

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第9期

Vol.37 No.9

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

1960~2013年我国霾污染的时空变化	符传博,唐家翔,丹利,何媛 (3237)
太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征	王璐,温天雪,苗红妍,高文康,王跃思 (3249)
石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征	刘景云,刘子锐,温天雪,魏俊龙,黄小娟,乔宝文,王莉莉,杨洋,徐仲均,王跃思 (3258)
南京北郊大气颗粒物的粒径分布及其影响因素分析	吴丹,曹双,汤莉莉,夏俊荣,陆建刚,刘刚,杨孟,李凤英,盖鑫磊 (3268)
南京北郊黑碳气溶胶污染特征及影响因素分析	肖思晗,于兴娜,朱彬,何稼祺 (3280)
上海崇明地区大气分形态汞污染特征	李舒,高伟,王书肖,张磊,李智坚,王龙,郝吉明 (3290)
三峡库区典型农田系统大气汞浓度及不同自然界面释汞通量	王永敏,赵铮,孙涛,王娅,薛金平,张成,王定勇 (3300)
长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析	吴方堃,孙杰,余晔,唐贵谦,王跃思 (3308)
铅冶炼厂无组织排放源不同颗粒物中铅含量特征	刘大钧,汪家权 (3315)
祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究	贾文雄,李宗省 (3322)
三峡库区(重庆—宜昌段)沉积物中钒的污染特征及生态风险评价	郭威,殷淑华,徐建新,徐东昱,高丽,郝红,高博 (3333)
太湖不同富营养化水域磷的分布特征及其环境影响因素	车霏霏,王大鹏,甄卓,颜昌宙,王灶生 (3340)
太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险	张盼伟,周怀东,赵高峰,李昆,刘巧娜,任敏,赵丹丹,李东佼 (3348)
岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分析	张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,徐昕 (3356)
西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比:以重庆市青木关、老龙洞为例	詹兆君,陈峰,杨平恒,任娟,张海月,刘黛薇,蓝家程,张宇 (3365)
不同水源补给情形的溪流沟渠沉积物磷形态及释放风险分析	李如忠,秦如彬,黄青飞,耿若楠 (3375)
滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献	李乐,王圣瑞,焦立新,余佑金,丁帅,王跃杰 (3384)
荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源	黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,刘飞,夏超,丛海兵 (3394)
富营养化水体中黑水团的吸收及反射特性分析	张思敏,李云梅,王桥,朱利,王旭东,温爽 (3402)
基于微生物生物完整性指数的地下水生态系统健康评价:以包钢稀土尾矿库周边地下水生态系统为例	安新丽,陈廷廷,赵晗,张又弛,侯艳伟,蔡超 (3413)
于桥水库水源地水体沉积物重金属空间分异与景观格局的关系	王祖伟,王伟玮,侯迎迎,包姗姗,王子璐,王倩倩 (3423)
人工湿地构型对水产养殖废水含氮污染物和抗生素去除影响	刘佳,易乃康,熊永娇,熊翔峰 (3430)
共生细菌对盐生小球藻富集和转化硝酸盐的影响	许平平,刘聪,王亚,郑燕恒,张春华,葛滢 (3438)
模拟水体硝态氮对黄菖蒲生长及其氮吸收的影响	王兵,温奋翔,肖波 (3447)
对羟基联苯在黄河兰州段底泥上的吸附行为	周琦,蒋煜峰,孙航,慕仲峰,张振国,展惠英 (3453)
多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究	尹子华,盛晓琳,刘锐,陈吕军,张永明 (3460)
某微污染水源自来水管网的纳滤深度处理效果研究	吴玉超,陈吕军,兰亚琼,刘锐 (3466)
Fe ⁰ -PRB 去除Cr(VI)反应动力学及影响机制	卢欣,李森,唐翠梅,辛佳,林朋飞,刘翔 (3473)
EDTA-nSiO ₂ 纳米颗粒对 Cd ²⁺ 的吸附	蒋顺成,秦睿,李满林,李荣华,张增强,Amjad Ali,梁文 (3480)
硝酸-PPy/AQDS 联合处理改善阳极性能的分析表征	沈伟航,朱能武,尹富华,吴平霄,张彦鸿 (3488)
人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能	崔蒙蒙,王殿升,黄天寅,刘锋 (3498)
生物沸石人工湿地处理分散养猪冲洗水性能	牟锐,沈志强,周岳溪,陈学民,伏小勇,谭蕾蕾,瞿畏 (3508)
甘油基混合培养物合成 PHA 及其与 OUR 的关系	刘东,张小婷,张代钧,曾善文,卢培利 (3518)
光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制	胡倩,阳海,石妮,胡乐天,易兵 (3524)
宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响	王美娥,彭驰,陈卫平 (3532)
北方某大型钢铁企业表层土壤中多环芳烃污染特征与健康风险评价	董捷,黄莹,李永霞,张厚勇,高甫威 (3540)
红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应	贾广梅,马玲玲,徐殿斗,成杭新,周国华,杨国胜,罗敏,路雨楠,刘志明 (3547)
外源锌刺激下水稻对土壤镉的累积效应	辜娇峰,杨文骏,周航,张平,彭佩钦,廖柏寒 (3554)
改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应	杨兰,李冰,王昌全,刘倾城,张庆沛,肖瑞,李一丁 (3562)
生物淋滤联合类 Fenton 反应去除污染土壤中重金属的效果	周普雄,严颀,余震,王跃强,朱艺,周顺桂 (3575)
长期石油污染对盐碱化土壤中微生物群落分子生态网络的影响	赵慧慧,肖娴,裴孟,赵远,梁玉婷 (3582)
应用 PLFA 法分析氮沉降对缙云山马尾松林土壤微生物群落结构的影响	曾清苹,何丙辉 (3590)
三江平原不同退化阶段小叶章湿地土壤真菌群落结构组成变化	隋心,张荣涛,许楠,刘赢男,柴春荣,王继丰,付晓玲,钟海秀,倪红伟 (3598)
外源氮、硫添加对闽江河口湿地 CH ₄ 、CO ₂ 排放的短期影响	胡敏杰,任鹏,黄佳芳,仝川 (3606)
模拟条件下侵蚀-沉积部位土壤 CO ₂ 通量变化及其影响因素	杜兰兰,王志齐,王蕊,李如剑,吴得峰,赵慢,孙棋棋,高鑫,郭胜利 (3616)
太原晋祠地区果园土壤呼吸的年际变化及其温度敏感性	严俊霞,郝忠,荆雪镨,李洪建 (3625)
生物炭对壤土土壤温室气体及土壤理化性质的影响	王月玲,耿增超,王强,尚杰,曹胜磊,周凤,李鑫,刘福义,张萍 (3634)
氮沉降对臭氧胁迫下青杨光合特性和生物量的影响	辛月,尚博,陈兴玲,冯兆忠 (3642)
冠层辐射温度对冬小麦生态系统碳通量的影响	李洪建,杨艳,严俊霞 (3650)
堆肥过程水溶性有机物组成和结构演化研究	李丹,何小松,席北斗,高如泰,张慧,黄彩红,党秋玲 (3660)
酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响	刘寒冰,杨兵,薛南冬 (3670)
《环境科学》征订启事 (3517) 《环境科学》征稿简则 (3561) 信息 (3289,3321,3422)	

改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应

杨兰, 李冰*, 王昌全, 刘倾城, 张庆沛, 肖瑞, 李一丁

(四川农业大学资源学院, 成都 611130)

摘要: 为研究改性处理后的生物炭对镉污染土壤钝化效应, 以油菜秸秆制备的生物炭(BC)为原材料, 通过不同处理(HNO_3 氧化、 NaOH 碱化、 KMnO_4 浸渍、 FeCl_3 浸渍)制备改性炭材料, 在室内连续培养试验中, 分析了其对原土/外源镉污染土壤的钝化效应。结果表明, 原炭及改性生物炭均降低了原状土壤有效态镉含量, 其中 NaOH 和 KMnO_4 改性的炭材料钝化作用超过 50%; 在外源污染土壤中, NaOH 、 KMnO_4 、 FeCl_3 改性炭材料均降低了土壤有效态镉含量, 以添加 10% 的 BC- KMnO_4 较佳, 降低作用超 30%, HNO_3 改性炭却活化了 3.8%~24.5% 的土壤有效态镉。10% BC- KMnO_4 显著降低原状土壤中可交换态镉含量达 65.1%, 而 BC- HNO_3 在外源污染土壤中活化可交换态镉含量高达 20.2%。原炭及改性生物炭均增加了土壤中有机碳、盐基离子含量; 原炭及 NaOH 、 KMnO_4 改性生物炭提高了土壤 pH, HNO_3 改性炭则降低了土壤 pH; 原状土中有效态镉含量与 pH、交换性钠离子含量呈显著负相关, 外源镉污染土中有效态镉含量则与 pH、有机碳、交换性镁、钾、钠离子含量呈显著负相关。 KMnO_4 改性生物炭显著提高土壤 pH, 增加土壤有机碳和盐基离子含量, 降低土壤镉活性形态含量, 可作为优选的原位钝化修复材料, 而 HNO_3 改性生物炭显著降低了土壤 pH, 提高了土壤有效态和可交换态镉含量, 具有促进土壤镉生物有效性的风险。

关键词: 改性; 生物炭; 镉污染; 土壤; 钝化

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)09-3562-13 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.09.039

Effect of Modified Biochars on Soil Cadmium Stabilization in Paddy Soil Suffered from Original or Exogenous Contamination

YANG Lan, LI Bing*, WANG Chang-quan, LIU Qing-cheng, ZHANG Qing-pei, XIAO Rui, LI Yi-ding

(College of Resources, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

Abstract: To investigate the passivation of different modified biochars on the speciation and availability of cadmium contaminated soil, the modified biochars were treated by different approaches (acid/base treatment, impregnation with manganese oxides, magnetic modification) and biochars (BC) were used as soil passivating agents for soil culture experiments. The result indicated that the content of available cadmium decreased significantly by BC and modified biochars in originally contaminated soil. Compared with CK, the percentage of available cadmium in originally contaminated soil was reduced by more than 50% using impregnable biochars by KMnO_4 (BC- KMnO_4) and basic biochars by NaOH (BC- NaOH). And the content of available cadmium decreased significantly by three modified biochars which were BC- KMnO_4 , BC- NaOH and FeCl_3 magnetization biochars (BC- FeCl_3) in exogenously contaminated soil. Particularly, the best performance was observed with BC- KMnO_4 that reduced 30% available cadmium in exogenously contaminated soil. However, the passivation of BC was not significant, and the content of available cadmium slightly increased (3.8%-24.5%) by BC- HNO_3 in exogenously contaminated soil. Furthermore, the content of exchangeable cadmium was increased by 20.2% with 2.5% BC- HNO_3 in exogenously contaminated soil, while significantly decreased by other modified biochars and BC, and the 10% BC- KMnO_4 reduced 65.1% exchangeable cadmium in originally contaminated soil. Meanwhile, soil pH was increased significantly by BC, BC- KMnO_4 and BC- NaOH , while was reduced by BC- HNO_3 . The contents of organic carbon and exchangeable base cations in soil were improved by all the treatments. The results of regression analysis showed that the content of available cadmium in originally contaminated soil was significantly negatively correlated with soil pH, soil exchangeable Na^+ , while the content of available cadmium in exogenously contaminated soil was significantly negatively correlated with soil pH, soil organic carbon, soil exchangeable Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . Accordingly, the lower available cadmium in contaminated soil may correlate with the increasing content of organic carbon, exchangeable base cations and pH. In summary, the materials of BC- KMnO_4 could be used as a superior passivating agent for in situ remediation of cadmium pollution, while the materials of BC- HNO_3 could slightly activate cadmium in the soil, leading to some risk in in situ remediation.

Key words: modification; biochar; cadmium contamination; soil; stabilization

生物炭作为一类新型环境功能材料,在土壤改良、温室气体减排以及受污染环境修复方面都展现出巨大的应用潜力^[1]。有研究表明,生物炭具有发达的孔隙结构,表面含有大量的官能团和负电荷,对重金属离子有较强的吸附和固定能力^[2,3],并且能

收稿日期: 2016-05-01; 修订日期: 2016-06-05

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2013BAD07B13); 四川省科技支撑计划项目(2013NZ0028)

作者简介: 杨兰(1993~),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤重金属污染修复治理, E-mail: lany93@163.com

* 通讯联系人, E-mail: benglee@163.com

够调节土壤理化性质以及通过沉淀、吸附、离子交换、氧化-还原等一系列反应^[4,5], 改变重金属元素在土壤中的化学形态和赋存状态^[6], 抑制其在土壤中可移动性和生物有效性, 有效地降低土壤重金属污染程度, 减轻重金属对作物生长的毒性作用^[7,8], 从而达到修复污染土壤的目的。在控制和治理土壤镉污染方面具有广阔的应用前景。同时生物炭的制备原料非常广泛, 成本较低, 有利于大规模应用修复轻中度重金属污染农田土壤, 实现固体废弃物的资源化利用。

目前, 生物炭已被应用于修复受污染的土壤和水, 由于生物炭是一种粗犷的富碳材料, 其所具有的物化性质较为复杂, 难以有较突出的化学功能性质, 在环境应用中受到了一定的局限性, 需要进一步的改进^[9,10]。因此, 近年来研究者主要集中于通过改性处理生物炭, 使其结构和表面特征发生改变, 从而提高修复功能和改善环境友好效应^[11]。生物炭的改性处理涉及各种方法, 如酸处理、碱处理、胺化、表面活性剂改性、矿物吸附剂的浸渍、蒸汽活化和磁性改性^[12~16], 不同方法改性处理的生物炭已广泛用于对水中目标污染物的吸附/去除, 但还缺乏对土壤中污染物的吸附及钝化效应研究^[17,18]。改性方法的适用性主要由污染物(即: 无机/有机、阴离子/阳离子、亲水性/疏水性、极性/非极性)、环境条件、修复目标等方面所决定^[17]。一般来说, 改性处理后的生物炭材料能提高原生物炭的吸附能力及环境修复应用的潜力。因此, 本研究采用油菜秸秆生物炭原料, 通过酸(HNO_3)/碱(NaOH)改性制备的改性炭、 KMnO_4 浸渍处理生物质后在 600°C 热解制备的 MnO_x -生物炭复合材料、 FeCl_3 处理生物质后在 600°C 热解制备的磁性生物炭, 应用于原土/外源镉污染的土壤中, 探究其对目标污染物的钝化效应, 旨在为后期改性生物炭材料应用于污染土壤修复提供一定的前景依据, 同时明确生物炭表面含氧官能团、化学组分、物理结构的差异对重金属污染治理效果影响及其钝化机制具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试材料

原生物质材料为油菜秸秆, 于热解反应器(450°C , 30 min)生产, 所得到的样本标记为 BC。BC- HNO_3 生物炭是用 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 溶液在高温(100°C , 24 h)处理制备^[19], 相应的生物炭质量与

液体体积比为: $0.1\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 处理后的样品用去离子水洗涤, 直到 pH 值不再变化, 然后将样品在烘箱中于 105°C 过夜干燥, 处理后的生物炭样品储存在干燥器中; BC- NaOH 生物炭是由 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 24 h 处理^[20], 碱化处理与酸化处理步骤相同; BC- KMnO_4 生物炭是用 2% 的 KMnO_4 溶液浸渍生物质处理后, 经 105°C 烘干后移入坩埚中, 加盖置于马弗炉中 600°C 煅烧 2 h , 相应的生物质质量与液体体积比为: $0.1\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ^[21]; BC- FeCl_3 生物炭是由 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 溶液浸渍生物质处理后(铁与生物质质量比为 $0.56:1$), 经 105°C 烘干后移入坩埚中, 加盖置于马弗炉中 600°C 煅烧 2 h ^[22], 生物炭基本理化性质见表 1。

1.1.2 供试土壤

供试土壤采自绵竹市兴隆镇安仁村 4 组($31.423\text{ }01^\circ\text{N}$, $104.225\text{ }37^\circ\text{E}$, 海拔 629.6 m), 土壤类型为灰棕色冲积物发育的潴育水稻土。根据国际制法, 土壤质地为黏壤土(颗粒组成 $2\sim0.02\text{ mm}$ 53.6% 、 $0.02\sim0.002\text{ mm}$ 28.6% 、 $<0.002\text{ mm}$ 17.8%)。基本理化性质见表 2, 从中可以看出, 试验区土壤镉含量远超过了国家土壤环境质量标准(GB 15618-1995), 超过三级标准值($1.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{pH}<6.5$)3 倍。

1.2 试验设计与处理

原状土制备: 以供试土壤为原状污染土壤(未添加外源镉), 采集的供试土壤经室内风干, 用玛瑙研钵研磨, 过 2 mm 孔径尼龙筛, 备用。外源镉污染土壤制备: 称取 5 kg 过 2 mm 孔径尼龙筛的风干土壤于盆钵中, 加入 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液 500 mL (用 $\text{CdCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 配制), 混合搅拌均匀, 使土壤中外源添加镉含量为 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 调节含水量为田间最大持水量的 65% , 室温下平衡 30 d 后风干, 土样制备同上。

静态恒温培养试验于 2015 年 6~9 月进行, 分别称取过 2 mm 孔径筛的两种镉浓度污染水稻土(未添加外源镉污染的原状土和添加外源镉 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的污染土壤) 100 g , 将 5 种供试炭材料(BC、BC- HNO_3 、BC- NaOH 、BC- KMnO_4 、BC- FeCl_3)以质量分数 2.5% 、 5% 、 10% 的比例与土壤均匀混合, 置于 250 mL 培养瓶中, 共设置 16 个处理, 按照 65% 的田间持水量添加去离子水到培养瓶中, 用保鲜膜封口, 并在保鲜膜中间留数个小孔。将培养瓶置于 $25^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温培养箱中培养, 培养过程中采用称重法补充蒸发了的水分, 使土壤水分维持在

表 1 生物炭基本理化性质¹⁾

Table 1 Basic physical and chemical properties of biochar

项目	单位	BC	BC-HNO ₃	BC-NaOH	BC-KMnO ₄	BC-FeCl ₃
pH	1:2.5	10.80	4.64	10.61	10.22	3.23
有机碳	g·kg ⁻¹	406.218	306.879	325.099	358.776	349.455
交换性钙(以 1/2Ca ²⁺ 计)	cmol·kg ⁻¹	99.863	3.809	53.612	36.602	31.250
交换性镁(以 1/2Mg ²⁺ 计)	cmol·kg ⁻¹	12.240	0.928	5.357	8.263	0.682
交换性钾(K ⁺)	cmol·kg ⁻¹	22.379	4.551	7.783	48.772	16.892
交换性钠(Na ⁺)	cmol·kg ⁻¹	14.191	8.454	20.531	12.077	11.473
全铜	mg·kg ⁻¹	12.601	8.805	12.717	23.382	25.705
全锌	mg·kg ⁻¹	44.975	32.410	54.141	52.374	76.093
全镉	mg·kg ⁻¹	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
全铅	mg·kg ⁻¹	18.471	13.628	17.035	20.341	21.893
全砷	mg·kg ⁻¹	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
灰分	%	20.45	26.12	28.74	36.31	32.04
孔径结构	BET 比表面积	m ² ·g ⁻¹	19.130	63.910	43.180	110.680
	总孔体积 V _t	cm ³ ·g ⁻¹	0.034	0.076	0.048	0.087
	平均孔径 $\overline{D}$	nm	7.195	4.772	4.436	3.135
表面含氧官能团	羧基	mmol·g ⁻¹	—	0.241	—	0.479
	内酯基	mmol·g ⁻¹	0.025	0.116	0.242	0.103
	酚羟基	mmol·g ⁻¹	0.135	0.286	0.028	0.032
	酸性官能团	mmol·g ⁻¹	0.135	0.528	0.028	0.032
	碱性官能团	mmol·g ⁻¹	1.151	0.068	1.343	1.421

1) “—”表示未检测出数据

表 2 土壤基本理化性质

Table 2 Properties of tested soil

pH (1:2.5)	有机质 /g·kg ⁻¹	全氮 /g·kg ⁻¹	碱解氮 /g·kg ⁻¹	有效磷 /mg·kg ⁻¹	速效钾 /mg·kg ⁻¹	有效态镉 /mg·kg ⁻¹	全量镉 /mg·kg ⁻¹	土壤质地 (国际制)
6.48	30.2 ± 2.3	1.8 ± 0.2	194 ± 15	33.6 ± 3.2	71.0 ± 5.3	1.55 ± 0.20	3.42 ± 0.52	黏壤土

田间持水量的 65% 左右,每处理重复 6 次,培养周期为 90 d. 在培养 30 d、90 d 后取土壤样品,自然风干后过筛备用.

1.3 样品测定

土壤理化性质测定参考文献[23]进行,土壤有机碳测定采用重铬酸钾外加热法^[23]测定,土壤中镉全量采用 HNO₃-HF-HClO₄ (2:2:1, 体积比) 硝化处理,土壤有效态镉含量采用 DTPA 溶液浸提(GB/T 23739-2009),土壤镉形态分组按 Tessier 连续提取方法^[24]测定. 可交换态(Exc-Cd)采用 1.0 mol·L⁻¹ MgCl₂ (pH = 7) 浸提,碳酸盐结合态(Carb-Cd)采用 1.0 mol·L⁻¹ NaOAc(用 HAc 调到 pH = 5) 浸提,铁锰氧化物结合态(FeMnO_x-Cd)采用 0.04 mol·L⁻¹ NH₂OH·HCl 加入 25% HOAc 浸提,有机物结合态(Org-Cd)采用 0.02 mol·L⁻¹ HNO₃ 加入 30% H₂O₂ 浸提,残渣态(Res-Cd)采用 HNO₃-HF-HClO₄ 硝化处理. 土壤镉全量和各形态含量采用 ICP-MS(型号:Agilent 7700X)测定,上机之前所有浸提液和消

化液均通过 0.25 μm 滤膜. 在分析测试过程中,随机插入国家标准样品(GBW07403 for soil; GBW07603 for plant)以保证试验结果精度,国家标准样品来源于中国标准物质中心(National Research Center for CRM, China).

1.4 数据处理方法

数据处理采用 Microsoft Excel 2007, 数据分析采用 SPSS 17.0 中 LSD 方法进行显著性检验(P ≤ 0.05).

2 结果与分析

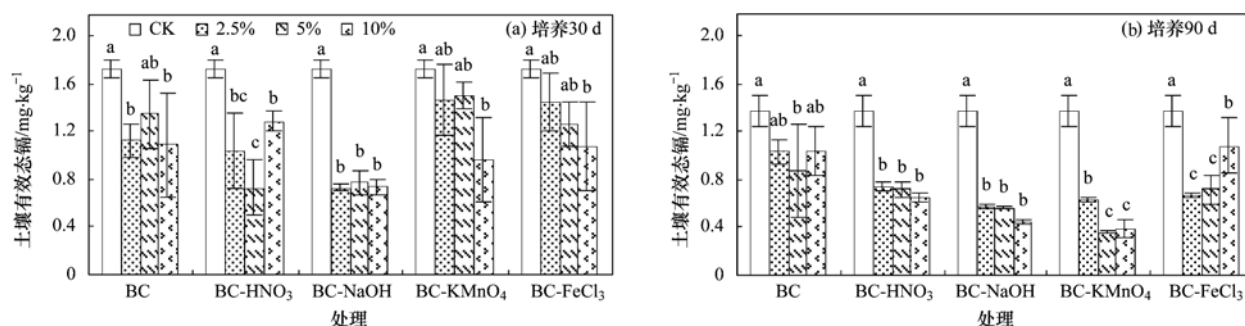
2.1 改性生物炭对土壤有效态镉含量的影响

2.1.1 对原状土壤有效态镉含量的影响

由图 1(a)可知,在原状土壤中添加 5 种不同的生物炭材料,短期培养 30 d,均能有效降低土壤中有效态镉含量. 其中添加 10% BC、5% BC-HNO₃、各比例的 BC-NaOH、10% BC-KMnO₄、10% BC-FeCl₃ 对有效态镉含量降低作用分别为 37.2%、

57.9%、58.8%、44.4%、37.5% 较佳。NaOH 改性的生物炭材料在短期内(30d)对土壤中有有效态镉含量的抑制作用较佳。由图 1 (b)可知,培养 90 d,各处理均能有效降低土壤中有有效态镉的含量,且比培养 30 d 抑制效果作用更显著,BC-NaOH、BC-HNO₃、BC-KMnO₄ 这 3 种改性生物炭材料对土壤有效态镉的钝化作用较佳,其中 10% BC-HNO₃ 和 10% BC-

NaOH 处理对原状土壤中有有效态镉含量降低了 52.6% 和 67.1%,5% 和 10% BC-KMnO₄ 处理分别降低了 73.6% 和 71.9%。综上,BC-NaOH 材料在短期(30 d)或长期(90 d)培养中对原状土壤有效态镉钝化效果较好,BC-KMnO₄ 材料在长期(90 d)培养中对原状土壤有效态镉的钝化作用与其他 4 种炭材料相比更佳。



每个处理重复 3 次,不同字母表示各处理间在 LSD 多重比较($P \leq 0.05$)达显著性差异,下同

图 1 不同处理对原状土壤有效态镉含量影响

Fig. 1 Effect of different treatments on available Cd content of original soil

2.1.2 对外源污染土壤有效态镉含量的影响

外源污染土壤是在原状土壤中添加 10 mg·kg⁻¹ 外源镉制备的高浓度污染土。由图 2 (a)可知,在外源污染土壤中添加不同比例的 5 种炭材料,短期培养 30 d,BC-HNO₃ 材料对土壤中有有效态镉有 12% ~ 26% 的活化作用,可能是由于外源添加高浓度镉使土壤中活化态 Cd²⁺ 较多,BC-HNO₃ 材料呈酸性(表 1),可促进土壤中 Cd²⁺ 的活化。BC-FeCl₃ 材料中添加 10% 比例的处理显著降低了土壤中有有效态镉含量,而添加 2.5%、5% 处理分别活化了 0.375 mg·kg⁻¹、0.832 mg·kg⁻¹ 的土壤有效态镉含量。BC 材料中添加 2.5% 的处理对土壤中有有效态镉含量降低效果不显著,而 5% 和 10% 比例处理分别降低了 0.262 mg·kg⁻¹ 和 0.814 mg·kg⁻¹ 的有效态镉含量。

各比例的 BC-NaOH 和 BC-KMnO₄ 材料有效降低了土壤中有有效态镉含量,其中 2.5% BC-NaOH 处理和 10% BC-KMnO₄ 处理对外源污染土壤中有有效态镉的含量分别降低至 0.622 mg·kg⁻¹ 和 0.536 mg·kg⁻¹ 最佳。由图 2 (b)可知,随着培养时间的延长,当培养 90 d 时,BC 材料对外源污染土壤有效态镉无显著钝化作用,BC-HNO₃ 材料却活化了 3.8% ~ 24.5% 的有效态镉含量,其他 3 种炭材料对外源污染土壤的有效态镉钝化效果较显著。其中添加 BC-NaOH (2.5%、5% 和 10%) 降低了 13.1% ~ 27.8%,BC-KMnO₄ (2.5%、5% 和 10%) 降低了 5.2% ~ 33.5%、BC-FeCl₃ (2.5%、5% 和 10%) 降低了 22.5% ~ 32.5%,由此可见,长期培养(90 d),添加 10% 的 BC-KMnO₄ 对外源污染土壤有效态镉

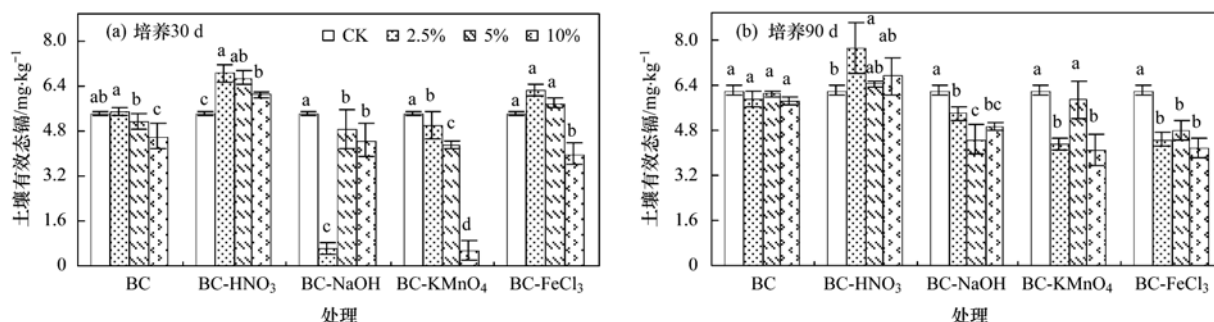


图 2 不同处理对外源污染土壤有效态镉含量影响

Fig. 2 Effect of different treatments on available Cd content of exogenous contaminated soil

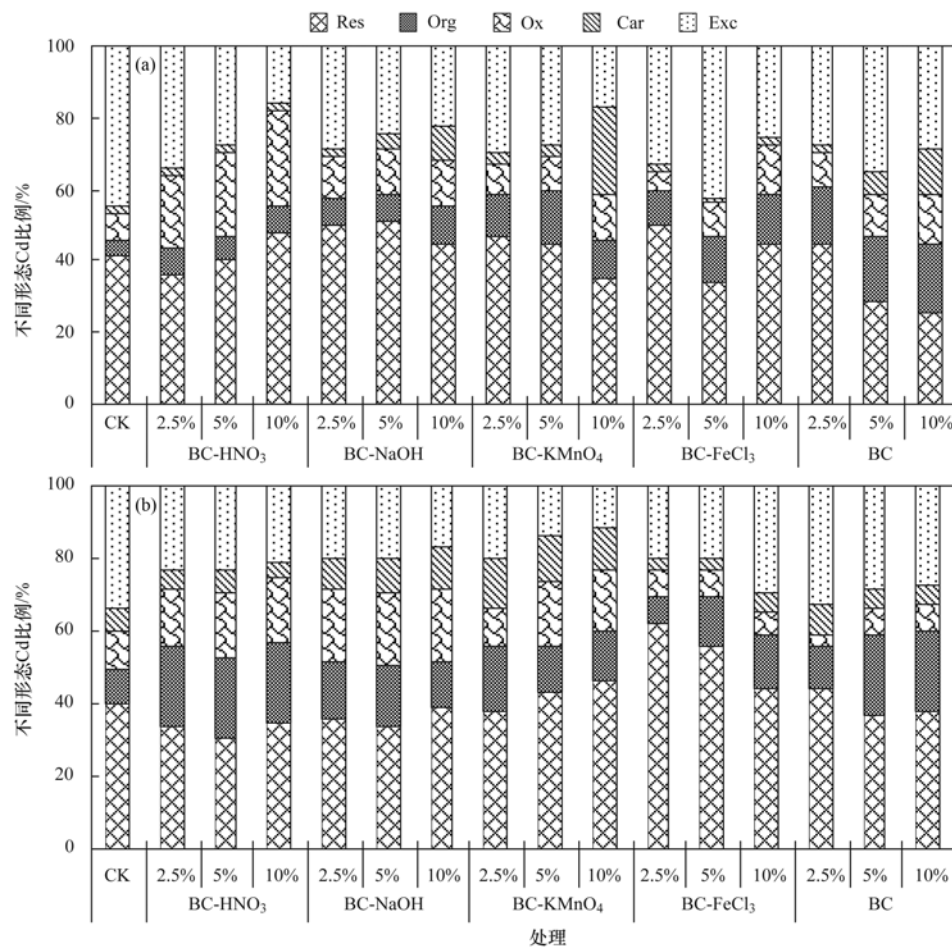
的钝化作用最佳.

2.2 改性生物炭对土壤镉形态的影响

2.2.1 对原状土壤镉形态的影响

图3为培养30/90 d后,5种生物炭材料不同添加量处理对原状土壤中各形态镉的影响.从图3(a)可知,培养30 d后,表现为添加各比例(2.5%、5%、10%)的5种炭材料与对照相比,显著降低了土壤中可交换态镉含量,降幅在5.2%~64.8%之间,其中以BC-KMnO₄和BC-NaOH材料降低的

交换态镉含量较佳,降低幅度与对照相比均大于30%;除添加5%和10% BC-FeCl₃材料降低了2.1%~3.5%碳酸盐结合态镉含量,其余各处理与对照相比,均提升了土壤碳酸盐结合态镉(10% BC-KMnO₄最佳)、铁锰氧化物结合态(10%的BC-HNO₃最佳)、有机物结合态镉含量(10%的BC最佳).添加各比例BC-NaOH与其他材料相比对土壤中残渣态镉含量增长较高,在10.5%~31.9%之间.



Res 表示残渣态镉,Org 表示有机结合态镉,Ox 表示铁锰氧化物结合态镉,Car 表示碳酸盐结合态镉,Exc 表示可交换态镉,下同

图3 不同处理原状土壤中各形态镉含量百分比

Fig. 3 Ratio of each cadmium speciation to total content of cadmium in different original soil treatments after 30 and 90 days of cultivation

随着培养时间的延长,不同生物炭处理对原状土壤中各形态镉的影响(90 d 培养)见图3(b),添加各比例(2.5%、5%、10%)的5种炭材料与对照相比,降低了土壤中可交换态镉含量,降幅在3.5%~65.1%;以添加10% BC-KMnO₄降低可交换态镉含量最佳;添加各比例的BC-NaOH和BC-KMnO₄,与对照相比,对土壤碳酸盐结合态镉含量(2.5%的BC-KMnO₄最佳)、铁锰氧化物结合态镉含量(10%的BC-NaOH最佳)和有机物结合态的镉含量

(2.5%的BC-KMnO₄最佳)均有所增长;添加各比例的BC-FeCl₃,与对照相比,降低了19.2%~42.7%的碳酸盐结合态镉含量和19.1%~32%的铁锰氧化物结合态镉含量,却提升了15.1%~70.8%的残渣态镉含量;添加各比例的BC-HNO₃,与对照相比,提升了55.3%~69.1%土壤铁锰氧化物结合态镉含量和近1.11倍的有机物结合态镉含量;添加5%和10%的BC,与对照相比,提升了近1.13倍的土壤有机物结合态镉含量.

综上,原状土壤中,5 种生物炭不同比例添加于土壤中,培养 30 d/90 d 后均显著降低土壤中可交换态镉含量,其中以 BC-KMnO₄ 材料效果最佳。

2.2.2 对外源污染土镉形态的影响

图 4 为培养 30 d/90 d 后,5 种生物炭不同添加量处理对外源污染土壤中各形态镉的影响。由图 4 (a)可知,在外源污染土壤中培养 30 d 后,各比例(2.5%、5%、10%)的 BC、BC-FeCl₃、BC-NaOH 和 BC-KMnO₄ 处理与对照相比,降低了 7.9%~49.5% 的土壤可交换态镉含量,以添加 10% 的 BC-FeCl₃ 处理最佳,而添加各比例的 BC-HNO₃ 处理与对照相比,提升土壤可交换态镉含量高达 11.9%,存在一定的危害风险;添加各比例的 BC、BC-NaOH 和 BC-KMnO₄,与对照相比,提高了土壤碳酸盐结合态镉,以添加 10% 的 BC-KMnO₄ 提高 1 倍最佳,而添加各比例的 BC-HNO₃ 和 BC-FeCl₃,与对照相比,却降低了 3.6%~57.9% 的土壤碳酸盐结合态镉的含量,说明 BC-HNO₃ 和 BC-FeCl₃ 这 2 种生物炭材料

呈酸性,可能会增加土壤中 H⁺,导致碳酸根离子的释放,碳酸盐与镉的结合物易遭到破坏;添加各比例的 BC、BC-HNO₃、BC-NaOH 和 BC-KMnO₄,与对照相比,降低 2.1%~31.4% 的土壤铁锰氧化物结合态和 5.4%~55.5% 的土壤有机物结合态镉含量;5 种炭材料处理与对照相比,均提高了土壤残渣态的镉含量,其中添加各比例 BC-FeCl₃ 对土壤中残渣态镉含量增长较高,涨幅在 1.18~1.43 倍。

不同生物炭材料处理对外源污染土壤中各形态镉的影响(90 d 培养)见图 4 (b),各比例(2.5%、5%、10%)的 BC、BC-FeCl₃、BC-NaOH 和 BC-KMnO₄ 处理与对照相比,降低了土壤中可交换态镉含量,降幅在 4.7%~47.9% 之间,以添加 10% 的 BC-NaOH 降低作用最佳,而添加各比例的 BC-HNO₃ 在培养 90 d 后,依旧提升了 7.2%~20.2% 的土壤可交换态镉含量;添加各比例 BC、BC-NaOH 和 BC-KMnO₄,与对照相比,提高了 3.5%~56.4% 土壤碳酸盐结合态镉含量,这同样也说明了土壤碳酸

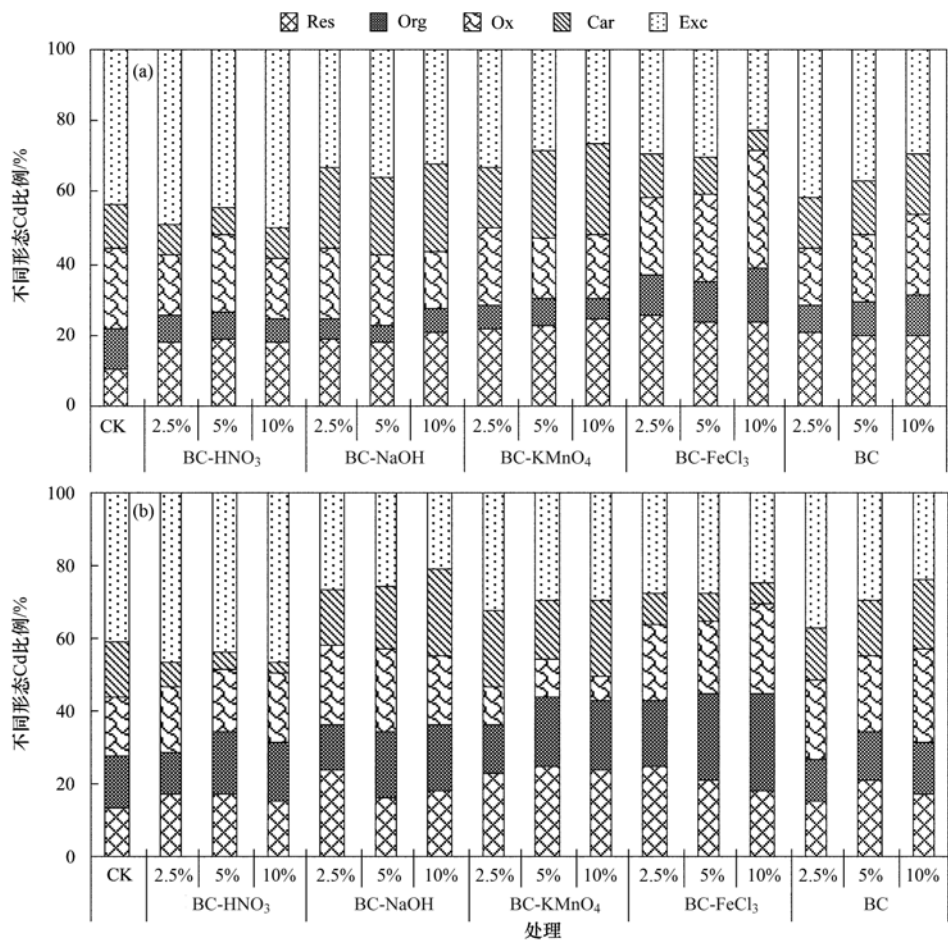


图 4 不同处理外源污染土壤中各形态镉含量百分比

Fig. 4 Ratio of each cadmium speciation to total content of cadmium in different exogenous contaminated soil treatments after 30 and 90 days of cultivation

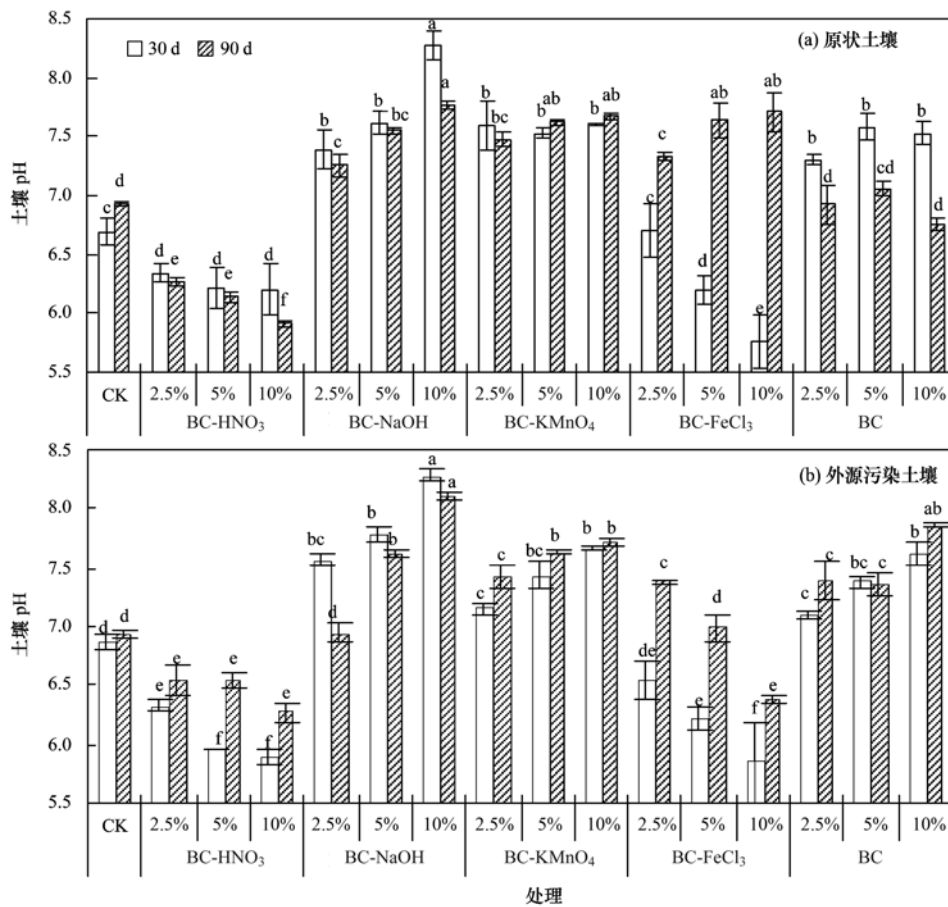
盐结合态镉易受 H^+/OH^- 的影响; 添加各比例的 BC、BC- $FeCl_3$ 对土壤铁锰氧化物结合态镉含量增加了 22.5% ~ 56.6%; 而各比例的 BC- $FeCl_3$ 对土壤有机物结合态镉含量增长了 0.34 ~ 1.05 倍较佳; 5 种炭材料与对照相比, 对土壤残渣态镉含量均有所增长, 以 BC- $KMnO_4$ 处理提高了 0.66 ~ 0.75 倍的土壤残渣态镉含量较佳。

综上, 在外源污染土壤中, 5 种生物炭不同比例添加于土壤中, 培养 30 d/90 d 后土壤中可交换态镉含量除 BC- HNO_3 材料呈增长趋势外, 其余 4 种生物炭材料均显著降低土壤中可交换态镉含量, 其中 30 d 培养以 BC- $FeCl_3$ 材料效果最佳, 90 d 培养以 BC-

NaOH 材料最佳。

2.3 对土壤 pH 的影响

图 5 为不同生物炭材料处理对土壤 pH 值的影响。从中可知, 添加生物炭及改性炭材料培养 30 d 和 90 d 后对土壤 pH 有一定的影响, 表现为添加各比例 (2.5%、5%、10%) 的 BC- $NaOH$ 、BC- $KMnO_4$ 的 2 种炭材料在培养 30 d/90 d 后, 与对照相比, 均显著提高了土壤 pH (7.2 ~ 8.2)。原状土壤中, 各比例的 BC 处理在培养 30 d 后, 显著提高了土壤 pH (7.0 ~ 7.5), 但培养 90 d 后, 对土壤 pH 的影响无显著性变化; 外源污染土壤中, 各比例的 BC 处理在培养 30 d/90 d 后, 与对照相比, 均显著提高了土壤 pH (7.1 ~ 7.8)。



不同字母表示各处理间在 LSD 多重比较 ($P \leq 0.05$) 达显著性差异, 下同

图 5 不同处理对土壤中 pH 的影响

Fig. 5 Influence of different treatments on soil pH after 30 days and 90 days of cultivation

原状土壤中, 添加各比例的 BC- HNO_3 处理在培养 30 d/90 d 后, 显著降低了土壤 pH (5.9 ~ 6.3), 各比例的 BC- $FeCl_3$ 处理在培养 30 d 后, 显著降低了土壤 pH (5.8 ~ 6.7), 但培养 90 d 后, 显著提高了土壤 pH (7.3 ~ 7.7); 外源土壤中, 添加各比例的 BC- HNO_3 和 BC- $FeCl_3$ 处理在培养 30 d 后, 降低了土壤 pH (5.8 ~ 6.5), 当培养 90 d 时, 添加 BC- HNO_3

和 BC- $FeCl_3$ 的土壤 pH 与培养 30 d 相比, 提升了 0.2 ~ 0.8, 2.5% 和 5% BC- $FeCl_3$ 处理在培养 90 d 后, 土壤 pH 值高于对照。综上, 添加原生物炭及改性生物炭材料于低/高镉污染土壤中, 各比例 (2.5%、5%、10%) 的 BC、BC- $NaOH$ 、BC- $KMnO_4$ 对土壤 pH 有一定的提升作用, 而 BC- HNO_3 对土壤 pH 有一定的降低作用。

2.4 对土壤有机碳的影响

图 6 为添加不同比例(2.5%、5%、10%)的 5 种生物炭于土培试验中对有机碳的影响。从中可知,各处理与对照相比,30 d/90 d 培养后均增加了土壤有机碳的含量,在原状土壤中尤以添加 10% BC-FeCl₃ 在培养 30 d 后,对土壤有机碳含

量增长 2.38 倍最高;10% 的 BC 在培养 90 d 后,对土壤有机碳的涨幅较其他处理明显,涨幅近 3 倍。在外源污染土壤中,添加 10% BC-KMnO₄、10% BC-HNO₃、10% BC-FeCl₃ 处理在 30 d/90 d 培养后对土壤有机碳含量比对照增长 2 倍多较高。

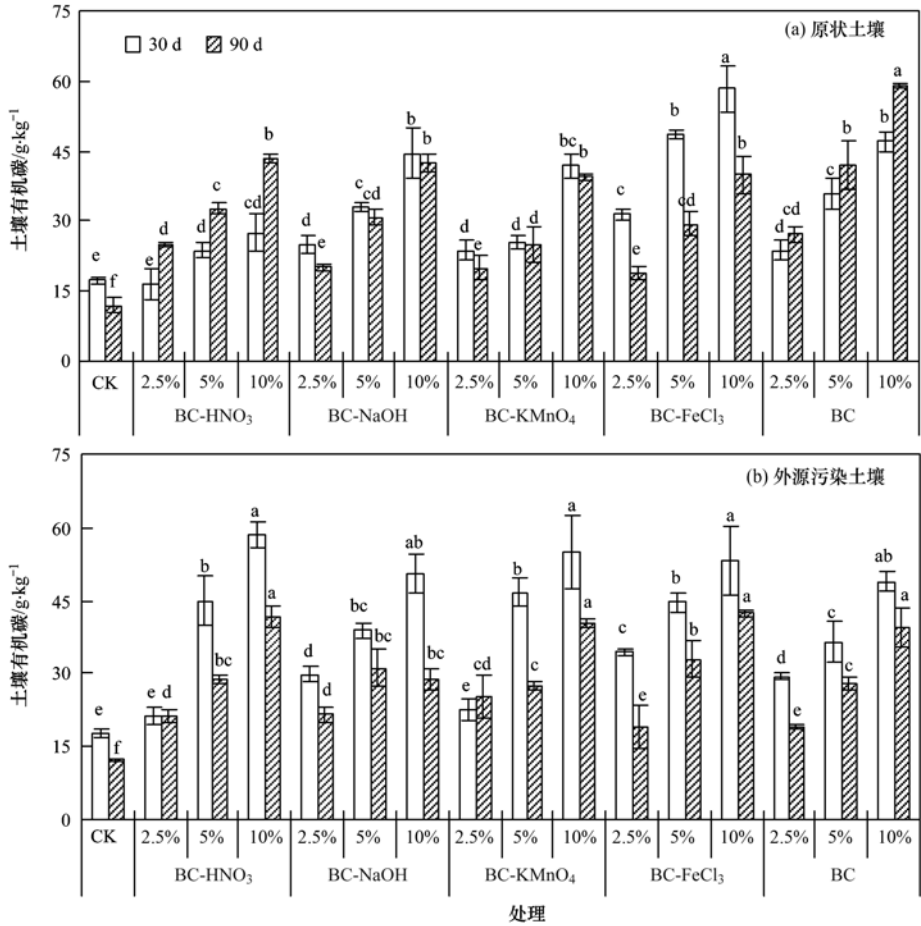


图 6 不同处理对土壤有机碳(SOC)的影响

Fig. 6 Influence of different treatments on SOC after 30 days and 90 days of cultivation

2.5 对土壤盐基离子的影响

图 7 为原生物炭及改性炭于土培试验中对土壤中交换性钙、镁、钾、钠离子含量的影响。

土壤中添加 BC-NaOH、BC-KMnO₄ 和 BC 对土壤交换性钙离子含量在培养 30 d/90 d 与对照相比,均有所增长,其中在原状污染土中以添加 BC-NaOH 较佳,增长达 1.83 倍,在外源高浓度镉污染土中以添加 BC-KMnO₄ 较佳,增长达 2.18 倍。培养 30 d 时,5 种炭材料处理对土壤交换性镁离子含量无显著性影响,但培养 90 d 后,各处理对土壤中交换性镁离子含量有显著的提升,说明随培养时间的延长,生物炭可增强土壤胶体对镁离子的吸附。添加 BC-NaOH,土壤培养 30 d/90 d 后都显著提升了交换性

钠离子的含量,其中以 10% BC-NaOH 作用最强,对土壤交换性钠离子含量增长达 2.7 倍多,而其他炭材料不及 BC-NaOH 材料,主要由于 NaOH 改性处理原生物炭,增加了其钠离子含量,从而在土培试验中增加了土壤交换性钠离子的含量。添加 BC-NaOH、BC-KMnO₄ 和 BC 在培养 30 d 后,与对照相比,都显著提高了土壤交换性钾离子含量,随着培养时间的延长(培养 90 d),添加 BC-KMnO₄ 较对照及其他炭材料表现出显著的增长趋势,以 10% BC-KMnO₄ 处理较对照提高作用最强,达 4.8 倍,说明 KMnO₄ 改性处理原生物炭,增加了其钾离子含量,在土培试验中,随着时间的延长,BC-KMnO₄ 炭材料释放出钾离子,增加了土壤交换性钾离子的含量。

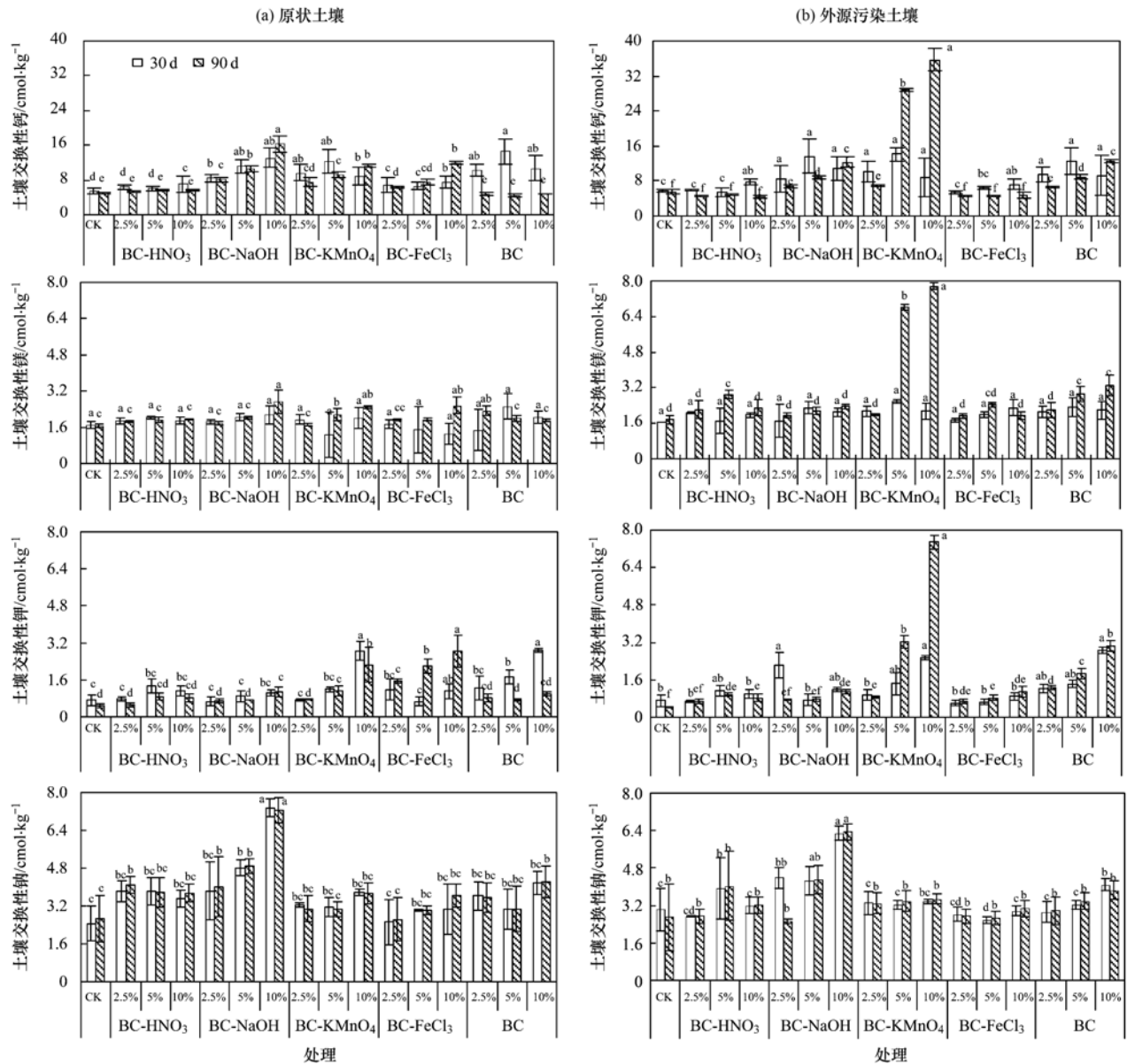


图7 不同处理对土壤中交换性盐基离子的影响

Fig. 7 Influence of different treatments on soil exchangeable Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} after 30 days and 90 days of cultivation

2.6 土壤有效态镉与各因素的相关性分析及逐步回归分析

将土壤有效态镉含量与土壤 pH、有机碳和土壤交换性盐基离子进行相关性分析,由表 3 可知,原状土壤中,有效态镉含量与 pH、土壤交换性钠离子含量呈显著负相关,相关系数分别为 -0.651 、 -0.305 ,将各指标进行逐步回归分析,其线性回归方程为: $Y = 4.463 - 0.494 X_1 (\text{pH})$, $R^2 = 0.443$; 外源污染土壤中,有效态镉含量与 pH、土壤交换性镁、钾、钠离子含量、有机碳呈显著负相关,相关系数分别为 -0.414 、 -0.452 、 -0.285 、 -0.203 、 -0.321 ,其线性回归方程为: $Y = 13.184 - 0.925 X_1$

(pH) $- 0.018 X_2 (\text{SOC}) - 0.277 X_3 (\text{Mg})$, $R^2 = 0.358$. 说明在原状土壤中,提高土壤 pH 和土壤交换性钠离子含量可以有效降低有效态镉的含量; 在外源污染土壤中(高浓度镉污染),不仅 pH、土壤交换性钠离子含量是影响土壤有效态镉含量的因素,土壤交换性镁、钾离子含量和有机碳也是影响土壤有效态镉含量的重要因素.

3 讨论

对生物炭进行改性,将导致其表面性质的变化,包括表面积,表面电荷,官能团,和孔体积及分布. 据报道,利用 NaOH 、 H_2O_2 、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 等改性生

物炭,能够提高生物炭的比表面积,增加生物炭表面的官能团(如羧基),提高生物炭对污染物的固定能力^[25]. Regmi 等^[26]用 KOH 改性生物炭后,比表面积达 $5.01\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,是未改性生物炭的 2.4 倍,改性后的生物炭对 Cd^{2+} 的吸附能力($34\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)高于原生物炭($31\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$); Song 等^[13]将生物质与 KMnO_4 溶液混合处理并置于反应釜煅烧制成 MnO_x -生物炭

炭复合材料(MBC),与原始炭相比,孔径增加(BC: 23.7 nm ; MBC: 92.2 nm),对 Cu^{2+} 的最大吸附量显著提高(BC: $19.6\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; MBC: $160.3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$); Mohan 等^[27]通过制备铁氧化物与生物炭的复合材料,也发现生物炭炭孔容增大($0.01\sim0.69\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$),对水中 Cd^{2+} 的饱和吸附量($7.4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)大于未经改性的生物炭($0.37\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

表 3 土壤有效态镉与土壤理化性质间的相关性分析
Table 3 Correlation analysis of soil available Cd and soil chemical properties

		pH	土壤交换性钙	土壤交换性镁	土壤交换性钾	土壤交换性钠	有机碳
原状土	pH						
	土壤交换性钙	0.668 **					
	土壤交换性镁	0.566 **	0.485 **				
	土壤交换性钾	0.370 **	0.331 **	0.256 *			
	土壤交换性钠	0.531 **	0.397 **	0.255 *	0.004		
	有机碳	-0.339 **	0.205 *	-0.041	0.339 **	0.069	
	有效态镉	-0.651 **	-0.104	-0.328 **	0.005	-0.305 **	0.157
外源污染土	pH						
	土壤交换性钙	0.464 **					
	土壤交换性镁	0.206 *	0.129				
	土壤交换性钾	0.376 **	0.795 **	0.172			
	土壤交换性钠	0.508 **	0.181	-0.006	0.121		
	有机碳	-0.147	0.067	0.502 **	0.101	0.184	
	有效态镉	-0.414 **	-0.161	-0.452 **	-0.285 **	-0.203 *	-0.321 **

1) **表示相关在 ≤ 0.01 水平极显著; *表示相关性是在 ≤ 0.05 的水平显著

本研究改性处理后生物炭形貌结构发生变化,其微观形貌结构如图 8 所示. 改性生物炭的平均孔径在 $3\sim11\text{ nm}$,属于介孔孔径, FeCl_3 处理扩大了 1.52 倍原炭的平均孔径, KMnO_4 、 HNO_3 、 NaOH 处理扩大了原炭的比表面积、总孔体积,其中 BC- KMnO_4 的比表面积($110.68\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和总孔体积($0.087\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)最大,分别是 BC 的 6 倍和 2.56 倍. 5 种炭中 BC- KMnO_4 含氧官能团总量较多,阳离子交换能力较强,金属-配体络合作用也较强,BC- FeCl_3 和 BC- HNO_3 酸性官能团数量较多,羧基和酚羟基显著增加(表 1).

一般认为,添加生物炭材料是降低土壤重金属镉有效性的有效途径之一^[28]. 有研究表明,生物炭

本身具有高度芳香化的结构,含有大量酚羟基、羧基和羰基,这些基本性质使生物炭具备了良好的吸附特性及稳定性,生物炭对重金属的吸附机制主要有静电吸附作用、离子交换作用、表面矿物组分的吸附作用、阳离子- π 作用、表面官能团的作用和沉淀作用,因此可强烈吸附土壤中的重金属并影响其迁移性,可有效降低土壤镉的生物有效性^[29]. 将生物炭及 4 种方法改性处理后的生物炭添加于原状/外源镉污染土壤中进行试验,培养结束后主要表现为:在原状土壤中,均能有效降低土壤有效态镉的含量,其中 BC- NaOH 和 BC- KMnO_4 材料对原状土中有效态镉的钝化作用超过 50%; 在外源污染土壤中,BC 材料对土壤有效态镉无显著钝化作用,改性处理

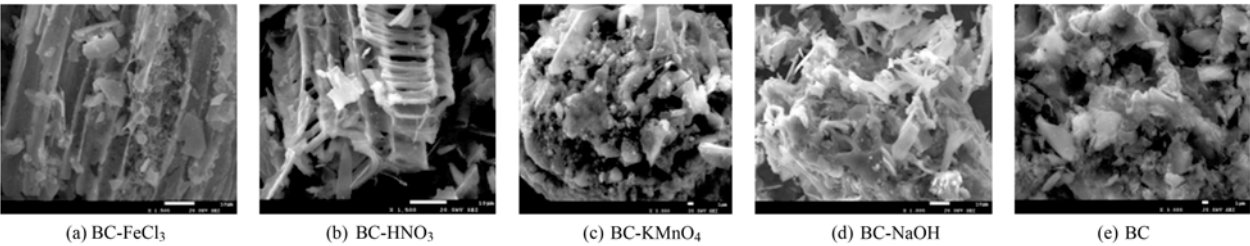


图 8 生物炭材料的电镜扫描
Fig. 8 SEM analysis of BCs

后的生物炭 BC-NaOH、BC-KMnO₄、BC-FeCl₃ 均可有效降低土壤有效态镉含量,以添加 10% 的 BC-KMnO₄ 降低作用超 30% 最佳,但 BC-HNO₃ 在外源污染土壤中,活化了 3.8% ~ 24.5% 的有效态镉,这可能是由于外源添加高浓度镉使土壤中活化态 Cd²⁺ 较多,而 BC-HNO₃ 材料呈酸性(表 1),促进了土壤中 Cd²⁺ 的活化。综上,BC-KMnO₄ 材料在原状/外源镉污染土壤原位钝化作用较优。可能由于 BC-KMnO₄ 的比表面积和总孔体积在 5 种材料中最大,进入土壤中,能够有效吸附、固持 Cd²⁺,且 MnO_x 负载于生物炭中,与土壤中 Cd²⁺ 可形成络合物,或通过阳离子或阳离子 π 键离子交换作用增强对 Cd²⁺ 的吸附能力^[13];同时该材料对土壤理化性质的影响较其他 4 种材料稳定,可能适宜于抑制有效态镉的释放。

施入生物炭及其改性炭材料后,会通过直接的吸附或络合螯合作用或者通过改变土壤的特性(如 pH 值等)间接影响重金属在土壤中的化学形态,进而对重金属在土壤中的迁移性和生物可利用性产生影响^[30,31]。一般来说,生物炭的施用会降低重金属可交换态的含量,从而降低重金属在土壤中的迁移性和生物可利用性^[6]。高译丹等^[33]研究表明,在土壤中添加生物炭材料,可以有效地降低土壤可交换态镉的比例,增加了碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态镉的比例,从而降低了土壤重金属的生物有效性。本研究表明,添加原生物炭及改性生物炭材料,均降低了原状土壤中可交换态镉含量,以 BC-KMnO₄ 材料效果最佳。在外源土壤中,BC-HNO₃ 材料增加了 7.2% ~ 20.2% 的土壤可交换态镉含量,可能由于 BC-HNO₃ 材料呈酸性,会增加土壤中 H⁺,导致土壤中 CO₃²⁻ 的释放,碳酸盐与镉形成的络合物易遭到破坏,同时土壤在 H⁺ 富集状态下易释放出 Fe²⁺/Fe³⁺、Mn²⁺ 等,铁锰氧化物与镉形成的络合物或沉淀也易崩解,释放出活性态镉;其余 4 种生物炭材料均降低了土壤中可交换态镉含量。各处理对土壤中各形态镉含量变化趋势主要表现为降低了土壤中可交换态镉含量,而碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机氧化物结合态和残渣态镉含量呈上升趋于稳定,说明添加生物炭处理土壤后,污染土壤中的活性态镉逐渐向活性较低的化学形态转化,且随着活性形态含量比例趋于稳定,活性较低的化学形态又向活性更低的化学形态缓慢转化^[28,33]。

施入生物炭及其改性炭材料后,会影响土壤理

化特性(如 pH 值变化等),间接影响重金属在土壤中的活性。有研究表明土壤 pH 值及有机质含量都与有效态铅和有效态镉含量存在负相关关系,提高土壤 pH、施入有机钝化剂是抑制土壤重金属活性的有效途径^[34,35]。Houben^[6] 认为生物炭施用导致 pH 值的增加进而形成重金属沉淀是其机制之一。Cui 等^[29] 认为生物炭能够提高土壤的 pH,增加土壤有机质含量,能够显著影响土壤中重金属的形态和迁移行为,提高重金属离子的稳定性,使土壤中的重金属离子从可交换态向更稳定的状态转化,起到钝化重金属离子的作用。本研究表明,土壤 pH、有机碳含量与土壤有效态镉含量存在负相关关系,提高土壤 pH、有机碳含量,可降低土壤有效态镉含量,与以上研究结果一致。与此同时,本研究还探讨了盐基离子与土壤有效态镉含量的关系,通过相关性分析,土壤交换性钾、钠、镁含量与土壤有效态镉含量存在显著负相关关系,说明盐基离子浓度增大也能一定程度降低土壤有效态镉含量。

综上,在镉污染土壤钝化效应中,BC-KMnO₄ 改性生物炭较佳,可作为原位钝化修复剂;BC-HNO₃ 改性生物炭在高浓度镉污染土壤中使用,可能存在提高土壤镉生物有效态含量及比例的风险。

4 结 论

(1) 在原状镉污染土壤中,改性生物炭(BC-HNO₃、BC-FeCl₃、BC-KMnO₄、BC-NaOH) 均能降低有效态镉含量,尤以 BC-KMnO₄、BC-NaOH 较好,钝化作用超过 50%;改性生物炭材料均降低了可交换态镉含量,添加 10% 的 BC-KMnO₄ 降低可交换态镉含量达 65.1% 最佳。

(2) 外源高浓度镉污染土壤中,改性生物炭(BC-FeCl₃、BC-KMnO₄、BC-NaOH) 均降低了土壤有效态/可交换态镉含量,以添加 10% 的 BC-KMnO₄ 对有效态镉的钝化作用超 30% 和添加 10% 的 BC-NaOH 降低可交换态镉含量达 47.9% 为佳;而 BC-HNO₃ 改性生物炭增加了 3.8% ~ 24.5% 土壤有效态镉含量和 7.2% ~ 20.2% 土壤可交换态镉含量,具有促进镉生物有效性的风险。

参考文献:

- [1] Zhang X K, Li Q, Liang W J, *et al.* Soil nematode response to biochar addition in a chinese wheat field[J]. *Pedosphere*, 2013, **23**(1): 98-103.
- [2] Cantrell K B, Hunt P G, Uchimiya M, *et al.* Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2012, **107**: 419-428.

- [3] Jiang T Y, Jiang J, Xu R K, *et al.* Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar [J]. *Chemosphere*, 2012, **89**(3) : 249-256.
- [4] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L, *et al.* A review of biochars'potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(12) : 3269-3282.
- [5] Xu R K, Zhao A Z. Effect of biochars on adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by three variable charge soils from southern China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(12) : 8491-8501.
- [6] Houben D. Heavy metal mobility in contaminated soils as affected by plants, amendments and biochar: implications for phytostabilization [D]. Belgium: Universite Catholique de Louvain, 2013.
- [7] Ahmad M, Lee S S, Lim J E, *et al.* Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions [J]. *Chemosphere*, 2014, **95** : 433-441.
- [8] Xing Y, Liu J J, Mcgrouther K, *et al.* Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(2) : 974-984.
- [9] Paria S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water [J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2008, **138**(1) : 24-58.
- [10] Vithanage M, Rajapaksha A U, Ahmad M, *et al.* Mechanisms of antimony adsorption onto soybean stover-derived biochar in aqueous solutions [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, **151** : 443-449.
- [11] Ok Y S, Chang S X, Gao B, *et al.* SMART biochar technology- A shifting paradigm towards advanced materials and healthcare research [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2015, **4** : 206-209.
- [12] Qian K Z, Kumar A, Zhang H L, *et al.* Recent advances in utilization of biochar [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **42** : 1055-1064.
- [13] Song Z G, Fei L, Yu Z H, *et al.* Synthesis and characterization of a novel MnO_x-loaded biochar and its adsorption properties for Cu²⁺ in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **242** : 36-42.
- [14] Zhang X, Zhang S H, Yang H P, *et al.* Influence of NH₃/CO₂ modification on the characteristic of biochar and the CO₂ capture [J]. *BioEnergy Research*, 2013, **6**(4) : 1147-1153.
- [15] Yakout S M, Daifullah A E H M, El-Reefy S A. Pore structure characterization of chemically modified biochar derived from rice straw [J]. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2015, **14**(2) : 473-480.
- [16] Zhang M, Gao B, Varnosfaderani S, *et al.* Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **130** : 457-462.
- [17] Rajapaksha A U, Chen S S, Tsang D C W, *et al.* Engineered/ designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification [J]. *Chemosphere*, 2016, **148** : 276-291.
- [18] 吕宏虹, 宫艳艳, 唐景春, 等. 生物炭及其复合材料的制备与应用研究进展 [J]. *农业环境科学学报*, 2015, **34**(8) : 1429-1440.
- [19] Lv H H, Gong Y Y, Tang J C, *et al.* Advances in preparation and applications of biochar and its composites [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, **34**(8) : 1429-1440.
- [20] Liu P, Liu W J, Jiang H, *et al.* Modification of biochar derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **121** : 235-240.
- [21] Li Y C, Shao J G, Wang X H, *et al.* Characterization of modified biochars derived from bamboo pyrolysis and their utilization for target component (furfural) adsorption [J]. *Energy Fuels*, 2014, **28**(8) : 5119-5127.
- [22] 于志红, 谢丽坤, 刘爽, 等. 生物炭-锰氧化物复合材料对红壤吸附铜特性的影响 [J]. *生态环境学报*, 2014, **23**(5) : 897-903.
- [23] Yu Z H, Xie L K, Liu S, *et al.* Effects of biochar-manganese oxides composite on adsorption characteristics of Cu in red soil [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, **23**(5) : 897-903.
- [24] 蒋旭涛, 迟杰. 铁改性生物炭对磷的吸附及磷形态的变化特征 [J]. *农业环境科学学报*, 2014, **33**(9) : 1817-1822.
- [25] Jiang X T, Chi J. Phosphorus adsorption by and forms in Fe-modified biochar [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, **33**(9) : 1817-1822.
- [26] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [27] Nu R K. Soil agricultural chemical analysis method [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [28] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7) : 844-851.
- [29] Uchimiya M, Bannon D I, Wartelle L H. Retention of heavy metals by carboxyl functional groups of biochars in small arms range soil [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, **60**(7) : 1798-1809.
- [30] Regmi P, Garcia Moscoso J L, Kumar S, *et al.* Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, **109** : 61-69.
- [31] Mohan D, Kumar H, Sarswat A, *et al.* Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **236** : 513-528.
- [32] 徐楠楠. 生物炭对 Cd 污染土壤钝化修复效应研究 [D]. 吉林: 吉林大学, 2014. 32-36.
- [33] Xu N N. The effects of biochar on immobilization remediation of soil contaminated by cadmium [D]. Jilin: Jilin University, 2014. 32-36.
- [34] Cui L Q, Pan G X, Li L Q, *et al.* The reduction of wheat Cd uptake in contaminated soil via biochar amendment: a two-year field experiment [J]. *BioResources*, 2012, **7**(4) : 5666-5676.
- [35] Namgay A T, Singh B, Singh B P. Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to maize (*Zea mays* L.) [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, **48**(7) : 638-647.

- [31] Zhang X K, Wang H L, He L Z, *et al.* Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(12): 8472-8483.
- [32] 曹莹, 邸佳美, 沈丹, 等. 生物炭对土壤外源镉形态以及花生籽粒富集镉的影响[J]. *生态环境学报*, 2015, **24**(4): 688-693.
- Cao Y, Di J M, Shen D, *et al.* Effects of biochar on soil cadmium forms and cadmium accumulation in peanut kernels [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, **24**(4): 688-693.
- [33] 高译丹, 梁成华, 裴忠健, 等. 施用生物炭和石灰对土壤镉形态转化的影响[J]. *水土保持学报*, 2014, **28**(2): 258-261.
- Gao Y D, Liang C H, Pei Z J, *et al.* Effects of biochar and lime on the fraction transform of cadmium in contaminated soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, **28**(2): 258-261.
- [34] 吴曼, 徐明岗, 徐绍辉, 等. 有机质对红壤和黑土中外源铅镉稳定化过程的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2011, **30**(3): 461-467.
- Wu M, Xu M G, Xu S H, *et al.* Effects of organic matter on the stabilization process of added cadmium and lead in red soil and black soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, **30**(3): 461-467.
- [35] 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(9): 3716-3721.
- Guo W J, Liang X F, Lin D S, *et al.* Adsorption of Cd^{2+} on biochar from aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(9): 3716-3721.

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation of Haze Pollution over China from 1960 to 2013	FU Chuan-bo, TANG Jia-xiang, DAN Li, <i>et al.</i> (3237)
Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi	WANG Lu, WEN Tian-xue, MIAO Hong-yan, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions During a Typical Haze Pollution in the Autumn in Shijiazhuang	LIU Jing-yun, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3258)
Variation of Size Distribution and the Influencing Factors of Aerosol in Northern Suburbs of Nanjing	WU Dan, CAO Shuang, TANG Li-li, <i>et al.</i> (3268)
Characteristics of Black Carbon Aerosol and Influencing Factors in Northern Suburbs of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (3280)
Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai	LI Shu, GAO Wei, WANG Shu-xiao, <i>et al.</i> (3290)
Total Gaseous Mercury and Mercury Emission from Natural Surface at One Typical Agricultural Region in Three Gorges Reservoir	WANG Yong-min, ZHAO Zheng, SUN Tao, <i>et al.</i> (3300)
Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station	WU Fang-kun, SUN Jie, YU Ye, <i>et al.</i> (3308)
Characterization of Particle Size Distributions of the No-organized Lead Emission for a Lead and Zinc Smelter	LIU Da-jun, WANG Jia-quan (3315)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Ions in Precipitation at the East Qilian Mountains	JIA Wen-xiong, LI Zong-xing (3322)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Vanadium in Sediments of the Three Gorges Reservoir (Chongqing-Yichang Section)	GUO Wei, YIN Shu-hua, XU Jian-xin, <i>et al.</i> (3333)
Distributions of Arsenic Species in Different Eutrophic Waters of Lake Taihu and Their Relations to Environmental Factors	CHE Fei-fei, WANG Da-peng, ZHEN Zhuo, <i>et al.</i> (3340)
Spatial, Temporal Distribution Characteristics and Potential Risk of PPCPs in Surface Sediments from Taihu Lake	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3348)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3356)
Comparison on the Hydrogeochemical Characteristics of Typical Karst Groundwater System in Southwest China, a Case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing	ZHAN Zhao-jun, CHEN Feng, YANG Ping-heng, <i>et al.</i> (3365)
Fractions and Release Risk of Phosphorus in Surface Sediments of Three Headwater Streams with Different Styles of Water Supply	LI Ru-zhong, QIN Ru-bin, HUANG Qing-fei, <i>et al.</i> (3375)
Vertical Variation of Phosphorus Forms in Lake Dianchi and Contribution to Release	LI Le, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (3384)
Analysis of Distribution Characteristics and Source of Dissolved Organic Matter from Zhoucun Reservoir in Summer Based on Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC	HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (3394)
Absorption and Reflection Characteristics of Black Water Blooms in the Eutrophic Water	ZHANG Si-min, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3402)
Assessment of Ecosystem Health of Baogang Tailings Groundwater Based on Microbiome Index of Biotic Integrity (M-IBI)	AN Xin-li, CHEN Ting-ting, ZHAO Han, <i>et al.</i> (3413)
Relationship Between Landscape Pattern and Spatial Variation of Heavy Metals in Aquatic Sediments in Headwaters Area of Yuqiao Reservoir	WANG Zu-wei, WANG Yi-wei, HOU Ying-ying, <i>et al.</i> (3423)
Effect of Constructed Wetland Configuration on the Removal of Nitrogen Pollutants and Antibiotics in Aquaculture Wastewater	LIU Jia, YI Nai-kang, XIONG Yong-jiao, <i>et al.</i> (3430)
Effects of a Symbiotic Bacterium on the Accumulation and Transformation of Arsenate by <i>Chlorella salina</i>	XU Ping-ping, LIU Cong, WANG Ya, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Nitrate in Water on the Growth of <i>Iris pseudacorus</i> L. and Its Adsorption Capacity of Nitrogen in a Simulated Experiment	WANG Bing, WEN Fen-xiang, XIAO Bo (3447)
Adsorption Behavior of <i>p</i> -hydroxy Biphenyl onto Sediment of the Yellow River in Lanzhou	ZHOU Qi, JIANG Yu-feng, SUN Hang, <i>et al.</i> (3453)
Enhanced Pollutants Removal in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Multistage A/O Process	YIN Zi-hua, SHENG Xiao-lin, LIU Rui, <i>et al.</i> (3460)
Performance of Nanofiltration for Improving the Drinking Water Quality in a Water Supply Plant with Micropolluted Water Resource	WU Yu-chao, CHEN Li-jun, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3466)
Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe ⁰ -PRB Systems	LU Xin, LI Miao, TANG Cui-mei, <i>et al.</i> (3473)
Adsorption Cd ²⁺ from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles	JIANG Shun-cheng, QIN Rui, LI Man-lin, <i>et al.</i> (3480)
Analysis and Characterization of Multi-modified Anodes via Nitric Acid and PPY/AQDS in Microbial Fuel Cells	SHEN Wei-hang, ZHU Neng-wu, YIN Fu-hua, <i>et al.</i> (3488)
Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrihydrite	CUI Meng-meng, WANG Dian-sheng, HUANG Tian-yan, <i>et al.</i> (3498)
Performance of Bio-zeolite Constructed Wetland in Dispersed Swine Wastewater Treatment	MOU Rui, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3508)
Polyhydroxyalkanoate (PHA) Synthesis by Glycerol-based Mixed Culture and Its Relation with Oxygen Uptake Rate (OUR)	LIU Dong, ZHANG Xiao-ting, ZHANG Dai-jun, <i>et al.</i> (3518)
Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin	HU Qian, YANG Hai, SHI Ni, <i>et al.</i> (3524)
Impacts of Industrial Zone in Arid Area in Ningxia Province on the Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (3532)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Soils of a Large Steel enterprise in the North of China	DONG Jie, HUANG Ying, LI Yong-xia, <i>et al.</i> (3540)
Vertical Distribution of Heavy Metals and Its Response to Organic Carbon in Red Soil Profile	JIA Guang-mei, MA Ling-ling, XU Dian-dou, <i>et al.</i> (3547)
Provoking Effects of Exogenous Zn on Cadmium Accumulation in Rice	GU Jiao-feng, YANG Wen-tao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3554)
Effect of Modified Biochars on Soil Cadmium Stabilization in Paddy Soil Suffered from Original or Exogenous Contamination	YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3562)
Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil	ZHOU Pu-xiong, YAN Xie, YU Zhen, <i>et al.</i> (3575)
Effect of Long-term Oil Contamination on the Microbial Molecular Ecological Networks in Saline-alkali soils	ZHAO Hui-hui, XIAO Xian, PEI Meng, <i>et al.</i> (3582)
Effect of Nitrogen Deposition on Soil Microbial Community Structure Determined with the PLFA Method Under the Masson Pine Forest from Mt. Jinyun, Chongqing	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui (3590)
Fungal Community Structure of Different Degeneration <i>Deyeuxia angustifolia</i> Wetlands in Sanjiang Plain	SUI Xin, ZHANG Rong-tao, XU Nan, <i>et al.</i> (3598)
Short-term Effects of Nitrogen and Sulfate Addition on CH ₄ and CO ₂ Emissions in the Tidal Marsh of Min River Estuary	HU Min-jie, REN Peng, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (3606)
Variation of Soil CO ₂ Flux and Environmental Factors Across Erosion-Deposition Sites Under Simulation Experiment	DU Lan-lan, WANG Zhi-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (3616)
Interannual Variations of Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in an Orchard in Jinxi Region of Taiyuan City	YAN Jun-xia, HAO Zhong, JING Xue-kai, <i>et al.</i> (3625)
Influence of Biochar on Greenhouse Gases Emissions and Physico-chemical Properties of Loess Soil	WANG Yue-ling, GENG Zeng-chao, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3634)
Effects of Elevated Ozone and Nitrogen Deposition on Photosynthetic Characteristics and biomass of <i>Populus cathayana</i>	XIN Yue, SHANG Bo, CHEN Xing-ling, <i>et al.</i> (3642)
Effects of Canopy Temperature on Carbon Dioxide Exchange of Winter Wheat in Taiyuan Basin	LI Hong-jian, YANG Yan, YAN Jun-xia (3650)
Composition and Evolution Characteristics of Dissolved Organic Matter During Composting Process	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3660)
Effects of Acidic and Basic Modification on Activated Carbon for Adsorption of Toluene	LIU Han-bing, YANG Bing, XUE Nan-dong (3670)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年9月15日 第37卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 9 Sep. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行