

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.11

第40卷 第11期

目次

2018年中国长江三角洲地区气溶胶的垂直分布特征	沈吉, 曹念文(4743)
2018年石家庄市秋冬季典型霾污染特征	宿文康, 鲍晓磊, 倪爽英, 赵卫凤(4755)
武汉市PM _{2.5} 化学组分时空分布及聚类分析	张会涛, 田瑛泽, 刘保双, 杨佳美, 郁佳, 官攀, 吴建会, 张裕芬(4764)
郑州市某生活区大气PM _{2.5} 中重金属污染特征及生态、健康风险评估	何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 靳孟洁, 韩士杰, 赵金帅, 张瑞芹, 燕启社(4774)
厦门市降水中金属元素含量分布特征及来源解析	王珊珊, 程奕枫, 颜金培, 胡恭任(4783)
2015~2017年上海郊区大气新粒子生成特征	霍俊涛, 王新宁, 段玉森, 伏晴艳, 陈冰怡(4791)
太原市秋冬季大气污染特征和输送路径及潜在源区分析	闫世明, 王雁, 郭伟, 李莹, 张逢生(4801)
东北区域空气质量时空分布特征及重度污染成因分析	陈卫卫, 刘阳, 吴雪伟, 鲍秋阳, 高枳亭, 张学磊, 赵红梅, 张世春, 修艾军, 程天海(4810)
艾比湖流域气溶胶光学厚度时空演变及影响因素	陈香月, 丁建丽, 王敬哲, 葛翔宇, 梁静(4824)
中国住宅室内BTEX浓度水平及其影响因素	侯贝贝, 尹奕卉, 裴晶晶, 刘俊杰(4833)
石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 刘永桥, 杨玉磊, 赵清, 陈曦, 徐静(4841)
郑州市碳素行业无组织VOCs排放特征分析及健康风险评估	张轶舜, 王佳, 韩士杰, 何瑞东, 陈永阳, 靳孟洁, 赵庆炎, 张瑞芹, 燕启社(4847)
典型化工行业有害VOCs排放清单及长三角地区应用	鲁君, 黄奕玮, 黄成(4856)
2013~2017年江苏省人为源氨排放清单的建立及特征	侯新红, 于兴娜, 沈丽, 赵睿东, 王国祯, 张毓秀(4862)
焦化厂建构筑物和生产设施表面PAHs的赋存特征及健康风险	赵一澍, 廖晓勇, 李尤, 罗俊鹏, 龚雪刚, 侯艺璇(4870)
中国南海流沙湾中雄激素、糖皮质激素和孕激素的污染特征及其生态风险评价	杨雷, 张晋娜, 徐敏, 彭涛, 史文俊, 石义静, 应光国(4879)
岩溶流域洪水过程水化学动态变化及影响因素	原雅琼, 孙平安, 苏钊, 于爽, 钟丽华, 何师意, 徐茜(4889)
长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送	吴文涛, 冉祥滨, 李景喜, 王昊, 李梦露, 刘军, 臧家业(4900)
望虞河西岸河网重金属污染特征及生态风险评价	徐晨, 王沛芳, 陈娟, 袁秋生, 胡斌(4914)
不同雨强对太湖河网河道入湖营养盐负荷影响	陈洁, 朱广伟, 许海, 詹旭, 朱梦圆, 宣文怡, 黄亚文(4924)
合肥市十八联圩湿地表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价	陈娜, 许凡, 谢三桃, 郭天星, 彭久赞, 雷琦, 张玮, 王丽卿(4932)
三峡库区不同河段支流丰水期叶绿素a和营养盐的空间分布特征	杨凡, 杨正健, 纪道斌, 苏青青, 龙良红, 刘心愿, 王耀耀, 赵冲(4944)
丹江口水库氮磷内源释放对比	王志齐, 刘新星, 姚志宏, 姚伦广, 常跃, 刘卓初, 曹连海(4953)
不同沉水植物净水能力与植株体细菌群落组成相关性	李琳, 岳春雷, 张华, 李贺鹏, 杨乐, 王琄(4962)
纳米氧化锌粒径对人工湿地性能及微生物群落的影响	王森, 任伶, 刘琳琳, 李颖, 张振, 孔范龙(4971)
水生植物生物炭去除水体中氮磷性能	刘舒蕾, 彭慧君, 杨佳怡, 肖琳(4980)
MgO改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性	王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 向家涛, 杨海平, 易娟, 张世红, 陈汉平(4987)
微塑料对短流程膜工艺中膜污染的影响	王博东, 薛文静, 吕永涛, 苗瑞, 马百文(4996)
基于铁锰泥的除硝颗粒吸附剂制备及其比较	曾辉平, 于亚萍, 吕赛赛, 李冬, 张杰(5002)
氯氧铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明B	张少朋, 陈瑞, 白淑琴, 刘锐平(5009)
天津市规模化奶牛养殖场废水中典型抗生素处理效果及生态风险评估	陈乾, 赵润, 牟美睿, 白鸽, 史宏伟, 刘海学, 吴惠惠(5015)
废水处理系统中抗生素抗性基因分布特征	姚鹏城, 陈嘉瑜, 张永明, 温东辉, 陈吕军(5024)
全程自养脱氮耦合反硝化除磷的启动及稳定运行	印雯, 陈亚, 张钰, 徐乐中, 吴鹏, 刘文如(5032)
FeCl ₃ -生化耦合技术调控未知诱因的污泥膨胀	魏东洋, 肖才林, 周雯, 李睿华, 曹茜(5040)
污泥龄对除磷亚硝化颗粒系统的影响	李冬, 刘博, 王文琪, 曹美忠, 李帅, 张杰(5048)
厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征	宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 时兴东, 潘傲, 张智(5057)
基质暴露水平对ANAMMOX微生物活性及生物量的影响	陈方敏, 高佳琦, 黄勇, 胡羽婷, 李祥, 顾澄伟, 谈新伟, 殷记强, 方文辉, 倪敏(5066)
太浦河流域农田土壤重金属污染特征与来源解析	李伟迪, 崔云霞, 曾撑撑, 朱永青, 彭月, 王凯, 李士俊(5073)
土壤重金属污染风险筛选值划分方法:以Cd为例	王锐, 张风雷, 徐姝姝, 张永文(5082)
半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响	温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 李鸣凤(5090)
土壤调理剂对镉污染稻田修复效果	周利军, 武琳, 林小兵, 王惠明, 刘晖, 张鸿燕, 胡敏, 石利萍, 张云, 黄欠如(5098)
改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修复	韩怡新, 何天容, 王祖波(5107)
铈锰改性生物炭对土壤As的固定效应	梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧(5114)
温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤	徐金兰, 王慧芳, 王荣, 章秋菊, 王杰(5124)
重金属污染农田生菜根际重金属固定细菌群落组成及其阻控效应	王铁军, 苏楠楠, 雷鹏, 邱明洋, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉(5133)
双氰胺和3,4-二甲吡唑磷酸盐对蔬菜种植土壤氨氧化细菌和古菌的影响	郭俊丽, 刘毅, 魏文学, 葛体达, 王光军(5142)
不同再生水灌溉方式对土壤-辣椒系统中细菌群落多样性及病原菌丰度的影响	崔丙健, 高峰, 胡超, 李中阳, 樊向阳, 崔二革(5151)
黄土高原地区两种土地利用方式CO ₂ 和N ₂ O排放特征	韩佳乐, 郝珊, 刘振杰, 张曼, 张阿凤(5164)
生物炭对华北平原4种典型土壤N ₂ O排放的影响	张秀玲, 孙贇, 张水清, 岳克, 曹红亮, 林杉(5173)
优化施肥模式对我国热带地区水稻-豇豆轮作系统N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡玉麟, 汤水荣, 陶凯, 何秋香, 田伟, 秦兴华, 伍延正, 孟磊(5182)
《环境科学》征订启事(4995)	
《环境科学》征稿简则(5039)	
信息(4782, 4979, 5056)	

铈锰改性生物炭对土壤 As 的固定效应

梁婷, 李莲芳*, 朱昌雄, 叶婧

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 农业部农业环境重点实验室, 北京 100081)

摘要: 利用高温热解法在 600℃ 下制备铈锰改性生物炭(modified biochar, MBC), 以 3 种基本性质差异较大的砷(As)污染红壤、黄壤和紫色土为研究对象, 探讨了 MBC 的施用对土壤活性 As 的影响及固定效应。结果表明: 改性生物炭(MBC)的施用导致 3 种土壤中水溶态 As 含量显著降低, 随着施用量的增加, MBC 对 As 的固定效率不断升高, 当添加量为 1% ~ 10% 时, MBC 对 3 种土壤中活性 As 的固定效率为: 红壤 70.59% ~ 94.72%, 黄壤 75.24% ~ 98.35%, 紫色土为 76.53% ~ 99.61%, 在 MBC 添加量为 10% 时, 其对 3 种土壤中有效 As 的固定效率均达到了 95% 以上, 而未改性生物炭的施用则导致土壤 As 的活化效应明显。比较而言, MBC 对 3 种土壤中有效 As 的固定效率大小排序为: 紫色土 > 黄壤 > 红壤, MBC 的施用导致了土壤中活性态 As 向稳定态转化, 发生了由非专性吸附(F1)、专性吸附态(F2)向结晶水合铁铝氧化物结合态(F4)和残渣态(F5) As 的转化过程, 使得土壤中 As 的迁移性能降低, 根据扫描电镜(SEM)及 X 射线衍射分析(XRD)的结果, MBC 对 As 的固定作用与生物炭上铈锰氧化物的成功负载有关。因此, MBC 对 As 污染土壤表现出良好的应用修复潜力。

关键词: 改性生物炭; 砷(As); pH 值; 溶解有机质(DOM); 酶活性

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2019)11-5114-10 **DOI:** 10.13227/j.hjks.201903260

Cerium-manganese Modified Biochar Immobilizes Arsenic in Farmland Soils

LIANG Ting, LI Lian-fang*, ZHU Chang-xiong, YE Jing

(Key Laboratory of Agro-Environment, Ministry of Agriculture, Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: Loaded cerium and manganese modified biochar (MBC) was prepared by high temperature pyrolysis at 600℃, and three kinds of arsenic (As) contaminated soils were selected for remediation, including red soil, yellow soil, and purple soil with different basic properties. During the soil incubation experiment, the goal of this research was to investigate the influence of MBC as a stabilizer of the mobility of arsenic in these three soils after treated by biochar (BC) and MBC. The results revealed that the application of MBC resulted in a significant decrease of water soluble arsenic content in the three different kinds of soils. With the additional amount increasing, the stabilization efficiency of soil arsenic increased continuously. When the applied amount of MBC ranged from 1% to 10%, the stabilization efficiency of arsenic was in the range of 70%-99%. The corresponding stabilizing efficiencies of the red, yellow, and purple soils were 70.59%-94.72%, 75.24%-98.35%, and 76.53%-99.61%, respectively, after being treated by MBC at 1%-10%. At a higher addition of 10% MBC, the efficiency of stabilization reached 95%. On the contrary, the addition of unmodified biochar caused the activation and dissipation of As in soils. Comparatively speaking, according to the stabilization efficiency, the three soils ranked in this decreasing order: purple soil > yellow soil > red soil. It also illustrated that the addition of MBC into soils led to the conversion of active arsenic to stable ones in soil, indicating the conversion from non-specifically sorbed (F1) and specifically sorbed (F2) to well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al (F4) and residual phases (F5), which reduced the mobility of arsenic in these soils. According to the analysis of scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction analysis, the immobilization of arsenic by MBC was strongly related to the successful loading of cerium-manganese oxide onto biochar. Therefore, MBC can be used to make suitable amendments to immobilize As in soils for remediation of arsenic-contaminated farmland soils.

Key words: modified biochar; arsenic(As); pH value; dissolved organic matter (DOM); enzyme activity

砷(As)污染已成为世界性的环境问题,许多国家和地区都面临着严重的 As 污染事件^[1]。由于 As 具有高毒性被国际癌症研究中心(IARC)列入第一类致癌物^[2]。据统计全球约有 1.4 亿人的饮用水受到 As 污染^[3],我国也是受 As 污染危害严重的国家之一^[4]。伴随着矿产开采、污水灌溉、含 As 农药的生产及施用、含 As 饲料添加剂的不合理使用等^[5],导致我国存在大面积的 As 污染土壤,如湖南石门、湖南郴州、云南文山和广西河池等地均存在不同程度的 As 污染农田^[6,7],对正常的农业生产、农产品安全及耕地的可持续利用造成严重影

响,As 污染农田的修复及安全利用成为当前关注的焦点。

与其他多种土壤污染修复方法相比,原位钝化法因其成本低、见效快、可操作性强及环境友好等特点,正成为 As 污染农田安全利用的主要方式之一^[8],对土壤 As 钝化剂的筛选、研制与应用是该技术的核心。目前关于土壤重金属污染修复的钝化

收稿日期: 2019-03-29; 修订日期: 2019-05-25

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2015BAD05B01)

作者简介: 梁婷(1995~),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤污染修复, E-mail: 15736873151@163.com

* 通信作者, E-mail: lilianfang@caas.cn

剂主要有含磷物质、硅钙化合物、有机物料、黏土矿物、金属及金属氧化物和生物炭等功能性材料^[9,10], 尤其是利用金属氧化物成功进行土壤 As 污染修复的案例已有诸多报道^[11~13]. 近年来, 生物炭作为环境友好型材料, 其不仅具有固碳减排、降低温室效应、提高土壤肥力及微生物活性、改善土壤结构等优点, 而且能固持土壤中的重金属, 其应用于污染土壤修复方面的潜力正日益凸显^[14]. 诸多研究表明, 生物炭不仅能有效去除水体中的重金属^[15], 对土壤中重金属也有显著的固定效果, 最终降低其生物可利用性, 如 Mohan 等^[16]利用橡树木炭吸附水溶液中 As(Ⅲ), 相应的吸附容量达 740 mg·kg⁻¹. Beesley 等^[17]利用生物炭材料修复 As 污染土壤, 发现修复后土壤中西红柿(根和幼苗)对 As 的吸收量及 As 的生物毒性均显著下降. 然而, 越来越多的研究表明生物炭对 As 的固定能力有限^[18], 而生物炭对重金属的吸附性能不仅取决于其孔隙结构, 同时与其表面的化学特性密切相关^[18,19]. 通过对生物炭表面进行修饰或用化学试剂处理来进行改性, 从而提高其吸附能力^[20,21], 已成新的研究热点.

以往诸多研究表明, 对生物炭进行表面改性及有效负载金属及金属氧化物, 可大幅提高其对 As 的吸附及固定能力^[22,23]. Li 等^[23]用铁改性生物炭处理污染土壤后, 导致土壤中水溶性 As 含量降低了 89.74%. Yu 等^[24]向污染土壤施用 2% 锰改性生物炭并于其上种植水稻, 成功将籼稻根部和籽粒中 As 含量分别降低 65.4% 和 19.8%. 据报道, 稀土元素如镧^[25]和铈^[26,27]的氧化物也对水体中砷酸盐等阴离子具有较高的去除能力, 在 pH 值为 5 时, 氧化铈改性活性炭对 As(V) 和 As(Ⅲ) 的最大吸附量分别为 43.60 mg·g⁻¹ 和 36.77 mg·g⁻¹^[26]. 迄今, 利用金属-稀土氧化物联合改性功能性材料进行土壤污染修复的研究尚少. 基于此, 本研究拟采用金属-稀土氧化物对生物炭进行联合改性, 并利用其实施土壤 As 污染的修复, 降低土壤中 As 的环境安全风险, 探讨铈锰改性生物炭的施用对 3 种不同类型土壤中 As 的固定效应, 以期 As 污染农田的安全利用提供依据.

1 材料与方法

1.1 生物炭(改性)的制备

生物炭的制备(biochar, BC): 将小麦秸秆磨碎, 放入马弗炉内, 600℃ 无氧热解 2 h, 冷却至室温, 研磨后过 100 目筛备用. 原始麦炭的 pH 值为 9.26, 全 N、全 P、全 K 及有机碳含量分别为 7.41、

2.64、19.34 和 358 g·kg⁻¹, 生物炭的总 As 含量为 0.11 g·kg⁻¹, 锰含量为 0.20 g·kg⁻¹ 以及铈含量为 0.07 g·kg⁻¹.

铈锰改性生物炭的制备(cerium-manganese modified biochar, MBC): 称取 10 g 生物炭置于烧杯中, 用 1 mol·L⁻¹ 的盐酸浸泡处理 12 h, 去离子水清洗至中性, 将预处理后的生物炭放入 70~80℃ 烘箱中烘干, 随后依次加入浓度为 0.2 mol·L⁻¹ 高锰酸钾溶液 50 mL 和浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 氯化铈溶液 50 mL, 混合均匀并超声分散 2 h 后, 放入水浴锅 95℃ 恒温水浴蒸干, 然后于 600℃ 的马弗炉内无氧热解 2 h, 冷却至室温即可, 所得产物即为铈锰改性生物炭. 其基本理化性质如下: pH 值 6.06, 全 N 3.96 g·kg⁻¹、全 P 1.00 g·kg⁻¹、全 K 22.05 g·kg⁻¹、有机碳 233 g·kg⁻¹、总 As 含量为 0.10 g·kg⁻¹, 锰 31.57 g·kg⁻¹ 以及铈含量为 223.13 g·kg⁻¹.

1.2 供试土壤

3 种土壤分别采自湖南石门县板页岩发育的红壤、福建三门县花岗岩发育的黄壤和四川遂宁市紫色砂页岩发育的紫色土. 红壤为石门雄黄矿区附近 As 污染菜地土壤, 总 As 含量 162.2 mg·kg⁻¹, 水溶态 As 含量 0.19 mg·kg⁻¹, 黄壤和紫色土来自于菜地土壤且均为人工模拟 As 污染土, 通过添加一定浓度的 Na₃AsO₅ 溶液老化 3 个月, 然后经风干、研磨及过筛等过程制备而成, 黄壤和紫色土的总 As 含量分别为 148.5 mg·kg⁻¹ 和 156.8 mg·kg⁻¹, 水溶态 As 含量依次为 1.75 mg·kg⁻¹ 和 5.43 mg·kg⁻¹. 土壤基本性质: 红壤、黄壤和紫色土 pH 值分别为 5.65、4.14 和 7.43; 全 N 含量分别为 0.90、0.86 和 0.39 g·kg⁻¹; 全 P 含量分别为 0.73、0.68 和 0.61 g·kg⁻¹; 全 K 含量分别为 14.56、5.83 和 9.01 g·kg⁻¹; 有机碳含量分别为 11.90、12.38 和 7.52 g·kg⁻¹.

1.3 实验设计

选用 3 种类型土壤进行培养实验, 红壤、黄壤和紫色土分别标记为 R、Y 和 P, 3 种土壤分别做如下 7 个处理(表 1). 准确称取 120 g 土壤置于烧杯中, 随后按 1%、5% 和 10% 的添加量设置 BC 和 MBC 处理, 将材料与土壤充分混匀, 同时设置空白对照(CK)处理, 所有处理均保持 70% 田间持水量, 置于恒温培养箱进行培养, 当培养进行至 1、3、5、7、15 和 30 d 时取样, 分析土壤中的水溶态(water soluble)As 即 WSAs 含量, 同时测定土壤 pH 值、DOM、土壤总 As、结合形态 As 及土壤酶活性等指标.

表 1 实验方案设计
Table 1 Design of the experimental program

不同处理 (红壤 R)	生物炭用量 /%	不同处理 (黄壤 Y)	生物炭用量 /%	不同处理 (紫色土 P)	生物炭用量 /%
CK	0	CK	0	CK	0
BC-1	1	BC-1	1	BC-1	1
BC-5	5	BC-5	5	BC-5	5
BC-10	10	BC-10	10	BC-10	10
MBC-1	1	MBC-1	1	MBC-1	1
MBC-5	5	MBC-5	5	MBC-5	5
MBC-10	10	MBC-10	10	MBC-10	10

1.4 土壤及生物炭总 As 含量分析

土样采用 HNO₃-HCl 消解法处理 (USEPA 3051a), 总 As 的测定采用氢化物发生-原子荧光仪分析(型号 AFS-9120, 北京吉天仪器公司), 仪器检出限为 0.02 μg·L⁻¹, 标准曲线相关系数为0.999 8, 土样测定过程中加入土壤成分分析标准物质 GBW07391(GSS-35)参比进行分析质量控制, 方法的回收率为 95.60% ~100.80%, 符合质量控制要求.

生物炭采用植物样 HNO₃-HClO₄ 消解法(EPA 3010a), 测定过程中加入玉米成分分析标准物质 GBW10012(GSB-3) 进行质量控制, 回收率为 94.95% ~99.63%, 满足质量控制要求.

1.5 土壤结合形态 As 的分析

土壤 As 结合形态的分析采用 Wenzel 连续提取法^[28]. 具体步骤如下:取相当于 1.000 g 土样, 0.05 mol·L⁻¹的 (NH₄)₂SO₄ 溶液振荡 4 h 提取, 离心过滤, 上清液进行 As 含量测定即为非专性吸附态 As (F1); 再用 0.05 mol·L⁻¹的 (NH₄)₂HPO₄ 溶液振荡 16 h 提取, 离心过滤, 上清液进行 As 含量测定即为专性吸附态 As (F2); 用 0.2 mol·L⁻¹草酸铵缓冲液 (pH = 3.25) 黑暗振荡 4 h 提取, 离心过滤, 洗涤用 0.2 mol·L⁻¹草酸铵缓冲液 (pH = 3.25) 黑暗振荡 10 min, 上清液进行 As 含量分析即为无定形和弱结晶水合铁铝氧化物结合态 As (F3); 用 0.2 mol·L⁻¹草酸铵和 0.1 mol·L⁻¹抗坏血酸溶液于 96℃ 下水浴加热 30 min, 离心过滤后的土壤继续用 0.2 mol·L⁻¹草酸铵缓冲液 (pH = 3.25) 洗涤, 黑暗振荡 10 min, 将溶液合并进行 As 含量分析, 即为结晶水合铁铝氧化物结合态 As (F4), 将残余的土壤置于 60℃ 烘干, 研磨过筛, 称取 0.500 g 土壤, 加入 3 mL HNO₃、9 mL HCl, 消煮至样品呈灰白色, 定容到 50 mL, 过滤, 得到残渣态 As (F5).

1.6 土壤酶活性的测定

土壤蔗糖酶采用 3,5-二硝基水杨酸比色法测定^[29], 土壤脲酶活性采用靛酚蓝比色法测定^[29], 土壤磷酸酶活性采用磷酸苯二钠比色法测定^[29],

土壤过氧化氢酶活性采用紫外分光光度法测定^[30].

1.7 土壤及生物炭基本理化性质的分析

土壤及生物炭理化性质的分析参考土壤农化分析方法^[31]进行测定, 即 pH 值采用电位法测定, 土壤有机碳采用 K₂Cr₂O₇ 外加热法, 全 N 采用凯氏定氮法, 全 P 采用钼锑抗比色法, 全 K 采用火焰原子吸收法, 生物炭(改性) 锰和铈含量的测定采用型号为 Optima 8300 的电感耦合等离子体光谱仪 (Perkin Elmer 公司, USA) 分析, 仪器检出限为 0.01 mg·L⁻¹.

此外, 溶解有机质 (DOM) 采用 Multi N/C 3100 型号的总有机碳/氮分析仪 (Analytik jena 公司, Germany) 测定.

1.8 生物炭(改性) 的表征

生物炭和铈锰改性生物炭的比表面积采用全自动物理吸附仪 Autosorb-iQ2 (Quantachrome Instruments 公司, USA) 测定, D8 ADVANCE 型号的 X 射线衍射仪 (Bruker 公司, Germany) 进行材料组成成分分析, 样品外貌采用 JSM-7401 型号的高分辨率扫描电镜 (JEOL, Japan) 进行观察.

1.9 数据统计分析

本实验的所有数据采用 SPSS 22.0 进行数据统计分析, Origin 9.5 进行绘图.

生物炭材料对土壤 As 的固定效率 η (%) 计算公式为:

$$\eta(\%) = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100 \tag{1}$$

式中, c₀ 和 c_e 分别为空白土样和添加炭材料土样的有效 As 含量 (mg·kg⁻¹).

用迁移系数 M 来表示可溶态 As 在土壤中的迁移性能^[23], 其公式为:

$$M = \frac{F1 + F2}{F1 + F2 + F3 + F4 + F5} \tag{2}$$

2 结果与分析

2.1 生物炭(改性) 对土壤 pH 值的影响

生物炭(改性) 的施用对土壤 pH 值构成了明显

影响,如图 1 所示.可以看出,当未改性生物炭 BC 施入土壤后,均导致土壤 pH 值明显升高,且随着生物炭用量的增加而不断提升.培养至 15 d 时,红壤中 pH 值增加了 0.78~2.89 个单位,黄壤增加了 0.52~2.91 个单位,紫色土增加了 0.04~0.65 个单位,随着培养时间的延长,pH 值的变化趋于平缓.当铈锰改性生物炭 MBC 施入土壤后,导致红壤和黄壤的 pH 值均呈现升高趋势,1% 添加量下,红壤的 pH 值升高了 0.61~0.82 个单位,黄壤升高了 0.60~1.56 个单位,但均低于施用 BC 的处理,随着 MBC 用量的增加,土壤 pH 值的升高趋势不断减缓甚至低于空白对照土壤.对紫色土而言,施用 MBC 后的土壤 pH 值不断下降,尤其在 10% 添加量下,紫色土的 pH 值降低了 1.07~1.47 个单位,随着培养时间的增长,土壤 pH 值均呈现不同程度的降低趋势.由此看来,BC 的施用仅利于酸性土的

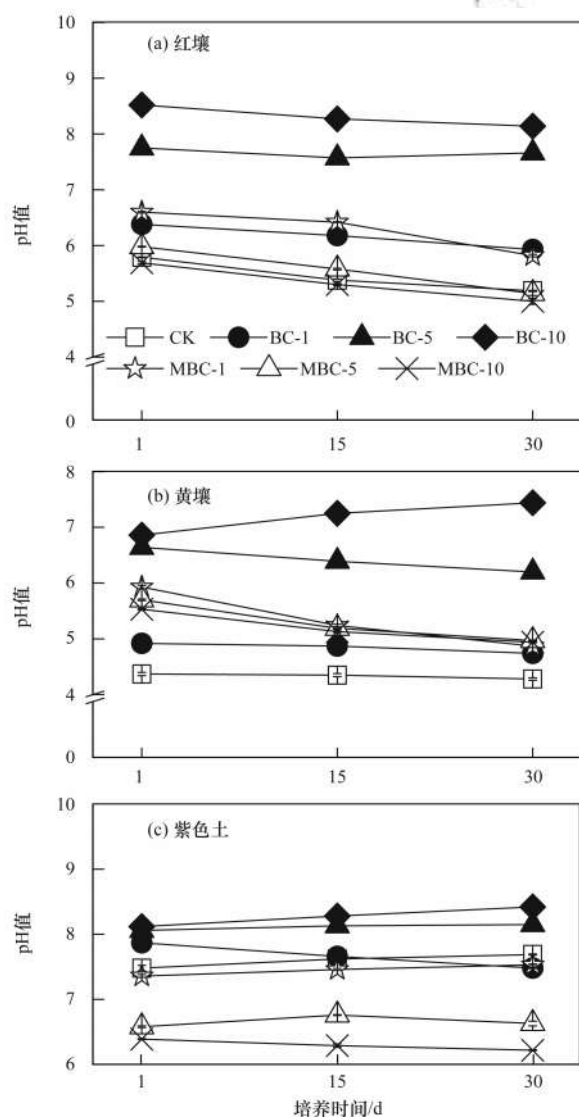


图 1 生物炭(改性)施用对 3 种土壤 pH 值的影响

Fig. 1 Effects of biochar (modified) addition on pH values of the three soils

改良,而 MBC 的施用则既利于酸性土的改良又利于盐碱土的质量提升.

2.2 生物炭(改性)对土壤水溶态 As 含量的影响

水溶态 As 是表征 As 有效性的重要指标之一,是易被植物体吸收的主要 As 形态之一.从本研究结果看(图 2),生物炭改性前后施入土壤,对 3 种不同类型土壤水溶态 As 的影响各异.

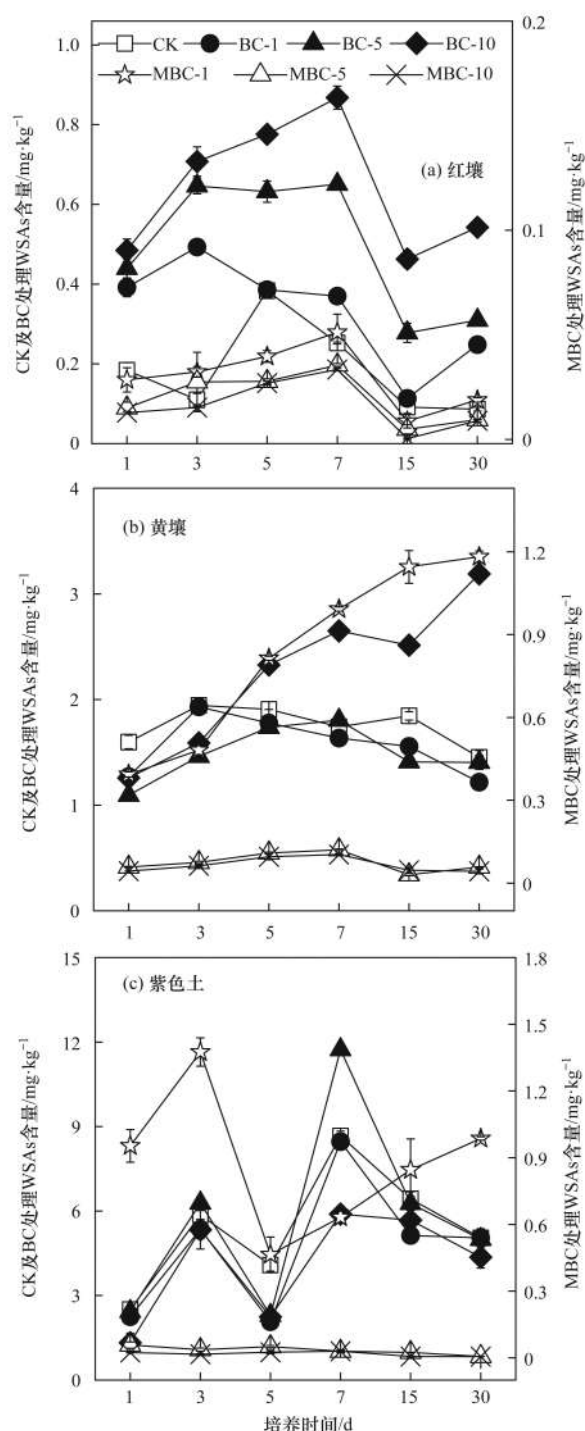


图 2 生物炭(改性)施用对 3 种土壤水溶态 As (WSAs) 含量的影响

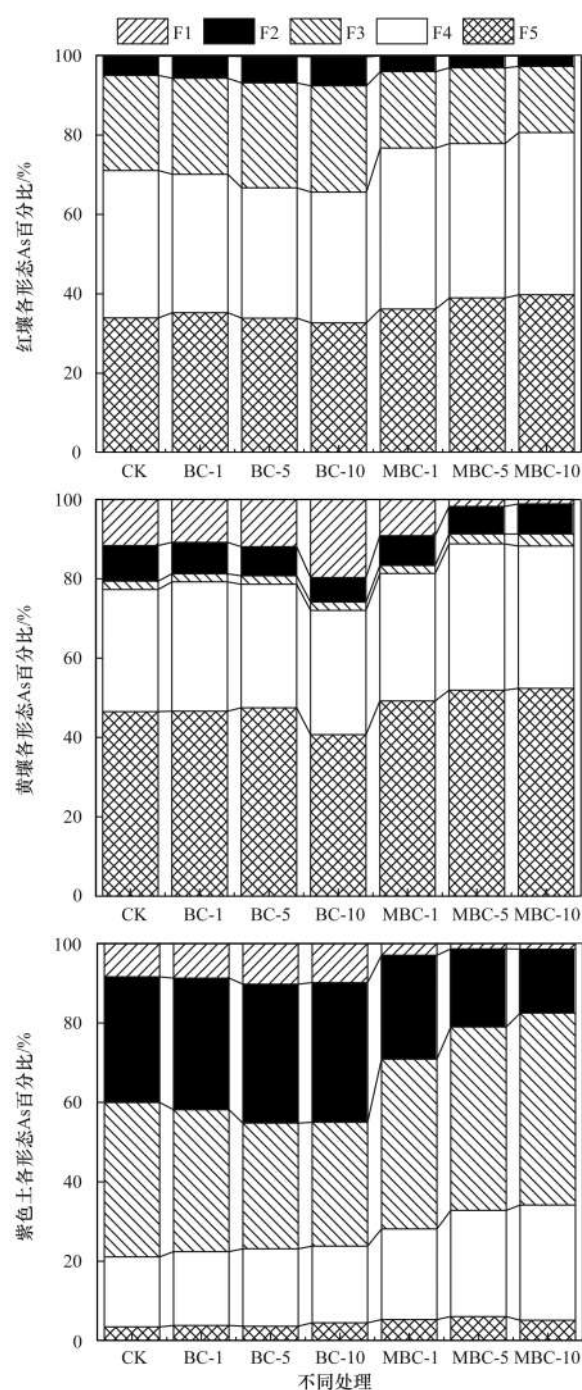
Fig. 2 Effects of biochar (modified) addition on the content of water soluble As (WSAs) in the three soils

从红壤的情况看,施用 BC 后,土壤中水溶态 As 含量大幅提升,且随着用量的增加而不断提高;而施用 MBC 后,红壤中水溶态 As 含量大幅下降,降低幅度为 70.59% ~ 94.72%,且随着 MBC 施用量的增加,水溶态 As 含量下降幅度加大.对于黄壤而言,尽管 BC 的低量施用表现出对土壤 As 有轻微的固定作用,但随着用量的增加导致土壤 As 的释放亦明显增加,尤其在 10% 添加量处理下培养至 30 d 时,水溶态 As 含量相比同期对照增加了 119.77%;而施用 MBC 后,土壤水溶态 As 的含量大幅降低,1% 添加量处理降低幅度为 43.00% ~ 75.36%,随着 MBC 添加量的增加,土壤水溶态 As 的降幅加大,30 d 时 10% 的添加量处理黄壤中 As 的固定效率为 97.08%.从紫色土的情况看,BC 的施用主体表现为促进了土壤 As 的活化;而施用 MBC 后,紫色土中活性 As 含量大幅降低,培养至 30 d 时,1% 的 MBC 处理相比对照同期土壤,水溶态 As 含量降低了 80.45%,随着 MBC 施用量增加,土壤 As 的固定效率增加,10% 添加量处理则比对照同期降低了 99.61%,相比 1% 的添加量处理,其固定效率大大提高.总体来说,3 种土壤比较,MBC 均对土壤 As 表现出了良好地固定性能,且固定效率排序为:紫色土 > 黄壤 > 红壤,在 10% 的添加量处理下,MBC 对土壤 As 的固定效率均在 95% 以上.

2.3 生物炭(改性)对土壤中 As 赋存形态的影响

生物炭(改性)的施用导致土壤 As 活性发生变化的同时,也对土壤中 As 的赋存形态产生了明显影响,如图 3 所示.从 3 种土壤不同形态 As 结果可以看出,红壤中 As 形态主要以 F3、F4 和 F5 存在,这三者比例高达 90% 以上,黄壤主要以 F4 和 F5 的形式存在,此两者占比近 80%,而紫色土中 As 形态主要以 F2、F3 和 F4 为主,残渣态含量比例最低,不足 10%,而 F1 和 F2 形态的 As 含量远远高于红壤和黄壤.

从不同的处理比较而言,施用 BC 后,与空白对照处理相比,伴随着土壤中非专性吸附态(F1)和专性吸附态(F2)As 含量的增加,土壤 As 的迁移系数 M 值增加,迁移能力明显增强,说明 BC 的施用导致土壤 As 活化作用明显,移动性能不断增加.与此相反,施用 MBC 后,3 种土壤中非专性吸附态 As 和专性吸附态 As 含量显著降低,结晶水合铁铝氧化物结合态(F4)及残渣态(F5)则呈现不同程度的增加.当红壤中施用 10% MBC 并培养 30 d 后,与对照比较,非专性吸附态 As 含量降低了 62.80%,残渣态 As 含量增加了 5.18%;黄壤中非专性吸附态



F1:非专性吸附态, F2:专性吸附态, F3:无定型和弱结晶水合铁铝氧化物结合态, F4:结晶水合铁铝氧化物结合态, F5:残渣态

图3 生物炭(改性)施用对3种土壤As赋存形态的影响

Fig. 3 Effects of biochar (modified) addition on the chemical speciation of As in the three soils

As 含量降低了 91.28%,残渣态含量增加了 5.25%;紫色土中非专性吸附态 As 由对照的 $10.47 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 变为 $1.53 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,降低幅度 85.39%,而残渣态 As 增加了 31.85%.

从 3 种土壤 As 的移动性能 M 值来看,其强弱排序为:紫色土 > 黄壤 > 红壤,施用 10% 的 MBC 后,3 种土壤移动性能 M 值表现为:红壤由对照的 4.96% 降为 2.72%,黄壤由 20.62% 降为 8.73%,

紫色土由 40.02% 降为 16.48%, MBC 的施用导致 3 种土壤中 As 的迁移能力大大降低, MBC 作用下 3 种土壤 As 固定能力的排序为: 紫色土 > 黄壤 > 红壤. 由此看来, 各添加量处理下的 MBC 均能显著降低土壤中非专性吸附态和专性吸附态 As 含量, 而其他 3 种形态 As 含量有不同程度地提升, 说明 MBC 能显著促进土壤中活性 As 向较稳定的形态转化, 即 MBC 能有效钝化污染土壤中的 As, 降低土壤 As 的生物可利用性.

2.4 添加生物炭(改性)对土壤酶活性的影响

生物炭改性前后施用于 3 种不同类型土壤, 导致土壤酶活性发生了不同的变化, 其结果如图 4 所示.

可以看出, 3 种不同类型土壤施用 BC 后, 可导致土壤蔗糖酶活性均显著降低. 10% 添加量处理下, 红壤中蔗糖酶活性较 CK 显著降低 ($P < 0.05$), 降幅为 84.97%, 黄壤中降幅为 88.16%, 紫色土降幅为 28.01%; 而添加 MBC 对红壤和黄壤蔗糖酶活性具有显著促进作用 ($P < 0.05$), 且随着添加量的增加, 土壤蔗糖酶活性与空白对照的差异性显著增强, 对紫色土而言, 土壤蔗糖酶活性受

到一定程度的抑制. 3 种土壤在 10% MBC 添加量处理下, 土壤蔗糖酶活性比对照增加幅度分别为: 红壤 334.00%、黄壤 45.79%, 而紫色土则降低了 4.90% ($P < 0.05$); 从脲酶来看, BC 施入红壤和黄壤后, 脲酶活性呈现出轻微的抑制作用, 而施用 MBC 后, 脲酶活性在红壤中表现为轻度抑制, 黄壤与对照间的差异不显著, 而对紫色土则表现为显著促进作用 ($P < 0.05$); 从过氧化氢酶活性看, 无论是 BC 还是 MBC 的施用, 均可导致其在 3 种土壤中的活性显著增强; 而磷酸酶活性则在施用 BC 和 MBC 后, 在红壤中表现为降低趋势, 黄壤中磷酸酶活性表现为低量施用促进, 高量施用抑制作用, 紫色土中则表现在施用 BC 后磷酸酶活性升高, 且随着用量增加其活性显著增强 ($P < 0.05$), 而 MBC 的施用对紫色土中磷酸酶活性总体表现为促进作用, 虽随着用量的增加, 磷酸酶活性呈下降趋势, 但其总体仍高于对照土壤. 可见, MBC 材料的施用不仅未明显导致土壤酶活性的负面影响, 更重要的是固定了土壤中的 As, 利于 MBC 作为土壤钝化剂稳定化修复土壤 As 污染.

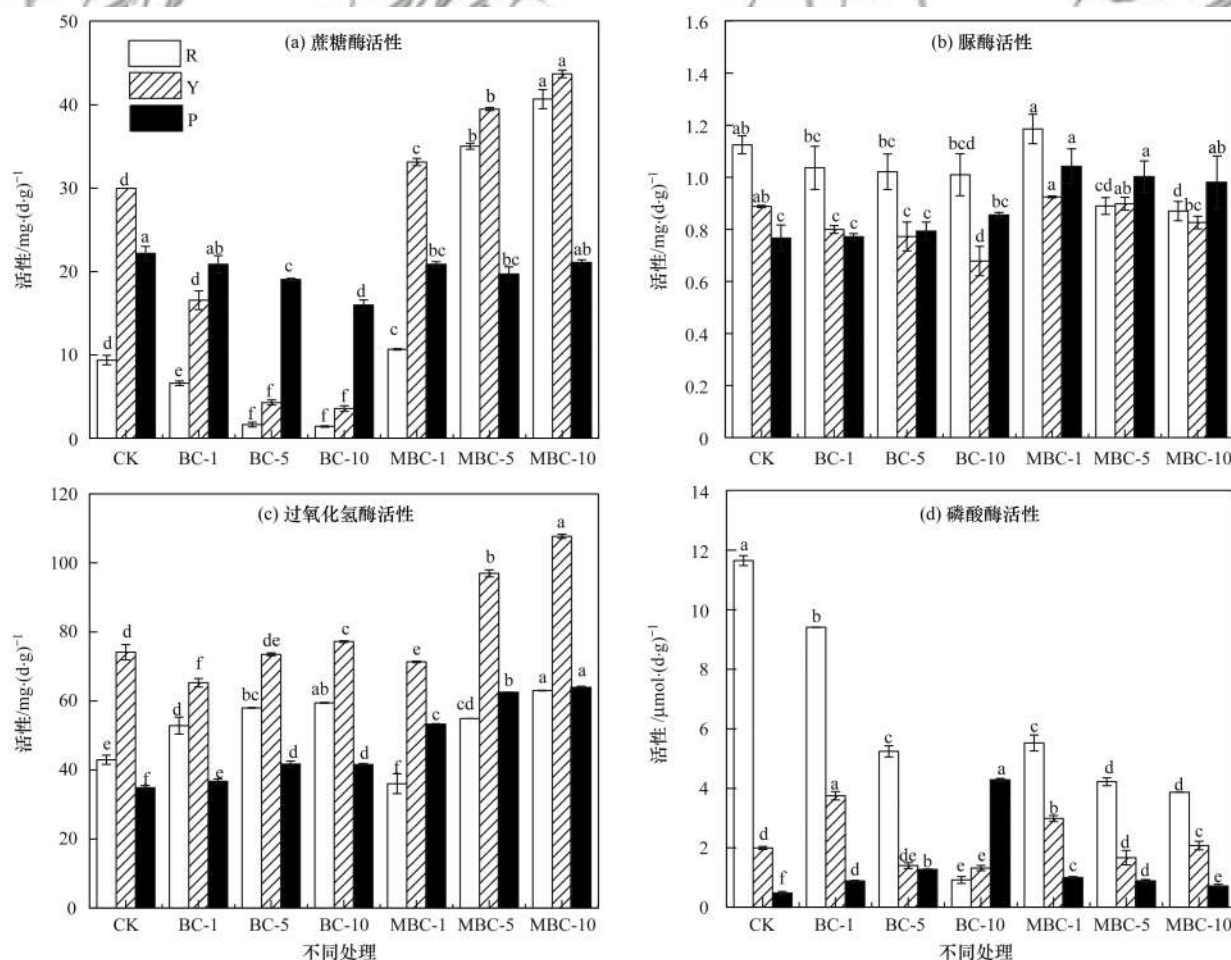


图 4 生物炭(改性)施用对 3 种土壤中酶活性的影响

Fig. 4 Effects of biochar (modified) addition on enzyme activities in the three soils

3 讨论

3.1 影响土壤 As 移动性的因素

一般说来,土壤 As 的移动性主要受土壤类型、pH 值、有机质等因素的影响^[32,33]. 土壤 pH 值是影响 As 移动性的关键因素之一, pH 值发生变化时,会明显影响土壤对 As 的吸附. 较高 pH 值更利于 As 的释放,从而使体系中 As 含量升高^[32],这在本研究中也得以证实. 尽管本研究采用的 3 种土壤即红壤、黄壤和紫色土的原始 pH 值差异较大,但加入 MBC 后,导致 3 种土壤的 pH 值变化各异. 其中,原始紫色土 pH 值本来偏碱性,施用 MBC 后其 pH 值呈现下降趋势,培养 30 d 后均明显低于同期对照土壤,这更有利于土壤对 As 的吸附,也利于土壤固定活性态 As; 而酸性土红壤、黄壤 pH 值的变化则并非如此,由于不同类型土壤的矿物组成、有机质含量等均不相同,也会影响土壤本身对 As 的吸附,可见土壤 pH 值不是唯一决定土壤 As 活性的因素. 大量研究已表明,土壤 As 与溶解有

机质(DOM)易形成络合物,改变 As 的氧化还原状态,从而影响 As 形态、移动性和生物可利用性^[34,35],因而 DOM 是影响土壤 As 活性的重要因素之一^[36]. 且随着生物炭的施入,DOM 含量显著提升^[37],土壤 As 的移动性增强,本研究结果进一步证实(图 5),BC 的添加显著提高了有机碳含量,同时显著提高了 DOM 含量($P < 0.05$),导致土壤 As 的移动性增加. 与此相反,MBC 施用后,尽管土壤的总有机碳含量普遍升高,但 3 种土壤的 DOM 含量均不断下降,从而更有利于 As 的固定,更有助于 MBC 钝化土壤中的 As. 由此可见,MBC 的施用可引起土壤 pH 和 DOM 等变化,直接影响土壤 As 的移动性,当然 MBC 对土壤 As 的固定作用亦与钝化材料本身及土壤特性密切相关.

3.2 改性生物炭固定 As 的机制

本研究中改性生物炭 MBC 对 3 种土壤 As 的固定效果显著,这主要归功于 MBC 的特性,在 MBC 制备的前期实验中,参考前人的经验^[38],通过反复实验确定最佳 Ce/Mn 摩尔比为 2.5 的情况下,获得的 MBC 对溶液 As 的吸附能力最强,从相应材料的 XRD 图谱(图 6)可以看出,与未改性的生物炭 BC 比较,改性生物炭 MBC 为生物炭 BC 对 MnO_2 和

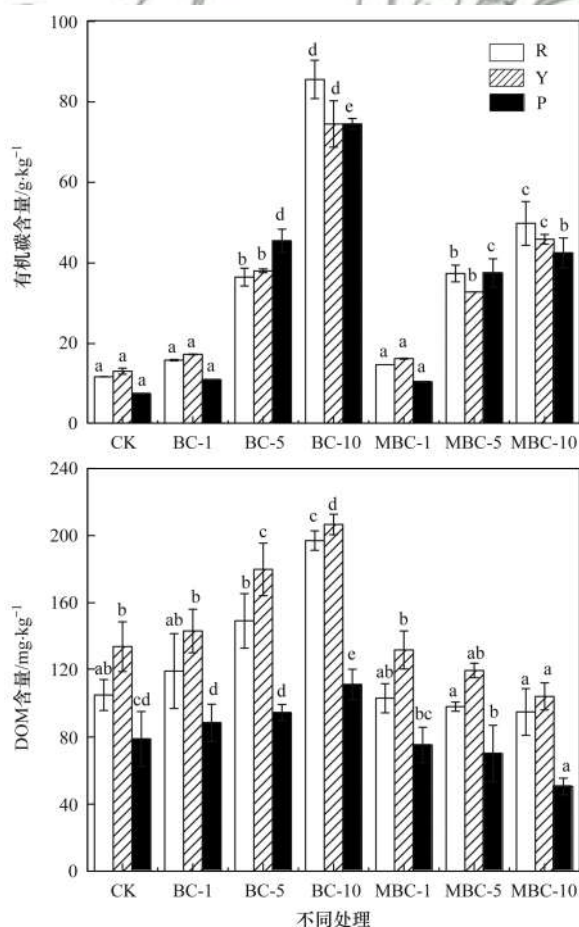


图 5 生物炭(改性)施用对 3 种土壤中溶解有机质(DOM)及有机碳含量的影响

Fig. 5 Effects of biochar (modified) addition on dissolved organic matter (DOM) and organic carbon content in the three soils

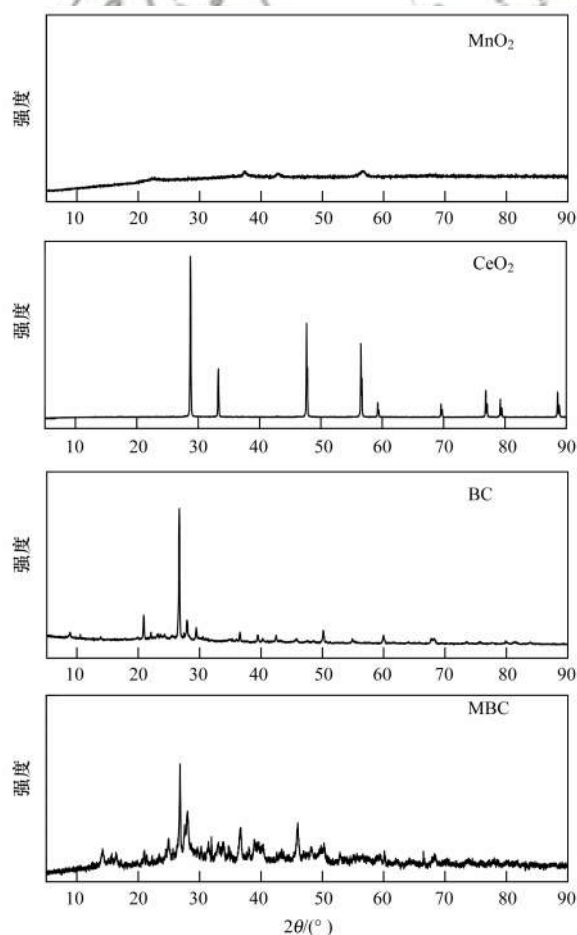


图 6 MnO_2 、 CeO_2 、BC 和 MBC 的 XRD 图

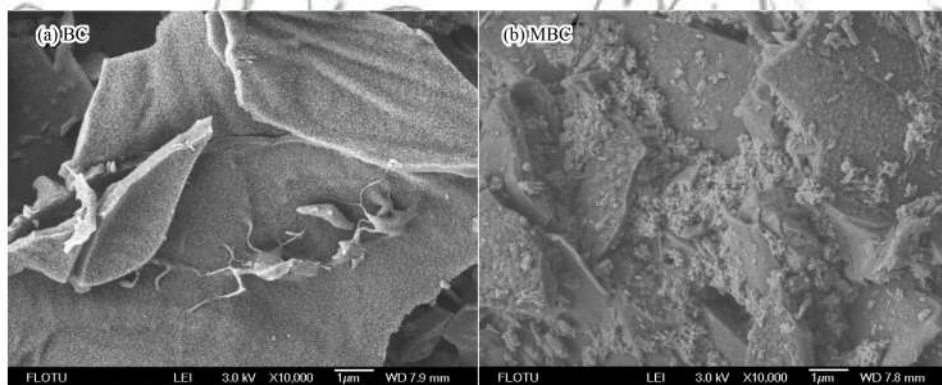
Fig. 6 X-ray diffraction pattern of MnO_2 , CeO_2 , BC, and MBC

CeO₂ 进行有效负载的产物. 将改性前后的生物炭进行表征, 从扩大 10000 倍的扫描电镜图像可以看出(图 7), BC、MBC 呈片状堆积, 两者呈现明显差异, MBC 表面负载了大量的颗粒状物质, 根据测试结果, 发现 MBC 的比表面积由 BC 的 5.53 m²·g⁻¹ 增大到 6.88 m²·g⁻¹, 增幅为 24.54%, 比表面积的增加无疑增加了复合材料表面的吸附位点, 利于提升 MBC 对 As 的吸附性能.

此外, As 可以通过其与锰氧化物形成配位体或共沉淀作用与锰氧化物结合, 增强其对土壤 As 的固定能力^[39,40]. 与此同时, 铈氧化物含有丰富的羟基等官能团^[26], 对砷酸盐离子具有较强的亲和力和吸附性能^[41], 可以与 As 共沉淀^[27], 从而降低土壤中 As 的移动性、生物毒性及危害. 本研究中, 生物炭改性后铈和锰含量分别为 223.13 g·kg⁻¹ 和 31.57 g·kg⁻¹, 比改性前的铈(0.07 g·kg⁻¹)和锰(0.20 g·kg⁻¹)含量分别提高了 3 186.57 倍和 156.85 倍, 因而会导致铈锰氧化物与 As 的共沉淀作用大大增强. Chen 等^[38]的研究表明, 纳米 Ce-

Mn 氧化物材料能将 As(Ⅲ) 转化为 As(V), 并能有效吸附 As(V), 使得 As 的移动性和毒性降低. 另据 Li 等^[41]的研究结果, 纳米氧化铈颗粒(HCO)在自然 pH 值下, 对 As(Ⅲ)和 As(V)吸附容量可分别达到 170 mg·g⁻¹和 107 mg·g⁻¹, 对 As 表现出良好地吸附性能, 这主要归功于 HCO 较强的表面络合作用下 As—O—Ce 键的形成. 本研究中铈、锰氧化物的成功负载, 无疑对其固定土壤 As 发挥了关键作用, 导致 MBC 对土壤 As 的固定效率可高达 90% 以上, 而关于土壤 As 与 MBC 结合的微观分子机制尚有待于下一步更深入探讨.

此外, 钝化剂施用后导致土壤酶活性的抑制或激发效应已有大量的研究. 周玉祥等^[42]的研究表明生物炭的施用整体提高了多种土壤酶活性, 且不同用量的影响程度各异. 另据殷西婷^[43]的研究结果, 在 As 污染土壤中, 添加铁改性生物炭后, 土壤脲酶和过氧化氢酶活性逐渐升高, 且高于原始松木生物炭的处理, 这与本研究结果有相似之处.



(a)和(b)分别为 BC 和 MBC 扩大10 000倍下的扫描电镜图像

图 7 BC 和 MBC 的扫描电镜图

Fig. 7 SEM images of BC and MBC

4 结论

(1) 铈锰改性生物炭 MBC 对土壤中的 As 具有良好的固定作用, 对 3 种土壤中 As 的固定效率排序为: 紫色土 > 黄壤 > 红壤, 随着 MBC 添加量的增加, 其对土壤 As 的固定作用增强, 10% 的添加量处理下, 对土壤 As 固定效率达 95% 以上, 因此 MBC 是 As 污染土壤的良好修复材料.

(2) MBC 对土壤 As 的固定促进了土壤中活性态 As 向稳定态 As 的转化, 即由非专性吸附态、专性吸附态向结晶水合铁铝氧化物结合态及残渣态转化, 使土壤中 As 的移动性能下降, 安全风险降低.

(3) MBC 的施用能调节土壤酸度, 一方面能提升酸性红壤和黄壤的 pH 值; 另一方面又能降低碱性紫色土的 pH 值, 利于改良土壤; 除红壤中磷酸

酶外, 施用 MBC 对土壤中蔗糖酶、脲酶和过氧化氢酶活性的影响主要表现为促进作用, 故 MBC 可作为多功能的土壤修复材料应用于农田, 利于提升土壤质量.

致谢: 感谢清华大学化学工程系绿色反应工程与工艺北京市重点实验室提供测试数据方面的支持.

参考文献:

- [1] Singh R, Singh S, Parihar P, *et al.* Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, **112**: 247-270.
- [2] Dummer T J B, Yu Z M, Nauta L, *et al.* Geostatistical modelling of arsenic in drinking water wells and related toenail arsenic concentrations across Nova Scotia, Canada [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **505**: 1248-1258.
- [3] Michael H A. An arsenic forecast for China [J]. *Science*, 2013, **341**(6148): 852-853.

- [4] 刘庚, 石瑛, 田海金, 等. 某大型砷渣场地土壤 As 污染特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2018, **39**(12): 5639-5646.
Liu G, Shi Y, Tian H J, *et al.* Soil pollution characteristics and ecological risk assessment of As at a largescale arsenic slag-contaminated Site[J]. Environmental Science, 2018, **39**(12): 5639-5646.
- [5] Kumarathilaka P, Seneweera S, Meharg A, *et al.* Arsenic speciation dynamics in paddy rice soil-water environment: sources, physico-chemical, and biological factors-a review[J]. Water Research, 2018, **140**: 403-414.
- [6] 李莲芳, 曾希柏, 白玲玉, 等. 石门雄黄矿周边地区土壤砷分布及农产品健康风险评估[J]. 应用生态学报, 2010, **21**(11): 2946-2951.
Li L F, Zeng X B, Bai L Y, *et al.* Soil arsenic content and its health risk assessment for agricultural products in the region surrounding Shimen arsenic, sulphide mine[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2010, **21**(11): 2946-2951.
- [7] 蔡保松, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 土壤砷污染对蔬菜砷含量及食用安全性的影响[J]. 生态学报, 2004, **24**(4): 711-717.
Cai B S, Chen T B, Liao X Y, *et al.* Arsenic concentrations in soils and vegetables and their risk assessments in highly contaminated area in Hu'nan Province [J]. Acta Ecologica Sinica, 2004, **24**(4): 711-717.
- [8] 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, Yan 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.
- [9] Huang G Y, Su X J, Rizwan M S, *et al.* Chemical immobilization of Pb, Cu, and Cd by phosphate materials and calcium carbonate in contaminated soils [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(16): 16845-16856.
- [10] Houben D, Pircar J, Sonnet P. Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effects on metal leaching and phytoavailability[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012, **123**: 87-94.
- [11] Lou Z M, Cao Z, Xu J, *et al.* Enhanced removal of As(III)/(V) from water by simultaneously supported and stabilized Fe-Mn binary oxide nanohybrids[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **322**: 710-721.
- [12] 林龙勇, 阎秀兰, 杨硕. 铁铈氧化物对土壤As(V)和P的稳定化效果[J]. 环境科学, 2019, **40**(8): 3785-3791.
Lin L Y, Yan X L, Yang S. Stabilization effect of Fe-Ce oxide on soil As(V) and P[J]. Environmental Science, 2019, **40**(8): 3785-3791.
- [13] Banerjee S, Sharma Y C. Synthesis and application of Zn/Ce bimetallic oxides for the decontamination of arsenite (As-III) ions from aqueous solution [J]. Journal of Environmental Management, 2019, **233**: 151-164.
- [14] Gregory S J, Anderson C W N, Arbestain M C, *et al.* Response of plant and soil microbes to biochar amendment of an arsenic-contaminated soil[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2014, **191**: 133-141.
- [15] Niazi N K, Bibi I, Shahid M, *et al.* Arsenic removal by Japanese oak wood biochar in aqueous solutions and well water: Investigating arsenic fate using integrated spectroscopic and microscopic techniques[J]. Science of the Total Environment, 2018, **621**: 1642-1651.
- [16] Mohan D, Sarswat A, Ok Y S, *et al.* Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent-A critical review[J]. Bioresource Technology, 2015, **160**: 191-202.
- [17] Beesley L, Marmiroli M, Pagano L, *et al.* Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants (*Solanum lycopersicum* L.) [J]. Science of the Total Environment, 2013, **454-455**: 598-603.
- [18] Bakshi S, Banik C, Rathke S J, *et al.* Arsenic sorption on zero-valent iron-biochar complexes[J]. Water Research, 2018, **137**: 153-163.
- [19] 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.
- [20] He R Z, Peng Z Y, Lyu H H, *et al.* Synthesis and characterization of an iron-impregnated biochar for aqueous arsenic removal[J]. Science of the Total Environment, 2018, **612**: 1177-1186.
- [21] Wang S S, Gao B, Zimmerman A R, *et al.* Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite [J]. Bioresource Technology, 2015, **175**: 391-395.
- [22] Zhang M, Gao B. Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **226**: 286-292.
- [23] Li L F, Zhu C X, Liu X S, *et al.* Biochar amendment immobilizes arsenic in farmland and reduces its bioavailability [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, **25**(34): 34091-34102.
- [24] Yu Z H, Qiu W W, Wang F, *et al.* Effects of manganese oxide-modified biochar composites on arsenic speciation and accumulation in an indica rice (*Oryza sativa* L.) cultivar[J]. Chemosphere, 2017, **168**: 341-349.
- [25] 李锦, 祖艳群, 李刚, 等. 载钼或铈生物炭吸附水体中 As(V) 的作用机制[J]. 环境科学, 2018, **39**(5): 2211-2218.
Li J, Zu Y Q, Li G, *et al.* Mechanism of As(V) removal from water by lanthanum and cerium modified biochars [J]. Environmental Science, 2018, **39**(5): 2211-2218.
- [26] Yu Y, Zhang C Y, Yang L M, *et al.* Cerium oxide modified activated carbon as an efficient and effective adsorbent for rapid uptake of arsenate and arsenite: Material development and study of performance and mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **315**: 630-638.
- [27] Olivera S, Chaitra K, Venkatesh K, *et al.* Cerium dioxide and composites for the removal of toxic metal ions[J]. Environmental Chemistry Letters, 2018, **16**(4): 1233-1246.
- [28] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, *et al.* Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, **436**(2): 309-323.
- [29] 关松荫. 土壤酶及其研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1986. 260-360.
- [30] 杨兰芳, 曾巧, 李海波, 等. 紫外分光光度法测定土壤过氧化氢酶活性[J]. 土壤通报, 2011, **42**(1): 207-210.
Yang L F, Zeng Q, Li H B, *et al.* Measurement of catalase activity in soil by ultraviolet spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2011, **42**(1): 207-210.
- [31] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000. 30-103.
Bao S D. Soil and Agricultural Chemistry Analysis (3rd ed.)

- [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000. 30-103.
- [32] 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.
- [33] Wang Y, Zhang M M, Zhang D, *et al.* The influence of sediment particle size on the properties of adsorbed dissolved organic matter in the Yangtze Estuary and its interactions with As/Sb [J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, **105**(1): 351-358.
- [34] Li G, Khan S, Ibrahim M, *et al.* Biochars induced modification of dissolved organic matter (DOM) in soil and its impact on mobility and bioaccumulation of arsenic and cadmium [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **348**: 100-108.
- [35] Chen Z, Wang Y P, Xia D, *et al.* Enhanced bioreduction of iron and arsenic in sediment by biochar amendment influencing microbial community composition and dissolved organic matter content and composition [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **311**: 20-29.
- [36] Pi K F, Wang Y F, Xie X J, *et al.* Geochemical effects of dissolved organic matter biodegradation on arsenic transport in groundwater systems [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, **149**: 8-21.
- [37] Smebye A, Alling V, Vogt R D, *et al.* Biochar amendment to soil changes dissolved organic matter content and composition [J]. Chemosphere, 2016, **142**: 100-105.
- [38] Chen J, Wang J Y, Zhang G S, *et al.* Facile fabrication of nanostructured cerium-manganese binary oxide for enhanced arsenite removal from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **334**: 1518-1526.
- [39] Ouvrard S, De Donato P, Simonnot M O, *et al.* Natural manganese oxide: Combined analytical approach for solid characterization and arsenic retention [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, **69**(11): 2715-2724.
- [40] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-A review [J]. Waste Management, 2008, **28**(1): 215-225.
- [41] Li R H, Li Q, Gao S, *et al.* Exceptional arsenic adsorption performance of hydrous cerium oxide nanoparticles: Part A. Adsorption capacity and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **185-186**: 127-135.
- [42] 周玉祥, 宋子岭, 孔涛, 等. 不同秸秆生物炭对露天煤矿排土场土壤微生物数量和酶活性的影响[J]. 环境化学, 2017, **36**(1): 106-113.
- Zhou Y X, Song Z L, Kong T, *et al.* Effect of straw biochar on soil microbe number and soil enzyme activities in opencast coal mine dump [J]. Environmental Chemistry, 2017, **36**(1): 106-113.
- [43] 殷西婷. 添加改性生物炭对砷污染土壤中砷形态及土壤酶活性的影响研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2018. 31-38.

CONTENTS

Characteristics of Aerosol Vertical Distribution over the Yangtze River Delta Region of China in 2018	SHEN Ji, CAO Nian-wen (4743)
Characteristics of Haze Pollution Episodes During Autumn and Winter in 2018 in Shijiazhuang	SU Wen-kang, BAO Xiao-lei, NI Shuang-ying, <i>et al.</i> (4755)
Spatial Temporal Characteristics and Cluster Analysis of Chemical Components for Ambient PM _{2.5} in Wuhan	ZHANG Hui-tao, TIAN Ying-ze, LIU Bao-shuang, <i>et al.</i> (4764)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Atmospheric PM _{2.5} in a Living Area of Zhengzhou City	HE Rui-dong, ZHANG Yi-shun, CHEN Yong-yang, <i>et al.</i> (4774)
Distribution Characteristics and Sources of Metal Elements in Rainwater in Xiamen	WANG Shan-shan, CHENG Yi-feng, YAN Jin-pei, <i>et al.</i> (4783)
First Long-Term Study of Atmospheric New Particle Formation in the Suburb of Shanghai from 2015 to 2017	HUO Jun-tao, WANG Xin-ning, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (4791)
Characteristics, Transportation, Pathways, and Potential Sources of Air Pollution During Autumn and Winter in Taiyuan	YAN Shi-ming, WANG Yan, GUO Wei, <i>et al.</i> (4801)
Spatial and Temporal Characteristics of Air Quality and Cause Analysis of Heavy Pollution in Northeast China	CHEN Wei-wei, LIU Yang, WU Xue-wei, <i>et al.</i> (4810)
Spatiotemporal Evolution and Driving Mechanism of Aerosol Optical Depth in the Ebinur Lake Basin	CHEN Xiang-yue, DING Jian-li, WANG Jing-zhe, <i>et al.</i> (4824)
Concentration Levels and Impact Factors of Benzene Series in Chinese Residential Building	HOU Bei-bei, YIN Yi-hui, PEI Jing-jing, <i>et al.</i> (4833)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Aromatic Compounds in Shijiazhuang	YANG Yang, LI Xing-ru, LIU Shui-qiao, <i>et al.</i> (4841)
Emission Characteristics Analysis and Health Risk Assessment of Unorganized VOCs in the Carbon Industry, Zhengzhou	ZHANG Yi-shun, WANG Jia, HAN Shi-jie, <i>et al.</i> (4847)
Hazardous Volatile Organic Compound Emission Inventory Study and Its Application in a Typical Chemical Industry in the Yangtze River Delta	LU Jun, HUANG Yi-wei, HUANG Cheng (4856)
Establishment and Characteristics of an Artificial Ammonia Emissions Inventory in Jiangsu Province from 2013 to 2017	HOU Xin-hong, YU Xing-na, SHEN Li, <i>et al.</i> (4862)
Occurrence Characteristics and Health Risks of PAHs on the Surface of Buildings and Devices in the Coking Plant	ZHAO Yi-shu, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4870)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Androgens, Glucocorticoids, and Progesterone in the Liusha Bay, South China Sea	YANG Lei, ZHANG Jin-na, XU Min, <i>et al.</i> (4879)
Dynamic Changes in Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in the Karst Watershed Flood Process	YUAN Ya-qiong, SUN Ping-an, SU Zhao, <i>et al.</i> (4889)
Sources, Distribution, and Fluxes of Major and Trace Elements in the Yangtze River	WU Wen-tao, RAN Xiang-bin, LI Jing-xi, <i>et al.</i> (4900)
Contaminant Characteristics and Ecological Risk Assessments of Heavy Metals from River Networks in the Western Area of the Wangyu River	XU Chen, WANG Pei-fang, CHEN Juan, <i>et al.</i> (4914)
Influence of Rainfall Intensity on the Nutrient Loading from an Inflowing River in the Plain River Network of the Taihu Catchment	CHEN Jie, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (4924)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments from Shibalianwei Wetland in Hefei, Anhui Province, China	CHEN Shan, XU Fan, XIE San-tao, <i>et al.</i> (4932)
Spatial Distribution Characteristics of Chlorophyll-a and Nutrient Salts in Tributaries of Different River Sections in the Three Gorges Reservoir Area During the Flood Season	YANG Fan, YANG Zheng-jian, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4944)
Endogenous Release of Nitrogen and Phosphorus in the Danjiangkou Reservoir	WANG Zhi-qi, LIU Xin-xing, YAO Zhi-hong, <i>et al.</i> (4953)
Correlation Between Water Purification Capacity and Bacterial Community Composition of Different Submerged Macrophytes	LI Lin, YUE Chun-lei, ZHANG Hua, <i>et al.</i> (4962)
Size-dependent Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance and Microbial Community Structure of a Constructed Wetland	WANG Sen, REN Ling, LIU Lin-lin, <i>et al.</i> (4971)
Removal of Nitrogen and Phosphorus from Water by Biomass Carbon of Aquatic Plants	LIU Shu-lei, PENG Hui-jun, YANG Jia-yi, <i>et al.</i> (4980)
Preparation of MgO Modified Lotus Shell Biochar and Its Phosphorus Adsorption Characteristics	WANG Sheng-hua, ZHU Dan-chen, SHAO Jing-ai, <i>et al.</i> (4987)
Effects of Microplastics on Membrane Fouling During a Shortened Ultrafiltration Membrane Process	WANG Bo-dong, XUE Wen-jing, LÜ Yong-tao, <i>et al.</i> (4996)
Preparation and Comparison of Arsenic Removal Granular Adsorbent Based on Iron-Manganese Sludge	ZENG Hui-ping, YU Ya-ping, LÜ Sai-sai, <i>et al.</i> (5002)
Catalytic Degradation of Rhodamine B by FeOCl Activated Hydrogen Peroxide	ZHANG Shao-peng, CHEN Yu, BAI Shu-qin, <i>et al.</i> (5009)
Treatment Effect and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Wastewater from Large-scale Dairy Farms in Tianjin	CHEN Qian, ZHAO Run, MOU Mei-rui, <i>et al.</i> (5015)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	YAO Peng-cheng, CHEN Jia-yu, ZHANG Yong-ming, <i>et al.</i> (5024)
Start-up and Stable Operation of CANON Coupled with Denitrifying Phosphorus Removal	YIN Wen, CHEN Ya, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (5032)
Control of Sludge Bulking Caused by Unknown Reason Through FeCl ₃ Coupled with Biochemical Methods	WEI Dong-yang, XIAO Cai-lin, ZHOU Wen, <i>et al.</i> (5040)
Effects of Solid Retention Time on the Phosphorus Removal and Nitrosation Granules System	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (5048)
Start-up of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification Process and Changes in Microbial Community Characteristics	SONG Zhuang-zhuang, LÜ Shuang, LIU Zhe, <i>et al.</i> (5057)
Influence of Substrate Exposure Level on ANAMMOX Microbial Activity and Biomass	CHEN Fang-min, GAO Jia-qi, HUANG Yong, <i>et al.</i> (5066)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils in the Taige Canal Valley	LI Wei-di, CUI Yun-xia, ZENG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (5073)
Method of Dividing the Value of Soil Heavy Metal Pollution Risk Screening: Using Cd as an Example	WANG Rui, ZHANG Feng-lei, XU Shu-shu, <i>et al.</i> (5082)
Mineral Characteristics of Arsenic in the Active Area of the Banbishan Gold Mine and Its Effect on Arsenic Accumulation in Farmland Soil	WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, SHEN Jun-feng, <i>et al.</i> (5090)
Remediation of Cadmium Contaminated Paddy Fields Using Soil Conditioners	ZHOU Li-jun, WU Lin, LIN Xiao-bing, <i>et al.</i> (5098)
Inhibition and Remediation of Methylmercury Contaminated Soil by Use of Modified Montmorillonite	HAN Yi-xin, HE Tian-rong, WANG Zu-bo (5107)
Cerium-manganese Modified Biochar Immobilizes Arsenic in Farmland Soils	LIANG Ting, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5114)
Improving Bioremediation of Crude Oil-contaminated Soil by Mild Pre-oxidation	XU Jin-lan, WANG Hui-fang, WANG Rong, <i>et al.</i> (5124)
Community Structure of Heavy Metal Immobilized Bacteria in the Lettuce (<i>Lactuca sativa</i> L.) Rhizosphere in Soil Polluted by Heavy Metals and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Lettuce	WANG Tie-jun, SU Nan-nan, LEI Peng, <i>et al.</i> (5133)
Impact of Dicyandiamide (DCD) and 3,4-Dimethylpyrazole Phosphate (DMPP) on Ammonia-oxidizing Bacteria and Archaea in a Vegetable Planting Soil	GUO Jun-li, LIU Yi, WEI Wen-xue, <i>et al.</i> (5142)
Effect of Different Reclaimed Water Irrigation Methods on Bacterial Community Diversity and Pathogen Abundance in the Soil-Pepper Ecosystem	CUI Bing-jian, GAO Feng, HU Chao, <i>et al.</i> (5151)
Characteristics of CO ₂ and N ₂ O Emissions Under Two Land Use Types in the Loess Plateau of China	HAN Jia-le, HAO Shan, LIU Zhen-jie, <i>et al.</i> (5164)
Effects of Biochar on N ₂ O Emission from Four Typical Soils in the North China Plain	ZHANG Xiu-ling, SUN Yun, ZHANG Shui-qing, <i>et al.</i> (5173)
Effects of Optimizing Fertilization on N ₂ O and CH ₄ Emissions in a Paddy-Cowpea Rotation System in the Tropical Region of China	HU Yu-lin, TANG Shui-rong, TAO Kai, <i>et al.</i> (5182)