目次

加速能源转型与产业结构调整的环境健康协同效益评估:以京津冀鲁地区为例 杨玺, 孙奕生, 常世彦, 李胜悦, 郑昊天, 王书肖, 张希良 (3627)

基于不同电力需求的中国减污降碳协同增效路径 向梦宇, 王深, 吕连宏, 张楠, 白梓函 (3637)

城市碳达峰碳中和行动评估方法与应用 张保留, 白梓函, 张楠, 吕连宏, 阳平坚 (3649)

基于可解释性机器学习的城市 O₃ 驱动因素挖掘 董佳奇, 胡冬梅, 闫雨龙, 彭林, 张辉辉, 牛月圆, 段小琳 (3660)

基于响应曲面法的臭氧生成敏感性分析 朱禹寰, 陈冰, 张雅茹, 刘晓, 李光耀, 舍静, 陈强 (3669)

基于 WRF-CMAQ/ISAM 模型的榆林市夏季 O₃ 来源解析 王伊凡, 仝纪龙, 陈羽翔, 林鑫, 刘永乐, 敖丛杰, 刘浩天 (3676)

基于轻量级梯度提升机的南京大气臭氧浓度预测 朱珈莹, 安俊琳, 冯悦政, 贺婕, 张玉欣, 王俊秀 (3685)

2022 年广东省冬季一次臭氧污染过程的气象成因及潜在源区分析 李婉苑, 陈靖扬, 龚宇, 沈劲 (3695)

夏季对流层臭氧辐射强迫对华北地区天气和空气质量的影响 杜楠, 陈磊, 廖宏, 朱佳, 李柯 (3705)

气象、本地光化学生成和外围传输对长沙市 2018~2020 年臭氧污染趋势变化影响的识别 杨俊, 杨雷峰, 丁华, 谢丹平, 刘妍妍, 余涛, 吕明, 袁自冰 (3715)

2000~2021 年成渝城市群 PM_{2.5} 时空变化及驱动机制多维探测 徐勇, 郭振东, 郑志威, 戴强玉, 赵纯, 黄雯婷 (3724)

基于 GTWR-XGBoost 模型的四川省 PM_{2.5} 小时浓度估算 吴迪, 杜宁, 王莉, 吴宇宏, 张少磊, 周彬, 张显云 (3738)

2013~2021 年邢台 PM_{2.5} 重污染过程输送和增长特性 江琪, 盛黎, 靳雨晨, 王继康, 尤媛, 王飞 (3749)

基于高分辨率在线观测数据分析上海市城区秋冬季大气有机气溶胶化学特征及污染来源 朱书慧 (3760)

机动车尾气碳质气溶胶排放因子及其稳定碳同位素特征 于鸣媛, 王谦, 付明亮, 戈畅, 谢锋, 曹芳, 章炎麟 (3771)

沈阳工业区夏季 VOCs 组成特征及其对二次污染形成的贡献 关璐, 苏枫枫, 库盈盈, 胡建林, 于兴娜 (3779)

疫情管控期间深圳市城区 VOCs 的变化特征及减排效果评估 云龙, 林楚雄, 李成柳, 邱志诚, 古添发, 李光程, 张明棣, 郭健锋 (3788)

西安市冬季道路扬尘中有机质组成特征及其氧化潜势 王擎雯, 陈庆彩, 王超, 王瑞鹤, 刘国瑞, 李豪, 李艳广 (3797)

淮北孙疃矿区地表尘中多环芳烃类化合物的污染特征及致癌风险评价 徐振鹏, 钱雅慧, 洪秀萍, 罗钟庚, 高秀龙, 梁汉东 (3809)

雄安建设初期白洋淀水质时空差异及其对降雨和土地利用的响应 王子铭, 杨丽虎, 宋献方 (3820)

流域尺度污染溯源模拟-优化防控方法:以铜陵市顺安河流域为例 刘国王辰, 陈磊, 李佳奇, 张钰晨, 赵奕欣, 刘妍琪, 沈珍瑶 (3835)

南昌市浅层地下水水质评价及监测指标优化 郑紫吟, 储小东, 徐金英, 马志飞 (3846)

闪电河流域“三水”氢氧同位素特征及水体转换分析 杨丽娜, 贾德彬, 高瑞忠, 苏文旭, 卢方园, 郝玉胜 (3855)

金沙江丰富类和稀有类浮游真核微生物的分布特征与影响因素 燕炳成, 崔戈, 孙胜浩, 王沛芳, 王超, 吴程, 陈娟 (3864)

嘉陵江不同干扰断面河道沉积物细菌群落多样性 竹兰萍, 张拓, 李佳宁, 王佳颖, 郑伟亮, 徐飞, 张富斌 (3872)

水库水深变化对不同浮游微生物群落及网络互作关键种的影响 王洵, 廖琴, 王沛芳, 袁秋生, 胡斌, 邢小蕾, 徐浩森 (3881)

典型工业区地下水细菌群落多样性特征与环境因子响应初探 吴建强, 张书源, 王敏, 陈敏, 叶文娟, 熊丽君, 黄沈发 (3892)

太湖流域肥料施用策略调整对典型作物系统氮磷流失的影响 俞映倬, 王逸之, 杨根, 杨林章, 段婧婧, 韩雪梅, 薛利红 (3902)

基于机器学习的长江流域农田氮径流流失负荷估算 张育福, 潘哲祺, 陈丁江 (3913)

千岛湖地区上梧溪流域地表径流非点源氮污染分类识别 俞珂, 严璇, 唐张轩, 张方方, 何圣嘉, 姜培坤 (3923)

沱江和涪江水系干支流氮磷营养盐的空间分布特征 李子阳, 周明华, 徐鹏, 陈露, 刘祥龙, 林洪羽, 江南, 任兵, 张博文 (3933)

外秦淮河底泥污染及疏浚效果 张沐, 任增谊, 张曼, 赵琼, 尹洪斌 (3945)

新污染物多环芳烃衍生物的来源、分布与光化学行为 葛林科, 王子宇, 曹胜凯, 车晓佳, 朱超, 张蓬, 马宏瑞 (3957)

镉在针铁矿界面共吸附的相互作用机制 苏子贤, 刘赛红, 管玉峰, 陶亮 (3970)

环糊精键合 Fe-TAML 催化剂的制备及其活化 H₂O₂ 氧化水中有机微污染物 刘清泉, 蔡本哲, 蔡喜运 (3978)

Co(II) 活化过一硫酸盐降解氨基三甲膦酸的性能及反应机制 朱敬林, 汪舒 (3990)

微塑料诱导下污泥造粒潜能变化及微生物富集特征 谢晴帆, 俞楠, 张妮, 谢周云, 单珂欣, 吴亦馨, 唐力, 夏静芬, 杨国靖 (3997)

中国农田土壤 Cd 累积分布特征及概率风险评价 王静, 魏恒, 潘波 (4006)

渝东南典型地质高背景区土壤重金属来源解析及污染评价 蒋玉莲, 余京, 王锐, 王佳彬, 李瑜, 余飞, 张云逸 (4017)

基于 PMF 模型的农田土壤重金属源暴露风险综合评价:以浙江省某电子垃圾拆解区为例 方嘉, 何影, 黄乃涛, 支裕优, 傅伟军 (4027)

乌鲁木齐市郊农田土壤及农作物中多环芳烃的污染特征及风险评价 范悦, 曹双瑜, 艾力江·努尔拉, 于芸云江·吗米提敏, 阿不都艾尼·阿不里, 谢宣宣, 古丽斯坦·阿不都拉, 刘河疆 (4039)

荒漠绿洲土壤抗生素抗性基因分布特征及驱动机制 黄福义, 周曙仡, 苏建强, 朱永官 (4052)

近 15 年我国土壤抗生素污染特征与生物修复研究进展 赵晓东, 乔青青, 秦宵睿, 李晓晶, 李永涛 (4059)

改性生物炭修复砷镉复合污染土壤研究进展 吕鹏, 李莲芳, 黄晓雅 (4077)

沼液还田对土壤-作物系统重金属累积的影响:Meta 分析 赵奇志, 杨志敏, 孔凡靖, 熊海灵, 朱康文, 陈玉成 (4091)

两种铁改性生物炭对微碱性砷镉污染土壤的修复效果 梁欣冉, 何丹, 郑墨华, 付庆灵, 胡红青, 朱俊 (4100)

秸秆离田对土壤 Cd 生物有效性及水稻 Cd 积累的影响 王子钰, 周航, 周坤华, 谭文韬, 蒋毅, 唐棋, 伍港繁, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (4109)

秸秆与脱硫石膏配施改良黄河三角洲盐碱地的理化性质 赵惠丽, 于金艺, 刘涛, 王丽, 赵英 (4119)

基于环境 DNA 的复合污染土壤生物评价和胁迫诊断 黄湘云, 钟文军, 刘训杰, 毕婉娟, 钱林皓, 张效伟 (4130)

地质高背景区土壤-玉米重金属综合质量评价 张传华, 王钟书, 刘力, 刘燕 (4142)

浙江省蔬菜生产系统重金属污染生态健康风险 张述敏, 刘翠玲, 杨桂玲, 邓美华 (4151)

生物炭配施磷肥对土壤养分、酶活性及紫花苜蓿养分吸收的影响 刘鑫裕, 王冬梅, 张泽洲, 张鹏, 樊桐桐 (4162)

低密度聚乙烯微塑料对空心菜生长和生理特征的影响 周颖, 蒋文婷, 刘训悦, 朱高荻, 唐荣贵, 章海波, 蔡廷江 (4170)

沼液施用对麦茬茬口期土壤微生物群落结构特征及功能的影响 乔宇颖, 奚辉, 李娜, 陈喜靖, 沈阿林, 喻曼 (4179)

大同铅锌尾矿不同污染程度土壤细菌群落分析及生态功能特征 刘泽勋, 庄家尧, 刘超, 郑康, 陈玲 (4191)

马尾松采伐迹地火烧黑炭对土壤有机碳组分和碳转化酶活性的影响 姚智, 焦鹏宇, 吴晓生, 严强, 刘先, 胡亚林, 王玉哲 (4201)

《环境科学》征订启事(3648) 《环境科学》征稿简则(3659) 信息(3714, 4150, 4178)

改性生物炭修复砷镉复合污染土壤研究进展

吕鹏, 李莲芳*, 黄晓雅

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

摘要: 砷镉复合污染(As/Cd污染)已成为我国主要的土壤环境问题,改性生物炭作为一种吸附固定剂在修复土壤As/Cd污染中正发挥日益重要的作用.在明确原始生物炭作为钝化剂修复As/Cd污染土壤局限性的基础上,综述了针对As/Cd污染土壤修复的生物炭改性方法研究进展,分析了相关作用机制,并对未来利用改性生物炭修复As/Cd污染土壤的前景和存在问题进行展望.结果表明,金属改性生物炭具有较好的协同修复As/Cd污染土壤的效应,从而具有良好的应用前景.通过不同改性方法制备的生物炭材料修复As/Cd污染的固定机制各异,其中,金属改性和无机非金属改性生物炭对As/Cd的固定作用主要涉及官能团配位、共沉淀和As氧化还原;微生物改性生物炭涉及沉淀作用和As氧化还原;物理和酸改性方法则局限于物理吸附和弱静电引力.针对当前研究现状,建议未来应加强生物质原料类型、热解温度、制备工艺、经济成本和土壤老化等因素对改性生物炭修复As/Cd污染土壤的影响研究,实施不同因素影响下材料对重金属固定的稳定性和长效性评估,揭示材料修复As/Cd污染土壤的关键作用机制.

关键词: 生物炭; 改性方法; 砷(As); 镉(Cd); 作用机制; 土壤修复

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)07-4077-14 DOI: 10.13227/j.hjkk.202207032

Modified Biochar for Remediation of Soil Contaminated with Arsenic and Cadmium: A Review

LÜ Peng, LI Lian-fang*, HUANG Xiao-ya

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

Abstract: Binary pollution of arsenic (As) and cadmium (Cd) has become the main soil environmental problem in China. As an adsorbent or immobilizer, modified biochar is playing an increasing role in the remediation of As and Cd-contaminated soil. Here, the limitations regarding the primitive biochar as an immobilizer for the remediation of As and Cd-contaminated soil were highlighted by this study. Meanwhile, the biochar modification methods for the remediation of As and Cd-contaminated soil were reviewed, and the main interaction mechanisms were analyzed. Finally, the prospects and questions for the future remediation of soil contaminated with As and Cd using modified biochar were proposed. The results showed that metal-modified biochar had a better synergistic effect on the remediation of As and Cd-contaminated soil and thus had better application prospects. The immobilization mechanisms of As and Cd using biochar material remediation were affected by its modification methods. For example, the mechanisms for (non) metal-modified biochar involved the functional group-induced bonding complexation, co-precipitation, and oxyanion As redox; for microorganism-modified biochar, the mechanisms were precipitation and As redox, and those for physical- and acid-modified biochar only included the physical adsorption and weak electrostatic attraction. In view of the limitations of present research on the application of modified biochar for the remediation of As and Cd-contaminated soil, future research is suggested to study the following: ① the effect of biomass feedstock type, pyrolysis temperature, preparation conditions, cost, and soil aging; ② evaluation for stability and durability of heavy metal immobilization by modified biochar remediation under different environmental factors; and ③ insight to key remediation mechanisms of As and Cd-contaminated soil by material.

Key words: biochar; modification methods; arsenic (As); cadmium (Cd); interaction mechanism; soil remediation

我国耕地土壤以砷(As)和镉(Cd)污染问题最为突出,其点位超标率分别高达7.0%和2.7%^[1],且土壤砷镉复合污染(As/Cd污染)问题同样普遍. Tong等^[2]总结了我国71个主要城市的周边农田在2003~2019年间的As/Cd污染情况,发现超过50%的点位土壤As和Cd的平均含量超过了农用地土壤污染风险管控标准(GB 15618-2018).此外,在我国的长三角、珠三角和华中地区广泛分布着As、Cd和As/Cd复合污染土壤^[3~5],由此导致的农产品砷镉超标问题突出,对我国粮食安全和人体健康构成直接威胁,成为亟需解决的环境问题.因而开展As/Cd复合污染土壤的修复仍然是我国当前面临的紧要任务和环保科技创新的重点和难点^[3].

目前修复As/Cd污染土壤的方法主要为异位修复和原位修复两类,其主要涉及物理、化学和生物方法.其中,原位固定修复技术由于其投资低、见效快、可操作性强和对周围环境影响小等突出优势,成为土壤污染修复领域发展前景较好的主流技术之一^[4].而研发性能高效、成本低廉和生态友好的钝化材料成为固定修复技术的关键.近年来,生物炭(biochar)作为一种富碳材料,由于其具有成本低

收稿日期: 2022-07-03; 修订日期: 2022-09-09

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA28090300); 国家重点研发计划项目(2020YFC1806401)

作者简介: 吕鹏(1995~),男,博士研究生,主要研究方向为改性生物炭材料研发和水土重金属污染修复, E-mail: Lyupg0406@163.com

* 通信作者, E-mail: lilianfang@caas.cn

廉、稳定性与可塑性强、表面官能团丰富和孔隙发达等优点,逐渐成为环境修复领域的理想选择^[5]. 通常情况下,原始生物炭表面常表现电负性,其对于阳离子重金属(Cd、Pb、Cu、U和Zn等)往往具有较好的吸附效果,而对于含氧阴离子污染物(As、Cr、Hg和Sb等)则表现出强烈的静电斥力,导致仅由范德华力诱导的物理吸附作用非常有限($< 5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[6]. 因此对生物炭进行有针对性的可控改性合成,以制备对As/Cd具有更高效固持能力的生物炭,已成为当前的研究热点. 目前利用改性生物炭修复As/Cd污染土壤的全面系统性研究报道较少. 基于此,本文不仅回顾了利用生物炭材料修复As/Cd污染土壤的现状,更重点阐述了针对As/Cd污染土壤修复的生物炭改性方法及其固定As/Cd的主要作用机制,并对改性生物炭修复As/Cd污染土壤的应用前景、发展趋势和未来研究提出实质性建议.

1 生物炭材料治理砷镉污染土壤的现状

生物炭通常以各种有机废物(如工农业废弃物与城市污泥)为原料制备而成^[7]. 相应的制备方法如表1所示,主要涉及高温热解、水热炭化、焙烧和气化法^[8]. 其中,高温热解又称为限氧升温热解法,是最常用的制备方法,即生物物质在无氧或限氧的条件下,通过辅助器材(管式炉和马弗炉等)以一定的升温速率加热达到分子分裂的碳化过程. 生物物质在碳化过程中除了制成生物炭,还能产生生物油(可凝性挥发分能被快速冷却成可流动的液体)和气态副产物,且依据不同行业需求,以上产物均可得到不同程度的资源化利用^[9].

生物炭通常富含丰富的羧基、酚羟基和羰基等表面官能团,当生物炭与土壤充分混合培养时,土壤的pH值与阳离子交换量(cation exchange capacity, CEC)将在生物炭表面官能团的调节作用下得到提高,土壤中As/Cd等重金属的移动性和有效性同样

随之变化^[10]. 生物炭一般具有发达的孔隙结构和较大的比表面积(specific surface area, SSA),其结构中往往含有丰富的矿物质,且对污染物具有较强的亲和力,这赋予生物炭良好的污染物吸附能力,用于水土污染修复的成效显著^[11]. 具体表现为两方面的效应,首先由于生物炭富含高度芳香化的石墨结构,其pH通常为碱性,施入土壤后能够调节土壤的酸碱度,提高土壤的酸碱中和能力^[12]. 其次,由于原始生物炭表面分布着丰富的负电荷,其与金属阳离子能够产生静电引力作用,从而有助于Cd等阳离子重金属的稳定化,而对于阴离子As的固持作用则表现不足. 例如,Li等^[13]研究生物炭的施用对水稻累积As/Cd的影响,结果表明350℃热解的大豆秸秆和花生壳生物炭抑制水稻吸收Cd的效果最为明显,相比未添加生物炭处理的水稻籽粒中Cd含量降低50%以上,这主要是由于生物炭的施用造成土壤中具有亲水性的溶解性有机质(DOM)组分(如芳香类DOM)的增加,这是一种Cd的优势配体,因而促使土壤中DOM结合形式Cd的形成,但此两种生物炭对于水稻累积As无明显抑制作用. 与此相似,利用东方桔梗树枝制备的生物炭不仅有助于水稻的生长,且显著降低水稻对Cd的吸收与转运,Cd的植物可利用性降低40.3%,而As降低幅度 $< 5\%$ ^[14]. Islam等^[15]研究发现鸡蛋壳生物炭虽对降低水稻籽粒中As含量的效果不明显,但可显著抑制水稻对Cd的吸收,在2%投加量下的土壤Cd钝化效率可达到80%以上. 由上可知,原始生物炭对于Cd的稳定化效果要远远高于As. 亦有研究指出,水稻生物炭和杂草生物炭的施用均导致了土壤As的溶出,这主要是因为此两种生物炭的投加导致臭葱石(FeAsO_4)矿物的溶解^[6]. 由此可知,原始生物炭不能对具有相反Eh-pH依赖性的As和Cd同时具备高效稳定化的效果. 因而,对原始生物炭进行表面修饰和特性剪切设计,以实现多重金属污染的协同修复,已成为环境修复领域急需重点突破的科学问题.

表1 生物炭不同热解方法对比

Table 1 Comparison of different pyrolysis methods for biochar

热解方法	热解温度/℃	热解速率	保持时间	产率/%	文献
快速热解	850 ~ 1 250	$1\ 000\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$	数秒	10 ~ 15	[7]
慢速热解	300 ~ 800	$\leq 10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	数小时 ~ 数天	10 ~ 40	[7]
水热炭化	180 ~ 250	$\leq 10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	数小时	30 ~ 60	[8]
焙烧	200 ~ 300	$\leq 10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	1 ~ 3 h	70 ~ 80	[8]

2 针对土壤砷镉复合污染修复的生物炭改性策略

生物炭改性指通过活化和功能化的方式来改变生物炭物理化学性质的过程^[16]. 生物炭的活化和功

能化已被广泛证明可以改善生物炭的多孔结构并提升SSA,也可在生物炭表面接枝各种官能团^[17],而更高的SSA和更发达的多孔结构有助于增加生物炭表面的活性吸附位点,更丰富的表面官能团则有

利于提高生物炭表面与重金属的配位能力^[18]。因而,改性设计是优化生物炭物理化学性质,提高其吸附固定水土环境中有毒物质能力的关键方法。生物炭改性主要分为化学改性、物理改性和微生物改性这3大类,而与As/Cd协同固定密切相关的改性方法主要集中于化学改性和微生物改性。通过一系列比较研究,得到了不同改性方式对生物炭理化性质及其修复As/Cd污染土壤的效应及影响,具体如表2所示。

2.1 化学改性

2.1.1 金属氧化物修饰

目前在提高生物炭修复As/Cd污染能力的改性方法中,金属氧化物修饰最具典型性和代表性。经金属氧化物修饰后的生物炭,可通过包覆在其表面的金属离子与Cd产生阳离子交换作用,且As在一定条件下极易与金属氧化物产生键合作用生成配位螯合物,以上过程克服了As/Cd对Eh-pH依赖所呈现的反向效应从而实现同步稳定化^[19]。近年来,用于修饰生物炭的常见金属主要包括铁(Fe)^[20]、锰(Mn)^[21]、钙(Ca)^[22]、镁(Mg)^[23]、镧(La)^[24]和铈(Ce)^[25]等,其中Fe氧化物改性最为常见。因为在厌氧的土壤环境中,植物通过光合作用吸收的氧气从叶片转移到根部时,其可从根部表面扩散并氧化土壤中Fe(II)离子,并在植物根部形成一层铁膜(Fe-plaque),这为阻隔植物对As和Cd吸收构建了天然屏障,也为通过添加外源铁进行As/Cd污染土壤的修复提供了思路^[5,19]。然而,单质铁氧化物在环境介质中容易团聚从而导致效能下降,生物炭作为一种良好的多孔载体,将铁氧化物与生物炭进行交联负载,可提高铁氧化物的抗团聚能力^[26]。如表2所示,利用铁改性生物炭修复As/Cd污染已开展诸多研究。如相应的生物炭改性方法衍生出纳米零价铁(NZVI)改性、针铁矿改性、水铁矿改性和磁化改性等。Yang等^[27]运用NZVI改性玉米秆生物炭修复As/Cd污染水稻土,结果发现生物炭表面成功接枝Fe—O官能团,含铁官能团成功与As/Cd发生络合作用生成As/Cd—O—Fe配体,且导致As和Cd在水稻籽粒中的累积率分别降低69.3%和59.8%。Irshad等^[28]用针铁矿修饰麦秆生物炭,发现针铁矿改性麦秆炭(GB)的SSA相比原始生物炭提高5倍,达到276.24 m²·g⁻¹,且表面成功接枝Fe—OH官能团,将GB应用于As/Cd污染水稻土的修复,结果发现水稻籽粒中Cd和As的浓度分别降低85.2%和77.5%,而原始生物炭处理下水稻籽粒中As的浓度降低不显著,Cd含量却降低了59.4%。Wan等^[20]运用Fe²⁺和Fe³⁺复配的方法制备磁性雪松生物炭

(PMP),结果发现磁改性降低了生物炭的SSA却提高了pH值,PMP处理土壤中As和Cd的钝化效率分别达到25.0%和32.0%,相比于原始雪松生物炭的钝化效率明显提升(As:4.0%; Cd:23.0%)。上述结果表明,铁修饰生物炭的As/Cd协同固持能力相比原始生物炭显著提高。但相比Cd,铁修饰生物炭对As固持能力的提升作用更为明显,这通过磁化钙基稻秆炭修复As/Cd污染土壤的结果而证实^[29]。原始生物炭的施用可提高土壤pH,促使土壤产生石灰效应,导致阳离子Cd的沉淀^[26]。但碱性土壤(通常pH>8.5)有利于As的活化,而铁改性生物炭可诱导As与Fe羟基氧化物反应产生Fe—O—As配体和臭葱石(FeAsO₄)沉淀^[30],这能够抵消pH提高导致As活化的不利影响,最终As与Cd被协同固定。除Fe修饰外,Ca、Mn和Mg等金属修饰生物炭同样具有类似的功效。例如,Islam等^[15]将富钙玉米芯生物炭应用于As/Cd污染土壤修复,发现水稻土中As/Cd可迁移态分别降低了44.4%和79.8%,而原始生物炭对有效As和形态转化无明显影响,Cd可迁移态降低了50.2%。相似地,Li等^[23]将玉米秆生物炭进行镁铝浸渍改性后,发现其SSA提升明显,达到226.24 m²·g⁻¹,且新增Mg/Al—O官能团,将镁铝改性生物炭用于土壤修复,结果表明其对As和Cd的固定效率分别达52.0%和66.0%,相比改性前其对As(-62.0%)和Cd(5.0%)的固定效率显著提升。鉴于生物炭强磁金属(如Fe、Co、Ni等)改性和非磁金属(如Ca、Mg、Al等)修饰的优点,已有研究将这两种策略进行联用。例如,Lyu等^[31]将竹子生物炭进行预磁化,之后将其与Ca-Mg-Al层状三元金属氧化物(ternary-LDH)进行交联以制备磁性生物炭交联LDH复合材料(Fe-BC@LDH),其表现出优异的协同吸附固定水溶液中As和Cd的能力,其最大吸附容量可分别达265.3 mg·g⁻¹和320.7 mg·g⁻¹。该合成策略除了用于协同固持As/Cd外,也被报道用于其他污染物的吸附固定,如磁性Mg-Fe LDH修饰油茶壳生物炭用于吸附Pb^[32]和磁性Fe-Al氧化物修饰杏仁壳生物炭吸附磷^[33]。而此类改性生物炭应用于修复As/Cd污染土壤的研究目前尚缺乏。

2.1.2 无机非金属改性

无机非金属改性生物炭主要涉及硫(S)改性和磷(P)改性两种类型(见表2)。其中,S改性可在生物炭表面接枝含S官能团,这些官能团可与As/Cd反应形成稳定的含S砷镉矿物,如硫镉矿(CdS)、闪锌矿[(Zn/Cd)S]和砷黄铁矿(FeAsS)^[19,34]。此外,S改性可活化生物炭的碳纤维结构,扩展微孔和

介孔空间,从而增加 SSA. Wang 等^[35]用二甲基二硫代氨基甲酸钠(SDD)对稻壳生物炭改性结果表明,改性后稻壳炭 SSA ($396.50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 相比未改性 ($281.14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 显著增加. 将其应用于土壤修复结果表明,土壤 Cd 的 DTPA 浸出量降低 92.0%. Rajendran 等^[36]用硫酸盐活化竹子生物质制备硫改性竹子生物炭,发现其表面成功接枝 C—S 官能团,且 S 元素均匀分布,将该材料应用于 Cd 污染土壤修复,结果发现水稻根际土 Cd 可交换态含量降低 26.3%. Chen 等^[37]用硫铁混合溶液改性稻壳生物炭,发现硫铁改性稻壳炭的 SSA 相比原始炭增加了 6 倍左右,达 $121.90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,且其对 As(Ⅲ) 的最大吸附容量 ($91.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 相比原始稻壳炭 ($11.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 显著增加. 此外,磷改性同样可通过破坏生物炭的无孔碳纤维结构,增加其 SSA,接枝的含 P 官能团提高生物炭与重金属之间的配位能力^[38]. 目前该改性方式下的生物炭材料多应用于阳离子重金属(如 Cd)的吸附固定,而对阴离子污染物(如 As)修复的探索较少,这可能与 As 和 P 属于同主族元素而存在竞争吸附有关. 据相关报道^[39],P 改性稻壳炭的 SSA ($288.84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 相比原始生物炭 ($109.37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 显著提高,且其 pH 显著增加,相比于原始炭的修复效果,将其施用于土壤后导致 As 的可浸出率增加了 5.4%,而对土壤 Cd 的浸出率降幅达 90% 以上. 与此类似,将正磷酸盐改性油菜秸秆生物炭修复污染土壤,根据毒性浸出法(TCLP)的提取结果,发现土壤中 Cd 的 TCLP 提取量相比原始生物炭降幅达 90.6% 以上. 以上结果证实,在无机非金属改性方式中,S 改性生物炭对于 As/Cd 协同稳定化的效果较优,具有良好的应用前景,而 P 改性生物炭治理 As 污染土壤的表现欠佳.

2.1.3 酸碱改性

酸碱改性可通过活化生物炭来塑造其内部多孔结构,增加 SSA,提高对污染物的吸附固定能力. 如 H_2SO_4 、 HCl 和 HNO_3 改性生物炭均对 As 表现出良好的吸附效果^[40]. 有研究表明,稻壳炭经 KOH 改性后,其 SSA 从 $132.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 $1818 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[41],提升了 12.7 倍,其对 As 的吸附能力相比改性前提高了 10 倍. 与此同时,酸碱改性皆可增加—OH 和—COOH 官能团的丰度,提高其亲水性^[5]. 但由于砷镉的特性差异,其在环境中稳定性对 pH 值呈现出相反的依赖性,这导致酸或碱性生物炭难以实现对 As/Cd 的同步固定,污染修复的相关研究多集中于单一污染物. 例如,磷酸改性稻壳炭使污染土壤中 Cd 的生物可利用性降低 87.0%,其原因主要是由于酸改性使稻壳炭的 SSA 显著增加导致其物理

吸附能力得到提高^[42]. 而盐酸活化生物炭对 As(V) 的吸附能力相比原始炭提高了 3 倍,这主要与弱酸生物炭促使 AsO_4^{3-} 与 H^+ 之间静电引力增强相关^[25]. 碱渣改性棕榈丝生物炭的施用使土壤 Cd 有效态含量降低 52.4%~68.6%,该结果与材料施用提高的土壤 pH 促进 Cd 沉淀有关^[43]. 因而,酸改性生物炭对 As 的稳定化有利,而碱改性生物炭则能明显提升其对 Cd 的固定能力. 碱性生物炭钝化 Cd 的主要机制之一为沉淀作用,而这种机制与生物炭表面的矿物组成和其含量相关^[44].

2.2 物理改性

2.2.1 气体活化

生物炭气体活化方法主要包括蒸汽活化、二氧化碳活化、空气活化和臭氧活化^[45]. 即生物炭在热解之后,将生物炭材料在 0.5~3 h 的时间范围内使用气体进行部分活化^[46]. 在气体活化过程中,原始生物炭的 SSA、表面形貌粗糙度、极性和孔隙体积均可增加,而快速的气体冲刷,也可能将生物炭内的有机物质(如酮、醛和有机酸等)去除^[47]. 近年来,气体活化生物炭用于重金属(类金属)的吸附固定主要集中于单一污染物的修复. 例如, Uchimiya 等^[48]用蒸汽活化棉籽粒生物炭,导致其 SSA 高达 $336.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,相比改性前增加了 3 倍以上,且新增氮杂原子官能团,使其对土壤有效 Cd 固定效率达 80% 以上. Frišták 等^[49]制备空气活化葡萄籽生物炭,其表面多孔结构更加分明,SSA 显著提高,其对 As 的吸附能力相比未活化生物炭提高了 8 倍,达到 $39.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Fang 等^[50]利用 CO_2 活化山核桃生物炭,发现其 SSA 相比改性前增加了 58 倍,达 $474.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,高比表面积致使其对 Cd 的吸附能力相比未改性生物炭提高 4 倍之多,达到 $15.0 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$. 以上结果证实气体活化可扩展生物炭孔隙结构并提高 SSA,这主要与气体活化过程中水汽转移反应导致碳结构的崩塌与消耗有关^[45]. 但气体活化对生物炭特性的影响主要局限于表面形貌和孔结构变化,其对于生物炭表面官能团丰度和矿物组成优化的影响有限,因而相比于化学改性,气体活化改性生物炭吸附重金属(类金属)的性能较弱. 鉴于此,有相关研究将化学改性和气体活化方法进行联用,如 Ippolito 等^[51]将 KOH 浸渍和蒸汽活化进行联用以制备改性山核桃壳生物炭,并将其应用于水中 Cu 离子的吸附,结果展示其最大吸附能力达到 $125.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,远高于其他生物炭的吸附能力.

2.2.2 机械改性

机械改性法是应用机械应力对生物炭的表面形貌和内部孔隙进行重新塑造的方法^[5]. 常见的机械

改性法主要包括球磨法和超声法. 其中球磨法的原理为被研磨材料在一个可围绕中心轴旋转的圆筒中, 受筒中研磨球不断机械式摩擦和挤压的作用, 导致材料表面和内部结构被磨蚀的过程^[52]. 采用球磨法可使生物炭颗粒尺寸减小, 提高 SSA, 增加材料边缘活性位点^[53]. 球磨法属于新兴生物炭改性方法, 近年来, 球磨生物炭应用于土壤重金属(类金属)修复正引起研究人员的关注. Zhang 等^[54]制备球磨富 P 玉米秸秆炭, 其 SSA ($147.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 相比原始生物炭 ($85.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 明显提高, pH 值显著降低, 表面覆盖微米和纳米级不规则颗粒, 将其应用于 Cd 污染土壤修复, 结果发现土壤 Cd 可迁移态降低了 45.4%, 这是因为球磨处理提高生物炭的 P 负载率, 从而促进 P 与 Cd 的结合. Li 等^[55]用球磨山核桃生物炭吸附 As, 其对 As 的最大吸附容量 ($20.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 相比原始生物炭提高 14.8%, 这主要因为球磨增加了生物炭表面正电荷和阴离子交换能力, 进而增强 As 与材料表面的静电吸引和阴离子交换作用. 以上研究均证实球磨法可成为优化生物炭性状以提高其吸附能力的候选方法之一, 但该技术的机械运行成本较高, 且工艺较为复杂, 因而球磨法并不适用于对修复剂施用量需求高的土壤修复^[52].

超声活化同样是一种对生物炭表面物理结构进行修饰的改性方法, 其主要利用超声波清除生物炭内部灰分等杂质, 疏通孔径通道, 从而提高 SSA^[56]. 据报道, 软木生物炭经过超声活化后, 其 SSA 达 $503.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 相比原始生物炭提高了 36.6%. 利用超声活化软木炭吸附 Cu, 其最大吸附能力达 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 相比原始炭提高 10.3%^[57]. 由此可见, 超声活化对生物炭表面官能团丰度等化学特性影响有限, 因此对生物炭吸附能力的影响较小.

2.3 微生物改性

微生物改性主要指生物炭负载微生物的技术, 即将能够降解或固定污染物的功能微生物与生物炭进行浸渍处理, 使功能微生物成功固定于生物炭基体之上, 以使污染物从污染环境向具有降解或固定功能的微生物群落转移^[58]. 生物炭可通过物理吸附改善土壤肥力和微生物群落组成, 与此同时, 微生物又可通过代谢转化作用氧化、分解或固定污染物. 生物炭可为微生物负载提供良好载体, 其原因为: 一方面, 生物炭的多孔结构可为微生物的生长和繁殖提供空间, 另一方面, 生物炭的内部灰分可以提供少量营养以抵御外界环境因素对微生物生长的不利影响^[59]. 相关研究已分离出与重金属修复相关的功能微生物, 如耐受 As/Cd 毒性的微生物菌属主要包括假单胞菌属 (*Pseudomonas strains*)、劳尔氏菌属

(*Ralstonia sp. strain*)、富养产碱菌 (*Alcaligenes eutrophus*)、金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*) 和氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) 等^[60], 这些菌属常被用于生物炭改性后实施土壤 As/Cd 污染修复. 有研究表明, 复合菌与鸡粪生物炭联用的修复方法使土壤中 Cd 的有效态含量降低 53.8%, 固定能力显著高于原始鸡粪生物炭 (35.8%), 这主要是由于沙福芽孢杆菌和鞣丸酮从毛单胞菌促生铁载体从而诱导碳酸镉沉淀的生成^[61]. 混合菌改性玉米秸秆生物炭的含氧官能团丰度明显增强, 且混合菌成功接种到生物炭表面, 之后将其应用于 As/Cd 污染土壤修复, 结果发现土壤 As 固定效率达 30.2%, Cd 固定效率达 60.4%, 远高于原始生物炭, 这与微生物促进 PbAs_2O_6 和 $\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$ 沉淀的生成有关^[62]. 而铁改性稻壳生物炭负载芽孢杆菌复合材料对 As(III) 和 Cd 的协同吸附能力分别为 $5.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $20.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 其相比原始铁改性稻壳炭显著提高, 芽孢杆菌强化铁与 As 和 Cd 生成三元 As—Cd—FeO 配体是其主要吸附机制^[63]. 由上可知, 微生物改性生物炭修复 As/Cd 污染土壤具有明显增效作用, 且成本较低, 制备程序简单, 可操作性强, 但其局限性在于真菌和细菌需要在特定的环境条件下生长, 难以大规模应用, 且工程菌可能存在一定的生态风险^[26].

3 改性生物炭固定砷镉的主要作用机制

砷镉在土壤环境中的稳定性与土壤介质中官能团丰度、矿物质种类和正负电荷类型密切相关. 由表 2 可知, 将生物炭的多种改性方法比较, 对 As/Cd 污染土壤具有良好固定效果的改性方式主要为金属改性和微生物改性. 其中, 金属改性生物炭的施加通常可提高土壤含氧官能团丰度, 补充碳酸盐、硫酸盐和硅酸盐等矿物质, 并增加土壤表面正电荷, 该特性变化有利于土壤中 As/Cd 与官能团键合配位, 矿物质诱导共沉淀和离子交换, 以及正电荷与阴离子 As 产生静电吸引. 而微生物改性生物炭的应用则可丰富土壤中耐重金属(类金属)毒性的菌属种类, 接枝的功能菌可强化生物炭表面官能团与 As/Cd 的配位或共沉淀作用进而导致 As/Cd 协同固定. 此外, 功能菌可释放电子充当电子穿梭体促进 As 的氧化还原. 在范德华力的作用下, 高 SSA 的改性生物炭对 As/Cd 的物理吸附作用显著. 而气体活化和酸改性生物炭对 As/Cd 的固定机制主要涉及弱物理吸附作用. 由此可知, 强化改性生物炭固定土壤 As/Cd 的非共价键相互作用主要包括表面配位、氧化还原、(共)沉淀作用、阴阳离子交换和静电引力

表 2 不同改性方式对生物炭(BC)理化性质及其修复镉污染(As/Cd)土壤的影响

改性方法	归类	材料	SSA /m ² ·g ⁻¹	pH 值	官能团	表面形貌和元素分布变化	修复情况	修复机制	文献
铁金属改性		麦秆 BC	44.97	7.60	富含—OH、—COO、C=C 和 C—O 官能团	呈峰锯齿状	水稻籽粒中 Cd 浓度降低 59.4%,对 As 影响不明显	水稻根系铁膜含量的提高抑制了水稻对 As 和 Cd 的吸收	[28]
		针铁矿改性麦秆 BC	276.24	8.00	新增 Fe—O 和 Fe—OH 官能团	更加破碎,纳米铁分布均匀	水稻籽粒中 Cd 和 As 的浓度分别降低 85.2%和 77.5%		
		玉米秆 BC	/ ⁽¹⁾	10.27	富含 O—H、C=O 和 COO—官能团	表面光滑	/	提高的土壤 pH 促进 Cd 固定, Fe—O—As 配位是 As 固定机制	[27]
		纳米零价铁(NZVI)改性玉米秆 BC	/	/	新增 Fe—O 官能团	更加粗糙,NZVI 分布均匀	As 和 Cd 在水稻籽粒中的累积率分别降低 69.3%和 59.8%		
		水稻秸秆 BC	/	/	富含—OH、苯环、芳香族和 C—O 官能团	表面呈团絮状分布	水溶态 As 含量提高 17.4%,水溶态 Cd 降低 10.1%	提高的 pH 和 CEC 促进 Cd 的固定,As 与 Fe 氧化物的双齿双核配位物的产生	[29]
		钙基磁性水稻秸秆 BC	/	/	—OH 增多,新增 Fe—O 官能团	形貌变化不大,钙铁离子成功负载	水溶态 As 降低 5.8%,水溶态 Cd 降低 15.8%		
		玉米芯 BC	6.5	9.58	富含—CH ₃ 、—CH、O—H 和 C=O 官能团	/	As 形态转化不明显,Cd 可迁移态降低 50.2%	土壤石灰作用增强促进 Cd 的固定,Ca 氧化物与 As 产生螯合作用	[15]
		富钙玉米芯 BC	40.9	9.66	富含 CaCO ₃ 官能团	/	As 可迁移态降低 44.4%左右,Cd 可迁移态降低 79.8%左右		
		稻壳 BC	155.9	10.89	富含无定形 SiO ₂ 官能团	表面呈无定形多孔结构	孔隙水 As 浓度提高 40.0%,Cd 浓度降低 5.0%	表面水钠锰矿有助于 Cd ₃ (AsO ₄) ₂ 沉淀生成	[64]
		水钠锰矿负载稻壳 BC	42.9	6.72	新增—OH、—COOH 和 Mn—O 官能团	表面生长絮状 Mn 氧化物	孔隙水 As 浓度降低 60.0%,Cd 浓度降低 80.0%		
化学改性		竹子 BC	439.7	9.14	富含—OH、—COOH、C—O 和 C—H 官能团	表面呈碎片状	最大吸附量: As(III), 51.02 mg·g ⁻¹ ; Cd, 22.91 mg·g ⁻¹	三元 FeO—Cd—As 和 M—O—As/ Cd 生成促进高效吸附	[31]
		磁化竹子 BC 负载 LDH 复合材料	220.1	10.15	新增含 Fe、Ca、Mg 和 Al 官能团	表面气孔增多,Fe-氧化物和 LDH 均匀分布	最大吸附量: As(III), 265.27 mg·g ⁻¹ ; Cd, 320.65 mg·g ⁻¹		
		玉米秆 BC	60.97	8.93	/	表面光滑孔隙结构明显	As 的可交换态降低 27.9%	改性生物炭的施用影响微生物活性从而抑制 As 的挥发	[24]
		Fe-Mn-La 改性玉米秆 BC	30.63	6.90	/	表面附着不规则金属颗粒	As 的可交换态降低 34.7%		
		玉米秆 BC	2.91	/	富含—OH、—CH ₃ 、C=O 和—COO 官能团	呈有序蜂窝状结构	As 去除率—62.0%,Cd 去除率 5.0%	多 Mg/Al—OH 官能团与 As 和 Cd 的配位沉淀,大 SSA 提供吸附位点	[23]
		镁铝改性玉米秆 BC	226.24	/	新增 Mg/Al—O 官能团	表面更加粗糙,Mg 和 Al 均匀分布	As 去除率 52.0%,Cd 去除率 66.0%		
复合金属改性		玉米秆 BC	60.97	8.93	/	表面光滑孔隙结构明显	As 的可交换态降低 27.9%	改性生物炭的施用影响微生物活性从而抑制 As 的挥发	[24]
		Fe-Mn-La 改性玉米秆 BC	30.63	6.90	/	表面附着不规则金属颗粒	As 的可交换态降低 34.7%		

续表 2

改性方法	归类	材料	SSA /m ² ·g ⁻¹	pH 值	官能团	表面形貌和 元素分布变化	修复情况	修复机制	文献
无机非金属 改性		稻壳 BC	281.14	10.28	富含—OH 和 C=O 等含 氧官能团	表面呈片状堆积形貌	/	提高的土壤 pH 造成 Cd 的沉淀, 和 含 S 官能团配位生成 CdS 沉淀	[35]
		二甲基二硫代氨基甲酸 钠(SDD)改性稻壳 BC	396.50	6.53	新增 C—H 和 S—O 官能 团	表面结构孔结构增加	Cd 的 DTPA 浸出量降低 92.0%		
		稻壳 BC	109.37	8.64	富含—OH、Si—O—C 和 —COOH 官能团	呈棒状形貌	Cd 的可浸出率为 60.4%, As 的 可浸出率为 20.1%	磷酸盐与 Cd 产生沉淀作用, 但与 As 竞争土壤中的吸附位点	[39]
		磷改性稻壳 BC	288.84	9.11	新增 P—O、P—CH ₃ 、 P—OH 和 P—C 官能团	形貌未明显改变, 含磷晶 体成功结晶	Cd 的可浸出率为 5.4%, As 的 可浸出率为 15.5%		
		竹子 BC	/	/	富含芳香族官能团	表面光滑	/		
化学改性		硫改性竹子 BC	/	/	新增 C—S 和 C=S 官能 团	呈蜂窝状形貌表面 S 元素 分布均匀	水稻根系土 Cd 可交换态含量 降低 26.3%	CdS 沉淀抑制水稻对 Cd 的吸收	[36]
		硫/铁改性竹子 BC	/	/	新增 S—Fe—O 官能团	表面呈层状蜂窝形貌, S 和 Fe 元素分布均匀	水稻根系土 Cd 可交换态含量 降低 24.2%		
		稻壳 BC	20.18	/	富含—OH、C=O 和 —COOH 等含氧官能团	表面呈多孔管状结构	As(III) 最大吸附容量 11.08 mg·g ⁻¹		
		硫铁改性稻壳 BC	121.90	/	—OH 官能团强度提高, 新 增 Fe—O 和 S—O 官能团	表面破碎明显, S 和 Fe 均 分布均匀	As(III) 最大吸附容量 91.21 mg·g ⁻¹	FeS 与 AsO ₄ ³⁻ 反应生成 As ₂ S ₃ 沉淀	[37]
		棕榈丝 BC	/	9.05	/	/	有效态 Cd 降低 1.7%~66.3%	提高的土壤 pH 促进 Cd 沉淀	[43]
酸碱改性		碱渣改性棕榈丝 BC	/	10.12	/	/	有效态 Cd 降低 52.4%~ 68.6%		
		油菜秸秆 BC	/	10.22	富含 C=O、C=C 和 C—H 官能团	/	TCLP 萃取 Cd 含量降低 2.0%	新形成的羧基官能团和减少的 π—π 键促进了 Cd 的固定	[65]
		正磷酸盐改性油菜秸秆 BC	/	8.78	新增 PO ₄ ³⁻ 和 P ₂ O ₇ ⁴⁻ 官能 团	/	TCLP 萃取 Cd 含量降低 23.7%		
		软木 BC	368.63	5.4	富含 C—O 和 COO ⁻ 等芳 香族官能团	表面孔道呈鳞片状分布	Cu 最大吸 附 能 力 18.12 mg·g ⁻¹	超声处理提高 SSA 增加了表面活性 位点	[57]
机械改性		超声活化软木 BC	503.60	5.3	芳香族官能团被去除	表面更加破碎, 微孔道和 凹面更加开放	Cu 最大吸 附 能 力 19.99 mg·g ⁻¹		
		玉米秸秆 BC	85.4	10.1	富含 C—C 和 P—O 官能团	表面呈多孔和不规则的几 何结构	土壤 Cd 可迁移态降低 24.4%	球磨处理提高 BC 的 P 负载率促进 P 与 Cd 的结合	[54]
		球磨富磷玉米秸秆 BC	147.0	5.6	C—C 官能团含量降低, P—O 官能团含量增加	表面覆盖微米和纳米级不 规则颗粒, P 元素均匀分布	土壤 Cd 可迁移态降低 45.4%		
气体活化		棉籽粒 BC	99.00	/	富含脂肪族官能团	气孔不足	Cd 去除率 10.1%	脱羧作用增加 SSA 促进金属离 子吸附	[48]
		蒸汽活化棉籽粒 BC	336.00	/	新增含氮杂原子基团	气孔被打开	Cd 去除率 80.2%		

续表 2

改性方法	归类	材料	SSA /m ² ·g ⁻¹	pH 值	官能团	表面形貌和 元素分布变化	修复情况	修复机制	文献
物理改性	气体活化	葡萄籽 BC	405	8.1	/	表面结构平整, 可见孔结构不明显	As 最大吸附量 5.08 mg·g ⁻¹	SSA 和孔结构的开发提高与 As 的结合效率	[49]
		空气活化葡萄籽 BC	416	5.5	/	表面孔结构清晰可见, 更加粗糙	As 最大吸附量 39.44 mg·g ⁻¹		
		山核桃 BC	8	/	/	/	Cd 吸附量 4.00 mmol·kg ⁻¹	活化引入更多酸性官能团, 提高与 Cd 的静电引力作用	[50]
		CO ₂ 活化山核桃 BC	474	/	/	/	Cd 吸附量 15.00 mmol·kg ⁻¹		
		香蒲 BC	843.20	/	富含 C—O、C—C、C=O 和—OH 官能团	表面粗糙, 多孔结构显著	Cd 最大吸附能力 34.82 mg·g ⁻¹	新增含氮官能团的脱质子化作用增强静电引力和共价键配位作用	[66]
		虾糠改性香蒲 BC	936.82	/	新增—NH ₂ 等含氮官能团	表面破碎更为明显	Cd 最大吸附能力 48.90 mg·g ⁻¹		
单一菌属改性		稻秆 BC	/	/	富含—OH、—CH 和 C=O 基团	/	土壤 Cd 有效态降低 28.9%	芽孢杆菌、链霉菌、节肢杆菌和曲霉菌丰度增加抑制了 Cd 的迁移	[67]
		芽孢杆菌 RC—1 改性稻秆 BC	/	/	官能团种类和数量变化不大	/	土壤 Cd 有效态降低 38.8%		
生物改性		龙眼 BC	/	/	/	表面破碎, 呈条纹状形貌	Cd 去除率 68.9%	真菌接种促进 Cd ₃ (PO ₄) ₂ 和 Cd(OH) ₂ 沉淀, Cd 与氨基等含氧官能团配位	[68]
		真菌包覆龙眼 BC	/	/	/	真菌球团聚分布	Cd 去除率 79.5%		
		稻壳 BC	/	/	分布氨基、羧酸和羰基官能团	生物滤池中顶层 As 去除率为 55.0%		XZM 芽孢杆菌促进羧酸、羰基和巯基官能团与 As 的配位, 本质为生物吸附过程	[69]
		芽孢杆菌 XZM 负载稻壳 BC	/	/	新增含硫和磷官能团	生物滤池中顶层 As 去除率为 95.0%			
复合菌属改性		鸡粪 BC	/	/	/	根际土 Cd 的有效态降低 35.8%		沙福芽孢杆菌和羧丸酮从毛单胞菌促生铁载体诱导碳酸盐沉淀	[61]
		复合菌联合鸡粪 BC	/	/	/	根际土 Cd 的有效态降低 53.8%			
		玉米秸秆 BC	/	/	富含—OH、—C—H、—COOH 和 Si—O—Si 官能团	土壤 As 固定效率 < 1%, Cd 固定效率 10.2%		微生物氧化使 As(V) 向 As(III) 转化, 微生物促进 PbAs ₂ O ₆ 和 Cd ₃ (AsO ₄) ₂ 沉淀	[62]
		混合菌改性玉米秸秆 BC	/	/	含氧官能团增强	混合菌成功接种表面 土壤 As 固定效率 36.6%, Cd 固定效率 64.7%			

1) “/”表示文献未提供相关指标

等^[26].

3.1 表面配位作用

由表 2 可知,配位作用是改性生物炭吸附固定 As/Cd 的主要机制,这主要是由于 As/Cd 属于具有互斥电负性的离子,静电引力对它们的协同吸附具有理论局限性,改性生物炭的表面官能团与 As/Cd 配位结合,可增强其吸附固定能力.配位作用分为内球配位和外球配位两种类型,内球配位可描述为客体离子穿越官能团的外电子层进入内电子层并与内层的正(如 H^+)负(如 O^{2-})电子产生离子键结合的过程,该过程受官能团种类和环境 pH 值影响明显;外球配位主要指污染物直接吸附在外电子层的方式,其主要通过静电吸引和氢键结合吸附污染物^[70].因此,相比外球配位,内球配位对 As/Cd 离子的吸附更加稳定.

改性生物炭对 As/Cd 的吸附主要通过内球配位作用实现,即改性生物炭表面接枝一些特殊官能团,如金属官能团(以含 Fe、Mg、Mn 和 Ca 等为主)和非金属官能团(以含 S、P 和 N 为主),这些官能团上的孤对电子与土壤溶液中 As/Cd 离子的外层空轨道形成稳定的配位键(如 $Fe/Mn/Ca-O-As/Cd$ 、 $MnO/FeO-As-Cd$ 和 $P/S-O-As/Cd$ 等),最终生成特定的配位物^[19,20,30,31].改性生物炭也可增加含氧官能团(如 $-OH$ 、 $-COOH$ 和 $C=O$ 等)的丰度,这些含氧官能团可以与阳离子 Cd 产生络合作用生成 $Cd-OH$ 配体^[29].另据 El-Naggar 等^[6]开展 Fe 改性生物炭对 As/Cd 的协同稳定化研究结果表明,其涉及的机制已由 X 射线衍射吸附精细结构谱(XAFS)等先进表征技术证实:铁氧化物与 As 之间稳定的配位键合机制,如黄铁矿(arsenopyrite)—As、针铁矿(goethite)—As 和水铁矿(ferrihydrite)—As 的键合形式.而 As(V) 的双齿双核共角配位物和 As(III) 的三齿三核的共角配位物的形成同样被扩展 X 射线吸收精细结构谱(EXAFS)证实^[71].土壤溶液中氧化物的活性位点可通过铁解作用更充分地暴露给 As/Cd 离子实现强吸附^[72,73].因而,配位作用是以 Fe 为代表的金属改性生物炭对 As/Cd 固定的主要机制.

3.2 沉淀作用

生物炭固定剂改性设计的主要目的之一为诱导 As/Cd 沉淀从而抑制其迁移转化.常见的 As/Cd 沉淀,如 $Cd(OH)_2$ 、 $Cd_3(PO_4)_2$ 、 $Cd_3(AsO_4)_2$ 、 CdS 、 As_2S_3 、 $PbAs_2O_6$ 、 $FeAsO_4$ 、 $FeAsS$ 、 $Ca_3(AsO_4)_2$ 和 $Mg_3(AsO_4)_2$ 等,它们构成了砷(Wenzel 提取法^[74])和镉(Tessier 提取法^[75])形态提取中残渣态的主要化学组分^[76,77],而残渣态是重金属(类金属)最稳定

的形态.依据该原理,学者们已开展大量工作.纳米零价铁改性玉米秸秆炭(NZVI-BC)能够显著降低水稻籽粒中 As/Cd 的积累,其主要原因为该固定剂的施用提高了土壤 pH,从而促进生成 $Cd(OH)_2$ 沉淀,且 NZVI-BC 释放的 Fe 氧化物促进 $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ 沉淀生成^[78].磷改性稻壳炭(PBC)可显著降低 Cd 的浸出率,其机制为磷酸盐与 Cd 产生 $Cd_3(PO_4)_2$ 沉淀抑制 Cd 的浸出^[39].水钠锰矿负载稻壳炭(BI@BC)可协同降低土壤孔隙水中 As 和 Cd 的含量,这主要与 BI@BC 表面的含锰矿物质促进 $Cd_3(AsO_4)_2$ 沉淀形成有关^[64].相似地,硫改性竹炭(S-BC)可促进根系土中 CdS 沉淀的生成从而抑制水稻对 Cd 的吸收^[36].由此可见,(非)金属氧化物是 As/Cd 沉淀的主要参与物种,因此,生物炭经金属和无机非金属改性后可能更有利于 As/Cd 沉淀的产生.

3.3 离子交换作用

离子交换指重金属(类金属)离子被具有相同电荷的离子置换吸附位点的过程^[5].易与 Cd 发生离子交换的阳离子主要包括具有相似离子半径的 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 等,而易与 As 进行离子交换的阴离子包括 PO_4^{2-} 、 Cl^- 和 CO_3^{2-} 等^[40].因此 Cd 的离子交换量与吸附剂的 CEC 含量密切相关.由表 2 可知,(非)金属改性通常会提高生物炭的盐基离子含量,如 N、P、Na 和 Ca 等,这些盐基离子会提高生物炭的 pH 和 CEC,因此当改性生物炭施入土壤后有助于提高土壤介质的 CEC 含量,最终在土壤溶液体系中,土壤胶体表面丰富的阳离子与 Cd 交换吸附位点从而实现 Cd 的吸附固定^[17].有研究表明,生物炭负载双金属氧化物(LDH)可提高生物炭的阴离子交换能力,且 LDH 对阴离子的亲和力遵循 $NO_3^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < SO_4^{2-} < CrO_4^{2-} < HAsO_4^{2-} < HPO_4^{2-}$ 的顺序^[79].鉴于 LDH 是一种层状金属化合物,拥有丰富的层间阴离子如 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 和 Cl^- ,其有利于与 As 的阴离子交换,从而使其对 As 具有较高的亲和力^[80].Zn-Al LDH 负载生物炭(Zn-Al LDH@BC)可有效去除土壤中的 As,其主要机制为 $HAsO_4^{2-}$ 与 LDH 层间 CO_3^{2-} 离子的阴离子交换作用^[81].而 Ni/Mn LDH 可有效吸附 As(V),这同样和砷酸盐离子与 Cl^- 或 NO_3^- 的层间交换作用促进 As 固定在 LDH 表面有关^[82].由此可见,离子交换作用是单金属或复合金属改性生物炭固定 As/Cd 的主要机制之一.然而,As/Cd 通过离子交换作用固定在生物炭表面的作用势能主要为弱静电引力,离子交换对 As/Cd 的吸附具有较低的持久性,故离子交换机制对于改性生物炭吸附固定

As/Cd 的贡献较低^[40]。

3.4 氧化还原作用

改性生物炭材料可作为电子供体或受体诱导污染物发生氧化还原作用,从而降低污染物的移动性和毒性。土壤环境中的 As 主要以 As(Ⅲ)和 As(V)的形式存在,但在厌氧和微生物活动的条件下,As(V)极易受微生物介导电子穿梭的影响而得到电子被还原为 As(Ⅲ)。由于 As(Ⅲ)的毒性是 As(V)的 60 倍,且 As(V)是土壤 As 比较稳定的形态^[13,83]。因而利用改性生物炭材料将 As(Ⅲ)氧化为 As(V)是降低 As 生态风险的关键。磁性竹炭交联 LDH(Fe-BC@LDH)吸附 As(Ⅲ)的主要机制之一为 Fe-BC@LDH 表面的铁氧化物(Fe₂O₃)作为氧化剂得到电子促使 As(Ⅲ)氧化为 As(V),之后 As(V)进一步与表面金属官能团配位,生成 M—O—As 配体^[31]。相似地,Fe-Mn-La 改性生物炭(FMLBC)固定 As(Ⅲ)也发生了类似的反应过程,As(V)最终与 Fe 氧化物配位生成 Fe—O—As 配体^[21]。磁性冷杉生物炭可通过表面的磁铁矿向磁赤铁矿的还原转化驱动 As(Ⅲ)氧化^[84]。除 Fe、Mn 氧化物可促进 As(Ⅲ)向 As(V)转化外,铈(Ce)氧化物(Ce⁴⁺)也可作为氧化剂氧化 As(Ⅲ)^[85]。因而,活泼金属(Fe、Mn 和 Ce)改性生物炭是诱导 As 氧化还原的关键改性方法。As(Ⅲ)向 As(V)的氧化有助于 As 进一步参与改性生物炭表面的配位和沉淀,而 As 氧化还原转化是其稳定化的关键地球化学机制。对 Cd 而言,由于 Cd 价态比较稳定对环境 Eh 条件不敏感,氧化还原机制对 Cd 稳定化的贡献较小。

3.5 静电引力作用

改性生物炭静电引力源于其表面官能团质子化和去质子化的过程,即在酸性条件下,官能团(氨基、羧基和羰基等)质子化产生 H⁺和 H₃O⁺等正电荷带正电,此时吸附剂表面对阴离子[AsO₄³⁻、Cr₂O₇²⁻和 Sb(OH)₆⁻等]具有较强的静电引力,相对阳离子(Cd²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺和 U⁶⁺等)产生静电斥力。而在碱性条件下,吸附剂表面官能团将去质子化产生大量负电荷(如 OH⁻)带负电,此时有利于阳离子吸附但不利于阴离子稳定化^[31,86]。因此,改性生物炭对 As/Cd 的静电引力作用受环境 pH 影响明显。由于 As/Cd 具有相反的静电势,静电引力作用难以对两者实现协同吸附,当前研究主要探讨单一物种。Fe 改性雪松生物炭(PMP)可有效钝化土壤中的 Cd,这主要因为 PMP 的施用提高了土壤 pH 值,增强了土壤石灰效应,提高了土壤胶体与 Cd 的静电引力作用^[20]。球磨山核桃生物炭(BMBC)吸附 As 也与球磨处理释放了更多正电荷而提高了其与 As

的静电引力有关^[55]。经 CO₂ 活化的山核桃生物炭(AHCs)吸附固定 Cd 的能力相比改性前显著提高,这主要由于 CO₂ 活化引入了更多酸性官能团,增强了材料表面与 Cd 的静电引力作用^[50]。由此可知,静电引力作用是生物炭经物理改性和化学改性后对 As 或 Cd 的主要界面机制之一^[40,87]。但当 As/Cd 共存时,静电引力对其协同稳定化的贡献甚小。

3.6 物理吸附

物理吸附可以通过生物炭表面弱静电引力和范德华力实现,其主要由生物炭的孔隙结构和 SSA 决定^[5]。由表 2 可知,物理和化学改性大都可提高生物炭的 SSA,如针铁矿改性麦秆炭、钛改性玉米芯生物炭和蒸汽活化棉籽粒生物炭的 SSA 均比改性前大大提升。高 SSA 生物炭具有更发达的孔隙结构和更多的吸附位点,因此 SSA 的大小通常与改性生物炭固定 As/Cd 的能力呈正相关关系。Herath 等^[88]研究发现用 KOH 活化花旗松生物炭(KOH-BC)能显著提高其 SSA,即从 535.0 m²·g⁻¹ 增加到 1050.0 m²·g⁻¹,随着 KOH-BC 的 SSA 的增加,其对 Pb、Cr 和 Cd 的吸附能力逐渐提高。亦有学者发现,生物炭支撑 NZVI 复合材料的高 SSA 对其吸附 As 的影响不明显^[89]。磁性雪松生物炭的 SSA 相比原始生物炭明显降低,但其对于土壤中 As/Cd 的固定能力却显著提高^[20]。这表明与物理吸附相比,生物炭表面接枝的含氧官能团和负载的金属离子对 As/Cd 的配位或沉淀作用更关键。因此,探讨物理吸附对于生物炭固定 As/Cd 的贡献大小需要针对特定改性方法具体分析。

综上所述,生物炭对 As/Cd 固定机制受改性方式的影响明显,其中金属改性和无机非金属改性为当前对 As/Cd 固定较为有效的方法,其主要涉及官能团配位、沉淀/共沉淀和 As 氧化还原作用;微生物改性主要包括沉淀作用和 As 氧化还原;物理改性和酸改性则局限于物理吸附和弱静电引力。此外,改性生物炭在土壤环境因子的影响下可发生各种物理、化学和生物的老化过程,还可通过改变土壤的理化性质,如总有机碳、Eh、总磷、DOM 和微生物群落结构等,来间接影响生物炭对 As/Cd 的稳定化效果^[90,91]。

4 改性生物炭协同修复砷镉污染土壤的不足与展望

本文集中阐述了当前修复 As/Cd 污染土壤的生物炭改性方法并探讨了相关固定机制。结果表明,相比其他改性方法,金属改性生物炭拥有更优的 As/Cd 协同稳定化效应,因而其应用更为广泛。改性生物炭修复 As/Cd 污染土壤主要通过官能团配位、

矿物质共沉淀、离子交换和含氧阴离子氧化还原等多种作用机制实现. 并以内球配位、共沉淀和氧化还原作用为主. 直至当前, 改性生物炭协同修复 As/Cd 污染土壤的研究尚处于起步阶段, 仍存在诸多不足, 今后的工作应注重以下 4 个方面.

(1) 热解温度、生物质来源和制备工艺是控制生物炭孔隙结构和比表面积 (SSA) 的关键, 因而影响改性生物炭吸附能力的因素除了改性的策略外, 生物炭的制备条件同样是重要的影响因素. 今后应加强生物质来源、热解温度和制备工艺对改性生物炭修复 As/Cd 污染水土的影响研究.

(2) 在土壤环境因素 (水分、温度、氧气、无机盐、有机质和微生物等) 的影响下, 改性生物炭可发生多种物理、化学和生物老化过程. 其理化特性 (官能团丰度、孔隙结构、SSA 和 pH 等) 受老化作用的必然影响, 如干湿交替、冻融循环和化学老化等过程可导致生物炭材料的理化性质发生改变, 从而对土壤中 As/Cd 的固定, 开展土壤因子及老化过程对生物炭材料稳定性、钝化效能的持久性和影响机制方面仍有待深入探讨.

(3) 改性生物炭修复重金属 (类金属) 污染土壤的研究仍局限于实验室阶段, 将其大规模应用于多重金属 (类金属) 污染土壤的现场修复实践尚少, 因而, 筛选研发成本低廉、性能高效的生物炭改性材料, 探讨材料的边界使用条件 (响应剂量、施用时机、污染程度、使用方式和不同母质土壤), 并将其成功应用于 As/Cd 污染土壤修复实践, 仍然是今后一段时期内的重要任务.

(4) 鉴于土壤是复杂的无机、有机生命综合体, 目前关于改性生物炭协同修复 As/Cd 污染土壤的分子化学和生物学机制仍不明确, 今后可应用同步辐射和穆斯堡尔光谱等现代仪器分析技术开展相应的固定过程与机制研究, 调控污染物的环境行为和风险, 深入揭示改性生物炭对土壤 As/Cd 钝化的微观作用机制, 为成熟稳定且高效的修复技术研发奠定理论基础.

参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部和国土资源部. 环境保护部和国土资源部发布全国土壤污染状况调查公报 [EB/OL]. https://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/t20140417_270670.htm, 2022-06-20.
- [2] Tong S M, Li H R, Wang L, *et al.* Concentration, spatial distribution, contamination degree and human health risk assessment of heavy metals in urban soils across China between 2003 and 2019-A systematic review [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, **17**(9), doi: 10.3390/ijerph17093099.
- [3] 李莲芳, 朱昌雄, 曾希柏, 等. 吉林四平设施土壤和蔬菜中重金属的累积特征 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(6): 2936-2943.
- [4] Li L F, Zhu C X, Zeng X B, *et al.* Accumulation characteristics of heavy metals in greenhouse soil and vegetables in Siping City, Jilin province [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(6): 2936-2943.
- [5] Ye J S, Chen X, Chen C, *et al.* Emerging sustainable technologies for remediation of soils and groundwater in a municipal solid waste landfill site-A review [J]. *Chemosphere*, 2019, **227**: 681-702.
- [6] Da Silva Medeiros D C C, Nzediegwu C, Benally C, *et al.* Pristine and engineered biochar for the removal of contaminants co-existing in several types of industrial wastewaters; a critical review [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **809**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.151120.
- [7] El-Naggar A, Chang S X, Cai Y J, *et al.* Mechanistic insights into the (im) mobilization of arsenic, cadmium, lead, and zinc in a multi-contaminated soil treated with different biochars [J]. *Environment International*, 2021, **156**, doi: 10.1016/j.envint.2021.106638.
- [8] Safari S, Von Gunten K, Alam M S, *et al.* Biochar colloids and their use in contaminants removal [J]. *Biochar*, 2019, **1**(2): 151-162.
- [9] Cheng S, Chen T, Xu W B, *et al.* Application research of biochar for the remediation of soil heavy metals contamination: a review [J]. *Molecules*, 2020, **25**(14), doi: 10.3390/molecules25143167.
- [10] 吕鹏, 王光辉, 胡德玉. 生物炭在铀污染土壤修复中的应用研究进展 [J]. *炭素技术*, 2021, **40**(1): 1-8.
- [11] Lyu P, Wang G H, Hu D Y. Research progress in the application of biochar as an amendment for remediation of uranium contaminated soils [J]. *Carbon Techniques*, 2021, **40**(1): 1-8.
- [12] 黄晓雅, 李莲芳, 朱昌雄, 等. 干湿交替对铈镉改性生物炭固定红壤 As 的影响 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(12): 5997-6005.
- [13] Huang X Y, Li L F, Zhu C X, *et al.* Effect of dry-wet alternation on the immobilization of arsenic in red soil by cerium manganese modified biochar [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(12): 5997-6005.
- [14] Sun Y Q, Xiong X N, He M J, *et al.* Roles of biochar-derived dissolved organic matter in soil amendment and environmental remediation: a critical review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **424**, doi: 10.1016/j.cej.2021.130387.
- [15] Wu P, Ata-Ul-Karim S T, Singh B P, *et al.* A scientometric review of biochar research in the past 20 years (1998-2018) [J]. *Biochar*, 2019, **1**(1): 23-43.
- [16] 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.
- [17] Wen E G, Yang X, Chen H B, *et al.* Iron-modified biochar and water management regime-induced changes in plant growth, enzyme activities, and phytoavailability of arsenic, cadmium and lead in a paddy soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **407**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124344.
- [18] Islam M S, Magid A S I A, Chen Y L, *et al.* Arsenic and cadmium load in rice tissues cultivated in calcium enriched biochar amended paddy soil [J]. *Chemosphere*, 2021, **283**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131102.
- [19] Spokas K A. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios [J]. *Carbon Management*,

- 2010, **1**(2): 289-303.
- [17] Ji M Y, Wang X X, Usman M, *et al.* Effects of different feedstocks-based biochar on soil remediation: a review [J]. *Environmental Pollution*, 2022, **294**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118655.
- [18] Cheng N, Wang B, Wu P, *et al.* Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: a review [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **273**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116448.
- [19] Khanna K, Kohli S K, Kumar P, *et al.* Arsenic as hazardous pollutant; perspectives on engineering remediation tools [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **838**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.155870.
- [20] Wan X M, Li C Y, Parikh S J. Simultaneous removal of arsenic, cadmium, and lead from soil by iron-modified magnetic biochar [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **261**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114157.
- [21] Lin L N, Song Z G, Khan Z H, *et al.* Enhanced As(III) removal from aqueous solution by Fe-Mn-La-impregnated biochar composites [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **686**: 1185-1193.
- [22] 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.
- [23] Li Q N, Liang W Y, Liu F, *et al.* Simultaneous immobilization of arsenic, lead and cadmium by magnesium-aluminum modified biochar in mining soil [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, **310**, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.114792.
- [24] Lin L N, Gao M L, Liu X W, *et al.* Effect of Fe-Mn-La-modified biochar composites on arsenic volatilization in flooded paddy soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, **28**(36): 49889-49898.
- [25] Liang T, Li L F, Zhu C X, *et al.* Adsorption of As(V) by the novel and efficient adsorbent cerium-manganese modified biochar [J]. *Water*, 2020, **12**(10), doi: 10.3390/w12102720.
- [26] Gong H B, Zhao L, Rui X, *et al.* A review of pristine and modified biochar immobilizing typical heavy metals in soil: applications and challenges [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **432**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.128668.
- [27] Yang D, Zhang J W, Yang S Y, *et al.* Biochar-supported nanoscale zero-valent iron can simultaneously decrease cadmium and arsenic uptake by rice grains in co-contaminated soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **814**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.152798.
- [28] Irshad M K, Noman A, Wang Y, *et al.* Goethite modified biochar simultaneously mitigates the arsenic and cadmium accumulation in paddy rice (*Oryza sativa*) L [J]. *Environmental Research*, 2022, **206**, doi: 10.1016/j.envres.2021.112238.
- [29] Wu J Z, Li Z T, Huang D, *et al.* A novel calcium-based magnetic biochar is effective in stabilization of arsenic and cadmium co-contamination in aerobic soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **387**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.122010.
- [30] Renu K, Chakraborty R, Myakala H, *et al.* Molecular mechanism of heavy metals (lead, chromium, arsenic, mercury, nickel and cadmium)-induced hepatotoxicity-A review [J]. *Chemosphere*, 2021, **271**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129735.
- [31] Lyu P, Li L F, Huang X Y, *et al.* Pre-magnetic bamboo biochar cross-linked Ca-Mg-Al layered double-hydroxide composite: high-efficiency removal of As(III) and Cd(II) from aqueous solutions and insight into the mechanism of simultaneous purification [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **823**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.153743.
- [32] Jia Y, Zhang Y S, Fu J G, *et al.* A novel magnetic biochar/MgFe-layered double hydroxides composite removing Pb²⁺ from aqueous solution: isotherms, kinetics and thermodynamics [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, **567**: 278-287.
- [33] Peng Y T, Sun Y Q, Sun R Z, *et al.* Optimizing the synthesis of Fe/Al (Hydr)oxides-Biochars to maximize phosphate removal via response surface model [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **237**, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.117770.
- [34] Kubier A, Wilkin R T, Pichler T. Cadmium in soils and groundwater: a review [J]. *Applied Geochemistry*, 2019, **108**, doi: 10.1016/j.apgeochem.2019.104388.
- [35] 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.
- [36] Rajendran M, Shi L Z, Wu C, *et al.* Effect of sulfur and sulfur-iron modified biochar on cadmium availability and transfer in the soil-rice system [J]. *Chemosphere*, 2019, **222**: 314-322.
- [37] Chen Y J, Lin Q T, Wen X Q, *et al.* Simultaneous adsorption of As(III) and Pb(II) by the iron-sulfur codoped biochar composite: competitive and synergistic effects [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, **125**: 14-25.
- [38] Lyu P, Wang G H, Cao Y L, *et al.* Phosphorus-modified biochar cross-linked Mg-Al layered double-hydroxide composite for immobilizing uranium in mining contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2021, **276**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130116.
- [39] Zhang H, Shao J G, Zhang S H, *et al.* Effect of phosphorus-modified biochars on immobilization of Cu(II), Cd(II), and As(V) in paddy soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **390**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121349.
- [40] Sharma P K, Kumar R, Singh R K, *et al.* Review on arsenic removal using biochar-based materials [J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2022, **17**, doi: 10.1016/j.gsd.2022.100740.
- [41] Shen Y F, Zhou Y W, Fu Y H, *et al.* Activated carbons synthesized from unaltered and pelletized biomass wastes for bio-adsorption in different phases [J]. *Renewable Energy*, 2020, **146**: 1700-1709.
- [42] Rehman M Z U, Batool Z, Ayub M A, *et al.* Effect of acidified biochar on bioaccumulation of cadmium (Cd) and rice growth in contaminated soil [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, **19**, doi: 10.1016/j.eti.2020.101015.
- [43] Wei L, Huang Y F, Huang L X, *et al.* Combined biochar and soda residues increases maize yields and decreases grain Cd/Pb in a highly Cd/Pb-polluted acid Udufts soil [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2021, **306**, doi: 10.1016/j.agee.2020.107198.
- [44] Rajapaksha A U, Chen S S, Tsang D C W, *et al.* Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification [J]. *Chemosphere*, 2016, **148**: 276-291.
- [45] Sajjadi B, Chen W Y, Egiebor N O. A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental

- applications[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2019, **35** (6): 735-776.
- [46] Wang R Z, Huang D L, Liu Y G, *et al.* Synergistic removal of copper and tetracycline from aqueous solution by steam-activated bamboo-derived biochar [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **384**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121470.
- [47] Santos R M, Santos A O, Sussuchi E M, *et al.* Pyrolysis of mangaba seed; production and characterization of bio-oil [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **196**: 43-48.
- [48] Uchimiya M, Chang S, Klasson K T. Screening biochars for heavy metal retention in soil; role of oxygen functional groups [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190** (1-3): 432-441.
- [49] Frišták V, Moreno-Jiménez E, Fresno T, *et al.* Effect of physical and chemical activation on arsenic sorption separation by grape seeds-derived biochar[J]. *Separations*, 2018, **5**(4), doi: 10.3390/separations5040059.
- [50] Fang J, Gao B, Zimmerman A R, *et al.* Physically (CO₂) activated hydrochars from hickory and peanut hull; preparation, characterization, and sorption of methylene blue, lead, copper, and cadmium [J]. *RSC Advances*, 2016, **6** (30): 24906-24911.
- [51] Ippolito J A, Strawn D G, Scheckel K G, *et al.* Macroscopic and molecular investigations of copper sorption by a steam-activated biochar[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, **41** (4): 1150-1156.
- [52] Amusat S O, Kebede T G, Dube S, *et al.* Ball-milling synthesis of biochar and biochar-based nanocomposites and prospects for removal of emerging contaminants: a review [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, **41**, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.101993.
- [53] Wang K, Sun Y B, Tang J C, *et al.* Aqueous Cr(VI) removal by a novel ball milled Fe⁰-biochar composite: role of biochar electron transfer capacity under high pyrolysis temperature [J]. *Chemosphere*, 2020, **241**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125044.
- [54] Zhang P, Xue B, Jiao L, *et al.* Preparation of ball-milled phosphorus-loaded biochar and its highly effective remediation for Cd- and Pb-contaminated alkaline soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **813**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.152648.
- [55] Li F, Wan Y S, Chen J J, *et al.* Novel ball-milled biochar-vermiculite nanocomposites effectively adsorb aqueous As(V) [J]. *Chemosphere*, 2020, **260**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127566.
- [56] Luo M K, Lin H, He Y H, *et al.* Efficient simultaneous removal of cadmium and arsenic in aqueous solution by titanium-modified ultrasonic biochar [J]. *Bioresource Technology*, 2019, **284**: 333-339.
- [57] Peter A, Chabot B, Loranger E. Enhanced activation of ultrasonic pre-treated softwood biochar for efficient heavy metal removal from water [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, **290**, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112569.
- [58] Wu C C, Zhi D, Yao B, *et al.* Immobilization of microbes on biochar for water and soil remediation: a review [J]. *Environmental Research*, 2022, **212**, doi: 10.1016/j.envres.2022.113226.
- [59] Wang L, Chen H R, Wu J Z, *et al.* Effects of magnetic biochar-microbe composite on Cd remediation and microbial responses in paddy soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **414**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125494.
- [60] Wu C, Li F, Yi S W, *et al.* Genetically engineered microbial remediation of soils co-contaminated by heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons: advances and ecological risk assessment [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, **296**, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113185.
- [61] 杨昶, 陈元晖, 张春燕, 等. 复合菌和鸡粪生物炭对镍和镉污染土壤的修复效果研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2022, **41**(8): 1709-1719.
- Yang Y, Chen Y H, Zhang C Y, *et al.* Remediation effect of compound bacteria and chicken manure-derived biochar in nickel- and cadmium- contaminated soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, **41**(8): 1709-1719.
- [62] Ji X W, Wan J, Wang X D, *et al.* Mixed bacteria-loaded biochar for the immobilization of arsenic, lead, and cadmium in a polluted soil system; effects and mechanisms [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **811**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.152112.
- [63] Wang L, Li Z T, Wang Y, *et al.* Performance and mechanisms for remediation of Cd(II) and As(III) co-contamination by magnetic biochar-microbe biochemical composite: competition and synergy effects [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **750**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141672.
- [64] Wang H Y, Chen P, Zhu Y G, *et al.* Simultaneous adsorption and immobilization of As and Cd by birnessite-loaded biochar in water and soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(9): 8575-8584.
- [65] Gao R L, Hu H Q, Fu Q L, *et al.* Remediation of Pb, Cd, and Cu contaminated soil by co-pyrolysis biochar derived from rape straw and orthophosphate: speciation transformation, risk evaluation and mechanism inquiry [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **730**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139119.
- [66] Yin W J, Zhao C C, Xu J T. Enhanced adsorption of Cd(II) from aqueous solution by a shrimp bran modified *Typha orientalis* biochar [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(36): 37092-37100.
- [67] Mei C, Wang H, Cai K Z, *et al.* Characterization of soil microbial community activity and structure for reducing available Cd by rice straw biochar and *Bacillus cereus* RC-1 [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **839**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.156202.
- [68] Zheng Z J, Ali A, Su J F, *et al.* Self-immobilized biochar fungal pellet combined with bacterial strain H29 enhanced the removal performance of cadmium and nitrate [J]. *Bioresource Technology*, 2021, **341**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125803.
- [69] Irshad S, Xie Z M, Kamran M, *et al.* Biochar composite with microbes enhanced arsenic biosorption and phytoextraction by *Typha latifolia* in hybrid vertical subsurface flow constructed wetland [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **291**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118269.
- [70] Pincus L N, Rudel H E, Petrović P V, *et al.* Exploring the mechanisms of selectivity for environmentally significant oxo-anion removal during water treatment; a review of common competing oxo-anions and tools for quantifying selective adsorption [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54** (16): 9769-9790.
- [71] Liu C H, Chuang Y H, Chen T Y, *et al.* Mechanism of arsenic adsorption on magnetite nanoparticles from water; thermodynamic and spectroscopic studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(13): 7726-7734.

- [72] Wei Y F, Wei S D, Liu C B, *et al.* Efficient removal of arsenic from groundwater using iron oxide nanoneedle array-decorated biochar fibers with high Fe utilization and fast adsorption kinetics [J]. *Water Research*, 2019, **167**, doi: 10.1016/j.watres.2019.115107.
- [73] Zhu N Y, Qiao J, Yan T M. Arsenic immobilization through regulated ferrollysis in paddy field amendment with bismuth impregnated biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **648**: 993-1001.
- [74] 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.
- [75] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844-851.
- [76] Vithanage M, Herath I, Joseph S, *et al.* Interaction of arsenic with biochar in soil and water: a critical review [J]. *Carbon*, 2017, **113**: 219-230.
- [77] Mo X X, Siebecker M G, Gou W X, *et al.* A review of cadmium sorption mechanisms on soil mineral surfaces revealed from synchrotron-based X-ray absorption fine structure spectroscopy: implications for soil remediation [J]. *Pedosphere*, 2021, **31**(1): 11-27.
- [78] Yang D, Yang S Y, Yuan H H, *et al.* Co-benefits of biochar-supported nanoscale zero-valent iron in simultaneously stabilizing soil heavy metals and reducing their bioaccessibility [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **418**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126292.
- [79] Kong X G, Ge R X, Liu T, *et al.* Super-stable mineralization of cadmium by calcium-aluminum layered double hydroxide and its large-scale application in agriculture soil remediation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **407**, doi: 10.1016/j.cej.2020.127178.
- [80] Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets [J]. *Chemical Reviews*, 2012, **112**(7): 4124-4155.
- [81] Gao X, Peng Y T, Guo L L, *et al.* Arsenic adsorption on layered double hydroxides biochars and their amended red and calcareous soils [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, **271**, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111045.
- [82] Wang S S, Gao B, Li Y C. Enhanced arsenic removal by biochar modified with nickel (Ni) and manganese (Mn) oxyhydroxides [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, **37**: 361-365.
- [83] 苏倩倩, 李莲芳, 朱昌雄, 等. 蚯蚓/铈锰改性生物炭对 As 污染红壤中细菌多样性和群落结构的影响 [J]. *环境科学*, 2022, **43**(3): 1630-1640.
- Su Q Q, Li L F, Zhu C X, *et al.* Effects of earthworms/biochar on bacterial diversity and community in As-contaminated red soil [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(3): 1630-1640.
- [84] Navarathna C M, Karunanayake A G, Gunatilake S R, *et al.* Removal of arsenic(III) from water using magnetite precipitated onto Douglas fir biochar [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **250**, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109429.
- [85] Kurian M. Cerium oxide based materials for water treatment-A review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8**(5), doi: 10.1016/j.jece.2020.104439.
- [86] Lyu P, Wang G H, Wang B, *et al.* Adsorption and interaction mechanism of uranium (VI) from aqueous solutions on phosphate-impregnation biochar cross-linked Mg Al layered double-hydroxide composite [J]. *Applied Clay Science*, 2021, **209**, doi: 10.1016/j.clay.2021.106146.
- [87] Liu T Q, Lawluy Y, Shi Y, *et al.* Adsorption of cadmium and lead from aqueous solution using modified biochar: a review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, **10**(1), doi: 10.1016/j.jece.2021.106502.
- [88] Herath A, Layne C A, Perez F, *et al.* KOH-activated high surface area Douglas Fir biochar for adsorbing aqueous Cr(VI), Pb(II) and Cd(II) [J]. *Chemosphere*, 2021, **269**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128409.
- [89] Liu K, Li F B, Zhao X L, *et al.* The overlooked role of carbonaceous supports in enhancing arsenite oxidation and removal by nZVI: surface area versus electrochemical property [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **406**, doi: 10.1016/j.cej.2020.126851.
- [90] El-Naggar A, El-Naggar A H, Shaheen S M, *et al.* Biochar composition-dependent impacts on soil nutrient release, carbon mineralization, and potential environmental risk: a review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **241**: 458-467.
- [91] Huang X Y, Lyu P, Li L F, *et al.* Effect of three aging processes on physicochemical and As(V) adsorption properties of Ce/Mn-modified biochar [J]. *Environmental Research*, 2022, **214**, doi: 10.1016/j.envres.2022.113839.

CONTENTS

Assessing the Environmental and Health Co-benefits of Accelerated Energy Transition and Industrial Restructuring: A Case Study of the BTHS Region	YANG Xi, SUN Yi-sheng, CHANG Shi-yan, <i>et al.</i> (3627)
Synergistic Paths of Reduced Pollution and Carbon Emissions Based on Different Power Demands in China	XIANG Meng-yu, WANG Shen, LÜ Lian-hong, <i>et al.</i> (3637)
Evaluation Method and Application for Urban Carbon Peaking & Neutrality Performance	ZHANG Bao-liu, BAI Zi-han, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3649)
Revealing Driving Factors of Urban O ₃ Based on Explainable Machine Learning	DONG Jia-qi, HU Dong-mei, YAN Yu-long, <i>et al.</i> (3660)
Sensitivity Analysis of Ozone Formation Using Response Surface Methodology	ZHU Yu-huan, CHEN Bing, ZHANG Ya-ru, <i>et al.</i> (3669)
Analysis of O ₃ Sources in Yulin City in Summer Based on WRF-CMAQ/ISAM Model	WANG Yi-fan, TONG Ji-long, CHEN Yu-xiang, <i>et al.</i> (3676)
Atmospheric Ozone Concentration Prediction in Nanjing Based on LightGBM	ZHU Jia-ying, AN Jun-lin, FENG Yue-zheng, <i>et al.</i> (3685)
Meteorological Formation Mechanisms and Potential Sources of an Ozone Pollution Process in Winter of 2022 in Guangdong Province	LI Ting-yuan, CHEN Jing-yang, GONG Yu, <i>et al.</i> (3695)
Impact of Summer Tropospheric Ozone Radiative Forcing on Meteorology and Air Quality in North China	DU Nan, CHEN Lei, LIAO Hong, <i>et al.</i> (3705)
Identification of Impacts from Meteorology and Local and Transported Photochemical Generation on Ozone Trends in Changsha from 2018 to 2020	YANG Jun, YANG Lei-feng, DING Hua, <i>et al.</i> (3715)
Spatio-temporal Variation and Multi-dimensional Detection of Driving Mechanism of PM _{2.5} Concentration in the Chengdu-Chongqing Urban Agglomeration from 2000 to 2021	XU Yong, GUO Zhen-dong, ZHENG Zhi-wei, <i>et al.</i> (3724)
Estimation of PM _{2.5} Hourly Concentration in Sichuan Province Based on GTWR-XGBoost Model	WU Di, DU Ning, WANG Li, <i>et al.</i> (3738)
Transmission and Growth Characteristics of Severe PM _{2.5} Pollution Events from 2013 to 2021 in Xingtai, Hebei	JIANG Qi, SHENG Li, JIN Yu-chen, <i>et al.</i> (3749)
Chemical Characteristics and Source Apportionment of Organic Aerosols in Urban Shanghai During Cold Season Based on High Time-resolution Measurements of Organic Molecular Markers	ZHU Shu-hui (3760)
Emission Factors of Carbonaceous Aerosol and Stable Carbon Isotope for In-use Vehicles	YU Ming-yuan, WANG Qian, FU Ming-liang, <i>et al.</i> (3771)
Composition Characteristics of Volatile Organic Compounds and Associated Contributions to Secondary Pollution in Shenyang Industrial Area in Summer	GUAN Lu, SU Cong-cong, KU Ying-ying, <i>et al.</i> (3779)
Characteristics of VOCs and Assessment of Emission Reduction Effect During the Epidemic Lockdown Period in Shenzhen Urban Area	YUN Long, LIN Chu-xiong, LI Cheng-liu, <i>et al.</i> (3788)
Characteristics of Organic Matter Composition and Oxidation Potential in Road Dust in Winter in Xi'an	WANG Qing-wen, CHEN Qing-cai, WANG Chao, <i>et al.</i> (3797)
Contamination Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Compounds in Surface Dust of Suntuan Mining Area in Huaibei	XU Zhen-peng, QIAN Ya-hui, HONG Xiu-ping, <i>et al.</i> (3809)
Spatio-temporal Variation in Water Quality and Its Response to Precipitation and Land Use in Baiyangdian Lake in the Early Stage of the Construction of Xiong'an New Area	WANG Zi-ming, YANG Li-hu, SONG Xian-fang (3820)
Simulation of Pollution Apportionment and Optimization of Control Methods in Watershed Scale: A Case Study of the Shun'an Watershed in Tongling City	LIU Guo-wangchen, CHEN Lei, LI Jia-qi, <i>et al.</i> (3835)
Evaluation of Shallow Groundwater Quality and Optimization of Monitoring Indicators in Nanchang	ZHENG Zi-yin, CHU Xiao-dong, XU Jin-ying, <i>et al.</i> (3846)
Hydrogen and Oxygen Isotopic Characteristics and Influencing Factors of "Three Waters" in Shandian River Basin	YANG Li-na, JIA De-bin, GAO Rui-zhong, <i>et al.</i> (3855)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Abundant and Rare Planktonic Microeukaryotes in Jinsha River	YAN Bing-cheng, CUI Ge, SUN Sheng-hao, <i>et al.</i> (3864)
Bacterial Community Diversity in Channel Sediments of Different Disturbance Sections of the Jialing River	ZHU Lan-ping, ZHANG Tuo, LI Jia-ning, <i>et al.</i> (3872)
Effects of Reservoir Water Depth on Different Plankton Communities and Keystone Species of Network Interaction	WANG Xun, LIAO Qin, WANG Pei-fang, <i>et al.</i> (3881)
Correlation Between the Diversity Characteristics of Groundwater Bacterial Community and Environmental Factors in Typical Industrial Areas	WU Jian-qiang, ZHANG Shu-yuan, WANG Min, <i>et al.</i> (3892)
Effects of Fertilizer Application Strategy Adjustments on Nitrogen and Phosphorus Loss from Typical Crop Systems in Taihu Lake Region	YU Ying-liang, WANG Yi-zhi, YANG Bei, <i>et al.</i> (3902)
Estimation of Cropland Nitrogen Runoff Loss Loads in the Yangtze River Basin Based on the Machine Learning Approaches	ZHANG Yu-fu, PAN Zhe-qi, CHEN Ding-jiang (3913)
Classification and Identification of Non-point Source Nitrogen Pollution in Surface Flow of the Shangwu River Watershed in the Qiandao Lake Region	YU Ke, YAN Yan, TANG Zhang-xuan, <i>et al.</i> (3923)
Spatial Distribution of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in the Main Stream and Typical Tributaries of Tuojiang River and Fujiang River	LI Zi-yang, ZHOU Ming-hua, XU Peng, <i>et al.</i> (3933)
Sediment Pollution and Dredging Effect of Waiqinhuai River	ZHANG Mu, REN Zeng-yi, ZHANG Man, <i>et al.</i> (3945)
Critical Review on Environmental Occurrence and Photochemical Behavior of Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	GE Lin-ke, WANG Zi-yu, CAO Sheng-kai, <i>et al.</i> (3957)
Cadmium and Arsenic Interactions During Co-adsorption onto Goethite	SU Zi-xian, LIU Sai-hong, GUAN Yu-feng, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Catalyst Cyclodextrin-Fe-TAML to Activate H ₂ O ₂ and Oxidize Organic Micropollutants in Water	LIU Qing-quan, CAI Ben-zhe, CAI Xi-yun (3978)
Performance and Reaction Mechanism of Co(II) Mediated Activation of Peroxymonosulfate for Degrading Nitrilotris (Methylene Phosphonic Acid)	ZHU Jing-lin, WANG Shu (3990)
Change in Granulation Potential and Microbial Enrichment Characteristics of Sludge Induced by Microplastics	XIE Qing-fan, YU Nan, ZHANG Ni, <i>et al.</i> (3997)
Accumulation Characteristics and Probabilistic Risk Assessment of Cd in Agricultural Soils Across China	WANG Jing, WEI Heng, PAN Bo (4006)
Source Analysis and Pollution Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Geological High Background Area in Southeastern Chongqing	JIANG Yu-lian, YU Jing, WANG Rui, <i>et al.</i> (4017)
Integrated Analysis on Source-exposure Risk of Heavy Metals in Farmland Soil Based on PMF Model: A Case Study in the E-waste Dismantling Area in Zhejiang Province	FANG Jia, HE Ying, HUANG Nai-tao, <i>et al.</i> (4027)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Farmland Soil and Crops in the Suburbs of Urumqi	FAN Yue, CAO Shuang-yu, Nuerla Ailijiang, <i>et al.</i> (4039)
Distribution and Driving Mechanisms of Antibiotic Resistance Genes in Desert-Oasis Continuum	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yidan, SU Jian-qiang, <i>et al.</i> (4052)
Characteristics of Antibiotic Contamination of Soil in China in Past Fifteen Years and the Bioremediation Technology: A Review	ZHAO Xiao-dong, QIAO Qing-qing, QIN Xiao-rui, <i>et al.</i> (4059)
Modified Biochar for Remediation of Soil Contaminated with Arsenic and Cadmium: A Review	LÜ Peng, LI Lian-fang, HUANG Xiao-ya (4077)
Effect of Biogas Slurry Return to Field on Heavy Metal Accumulation in Soil-crop System: A Meta-analysis	ZHAO Qi-zhi, YANG Zhi-min, KONG Fan-jing, <i>et al.</i> (4091)
Remediation Effect of Two Iron-modified Biochars on Slightly Alkaline Arsenic and Cadmium Contaminated Soil	LIANG Xin-ran, HE Dan, ZHENG Zhao-hua, <i>et al.</i> (4100)
Effects of Straw Removal Measure on Soil Cd Bioavailability and Rice Cd Accumulation	WANG Zi-yu, ZHOU Hang, ZHOU Kun-hua, <i>et al.</i> (4109)
Application of Desulfurized Gypsum with Straw to Improve Physicochemical Properties of Saline-alkali Land in Yellow River Delta	ZHAO Hui-li, YU Jin-yi, LIU Tao, <i>et al.</i> (4119)
Biological Evaluation and Key Stress Factor Diagnosis of Compound Contaminated Soil Based on Environmental DNA	HUANG Xiang-yun, ZHONG Wen-jun, LIU Xun-jie, <i>et al.</i> (4130)
Comprehensive Quality Assessment of Soil-Maize Heavy Metals in High Geological Background Area	ZHANG Chuan-hua, WANG Zhong-shu, LIU Li, <i>et al.</i> (4142)
Ecological Risk and Health Risk of Heavy Metal Pollution in Vegetable Production System of Zhejiang Province	ZHANG Shu-min, LIU Cui-ling, YANG Gui-ling, <i>et al.</i> (4151)
Effect of Biochar with Phosphorus Fertilizer on Soil Nutrients, Enzyme Activity, and Nutrient Uptake of <i>Alfalfa</i>	LIU Xin-yu, WANG Dong-mei, ZHANG Ze-zhou, <i>et al.</i> (4162)
Effects of Low-density Polyethylene Microplastics on the Growth and Physiology Characteristics of <i>Ipomoea aquatica</i> Forsk	ZHOU Ying, JIANG Wen-ting, LIU Xun-yue, <i>et al.</i> (4170)
Effects of Biogas Slurry Application on Soil Microbial Communities Structure and Function During Wheat-rice Stubble Period	QIAO Yu-ying, XI Hui, LI Na, <i>et al.</i> (4179)
Analysis of Soil Bacterial Community Structure and Ecological Function Characteristics in Different Pollution Levels of Lead-zinc Tailings in Datong	LIU Ze-xun, ZHUANG Jia-yao, LIU Chao, <i>et al.</i> (4191)
Effect of Fire-deposited Charcoal on Soil Organic Carbon Pools and Associated Enzyme Activities in a Recently Harvested <i>Pinus massoniana</i> Plantation Subjected to Broadcast Burning	YAO Zhi, JIAO Peng-yu, WU Xiao-sheng, <i>et al.</i> (4201)