ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第10期

Vol.39 No.10

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE) ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷 第 10 期
2018 年 10 月 15 日

目 次

我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值 …… 王鸣, 陈文泰, 陆思华, 邵敏(4393)
2015 年北京大气 VOCs 时空分布及反应活性特征 …… 张博韬, 安欣欣, 王琴, 闫贺, 刘保献, 张大伟(4400)
北京市建筑类涂料 VOCs 排放清单编制技术方法及应用 …… 邓子钰, 高美平, 王庆玮, 聂磊(4408)
基于实测的建筑类涂料挥发性有机物(VOCs)含量水平及组分特征 …… 高美平, 邓子钰, 聂磊, 邵霞, 安小栓(4414)
2014～2016 年京津冀沿山城市空气质量首要污染物特征分析 …… 王晓彦, 王帅, 朱莉莉, 许荣, 李健军(4422)
北京市大气环境 $PM_{2.5}$ 和 PM_1 及其碳质组分季节变化特征及来源分析 …… 樊啸辰, 郎建垒, 程水源, 王晓琦, 吕喆(4430)
南京春季北郊地区大气 $PM_{2.5}$ 中主要化学组分及碳同位素特征 …… 周一鸣, 韩珣, 王瑾瑾, 陈善莉, 沈潇雨, 章炎麟, 朱彬, 郭照冰(4439)
热脱附法快速分析大气细颗粒物中非极性有机物 …… 马英歌, 吴霞, 彭梦梦, 冯加良, 郁建珍, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 李莉(4446)
杭州市空气细颗粒物浓度与哮喘就诊人次的关系 …… 王安旭, 陈曦, 宋从波, 应颂敏, 李倩, 吴琳, 毛洪钧(4457)
基于远程通讯技术的混动公交车 SCR 系统运行及 NO_x 排放特征 …… 杨强, 胡磬遥,黄成, 陈昀, 刘佳栋, 李莉, 熊忠亮, 唐伟(4463)
基于环境风险排序的流域优先污染物筛选 …… 李奇锋, 吕永龙, 王佩, 张悦清(4472)
重庆远郊丰都雪玉洞流域大气无机氮湿沉降变化特征与来源分析 …… 段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 胡刘婵, 曾泽, 吕现福(4479)
黑龙江凉水国家级自然保护区大气氮沉降特征 …… 宋蕾, 田鹏, 张金波, 金光泽(4490)
脱甲河水系 N_2O 关键产生过程及氮素来源探讨 …… 赵强, 吕成文, 秦晓波, 吴红宝, 万运帆, 廖育林, 鲁艳红, 李健陵(4497)
生物炭添加对曝气人工湿地脱氮及氧化亚氮释放的影响 …… 王宁, 黄磊, 罗星, 梁岩, 王燕, 陈玉成(4505)
黑麦草对水体中镉-壬基酚复合污染的生理响应及修复 …… 史广宇, 李中义, 张路, 程媛媛, 陈宏伟, 施维林(4512)
城市黑臭水体的吸收特性分析 …… 丁潇蕾, 李云梅, 吕恒, 朱利, 温爽, 雷少华(4519)
岷江上游水体中 DOM 光谱特征的季节变化 …… 范诗雨,秦纪洪,刘堰杨,孙辉(4530)
防渗型生物滞留中试系统降雨径流水质与三维荧光特征 …… 林修咏, 王书敏, 李强, 谢云成(4539)
基于 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 的农业区地下河硝酸盐污染来源 …… 盛婷, 杨平恒, 谢国文, 洪爱花, 曹聪, 谢世友, 时伟宇(4547)
垃圾填埋场地下水溶解性有机物光谱特征 …… 彭莉, 虞敏达, 何小松, 刘思佳, 张鹏(4556)
锆负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为 …… 梁舒静, 林建伟, 詹艳慧, 汪振华, 李雅灵, 何思琪, 陈海洋, 唐凤霞, 李志强(4565)
基于紫外光谱分析的腐殖质混凝控制 …… 张北辰, 张晓蕾, 秦兰兰, 黄海鸥(4576)
AAO 工艺联合臭氧削减污水中微量有机污染物及遗传毒性 …… 李默, 汪震哲, 陈志强, 温沁雪(4584)
抗生素抗性基因在两级废水处理系统中的分布和去除 …… 李奥林, 陈吕军, 张衍, 代天娇, 田金平, 刘锐, 温东辉(4593)
磁性壳聚糖凝胶球固定厌氧铁氨氧化菌对废水氨氮去除的影响 …… 刘志文, 陈琛, 彭晓春, 谢武明, 黄镇扬, 韩庆吉(4601)
海藻糖强化厌氧氨氧化耦合反硝化工艺处理高盐废水的脱氮除碳效能 …… 杨振琳, 于德爽, 李津, 王晓霞, 冯莉(4612)
低温下 A^2/O-BAF 反硝化除磷脱氮特性 …… 黄剑明, 赵智超, 郑隆举, 邵兆伟, 安芳娇, 陈永志(4621)
O_3-BAC 深度处理石化废水厂尾水的特性及菌群结构分析 … 张超, 单明皓, 许丹宁, 古明哲, 代蓓蓓, 纪轩, 孙井梅(4628)
基于 MBR 不同种泥短程硝化启动的微生物群落结构分析 …… 吴鹏, 陈亚, 张婷, 沈耀良, 徐乐中(4636)
3 种不同工艺切换下活性污泥菌群结构及代谢产物对污泥沉降性能的影响 …… 温丹丹, 袁林江, 陈希, 王洋, 申童童, 刘小博(4644)
硫酸盐还原菌活性污泥胞外聚合物对环丙沙星的吸附机制 …… 张会群, 贾妍艳, 方荷婷, 阴琳婉, 吕慧(4653)
包埋活性污泥反硝化性能的快速提高及群落分析 …… 杨宏, 徐富, 孟琛, 苏姗, 袁星(4661)
中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析 …… 尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 黄彩红(4670)
典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价 …… 马宏宏, 余涛, 杨忠芳, 侯青叶, 曾庆良, 王锐(4684)
秸秆与化肥减量配施对菜地土壤温室气体排放的影响 …… 黄容, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 吕盛, 罗梅(4694)
不同肥料施用对设施菠菜地 NH_3 挥发和 N_2O 排放的影响 …… 山楠, 韩圣慧, 刘继培, 陈清, 袁玉玲, 王立刚, 李虎(4705)
施肥类型和水热变化对农田土壤氮素矿化及可溶性有机氮动态变化的影响 …… 田飞飞, 纪鸿飞, 王乐云, 郑西来, 辛佳, 能惠(4717)
长期不同施肥量对全程氨氧化细菌丰度的影响 …… 王梅, 王智慧, 石孝均, 蒋先军(4727)
典型绿洲不同土壤类型有机碳含量及其稳定碳同位素分布特征 …… 陈新, 贡璐, 李杨梅, 安申群, 赵晶晶(4735)
凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制 …… 陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 焦文涛(4744)
天然有机物活化过硫酸盐降解土壤有机污染物效果 …… 刘琼枝, 廖晓勇, 李尤, 龚雪刚, 曹红英, 罗俊鹏(4752)
水分管理和外源硒对水稻吸收累积铅的影响 …… 万亚男, 刘哲, Aboubacar Younoussa Camara, 余垚, 王琪, 李花粉(4759)
窖水中微生物降解污染物的关键细菌 …… 杨浩, 杨晓妮, 张国珍, 王宝山, 张翔, 李健(4766)
砷氧化菌对胡敏酸络合As(Ⅲ)的氧化作用 …… 李泽姣, 崔岩山, 尹乃毅, 蔡晓琳, 都慧丽, 王鹏飞(4778)
海域高温油田 1 株耐高温耐盐硫酸盐还原菌的筛选与生理特性及活性抑制 …… 杨春璐, 苑美玉, 史荣久, 闫鹏举, 赵峰, 韩斯琴, 张颖(4783)
1 株耐盐异养硝化-好氧反硝化菌 *Zobellella* sp. B307 的分离及脱氮特性 …… 白洁, 陈琳, 黄潇, 胡春辉, 赵阳国, 李岿然(4793)
1 株镰刀菌属 KY123915 的分离及其对 17β-雌二醇的降解特性 …… 吴蔓莉, 祝长成, 祁燕云, 时艺馨, 徐会宁, 杨瑾如(4802)
氟喹诺酮对垂直流人工湿地性能及微生物群落的影响 …… 李新慧, 郑权, 李静, 王晓慧, 海热提(4809)
林可霉素菌渣堆肥微生物群落多样性分析 …… 任省涛, 郭夏丽, 芦阿虔, 张倩倩, 郭笑盈, 王岩,王连忠, 张宝宝(4817)
DEP 对蚯蚓抗氧化酶系的影响及 DNA 损伤 …… 平令文, 李现旭, 张翠, 宋佩佩, 王金花, 朱鲁生, 王军(4825)
生活垃圾焚烧飞灰矿物学特性及重金属分布 …… 李建陶, 曾鸣(4834)
《环境科学》征订启事(4429) 《环境科学》征稿简则(4471) 信息(4529, 4777, 4816)

凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制

陈展祥[1,2], 陈传胜[1], 陈卫平[2], 焦文涛[2*]

(1. 中南林业科技大学环境科学与工程学院, 长沙 410004; 2. 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 采用室内盆栽实验和吸附平衡实验, 研究了凹凸棒石及其改性材料对土壤镉移动性和生菜吸收镉的影响, 并通过 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)以及 X 射线光电子能谱(XPS)探讨了其机制. 结果表明, 凹凸棒石及其改性材料均可显著降低生菜体内的 Cd 含量, 改性材料作用优于未改性材料, 分别使生菜地上部分 Cd 含量最大降低 41.0% 和 56.5%. 凹凸棒石及其改性材料在投加量为 1% 时均可显著降低土壤 $CaCl_2$ 提取态 Cd 含量, 最大降低幅度分别为 34.2% 和 34.3%. 凹凸棒石改性后对镉的饱和吸附容量明显提高. 凹凸棒石主要是通过表面的硅羟基与 Cd^{2+} 发生配位反应形成络合物来固定土壤镉, 而改性凹凸棒石材料能够通过其表面的硅羟基和羧基与 Cd^{2+} 发生配位反应形成络合物, 从而降低 Cd^{2+} 在土壤中的移动性, 进而达到钝化修复 Cd 污染土壤的效果. 因此凹凸棒石及其改性材料均可被用于镉污染农田土壤修复, 但机制不同.

关键词: 凹凸棒石; 土壤; 钝化修复; 络合吸附; 硅羟基; 羧基

中图分类号: X53 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2018)10-4744-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201801283

Effect and Mechanism of Attapulgite and Its Modified Materials on Bioavailability of Cadmium in Soil

CHEN Zhan-xiang[1,2], CHEN Chuan-sheng[1], CHEN Wei-ping[2], JIAO Wen-tao[2*]

(1. College of Environmental Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The effect of attapulgite (magnesium aluminium phyllosilicate) and its modified materials on the extractability of soil Cd and the accumulation of Cd in lettuce (*Lactuca sativa*) were investigated using a pot-culture experiment, and the immobilization mechanism of attapulgite and its modified materials was explored through X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that attapulgite and its modified materials could significantly reduce the Cd concentration in *Lactuca sativa*, with maximum reductions of 41.0% and 56.5%, respectively, and attapulgite modified materials treatments appeared more efficient than attapulgite treatments in reducing Cd uptake of *Lactuca sativa*. The saturated adsorption capacity for the adsorption of Cd^{2+} on attapulgite rose distinctly after being modified. Attapulgite and its modified materials could significantly reduce Cd content in soil $CaCl_2$ extract at the dosage of 1%, with the maximum reduction rates of 34.2% and 34.3%, respectively. The attapulgite formed a complex to immobilize Cd mainly through the surface silanol and Cd^{2+} complexation reaction, while the modified attapulgite formed a complex mainly through the complexation of Cd^{2+} with carboxyl groups which existed in addition to the complexation with surface hydroxyl, thus reducing the mobility of Cd^{2+} and achieving remediation of Cd-contaminated soil. In summary, attapulgite and its modified materials can both be used for remediation of Cd-contaminated soil, and the mechanisms for this function were found to be different.

Key words: attapulgite; soil; passivation remediation; complexation adsorption; silanol group; carboxyl group

近年来, 随着工农业的高速发展, 越来越多的重金属污染物进入土壤中[1,2]. 2014 年, 据环境保护部和国土资源部发布的《全国土壤污染状况调查公报》, 重金属污染物为土壤的主要污染物, 尤其是重金属镉点超标率达 7.0%[3].

至今为止, 国内外已有大量针对土壤重金属污染修复技术的研究[4,5], 其中原位化学固定化技术因其实施简便、收效较快、投入较低和环境友好等优势而受到广泛的研究和应用[6~8]. 原位化学固定化修复技术的关键在于选择合适的钝化剂, 目前常用的钝化剂主要有碱性材料、黏土矿物和有机物料

收稿日期: 2018-01-31; **修订日期**: 2018-03-23

基金项目: 中国科学院盱眙凹土中心项目(201506); 中国科学院知识创新工程重点部署项目(ZDRW-2016-5-5)

作者简介: 陈展祥(1991~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向土壤重金属污染修复技术, E-mail: chenzhanxiang@163.com

* 通信作者, E-mail: wtjiao@rcees.ac.cn

等[9]. 天然黏土矿物因其品种丰富、储量大易获得、价格低廉、环境友好等优点而受到越来越多的关注[10]. 凹凸棒石黏土是一种层链状结构的含水富镁铝硅酸盐黏土矿物, 因其具有较大比表面积以及较高的孔隙率而具有极强的离子交换和吸附能力[11, 12], 因此被广泛应用于水体和土壤中的重金属污染治理. 然而天然的凹凸棒石吸附污染物的选择性及其产物的稳定性均不够强[13]. 针对如何克服天然凹凸棒石这些缺陷, 国内外进行了很多改性研究, 利用有机改性剂就是一种有效改性方法[14], 譬如采用硅烷偶联剂和聚丙烯酰胺. Liang 等[13]采用了硅烷偶联剂进行改性, 把巯基和氨基嫁接在凹凸棒石上, 使其与重金属离子形成了络合沉淀物, 改性后凹凸棒石对 Cd^{2+} 的最大吸附量分别由 9.20 $mg\cdot g^{-1}$增加到 27.4 $mg\cdot g^{-1}$和 21.8 $mg\cdot g^{-1}$. 但是, 这些改性材料具有二次污染风险且价格较高, 并不利于实际应用中推广. 因此, 寻求高效且绿色、廉价的有机改性剂是促进有机改性凹凸棒石针对重金属污染的治理走向实际应用的关键. 生化黄腐酸含有羧基和酚羟基等多个结合位点, 能与重金属离子进行多种作用模式的络合[15], 且具有绿色、环保、有机的特性.

为此, 本研究采用生化黄腐酸为改性材料对凹凸棒石进行改性, 制备出生化黄腐酸凹凸棒石复合材料(BFA/APT), 通过室内盆栽实验和吸附平衡实验, 分析了凹凸棒石及其改性材料对镉污染土壤的钝化修复效果, 并通过 X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱以及 X 射线光电子能谱表征实验, 探讨了凹凸棒石及其改性材料钝化修复重金属污染土壤的机制, 以期为凹凸棒石及其改性材料用于重金属镉污染土壤的钝化修复提供科学依据.

1　材料与方法

1.1　盆栽实验

供试土壤采自湖南株洲市攸县, 土壤类型为红壤, 取 0 ~ 20 cm 土, 风干, 过 1 cm 筛, 备用. 土壤的基本理化性质: pH 值 6.22, 阳离子交换量 15.6 $cmol\cdot kg^{-1}$, 有机质含量 4.52 $g\cdot kg^{-1}$, 碱解氮 0.48 $g\cdot kg^{-1}$、有效磷 9.74 $mg\cdot kg^{-1}$、速效钾 80.7 $mg\cdot kg^{-1}$、Cd 全量 1.97 $mg\cdot kg^{-1}$. 供试凹凸棒石购自江苏盱眙欧佰特公司, 其化学组成为 63.2% SiO_2、12.5% Al_2O_3、8.90% MgO、6.86% Fe_2O_3、3.86% CaO、1.90% K_2O、0.15% Na_2O. 供试生化黄腐酸购自上海伊卡生物技术有限公司, 其化学组成为 54.8% C、2.31% H、41.1% O、0.66% N、1.09% S. 改性凹凸棒石复合材料制备方法: 在水溶液中高速搅拌的条件下, 加入质量比为 10∶1的凹凸棒石和生化黄腐酸, 搅拌 12 h 后将悬浊液转移至布氏漏斗中, 抽滤, 采用去离子水反复冲洗 4 ~ 5 次, 滤饼恒温 70℃ 干燥. 凹凸棒石的 pH 为 8.67, 改性凹凸棒石材料的 pH 为 8.03. 供试植物为意大利全年耐抽苔生菜(*Lactuca sativa* L.), 种子购于北京京研盛丰种苗研究所.

除对照组(CK), 实验设置 4 个处理水平, 分别为(以下均为质量分数): ① A-0.2%(0.2% 凹凸棒石), B-0.2%(0.2% 改性凹凸棒石); ② A-0.4%(0.4% 凹凸棒石), B-0.4%(0.4% 改性凹凸棒石); ③ A-0.8%(0.8% 凹凸棒石), B-0.8%(0.8% 改性凹凸棒石); ④ A-1%(1% 凹凸棒石), B-1%(1% 改性凹凸棒石). 每个处理设 3 次重复. 将钝化材料与供试土壤混匀后装入塑料盆(直径 17 cm, 高 14 cm), 每盆装土 2.0 kg, 同时施入尿素(N 100 $mg\cdot kg^{-1}$)和磷酸氢二钾(P 50 $mg\cdot kg^{-1}$, K 100 $mg\cdot kg^{-1}$)作为底肥, 平衡 7 d 后即可移栽幼苗. 生菜种子在恒温培养箱培养 7 d 后将幼苗移栽, 每盆留苗 3 株, 整个生长期均用去离子水浇灌, 控制盆中含水率约为田间持水量的 65% 左右. 生菜生长 70 d 后收获地上部分.

植物样品经自来水洗净, 再用去离子水清洗后于 105℃ 下杀青 30 min, 60℃ 烘干至恒重, 粉碎后采用 HNO_3-$HClO_4$ 法消解[16]. 土壤样品中重金属全量采用 HCl-HNO_3-HF-$HClO_4$ 法消解[16]; 土壤 pH 采用电位法(土水质量比 1∶2.5, Sartorius PB-10), 土壤可提取态重金属分析采用 0.1 $mg\cdot L^{-1}$ $CaCl_2$ 法浸提[17]. 待测液中的重金属含量均采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Plasma Quad 3)测定.

1.2　吸附实验

称取 0.1 g 过 100 目筛的凹凸棒石及其改性材料置于 50 mL 聚乙烯离心管中, 加入 20 mL 一系列浓度的 $CdCl_2$ 溶液, 其中背景电解质为 0.01 $mol\cdot L^{-1}$的 NaCl 溶液, Cd^{2+} 浓度为 5 ~ 50 $mg\cdot L^{-1}$. 用 0.01 $mol\cdot L^{-1}$ HCl 和 0.01 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH 调节 pH 至 5.5 后在 25℃ 下于 160 $r\cdot min^{-1}$的恒温振荡机上振荡 24 h, 静置一段时间后以4 000 $r\cdot min^{-1}$高速离心 10 min, 上清液通过 0.45 μm 的微孔滤膜过滤, 测定上清液 Cd^{2+} 浓度, 计算吸附量. 待测液中的重金属含量均采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES, OPTIMA 2000)测定. 常用的等温吸附

曲线是 Langmuir 方程和 Freundlich 方程，Langmuir 方程：

$$Q_e = Q_m b c_e / (1 + b c_e)$$

式中，Q_e 为平衡吸附量($mg \cdot g^{-1}$)，Q_m 为最大吸附量($mg \cdot g^{-1}$)，c_e 为平衡后溶液浓度($mg \cdot L^{-1}$)，b 为 Langmuir 方程常数.

Freundlich 方程：

$$Q_e = K_f c_e^{\ n}$$

式中，Q_e 为平衡吸附量($mg \cdot g^{-1}$)，c_e 为平衡后溶液浓度($mg \cdot L^{-1}$)，K_f 和 n 为 Freundlich 方程常数.

1.3 表征分析

X 射线衍射仪(X'Pert PRO MPD，PANalytical)确定晶型结构，采用 CuKα (λ = 1.542Å，即0.154 2 nm)辐射，扫描速度8(°)·min^{-1}，扫描范围为 3° ~ 80°，管电压 40 kV，管电流 40 mA. 傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 8700，Thermo Fisher Scientific)分析表面官能团变化，溴化钾压片，扫描范围4 000 ~ 400 cm^{-1}，扫描 32 次累加. X 射线光电子能谱仪(ESCALAB 250Xi，Thermo Fisher Scientific)分析吸附后样品表面的特定元素的状态，测试条件：Al 靶(1 486.6 eV)，X 光枪工作在 15 kV × 10 mA 功率下，分析室本底真空 2×10^{-7} Pa；样品荷电效应引起的结合能的偏差通过将污染碳的 C1s 谱标定在 284.5 eV 进行校准，对镉元素的精细谱进行非线性多峰高斯曲线拟合.

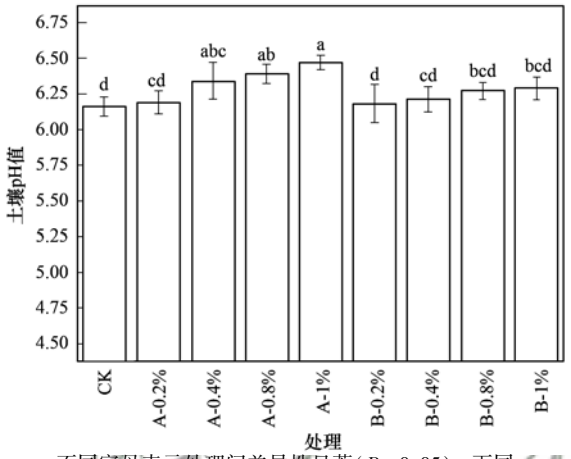
1.4 数据处理

实验数据采用 Excel 2013 处理，SPSS 19.0 进行统计分析(差异显著水平为 $P < 0.05$)，吸附表征实验数据采用 Origin 8.5、Jade 6.5、Omnic 8.0、Avantage 4.5 软件进行处理.

2 结果与讨论

2.1 凹凸棒石及其改性材料对土壤 pH 值的影响

土壤 pH 值与土壤中重金属的赋存状态、吸附解吸、迁移转化以及生物有效性密切相关，是影响重金属污染修复效果的一个重要因素[17]. 不同处理对土壤 pH 值的影响见图 1. 从中可知，在镉污染土壤中添加两种材料均可提高土壤 pH 值，分别平均升高 0.19、0.07 个单位. 在凹凸棒石处理中，随着投加量增加土壤 pH 值逐渐升高，高投加量处理能够显著提高土壤 pH 值，最大比对照组增加 0.31 个单位. 改性凹凸棒石材料与对照组相比均提高了 pH 值但不显著. 凹凸棒石比改性凹凸棒石材料更能提高土壤 pH 值，这可能因为凹凸棒石材料自身呈碱性且含有羟基等基团[18]，能够通过吸附作用降低土壤中交换性氢离子，从而提高土壤 pH 值；而改性材料中的羧基基团具有弱酸性，能够中和土壤中的碱性物质，在缓冲作用下提升 pH 值并不显著. 凹凸棒石中土壤 pH 值与土壤 $CaCl_2$ 提取态 Cd 含量存在显著的正相关关系，相关系数 R^2 为0.884 6. 以上结果表明，通过提高 pH 值而降低土壤中镉活性是凹凸棒石材料阻滞生菜吸收土壤镉的机制之一，但对于其改性材料并不是主要途径.



不同字母表示处理间差异性显著($P < 0.05$)，下同

图 1 不同处理土壤中 pH 值变化

Fig. 1 Soil pH change after different treatments

2.2 凹凸棒石及其改性材料对土壤有效态 Cd 含量的影响

0.1 $mol \cdot L^{-1}$ $CaCl_2$ 主要提取土壤中水溶态以及部分交换态的重金属，能很好地反映土壤重金属的有效态水平[19]. 图 2 描述了不同处理对镉污染土壤 $CaCl_2$ 提取态 Cd 含量的影响. 从中可知，凹凸棒石和改性凹凸棒石材料处理均能够降低土壤 $CaCl_2$ 提取态 Cd 含量，且随着投加量的增加效果越好. 在凹凸棒石处理中，与对照组相比，除了添加量在 0.2% 以外，均能显著降低土壤重金属 $CaCl_2$ 提取态 Cd 含量，最大可比对照组降低 34.2%. 改性凹凸棒石最大使 $CaCl_2$ 提取态 Cd 含量降低 34.3%. 原位化学固定化修复技术中使用的钝化剂，主要通过与重金属发生吸附、络合及共沉淀等作用改变土壤中重金属的赋存形态[4]，从而降低重金属的活性组分，以达到减少植物对重金属的吸收的目的. 由实验结果可知，凹凸棒石及其改性材料均能够降低土壤镉的迁移性，从而减少植物对重金属 Cd 的吸收，但其差异不大，相关机制有待进一步研究.

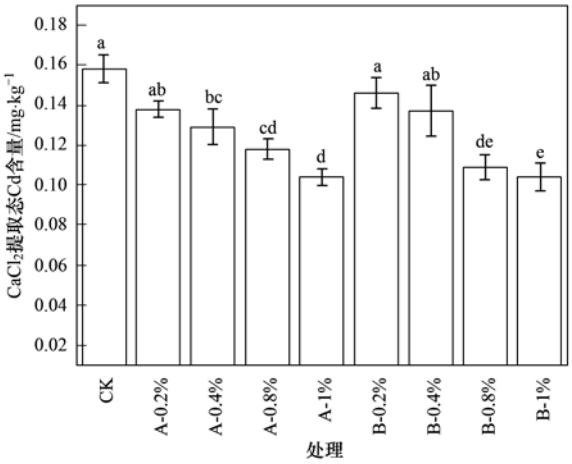


图 2　不同处理土壤中可提取 Cd 的含量

Fig. 2　Soil extractable Cd concentrations after different treatments

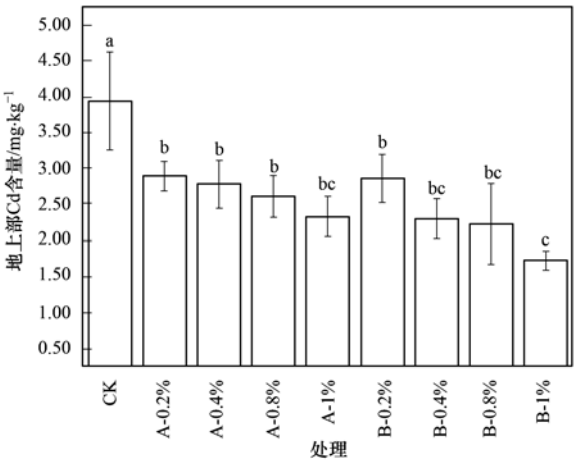


图 3　不同钝化材料处理对生菜地上部 Cd 含量的影响

Fig. 3　Effects of different passivation material treatments on Cd concentrations in lettuce shoots

2.3　凹凸棒石及其改性材料对生菜 Cd 含量的影响

不同处理对生菜地上部中 Cd 含量的影响见图 3. 从中可知，与对照组相比，添加凹凸棒石和改性凹凸棒石均可降低生菜对镉的吸收，且都达到了显著水平（$P < 0.05$），平均分别可达 32.7% 和 42.2%. 随着两种材料添加量的增加，生菜地上部中 Cd 含量呈下降趋势，其中添加凹凸棒石最大可比对照组降低 41.0%，添加改性材料最大降幅可达 56.5%；但两种材料 4 组处理之间无显著性差异，即在实验设计的添加量范围内，两种添加材料的添加量未对其钝化效果产生显著影响. 凹凸棒石的基本结构单元交错排列，具有较大的比表面积以及较多的吸附位点，具有较高的吸附容量和较强的离子交换能力，可以通过吸附作用固定重金属，从而降低其生物有效性. 范迪富等[20]和廖启林等[21]的研究显示凹凸棒石可以有效降低植物中 Cd 含量，本研究与之一致. 凹凸棒石及其改性材料对生菜 Cd 吸收的阻滞效果显著，这可能是由于两种材料可通过络合土壤重金属、提高土壤 pH 等作用达到其抑制效果. 改性凹凸棒石抑制生菜吸收 Cd 的总体效果优于凹凸棒石，这主要可能是因为改性凹凸棒石通过生化黄腐酸改性增加了结合位点，提高了其对重金属的固定能力[15].

2.4　凹凸棒石及其改性材料对生菜生长的影响

不同处理对生菜地上部的干重影响见图 4. 从中可知，两种材料 4 个不同水平的处理均可增加生菜地上部干重，表明其可促进作物生长. 其中处理 A-0.8%、B-0.4%、B-0.8% 的生菜地上部干重显著高于对照，说明在镉污染土壤中添加凹凸棒石和改性凹土棒石可以增加生菜地上部干重，最大分别可达 30.1% 和 33.5%. 有研究表明凹凸棒石能有效地吸附土壤中对农作物生长有利的营养元素，保持并调节土壤肥力从而促进植物生长[22]. 由此可见，凹凸棒石与凹凸棒石复合材料处理可以促进作物的生长，这可能主要是由于凹凸棒石及其改性材料中有多种微量元素所致. 通过 X 射线荧光光谱分析凹凸棒石材料中富含钙镁等微量元素，可有效调节作物生长. 另有研究显示，硅酸盐钝化剂具有补充硅源、促进作物增产的显著效果[23]，这也可能是凹凸棒石及其改性材料促进植物生长的原因. 因此，在镉污染的土壤中，凹凸棒石和凹凸棒石改性材料不但可通过钝化重金属从而降低植物毒性，而且由于其富含微量元素而促进植物生长.

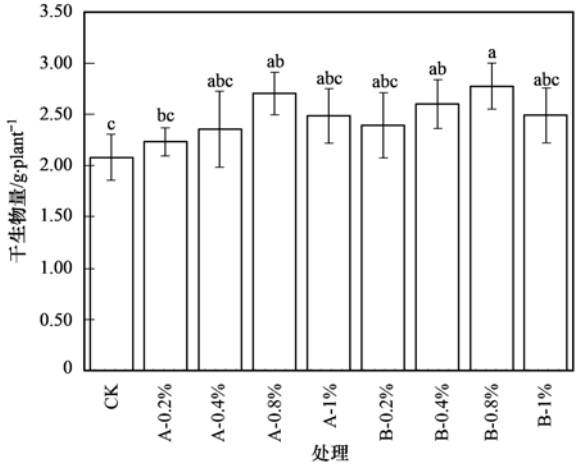


图 4　不同处理对生菜的生长的影响

Fig. 4　Effect of different treatments on lettuce growth

2.5　凹凸棒石及其改性材料对 Cd 的吸附性能

通过盆栽实验研究，改性材料相比于凹凸棒石更能降低生菜对 Cd 的吸收，为了进一步研究其机

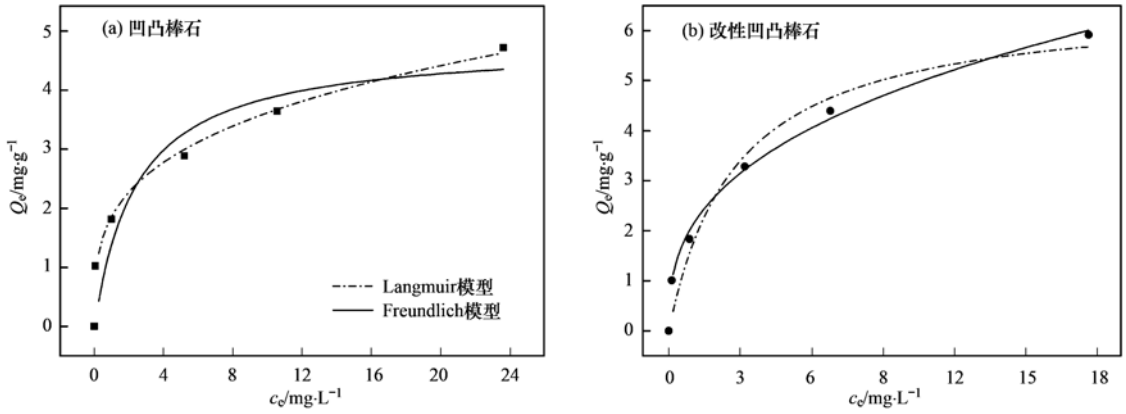


图 5 凹凸棒石及其改性材料对 Cd 的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherm of Cd adsorption on attapulgite and BFA/APT

制，通过等温吸附平衡实验研究了 2 种材料的吸附性能. 图 5 是凹凸棒石及其改性材料的吸附等温线，两种材料的吸附等温线都属于常见的“L”型等温线，说明吸附 Cd^{2+} 不是以物理吸附为主，更多的是发生了较强的化学吸附[24].

凹凸棒石和改性凹凸棒石吸附等温线的拟合结果参数见表 1. 有研究者认为[25]，Langmuir 模型主要用于描述单分子层吸附，Freundlich 模型则假设吸附是发生在非均匀表面多分子层吸附. 由表 1 可知，凹凸棒石及其改性材料 Freundlich 方程拟合结果要优于 Langmuir 方程，表明 Freundlich 模型更好地描述了 Cd 在两种材料上的吸附. 通过 Langmuir 方程可以得出凹凸棒石及其改性材料在实验条件下对 Cd 的最大吸附量分别是 4.79 mg·g^{-1} 和 6.58 mg·g^{-1}. 改性材料吸附 Cd 的 K_f 和 n 均要高于凹凸棒石，说明通过改性可提高凹凸棒石对 Cd 的吸附固定能力，有更多的结合点位和 Cd 形成表面配合物. 但是在盆栽实验中，添加改性材料的土壤有效态 Cd 含量并没有显著低于凹凸棒石，造成此差异的原因可能有两点. 第一，水溶液与土壤条件下理化环境差异大，土壤中钝化剂与 Cd 的接触面积没有水溶液中大，导致改性材料性能未能充分发挥[26]；第二，土壤中共存离子复杂，改性材料可能与其他离子发生络合作用，从而降低了对 Cd 的吸附固定. 因此需要进一步研究两种材料钝化 Cd 的分子机制.

表 1 凹凸棒石及其改性材料吸附 Cd 的等温线拟合参数

Table 1 Isotherm parameters for Cd adsorption on attapulgite and BFA/APT

钝化材料	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	Q_m/mg·g^{-1}	b/L·mg^{-1}	R^2	K_f/L·mg^{-1}	n	R^2
凹凸棒石	4.79 ± 0.41	0.41 ± 0.24	0.925 3	1.87 ± 0.09	0.28 ± 0.02	0.991 1
改性凹凸棒石	6.58 ± 0.80	0.36 ± 0.14	0.933 1	2.11 ± 0.09	0.36 ± 0.02	0.994 4

2.6 凹凸棒石及其改性材料与 Cd 的作用机制研究

为了进一步探究凹凸棒石及其改性材料吸附固定 Cd 的分子机制，分别采用 XRD、FTIR 和 XPS 分析对凹凸棒石和改性凹凸棒石及其吸附 Cd 产物进行了表征.

2.6.1 X 射线衍射分析

XRD 谱图如图 6 所示，所有谱线均可以检出凹凸棒石[$Mg_5(Si,Al)_8O_{20}(OH)_2 \cdot 8H_2O$，JCPDS card No. 31-0783]；其中 $2\theta = 8.34°$ 处的衍射峰为凹凸棒石(110)晶面特征衍射峰[27]，$2\theta = 26.61°$ 和 $2\theta = 30.98°$ 处衍射峰的出现说明凹凸棒石黏土中伴生有石英和碳酸盐杂质[28]. 凹凸棒石和改性凹凸棒石材料吸附 Cd 后(110)晶面特征衍射峰分别为 $2\theta = 8.30°$ 和 $2\theta = 8.33°$ 位置及强度均没有明显变化，说明吸附 Cd 后没有对凹凸棒石晶体结构造成破坏[29]，同时也没有 $CdCO_3$、$CdSiO_3$ 等沉淀新物相生成，吸附过程主要发生在凹凸棒石和改性凹凸棒石材料表面[13]. XRD 分析说明凹凸棒石和改性材料主要通过官能团与 Cd^{2+} 形成络合沉淀作用，化学沉淀作用并不明显.

2.6.2 红外光谱分析

采用 FTIR 分析对凹凸棒石和改性凹凸棒石及其吸附 Cd 产物的功能官能团进行表征，结果见图 7. 从中可见，凹凸棒石吸附 Cd 后，凹凸棒石的主要吸收峰位置没有发生变化，在3 423 cm^{-1}位置处的结构水—OH 的伸缩振动峰、1 631 cm^{-1}位置

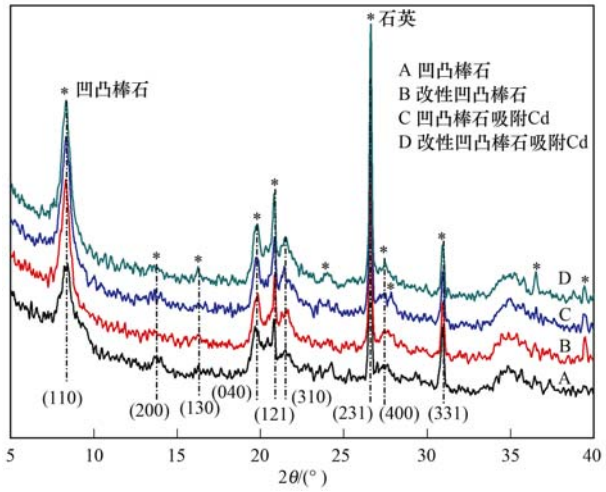


图 6　凹凸棒石和改性凹凸棒石及其吸附 Cd 后的 XRD 图谱

Fig. 6　XRD patterns for attapulgite, BFA/APT, and adsorption products

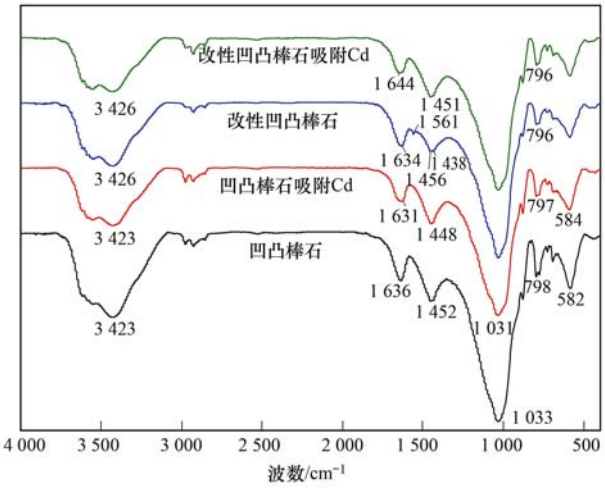


图 7　凹凸棒石和改性材料及其吸附 Cd 后的 FTIR 图谱

Fig. 7　FTIR spectra of attapulgite, BFA/APT, and adsorption products

处沸石水 H—O—H 的弯曲振动峰以及1 031 cm^{-1}位置处 Si—OH 伸缩振动吸收峰的强度都明显变弱. 这表明凹凸棒石中水分发生了变化[30]和硅羟基与 Cd 发生了配合作用[31]. 改性材料在吸附 Cd 后, 在3 426 cm^{-1}处的—OH 振动峰和1 031 cm^{-1}处的 Si—OH 伸缩振动峰强度减弱. 在1 561 cm^{-1}附近的吸收峰, 对应于—COO^-中C═O的伸缩振动, 在吸附 Cd 后吸收峰几乎消失. 改性材料吸附 Cd 前后红外光谱图的变化表明, 在改性凹凸棒石材料吸附 Cd 过程中羟基和羧基都起了一定作用[24, 32]. 改性材料主要通过生化黄腐酸改性使其增加了大量的羧基官能团, 羧基与重金属产生了配合作用.

2.6.3　X 射线光电子能谱分析

采用XPS分析对凹凸棒石及其改性材料吸附 Cd 后的表面化学特性进行了表征. 由图 8(a)可知, 凹凸棒石吸附 Cd 后的材料样品中 Cd $3d_{5/2}$结合能为 406.41 eV, 与 Cd^{2+}交换蒙脱石的 Cd $3d_{5/2}$结合能相近[33], 这表明凹凸棒石主要通过表面硅羟基和镉通过静电引力发生表面络合[29, 34], 与红外光谱结果一致. 如图 8(b)所示改性凹凸棒石吸附 Cd 后有两种不同 Cd $3d$ 结合能. 改性材料吸附产物中 Cd $3d_{5/2}$结合能 406.34 eV 与凹凸棒石吸附产物相似, 说明还有部分硅羟基与 Cd^{2+}发生表面络合. 样品中 Cd $3d_{5/2}$的结合能为 405.74 eV, 这是 Cd^{2+}与羧基形成的配位体[35].

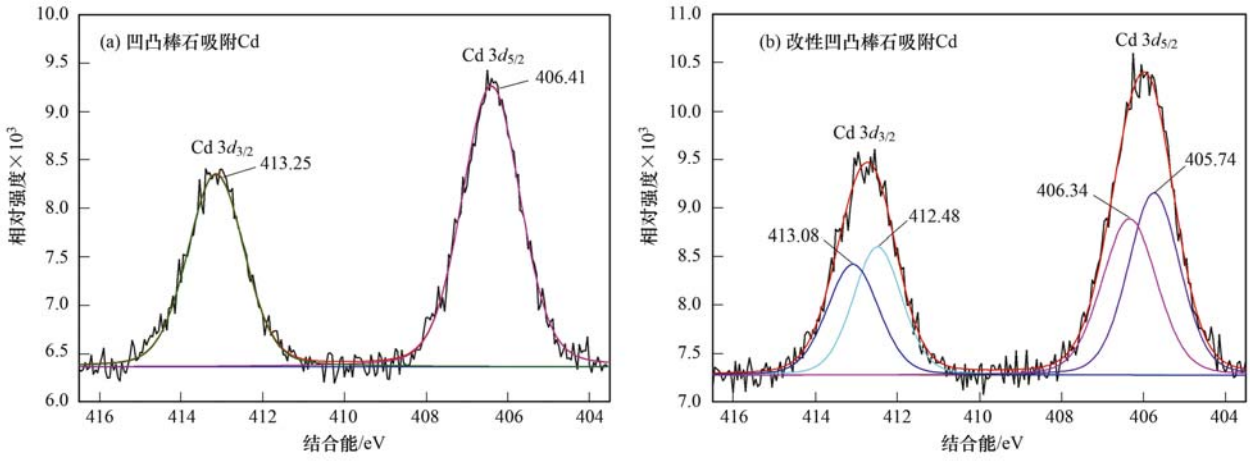


图 8　凹凸棒石及其改性材料吸附 Cd 后的 XPS 图谱

Fig. 8　XPS spectra of attapulgite, BFA/APT, and adsorption products

3 结论

(1)凹凸棒石和改性凹凸棒石材料不同添加量均可显著降低生菜体内 Cd 含量,改性凹凸棒石处理抑制生菜吸收 Cd 的效果要优于凹凸棒石,最大分别可使生菜地上部分 Cd 含量降低 41.0% 和 56.5%;此外,不同处理均能够显著增加生菜的生物量,在投加量为 0.8% 时,生菜地上部干重的增加分别可达 30.1% 和 33.5%.

(2)凹凸棒石及其改性材料均能够显著降低土壤重金属有效态 Cd 含量,投加量为 1% 时,分别最大可降低土壤 $CaCl_2$ 提取态 Cd 含量 34.2% 和 34.3%;凹凸棒石和改性凹凸棒石材料均可提高土壤 pH 值,分别平均升高 0.19、0.07 个单位.

(3)改性凹凸棒石对 Cd 的饱和吸附量相比于凹凸棒石明显提高. 凹凸棒石主要通过其表面羟基与 Cd^{2+} 发生配位反应;改性凹凸棒石则是通过其表面的羧基和羟基与 Cd^{2+} 发生配位反应.

参考文献:

[1] Wei B G, Yang L S. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China [J]. Microchemical Journal, 2010, **94**(2): 99-107.

[2] Li X Y, Liu L J, Wang Y G, *et al*. Heavy metal contamination of urban soil in an old industrial city (Shenyang) in Northeast China[J]. Geoderma, 2013, **192**: 50-58.

[3] 王玉军, 刘存, 周东美, 等. 客观地看待我国耕地土壤环境质量的现状——关于《全国土壤污染状况调查公报》中有关问题的讨论和建议[J]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(8): 1465-1473.
Wang Y J, Liu C, Zhou D M, *et al*. A critical view on the status quo of the farmland soil environmental quality in China: discussion and suggestion of relevant issues on *Report on the national general survey of soil contamination*[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, **33**(8): 1465-1473.

[4] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, *et al*. Remediation of heavy metal (loid) s contaminated soils-to mobilize or to immobilize? [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **266**: 141-166.

[5] Khalid S, Shahid M, Niazi N K, *et al*. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, **182**: 247-268.

[6] 汤帆, 胡红青, 苏小娟, 等. 磷矿粉和腐熟水稻秸秆对土壤铅污染的钝化[J]. 环境科学, 2015, **36**(8): 3062-3067.
Tang F, Hu H Q, Su X J, *et al*. Effects of phosphate rock and decomposed rice straw application on lead immobilization in a contaminated soil[J]. Environmental Science, 2015, **36**(8): 3062-3067.

[7] 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 等. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(1): 309-313.
Wu L S, Zeng D M, Mo X R, *et al*. Immobilization impact of different fixatives on heavy metals contaminated soil [J]. Environmental Science, 2015, **36**(1): 309-313.

[8] 杨兰, 李冰, 王昌全, 等. 改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应[J]. 环境科学, 2016, **37**(9): 3562-3574.
Yang L, Li B, Wang C Q, *et al*. Effect of modified biochars on soil cadmium stabilization in paddy soil suffered from original or exogenous contamination[J]. Environmental Science, 2016, **37**(9): 3562-3574.

[9] 陶雪, 杨琥, 季荣, 等. 固定剂及其在重金属污染土壤修复中的应用[J]. 土壤, 2016, **48**(1): 1-11.
Tao X, Yang H, Ji R, *et al*. Stabilizers and their applications in remediation of heavy metal-contaminated soil[J]. Soils, 2016, **48**(1): 1-11.

[10] Uddin M K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **308**: 438-462.

[11] Álvarez-Ayuso E, García-Sánchez A. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils [J]. Environmental Pollution, 2003, **125**(3): 337-344.

[12] García-Romero E, Suárez M. Sepiolite-palygorskite: textural study and genetic considerations [J]. Applied Clay Science, 2013, **86**: 129-144.

[13] Liang X F, Han J, Xu Y M, *et al*. Sorption of Cd^{2+} on mercapto and amino functionalized palygorskite [J]. Applied Surface Science, 2014, **322**: 194-201.

[14] Celis R, Hermosín M C, Cornejo J. Heavy metal adsorption by functionalized clays[J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(21): 4593-4599.

[15] 郑红磊, 巩冠群, 李亚军, 等. 黄腐酸法处理重金属离子的作用机理研究[J]. 煤炭技术, 2015, **34**(2): 314-315.
Zheng H L, Gong G Q, Li Y J, *et al*. Analysis on functional mechanism of heavy metal ions treatment with fulvic acids[J]. Coal Technology, 2015, **34**(2): 314-315.

[16] 王美娥, 彭驰, 陈卫平. 水稻品种及典型土壤改良措施对稻米吸收镉的影响[J]. 环境科学, 2015, **36**(11): 4283-4290.
Wang M E, Peng C, Chen W P. Effects of rice cultivar and typical soil improvement measures on the uptake of Cd in rice grains[J]. Environmental Science, 2015, **36**(11): 4283-4290.

[17] 肖振林, 王果, 黄瑞卿, 等. 酸性土壤中有效态镉提取方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(2): 795-800.
Xiao Z L, Wang G, Huang R Q, *et al*. Extraction method for available cadmium in acid soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, **27**(2): 795-800.

[18] Wang W J, Chen H, Wang A Q. Adsorption characteristics of Cd (Ⅱ) from aqueous solution onto activated palygorskite [J]. Separation and Purification Technology, 2007, **55**(2): 157-164.

[19] 颜世红, 吴春发, 胡友彪, 等. 典型土壤中有效态镉 $CaCl_2$ 提取条件优化研究[J]. 中国农学通报, 2013, **29**(9): 99-104.
Yan S H, Wu C F, Hu Y B, *et al*. Optimization of $CaCl_2$ extraction of available cadmium in typical soils [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2013, **29**(9): 99-104.

[20] 范迪富, 黄顺生, 廖启林, 等. 不同量剂凹凸棒石粘土对镉污染菜地的修复实验[J]. 江苏地质, 2007, **31**(4): 323-328.

Fan D F, Huang S S, Liao Q L, *et al*. Restoring experiment on Cadmium polluted vegetable lands with attapulgite of varied dose [J]. Jiangsu Geology, 2007, **31**(4): 323-328.

[21] 廖启林, 刘聪, 朱伯万, 等. 凹凸棒石调控 Cd 污染土壤的作用及其效果[J]. 中国地质, 2014, **41**(5): 1693-1704.
Liao Q L, Liu C, Zhu B W, *et al*. The role and effect of applying attapulgite to controlling Cd-contaminated soil [J]. Geology in China, 2014, **41**(5): 1693-1704.

[22] 刘左军, 陈正宏, 袁惠君, 等. 凹凸棒石粘土对土壤团粒结构及小麦生长的影响[J]. 土壤通报, 2010, **41**(1): 142-144.
Liu Z J, Chen Z H, Yuan H J, *et al*. Effects of attapulgite clay on soil aggregate and wheat growth[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2010, **41**(1): 142-144.

[23] 武成辉, 李亮, 雷畅, 等. 硅酸盐钝化剂在土壤重金属污染修复中的研究与应用[J]. 土壤, 2017, **49**(3): 446-452.
Wu C H, Li L, Lei C, *et al*. Research and application of silicate passivation agent in remediation of heavy metal-contaminated Soil: a review[J]. Soils, 2017, **49**(3): 446-452.

[24] Wang X H, Zheng Y A, Wang A Q. Fast removal of copper ions from aqueous solution by chitosan-*g*-poly (acrylic acid)/attapulgite composites [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **168**(2-3): 970-977.

[25] Foo K Y, Hameed B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **156**(1): 2-10.

[26] 王林, 徐应明, 梁学峰, 等. 新型杂化材料钝化修复镉铅复合污染土壤的效应与机制研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(2): 581-588.
Wang L, Xu Y M, Liang X F, *et al*. Effect and mechanism of immobilization of cadmium and lead compound contiminated soil using new hybrid material[J]. Environmental Science, 2011, **32**(2): 581-588.

[27] Liang X F, Han J, Xu Y M, *et al*. In situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite[J]. Geoderma, 2014, **235-236**: 9-18.

[28] Liu H B, Chen T H, Chang D Y, *et al*. The difference of thermal stability between Fe-substituted palygorskite and Al-rich palygorskite[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, **111**(1): 409-415.

[29] Han J, Xu Y M, Liang X F, *et al*. Sorption stability and mechanism exploration of palygorskite as immobilization agent for cd in polluted soil[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2014, **225**(10): 2016.

[30] 曾燕君, 周志军, 赵秋香. 蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制[J]. 环境科学, 2015, **36**(6): 2314-2319.
Zeng Y J, Zhou Z J, Zhao Q X. Mechanism study of the Smectite-OR-SH compound for reducing cadmium uptake by plants in contaminated soils[J]. Environmental Science, 2015, **36**(6): 2314-2319.

[31] Li A, Wang A Q, Chen J M. Studies on poly(acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composite. I. Synthesis and characterization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, **92**(3): 1596-1603.

[32] Zhang L C, Luo L, Zhang S Z. Integrated investigations on the adsorption mechanisms of fulvic and humic acids on three clay minerals[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, **406**: 84-90.

[33] Kim S H, Heo N H, Kim G H, *et al*. Preparation, crystal structure, and thermal stability of the cadmium sulfide nanoclusters $Cd_6S_4^{4+}$ and $Cd_2Na_2S^{4+}$ in the sodalite cavities of zeolite A (LTA) [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, **110**(51): 25964-25974.

[34] 郝红英, 何孟常, 林春野. 采用 XPS 研究镉在蒙脱石表面的吸附机理[J]. 环境化学, 2007, **26**(6): 797-800.
Hao H Y, He M C, Lin C Y. An XPS study of the adsorption mechanism of cadmium on montmorillonite [J]. Environmental Chemistry, 2007, **26**(6): 797-800.

[35] 王殿勋, 招禄基, 张德和, 等. 黄腐酸金属络合物的 X 射线光电子能谱研究[J]. 化学学报, 1982, **40**(12): 1172-1176.
Wang D X, Zhao L J, Zhang D H, *et al*. X-ray photoelectron spectroscopic study of metal-fulvic acid complexes [J]. Acta Chimica Sinica, 1982, **40**(12): 1172-1176.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 39 No. 10

Oct. 15, 2018

CONTENTS

Ratios of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Various Cities of China ····· WANG Ming, CHEN Wen-tai, LU Si-hua, *et al.* (4393)

Temporal Variation, Spatial Distribution, and Reactivity Characteristics of Air VOCs in Beijing 2015 ····· ZHANG Bo-tao, AN Xin-xin, WANG Qin, *et al.* (4400)

Research and Application of the Technical Method for the Compilation of VOCs Emission Inventories from Architectural Coatings in Beijing ····· DENG Zi-yu, GAO Mei-ping, WANG Qing-wei, *et al.* (4408)

Content Levels and Compositions Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOCs) Emission from Architectural Coatings Based on Actual Measurement ····· GAO Mei-ping, DENG Zi-yu, NIE Lei, *et al.* (4414)

Characteristics of Primary Pollutants of Air Quality in Cities Along the Taihang Mountains in Beijing-Tianjin-Hebei Region During 2014-2016 ····· WANG Xiao-yan, WANG Shuai, ZHU Li-li, *et al.* (4422)

Seasonal Variation and Source Analysis for $PM_{2.5}$, PM_1 and Their Carbonaceous Components in Beijing ····· FAN Xiao-chen, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, *et al.* (4430)

Chemical Constitution and Carbon Isotopic Compositions of $PM_{2.5}$ in the Northern Suburb of Nanjing in Spring ····· ZHOU Yi-ming, HAN Xun, WANG Jin-jin, *et al.* (4439)

Analysis of Non-polar Organic Compounds in $PM_{2.5}$ by Rapid Thermo-desorption Method Coupled with GC/MS ····· MA Ying-ge, WU Xia, PENG Meng-meng, *et al.* (4446)

Association Between Fine Particulate Matter and Asthma Hospital Outpatient Visits in Hangzhou ····· WANG An-xu, CHEN Xi, SONG Cong-bo, *et al.* (4457)

Hybrid Electric Bus SCR System Operation and NO_x Emission Characteristics Based on Remote Communication Technology ····· YANG Qiang, HU Qing-yao, HUANG Cheng, *et al.* (4463)

Selection of Priority Contaminants in a Watershed Using Risk Ranking Methodology ····· LI Qi-feng, LÜ Yong-long, WANG Pei, *et al.* (4472)

Characteristics and Sources of Atmospheric Inorganic Nitrogen Wet Deposition in Xueyu Cave Watershed, Outer Suburbs of Chongqing City ····· DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, *et al.* (4479)

Characteristics of Nitrogen Deposition in Heilongjiang Liangshui National Nature Reserve ····· SONG Lei, TIAN Peng, ZHANG Jin-bo, *et al.* (4490)

Key Production Process of Nitrous Oxide and Nitrogen Sources in Tuojia River ····· ZHAO Qiang, LÜ Cheng-wen, QIN Xiao-bo, *et al.* (4497)

Impact of Biochar on Nitrogen Removal and Nitrous Oxide Emission in Aerated Vertical Flow Constructed Wetland ····· WANG Ning, HUANG Lei, LUO Xing, *et al.* (4505)

Physiological Responses of Ryegrass in Cadmium-Nonylphenol Co-contaminated Water and the Phytoremediation Effects ····· SHI Guang-yu, LI Zhong-yi, ZHANG Lu, *et al.* (4512)

Analysis of Absorption Characteristics of Urban Black-odor Water ····· DING Xiao-lei, LI Yun-mei, LÜ Heng, *et al.* (4519)

Seasonal Variations of DOM Spectral Characteristics in the Surface Water of the Upstream Minjiang River ····· FAN Shi-yu, QIN Ji-hong, LIU Yan-yang, *et al.* (4530)

Water Quality and Three-Dimensional Fluorescence of Stormwater Runoff from Lined Bioretention Field Cells ····· LIN Xiu-yong, WANG Shu-min, LI Qiang, *et al.* (4539)

Nitrate-Nitrogen Pollution Sources of an Underground River in Karst Agricultural Area Using ^{15}N and ^{18}O Isotope Technique ····· SHENG Ting, YANG Ping-heng, XIE Guo-wen, *et al.* (4547)

Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Landfill Groundwater ····· PENG Li, YU Min-da, HE Xiao-song, *et al.* (4556)

Adsorption Behavior of Phosphate from Water on Zirconium-loaded Granular Zeolite-amended Sediment ····· LIANG Shu-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, *et al.* (4565)

Control of Coagulant Dosing for Humic Substances Based on Ultraviolet Spectrum Analysis ····· ZHANG Bei-chen, ZHANG Xiao-lei, QIN Lan-lan, *et al.* (4576)

Reduction of Wastewater Organic Micro-pollutants and Genotoxicity in a Hybrid Process Involving Anaerobic-anoxic-oxic and Ozonation Treatments ····· LI Mo, WANG Zhen-zhe, CHEN Zhi-qiang, *et al.* (4584)

Distribution and Removal of Antibiotic Resistance Genes in Two Sequential Wastewater Treatment Plants ····· LI Ao-lin, CHEN Lü-jun, ZHANG Yan, *et al.* (4593)

Effect of Magnetic Chitosan Hydrogel Beads with Immobilized Feammox Bacteria on the Removal of Ammonium from Wastewater ····· LIU Zhi-wen, CHEN Chen, PENG Xiao-chun, *et al.* (4601)

Enhanced Nitrogen and Carbon Removal Performance of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) with Trehalose Addition Treating Saline Wastewater ····· YANG Zhen-lin, YU De-shuang, LI Jin, *et al.* (4612)

Characteristics of Denitrifying Phosphorus Removal by A^2/O-BAF at Low Temperatures ····· HUANG Jian-ming, ZHAO Zhi-chao, ZHENG Long-ju, *et al.* (4621)

Characteristics of Advanced Treatment of Treated Petrochemical Water by O_3-BAC and Analysis of Consortium Structure ····· ZHANG Chao, SHAN Ming-hao, XU Dan-ning, *et al.* (4628)

Microbial Community Characteristics of Shortcut Nitrification Start-up in Different MBR-Inoculated Sludges ····· WU Peng, CHEN Ya, ZHANG Ting, *et al.* (4636)

Effect of Microbial Community Structure and Metabolites on Sludge Settling Ability Under Three Different Switching Condition Processes ····· WEN Dan-dan, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, *et al.* (4644)

Adsorption Mechanisms of Ciprofloxacin by Extracellular Polymeric Substances of Sulfate-reducing Bacteria Sludge ····· ZHANG Hui-qun, JIA Yan-yan, FANG He-ting, *et al.* (4653)

Rapid Improvement of Denitrification Performance of Embedded Activated Sludge and Community Analysis ····· YANG Hong, XU Fu, MENG Chen, *et al.* (4661)

Spatial-Temporal Trends and Pollution Source Analysis for Heavy Metal Contamination of Cultivated Soils in Five Major Grain Producing Regions of China ····· SHANG Er-ping, XU Er-qi, ZHANG Hong-qi, *et al.* (4670)

Spatial Interpolation Methods and Pollution Assessment of Heavy Metals of Soil in Typical Areas ····· MA Hong-hong, YU Tao, YANG Zhong-fang, *et al.* (4684)

Effect of Straw Residues in Combination with Reduced Fertilization Rate on Greenhouse Gas Emissions from a Vegetable Field ····· HUANG Rong, GAO Ming, LI Jia-cheng, *et al.* (4694)

Emission of NH_3 and N_2O from Spinach Field Treated with Different Fertilizers ····· SHAN Nan, HAN Sheng-hui, LIU Ji-pei, *et al.* (4705)

Effects of Various Combinations of Fertilizer, Soil Moisture, and Temperature on Nitrogen Mineralization and Soluble Organic Nitrogen in Agricultural Soil ····· TIAN Fei-fei, JI Hong-fei, WANG Le-yun, *et al.* (4717)

Long-term Fertilization Effects on the Abundance of Complete Ammonia Oxidizing Bacteria(Comammox *Nitrospira*) in a Neutral Paddy Soil ····· WANG Mei, WANG Zhi-hui, SHI Xiao-jun, *et al.* (4727)

Spatial Variation of Soil Organic Carbon and Stable Isotopes in Different Soil Types of a Typical Oasis ····· CHEN Xin, GONG Lu, LI Yang-mei, *et al.* (4735)

Effect and Mechanism of Attapulgite and Its Modified Materials on Bioavailability of Cadmium in Soil ····· CHEN Zhan-xiang, CHEN Chuan-sheng, CHEN Wei-ping, *et al.* (4744)

Persulfate Oxidation Effect of Soil Organic Pollutants by Natural Organic Matters ····· LIU Qiong-zhi, LIAO Xiao-yong, LI You, *et al.* (4752)

Lead Uptake and Accumulation in Rice (*Oryza sativa* L.) with Water Management and Selenite Fertilization ····· WAN Ya-nan, LIU Zhe, Aboubacar Younoussa Camara, *et al.* (4759)

Key Bacteria for the Microbial Degradation of Pollutants in Cellar Water ····· YANG Hao, YANG Xiao-ni, ZHANG Guo-zhen, *et al.* (4766)

Oxidation of Humic Acid Complexing As(Ⅲ) by As(Ⅲ)-Oxidizing Bacteria ····· LI Ze-jiao, CUI Yan-shan, YIN Nai-yi, *et al.* (4778)

A Thermotolerant and Halotolerant Sulfate-reducing Bacterium in Produced Water from an Offshore High-temperature Oilfield in Bohai Bay, China: Isolation, Phenotypic Characterization, and Inhibition ····· YANG Chun-lu, YUAN Mei-yu, SHI Rong-jiu, *et al.* (4783)

Isolation and Nitrogen Removal Characteristics of Salt-tolerant Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacteria *Zobellella* sp. B307 ····· BAI Jie, CHEN Lin, HUANG Xiao, *et al.* (4793)

Isolation, Identification and Degradation Characteristics of a 17β-estradiol Degrading Strain *Fusarium* sp. KY123915 ····· WU Man-li, ZHU Chang-cheng, QI Yan-yun, *et al.* (4802)

Effect of Fluoroquinolones on Performance and Microbial Community of a Vertical Flow Constructed Wetland ····· LI Xin-hui, ZHENG Quan, LI Jing, *et al.* (4809)

Microbial Community Diversity Analysis During Composting of Lincomycin Mycelia Dreg with Manure ····· REN Sheng-tao, GUO Xia-li, LU A-qian, *et al.* (4817)

Oxidative Stress and DNA Damage Induced by DEP Exposure in Earthworms ····· PING Ling-wen, LI Xian-xu, ZHANG Cui, *et al.* (4825)

Mineralogy Characteristics and Heavy Metal Distribution of MSWI Fly Ash ····· LI Jian-tao, ZENG Ming (4834)