

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第1期

Vol.39 No.1

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2006~2015年北京市不同地区 O ₃ 浓度变化	王占山, 李云婷, 安欣欣, 李倩, 孙乃迪, 王步英, 潘锦秀 (1)
南京北郊黑碳气溶胶的来源解析	肖思略, 于兴娜, 朱彬, 何稼祺, 吕睿, 沙丹丹 (9)
电镀厂周边大气 PM ₁₀ 中重金属季节性分布特征及生态风险评价	赵珍丽, 赵委托, 黄庭, 程胜高, 余葱葱, 尹伊梦 (18)
广西玉林市大气 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 中有机碳和元素碳污染特征分析	黄炯丽, 陈志明, 莫招育, 李宏姣, 杨俊超, 刘慧琳, 毛敬英, 梁桂云, 张达标, 吴熊平, 郝爽 (27)
青岛近海及黄渤海大气气溶胶中不同形态氮磷质量浓度及组成特征	张瑞峰, 祁建华, 丁雪, 谢丹丹 (38)
大气环境分区管理: 以广东省为例	杨柳林, 李敏辉, 廖程浩, 曾武涛, 张晖, 张永波 (49)
基于高分影像的城市黑臭水体遥感识别: 以南京为例	温爽, 王桥, 李云梅, 朱利, 吕恒, 雷少华, 丁萧蕾, 苗松 (57)
基于 SWAT 模型的流域河道硝酸盐 δ ¹⁵ N 和 δ ¹⁸ O 模拟	王康, 冉宁, 林忠兵, 周祖昊 (68)
程海流域非点源污染负荷估算及其控制对策	陈学凯, 刘晓波, 彭文启, 董飞, 黄智华, 冯顺新, 王若男 (77)
陆浑水库饮用水源地水体中金属元素分布特征及健康风险评价	余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 谢地, 马鹏途 (89)
天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价	张新波, 宋姿, 张丹, 刘楠楠, 李楠, 温海涛 (99)
西南丘陵区村镇典型供水水源有机物分布特征及对饮水水质的影响	王琼, 李乃稳, 李磊, 李龙国, 苟思, 杨凌肖 (109)
北京市地下水有机氯和有机磷农药健康风险评价	陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (117)
黄河岸边土壤中类二噁英类多氯联苯污染现状及风险	姚宏, 卢双, 张旭, 裴晋, 鲁垠涛 (123)
淹水落干下三峡水库消落带土壤无机磷形态转化特征	周健, 李春辉, 张志永, 胡红青, 万成炎, 胡莲, 潘晓洁 (130)
磷酸盐对铁锰复合氧化膜去除地表水中氨氮的影响	卓瑞双, 黄廷林, 张瑞峰, 文刚 (137)
K ₂ S ₂ O ₈ 强化 g-C ₃ N ₄ 薄膜电极光电催化降解 Cu(CN) ₂ ⁻ 并同步回收 Cu	党聪哲, 李一兵, 王彦斌, 赵旭 (145)
以 HKUST-1 为模板制备铜氧化物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B	蒲嘉懿, 万金泉, 王艳, 马邕文, 武书彬 (152)
氨化松香基交联聚合树脂对水中诺氟沙星的吸附性能	马亚红, 黄婉婷, 刁开盛, 李鹏飞, 谭学才, 董慧岭, 覃方夸, 雷福厚, 刘绍刚 (161)
铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除	曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 尹灿, 曹瑞华, 王艳菊, 李冬, 张杰 (170)
水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态	马玉玲, 马杰, 陈雅丽, 雷梅, 郭华明, 翁莉萍, 李永涛 (179)
阳(阴)离子复配修饰两性磁性膨润土的表面特征差异及对苯酚吸附的影响	任爽, 孟昭福, 王腾, 张洋, 田凯, 刘伟, 闫东旭 (187)
典型城市污水中对羟基苯甲酸酯的污染特征	赵雪, 张子峰, 祝富杰, 李一凡, 马万里 (195)
水力停留时间对活性炭生物转盘处理污水的影响	许雯佳, 成小英 (202)
环丙沙星对膜生物反应器运行效能的影响及其去除特性	戴琦, 刘锐, 舒小铭, 张永明, 陈吕军 (212)
AAO 工艺低氧条件下的运行及其模拟	曹特特, 王林, 李咏梅 (219)
磷酸盐对亚硝化系统的抑制及恢复	顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 张程锦 (227)
碳源对污水处理厂 SAD 工艺小试的影响	李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (232)
容积负荷对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷性能的影响	吕亮, 尤雯, 韦佳敏, 吴鹏, 沈耀良 (239)
DNBF-O ₃ -GAC 组合工艺深度脱除氮磷及代谢产物	钟丽燕, 郝瑞霞, 王卫东, 万京京, 朱晓霞 (247)
交替好氧/缺氧运行模式对生物脱氮效能及活性污泥胞外聚合物的影响	孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (256)
纳米零价铁对升流式颗粒污泥床反硝化性能的影响	周丰, 王翻翻, 钱飞跃, 黄慧敏, 沈耀良, 周建民 (263)
高含固污泥厌氧消化中 Fe/S 及 pH 对原位抑硫效率影响及其交互作用	韩芸, 曹玉芹, 卓杨, 王晓飞, 韩雅婷, 彭党聪 (269)
浑河流域贮存污泥成分特征及演变规律分析	刘甜甜, 崔崇威, 赫俊国, 唐建 (276)
去除城市生活污泥中有机络合态金属强化其厌氧生物制气	卢怡清, 许颖, 董滨, 戴晓虎 (284)
污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价	王丰, 李润东, 李彦龙, 赵云斌, 杨天华 (292)
初冬时期闽江河口区养殖塘排水后的 CH ₄ 和 N ₂ O 通量日变化特征	杨平, 谭立山, 黄佳芳, 何清华, 全川 (300)
3 种土壤改良剂对河套灌区玉米田温室气体排放的影响	武岩, 红梅, 林立龙, 刘梅, 刘宇杰 (310)
有机氮替代比例对冬小麦/夏玉米轮作体系作物产量及 N ₂ O 排放的影响	侯苗苗, 吕凤莲, 张弘毅, 周应田, 路国艳, Ayaz Muhammad, 黎青慧, 杨学云, 张树兰 (321)
拔节期水稻光合碳输入的动态变化及其对施氮的响应: ¹³ C-CO ₂ 脉冲标记	陈珊, 祝贞科, 袁红朝, 王久荣, 彭佩钦, 葛体达, 吴金水 (331)
陕北黄土丘陵区不同土地利用方式下土壤碳剖面分布特征	兰志龙, 赵英, 张建国, 李会杰, 司炳成, 焦瑞, Muhammad Numan Khan, Tanveer Ali Sial (339)
不同地表条件下生物炭对土壤氮挥发的影响	邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 陈窈君, 王向前, 刘扬 (348)
秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响	徐国鑫, 王子芳, 高明, 田冬, 黄容, 刘江, 黎嘉成 (355)
县域尺度土壤铜的有效性及相关影响因素评估	李锦芬, 瞿明凯, 刘刚, 黄标 (363)
基于改进 LUR 模型的区域土壤重金属空间分布预测	曾菁菁, 沈春竹, 周生路, 陆春峰, 金志丰, 朱雁 (371)
沈北新区土壤中多环芳烃污染特征及源解析	李嘉康, 宋雪英, 魏建兵, 王颖怡, 李玉双, 郑学昊 (379)
磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤	赵庆圆, 李小明, 杨麒, 陈灿, 钟振宇, 钟宇, 陈飞, 陈寻峰, 王祥 (389)
控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响	封文利, 郭朝晖, 史磊, 肖细元, 韩晓晴, 冉洪珍, 薛清华 (399)
典型土壤双季稻对 Cd 吸收累积差异	李欣阳, 龙坚, 王树兵, 陈齐, 董霞, 蒋凯, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (406)
松花江上游夹皮沟金矿开采区芦苇叶片汞分布特征	张曼胤, 李梦洁, 崔丽娟, 王贺年, 郭子良, 徐卫刚, 魏圆云, 杨思, 肖红叶 (415)
硝酸盐对土壤反硝化活性及厌氧降解的影响	代军帅, 左小虎, 王明霞, 姚炎红, 周志峰 (422)
长期施肥对稻田土壤微生物量、群落结构和活性的影响	王伟华, 刘毅, 唐海明, 孙志龙, 李宝珍, 葛体达, 吴金水 (430)
海洋沉积物中硫酸盐还原菌和硫酸化菌群落分析方法的比较	张玉, 米铁柱, 甄毓, 陈烨, 付璐璐, 王勋功 (438)
鄱阳湖微囊藻毒素时空分布格局及其与理化及生物因子的关系	袁丽娟, 廖旦根, 张莉, 张大文, 罗林广, 刘聚涛 (450)
畜禽粪便中多重耐药细菌及耐药基因分布特征	张昊, 王盼亮, 杨清香, 俞宁 (460)
烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧灰性质的影响	章骅, 于思源, 邵立明, 何品晶 (467)

磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤

赵庆圆^{1,2,3}, 李小明^{1,2*}, 杨麒^{1,2}, 陈灿³, 钟振宇³, 钟宇³, 陈飞^{1,2}, 陈寻峰^{1,2}, 王祥^{1,2}

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 长沙 410082; 3. 湖南省环境保护科学研究院, 长沙 410004)

摘要: 本研究利用过磷酸钙、腐殖酸、粉煤灰及其复配组合钝化处理人工模拟 Pb、Cd 污染土壤, 并采用 CaCl_2 浸取法、三乙三胺五乙酸(DTPA)浸取法以及 BCR 形态分级实验评价钝化效果, 利用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜能谱(SEM-EDS)分析土壤表面微观形态与结构, 进一步探究其钝化机制. 结果表明, 除了腐殖酸单一处理, 其他不同钝化处理均能降低土壤 CaCl_2 和 DTPA 提取态 Pb、Cd 含量, 其中先添加过磷酸钙和腐殖酸, 然后再添加粉煤灰的联合处理实验组效果最佳. 土壤 pH 值与 CaCl_2 、DTPA 提取态 Pb 含量存在微弱的正相关关系, 与 CaCl_2 、DTPA 提取态 Cd 含量存在负相关关系, 速效磷含量与二者都存在显著的负相关关系, 说明速效磷含量是控制土壤 Pb、Cd 活性的主要因素. 施用磷酸盐、腐殖酸和粉煤灰可以促进 Pb、Cd 由活性较高的弱酸提取态向活性低的残渣态转化, 从而有效降低 Pb、Cd 的迁移能力. XRD 和 SEM-EDS 分析表明, 过磷酸钙钝化重金属的机制主要是通过离子交换作用将重金属转化为难溶的 Ca-重金属混合磷酸盐, 3 种钝化剂联合作用机制主要通过溶解/沉淀以及表面吸附作用将重金属转化为稳定的磷酸铅沉淀 $[\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2]$ 或者混合重金属矿物 $[\text{PbFe}_3(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})_6]$, 从而有效钝化重金属.

关键词: 磷酸盐; 腐殖酸; 粉煤灰; 钝化; 铅; 镉

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)01-0389-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201705273

Passivation of Simulated Pb- and Cd-Contaminated Soil by Applying Combined Treatment of Phosphate, Humic Acid, and Fly Ash

ZHAO Qing-yuan^{1,2,3}, LI Xiao-ming^{1,2*}, YANG Qi^{1,2}, CHEN Can³, ZHONG Zhen-yu³, ZHONG Yu³, CHEN Fei^{1,2}, CHEN Xun-feng^{1,2}, WANG Xiang^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China; 3. Hunan Research Academy of Environment Sciences, Changsha 410004, China)

Abstract: In this study, three kinds of amendments including superphosphate, humic acid, and fly ash and their complex combination were adopted to passivate the artificially simulated Pb- and Cd-containing soils. The passivation efficiency evaluation was performed via the CaCl_2 and triethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) extraction method as well as a BCR morphological classification experiment. The microstructures and structures of the soil were explored further via X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy with X-ray energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) to elaborate the passivation mechanism. The results demonstrated that all passivation processes, excluding single humic acid addition, could reduce the CaCl_2 and DTPA extraction contents of Pb and Cd in soils, where the optimal efficiency could be achieved by the sequential addition of superphosphate and humic acid, followed by fly ash. There was a weakly positive correlation between soil pH and CaCl_2 /DTPA extraction content of Pb, a negative correlation between soil pH and CaCl_2 /DTPA extraction content of Cd, and a significantly negative correlation between available phosphorous content and CaCl_2 /DTPA extraction contents of Pb and Cd, suggesting the crucial role of available phosphorous contents to control the activities of Pb and Cd. In the presence of phosphate, humic acid, and fly ash, the Pb and Cd could convert from active weak acid extraction to low-activity residual speciation, resulting in effectively reducing Pb and Cd transferability. Throughout the XRD and SEM-EDS analyses, it was found that ion exchange was the predominant mechanism in heavy metal passivation by single superphosphate, wherein the heavy metals were transformed into an insoluble Ca-containing phosphate mixture. The dissolving/precipitation or surface adsorption could be concluded as the main mechanism in the combination of the three passivation agents that converted heavy metals to lead phosphate precipitate $[(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2)]$ or mixed heavy metal mineral $[\text{PbFe}_3(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})_6]$, so as to obtain superior heavy metal passivation achievement.

Key words: phosphate; humic acid; fly ash; passivation; lead; cadmium

收稿日期: 2017-05-27; 修订日期: 2017-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51478170, 51378188, 51508178)

作者简介: 赵庆圆(1990~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染控制技术, E-mail: zhaqingyuanvip@163.com

* 通信作者, E-mail: xmli@hnu.edu.cn

作为人类赖以生存的主要资源之一,土壤是生态环境的重要组成部分,但是近年来,由于化工、采矿、冶炼等工业“三废”排放量增加、污水灌溉、肥料施用等原因,土壤污染问题日益严峻,严重影响了生态环境质量^[1]. 重金属污染是土壤污染中的重要一类,重金属不仅能影响植物的生长发育,而且还能通过食物链的累积进入人体,最终危害人体健康^[2]. 常见的重金属污染土壤修复技术主要有物理修复、化学修复、生物修复等. 其中原位钝化修复技术因其成本低廉、易于实施而受到广泛关注^[3-5]. 目前常用的钝化剂主要有:磷矿粉、羟基磷灰石、过磷酸钙等磷酸盐;石灰、粉煤灰等碱性材料;生物污泥、腐殖酸、农家肥等有机材料以及复合类钝化剂^[6-9].

磷酸盐是一类广泛应用于土壤重金属污染的钝化剂,特别是对 Pb 的钝化效果较显著,土壤中 Pb 的形态、磷酸盐的溶解性是制约磷酸盐钝化修复 Pb 污染土壤的重要因素^[10],易溶性磷酸盐钝化 Pb 的效果比难溶性磷酸盐好,但施用易溶性磷酸盐又有造成地表水体富营养化的风险^[11]. 腐殖酸具有丰富的活性功能基团,能够影响土壤中重金属的活性^[12],还可以活化土壤中难溶性磷,增加磷的有效性,作为一种大分子有机聚合物,它还起到改良土壤结构,提高土壤肥力的作用^[13]. 粉煤灰表面活性高且含有铁、锰等氧化物,以其碱性特征和较强的吸附能力被用于钝化土壤中的重金属,施用粉煤灰可以补偿施加酸性磷酸盐造成的土壤酸化作用,还可以增加土壤有效磷含量,并提供多种矿物元素,进而促进植物的生长^[14,15]. 在实际环境中,土壤重金属污染常为多种金属的复合污染,施用单一的钝化剂难以达到理想的修复效果,钝化剂配施可以取得较好的修复效果,还能够克服单一钝化剂存在的问题^[16],而且当今农田土壤的修复,不仅需要钝化

重金属,还要考虑土壤质量,因此将腐殖酸、粉煤灰与磷酸盐联合钝化土壤重金属,既能避免单独施用磷酸盐对土壤环境造成的不利影响,又能增强对复合重金属污染土壤的修复效果,还能肥土沃土,改良土壤,对农田重金属污染的修复治理具有一定的现实意义.

本研究采用 Pb、Cd 模拟污染土壤作为实验土壤,主要进行以下 4 个方面的研究:①探讨不同钝化处理(腐殖酸、粉煤灰与过磷酸钙单独以及复配施用)对土壤 pH 值以及速效磷含量的影响;②利用 CaCl₂ 浸取法、三乙三胺五乙酸(DTPA)浸取法和 BCR 形态分级实验研究不同钝化处理对模拟 Pb、Cd 污染土壤的钝化修复效果;③利用 Pearson 相关矩阵对土壤 pH 值、土壤速效磷含量与 CaCl₂、DTPA 提取态 Pb、Cd 含量之间以及土壤中 Pb、Cd 各形态含量之间进行相关性分析;④利用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜能谱(SEM-EDS)分析钝化前后土壤表面特征,探讨钝化修复机制,以期为腐殖酸、粉煤灰与磷酸盐配施钝化重金属复合污染土壤提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土壤:采自长沙市望城区一实验水稻田土壤,采样深度为 0~20 cm,自然风干后过 20 目筛,参考文献[17]测定其基本理化性质(见表 1). 将分析纯试剂 Pb(NO₃)₂、Cd(NO₃)₂ 以溶液形式加入到供试土壤中,使土壤 Pb、Cd 含量分别达到 2 500 mg·kg⁻¹、5 mg·kg⁻¹(国家土壤环境质量三级污染水平的 5 倍),利用称重法加入去离子水以保持土壤 60% 的含水量,室温条件下老化一个月后风干,磨细过 60 目筛制成模拟 Pb、Cd 污染土壤.

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soil

土壤类型	pH	阳离子交换量 /cmol·kg ⁻¹	含水率 /%	有机质 /g·kg ⁻¹	全磷 /mg·kg ⁻¹	速效磷 /mg·kg ⁻¹	Pb /mg·kg ⁻¹	Cd /mg·kg ⁻¹
水稻土	6.96	10.36	70.64	17.61	298.15	51.90	47.43	0.68

供试磷酸盐:过磷酸钙[Ca(H₂PO₄)₂·H₂O]购自国药集团化学试剂有限公司,为分析纯化学药品. 供试腐殖酸:实验所用腐殖酸为商品腐殖酸,购自天津光复精细化工研究所,为化学纯试剂,主要成分为胡敏酸,占总碳量的 87.54%,pH:4.65,总碳量:51.97%,灰份:10%,水份:<8%,含铁量

<0.3%. 供试粉煤灰:取自长沙某电厂,过 200 目筛,pH:8.94,比表面积:218 m²·kg⁻¹,烧失量:4.63%.

1.2 实验设计

本实验共设 8 个处理组,分别为:①对照组处理(CK);②过磷酸钙单一处理(1 号);③腐殖酸

单一处理(2号); ④ 粉煤灰单一处理(3号); ⑤ 过磷酸钙与腐殖酸复配施用处理(4号); ⑥ 过磷酸钙与粉煤灰复配施用处理(5号); ⑦ 过磷酸钙与腐殖酸、粉煤灰复配施用处理; 3种钝化剂同时添加(6号); ⑧ 过磷酸钙与腐殖酸、粉煤灰复配施用处理: 先添加过磷酸钙、腐殖酸钝化一周后再添加粉煤灰(7号); 每个处理重复3次。根据前期实验成果以及前人研究^[18], 腐殖酸、粉煤灰施用量为土壤质量的3%, 过磷酸钙按照摩尔比 $P/(Pb + Cd) = 4$ 添加。具体实验步骤: 称取风干的模拟 Pb、Cd 污染土壤 100 g 放入 300 mL 的塑料烧杯中, 将一定量的钝化剂与土壤充分混匀, 称重法保持土壤 60% 的含水量, 室温环境下培养 1 个月后取样, 自然风干磨细后过 100 目筛备用。

1.3 实验方法与数据分析

1.3.1 土壤 pH 值、速效磷含量以及 $CaCl_2$ 和 DTPA 浸取态 Pb、Cd 含量的测定

土壤以及供试材料 pH 值用去离子水(土水比 1:2.5)浸提, SHKF-431 型 pH 计测定; 土壤速效磷含量用 pH 值为 8.50 的 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 浸提, Evolution™ 300 型分光光度计测定。

$CaCl_2$ 浸取: 取 3 g 备用土壤于 50 mL 离心管中, 加入 30 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 溶液, 振荡 2 h, 离心分离, 过滤, 用 NexLON™ 300Q 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 美国 PerkinElmer 公司)测定上清液 Pb、Cd 浓度, 即为 $CaCl_2$ 浸取态 Pb、Cd 浓度。

DTPA 浸取: 取备用土壤 10.00 g 放入 50 mL 离心管中, 加入 20 mL DTPA 提取剂(其成分为: $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DTPA、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TEA-三乙醇胺, $\text{pH} = 7.30$), 25°C 下 (180 ± 20) $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 2 h, 离心分离, 过滤, 滤液中的 Pb、Cd 用 ICP-MS 测定。

1.3.2 土壤 Pb、Cd 形态的测定

采用改进的 BCR 三步提取法^[19]测定土壤 Pb、Cd 各个形态的含量, 测定方法如下。

(1) 弱酸提取态 称取过 100 目筛风干土样 0.50 g 于 50 mL 离心管中, 加入 25 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液, 25°C 下连续振荡 16 h, 在 $3900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 15 min, 过滤, 待测。再向残渣中加入 20 mL 去离子水, 振荡 15 min, 在 $3900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 15 min, 倒掉上清液, 留下固体剩余物。

(2) 可还原态 向第一步剩余物中加入 25 mL $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸羟胺溶液, 25°C 下连续振荡 16 h,

在 $3900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 15 min, 过滤后收集待测。同上水洗, 留下固体剩余物。

(3) 可氧化态 向剩余物中缓慢加入 5 mL 30% H_2O_2 , 在室温下放置 1 h, 继续在 $(85 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下水浴 2 h。取出冷却后, 再加入 25 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{OAc}$ (用 HNO_3 调节 pH 为 2), 在 25°C 下连续振荡 16 h, 在 $3900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 15 min, 过滤, 滤液待测。

(4) 残渣态 差减法。

1.3.3 土壤表面微观表征分析

称取 10.00 g 土壤样品, 加入 20 mL 去离子水在摇床上充分摇动, 然后高速离心 10 min, 移去上清液, 风干后过 400 目筛供 X-射线衍射以及扫描电镜分析。采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD, 德国 BRUKER AXS 公司)扫描土壤样品, 起始角度为 10° , 终止角度为 45° , 步长为 0.02° , 扫描速度为 $2(^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ 。同时用 EVO M10 型扫描电子显微镜(SEM, 德国 CARL ZEISS 公司)扫描其表面形状, 并用 X-Max^N 型 X 射线能量色散谱(EDS, 英国 Oxford 公司)确定其表面元素组成。

1.3.4 数据处理与分析

数据显著性检验以及 Pearson(皮尔森)相关矩阵分析采用 SPASS 22.0 统计软件完成, XRD 图谱物相鉴定和分析结果输出采用分析软件 Jade 6.0 完成, 所有制图采用 Origin 16.0 软件完成。

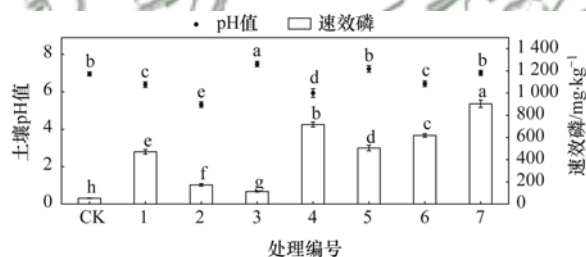
2 结果与讨论

2.1 不同钝化处理对土壤 pH、速效磷含量的影响

图 1 是施加不同钝化剂处理后土壤 pH 值和速效磷含量。可以看出: 与对照组相比, 单独施用腐殖酸和过磷酸钙会显著降低土壤 pH 值, 这可能是因为通常情况下, 腐殖酸具有弱酸特性, 可与土壤中的碱性物质发生中和反应, 而且能够与土壤中的各种阳离子结合, 对土壤酸碱度有较大的缓冲作用^[20], 过磷酸钙作为一种酸性磷肥, 本身酸性较强, 能够酸化土壤; 单独施用粉煤灰处理的土壤 pH 值显著升高, 这可能是由于碱性材料粉煤灰能与酸性土壤黏粒或有机质中的羧基功能团相互作用, 消耗土壤溶液中的质子, 使土壤 pH 值提高^[21]; 过磷酸钙与腐殖酸配施处理的土壤 pH 值显著降低, 与对照组相比, 降低了 1.02 个单位, 而与粉煤灰配施处理的土壤 pH 值增加了 0.266 个单位, 但是未达到显著水平; 3 种钝化剂配施处理的 6 号与 7 号土壤 pH 值变化有所不同, 6 号土壤 pH 值显著降低了

0.53 个单位, 而 7 号土壤 pH 值升高了 0.05 个单位, 未达显著水平, 这说明钝化剂的添加顺序不同对土壤 pH 值的影响也不一样。

由图 1 还可知, 施加不同钝化剂对土壤速效磷含量的影响也不同。与对照组相比, 单独施用过磷酸钙、腐殖酸、粉煤灰处理, 土壤速效磷的含量都显著增加, 含量分别为 470.30、172.20、112.32 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 过磷酸钙可以增加速效磷含量是因为它本身是一种微溶性磷肥, 为纯磷试剂, 腐殖酸、粉煤灰能够增加土壤速效磷含量是因为二者都能活化土壤中原有的固化磷^[22,23]; 过磷酸钙与腐殖酸、粉煤灰配施处理, 速效磷含量分别为 716.6 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、504.8 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 与单独施用过磷酸钙相比显著增加, 这是因为腐殖酸中含有多种官能团, 有较强的离子交换和吸附能力, 可以活化土壤中难溶性磷, 增加磷的有效性^[22]; 有研究证明, 粉煤灰可以减少土壤对磷肥的固定, 提高磷肥的有效性^[23]; 3 种钝化剂配施处理的 6 号与 7 号土壤速效磷含量分别为 618.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、903.16 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 两者之间差异显著, 这可能是因为是 3 种钝化剂同时添加的 6 号土壤中, 酸性的腐殖酸与碱性的粉煤灰发生反应, 互相抑制, 导致对磷的活化作用降低。



柱状图上字母不同表示处理间差异显著 ($P < 0.05$), 字母相同表示差异不显著, Duncan 检验, 下同

图 1 不同钝化处理下土壤 pH 值以及速效磷含量

Fig. 1 The pH values and corresponding contents of available phosphorus under the different passivation processing conditions

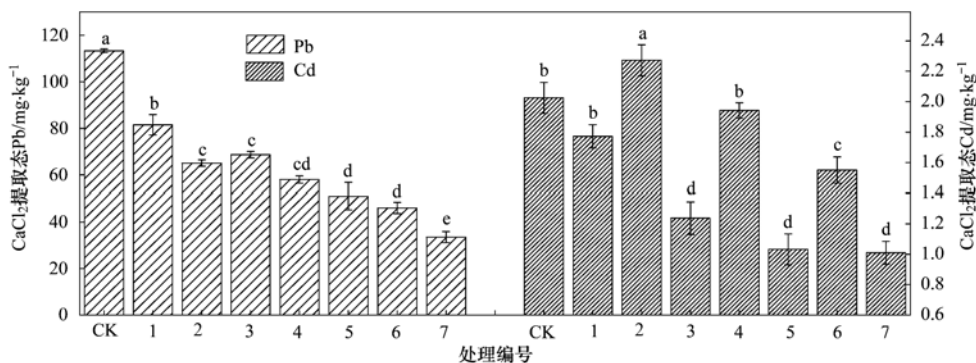


图 2 不同钝化处理下土壤 CaCl_2 提取态 Pb、Cd 含量

Fig. 2 Content of extractable Pb and Cd with CaCl_2 under the different passivation processing conditions

2.2 不同钝化处理对土壤 CaCl_2 和 DTPA 提取态 Pb、Cd 含量的影响

2.2.1 CaCl_2 提取态 Pb、Cd

CaCl_2 主要提取土壤中水溶态以及部分交换态的重金属, 这部分重金属在土壤中活性最强, 对动植物危害最大^[24]. 从图 2 可以看出, 与对照组相比, 单独施用过磷酸钙、腐殖酸、粉煤灰可分别使 CaCl_2 提取态 Pb 质量分数降低 28.09%、42.58%、39.42%, 过磷酸钙分别与腐殖酸、粉煤灰配施处理效果优于过磷酸钙单一处理, 降低率为 48.82%、55.01%, 3 种钝化剂配施处理的 6 号、7 号土壤降低效果最佳, 分别降低了 59.41%、70.44%. 由图 2 还可知, 与对照相比, 除了腐殖酸单一处理(2 号)外, 其它钝化处理都能降低土壤 CaCl_2 提取态 Cd 质量分数, 其中过磷酸钙与粉煤灰配施处理(5 号)以及 3 种钝化剂配施处理(7 号)效果最佳, 分别降低了 49.02%、50.11%, 单独施用粉煤灰处理(3 号)以及 3 种钝化剂配施处理(6 号)效果次之, 降低率分别为 38.90%、23.43%, 单独施用过磷酸钙(1 号)以及过磷酸钙与腐殖酸配施处理(4 号)分别降低了 12.49%、4.07%, 而单独施用腐殖酸处理(2 号)增加了 12.23%。

2.2.2 DTPA 提取态 Pb、Cd

对农田土壤来说, 农作物对重金属的吸收情况直接关系到农产品的质量, 评价方法的选择更倾向于评价植物可给性, DTPA 通常提取的是重金属水溶态、交换态、有机结合态的总和, 还包括部分氧化物和次生黏土矿物结合的重金属, 由于它们和植物生长最为密切, 最能代表重金属的植物可给性^[25].

不同钝化剂处理下土壤 DTPA 提取态 Pb、Cd 含量见图 3. 与对照组相比, 施用不同钝化剂都能显著降低 DTPA 提取态 Pb 含量, 其中 3 种钝化剂配施处理的 6 号和 7 号土壤降低效果最佳, 分别降

低了 43.37%、51.49%，而且两者之间差异较显著；过磷酸钙、腐殖酸、粉煤灰单独施用，DTPA 提取态 Pb 降低率分别为 19.97%、29.29%、20.49%；过磷酸钙与腐殖酸、粉煤灰配施处理时，则分别降低了 39.74%、24.30%，效果优于过磷酸钙单独处理。另外，不同钝化剂对土壤 DTPA 提取态 Cd 含量变化的影响也不同，与对照相比，单独施用腐殖酸(2 号)处理的 DTPA 提取态 Cd 增加了

5.42%；而其他处理组 DTPA 提取态 Cd 都有所降低，其中 3 种钝化剂配施的 6 号与 7 号处理效果最显著，降低率分别为 38.21%、47.27%，单独施用过磷酸钙(1 号)以及过磷酸钙与腐殖酸配施(4 号)处理分别降低了 3.15%、5.11%，降低效果不显著，单独施用粉煤灰(3 号)以及过磷酸钙与粉煤灰配施(5 号)处理则分别降低了 10.53%、20.89%，降低效果较显著。

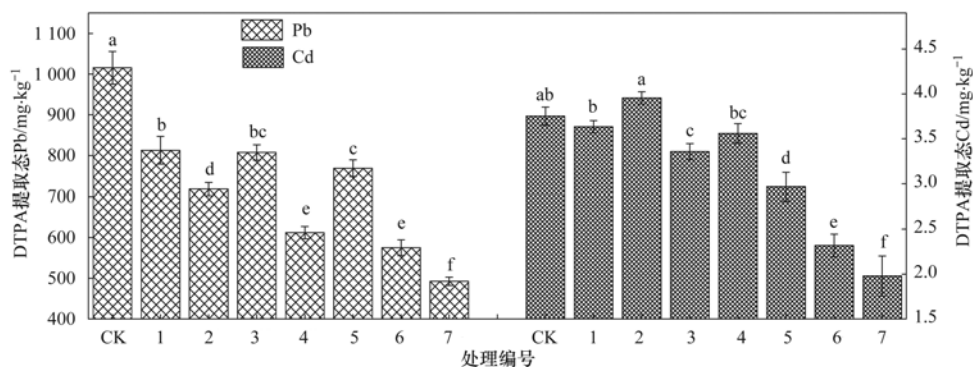


图3 不同钝化处理下土壤 DTPA 提取态 Pb、Cd 含量

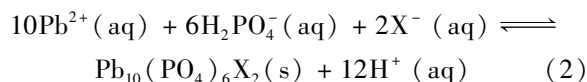
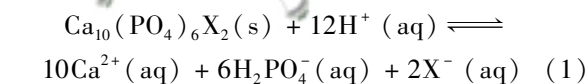
Fig. 3 Content of extractable Pb and Cd with DTPA under the different passivation processing conditions

由上述实验结果可知：施用不同钝化剂对土壤 Pb、Cd 的钝化效果不同，总体来说钝化 Pb 的效果优于 Cd，过磷酸钙与腐殖酸、粉煤灰复配处理的效果优于过磷酸钙单独处理，单独施用腐殖酸对 Pb 有钝化作用，对 Cd 却有活化作用；3 种钝化剂配施处理对 Pb、Cd 的钝化效果最佳，其中先添加过磷酸钙与腐殖酸再添加粉煤灰处理的效果优于同时添加 3 种钝化剂处理。

有研究表明，磷酸盐可通过离子交换、表面络合、溶解/沉淀等机制钝化土壤重金属^[26]，对于本研究所用的微溶性过磷酸钙，其钝化重金属的效果主要受控于其溶解速度，孙桂芳等^[22]的研究表明，腐殖酸可以通过交换吸附、螯合等作用活化土壤难溶性磷，提高磷的有效性，而且腐殖酸本身可以通过吸附、络合、氧化还原等作用钝化重金属，但是由于 Cd 与腐殖酸形成的是弱配合物，并且对固体表面亲和力很小，因此添加腐殖酸会活化重金属 Cd^[27]；粉煤灰表面积以及空隙较大，对重金属有较强的吸附作用，还含有较多铁、铝氧化物，可以增加土壤对重金属的吸附点^[28]，另外 Rautaray 等^[23]的研究表明，施用粉煤灰可以提高土壤中磷肥的有效性；因此，过磷酸钙与腐殖酸、粉煤灰配施钝化作用效果优于过磷酸钙单独施用的原因是：一方面是因为腐殖酸、粉煤灰本身也能够钝化重金属；另一方面可能是腐殖酸、粉煤灰通过增强过磷

酸钙的溶解来增强其对重金属的钝化作用。

另外，含磷物质易与重金属特别是 Pb 形成磷酸盐沉淀，并且当土壤中存在 Cl⁻、F⁻ 等卤素离子时，可以形成非常稳定的磷铅矿类物质 Pb₁₀(PO₄)₆X₂（此处 X 为 F、Cl、Br、OH），反应式如下：



从反应式(1)能看出，酸性环境有助于含磷物质的溶解，从反应式(2)可以看出，随着反应的进行，碱性环境将有助于消耗生成的 H⁺，从而促进生成稳定的磷酸铅盐。因此同样是 3 种钝化剂配施，但 7 号处理效果明显优于 6 号处理可能是因为 7 号处理先添加过磷酸钙与腐殖酸，产生的酸性环境以及腐殖酸本身可以促进过磷酸钙的溶解，增加速效磷含量，另外腐殖酸还能增加可溶性 Cd 离子的含量，而后添加碱性的粉煤灰可以中和土壤中 H⁺，促进可溶性金属离子与速效磷反应生成稳定的磷酸盐，降低重金属的活性。

2.3 土壤 pH 值和速效磷含量与土壤 CaCl₂ 和 DTPA 浸取态 Pb、Cd 含量的相关性分析

对土壤 pH 值和速效磷含量与土壤 CaCl₂ 和 DTPA 浸取态 Pb、Cd 含量做 Pearson 相关矩阵分

析,结果如表2所示.从中可以看出,土壤pH值与CaCl₂和DTPA浸取态Pb含量的相关系数仅为0.024和0.239,而与CaCl₂和DTPA浸取态Cd含量的相关系数为-0.786* (*P*<0.05)、-0.409;速效磷含量与CaCl₂和DTPA浸取态Pb含量的相关系数分别为-0.765* (*P*<0.05)、-0.843** (*P*<0.01),与CaCl₂和DTPA浸取态Cd含量的相关系数分别为-0.436、-0.716* (*P*<0.05);另外土壤pH值与速效磷含量的相关系数为-0.148.分析结果表明,土壤pH值与CaCl₂和DTPA浸取态Pb含量存在正相关关系,但是相关性不强,这说明pH

值不是控制土壤Pb活性的关键因素或者唯一因素,这与王碧玲等^[29]的研究一致;土壤pH值与CaCl₂和DTPA浸取态Cd含量存在负相关关系,说明pH值可能是控制Cd活性的关键因素之一.另外,速效磷含量与CaCl₂和DTPA浸取态Pb、Cd含量都存在显著的负相关关系,这说明土壤速效磷含量越高,重金属Pb、Cd活性越低,速效磷含量与土壤Pb、Cd的钝化效果直接相关,这与王秀丽等^[30]的研究结论一致.土壤pH值与速效磷含量呈负相关关系,这说明土壤pH值可能通过影响磷基材料的溶解,从而间接影响Pb、Cd的钝化效果.

表2 土壤pH值和速效磷含量与土壤CaCl₂和DTPA浸取态Pb、Cd含量的皮尔逊相关系数¹⁾(*n*=8)

Table 2 Pearson's correlation coefficient of soil pH values, contents of available phosphorus and contents of extractable Pb, Cd with CaCl₂, DTPA (*n*=8)

项目	CaCl ₂ 提取态		DTPA 提取态		速效磷含量
	Pb	Cd	Pb	Cd	
土壤 pH 值	0.024	-0.786 *	0.239	-0.409	-0.148
速效磷含量	-0.765 *	-0.436	-0.843 **	-0.716 *	1

1) * 表示 *P*<0.05, ** 表示 *P*<0.01, 下同

2.4 不同钝化处理对土壤 Pb、Cd 形态的影响

2.4.1 土壤 Pb、Cd 各形态

土壤中重金属的形态决定了它对生态环境的危害程度,非残渣态(弱酸提取态、可还原态和可氧化态总和)比残渣态具有更高的生物有效性,其中弱酸提取态活性最强,起危害的主要作用,残渣态最弱,施用钝化剂可通过改变重金属的化学形态来减轻其对人体和生态环境造成的危害,因此可以用形态分级方案来评价重金属污染土壤的钝化效果^[31].图4表示施用不同钝化剂对土壤Pb、Cd形态的影响.从中可以看出,未处理土壤(CK)中Pb、Cd都主要以弱酸提取态存在,所占质量分数分别为61.56%、72.72%,弱酸提取态Cd所占质量分数大于Pb,说明原土壤中Cd的活性大于Pb,这可

能是因为土壤颗粒对Pb的吸附性强于Cd^[32];添加不同钝化剂之后,与对照组相比,土壤中弱酸提取态Pb显著降低,其中3种钝化剂配施处理的7号处理组土壤降低幅度最大,降幅达43.85%,单独施用粉煤灰的3号处理组土壤降幅最小,降幅仅为9.88%;另外,除了3号处理组土壤中Pb的可氧化态有所减少,其他处理组Pb的可还原态、可氧化态以及残渣态质量分数都有所增加,其中活性最低的残渣态Pb增加1.29%~10.07%,7号处理土壤增幅最大.与Pb不同,添加不同钝化剂后,单独施用腐殖酸(2号)处理的弱酸提取态Cd质量分数有所增加,增幅为2.5%,而其他处理组的弱酸提取态Cd质量分数都有所降低,降幅为19.28%~44.00%,同时2号处理的可还原态Cd质量分数有所降低,其他

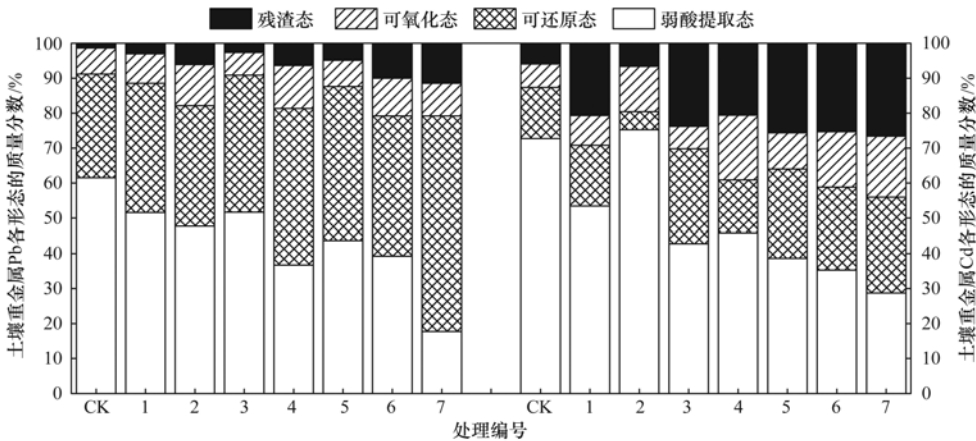


图4 不同钝化处理对土壤中重金属Pb、Cd形态的影响

Fig. 4 Effects of different passivation processing conditions on the speciation of Pb and Cd in the heavy metal contaminated soil

处理组的可还原态 Cd 都有所增加,增幅为 0.38% ~ 12.62%,这可能是因为腐殖酸具有较强的络合作用,将一部分可还原态 Cd 转化为腐殖酸-Cd 弱配合物,而这种配合物又不稳定,所以导致活性较高的弱酸提取态 Cd 含量有所增加^[27];另外,所有处理组的残渣态 Cd 都有所增加,增加了 0.68% ~ 20.70%,7 号实验处理组增幅最大。

以上结果说明,钝化剂配施处理的修复效果优于钝化剂单一处理,钝化剂复配处理能有效减少活性较高的弱酸提取态 Pb、Cd 含量而增加活性最低的残渣态含量,其中先添加过磷酸钙和腐殖酸,然后再添加粉煤灰处理效果最佳。

表 3 土壤 Pb、Cd 各形态含量的皮尔逊相关系数(n=8)

重金属形态		弱酸提取态		可还原态		可氧化态		残渣态	
		Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
弱酸提取态	Pb	1							
	Cd		1						
可还原态	Pb	-0.949 **		1					
	Cd		-0.875 **		1				
可氧化态	Pb	-0.413		0.133		1			
	Cd		-0.431		-0.014		1		
残渣态	Pb	-0.904 **		0.746 *		0.564		1	
	Cd		-0.973 **		0.857 **		0.315		1

结合图 2~4 可知,3 种钝化剂单一处理以及复配处理中,以先添加过磷酸钙和腐殖酸,然后再添加粉煤灰处理组效果最好,其中不同钝化处理对 Pb 钝化效果排序为:先添加过磷酸钙和腐殖酸,然后再添加粉煤灰处理>3 种钝化剂同时添加处理>过磷酸钙与腐殖酸复配施用处理>腐殖酸单一处理>过磷酸钙与粉煤灰复配施用处理>粉煤灰单一处理>过磷酸钙单一处理,对 Cd 钝化效果排序为:先添加过磷酸钙和腐殖酸然后再添加粉煤灰处理>3

2.4.2 土壤 Pb、Cd 各形态含量相关分析

对土壤 Pb、Cd 各形态含量之间做 Pearson 相关矩阵分析,结果如表 3 所示.结果显示,Pb 的 4 个形态中弱酸提取态与可还原态和残渣态均呈极显著负相关关系,相关系数分别 0.949 ** 和 0.904 ** ($P<0.01$);同样,弱酸提取态 Cd 与可还原态 Cd 和残渣态 Cd 也均呈极显著负相关关系,相关系数分别 0.875 ** 和 0.973 ** ($P<0.01$).这表明添加过磷酸钙、腐殖酸以及粉煤灰可以促进污染土壤中的 Pb、Cd 由活性高的弱酸提取态向活性较低的可还原态以及最稳定的残渣态转化,从而有效降低 Pb、Cd 的可迁移性,以达到钝化的目的。

种钝化剂同时添加处理>过磷酸钙与粉煤灰复配施用处理>粉煤灰单一处理>过磷酸钙单一处理>过磷酸钙与粉煤灰复配施用处理>腐殖酸单一处理。

2.5 微观表征与分析

X 射线衍射仪(XRD)可以确定修复后土壤矿物物相,从而揭示土壤钝化修复机制,本研究对未处理对照组土壤(CK)、过磷酸钙单一处理(2 号)土壤以及 3 种钝化剂复配处理(7 号)土壤进行物相分析,结果如图 5 所示.结果显示,原土壤的主要

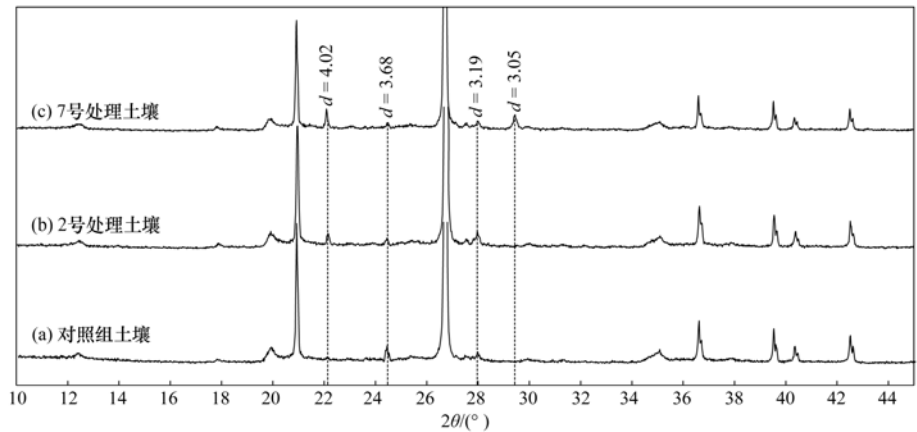


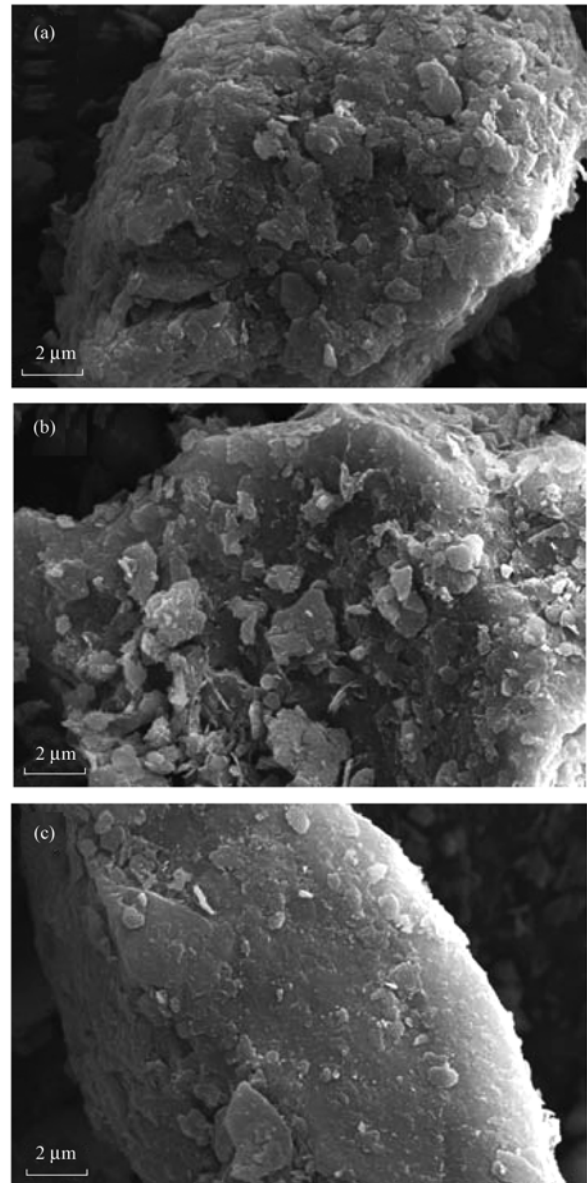
图 5 土壤钝化处理前后 X 射线衍射图谱

Fig. 5 XRD spectra of different soils before and after passivation treatments

矿物相为 SiO_2 、铁锰氧化物等, 过磷酸钙单一处理的 2 号土壤的 XRD 图谱和对照组土壤的十分相似, 但是在 $d = 0.319 \text{ nm}$ ($2\theta = 27.89^\circ$) 的峰明显加强以及在 $d = 0.402 \text{ nm}$ ($2\theta = 20.90^\circ$) 出现较强的额外峰, 通过物相鉴别以及根据 Laperche 等^[33]的研究可以知道这两个峰分别代表 Pb-Ca 混合的磷酸盐以及 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, 这表明微溶性的过磷酸钙钝化 Pb 的机制可能是离子交换作用以及溶解/沉淀作用, 这与 Raicevic 等^[34]的研究结果一致; 比较 3 种钝化剂配施的 7 号土壤与对照组土壤的 XRD 图谱可以看出 7 号处理土壤矿物结构与对照组相比没有明显变化, 但在 $d = 0.402 \text{ nm}$ ($2\theta = 20.90^\circ$) 处的峰明显加强, 此峰代表 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, 这一点说明过磷酸钙与腐殖酸、粉煤灰配施钝化 Pb 的主要机制是过磷酸钙的溶解从而形成难溶性的铅磷酸盐矿物; 此外, 在 $d = 0.305 \text{ nm}$ ($2\theta = 29.23^\circ$) 处出现了较强的额外峰, 物相分析表明此峰代表 $\text{PbFe}_3(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})_6$, 这可能是因为粉煤灰中的铁锰氧化物通过物理吸附等作用将铅磷酸盐矿物包裹而形成的低溶解性混合金属矿物; 另外 7 号以及 2 号处理土壤与对照组处理相比, 在 $d = 0.368 \text{ nm}$ ($2\theta = 24.16^\circ$) 处的峰强度有所减弱, 物相分析表明此峰代表 $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$, 根据上节结论可以知道添加 3 种钝化剂可以将不稳定的铅碳酸盐转化为稳定的铅磷酸盐矿物, 从而降低其活性. Waterlot 等^[35]的研究说明重金属 Cd 的修复机制是以同构替换明显优于溶解沉淀, Cd^{2+} 通过阳离子交换替换 Ca^{2+} , 其主要原因可能是 Cd^{2+} 的半径 (0.097 nm) 与 Ca^{2+} 的半径 (0.094 nm) 非常接近, 而 XRD 图谱分析没有发现含 Cd 的矿物, 这可能是由于 Cd 本身含量比较少, 而且土壤含量小于 $1\% \sim 2\%$ 的晶体矿物不能被 XRD 检测到, 或者是形成了新的无定型的非晶体金属矿物^[11].

利用扫描电子显微镜能谱 (SEM-EDS) 对钝化前后的土壤进行扫描拍摄 (图 6), 放大倍数均为 5 000 倍. 分析结果显示, 与未钝化的土壤相比, 钝化 1 个月后的土壤表面更光滑, 其中 7 号实验处理组土壤表面更明显, 这可能是因为钝化形成的磷酸盐矿物晶体和其他未知晶体矿物在土壤颗粒上形成表面涂层而使表面显得光滑, 它们还可以将重金属离子包缚起来, 阻止重金属离子的浸出. 另外 EDS 图谱 (图 7) 显示钝化后土壤表面的确出现了重金属 Pb 、 Cd , 而且与对照组相比, 二者含量有所增大, 其中 2 号实验处理组土壤 Pb 、 Cd 含量最高, 7 号实

验处理组土壤表面 P 、 Fe 、 Al 等元素含量也有所增多, 因此综合本研究的实验结论可以说明单独施用过磷酸钙钝化土壤重金属的机制主要是通过离子交换或表面络合作用形成含有重金属的磷酸盐, 而 3 种钝化剂复配施用钝化重金属的机制主要是通过溶解/沉淀作用以及粉煤灰中铁锰氧化物表面的物理吸附作用将重金属转化为混合重金属含磷矿物, 这些产物都是具有较低溶解性以及迁移性的物质.



(a) 对照组土壤; (b) 2 号处理土壤; (c) 7 号处理土壤

图 6 土壤钝化前后 SEM 图 ($\times 5\,000$)

Fig. 6 SEM images of the as-prepared soils before and after passivation treatments ($\times 5\,000$)

3 结论

(1) 3 种钝化剂单一以及复配处理中, 除了腐殖酸单一处理以外, 其他不同钝化处理都能降低土

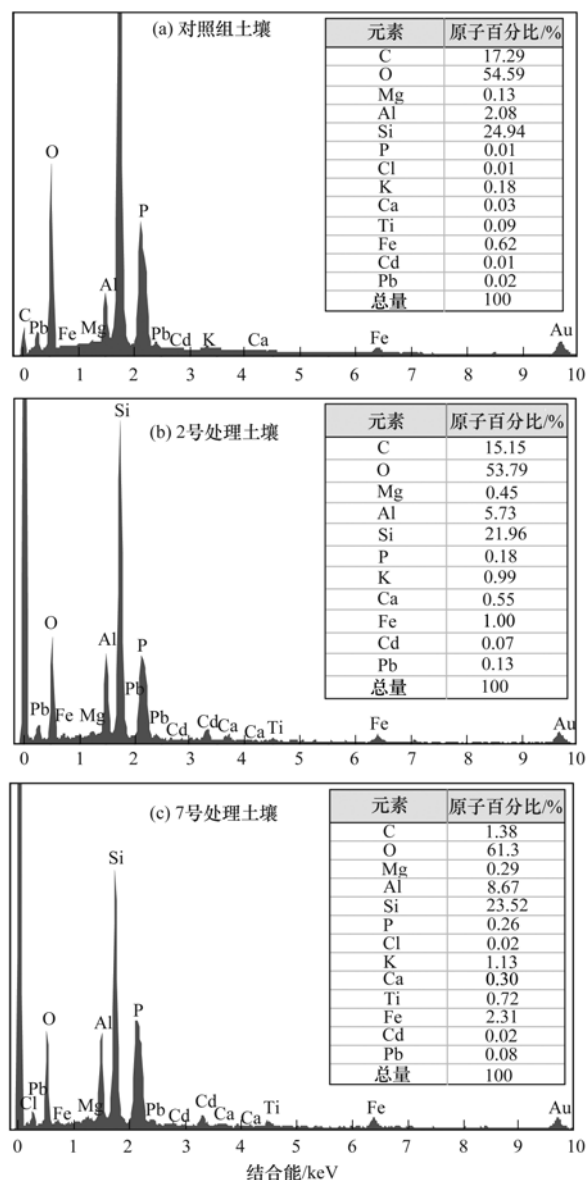


图7 土壤钝化前后 EDS 能谱图

Fig. 7 EDS energy spectra of the as-prepared soils before and after passivation treatments

壤 CaCl_2 和 DTPA 提取态 Pb、Cd 含量, 其中先添加过磷酸钙与腐殖酸, 然后再添加碱性粉煤灰的处理组效果最佳, 这是因为先添加过磷酸钙与腐殖酸能够降低土壤 pH 值, 而酸性环境以及腐殖酸可以促进过磷酸钙的溶解, 增加速效磷含量, 腐殖酸还能提高 Cd 的活性, 而后添加碱性的粉煤灰可以中和土壤 H^+ , 有利于重金属离子与速效磷反应生成稳定的磷酸盐, 降低重金属的活性。

(2) 土壤 pH 值不是控制土壤 Pb 活性的关键因素或唯一因素, 但是对 Cd 的活性会产生一定影响, 速效磷含量是控制土壤 Pb、Cd 活性的主要因素。

(3) 形态分析结果表明, 施用磷酸盐、腐殖酸

以及粉煤灰可以促进污染土壤中的 Pb、Cd 由活性高的弱酸提取态向活性低的残渣态转化, 从而有效降低 Pb、Cd 的可迁移性和毒性, 以达到修复土壤的目的。

(4) XRD 和 SEM-EDS 分析表明, 单独施用过磷酸钙钝化处理的作用机制主要通过离子交换作用将重金属转化为难溶的 Ca-重金属混合磷酸盐, 而 3 种钝化剂配施的作用机制主要通过溶解/沉淀作用以及物理吸附作用将重金属转化为稳定的磷酸铅矿物沉淀 $[\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2]$ 和混合重金属矿物 $[\text{PbFe}_3(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})_6]$, 降低重金属的溶解性以及迁移性从而有效钝化重金属。

参考文献:

- [1] 李剑睿, 徐应明, 林大松, 等. 农田重金属污染原位钝化修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, 23(4): 721-728.
Li J R, Xu Y M, Lin D S, et al. In situ immobilization remediation of heavy metals in contaminated soils: a review[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014, 23(4): 721-728.
- [2] 陈朗, 宋玉芳, 张薇, 等. 土壤镉污染毒性效应的多指标综合评价[J]. 环境科学, 2008, 29(9): 2606-2612.
Chen L, Song Y F, Zhang W, et al. Assessment of toxicity effects for cadmium contamination in soils by means of multi-indexes[J]. Environmental Science, 2008, 29(9): 2606-2612.
- [3] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2011, 5(7): 1441-1453.
Cao X D, Wei X X, Dai G L, et al. Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils: a review[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(7): 1441-1453.
- [4] Lee S H, Kim E Y, Park H, et al. In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products[J]. Geoderma, 2011, 161(1-2): 1-7.
- [5] 龙新宪, 杨肖娥, 倪吾钟. 重金属污染土壤修复技术研究的现状与展望[J]. 应用生态学报, 2002, 13(6): 757-762.
Long X X, Yang X E, Ni W Z. Current situation and prospect on the remediation of soils contaminated by heavy metals[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2002, 13(6): 757-762.
- [6] 周航, 周歆, 曾敏, 等. 2 种组配改良剂对稻田土壤重金属有效性的效果[J]. 中国环境科学, 2014, 34(2): 437-444.
Zhou H, Zhou X, Zeng M, et al. Effects of two combined amendments on heavy metal bioaccumulation in paddy soil[J]. China Environmental Science, 2014, 34(2): 437-444.
- [7] Lee S H, Lee J S, Choi Y J, et al. In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments[J]. Chemosphere, 2009, 77(8): 1069-1075.
- [8] 左继超, 高婷婷, 苏小娟, 等. 外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究[J]. 环境科学, 2014, 35(10): 3874-3881.
Zuo J C, Gao T T, Su X J, et al. Effect of phosphate and organic acid addition on passivation of simulated Pb contaminated soil and the stability of the product[J]. Environmental Science, 2014, 35(10): 3874-3881.

- [9] 何茂. 磷酸盐固定重金属污染土壤中 Pb 和 Cd 的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
He M. Phosphate fixed heavy metal contaminated soil Pb and Cd [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2013.
- [10] Miretzky P, Fernandez-Cirelli A. Phosphates for Pb immobilization in soils: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2008, **6**(3): 121-133.
- [11] Hettiarachchi G M, Pierzynski G M, Ransom M D. In situ stabilization of soil Lead using phosphorus and manganese oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(21): 4614-4619.
- [12] 陈慧, 蒋煜峰, 袁建梅, 等. 腐殖酸对污灌土壤中 Cu、Cd、Pb、Zn 形态影响的研究[A]. 见: 第二届全国环境化学学术报告会论文集[C]. 上海: 中国化学会, 2005. 42-46.
- [13] 王曰鑫, 侯宪文. 腐植酸对土壤中无机磷活化效应的研究[J]. *腐植酸*, 2005, (2): 7-14.
Wang Y X, Hou X W. Study on humic acid activation of inorganic phosphorus in soil[J]. *Humic Acid*, 2005, (2): 7-14.
- [14] Gupta A K, Singh R P, Ibrahim M H, *et al.* Fly ash for agriculture: implications for soil properties, nutrients, heavy metals, plant growth and pest control[A]. In: Lichtfouse E (Ed.). *Agroecology and Strategies for Climate Change*[M]. Dordrecht: Springer, 2012. 269-286.
- [15] Khandakar U R, Ganwar M S, Srivastava P C, *et al.* Effect of coal: fly ash application on the elemental composition and yield of some crops and on the properties of calcareous soil[J]. *Acta Agronomica Hungarica*, 1996, **44**(2): 141-152.
- [16] 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 等. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(1): 309-313.
Wu L S, Zeng D M, Mo X R, *et al.* Immobilization impact of different fixatives on heavy metals contaminated soil [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(1): 309-313.
- [17] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [18] Gao R X, Ma L Q, Chen M, *et al.* Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site [J]. *Environmental Pollution*, 2003, **122**(1): 19-28.
- [19] Nemati K, Abu Bakar N K, Abas M R, *et al.* Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**(1): 402-410.
- [20] 陈静, 黄占斌. 腐植酸在土壤修复中的作用[J]. *腐植酸*, 2014, (4): 30-34, 65.
Chen J, Huang Z B. Effect of humic acid on soil restoration[J]. *Humic Acid*, 2014, (4): 30-34, 65.
- [21] Lombi E, Hamon R E, McGrath S P, *et al.* Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(5): 979-984.
- [22] 孙桂芳, 金继运, 石元亮. 腐殖酸和改性木质素对土壤磷有效性影响的研究进展[J]. *土壤通报*, 2011, **42**(4): 1003-1009.
Sun G F, Jin J Y, Shi Y L. Advances in the effect of humic acid and modified lignin on availability to crops[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2011, **42**(4): 1003-1009.
- [23] Rautaray S K, Ghosh B C, Mitra B N. Effect of fly ash, organic wastes and chemical fertilizers on yield, nutrient uptake, heavy metal content and residual fertility in a rice-mustard cropping sequence under acid lateritic soils[J]. *Bioresource Technology*, 2003, **90**(3): 275-283.
- [24] 章明奎, 方利平, 周翠. 污染土壤重金属的生物有效性和移动性评价: 四种方法比较[J]. *应用生态学报*, 2006, **17**(8): 1501-1504.
Zhang M K, Fang L P, Zhou C. Evaluation of heavy metals bioavailability and mobility in polluted soils: a comparison of four methods[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, **17**(8): 1501-1504.
- [25] Lindsay W L, Norvell W A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1978, **42**(3): 421-428.
- [26] Chrysoschoou M, Dermatas D, Grubb D G. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: the unclear role of phosphate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **144**(1-2): 1-14.
- [27] Evangelou M W H, Daghan H, Schaeffer A. The influence of humic acids on the phytoextraction of cadmium from soil[J]. *Chemosphere*, 2004, **57**(3): 207-213.
- [28] Ram L C, Mastro R E. Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments[J]. *Earth-Science Reviews*, 2014, **128**(1): 52-74.
- [29] 王碧玲. 含磷物质修复铅锌矿污染土壤的机理和技术[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
WANG B L. Mechanism and technology of phosphorus-containing substance for remediation of lead-zinc mine contaminated soil [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008.
- [30] 王秀丽, 梁成华, 马子惠, 等. 施用磷酸盐和沸石对土壤镉形态转化的影响[J]. *环境科学*, 2015, **36**(4): 1437-1444.
Wang X L, Liang C H, Ma Z H, *et al.* Effects of phosphate and zeolite on the transformation of Cd speciation in Soil [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(4): 1437-1444.
- [31] Zhu Y G, Chen S B, Yang J C. Effects of soil amendments on lead uptake by two vegetable crops from a lead-contaminated soil from Anhui, China[J]. *Environment International*, 2004, **30**(3): 351-356.
- [32] Rinklebe J, Shaheen S M. Assessing the mobilization of Cadmium, Lead, and Nickel using a seven-step sequential extraction technique in contaminated floodplain soil profiles along the central Elbe river, Germany [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2014, **225**(8): 2039.
- [33] Laperche V, Logan T J, Gaddam P, *et al.* Effect of apatite amendments on plant uptake of Lead from contaminated soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(10): 2745-2753.
- [34] Raicevic S, Perovic V, Zouboulis A I. Theoretical assessment of phosphate amendments for stabilization of (Pb + Zn) in polluted soil[J]. *Waste Management*, 2009, **29**(5): 1779-1784.
- [35] Waterlot C, Pruvot C, Ciesielski H, *et al.* Effects of a phosphorus amendment and the pH of water used for watering on the mobility and phytoavailability of Cd, Pb and Zn in highly contaminated kitchen garden soils[J]. *Ecological Engineering*, 2011, **37**(7): 1081-1093.

CONTENTS

Variation of O ₃ Concentration in Different Regions of Beijing from 2006-2015	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, AN Xin-xin, <i>et al.</i> (1)
Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in the North Suburb of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (9)
Seasonal Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM ₁₀ Around Electroplating Plants	ZHAO Zhen-li, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i> (18)
Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} in Yulin City, Guangxi	HUANG Jiong-li, CHEN Zhi-ming, MO Zhao-yu, <i>et al.</i> (27)
Concentrations and Compositions of Different Forms of Nitrogen and Phosphorus in Atmospheric Aerosols in the Qingdao Coastal Region and over the Yellow and Bohai Sea	ZHANG Rui-feng, QI Jian-hua, DING Xue, <i>et al.</i> (38)
Air Quality Subarea Management: A case study of Guangdong Province	YANG Liu-lin, LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, <i>et al.</i> (49)
Remote Sensing Identification of Urban Black-Odor Water Bodies Based on High-Resolution Images; A Case Study in Nanjing	WEN Shuang, WANG Qiao, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (57)
Simulation of Nitrate Isotopic ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) by Coupling the Hydrology and Transport Processes Described by the SWAT Model	WANG Kang, RAN Ning, LIN Zhong-bing, <i>et al.</i> (68)
Estimation of and Control Strategies for Pollution Loads from Non-point Sources in the Chenghai Watershed	CHEN Xue-kai, LIU Xiao-bo, PENG Wen-qi, <i>et al.</i> (77)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metals in Drinking Water Sources from the Luhun Reservoir	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i> (89)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Antibiotics in the Water Supply System in Tianjin	ZHANG Xin-bo, SONG Zi, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (99)
Organic Distribution Characteristics and Influence on Drinking Water Quality in the Typical Water Sources for Towns in the Southwest Hilly Area of China	WANG Qiong, LI Nai-wen, LI Lei, <i>et al.</i> (109)
Health Risk Evaluation of Organochlorine and Organophosphorous Pesticides in Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i> (117)
Pollution Status and Risks of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in the Soil of the Yellow River	YAO Hong, LU Shuang, ZHANG Xu, <i>et al.</i> (123)
Effects of Flooding and Drying on the Transformation of Soil Inorganic Phosphorus in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir, China	ZHOU Jian, LI Chun-hui, ZHANG Zhi-yong, <i>et al.</i> (130)
Effect of Phosphate on the Ammonium Removal Performance of Iron-Manganese Co-oxide Film in Surface Water Treatment	ZHUO Rui-shuang, HUANG Ting-lin, ZHANG Rui-feng, <i>et al.</i> (137)
Enhanced Photoelectrocatalytic Oxidation of Cu(CN) ₃ ²⁻ and Synchronous Cathodic Deposition of Cu by Peroxydisulfate	DANG Cong-zhe, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i> (145)
Using HKUST-1 as a Template for Copper Oxides Preparation to Activate Peroxymonosulfate for RhB Degradation	PU Jia-yi, WAN Jin-quan, WANG Yan, <i>et al.</i> (152)
Evaluation of Performance of an Aminated Rosin-based Resin for Adsorption of Norfloxacin from Aqueous Solutions	MA Ya-hong, HUANG Wan-ting, DIAO Kai-sheng, <i>et al.</i> (161)
Arsenic(V) Removal by Granular Adsorbents Made from Backwashing Residuals from Biofilters for Iron and Manganese Removal	ZENG Hui-ping, LÜ Sai-sai, YANG Hang, <i>et al.</i> (170)
Arsenic Adsorption and Its Species on Ferrihydrite and Ferrihydrite Colloid	MA Yu-ling, MA Jie, CHEN Ya-li, <i>et al.</i> (179)
Comparison of Amphoteric-Cationic and Amphoteric-Anionic Modified Magnetic Bentonites: Characterization and Sorption Capacity of Phenol	REN Shuang, MENG Zhao-fu, WANG Teng, <i>et al.</i> (187)
Pollution Characteristics of Parabens in Typical Sewage Wastewater	ZHAO Xue, ZHANG Zi-feng, ZHU Fu-jie, <i>et al.</i> (195)
Influence of Hydraulic Retention Time on the Treatment of Polluted River Water by an Activated Carbon Rotating Biological Contactor	XU Wen-jia, CHENG Xiao-ying, <i>et al.</i> (202)
Removal and Influence of Ciprofloxacin in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, SHU Xiao-ming, <i>et al.</i> (212)
Operation of the AAO Process Under Low Dissolved Oxygen Conditions and Its Simulation	CAO Te-te, WANG Lin, LI Yong-mei, <i>et al.</i> (219)
Inhibitory Effects of Phosphate and Recovery on a Nitrification System	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i> (227)
Effect of Carbon Source on Lab-scale SAD Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (232)
Effect of Volume Loading Rate (VLR) on Denitrifying Phosphorus Removal by the ABR-MBR Process	LÜ Liang, YOU Wen, WEI Jia-min, <i>et al.</i> (239)
Combined Process of DNB-F-O ₃ -GAC for Nitrogen and Phosphorus and Metabolite Advanced Removal	ZHONG Li-yan, HAO Rui-xia, WANG Wei-dong, <i>et al.</i> (247)
Influence of Operating Modes for the Alternating Anoxic/Oxic Process on Biological Nitrogen Removal and Extracellular Polymeric Substances of Activated Sludge	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i> (256)
Effects of Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) on Denitrifying Performance of an Upflow Granular Sludge Bed Reactor	ZHOU Feng, WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (263)
Influence on Desulfurization Efficiency and Interactions of Fe/S and pH During H ₂ S in situ Depression of High Solid Anaerobic Digestion	HAN Yun, CAO Yu-qin, ZHUO Yang, <i>et al.</i> (269)
Analysis of Storage Sludge Composition Characteristics and Evolutionary Regularity in the Hunhe River Basin	LIU Tian-tian, CUI Chong-wei, HE Jun-guo, <i>et al.</i> (276)
Enhancement of Anaerobic Methane Production by Removal of Organic-bonding Metals from Sewage Sludge	LU Yi-qing, XU Ying, DONG Bin, <i>et al.</i> (284)
Comparison of Different Leaching Methods for Heavy Metals in Sludge Fly Ash and Comprehensive Toxicity Evaluation	WANG Feng, LI Run-dong, LI Yan-long, <i>et al.</i> (292)
Diurnal Variations of CH ₄ and N ₂ O Fluxes from the Drained Aquaculture Pond in the Minjiang River Estuary During Early Winter	YANG Ping, TAN Li-shan, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (300)
Effects of Three Soil Amendments on Greenhouse Gas Emissions From Corn Fields in the Hetao Irrigation District	WU Yan, HONG Mei, LIN Li-long, <i>et al.</i> (310)
Effect of Organic Manure Substitution of Synthetic Nitrogen on Crop Yield and N ₂ O Emission in the Winter Wheat-Summer Maize Rotation System	HOU Miao-miao, LÜ Feng-lian, ZHANG Hong-tao, <i>et al.</i> (321)
Dynamics of Rice Photosynthesized Carbon Input and Its Response to Nitrogen Fertilization at the Jointing Stage: ¹³ C-CO ₂ Pulse-labeling	CHEN Shan, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (331)
Profile Distribution of Soil Organic and Inorganic Carbon Under Different Land Use Types in the Loess Plateau of Northern Shaanxi	LAN Zhi-long, ZHAO Ying, ZHANG Jian-guo, <i>et al.</i> (339)
Effect of Biochar on Ammonia Volatilization from Soils of Different Surface Conditions	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i> (348)
Effects of Straw and Biochar Return in Soil on Soil Aggregate and Carbon Sequestration	XU Guo-xin, WANG Zi-fang, GAO Ming, <i>et al.</i> (355)
Assessment of the Availability of Soil Copper and Related Influencing Factors at a County Scale	LI Jin-fen, QU Ming-kai, LIU Gang, <i>et al.</i> (363)
Application of the LUR Model in the Prediction of Spatial Distributions of Soil Heavy Metals	ZENG Jing-jing, SHEN Chun-zhu, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> (371)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Shenyang North New Area	LI Jia-kang, SONG Xue-ying, WEI Jian-bing, <i>et al.</i> (379)
Passivation of Simulated Pb- and Cd-Contaminated Soil by Applying Combined Treatment of Phosphate, Humic Acid, and Fly Ash	ZHAO Qing-yuan, LI Xiao-ming, YANG Qi, <i>et al.</i> (389)
Distribution and Accumulation of Cadmium in Paddy Soil and Rice Affected by Pollutant Sources Control and Improvement Measures	FENG Wen-li, GUO Zhao-hui, SHI Lei, <i>et al.</i> (399)
Differences in Cd Accumulation in Typical Soils Under the Double Rice System	LI Xin-yang, LONG Jian, WANG Shu-bing, <i>et al.</i> (406)
Distribution Characteristics of Mercury in Reed Leaves from the Jiapigou Gold Mine in the Songhua River Upstream	ZHANG Man-yin, LI Meng-jie, CUI Li-juan, <i>et al.</i> (415)
Effect of Nitrate Amendment on Soil Denitrification Activity and Anthracene Anaerobic Degradation	DAI Jun-shuai, ZUO Xiao-hu, WANG Ming-xia, <i>et al.</i> (422)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on Microbial Biomass, Community Structure and Activity in a Paddy Soil	WANG Wei-hua, LIU Yi, TANG Hai-ming, <i>et al.</i> (430)
Analysis of Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Prokaryote Community Structures in Marine Sediments with Different Sequencing Technologies	ZHANG Yu, MI Tie-zhu, ZHEN Yu, <i>et al.</i> (438)
Seasonal and Spatial Variations of Microcystins and Their Relationships with Physicochemical and Biological Factors in Poyang Lake	YUAN Li-juan, LIAO Qie-gen, ZHANG Li, <i>et al.</i> (450)
Distribution of Multidrug-Resistant Bacteria and Antibiotic-Resistant Genes in Livestock Manures	ZHANG Hao, WANG Pan-liang, YANG Qing-xiang, <i>et al.</i> (460)
Influence of Air Pollution Control (APC) Systems and Furnace Type on the Characteristics of APC Residues from Municipal Solid Waste Incinerators	ZHANG Hua, YU Si-yuan, SHAO Li-ming, <i>et al.</i> (467)