

高雪, 曾希柏, 白玲玉, 等. 有机酸对 As(V) 在土壤中老化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8): 1526-1536.

GAO Xue, ZENG Xi-bai, BAI Ling-yu, et al. Influence of organic acids on As(V) aging in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(8): 1526-1536.

## 有机酸对 As(V) 在土壤中老化的影响

高雪<sup>1,2</sup>, 曾希柏<sup>2\*</sup>, 白玲玉<sup>2</sup>, 尼玛扎西<sup>1</sup>, 苏世鸣<sup>2</sup>, 王亚男<sup>2</sup>, 吴翠霞<sup>2</sup>

(1. 西藏自治区农牧科学院农业资源与环境研究所, 拉萨 850000; 2. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所 农业部农业环境重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 为了明确不同类型有机酸对土壤中砷释放及迁移转化等行为的影响, 应用模拟试验方法, 研究了添加乙酸、草酸、柠檬酸和腐植酸对砷在第四纪红壤中老化的影响。研究表明, 在温度为 25 °C、湿度为最大田间持水量 70% 条件下, 有机酸类型对砷在第四纪红壤中老化过程的影响不显著, 但有机酸添加量对培养期间土壤有效态和结合态砷的含量具有显著影响。当乙酸的添加量为 50、100 mg·kg<sup>-1</sup> 时, 对 As(V) 在土壤中的老化均有抑制作用; 添加量达到 200 mg·kg<sup>-1</sup> 时, 对 As(V) 的老化具有促进作用。而草酸和柠檬酸的添加量为 50 mg·kg<sup>-1</sup> 时, 对 As(V) 的老化具有促进作用; 添加量为 100、200 mg·kg<sup>-1</sup> 时均抑制 As(V) 的老化。腐植酸对外源砷在土壤中的老化具有抑制作用, 且其对砷老化的影响远大于其他类型有机酸。当添加量在 50~200 mg·kg<sup>-1</sup> 时, 乙酸和草酸对土壤中专性吸附态砷含量有显著影响; 添加量为 50、100 mg·kg<sup>-1</sup> 时, 柠檬酸和腐植酸对弱结晶水合铁铝氧化物结合态砷均有显著影响; 添加量为 200 mg·kg<sup>-1</sup> 时, 乙酸、柠檬酸和腐植酸对结晶水合铁铝氧化物态砷影响显著。综上, 在本试验条件下, As(V) 在第四纪红壤上老化不受有机酸类型的影响, 而受有机酸添加量的影响。

**关键词:** As(V); 土壤老化; 有机酸; 有效态砷; 结合态砷

中图分类号: X131.3 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2017)08-1526-11 doi:10.11654/jaes.2017-0189

### Influence of organic acids on As(V) aging in soils

GAO Xue<sup>1,2</sup>, ZENG Xi-bai<sup>2\*</sup>, BAI Ling-yu<sup>2</sup>, Nyima Tashi<sup>1</sup>, SU Shi-ming<sup>2</sup>, WANG Ya-nan<sup>2</sup>, WU Cui-xia<sup>2</sup>

(1. Institute of Agricultural Resources and Environment, Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Science, Lhasa 850000, China; 2. Ministry of Agriculture Key Laboratory of Agro-Environment, Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Incubation experiments were conducted to study the influence of different organic acids (acetic acid, oxalic acid, citric acid, and humic acid) on the aging process of arsenic (As aging) in quaternary red clay. The results indicated that the influence was not significant at 25 °C and at the maximum field moisture capacity of 70%, while the organic acid amounts significantly affected available As and combined As in soils. Acetic acid added at 50 and 100 mg·kg<sup>-1</sup> inhibited As aging in soils, while acetic acid added at 200 mg·kg<sup>-1</sup> promoted As aging. However, oxalic acid and citric acid added at 50 mg·kg<sup>-1</sup> promoted As aging and the inhibition was observed at 100 and 200 mg·kg<sup>-1</sup>. Arsenic aging in soils was significantly inhibited after adding humic acid and comparatively, less significant effects were detected with other organic acids. Acetic acid and oxalic acid addition at 50~200 mg·kg<sup>-1</sup> significantly decreased the specifically sorbed As. Citric acid and humic acid added at 50~100 mg·kg<sup>-1</sup> significantly increased the amorphous and poorly-crystalline hydrous Fe/Al oxides associated with As. Acetic acid, citric acid, and humic acid addition at 200 mg·kg<sup>-1</sup> significantly increased the well-crystalline hydrous Fe/Al oxides associated with As. These observations will not only provide an understanding of the effects of different types of organic acids on the release, migration, and transformation of As in soil, but also will be the reference for the regulation and safe use of As-contaminated soils.

**Keywords:** arsenate; soil aging; organic acids; available As; combined As

收稿日期: 2017-02-20

作者简介: 高雪(1989—), 女, 山东济宁人, 硕士, 研究实习员, 从事土壤环境修复研究。E-mail: gaoxue365@163.com

\* 通信作者: 曾希柏 E-mail: zengxibai@caas.cn

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(41401280)“外源砷胁迫下土壤中氨氧化细菌和古菌群落的响应机理”

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41401280) "Response mechanisms of ammonia oxidizing bacteria and ammonia oxidizing archaea to exogenous arsenic stress in soil"

根系分泌物是植物与土壤进行物质、能量与信息交流的重要载体物质,其分泌的低分子量有机酸(草酸、柠檬酸等)与土壤砷之间的相互作用影响着土壤中砷的化学行为,使砷在土壤-水-植物系统中的迁移、转化规律发生重大改变,从而影响到砷在土壤中的形态及其生物有效性<sup>[1-3]</sup>。此外,腐植酸作为土壤中活性较强的有机酸,其在土壤甚至根际的活动和行为,也对土壤中元素的形态、化学行为等产生十分深刻的影响。近年来,关于有机酸对其他类型的重金属研究报道较多:范洪黎等<sup>[4]</sup>研究了添加有机酸对土壤镉形态转化的影响,结果表明添加苹果酸、柠檬酸处理显著降低土壤专性吸附态镉含量,却显著增加了交换态镉、碳酸盐结合态镉和有机结合态镉含量。赖彩秀等<sup>[5]</sup>研究了添加天然小分子有机酸对土壤镉、锌形态转化的影响,结果显示添加苹果酸、草酸处理,土壤中酸提取态镉、锌含量比对照分别增加0.13%~1.30%、4.25%~13.4%,有机酸对土壤中镉和锌有一定的活化作用。覃蔡清<sup>[6]</sup>分析了根系分泌物的主要成分(三种低分子量有机酸,包括柠檬酸、草酸、酒石酸)在不同试验条件下(有机酸浓度、培养时间)对三峡库区

土壤汞活化的影响,低分子量有机酸能够促进三峡库区土壤汞的解吸。但施用有机酸对土壤砷的影响相关研究非常有限。基于此,本研究选择了乙酸、草酸、柠檬酸及腐植酸,探究上述3种有机酸和腐殖质对As(V)在第四纪红壤中老化的影响,研究结果将有助于明晰土壤中砷的释放及其迁移转化行为,进而为砷污染土壤的调控、修复及安全利用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

供试土壤采自湖南衡阳(26°15'~26°37'N、111°35'~111°45'E)第四纪红土母质发育红壤的0~20 cm耕土层,采集的土壤经自然风干后均匀混合,除去较大的植物残体和土壤中的砂石、砖块等杂物,过2 mm尼龙筛后备用。供试土壤的基本理化性质如表1。

### 1.2 试验方法

有机酸与重金属之间的相互作用跟有机酸分子大小与结构、官能团的种类与数量以及土壤矿物结合程度等有关,从而导致不同类型有机酸对砷在土壤中

表1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of experimental soils

项目 Item	第四纪红壤 Quaternary red clay soil	
母质 Soil parent material	第四纪红土	
pH	4.94	
有机质 Soil organic matter/g·kg <sup>-1</sup>	20.2	
全磷 Total P/g·kg <sup>-1</sup>	0.64	
有效磷 Olsen-P/mg·kg <sup>-1</sup>	32.9	
阳离子交换量 CEC/cmol(+).kg <sup>-1</sup>	10.7	
游离氧化物 Free oxides/g·kg <sup>-1</sup>	游离铁氧化物(Fe <sub>d</sub> )	38.4
	游离铝氧化物(Al <sub>d</sub> )	2.58
	游离锰氧化物(Mn <sub>d</sub> )	0.82
无定型氧化物 Amorphous oxides/g·kg <sup>-1</sup>	无定型铁氧化物(Fe <sub>o</sub> )	2.16
	无定型铝氧化物(Al <sub>o</sub> )	1.60
	无定型锰氧化物(Mn <sub>o</sub> )	0.58
机械组成 Particle composition/%	粘粒(<0.002 mm)	10.13
	粉粒(0.002~0.05 mm)	70.82
	砂粒(0.05~2 mm)	19.05
总砷 Native As/mg·kg <sup>-1</sup>	27.98	
有效态砷 Available As/mg·kg <sup>-1</sup>	0.05	
结合态砷 Combined As/mg·kg <sup>-1</sup>	非专性吸附态(F1)	0.01
	专性吸附态(F2)	1.32
	弱结晶水合铁铝氧化物结合态(F3)	4.06
	结晶水合铁铝氧化物结合态(F4)	5.77
	残渣态(F5)	16.85

老化过程的影响也不同。因此,本实验选取了一元有机酸(乙酸)、二元有机酸(草酸)、三元有机酸(柠檬酸)及腐植酸四种类型的有机酸,每个处理设置4个添加量水平(0、50、100、200 mg·kg<sup>-1</sup>),每个水平三次重复。分别向土壤中加入相应浓度的有机酸,混合均匀,平衡一个星期后,加入 Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O,使土壤中外源添加 As(V) 的量为 100 mg·kg<sup>-1</sup>(不考虑土壤本底砷浓度),混合均匀后并使其含水量保持在田间持水量的 70%左右,分别取 200 g 土壤置于 100 mL 烧杯中并盖上半透膜,随机放入恒温恒湿箱中并保持温度(25±1)℃、含水量 70%,每两天用称量法补充水分、使土壤含水量保持相对稳定。培养至 1、15、30、60、90、120 d 时分别采集土样,经风干、过筛后,利用 HG-AFS 法测定土壤各结合态砷和有效态砷含量。

### 1.3 测定方法

土壤有效态砷的测定:采用 NaHCO<sub>3</sub> 提取法<sup>[7-8]</sup>,该方法对土壤 pH 的敏感性较低且与土壤砷浓度的相关性良好。称取过 2 mm 筛的风干土样 5 g 于 100 mL 离心管中,加入 50 mL 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaHCO<sub>3</sub> 溶液,振荡 2 h,离心过滤,用 SA-10 型氢化物发生-原子荧光仪测定待测液中的砷。

土壤结合态砷的测定:各结合态砷的提取采用 Wenzel 等<sup>[9]</sup>的方法,然后用 SA-10 型氢化物发生-原子荧光仪测定待测液中的砷。

土壤相关理化性质的测定:用 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 进行分散后,用激光粒度分析仪测定土壤粒径组成<sup>[10]</sup>;用水浸-电位法(水土比 2.5:1)测定土壤 pH<sup>[10]</sup>;按 Sparks 等<sup>[11]</sup>的方法测定土壤阳离子交换量,重铬酸钾氧化法测定土壤有机碳<sup>[10]</sup>,碳酸氢钠提取法测定土壤有效磷<sup>[12]</sup>,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> 消化法测定土壤总磷<sup>[10]</sup>,草酸铵提取法测定土壤中无定形铁、铝、锰氧化物含量<sup>[10]</sup>,连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠提取法(DCB)测定土壤中游离铁、铝、锰含量<sup>[10]</sup>,王水消解<sup>[13]</sup>HG-AFS 法测定土壤总砷。

### 1.4 数据处理

试验数据采用 Microsoft Excel 2013 处理,并表示为平均值(Mean)±标准误(SD),用 SPSS 13.0 软件进行方差分析、Duncan 新复极差法进行多重比较(P<0.05)。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同类型有机酸对 As(V) 在土壤中老化的影响

#### 2.1.1 对土壤有效态砷含量的影响

不同类型的有机酸对土壤有效态砷的百分含量

的影响如表 2 所示。对于添加相同量(100 mg·kg<sup>-1</sup>)的乙酸、草酸、柠檬酸和腐植酸而言,随着有机酸的添加,土壤有效态砷含量大幅度降低,且随老化时间推延,土壤有效态砷含量亦逐渐下降。在培养 1 d 后,加入四种有机酸处理下土壤有效态砷的浓度即下降到添加浓度的 12.09%~13.08%,显著低于土壤中加入砷的含量;而培养到 120 d 时,土壤中有效态砷含量仅为添加浓度的 2.05%~3.08%。导致该结果的原因可能是 As(V) 进入土壤后,很快与土壤胶体发生表面吸附、络合及沉淀等过程,砷先被吸附在土壤胶体的表层,然后逐渐转移到土壤胶体内部,且部分被土壤胶体固定。在老化过程中,随着时间的推移,土壤有效态砷含量逐渐降低,且逐渐转化成稳定的结合态砷。

表 2 添加不同类型有机酸后土壤中有效态砷占总砷比例随老化时间的变化

Table 2 The variance of the percentage of available As in total arsenic with aging time in soils added with different types of organic acids

老化时间 Aging period/d	有效态砷的百分含量 Percentage of available As/%			
	乙酸 Acetic acid	草酸 Oxalic acid	柠檬酸 Citric acid	腐植酸 Humic acid
1	12.09±0.17a	10.00±0.48a	13.54±0.38a	13.08±0.90a
30	6.08±0.22b	6.41±0.06b	6.76±0.13b	6.73±0.19b
60	5.26±0.15c	5.07±0.15c	5.78±0.19c	5.66±0.23c
90	4.84±0.03d	4.93±0.12c	5.31±0.19c	5.49±0.10c
120	2.05±0.13e	2.40±0.12d	3.08±0.77d	2.88±0.27d

注:有机酸添加量均为 100 mg·kg<sup>-1</sup>;土壤有效态砷的百分含量(%)=土壤有效态砷含量/土壤中外源添加的砷含量×100;不同小写字母表示同一处理有效态砷含量在培养 1、30、60、90、120 d 之间差异显著(P<0.05)。下同。

Note: The addition of different types of organic acids is 100 mg·kg<sup>-1</sup>; Percentage of available As (%)=available As/total As×100; Values followed by the same lowercase letter indicate no significant difference(P<0.05) in available As contents after aging for 1, 30, 60, 90 and 120 days. The same below.

对于乙酸处理而言,培养第 1、30、60、90、120 d 时土壤有效态的砷含量都相互达到显著性差异水平,在老化过程中,有效态砷含量减少 10.04%,下降比率为 83.04%。而对于草酸、柠檬酸、腐植酸处理而言,土壤有效态砷含量的变化结果一致,三种处理下,除了第 60、90 d 土壤有效态砷含量未达到显著差异以外,其他老化时间下,土壤有效态砷含量均达到显著性差异水平。

进一步分析表 2 的结果可知,在土壤老化过程

中,草酸、柠檬酸、腐植酸三种类型的有机酸对土壤有效态砷含量的影响一致,即随着老化时间延长含量逐渐减少,但第60 d与第90 d差异不显著。对于乙酸而言,随着老化时间延长土壤中有效态砷逐渐降低,且各处理均达到显著性差异水平。造成此结果的主要原因是乙酸属于一元酸,而草酸、柠檬酸、腐植酸属于多元酸,乙酸的解离常数大于其他三种酸。而且一般来说,分子量越大的酸酸性越弱。有机酸显酸性是因为有羧基的存在,如果酸的原子量越大,与羧基相连的碳与羧基中氧的碳氧键就越弱,相应的氧氢键就越强,所以氢就越不容易游离出来。乙酸能比多元酸解离出更多的氢离子与土壤中砷发生相互作用。

### 2.1.2 对土壤中各结合态砷含量的影响

本研究中,测定了添加同一含量不同类型的有机酸(乙酸、草酸、柠檬酸、腐植酸)后不同老化时间的土壤结合态砷含量的变化,其结果如表3所示。对于F1(非专性吸附态砷)而言,添加乙酸、柠檬酸处理中非专性吸附态砷变化趋势一致,在第1~30 d内F1含量

显著降低( $P<0.05$ ),降低率分别是64.54%和68.87%;添加草酸处理中第1~60 d内含量显著降低( $P<0.05$ ),降低率为55.10%;而添加腐植酸的处理在第1~120 d内其含量变化差异显著。对于F2(专性吸附态砷)而言,添加乙酸和腐植酸处理中专性吸附态砷含量变化趋势一致,除了第60、90 d无显著差异,在第1~120 d内F2含量都达到显著性差异水平。添加草酸和柠檬酸的处理,F2含量在第1~60 d内显著下降,处理间达到显著性差异,随后缓慢下降。F3(弱结晶水合铁铝氧化物结合态砷)是一种中间过渡形态,其含量变化不显著。对于F4(结晶水合铁铝氧化物结合态砷)而言,其含量在添加有机酸的四种处理中第1~60 d内显著增加,达到显著性差异水平。对于F5(残渣态砷)而言,四种有机酸处理中,其含量在第1~30 d内达到显著差异水平,在第30~90 d内差异不显著,在第90~120 d内残渣态含量差异显著。

总体而言,不同类型的有机酸对土壤各结合态的砷的含量变化趋势一致,在土壤老化第1~120 d内,

表3 添加不同类型有机酸后土壤结合态砷占总砷比例随老化时间的变化

Table 3 The variance of the percentage of each As fraction in total arsenic with aging time in soils added with different types of organic acids

处理 Treatment	老化时间 Aging period/d	土壤结合态砷的含量 The content of combined As/%				
		F1	F2	F3	F4	F5
乙酸 Acetic acid	1	1.88±0.04a	47.47±0.28a	22.20±1.09c	21.62±1.50b	6.83±1.02c
	30	0.90±0.02b	38.56±1.91b	28.12±0.70b	18.74±0.82c	13.68±1.24a
	60	0.67±0.04bc	32.92±0.50c	29.28±1.55ab	24.74±0.71a	12.39±0.67ab
	90	0.64±0.01bc	32.48±0.83c	31.43±1.54a	24.57±0.84a	10.89±0.35b
	120	0.57±0.03c	29.47±0.43d	30.19±0.75ab	25.56±0.71a	14.22±0.31a
草酸 Oxalic acid	1	1.51±0.23a	47.41±4.75a	22.47±2.35b	23.87±2.53c	4.75±0.34d
	30	0.88±0.04b	37.18±1.49b	27.68±2.99a	17.69±0.39d	16.57±1.79a
	60	0.68±0.01c	32.64±1.14c	29.79±1.04a	25.26±1.21bc	11.64±0.69b
	90	0.66±0.02c	31.81±1.53c	30.88±1.96a	27.41±0.30b	9.25±1.56c
	120	0.61±0.03c	29.91±0.17c	29.64±0.13a	28.05±1.03c	11.78±1.31b
柠檬酸 Citric acid	1	2.28±0.39a	45.12±2.53a	22.63±0.87d	20.72±3.19ab	9.25±1.80b
	30	0.81±0.07b	35.68±0.36b	28.68±0.98c	19.60±2.05b	15.23±1.89a
	60	0.71±0.04b	32.51±1.05c	29.61±0.91bc	23.83±1.07a	13.34±1.05a
	90	0.68±0.02b	32.18±0.72c	33.06±1.00a	23.99±0.98a	10.09±0.48b
	120	0.61±0.01b	30.27±0.92c	30.35±0.54b	23.55±0.72a	15.22±2.10a
腐植酸 Humic acid	1	2.25±0.12a	48.37±0.60a	20.48±0.69d	19.07±0.23bc	9.82±0.43c
	30	0.85±0.04b	35.94±1.14b	26.78±1.98c	17.69±1.91c	18.74±1.61a
	60	0.72±0.05c	32.55±0.82c	29.07±0.64b	23.30±2.01a	14.35±1.81b
	90	0.66±0.02cd	33.45±0.71c	31.28±0.25a	23.69±0.71a	10.92±0.34c
	120	0.57±0.02d	30.46±0.55d	29.19±0.47b	21.62±1.76ab	18.17±1.45a

注:F1为非专性吸附态砷;F2为专性吸附态砷;F3为弱结晶水合铁铝氧化物结合态砷;F4为结晶水合铁铝氧化物结合态砷;F5为残渣态砷。下同。

Note: F1, non-specifically sorbed As; F2, specifically sorbed As; F3, As associated with amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al; F4, As associated with well-crystalline hydrous oxides of Fe and Al; F5, residual As. The same below.

F1 和 F2 含量逐渐减少, F4 和 F5 含量逐渐增大, 而 F3 作为一种中间形态, 其变化趋势不一致。因此, 不同类型的有机酸对土壤中各结合态砷的影响不显著。

## 2.2 有机酸添加量对 As(V) 老化中土壤砷含量变化的影响

### 2.2.1 对土壤有效态砷含量的影响

据相关研究表明, 有机酸的种类、浓度、重金属含量、形态及重金属-有机酸络合物的稳定常数等会影响重金属的活性及有效性<sup>[4]</sup>。向第四纪红壤中添加有机酸后, 土壤老化前后有效态砷含量的变化如表 4 所示。

以老化至 120 d 时土壤有效态砷含量减去第 1 d 的有效态砷含量作为砷的变化量, 其值为负代表砷在老化过程中被土壤吸附或固定, 绝对值越大, 表明被土壤吸附或固定的砷越多, 土壤对砷的吸附或固定容量越大。对于添加乙酸的处理而言, 与 CK 相比, 除添加 200 mg·kg<sup>-1</sup> 乙酸促进土壤中 As(V) 的老化外, 其他添加量的乙酸均抑制土壤中 As(V) 的老化。在 50、100 mg·kg<sup>-1</sup> 的添加量时, 乙酸对 As(V) 的固定量随添加量增加而减小, 添加量增加至 200 mg·kg<sup>-1</sup> 时, As(V) 的固定量逐渐增加, 即 200 mg·kg<sup>-1</sup> 时 As(V) 的固定量最大, 为 6.14%。因此, 与 CK 相比, 乙酸添加量为 50、100 mg·kg<sup>-1</sup> 时抑制 As(V) 的老化, 200 mg·kg<sup>-1</sup> 时促进 As(V) 的老化。对于添加草酸和柠檬酸的处理而言, 除添加量为 50 mg·kg<sup>-1</sup> 促进土壤中 As(V) 的老化, 其他添加量的草酸和柠檬酸均抑制土壤中 As(V) 的老化。草酸和柠檬酸添加量为 50 mg·kg<sup>-1</sup> 时, As(V) 的固定量大于 CK; 在 50~200 mg·kg<sup>-1</sup> 范围内, 随草酸和柠檬酸添加量的升高, As(V) 的固定量逐渐减小。可见在 50 mg·kg<sup>-1</sup> 时, 草酸和柠檬酸的 As(V) 固定量最大, 分别为 6.76% 和 6.40%。因此, 草

酸和柠檬酸在 50 mg·kg<sup>-1</sup> 时, 促进 As(V) 在第四纪红壤上的老化; 添加量在 100 mg·kg<sup>-1</sup> 和 200 mg·kg<sup>-1</sup> 时, 抑制 As(V) 的老化。与前三种有机酸不同的是, 添加腐植酸的处理, 砷的固定量没有出现波浪式变化, 而是随着腐植酸添加量的增加而逐渐升高, 表明腐植酸促进 As(V) 的老化。腐植酸添加量为 200 mg·kg<sup>-1</sup> 时, 砷的固定量最大, 含量为 6.91%, 比 CK 高出 1.35%。腐植酸对第四纪红壤在土壤中老化的影响远比其他类型的有机酸大。

### 2.2.2 对土壤中各结合态砷的影响

外源砷在土壤中的老化是一个自然、缓慢的过程, 也是砷进入土壤后与土壤胶体作用并达到新的平衡的过程。在该过程中, 外源砷与土壤胶体之间持续发生着变化, 使其键合的具体机制也随之发生改变, 进而影响土壤中砷的毒性。本研究向第四纪红壤中分别添加乙酸、草酸、柠檬酸和腐植酸后, 研究有机酸对 As(V) 老化过程中土壤各结合态的变化, 结果见表 5 至表 8。

从表 5 的结果看, 在第 1~120 d 内 F1 含量都逐渐降低, 特别是在第 1~60 d 内四个添加量水平下 F1 显著下降 ( $P < 0.05$ ); 随后在第 60~120 d 内 F1 含量缓慢下降, 没有达到显著差异水平; F2 是砷的主要形态, 该形态砷变化较复杂, 不同乙酸添加量对 F2 的影响不同, 但 F2 含量随着老化过程的变化与 F1 类似, 均逐渐降低。对于 CK 处理, 第 1~30 d 内 F2 含量显著下降, 下降率为 83.81%, 而在第 30~120 d 内缓慢下降, 差异不显著, 在 90 d 内下降率仅为 16.19%。对于 50、100、200 mg·kg<sup>-1</sup> 的处理而言, 不但第 1~30 d 的 F2 含量差异显著, 而且第 30~120 d 也都达到显著性差异, 说明乙酸对专性吸附态砷有显著影响。F3 代表低生物有效性砷。在四种添加量水平下, 第 1~120 d 内 F3 含量逐渐升高, 其中第 1 d 与第 120 d 达到显著差异, 最大增加量为 7.99%; F4 代表土壤内部结合态砷形态, 与 F3 变化规律类似, 在第 1~120 d 内含量逐渐升高, 但对于 0、50 mg·kg<sup>-1</sup> 的处理而言, 第 1 d 与第 120 d 未达到显著差异, 而 100、200 mg·kg<sup>-1</sup> 的处理达到显著差异水平, 意味着当乙酸添加量高于 100 mg·kg<sup>-1</sup>, 对 F4 含量影响显著。F5 是固定于土壤颗粒晶体结构或包蔽于其他金属难溶盐沉淀中的砷, 其移动性较差, 但危害性也相对较低。对于四种处理而言, F5 含量均显著增加, 增加幅度为 7.39%~13.62%。

从表 6 的结果看, 在第 1~120 d 内 F1 和 F2 含量逐渐降低, F3、F4 和 F5 含量逐渐升高。对于 F1 而言,

表 4 不同有机酸添加量对土壤老化前后土壤有效态砷变化量的影响

Table 4 Effects of variation of organic acids on the available As contents during the aging period

添加量 Addition/ mg·kg <sup>-1</sup>	有机酸种类 Kinds of organic acids			
	乙酸 Acetic acid/%	草酸 Oxalic acid/%	柠檬酸 Citric acid/%	腐植酸 Humic acid/%
0	-6.08	-6.46	-6.39	-5.56
50	-5.03	-6.76	-6.40	-5.99
100	-5.84	-6.31	-5.28	-6.01
200	-6.14	-5.47	-5.95	-6.91

注: 变化量=第 120 d 有效态砷含量-第 1 d 有效态砷含量。

Note: Variation quantity= The content of available As at the 120th day - The content of available As at the first day.

表5 添加乙酸后土壤各结合态砷占总砷比例随老化时间的变化

Table 5 The variance of the percentage of each As fraction in total arsenic with aging time in soils added with acetic acid

添加量 Addition/mg·kg <sup>-1</sup>	老化时间 Aging period/d	土壤结合态砷的含量 The content of combined As/%				
		F1	F2	F3	F4	F5
0	1	2.16±0.20a	46.94±0.39a	23.05±0.54c	23.71±0.66ab	4.41±0.11c
	30	0.94±0.07b	35.31±1.80b	27.81±1.44b	21.15±1.51b	14.79±1.86ab
	60	0.73±0.33c	31.77±1.93b	27.87±1.21b	22.55±1.31ab	17.08±1.63a
	90	0.72±0.12c	32.44±0.37b	31.46±0.58a	25.77±1.36ab	9.60±1.58bc
	120	0.63±0.07c	33.07±2.05b	26.17±2.13b	23.21±0.77a	16.92±1.55a
50	1	2.01±0.06a	46.40±1.40a	22.66±0.14c	23.34±1.28a	5.59±0.81d
	30	0.86±0.11b	35.41±1.01b	28.51±1.01b	17.86±1.07b	17.37±1.94ab
	60	0.67±0.03c	31.82±0.34c	28.72±0.88b	24.78±1.81a	14.02±1.36b
	90	0.64±0.03c	32.08±0.82c	31.35±0.45a	25.97±1.28a	9.96±0.45c
	120	0.58±0.01c	28.76±0.06d	28.65±1.04b	22.79±2.09a	19.21±2.43a
100	1	1.88±0.04a	47.47±0.28a	22.20±1.09c	21.62±1.50b	6.83±1.02c
	30	0.90±0.02b	38.56±1.91b	28.12±0.70b	18.74±0.82c	13.68±1.24a
	60	0.67±0.04bc	32.92±0.50c	29.28±1.55ab	24.74±0.71a	12.39±0.67ab
	90	0.64±0.01bc	32.48±0.83c	31.43±1.54a	24.57±0.84a	10.89±0.35b
	120	0.57±0.03c	29.47±0.43d	30.19±0.75ab	25.56±0.71a	14.22±0.31a
200	1	1.99±0.03a	46.74±0.79a	22.51±1.13d	21.68±1.19b	7.08±0.82b
	30	0.84±0.02b	36.90±0.38b	27.39±1.00c	17.87±0.94c	17.00±0.72a
	60	0.68±0.04c	30.33±1.56c	30.13±1.37ab	24.94±1.09a	13.93±1.17a
	90	0.63±0.02c	32.65±0.49d	32.49±0.60a	25.10±0.38a	9.12±1.05b
	120	0.52±0.14c	30.23±1.01d	28.79±1.11bc	25.62±0.55a	14.84±1.54a

表6 添加草酸后土壤各结合态砷占总砷比例随老化时间的变化

Table 6 The variance of the percentage of each As fraction in total arsenic with aging time in soils added with oxalic acid

添加量 Addition/mg·kg <sup>-1</sup>	老化时间 Aging period/d	土壤结合态砷的含量 The content of combined As/%				
		F1	F2	F3	F4	F5
0	1	1.56±0.01a	44.08±1.00a	24.29±0.53c	24.57±0.55ab	5.51±1.25b
	30	0.86±0.02b	36.72±0.18b	28.12±0.04b	20.90±2.67b	13.40±2.53a
	60	0.68±0.03c	31.58±0.61cd	31.01±1.14a	23.60±3.10b	13.12±3.66a
	90	0.66±0.04c	32.70±0.68c	31.31±0.74a	23.74±1.59b	11.60±2.45a
	120	0.69±0.18c	30.56±1.08d	28.41±0.57b	28.21±1.32a	12.13±2.16a
50	1	1.44±0.11a	43.10±1.21a	24.40±0.44d	24.99±1.88a	6.07±2.16c
	30	0.84±0.03b	37.12±0.63b	27.82±0.14c	19.01±1.39b	15.20±1.12a
	60	0.69±0.06c	31.94±1.18cd	29.61±1.04b	24.97±0.85a	12.78±2.95ab
	90	0.65±0.04c	32.80±0.69c	31.14±0.42a	27.17±1.24a	8.24±1.49bc
	120	0.59±0.03c	30.37±0.97d	28.50±1.28bc	25.36±3.95a	15.18±4.83a
100	1	1.51±0.23a	47.41±4.75a	22.47±2.35b	23.87±2.53c	4.75±0.34d
	30	0.88±0.04b	37.18±1.49b	27.68±2.99a	17.69±0.39d	16.57±1.79a
	60	0.68±0.01c	32.64±1.14c	29.79±1.04a	25.26±1.21bc	11.64±0.69b
	90	0.66±0.02c	31.81±1.53c	30.88±1.96a	27.41±0.30b	9.25±1.56c
	120	0.61±0.03c	29.91±0.17c	29.64±0.13a	28.05±1.03c	11.78±1.31b
200	1	2.11±0.05a	47.11±0.88a	22.69±0.61c	23.76±1.73b	4.33±0.98c
	30	0.84±0.02b	35.67±0.92b	27.65±0.48b	19.31±0.98c	16.53±1.57a
	60	0.70±0.01c	33.37±1.54c	26.27±2.72b	27.30±2.13a	12.35±1.06b
	90	0.63±0.03d	31.92±0.32c	31.56±1.33a	25.69±1.10ab	10.20±0.95b
	120	0.60±0.01d	29.35±0.76d	28.79±1.35b	24.69±1.16ab	16.56±2.22a

虽然草酸的添加量不同,但四种处理中,F1含量在第1~60 d内显著降低,降低幅度为0.75%~1.40%,减少率达到90%以上;在第60~120 d内减少量未达到显著性差异。对于F2而言,在1、30、60、90、120 d变化量均达到显著性差异水平,说明草酸对其影响很大。对于F3而言,所有处理在第1~90 d内含量增加显著,增加量为6.74%~8.87%;而在第90~120 d内,含量逐渐下降但仍高于第1 d时。F3属于5种结合态砷中的一种过渡形态,其性质不稳定,容易向其他形态转化。对于F4而言,在老化过程中所有处理含量逐渐升高,但未达到显著性差异。对于F5而言,在第1~120 d老化过程中,含量逐渐增加,均达到显著性差异水平,增加量为6.61%~12.23%。

从表7的结果看,在第1~30 d内50、100、200 mg·kg<sup>-1</sup>的处理,F1含量显著降低,减少量为1.18%~1.46%(下降率为82.81%~88.50%),在第30~120 d内其减少量未达到显著水平。对于F2而言,50、100 mg·kg<sup>-1</sup>的处理中,在第1~120 d内F2含量的减少量达到显著差异,在200 mg·kg<sup>-1</sup>的处理中,在第1~30 d内,F2减少量为1.36%,达到显著差异水平,而在第30~

90 d内,F2减少量为0.18%,差异不显著。对于F3而言,含量变化较复杂,在50、100 mg·kg<sup>-1</sup>的处理下,F3增加量达到显著差异水平;而200 mg·kg<sup>-1</sup>处理未达到显著性差异水平。与CK相比,当柠檬酸的添加量在50~100 mg·kg<sup>-1</sup>内,柠檬酸对F3含量影响显著。对于F4而言,随着老化过程,含量逐渐升高。与CK相比,在50、100 mg·kg<sup>-1</sup>的处理下,结晶F4含量差异不显著,但200 mg·kg<sup>-1</sup>处理,F4增加量达到显著差异水平。这表明,当柠檬酸的添加量高达200 mg·kg<sup>-1</sup>时,柠檬酸对F4含量影响才显著。对于F5而言,与添加草酸、乙酸的结果一致,在第1~120 d老化过程中,含量逐渐增加,均达到显著性差异水平。

从表8的结果看,对于F1而言,50、100、200 mg·kg<sup>-1</sup>的处理在160 d内,含量显著降低,减少量为1.33%~1.79%(下降率为90.70%~94.08%),在60~120 d内F1含量的减少量未达到显著水平,其结果与添加草酸结果一致。与CK相比,腐植酸对F1影响不显著。对于F2而言,四个添加量处理在1~120 d内其减少量均达到显著差异,减少量为14.74%~18.16%。对于F3而言,在50、100、200 mg·kg<sup>-1</sup>处理下,F3的增

表7 添加柠檬酸后土壤各结合态砷占总砷比例随老化时间的变化

Table 7 The variance of the percentage of each As fraction in total arsenic with aging time in soils added with citric acid

添加量 Addition/mg·kg <sup>-1</sup>	老化时间 Aging period/d	土壤结合态砷的含量 The content of combined As/%				
		F1	F2	F3	F4	F5
0	1	2.07±0.05a	47.34±1.03a	22.90±0.44a	23.19±0.49ab	4.50±1.37d
	30	0.89±0.03b	36.02±0.41b	28.15±0.80b	21.47±1.99b	13.46±1.35b
	60	0.78±0.08c	34.03±0.50c	28.08±0.83b	21.51±0.64b	15.61±0.61ab
	90	0.69±0.02d	33.61±0.66c	31.02±0.74a	25.32±2.59a	9.36±2.04c
	120	0.65±0.01d	30.09±0.34d	29.84±1.17a	22.79±1.57ab	16.63±1.78a
50	1	2.14±0.25a	47.22±0.36a	22.53±0.45c	20.73±0.54b	7.38±0.54b
	30	0.86±0.02b	35.19±0.72b	28.60±0.63b	21.36±0.65ab	13.99±0.54a
	60	0.76±0.04bc	33.27±0.52c	28.73±1.01b	21.29±2.22ab	15.96±3.16a
	90	0.65±0.02bc	33.25±1.39c	31.70±0.42a	24.97±1.10a	9.43±1.17b
	120	0.62±0.02c	30.34±0.87d	28.33±0.25b	24.82±3.95ab	15.89±3.28a
100	1	2.28±0.39a	45.12±2.53a	22.63±0.87d	20.72±3.19ab	9.25±1.80b
	30	0.81±0.07b	35.68±0.36b	28.68±0.98c	19.60±2.05b	15.23±1.89a
	60	0.71±0.04b	32.51±1.05c	29.61±0.91bc	23.83±1.07a	13.34±1.05a
	90	0.68±0.02b	32.18±0.72c	33.06±1.00a	23.99±0.98a	10.09±0.48b
	120	0.61±0.01b	30.27±0.92c	30.35±0.54b	23.55±0.72a	15.22±2.10a
200	1	2.16±0.34a	43.81±6.46a	30.65±5.21a	15.13±3.73b	8.25±1.57b
	30	0.80±0.05b	35.45±1.33b	28.34±0.46a	19.11±0.63ab	16.30±1.57a
	60	0.69±0.03b	32.82±0.74b	29.72±1.38a	21.84±1.52a	14.93±0.84a
	90	0.73±0.13b	31.91±1.31b	31.09±1.59a	21.89±1.08a	14.37±3.62a
	120	0.62±0.07b	30.09±1.14b	29.56±2.15a	22.11±3.74a	17.61±4.49a

表8 添加腐植酸后土壤各结合态砷占总砷比例随老化时间的变化

Table 8 The variance of the percentage of each As fraction in total arsenic with aging time in soils added with humic acid

添加量 Addition/mg·kg <sup>-1</sup>	老化时间 Aging period/d	土壤结合态砷的含量 The content of combined As/%				
		F1	F2	F3	F4	F5
0	1	2.48±0.06a	46.20±3.26a	23.51±1.37a	20.73±2.72b	7.08±0.55b
	30	0.96±0.05b	36.32±0.27b	2790±0.27b	21.30±2.19ab	13.51±2.21ab
	60	0.69±0.04c	32.15±1.53c	28.34±0.76b	23.62±1.50ab	15.20±2.74a
	90	0.69±0.03c	32.23±0.59c	31.36±0.87a	24.05±0.96ab	11.67±1.10ab
	120	0.55±0.07d	28.19±1.66d	28.57±1.77b	26.23±4.40a	16.47±7.52a
50	1	2.41±0.02a	48.33±0.91a	21.31±1.23b	19.94±1.15ab	8.01±2.24b
	30	0.86±0.02b	35.50±2.16b	28.78±4.04a	18.44±2.12b	16.41±0.83a
	60	0.72±0.02c	32.45±1.13c	30.28±1.09a	21.74±2.33ab	14.81±0.83a
	90	0.69±0.04c	31.26±0.46c	31.4±50.91a	23.68±1.36a	12.92±1.41a
	120	0.61±0.02d	30.17±1.11c	28.87±1.47a	23.33±2.65a	17.01±3.97a
100	1	2.25±0.12a	48.37±0.60a	20.48±0.69d	19.07±0.23bc	9.82±0.43c
	30	0.85±0.04b	35.94±1.14b	26.78±1.98c	17.69±1.91c	18.74±1.61a
	60	0.72±0.05c	32.55±0.82c	29.07±0.64b	23.30±2.01a	14.35±1.81b
	90	0.66±0.02cd	33.45±0.71c	31.28±0.25a	23.69±0.71a	10.92±0.34c
	120	0.57±0.02d	30.46±0.55d	29.19±0.47b	21.62±1.76ab	18.17±1.45a
200	1	2.05±0.14a	47.74±0.87a	20.84±0.44a	21.26±0.47c	8.12±0.82c
	30	0.84±0.04b	35.10±0.35b	28.11±0.61a	19.67±0.96c	16.27±0.76a
	60	0.72±0.02bc	31.39±1.13b	29.89±0.51a	26.23±0.49ab	11.78±1.40b
	90	0.67±0.03c	32.32±0.68b	31.11±0.69a	22.31±1.18bc	13.59±2.24ab
	120	0.63±0.09c	33.00±5.41b	22.48±2.91a	26.91±4.61a	16.97±2.86a

加量均达到显著差异水平。与CK相比,当添加量在50、100 mg·kg<sup>-1</sup>时,腐植酸对F3含量影响显著。对于F4而言,在50、100 mg·kg<sup>-1</sup>处理下,在老化过程中F3含量均未达到显著差异水平;而200 mg·kg<sup>-1</sup>处理达到了显著性水平。因此,当添加量达到200 mg·kg<sup>-1</sup>时,腐植酸对F4含量影响才显著。对于F5而言,与添加柠檬酸、草酸、乙酸的结果一致,在1~120 d老化过程中,F5含量逐渐增加,均达到显著性水平,增加量为8.35%~9.39%。

将以上两部分的结果进行比较发现,腐植酸对As(V)老化中土壤有效态砷含量和各结合态砷含量的影响远比其他类型的有机酸大。乙酸对F2、F4态砷有显著影响;草酸对F2态砷有显著影响,而对其他四种结合态影响不显著。柠檬酸和腐植酸对F3、F4态砷影响显著。

### 3 讨论

#### 3.1 有机酸类型对As(V)在土壤中老化过程的影响

有机酸是土壤中普遍存在的一类有机配位体,土壤有机酸具有大量不同的官能团、较高的阳离子交换

量和较大的表面积,能通过表面络合、离子交换和表面沉淀三种方式增加土壤对重金属的吸附能力,使重金属在土壤-水-植物系统中的迁移、转化规律发生重大改变,从而影响重金属在土壤中的形态及其生物有效性<sup>[14-15]</sup>。

一般研究发现,有机酸与重金属离子之间的相互作用与有机酸分子大小和结构、官能团的种类和数量以及土壤矿物结合程度等有关,因此有机酸对土壤老化过程的影响也不同<sup>[6]</sup>。柠檬酸带有3个羧基,草酸带2个羧基,乙酸仅含有1个羧基,柠檬酸和草酸与铁、铝原子形成稳定的五元环或六元环的螯合物,乙酸与铁、铝形成的是单齿络合物,而且柠檬酸与土壤铁、铝氧化物形成的络合物的稳定常数均高于草酸<sup>[17]</sup>。因此,三种酸络合砷离子能力由大到小依次为乙酸>草酸>柠檬酸。腐植酸分子是一类复杂的高分子化合物,具有特殊的化学性能以及较强的络合和螯合能力,使土壤中的砷向相对稳定的形态转化。一般而言,腐植酸比乙酸、草酸、柠檬酸对土壤中砷的吸附解吸过程影响更大。但更多的研究指出,有机酸与砷氧根有相似的电荷类型,两者间存在相互抑制作用,促

进砷在土壤中的释放。Luo 等<sup>[18]</sup>和 Warwick 等<sup>[19]</sup>对砷在红壤中的吸附研究表明草酸根、胡敏酸可以通过竞争吸附位点,减少吸附位点抑制红壤对砷的吸附。Jiang 等<sup>[20]</sup>认为土壤中的有机酸还能够与矿物质结合,或与砷直接反应生成结合较弱的配合物,从而减少吸附位点,使得砷吸附减少。

本研究发现,不同有机酸类型对 As(V) 在第四纪红壤上老化过程的影响不明显。这可能是由于:第一,乙酸、草酸、柠檬酸、腐植酸都是弱酸,在环境中,经过一段时间后被土壤分解,不能继续与土壤中的砷发生反应,因此随着老化时间的延长,有机酸对砷的老化不再有显著影响。第二,本试验的供试土壤为第四纪红壤,pH 为 4.94,属于酸性土壤,当乙酸、草酸、柠檬酸、腐植酸中的羧酸根离子与土壤砷结合时,生成的络合物不稳定,在此环境下较易分解。第三,在本试验条件下,腐植酸是大分子化合物,其水溶性较差,不利于释放活性基团中的有效官能团,对土壤中砷的影响相对较弱等。因此,有机酸的类型对土壤中有效态砷含量和土壤结合态砷含量影响不明显,这也进一步说明了无论向农田中加入哪种类型的有机酸,其对土壤砷的作用差异不显著。

### 3.2 有机酸添加量对 As(V) 在土壤中老化过程的影响及可能机制

本研究发现,有机酸的添加量对 As(V) 在第四纪红壤上老化过程的影响很大。有机酸能通过调节土壤的 pH 值、与土壤中相关物质整合、沉淀、稳定等途径影响土壤中砷的物理化学行为<sup>[21-22]</sup>。

许多研究表明,砷通常以砷氧阴离子的形式被土壤吸附。当土壤 pH 下降时,土壤胶体上正电荷增加,土壤吸附砷的能力变强;反之,则土壤胶体表面负电荷增加,土壤吸附砷的能力变弱<sup>[23]</sup>。添加有机酸可以改变土壤的 pH,主要是由于其增加了土壤中 H<sup>+</sup> 的浓度,降低了 pH 值,则土壤吸附砷的能力增强。也有研究表明,当有机酸添加到一定量时,低分子有机酸对重金属吸附-解吸的影响呈双峰曲线变化<sup>[24]</sup>。本研究中,乙酸添加量在 50、100 mg·kg<sup>-1</sup> 时抑制 As(V) 的老化,200 mg·kg<sup>-1</sup> 时促进 As(V) 的老化;而对于草酸和柠檬酸而言,在 50 mg·kg<sup>-1</sup> 时抑制 As(V) 在第四纪红壤上的老化,在 100、200 mg·kg<sup>-1</sup> 时促进 As(V) 的老化。

土壤中的砷主要是与铁、铝等离子结合形成的难溶性砷酸盐<sup>[25-28]</sup>。研究表明,有机酸之所以能促进土壤中的砷释放主要是由于有机酸含有大量配位基团,能

与土壤中的铁铝氧化物发生络合反应,可以与砷竞争在铁铝氧化物表面的吸附位点,从而抑制铁铝氧化物对砷的吸附,促进 As(V) 的释放<sup>[29-31]</sup>。本研究中,四种有机酸主要是对专性吸附态砷和结晶水合铁铝氧化物结合态砷有显著影响,与陶玉强等<sup>[32]</sup>研究结果一致。随着添加量的增加,有机酸对土壤砷老化的影响逐渐增大。这说明,土壤中的有机酸添加量是决定砷的物理化学行为的重要因素。

有机酸的添加量越大,对砷的老化影响越明显。因此,施用有机肥时,一定要注意其用量,控制有机肥中有机酸对土壤中砷的迁移能力的影响,从而减少生态风险。

## 4 结论

(1) 在本试验条件下,As(V) 在第四纪红壤上老化不受有机酸类型的影响,而受有机酸添加量的影响。

(2) 有机酸的添加量对土壤有效态砷含量影响差异显著。在 50、100 mg·kg<sup>-1</sup> 时,乙酸抑制 As(V) 的老化;在 200 mg·kg<sup>-1</sup> 时,促进 As(V) 的老化。在 50 mg·kg<sup>-1</sup> 时,草酸和柠檬酸促进 As(V) 在第四纪红壤上的老化;在 50~200 mg·kg<sup>-1</sup> 时,抑制 As(V) 的老化。添加腐植酸的处理,随着腐植酸添加量的增加,As(V) 的老化作用越强,腐植酸对第四纪红壤在土壤中老化的影响远比其他类型的有机酸大。

(3) 有机酸的添加量对土壤结合态砷含量影响差异显著。在 50~200 mg·kg<sup>-1</sup> 时,乙酸和草酸对土壤中专性吸附态砷有显著影响;在 50~100 mg·kg<sup>-1</sup> 时,柠檬酸、腐植酸对弱结晶水合铁铝氧化物结合态砷影响显著;在 100~200 mg·kg<sup>-1</sup> 时,乙酸对结晶水合铁铝氧化物态砷影响显著;当添加量高达 200 mg·kg<sup>-1</sup> 时,柠檬酸和腐植酸对结晶水合铁铝氧化物结合态砷影响显著。

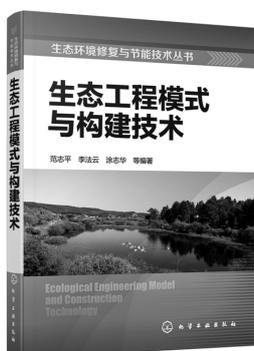
### 参考文献:

- [1] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2002.  
HUANG Chang-yong. Soil science[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2002.
- [2] 郭萍, 朱昌雄. 活性腐植酸与环境修复[J]. 腐植酸, 2005(5): 3-8.  
GUO Ping, ZHU Chang-xiong. Active humic acid and environmental remediation[J]. *Humic Acid*, 2005(5): 3-8.
- [3] Rauser W E. Structure and function of metal chelators produced by plants: The case for organic acids, amino acids, phytin, and metallothioneins[J]. *Cell Biochemistry and Biophysics*, 1999, 31(1): 19-48.

- [4] 范洪黎, 王旭, 周卫. 添加有机酸对土壤镉形态转化及苋菜镉积累的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2008, 14(1): 132-138.  
FAN Hong-li, WANG Xu, ZHOU Wei. Effect of malic acid and citric acid addition on Cd transformations in soil and Cd uptake in amaranth [J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2008, 14(1): 132-138.
- [5] 赖彩秀, 潘伟斌, 张太平, 等. 苹果酸和草酸对两种植物吸收土壤中Cd、Zn的影响[J]. 生态科学, 2016, 35(4): 31-37.  
LAI Cai-xiu, PAN Wei-bin, ZHANG Tai-ping, et al. Effects of malic acid and oxalic acid application on the uptake of Cd and Zn by two plants[J]. *Ecological Science*, 2016, 35(4): 31-37.
- [6] 覃蔡清. 低分子量有机酸对三峡库区消落带土壤汞活化及甲基化的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2016.  
QIN Cai-qing. Effect of low-molecular-weight organic acids on the activation and methylation of mercury in the soils of the water-level-fluctuating zone of the Three Gorges reservoir[D]. Chongqing: Southwest University, 2016.
- [7] 和秋红. 不同形态砷在土壤中的转化及生物效应研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2009.  
HE Qiu-hong. Study on the As forms transformation in soils and biological effect[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Science, 2009.
- [8] Wang Y N, Zeng X B, Lu Y H, et al. Effect of aging on the bioavailability and fractionation of arsenic in soils derived from five parent materials in a red soil region of Southern China[J]. *Environment Pollution*, 2015, 207: 79-87.
- [9] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 436(2): 309-323.
- [10] 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, 2000.  
LU Ru-kun. Soil agricultural chemical analysis method[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [11] Sparks D L, Page A L, Helmke P A, et al. Methods of soil analysis Part 3: Chemical methods[M]. Madison: Soil Science Society of America, 1996.
- [12] Olsen S R, Cole C V, Watanabe F S, et al. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate[R]. Washington DC: US Department of Agriculture, 1954.
- [13] 农业部. NY/T 1121.11—2006 土壤总砷的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.  
Ministry of Agriculture of People's Republic of China. NY/T 1121.11—2006 Determination of total arsenic in soil[S]. Beijing: China Standards Press, 2006.
- [14] Kalbitz K, Wennrich R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter [J]. *Science of the Total Environment*, 1998, 209(1): 27-39.
- [15] Li C. Humic acid and its significant in protection of soil environment [J]. *Journal of Guangxi Academy of Sciences*, 2001.
- [16] 芦小军, 李博文, 杨卓, 等. 微生物对土壤Cd、Pb和Zn生物有效性的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(7): 1315-1319.  
LU Xiao-jun, LI Bo-wen, YANG Zhuo, et al. Effects of microorganisms on the bioavailability of cadmium, lead, and zinc in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(7): 1315-1319.
- [17] 徐仁扣, 钱薇, 李九玉. 砖红壤吸附低分子量有机酸的初步研究[J]. 土壤, 2004, 36(4): 446-448.  
XU Ren-kou, QIAN Wei, LI Jiu-yu. Adsorption of low molecular weight organic acids by latosols[J]. *Soils*, 2004, 36(4): 446-448.
- [18] Luo L, Zhang S Z, Shan X Q, et al. Effects of oxalate and humic acid on arsenate sorption by and desorption from a Chinese red soil[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2006, 176(1/2/3/4): 269-283.
- [19] Warwick P, Inam E, Evans N. Arsenic's interaction with humic acid[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 2(2): 119-124.
- [20] Jiang W, Zhang S Z, Shan X Q, et al. Adsorption of arsenate on soils. Part 2: Modeling the relationship between adsorption capacity and soil physiochemical properties using 16 Chinese soils[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 138(2): 285-289.
- [21] 杨海琳, 廖柏寒. 低分子有机酸去除土壤中重金属条件的研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(12): 2330-2337.  
YANG Hai-lin, LIAO Bo-han. Extraction condition for heavy metals from contaminated soil by using low molecular organic acids[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(12): 2330-2337.
- [22] 卢豪良, 严重玲. 秋茄(*Kandelia candel*(L))根系分泌低分子量有机酸及其对重金属生物有效性的影响[J]. 生态学报, 2007, 27(10): 4173-4181.  
LU Hao-liang, YAN Chong-ling. Extraction of low-molecular-weight-organic acids by *Kandelia candel*(L) druce roots and implication on heavy metal bioavailability in mangrove sediments[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(10): 4173-4181.
- [23] 雷梅, 陈同斌, 范稚连, 等. 磷对土壤中砷吸附的影响[J]. 应用生态学报, 2003, 14(11): 1989-1992.  
LEI Mei, CHEN Tong-bin, FAN Zhi-lian, et al. Effect of phosphorus on arsenic adsorption by three different soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(11): 1989-1992.
- [24] 赵雨森, 王文波, 祁海云, 等. 低分子有机酸/盐对复合污染土壤中Cd、Pb有效性的影响[J]. 东北林业大学学报, 2010, 38(6): 72-75.  
ZHAO Yu-sen, WANG Wen-bo, QI Hai-yun, et al. Effects of low molecular-weight organic acids/salts on availability of cadmium and lead in mixed metal-polluted soils[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2010, 38(6): 72-75.
- [25] 孙媛媛. 几种钝化剂对土壤砷生物有效性的影响与机理[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.  
SUN Yuan-yuan. The mechanisms of soil chemical amendments on arsenic bioavailability[D]. Beijing: China Agricultural University, 2015.
- [26] 张国祥, 华璐. 土壤环境中的砷及其生态效应[J]. 土壤, 1996, 28(2): 64-68.  
ZHANG Guo-xiang, HUO Luo. Arsenic and its ecological effects in the soil environment[J]. *Soils*, 1996, 28(2): 64-68.
- [27] 高雪, 王亚男, 曾希柏, 等. 外源As(III)在不同母质发育土壤中的老化过程[J]. 应用生态学报, 2016, 27(5): 1453-1460.  
GAO Xue, WANG Ya-nan, ZENG Xi-bai, et al. A Study on aging process of exogenous arsenite[As(III)] added to red soils with different soil parent materials[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2016, 27(5): 1453-1460.

- [28] 王亚男. 外源砷在土壤中的老化及其对土壤微生物影响的机理研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2016.  
WANG Ya-nan. Study on the mechanism of exogenous arsenic aging in soils and its effects on soil microbial community[D]. Beijing: China Agricultural University, 2016.
- [29] 柳林. As(V)在红壤中的吸附-解吸行为研究[D]. 长沙理工大学, 2011.  
LIU Lin. As(V) on the adsorption-desorption behavior in red soil[J]. Changsha University of Science and Technology, 2011.
- [30] 刘利军, 洪坚平, 闫双堆, 等. 不同 pH 条件下腐植酸对土壤中砷形态转化的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2013, 19(1): 134-141.

- LIU Li-jun, HONG Jian-ping, YAN Shuang-dui, et al. Effects of humic acid on transformation of soil As in different pH conditions[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2013, 19(1): 134-141.
- [31] Liu F, De Cristofaro A, Violante A. Effect of pH, phosphate and oxalate on the adsorption/desorption of arsenate on/from goethite[J]. *Soil Science*, 2001, 166(3): 197-208.
- [32] 陶玉强, 姜威, 苑春刚, 等. 草酸盐影响污染土壤中砷释放的研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(9): 1232-1235.  
TAO Yu-qiang, JIANG Wei, YUAN Chun-gang, et al. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(9): 1232-1235.



### 生态工程模式与构建技术

范志平、李法云、涂志华等 编著

本书以生态工程模式及其构建技术为主线, 归纳总结了生态工程设计与构建目标、原则和技术路线, 重点介绍了面向自然资源、社会经济与生态环境协调发展的生态工程模式与构建技术, 内容包括流域生态系统管理与生态工程模式、湿地保护生态工程构建技术与典型模式、退化沙地生态修复工程理论与构建技术、特殊困难立地植被恢复生态工程技术与模式、矿区土地复垦生态工程模式与构建技术、农业生态工程模式与构建技术和城市生态工程构建技术与模式。

※书号: 97871222573451

※定 价: 85.0

※开本: 16

※出版日期: 2017年7月



### 排污权有偿使用和交易制度设计、实施与拓展

孙鹏程、贾婷、成钢等 编著

本书通过分析国内外理论和实践发展的经验教训, 系统设计排污权交易制度体系, 在排污权交易制度建设和实践的关键环节, 如排污权初始分配、排污权交易价格和费用、排污权跨区域跨行业交易体系设计、交易机构和交易平台及金融配套制度等提出技术方法和实施建议, 并在排污权交易制度的外延——环境容量资源有偿使用制度和主要污染物总量预算管理制度进行探讨并提出实施建议。

※书号: 9787122292162

※定 价: 98.0

※开本: 16

※出版日期: 2017年6月



### 生态文明背景下中国环保产业发展机制研究

岳文飞、陈曦等 编著

本书充分运用西方环境经济学和产业经济学理论工具, 在分析我国环保产业发展水平的基础上, 对我国环保产业发展机制运作动力、发展机制运作结构、发展机制运作方式、发展机制运作特征和发展机制运作对环境质量改善效应进行了深入研究, 继而揭示我国环保产业发展机制存在的突出问题, 最后给出完善我国环保产业发展机制的对策。

※书号: 9787122288899

※定 价: 85.0

※开本: 16

※出版日期: 2017年4月

如需更多图书信息, 请登录 [www.cip.com.cn](http://www.cip.com.cn)

服务电话: 010-64518888, 64518800(销售中心)

网上购书可登录化学工业出版社天猫旗舰店: <http://hxgyCBS.tmall.com>

邮购地址: (100011)北京市东城区青年湖南街13号 化学工业出版社

如要出版新著, 请与编辑联系, 联系电话: 010-64519525。