

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征

陈其永, 郜允兵, 倪润祥, 潘瑜春, 阎跃观, 杨晶, 刘孝阳, 顾晓鹤



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年9月

第43卷 第9期

Vol.43 No.9

目次

2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征 陈其永, 郇允兵, 倪润祥, 潘瑜春, 阎跃观, 杨晶, 刘孝阳, 顾晓鹤(4413)

面向二/三维城市形态指标的PM_{2.5}浓度调控模拟 李莎, 邹滨, 刘宁, 冯徽徽, 陈军, 张鸿辉(4425)

减排背景下成都大气PM_{2.5}碳质组分特征 陈璐瑶, 于阳春, 黄小娟, 董贵明, 张军科(4438)

青岛秋冬季PM₁中金属元素污染特征及健康风险评估 刘子杨, 张宜升, 张厚勇, 马子轸, 陶文鑫, 王娇, 薛莲, 彭倩倩, 杜金花, 赵娇娇, 彭亮, 孙英杰(4448)

港口地区大气PM_{2.5}中多环芳烃污染特征及来源分析 王鹏程, 杨凌霄, 别淑君, 黄琦, 齐安安, 虞雄, 王滢铭, 徐鹏, 张天琪, 王文兴(4458)

天津市冬季道路颗粒物粒径分布及来源解析 张国涛, 殷宝辉, 白雯宇, 郭丽瑶, 王智宇, 张楠, 郑镇森, 张利文, 杨文, 韩斌, 白志鹏(4467)

北京市生物源一次气溶胶浓度变化特征及影响因素 梁林林, 刘畅, 刘旭艳, 徐婉筠, 张根, 程红兵, 刘雨思(4475)

北京市城区夏季VOCs变化特征分析与来源解析 孟祥来, 孙扬, 廖婷婷, 张琛, 张成影(4484)

东莞工业集中区夏季臭氧污染与非污染期间VOCs组分特征及其来源 周振, 肖林海, 费蕾蕾, 余纬, 林满, 黄筠钧, 张智胜, 陶俊(4497)

生活垃圾填埋场恶臭污染的时空变化与膜阻隔效果 何晶晶, 李健晨, 吕凡, 章骅, 邵立明(4506)

不同年份太湖水域全氟化合物健康风险源解析对比 武婷, 孙善伟, 樊境朴, 鲁富蕾, 郭昌胜, 徐建(4513)

沱江流域典型及新兴全氟/多氟化合物的污染特征及来源解析 宋娇娇, 汪艺梅, 孙静, 方淑红(4522)

白洋淀不同类型水体表层沉积物重金属的赋存形态及风险 许梦雅, 张超, 单保庆, 刘操(4532)

喹诺酮类抗生素在城市典型水环境中的分配系数及其主要环境影响因子 剧泽佳, 付雨, 赵鑫宇, 陈慧, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦洪, 崔建升, 张璐璐(4543)

石家庄地下水中喹诺酮类抗生素生态风险及其与环境因子的相关性 陈慧, 剧泽佳, 赵鑫宇, 付雨, 崔建升, 张璐璐(4556)

不同淹水环境下湖泊沉积物DOM的特征与来源 陈佳, 李忠武, 金昌盛, 文佳骏, 聂小东, 王磊(4566)

晋城市沁河流域秋季浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系 高梦蝶, 李艳粉, 李艳利, 孙昂, 田爽, 张春晖, 耿亚平, 李林霞(4576)

不同配置绿色屋顶径流水质特征及综合评价 章孙逊, 张守红, 闫婧, 王任重远, 杨航(4587)

紫外活化过硫酸盐降解磷酸氯喹 李阳, 许玻琀, 邓琳, 罗伟(4597)

微气泡臭氧氧化预处理实际制药废水去除SS和有机性能 刘春, 陈蕊, 张静, 杨旭, 陈晓轩, 郭延凯, 武明泽, 庞勃(4608)

废水排放对近海环境中抗生素抗性基因和微生物群落的影响 陈嘉瑜, 苏志国, 姚鹏城, 黄备, 张永明, 温东辉(4616)

生物炭和秸秆还田对微咸水滴灌棉田土壤真菌群落结构多样性的影响 郭晓雯, 陈静, 鲁晓宇, 李远, 陶一凡, 闵伟(4625)

有机物料投入对喀斯特地区土壤磷素赋存形态与含 $phoD$ 基因细菌群落的影响 夏鑫, 乔航, 孙琪, 刘坤平, 陈香碧, 何寻阳, 胡亚军, 苏以荣(4636)

煤矿矿区复垦植被类型对土壤微生物功能基因和酶活的影响 宁岳伟, 刘勇, 张红, 李君剑(4647)

生物炭施用对黄壤土壤养分及酶活性的影响 袁访, 李开钰, 杨慧, 邓承佳, 梁红, 宋理洪(4655)

黄河源区斑块化退化高寒草甸土壤细菌群落多样性变化 孙华方, 李希来, 金立群, 赵玉蓉, 李成一, 张静, 宋梓涵, 苏晓雪, 刘凯(4662)

模拟氮沉降对三江平原小叶章湿地土壤微生物碳源利用能力的影响 翁晓虹, 隋心, 李梦莎, 刘赢男, 张荣涛, 杨立宾(4674)

石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素空间分布特征及其与微生物群落相关性 赵鑫宇, 剧泽佳, 陈慧, 付雨, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦洪, 崔建升, 张璐璐(4684)

典型氧化还原环境中微塑料表面的微生物群落组成特征与构建机制 龚志伟, 马杰, 苏趋, 林亚楠, 董鑫磊, 周立昌, 王宗平, 郭刚(4697)

作物秸秆材料处理养殖废水中氮的周年去除效果及其对氮循环微生物丰度的影响 刘铭羽, 夏梦华, 蒋磊, 彭健, 陈坤, 赵聪芳, 李希, 孟岑, 曾睿, 王栋, 李裕元, 吴金水(4706)

不同外碳源对尾水极限脱氮性能及微生物群落结构的影响 王伟, 赵中原, 张鑫, 由志鹏, 黄子晋, 彭永臻(4717)

总氮提标改造工程的微生物群落结构分析 李海松, 王柯丹, 陈晓蕾, 阎登科, 许子聪, 胡培杰(4727)

IFAS工艺处理南方低碳源污水的泥膜微生物互作规律分析 赫俊国, 江伟勋, 何卓义, 刘新平, 吴世华, 储昭瑞, 冯杰(4736)

黄土高原土地利用方式对微塑料丰度和形态分布的影响 郝永丽, 胡亚鲜, 白晓雄, 郭胜利(4748)

南方丘陵区土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价 王玉, 辛存林, 于爽, 薛红蕾, 曾鹏, 孙平安, 刘凡(4756)

兰州市耕地“五毒”重金属的风险评价与归因分析 张利瑞, 彭鑫波, 马延龙, 康乐, 张妍娥, 王泉灵, 张松林(4767)

石家庄市栾城区农田土壤重金属分布特征及作物风险评价 孟晓飞, 郭俊梅, 杨俊兴, 郑国砥, 陈同斌, 刘杰(4779)

典型城市土壤中重金属锑(Sb)的含量分布特征及风险评价 沈城, 叶文娟, 钱诗颖, 吴健, 朱旭东, 王敏(4791)

有色金属矿业城市典型村镇土壤重金属污染评价及来源解析 汪峰, 黄言欢, 李如忠, 吴鸿飞(4800)

柠檬酸及刈割强化象草修复镉污染土壤的效应 唐棋, 伍港繁, 辜娇峰, 周航, 曾鹏, 廖柏寒(4810)

稻田落干过程甲基化效率变化与关键影响因素分析 张玥, 李令仪, 文炯, 曾希柏, 苏世鸣(4820)

外源茉莉酸对水稻幼苗根系伸积及抗逆应答效应 李颜, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠(4831)

秸秆还田配施化肥对土壤养分及冬小麦产量的影响 宋佳杰, 徐郗阳, 白金泽, 于琦, 程伯豪, 冯永忠, 任广鑫(4839)

冬季绿肥对黄土高原旱作春玉米农田土壤温室气体排放的影响 张少宏, 王俊, 方震文, 付鑫(4848)

庞泉沟自然保护区土壤呼吸空间分异性影响因素探测 李晓敏, 严俊霞, 杜自强, 王琰(4858)

小型养殖塘水体中CH₄、CO₂和N₂O浓度的时空变化特征及影响因素 石婕, 张弥, 邱吉丽, 万梓文, 赵若男, 谢燕红, 陈明健, 赵佳玉, 肖薇, 刘寿东(4867)

丁基黄药对选矿区土壤吸附铅镉的影响 胡志浩, 郭朝晖, 冉洪珍, 肖细元, 彭驰, 李钰滢(4878)

秸秆生物炭吸附对乙酰氨基酚的机制及其位能分布特征 商岑尧, 顾若婷, 张强, 谢慧芳, 王冰玉(4888)

黄土高原地区生态脆弱性时空变化及其驱动因子分析 张良侠, 樊江文, 张海燕, 周德成(4902)

植物促生菌在重金属生物修复中的作用机制及应用 马莹, 王玥, 石孝均, 陈新平, 李振轮(4911)

《环境科学》征订启事(4512) 《环境科学》征稿简则(4735) 信息(4696, 4790, 4887)

丁基黄药对选矿区土壤吸附铅镉的影响

胡志浩, 郭朝晖*, 冉洪珍, 肖细元, 彭驰, 李钰滢

(中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘要: 选矿废水排放和尾矿库溢流等会将大量残留的选矿药剂带入选矿区周边土壤和水环境。采用批处理实验,研究了不同pH、初始丁基黄药(PBX)、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度下,PBX对某铅锌选矿区土壤吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响;并通过BCR连续提取,研究了不同浓度PBX处理后土壤中铅镉形态变化。结果表明,PBX明显抑制了土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附。PBX浓度为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量分别由未经PBX处理时的 $3\,540\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $387\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降至 $3\,085\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。无论是否添加PBX,土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附动力学过程可用准二级动力学模型拟合,表明 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在土壤上的吸附是以化学吸附为主。PBX与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 形成疏水性难溶络合物以及在土壤表面存在竞争吸附是降低土壤 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附量的主要原因,表明PBX能增加 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在土壤中的迁移性。PBX对土壤 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附的抑制作用随初始 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度的增大而减弱,随初始PBX浓度及溶液pH值的增大而加强,Freundlich方程能较好描述其等温吸附特征。低含量PBX($100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)下土壤中可交换态和可还原态镉含量有所增加,可导致土壤中镉的活化;但PBX可降低土壤中可交换态和可还原态铅含量,且随PBX含量升高,铅活性降低效果越显著,这与 $Pb(C_4H_9OCS_2)_2$ 的络合能力比 $Cd(C_4H_9OCS_2)_2$ 强有关。研究结果表明应加强选矿废水中残留药剂对土壤中铅镉等重金属潜在生态风险的防控。

关键词: 矿区土壤; 丁基黄药; 铅镉; 吸附; 迁移性

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)09-4878-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.202111058

Effect of Butyl Xanthate on Pb^{2+} and Cd^{2+} Adsorption by Soil Around a Dressing Plant

HU Zhi-hao, GUO Zhao-hui*, RAN Hong-zhen, XIAO Xi-yuan, PENG Chi, LI Yu-ying

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Flotation agents can enter the soil and water environment around mining areas through beneficiation wastewater discharge and overflow from tailings ponds. The adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} on soil around a lead-zinc dressing plant was investigated in the presence of potassium butyl xanthate (PBX). Batch experiments were conducted with different initial pH, PBX, Pb^{2+} , and Cd^{2+} solution concentrations. The fractions of lead and cadmium were altered after treatment with different concentrations of PBX. The results showed that adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} on soil was seriously inhibited by PBX. When PBX concentration was $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the adsorption capacity of Pb^{2+} and Cd^{2+} decreased from $3\,540\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $387\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $3\,085\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. The Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption kinetic process was best fitted by the quasi-second-order kinetic model, which indicated that the adsorption process of Pb^{2+} and Cd^{2+} on soil was mainly chemical adsorption. The formation of a hydrophobic and insoluble complex and competitive adsorption between PBX, Pb^{2+} , and Cd^{2+} on the soil surface was the main reason for reducing the adsorption capacity. The results showed that PBX could increase the mobility of Pb^{2+} and Cd^{2+} on soil. The degree of impact improved with increasing initial concentration of PBX and pH but decreased with increasing initial concentration of Pb^{2+} and Cd^{2+} , and the adsorption isotherms conformed to the Freundlich isotherm. Under low PBX content ($100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), exchangeable and reducible cadmium contents in the soil increased, which could lead to the activation of cadmium in soil. However, the addition of PBX to the treated soil could reduce the content of exchangeable and reducible lead. As the concentration of PBX increased, the reduction effect also increased, which was related to the stronger complex stability of $Pb(C_4H_9OCS_2)_2$ than that of $Cd(C_4H_9OCS_2)_2$. The results showed that residual flotation reagents in beneficiation wastewater may increase the potential ecological risk of heavy metals such as Pb and Cd in soil, and the prevention and control of the potential ecological risk should be strengthened.

Key words: mining area soil; butyl xanthate; lead and cadmium; adsorption; migration

我国矿产资源以多金属伴生矿和低品位矿为主^[1,2],为提高选矿效率,选矿厂会在浮选过程中大量使用选矿药剂,进而导致残留的选矿药剂通过选矿废水排放和尾矿库溢流等途径进入矿区周边环境^[3-6]。黄药学名为黄原酸盐,是铅锌等硫化矿物泡沫浮选中常用的高效捕收剂^[7,8],具有效率高和选矿质量好等优点^[9],为浮选药剂污染中的重点关注物^[10]。矿业活动是重金属进入环境最主要的来源^[11],针对有色金属矿区土壤重金属迁移转化已有较多的研究^[12-14],但对土壤中选矿药剂与重金属复合污染的交互作用研究较少,与重金属单一污染相

比,其复合污染的毒性往往更高^[15-17]。

黄药含有巯基(—SH)、硫羰基(C=S)和烷基(—R),以上官能团易与重金属离子反应形成络合物,从而改变重金属的迁移距离和存在形态,使矿区周边环境中重金属污染加剧并复杂化^[18]。有研究表明乙基黄药可以改变土壤对 Pb^{2+} 的吸附量,且吸附效率的变化与土壤类型及其理化性质有关^[19]。

收稿日期: 2021-11-05; 修订日期: 2022-01-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1800400)

作者简介: 胡志浩(1997~),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤重金属污染控制, E-mail: 1030070991@qq.com

* 通信作者, E-mail: zhguo@csu.edu.cn

郝艳等^[20]的研究发现乙基黄药和 Pb^{2+} 反应形成悬浮态物质而严重影响 Pb^{2+} 在蒙脱石上的吸附作用. 蒙脱石和土壤对丁基黄药具有吸附能力, pH 过高或过低时均会抑制土壤对丁基黄药的吸附^[21,22]. 此外, 研究表明黄药可以影响重金属的释放及其赋存形态, 且对不同重金属离子存在差异性. 林海等^[23]的研究发现异丁基黄药通过水解作用显著促进了尾矿中重金属铅锌的溶出. Chang 等^[24]研究了丁基黄原酸铜在酸性条件下的浸出行为, 该络合物始终保持较高的化学稳定性. Li 等^[25]的研究发现加入丁基黄药使土壤中镍的可交换态和可还原态含量升高, 说明反应生成的络合物可导致镍的生物利用性增加.

铅和镉是有色金属采选过程中常见的污染元素, 且在土壤中移动性差异较大^[26,27]. 因此, 为了揭示典型选矿药剂丁基黄药对土壤中铅镉迁移行为和生态环境风险的影响, 有必要研究铅镉与其共存时在土壤中的吸附特征及赋存形态变化. 目前, 有关土

壤中黄药与重金属复合污染的研究较少, 集中在土壤对 Pb^{2+} 吸附量, 未深入阐明其作用机制, 且暂未见丁基黄药对土壤中铅镉形态变化的研究报道. 本文以丁基黄药为研究对象, 分析不同 pH、初始丁基黄药、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度下土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附特征; 通过在铅镉污染土壤中加入丁基黄药进行恒温培养, 并采用红外光谱 (FTIR) 对制备的络合物进行表征, 探讨丁基黄药对土壤吸附铅镉的影响及其在矿区土壤环境中的稳定性.

1 材料与方法

1.1 供试材料

本实验用土取自湖南省某铅锌矿区尾矿库周边林地 (29°21'55"N; 113°28'23"E) 的 0~20 cm 表层土壤, 属于我国南方山地常见的黄壤土. 样品采集后去除土壤中的砂砾、根系植物等杂物, 风干过 100 目筛后备用. 土壤理化性质见表 1.

表 1 供试土壤基本理化性质
Table 1 Basic physicochemical properties of the tested soil

项目	pH	ω (有机质) /g·kg ⁻¹	CEC /cmol·kg ⁻¹	ω (全铅) /mg·kg ⁻¹	ω (全镉) /mg·kg ⁻¹	粒径分布 ¹⁾ /%		
						砂粒	粉砂粒	黏粒
参数	4.24	13.5	13.01	37	<1	38.68	50.77	10.55

1) 砂粒: 2~0.02 mm, 粉砂粒: 0.02~0.002 mm, 黏粒: <0.002 mm

丁基黄药 (PBX) ($C_3H_9KOS_2$, 纯度 98.0%), 购自上海麦克林生化科技有限公司; 氯化镉 ($CdCl_2$) 和硝酸铅 [$Pb(NO_3)_2$] 纯度均为 99.0%; 硝酸钠 ($NaNO_3$)、盐酸 (HCl) 和氢氧化钠 (NaOH) 均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司. 重金属和 PBX 溶液均用去离子水配制, 现配现用.

1.2 实验方法

1.2.1 吸附动力学实验

以含 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $NaNO_3$ (支持电解质) 作为背景溶液, 称取土壤样品 0.2 g 置于 100 mL 离心管中, 按照水土比 100:1 先后加入 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 PBX 溶液, 使 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度分别为 $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, PBX 浓度为 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液总体积为 20 mL. 所有处理在 25°C 下以 $250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度恒温水浴振荡, 分别在 1、5、10、15、30、60、120、240、480 和 720 min 后取出样品, 以 $4500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度离心 8 min, 取 10 mL 上清液至 50 mL 容量瓶中, 加 1~2 mL 浓硝酸定容后测定溶液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度. 以上所有处理均做 3 组平行, 同时设置未添加 PBX 对照和无土空白.

1.2.2 吸附等温线实验

称取 0.2 g 土壤于 100 mL 离心管中, 加入 20 mL 以 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $NaNO_3$ 为背景溶液配制的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 PBX 溶液, PBX 浓度固定为 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液 Pb^{2+} 浓度梯度为 150、300、450、600 和 $750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液 Cd^{2+} 浓度梯度为 20、40、60、80 和 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 加盖后在 25°C 下以 $250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度恒温水浴振荡 720 min, 离心过滤, 加硝酸定容后备测.

1.2.3 PBX 浓度、pH 对土壤吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响

参照 1.2.1 节中实验方法, 固定 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度分别为 $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 保持其他条件不变. ①改变 PBX 浓度梯度为 0、20、40、60、80 和 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; ②用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 调节反应溶液 pH 值分别为 3、4、5、6 和 7, 研究不同化学条件下 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 PBX 共存时的吸附特征.

1.2.4 PBX 对土壤中铅镉赋存形态的影响

向塑料杯中加入 21 等份 100 g 土壤, 设 3 组平行, 按表 2 依次标号并加入浓度为 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 溶液稳定 1 d, 分别

加入不同浓度的 PBX 溶液,充分混匀,以含水率 50% 在 25℃ 下恒温培养 1 d 后取部分土样在室温

下风干,按 BCR 连续提取法^[28]测定土壤中铅镉形态.

表 2 土壤中各实验组污染物含量

污染物质	实验组/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$						
	Control	S1	S2	S3	S4	S5	S6
铅	0	250	250	250	0	0	0
镉	0	0	0	0	50	50	50
丁基黄药	0	0	100	200	0	100	200

1.2.5 黄原酸铅和黄原酸镉的制备与红外光谱分析

分别称量 0.02 mol 的 PBX 与 0.01 mol 的 CdCl_2 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,溶于 50 mL 与 100 mL 的去离子水中.将 PBX 溶液移入烧杯中,使重金属溶液逐渐滴入并不断搅拌,持续 10 min.充分反应后进行抽滤,收集固体,使用去离子水将沉淀物充分搅拌洗涤并抽滤,重复 3 次,制备的络合物在 35℃ 下进行低温真空干燥^[29].干燥后的样品利用 FTIR 测试,扫描范围为 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$,分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$,扫描次数为 40 次.

1.3 样品分析与数据处理

供试土壤理化性质分析参考鲁如坤^[30]的方法:pH 值采用电位法测定(土水比为 1:2.5);有机质采用重铬酸钾氧化-比色法;阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵法;粒径采用比重法;铅镉全量采用 $\text{HNO}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}_2$ 微波法消解(MDS-8G 型多通量密闭微波消解仪).溶液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 含量采用 ICP-OES(等离子体发射光谱仪 Optima 8000,美国 PerkinElmer 公司)测定.土壤使用恒温恒湿箱(HSX-150,上海申贤设备厂)培养.黄原酸铅和黄原酸镉进行 FTIR(傅里叶红外光谱仪 IRAffinity-1S,日本岛津公司)分析.

利用差减法计算土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量, PBX 存在时土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量为 PBX 和

土壤共存对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量减去 PBX 单独的吸附量.采用准一级动力学和准二级动力学模型描述 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附动力学特征.采用 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温模型拟合 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在土壤上的等温吸附特征.数据处理采用 Excel 2019 软件完成,模型拟合采用 OriginPro 8 软件完成.

2 结果与讨论

2.1 吸附平衡时间和动力学机制

从图 1 可看出,土壤对 Pb^{2+} 的吸附分为快速吸附和慢速平衡阶段.未加 PBX 时,在 15 min 内,初始浓度为 $150\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 吸附量占总量的 92.8%,属于快速吸附阶段;15~240 min, Pb^{2+} 吸附量达到总量的 98.4%,属于慢速平衡阶段^[31].PBX 存在时,土壤对 Pb^{2+} 的吸附在第 15 min 达到峰值,并随吸附时间延长其吸附量开始下降,在 240 min 后逐渐达到平衡.这可能是 Pb^{2+} 与 PBX 存在竞争吸附,短时间内 Pb^{2+} 被土壤吸附后, PBX 开始争夺土壤的吸附位点使 Pb^{2+} 从土壤上解吸.无论是否添加 PBX,土壤对 Cd^{2+} 的吸附都在 10 min 左右达到平衡, PBX 对其平衡时间影响较小. PBX 浓度为 $40\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的平衡吸附量分别由未经 PBX 处理时的 $3\ 540\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $387\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降至 $3\ 085\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $100\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,即吸附量分别降低了 12.85% 和 74.16%. PBX 易在水

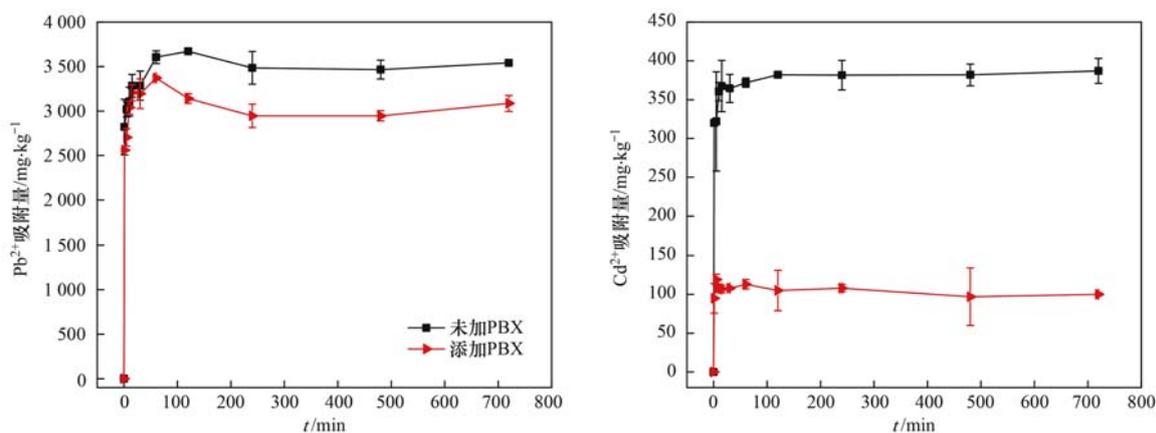


图 1 PBX 存在时 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在土壤上的吸附动力学曲线

Fig. 1 Adsorption kinetic curves of Pb^{2+} and Cd^{2+} on soil in the presence of PBX

中解离产生黄原酸根离子 ($C_4H_9OCS_2^-$), 其与 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 形成疏水性难溶的黄原酸铅和黄原酸镉悬浮于溶液中, 导致土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量降低。

采用准一级和准二级动力学方程拟合土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附动力学曲线. 由表 3 和图 2 可知, 无论是否存在 PBX, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在土壤上的吸

附用准二级动力学方程拟合效果最优, 其可决系数 R^2 均达到 0.999, 同时, 土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 拟合的平衡吸附量分别为 $3521 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $386 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 与实测值 $3540 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $387 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 非常接近. 上述结果表明 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在土壤上的吸附过程不是简单的扩散行为, 而是以化学吸附为主^[32,33].

表 3 吸附动力学方程拟合参数

Table 3 Fitted parameters of adsorption kinetic equation

金属离子	方程参数	准一级动力学方程		准二级动力学方程	
		未加 PBX	添加 PBX	未加 PBX	添加 PBX
Pb^{2+}	q_e	3 384.742	3 070.069	3 520.631	3 037.012
	k	1.788	1.790	0.001	0.114
	R^2	0.958	0.963	0.999	0.999
Cd^{2+}	q_e	368.787	107.221	386.101	99.206
	k	2.021	2.173	0.002	0.003
	R^2	0.972	0.965	0.999	0.999

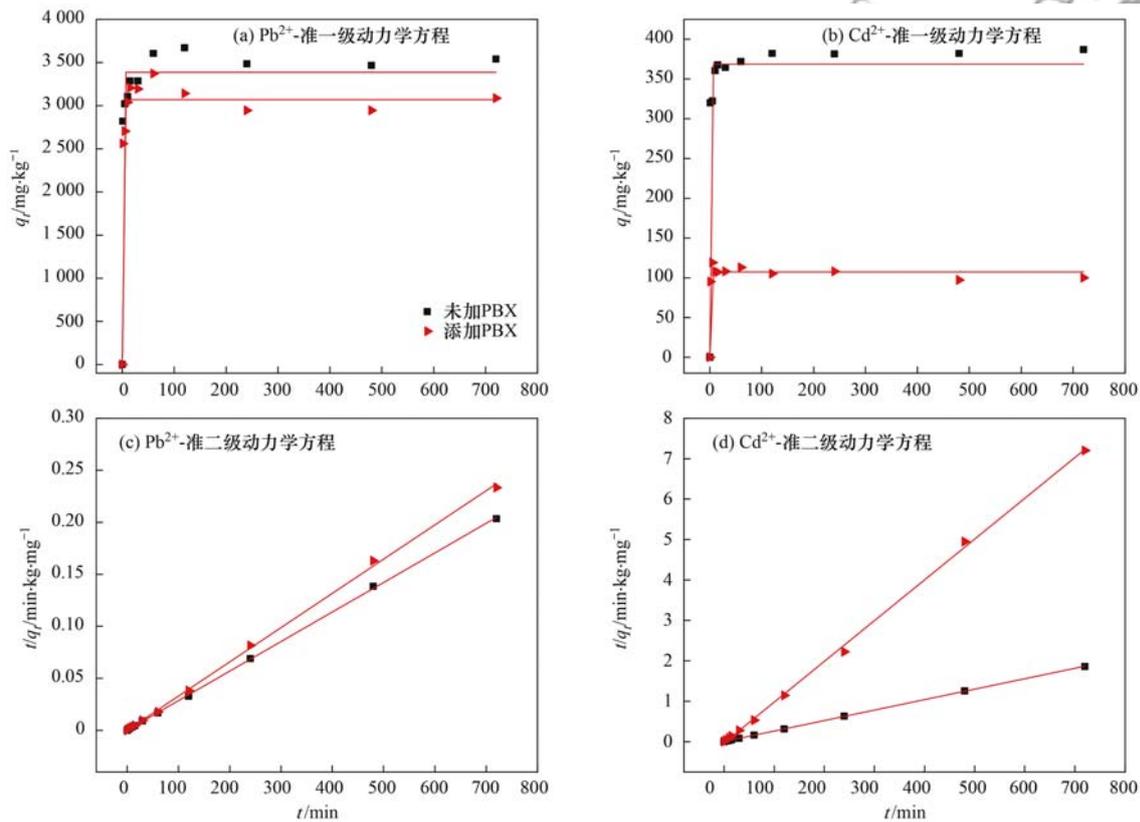


图 2 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在土壤中的吸附动力学拟合曲线

Fig. 2 Fitted curves of Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption kinetics on soil

2.2 土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的等温吸附特征

从图 3 可看出, 随平衡液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度的增加, 土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量呈现先增加后逐渐平缓的趋势, 这与剖面土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量与溶液中初始 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度呈正相关的结果一致^[34]. 当初始 Pb^{2+} 浓度从 $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附量分别降低了 29.24% 和 19.74%; 初始 Cd^{2+} 浓度从 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附量分别降低了 50.44% 和 31.38%. 随着 Pb^{2+} 和

Cd^{2+} 浓度的升高, PBX 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在土壤上的吸附抑制作用在逐渐减弱, 说明土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附主要受吸附位点的限制。

采用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附等温线进行拟合. 由表 4 和图 4 可知, Freundlich 方程更适合描述土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附行为, R^2 为 0.943 ~ 0.986, 这表明土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附更符合多层吸附, 土壤表面吸附为非均质吸附, 这与 Keçeci 等^[35] 的研究结果一

致. 土壤对 Pb^{2+} 吸附过程的 $0.1 < n < 0.5$, 表示吸附过程较易进行, 而对 Cd^{2+} 吸附的 $0.5 < n < 1$, 说明土壤对 Pb^{2+} 的吸附能力强于 Cd^{2+} , 这主要是溶液中 Pb^{2+} 的水解常数大于 Cd^{2+} , 且其水和离子半

径更小, 从而更易与土壤结合^[36]. PBX 存在时 Freundlich 模型中的吸附容量 K_F 小于对照组, 进一步表明添加 PBX 可以抑制土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附.

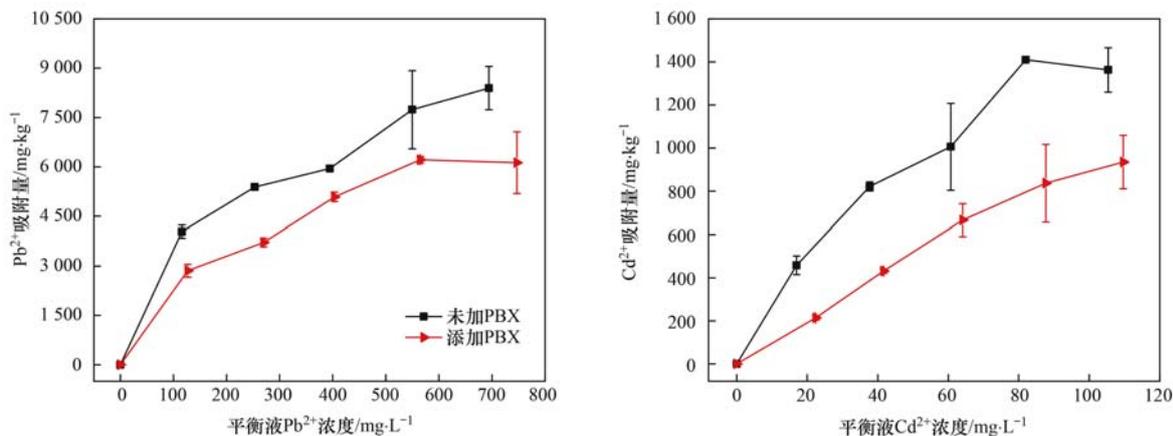


图3 PBX 存在时土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附等温曲线

Fig. 3 Adsorption isotherm curves of Pb^{2+} and Cd^{2+} on soil in the presence of PBX

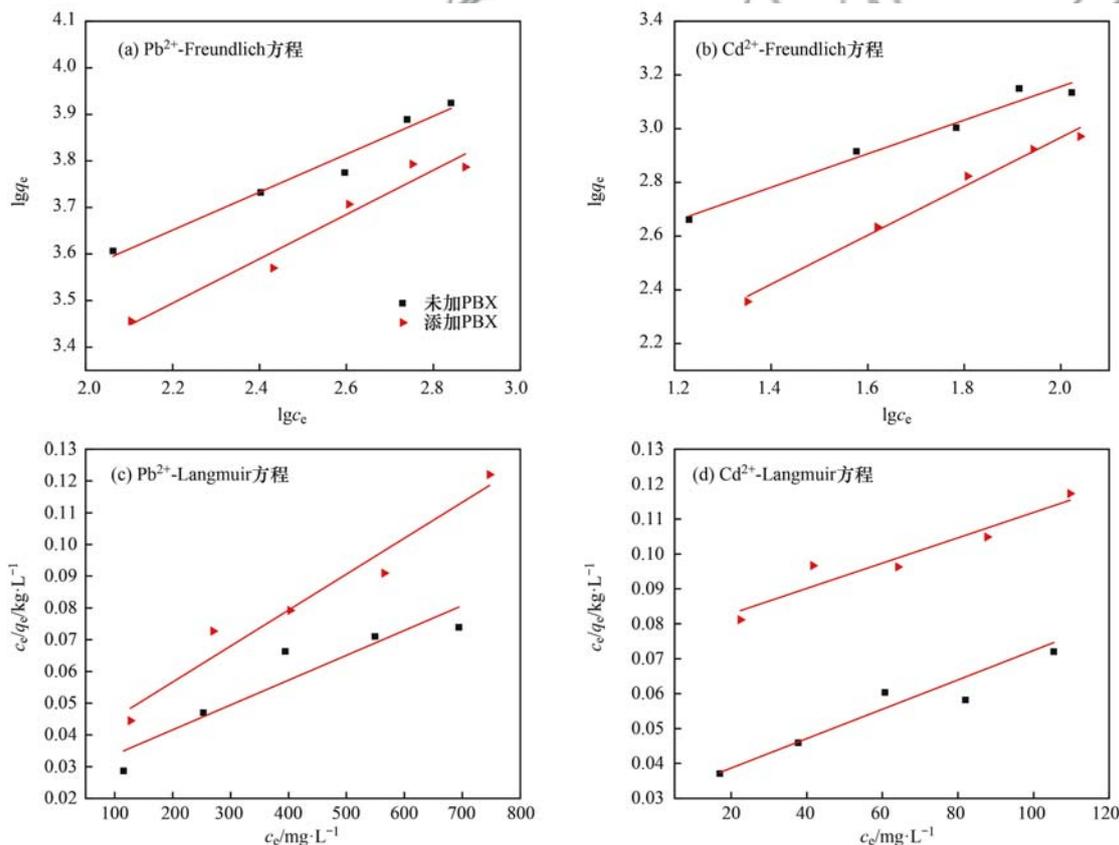


图4 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在土壤上的等温吸附拟合曲线

Fig. 4 Fitted curves of Pb^{2+} and Cd^{2+} isotherm adsorption on soil

表4 等温吸附方程拟合参数

Table 4 Adsorption isothermal model parameters

PBX /mg·L ⁻¹	Pb^{2+}						Cd^{2+}					
	Freundlich 方程			Langmuir 方程			Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	K_F	n	R^2	q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2	q_m	K_L	R^2
0	567.414	0.408	0.959	12 768.131	0.003	0.839	80.353	0.626	0.962	2 376.991	0.014	0.898
40	279.898	0.476	0.943	7 613.827	0.004	0.940	13.99	0.911	0.986	2 757.859	0.005	0.887

将土壤和 PBX 单独对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附量的总和, 对比 PBX 与土壤共存对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量作图, 如图 5。从中可知, 不同初始 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度下其土壤与 PBX 单独对金属离子吸附量的总和始终大于共存条件下的吸附量, 表明 PBX 对土壤吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的抑制作用不仅是生成络合物, PBX 与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 之间很可能存在竞争吸附作用。当初始 Pb^{2+} 浓度从 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $750\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时两者吸附量的差值由 $1\,181\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增至 $2\,270\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 初始 Cd^{2+} 浓度从 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时吸附量的差值由 $231\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增至 $427\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 呈现随初始 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度的升高而逐渐增加的趋势。原因在于土壤颗粒表面存在多种吸附位点, 不同离子的吸附位点并不完全相同^[37], 离子吸附时优先占据该离子的特性吸附位点, 然后占据公共吸附位点, 这些离子吸附位点的亲和力强弱不同。PBX 与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 共存时, 随着初始 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度的升高, 特性吸附位点饱和后在公共吸附位点其与 PBX 的竞争吸附作用不断加强。

2.3 初始 PBX 浓度与 pH 对土壤 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附的影响

从图 6 可看出, 随 PBX 浓度的升高, 土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量先降低后逐渐稳定。当 PBX 浓度为 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Pb^{2+} 吸附量达到最小值 ($2\,281\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 而 Cd^{2+} 几乎没有被吸附。主要是 Pb^{2+} 的水合离子半径较小, 水解常数较高, 金属离子水解后形成的羟基化合物比自由金属离子更易被土壤吸附, 且 Pb^{2+} 对于土壤有机物中的 Lewis 碱基的羧基和酚类官能团具有高的亲和力, 因此土壤对 Pb^{2+} 的吸附可能主要为专性吸附; 而 Cd^{2+} 具有较强的静电作用力, 在土壤表面的吸附可能以静电吸附为主^[38]。PBX 浓度进一步升高时土壤中被专性吸附的 Pb^{2+} 吸附强度较高, 不会随 PBX 浓度的升高而降低; 而 Cd^{2+} 的吸附强度较弱, 在 PBX 的竞争吸附

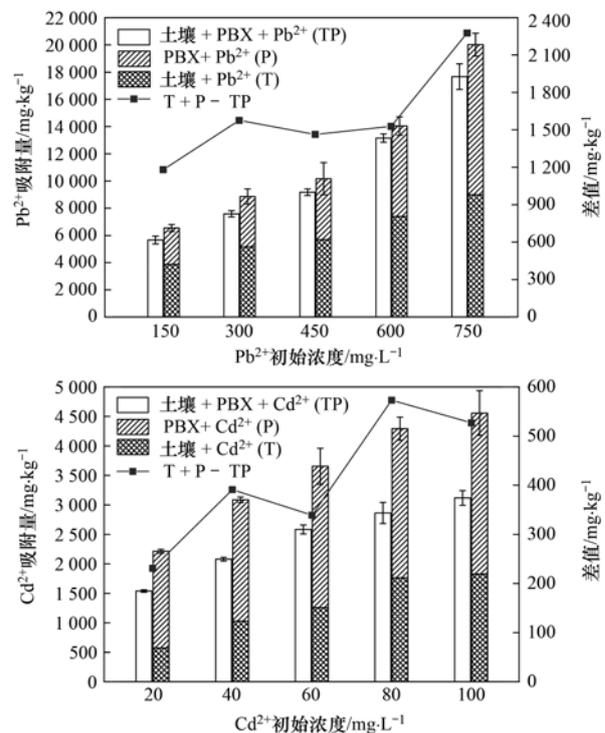


图 5 不同初始 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度下各组别吸附量

Fig. 5 Adsorption capacity of different groups under different initial Pb^{2+} and Cd^{2+} concentrations

及水解导致的 pH 值下降等作用下很少再被土壤所吸附。

从图 7 可看出, 溶液 pH 值在 3~7 范围内, 未加 PBX 时土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量随 pH 的升高不断增加。酸性条件下, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 受到来自 H^+ 的竞争吸附, 吸附量较小。pH 升高时, 土壤表面的静电荷逐渐变为负电荷, 金属离子与土壤表面静电吸引力增加; 且 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 与 OH^- 通过共价键或配位键结合在土壤表面而转化为氢氧化物沉淀被吸附, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量加大^[39]。PBX 存在时, 溶液为酸性其对土壤吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的影响较小, 此时 PBX 主要发生水解作用生成大量黄原酸 ($C_4H_9OCS_2H$)^[40]。溶液为碱性时 PBX 可较为稳定

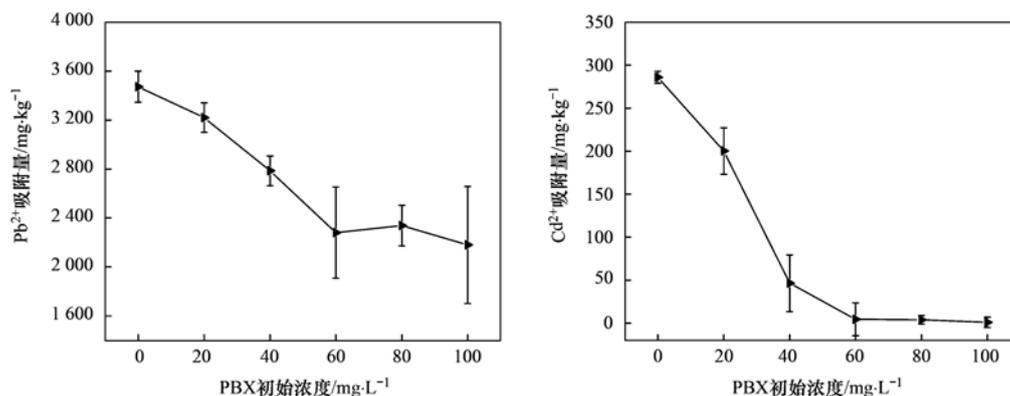
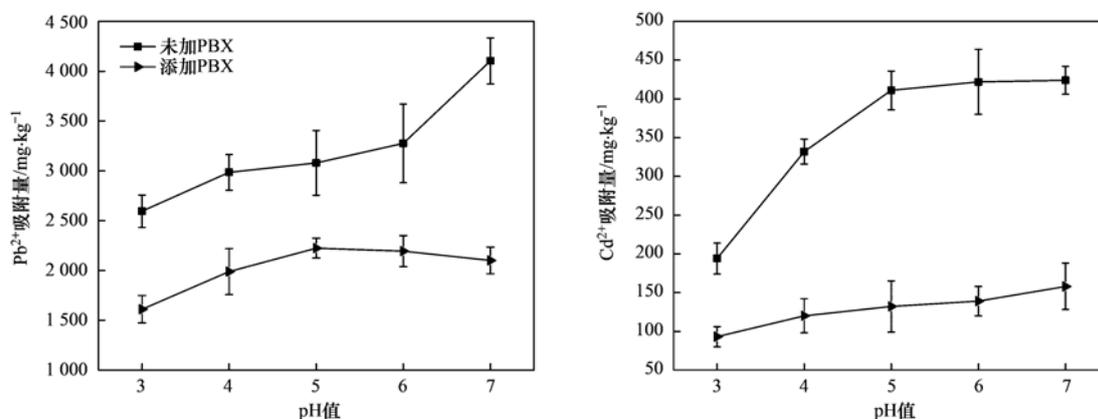


图 6 初始 PBX 浓度对土壤 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附的影响

Fig. 6 Effect of initial concentration of PBX on Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption on soil

图7 PBX存在时pH对土壤Pb²⁺和Cd²⁺吸附的影响Fig. 7 Effect of pH on Pb²⁺ and Cd²⁺ adsorption on soil in the presence of PBX

地存在,此时主要电离生成大量黄原酸根离子使络合物含量增加,导致土壤对Pb²⁺和Cd²⁺的吸附量相比未加PBX处理下大幅度降低。

2.4 PBX对土壤中铅镉赋存形态的影响

从图8可看出,经PBX处理可显著降低土壤中可交换态和可还原态铅含量,增加残渣态铅含量,且PBX含量越高,效果越显著.在高含量PBX(200 mg·kg⁻¹)下,可交换态和可还原态铅含量较未添加PBX处理降低16.46 mg·kg⁻¹及31.35 mg·kg⁻¹,残渣态铅含量较未添加PBX处理增加35.93 mg·kg⁻¹.低含量PBX(100 mg·kg⁻¹)下土壤中可交换态和可还原态镉含量较未添加PBX处理增加1.88 mg·kg⁻¹及0.78 mg·kg⁻¹,高含量PBX下可

交换态镉含量较未添加PBX处理降低9.25 mg·kg⁻¹.相同条件下重金属与PBX的K_{sp}值为Pb < Cd,络合物黄原酸铅在溶液中更稳定,不易解离^[41],所以PBX对土壤中铅镉形态的影响存在较大差异.此外,有研究表明黄原酸根的分解速度与其浓度有关,浓度越高时PBX的降解速度越慢^[42];同时,镉元素在土壤中不容易被土壤胶体吸附,更易以游离态形式存在^[43],导致低含量PBX下土壤中可交换态和可还原态镉含量增加.可见,PBX不但可以抑制土壤对Pb²⁺和Cd²⁺的吸附,提高其迁移性,且低浓度PBX的选矿废水可能会使土壤中镉的生物有效性升高,增加其潜在的环境风险。

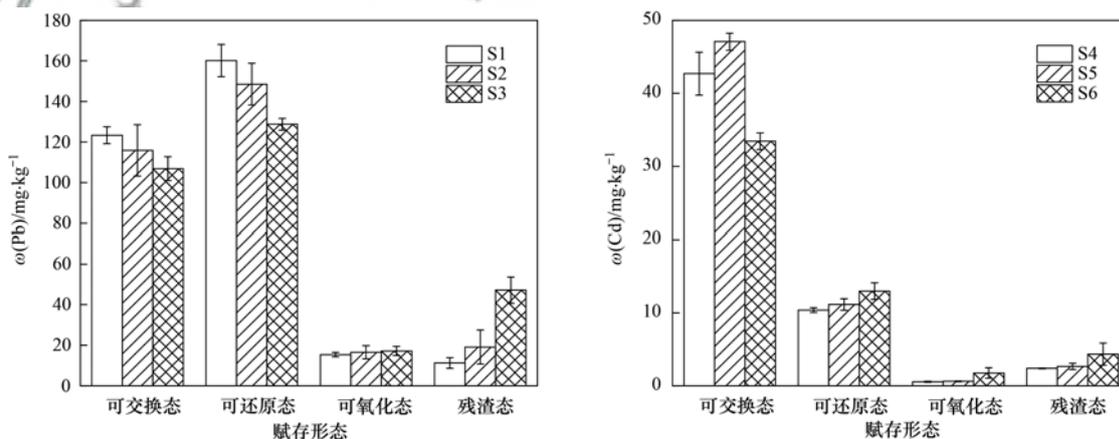


图8 PBX存在时土壤中铅镉的BCR连续提取结果

Fig. 8 BCR continuous extraction of Pb and Cd on soil in the presence of PBX

从图9可看出,PBX与Pb²⁺、Cd²⁺络合物沉淀的红外光谱最大吸收峰均在900~1300 cm⁻¹之间,以上特征红外光谱频率与前人对黄原酸铅的研究结果十分相似^[44],证明PBX与Pb²⁺和Cd²⁺形成了配位数为4,分子式为Pb(C₄H₉OCS₂)₂和Cd(C₄H₉OCS₂)₂的络合物沉淀.其中较强的峰在1024 cm⁻¹和1033 cm⁻¹对应于C=S的伸缩振动,

1128 cm⁻¹和1130 cm⁻¹对应于C—O—C的对称伸缩振动,1188 cm⁻¹和1174 cm⁻¹对应于C—O—C的不对称伸缩振动.与Cd(C₄H₉OCS₂)₂相比,Pb(C₄H₉OCS₂)₂中的C=S伸缩振动从1033 cm⁻¹偏移至1024 cm⁻¹(-9 cm⁻¹),同时C—O—C不对称伸缩振动从1174 cm⁻¹偏移至1188 cm⁻¹(+14 cm⁻¹).C₄H₉OCS₂⁻与Pb²⁺络合时吸收峰值的改变

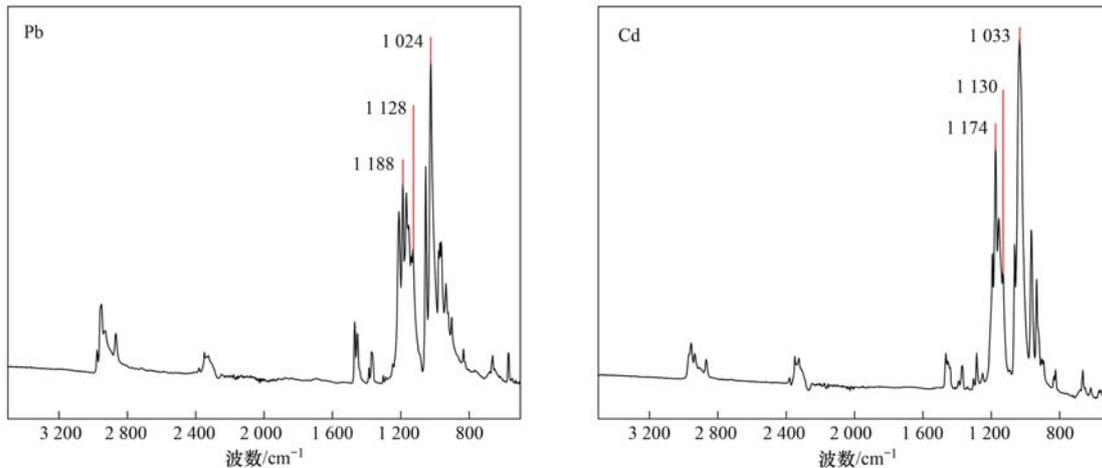


图9 重金属-PBX 络合物的红外光谱图

Fig. 9 FTIR patterns of heavy metal-PBX complex

表明 $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2)_2$ 的络合能力比 $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2)_2$ 更强^[45,46],这与添加 PBX 时对土壤中铅镉形态影响的差异性一致。

3 结论

(1) PBX 可显著降低土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量,且抑制作用随初始 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度的增大而减弱,随初始 PBX 浓度及溶液 pH 值的增大而加强。PBX 易在水中解离产生黄原酸根离子 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2^-$),其与 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 形成疏水性难溶络合物,此外,PBX 与 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在土壤表面存在竞争吸附,两者均降低了土壤对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量。

(2) 向污染土壤中加入 PBX 可显著提高残渣态铅含量,铅的稳定性增强;低含量 PBX ($100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 下可交换态和可还原态镉含量增加,可促进土壤镉的活化。红外光谱分析表明 $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2)_2$ 的络合能力比 $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2)_2$ 更强,可能是导致 PBX 对土壤中铅镉形态变化影响出现差异的主要原因。

参考文献:

[1] Pearse M J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing [J]. *Minerals Engineering*, 2005, **18**(2): 139-149.

[2] 周艳, 万金忠, 李群, 等. 铅锌矿区玉米中重金属污染特征及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2020, **41**(10): 4733-4739. Zhou Y, Wan J Z, Li Q, *et al.* Heavy metal contamination and health risk assessment of corn grains from a Pb-Zn mining area [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(10): 4733-4739.

[3] Bian Z Z, Feng Y L, Li H R, *et al.* Adsorption-photocatalytic degradation and kinetic of sodium isobutyl xanthate using the nitrogen and cerium co-doping TiO_2 -coated activated carbon [J]. *Chemosphere*, 2021, **263**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128254.

[4] Chen S H, Sun Y, Li J, *et al.* Degradation of amyl xanthate by

manganese dioxide [J]. *Water Science and Technology*, 2017, **76**(12): 3404-3409.

[5] Guo Z W, Yao J, Wang F, *et al.* Effect of three typical sulfide mineral flotation collectors on soil microbial activity [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(8): 7425-7436.

[6] Xiang L, Xiao T, Mo C H, *et al.* Sorption kinetics, isotherms, and mechanism of aniline aerofloat to agricultural soils with various physicochemical properties [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **154**: 84-91.

[7] Cheng H, Lin H, Huo H X, *et al.* Continuous removal of ore flotation reagents by an anaerobic-aerobic biological filter [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **114**: 255-261.

[8] Bararunyeretse P, Yao J, Dai Y R, *et al.* Toxic effect of two kinds of mineral collectors on soil microbial richness and activity: analysis by microcalorimetry, microbial count, and enzyme activity assay [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(2): 1565-1577.

[9] Bararunyeretse P, Ji H B, Yao J. Toxicity of nickel to soil microbial community with and without the presence of its mineral collectors—a calorimetric approach [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(17): 15134-15147.

[10] Wei G T, Li Y S, Cai S Y, *et al.* Photo-fenton degradation of ethyl xanthate catalyzed by bentonite-supported $\text{Fe}(\text{II})$ /phosphotungstic acid under visible light irradiation [J]. *Water Science & Technology*, 2018, **2017**(2): 473-480.

[11] 李昊, 占强, 徐晓军, 等. 脉冲电强化微电解对铅锌浮选废水中锌和丁基黄药的去除 [J]. *环境工程学报*, 2016, **10**(7): 3664-3670. Li H, Zhan Q, Xu X J, *et al.* Micro-electrolysis enhanced by pulse electrolysis to treat zinc and butyl xanthate in Pb-Zn flotation wastewater [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, **10**(7): 3664-3670.

[12] Wang P, Sun Z H, Hu Y A, *et al.* Leaching of heavy metals from abandoned mine tailings brought by precipitation and the associated environmental impact [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **695**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133893.

[13] 何沉洁, 刘江, 江韬, 等. 模拟三峡库区消落带优势植物根系低分子量有机酸对土壤中铅的解吸动力学 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(2): 600-607. He Y J, Liu J, Jiang T, *et al.* Simulated desorption kinetics of

- lead by the dominant plant roots released low molecular weight organic acids from the water-level-fluctuating zone in the three gorges reservoir [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(2): 600-607.
- [14] Li Y L, Dong S F, Qiao J C, *et al.* Impact of nanominerals on the migration and distribution of cadmium on soil aggregates [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **262**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121355.
- [15] Zhu X Z, Yao J, Wang F, *et al.* Combined effects of antimony and sodium diethyldithiocarbamate on soil microbial activity and speciation change of heavy metals. Implications for contaminated lands hazardous material pollution in nonferrous metal mining areas [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **349**: 160-167.
- [16] Bararuneretse P, Zhang Y, Ji H B. Molecular biology-based analysis of the interactive effect of nickel and xanthates on soil bacterial community diversity and structure [J]. *Sustainability*, 2019, **11**(14), doi: 10.3390/su11143888.
- [17] Li H, Yao J, Gu J H, *et al.* Microcalorimetry and enzyme activity to determine the effect of nickel and sodium butyl xanthate on soil microbial community [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **163**: 577-584.
- [18] 栾和林, 陈彩霞, 田野, 等. 复合污染与尾矿区重金属释放和迁移 [J]. *有色金属*, 2006, **58**(4): 124-127.
Luan H L, Chen C X, Tian Y, *et al.* Relationship of complex pollution to heavy metals release and migration from floatation tailings dam [J]. *Nonferrous Metals*, 2006, **58**(4): 124-127.
- [19] 梁嘉华. 土壤中矿山药剂(黄药)-Pb体系的吸附特征研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2011.
- [20] 郝艳, 吴小莲, 莫测辉, 等. 蒙脱石对乙基钾黄药-铅复合污染体系的吸附平衡与动力学 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, **42**(10): 3213-3219.
Hao Y, Wu X L, Mo C H, *et al.* Adsorption equilibrium and kinetics of potassium ethyl xanthate-lead combined pollutants on montmorillonite [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2011, **42**(10): 3213-3219.
- [21] 孔秀, 刘耀驰. 土壤中正丁基黄原酸钾与铅离子的吸附特性研究 [J]. *化学通报*, 2015, **78**(12): 1138-1144.
Kong X, Liu Y C. Adsorption characteristic of potassium butylxanthate and lead ion in Soil [J]. *Chemistry*, 2015, **78**(12): 1138-1144.
- [22] 余江, 原小涛, 刘会洲, 等. 柱撑蒙脱石吸附与催化降解黄药的特性研究 [J]. *环境化学*, 2005, **24**(4): 394-396.
Yu J, Yuan X T, Liu H Z, *et al.* Studies on adsorption and photocatalytic degradation of xanthate by pillared montmorillonite [J]. *Environmental Chemistry*, 2005, **24**(4): 394-396.
- [23] 林海, 周义华, 董颖博, 等. 浮选药剂对铅锌尾矿中重金属微生物溶出的影响 [J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(11): 3387-3395.
Lin H, Zhou Y H, Dong Y B, *et al.* Influence of flotation reagents for the release of heavy metals in lead-zinc tailings by bioleaching [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(11): 3387-3395.
- [24] Chang Y K, Chang J E, Chiang L C. Leaching behavior and chemical stability of copper butyl xanthate complex under acidic conditions [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(6): 1089-1094.
- [25] Li H, Yao J, Duran R, *et al.* Effects of typical flotation reagent on microbial toxicity and nickel bioavailability in soil [J]. *Chemosphere*, 2020, **240**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124913.
- [26] Rodríguez L, Ruiz E, Alonso-Azcárate J, *et al.* Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, **90**(2): 1106-1116.
- [27] 罗梅, 柏宏成, 陈亭悦, 等. 腐殖酸对土壤铅镉吸附、赋存形态及生物可给性的影响 [J]. *中国环境科学*, 2020, **40**(3): 1191-1202.
Luo M, Bai H C, Chen T Y, *et al.* Effects of humic acids on the adsorption, chemical speciation, and bioaccessibility of soil lead and cadmium [J]. *China Environmental Science*, 2020, **40**(3): 1191-1202.
- [28] 宋子腾, 左继超, 胡红青. 柠檬酸与磷共存对土壤吸附镉的影响 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(3): 1152-1157.
Song Z T, Zuo J C, Hu H Q. Effect of citric acid and phosphorus coexistence on cadmium adsorption by soil [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(3): 1152-1157.
- [29] McNaughter P D, Saah S A, Akhtar M, *et al.* The effect of alkyl chain length on the structure of lead (II) xanthates and their decomposition to PbS in melt reactions [J]. *Dalton Transactions*, 2016, **45**(41): 16345-16353.
- [30] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [31] 陈苏, 孙铁珩, 孙丽娜, 等. Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在根际和非根际土壤中的吸附-解吸行为 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(4): 843-851.
Chen S, Sun T H, Sun L N, *et al.* Sorption-desorption behavior of Cd^{2+} and Pb^{2+} in rhizosphere and bulk soil [J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(4): 843-851.
- [32] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. *Process Biochemistry*, 1999, **34**(5): 451-465.
- [33] 颜廷玉, 马秀兰, 顾芳宁, 等. Cd 在吉林省 3 种典型土壤上的吸附及其影响因素研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2019, **38**(4): 827-834.
Yan T Y, Ma X L, Gu F N, *et al.* Cd adsorption factors in three typical soils in Jilin Province and its influencing factors [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, **38**(4): 827-834.
- [34] Zemanová V, Trakal L, Ochečová P, *et al.* A model experiment: competitive sorption of Cd, Cu, Pb and Zn by three different soils [J]. *Soil and Water Research*, 2014, **9**(3): 97-103.
- [35] Keçeci M, Usta S, Uygur V. Lead adsorption in soils and the effect of soil properties: case study from Turkey [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2020, **79**(18), doi: 10.1007/s12665-020-09156-3.
- [36] 刘凌青, 肖细元, 郭朝晖, 等. 锌冶炼地块剖面土壤对镉、铅的吸附特征及机制 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(8): 4015-4023.
Liu L Q, Xiao X Y, Guo Z H, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of Cd and Pb in tiered soil profiles from a zinc smelting site [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(8): 4015-4023.
- [37] Gomes P C, Fontes M P F, Da Silva A G, *et al.* Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, **65**(4): 1115-1121.
- [38] Pardo M T. Sorption of lead, copper, zinc, and cadmium by soils: effect of nitroacetic acid on metal retention [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2000, **31**(1-2): 31-40.
- [39] Rao R A K, Kashifuddin M. Adsorption studies of Cd(II) on ball clay: comparison with other natural clays [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, **9**: S1233-S1241.

- [40] 朱玉霜, 朱建光. 浮选药剂的化学原理[M]. (第三版). 长沙: 中南大学出版社, 2020.
- [41] Zhang Y, Wu L, Huang P, *et al.* Determination and application of the solubility product of metal xanthate in mineral flotation and heavy metal removal in wastewater treatment [J]. *Minerals Engineering*, 2018, **127**: 67-73.
- [42] 夏丽娟. 选矿废水中残留黄药的生化处理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- [43] Khan S, Cao Q, Hesham A E L, *et al.* Soil enzymatic activities and microbial community structure with different application rates of Cd and Pb[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19** (7): 834-840.
- [44] Vorobyev S A, Saikova S V, Novikova S A, *et al.* Colloidal and immobilized nanoparticles of lead xanthates [J]. *ACS Omega*, 2019, **4**(7): 11472-11480.
- [45] Joly H A, Majerus R, Westaway K C. The effect of diethylenetriamine on the formation of Cu^{2+} -, Ni^{2+} -, and Fe^{3+} -amyl xanthate ion complexes [J]. *Minerals Engineering*, 2004, **17**(9-10): 1023-1036.
- [46] Zhang Y H, Cao Z, Cao Y D, *et al.* FTIR studies of xanthate adsorption on chalcopyrite, pentlandite and pyrite surfaces [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, **1048**: 434-440.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2021年12月27日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上发布了2020年度中国科技论文统计结果.统计结果显示《环境科学》2020年度总被引频次12709,影响因子2.736,多项引证指标位居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列.



CONTENTS

Temporal and Spatial Variation Characteristics of Heavy Metal in Atmospheric Deposition in China from 2000 to 2018	CHEN Qi-yong, GAO Yun-bing, NI Run-xiang, <i>et al.</i> (4413)
Simulation of PM _{2.5} Concentration Based on Optimized Indexes of 2D/3D Urban Form	LI Sha, ZOU Bin, LIU Ning, <i>et al.</i> (4425)
Characteristics of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Chengdu Under the Background of Emission Reduction	CHEN Lu-yao, YU Yang-chun, HUANG Xiao-juan, <i>et al.</i> (4438)
Characteristics and Health Risk Assessment of Trace Elements in Atmospheric PM ₁ During Autumn and Winter in Qingdao	LIU Zi-yang, ZHANG Yi-sheng, ZHANG Hou-yong, <i>et al.</i> (4448)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric PM _{2.5} -bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Port Area	WANG Peng-cheng, YANG Ling-xiao, BIE Shu-jun, <i>et al.</i> (4458)
Size Distribution and Source Apportionment of Road Particles During Winter in Tianjin	ZHANG Guo-tao, YIN Bao-hui, BAI Wen-yu, <i>et al.</i> (4467)
Characteristics and Impact Factors of Number Concentration of Primary Biological Aerosol Particles in Beijing	LIANG Lin-lin, LIU Chang, LIU Xu-yan, <i>et al.</i> (4475)
Characteristic Analysis and Source Apportionment of VOCs in Urban Areas of Beijing in Summer	MENG Xiang-lai, SUN Yang, LIAO Ting-ting, <i>et al.</i> (4484)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in a Typical Industrial Area in Dongguan During Periods of Ozone and Non-ozone Pollution in Summer	ZHOU Zhen, XIAO Lin-hai, FEI Lei-lei, <i>et al.</i> (4497)
Temporal and Spatial Variation in Odor Pollution and Membrane Barrier Effect in Municipal Solid Waste Landfill	HE Pin-jing, LI Jian-chen, LÜ Fan, <i>et al.</i> (4506)
Comparison of Health Risk from Sources of Perfluoroalkyl Substances in Taihu Lake for Different Years	WU Ting, SUN Shan-wei, FAN Jing-pu, <i>et al.</i> (4513)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Typical and Emerging Per- and Polyfluoroalkylated Substances in Tuojiang River Basin	SONG Jiao-jiao, WANG Yi-mei, SUN Jing, <i>et al.</i> (4522)
Speciation and Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Different Types of Water Bodies in Baiyangdian Lake	XU Meng-ya, ZHANG Chao, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4532)
Distribution Coefficient of QNs in Urban Typical Water and Its Main Environmental Influencing Factors	JU Ze-jia, FU Yu, ZHAO Xin-yu, <i>et al.</i> (4543)
Ecological Risk Assessment of Quinolones Antibiotics and the Correlation Analysis Between QNs and Physical-Chemical Parameters in Groundwater, Shijiazhuang City	CHEN Hui, JU Ze-jia, ZHAO Xin-yu, <i>et al.</i> (4556)
Characteristics and Sources of DOM in Lake Sediments Under Different Inundation Environments	CHEN Jia, LI Zhong-wu, JIN Chang-sheng, <i>et al.</i> (4566)
Characteristics of Phytoplankton Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Autumn in Qinhe River Basin of Jincheng Region	GAO Meng-die, LI Yan-fen, LI Yan-li, <i>et al.</i> (4576)
Integrated Assessment of Runoff Quality from Green Roofs with Different Configurations	ZHANG Sun-xun, ZHANG Shou-hong, YAN Jing, <i>et al.</i> (4587)
Degradation of Chloroquine Phosphate by UV-activated Persulfate	LI Yang, XU Bo-hui, DENG Lin, <i>et al.</i> (4597)
Removal Performance of Suspended Solid (SS) and Organic Compounds in the Pre-treatment of Actual Pharmaceutical Wastewater by Microbubble Ozonation	LIU Chun, CHEN Rui, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (4608)
Effects of Wastewater Discharge on Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in a Coastal Area	CHEN Jia-yu, SU Zhi-guo, YAO Peng-cheng, <i>et al.</i> (4616)
Effects of Biochar and Straw Returning on Soil Fungal Community Structure Diversity in Cotton Field with Long-term Brackish Water Irrigation	GUO Xiao-wen, CHEN Jing, LU Xiao-yu, <i>et al.</i> (4625)
Effects of Organic Materials on Phosphorus Fractions and <i>phoD</i> -harboring Bacterial Community in Karst Soil	XIA Xin, QIAO Hang, SUN Qi, <i>et al.</i> (4636)
Effects of Different Vegetation Types on Soil Microbial Functional Genes and Enzyme Activities in Reclaimed Coal Mine	NING Yue-wei, LIU Yong, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (4647)
Effects of Biochar Application on Yellow Soil Nutrients and Enzyme Activities	YUAN Fang, LI Kai-yu, YANG Hui, <i>et al.</i> (4655)
Changes in Soil Bacterial Community Diversity in Degraded Patches of Alpine Meadow in the Source Area of the Yellow River	SUN Hua-fang, LI Xi-lai, JIN Li-qun, <i>et al.</i> (4662)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Soil Microbial Carbon Metabolism in <i>Calamagrostis angustifolia</i> Wetland in Sanjiang Plain	WENG Xiao-hong, SUI Xin, LI Meng-sha, <i>et al.</i> (4674)
Spatial Distribution of Quinolone Antibiotics and Its Correlation Relationship with Microbial Community in Soil of Shijiazhuang City	ZHAO Xin-yu, JU Ze-jia, CHEN Hui, <i>et al.</i> (4684)
Composition Characteristics and Construction Mechanism of Microbial Community on Microplastic Surface in Typical Redox Environments	GONG Zhi-wei, MA Jie, SU Qu, <i>et al.</i> (4697)
Annual Nitrogen Removal Efficiency and Change in Abundance of Nitrogen Cycling Microorganisms in Swine Wastewater Treated by Crop Straw Materials	LIU Ming-yu, XIA Meng-hua, JIANG Lei, <i>et al.</i> (4706)
Effects of External Carbon Sources on Ultimate Nitrogen Removal Performance and Microbial Community in Secondary Effluent Treating Process	WANG Wei, ZHAO Zhong-yuan, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4717)
Microbial Community Structure of Activated Sludge for Total Nitrogen Upgrading Project	LI Hai-song, WANG Ke-dan, CHEN Xiao-lei, <i>et al.</i> (4727)
Analysis of Microbial Interaction Law of Mud Membrane in IFAS Process for Treating Low Carbon Source Sewage in South China	HE Jun-guo, JIANG Wei-xun, HE Zhuo-yi, <i>et al.</i> (4736)
Abundances and Morphology Patterns of Microplastics Under Different Land Use Types on the Loess Plateau	HAO Yong-li, HU Ya-xian, BAI Xiao-xiong, <i>et al.</i> (4748)
Evaluation of Heavy Metal Content, Sources, and Potential Ecological Risks in Soils of Southern Hilly Areas	WANG Yu, XIN Cun-lin, YU Shi, <i>et al.</i> (4756)
Risk Assessment and Attribution Analysis of "Five Toxic" Heavy Metals in Cultivated Land in Lanzhou	ZHANG Li-rui, PENG Xin-bo, MA Yan-long, <i>et al.</i> (4767)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils and Crops in Luancheng, Shijiazhuang City	MENG Xiao-fei, GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (4779)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Antimony in Typical Urban Soil	SHEN Cheng, YE Wen-juan, QIAN Shi-ying, <i>et al.</i> (4791)
Contamination Assessment and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Typical Villages and Towns in a Nonferrous Metal Mining City	WANG Feng, HUANG Yan-huan, LI Ru-zhong, <i>et al.</i> (4800)
Effect of Citric Acid and Mowing on Enhancing the Remediation of Cadmium Contaminated Soil by Napier Grass (<i>Pennisetum purpureum</i> Schum)	TANG Qi, WU Gang-fan, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (4810)
Arsenic Methylation Efficiency Changes During Paddy Soil Drying and Its Key Influencing Factors Analysis	ZHANG Yue, LI Ling-yi, WEN Jiong, <i>et al.</i> (4820)
Effects of Exogenous Jasmonic Acid on Arsenic Accumulation and Response to Stress in Roots of Rice Seedlings	LI Yan, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i> (4831)
Effects of Straw Returning and Fertilizer Application on Soil Nutrients and Winter Wheat Yield	SONG Jia-jie, XU Xi-yang, BAI Jin-ze, <i>et al.</i> (4839)
Effect of Winter Cover Cropping on Soil Greenhouse Gas Emissions in a Dryland Spring Maize Field on the Loess Plateau of China	ZHANG Shao-hong, WANG Jun, FANG Zhen-wen, <i>et al.</i> (4848)
Detection of Influencing Factors of Spatial Variability of Soil Respiration in Pangqiangou Nature Reserve	LI Xiao-min, YAN Jun-xia, DU Zi-qiang, <i>et al.</i> (4858)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide Concentrations and the Influencing Factors in Small Aquaculture Pond	SHI Jie, ZHANG Mi, QIU Ji-li, <i>et al.</i> (4867)
Effect of Butyl Xanthate on Pb ²⁺ and Cd ²⁺ Adsorption by Soil Around a Dressing Plant	HU Zhi-hao, GUO Zhao-hui, RAN Hong-zhen, <i>et al.</i> (4878)
Sorption Mechanism and Site Energy Distribution of Acetaminophen on Straw-derived Biochar	SHANG Cen-yao, GU Ruo-ting, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> (4888)
Spatial-temporal Variations and Their Driving Forces of the Ecological Vulnerability in the Loess Plateau	ZHANG Liang-xia, FAN Jiang-wen, ZHANG Hai-yan, <i>et al.</i> (4902)
Mechanism and Application of Plant Growth-Promoting Bacteria in Heavy Metal Bioremediation	MA Ying, WANG Yue, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4911)