

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



2020

Vol.41 No.3
第41卷 第3期

目次

长江经济带 PM _{2.5} 分布格局演变及其影响因素	黄小刚, 赵景波, 曹军骥, 辛未冬 (1013)
中国东海近海岛屿冬季与夏季气溶胶中水溶性离子化学组分特征及来源解析	方言, 曹芳, 范美益, 章炎麟 (1025)
阳泉市秋冬季 PM _{2.5} 化学组分及来源分析	王成, 闫雨龙, 谢凯, 李如梅, 徐扬, 彭林 (1036)
泰安市夏季 PM _{2.5} 中正构烷烃和糖类化合物的化学组成及其来源	衣雅男, 侯战方, 杨千才, 刘晓迪, 李政, 孟静静, 燕丽, 魏本杰, 伏梦璇 (1045)
黄山秋季大气颗粒物理化特性	卞逸舒, 银燕, 王红磊, 陈魁 (1056)
北碚区气溶胶光学厚度特征及其与颗粒物浓度的相关性	曾唯, 郝庆菊, 赵仲婧, 熊维霞, 陈俊江, 辛金元, 江长胜 (1067)
淄博市重点工业行业 VOCs 排放特征	王雨燕, 王秀艳, 杜森, 白瑾丰, 杨文 (1078)
鄂州市大气 VOCs 污染特征及来源解析	付昱萌, 杨红刚, 卢民瑜, 曾颜, 邹迎新 (1085)
浙江省汽车整车制造业挥发性有机物产排污系数	滕富华, 杨忠平, 董事壁, 付超, 缪孝平, 顾震宇 (1093)
基于工艺过程的金属包装业 VOCs 污染特征	王迪, 聂磊, 赵文娟, 张玮琦, 党鸿雁, 邵霞, 张新民 (1099)
薪柴和经济作物秸秆燃烧 VOCs 排放特征	牛真真, 孔少飞, 严沁, 郑淑睿, 郑煌, 曾昕, 姚立全, 吴剑, 张颖, 吴方琪, 程溢, 覃思, 刘玺, 燕莹莹, 祁士华 (1107)
精细化工园区工艺过程 VOCs 产生量核算方法	叶茵韵, 田金平, 陈吕军 (1116)
2017 年春季常州 HONO 观测及对大气氧化能力影响的评估	施晓雯, 戈逸峰, 张玉婵, 马嫣, 郑军 (1123)
中国工程机械使用特征及其尾气排放趋势	庞凯莉, 张凯山, 马帅, 王帆 (1132)
京津冀机场群飞机 LTO 大气污染物排放清单	韩博, 孔魏凯, 姚婷玮, 王愚 (1143)
在用汽油和柴油车排放颗粒物的粒径分布特征实测	王瑞宁, 胡馨遥, 任洪娟, 马冬, 徐冲, 赵玺乾, 王孟昊, 徐为标, 安静宇, 黄成 (1151)
参数选取对畜禽养殖业大气氨排放的影响: 以长三角地区为例	张琪, 黄凌, 殷司徒, 王倩, 李红丽, 王杨君, 王军, 陈勇航, 李莉 (1158)
乌海市煤矿区及周边春季降尘污染特征及来源分析	吴红璇, 史常青, 张艳, 赵廷宁, 胡平, 刘韵, 陈童 (1167)
长江中下游地区丰水期河、湖水氢氧同位素组成特征	李静, 吴华武, 周永强, 赵中华, 王晓龙, 蔡永久, 贺斌, 陈雯, 孙伟 (1176)
伊洛河流域河水来源及水化学组成控制因素	刘松韬, 张东, 李玉红, 杨锦媚, 邹霜, 王永涛, 黄兴宇, 张忠义, 杨伟, 贾保军 (1184)
城镇化进程中新疆塔城盆地浅层地下水化学演变特征及成因	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 周冰, 朱亮, 陈坚 (1197)
基于 Sentinel-2 MSI 影像的河湖系统水体悬浮物空间分异遥感监测: 以安徽省升金湖与连接长江段为例	王行行, 王杰, 崔玉环 (1207)
黄土高原高浑浊水体 CDOM 光学特性及影响因素	梁晓文, 郇田田, 王涛 (1217)
人工强制混合充氧及诱导自然混合对水源水库水质改善效果分析	温成成, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 林子深, 李衍庆, 杨尚业, 董亚军 (1227)
滤速与水质对低温含铁锰氨地下水中氨去除的影响	张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (1236)
太湖梅梁湾浮游动物群落结构长期变化特征 (1997~2017 年)	杨佳, 周健, 秦伯强, 权秋梅, 黎云祥 (1246)
汤旺河水生硅藻群落及其与环境因子的关系	薛浩, 王业耀, 孟凡生, 郑丙辉, 张铃松, 程佩璋 (1256)
盐龙湖水源生态净化系统 FG 和 MBFG 演替特征及水质响应性评价	王莲, 李璇, 马卫星, 邹立航, 赵强强, 丁成, 刘向阳 (1265)
三峡库区石盘丘小流域氮磷输出形态及流失通量	陈仕奇, 龙翼, 严冬春, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 黄容 (1276)
化肥减量配施生物炭对紫色土坡耕地磷流失的影响	罗东海, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 李娇, 高明 (1286)
利用铁改性方解石作为活性覆盖材料控制水体内源磷的释放	柏晓云, 林建伟, 詹艳慧, 常明玥, 辛慧敏, 吴俊麟 (1296)
茶渣生物炭制备及其对溶液中四环素的去除特性	范世锁, 刘文浦, 王锦涛, 胡红梅, 杨伊宁, 周娜 (1308)
3 种典型多孔高温改性固废材料对磺胺二甲嘧啶的吸附特性	王静, 朱晓丽, 韩自玉, 胡健, 秦之瑞, 焦文涛 (1319)
新制和老化微塑料对多溴联苯醚的吸附	徐鹏程, 郭健, 马东, 葛蔚, 周震峰, 柴超 (1329)
三峡库区支流汝溪河沉积物重金属空间分布及生态风险	方志青, 王永敏, 王训, 谢德体, 王定勇 (1338)
固城湖及出入湖河道表层水体、沉积物和鱼体中有机氯农药分布及风险评估	阚可聪, 谷孝鸿, 李红敏, 陈辉辉, 毛志刚, 曾庆飞 (1346)
衡水湖沉积物中典型持久性有机污染物污染特征与风险评估	张嘉雯, 魏健, 吕一凡, 段亮, 刘利, 王俭, 孟淑锦 (1357)
北京某污水处理厂及接纳水体中典型有机磷酸酯的污染特征和风险评估	张振飞, 吕佳佩, 裴莹莹, 王春英, 郭昌胜, 徐建 (1368)
基于短程反硝化厌氧氨氧化的低碳源城市污水深度脱氮特性	马斌, 许鑫鑫, 高茂鸿, 委燕, 彭永臻 (1377)
PD-DPR 系统处理城市污水与高硝酸盐废水实现稳定亚硝酸盐积累和磷去除的特性	王秋颖, 于德爽, 赵骥, 王晓霞, 袁梦飞, 巩秀珍, 楚光玉, 何彤晖 (1384)
中试 MBBR 反应器启动 CANON 工艺及其短程硝化	付昆明, 杨宗珏, 廖敏辉, 靳怡然, 张晓航 (1393)
抗生素对耐药型反硝化菌反硝化过程及微生物群落结构的影响	代莎, 李彭, 彭五庆, 刘玉学, 王拯, 何义亮, 亮根祥, 胡双庆 (1401)
多次进水-曝气的好氧颗粒污泥系统实验	张杰, 王玉颖, 李冬, 刘志成, 曹思雨 (1409)
剩余污泥碱性发酵产物对硝化过程及性能的影响	邱圣杰, 刘瑾瑾, 李夕耀, 彭永臻 (1418)
硫酸盐对污泥高级厌氧消化过程中甲基汞迁移转化的影响	何湘琳, 刘吉宝, 阴永光, 谭颖锋, 朱爱玲, 左壮, 高山, 解立平, 魏源送 (1425)
工业城市农田土壤重金属时空变异及来源解析	李艳玲, 卢一富, 陈卫平, 杨阳, 蔡斌 (1432)
耕地土壤重金属健康风险空间分布特征	姬超, 侯大伟, 李发志, 包广静, 邓爱萍, 沈红军, 孙华 (1440)
黄河三角洲盐碱土根际微环境的微生物多样性及理化性质分析	赵娇, 谢慧君, 张建 (1449)
不同土地利用方式对土壤细菌分子生态网络的影响	李冰, 李玉双, 魏建兵, 宋雪英, 史荣久, 侯永侠, 刘△瑶 (1456)
红壤丘陵区土壤有机碳组分对土地利用方式的响应特征	章晓芳, 郑生猛, 夏银行, 胡亚军, 苏以荣, 陈香碧 (1466)
有机肥与无机肥配施对潮土 N ₂ O 排放的影响	孙赫阳, 万忠梅, 刘德燕, 廖霞, 丁维新 (1474)
冬小麦吸收重金属特征及与影响因素的定量关系	王怡雯, 芮玉奎, 李中阳, 苏德纯 (1482)
钙镁磷肥对石灰、海泡石组配修复镉污染稻田土壤的影响	鄢德梅, 郭朝晖, 黄凤莲, 冉洪珍, 张鹏 (1491)
桉树遗态磷灰石材料对铅污染土壤的钝化修复效应	方雅莉, 朱宗强, 赵宁宁, 朱义年, 李超, 张立浩 (1498)
外源亚精胺对 As ⁵⁺ 胁迫下水稻种子萌发和 As 吸收积累的影响	刘书锦, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠, 韩廿, 刘玉荣, 胡红青 (1505)
《环境科学》征订启事 (1024) 《环境科学》征稿简则 (1092) 信息 (1226, 1264, 1417)	

桉树遗态磷灰石材料对铅污染土壤的钝化修复效应

方雅莉^{1,2,3}, 朱宗强^{1,2,3*}, 赵宁宁^{1,2,3}, 朱义年^{1,2,3*}, 李超⁴, 张立浩^{1,2,3}

(1. 桂林理工大学岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 桂林 541004; 2. 桂林理工大学广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 桂林 541004; 3. 广西环境污染控制理论与技术重点实验室科教结合科技创新基地, 桂林 541004; 4. 重庆市潼南区水文管理站, 重庆 402660)

摘要:以自制桉树遗态羟基磷灰石复合材料(PBGC-HAP/C)为钝化修复剂,探究PBGC-HAP/C对铅污染土壤的修复影响过程和机制。结果表明,随着钝化剂的投加比例增大和钝化时间延长,钝化效果逐渐上升;钝化剂粒径减小有利于钝化效果提升。pH对钝化有较大的影响,随pH升高,钝化效果呈上升趋势,碱性环境下对铅含量为500 mg·kg⁻¹土壤的钝化率可以达到99%以上;含水率的增加有利于钝化效果提升,但贡献效果较小;结合作用前后材料的XRD、FT-IR和XPS等对比分析得知,PBGC-HAP/C对铅的钝化作用主要通过吸附作用、化学配合作用和离子交换沉淀作用,pH值可间接增强其钝化效应。

关键词:桉树; 遗态结构; 羟基磷灰石; 铅污染; 土壤; 钝化修复

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)03-1498-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201909122

Passivation and Remediation Effects and Mechanisms of Plant Residual Modified Materials on Lead-Contaminated Soils

FANG Ya-li^{1,2,3}, ZHU Zong-qiang^{1,2,3*}, ZHAO Ning-ning^{1,2,3}, ZHU Yi-nian^{1,2,3*}, LI Chao⁴, ZHANG Li-hao^{1,2,3}

(1. Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 3. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology for Science and Education Combined with Science and Technology Innovation Base, Guilin 541004, China; 4. Chongqing Tongnan District Hydrological Management Station, Chongqing 402660, China)

Abstract: The specific characteristics and mechanism of passivation of Pb in soil were studied using HAP/C composite (PBGC-HAP/C) as passivation, and using proportion of PBGC-HAP/C, particle size and type of passivator, soil moisture content, soil pH value of Pb, and particle size of the material as influencing factors. The results showed that with an increase in dosage of the passivator and passivation time, the passivation effect increases gradually. Reducing the particle size of the passivator is beneficial to improving the passivation effect. pH has a greater impact on passivation, with the passivation effect obviously rising with increased pH, and the passivation rate in an alkaline environment can reach above 99%. An increase in water content is beneficial to the improvement of the passivation effect, but the contribution is not significant. Through comparative analysis of the XPS, XRD, and FT-IR of materials before and after passivation, the results indicated that the passivation of PBGC-HAP/C to Pb is mainly through direct and indirect effects. Direct effects include physical adsorption, chemical complexation, electrostatic interaction, ion exchange, and precipitation; the indirect effect is mainly enhanced by increasing the pH value of the organic matter.

Key words: eucalyptus; relic structure; hydroxyapatite; Pb(II); soil; passivation repair

铅是一种在土壤中分布较为广泛、蓄积能力强的生物毒性重金属^[1]。铅可通过各种途径进入土壤,然后随着农作物的富集、酸雨的淋溶等方式迁移至食物链进入人体,导致人体出现贫血、头痛和眩晕等不良影响^[2]。目前重金属污染土壤修复技术主要包括客土法、钝化/稳定化技术、热脱附和电动修复等^[3],其中钝化/稳定化被美国EPA认为是最适宜的主流应用技术之一。钝化/稳定化修复的关键在于钝化剂的制备和选择,目前,常见的土壤铅污染钝化剂主要有石灰、磷酸盐和硅酸盐等,如利用磷酸(H₃PO₄)对土壤进行原位处理,可固定土壤铅、降低铅对人类健康的影响,是铅污染对生态系统危害的有效补救技术^[4],但这些钝化剂都不同程度地存在重金属固定效果不稳定或引入环境不友好元素

等问题^[5],寻求环境友好型的高效原位钝化修复材料是近年来的研究热点。

植物遗态材料具有环境友好、材料来源广等优点,广西速生桉树资源丰富^[6],在桉树的开发和利用过程中会产生较多的树枝和锯末等废弃物^[7,8],这些废弃物是植物遗态材料模板的良好来源。羟基

收稿日期: 2019-09-12; 修订日期: 2019-10-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(41763012, 21707024, 51978188); 广西自然科学基金项目(2018GXNSFAA050044); 广西科技计划项目(桂科AD18126018); 广西创新驱动发展专项(桂科AA17204047); 广西高等学校高水平创新团队及卓越学者计划项目(桂财教函[2018]319号)

作者简介: 方雅莉(1996~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境功能材料制备及其应用, E-mail: 2286486974@qq.com

* 通信作者, E-mail: zhuzongqiang@glut.edu.cn; zhuyinian@glut.edu.cn

磷灰石具有土壤重金属铅污染修复功能. 利用植物遗态材料的多孔碳结构可提高对铅的吸附, 进而优化羟基磷灰石的钝化过程, 提升对土壤中铅的净化效果. PBGC-HAP/C 为桉树碳和 HAP 复合而成, 虽桉树碳具备一般生物炭的吸附特征, 但与桉树碳相比复合 HAP 的桉树碳更具有优势, 钝化土壤的效果更佳. 本文以桉树废弃物为植物模板, 羟基磷灰石为环境友好改性材料, 制备出新型桉树遗态结构磷灰石改性复合材料 (PBGC-HAP/C), 并以此为钝化剂, 探索其对铅污染土壤的钝化修复效果的影响过程以及机制.

1 材料与方法

主要试剂: HCl 和 HNO_3 均为优级纯, 氨水、硝酸铅、NaOH、硝酸铁、氢氧化钙和磷酸氢二铵等为分析纯, 实验用水为超纯水.

主要仪器: 原子吸收光谱仪 (AAAnalyst700, 美国)、水浴恒温振荡器 (SHZ-B, 上海)、X 射线衍射仪 (X'Pert PRO, 荷兰)、傅里叶变换红外光谱仪 (470 FTIR, 美国)、马弗炉 (SX2-5-12, 上海) 和能谱仪 (IE350, 英国) 等.

PBGC-HAP/C: 桉树废弃物经清洗干燥、预抽提、烘干、焙烧、饱和氢氧化钙中浸泡和循环浸泡等工序获取吸附剂 PBGC-HAP/C^[9], 具体制备方法: ①首先将切好的桉木 (30 mm × 10 mm × 3 mm) 于 5% 稀氨水中, 在 100℃ 条件下煮 6 h 以进行抽提预处理, 使木材导管孔的浸填体组织去除, 增加内部结构的三维网络连通性, 随后洗净, 再于 80℃ 条件下干燥 24 h. ②在马弗炉中 400℃ 焙烧 4 h. ③再将样品在饱和氢氧化钙中浸泡 48 h, 饱和氢氧化钙和 0.02 mol·L⁻¹ 磷酸氢二铵溶液中循环浸泡 5 次, 每次 2 h. 最后 60℃ 条件下干燥 24 h 后获得成品, 然后磨碎, 过筛, 获得桉树遗态 HAP/C 复合材料 (PBGC-HAP/C).

钝化实验: 以人工铅污染土为对象, 其中铅污染的土壤在恒温恒湿箱中静态老化 7 d, 铅污染配土污染物含量稳定后, 确定污染物含量后再进行钝化实验. 在 100 mL 烧杯中分别加入 20 g 左右铅污染土, 加入一定量的 PBGC-HAP/C 钝化剂, 分别控制土壤含水量、土壤 pH 值、钝化剂投加量、钝化剂粒径与钝化时间, 对其钝化后土壤铅含量进行分析测样与钝化前的土壤铅含量进行比较分析从而得出钝化效果.

指标分析: 土壤中铅的分析为准确称取 100 目筛孔的筛下物风干土样 0.5 g 于 150 mL 三角瓶中, 加入数滴去离子水湿润土壤, 用移液管移取 10 mL

王水注入三角瓶, 瓶口放置弯管漏斗, 摇匀, 静置 24 h, 放在电热板加热至溶液沸腾 (150 ~ 160℃), 待有机质剧烈反应后, 取出冷却至室温, 加入 3 mL 高氯酸, 提高温度加热至冒白烟 (180 ~ 200℃), 取出弯管漏斗, 中温加热, 待土壤呈灰白色或淡黄色时, 取出冷却, 加适量超纯水, 小火加热除去高氯酸, 取下稍冷, 用纯净水冲三角瓶及弯形漏斗, 全部转移至 50 mL 比色管中定容, 过 0.22 μm 滤膜保存样品待测.

2 结果与讨论

2.1 PBGC-HAP/C 投加比例对土壤钝化的影响

在 100 mL 烧杯中分别加入 20 g 铅含量为 500 mg·kg⁻¹ 和 1 000 mg·kg⁻¹ 的污染土, 分别按照钝化剂比例为 0 ~ 10% 加入粒径小于 100 目的 PBGC-HAP/C 土壤钝化剂, 再加入 5 mL 超纯水 (保持含水率为 25% 左右), 搅拌均匀, 封上保鲜膜, 放入恒温恒湿箱中静态培养 15 d 后 (温度为 25℃, 湿度为 80%), 将土壤风干磨碎, 应用 TCLP 提取剂提取钝化后土壤的重金属铅, 分析钝化剂投加比例的影响情况.

如图 1 所示, 可以看出钝化剂投加比例从 0% 增加到 10% 时, PBGC-HAP/C 对含量为 500 mg·kg⁻¹ 和 1 000 mg·kg⁻¹ 的铅污染土钝化稳定率变化为: 从 5.19% 和 28.28% 增加到 98.78% 和 82.99%; 相对应的 TCLP 提取浓度由 6.30 mg·L⁻¹ 和 12.68 mg·L⁻¹ 下降到 1.38 mg·L⁻¹ 和 3.93 mg·L⁻¹. 随着钝化剂投加比例的增加, 两种含量铅污染土壤稳定率均呈现先快速增加后逐渐平缓变化, 这源于土壤中具有固定铅的活性点位的多少, 增加用量能够使吸附固定铅位点变多, 但土壤中铅的含量一定, 因此随着投加比例增加, 钝化剂表面活性点位的利用率下降, 导致投加比例增加反而钝化稳

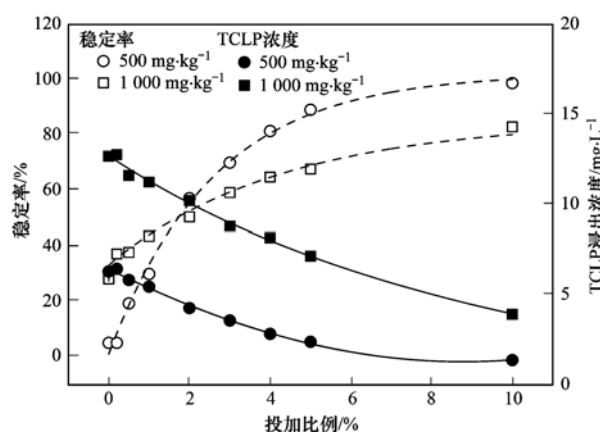


图 1 不同投加比例对 PBGC-HAP/C 钝化土壤铅影响

Fig. 1 Effects of different dosage ratios on Pb in soil passivated by PBGC-HAP/C

定率增长变缓. 并且钝化剂的使用的确会引起土壤 pH 值的改变, 在本研究中发现, 在施加外源铅后土壤的 pH 值由原来的 4.65 下降到 3.97, 而经过钝化剂投加比例为 10% 的钝化处理后的污染土的 pH 值又上升到了 4.81. 钝化剂投加比例越大, 土壤 pH 上升越大, 这主要是因为污染土壤所使用的铅为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; PBGC-HAP/C 为碱性材料, 含有大量的羟基, 进入土壤与 H^+ 反应, 使土壤 pH 值又出现升高的情况.

2.2 钝化修复的时间对土壤钝化的影响

分别将 1g (投加比例为 5%) 粒径小于 100 目的 PBGC-HAP/C 和 20 g 含量分别为 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的模拟铅污染土置于 100 mL 的烧杯中, 加入 5 mL 超纯水 (保持含水率为 25% 左右), 搅拌均匀, 封上保鲜膜, 放入恒温恒湿箱中分别静态培养 0~40 d. 再将钝化后的土壤风干磨碎, 采用 CaCl_2 和 TCLP 提取剂提取钝化后土壤的重金属铅, 分析钝化修复时间对钝化效果影响情况.

由图 2 可知, 含量为 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的铅污染土壤达到钝化平衡所需时间较短, 仅 5 d 左右稳定率就趋于平衡, 达到 80.03%, TCLP 浓度下降到 $2.29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 而含量 $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的铅污染土壤, 钝化时长为 5 d 左右, 稳定率呈快速增长趋势, 随着钝化时间的延长至 15 d, 稳定率达到 67.44%, TCLP 浓度下降到 $8.66 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 且逐渐趋于平衡. 在钝化前期阶段由于钝化剂表面可利用的吸附点位较多, 活性较高, 但数量有限, 随着钝化不断进行, 吸附点位减少, 活性降低, 钝化速率逐渐由重金属到吸附剂表面速度决定^[10], 因此在钝化前期钝化稳定速率较快, 然后逐渐变缓趋于平衡.

2.3 PBGC-HAP/C 粒径对土壤钝化的影响

称取含量分别为 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的铅污染土 20 g 于 100 mL 烧杯中, 加入不同粒径

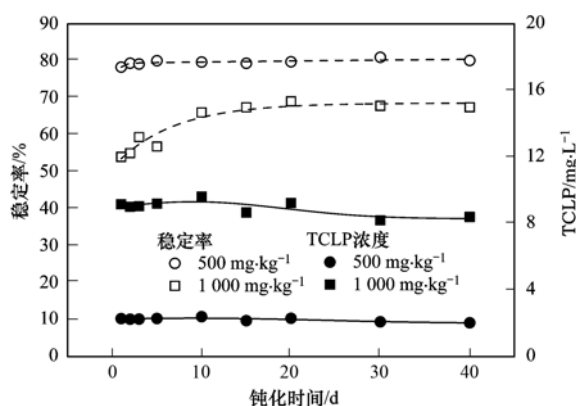


图 2 钝化时间对 PBGC-HAP/C 钝化土壤铅影响

Fig. 2 Effect of passivation time on Pb in soil passivated by PBGC-HAP/C

的 PBGC-HAP/C 各 1 g (投加比例为 5%), 保持含水量为 25%, 保鲜膜封口后放入恒温恒湿箱中静态培养 15 d 后, 风干磨碎, 应用 TCLP 提取剂提取钝化后土壤的重金属铅, 对比分析不同粒径钝化剂影响情况.

如图 3 所示, 可以看出 PBGC-HAP/C 的粒径大小对钝化铅污染土壤有一定的影响, 随着 PBGC-HAP/C 的粒径减小, 稳定率表现为上升趋势. 当粒径大于 20 目时, 土壤稳定率仅为 33.77% ($500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 26.14% ($1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 处于较低水平, TCLP 浓度也较高. 因为大于 20 目 (块状) 的钝化剂与土壤粒径相差太大, 重金属在土壤中相对于水溶液不易迁移扩散, 块状的钝化材料仅仅只有表层与土壤直接接触, 大量的吸附点位未被利用, 从而使钝化效果不理想. 而 20~100 目的钝化材料比土壤的粒径小, 更能与土壤接触充分, 与土壤中重金属反应, 达到吸附固定的目的, 因此在实际应用中为了达到修复目的, 适当减小粒径即可.

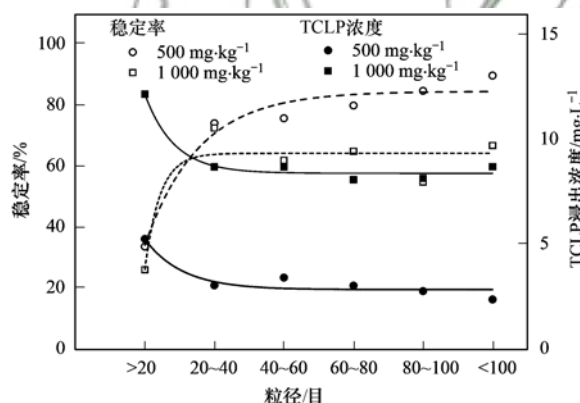


图 3 粒径大小对 PBGC-HAP/C 钝化土壤铅影响

Fig. 3 Effect of particle size on Pb in soil passivated by PBGC-HAP/C

2.4 土壤含水率对土壤钝化的影响

在 100 mL 烧杯中加入 20 g 铅污染土壤, 加入 1 g 粒径小于 100 目的 PBGC-HAP/C 土壤钝化剂, 再分别加入一定量的超纯水, 保持含水率分别在 15%~50%, 搅拌均匀, 封上保鲜膜, 放入恒温恒湿箱中静态培养 15 d 后 (温度为 25°C , 湿度为 80%), 风干磨碎, 应用 TCLP 提取剂提取钝化后土壤的重金属铅, 分析土壤含水率对钝化效果的影响.

如图 4 所示, 结果显示随含水率的增加 TCLP 浓度没有明显的变化, 稳定率则出现先增加后趋于平衡. 在含水率较低的情况下, 土壤搅拌不均匀, 再者贮存在土壤孔隙中的可溶性重金属, 缺乏媒介, 不易溶出而被吸附固定. 当含水率在 15%~25% 之间时, 随着含水率的增加, 钝化稳定率呈逐渐上升趋势, 两种含量污染土壤的钝化率分别从 78.25% 和

53.34% 升高到 81.02% 和 62.63%。因为随着含水率的增加,溶出量增加,稳定率也呈现上升趋势,当达到一定值时,溶出完全,稳定率也不再随之变化。因此,本实验土壤含水率以 25% 为最佳。

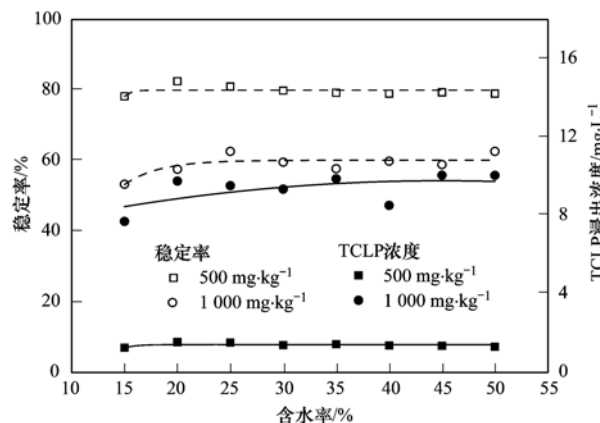


图4 土壤含水率对 PBGC-HAP/C 钝化土壤铅影响

Fig. 4 Effect of soil moisture content on PBGC-HAP/C passivation of soil Pb

2.5 土壤 pH 值对土壤钝化的影响

取 10 份铅污染土壤于塑料烧杯中,加入去离子水使水土比为 2.5:1,充分振荡后用适宜浓度的 HNO_3 和 NaOH 溶液调节土壤 pH 分别至 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0 和 10.0,置于培养箱中平衡,分别经过 2、24 和 48 h 检查土壤 pH 并做出调整,自然风干后再测定各个培养土的 pH,以此为污染土壤 pH 值。称取已培养的不同 pH 的污染土于 100 mL 烧杯中,加入 1 g 粒径小于 100 目的 PBGC-HAP/C 土壤钝化剂,加入 5 mL 超纯水(保持含水率为 25% 左右),搅拌均匀,封上保鲜膜,放入恒温恒湿箱中静态培养 15 d 后(温度为 25℃,湿度为 80%),风干磨碎,应用 TCLP 提取钝化后土壤的重金属铅,分析土壤 pH 对钝化效果的影响。

土壤 pH 是影响土壤中 DTPA 提取态重金属的重要因素^[11],在不同 pH 值条件下, PBGC-HAP/C 对两种铅含量污染土壤钝化效果如图 5 所示。结果显示当 $\text{pH} < 3$ 时, PBGC-HAP/C 对 Pb(II) 的钝化率为负值,表明 $\text{pH} < 3$ 的土壤环境对铅有溶出作用,且酸度越强,溶出作用越大;当 $\text{pH} > 3$ 时,随着土壤 pH 值升高,钝化稳定率呈上升趋势,特别地 $\text{pH} > 7$ 后,两含量污染土壤稳定率保持在较高水平,分别达到 99.30% ($500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 99.94% ($1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),相应地 TCLP 提取浓度下降至 $1.55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 $1.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。因为 pH 不仅影响土壤胶体和 PBGC-HAP/C 的带电性质,还直接控制着 HAP 的溶解程度、含铅沉淀的溶解以及重金属铅的离子形态^[12],

从而使得在不同 pH 值的条件下对铅钝化效果的不同。提高土壤 pH 不仅促进铅离子形成氢氧化物沉淀,还能增加土壤表面的可变负电荷,增强对铅金属离子的吸附效果^[13]。

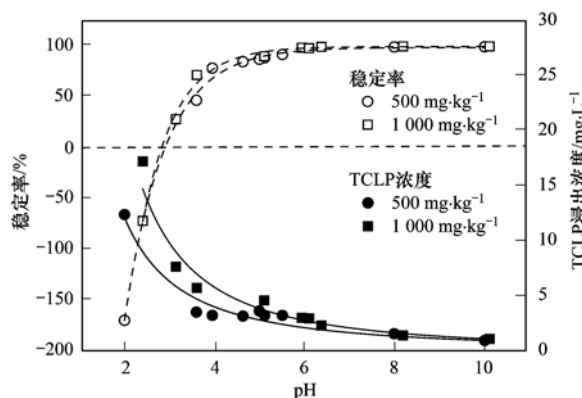


图5 土壤 pH 值对 PBGC-HAP/C 钝化土壤铅影响

Fig. 5 Effect of soil pH value on PBGC-HAP/C passivation of soil Pb

3 钝化修复机制分析

3.1 钝化修复过程中土壤铅形态的变化过程

3.1.1 钝化后土壤中铅储存形态变化

土壤重金属铅的储存形态变化不仅影响地下水重金属浓度,还影响其对植物毒性,因此通过改变储存形态,将活性强、易迁移和毒性大的形态转化为活性低、不易迁移和毒性小的形态的方式来达到稳定的目的^[14]。钝化修复是目前广泛采用的土壤重金属污染的修复方式,向土壤中添加的钝化材料,可通过吸附、螯合、沉淀和氧化还原等作用,使土壤中重金属由活性向难利用态转化,从而达到污染土壤的安全利用^[15]。通过应用改进的 BCR 法对不同投加比例的钝化土壤进行形态分析^[16],根据图 6 发现土壤铅主要的存在形态为可还原态和弱酸可溶态,未钝化前铅可还原态和弱酸可溶态分别占比为 39.52% 和 56.13%,随着钝化剂的加入,投加比例从 0% 上升 10%,弱酸可溶态铅从 56.13% 下降至 38.72%,残渣态铅却从 0.94% 上升至 13.14%,而可氧化态和可还原态铅分别保持在 41.14% 和 33.46% 左右,随着投加比例的增加,重金属 Pb 的弱酸提取态、可还原物质结合态含量下降幅度以及可氧化物质结合态、残渣态含量的增加幅度均有所提升。由于材料的平均孔径、比表面积大,能够提供大量的吸附位点,以吸附固定最大量的重金属,降低土壤中 Pb 并向残渣态转化使其钝化效果好^[15],并且羟基磷灰石的加入使铅的交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态含量显著降低,而残渣态含量显著增高,其修复机制主要是羟基磷灰石首先

在土壤溶液中溶解,并释放出磷酸根离子,而后磷酸根离子与溶液中的 Pb 作用,生成溶解度很低的铅的磷酸盐,从而达到固定 Pb 的目的^[17].

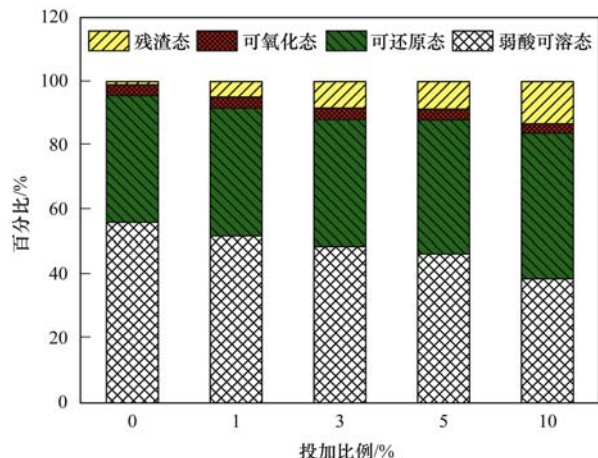


图6 不同含量 PBGC-Fe/C 对土壤铅形态变化影响

Fig. 6 Effects of different contents of PBGC-Fe/C on the morphological change of Pb in soil

3.1.2 钝化后土壤微观形貌及矿物学特征分析

修复前后土壤 XRD 对比分析如图 7,钝化前后铅污染土壤的 XRD 主峰未发生明显的改变仍为氧化物类矿物 SiO_2 ^[18]. 相对钝化铅而言,钝化后土壤中的铅主要与 P 元素形成多种物质,包括 $\text{Ca}_{2.5}\text{Pb}_{7.5}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 、 PbHPO_4 、 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 等,其中由 $\text{Ca}_{2.5}\text{Pb}_{7.5}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 可以得知 Pb 取代了羟基磷灰石上部分的 Ca 形成的物质,而 PbHPO_4 、 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 可能是羟基磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$ 溶解产生的大量 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 与污染物 Pb 生产沉淀^[19],因此可推测在钝化的过程中存在溶解、取代和沉淀反应.

3.2 钝化修复过程中材料表面反应过程

3.2.1 XRD 分析

如图 8 所示,对钝化剂使用前后的 PBGC-HAP/C

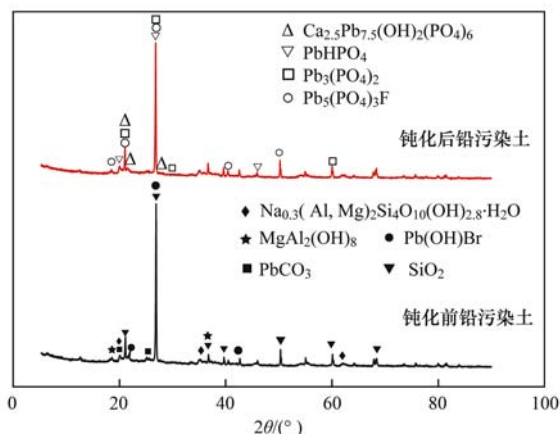


图7 钝化前后铅污染土壤 XRD

Fig. 7 Soil XRD contaminated by Pb before and after passivation

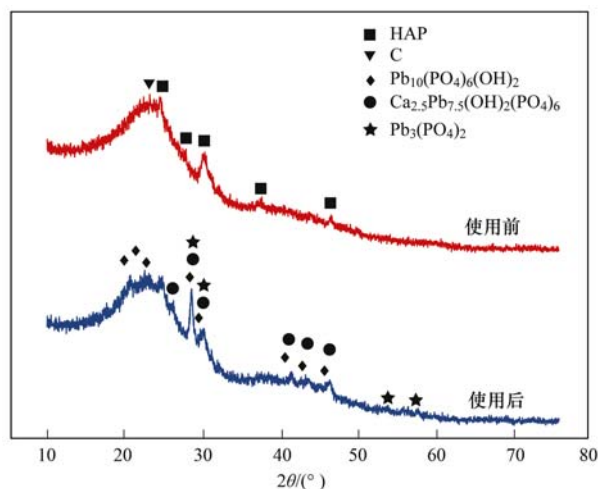


图8 PBGC-HAP/C 使用前后的 XRD

Fig. 8 XRD of PBGC-HAP/C before and after use

C 进行 XRD 表征分析,钝化后衍射峰未发生明显的偏移,而羟基磷灰石的主峰强度却略为降低,并出现了与 Pb 和 P 元素相关的衍射峰. 经过 X'Pert HighScore Plus 分析,钝化使用后的材料形成了 $\text{Ca}_{2.5}\text{Pb}_{7.5}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 、 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 和 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 化合物,推测可能是 PBGC-HAP/C 材料中的部分羟基磷灰石溶于土壤溶液发生了反应,同时铅离子取代了部分钙的位置,形成新的钙磷铅化合物,造成了羟基磷灰石的主峰强度的降低^[20],因此向土壤中施加 PBGC-HAP/C 后,不仅可以直接通过吸附或络合作用,还可以间接通过改变土壤的理化特性来达到降低铅在土壤中的径向迁移性和生物可利用性^[21]. PBGC-HAP/C 保留了桉树遗态结构,具有较大的孔径和比表面积,能够提供大量的附着点位^[22],有利于钝化的进行;其次桉树炭本身含有大量的有机官能团,加之负载羟基磷灰石,进入土壤后大量的官能团表面与外界发生强氧化反应,这些含氧基团含有孤对电子(或 π 键),而 $\text{Pb}(\text{II})$ 可提供空的价电子轨道,两者配合形成稳定的铅络合物^[23,24]. 并且改性后的 PBGC-HAP/C 呈电负性,钝化剂加入土壤后使土壤的负电荷增加,而 $\text{Pb}(\text{II})$ 的离子在土壤中以阳离子形式存在,产生静电吸附从而钝化土壤中的铅. 同时羟基磷灰石在溶解的过程中消耗了大量的 H^+ ,因此 HAP 在酸性或中性的土壤中能较好地与弱酸可溶态铅和可交换态的铅生成难溶羟基磷酸铅,从而降低了土壤中铅的移动性和生物有效性,达到钝化土壤中铅的目的. 由此可以推断 PBGC-HAP/C 新型钝化剂对 Pb 的固定主要是通过化学作用实现.

3.2.2 傅里叶变换红外吸收光谱分析

对使用前后的材料进行红外光谱对比分析,如图 9 所示,发现使用后的 PBGC-HAP/C 在

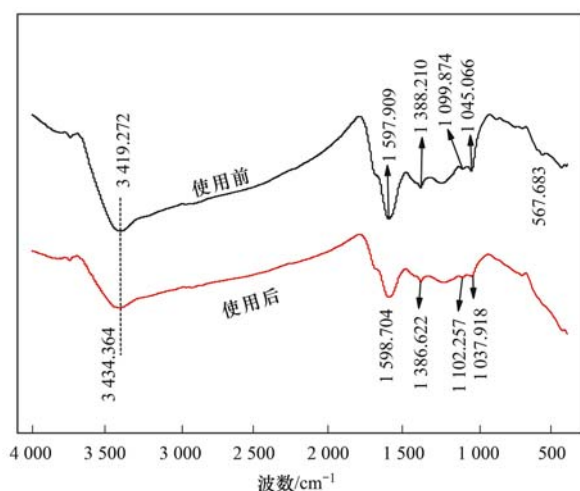


图9 PBGC-HAP/C 使用前后前后的 FT-IR 图

Fig. 9 FT-IR diagrams of PBGC-HAP/C before and after use

3 434.364、1 598.704和1 386.622 cm^{-1} 等处的吸收峰均出现了不同程度的偏移,说明钝化过程中—OH (3 434.364 cm^{-1}) 与—COOH (1 598.704 cm^{-1} 和 1 386.622 cm^{-1}) 参与了钝化修复过程,在3 434.364 cm^{-1} 处还出现减弱现象,这很有可能是由于Pb(II) 占据了一OH 部分的位置,—OH 中的氢键作用力减弱,可推测离子交换和配体络合极有可能存在于钝化修复过程,在1 02.257 cm^{-1} 和1 037.918 cm^{-1} 处 PO_4^{3-} 的P—O 和P=O键不对称伸缩振动峰出现减弱,567.683 cm^{-1} 处 PO_4^{3-} 面内弯曲振动峰消失,表明 H_2PO_4^- 和 PO_3^{4-} 参与了钝化修复过程. PBGC-HAP/C 具有大量的碱性官能团,通过提高土壤 pH 值促使钝化^[25],当 $3 < \text{pH} < 7$ 时,稳定率呈现正值,且逐渐上升,可见处于弱酸条件下的土壤, H^+ 主要影响的不再是土壤胶体,而是 PBGC-HAP/C 新型钝化剂. 钝化材料为桉树炭和 HAP 复合而成,因此土壤溶液中存在化学平衡, H^+ 存在使得两平衡向右移动, PBGC-HAP/C 表面基团主要以 =P—OH 和 =Ca—OH_2^+ 为主,使得钝化剂带负电,阻碍 Pb(II) 吸附,但是这种作用随着 pH 升高逐渐减弱,钝化稳定率逐渐上升;当 $7 < \text{pH} < 8$ 时, OH^- 逐渐增多,静电吸引加强,碱性的环境有利于 Pb(II) 钝化;当 $\text{pH} > 8$ 时, OH^- 达到一定浓度, Pb(OH)_2 沉淀产生,进一步固定土壤中的铅. 可见 pH 影响着钝化过程中的离子交换、络合作用、溶解作用和沉淀反应等化学反应的进行^[26],进而决定钝化效果的优劣.

4 结论

(1) 当铅的含量为 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、投加比为 5%、含水率为 25%、土壤 pH 为 8、材料粒径小于 100 目的条件下 PBGC-HAP/C 对铅的稳定率达到了

89.19%.

(2) 含水率的增加有利于钝化效果提升,但当含水率大于 25% 后对铅的贡献效果不大.

(3) pH 对钝化有较大的影响,随 pH 升高,钝化效果明显呈上升趋势,处于碱性环境钝化率可以达到 99% 以上.

(4) 随着钝化剂的加入,弱酸可溶态铅含量下降,残渣态铅却上升,而可氧化态和可还原态铅无明显变化,钝化后的土壤微观形态均发生了变化, PBGC-HAP/C 在一定程度通过改变土壤颗粒的形状来阻隔重金属铅的浸出.

(5) PBGC-HAP/C 对铅的钝化作用主要通过直接作用和间接作用,直接作用包括物理吸附作用、化学配合作用、静电作用、离子交换和沉淀作用,而间接作用主要通过提升 pH 值来增强钝化效应.

参考文献:

- [1] 宋波, 曾炜铨, 陆素芬, 等. 含磷材料在铅污染土壤修复中的应用[J]. 环境工程学报, 2015, 9(12): 5649-5658.
Song B, Zeng W Q, Lu S F, et al. Application of phosphorus materials in remediation of lead-contaminated soil[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(12): 5649-5658.
- [2] 高永强, 马燕. 铅对人体的危害[J]. 内蒙古环境科学, 2007, 19(3): 115-117.
Gao Y Q, Ma Y. The harms of Pb on human body[J]. Inner Mongolian Environmental Sciences, 2007, 19(3): 115-117.
- [3] 邢英, 张永航, 韦万丽, 等. 生物炭钝化修复镉、铅、铜和砷污染土壤的研究进展[J]. 贵州农业科学, 2015, 43(7): 193-197, 201.
Xing Y, Zhang Y H, Wei W L, et al. Research progress of using biochar to stabilize cadmium, lead, copper and arsenic contaminated soil[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2015, 43(7): 193-197, 201.
- [4] Yang J, Mosby D. Field assessment of treatment efficacy by three methods of phosphoric acid application in lead-contaminated urban soil[J]. Science of the Total Environment, 2006, 366(1): 136-142.
- [5] 孟莉蓉, 余浩丹, 杨婷婷, 等. 2 种生物炭对 Pb、Cd 污染土壤的修复效果[J]. 江苏农业学报, 2018, 34(4): 835-841.
Meng L R, Yue H D, Yang T T, et al. Immobilization of two biochars to Pb, Cd in contaminated soils[J]. Jiangsu Journal of Agricultural Sciences, 2018, 34(4): 835-841.
- [6] 黄国勤, 赵其国. 广西桉树种植的历史、现状、生态问题及应对策略[J]. 生态学报, 2014, 34(18): 5142-5152.
Huang G Q, Zhao Q G. The history, status quo, ecological problems and countermeasures of Eucalyptus plantations in Guangxi[J]. Acta Ecologica Sinica, 2014, 34(18): 5142-5152.
- [7] Jurskis V. Eucalypt decline in Australia, and a general concept of tree decline and dieback [J]. Forest Ecology and Management, 2005, 215(1-3): 1-20.
- [8] Yu J X, Tong M, Sun X M, et al. Enhanced and selective adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} by EDTAD-modified biomass of baker's yeast[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(7): 2588-2593.
- [9] 邹红. 镁掺杂改性羟基磷灰石的制备及其对重金属吸附行为

- 的研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2017.
- Zou H. Preparation of magnesium doped hydroxyapatite and their adsorption of heavy metals ion[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2017.
- [10] 李超, 朱宗强, 曹爽, 等. 桉树遗态结构 HAP/C 复合材料对水中 Cu(II) 的吸附特征[J]. 环境科学, 2017, **38**(3): 1074-1083.
- Li C, Zhu Z Q, Cao S, *et al.* Adsorption characteristics of copper in water by the porous biomorph-genetic composite of HAP/C with eucalyptus wood template [J]. Environmental Science, 2017, **38**(3): 1074-1083.
- [11] 王宇霞, 郝秀珍, 苏玉红, 等. 不同钝化剂对 Cu、Cr 和 Ni 复合污染土壤的修复研究[J]. 土壤, 2016, **48**(1): 123-130.
- Wang Y X, Hao X Z, Su Y H, *et al.* Remediation of heavy metal contaminated soil with different amendments [J]. Soils, 2016, **48**(1): 123-130.
- [12] 张金利, 张林林. 重金属 Pb(II) 在黏土上吸附特性研究[J]. 岩土工程学报, 2012, **34**(9): 1584-1589.
- Zhang J L, Zhang L L. Adsorption behaviors of heavy metal Pb(II) on clay [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2012, **34**(9): 1584-1589.
- [13] 黎大荣, 吴丽香, 宁晓君, 等. 不同钝化剂对土壤有效态铅和镉含量的影响[J]. 环境保护科学, 2013, **39**(3): 46-49.
- Li D R, Wu L X, Ning X J, *et al.* Effects of different passivating agents on contents of available lead and cadmium in soil [J]. Environmental Protection Science, 2013, **39**(3): 46-49.
- [14] 曾燕君, 周志军, 赵秋香. 蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制[J]. 环境科学, 2015, **36**(6): 2314-2319.
- Zeng Y J, Zhou Z J, Zhao Q X. Mechanism study of the Smectite-OR-SH compound for reducing cadmium uptake by plants in contaminated soils [J]. Environmental Science, 2015, **36**(6): 2314-2319.
- [15] 安梅, 董丽, 张磊, 等. 不同种类生物炭对土壤重金属镉铅形态分布的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(5): 892-898.
- An M, Dong L, Zhang L, *et al.* Influence of different kinds of biochar on Cd and Pb forms in soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(5): 892-898.
- [16] 陈杰, 张晶, 王鑫, 等. 不同物料对污染土壤中铅的钝化[J]. 农业环境科学学报, 2015, **34**(9): 1674-1678.
- Cheng J, Zhang J, Wang X, *et al.* Immobilization of soil Pb by different amendments [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, **34**(9): 1674-1678.
- [17] 钱翌, 褚兴飞. 纳米羟基磷灰石修复镉铅污染土壤的效果评价[J]. 环境科学与技术, 2011, **34**(11): 176-179.
- Qian Y, Chu X F. Effect assessment of nano-particle hydroxyapatite for remediation of Cd and Pb contaminated soil [J]. Environmental Science Technology, 2011, **34**(11): 176-179.
- [18] Zhao Q Y, Li X M, Yang Q, *et al.* Passivation of simulated Pb- and Cd-contaminated soil by applying combined treatment of phosphate, humic acid, and fly ash [J]. Environmental Science, 2018, **39**(1): 389-398.
- [19] Ge Z G, Baguenard S, Lim L Y, *et al.* Hydroxyapatite-chitin materials as potential tissue engineered bone substitutes [J]. Biomaterials. 2004, **25**(6): 1049-1058.
- [20] 陈杰, 宋靖珂, 张晶, 等. 不同钝化剂对铜污染土壤原位钝化修复[J]. 土壤, 2016, **48**(4): 742-747.
- Cheng J, Zhang J K, Wang X, *et al.* In-situ-immobilization by different passivators in copper contaminated soils [J]. Soils, 2016, **48**(4): 742-747.
- [21] 李丽明, 丁玲, 姚琨, 等. 胡敏素钝化修复重金属 Cu(II)、Pb(II) 污染土壤[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(6): 3275-3280.
- Li L M, Ding L, Yao K, *et al.* Remediation of heavy metal Cu(II), Pb(II) contaminated soils using Humin [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(6): 3275-3280.
- [22] 刘阳, 朱宗强, 朱义年, 等. 桉树遗态 Fe/C 复合材料对水中磷的动态吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2018, **32**(2): 137-148.
- Li Y, Zhu Z Q, Zhu Y N, *et al.* Studies on the dynamic adsorption of P(V) in aqueous solution using the porous biomorph-genetic Fe/C composites with eucalyptus templates [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2018, **32**(2): 137-148.
- [23] 李丽明. 改性胡敏素钝化修复重金属污染土壤的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2015.
- Li L M. Effect of immobilization of heavy metal contaminated soil using modified humin [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2015.
- [24] 陈再明, 方远, 徐义亮, 等. 水稻秸秆生物炭对重金属 Pb²⁺ 的吸附作用及影响因素[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(4): 769-776.
- Chen Z M, Fang Y, Xu Y L, *et al.* Adsorption of Pb²⁺ by rice straw derived-biochar and its influential factors [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, **32**(4): 769-776.
- [25] 陈杰, 张晶, 宋靖珂, 等. 草木灰对单一与复合污染土壤中铜、铅和铬的钝化[J]. 西南农业学报, 2016, **29**(8): 1947-1951.
- Cheng J, Zhang J, Song J K, *et al.* Immobilization of heavy metals in single and multiple contaminated soils with plant ash [J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2016, **29**(8): 1947-1951.
- [26] 杨兰, 李冰, 王昌全, 等. 改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土壤钝化效应[J]. 环境科学, 2016, **37**(9): 3562-3574.
- Yang L, Li B, Wang C Q, *et al.* Effect of modified biochars on soil cadmium stabilization in paddy soil suffered from original or exogenous contamination [J]. Environmental Science, 2016, **37**(9): 3562-3574.

CONTENTS

Evolution of the Distribution of PM _{2.5} Concentration in the Yangtze River Economic Belt and Its Influencing Factors	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, CAO Jun-ji, <i>et al.</i>	(1013)
Chemical Characteristics and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in Atmosphere Aerosols over the East China Sea Island During Winter and Summer	FANG Yan, CAO Fang, FAN Mei-yi, <i>et al.</i>	(1025)
Analysis of Chemical Components and Sources of PM _{2.5} During Autumn and Winter in Yangquan City	WANG Cheng, YAN Yu-long, XIE Kai, <i>et al.</i>	(1036)
Chemical Compositions and Sources of <i>n</i> -Alkanes and Saccharides in PM _{2.5} from Taian City During the Summer	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, YANG Qian-cai, <i>et al.</i>	(1045)
Physical and Chemical Characteristics of Atmospheric Particles in Autumn in Mt. Huangshan	BIAN Yi-shu, YIN Yan, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(1056)
Characteristics of Aerosol Optical Depth in the Urban Area of Beibei and Its Correlation with Particle Concentration	ZENG Wei, HAO Qing-ju, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1067)
Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industries in Zibo	WANG Yu-yan, WANG Xiu-yan, DU Miao, <i>et al.</i>	(1078)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of Atmospheric VOCs in Ezhou City	FU Yu-meng, YANG Hong-gang, LU Min-yu, <i>et al.</i>	(1085)
Producing Coefficients and Emission Coefficients of Volatile Organic Compounds from the Automobile Manufacturing Industry in Zhejiang Province	TENG Fu-hua, YANG Zhong-ping, DONG Shi-bi, <i>et al.</i>	(1093)
Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds Emission from the Metal Packaging Industry Based on Analysis of Process	WANG Di, NIE Lei, ZHAO Wen-juan, <i>et al.</i>	(1099)
Profile Characteristics of VOCs from Wood and Economic Crop Burning	NIU Zhen-zhen, KONG Shao-fei, YAN Qin, <i>et al.</i>	(1107)
Accounting Methods of VOCs Emission Associated with Production Processes in a Fine Chemical Industrial Park	YE Han-yun, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun	(1116)
HONO Observation and Assessment of the Effects of Atmospheric Oxidation Capacity in Changzhou During the Springtime of 2017	SHI Xiao-wen, GE Yi-feng, ZHANG Yu-chan, <i>et al.</i>	(1123)
Analysis of Activity and Its Emissions Trend for Construction Equipment in China	PANG Kai-li, ZHANG Kai-shan, MA Shuai, <i>et al.</i>	(1132)
Air Pollutant Emission Inventory from LTO Cycles of Aircraft in the Beijing-Tianjin-Hebei Airport Group, China	HAN Bo, KONG Wei-kai, YAO Ting-wei, <i>et al.</i>	(1143)
Particle Size Distribution of PM Emission from In-use Gasoline and Diesel Vehicles	WANG Rui-ning, HU Qing-yao, REN Hong-juan, <i>et al.</i>	(1151)
Impact of Parameterization on the Estimation of Ammonia Emissions: A Case Study over the Yangtze River Delta	ZHANG Qi, HUANG Ling, YIN Si-jia, <i>et al.</i>	(1158)
Characteristics and Source Apportionment of Dustfall Pollution in the Coal Mine Area and Surrounding Areas of Wuhai City in Spring	WU Hong-xuan, SHI Chang-qing, ZHANG Yan, <i>et al.</i>	(1167)
Variations of Stable Oxygen and Deuterium Isotopes in River and Lake Waters During Flooding Season Along the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River Regions	LI Jing, WU Hua-wu, ZHOU Yong-qiang, <i>et al.</i>	(1176)
Water Sources and Factors Controlling Hydro-chemical Compositions in the Yiluo River Basin	LIU Song-tao, ZHANG Dong, LI Yu-hong, <i>et al.</i>	(1184)
Chemical Evolution of Groundwater in the Tacheng Basin of Xinjiang in the Process of Urbanization	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i>	(1197)
Remote Sensing Monitoring on Spatial Differentiation of Suspended Sediment Concentration in a River-Lake System Based on Sentinel-2 MSI Imaging: A Case for Shengjin Lake and Connected Yangtze River Section in Anhui Province	WANG Hang-hang, WANG Jie, CUI Yu-huan	(1207)
CDOM Optical Characteristics and Related Environmental Factors of High-turbidity Waters on the Loess Plateau	LIANG Xiao-wen, SHAO Tian-tian, WANG Tao	(1217)
Effects of Artificial Destratification and Induced-natural Mixing on Water Quality Improvement in a Drinking Water Reservoir	WEN Cheng-cheng, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i>	(1227)
Effect of Filter Speed and Water Quality on Ammonia Removal in Groundwater Containing Iron, Manganese, and Ammonia at Low Temperature	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i>	(1236)
Long-term Variation Characteristics of Zooplankton Community Structure in Meiliang Bay, Lake Taihu	YANG Jia, ZHOU Jian, QIN Bo-qiang, <i>et al.</i>	(1246)
Community of Benthic Diatoms and Their Relationship with Aquatic Environmental Factors in the Tangwang River, China	XUE Hao, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i>	(1256)
Succession Characteristics and Water Quality Responsiveness Evaluation of FG and MBFG in Yanlong Lake Water Source Ecological Purification System	WANG Lian, LI Xuan, MA Wei-xing, <i>et al.</i>	(1265)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output and Loss Flux in the Shipanqiu Watershed, Three Gorges Reservoir Area	CHEN Shi-qi, LONG Yi, YAN Dong-chun, <i>et al.</i>	(1276)
Effect of Optimized Fertilization and Biochar Application on Phosphorus Loss in Purple Soil Sloping Farmland	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i>	(1286)
Use of Iron-modified Calcite as an Active Capping Material to Control Phosphorus Release from Sediments in Surface Water Bodies	BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(1296)
Preparation of Tea Waste Biochar and Its Application in Tetracycline Removal from Aqueous Solution	FAN Shi-suo, LIU Wen-pu, WANG Jing-tao, <i>et al.</i>	(1308)
Adsorption Characteristics of Sulfamethazine on Three Typical Porous High-temperature Modified Solid Waste Materials	WANG Jing, ZHU Xiao-li, HAN Zi-yu, <i>et al.</i>	(1319)
Sorption of Polybrominated Diphenyl Ethers by Virgin and Aged Microplastics	XU Peng-cheng, GUO Jian, MA Dong, <i>et al.</i>	(1329)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Ruxi Tributary of the Three Gorges Reservoir	FANG Zhi-qing, WANG Yong-min, WANG Xun, <i>et al.</i>	(1338)
Distribution and Risk Assessment of OCPs in Surface Water, Sediments, and Fish from Lake Gucheng and Inflow and Outflow Rivers	KAN Ke-cong, GU Xiao-hong, LI Hong-min, <i>et al.</i>	(1346)
Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Hengshui Lake	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LÜ Yi-fan, <i>et al.</i>	(1357)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Organophosphate Esters in Beijing Municipal Wastewater Treatment Plant and the Receiving Water	ZHANG Zhen-fei, LÜ Jia-pei, PEI Ying-ying, <i>et al.</i>	(1368)
Advanced Nitrogen Removal Characteristics of Low Carbon Source Municipal Wastewater Treatment via Partial-denitrification Coupled with ANAMMOX	MA Bin, XU Xin-xin, GAO Mao-hong, <i>et al.</i>	(1377)
Stable Nitrite Accumulation and Phosphorus Removal from High-nitrate and Municipal Wastewaters in a Combined Process of Partial Denitrification and Denitrifying Phosphorus Removal (PD-DPR)	WANG Qiu-ying, YU De-shuang, ZHAO Ji, <i>et al.</i>	(1384)
Start-up of CANON Process and Short-cut Nitrification in a Pilot-scale MBBR Reactor	FU Kun-ming, YANG Zong-yue, LIAO Min-hui, <i>et al.</i>	(1393)
Influence of Antibiotics on the Denitrification Process of Antibiotic Resistant Denitrifying Bacteria and the Analysis of Microbial Community Structure	DAI Sha, LI Peng, PENG Wu-qing, <i>et al.</i>	(1401)
Aerobic Granular Sludge System with Multiple Influent-Aeration Operation Strategy	ZHANG Jie, WANG Yu-ying, LI Dong, <i>et al.</i>	(1409)
Effect of Alkaline Sludge Fermentation Products on the Nitrification Process and Performance	QIU Sheng-jie, LIU Jin-jin, LI Xi-yao, <i>et al.</i>	(1418)
Effect of Sulfate on the Migration and Transformation of Methylmercury in Advanced Anaerobic Digestion of Sludge	HE Xiang-lin, LIU Ji-bao, YIN Yong-guang, <i>et al.</i>	(1425)
Spatial-temporal Variation and Source Change of Heavy Metals in the Cropland Soil in the Industrial City	LI Yan-ling, LU Yi-fu, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i>	(1432)
Assessment and Spatial Characteristics Analysis of Human Health Risk of Heavy Metals in Cultivated Soil	JI Chao, HOU Da-wei, LI Fa-zhi, <i>et al.</i>	(1440)
Microbial Diversity and Physicochemical Properties of Rhizosphere Microenvironment in Saline-alkali Soils of the Yellow River Delta	ZHAO Jiao, XIE Hui-jun, ZHANG Jian	(1449)
Effects of Different Land Use Types on the Molecular Ecological Network of Soil Bacteria	LI Bing, LI Yu-shuang, WEI Jian-bing, <i>et al.</i>	(1456)
Responses of Soil Organic Carbon Fractions to Land Use Types in Hilly Red Soil Regions, China	ZHANG Xiao-fang, ZHENG Sheng-meng, XIA Yin-hang, <i>et al.</i>	(1466)
Effect of Organic Fertilizer and Inorganic Fertilizer Application on N ₂ O Emissions from Fluvio-aquic Soil in the North China Plain	SUN He-yang, WAN Zhong-mei, LIU De-yan, <i>et al.</i>	(1474)
Characteristics of Heavy Metal Absorption by Winter Wheat and Its Quantitative Relationship with Influencing Factors	WANG Yi-wen, RUI Yu-kui, LI Zhong-yang, <i>et al.</i>	(1482)
Effect of Calcium Magnesium Phosphate on Remediation Paddy Soil Contaminated with Cadmium Using Lime and Sepiolite	YAN De-mei, GUO Zhao-hui, HUANG Feng-lian, <i>et al.</i>	(1491)
Passivation and Remediation Effects and Mechanisms of Plant Residual Modified Materials on Lead-Contaminated Soils	FANG Ya-li, ZHU Zong-qiang, ZHAO Ning-ning, <i>et al.</i>	(1498)
Effects of Exogenous Spermidine on Seed Germination and As Uptake and Accumulation of Rice Under As ⁵⁺ Stress	LIU Shu-jin, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i>	(1505)