

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)

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*

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南省土壤固碳与污染控制重点实验室, 昆明 650500)

摘要: 生物炭具有高度的碳(C)稳定性, 是一种良好的固碳材料。污泥富含无机矿物质, 热解制备生物炭过程中其内源矿物会富集, 影响固碳能力。在 500、600 和 700℃ 下制备市政污泥生物炭(SZB)、药厂污泥生物炭(YCB)和鸡粪生物炭(JFB), 并模拟其在土壤中 70~100 a 老化过程, 利用元素分析、傅里叶红外光谱(FTIR)、X 射线荧光光谱(XRF)、离子质谱仪(ICP)和 X 射线衍射(XRD)等分析手段, 测定其理化性质并计算 C 损失。结果表明, 热解过程中, 生物炭内源矿物种类和质量分数决定生物炭 C 损失, 其中 Ca 和 Mg 是主要的 C 保护矿物, 而 Fe 的存在会降低生物炭 C 稳定性, 增加 C 损失。老化过程中, 生物炭 C 的自身稳定性对其 C 损失起主要作用, 矿物起辅助作用。研究揭示了生物炭内源 C 和矿物组分对其 C 损失的影响规律, 为利用污泥和鸡粪生物炭土壤固碳提供参考。

关键词: 污泥; 鸡粪; 生物炭; 内源矿物; C 稳定性; C 损失

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)08-4554-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202209008

Carbon Loss During Preparation and Aging of Sludge Livestock Manure Biochars

ZHANG Ying, ZHANG Chang-hao, ZHANG Xiu-fang, DUAN Wen-yan, CHEN Fang-yuan*

(Provincial Key Laboratory of Soil Carbon Sequestration and Pollution Control, Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Biochar has high carbon stability and is a good carbon sequestration material. Sludge biochar is rich in inorganic minerals, which would provide enrichment in the preparation process of pyrolysis, affecting its carbon sequestration capacity in practice. In this study, municipal sludge biochar (SZB), pharmaceutical sludge biochar (YCB), and chicken manure biochar (JFB) were prepared under the pyrolysis process at 500, 600, and 700℃, respectively, and their aging process in soil for 70-100 years was simulated. The physicochemical properties and the carbon loss calculation of the biochars were determined using elemental analysis, FTIR, XRF, ICP, and XRD. The results demonstrated that the type and mass fraction of endogenous minerals in the biochars determined their carbon loss during pyrolysis. Ca and Mg were the main carbon-protecting minerals, whereas Fe may have reduced the carbon stability of the sludge biochars and therefore increased the carbon loss. For the aging process, the stability of the endogenous carbon in the biochars played a major role in its carbon loss, whereas the endogenous minerals played a supporting role. These findings elucidated the effect of the stability of endogenous carbon and the composition of mineral components on the carbon loss of biochars, which may provide references for soil carbon sequestration using sludge and chicken manure biochar.

Key words: sludge; fowl dung; biochar; inherent minerals; carbon stability; carbon loss

污水处理厂剩余污泥和养殖场畜禽粪便都属于有机固体废弃物, 其有机物含量高, 同时含有重金属和病原体, 处理不当会造成环境污染, 影响人类身体健康, 潜在风险高^[1,2]。通过热解将污泥和畜禽粪便制备成生物炭, 既可分解有机残留物、彻底杀灭病原体 and 寄生虫, 显著减少污泥量, 又能固定重金属^[3,4]; 同时, 热解制备的生物炭含有大量有机 C, 富含微孔, 土地施用后能够实现土壤固碳、保水增肥^[5,6], 为污泥和畜禽粪便的处理处置、固碳减排和资源化利用提供了新途径。

生物炭固碳能力与其内源 C 密切相关。生物炭内源 C 由稳定 C 和不稳定 C 组成, 稳定 C 主要是芳香 C, 不稳定 C 主要是脂肪 C、挥发性和溶解性有机 C^[7,8]。通常, 生物炭中的稳定 C 经数百年甚至数千年都难以矿化, 稳定存在于土壤中^[9], 而不稳定 C 会通过物化或者微生物作用快速矿化分解。污泥和畜禽粪便生物炭的固碳效果与其热解过程中的 C 损失和老化后的稳定性相关^[10]。生物炭的 C 损失率

是生物炭因热解或老化导致 C 减少的质量分数; C 稳定性是生物炭施用于土壤后其 C 不易流失或难以被微生物分解矿化的能力。在热解制备和老化过程中, 生物炭 C 稳定性强和 C 损失率低是保证其固碳效果的关键。生物炭的 C 稳定性和 C 损失率受其生物质种类影响。对植物源生物炭来说, 高度芳香化的木质类生物炭具有较高的 C 稳定性^[11]。如在 350℃ 下相同炭化时间制备的低木质素含量的黑麦草和高木质素含量的松木生物炭, 热解过程中的 C 损失率分别为 44% 和 16%, 这与两种生物炭的 C 稳定性有关^[12]。而污泥和畜禽粪便类生物炭, 相对植物源生物炭芳香化 C 结构少, 其 C 稳定性相对弱^[9]。但是, 污泥和畜禽粪便类生物炭中相对丰富的内源矿物组分能在一定程度上保护其内源 C 免

收稿日期: 2022-09-01; 修订日期: 2022-10-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(41763016); 昆明理工大学分析测试基金项目(2021M20202107010)

作者简介: 张滢(1998~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污泥和畜禽粪便生物炭对土壤固碳的影响, E-mail: 332699271@qq.com

* 通信作者, E-mail: chenfy1220@hotmail.com

受氧化,通过物理阻断和化学键合阻碍含 C 小分子有机物的释放,从而减少 C 损失^[13,14]. 有研究表明,污泥生物炭的内源 Ca 和 Mg 会在热解过程中转化为 CaO、MgO、CaCO₃、MgCO₃ 和 MgCa(CO₃)₂,通过保护和固定有机 C 来减少 C 损失^[14~16]. Zhao 等^[17]在生物质热转化研究中发现,P 会通过 C 形成 C—O—PO₃ 和 C—PO₃ 物理屏障而阻碍 C 分解. 另外,Si 也会通过 C 形成 Si—C 结构固定 C^[13]. 因此,污泥和畜禽粪便生物炭中的芳香 C 结构和内源矿物组分都会影响生物炭 C 稳定性,最终影响其固碳效果.

污泥和畜禽粪便生物炭的固碳能力除了受其热解制备过程中内源 C 损失影响外,当其在土壤中发生老化时,还会受内源 C 氧化后的稳定性影响. 老化过程中,污泥生物炭在土壤环境中的理化性质,如 C 质量分数、芳香性、比表面积、pH 和 CEC 等,会因自由基加成、土壤生物群释放 H₂O₂ 等物理、化学和生物氧化过程发生变化^[18~20]. 污泥生物炭老化后的有机 C 矿化和不稳定 C 浸出,会导致 C 损失^[21]. 一般来说,生物炭本身的稳定性影响其老化过程的快慢程度,从而影响其在土壤中 C 封存潜力^[22,23]. 目前,针对污泥和畜禽粪便生物炭在土壤中老化后的固碳效果研究还鲜见报道.

本研究热解制备了低 C 而矿物质量分数相对高的市政污泥生物炭(SZB)和药厂污泥生物炭(YCB),以及富 C 而矿物质量分数相对低的鸡粪生物炭(JFB),研究以上生物炭在热解制备和化学老化过程中的 C 损失,对比分析内源 C 稳定性和矿物组分对其 C 损失的影响,以期科学评估和利用污泥和鸡粪生物炭在土壤中长期固碳奠定基础.

1 材料与方法

1.1 生物炭原料及制备

本研究选择两种污泥(市政、药厂污泥)和鸡粪作为生物炭制备原料. 市政、药厂污泥和鸡粪分别取自昆明市某市政污水处理厂、某药厂废水处理站和某养殖场. 所有生物质自然风干,进行粉碎并过 0.15 mm 筛,在 105℃ 烘箱中干燥 96 h 后,使用马弗炉缓慢热解制备生物炭,以 10℃·min⁻¹ 的速率升温至设定温度(500、600 和 700℃)并保持 4 h.

1.2 实验设计

1.2.1 化学老化

本研究使用 Cross 等^[24]提出的 H₂O₂ 氧化和加热协同老化的方法,模拟污泥和鸡粪生物炭在自然环境中的老化过程. 该方法能预测生物炭在环境中约 70~100 a 的老化情况. 具体操作为:将 5% H₂O₂

与新鲜生物炭按固液比 0.1:7(g:mL) 混合均匀放于锥形瓶中,置于 80℃ 水浴 6 h,抽滤,然后用超纯水反复清洗,直到 pH 值稳定. 处理后的样品置于 105℃ 烘箱烘干,储存于棕色瓶中待用.

1.2.2 表征手段

使用元素分析仪(vario MICRO cube,德国 Elementar 公司)测定生物炭中 C、H、O、N 和 S 的质量分数;用傅里叶红外光谱仪(Variance 640-IR,美国瓦里安公司)表征表面官能团;通过 X 射线荧光光谱(Zetium,荷兰帕纳科公司)和 X 射线衍射(Ultima IV,日本理学公司)表征矿物相;通过火焰原子吸收(FAAS Z-2000,日本日立公司)和电感耦合等离子体质谱仪(Nexlon 350X,美国珀金埃尔默公司)检测生物炭老化过程中的金属溶出度.

1.2.3 C 稳定性指标和 C 损失率

生物炭的 C 稳定性是其固碳潜力的主要影响因素. 本研究通过 H/C、O/C 和 (N+O)/C 来评估生物炭的 C 稳定性. H/C 表示生物炭芳香环缩合程度;O/C 表示生物炭含氧官能团含量和氧化程度;(N+O)/C 表示生物炭极性. 3 个原子比的值越小,表明生物炭芳香度越高、含氧官能团含量和氧化程度越低、疏水性越强,即生物炭 C 稳定性越高^[25~27]. 生物炭的 C 稳定性与其在热解和化学老化过程中的 C 损失率紧密相关. C 损失率计算公式如下^[28~30]:

$$Y = (m_2/m_1) \times 100\% \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Carbon loss} &= 1 - \frac{C_2}{C_1} \times Y \\ &= \frac{m_2 C_2 - m_3 C_3}{m_2 C_2} \times 100\% \quad (2) \end{aligned}$$

式中,Y 表示生物炭的产率(%), m_1 、 m_2 和 m_3 分别表示生物质、新鲜生物炭和化学老化后生物炭的质量(g),Carbon loss 表示生物炭 C 损失率(%), C_1 、 C_2 和 C_3 分别表示生物质、新鲜生物炭和化学老化后生物炭的 C 质量分数(%).

2 结果与讨论

2.1 生物炭物化性质

表 1 显示了 3 种生物质在 500、600 和 700℃ 下热解制备的生物炭的基本性质. 3 种生物炭的 C 质量分数分别处于不同水平,其中 JFB 的 C 质量分数最高,处于 40%~50% 之间;YCB 的 C 质量分数其次,在 17% 左右;SZB 的 C 质量分数最低,处于 7%~10% 之间. 生物炭的 H/C 是其有机 C 缩合度和芳香化程度指标,可以指示生物炭 C 结构的稳定性. 3 种生物炭的 H/C 与其 C 质量分数水平有相似规律,JFB

的 H/C 处于 0.24 ~ 0.46, 芳香化程度最高; SZB 的 H/C 处于 0.65 ~ 0.70, 芳香化程度最低; YCB 的 H/C 处于 0.34 ~ 0.64, 芳香化程度居中. 上述数据表明, 3

种污泥生物炭中, SZB 的 C 质量分数最低, 且稳定度最低; JFB 的 C 质量分数最高且稳定度也最高; YCB 的 C 质量分数及稳定度状况居中.

表 1 生物炭基本理化性质¹⁾

Table 1 Basic physicochemical properties of the biochar

生物炭	元素质量分数/%					原子比			pH	产率/%	ω (灰分)/%
	C	H	O	N	S	H/C	O/C	(N + O)/C			
SZ	24.25	4.52	40.51	3.40	0.71	2.57	1.43	1.57	6.83 ± 0.02	—	57.80 ± 2.12
SZ5	10.50	0.61	14.06	1.25	0.36	0.70	1.00	1.11	6.37 ± 0.05	63.38 ± 5.23	70.13 ± 2.01
SZ6	9.49	0.54	12.53	0.94	0.45	0.68	0.99	1.08	7.73 ± 0.16	54.28 ± 3.55	76.36 ± 5.63
SZ7	7.76	0.42	10.16	0.60	0.44	0.65	0.98	1.05	8.23 ± 0.09	52.90 ± 2.51	80.22 ± 2.89
YC	23.73	3.48	26.90	1.73	0.96	1.31	0.85	0.91	7.39 ± 0.10	—	45.29 ± 1.52
YC5	17.70	0.95	21.60	0.83	1.26	0.64	0.92	0.96	8.75 ± 0.05	66.79 ± 2.23	68.63 ± 3.04
YC6	16.50	0.53	18.80	0.61	1.16	0.39	0.85	0.89	8.91 ± 0.07	64.58 ± 3.57	77.36 ± 4.16
YC7	16.10	0.45	17.70	0.33	1.40	0.34	0.82	0.84	9.89 ± 0.09	62.14 ± 3.46	85.22 ± 4.69
JF	54.31	3.65	31.56	5.67	1.26	0.81	0.43	0.53	6.60 ± 0.06	—	13.10 ± 0.99
JF5	49.54	1.88	28.39	4.38	0.63	0.46	0.43	0.74	10.80 ± 0.12	30.34 ± 5.71	38.42 ± 1.81
JF6	47.82	0.94	24.15	3.71	1.05	0.24	0.38	0.64	11.59 ± 0.05	26.85 ± 2.78	41.13 ± 1.40
JF7	42.60	0.84	22.31	2.74	1.17	0.24	0.37	0.59	11.64 ± 0.22	21.61 ± 1.57	43.52 ± 3.91

1) SZ、YC 和 JF 分别为市政污泥生物炭、药厂污泥生物炭和鸡粪生物炭, 5、6 和 7 分别为在 500、600 和 700℃ 下热解生成生物炭; “—” 表示无

随着热解温度升高, 3 种生物炭的 C 质量分数、H/C、O/C 和 (N + O)/C 分别逐渐降低, 表明热解温度越高, 生物炭 C 化程度越高、芳香 C 越多, 表面含氧官能团如羟基、羧基和羰基减少, 极性降低, 疏水性增加, 生物炭 C 稳定性更高^[31~33]. 另外, 3 种生物炭产率和灰分存在差异, SZB 和 YCB 的产率显著高于 JFB, SZB 和 YCB 的 ω (灰分) 处于 70% ~ 80%, 而 JFB 的 ω (灰分) 在 40% 左右. 污泥的无机成分质量分数远高于鸡粪, 在热解过程中有机物会挥发裂解, 而金属氧化物和矿物质会被保留下来^[34]. 同时, 有研究表明, 矿物质的某些成分, 如碱土金属 Ca 和 Mg, 其质量分数强烈影响生物炭的产量, 即与生物炭产量呈正相关^[35]. 因此, SZB 和 YCB 的产率和灰分含量都远高于 JFB. 同时, 所有生物炭的产率随热解温度升高而降低, 而灰分含量随热解温度升高而升高.

2.2 生物炭表面官能团

图 1 显示了 3 种生物炭表面官能团情况. 3 种生物炭都具有—OH、C=C 或 C=O、—CH₂、C—O、C—O—C 和 C—H 伸缩振动峰. 3 400 cm⁻¹ 附近出现的峰来自水分子的—OH 伸缩振动; 1 630 cm⁻¹ 左右表示芳香 C 中的 C=C 或 C=O 伸缩振动峰; 1 405 cm⁻¹ 左右是烷基—CH₂ 官能团^[13]; 1 000 ~ 1 200 cm⁻¹ 之间为碳水化合物的 C—O—C 和羧基中 C—O 伸缩振动峰; 680 ~ 880 cm⁻¹ 为芳香 C 的 C—H 伸缩振动峰^[36,37].

SZB 和 JFB 各官能团随热解温度的升高而降低, 而 YCB 官能团含量随热解温度的升高变化不

大. 各官能团中, C=C 或 C=O、C—O—C 和羧基中的 C—O 伸缩振动峰随热解温度的升高而降低归因于其热解断裂生成 CO 和 CO₂. 含氧官能团随热解温度升高而减少, 使得生物炭稳定性提高.

2.3 生物炭金属矿物及成分

为探究生物炭矿物物相组成, 对 SZB、YCB 和 JFB 进行 XRF(图 2) 和 XRD(图 3) 分析. 结果表明, 3 种生物炭具有不同的优势金属质量分数及形态. SZB 中 Si、Al、Fe、Ca 和 P 质量分数相对较高, 尤其是 Si 和 Al, 主要晶体结构是 SiO₂[图 3(a)]. 这可能意味着游离的 Al³⁺、Fe³⁺ 在生物炭表面形成了无定形的 Fe 和 Al 矿物质, 而 P 可能通过与 C 反应形成 C—O—PO₃ 和 C—PO₃, 以阻碍 C 分解, 并占据活性 C 位点^[16,17]. YCB 中 Ca 和 Mg 质量分数极高, Ca 主要形成了 CaCO₃ 晶体[图 3(b)], 而 Mg 可能在生物炭表面形成了无定型 MgCO₃, 同时 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 可能会与 Cl⁻ 形成少量的 CaCl₂ 和 MgCl₂. JFB 中矿物质质量分数相对 SZB 和 YCB 低, 主要金属种类是 Ca、Mg、Si、K 和 P, 且 JFB 矿物峰明显多于污泥生物炭, 表明形成了丰富的晶体结构[图 3(c)]. 随热解温度升高, 3 种生物炭表面晶体变化不大.

2.4 热解过程中 3 种生物炭的 C 损失

由于热解过程中挥发性物质的分解和释放, 3 种生物炭的 C、H、O、N 和 S 质量分数均呈递减趋势(表 1). 随热解温度的升高, SZB、YCB 和 JFB 的 C 损失率分别从 72.56%、50.18% 和 72.3%, 增加至 83.07%、57.84% 和 83.05%. 而据报道, 植物类生物炭随热解温度从 500℃ 升至 700℃, C 损失率从

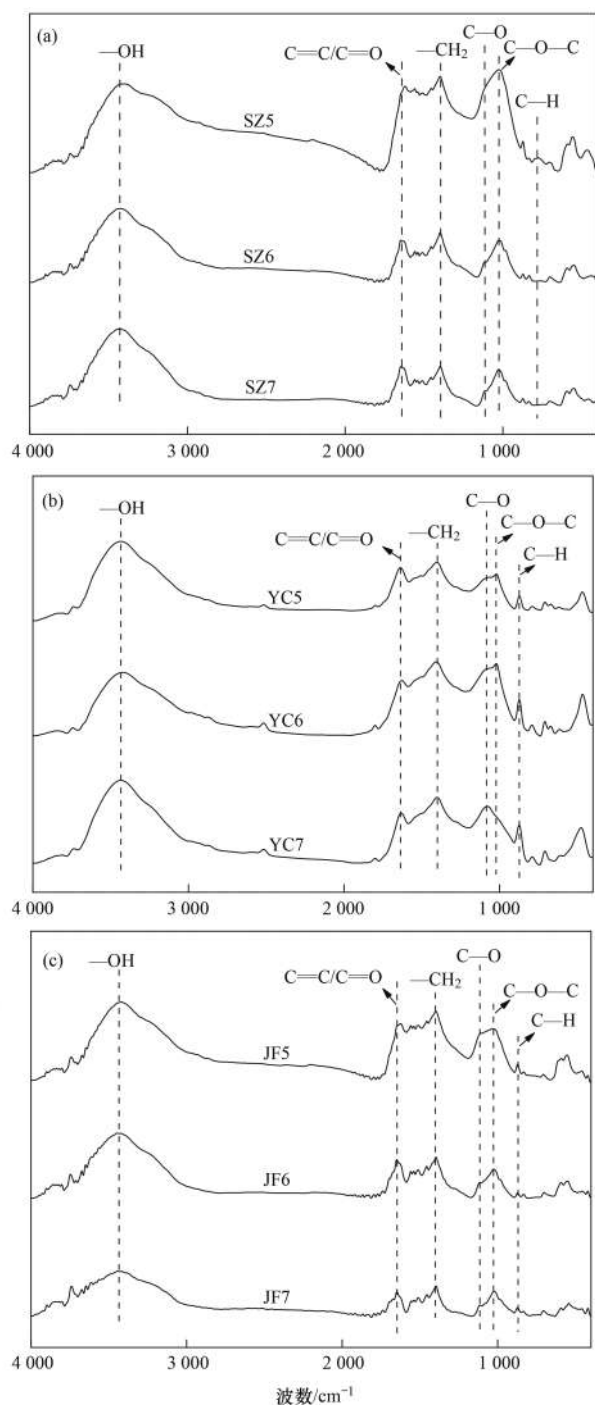


图1 生物炭老化前红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of the biochars before aging

22.48%~45.75% 增至 47.40%~50.49%^[38,39]. 这表明,除 YCB 的 C 损失与植物类生物炭大概相当外, SZB 和 JFB 的 C 损失都大大高于植物类生物炭.

从 3 种生物炭的 C 损失率差异可见, YCB 的 C 损失率远低于 SZB 和 JFB, 即相差 20% 左右, 而 SZB 和 JFB 的 C 损失率差别不大. 分析 3 种生物炭的 C 稳定性、矿物质量分数和种类可知, JFB 的 C 稳定性最高, 但总矿物质量分数最低 (约为污泥生物炭的一半左右); 而总矿物质量分数相近的 SZB 和 YCB 相比, YCB 中 Ca 和 Mg 质量分数相对其它金属

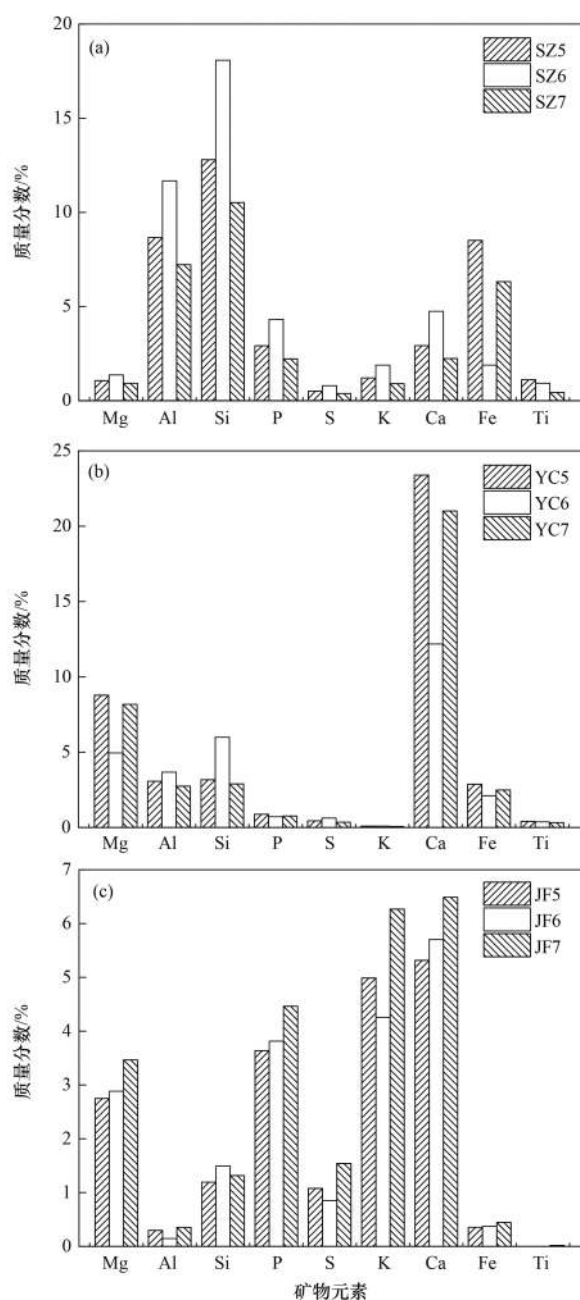


图2 3种生物炭老化前主要矿物质量分数

Fig. 2 Percentage content of the main minerals of the three biochars before aging

占绝对优势. 由此可推测, YCB 中高质量分数的 Ca 和 Mg 可能会使其 C 稳定性大大增加, 从而减少 C 损失率^[40]. 有研究表明, Ca 和 Mg 在生物炭中大量存在, 能够通过形成金属氧化物、吸附 CO₂ 生成碳酸盐或者增加生物炭产率的方式, 降低制备过程中的 C 损失率^[16,40,41]. 另有研究在牛粪生物炭中添加 CaCl₂ 和 MgCl₂, 使其所制备的牛粪生物炭 C 保留率分别提高了 29.1% 和 31.5%, 其内源 Ca 和 Mg 通过形成 CaO 和 MgO 作为物理屏障, 同时形成稳定物

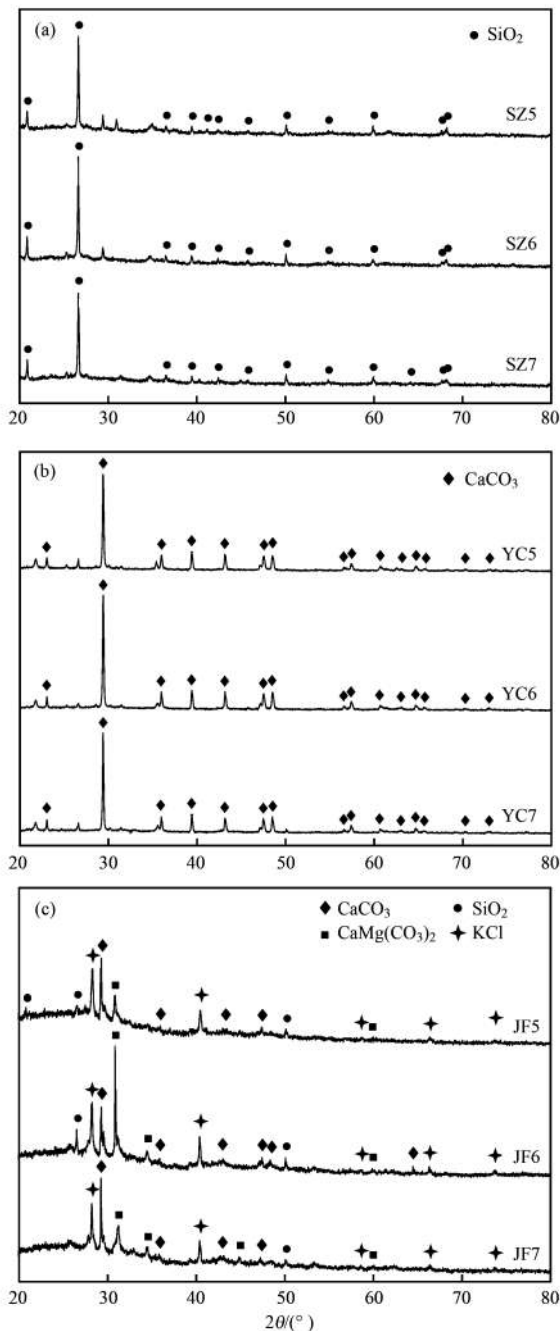


图3 3种生物炭XRD分析

Fig. 3 XRD analysis of the three biochars

质 CaCO_3 、 MgCO_3 和 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 促进了 C 保留^[16]. 同时, 与 Ca 和 Mg 质量分数相对较少的 SZB 和 JFB 相比, YCB 产率随温度增加下降少(表1), 也表明 Ca 和 Mg 有利于减少热解温度升高导致的 C 损失^[40].

SZB 中 Si(10.522%~12.801%) 和 Al(7.227%~8.663%) 质量分数占优势(图2), 却没有对其 C 产生明显保护机制(图4). 一般来说, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 可通过界面反应、配体交换或静电吸引与生物炭中的 O 结合, 在固定 O 的同时保留 C; 而 Si—C 结构可以固定 C. 然而, 也有研究表明, 富含 Fe 和 Ti 的生

物炭稳定性低于 Fe 和 Ti 质量分数较少的生物炭. 在热解过程中, Ti^{2+} 较高的活性使其易与 O 结合生成具有催化作用的 TiO_2 , 并附着于生物炭表面, 甚至堵塞其孔隙, 以阻碍 Fe 和矿物或官能团结合形成稳定物质, 从而以游离状态与 Ti 或 TiO_2 共同发挥催化和 C 分解作用^[42~44]. 本研究中, SZB 中 Fe(6.327%~8.512%) 和 Ti(0.434%~1.113%) 相对质量分数较高, 其催化分解作用可能很大程度上增加了 C 损失, 明显抵消了其它矿物(如 Si、Al、Ca、Mg 和 P)的 C 保留作用.

JFB 矿物中 Ca(5.317%~6.491%)、Mg(2.750%~4.464%) 和 P(3.639%~4.464%) 占比相对较高, 但由于其总矿物质量分数低, 在热解过程中没能对 C 带来足够保护作用(图4). 虽然 JFB 具有相对较低的 H/C、O/C 和 (N+O)/C, 即其 C 稳定性明显高于 SZB 和 YCB, 但是由于其总矿物质量分数低, 其 C 损失率仍然较高.

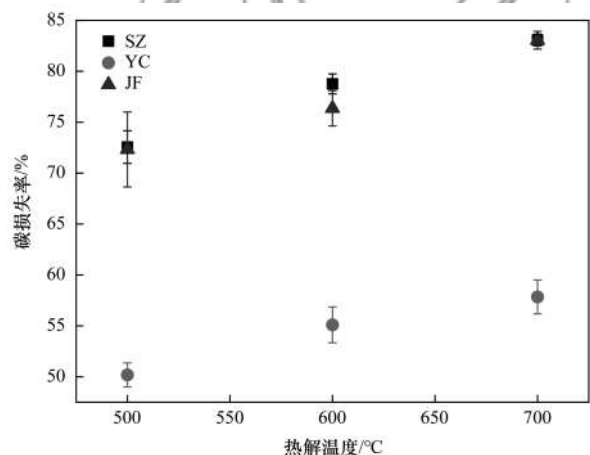


图4 生物炭热解过程中的 C 损失率

Fig. 4 Carbon loss rate during the biochar pyrolysis

2.5 化学老化

2.5.1 老化生物炭物化性质

表2显示了500、600和700℃热解制备的3种生物炭老化后的基本性质. 3种生物炭老化后的C质量分数差别很大. 其中JFB的C质量分数最高, 处于39%~49%之间; YCB和SZB的C质量分数相比低很多, 分别在15%左右和4%~7%之间. 对比表1, 同一种生物炭老化后较老化前C质量分数均有所降低, 说明老化过程会在一定程度上增加C损失. 老化过程中有机物逐渐氧化, 芳香族有机物开环并引入含O、H元素的羟基和羧基等官能团, 同时去除C原子, 造成C损失^[45].

随制备温度升高, 3种生物炭老化后的H/C、O/C和(N+O)/C相比老化前全部呈增加趋势, 导致C稳定性降低. 而JFB老化后依旧能维持相对低

表 2 老化生物炭理化性质
Table 2 Physicochemical properties of the aged biochars

生物炭	元素质量分数/%					原子比			pH
	C	H	O	N	S	H/C	O/C	(N + O)/C	
SZ5	4.50	1.35	18.52	0.74	0.00	3.60	3.09	3.23	6.75 ± 0.08
SZ6	7.00	1.00	16.67	0.70	0.00	1.71	1.79	1.87	7.45 ± 0.10
SZ7	6.90	0.48	12.93	0.51	0.00	0.83	1.41	1.47	8.74 ± 0.06
YC5	15.90	1.18	25.95	0.62	0.82	0.89	1.22	1.26	9.11 ± 0.11
YC6	15.20	0.98	24.93	0.47	0.62	0.77	1.23	1.26	9.23 ± 0.12
YC7	15.38	0.54	22.63	0.30	0.48	0.42	1.10	1.12	9.36 ± 0.11
JF5	48.94	2.24	25.24	4.29	0.50	0.55	0.39	0.46	9.50 ± 0.16
JF6	47.76	1.78	18.39	3.71	0.80	0.45	0.29	0.36	9.75 ± 0.10
JF7	41.07	0.95	15.47	3.12	0.50	0.28	0.28	0.35	10.68 ± 0.12

的原子比(0.2~0.6),说明 C 稳定性高的生物炭老化后 C 稳定性也相对高。

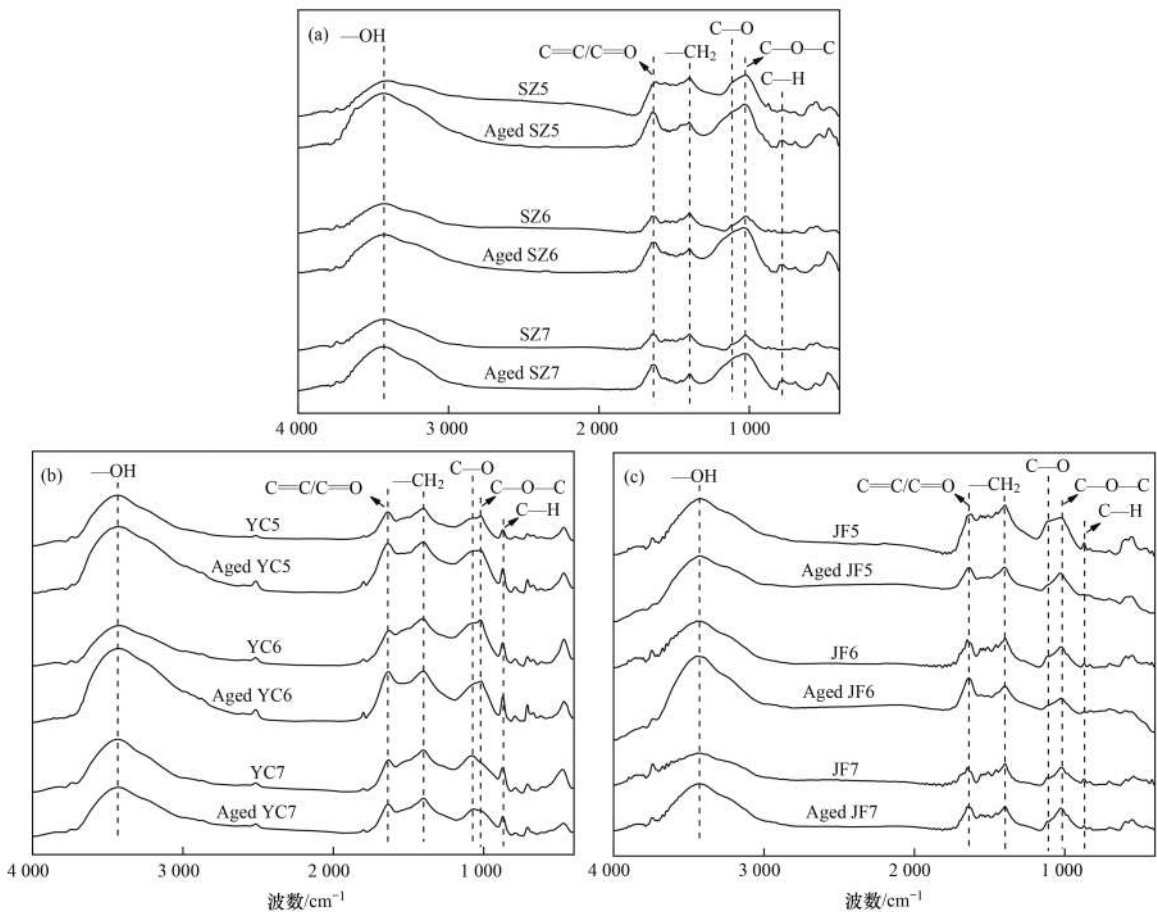
2.5.2 老化后生物炭表面官能团

由图 5 可以看出,老化过后的 3 种生物炭除了 O—H 都有所增加外,其他官能团峰值变化各不相同。SZB 大部分官能团都有所增加,尤其 C—O—C (1 027 cm⁻¹) 和 C—O(1 090 cm⁻¹) 峰大幅增强。500℃ 和 600℃ 药厂污泥生物炭(YC5 和 YC6)老化后,大部分官能团有所增加;而 700℃ 药厂污泥生物炭(YC7)老化后官能团变化不大。相对而言,JFB 由

于 C 稳定性高,3 个热解温度下的生物炭老化后官能团变化不大。

2.5.3 老化生物炭金属矿物及成分

图 6 显示了 3 种生物炭老化后所含金属质量分数变化。从中可知,由于老化后金属溶出,3 种生物炭的金属质量分数较老化前都有降低。同一温度制备的 SZB 老化后 Fe 质量分数降低了 32%~77%。对于 YCB,老化过程中 Ca 和 Mg 大量溶出,其质量分数分别降低了 57%~74% 和 34%~56%。与 SZB 和 YCB 相比较,JFB 稳定性较强,金属质量分数低,在



Aged 表示老化,如 Aged SZ5 表示老化后的 SZ5,以此类推,下同

图 5 生物炭老化前后红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of the biochars before and after aging

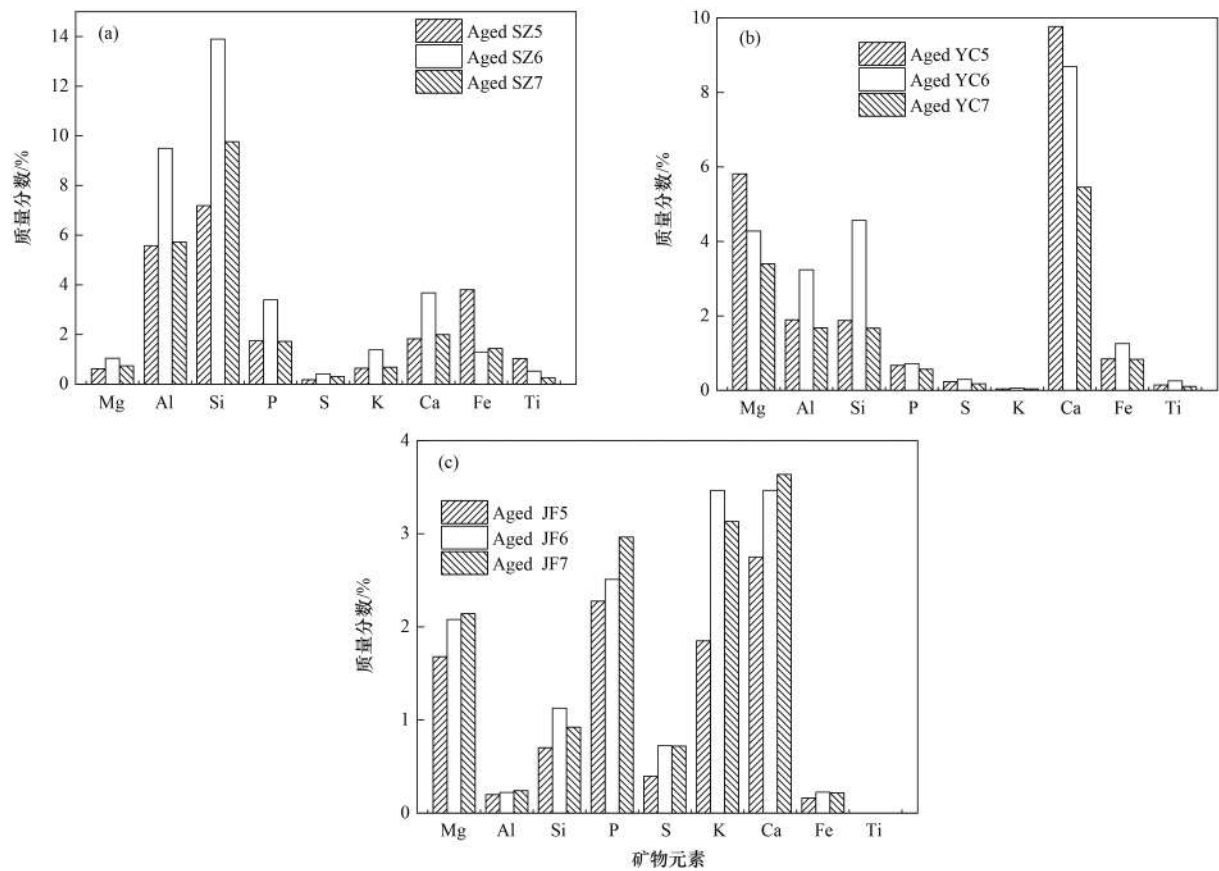
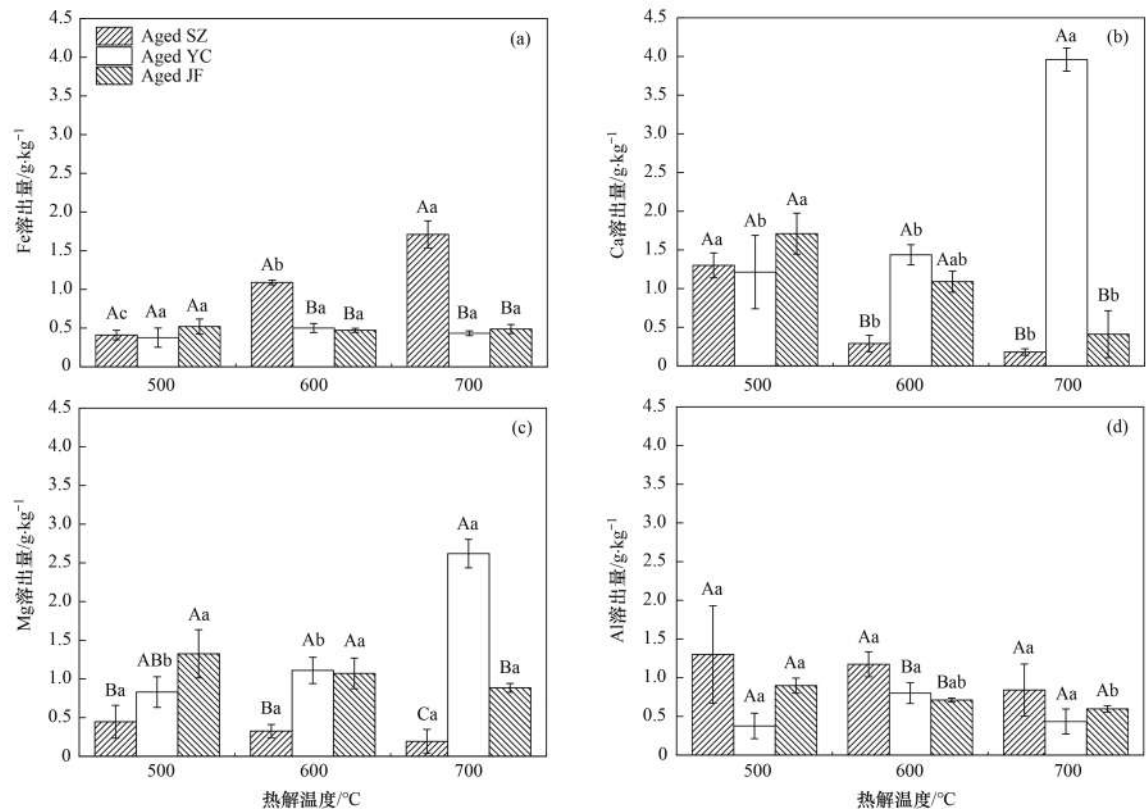


图 6 生物炭老化后主要矿物质质量分数

Fig. 6 Main mineral content of the biochars after aging



大写字母表示不同生物质在同一温度下制备的生物炭间测定指标的显著性差异程度,小写字母表示同种生物质在不同温度下制备的生物炭间测定指标的显著性差异程度,字母相同表示差异不显著($P > 0.05$),字母不同表示差异显著($P < 0.05$)

图 7 生物炭老化过程金属元素溶出量

Fig. 7 Metal element dissolution during biochar aging

老化过程中金属溶出较少,其 Ca 和 Mg 质量分数低至 4% 和 40%。

图 7 显示了 3 种生物炭在老化过程中金属溶出量情况。3 种热解温度下的 SZB 的 Al 溶出量差别不大,基本在 $1.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右。500℃ 市政污泥生物炭 (SZ5) 的 Ca 溶出量较多,达到 $1.3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$; YCB 的 Ca 和 Mg 溶出量很大,YC7 的 Ca 和 Mg 溶出量分别达到 $3.96 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2.62 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,是 YC6 溶出的两倍多; JFB 中 Mg、Ca 和 Al 元素的溶出量相对较大,低温生物炭金属溶出量比高温生物炭溶出量高。除此之外,SZB 中 Fe 溶出较多,600 和 700℃ 市政污泥生物炭 (SZ6 和 SZ7) Fe 溶出量为 $1.09 \sim 1.71 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,超过 YCB 和 JFB 中 Fe 溶出量的两倍。生物炭中金属的大量溶出,尤其是较高的 Ca 和 Mg 溶出,可能会对其 C 稳定性和固碳能力产生不利影响。

由图 8 可知,化学老化前后 3 种生物炭 XRD 图谱峰位置基本不变,但峰高有所改变,说明化学老化并不会改变生物炭的矿物组成,但会改变生物炭中矿物的质量分数。就 SZB 而言,其老化后 Si 质量分数减少使得 SiO_2 峰值较老化前有所降低。YCB 的 Ca 在老化过程中溶出较多, CaCO_3 峰值较老化前明显降低。JFB 老化后的 SiO_2 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 和 KCl 峰高低于老化前,这可以归因于老化后 Si、Ca、Mg、K 和 Cl 的减少。500℃ 热解鸡粪生物炭 (JF5) 老化后 CaCO_3 峰高大幅降低,这是由于 JF5 在老化过程中 Ca 溶出较多。而 600℃ 热解鸡粪生物炭 (JF6) 和 700℃ 热解鸡粪生物炭 (JF7) 老化过程中 Ca 溶出相对较少,使得 CaCO_3 峰高变化不明显。

2.5.4 老化过程中生物炭 C 损失

图 9 显示了生物炭化学老化后的 C 损失情况。老化后的 YCB 和 JFB 的 C 损失率整体处于较低水平 (低于 10%),固碳能力较强。同时,JFB 的 C 损失随其热解制备温度的增加而减少,而 YCB 的 C 损失随着生物炭制备温度的升高而增加。YC5 与 YC6 的 C 损失率差别不大,而 YC7 比 YC6 的 C 损失率有较大增加,由 3% 增加到 10%。SZ5 化学老化后 C 损失量随热解温度升高显著下降,由 SZ5 50% 的 C 损失逐步下降为 SZ7 的 10% 左右。其中,SZ6 的 C 损失率较 SZ5 大幅下降了 33%。

通过对老化生物炭金属溶出与其 C 损失的相关性分析可知 (图 10),生物炭的 C 损失与其金属溶出量具有相关性。SZB 中 Fe 溶出量与其 C 损失呈显著负相关 ($P < 0.05$),Ca 和 Mg 溶出量对其 C 损失无显著影响 ($P > 0.05$); 而与 SZB 不同,YCB 和 JFB 中的 Ca 和 Mg 溶出量与 C 损失之间存在显著

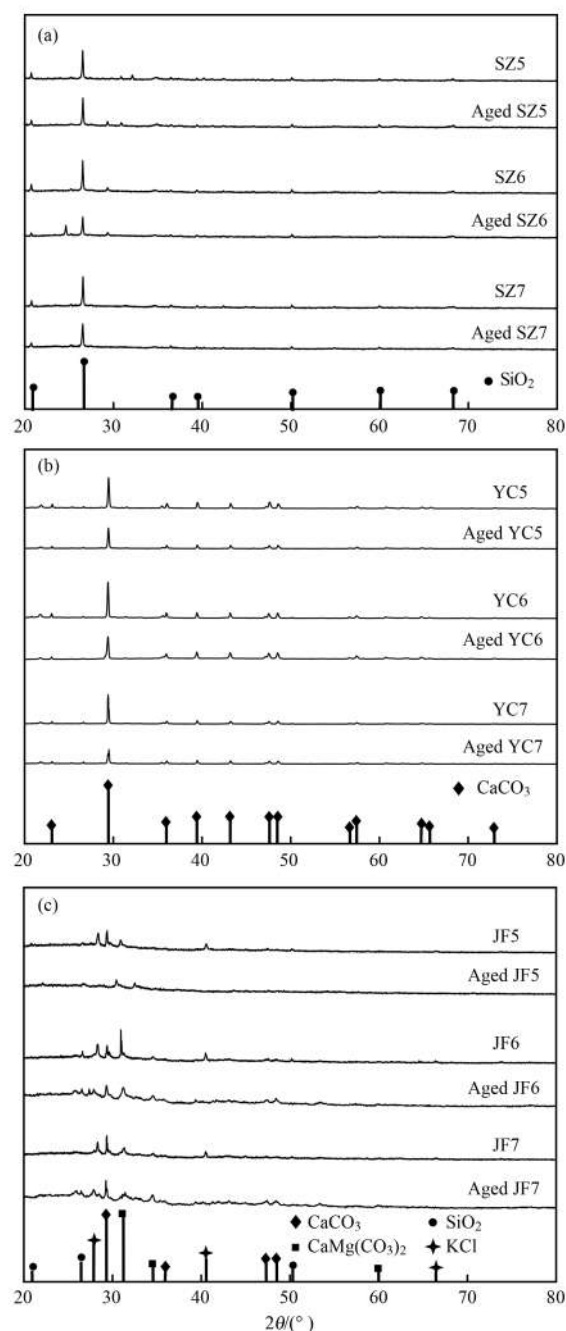


图 8 3 种生物炭老化前后 XRD 分析

Fig. 8 XRD analysis of three biochars before and after aging

正相关关系 ($P < 0.05$). 即 3 种生物炭中 Ca 和 Mg 减少 C 损失的程度不同。这种差异是由 SZB 中 Fe 质量分数占优势造成,较高的 Fe 质量分数使其对生物炭 C 稳定性起主导作用,从而显著影响 C 损失。具体来说,老化过程中 SZ6 的 Fe 溶出量超过 SZ5 两倍,老化后 SZ6 的 H/C、O/C 和 (N + O)/C 较 SZ5 低很多,表明 SZ6 中 C 稳定性远高于 SZ5。与 SZ5 和 SZ6 相比,SZ7 老化过程中 Fe 溶出量最高,C 稳定性最高,C 损失最少。因此,老化后的 SZB 中 Fe 的流失是其 C 稳定性提高,C 损失减少的主要原因。

老化后的 YCB 的 C 损失随着生物炭制备温度的升高而增加。具体而言,与 YC5 相比,YC6 中 Ca

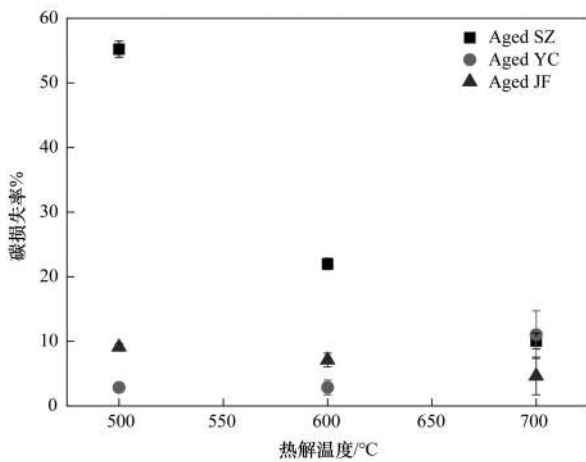


图9 老化生物炭 C 损失率

Fig. 9 Carbon loss rate of aged biochar

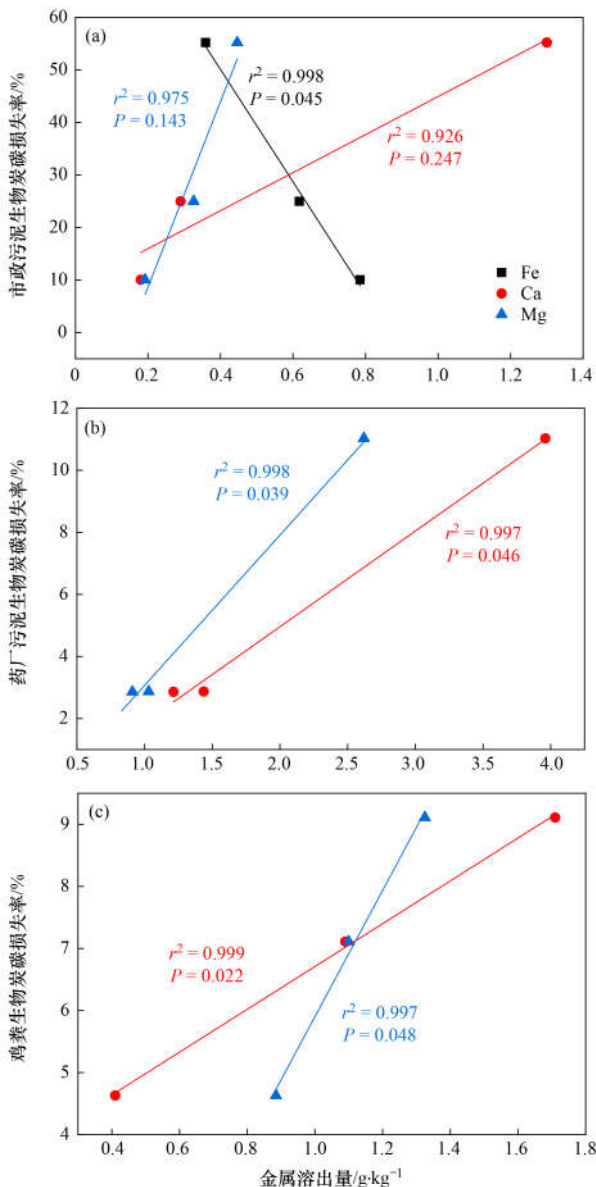


图10 老化生物炭金属溶出量与其 C 损失相关性分析

Fig. 10 Correlation analysis between metal dissolution and carbon loss of aged biochar

和 Mg 质量分数的减少导致 C 损失率稍微增加;而与 YC6 相比, YC7 的 H/C、O/C 和 (N + O)/C 较低,即 C 稳定性较高,但其 C 损失率有小幅增加.这归因于 Ca 和 Mg 大量溶出,导致金属氧化物和碳酸盐减少,对 C 的保护和固定作用减弱.由此可见, YCB 在老化过程中能维持较低的 C 损失率得益于其较高质量分数 Ca 和 Mg 矿物的存在.

老化后的 JFB 的 C 损失率随热解温度的升高逐步降低,而 C 损失变化趋势较污泥生物炭相对稳定,这可能主要归因于其 C 本身的高稳定性和矿物的辅助作用.不同热解温度 JFB 老化后的 H/C、O/C 和 (N + O)/C 低且相对稳定, C 结构本身稳定性对 C 损失减少起了主要作用.此外, JFB 老化过程中 Ca 和 Mg 溶出量随 JFB 制备温度的升高而减少,对生物炭 C 损失的负面影响也相对小.

总而言之, 3 种生物炭老化后的 C 损失有一定差别.与污泥生物炭相比,不同温度下制备的 JFB 老化后 C 损失率较稳定;对于 YCB 而言, 500°C 和 600°C 下热解制备更有利于其老化过程中的 C 保留;而 700°C 下制备 SZB 的 C 损失最少.这主要归因于生物炭的 C 稳定性和内源矿物差异.因此,生物炭固碳要针对不同的生物质选择其最合适的热解制备温度,以达到最佳长期固碳效果.

3 结论

(1) 内源矿物,尤其是 Ca 和 Mg,在 SZB 和 YCB 制备和老化过程中通过形成 CaO 、 MgO 、 CaCO_3 、 MgCO_3 以及 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 来保护和固定 C,能有效改善 C 稳定性,减少 C 损失,从而增加其固碳能力.

(2) 内源 Fe 的存在会降低生物炭 C 稳定性.在热解条件下,热解过程和 SZB 中的 Ti 存在,会阻碍 Fe 与矿物和官能团结合,使其以游离状态与 Ti 或 TiO_2 共同发挥催化和 C 分解作用,增加 C 损失;老化过程中, Fe 的溶出大大提高生物炭 C 稳定性,减少 C 损失.

(3) YCB 较高的无机矿物质量分数是其 C 损失与植物类生物炭大概相当的主要原因;而 SZB 和 JFB 的 C 损失都大大高于植物类生物炭,可分别归因于 Fe 质量分数较高和无机矿物质量分数较少.

(4) 对于矿物质量分数相对较少的 JFB,其本身较强的 C 稳定性在老化过程中能有效减少 C 损失;同时,其少量内源矿物 Ca 和 Mg 能起到辅助减少 C 损失的作用.

(5) 本文研究结论可为评估污泥和鸡粪生物炭在实际土壤中的长期固碳能力提供参考.未来研究可结合污泥和鸡粪生物炭与土壤及其微生物的相互

作用,进一步完善生物炭土壤固碳研究体系,指导污泥和鸡粪生物炭更好地应用于土壤 C 封存。

参考文献:

- [1] Chen T, Zhang Y X, Wang H T, *et al.* Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **164**: 47-54.
- [2] Xiao R, Wang J J, Gaston L A, *et al.* Biochar produced from mineral salt-impregnated chicken manure; fertility properties and potential for carbon sequestration [J]. *Waste Management*, 2018, **78**: 802-810.
- [3] Jin J W, Li Y N, Zhang J Y, *et al.* Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **320**: 417-426.
- [4] 姜媛媛, 王彦, 段文焱, 等. 市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估[J]. *环境科学*, 2021, **42**(6): 2966-2974.
- Jiang Y Y, Wang Y, Duan W Y, *et al.* Migration and environmental effects of heavy metals in the pyrolysis of municipal sludge[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(6): 2966-2974.
- [5] Wang C, Chen D, Shen J L, *et al.* Biochar alters soil microbial communities and potential functions 3-4 years after amendment in a double rice cropping system[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2021, **311**, doi: 10.1016/j.agee.2020.107291.
- [6] Halmi M F A, Simarani K. Effect of two contrasting biochars on soil microbiota in the humid tropics of Peninsular Malaysia[J]. *Geoderma*, 2021, **395**, doi: 10.1016/j.geoderma.2021.115088.
- [7] Bakshi S, Banik C, Laird D A. Quantification and characterization of chemically-and thermally-labile and recalcitrant biochar fractions [J]. *Chemosphere*, 2018, **194**: 247-255.
- [8] Liu C H, Chu W Y, Li H, *et al.* Quantification and characterization of dissolved organic carbon from biochars [J]. *Geoderma*, 2019, **335**: 161-169.
- [9] Singh B P, Cowie A L, Smernik R J. Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(21): 11770-11778.
- [10] Xu Z B, He M J, Xu X Y, *et al.* Impacts of different activation processes on the carbon stability of biochar for oxidation resistance[J]. *Bioresource Technology*, 2021, **338**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125555.
- [11] Sharma R K, Wooten J B, Baliga V L, *et al.* Characterization of chars from pyrolysis of lignin [J]. *Fuel*, 2004, **83**(11-12): 1469-1482.
- [12] Hilscher A, Heister K, Siewert C, *et al.* Mineralisation and structural changes during the initial phase of microbial degradation of pyrogenic plant residues in soil [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, **40**(3): 332-342.
- [13] Xiao X, Chen B L, Zhu L Z. Transformation, morphology, and dissolution of silicon and carbon in rice straw-derived biochars under different pyrolytic temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(6): 3411-3419.
- [14] Nan H Y, Yin J X, Yang F, *et al.* Pyrolysis temperature-dependent carbon retention and stability of biochar with participation of calcium: implications to carbon sequestration [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **287**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117566.
- [15] Li F Y, Cao X D, Zhao L, *et al.* Effects of mineral additives on biochar formation: carbon retention, stability, and properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(19): 11211-11217.
- [16] Nan H Y, Zhao L, Yang F, *et al.* Different alkaline minerals interacted with biomass carbon during pyrolysis: which one improved biochar carbon sequestration? [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **255**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120162.
- [17] Zhao L, Cao X D, Zheng W, *et al.* Phosphorus-assisted biomass thermal conversion: reducing carbon loss and improving biochar stability[J]. *PLoS One*, 2014, **9**(12), doi: 10.1371/journal.pone.0115373.
- [18] Lawrinenko M, Laird D A, Johnson R L, *et al.* Accelerated aging of biochars: impact on anion exchange capacity [J]. *Carbon*, 2016, **103**: 217-227.
- [19] Liu Y Y, Chen J W. Effect of ageing on biochar properties and pollutant management[J]. *Chemosphere*, 2022, **292**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.133427.
- [20] 阴文敏, 关卓, 刘琛, 等. 生物炭施用及老化对紫色土中抗生素吸附特征的影响[J]. *环境科学*, 2019, **40**(6): 2920-2929.
- Yin W M, Guan Z, Liu C, *et al.* Effects of biochar application and ageing on the adsorption of antibiotics in purple soil [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(6): 2920-2929.
- [21] Ghaffar A, Ghosh S, Li F F, *et al.* Effect of biochar aging on surface characteristics and adsorption behavior of dialkyl phthalates[J]. *Environmental Pollution*, 2015, **206**: 502-509.
- [22] Mia S, Dijkstra F A, Singh B. Aging Induced changes in biochar's functionality and adsorption behavior for phosphate and ammonium [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(15): 8359-8367.
- [23] Mathews J A. Carbon-negative biofuels [J]. *Energy Policy*, 2008, **36**(3): 940-945.
- [24] Cross A, Sohi S P. A method for screening the relative long-term stability of biochar[J]. *GCB Bioenergy*, 2013, **5**(2): 215-220.
- [25] Leng L J, Huang H J, Li H, *et al.* Biochar stability assessment methods: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **647**: 210-222.
- [26] Zeba N, Berry T D, Panke-Buisse K, *et al.* Effects of physical, chemical, and biological ageing on the mineralization of pine wood biochar by a *Streptomyces* isolate[J]. *PLoS One*, 2022, **17**(4), doi: 10.1371/journal.pone.0265663.
- [27] Spokas K A. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios [J]. *Carbon Management*, 2010, **1**(2): 289-303.
- [28] Sahoo D, Remya N. Influence of operating parameters on the microwave pyrolysis of rice husk: biochar yield, energy yield, and property of biochar[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022, **12**(8): 3447-3456.
- [29] Nan H Y, Yang F, Zhao L, *et al.* Interaction of inherent minerals with carbon during biomass pyrolysis weakens biochar carbon sequestration potential[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(1): 1591-1599.
- [30] Zhao Z D, Nie T T, Zhou W J. Enhanced biochar stabilities and adsorption properties for tetracycline by synthesizing silica-composited biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **254**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113015.
- [31] 龚沛云, 孙丽娟, 宋科, 等. 农业废弃物基生物炭对水溶液中镉的吸附效果与机制[J]. *环境科学*, 2022, **43**(6): 3211-3220.
- Gong P Y, Sun L J, Song K, *et al.* Adsorption capacity and

- mechanism of biochar derived from typical agricultural wastes for cadmium in aqueous solutions [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(6): 3211-3220.
- [32] Chen D Y, Yu X Z, Song C, *et al.* Effect of pyrolysis temperature on the chemical oxidation stability of bamboo biochar [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **218**: 1303-1306.
- [33] Vahidi M J, Zahan M H S, Atajan F A, *et al.* The effect of biochars produced from barberry and jujube on erosion, nutrient, and properties of soil in laboratory conditions [J]. *Soil and Tillage Research*, 2022, **219**, doi: 10.1016/j.still.2022.105345.
- [34] Singh B, Singh B P, Cowie A L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, **48**(7): 516-525.
- [35] Ren N N, Tang Y Y, Li M. Mineral additive enhanced carbon retention and stabilization in sewage sludge-derived biochar [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, **115**: 70-78.
- [36] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, *et al.* Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(4): 1247-1253.
- [37] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(14): 5137-5143.
- [38] 徐智, 郭朝晖, 徐锐, 等. 控氧热解过程中污染稻草生物炭的组分特性及其重金属累积特征 [J]. *环境科学*, 2023, **44**(2): 1051-1062.
- Xu Z, Guo Z H, Xu R, *et al.* Component Properties and heavy metal accumulation characteristics of contaminated rice straw biochar during oxygen-controlled pyrolysis [J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(2): 1051-1062.
- [39] Yang T X, Meng J, Jeyakumar P, *et al.* Effect of pyrolysis temperature on the bioavailability of heavy metals in rice straw-derived biochar [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, **28**(2): 2198-2208.
- [40] Mašek O, Buss W, Brownsort P, *et al.* Potassium doping increases biochar carbon sequestration potential by 45%, facilitating decoupling of carbon sequestration from soil improvement [J]. *Scientific Reports*, 2019, **9**(1), doi: 10.1038/s41598-019-41953-0.
- [41] Zamboni I, Courson C, Kiennemann A. Synthesis of Fe/CaO active sorbent for CO₂ absorption and tars removal in biomass gasification [J]. *Catalysis Today*, 2011, **176**(1): 197-201.
- [42] Yang Y, Sun K, Han L F, *et al.* Effect of minerals on the stability of biochar [J]. *Chemosphere*, 2018, **204**: 310-317.
- [43] Pace B, Munroe P, Marjo C E, *et al.* The mechanisms and consequences of inorganic reactions during the production of ferrous sulphate enriched bamboo biochars [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, **131**: 101-112.
- [44] Hu X, Ding Z H, Zimmerman A R, *et al.* Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis [J]. *Water Research*, 2015, **68**: 206-216.
- [45] Li H X, Lu X Q, Xu Y, *et al.* How close is artificial biochar aging to natural biochar aging in fields? A meta-analysis [J]. *Geoderma*, 2019, **352**: 96-103.

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, <i>et al.</i>	(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)