

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

冠状病毒气溶胶传播及环境影响因素

李雪, 蒋靖坤, 王东滨, 邓建国, 贺克斌, 郝吉明



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年7月

第42卷 第7期
Vol.42 No.7

目次

冠状病毒气溶胶传播及环境影响因素	李雪, 蒋靖坤, 王东滨, 邓建国, 贺克斌, 郝吉明 (3091)
新冠肺炎疫情期间气象条件和排放变化对 PM _{2.5} 的影响	逯世泽, 史旭荣, 薛文博, 雷宇, 严刚 (3099)
基于网格的长三角 PM _{2.5} 分布影响因素及交互效应	黄小刚, 赵景波, 辛未冬 (3107)
ARIMA 时间序列分析模型在臭氧浓度中长期预报中的应用	李颖若, 韩婷婷, 汪君霞, 权维俊, 何迪, 焦热光, 吴进, 郭恒, 马志强 (3118)
中国长三角背景点冬季大气棕碳污染特征及来源解析	赵宇, 吴灿, 王益倩, 陈玉宝, 吕少君, 汪芳琳, 杜伟, 刘仕杰, 李志健, 王格慧 (3127)
四川盆地 PM _{2.5} 浓度时空变化特征遥感监测与影响因子分析	李梦真, 张廷斌, 易桂花, 秦岩宾, 李景吉, 刘贤, 蒋杰 (3136)
河网连续动态模型构建及其在典型杀虫剂时空迁移模拟中的应用	邢成, 张芊芊, 蔡雅雅, 烟晓婷, 应光国 (3147)
九龙江流域河流氮输出对土地利用模式和水文状况的响应	黄亚玲, 黄金良 (3156)
滇池近岸水体微塑料污染与富营养化的相关性	袁海英, 侯磊, 梁启斌, 李佳琛, 任甲 (3166)
白洋淀夏季入淀区沉积物间隙水-上覆水水质特征及交换通量分析	张甜娜, 周石磊, 陈召莹, 张紫薇, 孙悦, 姚波, 崔建升, 李再兴, 罗晓 (3176)
镇江市古运河和金山湖河湖上覆水体和沉积物氮及有机质分布特征及污染评价	原璐彬, 邢书语, 刘鑫, 周晓红, Adelaide Angela Dadzie (3186)
洪湖国际重要湿地沉积物磷空间分布特征及释放风险	刘永九, 黄素珍, 张璐, 彭雪, 张心怡, 葛芳杰, 刘碧云, 吴振斌 (3198)
苏州古城区域河道底泥的重金属污染分布及生态风险评价	白冬锐, 张涛, 包峻松, 陈坦, 王洪涛, 金曦, 金军, 杨婷 (3206)
武汉集中式饮用水源地土壤重金属的时空分布特征及生态风险评价	朱静, 侯耀宗, 邹书成, 曹梦华, 涂书新 (3215)
升金湖河湖交汇区地表-地下水水化学特征及成因分析	崔玉环, 王杰, 刘友存, 郝洸, 高祥 (3223)
青岛市农区地下水硝态氮污染来源解析	寇馨月, 丁军军, 李玉中, 毛丽丽, 李巧珍, 徐春英, 郑欠, 庄姗 (3232)
三峡库区支流浮游植物群落稳定性及其驱动因子分析	何书晗, 欧阳添, 赵璐, 纪璐璐, 杨安琪, 施军琼, 吴忠兴 (3242)
哈尔滨城市河网丰水期浮游植物群落分布特征及驱动因子	路枫, 李磊, 齐青松, 陆欣鑫, 刘妍, 范亚文 (3253)
湖泊沉积物中微生物群落对天然有机质输入的响应	居琪, 章奇, 曹驰程, 白雷雷, 张晖 (3263)
补给水质与社会活动对白洋淀湿地微生物的影响特征	赵志瑞, 吴会清, 毕玉方, 展庆周, 吴海森, 袁凯悦, 孟祥源, 李方红 (3272)
蓝藻衰亡过程中上覆水溶解性有机物变化特征	李翔, 李致春, 汪旋, 张思远, 王慧敏, 厉荣强, 王国祥, 李启蒙 (3281)
长江下游快速城市化地区水污染特征及源解析:以秦淮河流域为例	马小雪, 龚畅, 郭加汛, 王腊春, 徐蕴韵, 赵春发 (3291)
长江下游居民区降水地表径流的污染特征	郭文景, 张志勇, 闻学政, 张瀚文, 王岩 (3304)
潮河流域降雨径流事件污染物输出特征	包鑫, 江燕, 胡羽聪 (3316)
不透水地表粗糙度对城市面源颗粒物的累积和冲刷影响	单溪环, 谢文霞, 廖云杰, 房志达, 杨晓晶, 苏静君, 赵洪涛, 李叙勇 (3328)
基于概率方法的中国居民饮水途径暴露健康风险评估	秦宁, 刘运炜, 侯荣, 王彩云, 王贝贝, 段小丽 (3338)
蛋白类有机质在水厂各处理单元中的去除特性	李梦雅, 宋钰莹, 张晓岚, 黄海鸣 (3348)
污水处理厂不同单元工艺水中重金属及其纳米颗粒的分布	王杜珈, 何帅, 周小霞 (3358)
基于宏基因组技术分析 MBR 膜清洗后污泥中抗性基因	杜彩丽, 李中涵, 李晓光, 张列宇, 陈素华, 黎佳茜, 李曹乐 (3366)
石化废水处理厂中耐药菌和耐药基因的分布特征与去除效能解析	唐振平, 肖莎莎, 段毅, 刘迎九, 高媛媛, 吴月月, 陈怡雯, 周帅 (3375)
一段式亚硝化厌氧氨氧化 SMBBR 处理中低浓度氨氮废水	吕恺, 邵贤明, 王康舟, 姚雪薇, 彭党聪, 韩芸 (3385)
外加固体缓释碳源的两段反硝化工艺脱氮性能	唐义, 马懿文, 王金泉, 王艳, 叶刚 (3392)
臭氧投量对 SBR 系统污泥沉降性能及脱氮除磷的影响	吕永涛, 朱传首, 张旭阳, 徐超, 潘永宝, 刘爽, 崔双科, 王磊 (3400)
间歇梯度曝气下首段延时厌氧强化好氧颗粒污泥脱氮除磷	张玉君, 李冬, 王歆鑫, 张富国, 张杰 (3405)
提盐速率对序批式生物反应器性能和微生物群落结构的影响	古铂铭, 金春姬, 温淳, 侯金源, 赵阳国, 高孟春 (3413)
低温驯化对自养脱氮颗粒污泥功能活性与菌群结构的影响分析	钱飞跃, 刘雨馨, 王建芳, 刘文如 (3422)
矿渣基改性剂对城市污泥重金属稳定化	张发文, 董明坤, 陈辰慧, 赵长民 (3430)
2000~2018 年长三角土地利用变化对农田生态系统氮排放的影响	王文锦, 王卿, 朱安生, 黄凌, 顾莹, 王杨君, 王敏, 李莉 (3442)
麦秸水热炭及其改良产物对水稻产量和稻田氮挥发排放的影响	韩晨, 侯朋福, 薛利红, 冯彦房, 余姗, 杨林章 (3451)
水肥管理对热带地区双季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	李金秋, 邵晓辉, 缙广林, 邓艺欣, 谭诗敏, 徐文娟, 杨秋, 刘文杰, 伍延正, 孟磊, 汤水荣 (3458)
耐盐碱水稻土壤产甲烷菌群落特征及产甲烷途径	杨雨虹, 贺惠, 米铁柱, 刘玥腾, 刘佳音, 张国栋, 李明月, 甄毓 (3472)
铁碳微电解填料对人工湿地温室气体排放的影响	赵仲婧, 郝庆菊, 涂婷婷, 胡曼利, 张尧钰, 江长胜 (3482)
农地土壤重金属 Pb 和 Cd 有效性测定方法的筛选与评价	陈莹, 刘汉燚, 刘娜, 蒋珍茂, 魏世强 (3494)
亚热带高山森林土壤典型重金属的空间分布格局及其影响因素:以云南哀牢山为例	刘旭, 王训, 王定勇 (3507)
深圳市不同土类的重金属环境背景值与理化性质特征	林挺, 赵述华, 郝秀平, 杨坤, 吴静雅, 朱艳, 罗飞 (3518)
同步钝化土壤 Cd 和 As 材料的筛选	周嗣江, 刘针延, 熊双莲, 马烁, 黄倚豪, 雷寅, 曹梦华, 涂书新 (3527)
两种铁基材料对污染农田土壤砷、铅、镉的钝化修复	袁峰, 唐先进, 吴骥子, 赵科理, 叶正钱 (3535)
青藏高原东缘冻土中有机磷酸酯的污染特征	刘丽娅, 印红玲, 蹇林洁, 徐子文, 熊远明, 罗怡, 刘小雯, 徐维新 (3549)
成都平原氮磷化肥施用强度空间分布及影响因素分析	刘奇鑫, 王昌全, 李冰, 赵海岚, 方红艳, 邓茜, 李启权 (3555)
土壤中溶解性有机质对不同类型堆肥的响应差异	席北斗, 王燕, 檀文炳, 余红, 崔东宇, 程东会, 党秋玲 (3565)
《环境科学》征订启事 (3315)	
《环境科学》征稿简则 (3357)	
信息 (3391, 3441, 3564)	

两种铁基材料对污染农田土壤砷、铅、镉的钝化修复

袁峰^{1,2}, 唐先进³, 吴骥子^{1,2}, 赵科理^{1,2*}, 叶正钱^{1,2}

(1. 浙江农林大学浙江省土壤污染生物修复重点实验室, 临安 311300; 2. 浙江农林大学环境与资源学院, 临安 311300; 3. 浙江大学环境与资源学院, 浙江省农业资源与环境重点实验室, 杭州 310058)

摘要: 制备得到了铁钙(FeCa)和铁锰(FMBO)两种铁基材料,用于钝化修复As、Pb和Cd污染土壤。研究采集了来自绍兴上虞(SY)、广东佛山(FS)、广东韶关(SG)、湖南浏阳(LY)、江西赣州(GZ)、贵州独山(DS)和安徽马鞍山(MAS)的7种重金属污染水稻土(潮泥土),通过土壤培养试验,研究铁钙材料(FeCa)和铁锰材料(FMBO)对各类土壤溶液中As、Pb和Cd浓度动态变化的影响,对土壤中有效态As、Pb和Cd钝化效果的影响,以及在不同种类土壤中有效态As、Pb和Cd钝化效果差异及影响因素。结果表明,培养过程中,铁基材料处理下土壤溶液中As、Pb和Cd浓度均低于对照处理。研究发现,两铁基材料均能对土壤中As、Pb和Cd起到较好的钝化作用,相同添加量下,铁钙材料对土壤As的钝化效率优于铁锰材料,而材料之间对土壤Pb和Cd钝化效率无显著差异。铁钙材料处理下各种土壤As钝化效果表现为GZ>SG>DS和MAS,土壤铅钝化效果表现为FS>SY、LY和SG>MAS,土壤镉钝化效果表现为SY、GZ和DS>MAS;铁锰材料处理下各种土壤As钝化效果表现为SY、LY和GZ>DS>FS,土壤Pb钝化效果表现为FS>GZ>SY,土壤Cd钝化效果表现为DS>LY>MAS。各种土壤As钝化效率在两铁基材料处理下均与土壤黏土含量呈显著负相关,各种土壤Pb钝化效率在两铁基材料处理下均与土壤pH呈显著正相关,各种土壤Cd钝化效率在铁钙材料处理下与土壤黏土含量显著负相关。总体来看,两铁基材料均适用于各不同种类As、Pb和Cd污染土壤的治理。

关键词: 重金属; 钝化; 铁钙材料(FeCa); 铁锰材料(FMBO); 农田污染土壤; 铁基材料

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)07-3535-14 DOI: 10.13227/j.hjxx.202010183

Simultaneous Immobilization of Arsenic, Lead, and Cadmium in Paddy Soils Using Two Iron-based Materials

YUAN Feng^{1,2}, TANG Xian-jin³, WU Ji-zi^{1,2}, ZHAO Ke-li^{1,2*}, YE Zheng-qian^{1,2}

(1. Key Laboratory of Soil Contamination Bioremediation of Zhejiang Province, Zhejiang A&F University, Lin'an 311300, China; 2. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang A&F University, Lin'an 311300, China; 3. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, College of Environmental & Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Two iron-based materials, Fe-Ca composite (FeCa) and Fe-Mn binary oxide (FMBO), were applied to immobilize As, Pb, and Cd in heavy metal contaminated paddy soils. Seven kinds of paddy soil (tidal soil) contaminated by arsenic, lead and cadmium were collected from Shangyu, Shaoxing (SY), Foshan, Guangdong (FS), Shaoguan, Guangdong (SG), LiuYang, Hunan (LY), Ganzhou, Jiangxi (GZ), Dushan, Guizhou (DS), and Ma'anshan, Anhui (MAS). The effects of iron-based materials on the dynamic changes of As, Pb, and Cd concentration in soil solution, the stabilization efficacy of available As, Pb, and Cd in soil, and the effects of soil types and properties on stabilization efficacy were studied through soil incubation experiment. The results showed that the content of soil dissolved As, Pb, and Cd were lower in iron-based material treatments than in control throughout the incubation. The addition of two iron-based materials significantly reduced the availability of Cd, Pb, and As. Moreover, the stabilization efficiency of FeCa for As was higher than FMBO, but no significant difference was found in the stabilization efficiency of Pb and Cd between two materials. The stabilization efficiency of As, Pb, and Cd in FeCa treatments could be ordered as GZ>SG>DS and MAS; FS>SY, LY, and SG>MAS; SY, GZ, and DS>MAS, respectively. While the stabilization efficiency for As, Pb, and Cd in FMBO could be ordered as SY, LY, and GZ>DS>FS; FS>GZ>SY; DS>LY>MAS, respectively. In addition, the statistical results showed that the stabilization efficiencies of various soils under the treatment of iron-based materials were significantly correlated with sand content (negatively correlated for As), soil pH (positively correlated for Pb), and clay content (negatively correlated for Cd). In conclusion, the two iron-based materials evaluated in this study may be effective stabilization agents for remediating different types of arsenic-, lead-, and cadmium-contaminated soils.

Key words: heavy metals; immobilization; Fe-Ca composite (FeCa); Fe-Mn binary oxide (FMBO); contaminated paddy soil; iron-based materials

收稿日期: 2020-10-25; 修订日期: 2020-12-31

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0801302); 浙江省自然科学基金项目(LY17D010009); 浙江省重点研发计划项目(2015C02011)

作者简介: 袁峰(1995~),男,硕士研究生,主要研究方向为重金属污染土壤修复, E-mail: 472461710@qq.com

* 通信作者, E-mail: kelizhao@zafu.edu.cn

2014 年发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,镉、铅和砷这 3 种重金属的点位超标率分别为 7.0%、1.5% 和 2.7%^[1]. 2016 年国务院印发的《土壤污染防治行动计划》表明,需强化重点区域土壤污染防治,加大重金属污染农田的综合防治力度. 有研究发现,人体吸收镉后会影 响肾小管对蛋白质的重吸收,阻碍人体内钙的代谢过程,每日摄入砷过量会出现癌症、急性肠胃炎、休克和神经系统损伤等症状,而人体铅中毒会出现记忆力减退、智力下降和中毒性脑病等症状^[2,3]. 由于农业生产的安全遭到了危害,土壤重金属污染已经日渐成为一个全球性的环境问题,受到越来越多研究者的关注^[4]. 全球范围内,已有超过五百万个受到不同重金属和类金属元素污染的土壤区域,重金属含量超过了土壤本底值或规定的标准,总占地面积超过了五亿 hm^2 ^[5]. As、Pb 和 Cd 污染的来源分为自然来源和人为来源,自然来源主要受成土母质和自然现象的影响,人为来源主要来自采矿、冶炼、化肥农药和受污染地下水的灌溉等人为活动^[6]. 我国矿区附近通常存在 As、Pb、Cd、Zn 和 Cu 等重金属复合污染问题. 由于选矿和冶炼技术的相对落后,无法达到对矿产资源的充分利用,暴露于地表的废石、尾砂及冶炼废渣在地表经风化和淋滤等作用下,所含的 As、Pb 和 Cd 被活化,扩散到周围环境中,因此每年有大量的重金属随其它矿种的开采而进入周边环境^[7]. 随着城市化工业化进程的加速,土壤重金属污染已成为焦点问题,我国土壤重金属污染形势将越发严峻,严重危害到了人类身体健康、降低人们生活水平,因此污染土壤的治理与修复迫在眉睫.

原位钝化修复技术因其具有简单性、快速性、相对低成本等优点而成为最常用的重金属污染土壤修复技术,通过向土壤中添加钝化材料改变重金属在土壤中的赋存形态,使其生物有效性和迁移性降低,从而减轻重金属的毒害作用^[8]. 现有钝化材料包括各种无机材料,有机材料,新型材料. 其中无机材料中的铁基钝化材料比较常见. Zhai 等^[9]在土壤淹水培养试验中表明,铁钙材料能显著降低土壤中 Cd、Pb 和 As 的生物有效性. Kameda 等^[10]的研究发现铁钙材料可用于钝化土壤中的 Pb 和 As. 有研究表明,加入铁基材料后有利于土壤中形成羟基化金属离子,并能促使土壤中的 Pb、Cd 和 As 等重金属阳离子形成氢氧化物或碳酸盐沉淀,对重金属稳定化过程产生促进作用^[7,11]. Xu 等^[12]的研究合成了一种改性的铁锰氧化物,对重金属污染水体中砷具有较好的氧化和吸附效果. 本课题组前期研究发现,铁钙材料在与不同比例的二水石膏与氧化铁混合后,

能对 Pb 和 As 复合污染土壤起到修复作用,当两者添加比在 7:3 时对 As 和 Pb 污染农田土壤的修复效果最佳^[13]. 因此本研究在前期试验的基础上,制备得到了最佳配比铁钙材料和改性的铁锰材料,用于对多种污染土壤中 As、Pb 和 Cd 的钝化修复研究.

但目前对这两种铁基材料的研究多集中于水体中重金属吸附试验,或集中在单一元素或多阳离子金属元素的土壤修复试验研究,如 Qin 等^[14]的研究发现铁基生物炭复合材料能有效去除水体中铬元素,卢明等^[15]的研究发现铁基材料能降低酸性土壤中 Pb 和 Cd 有效性, Xu 等^[16]的研究发现生物炭负载磷酸铁纳米粒能修复土壤中 Cd. 而对铁钙材料和铁锰材料对污染土壤中 As、Pb 和 Cd 钝化效果却鲜见报道,且这两种铁基材料在全国各地不同种类土壤中重金属的钝化效果差异也少有报道. 因此本文拟通过对 7 种不同种类矿区周边农田土壤的室内模拟培养试验,研究这两种铁基材料对污染土壤中 As、Pb 和 Cd 钝化效果和差异,以及在不同种类土壤中 As、Pb 和 Cd 的钝化效果差异及影响因素,以期对全国范围内的 As、Pb 和 Cd 矿区周边农田污染土壤进行钝化修复提供科学指导.

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 铁钙材料(FeCa)的制备

将二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)过 20 目筛,氧化铁(Fe_2O_3)过 100 目筛,然后将二水石膏与氧化铁按照质量比为 7:3 称取(精确至 0.000 1),将其混合放入离心管中,在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下恒温均匀振荡 1 h,所得产物即所需铁钙材料,各试剂均由国药集团化学试剂公司提供.

1.1.2 铁锰材料(FMBO)的制备

首先在 100 mL 烧杯中加入 10 mL 生物材料溶液(0.411 7 g 可溶性淀粉)、5.57 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.302 g MnSO_4 并与 30 mL 去离子水搅拌均匀混合. 然后逐渐向烧杯中加入 KMnO_4 (1.2640 g 溶于 25 mL 去离子水中),用磁力搅拌机均匀搅拌,同时加入 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节 pH 值至 1.0 ~ 3.0,等均匀搅拌 1 h 后沉淀 24 h,最后用抽滤装置进行固液分离并干燥 24 h,充分研磨后过 100 目筛,所得固体即 $n(\text{Fe})/n(\text{Mn})$ 为 1.00 ~ 2.00 的铁锰材料^[16]. 各试剂均由国药集团化学试剂公司提供.

1.1.3 供试土壤

污染土壤分别采自绍兴上虞($30^\circ 00' 13'' \text{N}$, $120^\circ 47' 36'' \text{E}$)、广东佛山($22^\circ 59' 02'' \text{N}$, $112^\circ 53' 09'' \text{E}$)、广东韶关($25^\circ 06' 56'' \text{N}$, $113^\circ 38' 28'' \text{E}$)、湖南浏

阳 (28° 10' 25" N, 113° 13' 29" E)、江西赣州 (25°30'25"N, 114°36'00"E)、贵州独山 (25°48'16" N, 107° 33' 23" E) 和安徽马鞍山 (31° 40' 47" N, 118°32'43"E),均为矿区周边 As、Pb 和 Cd 污染水稻(潮泥)土,每个采样单元采用梅花形多点采样

法,采集 0~20 cm 耕层土壤样品 8~10 个,混合均匀后按 4 分法混合为一个标准样品. 采集的土壤经过自然风干后,研磨过 10 目筛和 100 目筛后储存备用. 供试土壤的基本理化性质和 As、Pb 和 Cd 总含量见表 1.

表 1 供试土壤基本理化性质¹⁾

Table 1 Basic physicals and chemical properties of evaluated soils							
项目	上虞	佛山	韶关	浏阳	赣州	独山	马鞍山
总砷/mg·kg ⁻¹	71.72	30.01	23.48	32.47	9.81	41.27	58.98
总镉/mg·kg ⁻¹	0.98	2.23	2.39	0.55	0.34	0.91	0.13
总铅/mg·kg ⁻¹	339.31	56.05	296.65	64.86	21.55	27.27	3.15
有机质/g·kg ⁻¹	19.71	27.44	47.37	39.25	30.32	39.73	16.94
pH 值	5.72	7.05	5.22	5.62	4.82	6.98	4.96
土壤质地	砂壤土	轻壤土	轻壤土	砂壤土	紧砂土	砂壤土	砂壤土
砂粒/%	30.77	16.96	37.85	46.64	67.81	33.90	18.34
粉粒/%	58.37	58.23	41.28	41.36	25.47	51.75	69.13
黏粒/%	10.85	24.81	20.87	11.99	6.72	14.35	12.53

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、粉粒和黏粒粒径分别为 >0.05 mm、0.01~0.05 mm 和 <0.01 mm

1.2 稳定化培养试验

在 150 mL 高型烧杯中加入 FeCa 和 FMBO 材料,考虑到过高浓度的硫和铁会对土壤以及土壤-植物体系产生毒害作用^[17,18],因此铁钙材料(Fe 含量约 630 mg·kg⁻¹,S 含量约 3 91 mg·kg⁻¹,Ca 含量约 488 mg·kg⁻¹)和铁锰材料(Fe 含量约 446 mg·kg⁻¹,S 含量约 280 mg·kg⁻¹,Mn 含量约 219 mg·kg⁻¹)添加比例均为 0.3%. 然后加入已过 2 mm 筛的供试土壤 100.0 g(干土+材料),充分搅拌使其混匀,向烧杯中添加 100 mL 去离子水,保证淹水 2~3 cm,每日称重添水,保证水土比一致;有研究表明,大多数植物吸收土壤中的金属元素主要来自于土壤溶液中溶解态金属离子,且土壤溶液中金属含量反映了土壤中重金属的活性,并从而会影响植物对重金属的积累^[19,20]. 因此,本试验动态提取土壤溶液(孔隙水)作为参数指标. 首先将土壤溶液取样器(soil pore-water samplers, Rhizon, MOM- 19.21.21F, Netherland)置于烧杯土壤中(烧杯底部以上 2 cm 处),培养期间保持 15℃ 恒温,每个处理 3 次重复. 分别在第 1、3、5、10、20、30、40、50 和 60 d 进行土壤溶液的提取,然后用 0.22 μm 微孔滤膜(取样器平均滤膜大小为 0.15 μm)再过滤后采集待测,并在第 60 d 进行土壤的采集和风干,最后提取土壤中有效态 As、Pb 和 Cd 含量后待测.

1.3 分析测定

土壤中 As、Pb 和 Cd 总量的测定采用电热板加热消解的方法^[21],称取过 100 目待测定样品 0.1 g (精确至 0.0001 g),置于 100 mL 锥形瓶中,加入 6 mL 3+1 王水溶液,放上玻璃漏斗,于电热板上加

热,保持微沸状态 2 h,用双道原子荧光光度计(AFS-2202E,北京海光)测定样品中 As 的全量,用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Thermo X SeriesII,美国热电)测定样品中的 Pb 和 Cd 的全量. 土壤溶液(土壤孔隙水溶液)用溶液取样器(soil pore-water samplers, Rhizon, MOM- 19.21.21F, Netherland)采取后,利用 0.22 μm 微孔滤膜(取样器平均滤膜大小 0.15 μm)再次过滤后存放于 20 mL 样品瓶中,测量时取 10 mL 于测样管(离心管)中,用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Thermo X SeriesII,美国热电)测定溶液中 Pb 和 Cd 的浓度,测定溶液中 As 浓度前,取 2 mL 溶液于测样管(离心管),后加入 6 mL 纯水,然后加入 2 mL 混合溶液(5% 抗坏血酸+5% 硫脲+25% 盐酸,固体为质量分数,液体为体积分数),静置 0.5 h 后,使用双道原子荧光光度计(AFS-2202E,北京海光)测定. 有效态 Cd 和 Pb 含量的提取以 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸为浸提剂,取过 2 mm 筛 5.0 g 土壤放入 100 mL 离心管中,加入 25 mL 浸提剂,在(25±1)℃、180 r·min⁻¹ 的条件下恒温振荡 2 h 后,离心过滤后使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Thermo X SeriesII,美国热电)测定. 有效态砷含量的提取以 0.5 mol·L⁻¹ 的磷酸二氢钠为浸提剂,取过 2 mm 筛 1.0 g 土壤放入 100 mL 离心管中,加入 15 mL 浸提剂,在(25±1)℃、250 r·min⁻¹ 的条件下恒温振荡 2 h,离心过滤后使用双道原子荧光光度计(AFS-2202E,北京海光)测定. 本试验中 As、Pb 和 Cd 测定过程均利用标准物质进行质量控制,As 加入标准物质为 N9300221(USA),Pb 加入标准物质为 GSB-04-1742-

2004, Cd 加入标准物质为 GSB-04-1721-2004. 三者加标回收率均控制在 80%~120% 范围内. 土壤 pH 在液固比为 2.5:1 下, 在离心管中振荡浸提 2 h 后, 采用 pH 计 (SevenExcellence Cond meter S700, Mettler Toledo, USA) 测定. 土壤可溶性有机质 (dissolved organic carbon, DOC) 含量用土水比 1:5 浸提, 在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, 频率 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 恒温振荡 1 h, $3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 15 min, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜后用总有机碳分析仪 (TOC-L CPN, 日本岛津) 测定. 其余供试土壤基本理化性质、分析方法参照文献 [22]. 采用 Microsoft Excel 2013 和 SAS 8.0 软件进行数据统计分析并作图.

2 结果与讨论

2.1 铁基材料对土壤溶液 As、Pb 和 Cd 浓度动态变化的影响

图 1 显示了土壤淹水培养试验期间 7 种不同种类污染土壤溶液中 As 浓度动态变化. 从中可以看出, SY、LY 和 MAS 土壤溶液中 As 呈逐渐升高趋势, FS、SG、GZ 和 DS 土壤溶液中 As 浓度有一段先上升后下降然后趋于平衡的变化过程, 土壤溶液 As 浓度上升主要是因为一方面在淹水条件下, 土壤处于还原状态, 此时土壤中的 As(V) 会还原为 As(III), 亚砷酸根 (AsO_3^{3-}) 比之砷酸根 (AsO_4^{3-}) 更难以被土壤吸附, 导致土壤 As 有效性提高^[19]. 另一方面主要因为前期淹水过程 pH 会出现升高现

象^[20], 且对比表 1 和表 2 中各土壤 pH 值, 也可以发现淹水条件土壤 pH 会有所升高, 而 pH 的上升会提高土壤 As 的有效性, 使 As 向更活跃的形态转变^[23], 而 FS 和 DS 出现下降过程, 可能是因为 FS 和 DS 本身 pH 较高, 在淹水前期 pH 上升较快^[20], 释放 As 较多. 相比较 Pb 和 Cd (图 2 和图 3), 各类土壤溶液 As 并未出现急剧下降过程, 是因为土壤中 As 主要以残渣态为主, 该形态较为稳定^[24]. 铁锰材料在前期土壤溶液 As 浓度相比较铁钙材料上升趋势更缓慢, 而在第 60 d 土壤溶液 As 浓度均表现为铁钙材料处理低于铁锰材料处理. 这一方面是因为, 铁锰材料会促使土壤 pH 上升 (表 2), 而 FeCa 在 DS 和 MAS 土中 pH 较空白组出现显著降低, 其余土无显著变化, 这使铁锰材料较铁钙材料会加快 As 的释放; 另一方面由 1.2 节可知, 0.3% 相同添加量下, 铁钙材料中 Fe 和 S 元素相较铁锰材料更多, 而两者是关键修复元素. 此外, 第 60 d 时两铁基处理土壤溶液总 As 浓度均低于对照处理, 说明两铁基材料对土壤中 As 均有良好修复效果. 这是因为铁锰材料主要是通过铁氧化物表面电荷吸附, 含氧官能团上氢键结合以及与铁氧化物表面羟基结合形成内表面螯合物来钝化 As 元素, 而锰氧化物主要是将 As(III) 氧化到 As(V) 的辅助作用, 而铁钙材料还包括 Ca^{2+} 与 As 元素通过 Ca-As 沉淀作用形成 $\text{Ca}(\text{AsO}_4)$ 和 CaHAsO_3 ^[25], 从而减少土壤中 As 的有效性.

表 2 添加两种铁基材料 60 d 后土壤 pH 值和可溶性有机碳含量¹⁾

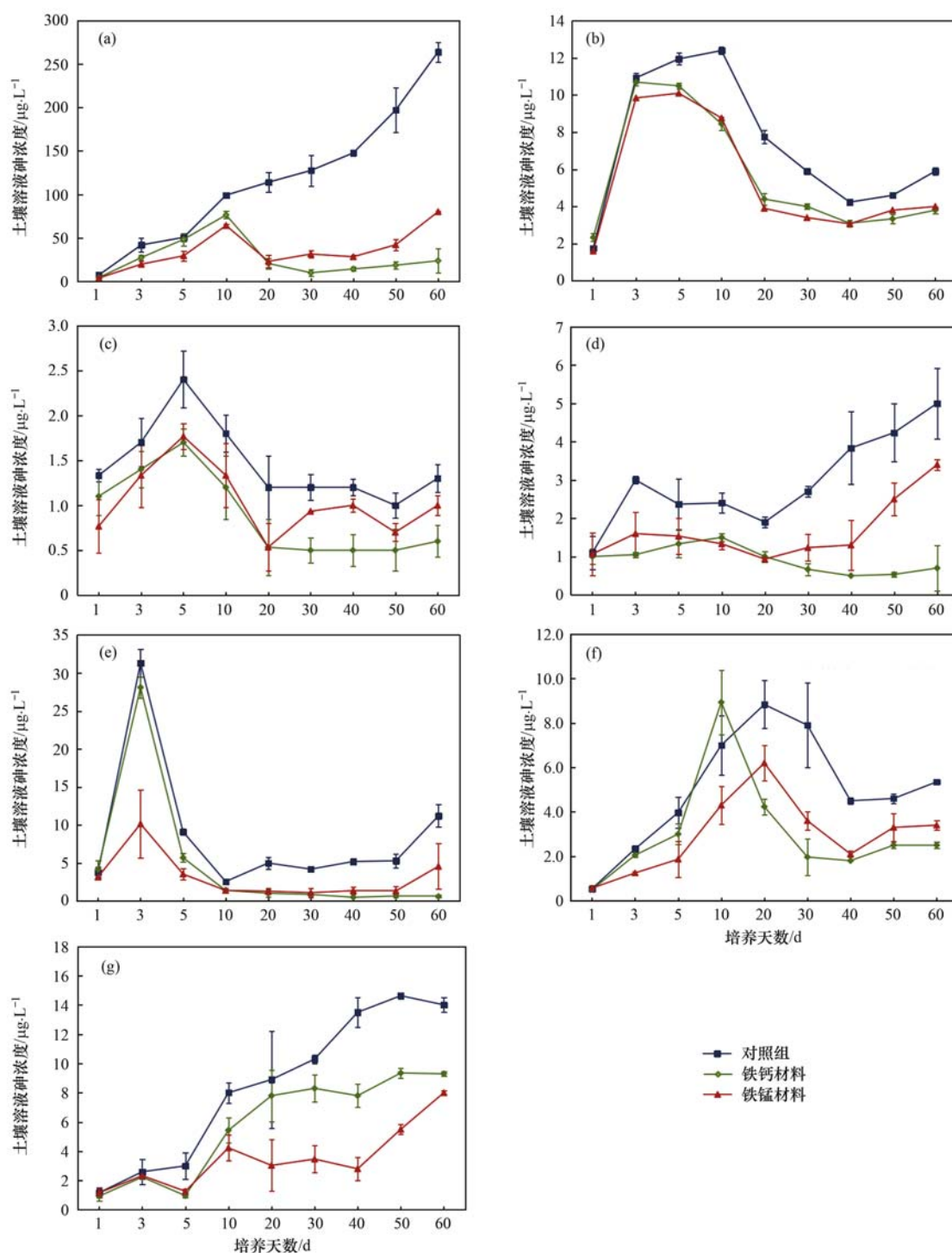
Table 2 The pH and DOC concentration of soils after adding two iron-based materials for 60 days

理化性质	处理	土壤种类						
		SY	FS	SG	LY	GZ	DS	MAS
土壤 pH 值	空白对照	5.8 ± 0.00b	7.0 ± 0.02b	5.5 ± 0.01b	5.9 ± 0.04b	5.6 ± 0.02b	7.4 ± 0.00a	5.6 ± 0.00b
	铁钙材料	5.9 ± 0.04b	6.8 ± 0.06b	5.5 ± 0.02b	6.0 ± 0.06ab	5.5 ± 0.04b	7.1 ± 0.09b	5.5 ± 0.00c
	铁锰材料	6.1 ± 0.01a	7.2 ± 0.08a	5.6 ± 0.01a	6.2 ± 0.01a	5.8 ± 0.03a	7.1 ± 0.09ab	5.7 ± 0.00a
土壤 $\omega(\text{DOC})$ /mg·kg ⁻¹	空白对照	208.0 ± 1.7a	173.7 ± 0.7a	192.6 ± 2.2a	161.2 ± 7.6a	167.5 ± 9.1a	394.0 ± 10.4a	96.8 ± 8.0a
	铁钙材料	197.9 ± 0.1a	83.1 ± 1.6c	147.3 ± 1.5b	104.9 ± 12.5b	80.9 ± 0.4b	392.2 ± 6.6a	22.5 ± 2.0b
	铁锰材料	139.8 ± 3.3b	134.8 ± 5.5b	186.2 ± 1.1a	109.4 ± 1.1b	79.2 ± 6.1b	296.4 ± 3.8b	23.5 ± 2.7b

1) SY 表示绍兴上虞, FS 表示广东佛山, SG 表示广东韶关, LY 表示湖南浏阳, GZ 表示江西赣州, DS 表示贵州独山, MAS 表示安徽马鞍山; 表中数据为平均值 ± 标准误差; 不同字母表示处理间的显著性差异 ($P < 0.05$)

如图 2 所示, 土壤培养期间全国范围内 7 种污染土壤溶液中 Pb 浓度的动态变化. 从中可见, 在土壤培养过程中各土壤溶液 Pb 浓度呈波动式下降并在第 60 d 逐渐趋于平衡. 在第 1~3 d, 各对照土壤溶液 Pb 浓度急剧下降, 处理土壤溶液中 Pb 浓度也显著下降, 此后虽然土壤溶液 Pb 浓度有所波动, 但幅度变化不大, 相比于各地土壤溶液中 As 浓度变化, 土壤溶液中 Pb 浓度出现急剧下降的过程, 是因为土壤中 Pb 以酸提取态和可还原态为主, 导致前期

土壤溶液中溶解了大部分铅元素且被提取, 而土壤中 As 主要以残渣态为主, 该形态较为稳定^[11,24], 而土壤淹水培养前期 pH 有一段逐渐升高的过程^[20], 且由表 1 和表 2 对比可知, 淹水条件会使土壤 pH 升高, 土壤 pH 升高会增加土壤表面负电荷^[26], 从而增加一部分铅离子的吸收, 同时促使土壤中铅离子向氢氧化物、碳酸盐沉淀转化^[27,28]. 且平衡状态下两处理土壤溶液 Pb 浓度均低于对照, 说明两种材料对土壤 Pb 均有良好的钝化效果, 这与多项研究结



(a) 绍兴上虞(SY), (b) 广东佛山(FS), (c) 广东韶关(SG), (d) 湖南浏阳(LY), (e) 江西赣州(GZ),
(f) 贵州独山(DS), (g) 安徽马鞍山(MAS); 误差线表示 $\pm$ 标准误, 下同

图1 添加两种铁基材料后不同类型土壤中As浓度的动态变化

Fig. 1 Dynamic changes of dissolved As concentration in different type soils after adding two iron-based materials

果一致^[9,29],这是因为添加铁锰材料会使土壤 pH 升高(见表2),促使土壤中 Pb^{2+} 形成氢氧化物或碳酸盐沉淀, SO_4^{2-} 在淹水条件下被还原成 S^{2-} 并与土壤中的 Pb^{2+} 形成 PbS ^[27],此外, Ca^{2+} 能影响和固定土壤中 Pb^{2+} ^[30],且 Ca^{2+} 对 DOC 具有凝结作用(表2),而 DOC 对土壤中 Pb 的有效性有较大影响^[31].

图3显示土壤培养期间全国范围内7种污染土

壤溶液中 Cd 浓度的动态变化.在土壤培养期间,各处理土壤溶液中 Cd 浓度呈波动式下降,到培养第 60 d,土壤溶液中 Cd 浓度逐渐趋于稳定,这与郭京霞等^[32]的研究结果一致.在培养初期,各地对照土壤溶液 Cd 浓度急剧下降,各处理的土壤溶液 Cd 浓度也显著下降,这与土壤溶液 Pb 的变化相似,是因为土壤中 Cd 主要以酸可提取态为主^[11,20,24],导致

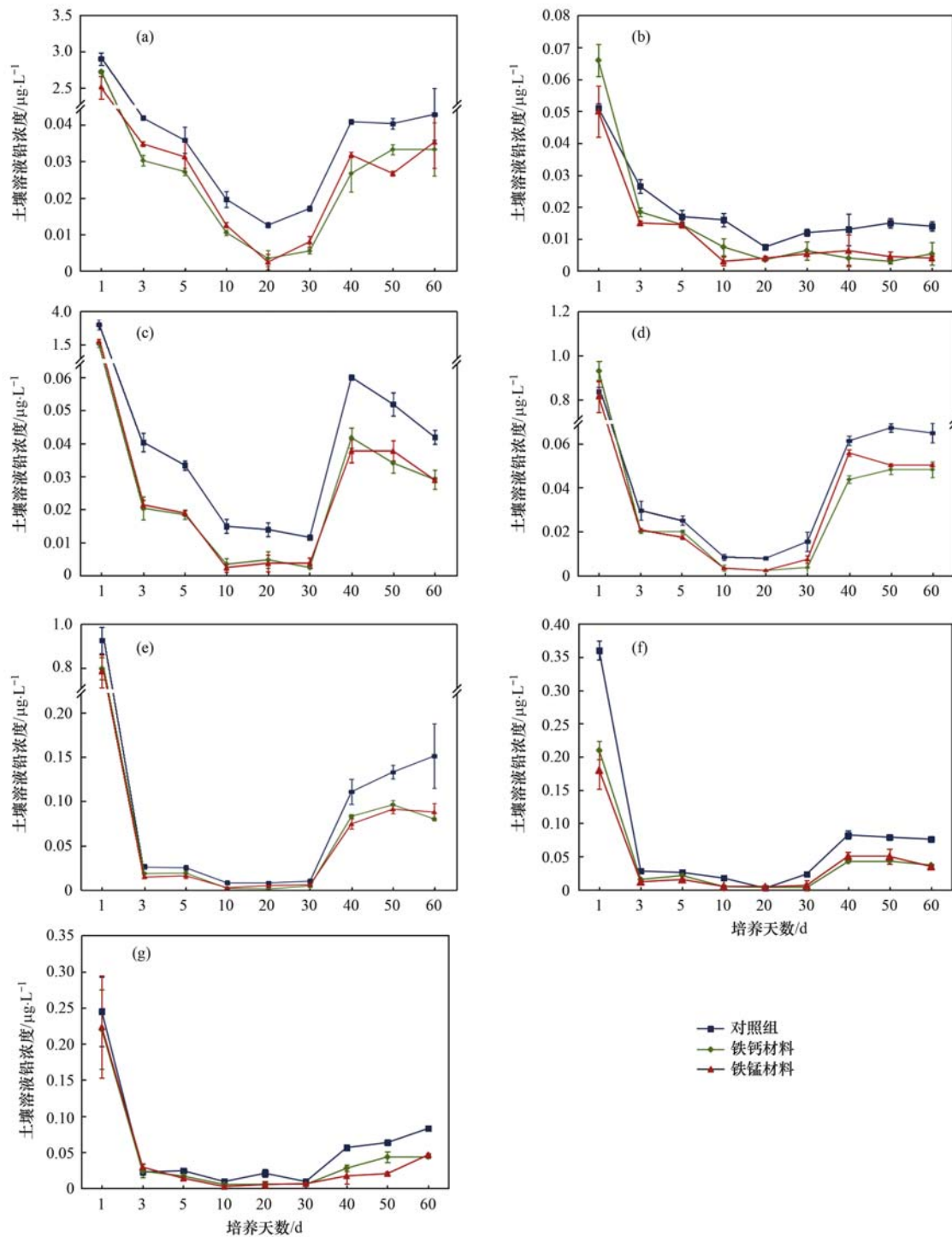


图2 添加两种铁基材料后不同类型土壤溶液中Pb浓度的动态变化

Fig. 2 Dynamic changes of dissolved Pb concentration in different type soils after adding two iron-based materials

前期土壤溶液中溶解了大部分Cd元素且被提取,而土壤淹水培养前期pH有段逐渐升高的过程^[20],且由表1和表2对比可知,淹水条件使土壤pH升高,土壤pH升高会增加土壤表面负电荷,从而增加一部分Cd²⁺的吸收,同时促使土壤中Cd²⁺向氢氧化物、碳酸盐和羟基化金属离子转化^[33].从图3可以看到,平衡状态下两铁基处理土壤溶液中Cd浓度均低于对照,说明两种材料对土壤Cd均有良好的钝化效果,有研究结果表明含铁氧化物对土壤中

Cd能起到一定钝化效果^[9,11],氧化铁表面存在的—OH等基团可与Cd²⁺产生交换和配位作用^[34].从表2可知,铁锰材料处理较空白组土壤pH显著增加,这促使土壤中Cd²⁺形成氢氧化物或碳酸盐沉淀^[9,28].且淹水条件下SO₄²⁻被还原成S²⁻并与土壤中的Cd形成金属硫化物CdS^[35,36],Ca²⁺能影响和固定土壤中Cd²⁺,且钙离子对DOC具有凝结作用^[30](表2),而DOC对土壤中Cd的有效性有较大影响^[37].

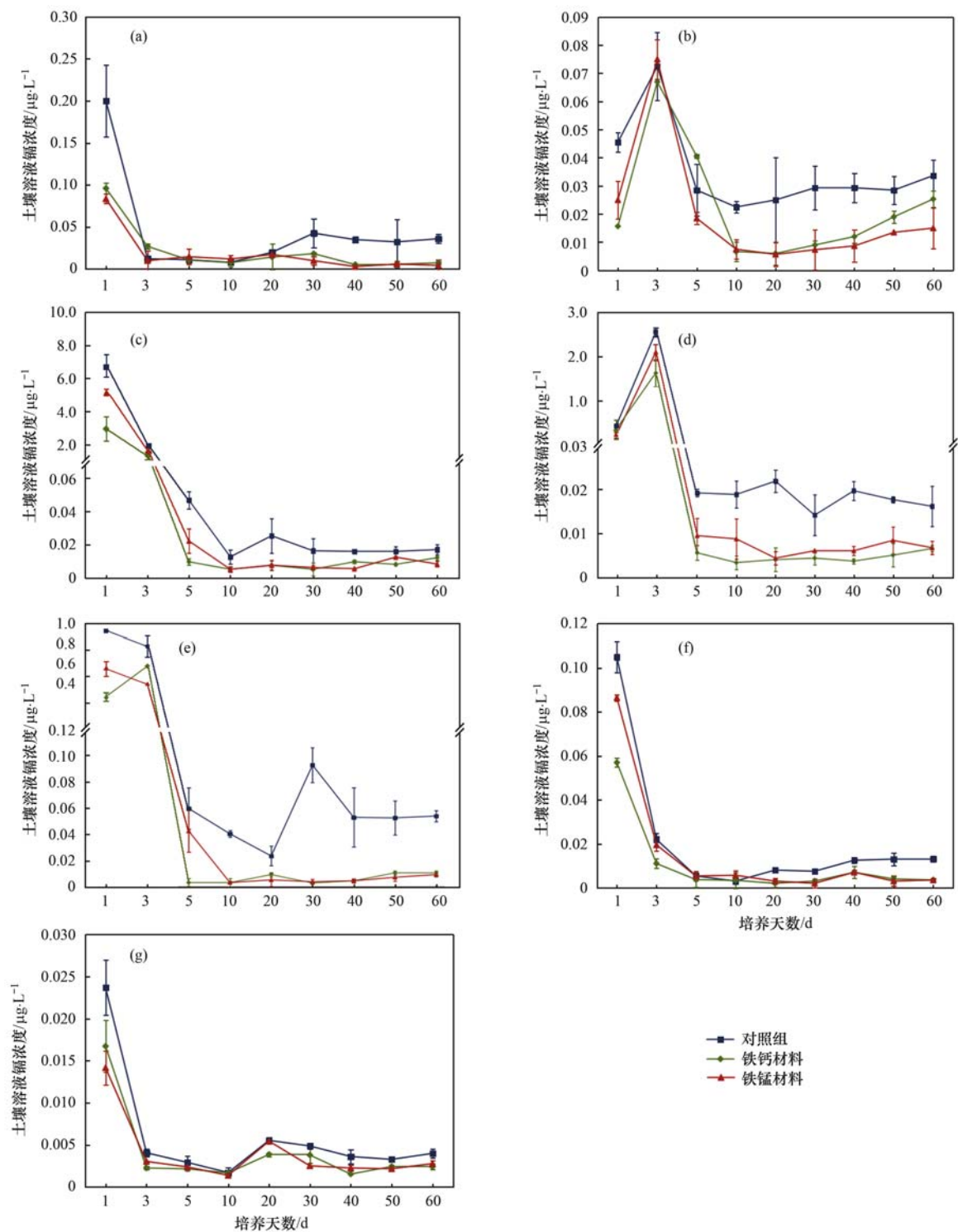


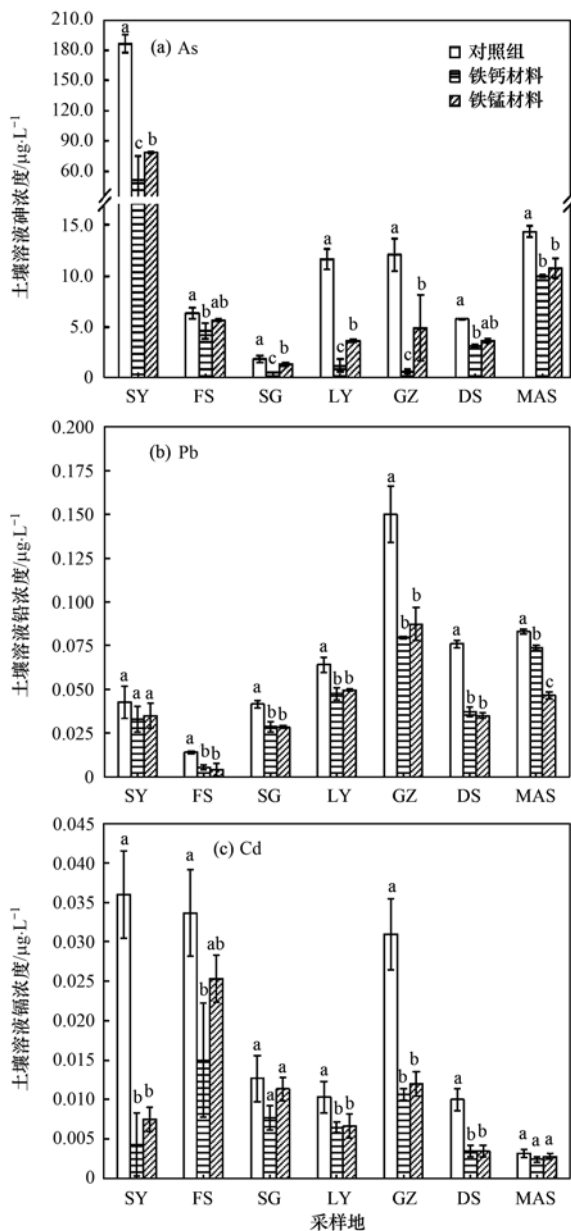
图3 添加两种铁基材料后不同类型土壤溶液中 Cd 浓度的动态变化

Fig. 3 Dynamic changes of dissolved Cd concentration in different type soils after adding two iron-based materials

2.2 两种铁基材料对土壤中 As、Pb 和 Cd 的稳定化效果

图4显示两铁基材料添加后各种土壤溶液中 As、Pb 和 Cd 浓度变化. 从中可以看出, 两种铁基材料在培养第 60 d 后均能显著降低各类污染土壤溶液中 As 和 Pb 浓度, 而两铁基材料对 Cd 的修复效果在 SY、FS、LY、GZ 和 DS 土壤中较为显著, 且除

MAS 土外铁钙材料处理的土壤溶液 As 浓度均显著低于铁锰材料处理. 由图 4(a) 可知, 与不添加钝化材料的对照处理相比, 铁钙材料添加后 SY、FS、SG、LY、GZ、DS 和 MAS 土壤溶液中 As 浓度分别显著下降 83.5%、27.1%、58.8%、89.6%、94.6%、45.8% 和 30.3%; 添加铁锰材料后, SY、SG、LY、GZ、DS 和 MAS 土壤溶液中 As 浓度分别显著降低了



SY 表示绍兴上虞, FS 表示广东佛山, SG 表示广东韶关, LY 表示湖南浏阳, GZ 表示江西赣州, DS 表示贵州独山, MAS 表示安徽马鞍山; 对照组: 无钝化剂添加; 铁钙材料: 添加 0.3% 的铁钙材料处理; 铁锰材料: 添加 0.3% 铁锰材料处理; 误差线表示 $\pm$ 标准误差; 不同字母表示处理间的显著性差异 ($P < 0.05$), 下同

图 4 添加两种铁基材料 60 d 后土壤溶液中 As、Pb 和 Cd 浓度

Fig. 4 Concentration of dissolved As, Pb, and Cd in soil after adding two iron-based materials for 60 days

63.8%、25.5%、68.7%、59.2%、36.4% 和 24.7%。且与铁锰材料相比, 铁钙材料处理 SY、SG、LY 和 GZ 土壤中 As 溶液含量分别显著下降 49.9%、61.5%、67.6% 和 87.0%。除添加铁锰材料的 SY 土外, 其余地区经两种铁基材料处理后土壤溶液 As 均可达到我国 III 类地下水环境质量指标 ($\leq 50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, GB/T 14848-93)。两种铁基材料除对 As 有较好地钝化作用外, 也能够大幅降低复合污染土壤溶液中 Pb 的浓度。相比于不添加钝化材料的对照

处理, 添加铁钙材料后 FS、SG、LY、GZ、DS 和 MAS 土壤溶液中 Pb 浓度分别显著下降了 61.9%、30.9%、25.8%、46.9%、51.3% 和 20.8%; 添加铁锰材料后 FS、SG、LY、GZ、DS 和 MAS 土壤溶液中 Pb 浓度分别显著降低了 71.4%、31.3%、22.7%、41.8%、53.9% 和 44.0%。两种铁基材料对土壤溶液 Cd 的钝化效果也相对显著。当施入铁钙材料后 SY、FS、LY、GZ 和 DS 土壤溶液 Cd 浓度较对照处理分别显著下降 79.2%、55.4%、37.1%、65.6% 和 65.0%, 施入铁锰材料后 SY、LY、GZ 和 DS 土壤溶液 Cd 浓度较对照处理分别显著下降 88.0%、39.5%、61.3% 和 65.0%。

图 5 显示两铁基材料添加后各种土壤有效态 As、Pb、Cd 含量变化。两铁基材料在培养 60 d 后均能显著降低各类污染土壤中 As 和 Pb 有效态含量, 而两铁基材料对 Cd 的修复效果在 SY、LY、GZ 和 DS 土壤中较为显著。除 DS 土外铁钙材料处理下的有效态 As 含量均显著低于铁锰材料处理。与不添加钝化材料的对照处理相比, 添加铁钙材料下 SY、FS、SG、LY、GZ、DS 和 MAS 土壤中 As 元素有效态含量分别显著下降 45.2%、13.2%、23.9%、35.0%、32.2%、12.8% 和 13.0%。添加铁锰材料的 SY、SG、LY、DS 和 MAS 土壤中 As 元素有效态含量分别降低了 25.6%、14.7%、27.3%、6.8% 和 7.2%。且与铁锰材料相比, 铁钙材料处理 SY、SG、LY 和 MAS 土壤中 As 元素有效态含量分别显著下降 26.3%、10.7%、10.6% 和 6.3%。两铁基材料除对 As 有较好的钝化作用外, 也能够大大降低污染土壤中 Pb 元素的有效态含量, 相比于不添加钝化材料的对照处理, 添加铁钙材料后 SY、FS、SG、LY、GZ 和 DS 土壤有效态 Pb 含量分别显著下降了 39.9%、53.0%、27.7%、37.4%、49.5% 和 65.6%; 添加铁锰材料后 SY、FS、SG、LY、GZ、DS 和 MAS 土壤有效态 Pb 含量分别显著降低了 26.8%、47.7%、37.7%、17.7%、31.7%、66.7% 和 33.0%。两种材料对 Cd 的钝化效果在 SY、LY、GZ 和 DS 土壤中较为显著, 当土壤中添加铁钙材料时 SY、LY、GZ 和 DS 土中有效态 Cd 含量分别显著下降 47.5%、33.5%、40.6% 和 44.0%, 添加铁锰材料时 SY、LY、GZ 和 DS 土中有效态 Cd 含量分别显著下降 38.5%、18.1%、34.2% 和 52.8%。

本文通过浸提有效态含量和溶液中含量两种提取方法研究了两种铁基材料对全国范围内 7 种污染土壤中 As、Pb 和 Cd 的钝化效果, 结果发现两种铁基材料对 As、Pb 和 Cd 的钝化作用均显著, 这与已有研究结果一致^[7,9], 主要是因为 As、Pb 和 Cd 这 3 种金属元素均会与含铁氧化物表面羟基形成羟基化

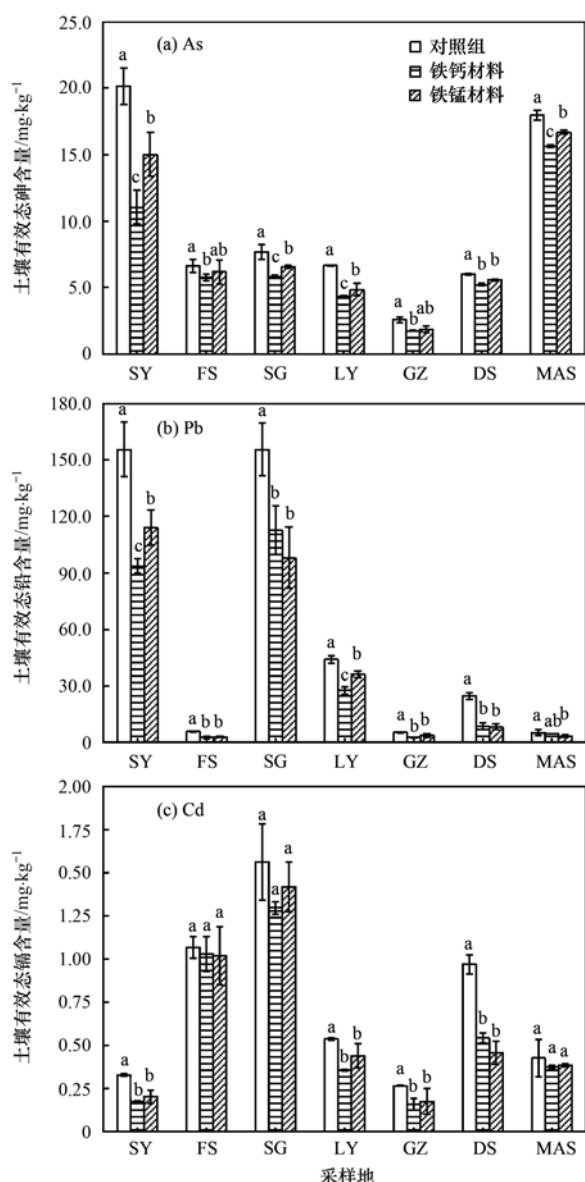


图5 添加两种铁基材料 60 d 后土壤有效态 As、Pb 和 Cd 含量

Fig. 5 Concentration of available As, Pb, and Cd in soil after adding two iron-based materials for 60 days

金属离子 ($[\text{MOH}]^{n+}$)^[38,39], 同时, 铁锰材料施加促使土壤 pH 升高 (表 2), 使土壤表面负电荷增加, 促进 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附, 并能促进 Cd 和 Pb 形成氢氧化物和碳酸盐沉淀, 而两材料中的 SO_4^{2-} 在淹水条件下会被还原成 S^{2-} , 并与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 形成 PbS 和 CdS 沉淀^[40], Ca^{2+} 的增加会提高土壤表面负电荷以及胶体的形成, 从而也会一定程度增加对 Pb 和 Cd 的吸附^[31,37,41], Ca^{2+} 能凝结固化土壤中 DOC, 由表 2 可知, 两种铁基材料能显著降低土壤中 DOC 含量, 从而降低重金属有效性^[30], Ca^{2+} 还会与 As 元素反应形成 $\text{Ca}(\text{AsO}_4)_2$ 和 CaHAsO_3 沉淀^[25]. 因此, 自制铁钙材料和改性铁锰材料对于含 As、Pb 和 Cd 重金属污染物土而言, 是两种良好的钝化材料. 另外, 从各污染土壤 As 元素钝化效果来看, 铁钙材料优于铁锰材

料, 一方面是因为, 铁锰材料会促使土壤 pH 上升 (表 2), 而 FeCa 在 DS 和 MAS 土中 pH 较空白组出现显著降低, 且其余土无显著变化, 说明铁锰材料会使 pH 上升从而促进土壤有效态 As 含量, 另一方面, 根据分子质量计算出, 0.3% 添加比下铁钙材料中 Fe 含量约 $630 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, S 含量约 $391 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Ca 含量约 $488 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 铁锰材料中 Fe 含量约 $446 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, S 含量约 $280 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Mn 含量约 $219 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 说明铁钙材料中 Fe 和 S 元素相较铁锰更多 (两者是关键修复元素), 此外锰氧化物主要是将 As (Ⅲ) 氧化到 As (Ⅴ) 的辅助作用, 而铁钙材料还包括 Ca^{2+} 与 As 元素形成 Ca-As 沉淀. 而从 Pb 和 Cd 元素钝化效果来看, 两种铁基材料之间无显著差异.

2.3 不同种类土壤中 As、Pb 和 Cd 的钝化效果差异及影响因素

表 3 显示各种土壤溶液中 As、Pb 和 Cd 的钝化效率值. 从中可知, 各种土壤溶液中 As 钝化效率差异显著, 在铁钙材料处理下, GZ 土溶液中 As 钝化效率显著高于 SG 土溶液 37.8%, 而 SG 土溶液 As 钝化效率显著高于 FS、DS 和 MAS 土溶液 39.1% ~ 53.9%, 在铁锰材料处理下, SY、YY 和 GZ 土溶液中 As 钝化效率显著高于 DS 土溶液 38.5% ~ 47.0%, 而 DS 土溶液中 As 钝化效率显著高于 FS 土溶液 70.6%. 结果表明, 各种土壤溶液 As 钝化效率在铁钙材料处理下表现为 $\text{GZ} > \text{SG} > \text{FS}$ 、DS 和 MAS, 在铁锰材料处理下表现为 SY 、LY 和 $\text{GZ} > \text{DS} > \text{FS}$. 由表 3 可知, 各种土壤溶液中 Pb 钝化效率也存在明显差异. 在铁钙材料处理下, FS 土溶液中 Pb 钝化效率显著高于 SY、SG、LY 和 GZ 土溶液 47.8% ~ 63.8%, 而 SY、SG、LY 和 GZ 土溶液中 Pb 钝化效率显著高于 MAS 土溶液 51.7% ~ 66.5%, 而在铁锰材料处理下, FS 土溶液中 Pb 钝化效率分别显著高于 LY 和 GZ 土溶液 38.4% 和 41.5%, LY 和 GZ 土溶液中 Pb 钝化效率分别显著高于 SY 土溶液 60.0% 和 57.9%, 表明各种土壤溶液中 Pb 钝化效率在铁钙材料处理下表现为 $\text{FS} > \text{SY}$ 、SG、LY 和 $\text{GZ} > \text{MAS}$, 在铁锰材料处理下表现为 $\text{FS} > \text{LY}$ 、 $\text{GZ} > \text{SY}$. 各种土壤溶液钝化效率除 As 和 Pb 存在差异之外, 在 Cd 中也存在显著差异. 在铁钙材料处理下, SY、GZ 和 DS 土溶液中 Cd 钝化效率显著高于 SG 和 MAS 土溶液 62.2% ~ 84.8%, 在铁锰材料处理下, SY、GZ 和 DS 土溶液中 Cd 钝化效率显著高于 LY 土溶液 45.4% ~ 59.7%, 而 LY 土溶液中 Cd 钝化效率显著高于 MAS 土溶液 63.9%. 结果表明, 各种土壤溶液中镉钝化效率在铁钙材料处理下表现为 SY 、GZ 和 $\text{DS} > \text{SG}$ 和 MAS, 在铁锰材料处理下表现为 SY 、GZ 和 $\text{DS} > \text{LY} > \text{MAS}$.

表 3 添加两种铁基材料 60 d 后土壤溶液中 As、Pb 和 Cd 的钝化效率¹⁾/%

Table 3 Stabilization efficiency for dissolved As, Pb, and Cd concentrations in soil after adding two iron-based materials for 60 days/%

元素	处理	土壤种类						
		SY	FS	SG	LY	GZ	DS	MAS
砷(As)	铁钙材料	83.5 ± 5.0ab	27.1 ± 8.5c	58.8 ± 0.2b	89.6 ± 4.4ab	94.6 ± 1.3a	35.8 ± 1.9c	30.3 ± 0.7c
	铁锰材料	63.8 ± 0.3a	10.7 ± 2.1c	25.5 ± 7.3bc	68.7 ± 0.9a	59.2 ± 0.3a	36.4 ± 0.2b	25.1 ± 4.9bc
铅(Pb)	铁钙材料	22.4 ± 10.7bc	61.9 ± 0.2a	30.9 ± 5.6bc	25.8 ± 3.9bc	32.2 ± 0.3b	51.3 ± 2.6ab	10.8 ± 1.2d
	铁锰材料	17.6 ± 8.6d	71.4 ± 0.2a	53.9 ± 1.3ab	44.0 ± 1.8bc	41.8 ± 5.2bc	31.3 ± 1.2bcd	22.7 ± 0.8cd
镉(Cd)	铁钙材料	69.2 ± 2.5a	24.8 ± 7.4bc	10.5 ± 3.8c	37.1 ± 5.0abc	65.6 ± 1.0ab	65.0 ± 5.0ab	24.6 ± 1.0c
	铁锰材料	88.0 ± 3.5a	55.4 ± 7.2bc	39.5 ± 9.6bc	35.5 ± 12.5c	69.9 ± 4.0ab	65.0 ± 5.0ab	12.8 ± 8.3d

1) SY 表示绍兴上虞,FS 表示广东佛山,SG 表示广东韶关,LY 表示湖南浏阳,GZ 表示江西赣州,DS 表示贵州独山,MAS 表示安徽马鞍山;数据为平均值 ± 标准误差;不同字母表示处理间的显著性差异($P < 0.05$),下同

表 4 显示各种土壤有效态 As、Pb 和 Cd 的钝化效率值.从中可知,在铁钙材料处理下,GZ 土有效态 As 钝化效率显著高于 SG 土 25.8%,SG 土有效态 As 钝化效率分别显著高于 DS 和 MAS 土 46.4% 和 45.6%,在铁锰材料处理下,SY、LY 和 GZ 土中有效态 As 钝化效率显著高于 SG 土 42.6%~48.6%,而 SG 土有效态 As 钝化效率显著高于 FS、DS 和 MAS 土 51.0%~53.7%.表明各土壤有效态 As 钝化效率,在铁钙材料处理下表现为 GZ > SG > DS 和 MAS,在铁锰材料处理下表现为 SY、LY 和 GZ > SG > FS、DS 和 MAS.各土壤之间有效态 Pb 钝化效率也存在显著差异.由表 4 可知,在铁钙材料处理下,FS 和 DS 土有效态 Pb 钝化效率能显著高于 SY、SG 和 LY 土 24.4%~45.7%,而 SY、SG 和 LY 土有效态 Pb 钝化效率显著高于 MAS 土 57.8%~68.7%,在铁锰条件下,DS 土有效态 Pb 钝化效率显著高于 FS 土

31.8%,FS 土有效态 Pb 钝化效率分别显著高于 GZ 和 MAS 土 30.3% 和 28.1%,而 GZ 和 MAS 土有效态 Pb 钝化效率分别显著高于 SY 土 47.0% 和 40.1%.结果表明,各种土壤有效态 Pb 钝化修复效率在铁钙材料处理下表现为 FS 和 DS > SY、SG 和 LY > MAS,在铁锰材料处理下表现为 DS > FS > GZ、MAS > SY.各土壤除 As 和 Pb 钝化效率存在差异之外,土壤有效态 Cd 钝化效率也存在差异.在铁钙材料处理下,SY、LY、GZ 和 DS 土有效态 Cd 钝化效率能显著高于 FS 和 MAS 土 62.7%~77.1%,在铁锰材料处理下,DS 土有效态 Cd 钝化效率显著高于 LY 土 65.7%,而 LY 土有效态 Cd 钝化效率显著高于 FS、SG 和 MAS 土 43.6%~71.8%.表明各种土壤有效态 Cd 钝化效率,在铁钙材料处理下表现为 SY、LY、GZ 和 DS > FS 和 MAS,在铁锰材料处理下表现为 SY、DS > LY > FS、SG 和 MAS.

表 4 添加两种铁基材料 60 d 后土壤有效态 As、Pb 和 Cd 的钝化效率/%¹⁾

Table 4 Stabilization efficiency for available As, Pb, and Cd concentrations in soil after adding two iron-based materials for 60 days/%

元素	处理	土壤种类						
		SY	FS	SG	LY	GZ	DS	MAS
砷(As)	铁钙材料	26.6 ± 0.3ab	15.2 ± 2.0bc	23.9 ± 0.2b	35.0 ± 0.3ab	32.2 ± 0.9a	12.8 ± 0.5c	13.0 ± 0.1c
	铁锰材料	25.6 ± 0.2a	7.1 ± 0.3c	14.7 ± 0.9b	27.3 ± 0.9a	28.6 ± 2.4a	6.8 ± 0.4c	7.2 ± 0.2c
铅(Pb)	铁钙材料	35.9 ± 1.7b	51.0 ± 2.8a	27.7 ± 5.9b	37.4 ± 3.1b	49.5 ± 3.8ab	60.6 ± 5.1a	11.7 ± 0.2c
	铁锰材料	16.8 ± 4.8d	45.5 ± 0.1b	37.0 ± 3.2bc	17.7 ± 2.8d	31.7 ± 0.3c	66.7 ± 4.5a	33.0 ± 3.5c
镉(Cd)	铁钙材料	47.5 ± 0.9a	10.9 ± 2.3c	17.1 ± 1.7bc	33.5 ± 8.4ab	40.6 ± 8.8ab	44.0 ± 2.1a	12.5 ± 1.3c
	铁锰材料	38.5 ± 5.2ab	5.1 ± 0.3c	9.2 ± 5.5c	18.1 ± 8.4b	34.2 ± 0.3ab	52.8 ± 4.9a	10.2 ± 1.2c

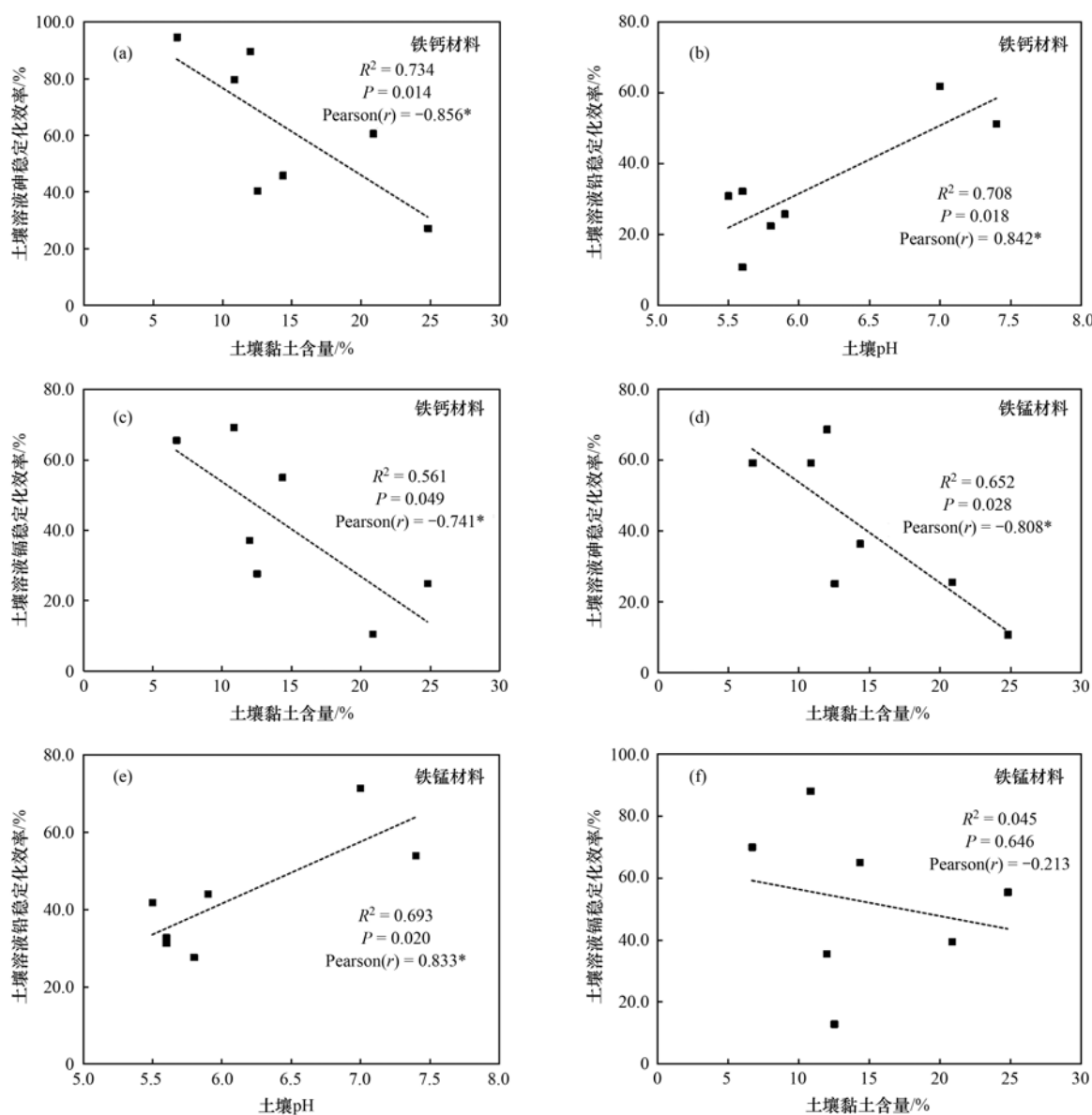
通过对比各种土壤有效态和溶液含量两种提取方式下 As、Pb 和 Cd 的钝化效率,结果发现两种提取方式下,7 种土壤中 As、Pb 和 Cd 钝化效率的差异结果相似.在铁钙材料处理下土壤 As 钝化效果均表现为 GZ > SG > DS 和 MAS,主要由 3 个原因所致.首先 GZ 土 pH 值小于 DS 土(表 2),pH 增加会导致土壤中 As(V) 溶解度增加^[23];其次 SG 土的 DOC 含量低于 DS 和 MAS 土(表 2),而有研究表明,土壤中可溶性有机碳易与重金属离子发生络合反应进而提高土壤中重金属可溶态含量^[42];最后

GZ 土的黏土含量小于 SG 土,黏粒比表面积大,表面原子的配位悬空键和不饱和键较多,因此颗粒本身吸附重金属较多,风险系数也较大^[34],与钝化剂存在竞争吸附,导致钝化效率降低.土壤 Pb 钝化效果表现均为 FS > SY、LY 和 SG > MAS,这是因为 FS 土 pH 值高,MAS 土 pH 最低,与 As 不同,土壤溶液中 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 浓度一般随着土壤 pH 的升高而下降^[23,32].从表 1 和表 2 可知,MAS 土总 Pb 低于 SY、LY 和 SG 且 DOC 含量明显高于三者,这也是 MAS 土铅的钝化效率低的原因之一,有研究表明,初始

Pb 和 Cd 浓度高,有利于竞争胶体表面的结合位点,可以促进吸附量的提高^[39],从而影响土壤 Pb 钝化效率.土壤 Cd 钝化效果均表现为 SY、GZ 和 DS > MAS,这是因为 SY、GZ 和 DS 总 Cd 高于 MAS 土,SY 和 DS 土 pH 高于 MAS 土,而 SY 和 GZ 土中黏土含量小于 MAS 土.同理,在铁锰材料处理下土壤 As 钝化效果均表现为 SY、LY 和 GZ > DS > FS,这是因为 FS 土和 DS 土 DOC 含量较高,而相对 pH 而言,FS 土最高,而 DS 土其次(表 2).土壤 Pb 钝化效果均表现为 FS > GZ > SY,这是因为 FS 土中总 Pb 和 pH 大于 GZ,而 GZ 土 DOC 含量小于 SY 土.土壤 Cd 钝化效果均表现为 DS > LY > MAS,这是因为从总

Cd、pH 来看,均为 DS 大于 LY,而 LY 大于 MAS,DOC 含量表现为 DS 小于 LY,LY 小于 MAS,且 LY 土中黏土含量小于 MAS 土.

图 6 和图 7 显示两种提取方式下,土壤中 As、Pb 和 Cd 的主要影响因素是一致的.从中可知,两种材料处理下土壤中 As 钝化效率均与土壤黏粒含量显著负相关,而铁钙材料处理下土壤中 Cd 钝化效率与土壤黏土含量显著负相关,这是因为黏粒比表面积大,表面原子的配位悬空键和不饱和键较多,因此颗粒本身吸附砷较多,风险系数也较大^[34,43,44],与钝化剂存在竞争吸附,导致钝化效率降低.在两材料处理下土壤溶液中 Pb 钝化效率与土壤 pH 显著正



(a) 和 (d) As, (b) 和 (e) Pb, (c) 和 (f) Cd; 铁钙材料: 添加 0.3% 的铁钙材料处理; 铁锰材料: 添加 0.3% 铁锰材料处理;

Pearson(r) 表示相关系数, R^2 表示决定系数, * 表示显著水平关系 ($P < 0.05$), 下同

图 6 添加两种铁基材料 60 d 后土壤溶液中 As、Pb 和 Cd 钝化效率与土壤性质的回归曲线

Fig. 6 Regression curves of stabilization efficiency for dissolved As, Pb, and Cd concentrations in soil and soil properties after adding two iron-based materials for 60 days

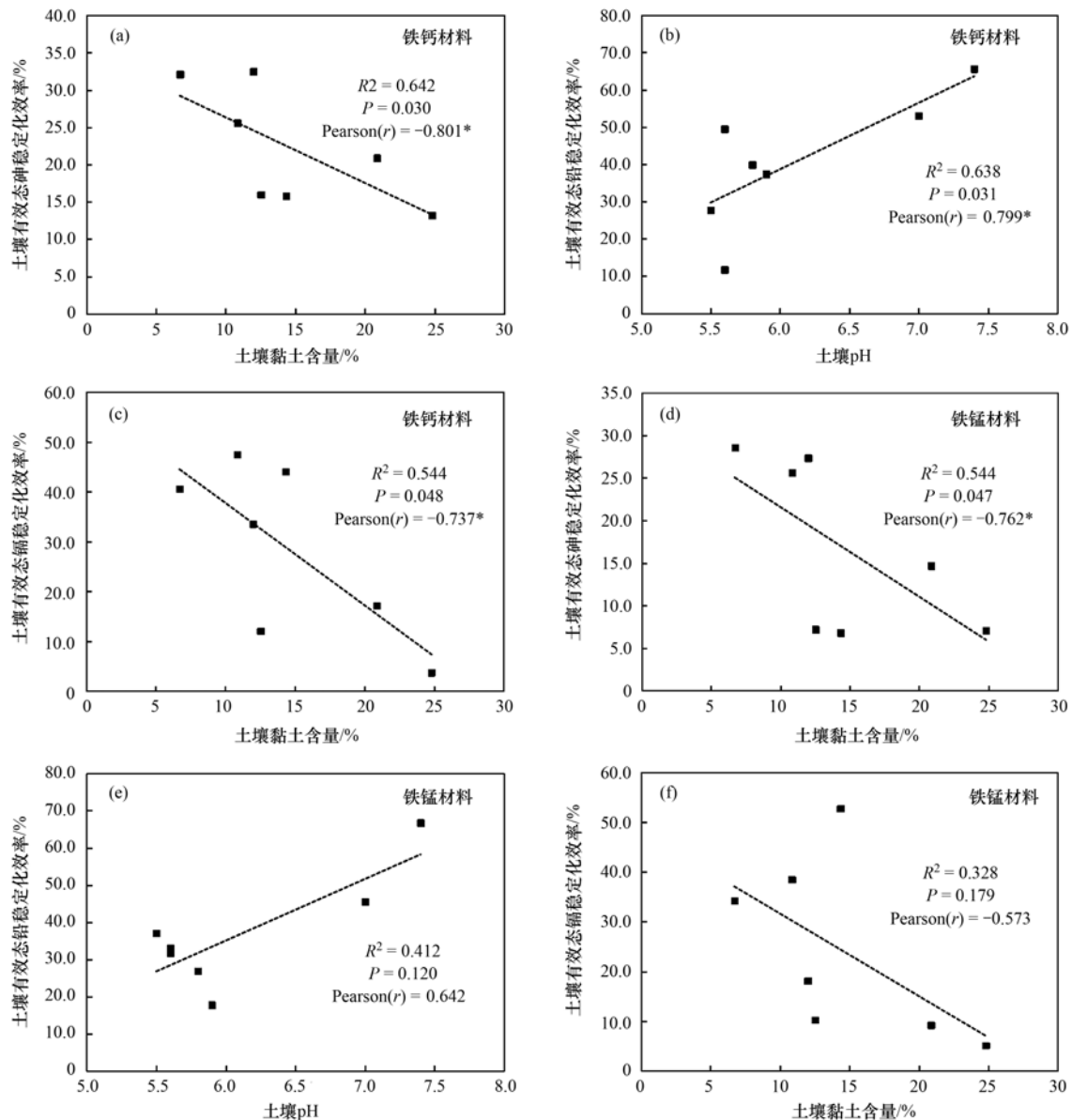


图7 添加两种铁基材料 60 d 后土壤有效态 As、Pb 和 Cd 钝化效率与土壤性质的回归曲线

Fig. 7 Regression curves of stabilization efficiency for available As, Pb, and Cd concentrations in soil and soil properties after adding two iron-based materials for 60 days

相关,这是因为较高土壤 pH,使得土壤颗粒表面的负电荷增多,并与 Pb^{2+} 形成氢氧化物和碳酸盐沉淀,从而减少一些重金属的有效态含量^[45,46].而统计结果表明铁锰材料处理下 Cd 钝化效率与土壤性质并无显著相关性.

3 结论

(1)针对 As、Pb 和 Cd 重金属污染土壤,两种铁基材料对 As、Pb 和 Cd 均有较好的钝化效果.因此,两种铁基材料均可以作为一种经济、高效、绿色安全的钝化修复材料.

(2)从各种污染土壤中 As 元素钝化效果来看,铁钙材料优于铁锰材料,从 Pb 和 Cd 元素钝化效果来看,两铁基材料之间无显著差异.

(3)两种铁基材料对 As、Pb 和 Cd 的钝化效率分别在 GZ、FS 和 DS 土最佳.且土壤中 As、Cd 修复差异主要与土壤黏土相关,土壤中 Pb 修复差异主要与土壤 pH 相关.

参考文献:

- [1] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/W020140417558995804588.pdf>, 2014-04-17.
- [2] Khan S, Reid B J, Li G, *et al.* Application of biochar to soil reduces cancer risk via rice consumption: a case study in Miaoqian village, Longyan, China [J]. *Environment International*, 2014, **68**: 154-161.
- [3] Jomova K, Jenisova Z, Feszterova M, *et al.* Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease [J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2011, **31**(2): 95-107.
- [4] Hu B F, Chen S C, Hu J, *et al.* Application of portable XRF and VNIR sensors for rapid assessment of soil heavy metal

- pollution[J]. PLoS One, 2017, **12**(2), doi: 10.1371/journal.pone.0172438.
- [5] Liu Y X, Lonappan L, Brar S K, *et al.* Impact of biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, and degradation of pesticides: a review[J]. Science of the Total Environment, 2018, **645**: 60-70.
- [6] Wu J Z, Huang D, Liu X M, *et al.* Remediation of As(Ⅲ) and Cd(Ⅱ) co-contamination and its mechanism in aqueous systems by a novel calcium-based magnetic biochar[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **348**: 10-19.
- [7] 费杨, 阎秀兰, 李永华. 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[J]. 环境科学, 2018, **39**(3): 1430-1437.
- Fei Y, Yang X L, Li Y H. Stabilization effects of Fe-Mn binary oxide on arsenic and heavy metal Co-contaminated soils under different pH conditions[J]. Environmental Science, 2018, **39**(3): 1430-1437.
- [8] USEPA. Superfund remedy report, fourteenth edition[EB/OL]. https://clu-in.org/download/remed/asr/14/SRR_14th_2013Nov.pdf, 2013-11-01.
- [9] Zhai W W, Dai Y X, Zhao W L, *et al.* Simultaneous immobilization of the cadmium, lead and arsenic in paddy soils amended with titanium gypsum[J]. Environmental Pollution, 2020, **258**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113790.
- [10] Kameda K, Hashimoto Y, Wang S L, *et al.* Simultaneous and continuous stabilization of As and Pb in contaminated solution and soil by a ferrihydrite-gypsum sorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **327**: 171-179.
- [11] 刘千钧, 李想, 周阳媚, 等. 针铁矿-富里酸复合材料对铅镉污染土壤的钝化修复性能[J]. 环境科学, 2019, **40**(12): 5623-5628.
- Liu Q J, Li X, Zhou Y M, *et al.* Immobilization impact of goethite-fulvic acid composites on Pb-Cd contaminated soil[J]. Environmental Science, 2019, **40**(12): 5623-5628.
- [12] Xu F N, Chen H X, Dai Y X, *et al.* Arsenic adsorption and removal by a new starch stabilized ferromanganese binary oxide in water[J]. Journal of Environmental Management, 2019, **245**: 160-167.
- [13] 徐婧婧. 石膏类材料对砷铅污染土壤的修复效应研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2020.
- Xu J J. Study on the remediation effect of gypsum material on arsenic-lead contaminated soil[D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University, 2020.
- [14] Qin L Y, He L, Yang W J, *et al.* Preparation of a novel iron-based biochar composite for removal of hexavalent chromium in water[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, **27**(9): 9214-9226.
- [15] 卢明, 屠乃美, 胡华勇. 氯化铁和硫酸铁对酸性土壤中有效态镉和铅污染的修复作用[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(1): 469-476.
- Lu M, Tu N M, Hu H Y. Remediation of available Cd and Pb contamination in acidic soil by ferric chloride and ferric sulfate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9**(1): 469-476.
- [16] Xu Y Z, Fang Z Q, Tsang E P. In situ immobilization of cadmium in soil by stabilized biochar-supported iron phosphate nanoparticles[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(19): 19164-19172.
- [17] Yamaguchi N, Nakamura T, Dong D, *et al.* Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution[J]. Chemosphere, 2011, **83**(7): 925-932.
- [18] 孙丽娟, 段德超, 彭程, 等. 硫对土壤重金属形态转化及植物有效性的影响研究进展[J]. 应用生态学报, 2014, **25**(7): 2141-2148.
- Sun L J, Duan D C, Peng C, *et al.* Influence of sulfur on the speciation transformation and phyto-availability of heavy metals in soil: a review[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2014, **25**(7): 2141-2148.
- [19] Punamiya P, Datta R, Sarkar D, *et al.* Symbiotic role of glomus mosseae in phytoextraction of lead in vetiver grass [*Chrysopogon zizanioides* (L.)][J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **177**(1-3): 465-474.
- [20] 赵文亮. 钛石膏对水稻土中镉、铅、砷稳定化效果的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- Zhao W L. Effects of titanium gypsum on the stabilization of cadmium, lead, and arsenic in paddy soils[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [21] HJ 803-2016, 土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法[S].
- [22] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [23] 钟松雄, 尹光彩, 陈志良, 等. Eh、pH 和铁对水稻土砷释放的影响机制[J]. 环境科学, 2017, **38**(6): 2530-2537.
- Zhong S X, Yin G C, Chen Z L, *et al.* Influencing mechanism of Eh, pH and iron on the release of arsenic in paddy soil[J]. Environmental Science, 2017, **38**(6): 2530-2537.
- [24] 陈寻峰, 李小明, 陈灿, 等. 砷污染土壤复合淋洗修复技术研究[J]. 环境科学, 2016, **37**(3): 1147-1155.
- Chen X F, Li X M, Chen C, *et al.* Mixture leaching remediation technology of arsenic contaminated soil[J]. Environmental Science, 2016, **37**(3): 1147-1155.
- [25] Zhang D N, Yuan Z D, Wang S F, *et al.* Incorporation of arsenic into gypsum: relevant to arsenic removal and immobilization process in hydrometallurgical industry[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **300**: 272-280.
- [26] 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(9): 3716-3721.
- Guo W J, Liang X F, Lin D S, *et al.* Adsorption of Cd²⁺ on biochar from aqueous solution[J]. Environmental Science, 2013, **34**(9): 3716-3721.
- [27] Yang Y X, Zhang W H, Qiu H, *et al.* Effect of coexisting Al(Ⅲ) ions on Pb(Ⅱ) sorption on biochars: role of pH buffer and competition[J]. Chemosphere, 2016, **161**: 438-445.
- [28] Yuan Y N, Chai L Y, Yang Z H, *et al.* Simultaneous immobilization of lead, cadmium, and arsenic in combined contaminated soil with iron hydroxyl phosphate[J]. Journal of Soils and Sediments, 2017, **17**(2): 432-439.
- [29] Bian P Y, Zhang J J, Huang C L, *et al.* Effects of silk-worm excrement biochar combined with different iron-based materials on the speciation of cadmium and lead in soil[J]. Applied Sciences, 2018, **8**(10): 1999.
- [30] Kim H S, Seo B H, Kuppusamy S, *et al.* A DOC coagulant, gypsum treatment can simultaneously reduce As, Cd and Pb uptake by medicinal plants grown in contaminated soil[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, **148**: 615-619.
- [31] Guo J X, Li Y Y, Hu C, *et al.* Ca-containing amendments to reduce the absorption and translocation of Pb in rice plants[J]. Science of the Total Environment, 2018, **637-638**: 971-979.
- [32] 郭京霞, 冯莲莲, 张起佳, 等. 不同钙质钝化剂对稻田土壤溶液中 Cd 浓度的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, **36**(10): 1984-1991.

- Guo J X, Feng L L, Zhang Q J, *et al.* Effects of limestone, slaked lime and dolomite on cadmium concentration in the solution of paddy rice soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, **36**(10): 1984-1991.
- [33] Tan W N, Li Z N, Qiu J, *et al.* Lime and phosphate could reduce cadmium uptake by five vegetables commonly grown in South China [J]. *Pedosphere*, 2011, **21**(2): 223-229.
- [34] 朱蕊. 土壤中无机纳米颗粒提取、表征及其重金属吸附研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
Zhu R. Extraction, characterization and adsorption of inorganic nanoparticles in soils [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.
- [35] Wu C, Shi L S, Xue S G, *et al.* Effect of sulfur-iron modified biochar on the available cadmium and bacterial community structure in contaminated soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **647**: 1158-1168.
- [36] Fulda B, Voegelin A, Kretzschmar R. Redox-controlled changes in cadmium solubility and solid-phase speciation in a paddy soil as affected by reducible sulfate and copper [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(22): 12775-12783.
- [37] Muehe E M, Adaktylou I J, Obst M, *et al.* Organic carbon and reducing conditions lead to cadmium immobilization by secondary Fe mineral formation in a pH-neutral soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(23): 13430-13439.
- [38] 吴锡, 许丽英, 张雪霞, 等. 缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(1): 273-279.
Wu X, Xu L Y, Zhang X X, *et al.* Speciation transformation and behavior of arsenic in soils under anoxic conditions [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(1): 273-279.
- [39] 袁林. 铁锰复合氧化物对重金属铅镉吸附解吸特征及其影响因素研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2010.
Yuan L. The environmental behaviors of lead and cadmium as influenced by Fe-Mn composite oxide from different factor [D]. Chongqing: Southwest University, 2010.
- [40] Wu S B, Kusch P, Wiessner A, *et al.* Sulphur transformations in constructed wetlands for wastewater treatment: a review [J]. *Ecological Engineering*, 2013, **52**: 278-289.
- [41] Philippe A, Schaumann G E. Interactions of dissolved organic matter with natural and engineered inorganic colloids: a review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(16): 8946-8962.
- [42] Saeedi M, Li L Y, Grace J R. Effect of organic matter and selected heavy metals on sorption of acenaphthene, fluorene and fluoranthene onto various clays and clay minerals [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2018, **77**(8): 305.
- [43] 龚仓, 徐殿斗, 成杭新, 等. 典型热带林地土壤团聚体颗粒中重金属的分布特征及其环境意义 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(3): 1094-1100.
Gong C, Xu D D, Chen H X, *et al.* Distribution characteristics and environmental significance of heavy metals in soil particle size fractions from tropical forests in China [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(3): 1094-1100.
- [44] Goix S, Uzu G, Oliva P, *et al.* Metal concentration and bioaccessibility in different particle sizes of dust and aerosols to refine metal exposure assessment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **317**: 552-562.
- [45] 胡雪芳, 田志清, 梁亮, 等. 不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(7): 3409-3417.
Hu X F, Tian Z Q, Liang L, *et al.* Comparative analysis of different soil amendment treatments on rice heavy metal accumulation and yield effect in Pb and Cd contaminated farmland [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(7): 3409-3417.
- [46] Lanno R P, Oorts K, Smolders E, *et al.* Effects of soil properties on the toxicity and bioaccumulation of lead in soil invertebrates [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2019, **38**(7): 1486-1494.

CONTENTS

Transmission of Coronavirus via Aerosols and Influence of Environmental Conditions on Its Transmission	LI Xue, JIANG Jing-kun, WANG Dong-bin, <i>et al.</i> (3091)
Impacts of Meteorology and Emission Variations on PM _{2.5} Concentration Throughout the Country During the 2020 Epidemic Period	LU Shi-ze, SHI Xu-rong, XUE Wen-bo, <i>et al.</i> (3099)
Factors and Their Interaction Effects on the Distribution of PM _{2.5} in the Yangtze River Delta Based on Grids	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, XIN Wei-dong (3107)
Application of ARIMA Model for Mid- and Long-term Forecasting of Ozone Concentration	LI Ying-ruo, HAN Ting-ting, WANG Jun-xia, <i>et al.</i> (3118)
Pollution Characteristics and Sources of Wintertime Atmospheric Brown Carbon at a Background Site of the Yangtze River Delta Region in China	ZHAO Yu, WU Can, WANG Yi-qian, <i>et al.</i> (3127)
Spatio-temporal Variation Characteristics Monitored by Remotely Sensed Technique of PM _{2.5} Concentration and Its Influencing Factor Analysis in Sichuan Basin, China	LI Meng-zhen, ZHANG Ting-bin, YI Gui-hua, <i>et al.</i> (3136)
Construction of Continuous Dynamic Model for River Networks and Its Application in Simulation of Spatiotemporal Migration of Typical Biocides	XING Cheng, ZHANG Qian-qian, CAI Ya-ya, <i>et al.</i> (3147)
Response of Riverine Nitrogen Exports to Land Use Pattern and Hydrological Regime in the Jiulong River Watershed	HUANG Ya-ling, HUANG Jin-liang (3156)
Correlation Between Microplastics Pollution and Eutrophication in the Near Shore Waters of Dianchi Lake	YUAN Hai-ying, HOU Lei, LIANG Qi-bin, <i>et al.</i> (3166)
Analysis of Water Quality and Exchange Flux of Interstitial Water-Overlying Water in Sediments of Baiyangdian Entrance Area in Summer	ZHANG Tian-na, ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, <i>et al.</i> (3176)
Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Nitrogen and Organic Matter in Overlying Water and Sediment of Guyun River and Jinshan Lake in Zhenjiang City	YUAN Lu-bin, XING Shu-yu, LIU Xin, <i>et al.</i> (3186)
Spatial Distribution Characteristics of Phosphorus Fractions and Release Risk in Sediments of Honghu International Importance Wetland	LIU Yong-jiu, HUANG Su-zhen, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (3198)
Pollution Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in River Sediments from the Ancient Town of Suzhou	BAI Dong-rui, ZHANG Tao, BAO Jun-song, <i>et al.</i> (3206)
Spatio-temporal Distribution Characteristic and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils Around Centralized Drinking Water Sources in Wuhan	ZHU Jing, HOU Yao-zong, ZOU Shu-cheng, <i>et al.</i> (3215)
Hydro-chemical Characteristics and Ion Origin Analysis of Surface Groundwater at the Shengjin Lake and Yangtze River Interface	CUI Yu-huan, WANG Jie, LIU You-cun, <i>et al.</i> (3223)
Identifying the Sources of Groudwater NO ₃ ⁻ -N in Agricultural Region of Qingdao	KOU Xin-yue, DING Jun-jun, LI Yu-zhong, <i>et al.</i> (3232)
Analysis of Phytoplankton Community Stability and Influencing Factors in a Tributary of the Three Gorges Reservoir	HE Shu-han, OUYANG Tian, ZHAO Lu, <i>et al.</i> (3242)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Phytoplankton Community in Harbin Urban River Network During Wet Season	LU Feng, LI Lei, QI Qing-song, <i>et al.</i> (3253)
Response of Microbial Community to Natural Organic Matter Input in Lake Sediments	JU Qi, ZHANG Qi, CAO Chi-cheng, <i>et al.</i> (3263)
Effects of Water Supply Quality and Social Activity on the Microbial Community in Baiyangdian Wetland	ZHAO Zhi-rui, WU Hui-qing, BI Yu-fang, <i>et al.</i> (3272)
Characteristics of Dissolved Organic Matter in Overlying Water During Algal Bloom Decay	LI Xiang, LI Zhi-chun, WANG Xuan, <i>et al.</i> (3281)
Water Pollution Characteristics and Source Apportionment in Rapid Urbanization Region of the Lower Yangtze River: Considering the Qinhuai River Catchment	MA Xiao-xue, GONG Chang, GUO Jia-xun, <i>et al.</i> (3291)
Contamination Characteristics of Surface Runoff in Densely Populated Areas in Downstream Yangtze River, China	GUO Wen-jing, ZHANG Zhi-yong, WEN Xue-zheng, <i>et al.</i> (3304)
Characteristics of Pollutant Dynamics Under Rainfall-Runoff Events in the Chaohe River Watershed	BAO Xin, JIANG Yan, HU Yu-cong (3316)
Influence of Impervious Surface Roughness on Accumulation and Erosion of Urban Non-Point Source Particles	SHAN Xi-huan, XIE Wen-xia, LIAO Yun-jie, <i>et al.</i> (3328)
Probabilistic Risk Assessment of Arsenic Exposure Through Drinking Water Intake in Chinese Residents	QIN Ning, LIU Yun-wei, HOU Rong, <i>et al.</i> (3338)
Removal Behavior of Protein-like Dissolved Organic Matter During Different Water Treatment Processes in Full-Scale Drinking Water Treatment Plants	LI Meng-ya, SONG Yu-ying, ZHANG Xiao-lan, <i>et al.</i> (3348)
Distribution of Heavy Metals and Their Corresponding Nanoparticles in Different Treatment Unit Processes in the Sewage Treatment Plant	WANG Du-jia, HE Shuai, ZHOU Xiao-xia (3358)
Metagenomic Analysis of Resistance Genes in Membrane Cleaning Sludge	DU Cai-li, LI Zhong-hong, LI Xiao-guang, <i>et al.</i> (3366)
Distribution and Removal of Antibiotic-Resistant Bacteria and Antibiotic Resistance Genes in Petrochemical Wastewater Treatment Plants	TANG Zhen-ping, XIAO Sha-sha, DUAN Yi, <i>et al.</i> (3375)
Treatment of Medium Ammonium Wastewater by Single-stage Partial Nitrification-ANAMMOX SMBBR	LÜ Kai, SHAO Xian-ming, WANG Kang-zhou, <i>et al.</i> (3385)
Two-Stage Denitrification Process Performance with Solid Slow-Release Carbon Source	TANG Yi, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (3392)
Effect of Ozone Dosage on Sludge Settleability and Biological Nutrient Removal in SBR System	LÜ Yong-tao, ZHU Chuan-shou, ZHANG Xu-yang, <i>et al.</i> (3400)
First Extended Anaerobic Phase Enhanced Nitrogen and Phosphorus Removal by Aerobic Granular Sludge Under Intermittent Gradient Aeration	ZHANG Yu-jun, LI Dong, WANG Xin-xin, <i>et al.</i> (3405)
Effect of Rate of Salinity Increase on the Performance and Microbial Community Structure of Sequencing Batch Reactors	GU Bai-ming, JIN Chun-ji, WEN Chun, <i>et al.</i> (3413)
Effects of Cold Acclimation on the Activity of Autotrophic Nitrogen Removal in Granular Sludge and Its Bacterial Population Structure	QIAN Fei-yue, LIU Yu-xin, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3422)
Stabilization of Heavy Metals in Municipal Sludge Using a Slag-Based Modifying Agent	ZHANG Fa-wen, DONG Ming-kun, CHEN Chen-hui, <i>et al.</i> (3430)
Role of Land Use Changes on Ammonia Emissions from Agricultural Ecosystems in the Yangtze River Delta Region from 2000 to 2018	WANG Wen-jin, WANG Qing, ZHU An-sheng, <i>et al.</i> (3442)
Effects of Wheat Straw Hydrochar and Its Modified Product on Rice Yield and Ammonia Volatilization from Paddy Fields	HAN Chen, HOU Peng-fu, XUE Li-hong, <i>et al.</i> (3451)
Effects of Water and Fertilization Management on CH ₄ and N ₂ O Emissions in Double-rice Paddy Fields in Tropical Regions	LI Jin-qiu, SHAO Xiao-hui, GOU Guang-lin, <i>et al.</i> (3458)
Community Characteristics of Methanogens and Methanogenic Pathways in Salt-tolerant Rice Soil	YANG Yu-hong, HE Hui, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (3472)
Effect of Ferric-carbon Micro-electrolysis on Greenhouse Gas Emissions from Constructed Wetlands	ZHAO Zhong-jing, HAO Qing-ju, TU Ting-ting, <i>et al.</i> (3482)
Screening and Evaluation of Methods for Determining Available Lead (Pb) and Cadmium (Cd) in Farmland Soil	CHEN Ying, LIU Han-yi, LIU Na, <i>et al.</i> (3494)
Spatial Distribution Trends and Influencing Factors of Typical Heavy Metals in Subtropical Alpine Forest Soils: A Case Study from Ailao Mountain in Yunnan Province	LIU Xu, WANG Xun, WANG Ding-yong (3507)
Environmental Background Values of Heavy Metals and Physicochemical Properties in Different Soils in Shenzhen	LIN Ting, ZHAO Shu-hua, XI Xiu-ping, <i>et al.</i> (3518)
Screening of Amendments for Simultaneous Cd and As Immobilization in Soil	ZHOU Si-jiang, LIU Zhen-yan, XIONG Shuang-lian, <i>et al.</i> (3527)
Simultaneous Immobilization of Arsenic, Lead, and Cadmium in Paddy Soils Using Two Iron-based Materials	YUAN Feng, TANG Xian-jin, WU Ji-zi, <i>et al.</i> (3535)
Pollution Characteristics of Organophosphate Esters in Frozen Soil on the Eastern Edge of Qinghai-Tibet Plateau	LIU Li-ya, YIN Hong-ling, JIAN Lin-jie, <i>et al.</i> (3549)
Analysis of Spatial Distribution and Influencing Factors of Nitrogen and Phosphorus Fertilizer Application Intensity in Chengdu Plain	LIU Qi-xin, WANG Chang-quan, LI Bing, <i>et al.</i> (3555)
Different Responses of Soil Dissolved Organic Matter to Different Types of Compost	XI Bei-dou, WANG Yan, TAN Wen-bing, <i>et al.</i> (3565)