环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2020
Vol.41 No.5
第41卷 第5期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第5期
2020年5月15日

目 次

上海大气 $PM_{2.5}$ 来源解析对比:基于在线数据运用3种受体模型 …… 周敏(1997)
不同浓度臭氧对单颗粒气溶胶化学组成的影响 …… 吴梦曦,成春雷,黄渤,李梅,陈多宏(2006)
二次有机气溶胶壳对氯化钠核吸湿性的影响:基于单颗粒微观尺度 …… 张淑佳,徐亮,郭新梅,黄道,李卫军(2017)
城区与县区不同空气质量下碳组分污染特征对比分析 …… 李欣悦,张凯山,邓林俐,向锌鹏,武文琪,殷子渊(2026)
临沂市 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中元素分布特征及来源解析 …… 陆平,赵雪艳,殷宝辉,张楠,王歆华,余浩,杨文,王晓丽(2036)
西安市秋冬季市区与山区微生物气溶胶组成特征及来源 …… 谢雯文,路瑞,慕飞飞,戚玉珍,白文艳,李彦鹏(2044)
北京市典型餐饮企业大气污染物排放特征 …… 何万清,王天意,邵霞,聂磊,石爱军(2050)
基于随机森林模型的中国 $PM_{2.5}$ 浓度影响因素分析 …… 夏晓圣,陈菁菁,王佳佳,程先富(2057)
大气污染联合治理分区视角下的中国 $PM_{2.5}$ 关联关系时空变异特征分析 …… 杨文涛,黄慧坤,魏东升,赵斌,彭焕华(2066)
基于地-空观测数据的粤港澳大湾区大气污染调查及时空演变特征 …… 王耀庭,梁加成,郑祚芳,李青春,李威,窦有俊(2075)
龙子祠泉域岩溶地下水水化学特征及成因 …… 唐春雷,郑秀清,梁永平(2087)
三峡水库总磷时空变化特征及滞留效应分析 …… 唐小娅,童思陈,黄国鲜,许光祥,李丹(2096)
三峡水库汛后蓄水期典型支流溶解氧与叶绿素a垂向分布特征 …… 杨凡,纪道斌,王丽婧,李虹,李莹杰(2107)
汉丰湖正式运行年水体营养盐分布特征 …… 付适,倪九派,何丙辉,李天阳,唐毅,钱田,向可翠(2116)
白洋淀水体富营养化和沉积物污染时空变化特征 …… 刘鑫,史斌,孟晶,周云桥,可欣,王铁宇(2127)
新安江水库悬浮颗粒物时空分布、沉降通量及其营养盐效应 …… 史鹏程,朱广伟,杨文斌,许海,朱梦圆,刘明亮,虞左明,吴志旭,郑文婷,王裕成,笪文怡,胡林娜(2137)
不同水文情景下高邮湖、南四湖和东平湖有色可溶性有机物的生物可利用性特征 …… 张柳青,石玉,李元鹏,郭燕妮,周蕾,周永强,张运林,杨艳(2149)
水源水库藻类功能群落演替特征及水质评价 …… 李衍庆,黄廷林,张海涵,温成成,杨尚业,林子深,高欣(2158)
人工强制混合对金盆水库水体藻类群落结构时空演替的影响 …… 王晨旭,黄廷林,李楠,齐允之,徐金兰,司凡,张晗,路林超(2166)
雄安新区-白洋淀冬季冰封期水体好氧反硝化菌群落空间分布特征及驱动因素 …… 周石磊,孙悦,岳哿丞,张航,王周强,刘世崇,彭瑞哲,苑世超,李再兴,崔建升(2177)
分层型水库水体好氧不产氧光合细菌时空演替特征 …… 张海涵,王燕,黄廷林,王晨旭,路林超,司凡,李楠,刘凯文,闫苗苗,苗雨甜(2188)
大型通江湖泊有色可溶性有机物对不同水文情景的响应 …… 郭燕妮,李元鹏,石玉,张柳青,周蕾,周永强,张运林,韩龙飞(2198)
秦岭北麓河流夏季有色溶解有机物分布特征及影响因素 …… 林子深,黄廷林,杨尚业,温成成,李衍庆,周石磊,宋选社(2210)
长江下游支流水体中多环芳烃的分布及生态风险评估 …… 贾天琪,雷荣荣,武小琳,倪涛涛,孙树睿,郭伟,刘文彬(2221)
太湖水体中 NSAIDs 的时空分布规律和生态风险评价 …… 廉杰,李祎飞,王晓暄,叶彬,邹华,史红星(2229)
8种典型 PhACs 在水中的赋存、生态风险及其对大型溞的影响 …… 徐鑫磊,刘建超,陆光华(2239)
我国南方桉树人工林区水库沉积物污染物的分布特征及迁移规律 …… 朱雅,李一平,罗凡,李荣辉,黄列,程一鑫,蒋裕丰(2247)
基于连续监测的城市内河返黑返臭机制初探:以南宁市二坑溪为例 …… 李永新,王威,何妹,申泰铭(2257)
城郊流域源汇景观格局与水体抗生素的关系 …… 李敏,唐剑锋,陈利顶,赵方凯,冯青郁,杨磊(2264)
城市雨水径流中溶解性有机物的分子化学多样性 …… 聂云汉,陈浩,李磊,朱弈,赵昕,贾其隆,徐慧婷,叶建锋(2272)
方解石/氯磷灰石混合物添加对水体内源磷迁移转化的调控效应和机制 …… 柏晓云,林建伟,詹艳慧,常明玥,吴俊麟,辛慧敏,黄良君(2281)
不同环境条件下水铁矿和针铁矿纳米颗粒稳定性 …… 王智巧,马杰,陈雅丽,翁莉萍,顾亚陶,李永涛(2292)
向日葵秸秆生物炭强化Fe(Ⅲ)/$S_2O_8^{2-}$ 体系降解苯甲酸 …… 孙鹏,张凯凯,张玉,张延荣(2301)
非活化单过硫酸盐降解柳氮磺胺吡啶:动力学及机制 …… 丁曦,张学维,周润生,宋哲,严佳颖,周磊,修光利(2310)
贵州某规模化养猪场废水中抗生素的污染特征及去除效果 …… 杨钊,李江,向福亮,李彦澄,马凯,谢锋(2320)
新型填料 A/O 生物滤池处理低碳氮比农村污水脱氮 …… 赵远哲,杨永哲,王海燕,储昭升,常洋,董伟羊,闫国凯,王欢,李丛宇(2329)
贫营养好氧反硝化菌株的脱氮特性及氮/碳平衡分析 …… 文刚,王彤,黄廷林,万琪琪,曹瑞华,寇莉青,杨尚业(2339)
连续流 SNAD 工艺处理猪场沼液启动过程中微生物种群演变及脱氮性能 …… 秦嘉伟,信欣,鲁航,张萍萍,王露蓉,邹长武,郭俊元(2349)
不同培养条件厌氧氨氧化颗粒污泥性质及微生物群落结构差异 …… 姜滢,郭萌蕾,谢军祥,常尧枫,谢嘉玮,陈重军,沈耀良(2358)
反硝化除磷耦合部分亚硝化-厌氧氨氧化一体式工艺的启动 …… 陈亚,印雯,张星星,张钰,宋吟玲,吴鹏,徐乐中(2367)
土壤环境承载力评价体系构建与应用 …… 李笑诺,丁寿康,陈卫平,王夏晖,吕斯丹,刘睿(2373)
磁性生物炭的合成及对土壤重金属污染的钝化效果 …… 王俊楠,程珊珊,展文豪,任强,马晓宇,王洋洋(2381)
还原增溶强化 EGTA 淋洗修复重金属污染土壤 …… 张金永,朱玉婷,王明新,韩莹,葛嘉琦(2390)
不同价态铬和土壤理化性质对大麦根系毒性阈值的影响 …… 付平南,贡晓飞,罗丽韵,王琪,李花粉(2398)
生物炭施用对紫色土旱坡地土壤氮流失形态及通量的影响 …… 王舒,王子芳,龙翼,严冬春,慈恩,徐国鑫,李娇,高明(2406)
长期撂荒恢复土壤团聚体组成与有机碳分布关系 …… 王兴,钟泽坤,张欣怡,吴少君,卢绪巧,杨改河,任成杰,韩新辉(2416)
施用生物炭对塿土土壤微生物代谢养分限制和碳利用效率的影响 …… 王强,耿增超,许晨阳,郭靖宇,李倩倩,刘莉丽,赵汉红,杜旭光(2425)
间种高粱及施用大颗粒尿素对茶园 N_2O 排放的影响 …… 张珂彬,刘新亮,康曼,王毅,沈健林,李勇(2434)
缙云山森林植被类型对土壤产 N_2O 相关功能微生物的影响 …… 王蓥燕,王富华,罗东海,吕盛,王子芳,高明(2445)
咸水滴灌对棉田土壤 N_2O 排放和反硝化细菌群落结构的影响 …… 郭慧楠,马丽娟,黄志杰,李美琪,侯振安,闵伟(2455)
有机质提升对酸性红壤氮循环功能基因及功能微生物的影响 …… 储成,吴赵越,黄欠如,韩成,钟文辉(2468)
模拟酸雨对毛竹阔叶林过渡带土壤真菌结构及其多样性的影响 …… 王楠,潘小承,王传宽,白尚斌(2476)
海洋沉积物中细菌 DNA 和 RNA 水平群落差异 …… 李明月,杨雨虹,米铁柱,贺惠,甄毓(2485)
2003~2013年中国湿地变化的空间格局与关联性 …… 周婷,马姣娇,徐颂军(2496)
《环境科学》征订启事(2086) 《环境科学》征稿简则(2187) 信息(2209,2263,2309)

环境科学
Environmental Science
第41卷第5期 2020年5月
Vol.41, No.5 May, 2020

还原增溶强化 EGTA 淋洗修复重金属污染土壤

张金永, 朱玉婷, 王明新*, 韩莹, 葛嘉琦
(常州大学环境与安全工程学院, 常州 213164)

摘要: 采用还原剂调控土壤中重金属的活性,旨在强化其对乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸(EGTA)洗脱土壤重金属的洗脱效果. 分析了 EGTA 投加量、还原剂类型、液固比、淋洗时间等对土壤重金属的影响,以及不同淋洗条件下土壤重金属浸出浓度与化学形态的差异,采用 SEM-EDS 和 FTIR 对处理前后土壤样品进行表征. 结果表明,硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)可显著提高 EGTA 对重金属的洗脱率,当液固比为 7.5∶1、淋洗时间为 2 h、EGTA 与 $Na_2S_2O_3$ 投加量均为5 $g \cdot L^{-1}$时,Cu、Zn、Pb 和 Cd 洗脱率分别达 85.0%、60.7%、88.6% 和 66.4%. 与 EGTA 单独处理相比,EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理后, 4 种重金属的浸出浓度均降低,Pb 的降幅最大,土壤颗粒变小,团粒结构被破坏,O 和 Al 含量减少,Si 含量增加,降低了土壤矿物组分的吸附性;土壤有机质含量大幅降低,—OH 振动显著减弱,配位能力较强的有机官能团减少,降低了土壤有机组分的吸附性. 土壤中吸附性较强组分含量的降低是 $Na_2S_2O_3$ 强化 EGTA 洗脱重金属的重要机制.

关键词:乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸(EGTA); 重金属; 螯合剂; 土壤淋洗; 土壤表征
中图分类号: X53 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)05-2390-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201909265

Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soil by EGTA Washing Enhanced with Reduction Solubilization

ZHANG Jin-yong, ZHU Yu-ting, WANG Ming-xin*, HAN Ying, GE Jia-qi
(College of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: This study used a reducing agent to regulate the activity of heavy metals in soil, with the aim of enhancing the washing efficiency of heavy metals in soil by ethylene glycol bis (2-aminoethyl ether) tetraacetic acid (EGTA). The effects of EGTA dosage, reductant type, liquid-solid ratio, and leaching time on washing efficiency were studied. The heavy metal concentrations in the washing solution and the chemical specification under different washing conditions were analyzed. Scanning electron microscopy/energy-dispersive X-ray spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy were used to characterize the soil samples under different treatments. The results showed that the washing efficiencies of Cu, Zn, Pb, and Cd were 85.0%, 60.7%, 88.6%, and 66.4%, respectively, when the liquid-solid ratio was 7.5∶1, the leaching time was 2 h, and the dosage of EGTA and sodium thiosulfate ($Na_2S_2O_3$) was 5 $g \cdot L^{-1}$. Compared with single EGTA treatment, the leaching concentration of the four heavy metals all decreased, with the Pb decreasing most significantly. The soil particles became smaller, the aggregate structure was destroyed, the O and Al content decreased, the Si content increased, and therefore the adsorption capacity of soil mineral components was supposed to decrease. The soil organic matter content decreased significantly, and the —OH vibration was significantly weakened, indicating that the organic functional groups with stronger coordination ability were reduced, and the adsorption of organic components in the soil was reduced. The decrease in content of strongly adsorbed components in soil is an important mechanism for $Na_2S_2O_3$ to enhance heavy metal elution by EGTA.

Key words: ethylene glycol bis (2-aminoethyl ether) tetraacetic acid (EGTA); heavy metal; chelating agent; soil leaching; soil characterization

由于工农业的迅速发展,我国土壤重金属污染日益严重[1]. 土壤中的重金属一方面通过食物链层层富集到人体中从而导致各种疾病[2],另一方面随着降雨径流进入水体造成水环境污染. 重金属在土壤中自然衰减需要相当长的时间[3],因此迫切需要快速有效的修复方法.

化学淋洗能够迅速有效降低土壤中重金属的含量,对各种重金属均有较高的去除率[4],而且操作相对简单,运行成本较低[5,6]. 许多螯合剂能够高效洗脱土壤中的重金属,其中乙二胺四乙酸二钠(EDTA)是重金属污染土壤淋洗修复中最常用的螯合剂,但其化学结构较稳定,很容易在土壤环境中长期残留[7,8],且容易引起盐基离子的大量流失[9,10]. 因此,许多学者探索其它环境友好型螯合剂以替代 EDTA,如乙二胺二琥珀酸(EDDS)、乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸(EGTA)和谷氨酸二乙酸四钠(GLDA)等[11~14].

然而,螯合淋洗对于长期重金属污染土壤的修复效果往往较差,需要投加大量的螯合剂才能达到预期修复效果. 这是由于重金属进入土壤后,逐渐与土壤组分如黏土矿物、金属氧化物、有机质等进行结

收稿日期: 2019-09-29; **修订日期**: 2019-12-01
基金项目: 国家自然科学基金项目(41772240, 21906009);江苏省"六大人才高峰"培养对象项目(JNHB-003)
作者简介: 张金永(1995~),男,硕士研究生,主要研究方向为污染场地修复,E-mail:229047318@qq.com
* 通信作者,E-mail:wmxcau@163.com

合，随着时间的延长，结合效果越稳定，惰性态重金属占比越来越高，螯合洗脱也就越来越难. 针对该问题，可以根据土壤中重金属的化学形态分布特征，加入有助于重金属增溶的还原剂或氧化剂，调控土壤中与铁锰氧化物、有机质等结合的重金属化学形态，增强重金属活性，从而强化螯合剂对重金属的洗脱效果.

本文以 EGTA 为螯合淋洗剂，研究 EGTA 投加量、还原剂种类、液固比和淋洗时间等对重金属洗脱率的影响. 分析 EGTA 单独淋洗、还原/螯合联合淋洗条件下重金属洗脱率、浸出浓度以及化学形态的差异，对淋洗前后的土壤理化性质进行表征，揭示不同淋洗方法对重金属污染土壤的修复机制，旨在为重金属污染土壤淋洗修复提供新方法.

1　材料与方法

1.1　供试土壤

供试土壤来自江苏省常州市武进区科教城周边菜地，去除浮土后，在地下 20 cm 处采样. 土壤中 Cu、Zn、Pb 和 Cd 的背景值分别为 23.40、64.80、22.00 和 0.085 $mg \cdot kg^{-1}$[15]. 自然风干条件下去除杂质，敲碎，过 5 mm 筛，加入一定量的重金属溶液，搅拌均匀，静置 3 年. 所用试剂分别为：$CuSO_4 \cdot 5H_2O$、$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$、$Pb(NO_3)_2$ 和 $CdCl_2 \cdot 5H_2O$，均为分析纯. 四分法取部分土样，研磨后过 2 mm 筛，供重金属全量分析用. 土壤中各种重金属含量及理化性质见表 1 和表 2.

表 1　供试土壤的重金属含量

Table 1　Concentration of heavy metals in tested soil

土壤类型	Cu /$mg \cdot kg^{-1}$	Pb /$mg \cdot kg^{-1}$	Zn /$mg \cdot kg^{-1}$	Cd /$mg \cdot kg^{-1}$
参数值	583.3	803.0	768.9	15.83

1.2　实验设计

考察 EGTA 投加量（0.2 ~ 10 $g \cdot L^{-1}$）、还原剂类型（盐酸羟胺、硫代硫酸钠、亚硫酸钠、亚硝酸钠和零价铁）、液固比（2.5 ~ 12.5）和振荡时间（0.5 ~ 4 h）等淋洗条件对重金属含量变化的影响. 对淋洗前后土壤重金属浸出浓度、化学形态进行分析，对土壤理化性质进行表征，分析不同处理对土壤重金属的洗脱机理.

表 2　供试土壤的理化性质

Table 2　Physical and chemical properties of the tested soil

土壤类型	pH	阳离子交换量 /$cmol \cdot kg^{-1}$	所占质量分数/%					
			有机质	Fe	Mn	砂砾	粉粒	黏粒
参数值	6.18	20.50	1.2	6.11	0.11	24.93	42.27	32.80

1.3　检测分析

1.3.1　重金属含量分析

采用火焰原子吸收分光度计（AAS，NovAA300）分析土壤重金属含量，所用的 Cu、Zn、Pb 和 Cd 标准溶液均采用1 000 $mg \cdot L^{-1}$的标准贮备液（国家标准物质中心）逐级稀释，实验用水均为超纯水.

称取 5 g 重金属土壤（精确到0.000 1 g）若干份，以及相应的化学药剂用量、超纯水的用量，放入对应的锥形瓶内. 在恒温 25℃ 下放入振荡箱以 180 $r \cdot min^{-1}$的转速振荡 2 h 后，使用离心机在4 000 $r \cdot min^{-1}$的转速下离心 10 min 取出. 取出上清液，加入 25 mL 超纯水充分搅拌，再次放入振荡箱振荡 10 min 后离心. 将两次上清液混合后定容待测.

在检测分析过程中，每一批样品都设置平行样，采用国家土壤标准物质 GSS-1 进行质量控制，将土壤标准物质以样品总数的 10% 插入重复样，保证重复样的标准偏差小于 10%，重金属的回收率见表 3.

表 3　重金属回收率实验结果

Table 3　Experimental results of the recovery of heavy metals

重金属种类	Cu	Pb	Zn	Cd
回收率/%	104.32	101.91	103.02	102.34

1.3.2　重金属浸出浓度分析

采用 TCLP 浸出方法[16]分析淋洗前后土壤重金属的浸出特性. 取风干后的土壤研磨过 100 目（0.15 mm）筛，称取 2 g 土样（精确到0.000 1）至 100 mL 离心管内，按照 20∶1的液固比加入冰醋酸浸提液，在恒温 25℃ 下以 200 $r \cdot min^{-1}$的转速振荡 18 h 后取出，在4 000 $r \cdot min^{-1}$的转速下离心 10 min 后取上清液，定容至 50 mL 待测.

1.3.3　重金属化学形态分析

采用四步连续提取形态分析法（BCR）[17]分析各重金属的弱酸提取态、可还原态、可氧化态、残渣态. 采用 HNO_3-$HClO_3$-HF 法消解[18]，所需试剂均为优级纯，采用火焰原子吸收光谱仪测定各不同形态重金属含量. 采用质量平衡法进行质量控制，4 种不同形态组分的重金属含量之和与重金属总量的误差小于 10%.

1.3.4　土壤理化性质分析与表征

采用水合热-氧化反应法测定土壤中的有机质含量. 将自然风干后的土壤研磨成粉末状，过 6.7 目（0.5 mm）筛，称取 1 g，分别加入 10 mL 重铬酸钾溶

液和 10 mL 浓硫酸,不断摇动,停置 20 min 后加入 10 mL 蒸馏水摇匀,再静置沉淀,取上清液 10 mL 定容到 50 mL. 然后将该待测液倒入比色皿,使用土壤养分速测仪测定有机质含量. 对土壤样品进行压片处理,进行傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet iS50)分析;采用扫描电子显微镜-能谱仪(SEM, JSM-IT100)对土壤颗粒形貌和表面土壤元素组成进行分析.

2 结果与讨论

2.1 重金属洗脱效果

2.1.1 EGTA 投加量的影响

从图 1 可以看出,土壤中 4 种不同重金属的洗脱率均与 EGTA 投加量正相关. Cu 的洗脱率随着 EGTA 投加量的增加迅速上升,当 EGTA 投加量达 10 $g\cdot L^{-1}$时,Cu 的洗脱率可 76.41%. EGTA 对 Cd 的洗脱效率较高,当 EGTA 投加量为 2 $g\cdot L^{-1}$时,Cd 的洗脱率即达到 66.88% 以上,继续增加 EGTA 投加量的作用较小. EGTA 对 Zn 也有一定的洗脱作用,当 EGTA 投加量达 10 $g\cdot L^{-1}$时,Zn 的洗脱率则达到 58.29%. EGTA 对 Pb 的洗脱效果较差,在 EGTA 浓度为 10 $g\cdot L^{-1}$时 Pb 洗脱率仅为 42.38%. 这是因为土壤中各种不同组分对 Pb 的吸附作用均较强,因此解吸和洗脱较困难[19].

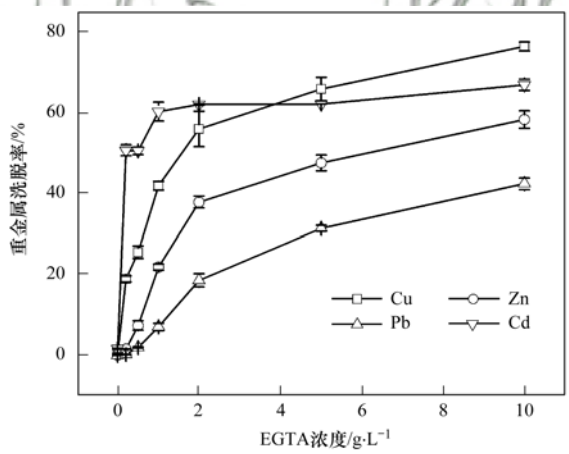
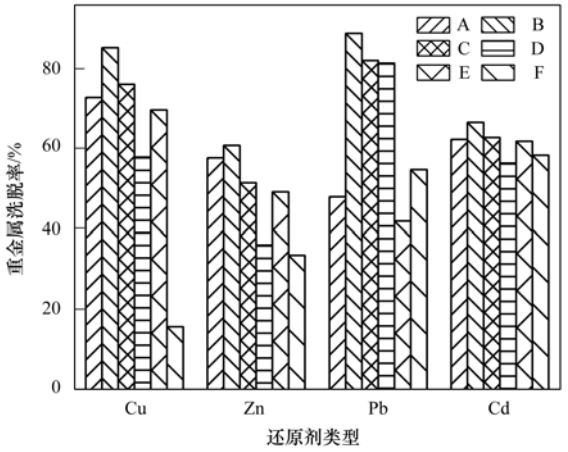


图 1 不同 EGTA 投加量重金属洗脱率

Fig. 1 Washing efficiency of heavy metals at different EGTA dosage

2.1.2 还原剂类型的影响

不同还原剂对于土壤重金属洗脱效果的影响见图 2. 各还原剂与 EGTA 联合处理对 Cu 的洗脱率从大到小依次为:硫代硫酸钠 > 盐酸羟胺 > 未处理 > 亚硝酸钠 > 亚硫酸钠 > 零价铁,只有硫代硫酸钠和盐酸羟胺对 EGTA 洗脱 Cu 具有强化作用. 各还原剂与 EGTA 联合处理对 Zn 的洗脱率从大到小依次为:硫代硫酸钠 > 未处理 > 盐酸羟胺 > 亚硝酸钠 > 亚硫酸钠 > 零价铁,只有硫代硫酸钠具有强化作用. 除亚硝酸钠外,其它还原剂均对 EGTA 洗脱 Pb 有强化作用,从大到小依次为:硫代硫酸钠 > 盐酸羟胺 > 亚硫酸钠 > 零价铁 > 未处理 > 亚硝酸钠. 各还原剂与 EGTA 联合处理对 Cd 的洗脱率从大到小依次为:硫代硫酸钠 > 盐酸羟胺 > 未处理 > 亚硝酸钠 > 零价铁 > 亚硫酸钠,只有硫代硫酸钠具有强化作用. 重金属进入土壤中后容易与铁锰氧化物结合[20],硫代硫酸钠可把铁锰氧化物还原为可溶的低价态铁锰,从而释放其结合的重金属[21,22];硫代硫酸钠自身则被氧化释放出 H^+, H^+对重金属均有较强的离子交换能力,也有助于进一步提高重金属洗脱率.



A:未处理,B:硫代硫酸钠,C:盐酸羟胺,D:亚硫酸钠,E:亚硝酸钠,F:零价铁

图 2 不同还原剂重金属洗脱率

Fig. 2 Washing efficiency of heavy metals using different reductants

2.1.3 液固比的影响

当 EGTA 和硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)投加量均为 5 $g\cdot L^{-1}$时,液固比对 EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合洗脱土壤重金属的影响见图 3. 随着液固比的提高,各重金属的洗脱率逐渐增大. 当液固比为 7.5 时,EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理对 4 种重金属的洗脱率从大到小依次为 Pb > Cd > Cu > Zn. 当液固比大于 7.5 后,继续提高液固比对重金属洗脱率的影响较小. 液固比越大意味着土壤颗粒与溶液接触的面积越大,有助于加速 EGTA 与重金属的螯合,但是有部分重金属存在于土壤的晶体结构中,较难被释放,所以达到一定液固比后,洗脱率不再上升[23]. 从曲线斜率看,液固比对 Pb 洗脱率的影响最为显著,其次是 Zn 和 Cu,对 Cd 的促进作用较小. 与 EGTA 单独处理相比,投加 $Na_2S_2O_3$ 对土壤中的 Pb 具有较好的增溶作用,Pb 也更容易与 EGTA 形成螯合物[24],因此对 Pb 洗脱率的提高幅度最大.

2.1.4 淋洗时间的影响

当 EGTA 和 $Na_2S_2O_3$ 投加量均为 5 $g\cdot L^{-1}$时、液固比为 7.5 时,淋洗时间对重金属洗脱率的影响见

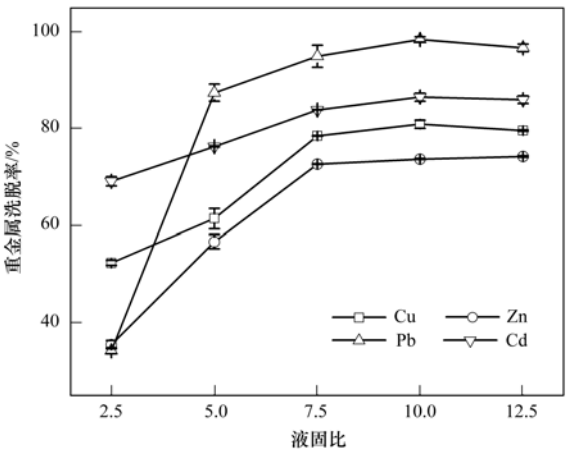


图 3　液固比对重金属洗脱率的影响

Fig. 3　Effect of liquid-solid ratio on washing efficiency of heavy metals

图 4. 增加淋洗时间可以显著提高 Cu 和 Zn 的洗脱率. 当淋洗时间为 4 h 时, Cu 和 Zn 的洗脱率分别为 79.56% 和 74.25%. 淋洗时间对 Cd 的洗脱率的影响较小, 当淋洗时间为 0.5 h 时, Cd 的洗脱率即达到 82.63%. 当淋洗时间为 0.5 h 时, Pb 的洗脱率达 86.88%, 当淋洗时间增加到 2 h 时, Pb 洗脱率高达 98.46%. 当淋洗时间为 2 h 时, 土壤重金属解吸基本达到饱和, 再吸附作用逐渐增强, 难以进一步提高洗脱率[25,26].

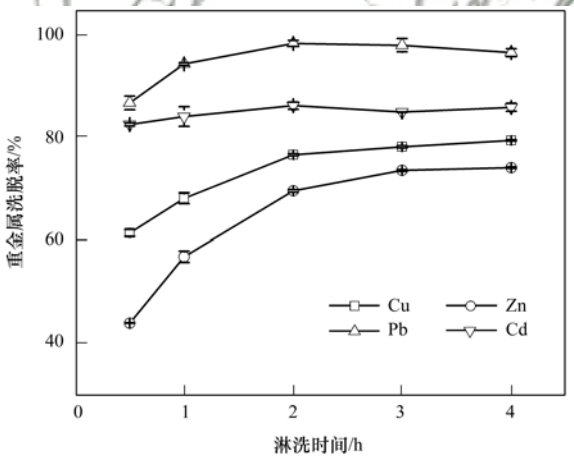


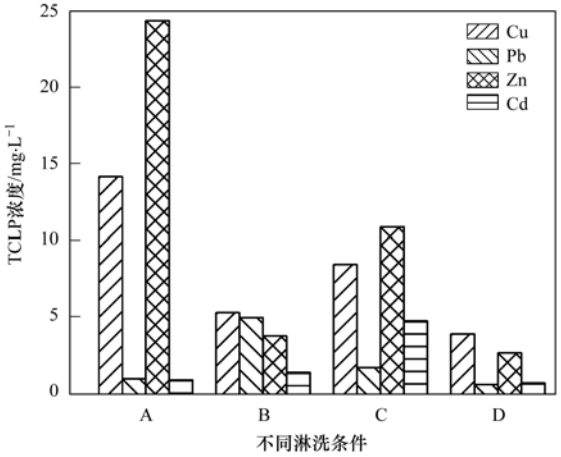
图 4　不同淋洗时间重金属洗脱率

Fig. 4　Washing efficiency of heavy metals at different washing time

2.2　重金属浸出浓度与化学形态变化

2.2.1　不同淋洗条件对土壤重金属浸出浓度的影响

图 5 显示处理前、EGTA 单独处理、$Na_2S_2O_3$ 单独处理以及 EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理等不同条件下土壤重金属的浸出浓度. 各不同处理方法均对 Cu、Zn 的浸出浓度有一定的削减作用, EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理后, Cu 和 Zn 的浸出浓度分别由原来的 14.18 $mg \cdot L^{-1}$ 和 24.37 $mg \cdot L^{-1}$ 降低到 3.94 $mg \cdot L^{-1}$ 和 2.71 $mg \cdot L^{-1}$, 降幅分别为 72.2% 和 88.9%. EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理对 Cu 和 Zn 浸出浓度的削减幅度大于其洗脱率的削减幅度, 表明 EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理不仅有效降低土壤中 Cu 和 Zn 的残留量, 还可以有效降低残留 Cu 和 Zn 的活性, 降低其二次污染风险[27,28]. 由于处理前土壤中的 Pb 和 Cd 的浸出浓度较低, 因此 EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理对 Pb 和 Cd 浸出浓度的影响较小.



A: 处理前, B: EGTA 单独处理, C: $Na_2S_2O_3$ 单独处理, D: EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理

图 5　不同淋洗条件下 TCLP 重金属浓度

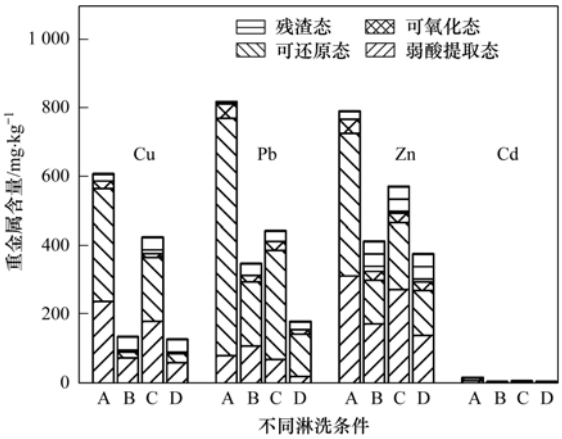
Fig. 5　TCLP concentration of heavy metals under different washing conditions

2.2.2　不同淋洗条件对土壤重金属化学形态分布的影响

不同淋洗条件土壤重金属化学形态的差异见图 6. 3 种处理对土壤中 Cu、Zn 和 Cd 的弱酸提取态的洗脱效果大小为 EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理 > EGTA 单独处理 > $Na_2S_2O_3$ 单独处理. 对于 Pb, EGTA 单独处理甚至提高了弱酸提取态 Pb 残留量, 这可能是由于 EGTA 对 Pb 的活化作用相对较慢, EGTA 淋洗过后仍有部分 EGTA 残留于土壤中, 使得残留 Pb 被活化. 因此 EGTA 淋洗后可采用清水洗脱残留于土壤的 EGTA, 进一步提高 Pb 洗脱率. $Na_2S_2O_3$ 单独处理对弱酸提取态 Pb 有一定的洗脱作用, 但洗脱作用较小, EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合淋洗则可以显著降低弱酸提取态 Pb 残留量.

EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理条件下, 4 种重金属的弱酸提取态含量均较单独淋洗状态有下降. 3 种处理对 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的可还原态组分的洗脱效果均较好, EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理效果尤为显著. 从图 6 中可以看到, 联合处理后 Cu、Pb、Zn 和 Cd 的可还原态残留量由原来的 328.16、690.25、413.37 和 7.70 $mg \cdot kg^{-1}$ 下降到 26.46、123.12、130.99 和 0.48 $mg \cdot kg^{-1}$, 降幅为 91.9%、82.2%、68.3% 和 93.8%. 这是因为土壤中的铁锰氧化物对重金属离

子具有很强的吸附作用[29],供试土壤中的重金属也主要以铁锰氧化物结合形式的可还原态存在. 不同处理条件下,土壤中残渣态重金属含量均高于处理前土壤,表明 3 种处理条件下均有部分活性较强的重金属组分被转化为惰性的残渣态. 不同处理条件下 4 种重金属的可氧化态组分含量也有一定变化,但由于供试土壤中重金属以弱酸可提取态和可还原态为主,因此可氧化态组分含量变化对重金属洗脱效果的影响相对较小.



A:处理前,B:EGTA 单独处理,C:$Na_2S_2O_3$ 单独处理,D:EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理

图 6 不同淋洗条件下 4 种重金属形态变化

Fig. 6 Chemical specification changes of four heavy metals under different washing conditions

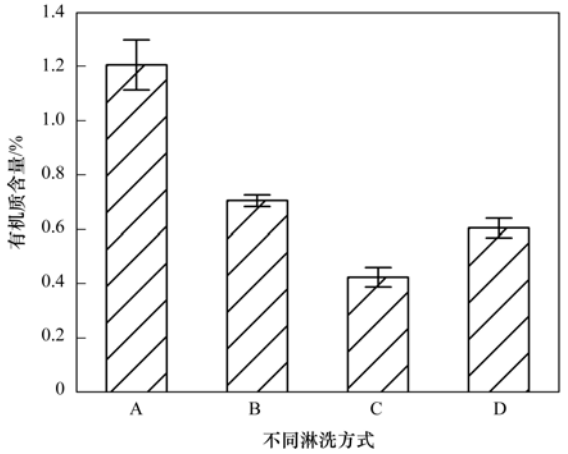
2.3 土壤理化性质变化

2.3.1 土壤有机质含量分析

图 7 为不同淋洗条件下土壤有机质含量的变化. 供试土壤处理前有机质含量(质量分数)为 1.2%, EGTA 单独处理、$Na_2S_2O_3$ 单独处理、EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理等 3 种方式均显著降低了土壤有机质含量,EGTA 单独处理后有机质从 1.2% 降低到 0.7%,降幅为 41.6%,$Na_2S_2O_3$ 单独处理后有机质降到了 0.4%,降幅为 66.6%,EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理后有机质含量降至 0.6%,降幅达 50%. 可见, 3 种不同淋洗方式均对土壤肥力存在负面影响,淋洗后土壤如回归农用还需培肥地力. 土壤有机质富含羟基、羧基和酚羟基等多种含氧官能团,能和金属离子形成稳定的络合或者螯合产物,重金属与之形成的配合物较为稳定,因而难以解吸和洗脱. 胡宁静等[30]发现当去除土壤有机质后,土壤对 Pb 的吸附量明显降低,本研究中土壤有机质含量的下降也在一定程度上促进了重金属的解吸和洗脱.

2.3.2 FTIR 分析

图 8 显示不同处理条件下土壤样品的 FTIR 谱图,在波长 400 ~4 000 cm^{-1}区域内根据光谱峰值位置鉴定化学键. Si—O 不对称弯曲振动出现在 461 ~ 464 cm^{-1}和 509 ~514 cm^{-1}处,Si—O 的对称弯曲振动则出现在 690 ~695 cm^{-1}处[31]. 522 ~527 cm^{-1}是 Si—O—Al、Si—O—Mg 的弯曲振动, 1 100 cm^{-1}处是属于 Si—O—Si 的反对称拉伸[32]. 在波长1 720 cm^{-1}的峰值是游离的—OH 和 H_2O 的振动伸展[33];在波长3 400 cm^{-1}的峰值则是氢键 H_2O 中羟基的宽不对称带[34]. EGTA 单独处理、$Na_2S_2O_3$ 单独处理、EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理后土壤的 FTIR 图谱中—OH和 Si—O—Si 的反对称拉伸均存在显著的差异,其中—OH 在土壤中主要来自于土壤有机质,EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理条件下—OH 振动显著减弱,这与该处理条件下土壤有机质显著降低有关[35]. —OH 振动显著减弱表明对重金属具有较强吸附能力的配位体减少,促进其吸附的重金属被释



A:未处理,B:EGTA 单独处理,C:$Na_2S_2O_3$ 单独处理,D:EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理

图 7 不同淋洗条件下土壤有机质含量变化

Fig. 7 Changes in soil organic matter content under different washing conditions

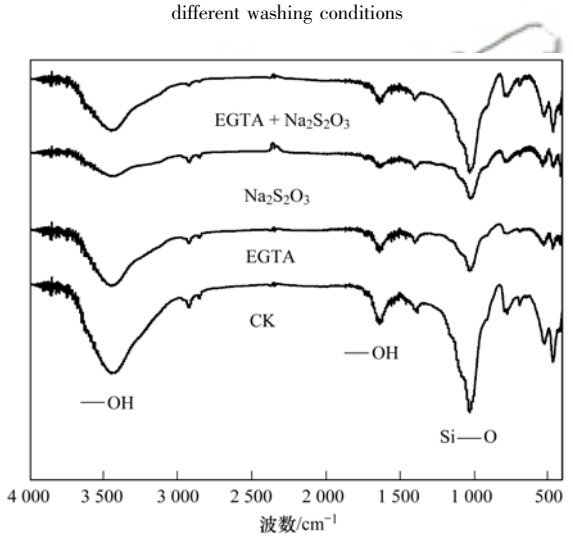


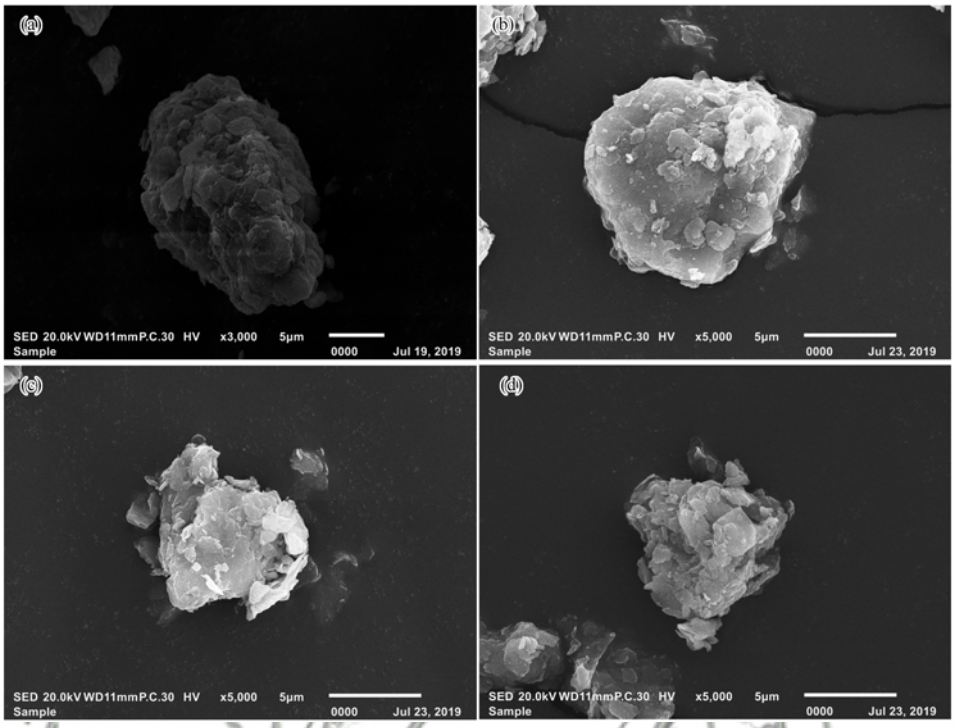
图 8 不同淋洗条件下土壤样品 FTIR 谱图

Fig. 8 FTIR spectra of soil samples under different leaching conditions

放和洗脱.

2.3.3　SEM-EDS 分析

图 9 为不同淋洗条件下土壤的 SEM 图. 从图 9(a)可以看出,未经处理过的土壤颗粒是一种表面粗糙、凹凸不平但紧致密实的颗粒. 从图 9(b)～9(d)可以看出,不同淋洗处理后土壤颗粒逐渐变小,并由修复前的多孔粗糙团粒结构变得更为平整,且存在容易剥落的片状或块状结构,EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理的土壤样品变化更为剧烈. 这是由于淋洗过程中,不仅重金属被洗脱,与土壤无机矿物组分相结合的有机组分也被逐渐洗脱,土壤团粒结构被破坏,土壤表面无机矿物组分逐渐凸显.



(a)未处理,(b)EGTA 单独处理,(c)$Na_2S_2O_3$ 单独处理,(d)EGTA 和 $Na_2S_2O_3$ 联合处理

图 9　不同淋洗条件下土壤样品的 SEM 图

Fig. 9　SEM pictures of soil samples under different washing conditions

不同处理前后土壤样品的 EDS 分析见表 4. 与未处理相比, 3 种不同处理的土壤样品中的 Mg、Ca、K、O 和 Al 元素质量分数均有所下降,Si 质量分数则明显升高,这是由于淋洗容易导致土壤盐基离子流失[36],使得土壤颗粒表面的 Si 含量相对更高. Al 含量降低[37]可能有以下两个原因:一是 $Na_2S_2O_3$ 与土壤中含铝氧化物的还原反应导致 Al 元素流失,二是 EGTA 淋洗破坏了土壤中层状铝硅酸盐的边缘结构,导致处于水铝片边缘的 Al 元素流失. O 元素的降低原因主要源于有机质含量的下降. 可见,EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理改变了土壤的结构和组成,破坏了层状铝硅酸盐结构,降低了有机质含量,降低了对重金属的吸附能力,因而有助于重金属的洗脱.

表 4　不同淋洗条件下土壤元素所占质量分数变化

Table 4　Changes in soil element content (ω) under different washing conditions

处理	不同淋洗条件下土壤中各元素所占质量分数%					
	O	Al	Si	Mg	Ca	K
未处理	43.06	10.06	28.10	1.12	1.09	2.14
EGTA 单独处理	40.99	8.34	32.16	1.07	0.64	1.94
$Na_2S_2O_3$ 单独处理	39.18	9.54	32.00	1.10	0.83	2.28
EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理	39.80	8.45	28.00	0.92	0.64	1.88

3　结论

(1)$Na_2S_2O_3$ 可显著改善 EGTA 对土壤中 4 种重金属的洗脱效果,当液固比为 7.5∶1、淋洗时间为 2 h、EGTA 和 $Na_2S_2O_3$ 投加量均为 5 $g\cdot L^{-1}$时,Cu、Zn、Pb 和 Cd 洗脱率分别达到 85.0%、60.7%、88.6%和 66.4%.

(2)EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理后土壤中 4 种重金属的浸出浓度均显著下降, Cu、Zn、Pb 和 Cd 的可还原态组分含量分别降低了 91.9%、82.2%、

68.3%和93.8%.供试土壤中重金属主要以可还原态存在,$Na_2S_2O_3$ 通过将土壤中可还原态重金属转换为酸可提取态或可溶态,显著提高了 EGTA 对重金属的洗脱效果.

(3)EGTA/$Na_2S_2O_3$ 联合处理后,有机质量大幅度下降;土壤颗粒变小,表面呈剥落片状,O 和 Al 含量降低,Si 含量增加;—OH 振动显著减弱,表明对重金属具有较强吸附能力的土壤组分含量及配位体减少,是 $Na_2S_2O_3$ 强化 EGTA 洗脱重金属的重要机制.

参考文献:

[1] Yang Q Q, Li Z Y, Lu X N, *et al*. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment [J]. Science of the Total Environment, 2018, **642**: 690-700.

[2] Tóth G, Hermann T, Da Silva M R, *et al*. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety[J]. Environment International, 2016, **88**: 299-309.

[3] Marrugo-Negrete J, Pinedo-Hernández J, Díez S. Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia[J]. Environmental Research, 2017, **154**: 380-388.

[4] Fedje K K, Yillin L, Strömvall A M. Remediation of metal polluted hotspot areas through enhanced soil washing-Evaluation of leaching methods[J]. Journal of Environmental Management, 2013, **128**: 489-496.

[5] 郑复乐, 姚荣江, 杨劲松, 等. 淋洗液对沿海滩涂设施土壤重金属的洗脱效应[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(11): 4218-4227.
Zheng F L, Yao R J, Yang J S, *et al*. Eluting effects of different eluents on heavy metals in greenhouse soils from coastal mudflat area[J]. China Environmental Science, 2018, **38**(11): 4218-4227.

[6] Feng C, Zhang S R, Li L X, *et al*. Feasibility of four wastes to remove heavy metals from contaminated soils[J]. Journal of Environmental Management, 2018, **212**: 258-265.

[7] Voglar D, Lestan D. Pilot-scale washing of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and process water recycling[J]. Chemosphere, 2013, **91**(1): 76-82.

[8] Freitas E V, Nascimento C. Degradability of natural and synthetic chelating agents applied to a lead-contaminated soil [J]. Journal of Soils and Sediments, 2017, **17**(5): 1272-1278.

[9] Semer R, Reddy K R. Evaluation of soil washing process to remove mixed contaminants from a sandy loam[J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, **45**(1): 45-57.

[10] Pociecha M, Lestan D. Novel EDTA and process water recycling method after soil washing of multi-metal contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **201-202**: 273-279.

[11] Tsang D C W, Hartley N R. Metal distribution and spectroscopic analysis after soil washing with chelating agents and humic substances[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, **21**(5): 3987-3995.

[12] Begum Z A, Rahman I M M, Sawai H, *et al*. Effect of extraction variables on the biodegradable chelant-assisted removal of toxic metals from artificially contaminated European reference soils [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2013, **224**(3): 1381.

[13] Kołodyńska D. The effects of the treatment conditions on metal ions removal in the presence of complexing agents of a new generation[J]. Desalination, 2010, **263**(1-3): 159-169.

[14] 吴青, 崔延瑞, 汤晓晓, 等. 生物可降解螯合剂谷氨酸 *N*, *N*-二乙酸四钠对污泥中重金属萃取效率的研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(5): 1733-1738.
Wu Q, Cui Y R, Tang X X, *et al*. Extraction of heavy metals from sludge using biodegradable chelating agent *N*, *N*-bis (carboxymethyl) glutamic acid tetrasodium[J]. Environmental Science, 2015, **36**(5): 1733-1738.

[15] 荀志祥, 姚静波, 王明新, 等. 超声辅助 EDDS/EGTA 淋洗对土壤重金属形态、环境风险的影响及响应面优化[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(7): 2858-2867.
Xun Z Y, Yao J B, Wang M X, *et al*. Effects of ultrasound-assisted EDDS/EGTA washing on specification and environmental of heavy metals in soil and optimization by response surface method[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(7): 2858-2867.

[16] 孙叶芳, 谢正苗, 徐建明, 等. TCLP 法评价矿区土壤重金属的生态环境风险[J]. 环境科学, 2005, **26**(3): 152-156.
Sun Y F, Xie Z M, Xu J M, *et al*. Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by toxicity characteristic leaching procedure[J]. Environmental Science, 2005, **26**(3): 152-156.

[17] 张朝阳, 彭平安, 宋建中, 等. 改进 BCR 法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. 生态环境学报, 2012, **21**(11): 1881-1884.
Zhang C Y, Peng P A, Song J Z, *et al*. Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material[J]. Ecology and Environment Sciences, 2012, **21**(11): 1881-1884.

[18] 杨伟光, 王美娥, 陈卫平. 新疆干旱区某矿冶场对周围土壤重金属累积的影响[J]. 环境科学, 2019, **40**(1): 445-452.
Yang W G, Wang M E, Chen W P. Effect of a mining and smelting plant on the accumulation of heavy metals in soils in arid areas in Xinjiang[J]. Environmental Science, 2019, **40**(1): 445-452.

[19] Labanowski J, Monna F, Bermond A, *et al*. Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA *vs*. citrate [J]. Environmental Pollution, 2008, **152**(3): 693-701.

[20] Gao X L, Chen C T A, Wang G, *et al*. Environmental status of Daya Bay surface sediments inferred from a sequential extraction technique[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2009, **86**(3): 369-378.

[21] Karlsson T, Persson P, Skyllberg U. Complexation of copper (Ⅱ) in organic soils and in dissolved organic matter-EXAFS evidence for chelate ring structures[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(8): 2623-2628.

[22] 毛凌晨, 叶华. 氧化还原电位对土壤中重金属环境行为的影响研究进展[J]. 环境科学研究, 2018, **31**(10): 1669-1676.
Mao L C, Ye H. Influence of redox potential on heavy metal behavior in soils: a review[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, **31**(10): 1669-1676.

[23] Zhang W H, Tsang D C W, Chen H, *et al*. Remediation of an electroplating contaminated soil by EDTA flushing: chromium release and soil dissolution[J]. Journal of Soils and Sediments, 2013, **13**(2): 354-363.

[24] 冯静, 张增强, 李念, 等. 铅锌厂重金属污染土壤的螯合剂淋洗修复及其应用[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(11): 5617-5625.

Feng J, Zhang Z Q, Li N, *et al*. Washing of heavy metal contaminated soil around a lead-zinc smelter by several chelating agents and the leached soil utilization [J]. Environmental Engineering, 2015, **9**(11): 5617-5625.

[25] 刘霞, 王建涛, 张萌, 等. 螯合剂和生物表面活性剂对 Cu、Pb 污染塿土的淋洗修复[J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1590-1597.
Liu X, Wang J T, Zhang M, *et al*. Remediation of Cu-Pb-contaminated loess soil by leaching with chelating agent and biosurfactant[J]. Environmental Science, 2013, **34**(4): 1590-1597.

[26] 孟龙, 张世熔, 王贵胤, 等. 四种生物质材料水浸提液对锌污染土壤的淋洗效果研究[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(4): 1152-1156.
Meng L, Zhang S R, Wang G Y, *et al*. Removal efficiency of Zn from contaminated soil by water extract of four types of biological materials[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(4): 1152-1156.

[27] Hou D Y, Al-Tabbaa A, Guthrie P, *et al*. Using a hybrid LCA method to evaluate the sustainability of sediment remediation at the London Olympic Park[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, **83**: 87-95.

[28] Zhai X Q, Li Z W, Huang B, *et al*. Remediation of multiple heavy metal-contaminated soil through the combination of soil washing and in situ immobilization[J]. Science of the Total Environment, 2018, **635**: 92-99.

[29] Karadaş C, Kara D. Chemometric evaluation for the relation of BCR sequential extraction method and in vitro gastro-intestinal method for the assessment of metal bioavailability in contaminated soils in Turkey[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, **19**(4): 1280-1295.

[30] 胡宁静, 骆永明, 宋静. 长江三角洲地区典型土壤对镉的吸附及其与有机质、pH 和温度的关系[J]. 土壤学报, 2007, **44**(3): 437-443.
Hu N J, Luo Y M, Song J. Influence of soil organic matter, pH and temperature on Cd sorption by four soils from yangtze river delta[J]. Acta Pedologica Sinica, 2007, **44**(3): 437-443.

[31] Bhargava S, Awaja F, Subasinghe N D. Characterisation of some Australian oil shale using thermal, X-ray and IR techniques[J]. Fuel, 2005, **84**(6): 707-715.

[32] Adamo I, Ghisoli C, Caucia F. A contribution to the study of FTIR spectra of opals[J]. Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen, 2010, **187**(1): 63-68.

[33] 李圆圆, 李夏, 胡林潮, 等. 水田土壤富里酸组分的结构表征及对多环芳烃芘的吸附特征[J]. 农业环境科学学报, 2009, **28**(2): 269-274.
Li Y Y, Li X, Hu L C, *et al*. Structural characterization and pyrene binding properties of the fulvic acid fractions by pH gradients from paddy soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, **28**(2): 269-274.

[34] Trittschack R, Grobéty B, Koch-Müller M. In situ high-temperature Raman and FTIR spectroscopy of the phase transformation of lizardite [J]. The American Mineralogist, 2012, **97**(11/12): 1965-1976.

[35] 范春辉, 张颖超, 王晓娜, 等. 以光谱技术对旱田黄土复合污染的异位柱淋洗修复研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, **34**(4): 1035-1039.
Fan C H, Zhang Y C, Wang X N, *et al*. Ex - situ remediation on co-contaminated arid loess in column with spectral methods [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, **34**(4): 1035-1039.

[36] 刘亚男, 李取生, 杜烨锋, 等. 滩涂土壤淋洗过程中盐分变化及其对重金属的影响[J]. 环境科学, 2011, **32**(7): 2087-2091.
Liu Y N, Li Q S, Du Y F, *et al*. Salinity change and its impact on heavy metals during beach soil leaching and desalination[J]. Environmental Science, 2011, **32**(7): 2087-2091.

[37] Nowack B, Schulin R, Robinson B H. Critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(17): 5225-5232.

HUANJING K0EXUE Vol. 41 No. 5
Environmental Science (monthly) May 15, 2020

CONTENTS

Comparison of Three Receptor Models for Source Apportionment of $PM_{2.5}$ in Shanghai: Using Hourly Resolved $PM_{2.5}$ Chemical Composition Data ····· ZHOU Min (1997)
Impact of Differents in the Concentrations of Ozone on the Chemical Composition of Single Particles ····· WU Meng-xi, CHENG Chun-lei, HUANG Bo, *et al.* (2006)
Influence of Secondary Organic Coating on Hygroscopicity of a Sodium Chloride Core: Based on Mircro-scale Single Particle Analysis ····· ZHANG Shu-jia, XU Liang, GUO Xin-mei, *et al.* (2017)
Comparative Analysis of Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosol Components in the Atmosphere Between Urban and Suburban Areas ····· LI Xin-yue, ZHANG Kai-shan, DENG Lin-li, *et al.* (2026)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Elements Bonded with $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Linyi ····· LU Ping, ZHAO Xue-yan, YIN Bao-hui, *et al.* (2036)
Characteristics and Sources of Microbial Aerosols in Urban and Mountainous Areas in Autumn and Winter in Xi'an, China ····· XIE Wen-wen, LU Rui, MU Fei-fei, *et al.* (2044)
Pollution Characteristics of Cooking Fumes, Particulates, and Non-methane Hydrocarbons in the Exhaust of Typical Beijing Restaurants ····· HE Wan-qing, WANG Tian-yi, SHAO Xia, *et al.* (2050)
$PM_{2.5}$ Concentration Influencing Factors in China Based on the Random Forest Model ····· XIA Xiao-sheng, CHEN Jing-jing, WANG Jia-jia, *et al.* (2057)
Spatio-temporal Variation of $PM_{2.5}$ Related Relationships in China from the Perspective of Air Pollution Regional Linkage Control and Prevention ····· YANG Wen-tao, HUANG Hui-kun, WEI Dong-sheng, *et al.* (2066)
Characteristics of Spatial and Temporal Evolution and Investigation of Air Pollution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area Based on Ground-Space Observation Data ····· WANG Yao-ting, LIANG Jia-cheng, ZHENG Zuo-fang, *et al.* (2075)
Hydrochemical Characteristics and Formation Causes of Ground Karst Water Systems in the Longzici Spring Catchment ····· TANG Chun-lei, ZHENG Xiu-qing, LIANG Yong-ping (2087)
Tempo-spatial and Retention Analysis of Total Phosphorus in the Three Gorges Reservoir ····· TANG Xiao-ya, TONG Si-chen, HUANG Guo-xian, *et al.* (2096)
Vertical Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Chlorophyll a in Typical Tributaries During the Impoundment Period of the Three Gorges Reservoir ····· YANG Fan, JI Dao-bin, WANG Li-jing, *et al.* (2107)
Spatial-temporal Distribution of Nutrients in Hanfeng Lake After Official Operation ····· FU Shi, NI Jiu-pai, HE Bing-hui, *et al.* (2116)
Spatio-temporal Variations in the Characteristics of Water Eutrophication and Sediment Pollution in Baiyangdian Lake ····· LIU Xin, SHI Bin, MENG Jing, *et al.* (2127)
Spatial-temporal Distribution of Suspended Solids and Its Sedimentation Flux and Nutrients Effects in Xin'anjiang Reservoir, China ····· SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, *et al.* (2137)
Bioavailability Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lake Gaoyou, Lake Nansi, and Lake Dongping Under Different Hydrological Scenarios ····· ZHANG Liu-qing, SHI Yu, LI Yuan-peng, *et al.* (2149)
Succession Characteristics of Algae Functional Groups and Water Quality Assessment in a Drinking Water Reservoir ····· LI Yan-qing, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, *et al.* (2158)
Effect of Artificial Mixing on Temporal and Spatial Succession of Algae Community Structure in Jinpen Reservoir ····· WANG Chen-xu, HUANG Ting-lin, LI Nan, *et al.* (2166)
Spatial Distribution Characteristics and Driving Factors of Aerobic Denitrification Bacterial Community Structure from Baiyangdian Lake in Xiong'an New Area During the Winter Freezing Period ····· ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUE Ge-cheng, *et al.* (2177)
Spatial and Temporal Succession Characteristics of Aerobic Anoxygenic Photosynthesis Bacteria in a Stratified Reservoir ····· ZHANG Hai-han, WANG Yan, HUANG Ting-lin, *et al.* (2188)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Dynamics to Different Hydrological Scenarios in the Two Largest Freshwater Lakes Connected to the Yangtze River ····· GUO Yan-ni, LI Yuan-peng, SHI Yu, *et al.* (2198)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Northern-Side River of the Qinling Mountains in Summer ····· LIN Zi-shen, HUANG Ting-lin, YANG Shang-ye, *et al.* (2210)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Tributary Waters of the Lower Reaches of the Yangtze River, China ····· JIA Tian-qi, LEI Rong-rong, WU Xiao-lin, *et al.* (2221)
Temporal and Spatial Occurrence of NSAIDs in Taihu Lake and Relevant Risk Assessment ····· LIAN Jie, LI Yi-fei, WANG Xiao-xuan, *et al.* (2229)
Occurrence and Ecological Risk of Eight Typical PhACs in Surface Water and Its Impact on *Daphnia magna* ····· XU Xin-lei, LIU Jian-chao, LU Guang-hua (2239)
Distribution Characteristics and Migration Rules of Pollutants in Sediments of Reservoirs with *Eucalyptus* Plantation, Southern China ····· ZHU Ya, LI Yi-ping, LUO Fan, *et al.* (2247)
Mechanism of Urban Black Odorous Water Based on Continuous Monitoring: A Case Study of the Erkeng Stream in Nanning ····· LI Yong-xin, WANG Wei, HE Mei, *et al.* (2257)
Relationship Between Source-Sink Landscape Pattern and Antibiotics in Surface Water in Peri-urban Watershed ····· LI Min, TANG Jian-feng, CHEN Li-ding, *et al.* (2264)
Molecular Chemo-diversity of the Dissolved Organic Matter Occurring in Urban Stormwater Runoff ····· NIE Yun-han, CHEN Hao, LI Lei, *et al.* (2272)
Regulating Effect and Mechanism of Calcite/Chlorapatite Mixture Addition on Transformation and Transport of Phosphorus in Sediments ····· BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, *et al.* (2281)
Stability of Ferrihydrite and Goethite Nanoparticles Under Different Environmental Conditions ····· WANG Zhi-qiao, MA Jie, CHEN Ya-li, *et al.* (2292)
Sunflower-Straw-Derived Biochar-Enhanced Fe(Ⅲ)/$S_2O_8^-$ System for Degradation of Benzoic Acid ····· SUN Peng, ZHANG Kai-kai, ZHANG Yu, *et al.* (2301)
Non-activated Peroxymonosulfate-Induced Degradation of Sulfasalazine: Kinetics and Mechanism Investigations ····· DING Xi, ZHANG Xue-wei, ZHOU Run-sheng, *et al.* (2310)
Pollution Characteristics and Removal Effects of Antibiotics in Wastewater from Large-Scale Pig Farms in Guizhou ····· YANG Zhao, LI Jiang, XIANG Fu-liang, *et al.* (2320)
Nitrogen Removal in Low-C/N Rural Sewage Treatment by Anoxic/Oxic Biofilter Packed with New Types of Fillers ····· ZHAO Yuan-zhe, YANG Yong-zhe, WANG Hai-yan, *et al.* (2329)
Nitrogen Removal Performance and Nitrogen/Carbon Balance of Oligotrophic Aerobic Denitrifiers ····· WEN Gang, WANG Tong, HUANG Ting-lin, *et al.* (2339)
Bacterial Community Shifts and Nitrogen Removal Characteristics for a SNAD Process Treating Anaerobic Digester Liquor of Swine Wastewater (ADLSW) in a Continuous-Flow Biofilm Reactor (CFBR) ····· QIN Jia-wei, XIN Xin, LU Hang, *et al.* (2349)
Characteristics of ANAMMOX Granular Sludge and Differences in Microbial Community Structure Under Different Culture Conditions ····· JIANG Ying, GUO Meng-lei, XIE Jun-xiang, *et al.* (2358)
Start-up of an Integrated Process of Denitrifying Phosphorus Removal Coupled with Partial Nitritation and Anaerobic Ammonium Oxidation ····· CHEN Ya, YIN Wen, ZHANG Xing-xing, *et al.* (2367)
Construction and Application of an Evaluation System for Soil Environmental Carrying Capacity ····· LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, *et al.* (2373)
Synthesis of Magnetic Biochar and Its Application in the Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soils ····· WANG Jun-nan, CHENG Shan-shan, ZHAN Wen-hao, *et al.* (2381)
Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soil by EGTA Washing Enhanced with Reduction Solubilization ····· ZHANG Jin-yong, ZHU Yu-ting, WANG Ming-xin, *et al.* (2390)
Toxicity of Chromium to Root Growth of Barley as Affected by Chromium Speciation and Soil Properties ····· FU Ping-nan, GONG Xiao-fei, LUO Li-yun, *et al.* (2398)
Effect of Fertilizer Reduction and Biochar Application on Soil Nitrogen Loss in Purple Upland ····· WANG Shu, WANG Zi-fang, LONG Yi, *et al.* (2406)
Relationship Between the Composition of Soil Aggregates and the Distribution of Organic Carbon Under Long-Term Abandoned Restoration ····· WANG Xing, ZHONG Ze-kun, ZHANG Xin-yi, *et al.* (2416)
Effects of Biochar Application on Soil Microbial Nutrient Limitations and Carbon Use Efficiency in Lou Soil ····· WANG Qiang, GENG Zeng-chao, XU Chen-yang, *et al.* (2425)
N_2O Emissions from Tea Plantations with Sorghum Intercropping and Application of Big Urea Pills ····· ZHANG Ke-bin, LIU Xin-liang, KANG Man, *et al.* (2434)
Effects of Different Forest Vegetation Types on Soil Nitrogen-Related Microbial Communities and Functions in Jinyun Mountain ····· WANG Ying-yan, WANG Fu-hua, LUO Dong-hai, *et al.* (2445)
Nitrous Oxide Emission and Denitrifying Bacterial Communities as Affected by Drip Irrigation with Saline Water in Cotton Fields ····· GUO Hui-nan, MA Li-juan, HUANG Zhi-jie, *et al.* (2455)
Effect of Organic Matter Promotion on Nitrogen-Cycling Genes and Functional Microorganisms in Acidic Red Soils ····· CHU Cheng, WU Zhao-yue, HUANG Qian-ru, *et al.* (2468)
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Fungi Diversity in the Transition Zone of Moso Bamboo and Broadleaf Forest ····· WANG Nan, PAN Xiao-cheng, WANG Chuan-kuan, *et al.* (2476)
Differences Between DNA- and RNA-Based Bacterial Communities in Marine Sediments ····· LI Ming-yue, YANG Yu-hong, MI Tie-zhu, *et al.* (2485)
Spatial Patterns and Spatial Autocorrelations of Wetland Changes in China During 2003-2013 ····· ZHOU Ting, MA Jiao-jiao, XU Song-jun (2496)