

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第6期

Vol.37 No.6

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

双级虚拟撞击采样器应用于固定污染源 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 排放测量	蒋靖坤, 邓建国, 李振, 马子轲, 周伟, 张强, 段雷, 郝吉明 (2003)
黄山夏季气溶胶吸湿性及与化学组分闭合	陈卉, 杨素英, 李艳伟, 银燕, 张泽锋, 于兴娜, 康娜, 严殊祺, 夏航 (2008)
沈阳大气气溶胶中水溶性无机离子的观测研究	苗红妍, 温天雪, 王璐, 徐慧 (2017)
南京夏秋季节大气干沉降水溶性离子特征及来源分析	秦阳, 朱彬, 邹嘉南, 庞博 (2025)
太原市大气颗粒物粒径和水溶性离子分布特征	曹润芳, 闫雨龙, 郭利利, 郭文帝, 何秋生, 王新明 (2034)
2014 年北京市城区臭氧超标日浓度特征及与气象条件的关系	程念亮, 李云婷, 张大伟, 陈添, 王欣, 邹宁, 陈晨, 孟凡 (2041)
机动车尾气烟尘中烷烃和有机酸的组成	袁佳雯, 刘刚, 李久海, 徐慧 (2052)
DOC/CCRT 老化对柴油公交车气态物排放特性的影响	楼狄明, 贺南, 谭丕强, 胡志远 (2059)
紫外辐照改性生物炭对 VOCs 的动态吸附	李桥, 雍毅, 丁文川, 侯江, 高屿涛, 曾晓岚 (2065)
三峡库区内陆腹地典型水库型湖泊中 DOM 吸收光谱特征	江韬, 卢松, 王齐磊, 白薇扬, 张成, 王定勇, 梁俭 (2073)
三峡库区典型农业小流域水体中溶解性有机质的光谱特征	王齐磊, 江韬, 赵铮, 梁俭, 木志坚, 魏世强, 陈雪霜 (2082)
高分辨率降水氧氮同位素变化及洞穴水响应: 以河南鸡冠洞为例	孙喆, 杨琰, 张萍, 刘肖, 梁沙, 张娜, 聂旭东, 梁胜利, 李建仓, 凌新有, 张志钦 (2093)
不同雨强条件下河流水质对流域土地利用类型与格局空间响应	季香, 刘红玉, 李玉凤, 皋鹏飞, 孙一鸣, 李玉玲 (2101)
丹江口水库沉积物重金属背景值的确定及潜在生态风险评估	赵丽, 王雯雯, 姜霞, 王书航, 李佳璐, 陈俊伊 (2113)
滴水湖及其环湖水系沉积物、土壤中多氯联苯的空间分布特征及风险评价	王薛平, 黄星, 毕春娟, 贾晋璞, 郭雪, 陈振楼 (2121)
粤桂水源地有机氯农药的污染特征及生态风险	阳宇翔, 刘昕宇, 詹志薇, 解启来, 汤嘉骏, 欧阳培毓, 陈镇新, 徐晨 (2131)
鄱阳湖浮游植物叶绿素 a 及营养盐浓度对水位波动的响应	刘霞, 刘宝贵, 陈宇炜, 高俊峰 (2141)
周期性的温度扰动对藻类群落结构演替的影响	贡丹丹, 刘德富, 张佳磊, 杨正健, 朱晓明, 谭纤茹 (2149)
溴酸盐对普通小球藻的生长以及生理特性的影响	王执伟, 刘冬梅, 张文娟, 崔福义 (2158)
微囊藻水华对水体中氮转化及微生物的影响	李洁, 张思凡, 肖琳 (2164)
城市污染河道沉积物碳氮赋存对有机质分解的影响	唐千, 刘波, 王文林, 邢鹏, 袁婧雯, 嵇玮, 沈晓宇, 季家乐 (2171)
两亲性共聚物共混 PVDF 超滤膜的界面性质与抗蛋白质污染的研究	孟晓荣, 鲁冰雪, 付东会, 辛晓强, 唐卫婷 (2179)
巯基改性海泡石吸附水中的 Hg(II)	谢婧如, 陈本寿, 张进忠, 刘江 (2187)
改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征	唐登勇, 黄越, 胥瑞晨, 胡洁丽, 张聪 (2195)
UiO-66 对废水中二氯苯氧乙酸的吸附特性	任天昊, 杨智临, 郭琳, 陈海, 杨琦 (2202)
对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附机制及表面形研究	王哲, 黄国和, 安春江, 陈莉荣, 张思思 (2211)
高岭石、针铁矿及其二元体对胡敏酸的吸附特性	牛鹏举, 魏世勇, 方敦, 但悠梦 (2220)
硫铁比对再生水深度脱氮除磷的影响	周彦卿, 郝瑞霞, 王珍, 朱晓霞, 万京京 (2229)
单质硫颗粒尺寸及反应器类型对硫自养反硝化反应器启动的影响	马航, 朱强, 朱亮, 李祥, 黄勇, 魏凡凯, 杨朋兵 (2235)
钛盐混凝剂调对活性污泥絮体理化性质的影响作用机制	王彩霞, 张伟军, 王东升, 王庆飞, 喻德忠 (2243)
城市污水管网中产甲烷菌的分布特性规律	孙光溪, 金鹏康, 宋吉娜, 王先宝, 杨柯瑶 (2252)
低 DO 下 AGS-SBR 处理低 COD/N 生活污水长期运行特征及种群分析	信欣, 管蕾, 姚艺朵, 羊依金, 郭俊元, 程庆峰 (2259)
微丝菌 (<i>Microthrix parvicella</i>) 原位荧光杂交 (FISH) 定量过程的条件优化	王润芳, 张红, 王琴, 王娟, 顾剑, 齐嵘, 杨敏 (2266)
基于高通量测序解析碳化温度对麻杆电极微生物群落影响	吴义诚, 贺光华, 郑越, 陈水亮, 王泽杰, 赵峰 (2271)
1 株高效去除氨氮的红假单胞菌的分离鉴定及特性	黄雪娇, 杨冲, 倪九派, 李振刚 (2276)
长期保护性耕作制度下紫色土剖面无机磷变化特征	韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳 (2284)
有机物料对两种紫色土氮素矿化的影响	张名豪, 卢吉文, 赵秀兰 (2291)
生物质炭和秸秆配合施用对土壤有机碳转化的影响	张婷, 王旭东, 逢萌雯, 刘恩新, 白如霞, 黎妮, 王钰莹 (2298)
多元统计与铅同位素示踪解析旱地垂直剖面土壤中重金属来源	孙境蔚, 胡恭任, 于瑞莲, 苏光明, 王晓明 (2304)
苏南某镇土壤重金属污染的景观格局特征	陈昕, 潘剑君, 王文勇, 李炳亚 (2313)
河南洛阳市不同功能区土壤重金属污染特征及评价	刘亚纳, 朱书法, 魏学锋, 苗娟, 周鸣, 关凤杰 (2322)
杭州蔬菜基地重金属污染及风险评价	龚梦丹, 朱维琴, 顾燕青, 李淑英, 加那提·吐尼克 (2329)
土壤溶解性有机质荧光特征及其与铜的络合能力	田雨, 王学东, 陈潇霖, 华珞 (2338)
添加稳定剂对尾矿土中砷形态及转换机制的影响	陈志良, 赵述华, 钟松雄, 桑燕鸿, 蒋晓璐, 戴玉, 王欣 (2345)
应用 SHIME 模型研究肠道微生物对土壤中镉、铬、镍生物可给性的影响	尹乃毅, 都慧丽, 张震南, 蔡晓琳, 李泽蛟, 孙国新, 崔岩山 (2353)
不同基因型杨树的光合特征与臭氧剂量的响应关系	辛月, 高峰, 冯兆忠 (2359)
苾芻对 5 种羊茅属植物根系分泌的几类低分子量有机物的影响	潘声旺, 袁馨, 刘灿, 李亚阗, 杨婷, 唐海云, 黄方玉 (2368)
维管束植物樟树和马尾松叶组织氮、硫含量指示贵阳地区大气氮、硫沉降的空间变化	徐宇, 肖化云, 郑能建, 张忠义, 瞿玲露, 赵晶晶 (2376)
苏北潮滩温室气体排放的时空变化及影响因素	许鑫王豪, 邹欣庆, 刘晶茹 (2383)
g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ S ₃ 复合物的制备及可见光催化降解 MO	张志贝, 李小明, 陈飞, 杨麒, 钟宇, 徐秋翔, 杨伟强, 李志军, 陈寻峰, 谢伟强 (2393)
海南省淘汰落后产能政策的污染物协同减排效应评价	耿静, 任丙南, 吕永龙, 王铁宇 (2401)
《环境科学》征订启事 (2130) 《环境科学》征稿简则 (2251) 信息 (2178, 2344)	

添加稳定剂对尾矿土中砷形态及转换机制的影响

陈志良¹, 赵述华², 钟松雄¹, 桑燕鸿^{1*}, 蒋晓璐¹, 戴玉¹, 王欣¹

(1. 环境保护部华南环境科学研究所土壤污染控制与修复实验室, 广州 510655; 2. 深圳市环境科学研究院, 深圳 518001)

摘要: 土壤中 As 的不同存在形态影响着其毒性、可移动性、生物有效性, 且产生不同的环境影响。本研究以粉煤灰、干化污泥、硫酸亚铁、碎花生壳为稳定剂, 探讨其对土壤 As 的稳定化效果以及 pH、有机质和阳离子交换量与土壤 As 形态的关系。结果表明添加稳定剂后, 土壤 pH 及有机质含量上升, 残渣态砷含量升高。添加 10% 粉煤灰、10% 干化污泥后, 可交换态 As、碳酸盐结合态 As、铁锰氧化物结合态 As、有机结合态 As 分别下降了 34.2%、17.5%、19.9%、53.7%, 并转化为残渣态 As, 其含量增长了 1.14%。当同时添加 10% 粉煤灰、10% 干化污泥和 1% 硫酸亚铁后, 土壤中可交换态 As、碳酸盐结合态 As、铁锰氧化物结合态 As、有机结合态 As 含量的降幅分别为 62.3%、55.2%、29.6%、58.2%, 残渣态 As 含量增加 8.1%。添加 10% 粉煤灰、10% 干化污泥、1% 硫酸亚铁和 1% 粉碎花生壳后, 可交换态 As 下降最显著, 最大降幅为 73.3%。施用适量的粉煤灰、干化污泥、硫酸亚铁能使土壤中的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态 As 的一部分转化为残渣态 As, 降低其毒性。提高 pH, 残渣态 As 含量上升, 可交换态 As、碳酸盐结合态 As、铁锰结合态 As、有机结合态 As 含量下降, As 在接近中性的环境中稳定性最好; 提高有机质含量, 碳酸盐结合态 As 与残渣态 As 含量上升, 可交换态 As、铁锰结合态 As、有机结合态 As 含量下降, 有机结合态 As 含量下降明显; 阳离子交换量上升, 残渣态 As 含量上升, 可交换态 As、碳酸盐结合态 As、铁锰结合态 As、有机结合态 As 含量下降。

关键词: 砷; 形态; 土壤理化性质; 稳定化; 转化

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)06-2345-08 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.06.044

Effect of Stabilizer Addition on Soil Arsenic Speciation and Investigation of Its Mechanism

CHEN Zhi-liang¹, ZHAO Shu-hua², ZHONG Song-xiong¹, SANG Yan-hong^{1*}, JIANG Xiao-lu¹, DAI Yu¹, WANG Xin¹

(1. Laboratory of Soil Pollution Control and Remediation, South China Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China; 2. Shenzhen Academy of Environmental Science, Shenzhen 518001, China)

Abstract: Arsenic toxicity, mobility and bioaccessibility are influenced by its different speciation in soil, which exerts different impacts on the environment. In this study, coal fly ash, dried sludge, ferrous sulfate and broken peanut shell were used as stabilizers to investigate their stabilizing effects on As in soil as well as relationships between pH, soil organic matter content, cation exchange capacity and speciation of soil As. The results showed rise in soil pH, soil organic matter content and residual arsenic content after the addition of stabilizers. Addition of 10% coal fly ash and 10% dried sludge led to the decrease in the content of exchangeable As, carbonate bound As, Fe-Mn oxide bound As, organic bound As by 34.2%, 17.5%, 19.9%, 53.7%, respectively. Addition of ferrous sulfate could preferably stabilize As in soil. When 10% coal fly ash, 10% dried sludge and 1% ferrous sulfate were added concurrently, the decrease in the content of exchangeable As, carbonate bound As, Fe-Mn oxide bound As, organic bound As was 62.3%, 55.2%, 29.6%, 58.2%, respectively, with an increase in residual arsenic content by 8.1%. After the addition of 10% coal fly ash, 10% dried sludge, 1% ferrous sulfate and 1% broken peanut shell, a most conspicuous decrease in the content of exchangeable As by 73.3% was observed. Appropriate application of coal fly ash, dry sludge and ferrous sulfate converted a proportion of exchangeable, carbonate bounded, Fe-Mn bounded, organic bounded As into residual As, which reduced As's toxicity. The rise in pH led to increasing residual As content and decreasing exchangeable As, carbonate bounded As, Fe-Mn bounded As and organic bounded As content, and As was most stable at the approach of neutral condition. The rise in organic matter content led to increasing carbonate bounded As and residual As content and decreasing exchangeable As, Fe-Mn bounded As, organic bounded As content. The rise in cation exchange capacity led to increasing residual As content and decreasing exchangeable As, carbonate bounded As, Fe-Mn bounded As and organic bounded As content.

Key words: arsenic; speciation; physicochemical properties of soil; stabilization; conversion

收稿日期: 2015-10-29; 修订日期: 2016-01-14

基金项目: 广东省教育部产学研结合项目(2012B091000152); 广东省科技计划项目(2013B020700010); 公益性科研院所基本科研业务费专项(pm-zx021-201410-023)

作者简介: 陈志良(1976~), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为土壤与地下水污染控制, E-mail: chenzhiliang@scies.org

* 通讯联系人, E-mail: sangyanhong@scies.org

矿山开采是造成大面积土壤砷污染的主要原因之一^[1]。长期暴露于含砷饮用水和大米等会对人类健康造成影响^[2]。土壤中砷的毒性和迁移性不仅与存在的价态和总量有关,更大程度上取决于砷在土壤中的形态分布^[3~5]。目前,Tessier 法是被广泛应用的土壤重金属形态提取方法。相比欧洲 BCR 提取法将重金属形态划分为酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态^[6],Tessier 等提出的五步提取法,即将土壤中重金属元素的形态分为可交换态(EXC)、碳酸盐结合态(CA)、铁-锰氧化物结合态(FeMnOx)、有机物结合态(OM)和残渣态(RES)这 5 种形态^[7],包括了易被生物吸收且具有很强的危害性的可交换态部分^[8]。砷的各形态毒性大小依次为:可交换态(EXC) > 碳酸盐结合态(CA) > 铁-锰氧化物结合态(FeMnOx) > 有机物结合态(OM) > 残渣态(RES)^[9]。其中,可交换态砷毒性、生物有效性最大,迁移性最强,易通过食物链进入植物和人体,造成毒害作用;残渣态砷毒性最小,迁移能力最差。砷在土壤的存在形态与土壤理化性质有关,有研究指出土壤理化条件的改变可以引起砷的形态转换^[10]。

因此,降低或者抑制砷的生物可利用率,促使砷毒性大、迁移能力强的形态向低活性、迁移性、毒性的形态转化,有必要选取有效稳定剂。近年来,多种稳定剂被用于钝化土壤中重金属,但这些研究多集中于不同稳定剂对重金属的稳定效果,即可交换态重金属的降低量,忽视稳定剂对重金属的形态产生的影响^[11~14]。粉煤灰含有大量作物生长需要的金属元素,能用于作物增产,且其中的碱性物质有利于钝化土壤中的重金属^[15];干化污泥含有作物生长所需的有机营养物,有机质能吸附重金属,降低其移动性^[16,17];硫酸亚铁是一种比表面积大、表面活性基团多、吸附能力强的矿物质,多被用于吸附重金属^[18]。本文探讨了粉煤灰、干化污泥、硫酸亚铁、磷酸二氢钾以及粉碎花生壳对土壤中 As 形态的影响,研究稳定剂对土壤中 As 形态转化的影响机制,探索稳定剂对 As 污染土壤稳定化修复的机制。

1 材料与方法

1.1 实验材料

磷酸二氢钾、硫酸亚铁(广州化学试剂厂),皆为化学分析纯;粉煤灰主要来自广州黄埔发电厂;污泥取自广州某生活污水处理厂堆肥后的污泥干化产品,重金属含量满足文献[19];花生壳从当地农

贸市场购得,洗净烘干,再用粉碎机粉碎过 2 mm 筛;尾矿土采自广东省韶关市大宝山尾矿区,自然风干,去除石头、杂草和昆虫等杂质,用研钵研磨,过 10 目筛网,保存备用。各稳定剂砷含量如表 1 所示。

表 1 稳定剂砷含量

Table 1 Arsenic content of stabilization treatment	
稳定剂	砷含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
粉煤灰	1.74
干化污泥	2.48
花生壳	/

1.2 实验方法

往 100 g 尾矿土中分别加入一定量的稳定剂(稳定剂配方见表 2),充分搅拌,再加入所述混合料 50% (质量比)的去离子水,充分搅拌,置于干燥通风处熟化 2 周。土壤 pH 值采用 pH 计测定(水:土 = 2.5:1),有机质(SOM)的测定采用重铬酸钾滴定法^[20],阳离子交换量(CEC)的测定使用乙酸铵交换法^[21],采用 Tessier 提取法分析砷的形态^[22]。浸出毒性采用固体废物浸出毒性浸出方法——水平振荡法^[23]。砷的测定采用原子荧光法(AFS-90,中国);本研究所有实验均设置对照和平行实验,所得数据均为各重复的平均值,原始数据的整理采用 Excel 软件完成,采用 Origin 8.0。

表 2 稳定化配方(质量分数)/%

Table 2 Formula of stabilization treatment(mass fraction)/%					
实验编号	粉煤灰	干化污泥	花生壳	硫酸亚铁	磷酸二氢钾
1(CK)	0	0	0	0	0
2	5	5	0	0	0
3	10	10	0	0	0
4	10	10	1	0	0
5	10	10	0	1	0
6	10	10	0	0	1
7	10	10	1	1	0
8	10	10	1	0	1
9	10	10	0	1	1
10	10	10	1	1	1
11	0	0	0	1	1
12	0	0	1	1	1

2 结果与讨论

2.1 稳定剂的稳定化效果分析

2.1.1 稳定剂对土壤中各形态砷含量变化

从图 1 中可以看出,土壤中 As 的主要存在形态为残渣态,其次为铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态、可交换态,含量最小的为有机结合态,其各形态占 As 总量的质量分数分别为 92.83%、3.61%、

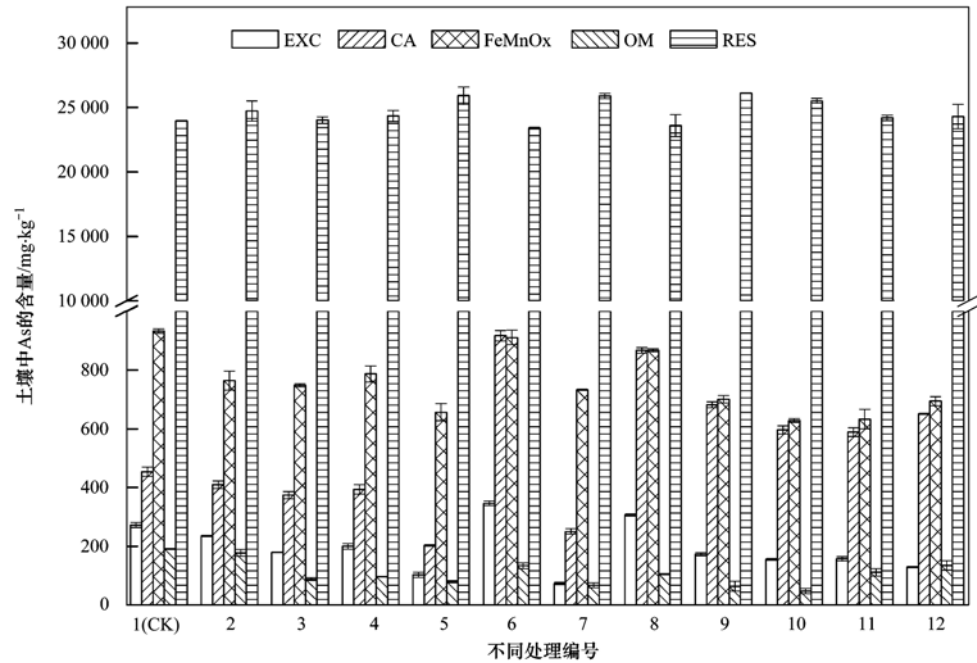


图1 添加稳定剂后土壤中各形态As含量的变化

Fig. 1 Changes in soil arsenic content of each speciation after addition of stabilizers

1.76%、1.06%和0.74%。

添加不同稳定剂对土壤中各形态As含量影响差异显著。与空白对照组1CK相比,2号处理,即添加5%粉煤灰和5%干化污泥后,土壤中可交换态As、碳酸盐结合态As、铁锰氧化物结合态As含量分别下降了13.7%、9.7%、18.1%,而残渣态As含量增加了3.2%;当同时增加粉煤灰和干化污泥的添加量,土壤中可交换态As、碳酸盐结合态As、铁锰氧化物结合态As含量进一步下降,同时有机结合态As含量也显著下降,此时,各形态As占总量As的质量分数分别为:可交换态As占0.89%、碳酸盐结合态As占1.56%、铁锰氧化物结合态As占2.90%、有机结合态As占0.68%、残渣态As占93.97%。添加10%粉煤灰、10%干化污泥和1%硫酸亚铁后,土壤中可交换态As、碳酸盐结合态As、铁锰氧化物结合态As、有机结合态As含量显著降低,降幅分别为62.3%、55.2%、29.6%、58.2%,残渣态As含量增加了3.37%,说明硫酸亚铁能较好地稳定土壤中的As,使其向低迁移性、低毒性的形态转化。当添加10%粉煤灰、10%干化污泥、1%硫酸亚铁和1%粉碎花生壳后,可交换态As下降最显著,最大降幅为73.3%,此时各形态As占总量As的比例分别为:可交换态As占0.27%、碳酸盐结合态As占0.93%、铁锰氧化物结合态As占2.71%、有机结合态As占0.25%、残渣态As占95.84%。按表2不同稳定化处理配方添加稳定剂

到尾矿土中后,As形态发生了转化。这可能是因为粉煤灰能显著提高土壤pH,增加土壤颗粒表面负电荷,促进对As的吸附,同时粉煤灰中含有对As具有专属性吸附的载体Al、Si等氧化物及少量的Fe、Ca等氧化物,进一步增强粉煤灰对As的吸附。有研究表明,As的存在形态与土壤中Al、Fe、Ca的含量有关,As易被这些金属化合物吸附而产生共沉淀,且在强氧化性和适当的pH条件下,砷酸盐和钙会形成 CaHAsO_4 和 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 沉淀^[24,25]。因此当粉煤灰加入时,可以改变部分砷的存在形态。而加入干化污泥、花生壳后,土壤有机质增加,对重金属的螯合、络合作用增强,可促进土壤中的重金属离子与其形成重金属有机络合物,增强土壤对重金属的吸附能力。有机肥、污泥等有机类物质含有 COO- 、 -NH 、 =NH 、 -S- 、 -O- 等活性基团,很容易作为配位体与重金属元素络合或螯合,减少土壤中重金属的水溶态和交换态,从而降低其迁移转化^[26]。因而增加粉煤灰和干化污泥的投加量时,可提高土壤pH值和有机质含量,促进可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态As向残渣态As转化。

2.1.2 磷酸二氢钾增强土壤中As的迁移性

添加10%粉煤灰、10%干化污泥和1%磷酸二氢钾后,与空白对照相比,土壤中可交换态As、碳酸盐结合态As含量显著增加,最大增幅为26.9%、101.9%,此时,各形态As含量占总量As的比例分

别为:可交换态 As 占 1.35%、碳酸盐结合态 As 占 3.57%、铁锰氧化物结合态 As 占 3.54%、有机结合态 As 占 0.52%、残渣态 As 占 91.02%;与空白对照组相比,添加磷酸二氢钾使土壤中 As 的形态由残渣态、铁锰氧化物结合态和有机结合态向可交换态和碳酸结合态转化,同样的结果也出现在 8 号处理中,说明磷酸二氢钾对 As 的活化作用大于粉煤灰、干化污泥和粉碎花生壳对 As 的钝化作用. 磷酸二氢钾的添加促进土壤中可交换态 As 和碳酸盐结合态 As 含量升高,而残渣态、铁锰氧化物结合态 As 含量因被活化而降低. 这与磷酸盐会活化土壤中的 As 并提高土壤溶液中 As 的含量有关^[27]. 缪德仁^[28]研究发现,加入磷酸盐后,土壤中 As 形态变化为:可交换态、碳酸盐结合态增加,残渣态减少,这与本研究结果基本一致. 张敏^[29]研究发现添加过磷酸钙、磷矿粉等磷酸盐后土壤中有效态 As 显著增加,一定程度上活化了土壤中的 As,这与 PO_4^{3-} 竞争性阴离子与铁氧化物形成络合物的能力有关. 因此, PO_4^{3-} 的存在可以与砷酸盐竞争吸附点位,促进残渣态 As 的活化,从而抑制 As 的稳定化^[30].

2.1.3 硫酸亚铁强化砷的稳定

在所有不同组合处理中,添加硫酸亚铁使可交换态 As、碳酸盐结合态 As、铁锰氧化物结合态 As、有机结合态 As 含量显著降低,残渣态 As 含量明显升高,如 5、7 号处理所示;而添加磷酸二氢钾使可交换态 As、碳酸盐结合态 As、显著升高,残渣态 As 含量显著降低,如 6、8 号处理所示;在组合处理中,同时添加硫酸亚铁和磷酸二氢钾时,可交换态 As、铁锰氧化物结合态 As、有机结合态 As 含量显著降低,而碳酸盐结合态 As、残渣态 As 含量明显升高,如 9、10、11、12 号处理所示. 在所有不同组合处理中,9 号处理即添加 10% 粉煤灰、10% 干化污泥、1% 硫酸亚铁和 1% 粉碎花生壳后,可交换态 As 下降最显著,最大降幅为 73.3%. 说明硫酸亚铁被证明是一种可以有效稳定砷的物质,它可以与 As 形成铁砷化合物沉淀,使土壤中 As 有活性较高的形态向活性较低的形态转化,从而降低砷的移动性并减轻对植物的危害^[31~33]. 卢聪等^[34]以硫酸亚铁为稳定剂,生石灰为辅助剂处理 As 污染土壤,结果发现,土壤有效砷的稳定化处理主要是将 As 从非专性吸附态和专性吸附态转化为弱结晶的铁铝或铁锰水化氧化物结合态、结晶铁铝或铁锰水化氧化物结合态. 这与本实验结果一致,添加硫酸亚铁可以进一步增加残渣态 As 的含量.

2.2 添加稳定剂后土壤理化性质与 As 各形态含量的关系

在土壤环境中,As 的转化、迁移和毒性在很大程度上受 As 存在的化学形态的影响. 土壤质地、pH 值、有机质含量、阳离子交换量(CEC)等都会影响到 As 的形态分布和迁移性;不同理化性质的土壤对 As 的稳定能力差异悬殊,使得砷在土壤中的形态及其比例也大不相同^[35].

2.2.1 土壤 pH 与 As 各形态含量的关系

As 的迁移转化主要取决于土壤吸附/解吸过程和金属氧化物产生共沉淀等过程,其中 pH 是影响土壤中 As 稳定化的最重要因素之一. 从图 2 可以看出,添加稳定剂后土壤可交换态 As、碳酸盐结合态 As、铁锰氧化物结合态 As 含量与土壤 pH 之间的相关系数分别为 $r = -0.092$ 、 $r = -0.172$ 、 $r = -0.101$,有机结合态 As 含量与土壤 pH 呈较好的负相关关系,其相关系数为 $r = -0.639$,而残渣态 As 含量与土壤 pH 呈一定的正相关关系,其相关系数为 $r = 0.389$. 综合相关系数来看,土壤 pH 值升高能降低可交换态 As、碳酸盐结合态 As、铁锰氧化物结合态 As、有机结合态 As 含量,增加残渣态 As 含量,但作用不明显. 这可能与砷在酸性土壤中较稳定,但随 pH 升高,As 的迁移能力加强有关^[36,37]. 土壤 pH 可以影响土壤对 As 的吸附能力,当土壤 pH 升高土壤胶体上的正电荷减少,对 As 的吸附能力降低,而碱性土壤中带正电荷的土壤胶体少,阴离子或 OH^- 离子较多,它们与砷酸根和亚砷酸根等阴离子竞争吸附点位^[36]. 因此,当土壤 pH 升高比较大时,可能抑制了土壤对 As 的吸附,导致随着土壤 pH 的变化各形态 As 含量的变化不明显. 有进一步研究表明 As 在中性条件下($\text{pH} = 7$)最稳定,在酸性

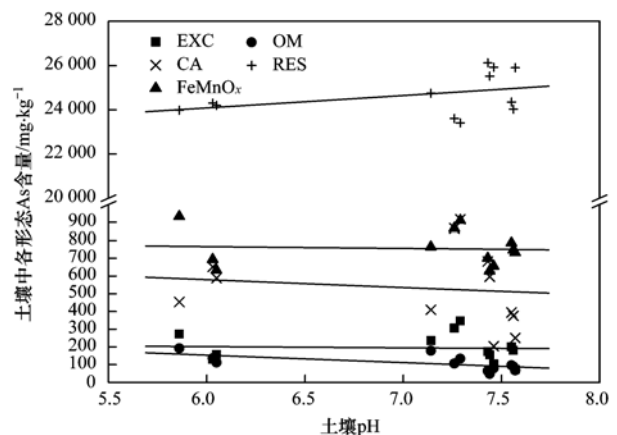


图 2 添加稳定剂后土壤 pH 值与各形态 As 含量相关性

Fig. 2 Correlation between soil pH and arsenic content of each speciation after addition of stabilizers

或碱性条件下会由于束缚 As 的静电荷的释放而使 As 的移动性发生变化. 卢聪等^[34]以生石灰和亚铁盐为稳定剂对 2 种砷污染的土壤进行稳定化处理, 研究发现, 对黏质土壤稳定效率最佳时土壤 pH 为 7.5, 对砂质土壤稳定效果最佳时 pH 值为 7.1 左右. 这与本实验结果土壤 pH 值在中性甚至是碱性条件下, 土壤中可交换态 As 含量降低和有更多的残渣态 As 生成结果一致.

2.2.2 土壤有机质含量与 As 各形态含量的关系

从图 3 可以看出, 添加稳定剂后土壤可交换态 As、铁锰氧化物结合态 As 含量与 SOM 含量呈一定的负相关关系, 其相关系数分别为 $r = -0.056$ 、 $r = -0.045$, 有机结合态 As 含量与 SOM 含量呈较好的负相关性, 相关系数为 $r = -0.722$, 而残渣态 As、碳酸盐结合态 As 含量与 SOM 含量呈一定的正相关性, 其相关系数分别为 $r = 0.253$ 、 $r = 0.057$. 综合相关系数来看, SOM 含量升高能使土壤可交换态 As、铁锰氧化物结合态 As、有机结合态 As 含量降低, 碳酸盐结合态 As 和残渣态 As 含量增加, 说明 SOM 含量变化也是影响土壤中 As 存在形态的主要因素之一.

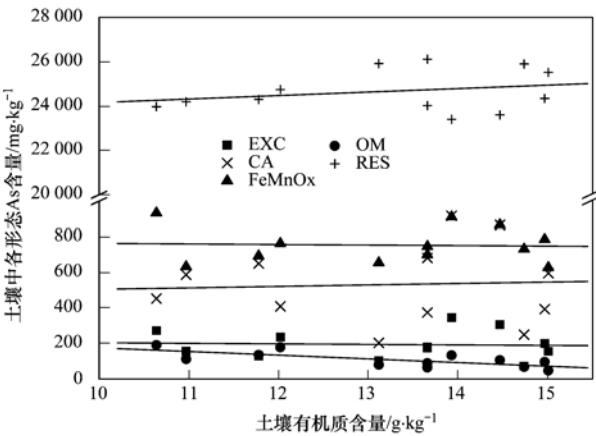


图 3 添加稳定剂后土壤有机质含量与各形态 As 含量相关性

Fig. 3 Correlation between soil organic matter and arsenic content of each speciation after addition of stabilizers

SOM 增加可促进土壤中的重金属离子与其形成重金属有机络合物, 增加土壤对重金属的吸附能力^[38]. Tang 等^[39]研究腐殖酸对于水溶液中重金属的影响时发现, 腐殖酸等具有的活性基团 (如: COO—、—NH、=NH、—S—、—O—等) 很容易作为配位体与砷络合或螯合, 减少土壤中砷的水溶态和交换态, 从而降低其迁移转化速率和生物有效性. 因此, 一些农林废弃物如秸秆、花生壳等有较好地吸附固定重金属的能力, 加入土壤后能提高土

壤有机质含量, 同时能吸附砷, 减少其迁移扩散. 同样, 王立群等^[40]研究指出, 加入秸秆、硫基秸秆和蒜苗残体有机物质后, 其水溶性有机质含量增高, 结合和携带重金属的能力增强, 土壤有机质的增加, 对重金属砷的有机整合、络合作用增强.

2.2.3 土壤阳离子交换量与 As 各形态含量的关系

如图 4 所示, 添加稳定剂后土壤可交换态 As、碳酸盐结合态 As、铁锰氧化物结合态 As 含量与 CEC 呈一定的负相关性, 其相关系数分别为 $r = -0.383$ 、 $r = -0.196$ 、 $r = -0.334$; 有机结合态 As 含量与 CEC 之间的相关系数为 $r = -0.837$, 而残渣态 As 含量与 CEC 呈一定的正相关性, 相关系数为 $r = 0.547$. 综合相关系数来看, 土壤 CEC 的增高能降低可交换态 As、碳酸盐结合态 As、铁锰氧化物结合态 As、有机结合态 As 含量, 增加残渣态 As 含量. Gruba 等^[41]指出土壤 CEC 与土壤质地、SOM、pH 值等密切相关, 且 CEC 值与 pH 值、有机质含量呈显著正相关, 即随着土壤 pH 值和有机质含量增加, CEC 值也增大^[42], 这与该研究说明土壤 CEC 与土壤可交换态、碳酸盐结合态、铁锰结合态 As 含量呈负相关关系的结果一致. 土壤 CEC 增加, 意味着土壤胶体可吸附 As 的总量增加, 使得土壤活性较大的 As 浓度更多地被吸附和共沉淀, 促进 As 向更稳定的残渣态转变. 因此, 土壤 CEC 是影响土壤 As 存在形态的主要因素之一, 通常与 pH 值和 SOM 共同影响土壤中 As 的形态, 使其从活性较高的可交换态、碳酸盐结合态等向稳定性较高的残渣态转化.

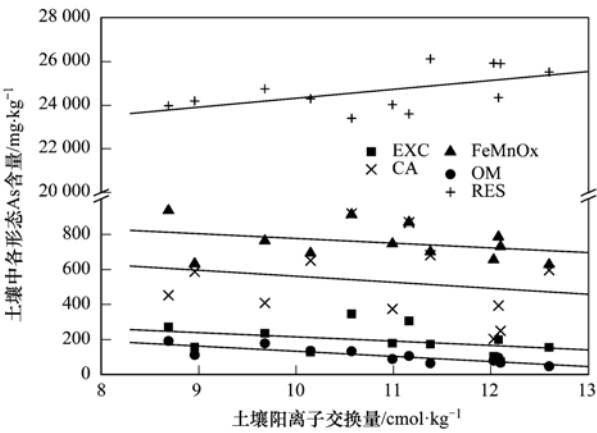


图 4 添加稳定剂后土壤阳离子交换量与各形态 As 含量相关性

Fig. 4 Correlation between soil's cation exchange capacity and arsenic content of each speciation after addition of stabilizers

2.3 添加稳定剂后土壤中 As 浸出浓度的变化

从表 3 中可以看出, 与空白对照组 1 (CK) 比较, 2 号处理, 即添加 5% 粉煤灰和 5% 干化污泥后,

土壤中 As 的浸出浓度显著下降;当粉煤灰和干化污泥的添加量增加到 10% 时,土壤中 As 的浸出浓度又有明显下降,As 的稳定效率为 40.7%,说明添加粉煤灰和干化污泥能较好地稳定土壤中 As,能显著降低其浸出毒性和溶解迁移性.这可能是因为粉煤灰比表面积大,对重金属具有较强的吸附能力,同时粉煤灰中含有大量的 Al、Si 等氧化物及少量的 Fe、Ca、Mg 等氧化物.4 号与 3 号处理相比,As 的浸出浓度略有下降,但下降不明显,同样的结果也出现在 12 号与 11 号处理对比中,说明添加花生壳也能一定程度地稳定土壤中 As,降低它的浸出浓度.这可能是因为花生壳等生物质吸附剂表面粗糙、内部多孔,含有的官能团羟基、酚羟基、羧基、氨基等有利于对重金属的吸附作用,它还含有 H^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子,有利于与污染物离子发生离子交换^[43].5、7 号处理与 1(CK)、3 号、4 号处理相比,As 的浸出浓度都呈极显著下降($P < 0.01$),与空白对照相比 As 的稳定效率分别达到了 72.1%、74.8%,说明添加硫酸亚铁能显著降低 As 的浸出浓度,对土壤中 As 具有较好的稳定化效果.6、8 号处理与空白对照相比 As 的浸出浓度分别增加了 15.7%、11.4%,表明添加磷酸二氢钾会活化土壤中 As,使其移动性增强,而且磷酸二氢钾对土壤中 As 的活化作用大于粉煤灰、干化污泥、花生壳对 As 的钝化作用;9~12 号处理与空白对照组 1(CK)相比,浸出液中 As 的浓度均有不同程度的下降,说明不同稳定剂组合添加时,对土壤 As 有一定的稳定化效果;从 11 号处理可以得出,硫酸亚铁对 As 的钝化作用大于磷酸二氢钾对 As 活化作用,但磷酸二氢钾的存在会抑制硫酸亚铁对 As 的稳定,从而降低了对 As 的稳定效率;从 10 号处理可以得出,粉煤

灰、干化污泥、花生壳和硫酸亚铁共同添加对 As 的钝化作用大于磷酸二氢钾对 As 的活化作用,其中硫酸亚铁起主导作用.磷酸盐对 As 起到活性的作用,这可能是因为磷与砷位于同一主族,二者的化合物具有相似的化学性质,土壤中的 As 会与同样以阴离子形式存在的磷酸根产生竞争吸附作用,而土壤对磷的亲合力远大于对砷的亲合力,结果使磷被土壤颗粒吸附,而 As 被解析出来,增加了 As 在土壤中的移动性^[44].因此,磷酸盐会促进土壤中的砷释放,使其迁移溶解能力增加.

3 结 论

(1)粉煤灰、干化污泥和花生壳是土壤有效的稳定剂.施用适量的粉煤灰、干化污泥、花生壳能使土壤中的部分可交换态 As、碳酸盐结合态 As、铁锰氧化物结合态 As 和有机结合态 As 转化为残渣态,有利于降低其毒性.

(2)硫酸亚铁能较好地稳定土壤中的 As,使其向低活性、低迁移性的形态转化;而磷酸二氢钾具有将土壤 As 活化的能力,可促使可交换态 As、碳酸盐结合态 As 和铁锰结合态 As 含量提高.

(3)土壤中 As 的形态分布与土壤理化性质有关,其各形态含量受土壤 pH、SOM、CEC 的影响.土壤 pH 增高,残渣态 As 含量上升,可交换态 As、碳酸盐结合态、铁锰结合态、有机结合态 As 含量下降;提高 SOM 含量,碳酸盐结合态 As 与残渣态 As 含量上升,可交换态 As、铁锰结合态、有机结合态 As 含量下降,有机结合态 As 含量下降明显;CEC 上升,残渣态 As 含量上升,可交换态 As、碳酸盐结合态、铁锰结合态、有机结合态 As 含量下降.

(4)添加粉煤灰和干化污泥后,土壤中的浸出浓度显著下降,当粉煤灰和干化污泥添加量增加时,As 的稳定效率增加;花生壳可以促使浸出液中 As 的浓度进一步降低;硫酸亚铁能极显著地降低土壤中 As 的浸出浓度;当同时添加粉煤灰、干化污泥、花生壳和硫酸亚铁稳定剂时,As 的稳定效率达到最佳.添加磷酸二氢钾会活化土壤中 As,使其移动性增强,而且磷酸二氢钾对土壤中 As 的活化作用大于粉煤灰、干化污泥、花生壳对 As 的钝化作用;硫酸亚铁对 As 的钝化作用大于磷酸二氢钾对 As 活化作用,但磷酸二氢钾的存在会抑制硫酸亚铁对 As 的稳定,从而降低了对 As 的稳定效率;粉煤灰、干化污泥、花生壳和硫酸亚铁共同添加对 As 的钝化作用大于磷酸二氢钾对 As 的活化作用,其中硫酸亚铁

表 3 As 的浸出浓度和稳定效率

Table 3 Leaching concentration and stabilization efficiency of arsenic		
处理编号	As 的浸出浓度/ $mg \cdot L^{-1}$	As 的稳定效率/%
1(CK)	3.69 ± 0.01	/
2	2.73 ± 0.07	26.0
3	2.19 ± 0.01	40.7
4	2.12 ± 0.06	42.5
5	1.03 ± 0.07	72.1
6	4.27 ± 0.10	-15.7
7	0.93 ± 0.07	74.8
8	4.11 ± 0.27	-11.4
9	2.85 ± 0.04	22.8
10	2.70 ± 0.11	26.8
11	3.15 ± 0.01	14.6
12	3.11 ± 0.04	15.7

起主导作用.

参考文献:

- [1] 朱爱萍, 陈建耀, 江涛, 等. 北江流域横石河-翁江沿岸土壤重金属污染特征分析[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(2): 506-515.
- [2] Majumder A, Bhattacharyya K, Bhattacharyya S, *et al.* Arsenic-tolerant, arsenite-oxidising bacterial strains in the contaminated soils of West Bengal, India [J]. Science of the Total Environment, 2013, **463-464**: 1006-1014.
- [3] Palumbo-Roe B, Wragg J, Cave M, *et al.* Linking selective chemical extraction of iron oxyhydroxides to arsenic bioaccessibility in soil[J]. Environmental Pollution, 2015, **207**: 256-265.
- [4] Huang H, Jia Y, Sun G X, *et al.* Arsenic speciation and volatilization from flooded paddy soils amended with different organic matters [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(4): 2163-2168.
- [5] Forghani G, Mokhtari A R, Kazemi G A, *et al.* Total concentration, speciation and mobility of potentially toxic elements in soils around a mining area in central Iran [J]. Chemie der Erde-Geochemistry, 2015, **75**(3): 323-334.
- [6] 王金翠, 孙继朝, 黄冠星, 等. 土壤中砷的形态及生物有效性研究[J]. 地球与环境, 2011, **39**(1): 32-36.
- [7] 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.
- [8] 章海波, 骆永明, 赵其国, 等. 香港土壤研究 VII. BCR 提取法研究重金属的形态及其潜在环境风险[J]. 土壤通报, 2010, **47**(5): 865-871.
- [9] 杨冰仪, 李伟琴, 王梅, 等. 广州市“南肺”果园土壤 Hg 和 As 的形态分析[J]. 环境科学与技术, 2012, **35**(4): 55-59.
- [10] 夏立江. 环境化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003. 1-334.
- [11] 赵述华, 陈志良, 张太平, 等. 稳定化处理对矿渣中重金属迁移转化的影响研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(4): 1548-1554.
- [12] Trenouth W R, Gharabaghi B. Soil amendments for heavy metals removal from stormwater runoff discharging to environmentally sensitive areas [J]. Journal of Hydrology, 2015, **529**: 1478-1487.
- [13] Zhou H, Zhou X, Zeng M, *et al.* Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, **101**: 226-232.
- [14] Al-Wabel M I, Usman A R A, El-Naggar A H, *et al.* *Conocarpus* biochar as a soil amendment for reducing heavy metal availability and uptake by maize plants [J]. Saudi Journal of Biological Sciences, 2015, **22**(4): 503-511.
- [15] Nayak A K, Raja R, Rao K S, *et al.* Effect of fly ash application on soil microbial response and heavy metal accumulation in soil and rice plant [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, **114**: 257-262.
- [16] Dede G, Ozdemir S. Effects of elemental sulphur on heavy metal uptake by plants growing on municipal sewage sludge [J]. Journal of Environmental Management, 2016, **166**: 103-108.
- [17] Smebye A, Alling V, Vogt R D. Biochar amendment to soil changes dissolved organic matter content and composition [J]. Chemosphere, 2016, **142**: 100-105.
- [18] Meng S, Wang H L, Liu H, *et al.* Evaluation of the ability of ferrihydrite to bind heavy metal ions: based on formation environment, adsorption reversibility and ageing [J]. Applied Geochemistry, 2014, **45**: 114-119.
- [19] GB 4284-1984, 农用污泥中污染物控制标准[S].
- [20] NY/T 1121.6-2006, 土壤检测 第6部分: 土壤有机质的测定[S].
- [21] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999. 27.
- [22] 范春辉, 张颖超, 王家宏. 基于 Tessier-AAS 法的华中大农区污染红土 Pb 赋存形态非生物转化机制研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, **35**(2): 534-539.
- [23] HJ 557-2009, 固体废物浸出毒性浸出方法——水平振荡法[S].
- [24] Camacho J, Wee H Y, Kramer T A, *et al.* Arsenic stabilization on water treatment residuals by calcium addition [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **165**(1-3): 599-603.
- [25] Martínez-Villegas N, Briones-Gallardo R, Ramos-Leal J A, *et al.* Arsenic mobility controlled by solid calcium arsenates: a case study in Mexico showcasing a potentially widespread environmental problem [J]. Environmental Pollution, 2013, **176**: 114-122.
- [26] 孙媛媛. 几种调理剂对土壤砷形态及生物有效性的影响研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.
- [27] Im J, Yang K, Moon S, *et al.* Role of phosphate and Fe-oxides on the acid-aided extraction efficiency and readsorption of As in field-aged soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **300**: 161-166.
- [28] 缪德仁. 重金属复合污染土壤原位化学稳定化试验研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2010.
- [29] 张敏. 化学添加剂对土壤砷生物有效性调控的效果和初步机理研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.
- [30] 赵慧敏. 铁盐-生石灰对砷污染土壤固定/稳定化处理技术研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2010.
- [31] Matsumoto S, Kasuga J, Taiki N, *et al.* Inhibition of arsenic accumulation in Japanese rice by the application of iron and silicate materials[J]. Catena, 2015, **135**: 328-335.
- [32] Paktunc D, Dutrizac J, Gertsman V. Synthesis and phase transformations involving scorodite, ferric arsenate and arsenical ferrihydrite: implications for arsenic mobility [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, **72**(11): 2649-2672.
- [33] Jiang X L, Peng C J, Fu D, *et al.* Removal of arsenate by ferrihydrite via surface complexation and surface precipitation [J]. Applied Surface Science, 2015, **353**: 1087-1094.
- [34] 卢聪, 李青青, 罗启仕, 等. 场地土壤中有效态砷的稳定化处理及机理研究[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(2): 298-

- 304.
- [35] 唐敏. 砷污染土壤萃取修复技术研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2011. 1-76.
- [36] 费杨, 阎秀兰, 廖晓勇, 等. 不同水分条件下铁基氧化物对土壤砷的稳定化效应研究[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(10): 3252-3260.
- [37] 汤家喜, 梁成华, 杜立宇, 等. 复合污染土壤中砷和镉的原位固定效果研究[J]. 环境污染与防治, 2011, **33**(2): 56-59, 64.
- [38] Ingelmo F, Molina M J, Soriano M D, *et al.* Influence of organic matter transformations on the bioavailability of heavy metals in a sludge based compost [J]. Journal of Environmental Management, 2012, **95**(S): S104-S109.
- [39] Tang W W, Zeng G M, Gong J L, *et al.* Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: a review[J]. Science of the Total Environment, 2014, **468-469**: 1014-1027.
- [40] 王立群. 镉污染土壤原位修复剂及其机理研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2009.
- [41] Gruba P, Mulder J. Tree species affect cation exchange capacity (CEC) and cation binding properties of organic matter in acid forest soils[J]. Science of the Total Environment, 2015, **511**: 655-662.
- [42] 闫旭. 改性花生壳与粉煤灰对含 Cr(VI) 废水的吸附试验研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2011. 1-93.
- [43] 郝汉舟, 陈同斌, 靳孟贵, 等. 重金属污染土壤稳定/固化修复技术研究进展[J]. 应用生态学报, 2011, **22**(3): 816-824.
- [44] 雷鸣, 曾敏, 廖柏寒, 等. 含磷物质对水稻吸收土壤砷的影响[J]. 环境科学, 2014, **35**(8): 3149-3154.

CONTENTS

Application of a Two-stage Virtual Impactor in Measuring of PM ₁₀ and PM _{2.5} Emissions from Stationary Sources	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2003)
Hygroscopic Properties and Closure of Aerosol Chemical Composition in Mt. Huang in Summer	CHEN Hui, YANG Su-ying, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (2008)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Shenyang	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Lu, <i>et al.</i> (2017)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in Dry Deposition in the Summer and Autumn of Nanjing	QIN Yang, ZHU Bin, ZOU Jia-nan, <i>et al.</i> (2025)
Distribution Characteristics of Water-soluble Ions in Size-segregated Particulate Matters in Taiyuan	CAO Run-fang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (2034)
Characteristics of Ozone over Standard and Its Relationships with Meteorological Conditions in Beijing City in 2014	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2041)
Chemical Composition of Alkanes and Organic Acids in Vehicle Exhaust	YUAN Jia-wen, LIU Gang, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (2052)
Effect of DOC/CCRT Aging on Gaseous Emission Characteristics of an In-used Diesel Engine Bus	LOU Di-ming, HE Nan, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (2059)
Studies of Dynamic Adsorption Behavior of VOCs on Biochar Modified by Ultraviolet Irradiation	LI Qiao, YONG Yi, DING Wen-chuan, <i>et al.</i> (2065)
Absorption Spectral Characteristic Dynamics of Dissolved Organic Matter (DOM) from a Typical Reservoir Lake in Inland of Three Gorges Reservoir Areas: Implications for Hg Species in Waters	JIANG Tao, LU Song, WANG Qi-lei, <i>et al.</i> (2073)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Waters of Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Areas	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (2082)
High-resolution Variations of Oxygen and Hydrogen Isotopes of Precipitation and Feedback from Cave Water: An Example of Jiguan Cave, Henan	SUN Zhe, YANG Yan, ZHANG Ping, <i>et al.</i> (2093)
Spatial Response of River Water Quality to Watershed Land Use Type and Pattern Under Different Rainfall Intensities	JI Xiang, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2101)
Determination of Background Value and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Danjiangkou Reservoir	ZHAO Li, WANG Wen-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (2113)
Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Sediments and Soils from the Dishui Lake and Its River System	WANG Xue-ping, HUANG Xing, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (2121)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Water Source Areas of Guangdong and Guangxi	YANG Yu-xiang, LIU Xin-yu, ZHAN Zhi-wei, <i>et al.</i> (2131)
Responses of Nutrients and Chlorophyll a to Water Level Fluctuations in Poyang Lake	LIU Xia, LIU Bao-gui, CHEN Yu-wei, <i>et al.</i> (2141)
Influence of Periodic Temperature Disturbance on the Succession of Algal Community Structure	GONG Dan-dan, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (2149)
Effects of Bromate on the Growth and Physiological Characteristics of <i>Chlorella vulgaris</i>	WANG Zhi-wei, LIU Dong-mei, ZHANG Wen-juan, <i>et al.</i> (2158)
Effect of Water Bloom on the Nitrogen Transformation and the Relevant Bacteria	LI Jie, ZHANG Si-fan, XIAO Lin (2164)
Effect of Carbon and Nitrogen Forms on Decomposition of Organic Matter in Sediments from Urban Polluted River	TANG Qian, LIU Bo, WANG Wen-lin, <i>et al.</i> (2171)
Interfacial Property of Amphiphilic Copolymer Blending PVDF UF Membrane and Protein Anti-fouling	MENG Xiao-rong, LU Bing-xue, FU Dong-hui, <i>et al.</i> (2179)
Adsorption of Hg(II) in Water by Sulfhydryl-Modified Sepiolite	XIE Jing-ru, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2187)
Adsorption Behavior of Low Concentration Phosphorus from Water onto Modified Reed Biochar	TANG Deng-yong, HUANG Yue, XU Rui-chen, HU Jie-li, <i>et al.</i> (2195)
Adsorption Characteristics of 2,4-D on UiO-66 from Wastewater	REN Tian-hao, YANG Zhi-lin, GUO Lin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism and Surface Fractal Characteristics for the Adsorption of <i>p</i> -nitrophenol on Water-quenched Blast Furnace Slag	WANG Zhe, HUANG Guo-he, AN Chun-jiang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption Characteristics for Humic Acid by Binary Systems Containing Kaolinite and Goethite	NIU Peng-ju, WEI Shi-yong, FANG Dun, <i>et al.</i> (2220)
Effects of Sulfur/sponge Iron Ratio for Deep Denitrification and Phosphorus Removal of Reclaimed Water	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2229)
Effect of Element Sulfur Particle Size and Type of the Reactor on Start-up of Sulfur-based Autotrophic Denitrification Reactor	MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (2235)
Influencing Mechanism of Titanium Salt Coagulant Chemical Conditioning on the Physical and Chemical Properties of Activated Sludge Flocs	WANG Cai-xia, ZHANG Wei-jun, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (2243)
Distribution Characteristics of Methanogens in Urban Sewer System	SUN Guang-xi, JIN Peng-kang, SONG Ji-na, <i>et al.</i> (2252)
Long-term Performance and Bacterial Community Composition Analysis of AGS-SBR Treating the Low COD/N Sewage at Low DO Concentration Condition	XIN Xin, GUAN Lei, YAO Yi-duo, <i>et al.</i> (2259)
Optimization for <i>Microthrix parvicella</i> Quantitative Processing of Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization (FISH)	WANG Run-fang, ZHANG Hong, WANG Qin, <i>et al.</i> (2266)
Influence of Carbonization Temperature on Bacterial Community of the Biological Carbon Electrode Based on High-throughput Sequencing Technology	WU Yi-cheng, HE Guang-hua, ZHENG Yue, <i>et al.</i> (2271)
Isolation, Identification and Characteristics of a <i>Rhodospseudomonas</i> with High Ammonia-nitrogen Removal Efficiency	HUANG Xue-jiao, YANG Chong, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (2276)
Variation Characteristics of Inorganic Phosphorus in Purple Soil Profile Under Different Conservation Tillage Treatments	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2284)
Effect of Different Organic Materials on Nitrogen Mineralization in Two Purple Soils	ZHANG Ming-hao, LU Ji-wen, ZHAO Xiu-lan (2291)
Impacts of Biochar and Straw Application on Soil Organic Carbon Transformation	ZHANG Ting, WANG Xu-dong, PANG Meng-wen, <i>et al.</i> (2298)
Tracing Sources of Heavy Metals in the Soil Profiles of Drylands by Multivariate Statistical Analysis and Lead Isotope	SUN Jing-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2304)
Landscape Patterns Characteristics of Soil Heavy Metal Pollution in a Town of Southern Jiangsu	CHEN Xin, PAN Jian-jun, WANG Wen-yong, <i>et al.</i> (2313)
Assessment and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Soil of Different Functional Areas in Luoyang	LIU Ya-na, ZHU Shu-fa, WEI Xue-feng, <i>et al.</i> (2322)
Evaluation on Heavy Metal Pollution and Its Risk in Soils from Vegetable Bases of Hangzhou	GONG Meng-dan, ZHU Wei-qin, GU Yan-qing, <i>et al.</i> (2329)
Fluorescence Spectroscopic Characteristics and Cu ²⁺ -complexing Ability of Soil Dissolved Organic Matter	TIAN Yu, WANG Xue-dong, CHEN Xiao-lin, <i>et al.</i> (2338)
Effect of Stabilizer Addition on Soil Arsenic Speciation and Investigation of Its Mechanism	CHEN Zhi-liang, ZHAO Shu-hua, ZHONG Song-xiong, <i>et al.</i> (2345)
Effects of Human Gut Microbiota on Bioaccessibility of Soil Cd, Cr and Ni Using SHIME Model	YIN Nai-yi, DU Hui-li, ZHANG Zhen-nan, <i>et al.</i> (2353)
Photosynthetic Characteristics and Ozone Dose-response Relationships for Different Genotypes of Poplar	XIN Yue, GAO Feng, FENG Zhao-zhong (2359)
Effects of Pyrene on Low Molecule Weight Organic Compounds in the Root Exudates of Five Species of <i>Festuca</i>	PAN Sheng-wang, YUAN Xin, LIU Can, <i>et al.</i> (2368)
N% and S% in Leaves of Vascular Plants <i>Cinnamomum camphora</i> and <i>Pinus massoniana</i> Lamb. for Indicating the Spatial Variation of Atmospheric Nitrogen and Sulfur Deposition	XU Yu, XIAO Hua-yun, ZHENG Neng-jian, <i>et al.</i> (2376)
Temporal and Spatial Dynamics of Greenhouse Gas Emissions and Its Controlling Factors in a Coastal Saline Wetland in North Jiangsu	XU Xin-wanghao, ZOU Xin-qing, LIU Jing-ru (2383)
Preparation of Visible-light-induced g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ S ₃ Photocatalysts for the Efficient Degradation of Methyl Orange	ZHANG Zhi-bei, LI Xiao-ming, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2393)
Estimation of Co-benefits from Pollution Emission Reduction by Eliminating Backward Production Capacities in Hainan Province	GENG Jing, REN Bing-nan, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (2401)

《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6月15日 第37卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 6 Jun. 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