

目次

河北南部城市臭氧和 VOCs 的污染特征及传输贡献 赵江伟, 聂赛赛, 于玉洁, 王帅, 崔建升, 王玮, 任晓伟, 朱烁 (4775)

基于卫星和地面监测的河西走廊 O₃ 浓度时空分布及潜在源区分析 李锦超, 曹春, 方锋, 唐千惠, 梁朕月 (4785)

海南岛臭氧污染时空变化及敏感性特征 符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文帅 (4799)

华东地区对流层 O₃ 和前体物 HCHO 及 NO₂ 的时空特征 王晓雯, 刘昊霞, 王扬, 宋宜凯 (4809)

2006 ~ 2020 年广东省大气甲醛排放演变特征 明桂英, 朱曼妮, 沙青娥, 张雪驰, 饶思杰, 陈诚, 刘慧琳, 郑君瑜 (4819)

淄博市涂装行业 VOCs 排放水平及减排潜力 黄玥润, 杨文, 王秀艳, 王雨燕, 程颖, 王帅 (4832)

西安市城市降尘和土壤尘 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中碳组分特征 沈利娟, 王红磊, 孙杰娟, 刘诗云, 刘焕武, 赵天良 (4843)

长江流域径流模拟及其对极端降雨的响应 高爽, 遆超普, 汤水荣, 王心亮, 王慧勇, 孟磊, 颜晓元 (4853)

黄河流域内蒙古段水化学同位素特征及水体转化关系 裴森森, 段利民, 苗平, 潘浩, 崔彩琪, 张波, 籍健勋, 罗艳云, 刘廷玺 (4863)

古堆泉域岩溶地下水水化学特征及成因 唐春雷, 申豪勇, 赵春红, 王志恒, 谢浩, 赵一, 梁永平 (4874)

华北平原典型城市(石家庄)地下水重金属污染源解析与健康风险评价 陈慧, 赵鑫宇, 常帅, 宋圆梦, 卢梦淇, 赵波, 陈昊达, 高赛, 王琳静, 崔建升, 张璐璐 (4884)

湖南东江湖表层沉积物重金属的空间分布、形态及生态风险 张同亮, 衣丽霞, 黎常成, 袁首枢, 豆奕轩, 田胜艳, 林尚璇 (4896)

太湖水华前表层水 CDOM 的光谱特征与来源解析 王永强, 卢少勇, 黄蔚, 韩镇阳, 国晓春 (4906)

白洋淀典型水域 COD 的组成及各组分贡献 李琦, 张超, 张文强, 温胜芳, 单保庆, 季恺悦 (4915)

白洋淀典型抗生素的源解析及其特定源风险评估 宋圆梦, 赵波, 卢梦淇, 赵鑫宇, 陈慧, 陈昊达, 高赛, 王琳静, 崔建升, 张璐璐 (4927)

雅鲁藏布江中游河流生态系统健康状态对水环境因子的响应 李晓东, 杨清, 刘惠秋, 巢欣, 杨胜烟, 巴桑 (4941)

鄱阳湖典型河湖交汇区浮游植物现状分析 于新平, 陈宇炜, 刘金福, 王俊颖, 徐光锋, 邹浩月, 陈楠, 夏雨 (4954)

不同臭臭程度下城市河道浮游植物群落结构、多样性和功能群 张琪琪, 曾劼, 尹卓, 冯杰, 刘静, 修宇鑫, 刘国, 许春阳 (4965)

反硝化脱氮对太湖蓝藻水华态势的影响 李昌杰, 许海, 詹旭, 张铮惠, 朱梦圆, 邹伟, 肖曼, 倪子怡, 朱慧 (4977)

密云水库入库河流微生物群落演替对氮素形态转化的影响 辛苑, 张耀方, 李添雨, 叶芝茵, 申佩弘, 魏源送, 高超龙, 宋舒兴, 张俊亚 (4985)

城市尾水氮代谢过程中芽孢杆菌对微藻作用机制 赵志瑞, 马超, 颜嘉晨, 李书缘, 李晴, 胡紫如, 呼庆, 刘硕, 万敬敏 (4996)

高效异养硝化-好氧反硝化菌 *Glutamicibacter* sp. WS1 低温下对多种氮源的脱氮特性及氮代谢机制 魏渤惠, 罗晓, 吕鹏翼, 马文凯, 苏金卫, 李伟, 崔建升 (5006)

大环内酯类抗生素在饮用水处理过程中的污染特征及其氯化反应机制 岑霞, 程思宇, 石宗民, 谢卓鸿, 张凌菱, 杨滨, 应光国 (5017)

不同堆肥工艺处理的城市污水污泥对滨海湿地土壤中养分释放特征和潜力的影响 贾培寅, 王馨, 花玉婷, 姜志翔 (5025)

淮河流域安徽段水体和沉积物微塑料赋存特征及风险评估 张海强, 高良敏, 葛娟, 赵兴兰, 张振, 慕明, 邱宇辉 (5036)

黄河三角洲湿地表层沉积物中微塑料的分布、来源和风险评估 耿娜, 赵广明, 张大海, 袁红明, 李先国 (5046)

固原市农田土壤微塑料的分布特征及风险评估 马贵, 丁家富, 周悦, 周炎炎, 廖影云, 海金涛, 王欢 (5055)

鄱阳湖湿地淹水与非淹水状态下微塑料表面细菌群落分布特征 赵俊凯, 陈旭, 胡婷婷, 廖轶颖, 邹龙, 简敏菲, 刘淑丽 (5063)

聚苯乙烯微塑料对铜绿假单胞菌生物膜形成和结构变化的影响 陶辉, 于多, 杨兰, 陈泽扬, 周灵沁, 罗雲鑫 (5071)

聚苯乙烯微塑料对小白菜生长、生理生化及冠层温度特性的影响 郭冰林, 丰晨晨, 陈悦, 林迪, 李岚涛 (5080)

聚乙烯与磺胺二甲嘧啶复合胁迫对大豆种子萌发及幼苗生长生理特征的影响 赵肖琼, 张恒慧, 赵润柱, 张新梅 (5092)

离子类型、强度和铁氧化物对微塑料的迁移行为及模型计算 张然, 于可飞, 黄磊, 陈雅丽, 马杰, 徐莉萍, 李永涛 (5102)

土地利用和气候变化对农牧交错带生态系统服务的影响 徐文彬, 饶良懿 (5114)

有机碳流失对土壤侵蚀的响应及其驱动因素: 基于 Meta 分析 刘小岚, 黄金权, 齐瑜洁, 李威闻, 刘纪根, 陈燕飞, 高绣纺 (5125)

平衡施肥与秸秆覆盖对紫色土坡耕地养分及其化学计量的影响 张高宁, 徐绮雯, 何丙辉, 李天阳, 冯梦蝶, 梁珂 (5135)

稀土-重金属共污染土壤中真菌群落结构特征及主导影响因素 罗颖, 李敬伟, 袁浩, 包智华 (5145)

周年轮作休耕对土壤 AMF 群落和团聚体稳定性的影响 鲁泽让, 夏梓泰, 芦美, 赵吉霞, 李永梅, 王自林, 范茂攀 (5154)

华北平原典型城市土壤微生物群落时空变化规律及其驱动因子 赵鑫宇, 陈慧, 常帅, 宋圆梦, 赵波, 卢梦淇, 崔建升, 张璐璐 (5164)

高量秸秆还田配施芽孢杆菌对沙化土壤细菌群落及肥力的影响 聂扬眉, 步连燕, 陈文峰, 安德荣, 韦革宏, 王红雷 (5176)

基于大田试验的铅镉复合污染土壤中甜糯玉米低积累特性 唐乐斌, 李龙, 宋波, 董心月, 韦美溜 (5186)

不同阻控措施对生菜中镉铅累积及品质的影响 周洪印, 李嘉琦, 包立, 夏运生, 王晟, 吴龙华, 张乃明 (5196)

纳米氧化铜对镉胁迫下小油菜生理生化和重金属累积的影响 王诗琪, 孙约兵, 黄青青, 徐应明, 董如茵, 孟庆尧 (5204)

不同污染区巨菌草生物炭内源污染物分布及其生物毒性 刘莉雅, 崔红标, 刘笑生, 张雪, 董婷婷, 章腾, 周静 (5214)

CuFeO₂ 改性生物炭对四环素的吸附特性 刘国成, 张新旺, 信帅帅, 王倩文, 阎清华, 周成智, 辛言君 (5222)

基于 Meta 分析的全氟化合物对鱼类生态毒性效应 陆宏, 周锦阳, 杨帆, 王蓓莉, 程治文, 申哲民, 袁涛 (5231)

基于 PMF 模型的县域尺度土壤重金属来源分析及风险评估 郑永立, 温汉辉, 蔡立梅, 罗杰, 汤端阳, 武妙, 李慧, 李鼎 (5242)

基于 PMF-PCA/APCS 与 PERI 的菏泽油田牡丹种植区表层土壤重金属潜在来源识别及生态风险评估 赵庆令, 李清彩, 安茂国, 于林松, 万鑫, 曹付恒, 韩文撑, 陈娟, 王天鸽 (5253)

重庆市煤矸山周边农产品镉健康风险评价及土壤环境基准值推导 马杰, 余泽蕾, 王胜蓝, 邓力, 孙静, 刘萍, 徐敏 (5264)

安徽典型硫铁矿集中开采区土壤重金属污染特征及来源解析 贾晗, 刘军省, 王晓光, 鞠林雪, 何鑫, 周建伟, 张羲 (5275)

湘东北典型河源区土壤重金属分布特征、来源解析及潜在生态风险评估 杨振宇, 廖超林, 邹炎, 谢伍晋, 陈晓威, 张驭飞 (5288)

不同含量外源镉在土壤中的变化特征 周子阳, 庞瑞, 宋波 (5299)

CO₂ 泡沫混凝土碳封存潜力分析 张源, 他旭鹏, 覃述兵, 郝佑民 (5308)

综合环境社会经济指标的优先污染物筛选方法研究: 以电子废物拆解为例 陈源, 蔡震, 李金惠 (5316)

《环境科学》征订启事(4808) 《环境科学》征稿简则(4831) 信息(4842, 5124, 5153)

不同污染区巨菌草生物炭内源污染物分布及其生物毒性

刘莉雅¹, 崔红标^{1,2*}, 刘笑生¹, 张雪¹, 董婷婷¹, 章腾¹, 周静²

(1. 安徽理工大学地球与环境学院, 淮南 232001; 2. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要: 由于生物质原料来源广泛, 缺乏生物炭内源污染物及其用量限制标准, 极有可能将含有高内源污染物的生物炭用于环境修复, 产生潜在的环境风险. 采用清洁区、中度和重度污染区的巨菌草为原料制备生物炭, 考察其内源铜 (Cu) 和镉 (Cd) 全量及其酸溶态含量和持久性自由基 (PFRs) 分布, 并研究生物炭浸出液对小麦根伸长抑制率和抗氧化酶活性的影响. 结果表明, 重度污染区九牛生物炭 Cu 和轻度污染区水泉生物炭中 Cd 含量分别是清洁区红壤生物炭 Cu 和 Cd 的 3.73 倍和 4.43 倍, 九牛生物炭中酸溶态 Cu 含量分别是水泉和红壤生物炭的 3.32 倍和 2.84 倍, 水泉和九牛生物炭中酸溶态 Cd 含量分别是红壤生物炭的 7.95 倍和 5.11 倍. 3 种生物炭中均含有相邻氧原子以碳为中心的 PFRs, 表现为: 红壤 > 九牛 > 水泉. 3 种生物炭浸出液对小麦根伸长均表现为抑制作用, 但均不同程度地提高了小麦幼苗超氧化物歧化酶 (SOD)、过氧化物酶 (POD) 和过氧化氢酶 (CAT) 活性, 其中九牛生物炭浸出液对小麦根伸长抑制率最高, 达到 27.7%. 本研究表明, 生物炭中内源重金属及 PFRs 等污染物的共同作用对小麦幼苗产生了显著的生物毒性, 后期的研究需关注生物炭内源污染物的潜在环境风险, 避免产生二次污染等环境问题.

关键词: 生物炭; 内源重金属; 持久性自由基 (PFRs); 抗氧化酶; 生物毒性

中图分类号: X171.5; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)09-5214-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202209283

Distribution and Biototoxicity of Endogenous Pollutants in *Pennisetum* sp. Biochar from Different Polluted Areas

LIU Li-ya¹, CUI Hong-biao^{1,2*}, LIU Xiao-sheng¹, ZHANG Xue¹, DONG Ting-ting¹, ZHANG Teng¹, ZHOU Jing²

(1. School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Due to the wide sources of biomass raw materials and the lack of limits for the endogenous pollutants in biochar and their dosage, some biochar with high endogenous pollutants may be used for environmental remediation, which results in potential environmental risks. In this study, three biochars were prepared from the straws of *Pennisetum* sp. grown in clean, moderately polluted and highly polluted soils, respectively. The total endogenous copper (Cu) and cadmium (Cd), acid-soluble fraction, and persistent free radical (PFRs) distribution in biochars were investigated, and their biototoxicities were evaluated based on wheat root elongation inhibition rate and antioxidant enzyme activity. The results indicated that total Cu in Jiuniu biochar from the highly polluted soil and total Cd in Shuiquan biochar from the moderately-polluted soil were 3.73 and 4.43 times higher than that in Hongrang biochar from the clean soil, respectively. Moreover, acid-soluble Cu in Jiuniu biochar was 3.32 and 2.84 times higher than that in Shuiquan and Hongrang biochar, respectively, and acid-soluble Cd in Shuiquan and Jiuniu biochar was 7.95 and 5.11 times higher than that in Hongrang biochar, respectively. All three biochars had PFRs with adjacent oxygen atoms centered on carbon and followed the order of Hongrang > Jiuniu > Shuiquan. Three biochar leaching solutions significantly inhibited wheat root elongation but enhanced the enzyme activities of SOD, POD, and CAT for the wheat seedlings compared with that in the control. In particular, the highest inhibition rate (27.7%) was found in Jiuniu biochar. This study indicated that the interaction of endogenous heavy metals and PFRs in biochar exhibited significant biototoxicity to wheat seedlings. In the future, more attention should be paid to the potential environmental toxicity of endogenous pollutants from biochar to avoid new environmental pollution problems.

Key words: biochar; endogenous heavy metals; persistent free radicals (PFRs); antioxidant enzymes; biototoxicity

生物炭是通过热解技术将废弃生物质在厌氧或限氧条件下加热直至各种纤维素和木质素分解, 生成富含碳的高度芳香化固体材料^[1]. 由于其丰富的孔隙结构、较大的比表面积和大量的有机官能团, 生物炭的应用不仅可以提高土壤持水性能、增加阳离子交换量, 还可以吸附固定各种污染物^[2,3]. 虽然生物炭具有良好的环境效益, 但近年来的一些研究发现生物炭中存在一定量的潜在污染物^[4~6].

Koppolu 等^[7] 研究表明, 生物质原料中的重金属 (Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn) 在裂解后会以 4~6 倍浓缩倍数富集在生物炭中, 使得生物炭具有较高水平的内源重金属. 此外, Liao 等^[8] 研究表明, 在生物

质原料中存在过渡金属的情况下, 热解过程中会产生持久性自由基 (persistent free radicals, PFRs). 这些 PFRs 在水相中诱导的高活性羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 对种子萌发和植物生长产生显著的负面影响. 生物炭中内源污染物具有一定的环境毒性, 在使用过程中可能会造成二次污染. 例如, Liu 等^[9] 发现玉米芯生物炭释放的重金属对土壤微生物活性具有

收稿日期: 2022-09-28; 修订日期: 2022-11-16

基金项目: 安徽省教育厅重大项目 (KJ2020ZD35); 安徽省自然科学基金项目 (2208085MD87)

作者简介: 刘莉雅 (1997~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为生物炭钝化修复风险评估, E-mail: liuliyal126@163.com

* 通信作者, E-mail: cuihongbiao0554@163.com

一定的抑制作用; Oh 等^[10]观察到生物炭上的 PFRs 会破坏细胞膜并抑制种子萌发和幼苗生长. 因此, 生物炭规模化应用前, 有必要关注其内源污染物潜在的环境风险.

为了限制生物炭内源污染物可能产生的潜在风险, 国际上一些机构对生物炭内源污染物限值作出了规定, 但对同一污染物的限值标准并未统一, 例如: 国际生物炭协会 (Internet Biochar Initiative, IBI) 规定生物炭中 $\omega(\text{Cd})$ 范围为 $1.40 \sim 39.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 美国国家环保署 (Environmental Protection Agency, EPA) 对用于土地处理的生物性固体废弃物中 Cd 所规定的安全限值为 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而欧洲生物炭认证 (European biochar certificate, EBC) 要求生物炭中 $\omega(\text{Cd})$ 小于 $1.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 在我国, 农业农村部发布的《耕地污染治理效果评价准则》(NY/T 3343-2018) 规定: 治理所使用的有机肥、土壤调理剂等耕地投入品中镉、汞、铅、铬和砷这 5 种重金属含量, 不能超过 GB 15618-2018 规定的筛选值, 或者治理区域耕地土壤中对对应元素的含量, 但是该准则未限定修复产品的使用量. 如果将含有较高内源污染物的生物炭长期应用于土壤, 极有可能产生新的环境问题. 因此, 在当前我国尚未有生物炭内源污染物限值标准的背景下, 关注不同来源生物炭内源污染物的分布特征及其生物毒性具有重要的现实意义.

基于此, 本研究采集清洁区和 2 个不同污染区土壤生长的巨菌草, 制备具有不同内源污染物含量的生物炭, 考察 3 种生物炭中内源重金属及 PFRs 的分布, 分析生物炭浸出液对小麦种子根伸长及抗氧化酶活性的影响, 评估其潜在生物毒性, 以期为生物炭的安全应用提供理论指导.

1 材料与方法

1.1 生物炭制备

供试巨菌草茎分别采集自江西省鹰潭市中国科学院红壤生态实验站 ($28^{\circ}12'N$, $116^{\circ}55'E$, 清洁区)、鹰潭市贵溪市滨江乡水泉村和九牛岗村 ($28^{\circ}19'N$, $117^{\circ}12'E$; $28^{\circ}10'N$, $117^{\circ}12'E$, 污染区). 因为污染区的主要污染物是铜 (Cu) 和镉 (Cd)^[11], 所以本研究中生物炭内源重金属仅关注 Cu 和 Cd. 巨菌草茎用去离子水洗净并烘干, 剪至 $1 \sim 1.5 \text{ cm}$ 的小段备用; 将剪碎后的巨菌草茎放入陶瓷坩埚并加盖, 置于马弗炉中以 $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率于 400°C 下热解 2 h, 并通入氮气进行保护; 冷却后取出, 研磨过 100 目筛, 室温下于干燥器中储存备用, 并分别记为水泉、九牛和红壤生物炭. 由于低温

($\leq 300^{\circ}\text{C}$) 下生物炭芳香化效果不佳, 吸附固定能力低, 而高温 ($\geq 500^{\circ}\text{C}$) 热解下生物炭吸附固定效果好但产率较低, 400°C 时生物炭的产率较高, 故选取 400°C 为热解温度^[12-14].

1.2 生物炭主要性质及内源重金属分析

生物炭 pH 在固液比为 1:20 的条件下测定^[15]; 采用元素分析仪 (Vario macrocube, Elementar, 德国) 分析生物炭的元素组成; 采用表面积分析仪 (Auto-sorb-iQA3200-4, QUANTATECH, 美国) 测定生物炭比表面积.

生物炭重金属全量的分析采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 三酸 (2:1:1) 消解, 酸溶态 Cu 和 Cd 分析采用 BCR 连续提取方法: 称取 0.5 g 生物炭置于 50 mL 聚乙烯离心管中, 加入 20 mL $0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 冰乙酸, 于恒温振荡器 (20°C) 中振荡 16 h 后, 以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速离心 40 min, 取上清液待测. 实验中土壤、巨菌草和生物炭消解液采用原子吸收分光光度法 (北京普析通用仪器有限公司, A3, 配备石墨炉) 测定 Cu 和 Cd 全量及酸溶态含量.

1.3 生物炭中自由基的表征

采用电子顺磁共振波谱仪 (型号 E500-9.5/12 E5010003) 分析生物炭粉末自由基, 微波功率为 27 dBm (0.5 W), 扫描时间为 80 ms. 由 Xepr 软件内置标线 Quantitative EPR 得到自旋数, 采用自旋数/质量定量自由基, 并通过 Xepr 软件转化得到 g -factor 值.

1.4 小麦根伸长实验

采用王苑樱^[16]的方案提取生物炭浸出液, 称取 1.0 g 生物炭于 50 mL 离心管中, 加入 25 mL 去离子水, 于恒温振荡器 (25°C , $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 中振荡 20 h 后, 以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速离心 20 min, 取上清液用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜 (玻璃纤维) 过滤后冷藏保存 (4°C).

小麦根伸长实验: 取健康小麦种子若干, 浸入 1% 的 NaClO 溶液里约 30 min, 然后用去离子水彻底冲洗种子. 每组取 20 粒种子置于玻璃培养皿 (直径 90 mm) 中的滤纸上, 加入 5 mL 生物炭浸出液润湿 (对照组用 5 mL 去离子水), 盖好玻璃培养皿^[17]. 种子在 25°C 黑暗中培养 48 h, 用游标卡尺量取小麦种子的主根长, 并计算根伸长抑制率:

$$\text{根长抑制率} = (\text{对照组平均根长} - \text{处理组平均根长}) / \text{对照组平均根长} \times 100\%$$

1.5 小麦幼苗中抗氧化酶测定

称取 0.2 g 用去离子水洗净的小麦根, 置于研钵 (预冷) 中, 分 3 次加入 1.6 mL 的 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲液 (预冷, $\text{pH} = 7.8$) 并研磨成匀浆, 转移至离心管中, 用高速冷冻离心机在 4°C 下以 12000

$r \cdot \text{min}^{-1}$ 转速离心 20 min, 取出上清液, 即为酶粗提液。

超氧化物歧化酶(SOD)活性测定采用氮蓝四唑(NBT)法^[18], 以抑制 NBT 光化学还原 50% 为一个酶活性单位(U); 过氧化物酶(POD)活性测定采用愈创木酚法^[19], 以每分钟 D 值增加 0.01 为一个酶活性单位(U); 过氧化氢酶(CAT)采用紫外吸收法^[20]测定, 以每分钟 D 值减少 0.01 为一个酶活性单位(U)。

1.6 数据分析

采用 Excel 2019 软件整理数据; Origin 2021 进行绘图; SPSS 16.0 统计软件对数据进行方差分析。

2 结果与讨论

2.1 生物炭理化性质

由于生物质原料均为巨菌草茎, 因此 3 种生物炭 pH 未有显著性差异(10~10.5, 表 1)。九牛生物炭的比表面积(S_{BET})最高($61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 是水泉生物炭 S_{BET} 的 1.74 倍。3 种生物炭中碳元素含量最高(63.1%~69.6%), 其次是氧元素(25.3%~

31.4%), 氢、氮及硫元素相对含量最低($< 4\%$), 这与 Usman 等^[21]研究的结果相同。H/C、O/C 和 (O+N)/C 可以用来衡量生物炭芳香性、亲水性和极性^[22], 因此, 与水泉和九牛生物炭相比, 红壤生物炭具有更高的芳香性和更低的亲水性与极性。

2.2 生物炭内源污染物分布特性

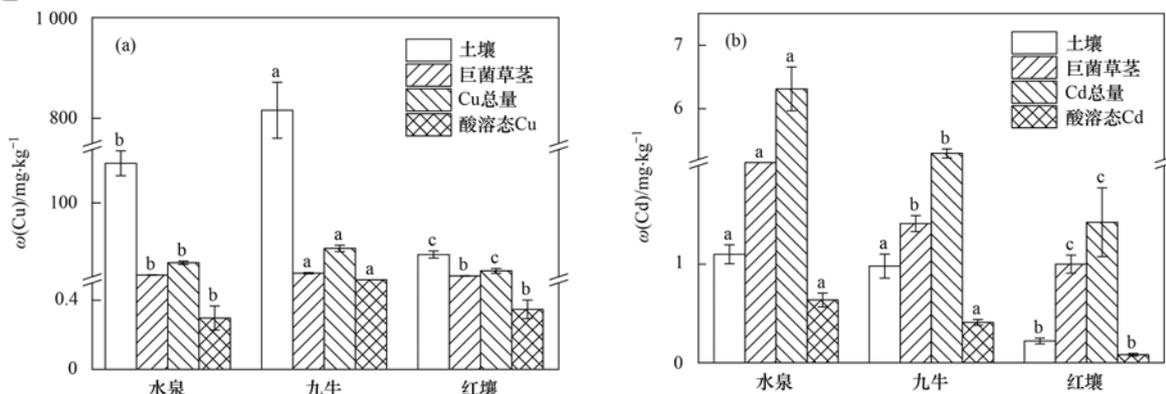
2.2.1 生物炭内源全量和酸溶态重金属分布

由图 1 可知, 水泉村和九牛岗村土壤中 Cu 和 Cd 含量显著高于红壤站土壤重金属, 分别为《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618-2018)中 Cu 风险筛选值 [$5.5 < \text{pH} \leq 6.5$, $\omega(\text{Cu}) = 50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] 的 3.04 倍和 16.32 倍, Cd 风险筛选值 [$\omega(\text{Cd}) = 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] 的 3.67 倍和 3.27 倍。本研究中规定, 污染物含量未超过筛选值的为无污染; 1~2 倍(含)之间的, 为轻微污染; 2~3 倍(含)之间的, 为轻度污染; 3~5 倍(含)之间的, 为中度污染; 5 倍以上的, 为重度污染; 且土壤污染程度以土壤中单个重金属超标倍数最高的为准。因此, 红壤站、水泉村和九牛岗村土壤分别为清洁、中度污染和重度污染。

表 1 生物炭的 pH、元素组成及原子比

Table 1 Biochar pH, element composition, and atomic ratios

生物炭	pH	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\omega(\text{C})/\%$	$\omega(\text{H})/\%$	$\omega(\text{O})/\%$	$\omega(\text{N})/\%$	$\omega(\text{S})/\%$	H/C	O/C	(O+N)/C
水泉	10.1	35	66.4	3.33	26.1	1.24	2.86	0.60	0.30	0.31
九牛	10.5	61	63.1	2.67	31.4	1.28	1.51	0.51	0.37	0.39
红壤	10.0	54	69.6	2.87	25.3	1.11	1.22	0.49	0.27	0.29



相同小写字母表示不同处理间无显著差异($P > 0.05$), 不同小写字母表示处理间存在显著差异($P < 0.05$)

图 1 土壤、秸秆和生物炭 Cu 和 Cd 总量及生物炭酸溶态 Cu 和 Cd 含量

Fig. 1 Total Cu and Cd in soil, straw, and biochar and acid-soluble Cu and Cd in biochar

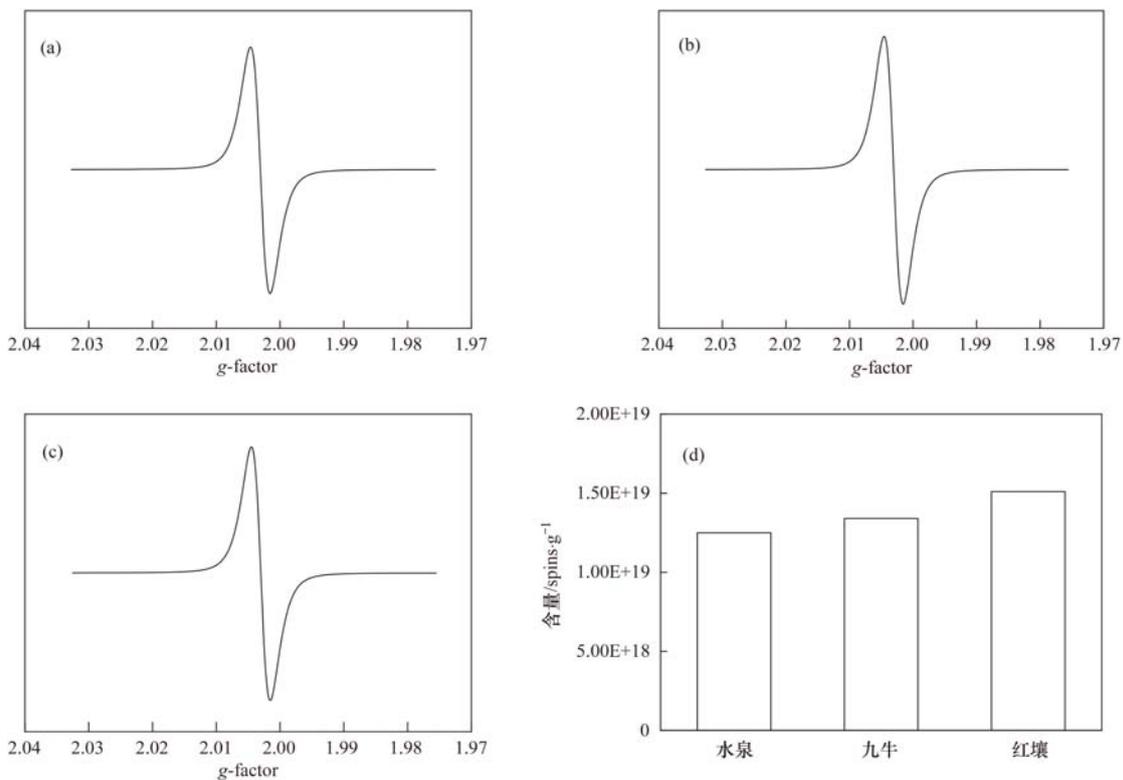
与土壤中 Cu 和 Cd 总量分布规律相同, 巨菌草秸秆及其制备的生物炭中 Cu 和 Cd 含量分别表现为: 九牛 > 水泉 > 红壤和水泉 > 九牛 > 红壤。其中九牛生物炭 Cu 和水泉生物炭 Cd 含量分别是红壤生物炭的 3.73 倍和 4.43 倍, 且 3 种生物炭中 Cd 含量均超过了 EBC 标准中规定的限值(1.5

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 可能会造成环境的二次污染。这主要是由于热解过程中有机组分易被分解挥发, 导致其与重金属之间的结合位点被破坏^[23], 大量的重金属被保留在生物炭中。此外, 3 种生物炭中 Cu 和 Cd 含量分别是生物质原料中的 2.64~5.19 倍和 1.43~3.75 倍。与本研究相似, Yang 等^[24]研究表

明,生物质原料中的重金属(Cu、Cd和Zn)会以1.18~3.30倍浓缩在生物炭中.酸溶态重金属是最具迁移性的部分,具有较高的生物有效性^[25],因此本研究进一步分析了生物炭中酸溶态Cu和Cd的分布特征.结果显示,九牛生物炭中酸溶态 $\omega(\text{Cu})$ 达到 $0.98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是水泉和红壤生物炭的3.32倍和2.84倍;水泉生物炭中酸溶态 $\omega(\text{Cd})$ 达到 $0.64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是九牛和红壤生物炭的1.56倍和7.95倍,这与生物炭中重金属总量表现出相似的规律.以上研究表明,来源于污染区土壤生物炭含有的重金属具有较高的生物有效性,具有潜在的环境风险,需要科学评估其应用中可能产生的二次污染问题.

2.2.2 生物炭自由基分析

生物炭中PFRs的种类可以根据 g -factor值判断^[26]:① g -factor > 2.0040 ,以氧原子为中心的自由基(其中 g -factor > 2.0045 时为半醌自由基);② $2.0030 < g$ -factor < 2.0040 ,具有相邻氧原子以碳为中心的自由基;③ g -factor < 2.0030 ,以碳原子为中心的自由基.由图2可知,水泉、九牛和红壤生物炭粉末 g -factor分别为2.003035、2.003000和2.003005.因此,本研究3种生物炭中形成的PFRs均是具有相邻氧原子以碳为中心的自由基.与该研究相似,Zhang等^[27]研究表明在 400°C 热解温度下不同热解时间制备的生物炭中产生的PFRs均是具有相邻氧原子以碳为中心的自由基.



(a)、(b)和(c)依次为水泉、九牛和红壤生物炭粉末 EPR 图谱,(d)为持久性自由基含量($\text{spins}\cdot\text{g}^{-1}$ 表示自旋数/质量)

图2 水泉、九牛和红壤生物炭粉末 EPR 图谱及持久性自由基含量

Fig. 2 EPR spectrum and persistent free radical concentration of Shuiquan, Jiuniu, and Hongrang biochar powder

如图2(d)所示,红壤生物炭中PFRs含量最高($1.51 \times 10^{19} \text{ spins}\cdot\text{g}^{-1}$),较九牛和水泉分别增加了12.7%和20.8%.由于本研究中制备3种生物炭的原材料种类及热解条件一致,推测由于土壤污染导致生物炭内源重金属含量不同是上述PFRs含量存在差异的主要原因.如Fang等^[28]研究表明,适宜浓度的过渡金属离子(如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 等)负载于生物质后进行高温热解处理,增加了生物炭中的PFRs含量.这个过程中PFRs的形成主要是由于过渡金属(金属氧化物)能够介导有机物表面的电子转移;在热解过程中通过化学吸附转移到

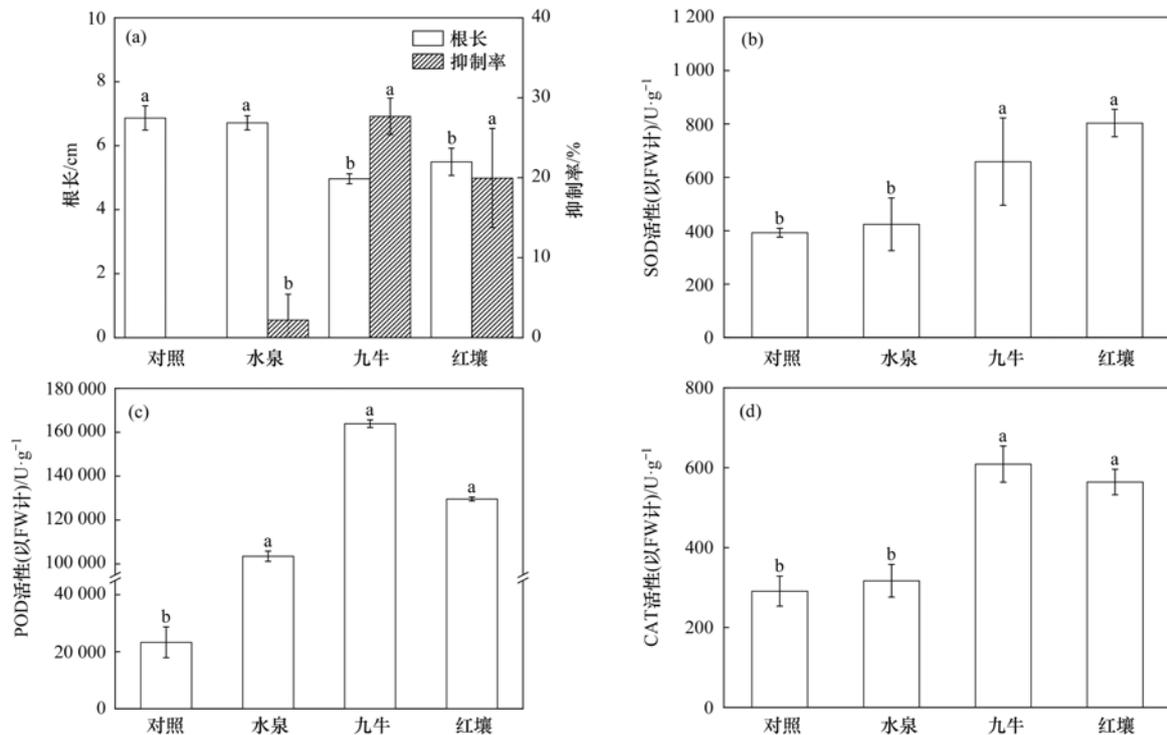
生物质上,然后将电子从聚合物转移到金属中心,促进PFRs的形成^[29].然而红壤生物炭(重金属含量最低)中PFRs含量最高,这可能是由于生物炭内源重金属与通过外源添加负载重金属对生物炭PFRs的形成具有不同的作用.尽管如此,目前关于内源重金属含量对PFRs含量的影响机制暂不明确,还有待于进一步研究.此外,生物炭中木质素、纤维素和半纤维素是生物炭中PFRs形成的主要前体^[30],在热解过程中可能分解形成芳香族分子前体,暴露于空气后转化为PFRs.如Liao等^[8]研究表明,木质素衍生的生物炭比纤维素生物炭产生更高的EPR信号.

Fang 等^[31]研究同样表明,松针生物炭 PFRs 含量是小麦秸秆生物炭的两倍.因此,不同区域的巨菌草中木质素和纤维素等组成比例也可能是导致 3 种生物炭中 PFRs 含量差异的原因.

2.3 生物炭生物毒性分析

由图 3(a)可知,九牛和红壤生物炭浸出液对小

麦根伸长均表现出显著的抑制作用.九牛生物炭浸出液对小麦根伸长抑制率最高,分别较水泉和红壤生物炭增加了 12.14 倍和 1.11 倍.与本文的研究结果相同,Liao 等^[8]和 Fang 等^[31]研究表明,水稻秸秆等生物炭可以在液相环境中激发活性氧(reactive oxygen species, ROS)的产生,损伤种子萌发,抑制幼苗生长.



相同小写字母表示不同处理间无显著差异 ($P > 0.05$),不同小写字母表示处理间存在显著差异 ($P < 0.05$)

图 3 生物炭浸出液对小麦根长、根伸长抑制率及幼苗 SOD、POD 和 CAT 活性的影响

Fig. 3 Wheat root length, root elongation inhibition rate, and SOD, POD, and CAT activities of wheat seedlings affected by biochar leaching solutions

植物在生长过程中受到逆境胁迫时,会直接或间接形成过量的活性氧(ROS),其对细胞膜系统、脂质、蛋白质和核酸等大分子具有很强的破坏作用^[32].此时,植物体内存在的保护酶系统,如超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)和过氧化物酶(POD)等为了清除植物体内多余的 ROS,减少 ROS 对根系的损害^[32,33],会通过提高酶活性的方式来防御逆境胁迫.因此,抗氧化酶活性的大小体现了植物膜质过氧化的程度,可以用来反映生物炭浸出液对小麦幼苗的生物毒性.由图 3 可知,3 种生物炭浸出液处理的小麦幼苗中 SOD、POD 和 CAT 活性均较对照有不同程度地提高(8.0%~603.7%).其中,九牛和红壤生物炭浸出液处理的小麦幼苗中 SOD、POD 和 CAT 活性均显著高于对照组,九牛处理组中 POD 和 CAT 活性较对照分别增加了 603.7% 和 109.4%,红壤处理组中 SOD 活性较对照增加了 104.6%.有研究表明,重金属对植物酶活性的影响大多表现为“低促高抑”的现象,如王永吉等^[34]研究

发现,秋茄幼苗根系和叶片 SOD 活性随着生境 Cr(III)胁迫浓度的提高均呈现出先上升后下降的变化趋势,表明当植物遇到胁迫时会采取各种措施提高自身抗性以抵御不良环境;但当胁迫增强并超过植物忍受极限时,其防御措施会相应减弱,脂质和生物大分子发生强过氧化反应,破坏细胞的膜结构,导致凋亡.因此,本研究中 3 种生物炭浸出液均导致小麦体内出现氧化胁迫,但抗氧化酶仍处于对胁迫的正常应激反应中.这是由于本研究中生物炭内源重金属的生物活性总体上处于较低的水平,因此对小麦幼苗酶活性表现为促进作用.

另外,生物炭中的 PFRs 可以在环境介质中诱导具有高植物毒性和细胞毒性的 ROS 的形成,产生潜在的环境风险^[35].如 Liao 等^[8]的研究表明,生物炭的浸出液中检测出·OH,且 PFRs 对小麦根和芽产生质膜损伤.Zhang 等^[27]研究发现松针生物炭中的 PFRs 不仅诱导水中非细胞 ROS(例如·OH)的产生,而且诱导水生藻类细胞 ROS 和 SOD 活性上调,导

致氧化损伤. 因此, 本文推测虽然水泉生物炭比红壤生物炭的重金属含量高, 但由于红壤生物炭中存在较多含量的 PFRs, 导致其对小麦幼苗酶活性的影响比水泉生物炭要高. 但在实际土壤中, 生物炭释放的重金属可能与土壤中的黏土矿物(如铁氧化物、蒙脱石和高岭石等)发生强烈的吸附作用^[36~38], 与土壤有机质中的官能团结合形成有机碳-金属配合物^[39~41]. 生物炭释放的自由基也可能会与土壤中矿物和有机质发生猝灭反应, 如羟基自由基会与溶解性有机质(DOM)反应, 改变 DOM 的分子组成等^[42~44]. 虽然土壤可以降低生物炭的内源污染物的生物有效性, 但先前的研究表明高内源污染物(重金属和 PFRs 等)添加到土壤后, EPR 信号或重金属活性均有所提高^[9,45]. 因此, 后期有待于进一步研究生物炭添加土壤后, 其内源污染物的潜在环境风险及生物毒性.

本研究表明不同污染区原料制备生物炭中内源污染物存在显著差异, 生物炭内源重金属和 PFRs 共同作用, 抑制了小麦的根伸长, 提高了小麦幼苗抗氧化酶活性, 对小麦幼苗生长产生一定的生物毒性. 因此, 未来需要进一步评估生物炭内源重金属和 PFRs 对小麦幼苗抗氧化酶活性的抑制机制, 明确其潜在的环境风险. 此外, 生物炭中存在的多环芳烃、挥发性有机物和焦油等污染物也可能对植物的生长造成胁迫损伤^[5,46,47]. 因此, 未来需要关注不同原料制备生物炭内源污染物的分布特征, 明确不同生物炭的用量及施用方式对环境微生物与动植物的生物毒性, 全面评估生物炭内源污染物可能产生的环境风险, 为生物炭安全应用提供理论支撑.

3 结论

最高含量的内源全 Cu、全 Cd 及其酸溶态 Cu 和 Cd 分别来自于污染区九牛和水泉生物炭, 但是来自于清洁区红壤生物炭含有最高含量的 PFRs; 3 种生物炭浸出液对小麦根伸长抑制率、POD 和 CAT 活性均表现为: 九牛 > 红壤 > 水泉; 对小麦幼苗 SOD 活性表现为: 红壤 > 九牛 > 水泉. 本研究结果表明, 不同污染区生物炭中内源重金属和 PFRs 共同作用, 抑制了小麦的根伸长, 提高了小麦幼苗抗氧化酶活性. 因此, 未来有必要加强生物炭内源污染物环境风险的研究, 全面认识其潜在生物毒性.

参考文献:

- [1] Joseph S, Cowie A L, Van Zwieten L, et al. How biochar works, and when it doesn't: A review of mechanisms controlling soil and plant responses to biochar[J]. GCB Bioenergy, 2021, 13(11): 1731-1764.
- [2] Liu M Y, Zhu J, Yang X, et al. Biochar produced from the straw of common crops simultaneously stabilizes soil organic matter and heavy metals[J]. Science of the Total Environment, 2022, 828, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.154494.
- [3] 武丽君, 王朝旭, 张峰, 等. 玉米秸秆和玉米芯生物炭对水溶液中无机氮的吸附性能[J]. 中国环境科学, 2016, 36(1): 74-81.
- [4] Wu L J, Wang C X, Zhang F, et al. The adsorption characters of inorganic nitrogen in aqueous solution by maize straw- and corn cob-derived biochars[J]. China Environmental Science, 2016, 36(1): 74-81.
- [5] Lieke T, Zhang X C, Steinberg C E W, et al. Overlooked risks of biochars: persistent free radicals trigger neurotoxicity in *Caenorhabditis elegans* [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(14): 7981-7987.
- [6] Dutta T, Kwon E, Bhattacharya S S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and volatile organic compounds in biochar and biochar-amended soil: a review [J]. GCB Bioenergy, 2017, 9(6): 990-1004.
- [7] Ndirangu S M, Liu Y Y, Xu K, et al. Risk evaluation of pyrolyzed biochar from multiple wastes[J]. Journal of Chemistry, 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/4506314.
- [8] Koppolu L, Agblevor F A, Clements L D. Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part II: Lab-scale pyrolysis of synthetic hyperaccumulator biomass [J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 25(6): 651-663.
- [9] Liao S H, Pan B, Li H, et al. Detecting free radicals in biochars and determining their ability to inhibit the germination and growth of corn, wheat and rice seedlings [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(15): 8581-8587.
- [10] Liu Y, Dai Q Y, Jin X Q, et al. Negative impacts of biochars on urease activity: high pH, heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons, or free radicals? [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(21): 12740-12747.
- [11] Oh T K, Shinogi Y, Chikushi J, et al. Effect of aqueous extract of biochar on germination and seedling growth of lettuce (*Lactuca sativa* L.) [J]. Journal of the Faculty of Agriculture, Kyushu University, 2012, 57(1): 55-60.
- [12] Cui H B, Fan Y C, Yang J, et al. In situ phytoextraction of copper and cadmium and its biological impacts in acidic soil [J]. Chemosphere, 2016, 161: 233-241.
- [13] Liao W, Zhang X, Ke S J, et al. Effect of different biomass species and pyrolysis temperatures on heavy metal adsorption, stability and economy of biochar [J]. Industrial Crops and Products, 2022, 186, doi: 10.1016/j.indcrop.2022.115238.
- [14] Zhao B, O'Connor D, Zhang J L, et al. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 174: 977-987.
- [15] 张雪, 刘笑生, 沈露露, 等. 老化作用对巨菌草茎生物炭内源铜镉活性的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(3): 563-571.
- [16] Zhang X, Liu X S, Shen L L, et al. Effects of ageing on the availability of endogenous copper and cadmium in biochar derived from *Pennisetum* sp. stems [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(3): 563-571.
- [17] Rajkovich S, Enders A, Hanley K, et al. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil [J]. Biology and Fertility of Soils, 2012, 48(3): 271-284.
- [18] 王苑樱. 生物炭的加氢催化应用及生物炭浸出液的毒性评估 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.

- Wang Y Y. Modified biochar for hydrogenation catalyst application and the toxicity assessment of biochar extraction solutions[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2016.
- [17] 鲍艳宇, 周启星, 谢秀杰. 四环素类抗生素对小麦种子芽与根伸长的影响[J]. 中国环境科学, 2008, **28**(6): 566-570.
- Bao Y Y, Zhou Q X, Xie X J, *et al.* Influence of tetracycline kind antibiotics on the control of wheat germination and root elongation[J]. China Environmental Science, 2008, **28**(6): 566-570.
- [18] Beauchamp C, Fridovich I. Superoxide dismutase: improved assays and an assay applicable to acrylamide gels[J]. Analytical biochemistry, 1971, **44**(1): 276-287.
- [19] Quintanilla-Guerrero F, Duarte-Vázquez M A, García-Almendarez B E, *et al.* Polyethylene glycol improves phenol removal by immobilized turnip peroxidase [J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(18): 8605-8611.
- [20] Aebi H. Catalase *in vitro* [J]. Methods in Enzymology, 1984, **105**: 121-126.
- [21] Usman A R A, Abduljabbar A, Vithanage M, *et al.* Biochar production from date palm waste: Charring temperature induced changes in composition and surface chemistry [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, **115**: 392-400.
- [22] Zheng X B, Yang Z M, Xu X H, *et al.* Characterization and ammonia adsorption of biochar prepared from distillers' grains anaerobic digestion residue with different pyrolysis temperatures [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2018, **93**(1): 198-206.
- [23] Wei L L, Li J J, Xue M, *et al.* Adsorption behaviors of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} onto proteins, humic acid, and polysaccharides extracted from sludge EPS: Sorption properties and mechanisms [J]. Bioresource Technology, 2019, **291**, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121868.
- [24] 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.
- [25] Wang H, Zhou L, Dan Y T, *et al.* Impact of pyrolysis temperature and application amount of sewage sludge biochar on the speciation and bioavailability of Cd and Pb in paddy soil [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2022, **233**(6), doi: 10.1007/s11270-022-05659-w.
- [26] Fang G D, Gao J, Liu C, *et al.* Key role of persistent free radicals in hydrogen peroxide activation by biochar: implications to organic contaminant degradation [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(3): 1902-1910.
- [27] Zhang Y, Yang R X, Si X H, *et al.* The adverse effect of biochar to aquatic algae- the role of free radicals [J]. Environmental Pollution, 2019, **248**: 429-437.
- [28] Fang G D, Liu C, Gao J, *et al.* Manipulation of persistent free radicals in biochar to activate persulfate for contaminant degradation [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(9): 5645-5653.
- [29] Kiruri L W, Khachatryan L, Dellinger B, *et al.* Effect of copper oxide concentration on the formation and persistency of environmentally persistent free radicals (EPFRs) in particulates [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(4): 2212-2217.
- [30] Odinga E S, Waigi M G, Gudda F O, *et al.* Occurrence, formation, environmental fate and risks of environmentally persistent free radicals in biochars [J]. Environment International, 2020, **134**, doi: 10.1016/j.envint.2019.105172.
- [31] Fang G D, Liu C, Wang Y J, *et al.* Photogeneration of reactive oxygen species from biochar suspension for diethyl phthalate degradation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, **214**: 34-45.
- [32] Suzuki N, Koussevitzky S, Mittler R, *et al.* ROS and redox signalling in the response of plants to abiotic stress [J]. Plant, Cell & Environment, 2012, **35**(2): 259-270.
- [33] Nahar K, Hasanuzzaman M, Alam M M, *et al.* Exogenous spermidine alleviates low temperature injury in Mung bean (*Vigna radiata* L.) seedlings by modulating ascorbate-glutathione and glyoxalase pathway [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2015, **16**(12): 30117-30132.
- [34] 万永吉, 郑文教, 方煜, 等. 重金属铬(III)胁迫对红树植物秋茄幼苗 SOD、POD 活性及其同工酶的影响 [J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2008, **47**(4): 571-574.
- Wan Y J, Zhang W J, Fang Y, *et al.* Effects of Cr (III) stress on activities and isozymes of SOD and POD of *Kandelia candel* mangrove seedlings [J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2008, **47**(4): 571-574.
- [35] Dellinger B, Pryor W A, Cueto B, *et al.* The role of combustion-generated radicals in the toxicity of $\text{PM}_{2.5}$ [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2000, **28**(2): 2675-2681.
- [36] Shi M Q, Min X B, Ke Y, *et al.* Recent progress in understanding the mechanism of heavy metals retention by iron (oxyhydr)oxides [J]. Science of the Total Environment, 2021, **752**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141930.
- [37] Xu S Z, Xing Y H, Liu S, *et al.* Co-effect of minerals and Cd (II) promoted the formation of bacterial biofilm and consequently enhanced the sorption of Cd(II) [J]. Environmental Pollution, 2020, **258**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113774.
- [38] Li T T, Huang X X, Wang Q, *et al.* Adsorption of metal ions at kaolinite surfaces: Ion-specific effects, and impacts of charge source and hydroxide formation [J]. Applied Clay Science, 2020, **194**, doi: 10.1016/j.clay.2020.105706.
- [39] Lv W W, Yao X, Ren H Y, *et al.* Characterizing the interactions between sediment dissolved organic matter and zinc using multispectroscopic techniques [J]. Environmental Pollution, 2020, **261**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113644.
- [40] Wang Z, Han R X, Muhammad A, *et al.* Correlative distribution of DOM and heavy metals in the soils of the Zhangxi watershed in Ningbo city, East of China [J]. Environmental Pollution, 2022, **299**, doi: 10.1016/j.envpol.2022.118811.
- [41] Liu M X, Han X K, Liu C Q, *et al.* Differences in the spectroscopic characteristics of wetland dissolved organic matter binding with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} and Zn^{2+} [J]. Science of the Total Environment, 2021, **800**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149476.
- [42] Zeng Q, Wang X, Liu X L, *et al.* Mutual interactions between reduced Fe-bearing clay minerals and humic acids under dark, oxygenated conditions: hydroxyl radical generation and humic acid transformation [J]. Environmental Science & Technology, 2020, **54**(23): 15013-15023.
- [43] Goldstone J V, Pullin M J, Bertilsson S, *et al.* Reactions of hydroxyl radical with humic substances: bleaching, mineralization, and production of bioavailable carbon substrates [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(3): 364-372.
- [44] Patel K F, Tejnecky V, Ohno T, *et al.* Reactive oxygen species

- alter chemical composition and adsorptive fractionation of soil-derived organic matter [J]. *Geoderma*, 2021, **384**, doi: 10.1016/j.geoderma.2020.114805.
- [45] Cui H B, Wang Q Y, Zhang X, *et al.* Aging reduces the bioavailability of copper and cadmium in soil immobilized by biochars with various concentrations of endogenous metals [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **797**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149136.
- [46] Huang C, Zhang C, Huang D L, *et al.* Influence of surface functionalities of pyrogenic carbonaceous materials on the generation of reactive species towards organic contaminants: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **404**, doi: 10.1016/j.cej.2020.127066.
- [47] Feng D D, Zhao Y J, Zhang Y, *et al.* In-situ steam reforming of biomass tar over sawdust biochar in mild catalytic temperature [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2017, **107**: 261-270.

环境科学

CONTENTS

Pollution Characteristics and Transport contributions of Ambient Ozone and Volatile Organic Compounds in Southern Hebei Cities	ZHAO Jiang-wei, NIE Sai-sai, YU Yu-jie, <i>et al.</i> (4775)
Temporal and Spatial Distributions of O ₃ Concentration and Potential Source Area Analysis of Hexi Corridor Based on Satellite and Ground Monitoring	LI Jin-chao, CAO Chun, FANG Feng, <i>et al.</i> (4785)
Spatial and Temporal Variations in Ozone Pollution and Sensitivity Characteristics in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i> (4799)
Temporal and Spatial Characteristics of Troposphere O ₃ and Precursors HCHO and NO ₂ in East China	WANG Xiao-wen, LIU Min-xia, WANG Yang, <i>et al.</i> (4809)
Evolution Characteristics of Atmospheric Formaldehyde Emissions in Guangdong Province from 2006 to 2020	MING Gui-ying, ZHU Man-ni, SHA Qing-e, <i>et al.</i> (4819)
VOCs Emission Level and Emission Reduction Potential of Coating Industry in Zibo	HUANG Yue-run, YANG Wen, WANG Xiu-yan, <i>et al.</i> (4832)
Pollution Characteristics of Carbonaceous Components in PM ₁₀ and PM _{2.5} of Road Dust Fall and Soil Dust in Xi'an	SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, SUN Jie-juan, <i>et al.</i> (4843)
Runoff Simulation and Its Response to Extreme Precipitation in the Yangtze River Basin	GAO Shuang, TI Chao-pu, TANG Shui-rong, <i>et al.</i> (4853)
Water Chemical Isotope Characteristics and Water Transformation Relationship in Mongolian Section of the Yellow River Basin	PEI Sen-sen, DUAN Li-min, MIAO Ping, <i>et al.</i> (4863)
Hydrochemical Characteristics and Formation Causes of Ground Karst Water Systems in Gudui Spring Catchment	TANG Chun-lei, SHEN Hao-yong, ZHAO Chun-hong, <i>et al.</i> (4874)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Heavy Metals in the Groundwater of Shijiazhuang, a Typical City in North China Plain	CHEN Hui, ZHAO Xin-yu, CHANG Shuai, <i>et al.</i> (4884)
Spatial Distribution, Speciation, and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Dongjiang Lake, Hunan Province	ZHANG Tong-liang, YI Li-xia, LI Chang-cheng, <i>et al.</i> (4896)
Spectral Characteristics and Source Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Surface Water of Taihu Lake Before Cyanobacterial Blooming	WANG Yong-qiang, LU Shao-yong, HUANG Wei, <i>et al.</i> (4906)
Chemical Oxygen Demand(COD) Composition and Contribution in Typical Waters of Baiyangdian Lake	LI Qi, ZHANG Chao, ZHANG Wen-qiang, <i>et al.</i> (4915)
Source Apportionment and Source-specific Risk of Typical Antibiotics in Baiyangdian Lake	SONG Yuan-meng, ZHAO Bo, LU Meng-qi, <i>et al.</i> (4927)
Response of River Ecosystem Health Status to Water Environmental Factors in the Middle Reaches of Yarlung Zangbo River	LI Xiao-dong, YANG Qing, LIU Hui-qiu, <i>et al.</i> (4941)
Analysis on the Current Situation of Phytoplankton in the Typical River- Lake Ecotone of Lake Poyang	YU Xin-ping, CHEN Yu-wei, LIU Jin-fu, <i>et al.</i> (4954)
Phytoplankton Community Structure, Diversity, and Functional Groups in Urban River Under Different Black and Odorous Levels	ZHANG Qi-qi, ZENG Jie, YIN Zhuo, <i>et al.</i> (4965)
Influence of Denitrification on Cyanobacterial Blooms Trends in Lake Taihu, China	LI Chang-jie, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (4977)
Effects of Nitrogen Speciation Transformation on Microbial Community Succession in Input Rivers of Miyun Reservoir	XIN Yuan, ZHANG Yao-fang, LI Tian-yu, <i>et al.</i> (4985)
Action Mechanism of <i>Bacillus</i> on Microalgae During Nitrogen Metabolism in Urban Tailwater	ZHAO Zhi-ni, MA Chao, YAN Jia-chen, <i>et al.</i> (4996)
Nitrogen Removal Characteristics and Metabolism Mechanism of High-Efficiency Cold-Tolerant Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterium <i>Glutamicibacter</i> sp. WS1 for Various Nitrogen Sources at Low Temperature	WEI Bo-hui, LUO Xiao, LÜ Peng-yi, <i>et al.</i> (5006)
Pollution Characteristics of Macrolide Antibiotics During Drinking Water Treatment and Their Chlorination Reaction Mechanism	CEN Xia, CHENG Si-yu, SHI Zong-min, <i>et al.</i> (5017)
Effects of Different Biochar and Effective Microorganism Agent Improvement Approaches on the Nutrient Release Characteristics and Potential of Compost	JIA Pei-yin, WANG Xin, HUA Yu-ting, <i>et al.</i> (5025)
Occurrence Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Water and Sediments of Anhui Section of Huaihe River Basin	ZHANG Hai-qiang, GAO Liang-min, GE Juan, <i>et al.</i> (5036)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Microplastics in Surface Sediments of Yellow River Delta Wetland	GENG Na, ZHAO Guang-ming, ZHANG Da-hai, <i>et al.</i> (5046)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Farmland Soil in Guyuan	MA Gui, DING Jia-fu, ZHOU Yue, <i>et al.</i> (5055)
Distribution Characteristics of Microplastic Surface Bacterial Communities Under Flooded and Non-flooded Conditions in Nanjishan Wetland of Poyang Lake	ZHAO Jun-kai, CHEN Xu, HU Ting-ting, <i>et al.</i> (5063)
Influence of Polystyrene Microplastics on the Formation and Structural Change of <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Biofilm	TAO Hui, YU Duo, YANG Lan, <i>et al.</i> (5071)
Effects of Polystyrene Microplastics on Growth, Physiology, Biochemistry, and Canopy Temperature Characteristics of Chinese Cabbage Pakchoi (<i>Brassica chinensis</i> L.)	GUO Bing-lin, FENG Chen-chen, CHEN Yue, <i>et al.</i> (5080)
Effects of Combined Stress of Polyethylene and Sulfamethazine on Seed Germination, Seedling Growth, and Physiological Characteristics of Soybean	ZHAO Xiao-qiong, ZHANG Heng-hui, ZHAO Run-zhu, <i>et al.</i> (5092)
Transport and Model Calculation of Microplastics Under the Influence of Ionic Type, Strength, and Iron Oxide	ZHANG Ran, YU Ke-fei, HUANG Lei, <i>et al.</i> (5102)
Impacts of Land Use and Climate Change on Ecosystem Services in Agro-pastoral Ecotone	XU Wen-bin, RAO Liang-yi (5114)
Response of Organic Carbon Loss to Soil Erosion and Its Drivers; A Meta-analysis	LIU Xiao-lan, HUANG Jin-quan, QI Yu-jie, <i>et al.</i> (5125)
Effects of Balanced Fertilization and Straw Mulching on Soil Nutrients and Stoichiometry in Purple Soil Slope	ZHANG Gao-ning, XU Qi-wen, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (5135)
Characteristics and Dominant Influencing Factors of the Fungal Community Structure in Soils Co-contaminated with Rare Earth Elements and Heavy Metals	LUO Ying, LI Jing-wei, YUAN Hao, <i>et al.</i> (5145)
Effects of Annual Crop Rotation and Fallow on Soil AMF Community and Aggregate Stability	LU Ze-rang, XIA Zi-tai, LU Mei, <i>et al.</i> (5154)
Spatial-temporal Changes and Driving Factors of Soil Microbial Communities in a Typical City of North China Plain	ZHAO Xin-yu, CHEN Hui, CHANG Shuai, <i>et al.</i> (5164)
Effect of High-volume Straw Returning and Applying <i>Bacillus</i> on Bacterial Community and Fertility of Desertification Soil	NIE Yang-mei, BU Lian-yan, CHEN Wen-feng, <i>et al.</i> (5176)
Low Accumulation Characteristics of Sweet-waxy Maize in Pb and Cd Complex Contaminated Soils Based on Field Trials	TANG Le-bin, LI Long, SONG Bo, <i>et al.</i> (5186)
Effects of Different Control Measures on Cadmium and Lead Accumulation and Quality in Lettuce	ZHOU Hong-yin, LI Jia-qi, BAO Li, <i>et al.</i> (5196)
Effects of Nano-copper Oxide on Physiobiochemical Properties of <i>Brassica chinensis</i> L. and Its Heavy Metal Accumulation Under Cadmium Stress	WANG Shi-qi, SUN Yue-bing, HUANG Qing-qing, <i>et al.</i> (5204)
Distribution and Biototoxicity of Endogenous Pollutants in <i>Pennisetum</i> sp. Biochar from Different Polluted Areas	LIU Li-ya, CUI Hong-biao, LIU Xiao-sheng, <i>et al.</i> (5214)
Adsorption Characteristics of Tetracycline by CuFeO ₂ -modified Biochar	LIU Guo-cheng, ZHANG Xin-wang, XIN Shuai-shuai, <i>et al.</i> (5222)
Ecological Toxic Effect of Perfluorinated Compounds on Fish Based on Meta-analysis	LU Hong, ZHOU Jin-yang, YANG Fan, <i>et al.</i> (5231)
Source Analysis and Risk Assessment of Heavy Metals in Soil of County Scale Based on PMF Model	ZHENG Yong-li, WEN Han-hui, CAI Li-mei, <i>et al.</i> (5242)
Potential Source Identification and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Soil of Heze Oil Peony Planting Area Based on PMF-PCA/APCS and PERI	ZHAO Qing-ling, LI Qing-cai, AN Mao-guo, <i>et al.</i> (5253)
Health Risk Assessment and Environmental Benchmark of Cadmium in Farmland Soils around the Gangue Heap of Coal Mine, Chongqing	MA Jie, SHE Ze-lei, WANG Sheng-lan, <i>et al.</i> (5264)
Pollution Characteristics and Sources of Heavy Metals in Soil of a Typical Pyrite Concentrated Mining Area in Anhui Province	JIA Han, LIU Jun-xing, WANG Xiao-guang, <i>et al.</i> (5275)
Distribution Characteristics, Source Analysis and Potential Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Typical River Source Areas of Northeastern Hunan Province	YANG Zhen-yu, LIAO Chao-lin, ZOU Yan, <i>et al.</i> (5288)
Variation Characteristics of Exogenous Cadmium with Different Contents in Red Soil	ZHOU Zi-yang, PANG Rui, SONG Bo (5299)
Analysis of Carbon Storage Potential of CO ₂ Foamed Concrete	ZHANG Yuan, TA Xu-peng, QIN Shu-bing, <i>et al.</i> (5308)
Research on the Screening Method of Priority Pollutants with Integrated Environmental Socio-economic Indicators: Example of E-waste Dismantling	CHEN Yuan, CAI Zhen, LI Jin-hui (5316)