

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素

李芸邑, 刘利萍, 刘元元



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年8月

第42卷 第8期
Vol.42 No.8

目次

上海市夏季臭氧污染特征及削峰方案	严茹莎, 王红丽, 黄成, 王倩, 安静宇 (3577)
天津市夏季不同臭氧浓度级别 VOCs 特征及来源	王文美, 高璟赞, 肖致美, 李源, 毕温凯, 李立伟, 杨宁, 徐虹, 孔君 (3585)
重庆市主城区 O ₃ 污染时期大气 VOCs 污染特征及来源解析	李陵, 李振亮, 张丹, 方维凯, 徐芹, 段林丰, 卢培利, 王锋文, 张卫东, 翟崇治 (3595)
汽车维修行业挥发性有机物排放特征及大气化学反应活性	陈鹏, 张月, 张梁, 熊凯, 邢敏, 李珊珊 (3604)
2016 冬季京津冀一次持续重度霾天气过程分析	毛曳, 张恒德, 朱彬 (3615)
北京与成都大气污染特征及空气质量改善效果评估	党莹, 张小玲, 饶晓琴, 康平, 何建军, 卢宁生, 华明, 向卫国 (3622)
郑州市 PM _{2.5} 组分、来源及其演变特征	赵孝因, 王申博, 杨洁茹, 马秋红, 刘洋, 张瑞芹 (3633)
上海市 PM _{2.5} 中重金属元素对 COVID-19 控制的高频响应	程凯, 常运华, 旷雅琼, 邹忠 (3644)
粤港澳大湾区吸收性气溶胶的解析	段家乐, 巨天珍, 黄蕊蕊, 梁卓红, 范佳晨 (3652)
河南省 2016~2019 年机动车大气污染物排放清单及特征	高丹丹, 尹沙沙, 谷幸珂, 卢轩, 张欢, 张瑞芹, 王玲玲, 齐艳杰 (3663)
广州地区室内灰尘中典型非邻苯增塑剂的污染特征与暴露风险	刘晓途, 彭长凤, 陈达, 石玉盟, 汤书琴, 谭弘李, 黄维 (3676)
天津市主要河流和土壤中全氟化合物空间分布、来源及风险评价	武倩倩, 吴强, 宋帅, 任加国, 杨胜杰, 吴颜岐 (3682)
河网水源生态湿地水氢氧同位素分异特征	杨婷, 王阳, 徐静怡, 吴萍, 王为东 (3695)
重要饮用水源地天目湖水库有色可溶性有机物来源与组成特征	周蕾, 周永强, 张运林, 朱广伟 (3709)
城市不同类型水体有色可溶性有机物来源组成特征	俞晓琴, 崔扬, 陈慧敏, 朱俊羽, 李宇阳, 郭燕妮, 周永强, 韩龙飞 (3719)
白洋淀典型淀区沉积物间隙水溶解性有机物的光谱时空演变特征	周石磊, 陈召莹, 张甜娜, 张紫薇, 孙悦, 姚波, 崔建升, 李再兴, 罗晓 (3730)
夏季巢湖入湖河流溶解性有机质来源及其空间变化	宁成武, 包妍, 黄涛, 王杰 (3743)
洪泽湖浮游动物时空分布特征及其驱动因素	陈业, 彭凯, 张庆吉, 蔡永久, 张永志, 龚志军, 项贤领 (3753)
农业耕作对三峡水库支流库湾消落带土壤氮、磷含量及流失的影响	罗芳, 鲁伦慧, 李哲, 韦方强 (3763)
沱江流域总氮面源污染负荷时空演变	肖宇婷, 姚婧, 湛书, 樊敏 (3773)
微塑料对海水抗生素抗性基因的影响	周曙屹, 朱永官, 黄福义 (3785)
磺胺甲噁唑对海水养殖废水处理过程中抗性细菌及抗性基因的富集作用	王金鹏, 赵阳国, 胡钰博 (3791)
潮汐-复合流人工湿地系统优化及对抗生素抗性基因的去除效果	程羽霄, 吴丹, 陈铨乐, 高方舟, 杨永强, 刘有胜, 应光国 (3799)
三峡库区香溪河库湾土壤多环芳烃时空分布特征及风险评价	黄应平, 金蕾, 朱灿, 李锐, 谢平, David Johnson, 刘慧刚, 席颖 (3808)
长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素	李芸邑, 刘利萍, 刘元元 (3820)
淡水系统中 4 种塑料颗粒的老化过程及 DOC 产物分析	李婉逸, 刘智临, 苗令占, 侯俊 (3829)
DOM 对沉积物悬浮颗粒吸附铜的促进作用及机制	丁翔, 李忠武, 徐卫华, 黄梅, 文佳骏, 金昌盛, 周咪, 陈佳 (3837)
市政污水二级出水中溶解性有机质在紫外/氯处理过程中的转化特性	王雪凝, 张炳亮, 潘丙才 (3847)
亚硝酸盐不同生成方式对短程硝化反硝化除磷颗粒系统的影响	王文琪, 李冬, 高鑫, 张杰 (3858)
A ² /O 与倒置 A ² /O 工艺低温条件下的氨氮去除能力解析	李金成, 郭雅妮, 齐嵘, 杨敏 (3866)
厌氧氨氧化启动过程细菌群落多样性及 PICRUS2 功能预测分析	闫冰, 付嘉琦, 夏嵩, 易其臻, 桂双林, 吴九九, 熊继海, 魏源送 (3875)
活性污泥微生物群落结构及与环境因素响应关系分析	马切切, 袁林江, 牛泽栋, 赵杰, 黄崇 (3886)
汾河沿岸农田土壤微塑料分布特征及成因解析	朱宇恩, 王瀚萱, 李唐慧烟, 李华, 吴超, 张桂香, 阎敬 (3894)
基于 GIS 及 APCS-MLR 模型的兰州市主城区土壤 PAHs 来源解析	管贤贤, 周小平, 雷春妮, 彭熾雯, 张松林 (3904)
典型碳酸盐岩区耕地土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价	唐世琪, 刘秀金, 杨柯, 郭飞, 杨峰, 马宏宏, 刘飞, 彭敏, 李括 (3913)
大气 CO ₂ 摩尔分数升高对高、低应答水稻稻田 N ₂ O 排放的影响	于海洋, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (3924)
椰糠生物炭对热区双季稻田 N ₂ O 和 CH ₄ 排放的影响	王紫君, 王鸿浩, 李金秋, 伍延正, 符佩娇, 孟磊, 汤水荣 (3931)
不同水分管理条件下添加生物炭对琼北地区水稻土 N ₂ O 排放的影响	王鸿浩, 谭梦怡, 王紫君, 符佩娇, 李金秋, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (3943)
物种多样性对铅锌尾矿废弃地植被及土壤的生态效应	杨胜香, 曹建兵, 李凤梅, 彭禧柱 (3953)
来利山锡尾矿区优势植物调查与生态修复潜力分析	秦芙蓉, 张仕颖, 夏运生, 张乃明, 吴程龙, 何忠俊, 岳献荣, 田森林 (3963)
黄河源区高寒沼泽湿地土壤微生物群落结构对不同退化的响应	林春英, 李希来, 张玉欣, 孙华方, 李成一, 金立群, 杨鑫光, 刘凯 (3971)
秸秆还田配施化肥对稻-油轮作土壤酶活性及微生物群落结构的影响	靳玉婷, 李先藩, 蔡影, 胡宏祥, 刘运峰, 付思伟, 张博睿 (3985)
镉胁迫对芒草根际细菌群落结构、共发生网络和功能的影响	陈兆进, 林立安, 李英军, 陈彦, 张浩, 韩辉, 吴乃成, Nicola Fohrer, 李玉英, 任学敏 (3997)
岩溶区稻田土壤真菌群落结构及功能类群特征	周军波, 靳振江, 肖筱怡, 冷蒙, 王晓彤, 潘复静 (4005)
锌冶炼地块剖面土壤对镉、铅的吸附特征及机制	刘凌青, 肖细元, 郭朝晖, 彭驰, 姜智超, 阳安迪 (4015)
不同土壤调理剂对土壤镉和邻-苯二甲酸酯迁移转化影响	王璨, 张煜行, 何明靖, 刘文新, 卢俊峰, 魏世强 (4024)
4 种钝化剂对污染水稻土中 Cu 和 Cd 的固持机制	丁园, 敖师营, 陈怡红, 肖亮亮 (4037)
叶施 L-半胱氨酸对水稻镉和矿质元素含量的影响	张雅芸, 王常荣, 刘月敏, 刘雅萍, 刘仲齐, 张长波, 黄永春 (4045)
镉对不同生长期籽粒菹植物螯合肽的影响	刘佳欣, 陈文清, 杨力, 李娜, 王宇豪, 康愉晨 (4053)
中国造纸业物质代谢演化特征	刘欣, 杨涛, 武慧君, 袁增伟 (4061)
《环境科学》征订启事 (3651) 《环境科学》征稿简则 (3718) 信息 (3836, 3885, 3893)	

4 种钝化剂对污染水稻土中 Cu 和 Cd 的固持机制

丁园, 敖师营, 陈怡红, 肖亮亮

(南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330063)

摘要: 为揭示钝化剂阻控后 Cu 和 Cd 二次活化的风险程度, 本文采用石灰石 (LS)、麦饭石 (MF)、生物炭 (BC) 和铁改性生物炭 (Fe-BC) 这 4 种钝化剂, 研究其施用后土壤及土壤胶体中 Cu 和 Cd 形态变化和内源铁氧化物类型、形貌变化归趋。结果表明, 钝化剂对土壤 Cu 和 Cd 的固持效果表现为 $LS > MF > Fe-BC > BC$ 。LS 和 MF 处理后土壤可交换及碳酸盐结合态 Cu 质量分数分别减少 8.19% 和 2.33%, 易还原铁锰结合态 Cu 质量分数分别增加 8.00% 和 2.69%, 二次活化的风险较高; BC 和 Fe-BC 处理后, 易还原铁锰结合态 Cu 质量分数分别减少 2.21% 和 5.90%, 有机结合态 Cu 质量分数分别增加 4.75% 和 3.48%, 钝化效果更稳定。LS、MF、BC 和 Fe-BC 处理后, 土壤可交换及碳酸盐结合态 Cd 质量分数分别减少 7.64%、8.34%、2.37% 和 6.73%, 残渣态 Cd 质量分数分别增加 8.27%、9.18%、5.73% 和 9.60%, 说明钝化处理后, Cd 二次活化的风险较低。胶体中 Cu 和 Cd 的含量分别为 $489.92 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2.57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远高于土壤中 Cu 和 Cd 的含量 $239.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 且 4 种钝化剂施用后, 土壤胶体中非晶质氧化铁结合态 Cu 和 Cd 含量显著增加, 说明这是重金属生物有效性降低的主要原因和路径。

关键词: 钝化剂; 土壤胶体; 内源铁氧化物; 铜; 镉; 固持机制

中图分类号: X171.5; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)08-4037-08 DOI: 10.13227/j.hjks.202010260

Immobilization Mechanism of Four Types of Amendments on Cu and Cd in Polluted Paddy Soil

DING Yuan, AO Shi-ying, CHEN Yi-hong, XIAO Liang-liang

(School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: Cu and Cd are common pollutants in the soil surrounding copper smelting enterprises. The regional characteristics of southern China results in a high risk of Cu and Cd reactivation in soil after immobilization with soil amendment. To clarify the degree of risk of secondary activation of Cu and Cd, four types of amendments, namely limestone (LS), maifanite (MF), biochar (BC), and iron modified biochar (Fe-BC), were used to study Cu and Cd fraction distribution in soil and soil colloids and the type and fractional changes of in-situ iron oxides. The results showed that the soil amendments were ranked by their immobilizing effect on soil Cu and Cd in the order LS, MF, Fe-BC, and BC; the exchangeable and carbonate-bound fractions of Cu in the soil reduced by 8.19% and 2.33%, and the readily reducible iron- and manganese-bound fractions of Cu increased by 8.00% and 2.69%, respectively, when treated with LS and MF. The risk of secondary activation of heavy metals was higher in soil treated with LS and MF than in soil treated with other amendments. The readily reducible iron- and manganese-bound fractions of Cu reduced by 2.21% and 5.90% and the organic-bound fractions of Cu increased by 4.75% and 3.48% when treated with BC and Fe-BC, respectively. This indicated that the immobilization effect tends to be stable. The exchangeable and carbonate-bound fractions of Cd in the soil decreased by 7.64%, 8.34%, 2.37%, and 6.73%, and the residual fractions increased by 8.27%, 9.18%, 5.73%, and 9.60% respectively, indicating that the amendment treatments resulted in better stability of Cd than Cu. The Cu and Cd contents of soil colloids were $489.92 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $2.57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively, which were considerably higher than those in soil ($239.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $1.93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively). The amorphous iron oxide-bound Cu and Cd contents of soil colloids increased significantly with the application of each of the four amendment, which was the main reason and mechanism for the decrease in heavy metal bioavailability. With the extension of aging time, long-term immobilization can be achieved if the heavy metals are further transformed into crystalline iron oxide-bound and residual fractions.

Key words: amendment; soil colloid; in-situ iron oxide; copper; cadmium; immobilization mechanism

随着工农业的快速发展, 土壤重金属污染日趋严重, 导致土壤质量退化、农作物产量和品质不断下降^[1]。土壤重金属污染具有持久性、不可降解性、高毒性以及生物相容性等特点, 因此, 修复的难度大、成本高、周期长^[2]。有研究表明, 重金属的生物毒性及其在生物体内的累积能力不完全受控于重金属的总量, 而是由重金属形态及其生物有效性决定^[3]。因此, 改变土壤中重金属的赋存形态、降低其在土壤中的有效性和迁移性是修复重金属污染土壤的有效措施^[4]。

原位化学钝化技术具备用量少、效率高的特点被广泛关注, 该技术中钝化剂的选择是关键^[5]。化学钝化技术对土壤理化性质的依赖性强, 南方酸性土壤应用较广的有碱性物料、黏土矿物和生物炭等钝化材料^[6]。其中石灰石是目前比较成熟且经济适

收稿日期: 2020-10-31; 修订日期: 2021-01-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(41967021); 江西省教育厅一般项目(GJJ180528); 南昌航空大学研究生创新专项资金项目(YC2020-016)

作者简介: 丁园(1976~), 女, 博士, 主要研究方向为土壤重金属污染修复与控制, E-mail: 39011@nchu.edu.cn

用的碱性钝化剂,施入土壤后可以中和土壤酸性,提高土壤 pH 值,降低交换性酸含量,诱发一系列的吸附、沉淀、络合、螯合、离子交换和氧化还原反应,使土壤中重金属的不可利用态含量增加,降低重金属在土壤中的活性和迁移性,达到钝化修复土壤的目的^[7],但阻控后重金属再活化的风险较高^[8]。麦饭石是一种天然火山岩黏土矿物,富含硅铝酸盐类物质,内部富含许多蜂窝状微孔隙和大量次生孔隙,具有良好的吸附性、溶出性、矿化性和生物活性等,可有效吸附固定重金属^[9]。生物炭不仅可有效提高土壤肥力,也可有效降低重金属的生物有效性。有研究表明,生物炭的比表面积和孔结构决定土壤重金属的物理吸附,生物炭的官能团和芳香性主要影响土壤重金属的化学吸附和沉淀^[10]。改性是增加生物炭钝化重金属的功能性的有效手段,铁改性后生物炭表面产生更多的活性位点,提高了材料对重金属离子的吸附能力^[11]。肖亮亮等^[3]的研究结果表明,施用石灰石、麦饭石和生物炭均能有效抑制黑麦草对 Cu 和 Cd 的吸收,土壤 Cu 和 Cd 生物有效性的降低主要是由于土壤中易被植物吸收利用的 Cu 和 Cd 含量向铁锰结合态和残渣态 Cu 和 Cd 含量转化。

可见,铁锰化合物在重金属钝化过程中扮演着重要角色。铁氧化物具有较高的比表面积和细微的颗粒结构,可通过氧化/还原、吸附/解吸等作用影响重金属离子的迁移、转化和结晶生长等^[12]。Lin 等^[13]的研究指出外源施用纳米氧化铁颗粒后,土壤

Cd 的可交换态含量和碳酸盐结合态含量分别下降 14.2%~83.5% 和 18.3%~85.8%,转移至铁锰结合态和其它不易迁移的形态。

南方水稻土铁氧化物含量相对丰富,在钝化剂的诱导下,土壤内源铁氧化物可能参与重金属钝化过程,协同阻控重金属,影响其在土壤中的迁转趋势。但是,现阶段的研究多集中在钝化剂对土壤重金属形态迁移的影响以及重金属在土壤-植物体内的迁移,而对于钝化剂施用后土壤中钝化剂-重金属-内源铁氧化物三元体系的结合方式及作用规律的研究却鲜见报道,因此无法从土壤内源矿物组成的角度警示钝化后重金属二次活化的成因。

黏土矿物和铁氧化物是土壤胶体的重要组成部分,胶体是污染土壤中重金属钝化的重要载体^[14]。Xu 等^[15]的研究发现,土壤中铁锰氧化物和硫酸盐等物质的氧化还原可改变土壤胶体中重金属的环境化学行为。本研究从土壤/土壤胶体中 Cu 和 Cd 的形态分布规律与趋势出发,阐明钝化剂施用后富铁土壤中内源铁氧化物对重金属长效钝化的作用机制。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自我国南方某铜冶炼厂周边水稻田表层土壤(0~20 cm),自然风干,去除其中大颗粒石块和植物根系等杂质,分别过 20 目和 100 目尼龙筛,备用。基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested soil

项目	pH	有机质/%	CEC/mmol·kg ⁻¹	Cu/mg·kg ⁻¹	Cd/mg·kg ⁻¹	Fe/g·kg ⁻¹
数值	4.96 ± 0.03	2.04 ± 0.01	68.34 ± 1.12	239.98 ± 4.20	1.93 ± 0.01	49.21 ± 0.69

1.2 供试钝化剂

石灰石 (LS): 购自西陇化工股份有限公司,过 60 目筛后备用。

麦饭石 (MF): 购自郑州市夹津口多来净水材料厂,60~80 目左右。

药渣生物炭 (BC) 和铁改性药渣生物炭 (Fe-BC): 采用高温 (500℃) 厌氧法制备,具体制备方法参考文献^[3]。

以上 4 种钝化剂的基本理化性质见表 2。

1.3 方案设计

采用一次平衡实验确定 LS、MF、BC 和 Fe-BC 共 4 种钝化剂的合理用量,土壤培养实验阐明土壤钝化剂对 Cu 和 Cd 的固持机制。具体设计如下。

1.3.1 一次平衡实验

准确称取过 100 目筛供试土壤 5.000 g,置于

表 2 4 种钝化剂的基本理化性质¹⁾

Table 2 Basic physical and chemical properties of the four amendments

钝化剂	pH	Cu /mg·kg ⁻¹	Cd /mg·kg ⁻¹	Fe /g·kg ⁻¹
LS	9.32	—	—	—
MF	7.03	12.89	—	—
BC	10.93	18.49	—	4.66
Fe-BC	8.44	26.80	—	172.88

1) “—”表示未检或未检测出

50 mL 的具塞锥形瓶,分别加入 0.1 mol·L⁻¹ NaNO₃ 25 mL 和一定质量的钝化剂,摇匀,每个处理 3 次重复,同时设置不加钝化剂的对照处理,钝化剂的添加量如表 3 所示。恒温 (25℃) 振荡 4 h,静置 24 h 后离心过滤,取上清液测定 Cu 和 Cd 浓度,按式 (1) 计算供试钝化剂固持率。

$$\text{固持率} = \frac{c_0 - c_i}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_0 为空白对照处理时溶液中重金属含量, c_i 为钝化剂的用量为 i 时溶液中重金属含量.

表 3 4 种钝化剂的添加量(钝化剂/供试土壤)/%

钝化剂	不同浓度梯度				
	I	II	III	IV	V
LS	0.3	0.4	0.6	0.8	1.0
MF	0.5	1.0	2.0	4.0	5.0
BC	0.5	1.0	2.0	4.0	5.0
Fe-BC	0.5	1.0	2.0	4.0	5.0

1.3.2 土壤培养实验

根据一次平衡实验结果确定 LS、MF、BC 和 Fe-BC 的合理用量(质量分数)分别为土重的 0.3%、2%、2% 和 2%. 称取 200.00 g 过 20 目筛的供试土壤于 500 mL 的洗净塑料烧杯中,与钝化剂混匀,每个处理设置 3 个重复,同时设置不施加钝化剂的对照组 CK. 在 25℃ 的恒温培养箱中培养,调节土壤含水量为田间持水量的 65% 左右. 隔天用恒重法补充去离子水. 培养 30 d 后,自然风干土壤,过 20 目筛后备用.

1.4 测定项目与方法

1.4.1 土壤理化性质的测定

pH、有机质和 CEC 参考文献[16]测定.

1.4.2 钝化剂、土壤和胶体样品中重金属全量测定

钝化剂、土壤和胶体样品中重金属全量采用微波消解仪(WX-6000 型,屹尧科技)消解,酸体系:6 mL 硝酸、2 mL 盐酸和 2 mL 氢氟酸,样品称重 0.100 0 g. 消解后溶液样品 Fe、Cu 和 Cd 浓度采用火焰-石墨炉原子吸收仪测定(contrAA700 型,德国耶拿).

1.4.3 土壤及胶体样品中铁的形态提取和测定

土壤及胶体中游离铁的形态分非晶质氧化铁和晶质氧化铁,具体方法参考文献[17].

1.4.4 土壤及胶体样品中重金属的形态分级

土壤重金属形态分级:可交换及碳酸盐结合态、易还原铁锰结合态、有机结合态、晶质氧化铁结合态和残渣态这 5 种形态^[17]. 土壤胶体中的重金属的形态分为非晶质氧化铁结合态、晶质氧化铁结合态和残渣态^[17].

1.4.5 土壤胶体中内源铁类型的鉴定

用草酸-草酸铵遮光振荡处理土壤胶体样品以去除胶体中的非晶质氧化铁^[17],随后将胶体样品粉末压片进行 X 射线衍射(XRD)扫描(德国布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪).

1.4.6 钝化剂的微观结构表征

钝化剂的比表面积采用 Tristar II 3020(V1.04)型比表面孔分布测定仪(BET)测定,表面形态和结构特征采用日本日立公司 SU1510 型场发射扫描电镜分析.

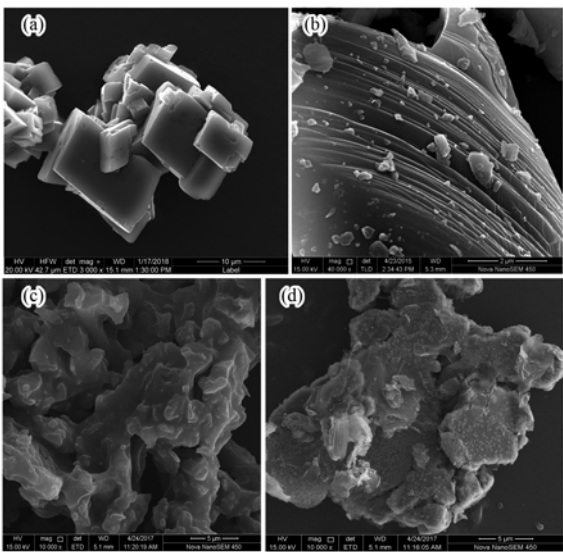
1.5 数据处理

用 Microsoft Excel 和 Origin 8.5 对数据进行处理并作图分析,统计分析采用数据分析软件 SPSS18.0 进行.

2 结果与分析

2.1 钝化剂的微观结构分析

4 种钝化剂的微观形貌特征如图 1 所示:LS 呈不规则方体;MF 呈明显的层状结构,表面附着有一些颗粒状物质;BC 呈不规则的微观结构,表面凸凹不平,孔道分布密集;Fe-BC 相较于 BC,表面附着晶片结构物质,且改性后 Fe-BC 的铁的含量由 4.66 g·kg⁻¹增加至 172.88 g·kg⁻¹(表 2),说明这些晶片结构物质可能为改性过程中附着的铁氧化物.



(a)LS, (b)MF, (c)BC, (d)Fe-BC

图 1 钝化剂的扫描电镜(SEM)

Fig. 1 Scanning electron microscopy (SEM) images of amendments

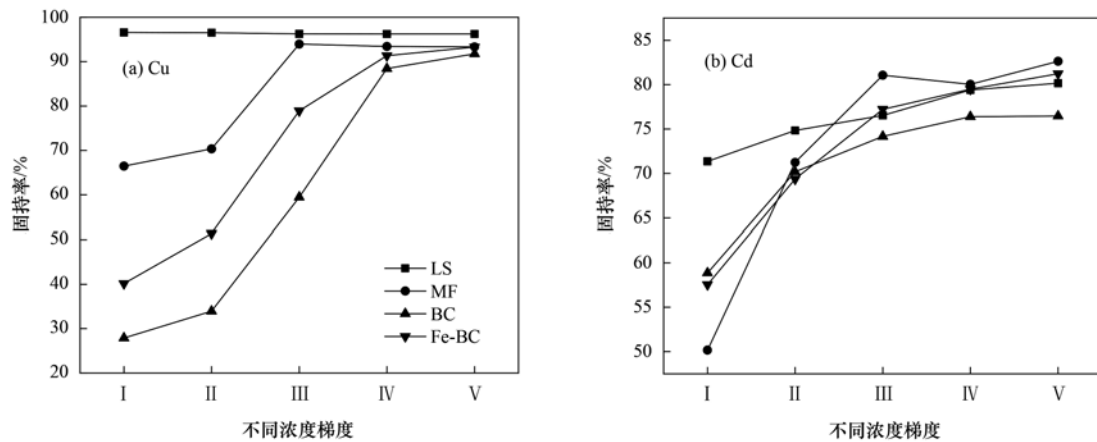
考虑到测定时 4 种钝化剂的放大倍数不一致,为了准确地反映材料的比表面积和孔容等关键信息,用 BET 测定 LS、MF、BC 和 Fe-BC 的比表面积和平均孔径. 结果表明,4 种钝化剂的比表面积分别为 0.73、0.68、9.45 和 78.57 m²·g⁻¹,平均孔径分别为 45.29、24.06、4.20 和 3.90 nm,说明 4 种钝化剂均属于介孔材料,其中 LS 和 MF 比表面积相对较小,约为 BC 的 1/13 ~ 1/14,物理吸附势远小于 BC; Fe-BC 比表面积最大,约为 BC 的 9 倍,所以铁改性可以增加生物炭的比表面性能,这和崔志文

等^[18]的研究结果是一致的。

2.2 钝化剂添加量对土壤 Cu 和 Cd 的固持效果

如图 2 所示,LS、MF、BC 和 Fe-BC 这 4 种钝化剂对土壤中 Cu 和 Cd 的固持率均随着钝化剂用量的增加表现出先增大后稳定的趋势。其中 LS 固持效果最佳,在投加量为 0.3% 时已达到较好的固持效果,对 Cu 和 Cd 的固持率分别达 96.57% 和 74.17%,综合考虑材料用量和钝化效果等因素,故选用 LS 添加量为 0.3% 进行后续实验;MF 固持效果次之,在投加量为 2% 时达到了较高的固持率, Cu 和 Cd 的固持率分别达 93.96% 和 81.06%,此后,随着施加

量的增加 Cu 和 Cd 固持率变化不大,且趋于稳定,故 MF 添加量选用 2%; BC 处理效果一般,在投加量为 2% 时对土壤 Cu 的固持率仅有 59.48%,但对 Cd 的固持率已达 74.17%,考虑 Cd 的环境毒害性远大于 Cu,而 2% 添加量的 BC 对 Cd 已有较好的固持效果,此后随投加量增大 Cd 固持效果渐趋稳定,且为了与 MF 钝化效果进行比较,故选用 BC 添加量为 2%; Fe-BC 处理在 2% 投加量时对土壤 Cu、Cd 的固持率分别为 78.92% 和 77.22%,较 2% 投加量的 BC 处理对 Cu 和 Cd 的固持效果更好,故 Fe-BC 添加量也选用 2%。



I、II、III、IV 和 V 不同浓度梯度对应的添加量见表 3
图 2 不同浓度梯度钝化剂对土壤 Cu 和 Cd 的固持率的影响

Fig. 2 Effect of different concentration gradient amendments on soil Cu and Cd retention rates

2.3 钝化剂对土壤 Cu 和 Cd 的迁转归趋

本文对 Tessier 经典五步浸提法进行了改进,其中土壤可交换态的重金属活性强,易被植物吸收,碳酸盐结合态的重金属受土壤 pH 值影响较大,在南方酸雨环境下容易活化而被植物利用^[19],故将这两种活性较强的形态合并为可交换及碳酸盐结合态,并以此作为判断 4 种材料对重金属的短期钝化效果的主要依据;铁锰结合态重金属在还原条件下释放并可被生物利用^[20],其提取剂盐酸羟胺只能还原弱晶质的氧化铁,为和后文晶质氧化铁结合态区分,因此称其为易还原铁锰结合态;易还原铁锰结合态的重金属如果以内络合的方式进入晶型铁氧化物的矿物晶格内部,重金属二次活化的风险将显著降低,故在残渣态提取之前增加土壤晶质氧化铁结合态,这将是重金属稳定化的重要途径之一;有机结合态提取方法不变,Kwiatkowska^[21]的研究表明有机结合态重金属是实现长效钝化的另一重要途径。

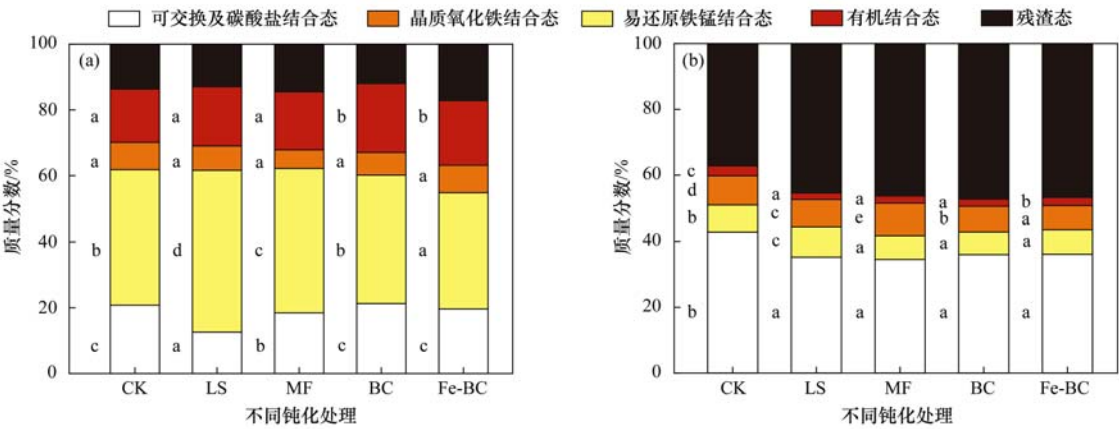
钝化稳定化培养 30 d 后土壤 Cu 形态如图 3 (a) 所示,各处理之间均有不同程度的变化。相较 CK 处理,LS 处理结果表现为可交换及碳酸盐结合态减少 (−8.19%),易还原铁锰结合态增加

(8.00%),其他形态变化差异不显著 ($P < 0.05$),说明 LS 处理后土壤可交换及碳酸盐结合态 Cu 向易还原铁锰结合态转化。由于易还原铁锰结合态重金属在还原条件下可释放并被生物利用,所以 LS 处理后土壤重金属二次活化的风险较高^[22];MF 处理结果表现为可交换及碳酸盐结合态 (−2.33%) 向易还原铁锰结合态 (2.69%) 转化,晶质氧化铁结合态 (−2.63%) 向有机结合态 (1.41%) 和残渣态 (0.85%) 转化,其中可交换及碳酸盐结合态的减少量 (−2.33%) 低于 LS,但向有机结合态和残渣态的总转变量 (2.26%) 高于 LS (1.08%),由于有机结合态和残渣态重金属在自然环境条件下不容易发生转变,所以施用 MF 的短期效果虽然不如 LS 明显,但是 MF 的长久有效性要高于 LS,风险更低;BC 处理结果表现为易还原铁锰结合态 (−2.21%)、晶质氧化铁结合态 (−1.39%) 向有机结合态 (4.75%) 转化,但残渣态反而降低了 1.67%,而 Fe-BC 处理结果则表现为易还原铁锰结合态 (−5.90%) 向有机结合态 (3.48%) 和残渣态 (3.49%) 转化,虽然二者处理后可交换及碳酸盐结合态较 CK 变化差异不显著,但是有机结合态含量均显著增加,这是加入生物

炭后,土壤有机质含量增加所致;另外,Fe-BC 处理的有机结合态和残渣态总增加量(6.97%)高于 BC 处理(3.08%),钝化效果更好,这是由于生物炭铁改性后,比表面积和表面官能团数量的增加^[23]。

从图 3(b)可知,Cu 和 Cd 形态变化不完全一致.和 CK 处理比较,LS、MF、BC 和 Fe-BC 处理可交换及碳酸盐结合态 Cd 质量分数分别显著降低了 7.64%、8.34%、2.37% 和 6.73%,残渣态 Cd 质量分数分别显著提高了 8.27%、9.18%、5.73% 和 9.60%。从重金属钝化后二次活化的风险性分析,钝化处理对 Cd 的稳定性要优于 Cu。另外,LS 处理

易还原铁锰结合态 Cd 质量分数显著增加了 1.12%,这与 LS 处理 Cu 的易还原铁锰结合态变化趋势一致;MF 处理晶质氧化铁结合态 Cd 质量分数显著增加了 0.89%,这与 MF 处理晶质氧化铁结合态 Cu 质量分数变化(−2.63%)趋势不同,有待进一步探究;BC、Fe-BC 处理土壤有机结合态的 Cd 质量分数并未因土壤有机质含量的增加而增加,反而分别降低了 0.85% 和 0.55%,这和土壤中 Cu 的有机结合态质量分数变化不一致,这可能是由于生物炭中有机质的重金属结合位点对 Cu 的亲附性要优于 Cd^[24]。



(a) Cu, (b) Cd; 同一形态的不同小写字母表示不同处理 $P < 0.05$ 水平上差异显著

图 3 钝化处理对土壤 Cu 和 Cd 各形态质量分数的影响

Fig. 3 Effect of amendments on the fraction distribution of Cu and Cd in the soil

2.4 钝化剂对土壤胶体 Cu 和 Cd 的迁转归趋

测定胶体中 Cu 和 Cd 的含量如表 4 所示. CK 处理胶体中 Cu 和 Cd 的含量分别为 489.92 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 2.57 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 远高于土壤的 239.98 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 1.93 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 1),这主要是由于胶体粒径小、比表面积大、带负电荷,因此重金属易于富集于土壤胶体中.钝化剂 LS、MF、BC 和 Fe-BC 处理对土壤胶体 Cu 和 Cd 的作用效果不一致:处理后

土壤胶体中 Cu 的含量变幅不大,各处理较 CK 无显著差异;但是各处理后土壤胶体中 Cd 的含量均显著低于对照($P < 0.05$),说明钝化剂对土壤胶体中 Cu 和 Cd 含量的影响受重金属类型和总量的影响较大.同时结合文献[25]可知,钝化剂施用后土壤胶体的含量显著高于对照,因此土壤胶体对 Cu 和 Cd 元素的固持分量(土壤胶体含量与重金属浓度的乘积)仍可能显著高于对照。

表 4 钝化剂对土壤胶体中 Cu 和 Cd 含量的影响¹⁾/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 4 Effect of amendments on Cu and Cd contents of soil colloids/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

测定项目	CK	LS	MF	BC	Fe-BC
Cu	489.92 ± 8.41a	483.75 ± 19.89a	488.08 ± 11.41a	500.50 ± 24.2a	471.00 ± 8.84a
Cd	2.57 ± 0.04b	2.04 ± 0.13a	2.17 ± 0.23a	2.35 ± 0.53a	1.98 ± 0.06a

1) 同一行的不同小写字母表示不同处理 $P < 0.05$ 水平上显著差异

胶体对 Cu 和 Cd 的吸附是重金属生物有效性降低的第一步,胶体中重金属的形态分布是重金属长效钝化的关键因素.由图 4 可知,LS、MF、BC 和 Fe-BC 处理后土壤胶体中 Cu 和 Cd 的形态发生了迁转.相较于 CK 处理,钝化剂处理后胶体中非晶质氧化铁结合态 Cu 的含量显著增加,残渣态 Cu 含量显

著降低,说明尽管钝化剂降低了土壤中 Cu 的活性含量[图 3(a)],但土壤胶体中 Cu 的活性提高,因此钝化处理后 Cu 再次活化的风险较高;胶体中 Cd 非晶质和晶质氧化铁结合态 Cd 含量虽然没有显著变化,但是残渣态 Cd 的含量均有显著降低,说明钝化处理后胶体中 Cd 总量的降低主要是由于残渣态

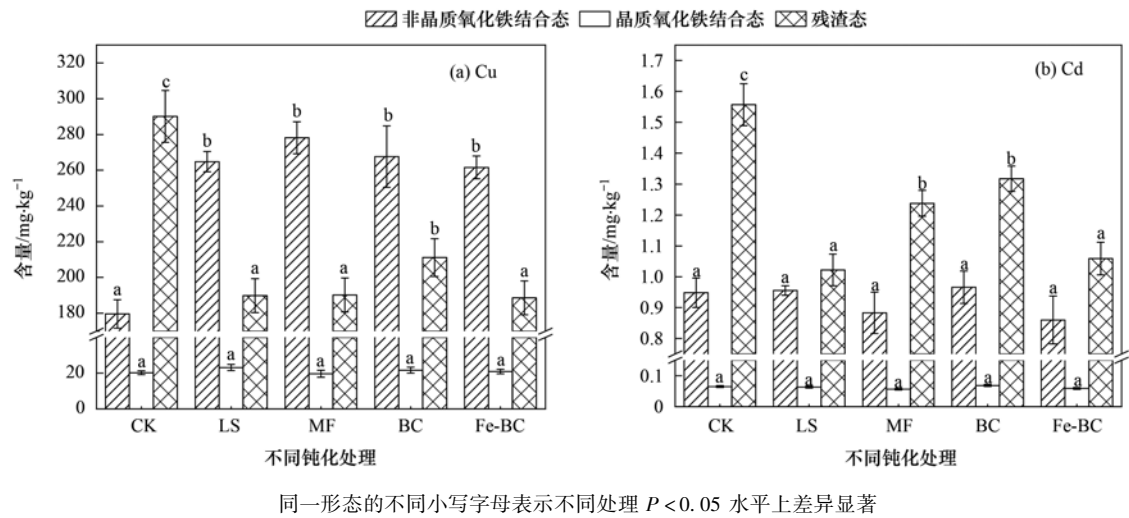


图 4 钝化剂对土壤胶体 Cu 和 Cd 各形态含量的影响

Fig. 4 Effects of amendments on the fraction distribution of Cu and Cd in soil colloids

Cd 含量的下降引起的。

3 讨论

3.1 钝化剂对土壤 pH 和有机质的影响

如表 5 所示,相较于 CK 处理,LS、MF、BC 和 Fe-BC 钝化处理均能显著提高土壤 pH ($P < 0.05$)。有研究表明,LS 可以中和土壤酸性,降低土壤中交换性酸含量,提高土壤 pH^[7]; MF 中硅铝酸盐和硅酸盐矿物有效调节土壤 pH,当环境中 OH⁻ 浓度过低时, MF 中的矿物成分就会溶解以提高 OH⁻ 浓度。

从而提高 pH 值^[26]; BC 和 Fe-BC 能通过离子交换等作用降低土壤中可交换 H⁺ 和可交换 Al³⁺ 的水平,从而中和部分土壤酸度^[27]。钝化剂处理后的土壤有机质含量和 CK 处理相比,LS 和 MF 处理有机质含量无显著差异; BC 和 Fe-BC 处理后土壤有机质含量分别提高了 34.02% 和 12.00%,均达到显著水平,这是因为外源加入的 BC 和 Fe-BC 中碳含量较高,引起土壤有机质含量显著增加,这也是 BC 和 Fe-BC 处理后土壤重金属有机结合态含量增加的原因,这与栾润宇等^[28]的研究结论一致。

表 5 钝化剂处理前后土壤 pH 和有机质变化¹⁾

Table 5 Changes in soil pH and organic matter before/after amendment treatments					
测定项目	CK	LS	MF	BC	Fe-BC
pH	5.42 ± 0.04a	5.98 ± 0.02c	6.30 ± 0.01d	5.99 ± 0.01c	5.77 ± 0.02b
有机质/g·kg ⁻¹	21.75 ± 1.10a	21.71 ± 0.51a	21.58 ± 0.38a	29.15 ± 0.73c	24.36 ± 0.55b

1) 同一行的不同小写字母表示不同处理 $P < 0.05$ 水平上显著差异

3.2 钝化剂对土壤及土壤胶体中内源铁形态的影响

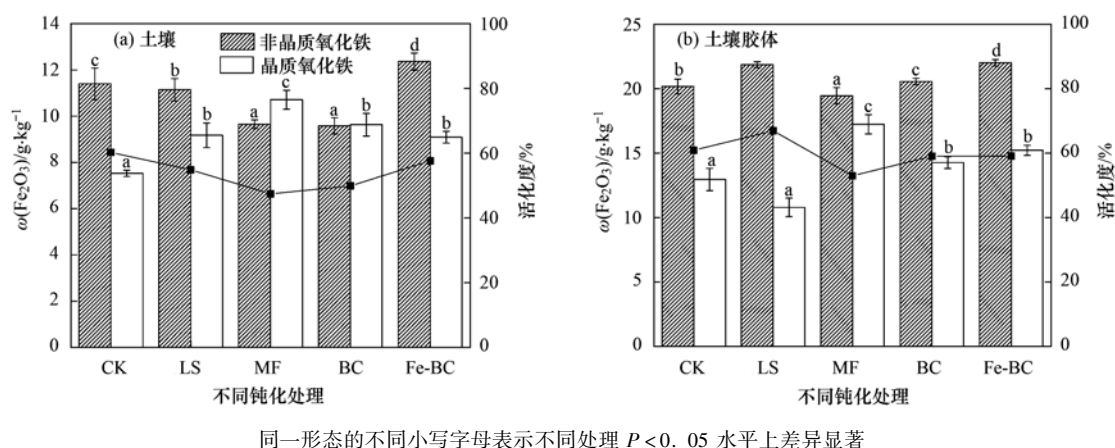
如图 5(a) 所示,不同处理后土壤内源铁形态均产生不同程度的变化。和 CK 处理相比,LS、MF 和 BC 处理后,土壤非晶质氧化铁含量显著降低 ($P < 0.05$),分别降低了 0.53%、3.56% 和 3.70%; 而 Fe-BC 处理则显著提高了非晶质氧化铁含量,这可能是因为改性后 Fe-BC 中铁的总量 172.88 g·kg⁻¹,远大于 BC 的 4.66 g·kg⁻¹,导致土壤中非晶质氧化铁含量增加。4 种钝化剂处理后土壤晶质氧化铁含量分别提高了 3.33%、6.46%、4.27% 和 3.17%,均达到显著水平。整体上,土壤铁活化度呈下降趋势,主要表现为由非晶质氧化铁向晶质氧化铁转化,说明钝化剂处理后土壤矿物结构趋于稳定。

这是土壤中 Cu 和 Cd 生物有效性降低的直接原因之一。和 CK 处理比较,LS 处理表现为晶质氧化铁向非晶质氧化铁转化,因此,2.3 节中 LS 处理后土壤易还原铁锰结合态 Cu 和 Cd 含量显著增加。MF 处理后土壤胶体中晶质氧化铁含量显著增加,但土壤晶质氧化铁结合态 Cu 和 Cd 含量并未显著增加,说明 30 d 的稳定化培养过程中,重金属未与晶质氧化铁形成稳定的内络合物,钝化后的重金属仍需进一步的老化,使其向晶质氧化铁结合态和残渣态转化,以实现长效钝化; BC 和 Fe-BC 处理后,胶体中铁活化度与 CK 处理近乎一致,这也说明 BC 及改性材料对 Cu 和 Cd 的稳定性提高受有机结合态的影响较大。

图 5(b) 所示,钝化剂处理后土壤胶体中非晶质氧化铁和晶质氧化铁含量的总和均高于 CK 处理,

3.3 钝化剂对土壤胶体中内源铁晶型的影响

4 种钝化剂处理后土壤内源铁氧化物 (如图 6)



同一形态的不同小写字母表示不同处理 $P < 0.05$ 水平上差异显著

图5 钝化剂对土壤和土壤胶体中内源铁形态的影响

Fig. 5 Effects of amendments on the fraction distribution of in-situ iron in soil and soil colloids

仍以针铁矿和赤铁矿为主,说明虽然土壤胶体中晶质氧化铁含量有所增加,但晶质氧化铁的类型却无明显变化.这可能是由于稳定化培养的时间仅30 d,非或弱晶质氧化铁向晶质氧化铁转化过程形成的水铁矿和纤铁矿的晶型未被识别,有待通过延长老化时间和采用其它表征手段进一步识别和判断重金属与铁氧化物的结合位点与作用方式.

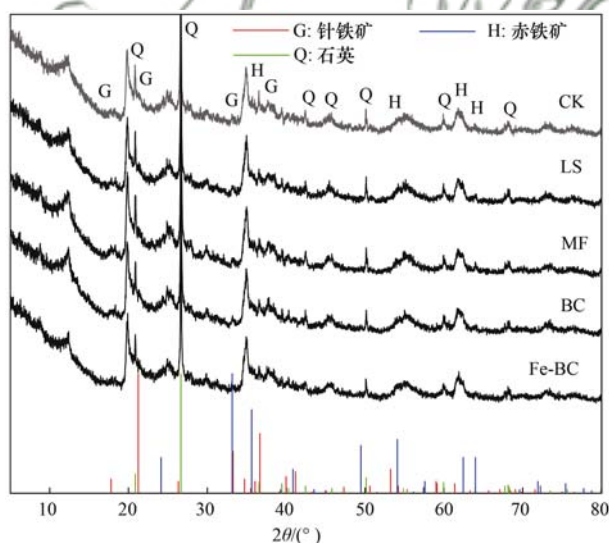


图6 钝化剂处理后土壤胶体样品 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of soil colloid samples before/after amendment treatments

4 结论

(1)4种钝化剂对污染土壤 Cu 和 Cd 形态分布的影响不尽相同, Cd 二次活化的风险低于 Cu. LS 和 MF 处理后土壤可交换及碳酸盐结合态 Cu 质量分数分别减少 8.19% 和 2.33%,易还原铁锰结合态 Cu 质量分数分别增加 8.00% 和 2.69%,二次活化的风险较高. LS、MF、BC 和 Fe-BC 处理后,土壤可交换及碳酸盐结合态 Cd 质量分数分别减少 7.64%、8.34%、2.37% 和 6.73%,残渣态 Cd 质量分数分别

增加 8.27%、9.18%、5.73% 和 9.60%.

(2)土壤胶体是 Cu 和 Cd 生物有效态含量降低的主要原因之一,因此,胶体中 Cu 和 Cd 的含量远高于土壤中的含量. 4 种钝化剂施用后,土壤胶体中非晶质氧化铁结合态 Cu 和 Cd 含量显著增加,说明这是重金属生物有效性降低的主要原因和路径.

参考文献:

- [1] Li C, Sanchez G M, Wu Z F, *et al.* Spatiotemporal patterns and drivers of soil contamination with heavy metals during an intensive urbanization period (1989-2018) in southern China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **260**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114075.
- [2] 陈文轩, 李茜, 王珍, 等. 中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价[J]. *环境科学*, 2020, **41**(6): 2822-2833.
Chen W X, Li Q, Wang Z, *et al.* Spatial distribution characteristics and pollution evaluation of heavy metals in arable land soil of China [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(6): 2822-2833.
- [3] 肖亮亮, 丁园. 药渣生物炭基质联合麦饭石对土壤-黑麦草体系的调控与机制[J]. *环境科学*, 2019, **40**(10): 4668-4677.
Xiao L L, Ding Y. Regulation and mechanism of a dregs biochar matrix combined with maifanite on a soil-ryegrass system [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(10): 4668-4677.
- [4] 张静静, 朱爽阁, 朱利楠, 等. 不同钝化剂对微碱性土壤镉、镍形态及小麦吸收的影响[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 460-468.
Zhang J J, Zhu S G, Zhu L N, *et al.* Effects of different amendments on fractions and uptake by winter wheat in slightly alkaline soil contaminated by cadmium and nickel [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 460-468.
- [5] Zhang L W, Shang Z B, Guo K X, *et al.* Speciation analysis and speciation transformation of heavy metal ions in passivation process with thiol-functionalized nano-silica [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **369**: 979-987.
- [6] 丁满, 杨秋云, 化党领, 等. 褐煤基材料对石灰性土壤铅镉生物有效性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, **36**(4): 678-685.
Ding M, Yang Q Y, Hua D L, *et al.* Effects of amendments derived from lignite on Pb, Cd bioavailability of lettuce in calcareous soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017,

- 36(4): 678-685.
- [7] Yang Y, Li Y L, Wang M E, *et al.* Limestone dosage response of cadmium phytoavailability minimization in rice: a trade-off relationship between soil pH and amorphous manganese content [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **403**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123664.
- [8] Xu D M, Fu R B, Liu H Q, *et al.* Current knowledge from heavy metal pollution in Chinese smelter contaminated soils, health risk implications and associated remediation progress in recent decades: a critical review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **286**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124989.
- [9] 丁园, 张宝林, 吴余金. 麦饭石对复合污染土壤 Cu、Cd 的固持阻控[J]. *环境科学与技术*, 2018, **41**(1): 52-56.
Ding Y, Zhang B L, Wu Y J. Immobilization of Cu and Cd in contaminated soil by use of maifanite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **41**(1): 52-56.
- [10] Yuan P, Wang J Q, Pan Y J, *et al.* Review of biochar for the management of contaminated soil: preparation, application and prospect [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **659**: 473-490.
- [11] 王俊楠, 程珊珊, 展文豪, 等. 磁性生物炭的合成及对土壤重金属污染的钝化效果[J]. *环境科学*, 2020, **41**(5): 2381-2389.
Wang J N, Cheng S S, Zhan W H, *et al.* Synthesis of magnetic biochar and its application in the remediation of heavy-metal-contaminated soils [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(5): 2381-2389.
- [12] 刘晶. 金属离子在典型铁氧化物表面的吸附、氧化/还原及结晶生长研究[D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2019.
- [13] Lin J J, He F X, Su B L, *et al.* The stabilizing mechanism of cadmium in contaminated soil using green synthesized iron oxide nanoparticles under long-term incubation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **379**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120832.
- [14] 周琴, 姜军, 徐仁扣. Cu(II)、Pb(II)和Cd(II)在红壤胶体和非胶体颗粒上吸附的比较[J]. *土壤学报*, 2018, **55**(1): 131-138.
Zhou Q, Jiang J, Xu R K. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) on colloidal and non-colloidal particles in two red soils [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, **55**(1): 131-138.
- [15] Xu H, Xia B, He E K, *et al.* Dynamic release and transformation of metallic copper colloids in flooded paddy soil: role of soil reducible sulfate and temperature [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **402**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123462.
- [16] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005.
- [17] 王炬炬. 南方某矿区土壤重金属的形态特点及还原条件下重金属形态的转化[D]. 武汉: 华中农业大学, 2018.
- [18] 崔志文, 任艳芳, 王伟, 等. 碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制[J]. *环境科学*, 2020, **41**(7): 3315-3325.
Cui Z W, Ren Y F, Wang W, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of cadmium in water by alkali and magnetic composite modified wheat straw biochar [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3315-3325.
- [19] 马宏宏, 彭敏, 刘飞, 等. 广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 449-459.
Ma H H, Peng M, Liu F, *et al.* Bioavailability, translocation, and accumulation characteristic of heavy metals in a soil-crop system from a typical carbonate rock area in Guangxi, China [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 449-459.
- [20] 司友斌, 王娟. 异化铁还原对土壤中重金属形态转化及其有效性影响[J]. *环境科学*, 2015, **36**(9): 3533-3542.
Si Y B, Wang J. Influence of dissimilatory iron reduction on the speciation and bioavailability of heavy metals in soil [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(9): 3533-3542.
- [21] Kwiatkowska-Malina J. Functions of organic matter in polluted soils: the effect of organic amendments on phytoavailability of heavy metals [J]. *Applied Soil Ecology*, 2018, **123**: 542-545.
- [22] Savenko A V. Experimental modeling of the immobilization of heavy metals at the carbonate adsorption-precipitation geochemical barrier [J]. *Geochemistry International*, 2016, **54**(8): 719-731.
- [23] Wang S S, Zhao M Y, Zhou M, *et al.* Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: a critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **373**: 820-834.
- [24] Wang Y Y, Zheng K X, Zhan W H, *et al.* Highly effective stabilization of Cd and Cu in two different soils and improvement of soil properties by multiple-modified biochar [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, **207**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111294.
- [25] 祝振球, 周静, 徐磊, 等. 不同重金属钝化材料对土壤胶体的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2017, **33**(2): 188-192.
Zhu Z Q, Zhou J, Xu L, *et al.* Effects of different heavy metal amendments on soil colloid [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2017, **33**(2): 188-192.
- [26] 李娟, 张盼月, 高英, 等. 麦饭石的理化性能及其在水质优化中的应用[J]. *环境科学与技术*, 2008, **31**(10): 63-66, 75.
Li J, Zhang P Y, Gao Y, *et al.* Overview of maifanshi: its physicochemical properties and nutritious function in Drinking Water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **31**(10): 63-66, 75.
- [27] Novak J M, Frederick J R, Bauer P J, *et al.* Rebuilding organic carbon contents in coastal plain soils using conservation tillage systems [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, **73**(2): 622-629.
- [28] 栾润宇, 高珊, 徐应明, 等. 不同钝化剂对鸡粪堆肥重金属钝化效果及其腐熟度指标的影响[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 469-478.
Luan R Y, Gao S, Xu Y M, *et al.* Effect of different passivating agents on the stabilization of heavy metals in chicken manure compost and its maturity evaluating indexes [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 469-478.

CONTENTS

Characteristics and Control Strategies on Summertime Peak Ozone Concentration in Shanghai	YAN Ru-sha, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (3577)
Characteristics and Sources of VOCs at Different Ozone Concentration Levels in Tianjin	WANG Wen-mei, GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i> (3585)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs During Ozone Pollution Period in the Main Urban Area of Chongqing	LI Ling, LI Zhen-liang, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3595)
Emission Characteristics and Atmospheric Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Automobile Repair Industry	CHEN Peng, ZHANG Yue, ZHANG Liang, <i>et al.</i> (3604)
Analysis of the Continuous Heavy Pollution Process in the Winter of 2016 in Beijing, Tianjin, and Hebei	MAO Ye, ZHANG Heng-de, ZHU Bin (3615)
Evaluation of Air Pollution Characteristics and Air Quality Improvement Effect in Beijing and Chengdu	DANG Ying, ZHANG Xiao-ling, RAO Xiao-qin, <i>et al.</i> (3622)
Chemical Components and Sources of PM _{2.5} and Their Evolutive Characteristics in Zhengzhou	ZHAO Xiao-nan, WANG Shen-bo, YANG Jie-ru, <i>et al.</i> (3633)
High-frequency Responses to the COVID-19 Shutdown of Heavy Metal Elements in PM _{2.5} in Shanghai	CHENG Kai, CHANG Yun-hua, KUANG Ya-qiong, <i>et al.</i> (3644)
Analysis of Ultraviolet Aerosol Index in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DUAN Jia-le, JU Tian-zhen, HUANG Rui-ni, <i>et al.</i> (3652)
Vehicle Air Pollutant Emission Inventory and Characterization in Henan Province from 2016 to 2019	GAO Dan-dan, YIN Sha-sha, GU Xing-ke, <i>et al.</i> (3663)
Characterization and Exposure Risk Assessment of Non-phthalate Plasticizers in House Dust from Guangzhou	LIU Xiao-tu, PENG Chang-feng, CHEN Da, <i>et al.</i> (3676)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polyfluoroalkyl Substances in Main Rivers and Soils of Tianjin	WU Qian-qian, WU Qiang, SONG Shuai, <i>et al.</i> (3682)
Differentiation of Hydrogen and Oxygen Isotopes in the Water Source Treatment Wetlands of Stream Networks	YANG Ting, WANG Yang, XU Jing-yi, <i>et al.</i> (3695)
Characterizing Sources and Composition of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Key Drinking Water Reservoir Lake Tianmu	ZHOU Lei, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (3709)
Sources and Optical Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Different Types of Urban Water Bodies	YU Xiao-qin, CUI Yang, CHEN Hui-min, <i>et al.</i> (3719)
Temporal and Spatial Evolution Characteristics of DOM Spectra in Sediment Interstitial Water in Typical Zones of Baiyangdian Lake	ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i> (3730)
Sources and Spatial Variation of Dissolved Organic Matter in Summer Water of Inflow Rivers Along Chaohu Lake Watershed	NING Cheng-wu, BAO Yan, HUANG Tao, <i>et al.</i> (3743)
Spatio-temporal Distribution Characteristics and Driving Factors of Zooplankton in Hongze Lake	CHEN Ye, PENG Kai, ZHANG Qing-ji, <i>et al.</i> (3753)
Effects of Farming Practices on Soil Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Its Loss in the Drawdown Area of the Tributary Embayment of the Three Gorges Reservoir	LUO Fang, LU Lun-hui, LI Zhe, <i>et al.</i> (3763)
Temporal and Spatial Evolution of Non-point Source Pollution Load of Total Nitrogen in Tuojiang River Basin	XIAO Yu-ting, YAO Jing, CHEN Shu, <i>et al.</i> (3773)
Microplastic-Induced Alterations to Antibiotic Resistance Genes in Seawater	ZHOU Shu-yi-dan, ZHU Yong-guan, HUANG Fu-yi (3785)
Enrichment of Antibiotic Resistant Bacteria and Antibiotic Resistance Genes by Sulfamethoxazole in the Biological Treatment System of Mariculture Wastewater	WANG Jin-peng, ZHAO Yang-guo, HU Yu-bo (3791)
Optimization of Tidal-Combined Flow Constructed Wetland System and Its Removal Effect on Antibiotic Resistance Genes	CHENG Yu-xiao, WU Dan, CHEN Quan-le, <i>et al.</i> (3799)
Temporal-spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil of Xiangxi Bay in Three Gorges Reservoir Area	HUANG Ying-ping, JIN Lei, ZHU Can, <i>et al.</i> (3808)
Spatial Distribution Pattern and Influencing Factors of Industrial Pollution Emissions in Yangtze River Economic Belt	LI Yun-yi, LIU Li-ping, LIU Yuan-yuan (3820)
Aging Process and DOC Analysis of Four Different Types of Plastic Particles in Freshwater Systems	LI Wan-yi, LIU Zhi-lin, MIAO Ling-zhan, <i>et al.</i> (3829)
Promotion and Mechanisms of DOM on Copper Adsorption by Suspended Sediment Particles	DING Xiang, LI Zhong-wu, XU Wei-hua, <i>et al.</i> (3837)
Transformation Characteristics of Dissolved Organic Matter During UV/Chlorine Treatment of Municipal Secondary Effluent	WANG Xue-ning, ZHANG Bing-liang, PAN Bing-cai (3847)
Effects of Different Nitrite Generation on the Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules System	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (3858)
Ammonia Nitrogen Removal Performance with Parallel Operation of Conventional and Inverted A ² /O Sewage Treatment Processes in Winter	LI Jin-cheng, GUO Ya-ni, QI Rong, <i>et al.</i> (3866)
Diversity and PICRUS2-based Predicted Functional Analysis of Bacterial Communities During the Start-up of ANAMMOX	YAN Bing, FU Jia-qi, XIA Song, <i>et al.</i> (3875)
Microbial Community Structure of Activated Sludge and Its Response to Environmental Factors	MA Qie-qie, YUAN Ling-jiang, NIU Ze-dong, <i>et al.</i> (3886)
Distribution and Sources of Microplastics in Farmland Soil Along the Fenhe River	ZHU Yu-en, WEN Han-xuan, LI Tang-hui-xian, <i>et al.</i> (3894)
Source Apportionment of Soil PAHs in Lanzhou Based on GIS and APCS-MLR Model	GUAN Xian-xian, ZHOU Xiao-ping, LEI Chun-ni, <i>et al.</i> (3904)
Migration, Transformation Characteristics, and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metal Fractions in Cultivated Soil Profiles in a Typical Carbonate-Covered Area	TANG Shi-qi, LIU Xiu-jin, YANG Ke, <i>et al.</i> (3913)
Effect of Elevated CO ₂ on N ₂ O Emissions from Different Rice Cultivars in Rice Fields	YU Hai-yang, HUANG Qiong, WANG Tian-yu, <i>et al.</i> (3924)
Effects of Coconut Chaff Biochar Amendment on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Paddy Fields in Hot Areas	WANG Zi-jun, WANG Hong-hao, LI Jin-qiu, <i>et al.</i> (3931)
Effects of Biochar Addition Under Different Water Management Conditions on N ₂ O Emission From Paddy Soils in Northern Hainan	WANG Hong-hao, TAN Meng-yi, WANG Zi-jun, <i>et al.</i> (3943)
Ecological Effects of Species Diversity on Plant Growth and Physico-Chemical Properties in a Pb-Zn Mine Tailings	YANG Sheng-xiang, CAO Jian-bing, LI Feng-mei, <i>et al.</i> (3953)
Investigation of Dominant Plants and Analysis of Ecological Restoration Potential in Lailishan Tin Tailings	QIN Fu-rong, ZHANG Shi-ying, XIA Yun-sheng, <i>et al.</i> (3963)
Responses of Different Degradation Stages of Alpine Wetland on Soil Microbial Community in the Yellow River Source Zone	LIN Chun-ying, LI Xi-lai, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (3971)
Effects of Straw Returning with Chemical Fertilizer on Soil Enzyme Activities and Microbial Community Structure in Rice-Rape Rotation	JIN Yu-ting, LI Xian-fan, CAI Ying, <i>et al.</i> (3985)
Shifts in Rhizosphere Bacterial Community Structure, Co-occurrence Network, and Function of <i>Miscanthus</i> Following Cadmium Exposure	CHEN Zhao-jin, LIN Li-an, LI Ying-jun, <i>et al.</i> (3997)
Investigation of Soil Fungal Communities and Functionalities within Karst Paddy Fields	ZHOU Jun-bo, JIN Zhen-jiang, XIAO Xiao-yi, <i>et al.</i> (4005)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cd and Pb in Tiered Soil Profiles from a Zinc Smelting Site	LIU Ling-qing, XIAO Xi-yuan, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i> (4015)
Influence of Different Soil Conditioner on the Transfer and Transformation of Cadmium and Phthalate Esters in Soil	WANG Can, ZHANG Yu-liang, HE Ming-jing, <i>et al.</i> (4024)
Immobilization Mechanism of Four Types of Amendments on Cu and Cd in Polluted Paddy Soil	DING Yuan, AO Shi-ying, CHEN Yi-hong, <i>et al.</i> (4037)
Foliar Application of L-Cysteine: Effects on the Concentration of Cd and Mineral Elements in Rice	ZHANG Ya-hui, WANG Chang-rong, LIU Yue-min, <i>et al.</i> (4045)
Effect of Cadmium Stress on Phytochelatins in <i>Amaranthus hypochondriacus</i> L. During Different Growth Periods	LIU Jia-xin, CHEN Wen-qing, YANG Li, <i>et al.</i> (4053)
Evolution of Material Metabolism in China's Pulp and Paper Industry	LIU Xin, YANG Tao, WU Hui-jun, <i>et al.</i> (4061)