cd and Pb were 55.6%, 50.6%, 60.7% and 30.5% respectively after 2-day bioleaching combined with Fenton-like reaction, which indicated that this treatment was less effective than 12-day bioleaching, but significantly more effective than the H_2SO_4 leaching, 2-day bioleaching, and Fenton reaction. The bioleaching combined with Fenton-like reaction could realize the effective dissolution of stable-state heavy metals such as residual fraction, organic bound fraction and inorganic bound fraction in the soil, the contents of Cu, Zn, Cd and Pb were below the limit value of standard of 50, 200, 0.3 and $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ after the treatment, respectively. It possesses the advantage of high removal efficiency in bioleaching and rapid reaction rate in Fenton reaction, thus, it is a promising remediation treatment for heavy metal contaminated soil.

Key words: bioleaching; Fenton-like reaction; contaminated soil; heavy metals; removal efficiency

据《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国土壤环境状况总体不容乐观,Cd、Hg、As、Cu等8种重金属污染类型占据主导^[1]。尤其在南方部分地区重金属污染问题较为突出,严重威胁农产品安全和人类健康。对于重金属污染土壤的修复主要有2类

收稿日期: 2016-03-17; 修订日期: 2016-04-10

基金项目: 广东省科技计划项目 (2013B030700004, 2015A020209088); 福建省农业引导 (重点) 项目 (2016N0007)

作者简介: 周普雄 (1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤微生物, E-mail: puxiongzhou@foxmail.com

* 通讯联系人, E-mail: yuzhen@soil.gd.cn

方法:固定钝化^[2]和去除。前者是通过改变重金属在土壤中的赋存形态,降低其生物活性,但是当土壤 pH、氧化还原电位(ORP)等发生改变时,被钝化的重金属可能再次活化;后者则是利用物理、化学或生物作用将重金属从土壤中移除的方法^[3],常见的有客土法、化学淋洗、植物吸收等^[4]。

生物淋滤是一种利用嗜酸性硫杆菌等特定微生物或其代谢产物将固相中重金属分离浸提的技术^[5],被广泛应用于矿石中金属浸出^[6]、污泥^[7]与飞灰^[8]中重金属脱毒等领域。与化学淋洗技术相比,生物淋滤具有运行成本低、耗酸少、二次污染小等优点^[9],但其反应周期较长。芬顿(Fenton)反应则是一种高级氧化技术,其实质是 H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化作用下生成具有高反应活性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),降解有机物并释放出与之结合的污染物^[10,11]。传统的 Fenton 反应需要添加大量无机酸维持反应处于较低 pH 范围,导致处理费用较高。因此,Zhu 等^[12]首先报道了利用生物淋滤技术与类 Fenton 反应联合去除城市污泥中的重金属,证实该方法可以实现重金属 Cu、Zn 和 Cd 的高效去除。随后,Liu 等^[13]研究指出利用生物淋滤联合类 Fenton 反应可显著改善污泥的脱水性能,但是目前该方法在土壤修复领域的应用未见报道。本文以重金属污染土壤修复为目标,研究生物淋滤过程及其联合类 Fenton 反应对 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的去除效果,探讨不同处理下土壤中重金属赋存形态的转化规律,以期开发新颖的重金属污染土壤修复技术提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤样品取自广东省韶关市凡口铅锌矿周边农田 0~20 cm 表层土壤。在实验室中将土壤中大块样品敲碎,置于阴凉、干燥条件下自然风干,剔除石块、根茎等杂物后,过 2 mm 筛备用。

供试土壤主要理化性质检测如下:pH 5.80 ± 0.04 ;有机质含量 $10.94\% \pm 0.71\%$;重金属 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的含量分别为 (81.86 ± 3.63) 、 (378.93 ± 10.87) 、 (326.89 ± 11.15) 和 $(0.67 \pm 0.05) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.2 接种物制备

供试菌株为本实验室保藏的从污泥中分离的氧化亚铁硫杆菌 *Acidithiobacillus ferrooxidans* LX5^[14]。将 *A. ferrooxidans* LX5 菌株接种到经辐射灭菌的含

固率为 2% 的供试土壤溶液中,添加 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为营养底物,置于往复式摇床中 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 30°C 下振荡培养;当 pH 值降至 2.0 以下时,取 30 mL 上述培养液转接至 270 mL 灭菌的土壤溶液中,再添加 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,相同条件下振荡培养直至 pH 2.0 以下。如此重复 5~7 次,所得混合溶液即为生物淋滤实验的接种物。

1.3 实验过程

将供试土壤辐射灭菌后,用无菌蒸馏水调配含固率为 2% 的土壤溶液;添加 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为底物,按质量比 10% 接种上述接种物, $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 30°C 下振荡培养。每天定时监测 pH 和 ORP;在 0、2、4、6、8、10 和 12 d 取样,采用贝克曼 Avanti J-30I 高效离心机 $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 30 min 后,分别检测固相和液相中 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的浓度;对 12 d 生物淋滤样品,采用序列化学提取(SEC)方法^[15]测定不同形态重金属的浓度。

设置 7 组与上述生物淋滤实验相同的培养体系。当溶液 pH 降至 2.5 ± 0.1 时,往各体系中添加 H_2O_2 分别达到 0、1、2、3、5、7 和 $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 终浓度,经 Fenton 反应 1 d 后,取样检测分析 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的去除效率,并确定 H_2O_2 的优化浓度;针对优化的处理,采用 SEC 方法测定不同形态重金属的浓度。

(1) H_2SO_4 酸化对照

将含固率 2% 的土壤溶液用 10% 的 H_2SO_4 酸化至 pH 2.5, $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 30°C 下混合浸提。提取时间与生物淋滤体系中 pH 值降至 2.5 的时间保持一致,然后检测重金属 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的去除效率。

(2) Fenton 反应对照

将含固率 2% 的土壤溶液用 10% 的 H_2SO_4 酸化至 pH 2.5 后,添加 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$,构建纯化学 Fenton 反应体系,再淋滤 1 d 后,然后检测 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的去除效率。

1.4 分析检测方法

pH 和 ORP 由雷磁 PHSJ-3F 型 pH 计直接测定;土壤有机质含量采用重铬酸钾容量法测定^[16]。

采用 SEC 方法^[15]对土壤样品中不同形态的 Cu、Zn、Pb 和 Cd 进行提取:将固液混合样品 $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 30 min,固液分离;固态组分分别用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 提取 16 h、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 提取 16 h 和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2EDTA 提取 6 h,每次提取后均用 $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 30 min 后使固液分离。土壤重金属按照 SEC 方法,分为 5 种形态:

溶解态(初始液相)、可交换态(KNO_3 提取后液相)、有机结合态(NaOH 提取后液相)、无机结合态(EDTA 提取后液相)和残渣态(最后固相)。

固相残渣中 Cu 、 Zn 、 Cd 和 Pb 的浓度均采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸消解法^[17] 预处理后, 用 PerkinElmer NexION 300 型 ICP-MS 检测; 液相中 Cu 、 Zn 、 Pb 、 Cd 的浓度经 70% HNO_3 160℃ 下消解 20 min 后, 然后用 ICP-MS 检测。

重金属的去除效率(RE)按照以下公式计算:

$$\text{RE} = c_{\text{m. s.}} / (c_{\text{m. s.}} + c_{\text{m. r.}})$$

式中, $c_{\text{m. s.}}$ 和 $c_{\text{m. r.}}$ 分别为液相和固相中重金属的浓度(基于初始样品体积进行标准化转换)。

上述所有实验均设置 3 个重复, 实验结果以平均值 $\pm$ 标准误差表示。

2 结果与讨论

2.1 原土壤中重金属的形态分布

供试土壤为南方地区典型红壤酸性土。由于采样地点临近铅锌矿矿区, 在地表径流和大气沉降等作用下, 该土壤中 4 种重金属 Cu 、 Zn 、 Pb 和 Cd 的含量分别达到 (81.86 ± 3.63) 、 (378.93 ± 10.87) 、 (326.89 ± 11.15) 和 $(0.67 \pm 0.05) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。按照我国《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995) 中对农田重金属含量要求^[18], 土壤呈酸性 ($\text{pH} < 6.5$) 时, 应执行以下标准: $\text{Cu} \leq 50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (水田), $\text{Zn} \leq 200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{Pb} \leq 250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{Cd} \leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。因此, 该土壤样品中检测到 Cu 、 Zn 、 Pb 和 Cd 这 4 种重金属均超出该标准限值, 超标倍数分别为 0.64、0.90、0.31 和 1.23, 污染程度上属一般轻度污染。

为了明确重金属在土壤中的形态分布, 采用 SEC 方法对 Cu 、 Zn 、 Cd 和 Pb 进行分级提取。一般情况下, 土壤重金属的生物活性为: 溶解态 > 可交换态 > 无机结合态 > 有机结合态 > 残渣态^[19]。在土壤理化性质发生改变或者微生物作用下, 不同形态重金属可以相互转换, 即重金属的活化或钝化过程。对原土壤样品中 Cu 、 Zn 、 Cd 和 Pb 而言, 无机结合态、有机结合态和残渣态 3 种形态的总和占 82.2% (Cu) 以上, 是土壤中重金属的主要存在形态。这表明在原土壤中重金属以较为稳定的赋存形态存在。 Cu 、 Cd 和 Pb 的残渣态比重分别占 29.1%、25.6% 和 34.1%, 而无机结合态比重分别占 36.6%、47.6% 和 50.1%, 残渣态均低于无机结合态; 但 Zn 的残渣态占 44.6%, 高于无机结合态的 32.1%, 意

味着 Zn 相对于其它 3 种重金属可能更加难以去除。

2.2 生物淋滤过程中重金属的去除

pH 和 ORP 是表征生物淋滤过程极重要的参数, 显著反映嗜酸硫杆菌等功能微生物的活性^[12, 20]。图 1 显示菌株 *A. ferrooxidans* LX5 以 FeSO_4 为底物的生物淋滤过程中 pH 和 ORP 的变化。在 12 d 淋滤过程中, pH 的变化大体分为 3 个阶段: 0 ~ 2 d, pH 从 3.51 到 2.45 的迅速下降阶段; 2 ~ 8 d, pH 缓慢降低至 1.85; 8 ~ 12 d, pH 基本不再变化。与此同时, ORP 则由 0 d 的 205.4 mV 升至 12 d 的 308.8 mV。 pH 和 ORP 截然相反的变化趋势, 与前期大量生物淋滤实验结果一致^[20~23], 这也表明菌株 *A. ferrooxidans* LX5 可快速启动并执行生物淋滤过程。

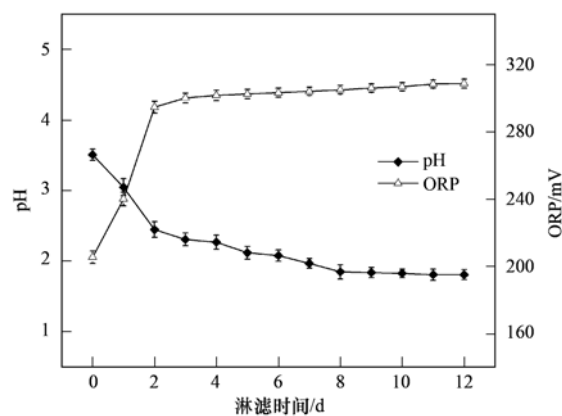


图 1 生物淋滤过程中 pH 和 ORP 的变化

Fig. 1 Changes in pH and ORP during bioleaching process

图 2 表示生物淋滤过程中重金属 Cu 、 Zn 、 Cd 和 Pb 去除率的变化。随着淋滤体系 pH 持续降低, 4 种重金属的去除效率逐渐上升, 其中, Cu 、 Zn 和 Cd 的溶出曲线十分相似, 主要发生在 2 ~ 8 d; Pb 的去除在 2 ~ 6 d 较为明显。经过 12 d 淋滤后, 重金属的去除效率为 $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb}$, 分别达到 72.8%、66.5%、55.1% 和 35.6%, 其中无机结合态重金属被大量去除。肖鑫^[20] 在研究土著氧化亚铁硫杆菌对尾矿中重金属淋滤作用时, 认为 Zn 是生物淋滤过程中最容易去除的重金属。而图 2 的结果显示 Zn 的去除率显著低于 Cd 和 Cu , 可能是由于 Cd 和 Cu 在原土壤中主要以无机结合态的形式存在, 而 Zn 更多的是以残渣态形式存在。跟其它报道的结果一样, Pb 的去除效率是最低的, 主要是由于 *A. ferrooxidans* LX5 将 S^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} , 导致溶液中的 SO_4^{2-} 浓度增加, 而溶出的 Pb 也往往以 PbSO_4 (溶度积 $K_{\text{sp}} = 1.62 \times 10^{-8}$) 形式存在^[23, 24]。因此, 生物淋

滤过程中重金属的去除效率不仅与重金属类型有关,而且与各种重金属在土壤中的赋存形态也紧密相关.

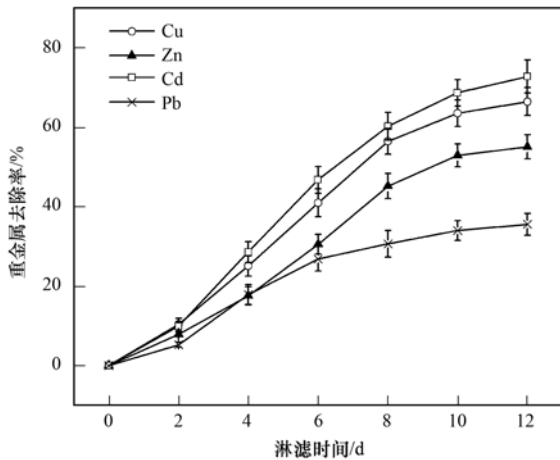


图2 生物淋滤过程中Cu、Zn、Cd和Pb的去除效率

Fig. 2 Removal efficiency of Cu, Zn, Cd and Pb during bioleaching process

将12 d淋滤样品分级提取后,获得4种重金属的形态分布情况,如图3(b)所示.除液相中的溶出部分,土壤中Cu、Zn、Cd和Pb以残渣态形式所占比重最大,分别为16.9%、28.9%、15.2%和22.3%,分别占土壤固相重金属含量的50.4%、64.3%、55.7%和34.5%.与原土壤相比,淋滤后土壤中Cu和Cd的生物活性显著降低.对比分析图3中的重金属形态分布情况,生物淋滤过程对促进土壤中重金属Cu、Zn和Cd的转化规律极为相似:残渣态、有机结合态、无机结合态和可交换态的含量较原土壤均显著降低,其中,无机结合态变化最为

明显,由原土壤中的36.6%、32.2%和47.6%分别降低至2.6%、4.2%和3.6%,表明无机结合态的Cu、Zn和Cd是淋滤过程中去除效率最高的形态类型.另外,土壤中残渣态、有机结合态和无机结合态Pb的含量较原土壤显著降低,但可交换态含量由5.3%上升至16.4%.该结果说明生物淋滤过程不仅可促进土壤中稳定态Pb的去除,也可能导致土壤Pb生物活性的增加.

2.3 生物淋滤联合类Fenton反应对重金属的去除

Fenton反应对pH有着一定的要求,在pH 2.5~4.5可以促进 $\cdot\text{OH}$ 的产生^[11, 25],增强反应体系的氧化能力.一般情况下,Fenton反应以添加无机酸的方式将pH降至2.5左右,然后再通过添加 Fe^{2+} 和 H_2O_2 启动反应.由于菌株*A. ferrooxidans* LX5的高效产酸特性,本研究以 FeSO_4 为底物的生物淋滤过程可以在2 d将反应体系的pH降至2.5以下,从而替代了无机酸酸化的过程,并且由于 Fe^{2+} 的持续存在,仅通过添加一定浓度的 H_2O_2 即可构建类似Fenton反应体系. Zhu等^[12]和Liu等^[13]研究证实生物淋滤(pH降至2.5)联合类Fenton反应可以有效去除污泥中重金属和显著改善污泥的脱水性能.

为了获得优化的类Fenton反应条件,不同浓度(0、1、2、3、5、7和9 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的 H_2O_2 被添加至联合反应体系中.通过检测重金属的去除效率(图4),发现随着 H_2O_2 浓度增加,Cu、Zn、Cd和Pb的去除率均呈上升趋势,表明生物淋滤联合类Fenton反应同样可以促进土壤中重金属的去除.当 H_2O_2 浓度 $\leq 5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,Cu、Zn、Cd和Pb去除率从

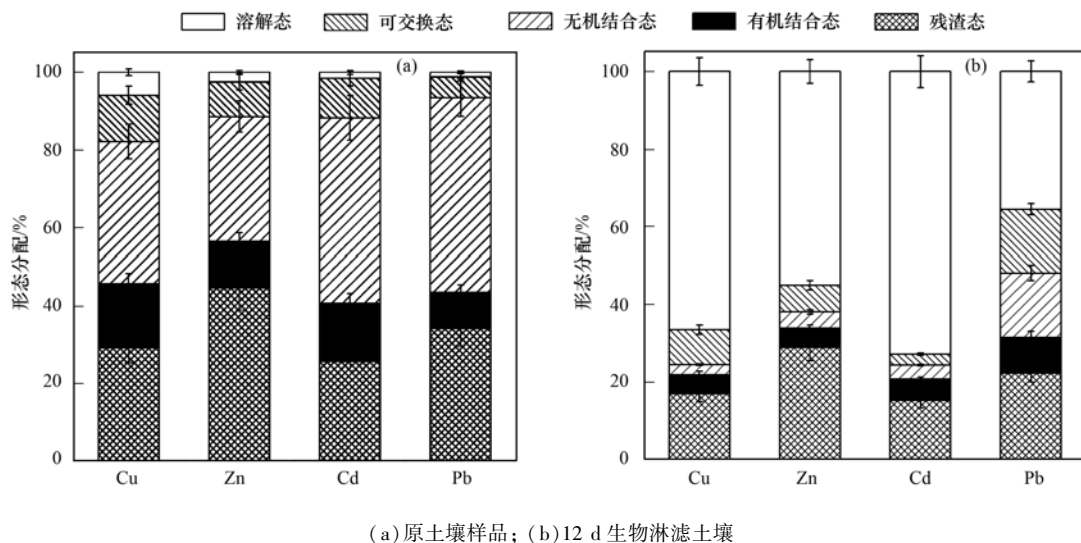


图3 原土壤样品和12 d生物淋滤土壤中Cu、Zn、Cd和Pb的形态分布

Fig. 3 Fractions of Cu, Zn, Cd and Pb in raw soil samples and after 12-day bioleaching

10.3%、7.9%、9.9%和5.2%分别升高至55.6%、50.6%、60.7%和30.5%；继续增加 H_2O_2 的浓度至 $9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 4 种重金属去除率上升趋势变化不显著, 分别为 60.3%、52.7%、65.9% 和 30.7%。因此, 从重金属去除效率和经济性能综合考虑, $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 添加浓度较为经济合理。

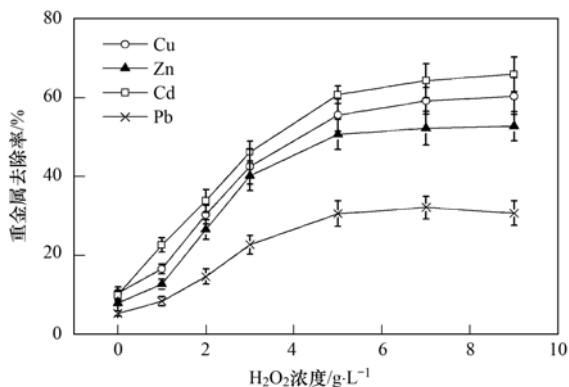


图4 H_2O_2 浓度对类 Fenton 反应过程中重金属去除效率的影响

Fig. 4 Effect of H_2O_2 concentration on heavy metal removal efficiency during Fenton-like reaction

将生物淋滤联合类 Fenton 反应后的土壤样品进行分级提取, 获得 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的形态分布 (图5)。生物淋滤联合类 Fenton 可以获得与 12 d 生物淋滤处理相近的重金属形态分布图谱, 其中, 无机结合态、有机结合态和残渣态重金属均有一定程度去除, 表明该处理不仅可以实现土壤中多种重金属的有效去除, 并且可以大大缩短反应时间、提高土壤修复效率。联合类 Fenton 处理对土壤中的无机结合态重金属去除效率很高, 去除后无机结合态 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的含量为 4.9%、6.0%、10.9% 和 15.8%；同时, 联合类 Fenton 处理对残渣态 Cu、Zn、Cd 和 Pb 也有一定的去除, 去除后土壤中残渣态重金属含量低于原土壤, 分别为 25.6%、32.2%、18.9% 和 28.9%；而且联合类 Fenton 处理对有机结合态的重金属形态转化的影响特别显著, 有机结合态 Cu、Zn、Cd 和 Pb 分别由原土壤中的 16.6%、11.9%、15.1% 和 9.3% 降低至 1.3%、2.9%、2.5% 和 4.0%，这也证实生物淋滤联合类 Fenton 反应可以破坏有机物与重金属的络合结构, 从而使有机结合态重金属大量释放溶出。

2.4 不同处理下重金属去除效率分析

实验分别以 10% 的 H_2SO_4 酸化、化学 Fenton 处理为对照, 对比分析了包括 12 d 生物淋滤、生物淋滤联合类 Fenton 在内的 5 组处理对重金属的去

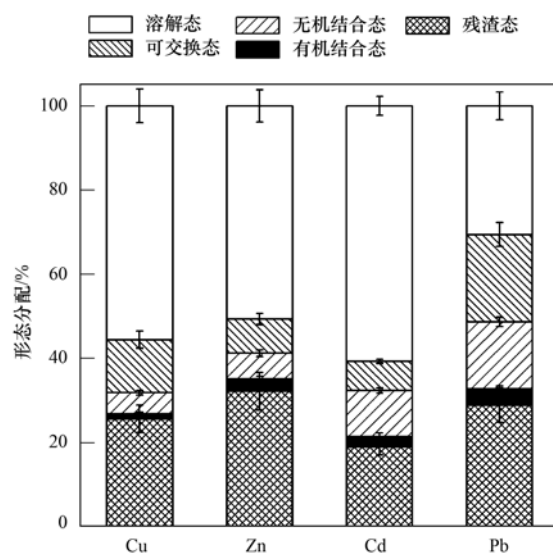


图5 生物淋滤联合类 Fenton 处理后 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的形态分布

Fig. 5 Fractions of Cu, Zn, Cd and Pb in the soil samples after bioleaching combined with Fenton-like reaction

除效率 (图6)。图6显示, 不同处理下 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的去除效率呈现一致的排序, 为 12 d 生物淋滤 > 生物淋滤联合类 Fenton > 化学 Fenton > 2 d 生物淋滤 > H_2SO_4 酸化。其中, 2 d 生物淋滤和 H_2SO_4 酸化对重金属去除效率最低, 表明仅用酸浸出的方法对于修复重金属污染酸性土壤意义不大。除了 pH 影响重金属的去除外, 生物淋滤过程中微生物的活性可能也是影响重金属去除的主要因素。类似地, 生物淋滤联合类 Fenton 处理对重金属去除效率优于化学 Fenton 处理, 也证实生物方

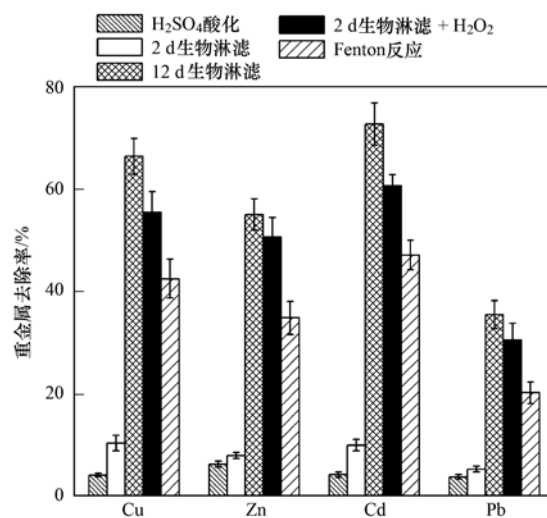


图6 不同处理下土壤中 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的去除比较
Fig. 6 Solubilization of Cu, Zn, Cd and Pb from soil in different treatments

法不仅反应条件温和、二次污染小,而且土壤修复效果上更具优势. 与 Zhu 等^[12]研究中发现的生物淋滤联合类 Fenton 处理对重金属去除效率最高的结果不同,本研究中 12 d 生物淋滤是所有处理中重金属去除效率最高的,这可能是由于供试土壤中有有机质含量很低,而 Fenton 反应过程产生的·OH 主要破坏 EPS 等有机质结构^[26],因此,生物淋滤联合类 Fenton 反应在土壤中难以发挥最大的协同作用.

对 5 组不同处理的土壤中重金属含量进行分析(表 1),发现 H₂SO₄ 酸化和 2 d 生物淋滤过程均不

能使处理后的土壤中重金属含量满足 GB 15618-1995 的有关要求. 经化学 Fenton 处理后,除了 Cu 的含量降至 47.06 mg·kg⁻¹外,Zn、Cd 和 Pb 都超过相关标准的要求. 对于 12 d 生物淋滤的处理,土壤中重金属 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的含量分别降至 27.44、170.25、0.18 和 210.65 mg·kg⁻¹;而经生物淋滤联合类 Fenton 处理后,上述 4 种重金属的含量分别达到 36.39、187.04、0.26 和 227.06 mg·kg⁻¹,表明 2 种不同的处理方式均能实现土壤中重金属的有效去除,使 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的含量分别低于 50、200、0.3 和 250 mg·kg⁻¹的标准要求.

表 1 原土壤及不同处理后土壤中 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的含量

Table 1 Contents of Cu, Zn, Cd and Pb in raw soil samples and treated samples in different treatments

不同处理与标准	重金属含量/mg·kg ⁻¹			
	Cu	Zn	Cd	Pb
原土壤样品	81.86 ± 3.63	378.93 ± 10.87	0.67 ± 0.05	326.89 ± 11.15
H ₂ SO ₄ 酸化	78.54 ± 4.81	355.40 ± 12.38	0.64 ± 0.06	314.86 ± 10.66
2 d 生物淋滤	73.40 ± 4.46	349.11 ± 15.17	0.60 ± 0.05	309.83 ± 13.77
12 d 生物淋滤	27.44 ± 2.90	170.25 ± 8.54	0.18 ± 0.03	210.65 ± 10.81
生物淋滤 + 类 Fenton	36.39 ± 3.53	187.04 ± 9.05	0.26 ± 0.03	227.06 ± 11.58
化学 Fenton 反应	47.06 ± 3.22	246.72 ± 14.97	0.35 ± 0.04	260.79 ± 12.51
GB 15618-1995	50	200	0.3	250

从重金属去除效果、经济成本以及对环境的二次污染程度而言,完全采用生物淋滤的处理方式无疑是重金属污染土壤修复的有效方法. 然而,基于土壤污染修复的周期考虑,生物淋滤联合类 Fenton 反应较 12 d 生物淋滤过程更具优势,在有效去除土壤中重金属的同时,明显减小污染土壤的修复周期,从而大大提高修复效率. 作为一种值得期待的重金属污染土壤修复技术,通过优化生物淋滤联合类 Fenton 反应启动的 pH、Fe²⁺ 和 H₂O₂ 浓度以及 Fenton 反应持续时间等因素,可以进一步提高土壤重金属的去除效率并降低处理成本.

3 结论

(1)12 d 生物淋滤处理可实现土壤中 Cu、Zn、Cd 和 Pb 最大去除,去除率分别达到 66.5%、55.1%、72.8% 和 35.6%;经过生物淋滤处理后土壤中重金属形态和稳定性发生显著改变,残渣态的 Cu、Zn、Cd 和 Pb 分别占土壤固相重金属含量的 50.4%、64.3%、55.7% 和 34.5%,表明生物淋滤是一种处理效率很高的土壤重金属修复技术.

(2)通过添加 5 g·L⁻¹ 的 H₂O₂,将 2 d 生物淋滤过程与类 Fenton 反应联用,可以使土壤中重金属

Cu、Zn、Cd 和 Pb 的去除率分别达到 55.6%、50.6%、60.7% 和 30.5%,显著高于 H₂SO₄ 酸化和化学 Fenton 的处理. 生物淋滤联合类 Fenton 反应在实现土壤中重金属有效去除的同时,可显著缩短处理周期,是一种具有广泛应用前景的重金属污染土壤修复技术.

(3)利用生物淋滤方法以及生物淋滤联合类 Fenton 反应处理重金属污染土壤,均可以实现土壤中 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的有效去除,处理后土壤中 4 种重金属 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的含量分别低于 50、200、0.3 和 250 mg·kg⁻¹的标准要求.

参考文献:

[1] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业, 2014, (5): 10-11.

[2] Hettiarachchi G M, Pierzynski G M. Soil lead bioavailability and in situ remediation of lead-contaminated soils: a review [J]. Environmental Progress, 2004, **23**(1): 78-93.

[3] Guo G L, Zhou Q X, Ma L Q. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: a review[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2006, **116**(1-3): 513-528.

[4] 黄益宗,郝晓伟,雷鸣,等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, **32**(3): 409-417.

[5] Zhou L X, Fang D, Wang S M, *et al.* Bioleaching of Cr from tannery sludge: the effects of initial acid addition and recycling of

- acidified bioleached sludge [J]. *Environmental Technology*, 2005, **26**(3): 277-284.
- [6] Norris P R, Calvo-Bado L A, Brown C F, *et al.* Ore column leaching with thermophiles: I, copper sulfide ore [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, **127-128**: 62-69.
- [7] Kim I S, Lee J U, Jang A. Bioleaching of heavy metals from dewatered sludge by *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2005, **80**(12): 1339-1348.
- [8] 杨洁, 汪群慧, 王琪, 等. 垃圾焚烧飞灰浓度对黑曲霉生长及重金属生物淋滤效果的影响[J]. *环境科学*, 2008, **29**(3): 825-830.
- [9] Couillard D, Mercier G. Optimum residence time (in CSTR and airlift reactor) for bacterial leaching of metals from anaerobic sewage sludge[J]. *Water Research*, 1991, **25**(2): 211-218.
- [10] Liu H, Yang J K, Shi Y F, *et al.* Conditioning of sewage sludge by Fenton's reagent combined with skeleton builders [J]. *Chemosphere*, 2012, **88**(2): 235-239.
- [11] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, **98**(1-3): 33-50.
- [12] Zhu Y, Zeng G M, Zhang P Y, *et al.* Feasibility of bioleaching combined with Fenton-like reaction to remove heavy metals from sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2013, **142**: 530-534.
- [13] Liu C G, Zhang P Y, Zeng C H, *et al.* Feasibility of bioleaching combined with Fenton oxidation to improve sewage sludge dewaterability[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, **28**: 37-42.
- [14] 周立祥, 方迪, 周顺桂, 等. 利用嗜酸性硫杆菌去除制革污泥中铬的研究[J]. *环境科学*, 2004, **25**(1): 62-66.
- [15] Du F Z, Freguia S, Yuan Z G, *et al.* Enhancing toxic metal removal from acidified sludge with nitrite addition [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(10): 6257-6263.
- [16] Ding J J, Shao J Y, Zhong H, *et al.* Optimal conditions study of soil organic carbon determination using potassium dichromate method[J]. *Journal of Chemical Science and Technology*, 2014, **3**(4): 103-106.
- [17] GB/T 17141-1997, 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法[S].
- [18] GB 15618-1995, 土壤环境质量标准[S].
- [19] Tashakor M, Yaacob W Z W, Mohamad H, *et al.* Assessment of selected sequential extraction and the toxicity characteristic leaching test as indices of metal mobility in serpentinite soils[J]. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 2014, **26**(3): 139-147.
- [20] 肖鑫. 土著氧化亚铁硫杆菌与土著氧化硫硫杆菌对尾矿重金属生物淋滤作用的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
- [21] Wong J W C, Xiang L, Gu X Y, *et al.* Bioleaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge using FeS₂ as an energy source[J]. *Chemosphere*, 2004, **55**(1): 101-107.
- [22] 刘昌庚, 张盼月, 蒋娇娇, 等. 生物沥浸耦合类 Fenton 氧化调理城市污泥[J]. *环境科学*, 2015, **36**(1): 333-337.
- [23] Zhang P Y, Zhu Y, Zhang G M, *et al.* Sewage sludge bioleaching by indigenous sulfur-oxidizing bacteria: effects of ratio of substrate dosage to solid content [J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100**(3): 1394-1398.
- [24] Naoum C, Fatta D, Haralambous K J, *et al.* Removal of heavy metals from sewage sludge by acid treatment [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2001, **36**(5): 873-881.
- [25] Lu M C, Lin C J, Liao C H, *et al.* Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent [J]. *Water Science and Technology*, 2001, **44**(10): 327-332.
- [26] Buyukkamaci N. Biological sludge conditioning by Fenton's reagent[J]. *Process Biochemistry*, 2004, **39**(11): 1503-1506.

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation of Haze Pollution over China from 1960 to 2013	FU Chuan-bo, TANG Jia-xiang, DAN Li, <i>et al.</i> (3237)
Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi	WANG Lu, WEN Tian-xue, MIAO Hong-yan, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (3258)
Variation of Size Distribution and the Influencing Factors of Aerosol in Northern Suburbs of Nanjing	WU Dan, CAO Shuang, TANG Li-li, <i>et al.</i> (3268)
Characteristics of Black Carbon Aerosol and Influencing Factors in Northern Suburbs of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (3280)
Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai	LI Shu, GAO Wei, WANG Shu-xiao, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (3300)
Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station	WU Fang-kun, SUN Jie, YU Ye, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (3348)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (3375)
Vertical Variation of Phosphorus Forms in Lake Dianchi and Contribution to Release	LI Le, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (3394)
Absorption and Reflection Characteristics of Black Water Blooms in the Eutrophic Water	ZHANG Si-min, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (3430)
Effects of a Symbiotic Bacterium on the Accumulation and Transformation of Arsenate by <i>Chlorella salina</i>	XU Ping-ping, LIU Cong, WANG Ya, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Nitrate in Water on the Growth of <i>Iris pseudacorus</i> L. and Its Adsorption Capacity of Nitrogen in a Simulated Experiment	WANG Bing, WEN Fen-xiang, XIAO Bo (3447)
Adsorption Behavior of <i>p</i> -hydroxy Biphenyl onto Sediment of the Yellow River in Lanzhou	ZHOU Qi, JIANG Yu-feng, SUN Hang, <i>et al.</i> (3453)
Enhanced Pollutants Removal in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Multistage A/O Process	YIN Zi-hua, SHENG Xiao-lin, LIU Rui, <i>et al.</i> (3460)
Performance of Nanofiltration for Improving the Drinking Water Quality in a Water Supply Plant with Micropolluted Water Resource	WU Yu-chao, CHEN Li-jun, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3466)
Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe ⁰ -PRB Systems	LU Xin, LI Miao, TANG Cui-mei, <i>et al.</i> (3473)
Adsorption Cd ²⁺ from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles	JIANG Shun-cheng, QIN Rui, LI Man-lin, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (3488)
Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrihydrite	CUI Meng-meng, WANG Dian-sheng, HUANG Tian-yan, <i>et al.</i> (3498)
Performance of Bio-zeolite Constructed Wetland in Dispersed Swine Wastewater Treatment	MOU Rui, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (3518)
Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin	HU Qian, YANG Hai, SHI Ni, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (3547)
Provoking Effects of Exogenous Zn on Cadmium Accumulation in Rice	GU Jiao-feng, YANG Wen-tao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (3562)
Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil	ZHOU Pu-xiong, YAN Xie, YU Zhen, <i>et al.</i> (3575)
Effect of Long-term Oil Contamination on the Microbial Molecular Ecological Networks in Saline-alkali soils	ZHAO Hui-hui, XIAO Xian, PEI Meng, <i>et al.</i> (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 <i>Deyeuxia angustifolia</i> Wetlands in Sanjiang Plain	SUI Xin, ZHANG Rong-tao, XU Nan, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (3625)
Influence of Biochar on Greenhouse Gases Emissions and Physico-chemical Properties of Loess Soil	WANG Yue-ling, GENG Zeng-chao, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3634)
Effects of Elevated Ozone and Nitrogen Deposition on Photosynthetic Characteristics and biomass of <i>Populus cathayana</i>	XIN Yue, SHANG Bo, CHEN Xing-ling, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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	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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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