

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.12
第41卷 第12期

目次(卷终)

我国地级及以上城市臭氧污染来源及控制区划分	闫慧, 张维, 侯墨, 李银松, 高平, 夏青, 孟晓艳, 范丽雅, 叶代启 (5215)
2015~2018年我国PM _{2.5} 健康损害价值的动态评估	李惠娟, 周德群, 魏永杰 (5225)
2011~2017年中国PM _{2.5} 多尺度时空分异特征分析	杨文涛, 谯鹏, 刘贤赵, 雷雨亮 (5236)
关中地区PM _{2.5} 时空演化及人口暴露风险	黄晓军, 祁明月, 李艳雨, 王森, 黄馨 (5245)
中原城市冬季两次重污染形成机制及来源	贾佳, 丛怡, 高清敏, 王玲玲, 杨静静, 张国辉 (5256)
西北工业城市冬季PM _{2.5} 污染特征及理化性质	杨燕萍, 陈强, 王莉娜, 杨丽丽 (5267)
基于PMF模型的PM _{2.5} 中金属元素污染及来源的区域特征分析	邓林俐, 张凯山, 殷子渊, 李欣悦, 武文琪, 向铎鹏 (5276)
重庆主城区降尘中重金属污染特征及评价	张夏, 刘斌, 肖柏林, 王佳, 万达 (5288)
鄂尔多斯市夏秋季气溶胶新粒子生成过程影响因素分析	孔祥晨, 王红磊, 张连霞, 呼群, 李瑞峰, 许彩琴 (5295)
杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性	景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 王倩, 彭亚荣, 李英杰, 王红丽 (5306)
成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王波, 李英杰, 王成辉, 刘政, 钱骏 (5316)
石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析	王帅, 崔建升, 冯亚平, 刘大喜, 陈静, 田亮, 冯超, 王梦璇, 王学臣, 王婷婷 (5325)
厦门市工业源VOCs排放清单及控制对策分析	吴冬阳, 庄马展, 吴艳聪, 金磊, 吴义诚, 高攀峰, 刘建福, 金月正, 潘亚雷, 傅海燕 (5336)
建筑胶黏剂使用VOCs排放系数与排放清单	梁小明, 孙西勃, 苏燕花, 黄礼海, 陈锋, 任璐, 卢清, 赖君怡, 陈朋龙, 陈来国 (5345)
我国西北工业城市大气多氯联苯来源及健康风险	毛潇萱, 李子璇, 宋世杰, 章晓冬, 高宏, 李春新, 黄韬, 马建民 (5352)
基于广州塔观测的城市近地面甲醛垂直分布特征	黄山, 裴成磊, 张莹, 宋奇聪, 齐吉朋, 赵一鸣, 王鸣, 邵敏 (5362)
新水沙条件下长江中下游干流水体总磷时空变化分析	卓海华, 姜保峰, 吴云丽, 王瑞琳, 陈杰, 兰静 (5371)
三峡库区汉丰湖水体氮磷及化学计量比季节变化特征	钱田, 黄祺, 何丙辉, 李天阳, 刘淑婧, 付适, 曾荣昌, 向可翠 (5381)
衡水湖沉积物营养盐形态分布特征及污染评价	张嘉雯, 魏健, 刘利, 王俭, 朱元荣, 段亮 (5389)
宜兴市横山水库底泥内源污染及释放特征	崔会芳, 陈淑云, 杨春晖, 唐婉莹, 殷鹏, 尹洪斌 (5400)
梅江流域清凉山水库沉积物重金属污染、生态风险评价及来源解析	江涛, 林伟稳, 曹英杰, 黎坤, 翟映雪, 李睿, 陈建耀 (5410)
汉江流域金水河与淇河潜在硝化速率及硝化功能基因的影响因子	赵彬洁, 王旭, 张健, 谭香, 何睿, 周全, 史航, 张全发 (5419)
山东省滨海旅游度假区水体环境典型全氟化合物污染特征及潜在生态风险	王世亮, 曹雪稚 (5428)
太湖重点区域多介质水体中有机磷酸酯的分布特征及来源解析	吕佳佩, 张振飞, 刘杨, 张恒, 王春英, 罗莹, 郭昌胜, 徐建 (5438)
岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评价	叶凯, 孙玉川, 贾亚男, 朱琳跃, 徐昕 (5448)
澜沧江硅藻的地理分布模式与关键驱动因素	孙胜浩, 陈娟, 王沛芳, 王超, 王洵, 苗令占, 刘胜, 袁秋生 (5458)
白洋淀优势鱼类中喹诺酮类抗生素的生物累积特征及其与环境因子相关性	申立娜, 付雨, 张璐璐, 秦珊, 剧泽佳, 姚波, 崔建升 (5470)
生物炭粒径对负载MgO生物炭吸附水体中磷的影响	王鹏飞, 甄蒙蒙, 储昭升, 崔冠楠 (5480)
Bi ₂ MoO ₆ /Bi ₂ S ₃ 异质结光催化降解四环素-铜复合物	黄文鑫, 魏虎, 蒋彩云, 王玉萍 (5488)
超滤膜负载UiO-66@Fe ₃ O ₄ @UiO-66强化PPCPs去除和膜污染控制	尹越, 吴道文, 孙梦瑶, 吕路, 张炜铭 (5500)
低温季节水平潜流和垂直潜流人工湿地尾水深度处理中试	廖雪珂, 严晗璐, 王智源, 陈诚, 何东, 吴月龙, 陈求稳 (5509)
盐度渐增对水解微生物群落结构与功能的影响	高京, 张少华, 王锐, 金鹏康 (5518)
限NH ₄ ⁺ 和限NO ₂ ⁻ 厌氧氨氧化系统的运行特性及微生物种群特征	宋家俊, 朱明奕, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良 (5527)
厌氧氨氧化菌富集培养过程微生物群落结构及多样性	闫冰, 夏嵩, 桂双林, 付嘉琦, 吴九九, 熊继海, 魏源送 (5535)
二价铁活化过氧化钙提高剩余活性污泥的脱水性能	毕薇薇, 阮书瑜, 陈昊傲啸, 梁方艺, 陈智文, 谢松儒, 唐晶, 邓靖 (5544)
中国北方某城市绿地土壤重金属空间分布特征、污染评价及来源解析	赵靓, 梁云平, 陈倩, 徐谦, 荆红卫 (5552)
我国南方水稻产地镉环境质量类别划分技术	窦韦强, 安毅, 秦莉, 林大松, 董明明 (5562)
晒在土壤-农作物系统中的分布特征及富硒土壤阈值	王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周皎, 何忠庠, 梁绍标, 董金秀, 苏黎明 (5571)
广东鼻咽癌高发区土壤-作物系统重金属迁移特征及健康风险评价	叶脉, 张景茹, 张路路, 李朝晖, 李兴远, 周永章 (5579)
胺鲜酯与螯合剂GLDA联合强化柳枝稷吸收积累镉效果	王正, 孙兆军, SAMEH Mohamed, 王珍, 何俊, 韩磊 (5589)
毛竹遗态Fe/C复合材料对As(V)污染土壤的钝化修复性能	赵宁宁, 何豪, 冯国杰, 朱宗强, 方雅莉, 李超, 朱义年, 张立浩 (5600)
大麦虫幼虫肠道菌群对聚苯乙烯泡沫塑料降解	杨莉, 刘颖, 高婕, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮 (5609)
1株耐油甲醛降解菌的分离鉴定及降解特性	韩茜, 王蓉蓉, 史纯珍 (5617)
铜尾矿白羊草叶际和根际细菌群落特征	贾彤, 姚玉珊, 王瑞宏 (5628)
生物炭施用对再生水灌溉空心菜根际微生物群落结构及多样性的影响	崔丙健, 崔二革, 胡超, 樊向阳, 高峰 (5636)
废弃物基水热炭改良对水稻产量及氮素吸收的影响	侯朋福, 薛利红, 冯彦房, 余嫻, 杨林章 (5648)
基于GIS和PMF模型的石嘴山市土壤多环芳烃空间分布及来源解析	夏子书, 王玉玉, 钟艳霞, 白一茹, 王幼奇, 杨帆, 李鸣骥 (5656)
氮肥和秸秆还田方式对麦玉轮作土壤N ₂ O排放的影响	许宏伟, 李娜, 冯永忠, 任广鑫, 谢呈辉, 吕宏菲, 马星霞, 郝嘉琪 (5668)
《环境科学》第41卷(2020年)总目录	(5677)
《环境科学》征订启事(5344) 《环境科学》征稿简则(5361) 信息(5287, 5499, 5508)	

毛竹遗态 Fe/C 复合材料对 As(V) 污染土壤的钝化修复性能

赵宁宁^{1,2}, 何豪^{2,3}, 冯国杰⁴, 朱宗强^{1,2,3*}, 方雅莉^{1,2}, 李超⁵, 朱义年^{1,2*}, 张立浩^{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. 自然资源部南方石山地区矿山地质环境修复工程技术创新中心, 南宁 530022; 4. 北京高能时代环境技术股份有限公司, 北京 100095; 5. 重庆市潼南区水资源保护利用中心, 重庆 402660)

摘要: 选择广西红壤为背景土壤, 以自制毛竹遗态 Fe/C 复合材料(PBGC-Fe/C)为钝化剂, 对As(V)污染土壤进行钝化修复, 结合扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)和红外光谱(FT-IR)的表征结果对钝化机制展开分析. 结果表明: PBGC-Fe/C能有效钝化修复高浓度As(V)污染土壤, 在投加比例为5%、含水量为25%和材料粒径为100目的条件下, PBGC-Fe/C对500 mg·kg⁻¹和1 000 mg·kg⁻¹ As(V)污染土壤的稳定率分别可达80.95%和73.49%; 毛竹炭遗态结构有吸附点位多的优势, 酸性条件有利于土壤中As(V)的钝化. PBGC-Fe/C不仅可吸附固定砷, 同时可促使砷的形态转向稳定化, 化学络合和离子交换在钝化修复过程中起主要作用.

关键词: 毛竹; Fe/C 复合材料; As(V); 钝化; 土壤

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)12-5600-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202004064

Remediation Performance via the Passivation of a Porous Biomorph Genetic Composite of α -Fe₂O₃/Fe₃O₄/C Using a Bamboo Template on As(V) Contaminated Soils

ZHAO Ning-ming^{1,2}, HE Hao^{2,3}, FENG Guo-jie⁴, ZHU Zong-qiang^{1,2,3*}, FANG Ya-li^{1,2}, LI Chao⁵, ZHU Yi-nian^{1,2*}, ZHANG Li-hao^{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. Technical Innovation Center of Mine Geological Environmental Restoration Engineering in Southern Karst Area, Ministry of Natural Resources, Nanning 530022, China; 4. Beijing GeoEnviron Engineering & Technology, Inc., Beijing 100095, China; 5. Chongqing Tongnan District Water Resources Protection and Utilization Center, Chongqing 402660, China)

Abstract: Red soil from Guangxi, China was selected as the background soil, and a porous biomorphic genetic composite of α -Fe₂O₃/Fe₃O₄/C comprising a bamboo template (PBGC-Fe/C) was used as a passivator to remediate As(V) contaminated soils. The performance of PBGC-Fe/C was characterized by Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results showed that PBGC-Fe/C could improve the passivation effect of As(V) from the contaminated soils compared with a single passivation material. Under the conditions of a 5% dose addition, 25% water content, and particle size of 100 mesh, the stability rates of PBGC-Fe/C on As(V) contaminated soils with different concentrations of 500 mg·kg⁻¹ and 1 000 mg·kg⁻¹ could reach 80.95% and 73.49%, respectively. The porous biomorphic genetic composite of bamboo charcoal provided a large number of adsorption sites for As(V), and the acidity of the soil was favorable for the remediation of As(V) via passivation. Moreover, PBGC-Fe/C could not only adsorb and fix As(V), but also promoted the stabilization of As species. Chemical complexation and ion exchange played major roles in this passivation process.

Key words: bamboo; α -Fe₂O₃/Fe₃O₄/C composite; As(V); passivation; soil

砷(As)是一种致癌的类重金属, 2014年全世界砷的年产量估计为45 000 t, 其中一半以上来自中国. 矿山开采与冶炼、含砷化学制品及农药的使用均可造成土壤砷污染^[1], 有研究表明我国华南和东北地区的砷污染水平高于其他地区^[2], 砷在土壤中的存在形态影响着它的毒性、迁移转化性和生物可利用性^[3], 进而影响其安全修复效果.

钝化修复技术是目前国内外常用的土壤砷污染修复技术之一, 因其操作简单、见效快和适合大面积

污染治理而被市场推崇^[4~6], 其技术关键在于制备

收稿日期: 2020-04-07; 修订日期: 2020-06-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21707024, 41763012, 51978118); 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: 赵宁宁(1995~), 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: 913144788@qq.com

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

安全和高效的钝化修复材料. 铁盐是目前应用较为广泛的钝化剂,其基本机制是通过水解产生铁氧化物或者零价铁被氧化所得的氢氧化物、水合氧化物对砷产生强烈的吸附作用^[7~9]. 然而,纯铁盐对高浓度砷污染土壤的钝化效果有限,且大量纯化学试剂修复土壤的环境友好性较差. 利用生物炭开展土壤修复被认为是环境友好性极好的方式之一^[10],毛竹遗态材料的力学性能因孔洞的连通性而具有非常明显的各向异性,以其为模板制备获得的材料更具有耐用性和大的比表面积,加之本身具有较多的含氧官能团^[11],使得以其为模板制备的材料与传统材料相比具有明显优势,能够对高浓度砷污染土壤进行安全高效修复.

本研究以广西盛产的毛竹为模板材料,改性制备植物遗态钝化修复材料 PBGC-Fe/C (porous biomorph genetic composite of α -Fe₂O₃/Fe₃O₄/C),

探讨其对As(V)的钝化特性及新材料施用于污染土壤后对重金属迁移性和毒性的影响,在一定程度上揭示 PBGC-Fe/C 对As(V)污染土壤的钝化机制.

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试干净红壤来自广西壮族自治区扶绥县矿区无污染背景土壤区(东经 107° 43' 65", 北纬 22°54'12"),属于壤质黏土,采样深度为 0 ~ 20 cm, As(V)的 TCLP 浸出浓度、CaCl₂ 提取浓度与总砷含量均为 0 mg·kg⁻¹,土壤的理化性质如表 1,对土壤进行外源As(V)污染,人工静态培养模拟污染土壤 15 d,期间保持 30% 左右的水分含量,自然风干后过 20 目筛备用,污染土壤中As(V)的含量分别为 510 mg·kg⁻¹和1 089 mg·kg⁻¹.

表 1 供试土壤的理化性质
Table 1 Physicochemical properties of the tested soil

参数	pH	碱解氮 /mg·kg ⁻¹	速效磷 /mg·kg ⁻¹	有机质 /g·kg ⁻¹	粗砂 (2.0 ~ 0.02 mm) /%	粉砂粒 (0.02 ~ 0.002 mm) /%	黏粒 (< 0.002 mm) /%
数值	4.69	96.83	13.35	29.26	45.72	20.15	31.09

毛竹遗态 Fe/C 复合材料 (PBGC-Fe/C) 制备方法^[12]:毛竹切块(30 mm × 10 mm × 3 mm)浸没在 5% 稀氨水中, 100℃ 条件下抽提预处理 6 h,洗净后 80℃ 条件下干燥 24 h. 在 1.2 mol·L⁻¹ 硝酸铁溶液(乙醇-超纯水溶解)中,水浴锅 60℃ 条件下静置 5 d(定期补充硝酸铁溶液,使前驱液浓度梯度上升,且始终使试材料处于浸没状态),然后于 80℃ 烘箱干燥 24 h,重复上述操作 3 次. 于马弗炉中 600℃ 焙烧 3 h. 磨碎,过筛,得到毛竹遗态 Fe/C 复合材料.

1.2 实验方法

在 100 mL 烧杯中分别加入 20.0 g 不同含 As(V)浓度的污染土壤,加入一定量的 PBGC-Fe/C 钝化材料(< 100 目),以 5.0 mL 超纯水调节含水率,均匀搅拌后,封上保鲜膜置于恒温恒湿箱中静态培养 15 d(25℃,湿度为 80%). 通过 CaCl₂ 和 TCLP 提取剂提取分析钝化后土壤中砷的剩余浓度,结合 XRD、SEM 和 FT-IR 的表征结果探索 PBGC-Fe/C 钝化材料对土壤中As(V)的钝化机制.

其中,选择土壤 As(V)浓度(500 mg·kg⁻¹ 和 1 000 mg·kg⁻¹)、钝化剂投加比例(除钝化剂投加比例影响实验,其余实验投加比例均为 5%) 0 ~ 10%、修复时间(0 ~ 40 d)、钝化剂粒径(> 20、20

~ 40、40 ~ 60、60 ~ 80、80 ~ 100 和 < 100 目),钝化剂种类(炭化毛竹、Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃ 粉末、PBGC-Fe/C 材料)、土壤含水率(15%、20%、25%、30%、35%、40%、45% 和 50%) 以及土壤 pH 值(2、3、4、5、6、7、8 和 9)为影响因素,对土壤钝化修复性能开展实验研究,最终实验结果为 3 次平行实验的均值.

1.3 样品测定方法

土壤 pH 值的测定方法采用 NY/T 1121.2-2006 《土壤 pH 的测定》^[13]; 土壤重金属有效态的测定采用 0.01 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 溶液提取测试; 土壤的毒性浸出试验(toxicity characteristic leaching procedure, TCLP),以 pH 值为 4.93 ± 0.05 的冰醋酸溶液作为提取剂; 土壤和材料样品中砷含量的测定^[14]:用 1 + 1 的王水水浴消解土壤溶液,原子荧光分光光度计(SA-20,北京吉天仪器有限公司)测定土样消解液中砷含量.

1.4 稳定率计算方法

土壤As(V)稳定率计算公式如下:

$$\eta = \frac{(c_0 - c) \times 100\%}{c_0}$$

式中,η 为 PBGC-Fe/C 对As(V)的稳定率(%); c₀ 和 c 分别为钝化前后土壤As(V)的 CaCl₂ 提取浓度(mg·L⁻¹).

2 结果与分析

2.1 PBGC-Fe/C 投加比例对土壤 As(V) 钝化过程的影响

随着 PBGC-Fe/C 投加比例的增加, 500 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 1 000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 污染土壤钝化效果均明显上升, TCLP 提取浓度逐渐减小 (图 1, 误差范围 3.56%~10.07%)。投加比例从 0% 增加到 10% 时, 钝化稳定率分别提升了 44.17% 和 45.67%, TCLP 提取浓度则由 0.49 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.88 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 减小到 0.10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.28 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。当钝化剂投加比例小于 1% 时, 钝化效率上升较快, 此后再增加钝化剂含量, 钝化稳定率上升和 TCLP 提取浓度减小的趋势逐渐放缓, 这可能是投加比例小于 1% 时, 钝化剂吸附可利用点位能得到充分利用, 而后增加钝化剂含量, 钝化剂由于互相聚集或重叠导致目标元素可接近的钝化剂表面扩散路径长度增加^[15], 处于固相中的钝化剂扩散运动速率较慢, 部分钝化剂的吸附点位未被充分利用, 降低了钝化剂的利用率, 500 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 污染土表现得更为明显。表明随着钝化剂的增加钝化稳定率和 TCLP 都将趋于平衡, 实验得出 5% 的投加比例, 具有较理想的稳定率, 且毒性浸出浓度也相对较低。

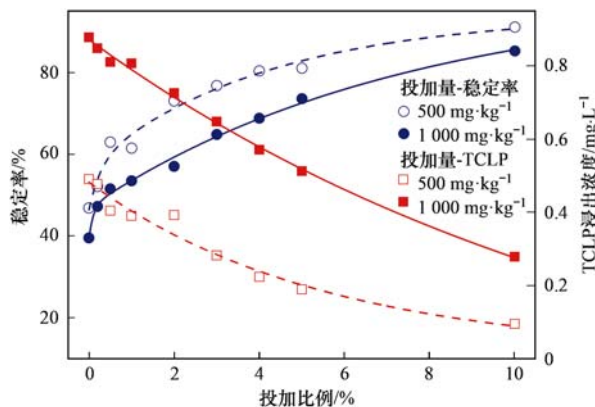


图 1 不同投加比例对 PBGC-Fe/C 钝化土壤 As(V) 影响

Fig. 1 Effects of different addition ratios on As(V) in soils passivated by PBGC-Fe/C

2.2 PBGC-Fe/C 钝化修复时间对土壤 As(V) 钝化过程的影响

在钝化初始阶段, PBGC-Fe/C 对浓度为 500 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 1 000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ As(V) 污染土钝化反应速率较快, 在 5 d 内稳定率即可以达到 77.39% 和 65.79%, 随后钝化速率逐渐减小, 钝化时间延长至 15 d 左右, 稳定率逐渐达到平衡状态, 此时两种浓度的土壤稳定率分别为 81.69% 和 72.69% (图 2, 误差范围 2.37%~8.11%)。在钝化初期, 钝化剂表面存在大量可利用的吸附点位, 竞争吸附不明显, 并

且反应初始阶段钝化所需克服的活化能小, 空间阻碍作用弱, 因此钝化速率较快, 随着钝化反应的进行, As(V) 目标元素随着水分子移动不断在钝化剂表面被聚集, 竞争吸附明显, 可利用的吸附点位数量减少及其活性降低, 吸附逐渐达到平衡^[16]。

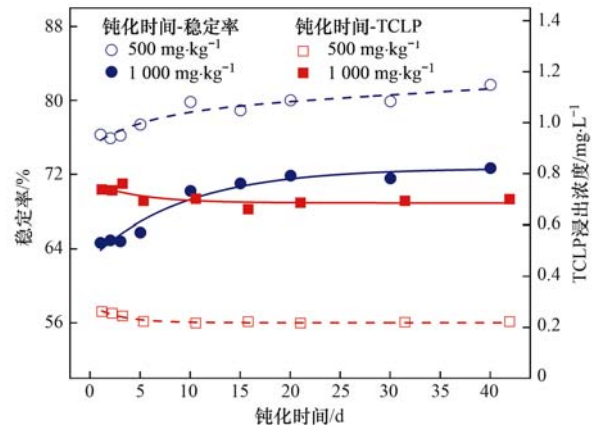


图 2 钝化修复时间对 PBGC-Fe/C 钝化土壤 As(V) 影响

Fig. 2 Effects of time on As(V) in soils passivated by PBGC-Fe/C

2.3 PBGC-Fe/C 粒径对土壤 As(V) 钝化过程的影响

500 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 1 000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 As(V) 污染土壤, 稳定率随着钝化剂粒径的减小而升高, TCLP 提取浓度随着钝化剂粒径的减小而降低 (图 3, 误差范围 5.31%~15.6%)。当粒径在小于 20 目条件下, 稳定效果较差, 这可能主要是因为块状的钝化剂与土壤的粒径大小 (<20 目) 相差较大, 钝化剂相对比表面积较小, 土壤颗粒与钝化剂接触不充分; 钝化剂的粒径在 >20 目条件下, 与土壤粒径大小相接近, 钝化剂能更好地分散在土壤中, 钝化剂能得到充分利用; 钝化剂在 20~100 目之间变化, 稳定率虽有上升, 但是较为平缓^[17]。

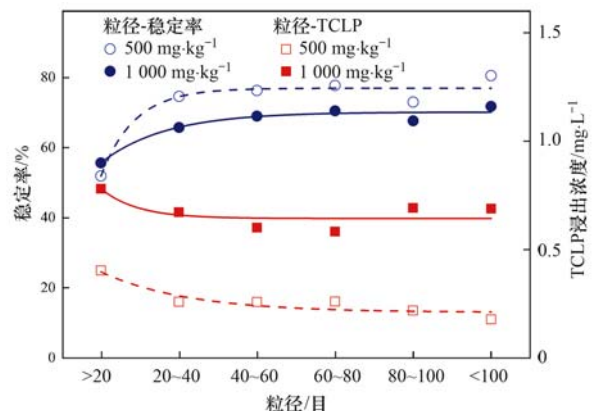


图 3 粒径大小对 PBGC-Fe/C 钝化土壤 As(V) 影响

Fig. 3 Effects of particle size on As(V) in PBGC-Fe/C passivated soils

2.4 PBGC-Fe/C 与不同钝化剂对土壤 As(V) 钝化效果的对比

相同的实验条件下, 用 PBGC-Fe/C 新型钝化

剂、炭化毛竹粉末、 Fe_3O_4 粉末和 Fe_2O_3 粉末对两种污染物含量的土壤进行钝化处理(图4)。稳定效果最好的钝化剂为 PBGC-Fe/C, 对两种含量的污染土壤稳定率分别达到 80.46% 和 71.73%, 而炭化毛竹粉末、 Fe_3O_4 粉末和 Fe_2O_3 粉末的稳定效果相近, 均在 50%~60%。毛竹本身为分级多孔材料, 主要成分为纤维素、木质素、半纤维素等天然聚合物, 含有大量的羟基^[18], 可用于提供固定砷的点位; Fe_3O_4 粉末和 Fe_2O_3 粉末结晶程度高, 在结晶良好的状态下, O 原子通过共用电子对与 Fe 原子结合, 形成稳定的四面体和八面体结构, 但与砷酸根、亚砷酸根结合的羟基基团—OH 较少, 限制了其对砷的吸附稳定; PBGC-Fe/C 新型钝化剂的主要成分为毛竹炭与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, 具有毛竹与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 各自的吸附优势, 两者协同钝化土壤中的砷, 从而表现出比毛竹或 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 更显著的钝化效果。综上所述, 对于土壤 As(V) 的钝化效果, 人工遗态转化工艺制备的新型钝化剂较单一钝化剂更具优势。

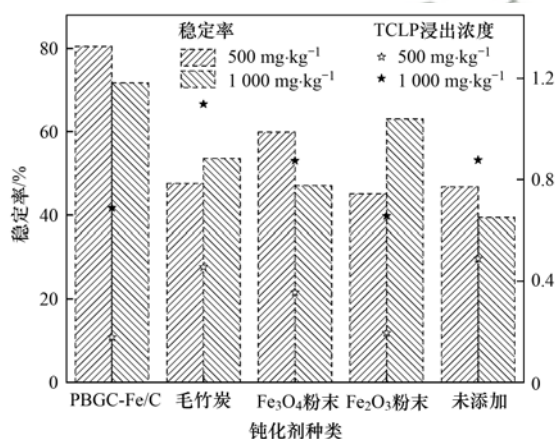


图4 不同钝化剂种类钝化土壤As(V)影响

Fig. 4 Effects of different passivation agents on As(V) in soils

2.5 土壤含水率及 pH 值对土壤 As(V) 钝化过程的影响

当土壤含水率在 15%~30% 时, 含水率的增加

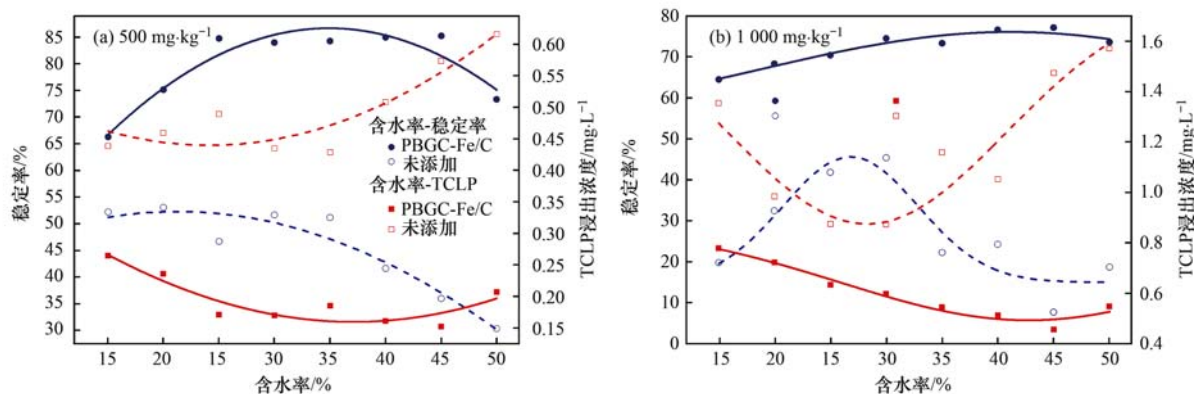


图5 土壤含水率对 PBGC-Fe/C 钝化土壤 As(V) 影响

Fig. 5 Effects of soil moisture content on As(V) in PBGC-Fe/C passivated soils

可提高 PBGC-Fe/C 对 As(V) 的钝化效果, 两种含量污染土壤的稳定率均上升, TCLP 浓度则均下降(图5, 误差范围 1.60%~5.35%)。适当增加土壤含水量, 有利于土壤搅拌均匀和钝化剂在土壤中扩散, 使 As(V) 与钝化剂充分接触, 促进 As(V) 的稳定率上升; 当含水量在 30%~40% 时, 钝化剂的稳定效果没有明显的变化, 表明此阶段含水量不是影响钝化剂钝化效果的主要因素; 当含水量大于 40% 时, 稳定效率呈下降趋势, 此时含水量较高, 淹水使整个土壤体系还原性增强, 主要以 As(III) 形式存在, As(III) 较 As(V) 毒性更强, 且易迁移, 因此难被钝化剂吸附稳定^[19]。在实际工程应用中, 适当增加土壤的含水量使之保持在 30% 左右可使钝化效果保持在较高的水平。

pH 控制土壤中砷的固定-释放和沉淀-溶解平衡等化学行为, 是影响砷有效态的一个重要因素^[20]。图6为 pH 2~10 范围内 PBGC-Fe/C 对两种 As(V) 含量污染土壤钝化效果, pH=2 时, As(V) 的稳定率约 99.84% (500 mg·kg⁻¹) 和 99.91% (1000 mg·kg⁻¹), 随着 pH 逐渐增大, 钝化剂对土壤中 As(V) 的稳定效果明显减弱(误差范围 2.13%~6.5%), 可见酸性条件下有利于 As(V) 的钝化。先前研究表明, 水溶液中 pH<2.0 时, As(V) 主要以 H_3AsO_4^- 形式存在; 2.0<pH<7.0 时, H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-} 为主要形态; pH>7.0 时, 以 HAsO_4^{2-} 形态为主^[21, 22]。因此, 在土壤溶液中砷也主要以阴离子形式存在。钝化剂 PBGC-Fe/C 中含有大量的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, 在土壤溶液中存在式(1)和式(2)化学平衡^[23], 当 pH 较低时, 使式(1)化学平衡向右移动, 易形成带正电的吸附点位 $\text{Fe}-\text{OH}_2^+$, 因此 pH 越低更易吸附砷酸根离子; 当 pH 升高, 土壤胶体所带正电荷减少, OH^- 较多, 式(1)化学平衡向右移动程度减弱, 式(2)化学平衡向右移动程度加强, 易形成带负电的吸附点位 $\text{Fe}-\text{O}^-$, 与砷酸根离子产生排

斥作用;同时,在较强的碱性下土壤结构会被破坏,导致土壤中的其他物质分解或溶解^[24],原已被土壤固定的砷溶出,导致PBGC-Fe/C对土壤砷稳定率

下降.

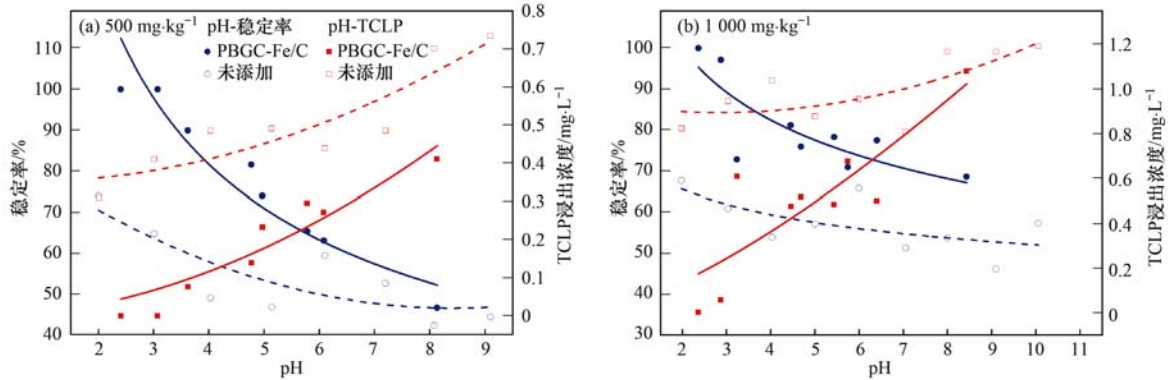
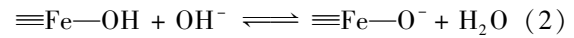
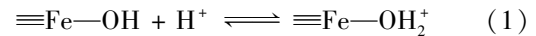


图 6 土壤 pH 对 PBGC-Fe/C 钝化土壤 As(V) 影响

Fig. 6 Effects of soil pH on As(V) in PBGC-Fe/C passivated soils

3 钝化修复机制分析

3.1 钝化后土壤中砷赋存形态变化

土壤中砷的毒性不仅与砷本身价态高低和其在土壤中的总量相关,还取决于土壤中砷的赋存形态^[25]. 因此用改进的 BCR 法^[26]对施加不同用量钝化剂的 As(V) 污染土进行砷的形态分析. 如图 7 所示,随着钝化剂投加比例由 0% 增加到 10%,弱酸可溶态砷和可还原态砷所占质量分数分别由 16.07% 和 21.21% 降低至 3.10% 和 10.66%;残渣态砷呈现相反趋势,砷所占质量分数由 60.88% 增加到 85.47%;可氧化态砷从 1.79% 下降至 0.78%. 弱酸可溶砷活性较高,易被生物吸收,污染地下水,危害性较大;残渣态砷与土壤结合紧密,处于闭蓄状态,不易释放,难被生物吸收和进入水体,危害性相对较低,向污染土壤中加入 PBGC-Fe/C 钝化剂,可

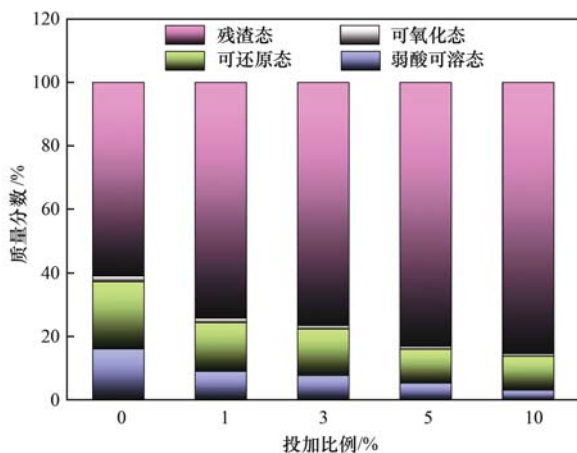


图 7 不同含量 PBGC-Fe/C 对土壤砷形态变化影响

Fig. 7 Effects of different PBGC-Fe/C contents on As morphology in soils

以有效地调控土壤砷的形态比例,使弱酸可溶态砷减少,残渣态砷增加. 相关研究表明砷的存在形态与土壤中 Al、Fe 和 Ca 的含量有关,砷被这些金属化合物吸附并发生共沉淀反应,且在强氧化性和适当的 pH 条件下,砷酸盐和钙会形成 CaHAsO_4 和 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 沉淀^[27, 28],可推测土壤中的砷不仅能被 PBGC-Fe/C 吸附,还可以与之结合形成难溶化合物,从而降低砷在土壤中的环境风险.

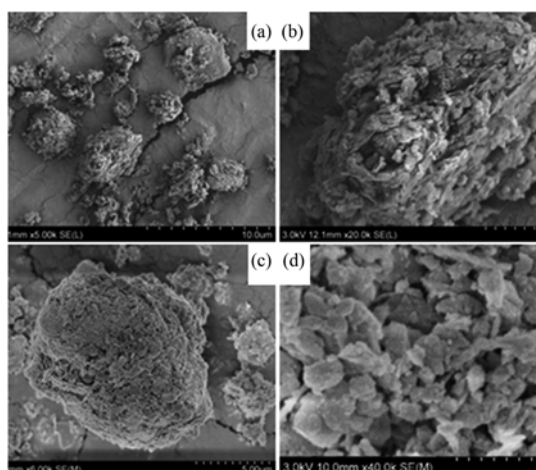
3.2 PBGC-Fe/C 钝化前后 As(V) 污染土壤的性质分析

3.2.1 土壤形貌分析

运用扫描电镜对钝化前 As(V) 污染土壤和投加比例为 10% 的钝化后土壤进行了形貌分析(图 8). 钝化前 As(V) 污染土壤颗粒大小不一,无规则形状,表面较为粗糙,内部空隙较大,结构较为松散;钝化后 As(V) 污染土壤聚集,存在部分稀疏不坚固的层叠片状结构,且形状不固定,可见 PBGC-Fe/C 在一定程度上通过改变土壤颗粒形状来阻隔 As(V) 的浸出.

3.2.2 土壤主要成分分析

钝化后的 As(V) 污染土壤磨碎至小于 100 目,用 X 射线粉末衍射仪(XRD)对其与未钝化土壤进行物相分析,所得实验数据经过 X'Pert HighScore 软件进行处理. 如图 9 所示,土壤矿物以二氧化硅(SiO_2)为主,特征峰 2θ 为 20.75° 、 26.47° 、 45.90° 、 54.86° 、 68.37° 、 79.99° 和 81.89° ,钝化前 As(V) 污染土壤中还可能含有 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 和 $(\text{MgO})_{0.841}(\text{MnO})_{0.159}$ 等化合物,而砷的物质只检索到 As_2S_3 ,砷是亲硫元素,土壤的部分外源砷与土壤本身存在的硫形成 As_2S_3 晶体物质^[29],而其他大部分砷以可溶态形式存在,未形成晶体物质. 钝化



(a) 和 (b) 钝化前的土壤; (c) 和 (d) 钝化后土壤

图 8 钝化修复前后 As(V) 污染土壤 SEM 图

Fig. 8 SEM images of As(V) contaminated soil before and after passivation

后砷污染土壤的 XRD 主峰未发生明显的变化, SiO_2 矿物、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 和 $(\text{MgO})_{0.841}(\text{MnO})_{0.159}$ 等依然存在。此外, 钝化后的土壤还可能新增加了 $(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe})_8(\text{Si}, \text{As})_6\text{O}_{15}(\text{OH})_{10}$ 、 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 FeAsS 和 FeHAsO_4 矿物, 说明在土壤体系中投加钝化剂可以使砷在土壤体系中与钝化剂和土壤中其他物质反应形成新的矿物。研究表明, 矿物态砷是钝化处理后砷的最佳状态, 理化性质稳定, 移动性小, 对环境毒害效应小^[14], 因此土壤处于矿物态砷的生成环境在钝化过程中极为重要。

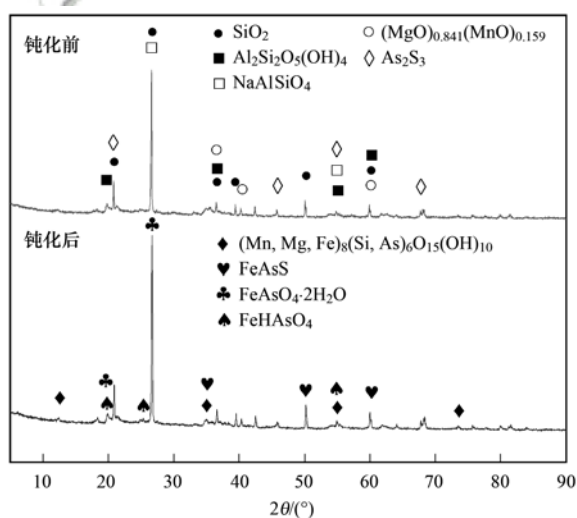


图 9 As(V) 污染土壤钝化前后的 XRD 图

Fig. 9 XRD results of soils contaminated by As(V) before and after passivation

3.3 钝化前后 PBGC-Fe/C 材料的官能团分析

PBGC-Fe/C 材料在钝化实验前后的红外光谱图于 $3\ 550 \sim 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 处均存在吸附水的 $-\text{OH}$ 伸缩振动吸收谱带, 于 $1\ 625 \sim 1\ 610\ \text{cm}^{-1}$ 处有结合水

的 $\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动吸收谱带, 使用后材料在 $1\ 621.12\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰明显减弱 (图 10), 表明材料中的羟基对吸附有贡献作用; 在波数为 $868.21\ \text{cm}^{-1}$ 出现了 $\text{As}-\text{O}$ 的伸缩振动峰, 证实了 PBGC-Fe/C 对 As(V) 的稳定效果; 使用前材料在波数为 $562.02\ \text{cm}^{-1}$ 和 $442.82\ \text{cm}^{-1}$ 的 $\text{Fe}-\text{O}$ 特征峰明显减弱, 由此表明 $\text{Fe}-\text{O}$ 也参与到了钝化修复砷的过程中。使用后的 FT-IR 图谱未在 $824.53\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 $\text{As}-\text{O}-\text{Fe}$ 伸缩振动谱带, 由此表明 PBGC-Fe/C 能够通过表面的一 OH 或 $-\text{OH}_2^+$ 与砷酸根或亚砷酸根离子形成双齿双核、双齿单核和单齿单核这 3 种类型的内表面螯合物^[30,31], 由于 $\text{As}-\text{O}-\text{Fe}$ 中的 $\text{As}-\text{O}$ 较易被水解, 因此这两个衍射峰的强度较弱。

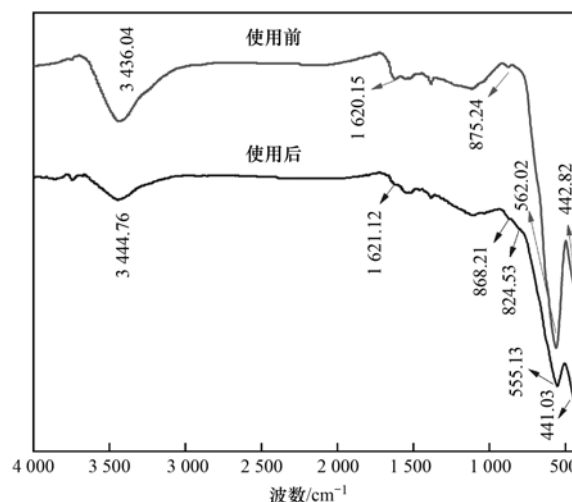
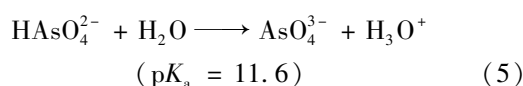
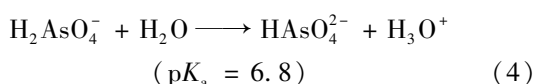
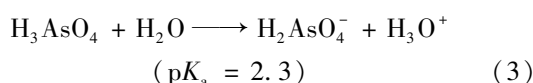


图 10 PBGC-Fe/C 使用前后的 FT-IR 图

Fig. 10 FT-IR diagrams of PBGC-Fe/C before and after use

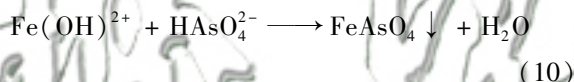
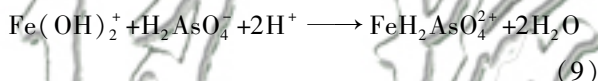
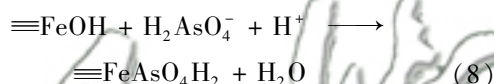
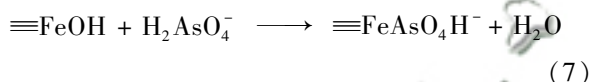
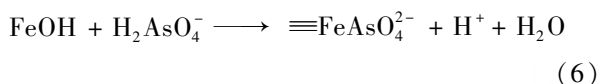
3.4 PBGC-Fe/C 钝化修复 As(V) 污染土壤的路径探析

土壤中的无机砷占砷总量的 99%, 而无机砷又以 As(V) 为主, 占到总砷量 98%^[32]。从 PBGC-Fe/C 对土壤中 As(V) 钝化的实验得知, pH 升高不利于土壤 As(V) 的稳定化, 在钝化过程中, 土壤体系中的砷都以阴离子形式存在, 钝化剂带正电有利砷钝化。式 (3) ~ 式 (5) 为 H_3AsO_4 解离方程式^[33], 土壤 pH 值不仅影响着 As(V) 的组分形态还影响着钝化剂中铁离子溶出及水解情况, 进而影响其钝化机制。

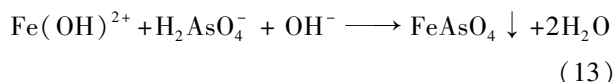
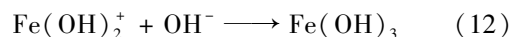
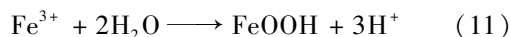


毛竹炭具有较大的比表面、多孔结构和表面大量的含氧官能团, 可以通过物理作用吸附 As(V),

对钝化效果起到积极作用. 负载毛竹炭上的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, 对钝化效果提升起到了至关重要的作用, PBGC-Fe/C 为毛竹炭和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合而成, 兼顾二者优势, 具体而言, 当土壤体系处于酸性条件下, PBGC-Fe/C 中的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 出现溶解, 主要为 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ 和 Fe^{3+} , 土壤中 As(V) 主要以 H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-} 形式存在, 钝化剂通过静电作用吸引 As(V) 到达其表面, 进一步与 PBGC-Fe/C 表面的配位羟基 ($-\text{OH}$) 或配位水合基 ($-\text{OH}_2$) 等基团发生取代或络合反应[式(6)~式(10)], 或直接与 Fe 离子反应生成非晶态的砷酸铁沉淀或难溶的次生氧化矿物^[34~36]. 砷在铁氧化物表面的吸附产物以内层络合物为主, 主要表现为单角吸附、双角吸附或单边吸附^[37~39].



随着 pH 值的提高, 土壤进入碱性环境, 土壤胶体和钝化材料表面电荷均逐渐呈电负性, 与 As(V) (AsO_4^{3-} 、 HAsO_4^{2-} 和 H_2AsO_4^-) 的静电排斥作用阻碍了向钝化剂表面靠拢, 不利于对砷的吸附, 但与此同时溶液中的铁水解生成 FeOOH 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [式(11)~式(13)]^[39], 通过静电吸附力和范德华力吸引 As(V) 发生络合反应, 产生共沉淀[式(13)], 但在碱性环境下这种固定远不足以抵消负-负静电排斥作用, 钝化效果较低.



综上, 毛竹炭遗态结构为 As(V) 提供了物理吸附点位, PBGC-Fe/C 对 As(V) 的钝化作用主要依靠静电引力和范德华力使 As(V) 向钝化剂靠近, 随之与其发生化学络合作用和离子交换.

4 结论

(1) 本研究所制备的 PBGC-Fe/C 对土壤中 As(V) 具有良好的钝化/稳定化效果. 随着钝化剂

的投加比例和钝化时间增加, 钝化效果逐渐上升; 粒径 > 20 目时, 粒径大小对钝化效果影响较低; 相同条件下, PBGC-Fe/C 的钝化效果均好于炭化毛竹粉末、 Fe_3O_4 粉末和 Fe_2O_3 粉末; 土壤含水量影响 As(V) 钝化效果, 呈现为凸函数形式, 综合考虑含水率在 25%~30% 最佳; 随着 pH 值的升高, 稳定化效果明显下降, 酸性条件有利于土壤 As(V) 的钝化修复.

(2) PBGC-Fe/C 的投加比例增加, 土壤中弱酸可溶态砷和可还原态砷含量逐渐降低; 而残渣态砷则呈增加趋势, 可氧化态砷变化较小.

(3) 钝化后的土壤微观形态发生了变化, SEM 结果表明钝化处理后, 土壤颗粒向堆积片状结构转变, XRD 则表明 As(V) 在土壤体系中与 PBGC-Fe/C 和土壤其他物质反应形成新的矿化物, 结合使用前后 PBGC-Fe/C 材料的 FT-IR 对比分析, 可知 PBGC-Fe/C 主要依靠静电引力和范德华力促使 As 聚集在其表面, 毛竹炭遗态结构为 As(V) 提供了大量的吸附点位, 化学络合作用和离子交换在钝化过程中起主要作用.

参考文献:

- [1] Palma-Lara I, Martínez-Castillo M, Quintana-Pérez J C, *et al.* Arsenic exposure: a public health problem leading to several cancers[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2020, **110**: 104539.
- [2] Zhou Y T, Niu L L, Liu K, *et al.* Arsenic in agricultural soils across China: Distribution pattern, accumulation trend, influencing factors, and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **616-617**: 156-163.
- [3] 刘盼盼, 贾莲, 吕琳琳, 等. 鞍山某铁矿区土壤重金属形态分布及生物有效性分析[J]. *矿产保护与利用*, 2018, (6): 127-131, 139.
- [4] Liu P P, Jia L, Lyu L L, *et al.* Chemical forms and bioavailability of heavy metals in soil around an iron mine in Anshan[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018, (6): 127-131, 139.
- [5] 陈忠林, 李金春子, 王斌远, 等. 零价铁和碱激发矿渣稳定/固定化处理铬渣研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(8): 3026-3031.
- [6] Chen Z L, Li J C Z, Wang B Y, *et al.* Solidification/stabilization of chromite ore processing residue (COPR) using zero-valent iron and lime-activated ground granulated blast furnace slag[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(8): 3026-3031.
- [7] 宁东峰. 土壤重金属原位钝化修复技术研究进展[J]. *中国农学通报*, 2016, **32**(23): 72-80.
- [8] Ning D F. A review of in situ passivation repairing technology of heavy metals in soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2016, **32**(23): 72-80.
- [9] 杨勇, 何艳丽, 栾景丽, 等. 国际污染场地土壤修复技术综合分析[J]. *环境科学与技术*, 2012, **35**(10): 92-98.
- [10] Yang Y, He Y M, Luan J L, *et al.* Comprehensive analysis on soil remediation technologies of international contaminated sites [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, **35**(10):

- 92-98.
- [7] 宋宜, 王华伟, 吴雅静, 等. 三价铁促进生物氧化锰稳定土壤砷的效果和机制[J]. 环境科学学报, 2020, **40**(4): 1460-1466.
- Song Y, Wang H W, Wu Y J, *et al.* Promoting effect and mechanism of Fe(III) on the stabilization of arsenic by biogenic Mn oxides in contaminated soil [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(4): 1460-1466.
- [8] Xu X W, Chen C, Wang P, *et al.* Control of arsenic mobilization in paddy soils by manganese and iron oxides[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **231**: 37-47.
- [9] Wang X, Zhang H, Wang L L, *et al.* Transformation of arsenic during realgar tailings stabilization using ferrous sulfate in a pilot-scale treatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **668**: 32-39.
- [10] Fan J, Chen X, Xu Z B, *et al.* One-pot synthesis of nZVI-embedded biochar for remediation of two mining arsenic-contaminated soils: arsenic immobilization associated with iron transformation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **398**: 122901.
- [11] 谭笑, 朱宗强, 曹爽, 等. 桉树遗态结构 HAP/C 复合材料对水中 Cd^{2+} 的吸附性能[J]. 水处理技术, 2017, **43**(9): 38-42, 46.
- Tan X, Zhu Z Q, Cao S, *et al.* Adsorption of Cd(II) from aqueous solution by the porous biomorph-genetic HAP/C composite of eucalyptus template [J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, **43**(9): 38-42, 46.
- [12] 朱宗强, 朱义年, 韦文慧, 等. 一种毛竹遗态 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合重金属吸附剂的制备方法[P]. 中国专利: CN201210446693.8, 2013-01-30.
- [13] NY/T 1121.2-2006, 土壤检测 第2部分: 土壤 pH 的测定[S].
- [14] 莫小荣, 吴烈善, 王芸, 等. 复合材料对砷污染土壤稳定化处理及机理研究[J]. 环境科学学报, 2017, **37**(3): 1115-1121.
- Mo X R, Wu L S, Wang Y, *et al.* Stabilization treatment to As-contaminated soil and its mechanism by composite materials[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(3): 1115-1121.
- [15] Zhu Y N, Jiang Y H, Zhu Z Q, *et al.* Preparation of a porous hydroxyapatite-carbon composite with the bio-template of sugarcane top stems and its use for the Pb(II) removal[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **187**: 650-661.
- [16] Pavagadhi S, Tang A L L, Sathishkumar M, *et al.* Removal of microcystin-LR and microcystin-RR by graphene oxide: adsorption and kinetic experiments[J]. *Water Research*, 2013, **47**(13): 4621-4629.
- [17] 方雅莉, 朱宗强, 赵宁宁, 等. 桉树遗态磷灰石材料对铅污染土壤的钝化修复效应[J]. 环境科学, 2020, **41**(3): 1498-1504.
- Fang Y L, Zhu Z Q, Zhao N N, *et al.* Passivation and remediation effects and mechanisms of plant residual modified materials on lead-contaminated soils[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(3): 1498-1504.
- [18] 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.
- [19] 周海燕, 邓一荣, 林龙勇, 等. 铁锰氧化物在不同水分条件下对土壤 As 的稳定化作用[J]. 环境科学, 2019, **40**(8): 3792-3798.
- Zhou H Y, Deng Y R, Lin L Y, *et al.* Stabilization of arsenic-contaminated soils using Fe-Mn oxide under different water conditions[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(8): 3792-3798.
- [20] 陈志良, 赵述华, 钟松雄, 等. 添加稳定剂对尾矿土中砷形态及转换机制的影响[J]. 环境科学, 2016, **37**(6): 2345-2352.
- Chen Z L, Zhao S H, Zhong S X, *et al.* Effect of stabilizer addition on soil arsenic speciation and investigation of its mechanism[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(6): 2345-2352.
- [21] Pan Y F, Chou C T, Lin T F. Erratum to: adsorption of arsenic (V) by iron-oxide-coated diatomite (IOCD)[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(3): 1899.
- [22] Kundu S, Gupta A K. Investigations on the adsorption efficiency of iron oxide coated cement (IOCC) towards As(V)-kinetics, equilibrium and thermodynamic studies [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, **273**(1-3): 121-128.
- [23] 王强, 卜锦春, 魏世强, 等. 赤铁矿对砷的吸附解吸及氧化特征[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(8): 1612-1617.
- Wang Q, Bu J C, Wei S Q, *et al.* Characteristics of isothermal adsorption and desorption, and oxidation of As(III) ion on a hematite surface[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, **28**(8): 1612-1617.
- [24] 莫小荣, 李素霞, 王芸, 等. 复合材料对砷污染土壤稳定效果及其影响因素的研究[J]. 土壤通报, 2017, **48**(1): 208-213.
- Mo X R, Li S X, Wang Y, *et al.* Influence of composite materials on the stabilization factors of arsenic in the contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2017, **48**(1): 208-213.
- [25] 林大松, 刘尧, 徐应明, 等. 海泡石对污染土壤镉、锌有效态的影响及其机制[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2010, **46**(3): 346-350.
- Lin D S, Liu Y, Xu Y M, *et al.* Effects of sepiolite on the immobilization of cadmium and zinc in soil[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2010, **46**(3): 346-350.
- [26] 费杨, 阎秀兰, 廖晓勇, 等. 铁锰双金属材料对砷和重金属复合污染土壤的稳定化研究[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(11): 4164-4172.
- Fei Y, Yan X L, Liao X Y, *et al.* Stabilization effects and mechanisms of Fe-Mn binary oxide on arsenic and heavy metal co-contaminated soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(11): 4164-4172.
- [27] Camacho J, Wee H Y, Kramer T A, *et al.* Arsenic stabilization on water treatment residuals by calcium addition[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **165**(1-3): 599-603.
- [28] Martínez-Villegas N, Briones-Gallardo R, Ramos-Leal J A, *et al.* Arsenic mobility controlled by solid calcium arsenates: a case study in Mexico showcasing a potentially widespread environmental problem [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **176**: 114-122.
- [29] 于冰冰, 颜湘华, 王兴润, 等. 不同稳定化材料对废渣中 As 的固定效果[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(9): 3887-3896.
- Yu B B, Yan X H, Wang X R, *et al.* Stabilization effects of different materials on arsenic-containing slag [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(9): 3887-3896.
- [30] Carabante I, Grahm M, Holmgren A, *et al.* Adsorption of As

- (V) on iron oxide nanoparticle films studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, **346**(1-3): 106-113.
- [31] Miretzky P, Cirelli A F. Remediation of arsenic-contaminated soils by iron amendments: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, **40**(2): 93-115.
- [32] 王春旭, 李生志, 许荣玉. 环境中砷的存在形态研究[J]. *环境科学*, 1993, **14**(4): 53-57.
Wang C X, Li S Z, Xu R Y. Study on arsenic speciation in the environment[J]. *Environmental Science*, 1993, **14**(4): 53-57.
- [33] 刘海玲, 梁美娜, 朱义年. 复合铁铝氢氧化物对As(V)的吸附作用[J]. *环境化学*, 2006, **25**(6): 743-747.
Liu H L, Liang M N, Zhu Y N. As(V) adsorption on iron-aluminum hydroxide complex [J]. *Environmental Chemistry*, 2006, **25**(6): 743-747.
- [34] Gao Y, Mucci A. Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater [J]. *Chemical Geology*, 2003, **199**(1-2): 91-109.
- [35] 胡立琼, 曾敏, 雷鸣, 等. 含铁材料对污染水稻土中砷的稳定化效果[J]. *环境工程学报*, 2014, **8**(4): 1599-1604.
Hu L Q, Zeng M, Lei M, *et al.* Stabilization effects of iron-containing materials on arsenic in contaminated paddy soils[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, **8**(4): 1599-1604.
- [36] 赵慧敏. 铁盐—生石灰对砷污染土壤固定/稳定化处理技术研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2010.
Zhao H M. Study on Solidification/stabilization technology of arsenic contaminated soils using molysite and quicklime [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2010.
- [37] Beak D G, Basta N T, Scheckel K G, *et al.* Bioaccessibility of arsenic (V) bound to ferrihydrite using a simulated gastrointestinal system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(4): 1364-1370.
- [38] Sherman D M, Randall S R. Surface complexation of arsenic (V) to iron(III) (hydr) oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, **67**(22): 4223-4230.
- [39] 张美一, Wang Y, Zhao D Y, 等. 稳定化的零价Fe, FeS, Fe₃O₄ 纳米颗粒在土壤中的固砷作用机理[J]. *科学通报*, 2009, **54**(23): 3637-3644.
Zhang M Y, Wang Y, Zhao D Y, *et al.* Immobilization of arsenic in soils by stabilized nanoscale zero-valent iron, iron sulfide (FeS), and magnetite (Fe₃O₄) particles[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, **54**(23): 3637-3644.

CONTENTS

Sources and Control Area Division of Ozone Pollution in Cities at Prefecture Level and Above in China	YAN Hui, ZHANG Wei, HOU Mo, <i>et al.</i> (5215)
Dynamic Assessment of PM _{2.5} Health Damage Value in China from 2015 to 2018	LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (5225)
Analysis of Multi-scale Spatio-temporal Differentiation Characteristics of PM _{2.5} in China from 2011 to 2017	YANG Wen-tao, QIAO Peng, LIU Xian-zhao, <i>et al.</i> (5236)
Spatio-temporal Evolution and Population Exposure Risk to PM _{2.5} in the Guanzhong Area	HUANG Xiao-jun, QI Ming-yue, LI Yan-yu, <i>et al.</i> (5245)
Formation Mechanism and Source Analysis of Two Heavy Pollution Periods in Winter in a Central Plains City	JIA Jia, CONG Yi, GAO Qing-min, <i>et al.</i> (5256)
Winter Pollution Characteristics and Physicochemical Properties of PM _{2.5} in a Northwest Industrial City	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, WANG Li-na, <i>et al.</i> (5267)
Characterization of Metal Pollution of Regional Atmospheric PM _{2.5} and Its Sources Based on the PMF Model	DENG Lin-li, ZHANG Kai-shan, YIN Zi-yuan, <i>et al.</i> (5276)
Pollution Characteristics and Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in Core Urban Areas, Chongqing	ZHANG Xia, LIU Bin, XIAO Bo-lin, <i>et al.</i> (5288)
Factors Influencing New Atmospheric Particle Formation in Ordos During Summer and Autumn 2019	KONG Xiang-chen, WANG Hong-lei, ZHANG Lian-xia, <i>et al.</i> (5295)
Characteristics and Reactivity of Ambient VOCs in Urban Hangzhou, China	JING Sheng-ao, GAO Ya-qin, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (5306)
Characteristics and Sources of Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution in Summer in Chengdu	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (5316)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs and O ₃ in Shijiazhuang	WANG Shuai, CUI Jian-sheng, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (5325)
Analysis of Industrial VOCs Emission Inventory and Countermeasures in Xiamen	WU Dong-yang, ZHUANG Ma-zhan, WU Yan-cong, <i>et al.</i> (5336)
Emission Inventory and Emission Factors of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Architectural Adhesives	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, SU Yan-hua, <i>et al.</i> (5345)
Sources and Health Risks of Atmospheric Polychlorinated Biphenyls in an Urban/Industrial Areas, Northwest China	MAO Xiao-xuan, LI Zi-xuan, SONG Shi-jie, <i>et al.</i> (5352)
Vertical Distribution of Surface Formaldehyde in the Pearl River Delta Urban Area Based on Observations at the Canton Tower	HUANG Shan, PEI Cheng-lei, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (5362)
Temporal and Spatial Characteristics of Total Phosphorus in the Middle and Lower Yangtze River Mainstem Under New Water and Sediment Conditions	ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, WU Yun-li, <i>et al.</i> (5371)
Seasonal Variations in Nitrogen and Phosphorus Concentration and Stoichiometry of Hanfeng Lake in the Three Gorges Reservoir Area	QIAN Tian, HUANG Qi, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (5381)
Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients in Hengshui Lake Sediments	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LIU Li, <i>et al.</i> (5389)
Endogenous Pollution and Release Characteristics of Bottom Sediments of Hengshan Reservoir in Yixing City	CUI Hui-fang, CHEN Shu-yun, YANG Chun-hui, <i>et al.</i> (5400)
Pollution and Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Sediments of Qingliangshan Reservoir in the Meijiang Basin	JIANG Tao, LIN Wei-wen, CAO Ying-jie, <i>et al.</i> (5410)
Influence Factors of Potential Nitrification Rates and Functional Genes Abundance in the Jinshui River and the Qihe River of the Hanjiang River Basin	ZHAO Bin-jie, WANG Xu, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (5419)
Contamination Characteristics and Potential Ecological Risks of Typical Perfluoroalkyl Substances in the Water and Sediment of Coastal Tourism Resorts in Shandong Province	WANG Shi-liang, CAO Xue-zhi (5428)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organophosphate Esters in Key Waters Areas of Taihu Lake	LÜ Jia-pei, ZHANG Zhen-fei, LIU Yang, <i>et al.</i> (5438)
Residual Characteristics and Health Assessment Analysis of OCPs and PCBs in Karst Groundwater	YE Kai, SUN Yu-chuan, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5448)
Biogeographic Distribution Patterns of Diatoms in Lancang River and Their Key Drivers	SUN Sheng-hao, CHEN Juan, WANG Pei-fang, <i>et al.</i> (5458)
Bioaccumulation Characteristics of Quinolones (QNs) in Dominant Fish Species and Their Correlation with Environmental Factors in Baiyangdian Lake	SHEN Li-na, FU Yu, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5470)
Effect of Biomass Particle Size on the Adsorption of Phosphorus from Aqueous Solution by MgO-loaded Biochar	WANG Peng-fei, ZHI Meng-meng, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (5480)
Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Copper Complex by Bi ₂ MoO ₆ /Bi ₂ S ₃ Heterojunction	HUANG Wen-xin, WEI Hu, JIANG Cai-yun, <i>et al.</i> (5488)
Enhancing PPCPs Removal and Membrane Fouling Control of Ultrafiltration Membrane by UiO-66@Fe ₃ O ₄ @UiO-66	YIN Yue, WU Dao-wen, SUN Meng-yao, <i>et al.</i> (5500)
Advanced Treatment of Tail Water Using Pilot-scale Horizontal and Vertical Subsurface Flow Constructed Wetlands in Low-temperature Seasons	LIAO Xue-ke, YAN Han-lu, WANG Zhi-yuan, <i>et al.</i> (5509)
Metagenomic Insights into Salinity Build-up in Microbial Communities and Metabolism of Hydrolytic Bioreactor Treating High-color PDWW	GAO Jing, ZHANG Shao-hua, WANG Rui, <i>et al.</i> (5518)
Performance and Microbial Characteristics of Ammonium-limited and Nitrite-limited ANAMMOX Systems	SONG Jia-jun, ZHU Ming-yi, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (5527)
Microbial Community Structure and Diversity During the Enrichment of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria	YAN Bing, XIA Song, GUI Shuang-lin, <i>et al.</i> (5535)
Enhanced Dewaterability of Waste-Activated Sludge in Presence of Fe(II)-Activated Calcium Peroxide	BI Wei-wei, RUAN Shu-yu, CHEN Wu-ao-xiao, <i>et al.</i> (5544)
Spatial Distribution, Contamination Assessment, and Sources of Heavy Metals in the Urban Green Space Soils of a City in North China	ZHAO Liang, LIANG Yun-ping, CHEN Qian, <i>et al.</i> (5552)
Technological Classification of Cadmium Quality in the Rice Producing Areas of South China	DOU Wei-qiang, AN Yi, QIN Li, <i>et al.</i> (5562)
Distribution Characteristics of Selenium in a Soil-Crop System and the Threshold of Selenium-Rich Soils	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (5571)
Transfer Factor and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Crop System in a High Incidence Area of Nasopharyngeal Carcinoma, Guangdong	YE Mai, ZHANG Jing-ru, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5579)
DA-6 and GLDA Enhanced <i>Panicum virgatum</i> L. to Phytoextract Cd from Contaminated Soils	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh Mohamed, <i>et al.</i> (5589)
Remediation Performance via the Passivation of a Porous Biomorph Genetic Composite of α -Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ /C Using a Bamboo Template on As(V) Contaminated Soils	ZHAO Ning-ning, HE Hao, FENG Guo-jie, <i>et al.</i> (5600)
Biodegradation of Expanded Polystyrene Foams in <i>Zophobas morio</i> : Effects of Gut Microbiota	YANG Li, LIU Ying, GAO Jie, <i>et al.</i> (5609)
Isolation, Identification, and Degrading Characteristics of an Oil Resistant Formaldehyde-Degrading Bacterium	HAN Xi, WANG Rong-rong, SHI Chun-zhen (5617)
Characteristics of Phyllosphere and Rhizosphere Bacterial Communities in <i>Bothriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings	JIA Tong, YAO Yu-shan, WANG Rui-hong (5628)
Effects of Selected Biochars Application on the Microbial Community Structures and Diversities in the Rhizosphere of Water Spinach (<i>Ipomoea aquatica</i> Forssk.) Irrigated with Reclaimed Water	CUI Bing-jian, CUI Er-ping, HU Chao, <i>et al.</i> (5636)
Effects of Modified Biowaste-based Hydrochar on Rice Yield and Nitrogen Uptake	HOU Peng-fu, XUE Li-hong, FENG Yan-fang, <i>et al.</i> (5648)
Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil PAHs in Shizuishan City Based on GIS and PMF Model	XIA Zi-shu, WANG Yu-yu, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5656)
Effects of Nitrogen Fertilizer and Straw Returning Methods on N ₂ O Emissions in Wheat-Maize Rotational Soils	XU Hong-wei, LI Na, FENG Yong-zhong, <i>et al.</i> (5668)