

目次

2013~2020年天津市PM _{2.5} -O ₃ 污染变化趋势和影响因素分析	肖致美, 李亚菲, 高璟赞, 李鹏, 蔡子颖, 郑乃源, 张裕芬, 戴运峰 (4211)
2015~2020年济南市O ₃ 污染趋势及敏感性变化分析	孙晓艳, 孙军, 郭萌萌, 刘杨, 王宝琳, 范国兰, 许宏宇, 姜腾龙 (4220)
南京市南部地区O ₃ 污染特征、生成敏感性及传输影响分析	郑新梅, 胡崑, 王鸣, 谢放尖, 王艳 (4231)
天津市“十三五”期间O ₃ 污染特征和驱动因子	李源, 肖致美, 毕晓辉, 蔡子颖, 徐虹, 高璟赞, 郑乃源, 杨宁 (4241)
基于随机森林的南京市PM _{2.5} 和O ₃ 对减排的响应	尚永杰, 茅宇豪, 廖宏, 胡建林, 邹泽庸 (4250)
基于四维通量法的佛山臭氧污染输送量化	吴莉萍, 莫海华, 杨丽婷, 蔡梓炯, 吴国彤, 白玉洁, 邓思欣, 司徒淑婷, 常鸣, 王雪梅 (4262)
污染地块VOCs源衰减对室内蒸气入侵风险的影响	钟茂生, 汪洋, 姜林, 张丽娜, 马琳, 张瑞环, 赵莹, 李吉鸿 (4271)
2017~2020年长江流域水体污染物通量时空变化特征分析	郭朝臣, 雷坤, 李晓光, 周波, 吕旭波 (4279)
淳沱河流域山区地表水-地下水水化学空间变化特征、影响因素及其来源	孔晓乐, 常玉儒, 刘夏, 赵小宁, 沈彦军 (4292)
重庆东南部岩溶水金属元素空间分布、源解析及健康风险评价	谢浩, 邹胜章, 李军, 申豪勇, 林永生, 周长松, 王丹尼, 王志恒 (4304)
衡水市桃城区浅层地下水咸化成因	何锦, 张怀胜, 蔡五田, 王雨山 (4314)
吐鲁番南盆地平原区地下水污染风险评价	白凡, 周金龙, 周殷竹, 韩双宝, 孙英 (4325)
金属硫化物矿山水系统中微生物群落组成及多样性	丁聪聪, 朱旭炎, 赵兴青, 陆金, 周宇诚, 张欣怡, 王霄鹏 (4334)
白洋淀上覆水及沉积物中微塑料赋存特征	程昕煜, 杨丽虎, 宋献方 (4344)
基于溶解性有机物分子指纹特征解析城市河道污染来源与机制	朱奔, 叶建峰, 孙晓楠, 胡曙煜, 陈勋, 唐建飞, 陈浩 (4353)
甾体激素在污水处理厂的赋存特征和行为归趋	刘媛媛, 冯慧, 张云, 叶亮, 钟琴, 邹华 (4364)
博鳌近岸海域表层沉积物中持久性有机污染物的分布、来源与生态风险评价	郝润波, 符国伟, 宋艳伟, 傅开哲, 袁坤 (4374)
太原市耕地土壤PAHs的含量、分布、源解析与风险评价	吴张伟, 段永红, 刘立文, 徐立帅, 陈香玲, 姚旭红 (4387)
雄安新区土壤氟地球化学特征及健康风险评价	郭志娟, 刘飞, 周亚龙, 王乔林, 王成文 (4397)
基于APCS-MLR和PMF模型解析黄河下游文化公园土壤重金属污染特征及来源分析	段海静, 马嘉玉, 彭超月, 刘德新, 王玉龙, 李旭辉, 马建华 (4406)
锰矿区周边农田土壤重金属污染特征、来源解析及风险评价	余高, 陈芬, 张晓东, 孙约兵 (4416)
老工业城市土壤-作物系统重金属的迁移累积及风险协同评价	王莹, 董爱俊, 杨建峰, 马彦斌, 王泽晶, 杨凡燕 (4429)
畜禽粪肥还田四环素类抗生素(TCs)在土壤-蔬菜系统的分布特征及风险评估	丁丹, 黄晓依, 顾静仪, 陈澄宇, 龙新亮, 曾巧云 (4440)
地质高背景区外源污染叠加条件下大白菜对Cd、Pb、Zn累积途径探究	简槐良, 刘鸿雁, 梅雪, 毛诗佳, 刘芳, 张秋野, 敬鹏 (4448)
微塑料与铅复合污染对玉米种子萌发与生长的影响	马贵, 廖彩云, 周悦, 丁家富, 周炎炎, 王展, 马燕 (4458)
施加Fe ₃ O ₄ /桑树杆生物炭对土壤团形态和水稻砷含量的影响	阮麟乔, 梁美娜, 丁艳梅, 曹海燕, 刘崇敏, 成官文, 朱义年, 王敦球 (4468)
生物炭与氮肥配施对镉污染水稻土修复效应及机制	张丽, 李如霞, 何玉奎, 姚彦坡, 林大松 (4479)
不同氮肥配施生物炭对镉污染土壤青菜镉吸收的影响	李平, 聂浩, 郎漫, 朱燕菊, 姜海波, 李楠 (4489)
椰纤维生物炭及其硝酸改性对稻田土壤中Pb钝化的影响	侯正伟, 李建宏, 李财生, 张婧旻, 林清火, 赵庆杰, 吴治澎, 王禹 (4497)
生物炭施用对微塑料污染石灰性土壤理化性质和细菌群落的影响	冉泰山, 龙健, 廖洪凯, 李娟, 杨国梅, 赵雨鑫 (4507)
改性生物炭负载零价铁对土壤中三氯乙烯的去除及微生物响应	陆海楠, 理鹏, 郭琳, 徐佳成, 杨洁, 黄沈发, 柯天英 (4519)
改性酒糟生物炭对紫色土养分及酶活性的影响	由乐林, 谢永红, 王子芳, 杨文娜, 高明 (4530)
化肥减量配施生物炭和秸秆增加了坡耕地土壤中流磷流失风险	赖佳鑫, 邓华, 朱浩宇, 黄容, 龙翼, 王子芳, 高明 (4541)
污泥和鸡粪生物炭制备及其老化过程中的碳损失	张滢, 张长浩, 张秀芳, 段文焱, 陈芳媛 (4554)
化肥和有机肥配施生物炭对根际土壤反硝化势和反硝化细菌群落的影响	谢军, 王子芳, 王莹, 熊子怡, 高明 (4565)
黄河下游谷子花生间作农田土壤细菌群落结构与功能预测	刘柱, 南镇武, 林松明, 孟维伟, 于海秋, 谢立勇, 张正, 万书波 (4575)
微咸水灌溉下微生物菌肥对盐渍土壤理化性质和细菌群落的影响	刘月, 杨树青, 张万峰, 姜帅 (4585)
高效石油降解菌修复石油污染土壤与强化机制分析	姚贞先, 王丽萍, 李丹, 李亚平, 何士龙, 赵雅琴 (4599)
土地集约利用程度对华北潮土农田土壤微生物群落丰度和死生物物质积累的影响	李胜君, 盛美君, 李刚, 王蕊, 李洁, 张贵龙, 修伟明 (4611)
中国省域碳达峰路径与政策	苗安康, 袁越, 吴涵, 马欣, 邵辰宇 (4623)
基于碳减排成本的我国省域碳补偿机制	钟诗雨, 张晓敏, 吴佳, 邹娜, 封强, 傅泽强 (4637)
不同施肥措施下长江经济带地区农田土壤有机碳含量的变化分析	刘欣宇, 卢江, 孟璇, 刘锦, 宋鹏, 李季, 田光明 (4647)
中国西北地区多情景土地利用优化与碳储量评估	陈宁, 辛存林, 唐道斌, 张亮, 辛顺杰 (4655)
陕西渭北旱塬区生境质量及碳储量时空演变分析与模拟	古圳威, 刘京, 陈怡, 卢新冉, 王思轶 (4666)
气候变暖对四川盆地水稻土有机碳含量变化的影响	李艾雯, 宋靛颖, 冉敏, 李文丹, 张元媛, 李呈吉, 史文娇, 李启权 (4679)
降水变化下撂荒草地的化学计量失衡改变调节土壤呼吸	王佳懿, 王兴, 王源苗, 房景博, 夏开拉·阿克拜, 祖丽皮耶·居热艾提, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (4689)
水盐环境对黄河口淡水湿地土壤碳、氮、磷生态化学计量特征的影响	秦纪法, 张佳彭, 桑变, 杨云斐, 杨继松, 王志康, 栗云召, 周迪, 于君宝 (4698)
中国省域土壤重金属空间分布特征及分区分区管控对策	石航源, 王鹏, 郑家桐, 肖荣波, 邓一荣, 庄长伟 (4706)
壬基酚的环境生物地球化学研究进展及对新污染物管理的建议	洪亚军, 冯承莲, 徐大勇, 吴丰昌 (4717)
微塑料的形成机制及其环境分布特征研究进展	张龙飞, 刘玉环, 阮榕生, 赵蓝天, 王允圆, 张琦, 曹雷鹏, 崔宪, 巫小丹, 郑洪立 (4728)
生物炭添加对土壤温室气体排放影响的长短期效应研究进展	周咏春, 吴柳林, 李丹阳, 郭思伯, 陈志敏, 李正龙, 赵研 (4742)
铁基双金属催化剂活化过硫酸盐去除水中抗生素研究进展	魏健, 张新怡, 郭壮, 宋永会 (4751)
畜禽粪便污染的环境风险与资源化治理技术进展	安婧, 丁子明, 高程程, 胡芳雨, 魏树和 (4764)
《环境科学》征订启事(4230)	《环境科学》征稿简则(4303)
信息	(4506, 4678, 4741)

施加 Fe_3O_4 / 桑树杆生物炭对土壤砷形态和水稻砷含量的影响

阮麟乔^{1,2,3*}, 梁美娜^{1,2,3*}, 丁艳梅¹, 曹海燕¹, 刘崇敏^{1,2}, 成官文^{1,2}, 朱义年^{1,2,3}, 王敦球^{1,2,3}

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 桂林 541004; 2. 广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 桂林 541004; 3. 广西岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 桂林 541004)

摘要: 以桑树杆为生物炭原料, 制备 Fe_3O_4 / 桑树杆生物炭 (Fe-MBC). 通过土壤培养试验, 研究不同炭化温度下制备的 Fe-MBC 对土壤有效态 As 含量的钝化效果, 筛选出钝化效果好的 Fe-MBC-800 (800℃ 下炭化制备) 并对其表征. 通过盆栽试验, 研究 Fe-MBC-800 添加比例为 1% ~ 7% (质量分数) 时, 其对种植水稻后土壤 pH 值、土壤电导率 (EC)、土壤 As 形态、水稻生物量和水稻总 As 含量的影响. 结果表明: ① Fe-MBC-800 成功负载了 Fe_3O_4 , 其主要官能团有 C=O 双键、O—H 键、C—O 键和 Fe—O 键; Fe-MBC-800、MBC-800 和 Fe_3O_4 的比表面积分别为 209.659、517.714 和 68.025 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. ② 添加 Fe-MBC-800 可提高土壤 pH 值, 降低土壤 EC 值, 提高土壤残渣态 As 含量, 降低土壤水溶态 As 含量和土壤有效态 As 含量; 土壤中添加 7% 的 Fe-MBC-800 后, 水溶态 As 含量和土壤有效态 As 含量分别降低了 81.6% 和 56.33%. ③ 土壤中 Fe-MBC-800 的添加比例为 5% ~ 7% 时, 能促进水稻植株的生长, 提高水稻生物量, 使水稻植株 As 的累积降低了 62.5% ~ 68.75%.

关键词: 砷 (As); 污染土壤; 桑树杆生物炭; 磁性氧化铁; 盆栽

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)08-4468-11 DOI: 10.13227/j.hjks.202207257

Application of Fe_3O_4 / Mulberry Stem Biochar Effects on Soil Arsenic Species and Rice Arsenic Content

RUAN Lin-qiao^{1,2,3*}, LIANG Mei-na^{1,2,3*}, DING Yan-mei¹, CAO Hai-yan¹, LIU Chong-min^{1,2}, CHENG Guan-wen^{1,2}, ZHU Yi-nian^{1,2,3}, WANG Dun-qiu^{1,2,3}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin 541004, China; 3. Guangxi Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The passivation effect of Fe_3O_4 / mulberry pole biochar (Fe-MBC) prepared at different carbonization temperatures on soil available arsenic content was studied through soil culture experiments, and Fe-MBC-800 (prepared by carbonization at 800℃) with good passivation effect was selected and characterized. The effects of 1% - 7% (mass fraction of biochar to soil) Fe-MBC-800, MBC-800, and Fe_3O_4 on soil pH value, soil electrical conductivity, soil arsenic form, rice biomass, and total arsenic (As) content in rice were studied using a pot experiment. The results showed that: ① Fe-MBC-800 successfully loaded Fe_3O_4 , and its main functional groups were C=O double bond, O—H bond, C—O bond, and Fe—O bond. The specific surface areas of Fe-MBC-800, MBC-800, and Fe_3O_4 were 209.659 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 517.714 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, and 68.025 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. ② The addition of Fe-MBC-800 could increase the soil pH value, decrease the soil EC value, increase the content of residual arsenic in soil, and reduce the content of water-soluble arsenic and available arsenic in the soil. Under the treatment using 7% Fe-MBC-800 (ω) amendments, the content of water-soluble arsenic and available arsenic in the soil decreased by 81.6% and 56.33%, respectively. ③ When the addition ratio of Fe-MBC-800 in the soil was 5% - 7%, it could promote the growth of rice plants, increase rice biomass, and reduce the bioaccumulation of arsenic by between 62.5% and 68.75%.

Key words: arsenic (As); contaminated soil; mulberry stem biochar; magnetic iron oxide; bonsai

砷 (As) 是一种带有生物毒性和致癌作用的非金属元素. 被国际癌症研究署定为“第 I 类明确致癌物质”^[1]. 土壤中 As 来源于自然本底与人类活动, 人类活动如矿山开采、冶炼、含 As 农药和肥料的使用等导致大量的 As 进入土壤环境^[2]. 我国多个地区土壤 As 污染问题严重^[3~5], 在南方水稻种植地区, 受镉 (Cd)、As 和铅 (Pb) 等重金属污染的耕地面积约为 $2.0 \times 10^7 \text{ hm}^2$ ^[6~8]. 据我国环境保护部和国土资源部于 2014 年 4 月联合发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示, 全国土壤 As 点位超标率为 2.7%. 因此, 防治土壤 As 污染, 减少土壤中 As 的生物有效性迫在眉睫.

有研究表明生物炭可以影响土壤理化性质和增加农作物产量^[9~11], 被认为是一种经济高效的土壤修复材料^[12]. 稻壳、果壳和秸秆来源的生物炭已被用于 As 污染土壤修复研究^[13~16], 有研究发现不同来源的生物炭对土壤中 As 的迁移具有不同的效果^[14~17].

收稿日期: 2022-07-27; 修订日期: 2022-11-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52160017); 广西重点研发计划项目 (桂科 AB20297039); 桂林理工大学科研启动金项目 (GUTQDJJ2006022)

作者简介: 阮麟乔 (1996 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为重金属污染土壤修复技术研发与应用, E-mail: xiaoyuanyuan2@163.com

* 通信作者, E-mail: liangmeinaa@163.com

直接向重金属污染土壤里添加生物炭效果不明显,但是通过对生物炭进行改性,可增加生物炭对重金属的吸附去除和钝化能力^[18~21]. 由于氧化铁对土壤的理化性质影响较小,能有效阻止土壤中 As 的迁移和降低 As 的生物有效性而被广泛应用于 As 污染土壤修复^[22~24]. 有研究表明,氧化铁和磁性氧化铁/生物炭的掺入和施用能使水稻籽粒中的 As 含量显著降低^[25,26]. 由于磁性生物炭具有磁性,如果能采用干磁分离方式从土壤中回收磁性生物炭,分离出来的磁性生物炭可从土壤中回收 25% 左右的总 As,这种将固定化和磁回收相结合的方法不仅具有固定 As 的能力,还达到将土壤重金属高效原位移出与资源化利用的目的^[27]. 因此,将生物炭和磁性氧化铁有机结合,制备 Fe_3O_4 /生物炭复合材料并将其用于 As 污染土壤修复,有望降低土壤中 As 的迁移和生物有效性,减少农作物 As 的累积,降低 As 污染土壤修复成本.

磁性炭基复合体的制备方法主要有铁浸渍法和原位合成法两种. 铁浸渍法通常采用商业或自行制备的生物炭为基体浸渍在含铁离子溶液中来达到负载铁离子的目的. 铁浸渍法制备过程中,生物炭本身的类型和性能至关重要,其比表面积和表面基团等对负载的铁含量以及对 As 的吸附量都有重要的影响^[28,29]. 另外,制备生物炭的热解温度、热解时间和添加剂种类等亦会影响生物炭比表面积、孔径分布和表面基团从而影响生物炭对不同污染物的吸附能力^[30]. 在制备过程采用淀粉做稳定剂,结合超声波技术,可减小 Fe_3O_4 粒径,提高 Fe_3O_4 产物的比表面积^[31,32]. 低温热解获得的生物炭,由于其表面有丰富的含氧官能团,可通过静电吸引和沉淀作用去除污染物^[33],而在较高温度下制备的生物炭可减少土壤中 As 的释放^[14].

本研究用桑树杆为主要原材料,制备原始桑树杆生物炭(MBC)和 Fe_3O_4 /桑树杆生物炭(Fe-MBC),以广西河池市南丹县大厂冶炼厂附近受 As 污染农田土壤为供试土壤. 通过水稻盆栽试验,探讨 Fe-MBC 对土壤 As 形态和水稻 As 含量的影响.

1 材料与方法

桑树杆取自广西河池市,将采得的桑树杆去皮风干,用破碎机破碎后过 20 目筛,置于 75℃ 烘箱内烘干备用.

1.1 桑树杆生物炭的制备

将处理好的桑树杆粉末置于马弗炉中,在 600、700 和 800℃ 下炭化 2 h,得到桑树杆生物炭,分别用 MBC-600、MBC-700 和 MBC-800 表示.

1.2 Fe_3O_4 /桑树杆生物炭的制备

①将 200 mL 浓度为 0.2 mol·L⁻¹ 的硫酸亚铁铵溶液和 200 mL 浓度为 0.4 mol·L⁻¹ 的氯化铁溶液加入 1 000 mL 烧杯中,在 240 r·min⁻¹ 下磁力搅拌 5 min.

②向步骤①所得混合铁盐溶液加入质量浓度为 1% 的可溶性淀粉溶液 20 mL,恒温水浴加热至 65℃ 并在 240 r·min⁻¹ 转速下继续磁力搅拌 5 min.

③在 240 r·min⁻¹ 磁力搅拌下,向步骤②所得混合溶液滴定体积比为 10% 的氨水溶液,调节溶液 pH 值为 8.5~9.0,在 65℃ 下恒温水浴加热,得到氢氧化铁/氢氧化亚铁混合悬浮液.

④分别称取 4 g MBC-600、MBC-700 和 MBC-800,加到步骤③所得氢氧化铁/氢氧化亚铁混合悬浮液中,以 35 kHz 频率超声 30 min 后,将其置于 65℃ 的恒温水浴锅中,磁力搅拌 2 h 后,在 65℃ 下静置 4 h.

⑤将步骤④所得产物冷却、过滤,用超纯水多次洗涤至 pH 值为 7.0 左右,再用无水乙醇洗涤两次,在 4 000 r·min⁻¹ 下离心 20 min,所得滤饼放入 -50℃ 真空冷冻干燥机下冷冻干燥 48~72 h. 取出、研磨,过 100 目筛,得到 Fe_3O_4 /桑杆生物炭复合材料(Fe-MBC-600、Fe-MBC-700 和 Fe-MBC-800).

1.3 表征方法和分析方法

样品磁性送华南理工大学分析测试中心分析. 傅里叶红外光谱用 NICOLET 6700 型红外光谱分析仪分析;拉曼光谱用英国 Renishaw inVia 型激光拉曼光谱仪分析;XRD 分析采用德国 Bruker-axs D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,衍射角 2 θ 范围为 10°~90°;SEM 分析采用 JSM-7900F 场发射扫描电子显微镜;用北京精微高博公司 JW-BK200C 比表面积孔径分析仪测试 MBC-800、Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 的比表面积. 土壤 pH 采用电极法(国家标准 NY-T1377-2007)测定. 土壤 EC 测定使用电导率仪测定. 土壤结合态 As 采取 BCR 三步提取法^[34],As 分析采用原子荧光光谱法.

1.4 供试土壤

供试土壤来自河池市南丹县大厂冶炼厂附近受到 As 污染农田(东经 107.599 6°,北纬 24.856 1°). 采集方法:采集农田表层 20 cm 土壤,土壤采用自然风干,去除土壤中的植物落叶、植物残根和石砾后,用粉碎机磨碎过 100 目筛,均匀混合后密封备用. 供试土壤基本理化性质如表 1 所示.

1.5 土培试验设计

将制备好的 MBC-600、MBC-700、MBC-800、Fe-MBC-600、Fe-MBC-700 和 Fe-MBC-800 按 5%

表 1 土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of soil

项目	pH	EC / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	含水率 /%	$\omega(\text{DOC})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{碱解氮})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{有效磷})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{速效钾})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{As})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{Pb})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{Zn})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\omega(\text{Ni})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
数值	6.18	126.47	37.46	291.66	98.43	19.38	51.49	237.68	343.73	891.97	71.45

(质量比)添加比例加入 As 污染土壤中,混合均匀.称取 50 g 已添加 MBC 或 Fe-MBC 的土壤置于 100 mL 的广口塑料瓶中,用穿孔的塑料盖封瓶口,放入恒温恒湿培养箱中于 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 培养 14 d.期间用称量法使土壤持水量保持在田间持水量的 70% 左右,每隔 4 d 调整土壤水分,设置 3 个重复,并设空白对照组(CK 组).用原子荧光光谱法分析 Fe-MBC 对土壤有效态 As 含量的影响,筛选出对土壤有效态 As 含量钝化效果较好的 Fe-MBC,并对其进行表征,用其做后续水稻盆栽试验研究.将筛选出来的 Fe-MBC 以 1%~7% (质量分数)的添加比例添加到 As 污染土壤中,混合均匀置于培养盆中.种植水稻前,按 $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}=0.15:0.15:0.10$ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 土壤用量,施入尿素、 KH_2PO_4 和 K_2SO_4 做基肥,按照土培试验方法,放入恒温恒湿培养箱于 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 中培养 14 d,然后进行水稻盆栽试验.设置 3 个重复,并设空白对照组(CK 组).

1.6 盆栽试验设计

水稻育苗与移栽:将水稻种子在去离子水中浸泡 24 h,放入光照培养箱(光照强度为 0~25 000 lx)中恒温 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 培养,24~36 h 后将水稻种子取出.将水稻种子放入装满细沙的一次性塑料杯中,浇水至淹没种子,再放入光照培养箱中恒温 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 培养.每天早晚定时浇水,等待水稻发芽后,开始浇配制好的营养液,幼苗生长 10 d 后,挑选出长势基本一致的水稻幼苗(株高约为 8~12 cm)移栽至培养盆中,每盆 4 株,移植后,放入光照培养箱(光照强度为 0~25 000 lx)中恒温 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 培养,生长环境保持为白天 14 h、晚上 10 h,期间每天按时按量浇水以保持土壤的含水量,38 d 后收获地上部分,清洗后于 105°C 杀青 0.5 h,然后在 105°C 烘干至恒重,研磨,用硝酸-高氯酸消煮至澄清,转移并定容至 50 mL.盆栽土壤自然风干,分析其水溶态 As、有效态 As 和结合态 As.

2 结果与讨论

2.1 Fe-MBC 的选择

MBC 和 Fe-MBC 对土壤有效态 As 含量的影响如图 1 所示.从中可知,CK 组 $\omega(\text{有效态 As})$ 为 $60.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,添加 MBC-600、MBC-700 和 MBC-800 的土壤有效态 As 含量均高于 CK 组;

添加 Fe-MBC-600、Fe-MBC-700 和 Fe-MBC-800 的土壤的有效态 As 含量均低于 CK 组.和 CK 组相比,MBC-600、MBC-700 和 MBC-800 使土壤有效态 As 含量分别提高了 25.9%、20.3% 和 16.08%;Fe-MBC-600、Fe-MBC-700 和 Fe-MBC-800 使土壤有效态 As 含量分别降低了 22.20%、26.65% 和 42.10%.结果表明,当 MBC 和 Fe-MBC-800 投加量为 5% 时,MBC 使土壤有效态 As 含量增加,Fe-MBC 使土壤有效态 As 含量降低,Fe-MBC-800 使土壤有效态 As 含量降低最大(42.10%).因此,选用 Fe-MBC-800 做后续盆栽试验研究,同时选 MBC-800 和在相同条件下制备的 Fe_3O_4 进行盆栽试验研究.

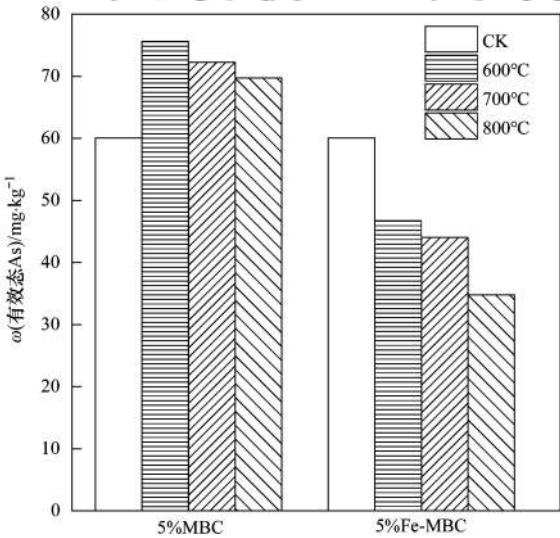


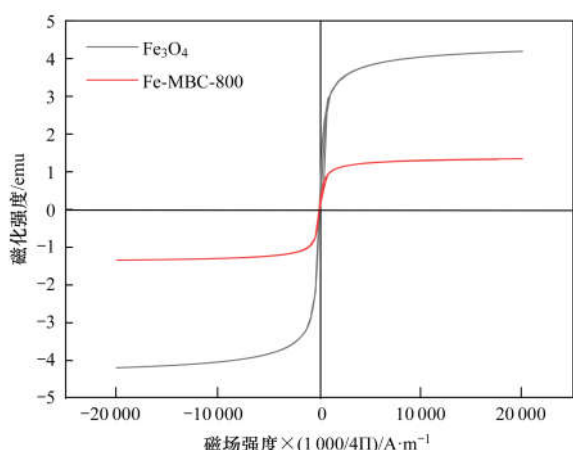
图 1 MBC 和 Fe-MBC-800 对土壤有效态 As 的影响

Fig. 1 Effects of MBC and Fe-MBC-800 on soil available arsenic

2.2 MBC-800、Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 的表征

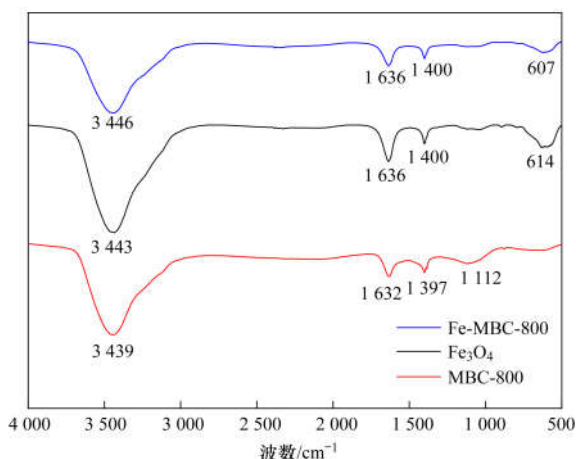
2.2.1 Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 的磁性分析

Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 的磁滞回线图如图 2 所示.从中可知,Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 在磁铁的吸引下易固液分离.当磁场强度为零时,Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 的磁化强度为零,表明两种材料具有超顺磁性^[35].Fe-MBC-800 的饱和磁性强度为 1.3 emu, Fe_3O_4 的饱和磁性强度达到 4.19 emu,Fe-MBC-800 的饱和磁性强度低于 Fe_3O_4 的饱和磁性强度.这可能是因为 Fe-MBC-800 中有部分是桑树杆生物炭^[36],导致 Fe-MBC-800 的饱和磁性强度要弱于 Fe_3O_4 饱和磁性强度.

图2 Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 的磁滞回线Fig. 2 Hysteresis loops of Fe-MBC-800 and Fe_3O_4

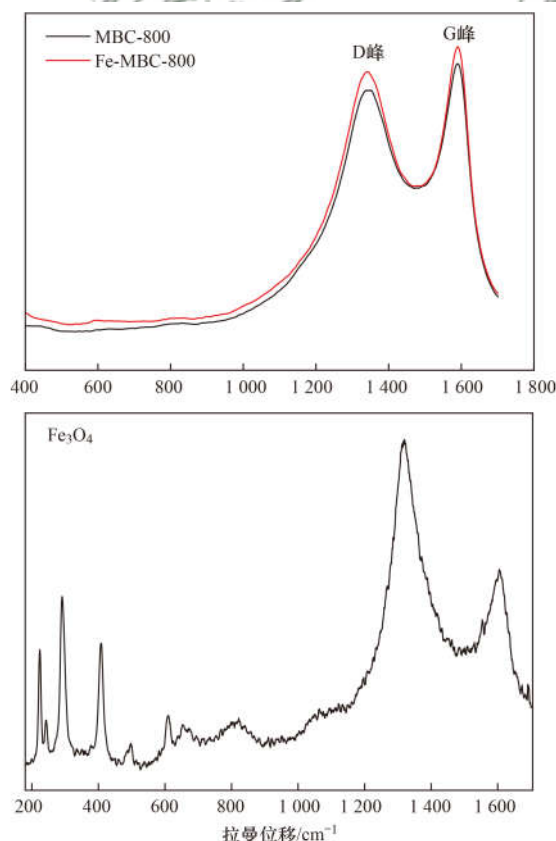
2.2.2 MBC-800 、 Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 的 FT-IR 分析和拉曼光谱分析

MBC-800 、 Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 的 FT-IR 分析结果如图 3 所示。从中可知, MBC-800 在波数为 3 439、1 632、1 397 和 1 112 cm^{-1} 处有特征峰; Fe-MBC-800 在波数为 3 446、1 636、1 400 和 607 cm^{-1} 处有特征峰; Fe_3O_4 在波数为 3 443、1 636、1 400 和 614 cm^{-1} 处有特征峰。根据红外官能团对应谱图可知: 在波数为 3 500 ~ 3 200 cm^{-1} 处是分子间 O—H 振动峰, 在波数为 1 680 ~ 1 630 cm^{-1} 处是 C=O 双键振动峰, 在波数为 1 465 ~ 1 340 cm^{-1} 处是 C—H 振动峰。由此表明 3 种材料均含有 O—H 键、C=O 双键和 C—H 键。此外, 在波数为 1 300 ~ 1 000 cm^{-1} 处是 C—O 振动峰, 证明 MBC-800 还有 C—O 键。有研究表明在 400 ~ 610 cm^{-1} 之间出现的特征峰表明有与 Fe—O 相关的吸收带^[37], 由图 3 可知, Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 出现了 Fe_3O_4 中的 Fe—O 键^[38]。表明 Fe-MBC-800 成功负载了 Fe_3O_4 。有研究表明, Fe—O 为活化官能团, 容易与 As 形成络合物, 提高对 As 的吸

图3 Fe-MBC-800 、 Fe_3O_4 和 MBC-800 的 FT-IR 图Fig. 3 FT-IR images of Fe-MBC-800 , Fe_3O_4 , and MBC-800

附能力, 能有效吸附土壤里的 As^[39]。

在碳材料的一阶拉曼光谱中, 在波数为 800 ~ 1 800 cm^{-1} 范围内的拉曼谱带是主要表征区域, 该区域存在着两个典型特征峰, 通常称为 D 峰和 G 峰。D 峰通常在 1 350 ~ 1 370 cm^{-1} 附近, G 峰通常在 1 580 ~ 1 600 cm^{-1} 附近, D 峰主要由石墨晶格缺陷、边缘无序排列和低对称碳结构引起, 而 G 峰一般是由晶体态石墨碳中苯环对称伸缩振动和与苯环共轭 C=C 键的伸缩振动, 即碳环或是长链中所有 sp^2 振动产生的^[40]。MBC-800、Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 的拉曼光谱分析结果如图 4 所示。从中可知, Fe-MBC-800 在 1 341.25 cm^{-1} 处出现 D 峰, 在 1 590.22 cm^{-1} 出现 G 峰; MBC-800 在 1 340.19 ~ 1 348.63 cm^{-1} 附近出现 D 峰, 在 1 358.18 ~ 1 591.24 cm^{-1} 附近出现 G 峰; Fe_3O_4 在 1 360.23 ~ 1 367.59 cm^{-1} 附近出现 D 峰, 在 1 572.87 ~ 1 604.48 cm^{-1} 出现 G 峰, 由于 Fe_3O_4 是通过可溶性淀粉进行改性后得到的, 可能是可溶性淀粉在 Fe_3O_4 的合成时与其发生化学反应, 所以出现了碳质组分引起了 D 峰和 G 峰的出现。

图4 Fe-MBC-800 、 MBC-800 和 Fe_3O_4 的拉曼光谱图Fig. 4 Raman spectra of Fe-MBC-800 , MBC-800 , and Fe_3O_4

2.2.3 MBC-800 、 Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 的 XRD 分析

图 5 为 Fe-MBC-800 、 Fe_3O_4 和 MBC-800 的 XRD 谱图。从中可知, Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 的标准 XRD

图谱基本上吻合,根据 Fe_3O_4 标准卡(PDF#89-4319)对 Fe-MBC-800 进行比对,Fe-MBC-800 在衍射角 30.09° 、 35.43° 、 43.07° 、 53.44° 、 56.94° 和 62.53° 对应 Fe_3O_4 标准卡的(220)、(311)、(400)、(422)、(333)和(440)晶格面.由此证明 Fe-MBC-800 上存在 Fe_3O_4 物质.

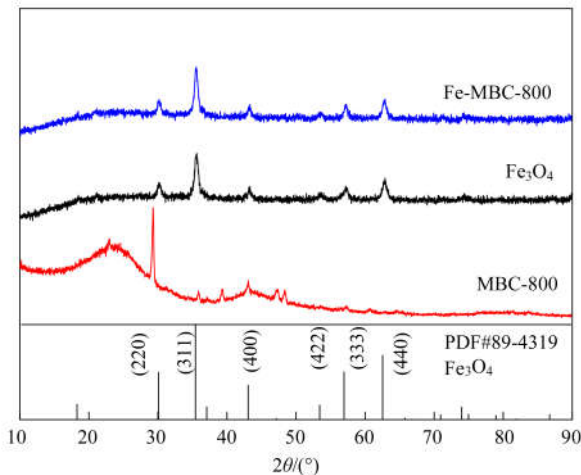


图5 Fe-MBC-800、 Fe_3O_4 和MBC-800的XRD图

Fig. 5 XRD images of Fe-MBC-800, Fe_3O_4 , and MBC-800

2.2.4 MBC-800、Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 的SEM-EDS分析

图6为MBC-800、Fe-MBC-800和 Fe_3O_4 的SEM和EDS图.由图6(a1)可知,MBC-800呈现多孔的结构,表面光滑,放大5 000倍后可看到孔结构内部光滑且具有一定的深度,这有利于 Fe_3O_4 负载到MBC上.由图6(b1)可知,放大10 000倍后可见到有物质负载在桑树杆生物炭孔隙中,可能是铁氧化物附着在其表面和孔隙中,这和前面的XRD分析结果相吻合.由图6(c1)可知,放大20 000倍后, Fe_3O_4 呈现出规则的球状.由图6(a2)可知,MBC-800主要由C、Ca和P元素组成,其含量分别为79.25%、15.16%和5.58%.由图6(b2)可知,Fe-MBC-800主要由Fe、C和O元素组成,其含量分别为48.88%、28.17%和22.95%,和MBC-800相比,增加了Fe元素和O元素.表明铁氧化物已经成功负载到了桑树杆生物炭上.由图6(c2)可知, Fe_3O_4 主要由Fe、O和C元素组成,其含量分别为58.62%、33.81%和7.57%,和Fe-MBC-800相比, Fe_3O_4 的Fe含量比Fe-MBC-800的Fe含量高9.74%.

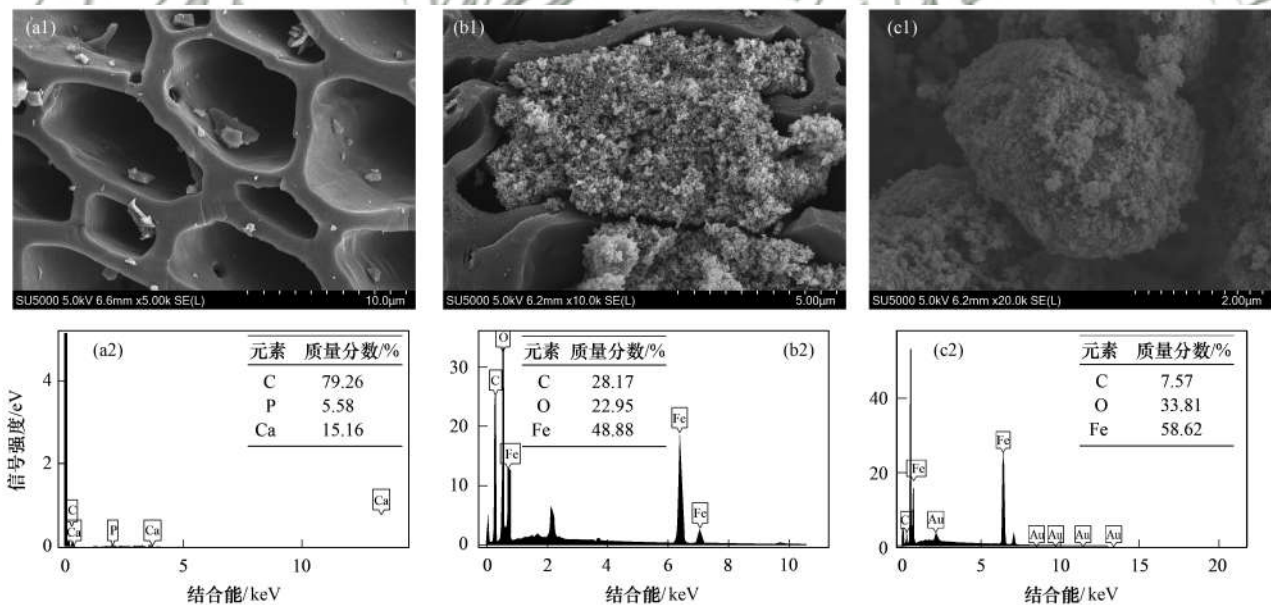


图6 MBC-800、Fe-MBC-800和 Fe_3O_4 的SEM和EDS图

Fig. 6 SEM images and EDS spectra of MBC-800, Fe-MBC-800, and Fe_3O_4

2.2.5 MBC-800、Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 的比表面积分析

MBC-800、Fe-MBC-800和 Fe_3O_4 比表面积分析结果列于表2.从中可知,MBC-800、Fe-MBC-800和 Fe_3O_4 比表面积分别为517.714、209.659和68.025 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.MBC-800和Fe-MBC-800的比表面积均大于 Fe_3O_4 的比表面积,Fe-MBC-800和Fe-MBC-800的比表面积分别是 Fe_3O_4 比表面积的3.08倍和7.61倍.比

表面积的增大有利于物理吸附,孔隙结构也有利于重金属离子进入生物炭内层,并与内层的吸附点位和活性基团结合,从而提高生物炭对重金属离子的化学吸附能力^[41].Fe-MBC-800的比表面积小于MBC-800的比表面积,可能是因为负载于桑树杆生物炭上的 Fe_3O_4 比表面积较小,同时堵塞了部分孔隙^[42,43].另外,Fe-MBC-800的总孔体积大于桑树杆生物炭的总孔体积,也是其表面积减小的原因之一^[44].

表 2 MBC-800、Fe₃O₄和 Fe-MBC-800 的比表面积和孔径分析

Table 2 Analysis of specific surface area and pore size of MBC-800, Fe₃O₄, and Fe-MBC-800

生物炭种类	炭化温度 /℃	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	总孔体积 /cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径 /nm
Fe ₃ O ₄	/	68.025	0.384	21.176
Fe-MBC-800	800	209.659	0.374	8.644
MBC-800	800	517.714	0.299	2.457

2.3 Fe₃O₄/桑树杆生物炭介导下砷污染土壤盆栽水稻研究

2.3.1 Fe₃O₄/桑树杆生物炭对水稻盆栽后土壤 pH 值的影响

盆栽土壤的 pH 值分析结果列于表 3。从中可知,添加 1%~7% 的 MBC-800、Fe-MBC-800 和 Fe₃O₄均使土壤 pH 值升高。和 CK 组(pH = 6.87)相比,Fe₃O₄的添加使土壤 pH 值提高了 0.14~0.33 个 pH 单位。添加 1%~7% 的 MBC-800,使

土壤 pH 值增加了 0.31~1.24 个 pH 单位,随着 MBC-800 添加量的提高,pH 值由 6.87 增加至 8.11。添加 1%~7% 的 Fe-MBC-800,使土壤 pH 值提高了 0.18~0.28 个单位,在相同的添加比例下,Fe-MBC-800 使土壤 pH 值升高最小。这可能是因为生物炭表面的—COO—和—O—等有机官能团和生物炭中的碳酸盐是碱的主要存在形态,纯生物炭材料一般为碱性,生物炭的施用会提高土壤 pH 值^[45]。

表 3 施加 MBC-800、Fe-MBC-800 和 Fe₃O₄对土壤 pH 的影响¹⁾

Table 3 Effects of MBC-800, Fe-MBC-800, and Fe₃O₄ on soil pH

材料名称	不同添加比例下土壤的 pH				
	CK	1%	3%	5%	7%
Fe ₃ O ₄	6.87 ± 0.208e	7.01 ± 0.049 7de	7.05 ± 0.043de	7.08 ± 0.017de	7.20 ± 0.005d
MBC-800	6.87 ± 0.208e	7.18 ± 0.136d	7.57 ± 0.033c	7.87 ± 0.045b	8.11 ± 0.017a
Fe-MBC-800	6.87 ± 0.208e	7.13 ± 0.017d	7.12 ± 0.043d	7.05 ± 0.026de	7.15 ± 0.097d

1) 不同字母表示达到差异显著性(P < 0.05),下同

2.3.2 Fe₃O₄/桑树杆生物炭对水稻盆栽后土壤 EC 的影响

盆栽土壤 EC 值的分析结果列于表 4。从中可知,添加 MBC-800 的土壤,土壤 EC 值随着 MBC-800 添加比例由 1% 升高到 3% 而升高,而且高于 CK 组土壤 EC 值;随着 MBC-800 和 Fe₃O₄添加比例由 3% 升高到 7% 而降低,而且低于 CK 组土壤 EC 值。土壤 EC 值随着 Fe-MBC-800 添加比例由 1% 升高到 7% 而逐渐降低。MBC-800 和 Fe-MBC-800 的添

加比例为 5% 和 7% 时,土壤 EC 分别降低到 50.30~55.33 μS·cm⁻¹和 58.82~59.95 μS·cm⁻¹。两者对土壤 EC 值的影响差别不大,但与 CK 组相比均降低,这与张芙蓉等^[46]和武春成等^[47]研究的结果一致,这可能是因为生物炭表面粗糙,孔隙大,生物炭对土壤水分和盐分吸附能力强,但有的研究认为施加生物炭后会导致土壤 EC 值升高^[48],这也可能与供试土壤类型不同和土壤中的部分盐离子的含量不同有关。

表 4 施加 MBC-800、Fe-MBC-800 和 Fe₃O₄对土壤 EC 的影响

Table 4 Effects of MBC-800, Fe-MBC-800, and Fe₃O₄ on soil EC

材料名称	不同添加比例下土壤的 EC/μS·cm ⁻¹				
	CK	1%	3%	5%	7%
Fe ₃ O ₄	109.32 ± 11.04a	119.80 ± 19.03a	115.97 ± 10.97a	80.61 ± 3.89bc	89.26 ± 12.97b
MBC-800	109.32 ± 11.04a	121.67 ± 12.77a	122.67 ± 2.96a	55.33 ± 1.80e	50.30 ± 3.35e
Fe-MBC-800	109.32 ± 11.04a	77.26 ± 9.65bcd	68.68 ± 9.16bcde	58.82 ± 4.74de	59.95 ± 3.89cde

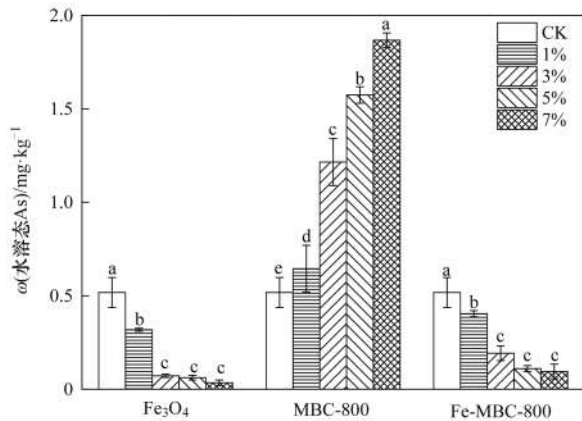
2.3.3 Fe₃O₄/桑树杆生物炭对水稻盆栽后土壤砷形态的影响

2.3.3.1 Fe₃O₄/桑树杆生物炭对水稻盆栽后土壤水溶态砷的影响

盆栽土壤水溶态 As 含量如图 7 所示。从中可知,和 CK 组土壤 ω(水溶态 As)(0.516 mg·kg⁻¹)相比,添加 Fe₃O₄的土壤,土壤 ω(水溶态 As)由 0.516 mg·kg⁻¹降低至 0.035 mg·kg⁻¹,当 Fe₃O₄添加量在

3%~7% 时对土壤水溶态 As 含量的影响不大。添加 Fe-MBC-800 的土壤,土壤 ω(水溶态 As)由 0.516 mg·kg⁻¹降低至 0.095 mg·kg⁻¹,最高降低了 81.6%。添加 MBC-800 的土壤,土壤 ω(水溶态 As)随着 MBC-800 投加量的增加而升高,由 0.516 mg·kg⁻¹升高至 1.87 mg·kg⁻¹,土壤水溶态 As 含量提高了 19.75%~262.40%。表明当添加比例相同时,MBC-800 显著提高土壤水溶态 As 含量,Fe-

MBC-800 和 Fe_3O_4 显著降低土壤水溶态 As 含量. 董双快等^[49] 研究亦发现土壤水溶态 As 含量随着棉花秸秆生物炭投加比例增加而升高, 而铁改性棉花秸秆生物炭显著降低土壤水溶态 As 含量. 这是因为 Fe^{3+} 能吸附 As 或与 As 共沉淀, 使活性 As 转化为稳定 As. 本研究表明在土壤中添加 Fe-MBC-800 可降低土壤水溶态 As 含量.



相同材料不同添加量间不同小写字母表示差异显著性 ($P < 0.05$), 下同

图7 MBC-800、Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 对土壤水溶态 As 的影响

Fig. 7 Effects of MBC-800, Fe-MBC-800, and Fe_3O_4 on soil water-soluble arsenic

2.3.3.2 Fe_3O_4 /桑树杆生物炭对土壤有效态砷的影响

盆栽土壤有效态 As 含量如图 8 所示. 从中可知, 添加 1%~7% 的 MBC-800 显著提高了土壤有效态 As 含量, 与 CK 组土壤 ω (有效态 As) ($4.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 相比, 土壤有效态 As 含量提高了 7.43%~29.55%, 当 MBC-800 添加量为 7% 时, 土壤 ω (有效态 As) 达到最高值 ($6.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). 这可能是因为土壤中添加 7% 的 MBC-800 后, 土壤 pH 值升高了 1.24 个 pH 单位, 土壤 pH 值的升高会影响土壤中 As 的存在形态, 也会影响 MBC-800 表面带电性质, 从而影响土壤中 As 的稳定性, 增加土壤中 As 活性. 添加 1%~7% 的 Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 能显著降低土壤有效态 As 含量, 随着 Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 添加量的增加, 土壤有效态 As 含量分别降低了 19.58%~56.33% 和 12.29%~59.97%. 表明 Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 均显著降低了土壤有效态 As 含量. 当添加比例为 1% 时, 添加 Fe-MBC-800 的土壤有效态 As 含量低于添加 Fe_3O_4 的土壤有效态 As 含量. 当添加比例为 3%~7% 时, 添加 Fe-MBC-800 的土壤有效态 As 含量略高于添加 Fe_3O_4 的土壤有效态 As 含量. 这可能是因为, MBC-800 作为基底虽然分散了 Fe_3O_4 , 避免了 Fe_3O_4 在土壤中的自团聚

和异相团聚或其它作用, 但是 MBC-800 孔中 Fe_3O_4 在发挥作用时, 不能像在水中能够较迅速且有效地实现物质的扩散, 而当 Fe-MBC-800 与土壤混合时, 其存在扩散壁垒, 可能未真正发挥其作用, 导致效果可能不佳. 当 Fe-MBC-800 添加量为 7% 时, 土壤 ω (有效态 As) 最低 ($1.96 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 添加量为 7% 时土壤中有有效态 As 含量降低率均在 50% 以上. Beesley 等^[50] 将硬木生物炭添加到 As、铜 (Cu)、镉 (Cd) 和锌 (Zn) 复合污染土壤中, 加剧了 As 和 Cu 的迁移性. Hartley 等^[51] 研究发现添加生物炭导致土壤 pH 升高, 同时由于生物炭中磷酸根离子会与 As 形成竞争吸附, 从而加剧 As 从土壤中溶出. 本研究中, 土壤中添加 1%~7% 的 Fe-MBC-800 时, 对土壤 pH 值的影响较小 (pH 值升高 0.19~0.29 个单位), 同时 Fe-MBC-800 中含有 Fe_3O_4 , 而 Fe_3O_4 对土壤的理化性质影响较小, 能有效阻止土壤中 As 的迁移和降低 As 的生物有效性^[37,52], 且游离铁离子会与 As 形成难溶化合物, 以此降低 As 的活性, 这可能是 Fe-MBC-800 能有效减少土壤有效态 As 的主要原因.

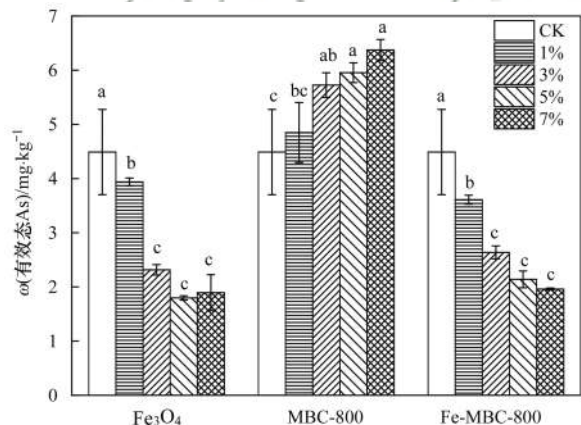


图8 MBC-800、Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 对土壤有效态 As 的影响

Fig. 8 Effects of MBC-800, Fe-MBC-800, and Fe_3O_4 on soil available arsenic

2.3.3.3 Fe_3O_4 /桑树杆生物炭对土壤砷形态的影响

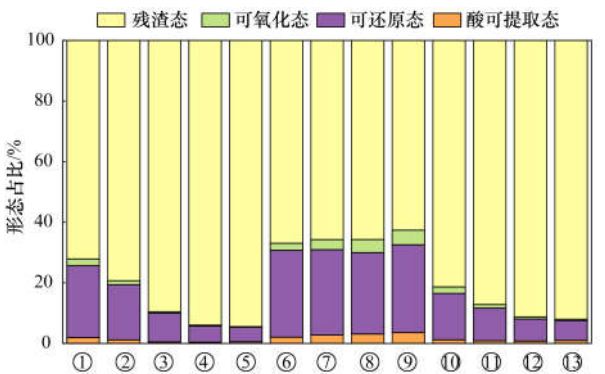
盆栽土壤砷形态占比如图 9 所示. 从中可知, CK 组土壤残渣态 As、可还原态 As、可氧化态 As 和酸可提取态 As 在总 As 的形态占比 (质量分数) 分别为 72.12%、23.77%、2.17% 和 1.94%, 残渣态是所有组分中占比最多的形态. 和 CK 组相比, 添加 1%~7% 的 Fe_3O_4 的土壤, 土壤残渣态 As 含量显著增加, 土壤酸可提取态 As 含量、可还原态 As 含量和可氧化态 As 含量明显降低, 残渣态 As 含量增加了 7.17%~22.33%, 可还原态 As 含量降低了 5.55%~18.96%, 可氧化态 As 含量降低了 0.86%~

1.98%, 酸可提取态 As 含量降低了 0.77% ~ 1.55%. 添加 1% ~ 7% 的 MBC-800 的土壤, 土壤残渣态 As 含量均下降, 且均低于 CK 组土壤残渣态 As 含量, 土壤残渣态 As 含量降低了 5.18% ~ 9.49%, 酸可提取态 As 含量提高了 0.12% ~ 1.63%, 可还原态 As 含量提高了 3.1% ~ 5.23%, 可氧化态 As 含量提高了 0.14% ~ 2.63%. 添加 1% ~ 7% 的 Fe-MBC-800 的土壤, 土壤残渣态 As 含量显著增加, 且高于 CK 组土壤残渣态 As 含量, 残渣态 As 含量增加了 9.23% ~ 19.9%, 可还原态 As 含量降低了 8.46% ~ 17.21%, 可氧化态 As 含量降低了 0.01% ~ 1.72%, 酸可提取态 As 含量降低了 0.75% ~ 1.15%. Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 能显著增加土壤中残渣态 As 含量, 使土壤残渣态 As 的占比均超过 CK 组土壤中残渣态 As 的, 当 Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 添加比例为 5% 和 7% 时, 土壤残渣态 As 占比均达到 90% 以上, 表明 Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 后对土壤中 As 有显著的钝化作用, Fe-MBC-800 中的 Fe_3O_4 对 Fe-MBC-800 钝化土壤中的 As 起关键作用. 这是因为生物炭负载 Fe^{3+} 后能通过基团配体络合和生成沉淀等作用, 使有效态 As 向潜在有效态或稳定态转化^[49], 使土壤残渣态 As 含量增加.

表 5 MBC-800、Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 材料对水稻生物量的变化
Table 5 Changes in rice biomass caused by MBC-800, Fe-MBC-800, and Fe_3O_4 materials

材料名称	水稻生物量(以干重计)/g				
	CK	1%	3%	5%	7%
Fe_3O_4	0.40 ± 0.012bc	0.37 ± 0.11ab	0.15 ± 0.01e	0.48 ± 0.04ab	0.61 ± 0.08ab
MBC-800	0.40 ± 0.012bc	0.41 ± 0.02abc	0.18 ± 0.02e	0.36 ± 0.03bcd	0.19 ± 0.04de
Fe-MBC-800	0.40 ± 0.012bc	0.25 ± 0.02cde	0.28 ± 0.04cde	0.44 ± 0.02a	0.51 ± 0.06ab

由表 5 可知, 和 CK 组相比, 当 Fe_3O_4 添加比例为 5% 和 7% 时, 水稻生物量分别增加了 20% 和 52.5%; 当 Fe_3O_4 添加比例为 1% 和 3% 时, 水稻生物量分别降低了 7.5% 和 62.5%. 和 CK 组对比, 添加 MBC-800 比例为 3% ~ 7% 的土壤, 水稻生物量显著减少; 添加 1% 的 MBC-800 的土壤和 CK 组水稻生物量相比没有显著差异. Fe-MBC-800 添加比例为 5% 和 7% 时, 水稻的生物量随着 Fe-MBC-800 添加比例的增加而显著增大, 和 CK 组相比, 水稻生物量分别增加了 10% 和 27.5%. 当 Fe-MBC-800 添加比例在 1% 和 3% 时, 水稻生物量低于 CK 组生物量. 可知, 在适量的添加范围内添加 Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 能促进水稻植株的生长. 可能是土壤中的 As 含量过多会对植物产生毒害作用, 从而抑制作物叶绿素的形成, 导致植物生长缓慢, 而添加 Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 会使土壤有效态 As 含量降低, 使土壤有效态 As 含量不超过植物所能耐受的临界值, 植物能



① CK, ② 1%的 Fe_3O_4 , ③ 3%的 Fe_3O_4 , ④ 5%的 Fe_3O_4 , ⑤ 7%的 Fe_3O_4 , ⑥ 1%的 MBC-800, ⑦ 3%的 MBC-800, ⑧ 5%的 MBC-800, ⑨ 7%的 MBC-800, ⑩ 1%的 Fe-MBC-800, ⑪ 3%的 Fe-MBC-800, ⑫ 5%的 Fe-MBC-800, ⑬ 7%的 Fe-MBC-800

图 9 MBC-800、Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 对土壤结合态 As 的影响

Fig. 9 Effects of MBC-800, Fe-MBC-800, and Fe_3O_4 on soil-bound arsenic

2.3.4 Fe_3O_4 /桑树杆生物炭对水稻生物量和体内砷含量的影响

2.3.4.1 Fe_3O_4 /桑树杆生物炭对水稻生物量的影响

添加 1% ~ 7% 的 MBC-800、Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 的土壤对盆栽水稻生物量(干重)的影响列于表 5.

正常合成叶绿素, 且能正常生长^[49].

2.3.4.2 Fe_3O_4 /桑树杆生物炭对水稻植株砷含量的影响

添加 1% ~ 7% 的 MBC-800、Fe-MBC-800 和 Fe_3O_4 的土壤盆栽水稻总 As 含量的影响如图 10 所示.

从中可知, 随着 Fe_3O_4 的增加, 水稻植株总 As 含量逐渐降低, 当土壤中 Fe_3O_4 的添加量为 1%、3%、5% 和 7% 时, 水稻植株总 As 含量分别降低了 54.17%、66.96%、76.49% 和 76.69%, 当添加量为 5% 和 7% 时, Fe_3O_4 对水稻植株总 As 含量无显著性差异. 水稻植株总 As 含量随着 MBC-800 的添加比例增加呈现升高-降低-升高的变化趋势, 且均高于 CK 组水稻植株总 As 含量. 当 MBC-800 添加比例为 1%、3%、5% 和 7% 时, 水稻植株总 As 含量分别增加了 15.5%、57.4%、9.2% 和 110%, 当添加比例为 7% 时, 水稻植株 ω (总 As) 最高 ($7.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 是

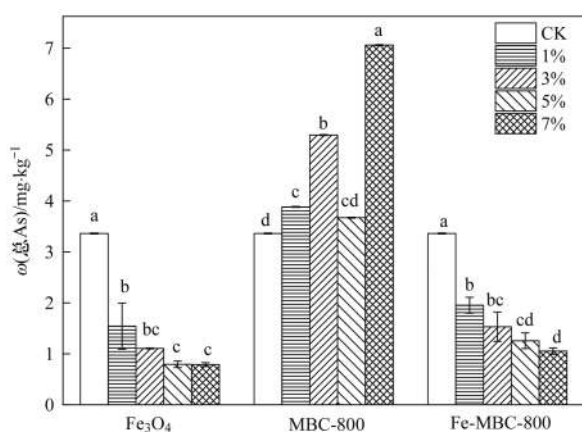


图 10 MBC-800、Fe-MBC-800 和 Fe₃O₄

对水稻体内的总 As 含量影响

Fig. 10 Effects of MBC-800, Fe-MBC-800, and Fe₃O₄ on the total arsenic content in rice

CK 组水稻植株总 As 含量的 2.1 倍。这是因为 MBC-800 的添加使土壤中 As 的迁移性增大,增加了土壤中可利用 As 含量,从而导致水稻植株总 As 含量显著增加。而张燕等^[53]研究表明玉米秸秆生物炭添加比例为 1% 时,水稻植株 $\omega(\text{As})$ 约为 8.00 ~ 10.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在本研究中,当 Fe-MBC-800 和 Fe₃O₄ 的添加比例为 1% 时,水稻植株 $\omega(\text{总 As})$ 分别为 1.54 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 1.95 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。随着 Fe-MBC-800 添加比例升高,水稻植株 $\omega(\text{总 As})$ 显著降低,和 CK 组水稻植株总 As 含量相比,Fe-MBC-800 添加比例为 1%、3%、5% 和 7% 时,水稻植株总 As 含量分别降低了 41.96%、54.46%、62.5% 和 68.75%,当 Fe-MBC-800 添加量为 7% 时,水稻植株 $\omega(\text{总 As})$ 达到最低 (1.05 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。表明土壤中添加 Fe-MBC-800 能有效降低水稻植株总 As 含量。在 Fe-MBC-800 和 Fe₃O₄ 添加比例为 7% 时,Fe₃O₄ 对水稻植株总 As 含量的降低效果略优于 Fe-MBC-800,这可能是因为 Fe₃O₄ 的 Fe 含量比 Fe-MBC-800 的 Fe 含量高 9.74%^[54],游离铁离子与 As 形成难溶化合物,使活性 As 转为难利用的 As,减少土壤 As 的生物有效性,能被水稻植株吸收利用的有效态 As 含量减少,从而使水稻植株总 As 含量减少。

3 结论

(1) Fe-MBC-800 成功负载了铁氧化物即 Fe₃O₄, Fe-MBC-800 含有 F—O 键、C=O 双键、O—H 键和 C—H 键。MBC-800、Fe-MBC-800 和 Fe₃O₄ 具有多孔结构,其比表面积分别为 517.714、209.659 和 68.025 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(2) 添加 MBC-800、Fe-MBC-800 和 Fe₃O₄ 后使得土壤的 pH 均升高。但是 Fe-MBC-800 使土壤 pH

值升高最小,添加 Fe₃O₄ 的土壤,土壤 EC 随其添加比例的增加而逐渐降低。在添加比例为 1% 和 3% 时, MBC-800 使土壤 EC 升高, MBC-800 使土壤 EC 降低的值要大于 Fe-MBC-800 使土壤 EC 降低的值。

(3) Fe-MBC-800 能降低土壤水溶态 As 含量和土壤有效态 As 含量,增加土壤残渣态 As 含量。添加比例为 5% 和 7% 时,土壤水溶态 As 和土壤有效态 As 含量降低 50% 以上;使土壤残渣态 As 含量占 90% 以上。

(4) 土壤中 Fe-MBC-800 的添加比例为 5% 和 7% 时,既可促进水稻生长,提高水稻生物量,又能降低水稻植株对 As 的累积。

参考文献:

- [1] Kim S, Kim H B, Kwon E E, *et al.* Mitigating translocation of arsenic from rice field to soil pore solution by manipulating the redox conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **762**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143124.
- [2] 安礼航, 刘敏超, 张建强, 等. 土壤中砷的来源及迁移释放影响因素研究进展[J]. *土壤*, 2020, **52**(2): 234-246.
An L H, Liu M C, Zhang J Q, *et al.* Sources of arsenic in soil and affecting factors of migration and release: a review [J]. *Soils*, 2020, **52**(2): 234-246.
- [3] Baeyens W, Mirlean N, Bundschuh J, *et al.* Arsenic enrichment in sediments and beaches of Brazilian coastal waters: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **681**: 143-154.
- [4] Tong J T, Guo H M, Wei C. Arsenic contamination of the soil-wheat system irrigated with high arsenic groundwater in the Hetao Basin, Inner Mongolia, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **496**: 479-487.
- [5] 史振环, 莫佳, 莫斌吉, 等. 有色金属矿山尾矿砷污染及其研究意义[J]. *有色金属(矿山部分)*, 2015, **67**(2): 58-62.
Shi Z H, Mo J, Mo B J, *et al.* Arsenic pollution and its research significance in non-ferrous metal mine tailings [J]. *Nonferrous Metals (Mining Section)*, 2015, **67**(2): 58-62.
- [6] Smith E, Naidu R, Alston A M. Arsenic in the soil environment: a review[J]. *Advances in Agronomy*, 1998, **64**: 149-195.
- [7] 李英, 商建英, 黄益宗, 等. 镉砷复合污染土壤钝化材料研究进展[J]. *土壤学报*, 2021, **58**(4): 837-850.
Li Y, Shang J Y, Huang Y Z, *et al.* Research progress on passivation materials for cadmium-arsenic co-contamination in soil [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, **58**(4): 837-850.
- [8] Liao X Y, Chen T B, Xie H, *et al.* Soil as contamination and its risk assessment in areas near the industrial districts of Chenzhou City, Southern China[J]. *Environment International*, 2005, **31**(6): 791-798.
- [9] Manyà J J. Pyrolysis for biochar purposes: a review to establish current knowledge gaps and research needs [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(15): 7939-7954.
- [10] Xiao X, Chen B L, Chen Z M, *et al.* Insight into multiple and multilevel structures of biochars and their potential environmental applications: a critical review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(9): 5027-5047.
- [11] Zhao B W, Xu R Z, Ma F F, *et al.* Effects of biochars derived from chicken manure and rape straw on speciation and phytoavailability of Cd to maize in artificially contaminated loess soil [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, **184**:

- 569-574.
- [12] Cao X D, Ma L N, Liang Y, *et al.* Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45** (11): 4884-4889.
- [13] Yang X, Igalavithana A D, Oh S E, *et al.* Characterization of bioenergy biochar and its utilization for metal/metalloid immobilization in contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **640-641**: 704-713.
- [14] Kim H B, Kim S H, Jeon E K, *et al.* Effect of dissolved organic carbon from sludge, Rice straw and spent coffee ground biochar on the mobility of arsenic in soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **636**: 1241-1248.
- [15] 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.
- [16] Yan M M, Zeng X B, Wang J, *et al.* Dissolved organic matter differentially influences arsenic methylation and volatilization in paddy soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **388**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121795.
- [17] Beesley L, Marmiroli M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(2): 474-480.
- [18] Yi Y Q, Huang Z X, Lu B Z, *et al.* Magnetic biochar for environmental remediation: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2020, **298**, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122468.
- [19] Zhang L K, Guo J Y, Huang X M, *et al.* Functionalized biochar-supported magnetic MnFe_2O_4 nanocomposite for the removal of Pb (II) and Cd(ii)[J]. *RSC Advances*, 2019, **9**(1): 365-376.
- [20] 袁峰, 唐先进, 吴骥子, 等. 两种铁基材料对污染农田土壤砷、铅、镉的钝化修复[J]. *环境科学*, 2021, **42**(7): 3535-3548.
- Yuan F, Tang X J, Wu J Z, *et al.* Simultaneous immobilization of arsenic, lead, and cadmium in paddy soils using two iron-based materials[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(7): 3535-3548.
- [21] 王俊楠, 程珊珊, 展文豪, 等. 磁性生物炭的合成及对土壤重金属污染的钝化效果[J]. *环境科学*, 2020, **41**(5): 2381-2389.
- Wang J N, Cheng S S, Zhan W H, *et al.* Synthesis of magnetic biochar and its application in the remediation of heavy-metal-contaminated soils[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(5): 2381-2389.
- [22] Liang Q Q, Zhao D Y. Immobilization of arsenate in a sandy loam soil using starch-stabilized magnetite nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **271**: 16-23.
- [23] 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.
- [24] Qian Z Y, Xue S G, Cui M Q, *et al.* Arsenic availability and transportation in soil-rice system affected by iron-modified biochar [J]. *Journal of Central South University*, 2021, **28**(6): 1901-1918.
- [25] Liyanage A S, Canaday S, Pittman C U Jr, *et al.* Rapid remediation of pharmaceuticals from wastewater using magnetic Fe_3O_4 /Douglas fir biochar adsorbents[J]. *Chemosphere*, 2020, **258**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127336.
- [26] Wu J Z, Li Z T, Wang L, *et al.* A novel calcium-based magnetic biochar reduces the accumulation of As in grains of rice (*Oryza sativa* L.) in As-contaminated paddy soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **394**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122507.
- [27] Li J N, Zhang Y, Wang F H, *et al.* Arsenic immobilization and removal in contaminated soil using zero-valent iron or magnetic biochar amendment followed by dry magnetic separation [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **768**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144521.
- [28] Cooper A M, Hristovski K D, Möller T, *et al.* The effect of carbon type on arsenic and trichloroethylene removal capabilities of iron (hydr) oxide nanoparticle-impregnated granulated activated carbons[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **183**(1-3): 381-388.
- [29] Deliyanni E, Bandoz T J. Importance of carbon surface chemistry in development of iron-carbon composite adsorbents for arsenate removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(1): 667-674.
- [30] Yuan P, Wang J Q, Pan Y J, *et al.* Review of biochar for the management of contaminated soil: preparation, application and prospect[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **659**: 473-490.
- [31] 黄菁菁, 徐祖顺, 易昌凤. 化学共沉淀法制备纳米四氧化三铁粒子[J]. *湖北大学学报(自然科学版)*, 2007, **29**(1): 50-52.
- Huang J J, Xu Z S, Yi C F. Fe_3O_4 nanoparticles prepared by chemical co-precipitation method [J]. *Journal of Hubei University(Natural Science)*, 2007, **29**(1): 50-52.
- [32] 丁程程, 潘纲, 张美一. 淀粉改性纳米四氧化三铁的制备及其除磷效能的研究[J]. *环境工程学报*, 2011, **5**(10): 2167-2172.
- Ding C C, Pan G, Zhang M Y. Study on preparation of starch-coated Fe_3O_4 and its phosphate removal properties[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, **5**(10): 2167-2172.
- [33] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, *et al.* Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review [J]. *Chemosphere*, 2014, **99**: 19-33.
- [34] Khan M A, Khan S, Khan A, *et al.* Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **601-602**: 1591-1605.
- [35] 江美琳, 金辉, 邓聪, 等. 生物炭负载 Fe_3O_4 纳米粒子的制备与表征[J]. *农业环境科学学报*, 2018, **37**(3): 592-597.
- Jiang M L, Jin H, Deng C, *et al.* Preparation and characterization of nanoparticles containing Fe_3O_4 cores in biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(3): 592-597.
- [36] Reguay F, Sarmah A K, Gao W. Synthesis of magnetic biochar from pine sawdust via oxidative hydrolysis of FeCl_2 for the removal of sulfamethoxazole from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **321**: 868-878.
- [37] Zialame A, Jamshidi-Zanjani A, Darban A K. Stabilized magnetite nanoparticles for the remediation of arsenic contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, **9**(2), doi: 10.1016/j.jece.2020.104821.
- [38] Chen B L, Chen Z M, Lv S F. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(2): 716-723.
- [39] Li P, Jiang E Y, Bai H L. Fabrication of ultrathin epitaxial γ -

- Fe₂O₃ films by reactive sputtering[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, **44**(7), doi: 10.1088/0022-3727/44/7/075003.
- [40] 黄婷, 张山, 苏明雪, 等. 污泥基生物炭结构的共焦显微拉曼技术应用[J]. *中国环境科学*, 2022, **42**(7): 3378-3384.
Huang T, Zhang S, Su M X, *et al.* Application of confocal Raman microscopy on the structure of sludge-based biochar[J]. *China Environmental Science*, 2022, **42**(7): 3378-3384.
- [41] 张苏明, 张建强, 周凯, 等. 铁基改性椰壳生物炭对砷的吸附效果及机制研究[J]. *生态环境学报*, 2021, **30**(7): 1503-1512.
Zhang S M, Zhang J Q, Zhou K, *et al.* Adsorption effect and mechanism of iron-based modified coconut shell biochar to arsenic[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2021, **30**(7): 1503-1512.
- [42] Lu H P, Li Z A, Gascó G, *et al.* Use of magnetic biochars for the immobilization of heavy metals in a multi-contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **622-623**: 892-899.
- [43] 朱晓东, 杨敏, 吴松, 等. 铁还原条件下铁负载生物质炭固定三价砷的能力及其稳定性[J]. *农业环境科学学报*, 2020, **39**(12): 2735-2742.
Zhu X D, Yang M, Wu S, *et al.* Arsenite immobilization capacity and stability of iron-loaded biochar under an iron-reducing environment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, **39**(12): 2735-2742.
- [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] Yu H W, Zou W X, Chen J J, *et al.* Biochar amendment improves crop production in problem soils: a review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **232**: 8-21.
- [46] 张芙蓉, 赵丽娜, 张瑞, 等. 生物炭对盐渍化土壤改良及甜瓜生长的影响[J]. *上海农业学报*, 2015, **31**(1): 54-58.
Zhang F R, Zhao L N, Zhang R, *et al.* Effects of biochar on saline soil improvement and melon growth[J]. *Acta Agriculturae Shanghai*, 2015, **31**(1): 54-58.
- [47] 武春成, 王彩云, 曹霞, 等. 不同用量生物炭对连作土壤改良及黄瓜生长的影响[J]. *北方园艺*, 2017, (19): 150-154.
Wu C C, Wang C Y, Cao X, *et al.* Effects of different biochar application rate on improvement of continuous cropping soil and cucumber growth[J]. *Northern Horticulture*, 2017, (19): 150-154.
- [48] 吴萍萍, 李录久, 李敏. 生物炭负载铁前后对复合污染土壤中 Cd、Cu、As 淋失和形态转化的影响研究[J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(10): 3959-3967.
Wu P P, Li L J, Li M. Effects of biochar and Fe-loaded biochar on the leaching and fraction transformation of Cd, Cu and As in multi-contaminated soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(10): 3959-3967.
- [49] 董双快, 徐万里, 吴福飞, 等. 铁改性生物炭促进土壤砷形态转化抑制植物砷吸收[J]. *农业工程学报*, 2016, **32**(15): 204-212.
Dong S K, Xu W L, Wu F F, *et al.* Fe-modified biochar improving transformation of arsenic form in soil and inhibiting its absorption of plant[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, **32**(15): 204-212.
- [50] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(6): 2282-2287.
- [51] Hartley W, Dickinson N M, Riby P, *et al.* Arsenic mobility in brownfield soils amended with green waste compost or biochar and planted with *Miscanthus* [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(10): 2654-2662.
- [52] McCann C M, Peacock C L, Hudson-Edwards K A, *et al.* In situ arsenic oxidation and sorption by a Fe-Mn binary oxide waste in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **342**: 724-731.
- [53] 张燕, 铁柏清, 刘孝利, 等. 玉米秸秆生物炭对水稻不同生育期吸收积累 As、Cd 的影响[J]. *生态环境学报*, 2017, **26**(3): 500-505.
Zhang Y, Tie B Q, Liu X L, *et al.* Effects of corn stalk biochar on absorption and accumulation of arsenic and cadmium in rice at different growth stages[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, **26**(3): 500-505.
- [54] 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]. 太原: 山东农业大学, 2018.

CONTENTS

Analysis of Change Trend and Influencing Factors of PM _{2.5} -O ₃ Pollution in Tianjin from 2013 to 2020	XIAO Zhi-mei, LI Ya-fei, GAO Jing-yun, <i>et al.</i> (4211)
Changes in Ozone Pollution Trend Characteristics and Sensitivity in Jinan from 2015 to 2020	SUN Xiao-yan, SUN Jun, GUO Meng-meng, <i>et al.</i> (4220)
Analysis of O ₃ Pollution Characteristics, Formation Sensitivity, and Transport Impact in Southern Nanjing	ZHENG Xin-mei, HU Kun, WANG Ming, <i>et al.</i> (4231)
Characteristics and Driving Factors of O ₃ Pollution During 13 th Five-Year Period in Tianjin	LI Yuan, XIAO Zhi-mei, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (4241)
Response of PM _{2.5} and O ₃ to Emission Reductions in Nanjing Based on Random Forest Algorithm	SHANG Yong-jie, MAO Yu-hao, LIAO Hong, <i>et al.</i> (4250)
Quantification of Ozone Pollution Transport Based on Four-dimensional Flux Method in Foshan, China	WU Li-ping, MO Hai-hua, YANG Li-ting, <i>et al.</i> (4262)
Effects of Source Depletion on Vapor Intrusion Risk Assessment	ZHONG Mao-sheng, WANG Yang, JIANG Lin, <i>et al.</i> (4271)
Spatiotemporal Variation Characteristics of Main Pollutant Fluxes in the Yangtze River Basin from 2017 to 2020	GUO Chao-chen, LEI Kun, LI Xiao-guang, <i>et al.</i> (4279)
Spatial Variation Characteristics, Influencing Factors, and Sources of Hydrogeochemical of Surface Water and Groundwater in Mountainous Area of Hutuo River	KONG Xiao-le, CHANG Yu-ru, LIU Xia, <i>et al.</i> (4292)
Spatial Distribution, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Metal Elements in Karst Water in Southeastern Chongqing	XIE Hao, ZOU Sheng-zhang, LI Jun, <i>et al.</i> (4304)
Mechanism of Salinization of Shallow Groundwater in Taocheng District, Hengshui City	HE Jin, ZHANG Huai-sheng, CAI Wu-tian, <i>et al.</i> (4314)
Assessment of Groundwater Contamination Risk in the Plain Area of Southern Turpan Basin	BAI Fan, ZHOU Jin-long, ZHOU Yin-zhu, <i>et al.</i> (4325)
Microbial Community Composition and Diversity in Metal Sulfide Mine Water Systems	DING Cong-cong, ZHU Xu-yan, ZHAO Xing-qing, <i>et al.</i> (4334)
Occurrence Characteristics of Microplastics in Baiyangdian Lake Water and Sediments	CHENG Xin-yu, YANG Li-hu, SONG Xian-fang (4344)
Analyzing the Pollution Sources and Mechanisms of Urban Rivers Based on Identifying the Molecular Signature of Dissolved Organic Matter	ZHU Yi, YE Jian-feng, SUN Xiao-nan, <i>et al.</i> (4353)
Occurrence and Fate of Steroid Hormones in Sewage Treatment Plants	LIU Yuan-yuan, FENG Hui, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (4364)
Distribution, Source, and Ecological Risk Assessment of Persistent Organic Pollutants in Surface Sediments of Boao Coastal Waters	HAO Run-bo, FU Guo-wei, SONG Yan-wei, <i>et al.</i> (4374)
Content, Distribution, Source Analysis, and Risk Assessment of PAHs in Arable Soils of Taiyuan	WU Zhang-wei, DUAN Yong-hong, LIU Li-wen, <i>et al.</i> (4387)
Potential Ecological Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Soil-crop System in Xiong'an New District	GUO Zhi-juan, LIU Fei, ZHOU Ya-long, <i>et al.</i> (4397)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Soils in Yellow River Cultural Park Based on APCS-MLR and PMF Receptor Model	DUAN Hai-jing, MA Jia-yu, PENG Chao-yue, <i>et al.</i> (4406)
Pollution Characteristics, Source Analysis, and Risk Assessment of Heavy Metals in the Surrounding Farmlands of Manganese Mining Area	YU Gao, CHEN Fen, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (4416)
Translocation, Accumulation, and Comprehensive Risk Assessment of Heavy Metals in Soil-Crop Systems in an Old Industrial City, Shizuishan, Ningxia, Northwest China	WANG Ying, DONG Ai-jun, YANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4429)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics (TCs) in Soil-Vegetable System with Soil Fertilized with Animal Manure	DING Dan, HUANG Xiao-yi, GU Jing-yi, <i>et al.</i> (4440)
Accumulation Pathway of Cd, Pb, and Zn in Chinese Cabbage under the Condition of Exogenous Pollution Superposition in High Geological Background Area	JIAN Huai-liang, LIU Hong-yan, MEI Xue, <i>et al.</i> (4448)
Effects of Combined Pollution of Microplastics and Lead on Maize Seed Germination and Growth	MA Gui, LIAO Cai-yun, ZHOU Yue, <i>et al.</i> (4458)
Application of Fe ₃ O ₄ /Mulberry Stem Biochar Effects on Soil Arsenic Species and Rice Arsenic Content	RUAN Lin-qiao, LIANG Mei-na, DING Yan-mei, <i>et al.</i> (4468)
Remediation Effect and Mechanism of Biochar in Combination with Nitrogen Fertilizer on Cd-contaminated Paddy Soil	ZHANG Li, LI Ru-xia, HE Yu-lei, <i>et al.</i> (4479)
Effects of Combined Application of Different Nitrogen Fertilizers and Biochar on Cadmium Uptake by Pakchoi (<i>Brassica chinensis</i> L.) in Cadmium Contaminated Soil	LI Ping, NIE Hao, LANG Man, <i>et al.</i> (4489)
Effect of Coconut Fiber Biochar and Its Nitrate Modification on Pb Passivation in Paddy Soils	HOU Zheng-wei, LI Jian-hong, LI Cai-sheng, <i>et al.</i> (4497)
Effects of Biochar Application on Physicochemical Properties and Bacterial Communities of Microplastic-contaminated Calcareous Soil	RAN Tai-shan, LONG Jian, LIAO Hong-kai, <i>et al.</i> (4507)
Effects of Modified Biochar-Supported Zero-Valent Iron on the Removal of Trichloroethylene and Responses of Microbial Community in Soil	LU Hai-nan, LI Peng, GUO Lin, <i>et al.</i> (4519)
Effects of Modified Distiller's Lees Biochar on Nutrients and Enzyme Activities in Purple Soil	YOU Le-lin, XIE Yong-hong, WANG Zi-fang, <i>et al.</i> (4530)
Biochar or Straw Substituting Chemical Fertilizer Increase the Risk of Phosphorus Loss in Subsurface Runoff in Sloping Farmland	LAI Jia-xin, DENG Hua, ZHU Hao-yu, <i>et al.</i> (4541)
Carbon Loss During Preparation and Aging of Sludge Livestock Manure Biochars	ZHANG Ying, ZHANG Chang-hao, ZHANG Xiu-fang, <i>et al.</i> (4554)
Effect of Chemical Fertilizer and Manure Combined with Biochar on Denitrification Potential and Denitrifying Bacterial Community in Rhizosphere Soil	XIE Jun, WANG Zi-fang, WANG Ying-yan, <i>et al.</i> (4565)
Soil Bacterial Community Structure and Function Prediction of Millet/Peanut Intercropping Farmland in the Lower Yellow River	LIU Zhu, NAN Zhen-wu, LIN Song-ming, <i>et al.</i> (4575)
Effects of Microbial Fertilizer on Physicochemical Properties and Bacterial Communities of Saline Soil Under Brackish Water Irrigation	LIU Yue, YANG Shu-qing, ZHANG Wan-feng, <i>et al.</i> (4585)
Remediation of Petroleum-contaminated Soil by Highly Efficient Oil-degrading Bacteria and Analysis of Its Enhancement Mechanism	YAO Zhen-xian, WANG Li-ping, LI Dan, <i>et al.</i> (4599)
Impacts of Land Use Intensification Level on Fluvio-aquic Cropland Soil Microbial Community Abundance and Necromass Accumulation in North China	LI Sheng-jun, SHENG Mei-jun, LI Gang, <i>et al.</i> (4611)
Pathway and Policy for China's Provincial Carbon Emission Peak	MIAO An-kang, YUAN Yue, WU Han, <i>et al.</i> (4623)
Carbon Offsetting Mechanism of China Province Based on Carbon Reduction Cost	ZHONG Shi-yu, ZHANG Xiao-min, WU Jia, <i>et al.</i> (4637)
Analysis on Change in Soil Organic Carbon Content of Farmland in Yangtze River Economic Belt Under Different Fertilizing Measures	LIU Xin-yu, LU Jiang, MENG Xuan, <i>et al.</i> (4647)
Multi-scenario Land Use Optimization and Carbon Storage Assessment in Northwest China	CHEN Ning, XIN Cun-lin, TANG Dao-bin, <i>et al.</i> (4655)
Analysis and Simulation of the Spatiotemporal Evolution of Habitat Quality and Carbon Storage in the Weibei Dry Plateau Region of Shaanxi	GU Zhen-wei, LIU Jing, CHEN Yi, <i>et al.</i> (4666)
Impact of Climate Warming on Paddy Soil Organic Carbon Change in the Sichuan Basin of China	LI Ai-wen, SONG Liang-ying, RAN Min, <i>et al.</i> (4679)
Stoichiometric Imbalance of Abandoned Grassland Under Precipitation Changes Regulate Soil Respiration	WANG Jia-yi, WANG Xing, WANG Yuan-zhuo, <i>et al.</i> (4689)
Effects of Water-salt Environment on Freshwater Wetland Soil C, N, and P Ecological Stoichiometric Characteristics in the Yellow River Estuary Wetland	QIN Ji-fa, ZHANG Jia-peng, SANG Luan, <i>et al.</i> (4698)
Spatial Distribution of Soil Heavy Metals and Regional Control Strategies in China at Province Level	SHI Hang-yuan, WANG Peng, ZHENG Jia-tong, <i>et al.</i> (4706)
Comprehensive Review on Environmental Biogeochemistry of Nonylphenol and Suggestions for the Management of Emerging Contaminants	HONG Ya-jun, FENG Cheng-lian, XU Da-yong, <i>et al.</i> (4717)
Research Progress on Distribution Characteristics and Formation Mechanisms of Microplastics in the Environment	ZHANG Long-fei, LIU Yu-huan, RUAN Rong-sheng, <i>et al.</i> (4728)
Review on the Long-term and Short-term Effects of Biochar Addition on Soil Greenhouse Gas Emissions	ZHOU Yong-chun, WU Liu-lin, LI Dan-ying, <i>et al.</i> (4742)
Iron-based Bimetallic Catalysts for Persulfate Activation to Remove Antibiotics in Water: A Review	WEI Jian, ZHANG Xin-yi, GUO Zhuang, <i>et al.</i> (4751)
Analysis of the Environmental Risk of Livestock Manure Pollution and Resource Treatment Technology	AN Jing, DING Zi-ming, GAO Cheng-cheng, <i>et al.</i> (4764)