

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.11

第40卷 第11期

目次

2018年中国长江三角洲地区气溶胶的垂直分布特征	沈吉, 曹念文(4743)
2018年石家庄市秋冬季典型霾污染特征	宿文康, 鲍晓磊, 倪爽英, 赵卫凤(4755)
武汉市PM _{2.5} 化学组分时空分布及聚类分析	张会涛, 田瑛泽, 刘保双, 杨佳美, 郁佳, 官攀, 吴建会, 张裕芬(4764)
郑州市某生活区大气PM _{2.5} 中重金属污染特征及生态、健康风险评估	何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 靳孟洁, 韩士杰, 赵金帅, 张瑞芹, 燕启社(4774)
厦门市降水中金属元素含量分布特征及来源解析	王珊珊, 程奕枫, 颜金培, 胡恭任(4783)
2015~2017年上海郊区大气新粒子生成特征	霍俊涛, 王新宁, 段玉森, 伏晴艳, 陈冰怡(4791)
太原市秋冬季大气污染特征和输送路径及潜在源区分析	闫世明, 王雁, 郭伟, 李莹, 张逢生(4801)
东北区域空气质量时空分布特征及重度污染成因分析	陈卫卫, 刘阳, 吴雪伟, 鲍秋阳, 高枳亭, 张学磊, 赵红梅, 张世春, 修艾军, 程天海(4810)
艾比湖流域气溶胶光学厚度时空演变及影响因素	陈香月, 丁建丽, 王敬哲, 葛翔宇, 梁静(4824)
中国住宅室内BTEX浓度水平及其影响因素	侯贝贝, 尹奕卉, 裴晶晶, 刘俊杰(4833)
石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 刘永桥, 杨玉磊, 赵清, 陈曦, 徐静(4841)
郑州市碳素行业无组织VOCs排放特征分析及健康风险评估	张轶舜, 王佳, 韩士杰, 何瑞东, 陈永阳, 靳孟洁, 赵庆炎, 张瑞芹, 燕启社(4847)
典型化工行业有害VOCs排放清单及长三角地区应用	鲁君, 黄奕玮, 黄成(4856)
2013~2017年江苏省人为源氨排放清单的建立及特征	侯新红, 于兴娜, 沈丽, 赵睿东, 王国祯, 张毓秀(4862)
焦化厂建构筑物和生产设施表面PAHs的赋存特征及健康风险	赵一澍, 廖晓勇, 李尤, 罗俊鹏, 龚雪刚, 侯艺璇(4870)
中国南海流沙湾中雄激素、糖皮质激素和孕激素的污染特征及其生态风险评价	杨雷, 张晋娜, 徐敏, 彭涛, 史文俊, 石义静, 应光国(4879)
岩溶流域洪水过程水化学动态变化及影响因素	原雅琼, 孙平安, 苏钊, 于爽, 钟丽华, 何师意, 徐茜(4889)
长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送	吴文涛, 冉祥滨, 李景喜, 王昊, 李梦露, 刘军, 臧家业(4900)
望虞河西岸河网重金属污染特征及生态风险评价	徐晨, 王沛芳, 陈娟, 袁秋生, 胡斌(4914)
不同雨强对太湖河网河道入湖营养盐负荷影响	陈洁, 朱广伟, 许海, 詹旭, 朱梦圆, 宣文怡, 黄亚文(4924)
合肥市十八联圩湿地表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价	陈娜, 许凡, 谢三桃, 郭天星, 彭久赞, 雷琦, 张玮, 王丽卿(4932)
三峡库区不同河段支流丰水期叶绿素a和营养盐的空间分布特征	杨凡, 杨正健, 纪道斌, 苏青青, 龙良红, 刘心愿, 王耀耀, 赵冲(4944)
丹江口水库氮磷内源释放对比	王志齐, 刘新星, 姚志宏, 姚伦广, 常跃, 刘卓初, 曹连海(4953)
不同沉水植物净水能力与植株体细菌群落组成相关性	李琳, 岳春雷, 张华, 李贺鹏, 杨乐, 王琚(4962)
纳米氧化锌粒径对人工湿地性能及微生物群落的影响	王森, 任伶, 刘琳琳, 李颖, 张振, 孔范龙(4971)
水生植物生物炭去除水体中氮磷性能	刘舒蕾, 彭慧君, 杨佳怡, 肖琳(4980)
MgO改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性	王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 向家涛, 杨海平, 易娟, 张世红, 陈汉平(4987)
微塑料对短流程膜工艺中膜污染的影响	王博东, 薛文静, 吕永涛, 苗瑞, 马百文(4996)
基于铁锰泥的除硝颗粒吸附剂制备及其比较	曾辉平, 于亚萍, 吕赛赛, 李冬, 张杰(5002)
氯氧铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明B	张少朋, 陈瑞, 白淑琴, 刘锐平(5009)
天津市规模化奶牛养殖场废水中典型抗生素处理效果及生态风险评估	陈乾, 赵润, 牟美睿, 白鸽, 史宏伟, 刘海学, 吴惠惠(5015)
废水处理系统中抗生素抗性基因分布特征	姚鹏城, 陈嘉瑜, 张永明, 温东辉, 陈吕军(5024)
全程自养脱氮耦合反硝化除磷的启动及稳定运行	印雯, 陈亚, 张钰, 徐乐中, 吴鹏, 刘文如(5032)
FeCl ₃ -生化耦合技术调控未知诱因的污泥膨胀	魏东洋, 肖才林, 周雯, 李睿华, 曹茜(5040)
污泥龄对除磷亚硝化颗粒系统的影响	李冬, 刘博, 王文琪, 曹美忠, 李帅, 张杰(5048)
厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征	宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 时兴东, 潘傲, 张智(5057)
基质暴露水平对ANAMMOX微生物活性及生物量的影响	陈方敏, 高佳琦, 黄勇, 胡羽婷, 李祥, 顾澄伟, 谈新伟, 殷记强, 方文辉, 倪敏(5066)
太浦河流域农田土壤重金属污染特征与来源解析	李伟迪, 崔云霞, 曾撑撑, 朱永青, 彭月, 王凯, 李士俊(5073)
土壤重金属污染风险筛选值划分方法:以Cd为例	王锐, 张风雷, 徐姝姝, 张永文(5082)
半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响	温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 李鸣凤(5090)
土壤调理剂对镉污染稻田修复效果	周利军, 武琳, 林小兵, 王惠明, 刘晖, 张鸿燕, 胡敏, 石利萍, 张云, 黄欠如(5098)
改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修复	韩怡新, 何天容, 王祖波(5107)
铈锰改性生物炭对土壤As的固定效应	梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧(5114)
温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤	徐金兰, 王慧芳, 王荣, 章秋菊, 王杰(5124)
重金属污染农田生菜根际重金属固定细菌群落组成及其阻控效应	王铁军, 苏楠楠, 雷鹏, 邱明洋, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉(5133)
双氰胺和3,4-二甲吡唑磷酸盐对蔬菜种植土壤氨氧化细菌和古菌的影响	郭俊丽, 刘毅, 魏文学, 葛体达, 王光军(5142)
不同再生水灌溉方式对土壤-辣椒系统中细菌群落多样性及病原菌丰度的影响	崔丙健, 高峰, 胡超, 李中阳, 樊向阳, 崔二革(5151)
黄土高原地区两种土地利用方式CO ₂ 和N ₂ O排放特征	韩佳乐, 郝珊, 刘振杰, 张曼, 张阿凤(5164)
生物炭对华北平原4种典型土壤N ₂ O排放的影响	张秀玲, 孙贇, 张水清, 岳克, 曹红亮, 林杉(5173)
优化施肥模式对我国热带地区水稻-豇豆轮作系统N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡玉麟, 汤水荣, 陶凯, 何秋香, 田伟, 秦兴华, 伍延正, 孟磊(5182)
《环境科学》征订启事(4995)	
《环境科学》征稿简则(5039)	
信息(4782, 4979, 5056)	

改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修复

韩怡新, 何天容*, 王祖波

(贵州大学国土资源部喀斯特环境与地质灾害防治实验室, 贵阳 550003)

摘要: 采用 3-巯丙基三甲氧基硅烷和壳聚糖对蒙脱土进行改性, 利用 XRD 技术对改性蒙脱土进行表征, 并通过室内模拟试验, 探讨在不同的水分条件下, 巯基蒙脱土和壳聚糖蒙脱土对甲基汞污染土壤的阻控修复效果. XRD 分析结果显示, 巯基和壳聚糖都成功负载于蒙脱土上. 模拟试验结果表明, 在甲基汞污染土壤中添加修复材料后, 对土壤甲基汞均产生了较好的阻控修复效果. 对比空白对照, 在淹水条件下, 土壤中甲基汞含量分别降低了 82.10% (巯基蒙脱土) 和 45.20% (壳聚糖蒙脱土); 在干湿交替条件下, 土壤中甲基汞含量分别降低了 66.70% (巯基蒙脱土) 和 49.79% (壳聚糖蒙脱土); 在干旱条件下, 土壤中甲基汞含量降低了 44.66% (巯基蒙脱土), 添加壳聚糖蒙脱土 4 周后, 土壤甲基汞含量降低了 54.37%. 相比单加改性蒙脱土, 联合添加改性蒙脱土和石灰处理后其修复效果没有明显提升.

关键词: 土壤甲基汞; 水分条件; 蒙脱土; 巯基; 壳聚糖

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)11-5107-07 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201901124

Inhibition and Remediation of Methylmercury Contaminated Soil by Use of Modified Montmorillonite

HAN Yi-xin, HE Tian-rong*, WANG Zu-bo

(Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

Abstract: Montmorillonite was modified by 3-mercaptopyl trimethoxysilane and chitosan. The modified montmorillonite was characterized by XRD technology. The effects of thiol montmorillonite and chitosan montmorillonite on the inhibition and remediation of methylmercury contaminated soil under different water conditions were studied using laboratory simulation. XRD results showed that both thiol and chitosan were successfully loaded on the montmorillonite. The results of simulation tests showed that the addition of the remediation material to soil contaminated with methylmercury produced a better remediation effect. Compared with the blank control, the content of methylmercury in the soil was reduced by 82.10% (thiol montmorillonite) and 45.20% (chitosan montmorillonite), respectively, in the flooded condition. Under dry/wet alternation, the content of methyl mercury in soil decreased by 66.70% (thiol montmorillonite) and 49.79% (chitosan montmorillonite), respectively. Under drought conditions, the content of methylmercury in soil decreased by 44.66% (thiol montmorillonite), and the concentration of methylmercury in soil decreased by 54.37% after adding chitosan montmorillonite for 4 weeks. Compared with single modified montmorillonite, the repair effect of combined modified montmorillonite and lime treatment was not improved significantly.

Key words: soil methylmercury; moisture conditions; montmorillonite; thiol; chitosan

汞是一种全球性污染物, 具有很强的毒性、污染持久性和隐蔽性, 已被多个机构列为优先控制污染物之一^[1], 汞在自然界中存在多种形态, 其中以甲基汞的毒性最强, 甲基汞具有很高的神经毒性、致癌性、心血管毒性、生殖毒性和免疫系统效应等^[2], 20 世纪日本的“水俣病”事件就是因食用了受甲基汞污染的鱼类产品而造成的, 严重危害了人体健康, 食用鱼类等水产品已成为人类甲基汞暴露的主要途径之一. 另外, 李平等^[3]在万山汞矿区的甲基汞风险评价表明, 食用大米已成为当地居民甲基汞暴露的主要途径, 部分居民通过大米摄入的甲基汞已经超过 JECFA 制定的限制标准 [$0.23 \mu\text{g} \cdot (\text{d} \cdot \text{kg})^{-1}$], 稻米对甲基汞的富集能力远超无机汞^[4]. 有研究表明, 稻米中的甲基汞主要来源于土壤中的甲基汞^[5-7], 而土壤中汞的甲基化进程受到土壤 pH、有机质、汞形态、微生物、氧化还原条件和硫化物等多种因素的协同作用^[8-10], 这为人们

阻控修复土壤甲基汞提供了重要依据.

蒙脱土的主要成分为蒙脱石, 是一类 2:1 型层状含水铝硅酸盐化合物, 具有很高的阳离子交换和吸附能力, 在修复土壤重金属方面已被证明是一种有效、环保的重金属钝化修复材料, 受到广大学者的青睐. 为提高天然蒙脱土的吸附容量, 很多学者通过多种物理化学改性方法对其进行改性. 如蒋婷婷等^[11]利用十六烷基三甲基溴化铵制得有机蒙脱土改性材料降低了 Cr 在土壤中的活性和可移动性. Rafiei 等^[12]利用聚丙烯酸酯对蒙脱土进行改性, 改性后的蒙脱土层间距从 12.2 nm 增加到了 38.9 nm, 处理含 Pb^{2+} 废水, 去除率高达 99.6%. 张玉

收稿日期: 2019-01-14; 修订日期: 2019-06-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(4176030069); 贵州省科技支撑项目(黔科合支撑[2018]2336); NSFC-贵州喀斯特科学研究中心联合基金项目(U1612442)

作者简介: 韩怡新(1995~), 女, 硕士, 主要研究方向为汞的环境地球化学, E-mail: 1303095127@qq.com

* 通信作者, E-mail: hetianrong@139.com

枝^[13]通过对膨润土进行巯基改性研究其对汞污染土壤的修复效果,结果表明巯基改性膨润土对土壤中的活性态汞具有良好的钝化效果.

目前土壤重金属修复技术多是针对镉、锌、铅等重金属,而对汞及甲基汞污染的稻田土壤的修复技术则较为缺乏. 稻田土壤由于季节性灌溉形成了一种特殊的“湿地”环境,已成为研究汞甲基化的热点区域,本文采用 3-巯丙基三甲氧基硅烷和壳聚糖对天然蒙脱土进行改性,将改性后的蒙脱土添加到土壤中,研究修复材料对土壤甲基汞的阻控修复效

果,以期为汞污染稻田土壤的治理提供参考.

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤采自万山汞矿区附近的汞污染稻田(表 1),采集 0 ~ 20 cm 的稻田表层土壤,经风干,除杂,粉碎后过 5.0 mm 筛备用. 天然蒙脱土(蒙脱土)购自内蒙古爱牧化工有限公司,纯度(蒙脱石含量)为 90%. 3-巯丙基三甲氧基硅烷购自 Aladdin 公司、壳聚糖购自 Macklin 试剂公司.

表 1 供试土壤基本理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of tested soil

项目	总氮/%	总磷/%	总硫/%	有机质/%	pH	THg/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	MeHg/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$
万山土壤	0.282	0.079	0.059	3.79	7.04	19.82	3.02

1.2 改性方法

巯基改性蒙脱土:采用 3-巯丙基三甲氧基硅烷和蒙脱土分散充分混合法改性^[14],具体步骤如下:称取 10 g 蒙脱土按照 1:10($\text{g}:\text{mL}$)=蒙脱土:硫酸溶液的比例溶于 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液中,在 80℃下搅拌 6 h,后清洗至中性,在 105℃下烘干,研磨过 100 目,得到酸化蒙脱土. 按照巯基材料:乙醇:水=1:8:0.5(体积比)混合得到混合溶剂,再按照酸化蒙脱土:巯基材料($\text{g}:\text{mL}$)=1:1将酸化蒙脱土加入到混合溶剂中,常温下搅拌 6 h,然后用乙醇清洗多余的巯基材料,在 80℃下烘干,研磨过 100 目,制得巯基蒙脱土.

壳聚糖改性蒙脱土:采用壳聚糖和蒙脱土分散充分混合法改性^[15],具体步骤如下:准确称取 0.5 g 壳聚糖溶于 100 mL 体积分数为 1% 醋酸溶液中,搅拌 2 ~ 4 h 使其完全溶解. 取 50 g 蒙脱土均匀分散于壳聚糖溶液中,50℃下搅拌 2 h,105℃烘干,研磨过 100 目筛,制得壳聚糖蒙脱土.

1.3 试验设计及样品采集

每个烧杯称土 1 kg,按照 2% 的比例分别添加蒙脱土、巯基蒙脱土、壳聚糖蒙脱土,使其与土壤混合均匀. 同时一部分烧杯通过添加 5 g 石灰进行联合修复,以观察 pH 增加后钝化剂的修复效果. 为观察不同土壤水分条件对钝化剂修复效果的影响,将土壤设置为 3 个不同的水分条件:①淹水状态:保持水分液面高于土壤 5 cm 处,长期淹水;②干湿交替状态:试验初始时加入水分保持液面在土壤 5 cm 处,每间隔 6 d 重新加入水,循环操作;③干旱状态:不加入水. 综上所述,试验共设 15 个处理,分别为 3 个不同水分条件下的空白对照组、

蒙脱土组、巯基蒙脱土组、壳聚糖蒙脱土组、巯基蒙脱土和石灰组,壳聚糖蒙脱土和石灰组. 每个处理设 3 个平行,以验证试验的可靠性.

试验开始后,每隔一周采集土壤样品,采集样品后立即冷冻 24 h 以上,使用冷冻干燥机进行冷冻干燥 48 h,后研磨过 100 目筛,密封干燥保存,待测.

1.4 土壤甲基汞含量测定

土壤甲基汞:采用萃取-乙基化结合 GC-CVAFS 法测定^[16]:①精确称取土壤样品 0.2 g(精确至 0.000 1 g)至 50 mL 离心管中,并加入 1 mL 的 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸铜溶液和 4 mL 的体积分数为 25% 的硝酸溶液. ②移取 10 mL 二氯甲烷加入离心管中,准确称取二氯甲烷的质量,并记录. ③盖紧离心管盖,振荡 30 min,在 $5\,000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 30 min,然后去掉离心管中上层溶液,转移剩余的二氯甲烷至新的 50 mL 离心管,并准确称重剩余的二氯甲烷质量. ④将离心管置于 45℃水浴,直至可见的二氯甲烷挥发干净,再将水浴温度调至 80℃,以 $200\sim300\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的氮气吹 8 min,吹干净残余的二氯甲烷,然后溶液定容至 50 mL. ⑤取适量样品溶液转移至气泡瓶中,定容至 80 mL,然后加入缓冲溶液及乙基化试剂,摇匀,静置 15 min 以上,待测. ⑥使用 GC-CVAFS 甲基汞系统进行测定.

1.5 质量控制

试验中所用玻璃器皿均经 5% 硝酸溶液浸泡 24 h 后,在马弗炉内以 500℃下灼烧 1 h,自然冷却后使用. 样品处理与分析质量采取试剂空白、平行重复样、标准参考样品(ERM-CC580)进行质量控制.

2 结果与分析

2.1 蒙脱土、巯基蒙脱土及壳聚糖蒙脱土的 X 射线衍射分析(XRD)

图 1 为蒙脱土、巯基蒙脱土及壳聚糖蒙脱土的 XRD 表征图. 对比蒙脱土、巯基蒙脱土和壳聚糖蒙脱土的图谱, 其首峰位置并未发生明显改变, 证明改性过程不对蒙脱土结构产生重大影响. 经巯基材料改性后, 特征峰角度位置发生了很微弱的偏移, 2θ 由 5.66° 变至 5.62° , 依据 Bragg 方程: $2d\sin\theta = n\lambda$ ($n=1$, $\lambda=0.154$), 改性前后平均层间距基本保持不变, 表明巯基改性蒙脱土反应仅发生在蒙脱土表面^[17]. 但巯基蒙脱土的首峰强度明显减弱, 这是由于 3-巯丙基三甲氧基硅烷中甲氧基水解形成的硅羟基, 可以与蒙脱土表面的硅羟基发生反应, 形成氢键再脱水缩聚, 生成共价键, 导致衍射峰强度降低. 表面修饰使得蒙脱土原来的团聚体变得分散, 因而使得衍射峰强度降低^[18]. 另外, 巯基蒙脱土 XRD 图中 $2\theta = 26.7^\circ$ 时的石英衍射峰峰强明显强于蒙脱土, 这可能是由于蒙脱土在硫酸改性过程中部分 CaCO_3 杂质溶解, Mg^{2+} 部分溶出, SiO_2 含量相对增加, 导致峰强增强^[19]. 壳聚糖为低结晶性高分子, 对比蒙脱土, 壳聚糖蒙脱土的 XRD 图在 $2\theta = 9.7^\circ$ 处存在明显的壳聚糖衍射吸收峰^[20], 表明壳聚糖成功负载于蒙脱土.

2.2 不同水分条件下修复材料对土壤甲基汞的阻控修复效果

(1) 淹水条件下修复材料对土壤甲基汞的阻控修复效果

万山土壤甲基汞初始含量为 $3.02 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 在淹水处理后, 土壤甲基汞含量随时间变化如图 2 (a) 所示, 空白土壤甲基汞含量整体呈现上升趋势, 在第 4 周升高至 $11.39 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 含量范围为 $6.21 \sim 11.39 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 添加不同修复材料后对土壤甲基汞均产生了较好的阻控修复效果. 添加蒙脱土后, 土壤甲基汞含量在初期升高后开始逐渐降低至 $4.80 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 含量范围为 $4.31 \sim 8.76 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 对比空白土壤甲基汞平均降低了 33.73%. 添加巯基蒙脱土后, 甲基汞含量降低为 $1.48 \sim 1.80 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 降低率高达 82.10%, 显著低于空白土壤甲基汞. 添加壳聚糖蒙脱土后, 甲基汞含量为 $2.36 \sim 7.89 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 对比空白土壤甲基汞降低了 45.20%. 经巯基蒙脱土和石灰、壳聚糖蒙脱土和石灰处理后, 甲基汞含量迅速降低, 土壤甲基汞含量均显著降低到 $(1.86 \pm 0.13) \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $(2.26 \pm 0.36) \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均降低了 79.72% 和 75.35%.

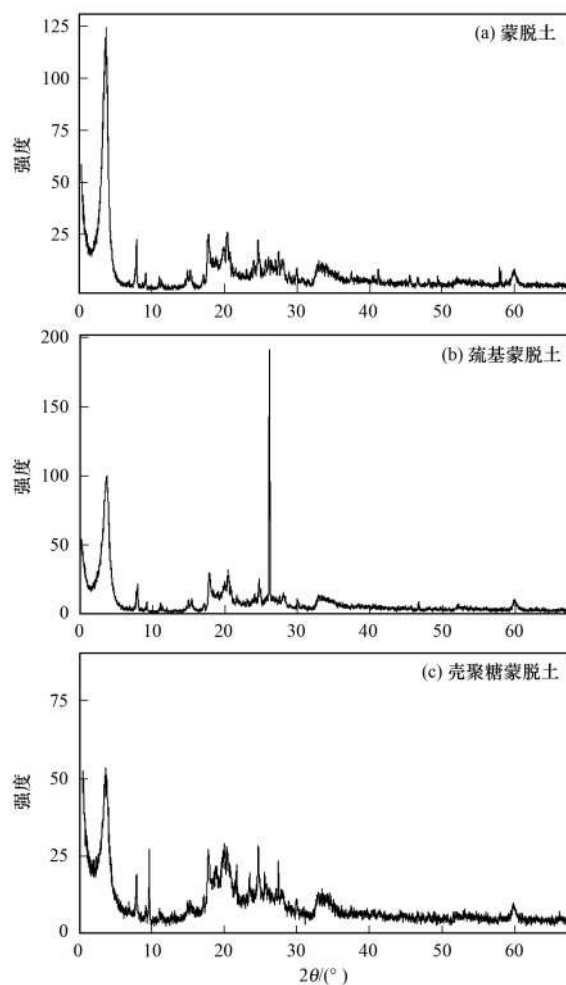


图 1 蒙脱土、巯基蒙脱土及壳聚糖蒙脱土的 XRD 图

Fig. 1 XRD map of montmorillonite, thiol montmorillonite, and chitosan montmorillonite

(2) 干湿交替条件下修复材料对土壤甲基汞的阻控修复效果

干湿交替条件下, 土壤甲基汞含量随时间变化如图 2 (b), 空白土壤甲基汞含量在从初期 $5.40 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 升高至 $15.36 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 又迅速降低至 $7.82 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 呈现先增长后降低的趋势, 土壤甲基汞含量波动较大, 添加蒙脱土后, 土壤甲基汞含量为 $6.69 \sim 12.04 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 无明显降低效果. 在分别添加巯基蒙脱土、壳聚糖蒙脱土之后, 对比空白土壤甲基汞含量分别显著降低为 $2.66 \sim 3.69 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2.50 \sim 7.02 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 分别降低了 66.70% 和 49.79%. 巯基蒙脱土和石灰处理后, 土壤甲基汞含量显著降低为 $1.59 \sim 2.32 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 降低了 80.04%. 经壳聚糖蒙脱土和石灰处理后, 土壤甲基汞含量从初期的 $3.52 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 逐渐升高至 $9.72 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 土壤甲基汞含量随时间延长而升高, 阻控修复效果差.

(3) 干旱条件下修复材料对土壤甲基汞的阻控修复效果

干旱条件下,土壤甲基汞含量随时间变化如图2(c),空白土壤甲基汞的含量为 $2.16 \sim 5.90 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$.添加蒙脱土后的甲基汞含量范围为 $3.56 \sim 4.76 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,甲基汞含量基本保持恒定,无明显降低趋势.在添加巯基蒙脱土后,土壤甲基汞含量降低为 $2.05 \sim 2.47 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,对比空白降低了44.66%.添加壳聚糖蒙脱土后,土壤甲基汞含量从初期的 $6.65 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 逐渐降低至 $1.91 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,第4周土壤甲基汞含量与空白组对比,降低了46.36%.在经巯基蒙脱土和石灰处理后,土壤甲基汞含量降低为 $1.71 \sim 2.60 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,对比空白显

著降低了49.27%.壳聚糖蒙脱土和石灰处理后,甲基汞含量降低为 $1.13 \sim 2.62 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,降低率为54.37%.

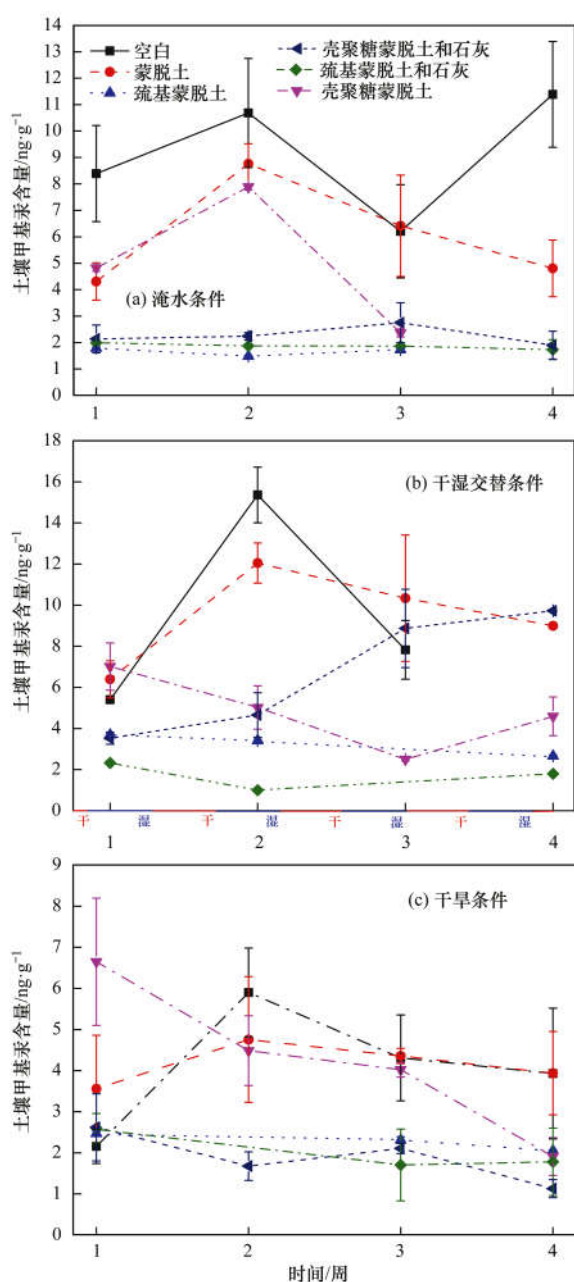


图2 不同水分条件下添加修复材料后土壤甲基汞含量的变化趋势

Fig. 2 Trends in methylmercury content in soil following the addition of remediation materials under different moisture conditions

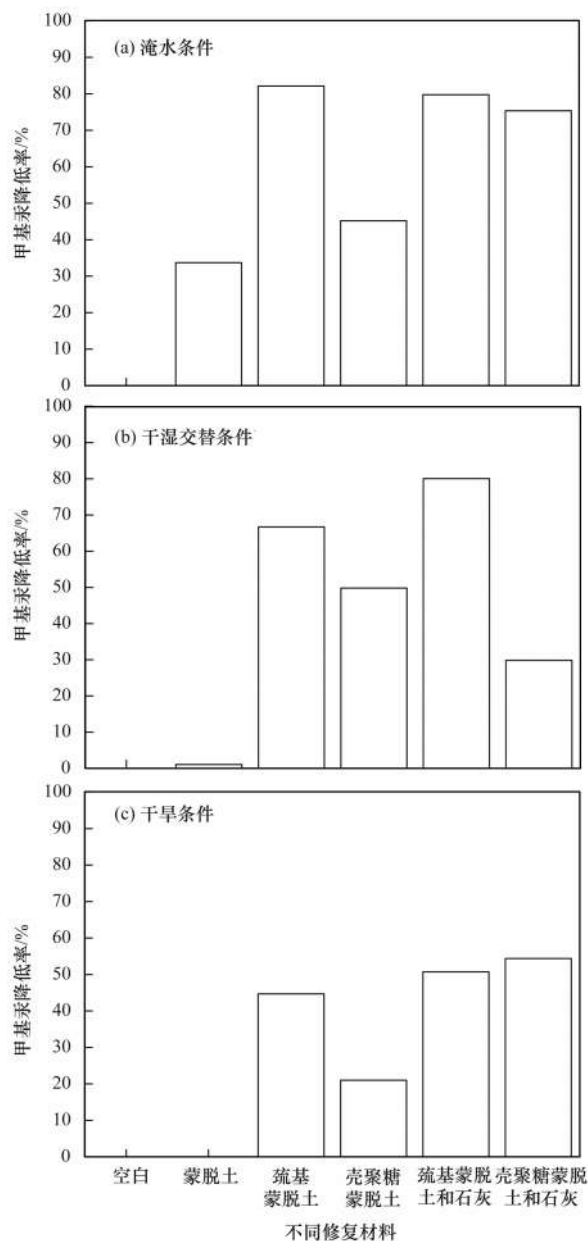


图3 不同修复材料对土壤甲基汞的平均降低率

Fig. 3 Average rate of reduction of methylmercury in soil by different remediation materials

3 讨论

3.1 不同修复材料的阻控修复效果比较

对比空白土壤甲基汞,不同修复材料对土壤甲基汞的平均降低率如图3所示,其中以蒙脱土对甲基汞的阻控效果最差,对比空白最优降低率仅为33.73%,由于蒙脱土晶格内的类质同象置换,使得蒙脱土表面多带有永久性负电荷,可吸附土壤中 Hg^{2+} ^[21],但静电吸附作用力较弱,易解吸,另外蒙脱土表面上吸附的阳离子也可和土壤中的 Hg^{2+} 发生交换,固定一部分的 Hg^{2+} ,静电吸附及离子交换

吸附的吸附能力有限, 蒙脱土的修复效果较弱. 修复材料中巯基蒙脱土的阻控修复效果最佳, 对比空白甲基汞降低率为 44.66% ~ 82.10%, 联合石灰处理后更能显著降低土壤中的甲基汞含量, 降低率可达 49.27% ~ 80.04%, 这是由于蒙脱土经巯基改性后, 嫁接到蒙脱土上的巯基的专性吸附作用, 巯基属于一种典型软碱, 可与 Hg^{2+} 发生络合反应, 生成很稳定的化合物, 这部分作用力最强, 可强烈抑制土壤无机汞的甲基化. 另外, 巯基蒙脱土在改性过程中经硫酸处理后, 属于酸性土, 在与石灰联合处理后土壤 pH 增加, 在碱性条件(或中性条件)下不利于甲基汞的产生, 且可能发生汞的 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 增强对甲基汞阻控修复效果.

壳聚糖蒙脱土对土壤甲基汞也具有较好的甲基汞阻控钝化修复效果, 对比空白土壤甲基汞含量平均降低了 45.20% ~ 49.79%, 主要通过以下 3 个方面的作用: ①氨基或羟基官能团的配位-螯合作用^[22]. 壳聚糖是一种碱性多糖, 壳聚糖分子中含有大量的羟基和氨基, 对 Hg^{2+} 有很强的亲和吸附能力, 可形成稳定的螯合物^[23, 24], 达到吸附无机汞的效果. ②壳聚糖负载于蒙脱土上, 部分氨基进入蒙脱土层间中, 拓宽了蒙脱土的层间域, 增加了其吸附性能^[15]. ③蒙脱土自身对土壤中 Hg^{2+} 的吸附. 添加壳聚糖蒙脱土和石灰处理后, 对比空白平均降低率为 54.37% ~ 75.35%, 达到了较好的降低效果, 但在干湿交替条件下, 添加壳聚糖蒙脱土和石灰处理后, 土壤甲基汞含量随时间的延长而缓慢增加, 这可能是由于土壤 pH 在干湿交替以及石灰的综合作用下会发生较大变化, 壳聚糖难以适应较广泛的 pH, 导致壳聚糖的质子化程度降低甚至丧失反应活性^[22], 使得被壳聚糖蒙脱土吸附的汞重新释放进入土壤中, 导致土壤甲基汞含量逐渐升高.

3.2 不同水分条件对修复材料阻控修复土壤中甲基汞的影响

本研究试验结果表明, 3 种水分条件下添加修复材料后, 对土壤中的甲基汞含量产生了不同程度的降低, 如图 3 所示. 其中在干旱条件下, 土壤中的甲基汞含量整体低于淹水与干湿交替状态下的甲基汞含量, 这是由于在干旱条件下, 土壤中汞的赋存形态相对稳定, 活性汞含量较低, 因而比其它 2 种水分条件下生成的甲基汞较少. 修复材料对土壤甲基汞的阻控修复则主要是通过吸附土壤中活性较强的汞来抑制汞的甲基化进程, 进而降低土壤中甲基汞的含量. 有研究表明, 土壤甲基汞含量与土壤中的生物可利用态汞存在显著的正相关关系^[25].

在淹水初期, 土壤中的汞处于释放阶段^[26], 氧

化态汞和有机结合态汞可以向生物可利用态汞进行转化^[25], 部分碳酸盐结合态汞也会重新释放到土壤中^[27], 增强了土壤中汞的生物可利用性, 为汞的甲基化进程提供充足的、可供反应的汞源, 使得在淹水初期空白土壤甲基汞含量升高, 随着淹水时间的延长, 土壤中的汞含量逐渐达到平衡状态^[28], 土壤中汞的赋存形态趋于稳定, 因此在添加修复材料后, 淹水条件下土壤中的活性汞易被修复材料吸附固定, 减少了土壤中汞的活性, 抑制了汞的甲基化进程, 使得修复材料在淹水条件下能够达到较好的甲基汞降低率, 巯基与汞强烈的亲和性也促使了巯基蒙脱土在试验初期就起到良好的甲基汞阻控修复效果. 此外, 土壤中的甲基汞含量还受多种因素的综合作用, 如甲基化微生物活性及数量、pH、氧化还原电位、有机配体等^[29, 30]. 如郑顺安等^[31]的研究发现在淹水条件下土壤中硫酸盐还原菌(SBR)数量显著高于其它水分条件, SBR 已被证实为促进汞甲基化的主要微生物之一, 使得在淹水条件下空白土壤中的甲基汞含量迅速升高, 相比加了修复材料的土壤, 由于其释放的二价汞被修复材料迅速捕获而抑制了其甲基化进程, 故在淹水条件下修复材料的甲基汞降低率更为显著.

在干湿交替条件下, 土壤中甲基汞含量在干湿交替的过程中呈现较明显的先增长后降低的波动趋势, 这与张成等模拟试验研究一致^[32]. 土壤干湿交替的水分环境会促进土壤汞的释放, 土壤中汞的活性增强, 促进了汞的甲基化进程, 添加巯基蒙脱土、壳聚糖蒙脱土后对比空白土壤甲基汞均具有良好的甲基汞降低率. 在干旱条件下, 土壤中汞的赋存形态相对稳定, 生物可利用态汞含量相对其它两种水分条件较低, 因而在添加修复材料后, 修复速率较慢, 对甲基汞的平均降低率比其它两种水分条件较低.

4 结论

(1) XRD 表征结果证实巯基和壳聚糖均成功负载于蒙脱土上, 使得改性后的蒙脱土对甲基汞的阻控修复效果明显强于蒙脱土的阻控修复效果. 添加巯基蒙脱土后, 土壤中的甲基汞含量对比空白对照最高可降低 82.10%, 添加壳聚糖蒙脱土后, 土壤中的甲基汞含量对比空白对照最高可降低 49.79%, 对甲基汞的阻控修复效果, 巯基蒙脱土 > 壳聚糖蒙脱土. 另外, 巯基蒙脱土与壳聚糖蒙脱土和石灰处理时, 对比修复材料单独处理, 并未显著提高其对土壤中甲基汞的阻控修复效果.

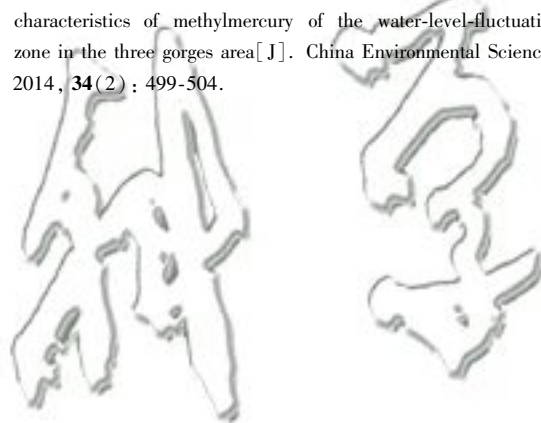
(2) 壳聚糖蒙脱土在淹水, 干湿交替, 干旱 3

种不同水分条件下对土壤的甲基汞降低率无显著差异,但巯基蒙脱土在淹水条件下对土壤甲基汞的降低率(82.1%)明显优于干湿交替(66.7%)和干旱条件(44.66%)下的甲基汞降低率。

参考文献:

- [1] Driscoll C T, Mason R P, Chan H M, *et al.* Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(10): 4967-4983.
- [2] Gandhi N, Bhavsar S P, Tang R W K, *et al.* Projecting fish mercury levels in the Province of Ontario, Canada and the implications for fish and human health[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(24): 14494-14502.
- [3] 李平, 冯新斌, 仇广乐. 贵州汞矿区居民食用大米的甲基汞暴露及健康风险评价[J]. *生态学杂志*, 2011, **30**(5): 914-921.
Li P, Feng X B, Qiu G L. Methylmercury exposure through rice consumption and its health risk assessment for the residents in Guizhou mercury mining areas[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, **30**(5): 914-921.
- [4] Zhang H, Feng X B, Larssen T, *et al.* Bioaccumulation of methylmercury versus inorganic mercury in rice (*Oryza sativa* L.) grain[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(12): 4499-4504.
- [5] Zhao L, Anderson C W N, Qiu G L, *et al.* Mercury methylation in paddy soil: source and distribution of mercury species at a Hg mining area, Guizhou Province, China[J]. *Biogeochemistry*, 2016, **13**(8): 2429-2440.
- [6] 朱金山, 廖敦秀, 王定勇, 等. 沼灌条件下水稻植株中汞及甲基汞的含量及食用风险研究[J]. *三峡生态环境监测*, 2018, **3**(1): 75-81.
Zhu J S, Liao D X, Wang D Y, *et al.* Concentration and edible risk of total mercury and methylmercury in rice paddy irrigated with biogas slurry[J]. *Ecology and Environmental Monitoring of Three Gorges*, 2018, **3**(1): 75-81.
- [7] Zhao L, Qiu G L, Anderson C W N, *et al.* Mercury methylation in rice paddies and its possible controlling factors in the Hg mining area, Guizhou province, Southwest China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **215**: 1-9.
- [8] Gai K, Hoelen T P, Hsu-Kim H, *et al.* Mobility of four common mercury species in model and natural unsaturated soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(7): 3342-3351.
- [9] 陈杰, 刘洁, 李顺奇, 等. 几种硫化物对紫色土汞的稳定化效果及优化稳定条件[J]. *环境工程学报*, 2018, **12**(3): 893-903.
Chen J, Liu J, Li S Q, *et al.* Effects of several sulfur compounds on stabilization of mercury in purple soil and appropriate stabilizing conditions[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, **12**(3): 893-903.
- [10] 毛凌晨, 叶华. 氧化还原电位对土壤中重金属环境行为的影响研究进展[J]. *环境科学研究*, 2018, **31**(10): 1669-1676.
Mao L C, Ye H. Influence of redox potential on heavy metal behavior in soils: a review[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, **31**(10): 1669-1676.
- [11] 蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 等. HDTMA 改性蒙脱土对土壤 Cr(VI)的吸附稳定化研究[J]. *环境科学*, 2016, **37**(3): 1039-1047.
Jiang T T, Yu K, Luo Q S, *et al.* Adsorptive stabilization of soil Cr(VI) using HDTMA modified montmorillonite[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(3): 1039-1047.
- [12] Rafiei H R, Shirvani M, Ogunseitan O A. Removal of lead from aqueous solutions by a poly(acrylic acid)/bentonite nanocomposite[J]. *Applied Water Science*, 2016, **6**(4): 331-338.
- [13] 张玉枝. 巯基改性粘土矿物制备及固汞性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
Zhang Y Z. Preparation and study in mercury fixation performance of thiol modified clay minerals[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [14] 刘慧, 朱霞萍, 韩梅, 等. 巯基改性蒙脱石对 Cd²⁺ 的吸附及酸雨解吸[J]. *非金属矿*, 2013, **36**(3): 69-72.
Liu H, Zhu X P, Han M, *et al.* Cd²⁺ adsorption on thiol-modified montmorillonite and desorption by acid rain[J]. *Non-Metallic Mines*, 2013, **36**(3): 69-72.
- [15] 郑湘如. 壳聚糖改性膨润土处理含 Hg²⁺ 废水[J]. *化学工程与装备*, 2010, (11): 159-161, 144.
Zheng X R. Treatment of Hg²⁺ wastewater by bentonite modified with Chitosan[J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2010, (11): 159-161, 144.
- [16] 何天容, 冯新斌, 戴前进, 等. 萃取—乙基化结合 GC-CVAFS 法测定沉积物及土壤中的甲基汞[J]. *地球与环境*, 2004, **32**(2): 83-86.
He T R, Feng X B, Dai Q J, *et al.* Determination of methylmercury in sediments and soils by GC-CVAFS after aqueous phase ethylation[J]. *Earth and Environment*, 2004, **32**(2): 83-86.
- [17] Marjanović V, Lazarević S, Janković-častvan I, *et al.* Chromium(VI) removal from aqueous solutions using mercaptosilane functionalized sepiolites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **166**(1): 198-206.
- [18] 梁学峰. 粘土矿物表面修饰及其吸附重金属离子的性能规律研究[D]. 天津: 天津大学, 2015.
Liang X F. Surface modification of clay minerals and their application for sorption of heavy metals[D]. Tianjin: Tianjin University, 2015.
- [19] 谢婧如. 巯基改性海泡石对 Hg(II) 和 Cd(II) 的吸附特征研究[D]. 重庆: 西南大学, 2016.
Xie J R. Study on the adsorption characteristics of sulfhydryl-modified sepiolite to Hg(II) and Cd(II)[D]. Chongqing: Southwest University, 2016.
- [20] 曾嵘, 管蓉, 李凯, 等. 交联壳聚糖/聚乙烯醇共混膜的制备及表征[J]. *高校化学工程学报*, 2018, **32**(6): 1435-1443.
Zeng R, Guan R, Li K, *et al.* Preparation and characterization of cross-linked CS/PVA blended membranes[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2018, **32**(6): 1435-1443.
- [21] Uddin M K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **308**: 438-462.
- [22] 胡超. 蒙脱石加载壳聚糖及复合物对重金属离子的吸附[D]. 武汉: 华中农业大学, 2016.
Hu C. Loading of chitosan on montmorillonite and adsorption of metal ions on the composite[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2016.
- [23] Qi J Y, Zhang G S, Li H N. Efficient removal of arsenic from water using a granular adsorbent: Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead[J]. *Bioresource Technology*, 2015, **193**: 243-249.
- [24] Gao P, Gao B B, Gao J Q, *et al.* Adsorption of mercury in coal-

- fired power plants gypsum slurry on TiO_2 /chitosan composite material [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016, **137**(1): 012008.
- [25] 赵蕾. 汞矿区稻田土壤中汞的分布特征及甲基化/去甲基化速率研究[D]. 重庆: 西南大学, 2016.
- Zhao L. Distribution patterns and methylation/demethylation rate of mercury in rice paddy in Hg mining area [D]. Chongqing: Southwest University, 2016.
- [26] Poulin B A, Aiken G R, Nagy K L, *et al.* Mercury transformation and release differs with depth and time in a contaminated riparian soil during simulated flooding [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, **176**: 118-138.
- [27] Zhang Q, Liu G J, Peng S C, *et al.* Leaching of arsenic, chromium, and copper from coal fly ash treated soil [J]. Analytical Letters, 2016, **49**(13): 2146-2156.
- [28] 王欣悦, 贺春风, 孙荣国, 等. 三峡库区消落带土壤淹水过程中汞的释放及甲基化特征[J]. 环境化学, 2015, **34**(1): 172-177.
- Wang X Y, He C F, Sun R G, *et al.* Releases and methylation of soil mercury in water-level fluctuating zone of the three gorges reservoir region [J]. Environmental Chemistry, 2015, **34**(1): 172-177.
- [29] Lu X, Gu W Y, Zhao L D, *et al.* Methylmercury uptake and degradation by methanotrophs [J]. Science Advances, 2017, **3**(5): e1700041.
- [30] 韩毅, 陈发元, 赵铭钦, 等. 生物炭与有机无机肥配施对烟草和土壤汞含量及保护酶活性的影响[J]. 山东农业科学, 2016, **48**(8): 74-79.
- Han Y, Chen F Y, Zhao M Q, *et al.* Effects of different ratios of biochar and organic-inorganic fertilizers on Hg content in tobacco and soil and activity of protective enzymes [J]. Shandong Agricultural Sciences, 2016, **48**(8): 74-79.
- [31] 郑顺安, 周玮, 尹建锋, 等. 水分条件对稻田土壤汞甲基化影响的模拟研究[J]. 环境科学学报, 2017, **37**(12): 4765-4771.
- Zheng S A, Zhou W, Yin J F, *et al.* Effect of moisture regime on the mercury methylation in paddy soil [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, **37**(12): 4765-4771.
- [32] 张成, 宋丽, 王定勇, 等. 三峡库区消落带甲基汞变化特征的模拟[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(2): 499-504.
- Zhang C, Song L, Wang D Y, *et al.* Simulation on the variation characteristics of methylmercury of the water-level-fluctuating zone in the three gorges area [J]. China Environmental Science, 2014, **34**(2): 499-504.



CONTENTS

Characteristics of Aerosol Vertical Distribution over the Yangtze River Delta Region of China in 2018	SHEN Ji, CAO Nian-wen (4743)
Characteristics of Haze Pollution Episodes During Autumn and Winter in 2018 in Shijiazhuang	SU Wen-kang, BAO Xiao-lei, NI Shuang-ying, <i>et al.</i> (4755)
Spatial Temporal Characteristics and Cluster Analysis of Chemical Components for Ambient PM _{2.5} in Wuhan	ZHANG Hui-tao, TIAN Ying-ze, LIU Bao-shuang, <i>et al.</i> (4764)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Atmospheric PM _{2.5} in a Living Area of Zhengzhou City	HE Rui-dong, ZHANG Yi-shun, CHEN Yong-yang, <i>et al.</i> (4774)
Distribution Characteristics and Sources of Metal Elements in Rainwater in Xiamen	WANG Shan-shan, CHENG Yi-feng, YAN Jin-pei, <i>et al.</i> (4783)
First Long-Term Study of Atmospheric New Particle Formation in the Suburb of Shanghai from 2015 to 2017	HUO Jun-tao, WANG Xin-ning, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (4791)
Characteristics, Transportation, Pathways, and Potential Sources of Air Pollution During Autumn and Winter in Taiyuan	YAN Shi-ming, WANG Yan, GUO Wei, <i>et al.</i> (4801)
Spatial and Temporal Characteristics of Air Quality and Cause Analysis of Heavy Pollution in Northeast China	CHEN Wei-wei, LIU Yang, WU Xue-wei, <i>et al.</i> (4810)
Spatiotemporal Evolution and Driving Mechanism of Aerosol Optical Depth in the Ebinur Lake Basin	CHEN Xiang-yue, DING Jian-li, WANG Jing-zhe, <i>et al.</i> (4824)
Concentration Levels and Impact Factors of Benzene Series in Chinese Residential Building	HOU Bei-bei, YIN Yi-hui, PEI Jing-jing, <i>et al.</i> (4833)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Aromatic Compounds in Shijiazhuang	YANG Yang, LI Xing-ru, LIU Shui-qiao, <i>et al.</i> (4841)
Emission Characteristics Analysis and Health Risk Assessment of Unorganized VOCs in the Carbon Industry, Zhengzhou	ZHANG Yi-shun, WANG Jia, HAN Shi-jie, <i>et al.</i> (4847)
Hazardous Volatile Organic Compound Emission Inventory Study and Its Application in a Typical Chemical Industry in the Yangtze River Delta	LU Jun, HUANG Yi-wei, HUANG Cheng (4856)
Establishment and Characteristics of an Artificial Ammonia Emissions Inventory in Jiangsu Province from 2013 to 2017	HOU Xin-hong, YU Xing-na, SHEN Li, <i>et al.</i> (4862)
Occurrence Characteristics and Health Risks of PAHs on the Surface of Buildings and Devices in the Coking Plant	ZHAO Yi-shu, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4870)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Androgens, Glucocorticoids, and Progesterone in the Liusha Bay, South China Sea	YANG Lei, ZHANG Jin-na, XU Min, <i>et al.</i> (4879)
Dynamic Changes in Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in the Karst Watershed Flood Process	YUAN Ya-qiong, SUN Ping-an, SU Zhao, <i>et al.</i> (4889)
Sources, Distribution, and Fluxes of Major and Trace Elements in the Yangtze River	WU Wen-tao, RAN Xiang-bin, LI Jing-xi, <i>et al.</i> (4900)
Contaminant Characteristics and Ecological Risk Assessments of Heavy Metals from River Networks in the Western Area of the Wangyu River	XU Chen, WANG Pei-fang, CHEN Juan, <i>et al.</i> (4914)
Influence of Rainfall Intensity on the Nutrient Loading from an Inflowing River in the Plain River Network of the Taihu Catchment	CHEN Jie, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (4924)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments from Shibalianwei Wetland in Hefei, Anhui Province, China	CHEN Shan, XU Fan, XIE San-tao, <i>et al.</i> (4932)
Spatial Distribution Characteristics of Chlorophyll-a and Nutrient Salts in Tributaries of Different River Sections in the Three Gorges Reservoir Area During the Flood Season	YANG Fan, YANG Zheng-jian, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4944)
Endogenous Release of Nitrogen and Phosphorus in the Danjiangkou Reservoir	WANG Zhi-qi, LIU Xin-xing, YAO Zhi-hong, <i>et al.</i> (4953)
Correlation Between Water Purification Capacity and Bacterial Community Composition of Different Submerged Macrophytes	LI Lin, YUE Chun-lei, ZHANG Hua, <i>et al.</i> (4962)
Size-dependent Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance and Microbial Community Structure of a Constructed Wetland	WANG Sen, REN Ling, LIU Lin-lin, <i>et al.</i> (4971)
Removal of Nitrogen and Phosphorus from Water by Biomass Carbon of Aquatic Plants	LIU Shu-lei, PENG Hui-jun, YANG Jia-yi, <i>et al.</i> (4980)
Preparation of MgO Modified Lotus Shell Biochar and Its Phosphorus Adsorption Characteristics	WANG Sheng-hua, ZHU Dan-chen, SHAO Jing-ai, <i>et al.</i> (4987)
Effects of Microplastics on Membrane Fouling During a Shortened Ultrafiltration Membrane Process	WANG Bo-dong, XUE Wen-jing, LÜ Yong-tao, <i>et al.</i> (4996)
Preparation and Comparison of Arsenic Removal Granular Adsorbent Based on Iron-Manganese Sludge	ZENG Hui-ping, YU Ya-ping, LÜ Sai-sai, <i>et al.</i> (5002)
Catalytic Degradation of Rhodamine B by FeOCl Activated Hydrogen Peroxide	ZHANG Shao-peng, CHEN Yu, BAI Shu-qin, <i>et al.</i> (5009)
Treatment Effect and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Wastewater from Large-scale Dairy Farms in Tianjin	CHEN Qian, ZHAO Run, MOU Mei-rui, <i>et al.</i> (5015)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	YAO Peng-cheng, CHEN Jia-yu, ZHANG Yong-ming, <i>et al.</i> (5024)
Start-up and Stable Operation of CANON Coupled with Denitrifying Phosphorus Removal	YIN Wen, CHEN Ya, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (5032)
Control of Sludge Bulking Caused by Unknown Reason Through FeCl ₃ Coupled with Biochemical Methods	WEI Dong-yang, XIAO Cai-lin, ZHOU Wen, <i>et al.</i> (5040)
Effects of Solid Retention Time on the Phosphorus Removal and Nitrosation Granules System	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (5048)
Start-up of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification Process and Changes in Microbial Community Characteristics	SONG Zhuang-zhuang, LÜ Shuang, LIU Zhe, <i>et al.</i> (5057)
Influence of Substrate Exposure Level on ANAMMOX Microbial Activity and Biomass	CHEN Fang-min, GAO Jia-qi, HUANG Yong, <i>et al.</i> (5066)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils in the Taige Canal Valley	LI Wei-di, CUI Yun-xia, ZENG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (5073)
Method of Dividing the Value of Soil Heavy Metal Pollution Risk Screening: Using Cd as an Example	WANG Rui, ZHANG Feng-lei, XU Shu-shu, <i>et al.</i> (5082)
Mineral Characteristics of Arsenic in the Active Area of the Banbishan Gold Mine and Its Effect on Arsenic Accumulation in Farmland Soil	WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, SHEN Jun-feng, <i>et al.</i> (5090)
Remediation of Cadmium Contaminated Paddy Fields Using Soil Conditioners	ZHOU Li-jun, WU Lin, LIN Xiao-bing, <i>et al.</i> (5098)
Inhibition and Remediation of Methylmercury Contaminated Soil by Use of Modified Montmorillonite	HAN Yi-xin, HE Tian-rong, WANG Zu-bo (5107)
Cerium-manganese Modified Biochar Immobilizes Arsenic in Farmland Soils	LIANG Ting, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5114)
Improving Bioremediation of Crude Oil-contaminated Soil by Mild Pre-oxidation	XU Jin-lan, WANG Hui-fang, WANG Rong, <i>et al.</i> (5124)
Community Structure of Heavy Metal Immobilized Bacteria in the Lettuce (<i>Lactuca sativa</i> L.) Rhizosphere in Soil Polluted by Heavy Metals and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Lettuce	WANG Tie-jun, SU Nan-nan, LEI Peng, <i>et al.</i> (5133)
Impact of Dicyandiamide (DCD) and 3,4-Dimethylpyrazole Phosphate (DMPP) on Ammonia-oxidizing Bacteria and Archaea in a Vegetable Planting Soil	GUO Jun-li, LIU Yi, WEI Wen-xue, <i>et al.</i> (5142)
Effect of Different Reclaimed Water Irrigation Methods on Bacterial Community Diversity and Pathogen Abundance in the Soil-Pepper Ecosystem	CUI Bing-jian, GAO Feng, HU Chao, <i>et al.</i> (5151)
Characteristics of CO ₂ and N ₂ O Emissions Under Two Land Use Types in the Loess Plateau of China	HAN Jia-le, HAO Shan, LIU Zhen-jie, <i>et al.</i> (5164)
Effects of Biochar on N ₂ O Emission from Four Typical Soils in the North China Plain	ZHANG Xiu-ling, SUN Yun, ZHANG Shui-qing, <i>et al.</i> (5173)
Effects of Optimizing Fertilization on N ₂ O and CH ₄ Emissions in a Paddy-Cowpea Rotation System in the Tropical Region of China	HU Yu-lin, TANG Shui-rong, TAO Kai, <i>et al.</i> (5182)