

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第3期

Vol.39 No.3

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

长三角典型站点冬季大气 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC 污染特征	康晖, 朱彬, 王红磊, 施双双 (961)
南京北郊能见度变化中二次无机盐消光的重要作用	于超, 于兴娜, 赵天良, 张蕾, 马国煦, 王咏薇 (972)
常州夏冬季 $PM_{2.5}$ 中无机组分昼夜变化特征与来源解析	刘佳澍, 顾远, 马帅帅, 苏亚兰, 叶招莲 (980)
天津市春季道路降尘 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中的元素特征	王士宝, 姬亚芹, 李树立, 张伟, 张蕾 (990)
北京、新乡夏季大气颗粒物中重金属的粒径分布及人体健康风险评价	张鑫, 赵小曼, 孟雪洁, 王小颖, 杨帅, 许晓鹏, 王书亭, 谷超, 王梦蕾, 任浩, 张子洋, 闫广轩, 曹治国, 王跃思 (997)
山西省武乡县城大气 $PM_{2.5}$ 痕量重金属的生态和健康风险分析	郭墨霞, 耿红, 张晋宏, 周欢, 彭妍, 翟帅莹, 李金磊, 陈雨杉 (1004)
隧道中机动车排放颗粒物及无机元素特征	李凤华, 张衍杰, 张静, 袁远, 吴琳, 毛洪钧 (1014)
河南省 2013 年大气氨排放清单建立及分布特征	王琛, 尹沙沙, 于世杰, 卫军华, 谷幸珂, 官密秘, 张瑞芹 (1023)
城市道路行道树池裸地扬尘排放特征	李贝贝, 秦建平, 祁丽荣, 杨涛, 曲松, 石爱军, 黄玉虎 (1031)
DOC 和 CDPF 对柴油公交车颗粒物组分影响	楼狄明, 耿小雨, 宋博, 谭丕强, 胡志远, 刘继跃 (1040)
南水北调中线工程总干渠河南段原水中消毒副产物前体物变化规律	黄飘逸, 徐斌, 郭东良 (1046)
广州市流溪河水体中 6 种内分泌干扰素时空分布特征与环境风险	樊静静, 王赛, 唐金鹏, 戴玉女, 王林, 龙胜兴, 何文祥, 刘帅磊, 王佳希, 杨扬 (1053)
西藏拉萨河流域河水主要离子化学特征及来源	张清华, 孙平安, 何师意, 文化, 刘明隆, 于爽 (1065)
太子河下游河流硝酸盐来源及其迁移转化过程	李艳利, 杨梓睿, 尹希杰, 孙伟 (1076)
海南岛北部海湾沉积物重金属来源、分布主控因素及生态风险评价	曾维特, 杨永鹏, 张东强, 刘兵, 张航飞, 吴多誉, 王晓林 (1085)
天津农田重金属污染特征分析及降雨沥浸影响	许萌萌, 刘爱凤, 师荣光, 蓝靖, 田永, 赵宗山 (1095)
太湖出入湖河道与湖体水质季节差异分析	查慧铭, 朱梦圆, 朱广伟, 杨周生, 许海, 沈睿杰, 钟春妮 (1102)
春季敏感时期三峡水库典型支流沉积物-水界面氮释放特性	李欣, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 苏青青, 吕林鹏, 王雄, 黄亚男, 吴庆 (1113)
不同湖泊入湖河流沉积物可转化态氮的空间分布及其影响因素	周睿, 袁旭音, Marip Ja Bawk, 于辉辉, 章琪, 唐豆豆 (1122)
水文气象因素对东南山区水库硅藻异常增殖的影响	孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽 (1129)
深水型水库热分层诱导水质及真菌种群结构垂向演替	商潘路, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 康鹏亮, 王跃, 刘珍芳, 刘彤彤 (1141)
太湖竺山湾春季浮游细菌群落结构及影响因素	薛银刚, 刘菲, 孙萌, 江晓栋, 耿金菊, 滕加泉, 谢文理, 张皓, 陈心一 (1151)
分层型水源水库沉积物需氧量特性	苏露, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 文刚, 李扬, 陈家炜, 王晓江 (1159)
污水氮浓度和 NH_4^+ / NO_3^- 比对粉绿狐尾藻去氮能力和植物体氮组分的影响	马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭启玲, 孙学成, 吴金水 (1167)
水体氮磷营养负荷对苦草净化能力和光合荧光特性的影响	周裔文, 许晓光, 韩睿明, 周晓红, 冯德友, 李致春, 王国祥 (1180)
化学预氧化耦合生物锰氧化对水中有机物的去除	菅之奥, 常洋洋, 王立新, 梁金松, 柏耀辉 (1188)
铜铁氧体法处理模拟染料废水	韩志勇, 韩昆, 郝昊天, 于建伟, 石宝友, 庄媛, 孔岩 (1195)
草酸根对 α -FeOOH 多相 UV-Fenton 催化能力的增效实验	苗笑增, 戴慧旺, 陈建新, 蒋柏泉, 龚炯 (1202)
生物质基纳米 HZO 杂化材料的研制及其除磷特性	邱慧, 秦智峰, 刘凤玲, 梁晨, 宋明霞, 许正文, 管益东 (1212)
铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性	郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 史良干, 张潇 (1220)
PAAm/HACC 半互穿网络水凝胶的制备及其对水中腐殖酸的吸附性能	刘泽琨, 周少奇, 马福臻 (1233)
二氧化钛对地下水砷的吸附及再生回用	马文静, 阎莉, 张建锋 (1241)
一体式絮体-超滤工艺去除腐殖酸效能与机制	李文江, 于莉芳, 苗瑞, 马百文 (1248)
中国城镇污水处理厂温室气体排放时空分布特征	闫旭, 邱德志, 郭东丽, 齐星昊, 郑仕侃, 程轲, 孙剑辉, 刘建伟 (1256)
硝化耦合 CANON 的铁锰氮生物净化工艺启动与运行	李冬, 曹瑞华, 杨航, 王艳菊, 吕赛赛, 张杰 (1264)
纤维载体的生物膜 CANON 反应器的启动特性	顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 黄勇, 尤星怡, 金润, 张文静, 董石语 (1272)
$DO/NH_4^+ - N$ 实现短程硝化过程中生物膜特性	赵青, 卞伟, 李军, 王文啸, 孙艺齐, 梁东博, 张舒燕 (1278)
AUSB 中置曝气对 CANON 颗粒污泥工艺的影响	成朔, 李冬, 张杰, 李帅, 曹瑞华, 吕赛赛 (1286)
有机碳源对启动及运行 CANON 颗粒污泥工艺的影响	李冬, 王艳菊, 吕育锋, 曹瑞华, 李帅, 张杰 (1294)
中试一体式部分亚硝化-厌氧氨氧化反应器的启动与区域特性	周正, 王凡, 林兴, 董石语, 朱强, 李祥, 黄勇 (1301)
硝化液回流比对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷效能的影响	吕亮, 尤雯, 张敏, 吴鹏, 沈耀良 (1309)
磁性纳米铁对厌氧颗粒污泥特性及其微生物群落的影响	宿程远, 郑鹏, 卢宇翔, 袁秋红, 赵力剑, 廖黎明, 黄智 (1316)
好氧颗粒污泥系统中溶解性微生物代谢产物的特征及主要组分	杨丹, 刘东方, 杜丽琼, 黄文力 (1325)
环丙沙星对膜生物反应器中微生物群落及抗性基因的影响	戴琦, 刘锐, 梁玉婷, 舒小铭, 徐灿灿, 陈吕军 (1333)
CEM-UF 组合膜-硝化/反硝化系统处理低 C/N 废水及种群结构分析	邢金良, 张岩, 陈昌明, 张博康, 郭威, 马翔山 (1342)
磷对混养反硝化污泥活性和微生物群落结构的影响	王佩琦, 周伟丽, 何圣兵, 黄荣振 (1350)
甲烷厌氧氧化协同硝酸盐还原菌群驯化及其群落特征	薛松, 张梦竹, 李琳, 刘俊新 (1357)
城市尾水排海过程中微生物及主要致病菌扩散规律	徐爱玲, 牛成洁, 宋志文, 郎秀臻, 郭明月 (1365)
氧四环素的微生物燃料电池处理及微生物群落	严伟富, 肖勇, 王淑华, 丁蕊, 赵峰 (1379)
近 30 年干县耕地土壤碳氮比时空变异特征及其影响因素	江叶枫, 钟珊, 李婕, 王澜珂, 卞荣禧 (1386)
中宁枸杞土壤碳组分分布特征及其空间异质性	王幼奇, 赵云鹏, 白一茹, 张兴 (1396)
滨海滩涂围垦区不同围垦年限土壤酶活性变化及其与理化性质关系	解雪峰, 濮励杰, 王琪琪, 朱明, 王小涵 (1404)
青藏高原中东部表层土壤中多环芳烃的分布特征、来源及生态风险评价	周雯雯, 李军, 胡健, 李兆洲 (1413)
基于 UNMIX 模型的矿区周边农田土壤金属源解析	卢鑫, 胡文友, 黄标, 李元, 祖艳群, 湛方栋, 卞荣禧 (1421)
铁锰双金属材料在不同 pH 条件下对土壤 As 和重金属的稳定化作用	费群, 阎秀兰, 李永华 (1430)
我国 3 个城市人体血清中新型溴代阻燃剂水平趋势及分布特征	王庆华, 袁浩东, 金军, 李鹏, 马玉龙, 王英 (1438)
《环境科学》征订启事 (979) 《环境科学》征稿简则 (996) 信息 (1022, 1064, 1293)	

铁锰双金属材料在不同 pH 条件下对土壤 As 和重金属的稳定化作用

费杨^{1,2,3}, 阎秀兰^{1,2*}, 李永华^{1,2}

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 中国科学院陆地表层格局与模拟重点实验室, 北京 100101; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: pH 是影响土壤 As 和重金属赋存形态及稳定化过程的重要因素, 本文以人工合成的铁锰双金属材料(FMBO)为研究对象, 研究了其不同 pH 条件下对 3 种 As 和重金属复合污染土壤的稳定化作用, 同时探讨了材料添加对土壤 pH 和酸碱缓冲性的影响. 结果表明, As、Pb 元素分别在土壤 pH 3~9 的中性偏酸性条件、pH 5~10 的中性偏碱性条件下较为稳定, Cd、Zn、Cu 在 pH 为 7~11 的碱性条件下浸出浓度较低. 在碱性条件下, FMBO 材料自身稳定性及稳定化作用均优于酸性条件, 在 As 和重金属稳定的最适 pH 范围内, 随着材料添加量增加, 稳定化效率逐渐升高, 其对 As、Pb、Cd、Zn、Cu 的稳定化效率最高分别能达到 92.7%、100%、97.0%、88.7%、82.7%. 添加 FMBO 材料可使土壤 pH 值升高, 并能够提高土壤的酸缓冲能力, 对 As 和重金属的长期稳定性有促进作用, 而对土壤碱缓冲作用影响较小. 从浸出元素的相关关系可以看出, Fe 元素对土壤中 As 的稳定性有重要作用, Pb、Cd、Zn、Cu 的稳定性受土壤 pH 影响较大.

关键词: pH; 铁锰双金属材料; 稳定化; 砷; 重金属

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)03-1430-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201707101

Stabilization Effects of Fe-Mn Binary Oxide on Arsenic and Heavy Metal Contaminated Soils Under Different pH Conditions

FEI Yang^{1,2,3}, YAN Xiu-lan^{1,2*}, LI Yong-hua^{1,2}

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. Key Laboratory of Land Surface Pattern and Simulation, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: pH is one of the most important factors affecting speciation and stabilization of arsenic and heavy metals in soil. In this study, Fe-Mn binary oxide (FMBO), synthesized by redox and precipitation reactions, was taken as the research object to evaluate its stabilization effects on As, Pb, Cd, Zn, and Cu in three types of soils under different pH conditions and to study the impacts on soil pH and buffering capacity. The results showed that the leaching concentrations of As and Pb were lower in the pH range of 3-9 (neutral and weak acidic) and 5-10 (neutral and weak alkaline); and Cd, Zn, and Cu were stable in the pH range of 7-11 (alkaline). The stability and stabilization effects of FMBO were better under alkaline conditions than acidic. In the optimal pH range, the optimum stabilization efficiency of FMBO could reach 92.7%, 100%, 97.0%, 88.7%, and 82.7% for As, Pb, Cd, Zn, and Cu, respectively. In addition, FMBO addition could increase soil pH and the acid buffering capacity moderately, which improved heavy metal stabilization and made it more suitable for acid soils and areas with more acid rain. From the correlation of contaminants and soil elements in the leachates, Fe played an important role in As stabilization, and pH had a great influence on the stabilization of Pb, Cd, Zn, and Cu.

Key words: pH; Fe-Mn binary oxide (FMBO); stabilization; arsenic; heavy metal

随着工农业生产的快速发展及矿产资源开发, 我国出现了严重的土壤污染问题, 重金属污染事件频发. 2014 年 4 月, 由环境保护部和国土资源部联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示, 我国土壤环境状况总体不容乐观, Cd、As、Cu、Pb、Zn 等重金属超标问题严重. 在我国有“有色金属之乡”之称的湖南省, 重金属污染土壤面积达 2.8 万 km², 占全省总面积的 13%, 部分地区土壤中 As 和重金属含量超标达数百倍^[1], 严重威胁着当地居民的生活. 2016 年 5 月, 国务院印发了《土壤污染

防治行动计划》(“土十条”), 表明重金属污染土壤的修复治理已成为我国国家层面关注的重点.

原位稳定化修复技术是解决我国大面积重金属污染土壤问题的重要手段之一, 该技术运用化学的方法将污染物转化成化学性质不活泼的形态,

收稿日期: 2017-07-13; 修订日期: 2017-09-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(41571309); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2013AA06A206); 北京市科技计划重大项目(D161100004716001)

作者简介: 费杨(1990~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为污染场地评估与修复, E-mail: feiyang@igsrr.ac.cn

* 通信作者, E-mail: yanxl@igsrr.ac.cn

阻止其在环境中迁移、扩散等过程, 从而降低污染物的毒害程度, 具有见效快、效率高且经济可行的优势^[2]. 常见的重金属稳定化药剂包括碱性材料、磷酸盐类、黏土矿物、金属氧化物、硫化物和有机材料等, 能够通过沉淀、吸附、络合、氧化还原等一系列化学反应, 对土壤中 As 和重金属等起到稳定化作用^[3,4]. 笔者前期研究发现, 通过氧化还原和共沉淀反应人工合成的铁锰双金属氧化物 (Fe-Mn binary oxide, FMBO) 结构疏松, 比表面积大, 表面羟基基团—OH 丰富, 具有氧化和吸附的双重作用, 可以作为一种较好的 As 和重金属复合污染土壤稳定化修复材料. 毒性浸出实验结果表明, 在 5% 的添加量下, FMBO 对 As、Pb 的稳定化效率分别能够达到 95.2% ~ 100% 和 95.5% ~ 97.5%, 而且不会引起 Cd、Zn 和 Cu 等重金属的活化^[5,6].

已有研究对土壤稳定化效果的评估通常采用在某一固定 pH 的酸溶液中浸出的方法, 如美国环保署提出的 TCLP 毒性浸出实验 (USEPA Method 1311)、我国环保部提出的醋酸缓冲溶液法 (HJ/T 300-2007) 和硫酸硝酸法 (HJ/T 299-2007) 等毒性浸出方法, 其将污染土壤作为一种固体废物来看待, 最终处置方式为安全填埋, 并不考虑外界自然条件变化的影响. 但在实际的土壤稳定化修复过程中, 除了要考虑修复后污染土壤毒性浸出符合标准外, 还要考虑原位修复后环境条件发生变化, 如酸雨淋滤、盐碱化等造成的土壤 pH 变化对重金属长效稳定性的影响. 此外, 外源添加稳定化药剂也会引起土壤酸碱度的变化, 从而影响土壤中重金属污染物的赋存形态以及稳定化过程. 目前, pH 对水泥、石灰等碱性材料稳定化重金属污染土壤的影响研究较多, 有研究者在水泥对重金属污染土壤的固化稳定化研究中发现, Pb、Zn 元素分别在 pH 为 9.5 ~

11.5、9.8 ~ 11 范围内溶出浓度较低, 当水泥添加过量导致土壤呈强碱性, 其溶出浓度反而增加^[7,8]. 而其他类型的修复材料, 尤其是金属氧化物等吸附剂在不同 pH 条件下的稳定化作用还鲜见报道, 限制了其在实际污染土壤修复中的大规模应用. 为此, 本文以人工合成的 FMBO 材料为研究对象, 采用批处理实验, 分析其在不同 pH 条件下对 3 种 As 和重金属复合污染土壤的稳定化作用, 评估其长效稳定性, 同时探讨其对土壤 pH 和酸碱缓冲性的影响, 以期应用原位稳定化修复技术解决土壤 As 和重金属污染问题及风险评估提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 供试材料和土壤

1.1.1 铁锰双金属材料

铁锰双金属材料 (FMBO) 合成步骤参照文献 [9], 具体为称量摩尔比为 3:1 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 KMnO_4 , 溶解混合, 调节体系 pH 7 ~ 8, 室温条件下搅拌 2 h, 静置老化 12 h, 过滤、洗涤、干燥、研磨, 所得固体即 FMBO 材料. 它是一种无定形态的棕褐色粉末状材料, 平均粒径 33.7 μm , 比表面积 155.7 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Fe、Mn 含量分别为 37.9%、12.7%, 分别以 Fe(III) 和 Mn(IV) 氧化态存在.

1.1.2 供试土壤

供试土壤分别采自湖南株洲某冶炼厂 (27°52'38"N, 113°04'24"E)、湖南郴州某尾矿库 (25°35'49"N, 112°32'25"E)、辽宁大连某化工厂 (38°58'6"N, 121°38'1"E) 附近, 3 种土壤均为附近矿产采选冶活动、工业废渣及尾砂无序堆放造成的 As 和重金属复合污染土壤. 采样深度 0 ~ 20 cm, 采集的土壤经过自然风干后, 研磨过 2 mm 筛, 均匀混合后储存备用. 供试土壤基本理化性质见表 1.

表 1 供试土壤的基本理化性质¹⁾

Table 1 Basic physical and chemical properties of soils

采样地点	土壤类型	pH	OM /g·kg ⁻¹	CEC /cmol·kg ⁻¹	粒径组成/%		
					砂粒	粉粒	黏粒
株洲 (ZZ)	砂壤土	6.65	66.9	15.7	70	19	11
郴州 (CZ)	砂土	5.97	9.27	2.8	93	5	2
大连 (DL)	砂壤土	5.96	37.0	5.8	67	22	11
采样地点	Fe 质量分数 /%	Mn /mg·kg ⁻¹	Pb /mg·kg ⁻¹	Zn /mg·kg ⁻¹	Cu /mg·kg ⁻¹	Cd /mg·kg ⁻¹	As /mg·kg ⁻¹
株洲 (ZZ)	3.44 ± 0.15	1 442.1 ± 12.5	3 689.8 ± 28.5	12 478.3 ± 175.6	2 305.7 ± 6.1	133.6 ± 1.9	1 307.2 ± 6.1
郴州 (CZ)	4.00 ± 0.22	982.0 ± 60.5	1 331.1 ± 38.1	3 944.2 ± 49.5	301.2 ± 14.7	152.6 ± 6.6	4 951.4 ± 226.4
大连 (DL)	11.07 ± 1.47	1 355.4 ± 113.3	4 814.3 ± 52.2	8 915.2 ± 73.0	702.8 ± 27.1	274.5 ± 2.4	495.7 ± 6.4
Ⅲ级土壤质量标准			500	500	400	1.0	40

1) 中国土壤环境质量Ⅲ级标准 (GB 15618-1995), 为保障农林生产和植物正常生长的土壤临界值; 砂粒、粉粒、黏粒粒径分别为 >0.05 mm、0.01 ~ 0.05 mm、<0.01 mm

1.2 土壤稳定化培养实验

称量供试土壤 200.0 g 于 250 mL 三角瓶中, 分别按质量分数 0% (不添加)、1%、2.5%、5% 加入 FMBO 材料, 充分搅拌使其混匀, 调节土壤含水率为 25%。水分调节好后用封瓶膜封好瓶口, 以减少水分的散失, 置于人工气候箱(温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 96%) 中进行培养, 每个处理 3 次重复。

1.3 不同 pH 条件下的浸出实验

培养 28 d 后取样, 对 FMBO 材料稳定化后的重金属污染土壤进行不同 pH 条件下的浸出实验, 方法参考 USEPA Method 1313^[10]。具体为: 使用 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 和 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 配制 pH 1~14 的酸、碱溶液, 液固比 10:1, 以 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度翻转振荡 18 h, 振荡过程中每隔 2 h 调节 pH 至原始值附近, 停止后过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 检测浸提液中 As 和重金属元素的浓度。同时对 FMBO 材料使用同样方法进行不同 pH 条件下的浸出实验, 检测浸提液中 Fe、Mn 元素浓度, 以评估其在不同 pH 条件下的溶解性。

1.4 土壤 pH 和酸碱缓冲性测定

培养 28 d 后取样进行土壤 pH 测定, 方法参考农业行业标准《土壤 pH 的测定 NY/T 1377-2007》, 水土比 2.5:1。土壤酸碱缓冲性测定选用 FMBO 添加量为 2.5% 的处理, 使用 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 和 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 配制 pH 2~13 的等梯度酸、碱浸提液, pH 间隔为 1, 液固比 10:1, $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 翻转振荡 18 h, 停止后静置 30 min, 检测上层溶液 pH。

1.5 化学分析

土壤中 As 和重金属元素总量测定采用微波消解的方法^[11], 称量 0.2 g 过 100 目筛的样品于聚四氟乙烯消解罐中, 加入 9 mL 浓硝酸和 3 mL 氢氟酸, 浸泡 30 min, 再放入微波消解仪(XH-800B, 北京祥鹄科技)中消解。使用 ICP-OES(Agilent 5100)测定溶液中的元素含量。土壤样品分析过程中采用土壤成分分析标准物质 GBW 07402(GSS-2)和 GBW 07404(GSS-4)进行分析质量控制, 标样测定结果均在参比物质允许误差范围内。本研究所用试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水(PALL Cascada AN MK2)。

1.6 数据处理

数据采用 Microsoft Excel 2013、Origin 8.5 软件进行统计分析并作图。

2 结果与讨论

2.1 FMBO 材料在不同 pH 条件下的溶解特性

图 1 分别为 FMBO 材料在不同 pH 浸提液中

Fe、Mn 离子的浓度。从中可以看出, 在 pH 为 1 的强酸性浸提液中, 游离态的 Fe、Mn 元素浓度均较高, 分别能达到 $48.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $14.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 摩尔比接近 3:1。随着 pH 逐渐升高, 浸提液中 Fe、Mn 元素浓度均逐渐降低, 说明 FMBO 的溶解量逐渐减少。当 pH 分别升高至 4 和 5 时, Fe、Mn 元素浓度均达到未检出状态。此后, 随着 pH 继续升高, 溶液中 Fe 元素浓度缓慢增加, 在 pH 为 14 的强碱性溶液中, Fe 离子浓度升高至 $0.76 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 但仍远低于强酸性溶液中的浓度。Mn 离子浓度在 $\text{pH} > 5$ 的溶液中一直呈未检出状态。总体看来, FMBO 材料在碱性条件下的稳定性要高于酸性条件, 在 pH 3~10 条件下稳定性较好 ($\text{Fe} < 0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Mn 未检出)。

FMBO 材料是一种金属氧化物类型的修复材料, 其对 As 和重金属的稳定化作用主要是通过其丰富的表面羟基基团—OH 完成的^[5,12,13], 其在不同 pH 条件下的溶解性直接影响其对 As 和重金属的稳定化效果。FMBO 材料性质同铁氧化物类似, 是一种两性(氢)氧化物, 在酸性条件下与 H^+ 作用生成 Fe(III) 盐, 在强碱性条件下与过量的 OH^- 作用生成可溶性的多羟基复合体 $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ ^[14], 溶解度增加, 均会导致吸附在材料表面的污染物重新释放出来, 从而失去稳定化作用。在实际的污染土壤修复过程中, 在添加 FMBO 稳定化材料的同时, 要注意土壤 pH 调节至 3~10 范围。

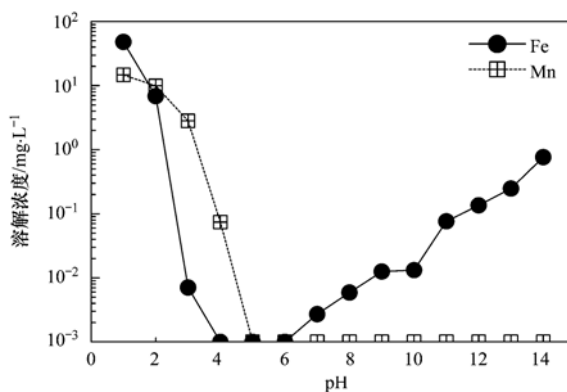


图 1 FMBO 材料在不同 pH 条件下的溶解特性

Fig. 1 Dissolved concentrations of FMBO under different pH conditions

2.2 FMBO 稳定化土壤在不同 pH 条件下的浸出特性

FMBO 稳定化后 3 种污染土壤在不同 pH 下 As 和重金属的浸出浓度如图 2 所示, 从中可以看出, pH 对土壤中 As 和重金属元素的浸出浓度影响很大, 在 ZZ、CZ、DL 这 3 种复合污染土壤中, As、

Pb、Cd、Zn、Cu 的浸出浓度均随 pH 变化成“U”型分布, 过酸、过碱都会使其浸出浓度升高. As 元素在 pH 为 3~9 时浸出浓度较低, 在中性偏酸性条件下较为稳定, 不易溶出, 能够达到我国地下水质量Ⅲ级标准(GB/T 14848-93: $As \leq 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); Pb 元素在 pH 为 5~10 时浸出浓度相对较低, 说明中性偏碱性条件有利于 Pb 的稳定; 而 Cd、Zn、Cu 均在 pH 为 7~11 的碱性条件下较为稳定. 以上 As 和重金属稳定的最适 pH 基本在 FMBO 材料稳定存在的 pH 范围内(图 1).

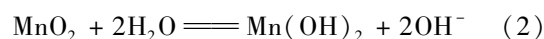
从图 2 中可知, 添加 FMBO 材料均能进一步降低 As、Pb、Cd、Zn、Cu 的浸出浓度, 且随着材料添加量的增加, As 和重金属浸出浓度基本呈降低的趋势, 与前期研究结果基本一致^[5,6]. 在最适 pH 范围内, 1%、2.5%、5% 添加量的 FMBO 材料对 As 的稳定化效率分别能达到 6.9%~57.6%、21.8%~87.5%、47.2%~92.7%, 基本可达我国生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006, $As \leq 0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 3 种添加量的 FMBO 对 Pb 的稳定化效率分别能达到 6.6%~56.6%、11.4%~100%、20.5%~100%, 对 Cd 分别能达到 18.8%~60.3%、39.2%~93.4%、51.5%~97.0%, 对 Zn 分别能达到 6.5%~52.1%、13.5%~86.3%、43.5%~88.7%, 对 Cu 分别能达到 3.8%~63.1%、3.3%~70.8%、4.3%~82.7%. 在 FMBO 添加量为 2.5% 以上时, Pb、Cd、Zn、Cu 的浸出浓度基本可达我国地下水质量Ⅲ级标准(GB/T 14848-93: $Pb \leq 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $Cd \leq 0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $Zn, Cu \leq 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

已有研究表明, FMBO 材料可通过吸附、氧化和沉淀等方式对土壤中 As 和重金属污染物起到稳定化作用, 其表面丰富的羟基基团可与 As、Pb、Cd 等结合形成稳定的外表面和内表面螯合物, 其所含 Mn(IV) 可以将 As(Ⅲ) 氧化成毒性小、迁移性低的 As(V), 且能够与污染物发生表面共沉淀反应^[5]. 而在最适 pH 范围外, FMBO 材料在碱性条件下对重金属的稳定化效果要优于酸性条件, 这是因为酸性条件下, 由于质子化作用会使土壤胶体及 FMBO 材料表面基团带正电荷^[15], 对游离的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等重金属阳离子产生排斥作用, 从而使吸附作用降低. 在 $pH < 3$ 的强酸性条件下, 由于 FMBO 材料及土壤本身铁、锰氧化物溶解^[16], 使吸附的重金属再次释放出来, 各处理间重金属浸出浓度已无明显差异. 此外, 强酸性条件下, 以氢氧化

物、碳酸盐形式存在的重金属会溶解, 使浸出浓度进一步增加. 而碱性条件下情况相反, FMBO 材料及土壤胶体表面带负电荷, 能够表现出良好的吸附作用, 且有利于 Pb、Cd、Zn、Cu 等形成氢氧化物或碳酸盐沉淀, 使稳定化效果更好^[17,18]. 但在强碱性条件下, Pb、Cd、Zn、Cu 均能表现出两性行为, 形成可溶的多羟基复合体释放出来^[19,20], 使重金属浸出浓度再次升高. 土壤中 As 元素通常以砷酸根、亚砷酸根等阴离子形式存在于土壤中^[21], 和 Pb、Cd、Zn、Cu 等阳离子的行为刚好相反, 在中性偏酸性条件下稳定化效果较好.

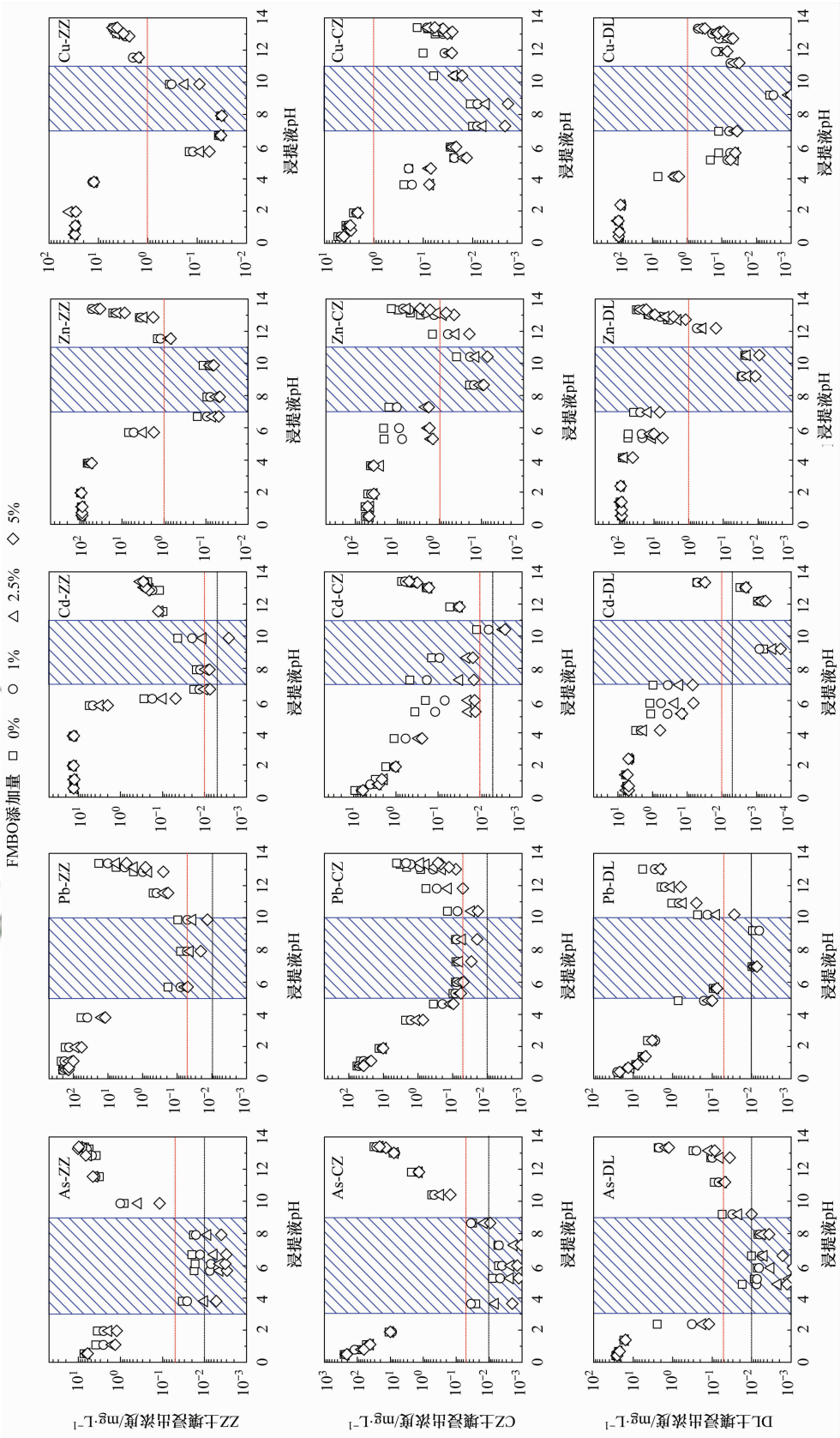
2.3 FMBO 材料对污染土壤 pH 的影响

FMBO 材料添加后土壤 pH 的变化如图 3 所示, 从中可以看出, 随 FMBO 材料添加量的增加, 3 种复合污染土壤的 pH 均呈现升高的趋势, 其中 ZZ 土壤 pH 变化最大, 当 FMBO 添加量为 1%、2.5%、5% 时, pH 分别升高了 0.22、0.38、0.56 个单位, DL 和 CZ 土壤变化较小, 当材料添加量为 5% 时, pH 分别升高了 0.33、0.20 个单位. FMBO 材料中含有大量的铁氧化物和锰氧化物, 在环境中会发生水解释放 OH^- 离子[公式(1)、(2)], 有一定的致碱作用, 可促进污染物在土壤中的稳定化过程. 相比于 CaO、 $Ca(OH)_2$ 、粉煤灰等碱性物质, FMBO 材料的碱性作用更加长效持久, 并且作用效果温和, 不会造成局部过碱而引起污染物的再次释放.



2.4 FMBO 材料对土壤酸碱缓冲能力的影响

图 4 是 3 种污染土壤添加 FMBO 材料后浸提液 pH 的变化情况, 以 $pH = 7$ 的中性浸提液浸出后 pH 值为基准, 浸提液 pH 变化越小, 说明体系对酸碱的缓冲能力越强. 较高的土壤酸碱缓冲能力可以提高土壤对外来 H^+ / OH^- 的调节作用, 有利于保证土壤环境的稳定, 对 As 和重金属的长期稳定性有促进作用. 结果表明, 添加 FMBO 材料能够显著提高污染土壤的酸缓冲能力, 而对土壤碱缓冲作用影响较小. 以 ZZ 土壤为例, 在 pH 为 2~7 的酸性浸提液中, 对照处理浸提后 pH 变化范围在 0.35~1.02 之间, 而添加 FMBO 材料处理在 0.13~0.77 之间, 显著小于对照. 土壤中含有的有机质、碱性物质及铁、铝、锰氧化物等使土壤本身对酸碱变化有一定的缓冲能力, 尤其是铁、铝、锰氧化物在其中起到了重要的作用^[22]. FMBO 材料是一种铁锰复合氧化物, 在环境中会发生水解释放 OH^- 离子, 与酸反应



图中红色虚线为我国地下水质量Ⅲ级标准(GB/T 14848-93), 以人体健康基准值为依据, 主要适用于集中式生活饮用水水源及工、农业用水, As, Pb≤0.05 mg·L⁻¹, Cd≤0.01 mg·L⁻¹, Zn, Cu≤1.0 mg·L⁻¹; 黑色虚线为我国生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006), As, Pb≤0.01 mg·L⁻¹, Cd≤0.005 mg·L⁻¹, Zn, Cu≤1.0 mg·L⁻¹

图 2 不同 pH 条件下 FMBO 材料稳定化后土壤 As 和重金属的浸出浓度

Fig. 2 As and heavy metal concentrations in soil leachates at different pH levels after adding FMBO into soils

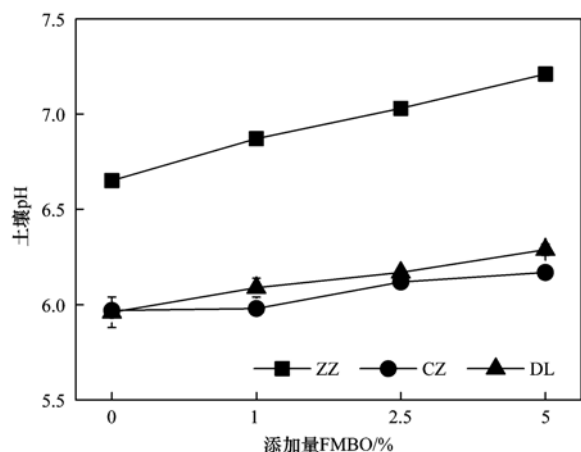


图3 FMBO 材料添加后土壤 pH 的变化

Fig. 3 Soil pH changes after adding different amounts of FMBO

可以消耗掉一定量的 H^+ , 使土壤的酸缓冲能力提高, 适合在酸性土壤中或是酸雨区使用. 但是过酸条件下 FMBO 的溶解会造成吸附的重金属再次释放(图 2), 所以在实际应用过程中, 配施碱性材料来控制适宜的 pH 范围是必要的.

FMBO 材料对改变土壤碱缓冲能力作用不明显, 在 pH 为 7~13 的碱性浸提液中, 对照和 FMBO 材料处理 pH 变化相似, 均在 1.06~6.19 之间. 与未添加材料的对照相比, 添加 FMBO 在轻度 (pH 7.0~8.5) 和轻度 (pH 8.5~9.5) 盐碱地均会使浸出液 pH 增加, 这与土壤 pH 的变化趋势一致(图 3), 说明 FMBO 材料具有一定的致碱作用, 添加材料反而降低了土壤本身对碱的缓冲特性, 能够造成一定程度的土壤碱化. 而在重度盐碱地 (pH > 9.5) 与对照相比无显著差异, 浸提液中所含过量 OH^- 已经掩盖了 FMBO 材料所能起到的碱化作用.

2.5 不同 pH 浸出液中元素离子间相关关系

图 5 是浸出液中污染物与 Fe、P、Ca 等土壤常

见元素的相关性分析, 可以进一步探究重金属赋存形态与 FMBO 材料及土壤 pH 的关系. 大量研究表明, 铁基材料对 As 具有良好的亲和力, 是一种良好的 As 污染土壤稳定化修复材料^[14,23]. 从图 5(a) 可以看出, 在 Fe 元素浸出浓度高达 500~2000 $mg \cdot L^{-1}$ 时, 85% 以上的浸出液中 As 元素仍呈未检出或浓度较低状态, 说明在部分铁氧化物溶解后, 土壤中剩余的铁氧化物仍可以对 As 元素起到高效的稳定化作用. Pb 和 P 的浸出浓度表现出良好的正相关关系[图 5(b)], 随着 P 元素浸出浓度增加, Pb 元素浸出浓度也相应增加. 已有研究表明, 天然的或人工合成的羟基磷灰石、磷矿石等可以形成磷氯铅类矿物沉淀来降低 Pb 的移动性^[24,25], P 元素在 Pb 的稳定化过程中起到重要的作用. 此外, 碱性化合物如石灰、粉煤灰、飞灰等材料添加也能降低土壤中 Pb 的移动性^[4,18,26]. Zn、Cd 属同族元素, 性质相似, 其与 Ca 的浸出浓度均呈良好的正相关关系[图 5(c) 和 5(d)], Ca 离子溶出浓度增加表示土壤酸度已经达到 $Ca(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ 等氢氧化物和碳酸盐溶解的程度, 说明 Zn、Cd 的溶解与 pH 有很大的关系. 已有研究表明, 碱性材料如粉煤灰、熟石灰等能够使 Zn、Cd 的浸出浓度大幅降低^[26,27]. Cu 在土壤中的性质与 Zn、Cd 相似, 提高土壤 pH 是一种控制土壤中 Cu 移动性的有效措施^[28]. 综上所述, Fe 元素对土壤中 As 的稳定性有重要作用, 而土壤 pH 升高可促使土壤中 Pb、Cd、Zn、Cu 等形成氢氧化物或碳酸盐沉淀而增加稳定性, FMBO 材料两者性质均有, 可作为一种较好的 As 和重金属污染土壤稳定化修复材料.

本研究结果对于实际 As 和重金属污染场地修复过程有很好的指导意义, 在进行污染场地修复时, 除了要考虑稳定化材料对污染物的修复效率

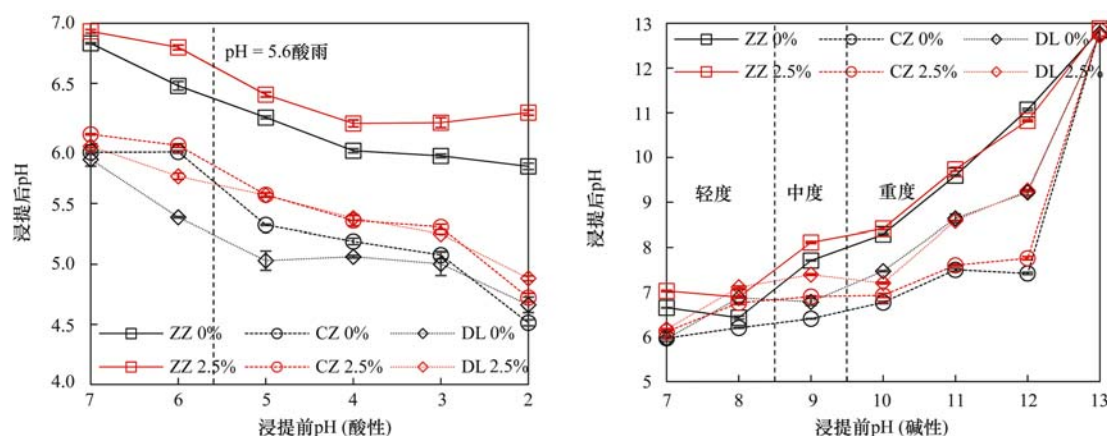


图4 FMBO 材料添加对土壤酸碱缓冲能力的影响

Fig. 4 Changes in soil buffer capacity after adding FMBO into soils

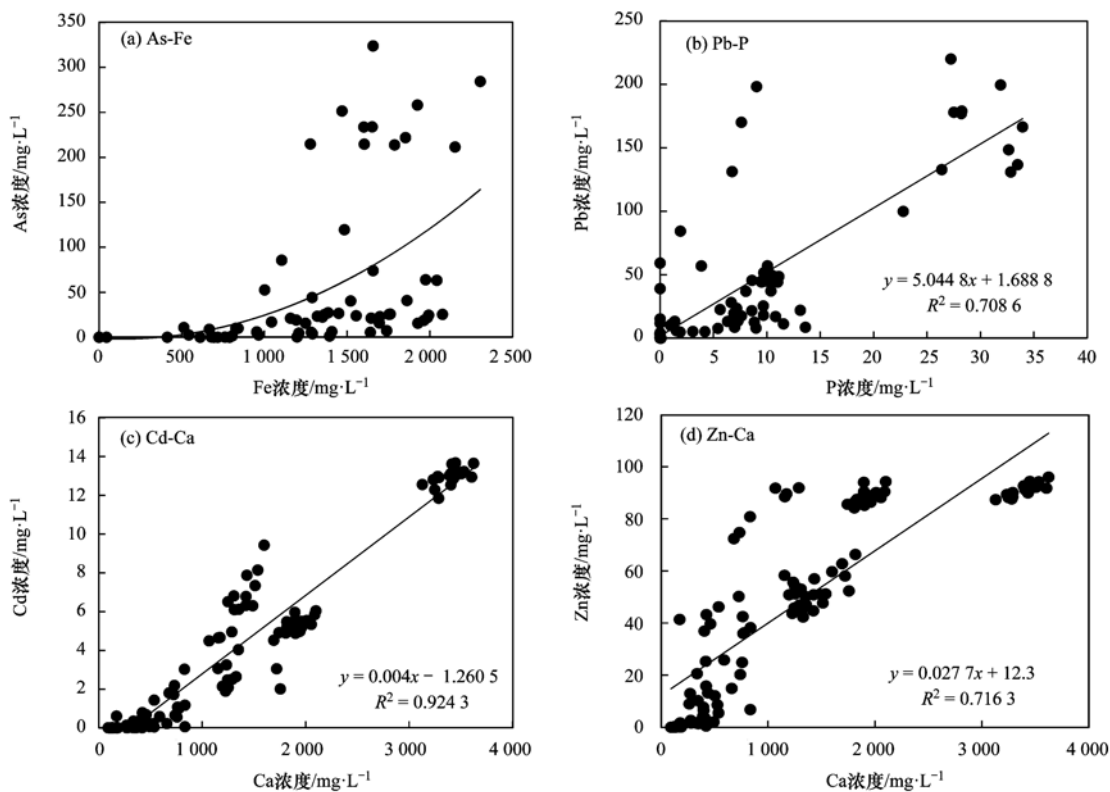


图5 浸出液中污染物与元素离子间相关关系

Fig. 5 Correlation of contaminants and soil elements in leachates

外,还要关注土壤 pH 等关键环境因素对稳定化作用的影响. 在对实际污染场地进行稳定化修复时,配合添加碱性材料如石灰等、酸性材料如铁盐等调节土壤 pH 至最佳修复条件,不但降低了重金属溶出风险,还能提高稳定化修复效率,降低修复成本. 但是提高土壤 pH 会促进 As 元素的溶解,增加土壤溶液中 As 的浓度,从而对环境的毒害作用增大,在进行含 As 的复合污染土壤修复时需注意.

3 结论

(1) 在进行 As 和重金属污染土壤稳定化修复时, As、Pb 元素分别在土壤 pH 3~9 的中性偏酸性条件、pH 5~10 的中性偏碱性条件下较为稳定, Cd、Zn、Cu 在 pH 为 7~11 的碱性条件下浸出浓度较低. 在碱性条件下, FMBO 材料的稳定性及对污染物的稳定化作用优于酸性条件, 在 As 和重金属稳定的最适 pH 范围内, 随着材料添加量增加, 稳定化效率逐渐升高, 其对 As、Pb、Cd、Zn、Cu 的稳定化效率最高分别能达到 92.7%、100%、97.0%、88.7%、82.7%.

(2) 添加 FMBO 材料可使土壤 pH 值升高, 并能够提高污染土壤的酸缓冲能力, 适合在酸性土壤

或是酸雨区使用, 对 As 和重金属的长期稳定性有促进作用, 而对土壤碱缓冲作用影响较小. Fe 元素对土壤中 As 的稳定性有重要作用, Pb、Cd、Zn、Cu 的稳定性受土壤 pH 影响较大.

参考文献:

- [1] 郭朝晖, 朱永官. 典型矿冶周边地区土壤重金属污染及有效性含量[J]. 生态环境, 2004, 13(4): 553-555.
Guo Z H, Zhu Y G. Contamination and available contents of heavy metals in soils in the typical mining and smelting circumjacent districts[J]. Ecology and Environmental, 2004, 13(4): 553-555.
- [2] USEPA. Superfund remedy report, fourteenth edition[EB/OL]. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/srr_14th_2013nov.pdf.
- [3] 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.
- [4] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-a review[J]. Waste Management, 2008, 28(1): 215-225.
- [5] 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.
- [6] 费杨, 阎秀兰, 廖晓勇, 等. 铁锰双金属材料对 As 和重金属复合污染土壤钝化修复及其生态效应的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(1): 57-65.
- Fei Y, Yan X L, Liao X Y, *et al.* Stabilization effects and ecological impacts on As and heavy metal co-contaminated soils stabilized by Fe-Mn binary oxides [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(1): 57-65.
- [7] Chen Q Y, Tyrer M, Hills C D, *et al.* Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: a review[J]. Waste Management, 2009, 29(1): 390-403.
- [8] Kogbara R B, Al-Tabbaa A, Yi Y L, *et al.* pH-dependent leaching behaviour and other performance properties of cement-treated mixed contaminated soil[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(9): 1630-1638.
- [9] 费杨, 阎秀兰, 廖晓勇, 等. 不同水分条件下铁基氧化物对土壤砷的稳定化效应研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(10): 3252-3260.
- Fei Y, Yan X L, Liao X Y, *et al.* Effects of iron-based oxides on arsenic stabilization in soils of different water contents[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(10): 3252-3260.
- [10] USEPA Method 1313. Liquid-solid partitioning as a function of extract pH using a parallel batch extraction procedure[EB/OL]. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1313.pdf>, 2012.
- [11] USEPA Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices [EB/OL]. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3052.pdf>, 1996.
- [12] Zhang G S, Qu J H, Liu H J, *et al.* Removal mechanism of As(III) by a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent: oxidation and sorption[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(13): 4613-4619.
- [13] Zhang G S, Liu H J, Liu R P, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe-Mn binary oxide/water interface[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2-3): 820-825.
- [14] Cornell R M, Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses[M]. New York: Wiley-VCH, 2003.
- [15] 黄昌勇, 徐建明. 土壤学[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2010.
- [16] Loughnan F C. Chemical weathering of the silicate minerals[M]. New York: American Elsevier, 1969.
- [17] Friesl W, Friedl J, Platzer K, *et al.* Remediation of contaminated agricultural soils near a former Pb/Zn smelter in Austria: Batch, pot and field experiments[J]. Environmental Pollution, 2006, 144(1): 40-50.
- [18] 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.
- [19] Kogbara R B. A review of the mechanical and leaching performance of stabilized/solidified contaminated soils [J]. Environmental Reviews, 2014, 22(1): 66-86.
- [20] Paria S, Yuet P K. Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using Portland cement: a literature review [J]. Environmental Reviews, 2006, 14(4): 217-255.
- [21] 王永, 徐仁扣, 王火焰. 可变电荷土壤对 As(III) 和 As(IV) 的吸附及二者的竞争作用[J]. 土壤学报, 2008, 45(4): 622-627.
- Wang Y, Xu R K, Wang H Y. Adsorption and competitive adsorption of As(III) and As(V) on three variable charge soils [J]. Acta Pedologica Sinica, 2008, 45(4): 622-627.
- [22] 汤艳杰, 贾建业, 谢先德. 铁锰氧化物在污染土壤修复中的作用[J]. 地球科学进展, 2002, 17(4): 557-564.
- Tang Y J, Jia J Y, Xie X D. The environmental mineralogical significance of iron and manganese oxides in remediation of contaminated soil [J]. Advances in Earth Sciences, 2002, 17(4): 557-564.
- [23] 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.
- [24] Hettiarachchi G M, Pierzynski G M, Ransom M D. *In situ* stabilization of soil lead using phosphorus [J]. Journal of Environmental Quality, 2001, 30(4): 1214-1221.
- [25] Scheckel K G, Ryan J A. Spectroscopic speciation and quantification of lead in phosphate-amended soils[J]. Journal of Environmental Quality, 2004, 33(4): 1288-1295.
- [26] Brown S, Christensen B, Lombi E, *et al.* An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ[J]. Environmental Pollution, 2005, 138(1): 34-45.
- [27] Ciccu R, Ghiani M, Serici A, *et al.* Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(3): 187-192.
- [28] Jackson B P, Miller W P. Soil solution chemistry of a fly ash-, poultry litter-, and sewage sludge-amended soil[J]. Journal of Environmental Quality, 2000, 29(2): 430-436.

CONTENTS

Characterization and Variation of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in the Yangtze River Delta Region, China	KANG Hui, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(961)
Important Effect of Secondary Inorganic Salt Extinction on Visibility Impairment in the Northern Suburb of Nanjing	YU Chao, YU Xing-na, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i>	(972)
Day-Night Differences and Source Apportionment of Inorganic Components of PM _{2.5} During Summer-Winter in Changzhou City	LIU Jia-shu, GU Yuan, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i>	(980)
Characteristics of Elements in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Road Dust Fall During Spring in Tianjin	WANG Shi-bao, JI Ya-qin, LI Shu-li, <i>et al.</i>	(990)
Particle Size Distribution and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particles from Beijing and Xinxiang During Summer	ZHANG Xin, ZHAO Xiao-man, MENG Xue-jie, <i>et al.</i>	(997)
Ecological and Health Risks of Trace Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} Collected in Wuxiang Town, Shanxi Province	GUO Zhao-xia, GENG Hong, ZHANG Jin-hong, <i>et al.</i>	(1004)
Characteristics of Particulate and Inorganic Elements of Motor Vehicles Based on a Tunnel Environment	LI Feng-hua, ZHANG Yan-jie, ZHANG Jing, <i>et al.</i>	(1014)
A 2013-based Atmospheric Ammonia Emission Inventory and Its Characteristic of Spatial Distribution in Henan Province	WANG Chen, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, <i>et al.</i>	(1023)
Emission Characteristics of Wind Erosion Dust from Topsoil of Urban Roadside-Tree Pool	LI Bei-bei, QIN Jian-ping, QI Li-rong, <i>et al.</i>	(1031)
Particulate Component Emission Characteristic from a Diesel Bus with DOC and CDPF	LOU Di-ming, GENG Xiao-yu, SONG Bo, <i>et al.</i>	(1040)
Water Quality in the Henan Intake Area of the South-to-North Water Diversion Project	HUANG Piao-yi, XU Bin, GUO Dong-liang	(1046)
Spatio-Temporal Patterns and Environmental Risk of Endocrine Disrupting Chemicals in the Liuxi River	FAN Jing-jing, WANG Sai, TANG Jin-peng, <i>et al.</i>	(1053)
Fate and Origin of Major Ions in River Water in the Lhasa River Basin, Tibet	ZHANG Qing-hua, SUN Ping-an, HE Shi-yi, <i>et al.</i>	(1065)
Identification of Nitrate Sources and the Fate of Nitrate in Downstream Areas: A Case Study in the Taizi River Basin	LI Yan-li, YANG Zi-rui, YIN Xi-jie, <i>et al.</i>	(1076)
Sources, Distribution of Main Controlling Factors, and Potential Ecological Risk Assessment for Heavy Metals in the Surface Sediment of Hainan Island North Bay, South China	ZENG Wei-te, YANG Yong-peng, ZHANG Dong-qiang, <i>et al.</i>	(1085)
Characteristics of Heavy Metals Pollution of Farmland and the Leaching Effect of Rainfall in Tianjin	XU Meng-meng, LIU Ai-feng, SHI Rong-guang, <i>et al.</i>	(1095)
Seasonal Difference in Water Quality Between Lake and Inflow/Outflow Rivers of Lake Taihu, China	ZHA Hui-ming, ZHU Meng-yuan, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i>	(1102)
Characteristics of Nitrogen Release at the Sediment-Water Interface in the Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir During the Sensitive Period in Spring	LI Xin, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i>	(1113)
Spatial Distributions of Transferable Nitrogen Forms and Influencing Factors in Sediments from Inflow Rivers in Different Lake Basins	ZHOU Rui, YUAN Xu-yin, Marip Ja Bawk, <i>et al.</i>	(1122)
Effects of Hydrological and Meteorological Conditions on Diatom Proliferation in Reservoirs	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i>	(1129)
Vertical Distribution of Fungal Community Composition and Water Quality During the Deep Reservoir Thermal Stratification	SHANG Pan-lu, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(1141)
Community Structure and Influencing Factors of Bacterioplankton in Spring in Zhushan Bay, Lake Taihu	XUE Yin-gang, LIU Fei, SUN Meng, <i>et al.</i>	(1151)
Characteristics of Sediment Oxygen Demand in a Drinking Water Reservoir	SU Lu, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i>	(1159)
Effects of Wastewater Nitrogen Concentrations and NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Ability and the Nitrogen Component of <i>Myriophyllum aquaticum</i> (Vell.) Verde	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i>	(1167)
Effect of Nutrient Loadings on the Regulation of Water Nitrogen and Phosphorus by <i>Vallisneria natans</i> and Its Photosynthetic Fluorescence Characteristics	ZHOU Yi-wen, XU Xiao-guang, HAN Rui-ming, <i>et al.</i>	(1180)
Removal of Organic Matter from Water by Chemical Preoxidation Coupled with Biogenic Manganese Oxidation	JIAN Zhi-yu, CHANG Yang-yang, WANG Li-xin, <i>et al.</i>	(1188)
Treating Simulated Dye Wastewater by an <i>In Situ</i> Copper Ferrite Process	HAN Zhi-yong, HAN Kun, HAO Hao-tian, <i>et al.</i>	(1195)
Experiment to Enhance Catalytic Activity of α -FeOOH in Heterogeneous UV-Fenton System by Addition of Oxalate	MIAO Xiao-zeng, DAI Hui-wang, CHEN Jian-xin, <i>et al.</i>	(1202)
Fabrication of a Biomass-Based Hydrous Zirconium Oxide Nanocomposite for Advanced Phosphate Removal	QIU Hui, QIN Zhi-feng, LIU Feng-ling, <i>et al.</i>	(1212)
Characteristic of Nitrate Adsorption in Aqueous Solution by Iron and Manganese Oxide/Biochar Composites	ZHENG Xiao-qing, WEI An-lei, ZHANG Yi-xuan, <i>et al.</i>	(1220)
Preparation of PAAm/HACC Semi-Interpenetrate Network Hydrogel and Its Adsorption Properties for Humic Acid from Aqueous Solution	LIU Ze-jun, ZHOU Shao-qi, MA Fu-zhen	(1233)
Groundwater Arsenic and Silicate Adsorption on TiO ₂ and the Regeneration of TiO ₂	MA Wen-jing, YAN Li, ZHANG Jian-feng	(1241)
Removal Efficiency and Mechanism of Removal by Humic Acid of the Integrated Floc-ultrafiltration Process	LI Wen-jiang, YU Li-fang, MIAO Rui, <i>et al.</i>	(1248)
Emission Inventory of Greenhouse Gas from Urban Wastewater Treatment Plants and Its Temporal and Spatial Distribution in China	YAN Xu, QIU De-zhi, GUO Dong-li, <i>et al.</i>	(1256)
Start-up and Operation of Biofilter Coupled Nitrification and CANON for the Removal of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i>	(1264)
Analysis of CANON Process Start-up with Fiber Carrier	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i>	(1272)
Characteristics of Biofilm During the Transition Process of Complete Nitrification and Partial Nitrification	ZHAO Qing, BIAN Wei, LI Jun, <i>et al.</i>	(1278)
Effect of Intermediate-Setting Aeration on the CANON Granular Sludge Process in the AUSB Reactor	CHENG Shuo, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1286)
Effect of Organic Carbon Source on Start-up and Operation of the CANON Granular Sludge Process	LI Dong, WANG Yan-ju, LU Yu-feng, <i>et al.</i>	(1294)
Start-Up and Regional Characteristics of a Pilot-scale Integrated PN-ANAMMOX Reactor	ZHOU Zheng, WANG Fan, LIN Xing, <i>et al.</i>	(1301)
Effect of NO _x ⁻ -N Recycling Ratio on Denitrifying Phosphorus Removal Efficiency in the ABR-MBR Combined Process	LÜ Liang, YOU Wen, ZHANG Min, <i>et al.</i>	(1309)
Effects of Magnetic Fe ₃ O ₄ Nanoparticles on the Characteristics of Anaerobic Granular Sludge and Its Interior Microbial Community	SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, LU Yu-xiang, <i>et al.</i>	(1316)
Characterization Composition of Soluble Microbial Products in an Aerobic Granular Sludge System	YANG Dan, LIU Dong-fang, DU Li-qiong, <i>et al.</i>	(1325)
Influence of Ciprofloxacin on the Microbial Community and Antibiotics Resistance Genes in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, LIANG Yu-ting, <i>et al.</i>	(1333)
Analysis of Low C/N Wastewater Treatment and Structure by the CEM-UF Combined Membrane-Nitrification/Denitrification System	XING Jin-liang, ZHANG Yan, CHEN Chang-ming, <i>et al.</i>	(1342)
Effects of Phosphorus on the Activity and Bacterial Community in Mixotrophic Denitrification Sludge	WANG Pei-qi, ZHOU Wei-li, HE Sheng-bing, <i>et al.</i>	(1350)
Acclimatization and Community Structure Analysis of the Microbial Consortium in Nitrate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XUE Song, ZHANG Meng-zhu, LI Lin, <i>et al.</i>	(1357)
Diffusion of Microorganism and Main Pathogenic Bacteria During Municipal Treated Wastewater Discharged into Sea	XU Ai-ling, NIU Cheng-jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i>	(1365)
Oxytetracycline Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cells and the Analysis of Microbial Communities	YAN Wei-fu, XIAO Yong, WANG Shu-hua, <i>et al.</i>	(1379)
Spatial and Temporal Variability of Soil C-to-N Ratio of Yugan County and Its Influencing Factors in the Past 30 Years	JIANG Ye-feng, ZHONG Shan, LI Jie, <i>et al.</i>	(1386)
Spatial Heterogeneity of Soil Carbon and its Fractions in the Wolfberry Field of Zhongning County	WANG You-qi, ZHAO Yun-peng, BAI Yi-ru, <i>et al.</i>	(1396)
Response of Soil Enzyme Activities and Their Relationships with Physicochemical Properties to Different Aged Coastal Reclamation Areas, Eastern China	XIE Xue-feng, PU Li-jie, WANG Qi-qi, <i>et al.</i>	(1404)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils of the Central and Eastern Areas of the Qinghai-Tibetan Plateau	ZHOU Wen-wen, LI Jun, HU Jian, <i>et al.</i>	(1413)
Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Area Based on UNMIX Model	LU Xin, HU Wen-you, HUANG Biao, <i>et al.</i>	(1421)
Stabilization Effects of Fe-Mn Binary Oxide on Arsenic and Heavy Metal Co-contaminated Soils Under Different pH Conditions	FEI Yang, YAN Xiu-lan, LI Yong-hua	(1430)
Concentration and Distribution of Novel Brominated Flame Retardants in Human Serum from Three Chinese Cities	WANG Qing-hua, YUAN Hao-dong, JIN Jun, <i>et al.</i>	(1438)