

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)
滹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)

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^{1,2}, 理鹏^{1,3}, 郭琳¹, 徐佳成¹, 杨洁¹, 黄沈发^{1,3*}, 柯天英¹

(1. 上海市环境科学研究院, 国家环境保护城市土壤污染控制与修复工程技术中心, 上海 200233; 2. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 3. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 三氯乙烯是场地及地下水中广泛存在的典型有机污染物, 生物炭基零价铁材料可用于去除地下水中三氯乙烯, 然而其也会影响含水层土壤的微生物群落, 进而改变三氯乙烯的归趋。通过限氧控温热解, NaOH 和 HNO₃ 改性处理, 并采用球磨法合成了改性生物炭负载零价铁复合材料, 研究了不同改性生物炭负载零价铁对模拟含水层土壤中三氯乙烯的去除及微生物群落的作用机制。结果表明, NaOH 改性显著提高了复合材料的比表面积。NaOH 改性和 Fe/BC 为 1:10 的复合材料 (BC₂ 处理组) 对三氯乙烯的去除率最高, 为 90.01%。除 BC₁ 处理组外, 不同处理组均提高了土壤微生物的多样性, 改变了微生物群落结构, 其中芽孢杆菌属 (*Bacillus*)、硫杆菌属 (*Thiobacillus*) 和假单胞菌属 (*Pseudomonas*) 可能是三氯乙烯的降解菌属。BC₂ 处理组增加了土壤中硫杆菌属和假单胞菌属的相对丰度, 有利于三氯乙烯的降解。类诺卡氏菌属 (*Nocardioideae*)、*Thermicicola*、溶杆菌属 (*Lysobacter*)、*Gemmatimonas*、*Microvirga* 和假单胞菌属维持了微生物群落结构的稳定。微生物代谢通路预测分析结果表明 BC₂ 处理组的异种生物降解与代谢基因丰度和折叠、分类与降解基因丰度均最高。说明 NaOH 改性复合材料可通过增加土壤降解菌丰度和促进降解基因的表达, 提高土壤中三氯乙烯的去除, 其可作为一种新型复合材料用于有机污染场地修复。

关键词: 改性生物炭; 零价铁; 三氯乙烯; 微生物群落; 共现网络

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)08-4519-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202207273

Effects of Modified Biochar-Supported Zero-Valent Iron on the Removal of Trichloroethylene and Responses of Microbial Community in Soil

LU Hai-nan^{1,2}, LI Peng^{1,3}, GUO Lin¹, XU Jia-cheng¹, YANG Jie¹, HUANG Shen-fa^{1,3*}, KE Tian-ying¹

(1. State Environment Protection Engineering Center for Urban Soil Contamination Control and Remediation, Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Trichloroethylene is a typical organic contaminant that has widely existed in industry sites and groundwater. Biochar-supported zero-valent iron material has been used to remove trichloroethylene in groundwater; however, it could affect the microbial communities in aquifer soil, leading to changes in the environmental behavior of trichloroethylene. In this study, biochar was prepared under oxygen-limited conditions and modified by NaOH and HNO₃ agents. Then, a modified biochar-supported zero-valent iron composite (BC composites) was synthesized using ball milling technology. The effects of BC composites on the removal of trichloroethylene and the responses of the microbial community were investigated under the condition of simulated aquifer soil. The results showed that the specific surface areas of BC composites were increased after the modification with NaOH. The highest removal rate of trichloroethylene was observed in the BC₂ treatment, up to 90.01%. Except in the BC₁ treatment, the diversity and abundance of soil microorganisms were increased, and the microbial community structure was changed after the addition of different BC composites, in which *Bacillus*, *Thiobacillus*, and *Pseudomonas* might have been the potential degrading bacteria of trichloroethylene. The abundance of *Thiobacillus* and *Pseudomonas* increased under the BC₂ treatment, which was favorable to the removal of trichloroethylene. The stabilization of the microbial community structure was probably maintained by *Nocardioideae*, *Thermicicola*, *Lysobacter*, *Gemmatimonas*, *Microvirga*, and *Pseudomonas*. According to the predictive analysis of microbial metabolic pathways, the abundance of xenobiotics biodegradation and metabolism genes and the folding, sorting, and degradation of genes were the highest under the BC₂ treatment. Thus, the NaOH-modified BC composite could prompt the removal of trichloroethylene in simulated aquifer soil, probably due to the increase in the abundance of soil-degrading bacteria and the expression of degradation genes, demonstrating that the NaOH-modified BC composite could be used for the remediation of the organic-contaminated industry sites as a new composite material.

Key words: modified biochar; zero-valent iron; trichloroethylene; microbial community; co-occurrence networks

三氯乙烯是一种易挥发的有机溶剂, 广泛用于电子、五金和电镀等行业^[1], 而三氯乙烯的使用及处置不当容易造成土壤和地下水污染。由于三氯乙烯易扩散、毒性大和难降解, 且具有“三致”效应^[2], 目前已被中国生态环境部、美国环境保护署和欧盟委员会等机构列为优先控制污染物^[3], 亟需对污染场地土壤及地下水中的三氯乙烯进行修复。

研究表明零价铁具有还原性强和反应活性高等特

收稿日期: 2022-07-29; 修订日期: 2022-11-07

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1802401); 上海市科技人才计划项目 (19XD1434900); 上海市“超级博士后”计划项目 (2019152); 上海市环境科学研究院创新基金项目 (CX2020140176)

作者简介: 陆海楠 (1989~), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为土壤及地下水有机污染修复, E-mail: luhainan1989@sjtu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: sfhuang67@163.com

点,是一种极具应用前景的氯化有机物修复材料^[4].但零价铁存在易氧化、团聚和不易迁移等问题,限制了其在环境领域的修复应用^[5,6].生物炭具有比表面积大、官能团丰富和稳定性高等特点,其多孔结构可作为载体稳定和分散零价铁,减缓零价铁的团聚和氧化,增强零价铁的还原性能^[7],并且化学改性可进一步改善生物炭的吸附性能.如 HNO_3 和 NaOH 改性可通过增加生物炭的比表面积和芳香性,提高生物炭吸附性能和载体特性^[8].通过改性处理提升生物炭的吸附能力,并结合零价铁的高还原性能,可以强化其对氯代有机物的去除能力.

场地土壤中,三氯乙烯不仅存在于地下水中,也存在于含水层土壤中并缓慢持续释放进入地下水环境中^[9].对于三氯乙烯的去除不仅需要考虑地下水环境中三氯乙烯的吸附富集还原过程,还需要关注含水层土壤中三氯乙烯的其他环境行为,如其在含水层土壤中的脱附和微生物降解等过程^[10].在缺氧或厌氧条件下,三氯乙烯可作为电子受体通过微生物介导发生脱氯降解,Moe 等^[11]的研究发现在电子供体的存在下,梭状芽孢杆菌属(*Clostridia*)等厌氧菌可将三氯乙烯代谢为毒性较小的一氯和二氯产物.同时 Haest 等^[12]的研究发现当土壤中三氯乙烯浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时严重抑制了微生物菌群的代谢活性,浓度为 $4 \sim 8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时其代谢活性完全丧失,会导致三氯乙烯的降解变缓.此外,还原脱氯微生物受到氢供应的严格限制,易与硫酸盐还原菌和产甲烷菌竞争氢离子,抑制了三氯乙烯的生物降解过程^[13].对于生物炭负载零价铁复合材料而言,其可以通过刺激土壤微生物的代谢活动来增强有机污染物的生物降解^[14,15],生物炭的多孔结构可为微生物提供附着位点^[16],可能会促进三氯乙烯的生物降解过程.目前关于生物炭负载零价铁复合材料去除氯代有机物的研究,主要集中于水体环境中的去除作用及机制方面^[17,18],而对于含水层土壤中三氯乙烯的去除和微生物作用及群落变化的影响研究还鲜见报道.

因此,本文选取小麦秸秆为原料,采用限氧控温法制备原始生物炭,利用 HNO_3 和 NaOH 对生物炭进行改性处理,并通过球磨法制备改性生物炭负载零价铁复合材料.模拟厌氧含水层土壤,研究其对土壤中三氯乙烯的去除及微生物群落的影响,分析不同 Fe/BC 和改性剂的影响,以期对改性生物炭负载零价铁复合材料去除场地含水层中氯代烃的应用提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 实验设计

1.1.1 改性生物炭负载零价铁复合材料制备

(1)生物炭制备 生物炭制备原材料取自连云港东海县郊外小麦秸秆,将小麦秸秆洗净,烘干备用.取适量小麦秸秆于陶瓷坩埚,置于马弗炉中,在限氧控温条件下制备,升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,停留温度为 700°C ,保留时间为 2 h,待自然冷却至室温后,研磨过 50 目筛,保存备用.

(2)改性处理 称量 20 g 生物炭于烧杯中,加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 改性剂(HNO_3 或 NaOH ,优级纯,国药集团,中国)400 mL,置于磁力搅拌器中搅拌 2 h,转速为 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,静置 24 h,以保证处理充分.超纯水反复洗涤生物炭至 pH 值稳定,确保生物炭中残留的 HNO_3 和 NaOH 充分去除,烘干,保存备用.

(3)球磨负载处理 准确称量 12 g 生物炭和 0.24 g、1.20 g 的零价铁粉末(100 目,阿拉丁,中国,Fe 和 BC 质量比分别为 1:50 和 1:10)于玛瑙球磨罐中(球磨罐提前通入高纯度氮气以防止零价铁氧化),置于行星式球磨机中球磨,转速为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,时间为 6 h,在厌氧手套箱中取出球磨样品,保存备用.

1.1.2 生物炭负载零价铁表征分析

采用红外光谱仪(INVENIOS,布鲁克,德国)分析复合材料样品的官能团组成,采用比表面积分析仪(BELSORP-MAX,麦奇克拜尔,日本)分析复合材料样品的总比表面积、微孔面积和介孔面积,采用 X 射线衍射仪(SmartLab-9,理学,日本)分析复合材料样品的晶型结构.

1.1.3 三氯乙烯污染土壤厌氧培养

(1)土壤样品来源及处理 供试土壤取自上海市普陀区某地块,经检测无三氯乙烯污染.经去除土壤中细小沙石和杂质后,过 40 目筛备用.称取土壤原料约 500 g,加入一定量的三氯乙烯(色谱纯,阿拉丁,中国),搅拌混匀,静置 24 h.取 200 g 三氯乙烯污染母土与 1 800 g 土壤进行分步梯度混匀,老化 60 d 备用,最终土壤中三氯乙烯含量为 $3.65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

(2)土壤厌氧培养实验 称取 80 g 三氯乙烯污染土壤,加入 3% (质量分数)的生物炭负载零价铁复合材料,每个处理组均设置 3 次重复.土壤与复合材料置于 250 mL 棕色玻璃样品瓶中充分混匀,加入去离子水至水面与瓶口相齐,拧紧瓶盖确保密闭.同时设置灭菌对照组.将样品瓶置于 25°C 培养箱,避光培养 30 d.培养结束后分别取土壤和水体样本,采用吹扫捕集-气相色谱质谱联用仪(Eclipse 4760-

5977B-7890B, OI-安捷伦, 美国) 测定土壤和水体中的三氯乙烯. 另外取部分土样用于土壤微生物分析.

(3) 处理组命名 不同处理组命名为 CK_BC; CK; BC_1: BC_CK; BC_2: BC_NaOH_Fe10; BC_3: BC_HNO₃_Fe50; BC_4: BC_NaOH_Fe50, 其中 NaOH 和 HNO₃ 分别表示不同改性剂, Fe10 和 Fe50 分别表示不同零价铁负载质量比 1:10 和 1:50.

1.2 土壤微生物分析

使用 Fast DNA Spin Kit 试剂盒提取土壤样品总微生物 DNA, 采用超微量分光光度计 (NanoDrop 2000, 赛默飞世尔, 美国) 测定最终 DNA 浓度和纯度, 采用 1% 的琼脂糖凝胶电泳检测 DNA 的提取质量. 使用细菌特异性引物 338F (5'-ACTCTAC GGGAGGCAGCAG-3') 和 806R (5'-GGACTACHVGG GTWTCTAAT-3') 对微生物的 16S rRNA 进行 PCR 扩增. 采用 2% 琼脂糖凝胶回收 PCR 扩增产物, 纯化、洗脱和检测定量后构建 PE 2 × 300 文库并使用 Illumina MiSeq 平台进行测序^[19]. 使用 Trimmomatic 软件对原始的 DNA 测序序列质控, FLASH 软件拼接, 得到优质序列. 利用 UPARSE 软件对优质 OTU 序列聚类, 使用 UCHIME 软件剔除嵌合体. 将聚类后的 OTU 制表, 利用 RDP classifier 工具将其与 Silva 数据库比对^[20]. 最后将所有的 OTU 序列按一定序列数进行抽平, 用于后续分析.

1.3 数据处理与统计分析

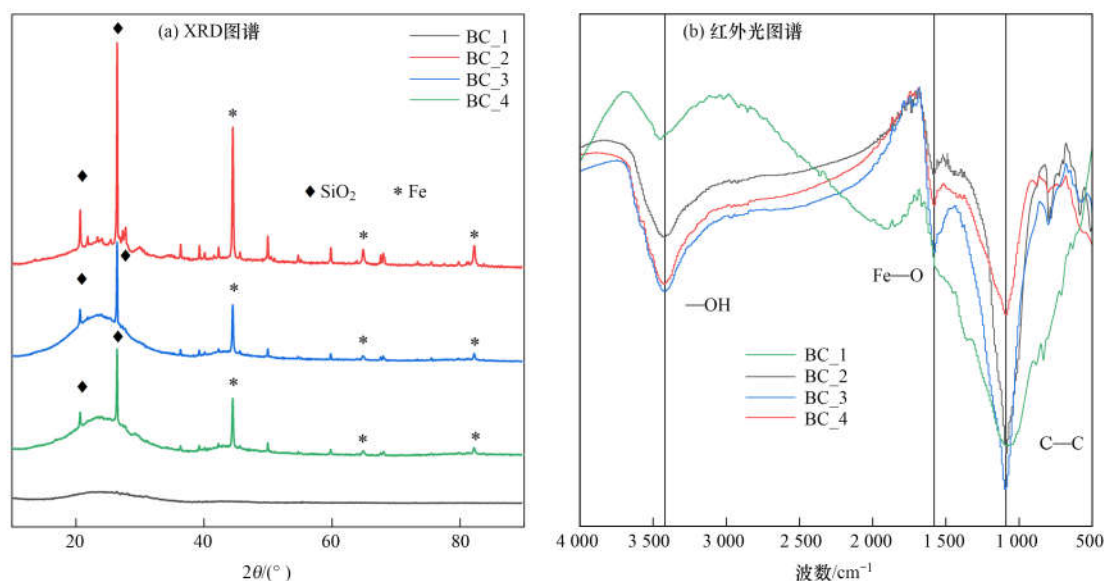
采用 Excel 2016 对原始数据进行处理, 采用 SPSS 20.0 进行数据分析, 采用 Origin 2018、R (4.2.0) 语言和 Gephi 软件制图.

2 结果与分析

2.1 生物炭负载零价铁复合材料表征分析

各生物炭材料的晶体结构如图 1(a) 所示. 由 XRD 衍射图谱可知, 在 20° ~ 30° 属于无定型石墨结构的宽衍射峰在各生物炭材料中均有体现, 同时也出现了 SiO₂ 衍射峰, 说明存在少量的石英晶体. 同时在零价铁负载材料中出现了 44.67°、65.02° 和 82.33° 等 Fe 的特征峰, 说明零价铁已成功负载在生物炭上. 同时随着零价铁负载量增加, Fe 的特征峰明显. 不同生物炭材料的红外光谱图如图 1(b) 所示. 生物炭中常见的官能团均存在, 如在 3420 cm⁻¹ 附近有明显的—OH 和 1090 cm⁻¹ 附近的 C—C 等吸收峰出现^[21], 说明生物炭的主要官能团没有改变且存在于主体结构中. 当负载零价铁后, 1580 cm⁻¹ 附近的 Fe—O 键吸收峰出现^[22], 说明零价铁已成功负载在生物炭表面.

采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)、Horvath-Kawazoe (HK) 和 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型, 分析了材料的比表面积, 微孔面积和介孔面积. 不同材料的比表面积参数如表 1 所示. 原始生物炭的比表面积为 221.60 m²·g⁻¹, 经 NaOH 改性和球磨负载后, 比表面积显著增加, BC_2 和 BC_4 组的比表面积分别为 367.50 m²·g⁻¹ 和 382.69 m²·g⁻¹, 分别高出 65.84% 和 72.69%, 比表面积的提高有利于有机污染物的吸附富集. NaOH 改性和球磨处理可以显著提高生物炭的比表面积^[23,24], 而零价铁负载量的增加会占据生物炭的表面点位, 降低比表面积^[25]. HNO₃ 改性和球磨负载后, 比表面积略有下降为



BC_1 数据参考文献[23]

图 1 生物炭材料的 XRD 图谱与红外光谱图

Fig. 1 X-ray diffractogram and the FTIR spectra of BC composites

213.43 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 各生物炭复合材料的平均孔径约在 2 nm, 均属于微孔结构.

表 1 零价铁及生物炭材料的比表面积参数

Table 1 BET parameters of zero-valent iron and BC composites				
样品	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	介孔面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 $/\text{nm}$
Fe	0.11	0.08	0.14	6.16
BC_1 ¹⁾	221.60	226.20	185.74	2.07
BC_2	367.50	368.94	52.52	2.12
BC_3	213.43	272.47	67.53	2.07
BC_4	382.69	380.27	51.08	2.03

1) BC_1 数据参考文献[23]

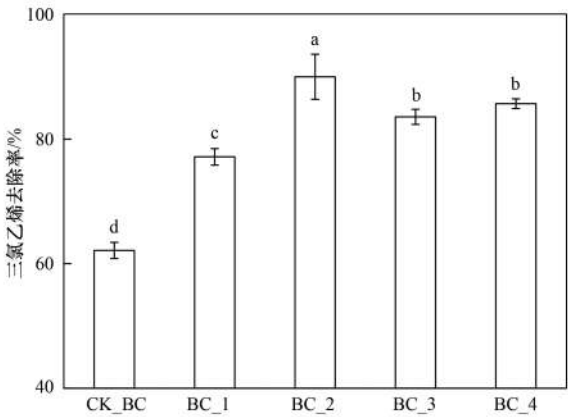
2.2 生物炭负载零价铁对土壤三氯乙烯的去除

将土壤及水体中三氯乙烯的含量进行总量计算, 获得不同处理组三氯乙烯的去除率, 结果如图 2 所示. BC_2 组三氯乙烯的去除率最高, 为 90.01%, 显著高于 CK_BC 和 BC_1 组 ($P < 0.001$ 和 $P < 0.01$), 分别高出 27.88% 和 12.85%; BC_4 和 BC_3 组次之, 分别为 85.70% 和 83.58%, 也显著高于 CK_BC 和 BC_1 组 ($P < 0.01$ 和 $P < 0.05$), 分别高出 CK_BC 组 23.57% 和 21.45%, BC_1 组 8.54% 和 6.42%. 表明不同改性生物炭负载零价铁复合材料均可显著提高土壤中三氯乙烯的去除率, 零价铁负载量的提高促进了土壤中三氯乙烯的去除; 同时 NaOH 改性复合材料对土壤三氯乙烯的去除率高于 HNO_3 改性, 与 Shang 等^[26] 研究的结果一致.

2.3 生物炭负载零价铁对土壤微生物丰富度和多样性的影响

对各土壤样本进行 16S rDNA 测试分析, 采用 Shannon、Shannoneven 和 Ace 等指数分析了微生物

群落指标 (表 2). 不同处理组的 Coverage 指数在 0.999 2 ~ 0.999 9 之间, 说明本次土壤样本测序深度合理. Shannon 指数值越大, 说明群落多样性越高. 不同处理组 Shannon 指数大小排序为 $\text{BC}_2 > \text{BC}_4 > \text{BC}_3 = \text{CK_BC} > \text{BC}_1$, 其中 BC_2 组显著高于 CK_BC 组 ($P < 0.05$), 说明 BC_2 组微生物的群落多样性最高. Shannoneven 指数值越大代表着群落的均匀度越高, 即群落更稳定. BC_2 组的 Shannoneven 指数最高, 显著高于 CK_BC 组 ($P < 0.01$), 说明 BC_2 组微生物群落均匀度和稳定性最好. Ace 指数常用于估计群落中的物种数目, 不同处理组 Ace 指数无显著性差异, 其中 CK_BC 组的 Ace 指数最高, 其次是 BC_4 和 BC_1 组, BC_2 和 BC_3 组最低, 说明不同处理均降低了土壤微生物群落的物种数目.



不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)

图 2 不同处理组三氯乙烯的去除率

Fig. 2 Removal rate of Trichloroethylene in different treatment groups

表 2 微生物多样性指数¹⁾

Table 2 Indexes of microbial diversity				
样品	Shannon 指数	Shannoneven 指数	Ace 指数	Coverage 指数
CK_BC	$3.43 \pm 0.23\text{bc}$	$0.627 \pm 0.038\text{c}$	$240.09 \pm 18.90\text{a}$	0.999 5
BC_1	$3.36 \pm 0.19\text{c}$	$0.622 \pm 0.020\text{c}$	$228.16 \pm 33.89\text{a}$	0.999 2
BC_2	$4.01 \pm 0.08\text{a}$	$0.743 \pm 0.020\text{a}$	$221.09 \pm 12.93\text{a}$	0.999 8
BC_3	$3.43 \pm 0.11\text{bc}$	$0.643 \pm 0.020\text{bc}$	$209.44 \pm 2.74\text{a}$	0.999 8
BC_4	$3.66 \pm 0.04\text{b}$	$0.672 \pm 0.001\text{b}$	$232.05 \pm 13.01\text{a}$	0.999 9

1) 不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)

2.4 生物炭负载零价铁对土壤微生物群落组成的影响

2.4.1 土壤微生物群落分类组成

土壤微生物群落的主坐标分析 (principal coordinates analysis, PCoA) 结果如图 3 所示. 不同处理组土壤微生物群落组成的累积贡献率为 91.46%, 可较好地解释描述微生物群落的变化情况. 生物炭和负载材料的添加均影响了土壤微生物的群落组成, 这与冯慧琳等^[27] 研究的结果一致. 不同处理组对微

生物群落组成的变化有差异, CK_BC 组与 BC_1 组样本点间距较小, 说明两组土壤微生物群落结构较为相似, 生物炭的添加对土壤微生物群落结构的影响较小; 然而 BC_2、BC_3 和 BC_4 组与 CK_BC 组样本点间距较大, 这些处理组土壤微生物的群落结构差异较大, 说明改性生物炭负载零价铁对土壤微生物群落结构的影响较大.

2.4.2 土壤微生物群落组成及丰度

不同处理组土壤微生物优势门的物种组成及相

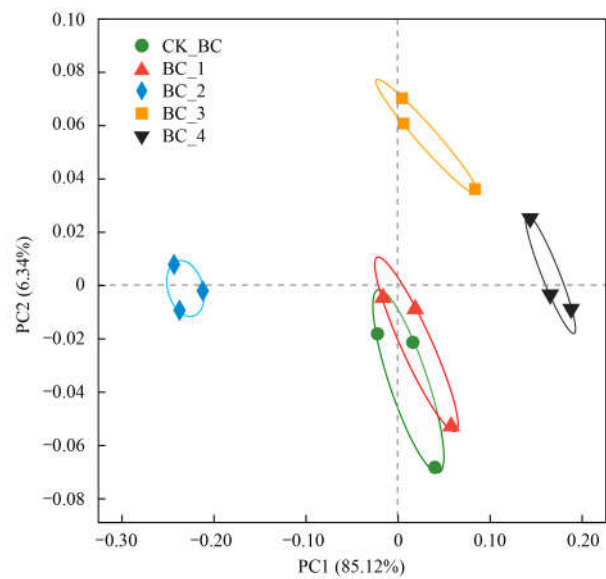


图3 不同处理组土壤微生物群落主坐标分析

Fig. 3 Principal co-ordinates analysis of soil microbial communities in different treatment groups

对丰度如图4所示.厚壁菌门(Firmicutes)^[28]、变形菌门(Proteobacteria)^[29]和绿弯菌门(Chloroflexi)^[30]是三氯乙烯的潜在降解菌门. CK_BC组厚壁菌门的相对丰度为20.0%,BC_1、BC_3和BC_4组提高了厚壁菌门的相对丰度,而BC_2组降低了厚壁菌门的相对丰度.说明生物炭添加和改性处理提高了土壤中厚壁菌门的相对丰度,Fe负载量的增加则降低了其相对丰度. BC_1、BC_2和BC_3组提高了变形菌门的相

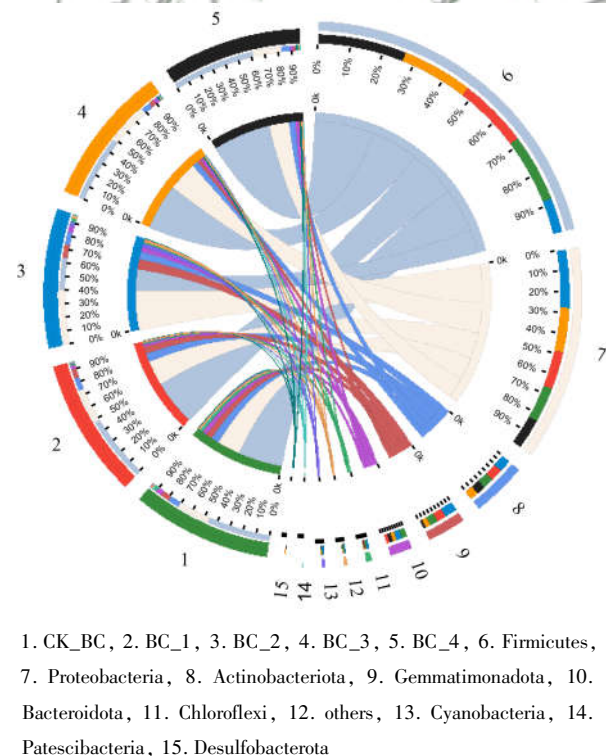


图4 不同处理组微生物门水平的相对丰度分析

Fig. 4 Analysis of relative abundance of microbial composition in different treatment groups at phylum level

对丰度,BC_4组降低了其相对丰度.说明NaOH、HNO₃改性和Fe负载量的增加均可提高变形菌门的相对丰度. BC_2组绿弯菌门的相对丰度最高,达37.0%; BC_1、BC_3和BC_4组则降低了绿弯菌门的相对丰度; BC_3组最低,为7.8%.说明Fe负载量的增加提高了土壤中绿弯菌门的相对丰度.

不同处理组中土壤微生物属水平物种组成及相对丰度如图5所示.有研究表明芽孢杆菌属^[31]、硫杆菌属^[32]和假单胞菌属^[33]可能为三氯乙烯的降解菌属.不同处理对土壤中芽孢杆菌属相对丰度的影响较小. CK_BC组中硫杆菌属的相对丰度为19.0%,BC_2、BC_3和BC_4组中硫杆菌属的相对丰度增加,分别为25.0%、20.0%和22.0%,表明改

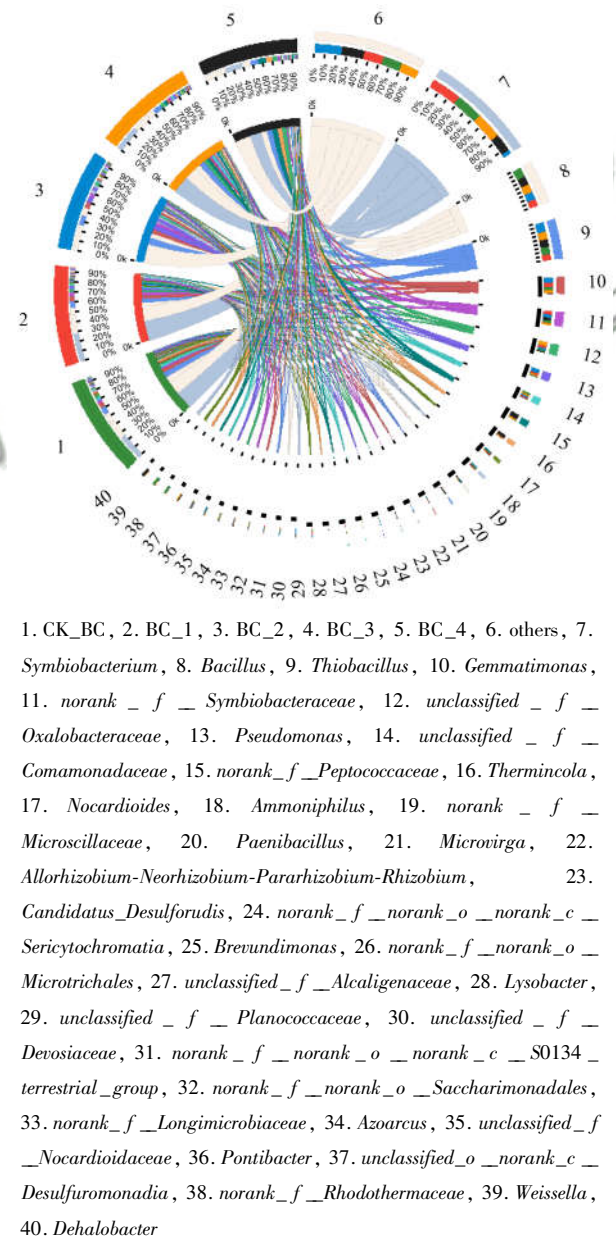
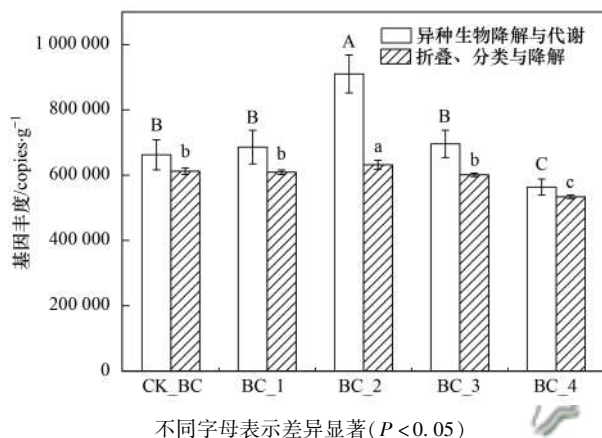


图5 不同处理组微生物属水平的相对丰度分析

Fig. 5 Analysis of relative abundance of microbial composition in different treatment groups at genus level

基因丰度和折叠、分类与降解功能基因丰度的结果如图 7 所示. BC_2 组中异种生物降解与代谢基因功能基因丰度和折叠、分类与降解基因丰度均为最高,均显著高于其他处理组($P < 0.05$ 和 $P < 0.01$). 表明 NaOH 改性和 Fe 负载量增加有助于促进土壤微生物降解基因的表达,这可能有利于土壤中有机污染物的降解.



不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)

图 7 不同处理组代谢通路功能预测分析

Fig. 7 Predicted functional analysis of metabolic pathways in different treatment groups

2.7 相关性分析

分析了不同处理组三氯乙烯降解菌丰度和土壤微生物降解基因丰度的关系. 发现异种生物降解与代谢基因丰度和假单胞菌属丰度显著相关($P < 0.05$),说明土壤中假单胞菌属丰度的增加促进了异种生物降解与代谢基因的表达. 折叠、分类与降解基因丰度和三氯乙烯降解菌丰度无相关性. BC_2 组异种生物降解与代谢功能基因丰度高于 CK_BC 组,说明该处理组可能通过促进土壤中假单胞菌属的增殖和提高土壤微生物降解基因丰度,进而促进土壤中三氯乙烯的去除.

3 讨论

3.1 生物炭负载零价铁对模拟含水层土壤中三氯乙烯的去除

生物炭改性处理可改变生物炭的官能团种类,酸溶液对生物炭碱性基团的中和程度高,还可氧化部分不稳定的官能团;碱溶液对酸性基团的中和程度高,并改变生物炭表面结构;酸和碱溶液也可通过与生物炭的表面官能团发生配合,形成 π 键及以氢键的方式结合等改变生物炭表面酸碱官能团^[36]. 生物炭负载零价铁在抑制零价铁团聚和增强其迁移性的同时,也强化了其对污染物的降解^[37]. 各材料均属于无定型石墨结构,其主要官能团没有改变且存于主体结构,说明改性和零价铁的负载并没有改

变生物炭的主要官能团,对其主体结构影响较小. 复合材料中 Fe 特征峰和 Fe—O 键吸收峰的出现说明零价铁已成功负载于生物炭上^[38]. 薛嵩^[39] 制备了生物炭负载纳米零价铁复合材料并用于去除有机污染物,发现该复合材料可有效去除三氯乙烯. 生物炭较强的吸附性能对三氯乙烯的降解过程起到重要作用,其可将零价铁均匀地吸附在孔隙结构中,增加零价铁与三氯乙烯的接触几率,从而提高三氯乙烯的去除率^[39];而零价铁则通过自身的还原作用对三氯乙烯进行去除^[40]. 不同改性生物炭负载零价铁均提高了三氯乙烯的去除率,BC_4 组三氯乙烯的去除率高于 BC_3 组,说明 NaOH 改性比 HNO_3 改性更有利于三氯乙烯的去除,这与 Li 等^[41] 研究的结果一致. 这可能是 HNO_3 改性氧化了生物炭,使得其孔壁坍塌,堵塞介孔结构,降低了生物炭的比表面积及其对零价铁的分散作用,导致其对三氯乙烯的富集能力下降,进而降低了三氯乙烯的去除^[42];而 NaOH 对生物炭具有一定的腐蚀作用,减少了生物炭的介孔结构,使得生物炭内部形成更多的微孔结构,提高了生物炭对零价铁的分散性及其对三氯乙烯的富集作用,从而促进了三氯乙烯的去除^[43,44]. Rangabhashiyam 等^[45] 的研究表明 NaOH 改性丰富了生物炭的孔隙结构,有利于有机污染物的吸附. 将零价铁负载于生物炭上可提高零价铁的分散性,从而提高污染物的去除率. 零价铁的负载量影响了其对污染物的反应活性^[46],适量的零价铁可较好地分布于生物炭的吸附位点,减缓零价铁的团聚和氧化,提高其还原性能^[47]. BC_2 组三氯乙烯的去除率高于 BC_4 组,说明零价铁负载量增加有利于三氯乙烯的去除,这可能是由于零价铁负载量的增加,提高了其与三氯乙烯的接触几率^[40].

3.2 生物炭负载零价铁对模拟含水层土壤中微生物群落的影响

土壤微生物对有机污染物的降解是污染物去除的重要贡献力. 微生物对三氯乙烯的还原脱氯是三氯乙烯的重要去除途径,可由有机卤呼吸菌完成,而它们通常是污染场地的土著微生物. 这些菌体可通过功能酶将氢气或其它有机化合物作为电子供体,产生电子攻击三氯乙烯(电子受体)的氯原子实现脱氯^[48,49]. 土壤中可能的三氯乙烯降解菌门包括厚壁菌^[28]、变形菌门^[29]和绿弯菌门^[30]等;可能的降解菌属包括芽孢杆菌属^[31]、硫杆菌属^[32]和假单胞菌属^[33]等. 不同材料的添加改变了土壤微生物群落组成,单生物炭对土壤微生物群落的影响较小,生物炭改性和负载零价铁均对土壤微生物群落产生较大影响.

土壤微生物群落中厚壁菌门、变形菌门和绿弯菌门等是主要的微生物门类。厚壁菌门作为一种化能营养性微生物,其可产生芽孢以抵抗脱水和极端环境^[50]。BC_2 组降低了土壤中厚壁菌门的相对丰度,这可能不利于土壤微生物群落抵抗外源物及污染物的毒性。变形菌门属于革兰氏阴性菌,主要为兼性或者专性菌,可厌氧及异养生活,其中的 β -变形菌通常具有污染物降解能力,并常在废水或土壤中检出^[51]。BC_1、BC_2 和 BC_3 组提高了土壤中变形菌门的相对丰度,有利于三氯乙烯的去除。绿弯菌门是一种兼性厌氧微生物,可将糖和多糖发酵成有机酸和氢,有利于有机物的降解^[52]。BC_2 组绿弯菌门的相对丰度最高,说明 BC_2 组高丰度的绿弯菌门有利于土壤有机物的分解,生成的氢可以作为电子供体促进三氯乙烯的去除。

芽孢杆菌属、硫杆菌属和假单胞菌属等是主要的土壤微生物种属类别。芽孢杆菌属能够产生对不利条件具有特殊抵抗力的芽孢^[53],侧孢短芽孢杆菌可用于处理工业废水和降解环境中的有毒物质,如多环芳烃、石油和有机氯农药等^[54]。不同处理组芽孢杆菌属的相对丰度差异较小,说明各处理组对土壤中芽孢杆菌属的影响较小,这有利于土壤微生物群落稳定。硫杆菌属是土壤和水体中最为常见的一种无色硫细菌,其中硫酸盐还原菌在厌氧条件下可将硫酸盐还原为 H_2S 。Semerád 等^[55]研究了生物炭负载零价铁修复材料对地下水中氯化溶剂的去除及微生物的影响,在地下水中检出了大量硫还原菌属和金属还原菌属,并认为这些微生物与 1,2-二氯乙烷和氯乙烯等污染物的去除有关。BC_2 组硫杆菌属的相对丰度最高,可能有利于土壤中三氯乙烯的去除。假单胞菌属为革兰氏阴性菌,Liu 等^[10]在研究生物炭对三氯乙烯的厌氧生物降解过程中,发现生物炭促进了假单胞菌属和 *Burkholderia* 等共代谢脱氯微生物的相对丰度,降低了氢竞争微生物的相对丰度,形成了一个高效共代谢还原脱氯系统。BC_1、BC_2 和 BC_3 组均增加了污染土壤中假单胞菌属的相对丰度,其中 BC_2 组尤其明显,说明改性和零价铁负载可能有利于土壤中三氯乙烯的降解。同时 BC_2 组土壤的微生物多样性和物种丰富度均为最高,微生物群落结构最稳定,说明 NaOH 改性和 Fe 负载量的增加有利于土壤微生物群落多样性和稳定性,可能有利于污染物的去除。

3.3 生物炭负载零价铁对微生物群落结构及代谢通路的影响

微生物共现网络分析能够反映出微生物菌群中可能存在的生态过程,如合作、竞争和生态位分化

等,可更好地认识土壤微生物系统中复杂的物种相互作用并探索群落的关键成员。微生物共现网络分析结果表明大部分物种具有少量的连接数,少数物种具有较多的连接数,是典型的无标度网络,说明微生物群落构建方式是非随机的^[56]。在微生物网络中,处于枢纽位置的核心节点是关键种群,维持了微生物群落结构的稳定。类诺卡氏菌属、*Thermincola*、溶杆菌属、*Gemmatimonas*、*Microvirga* 和假单胞菌属是本次土壤微生物网络中的核心节点,说明这些微生物维持了微生物群落结构的稳定^[57]。溶杆菌属是一种典型的多环芳烃降解功能菌,其作为土壤微生物的关键物种有助于土壤中外源有机污染物的降解^[58]。此外,假单胞菌属能够适应和降解各种污染物,其作为土壤微生物共现网络的核心物种有利于污染物的降解,提高土壤的自净能力^[59]。BC_2 组溶杆菌属和假单胞菌属的相对丰度均为最高,其相对丰度的增加有利于维持微生物群落的稳定和污染物的去除。

微生物整体代谢途径可用来调节微生物群落结构的变化和重要功能微生物间的相互作用,并探究微生物的功能信息。韩光明等^[60]研究了生物炭对连作棉田细菌群落及代谢通路的影响,发现生物炭的施用量和棉花连作不仅影响土壤细菌的多样性,还提高了具有特定代谢功能的微生物相对丰度。宋宇^[61]研究了稻蟹共生系统根际土壤菌群组成及主要代谢通路,发现稻田引入生物有机肥后不仅丰富了微生物的物种组成,还加强了物种代谢能力,促进了土壤中有机的降解。Wang 等^[62]探讨了生物炭在四环素压力下对猪粪厌氧消化的影响,发现生物炭丰富了厌氧绳菌科 (*Anaero-lineaceae*),进而提高了有机物代谢途径和异物生物降解水平。BC_2 组均增加了异种生物降解与代谢基因和折叠、分类与降解功能基因的丰度,有利于土壤污染物的降解。同时相关性分析结果发现假单胞菌属和异种生物降解与代谢功能基因的丰度呈显著相关 ($P < 0.05$),说明假单胞菌属丰度的增加促进了异种生物降解与代谢功能基因的表达,进而提高了土壤中三氯乙烯的去除率。

4 结论

(1) NaOH 改性和 Fe/BC 为 1:10 的改性生物炭负载零价铁复合材料 (BC_2 组) 对三氯乙烯的去除效果最好。

(2) 芽孢杆菌属、硫杆菌属和假单胞菌属是三氯乙烯的潜在降解菌,BC_2 组提高了硫杆菌属和假单胞菌属相对丰度,这有助于三氯乙烯的去除。

(3) 类诺卡氏菌属、*Thermincola*、溶杆菌属、*Gemmatimonas*、*Microvirga* 和假单胞菌属维持着微生物群落结构的稳定。

(4) BC₂ 组的异种生物降解与代谢基因和折叠、分类与降解基因丰度均为最高, 三氯乙烯降解菌假单胞菌属丰度和异种生物降解与代谢基因的丰度显著相关, 假单胞菌属丰度的增加促进了异种生物降解与代谢基因的表达。

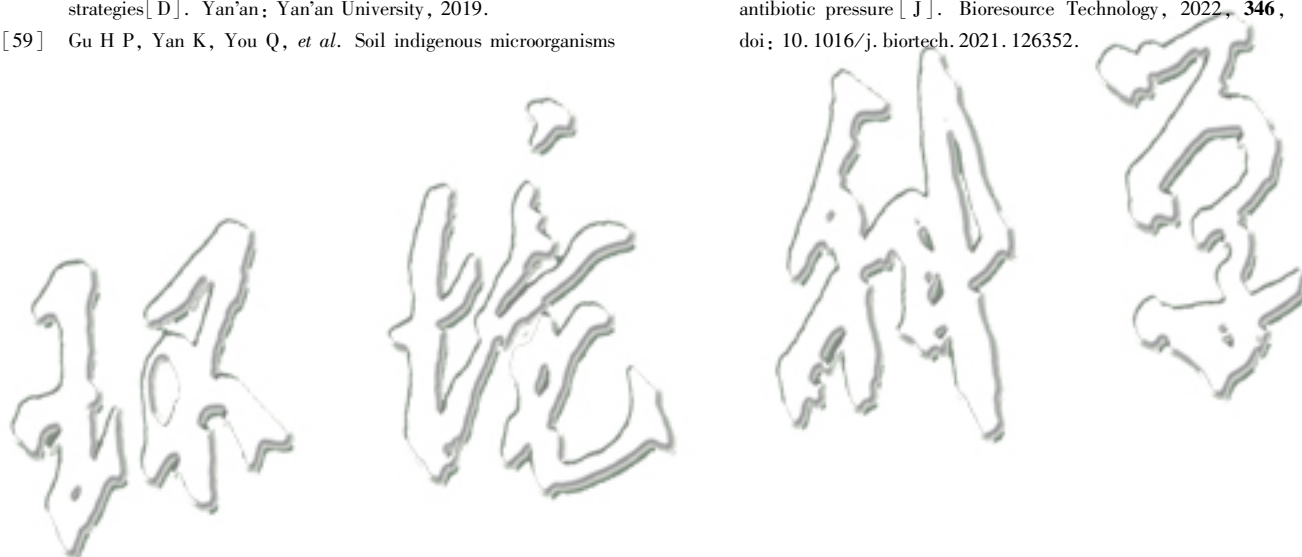
(5) BC₂ 组可能通过增加降解菌丰度, 促进降解基因的表达来提高三氯乙烯的去除, 该复合材料可用于污染场地中三氯乙烯的去除。

参考文献:

- [1] Siggins A, Thorn C, Healy M G, *et al.* Simultaneous adsorption and biodegradation of trichloroethylene occurs in a biochar packed column treating contaminated landfill leachate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **403**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123676.
- [2] Abdraboh M E, El-Missiry M A, Othman A I, *et al.* Constant light exposure and/or pinealectomy increases susceptibility to trichloroethylene-induced hepatotoxicity and liver cancer in male mice [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, **29**(40): 60371-60384.
- [3] Chen K Z, Liu Z F, Wang X M, *et al.* Enhancement of perchloroethene dechlorination by a mixed dechlorinating culture via magnetic nanoparticle-mediated isolation method [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **786**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147421.
- [4] Zhou L, Li Z, Yi Y Q, *et al.* Increasing the electron selectivity of nanoscale zero-valent iron in environmental remediation: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **421**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126709.
- [5] Qian L B, Shang X, Zhang B, *et al.* Enhanced removal of Cr (VI) by silicon rich biochar-supported nanoscale zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2019, **215**: 739-745.
- [6] Li X Y, Zeng L L, Wen N H, *et al.* Critical roles of sulfidation solvent in controlling surface properties and the dechlorination reactivity of S-nZVI [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **417**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126014.
- [7] Khalil A M E, Eljamal O, Amen T W M, *et al.* Optimized Nano-scale zero-valent iron supported on treated activated carbon for enhanced nitrate and phosphate removal from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **309**: 349-365.
- [8] Vu T M, Trinh V T, Doan D P, *et al.* Removing ammonium from water using modified corn-cob-biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **579**: 612-619.
- [9] 汪四培. 生物阴极修复地下水中三氯乙烯和硝酸盐复合污染的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- Wang S P. Research on biocathode remediation of combined pollution of trichloroethylene and nitrate in groundwater [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [10] Liu Y, Chen H, Zhao L, *et al.* Enhanced trichloroethylene biodegradation: roles of biochar-microbial collaboration beyond adsorption [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **792**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148451.
- [11] Moe W M, Reynolds S J, Griffin M A, *et al.* Bioremediation strategies aimed at stimulating chlorinated solvent dehalogenation can lead to microbially-mediated toluene biogenesis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52** (16): 9311-9319.
- [12] Haest P J, Springael D, Smolders E. Dechlorination kinetics of TCE at toxic TCE concentrations: assessment of different models [J]. *Water Research*, 2010, **44**(1): 331-339.
- [13] Lin W H, Chen C C, Sheu Y T, *et al.* Growth inhibition of sulfate-reducing bacteria for trichloroethylene dechlorination enhancement [J]. *Environmental Research*, 2020, **187**, doi: 10.1016/j.envres.2020.109629.
- [14] Cai X X, Yuan Y, Yu L P, *et al.* Biochar enhances bioelectrochemical remediation of pentachlorophenol-contaminated soils via long-distance electron transfer [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **391**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122213.
- [15] Zhao L, Xiao D L, Liu Y, *et al.* Biochar as simultaneous shelter, adsorbent, pH buffer, and substrate of *Pseudomonas citronellolis* to promote biodegradation of high concentrations of phenol in wastewater [J]. *Water Research*, 2020, **172**, doi: 10.1016/j.watres.2020.115494.
- [16] Palansooriya K N, Yang Y, Tsang Y F, *et al.* Occurrence of contaminants in drinking water sources and the potential of biochar for water quality improvement: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, **50** (6): 549-611.
- [17] Bakshi S, Banik C, Rathke S J, *et al.* Arsenic sorption on zero-valent iron-biochar complexes [J]. *Water Research*, 2018, **137**: 153-163.
- [18] Hu B W, Ai Y J, Jin J, *et al.* Efficient elimination of organic and inorganic pollutants by biochar and biochar-based materials [J]. *Biochar*, 2020, **2**(1): 47-64.
- [19] 李冰, 李玉双, 魏建兵, 等. 不同土地利用方式对土壤细菌分子生态网络的影响 [J]. *环境科学*, 2020, **41** (3): 1456-1465.
- Li B, Li Y S, Wei J B, *et al.* Effects of different land use types on the molecular ecological network of soil bacteria [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (3): 1456-1465.
- [20] 朱孟涛, 刘秀霞, 王佳盟, 等. 生物炭质对水稻土团聚体微生物多样性的影响 [J]. *生态学报*, 2020, **40** (5): 1505-1516.
- Zhu M T, Liu X X, Wang J M, *et al.* Effects of biochar application on soil microbial diversity in soil aggregates from paddy soil [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2020, **40** (5): 1505-1516.
- [21] Shan A L, Idrees A, Zaman W Q, *et al.* Enhancement in reactivity via sulfidation of FeNi@BC for efficient removal of trichloroethylene: insight mechanism and the role of reactive oxygen species [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **794**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148674.
- [22] Liu J W, Jiang J G, Meng Y, *et al.* Preparation, environmental application and prospect of biochar-supported metal nanoparticles: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **388**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122026.
- [23] Lu H N, Xu J C, Feng Z J, *et al.* Effects of different modifiers on the sorption and structural properties of biochar derived from wheat stalk [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, **29**(36): 54988-55002.
- [24] Lyu H H, Tang J C, Cui M K, *et al.* Biochar/iron (BC/Fe) composites for soil and groundwater remediation: synthesis, applications, and mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2020, **246**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125609.
- [25] Sun Y Q, Yu I K M, Tsang D C W, *et al.* Multifunctional iron-biochar composites for the removal of potentially toxic elements,

- inherent cations, and hetero-chloride from hydraulic fracturing wastewater[J]. *Environment International*, 2019, **124**: 521-532.
- [26] Shang X, Yang L, Ouyang D, *et al.* Enhanced removal of 1,2,4-trichlorobenzene by modified biochar supported nanoscale zero-valent iron and palladium[J]. *Chemosphere*, 2020, **249**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126518.
- [27] 冯慧琳, 徐辰生, 何欢辉, 等. 生物炭对土壤酶活和细菌群落的影响及其作用机制[J]. *环境科学*, 2021, **42**(1): 422-432.
- Feng H L, Xu C S, He H H, *et al.* Effect of biochar on soil enzyme activity & the bacterial community and its mechanism[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(1): 422-432.
- [28] 李亚如. 铁基材料和希瓦氏菌对脱卤拟球菌还原三氯乙烯的强化作用及机制[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- Li Y R. Reinforcement and mechanism of iron-based materials and *Shewanella* for the trichloroethene reduction by *Dehalococcoides*[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.
- [29] Smidt H, de Vos W M. Anaerobic microbial dehalogenation[J]. *Annual Review of Microbiology*, 2004, **58**: 43-73.
- [30] Maphosa F, de Vos W M, Smidt H. Exploiting the ecogenomics toolbox for environmental diagnostics of organohalide-respiring bacteria[J]. *Trends in Biotechnology*, 2010, **28**(6): 308-316.
- [31] Dey K, Roy P. Degradation of trichloroethylene by *Bacillus* sp.: isolation strategy, strain characteristics, and cell immobilization[J]. *Current Microbiology*, 2009, **59**(3): 256-260.
- [32] Ai C B, Liang Y T, Miao B, *et al.* Identification and analysis of a novel gene cluster involves in Fe^{2+} oxidation in *Acidithiobacillus ferrooxidans* ATCC 23270, a typical biomining acidophile[J]. *Current Microbiology*, 2018, **75**(7): 818-826.
- [33] Wang M J, Deng B W, Fu X, *et al.* Characterizations of microbial diversity and machine oil degrading microbes in machine oil contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **255**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113190.
- [34] Steele J A, Countway P D, Xia L, *et al.* Marine bacterial, archaeal and protistan association networks reveal ecological linkages[J]. *The ISME Journal*, 2011, **5**(9): 1414-1425.
- [35] Pérez-Valera E, Goberna M, Faust K, *et al.* Fire modifies the phylogenetic structure of soil bacterial co-occurrence networks[J]. *Environmental Microbiology*, 2017, **19**(1): 317-327.
- [36] 赵洁, 贺宇宏, 张晓明, 等. 酸碱改性对生物炭吸附 Cr(VI)性能的影响[J]. *环境工程*, 2020, **38**(6): 28-34.
- Zhao J, He Y H, Zhang X M, *et al.* Effect on Cr(VI) adsorption performance of acid-base modified biochar[J]. *Environmental Engineering*, 2020, **38**(6): 28-34.
- [37] Jiang X Y, Ouyang Z Z, Zhang Z F, *et al.* Mechanism of glyphosate removal by biochar supported Nano-zero-valent iron in aqueous solutions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, **547**: 64-72.
- [38] Gao F L, Ahmad S, Tang J C, *et al.* Enhanced nitrobenzene removal in soil by biochar supported sulfidated nano zerovalent iron: solubilization effect and mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **826**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.153960.
- [39] 薛嵩. 生物炭负载纳米零价铁对有机污染物的去除研究[D]. 苏州: 苏州科技学院, 2015.
- Xue S. Removal of organic pollutants by using biochar supported nanoscale zerovalent iron[D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2015.
- [40] 陈亚琴. 生物炭负载纳米铁材料与厌氧微生物去除地下水中的三氯乙烯[D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- Chen Y Q. Biochar-supported nanoscale zero-valent iron and anaerobic microorganisms for the removal of trichloroethylene from groundwater[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2016.
- [41] Li B, Yang L, Wang C Q, *et al.* Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes[J]. *Chemosphere*, 2017, **175**: 332-340.
- [42] Gao B, Wang Y, Huang L, *et al.* Study on the performance of HNO_3 -modified biochar for enhanced medium temperature anaerobic digestion of food waste[J]. *Waste Management*, 2021, **135**: 338-346.
- [43] 刘寒冰, 杨兵, 薛南冬. 酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响[J]. *环境科学*, 2016, **37**(9): 3670-3678.
- Liu H B, Yang B, Xue N D. Effects of acidic and basic modification on activated carbon for adsorption of toluene[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(9): 3670-3678.
- [44] El-Hendawy A N A. Influence of HNO_3 oxidation on the structure and adsorptive properties of corn-cob-based activated carbon[J]. *Carbon*, 2003, **41**(4): 713-722.
- [45] Rangabhashiyam S, Balasubramanian P. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: performance, mechanism and wastewater application-a review[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, **128**: 405-423.
- [46] Ji J H, Xu S Q, Ma Z Q, *et al.* Trivalent antimony removal using carbonaceous nanomaterial loaded with zero-valent bimetal (iron/copper) and their effect on seed growth[J]. *Chemosphere*, 2022, **296**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134047.
- [47] Cai M, Zeng J, Chen Y Z, *et al.* An efficient, economical, and easy mass production biochar supported zero-valent iron composite derived from direct-reduction natural goethite for Cu(II) and Cr(VI) remove[J]. *Chemosphere*, 2021, **285**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131539.
- [48] Seshadri R, Adrian L, Fouts D E, *et al.* Genome sequence of the PCE-dechlorinating bacterium *Dehalococcoides ethenogenes*[J]. *Science*, 2005, **307**(5706): 105-108.
- [49] He J Z, Sung Y, Krajmalnik-Brown R, *et al.* Isolation and characterization of *Dehalococcoides* sp. strain FL2, a trichloroethene (TCE)-and 1,2-dichloroethene-respiring anaerobe[J]. *Environmental Microbiology*, 2005, **7**(9): 1442-1450.
- [50] Filippidou S, Junier T, Wunderlin T, *et al.* Under-detection of endospore-forming *Firmicutes* in metagenomic data[J]. *Computational and Structural Biotechnology Journal*, 2015, **13**: 299-306.
- [51] 汪瑶琪. 有机物对厌氧氨氧化反应的影响及其微生物研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2018.
- Wang Y Q. Effect of organic matter on ANAMMOX and the characteristics of microbial community[D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2018.
- [52] Podosokorskaya O A, Bonch-Osmolovskaya E A, Novikov A A, *et al.* *Ornatilinea apprima* gen. nov., sp. nov., a cellulolytic representative of the class *Anaerolineae*[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2013, **63**(Pt_1): 86-92.
- [53] Masika W S, Moonsamy G, Mandree P, *et al.* Biodegradation of petroleum hydrocarbon waste using consortia of *Bacillus* sp[J]. *Bioremediation Journal*, 2021, **25**(1): 72-79.
- [54] 陈龙. 一种芽孢杆菌对焦化废水的生物强化作用研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2021.
- Chen L. Study on *Bacillus* sp. for bioaugmentation treatment of

- coking wastewater [D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2021.
- [55] Semerád J, Ševců A, Nguyen N H A, *et al.* Discovering the potential of an nZVI-biochar composite as a material for the nanobioremediation of chlorinated solvents in groundwater: degradation efficiency and effect on resident microorganisms[J]. *Chemosphere*, 2021, **281**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130915.
- [56] Barberán A, Bates S T, Casamayor E O, *et al.* Using network analysis to explore co-occurrence patterns in soil microbial communities[J]. *The ISME Journal*, 2012, **6**(2): 343-351.
- [57] Ma B, Wang Y L, Ye S D, *et al.* Earth microbial co-occurrence network reveals interconnection pattern across microbiomes[J]. *Microbiome*, 2020, **8**(1), doi: 10.1186/s40168-020-00857-2.
- [58] 高飞. 基于生物刺激和生物强化策略的石油污染物降解效果研究[D]. 延安: 延安大学, 2019.
- Gao F. Study on degradation effect of petroleum pollutants by bioremediation based on Biostimulation and Bioaugmentation strategies[D]. Yan'an: Yan'an University, 2019.
- [59] Gu H P, Yan K, You Q, *et al.* Soil indigenous microorganisms weaken the synergy of *Massilia* sp. WF1 and *Phanerochaete chrysosporium* in phenanthrene biodegradation[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **781**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146655.
- [60] 韩光明, 蓝家祥, 陈全求, 等. 生物炭对连作棉田细菌群落及代谢通路的影响[J]. *沈阳农业大学学报*, 2021, **52**(6): 736-742.
- Han G M, Lan J Y, Chen Q Q, *et al.* Impact of biochar on bacterial community and metabolic pathway in continuous cropping cotton field [J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2021, **52**(6): 736-742.
- [61] 宋宇. 稻蟹共生系统根际土壤菌群组成及主要代谢通路分析[J]. *河南农业科学*, 2022, **51**(3): 73-83.
- Song Y. Microflora and major metabolic pathways in rhizosphere soil of rice-crab symbiosis system [J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2022, **51**(3): 73-83.
- [62] Wang G J, Chu Y X, Zhu J L, *et al.* Multi-faceted influences of biochar addition on swine manure digestion under tetracycline antibiotic pressure [J]. *Bioresource Technology*, 2022, **346**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126352.



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 Weiwei 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)