

E方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

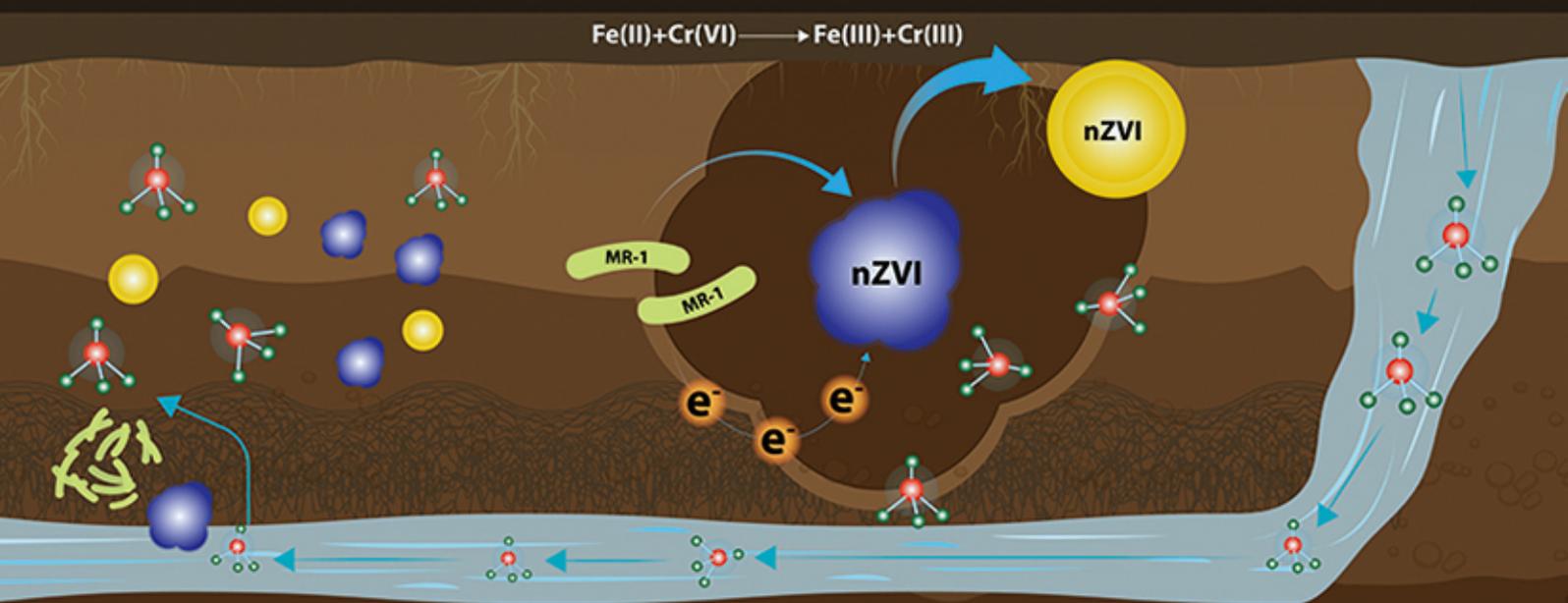
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJIANG KEXUE

电活性微生物激活生物质炭/零价铁协同钝化Cr(VI)及机制

廖聪坚, 赵晓蕾, 刘凯, 钟松雄, 李芳柏, 方利平, 叶挺进, 石虎砚



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年9月

第42卷 第9期
Vol.42 No.9

目次

北京市 2014~2020 年 PM_{2.5} 和 O₃ 时空分布与健康效应评估 陈菁, 彭金龙, 徐彦森 (4071)

京津冀地区高分辨率 PM_{2.5} 浓度时空变化模拟与分析 杨晓辉, 宋春杰, 范丽行, 张凌云, 魏强, 李夫星, 王丽艳, 王卫 (4083)

京津冀典型城市冬季人为源减排与气象条件对 PM_{2.5} 污染影响 邵玄逸, 王晓琦, 钟焜盛, 王瑞鹏 (4095)

太行山两侧污染物传输对横谷城市气溶胶的影响分析 王雁, 郭伟, 闫世明, 裴坤宁, 李明明, 陈二萍 (4104)

嘉善冬季碳质气溶胶变化特征及其来源解析 张颖龙, 李莉, 吴伟超, 吕升, 秦阳, 祝新明, 高晋徽, 唐倩, 夏崢 (4116)

基于机器学习算法的新冠疫情管控对河南省空气质量影响的模拟分析 魏煜, 徐起翔, 赵金帅, 张瑞芹 (4126)

新乡市大气 PM_{2.5} 载带金属元素季节分布、来源特征与健康风险 刘桓嘉, 贾梦珂, 刘永丽, 赵艺洁, 郑爱华, 刘恒志, 徐肃阳, 肖晴晴, 苏晓燕, 任言 (4140)

黄渤海气溶胶中砷的分布特征和季节变化 袁帅, 王艳, 刘汝海, 种习习, 刘晓雨, 邵龙 (4151)

天津市 2020 年冬季重污染过程气溶胶消光特性及其来源 李立伟, 肖致美, 杨宁, 蔡子颖, 闫斌峰, 元洁, 白宇, 郑乃源, 唐逸 (4158)

中国暖季近地面臭氧浓度空间格局演变及主要气象驱动因素 何超, 慕航, 杨璐, 王丹璐, 邸彦峰, 叶志祥, 易嘉慧, 柯碧钦, 田雅, 洪松 (4168)

乌海市夏季臭氧污染特征及基于过程分析的成因探究 张瑞欣, 陈强, 夏佳琦, 刘晓, 郭文凯, 李光耀, 陈梅 (4180)

珠江三角洲海岸背景区大气 VOCs 污染特征与来源 云龙, 李成柳, 张明棣, 何龙, 郭键锋 (4191)

永定河上游地表水-地下水水化学特征及其成因分析 孔晓乐, 杨永辉, 曹博, 王艺璇, 裴宏伟, 沈彦军 (4202)

汉江中下游水质时空变异与驱动因素识别 程兵芬, 张远, 夏瑞, 张楠, 张新飞 (4211)

环境持久性药物在江苏省地表水中的污染水平、分布特征及生态风险评估 赵美美, 范德玲, 古文, 汪贞, 梁梦园, 刘济宁, 张志 (4222)

柳江流域河流溶解态重金属时空分布及污染评价 张婉军, 辛存林, 于爽, 刘齐, 曾鹏 (4234)

雷州半岛地下水重金属来源解析及健康风险评价 师环环, 潘羽杰, 曾敏, 黄长生, 侯清芹, 皮鹏程, 彭红霞 (4246)

龙子祠泉域地下水金属元素分布特征及健康风险评价 谢浩, 梁永平, 李军, 邹胜章, 申豪勇, 赵春红, 王志恒 (4257)

硫氧同位素解析典型岩溶地下河流域硫酸盐季节变化特征和来源 任坤, 潘晓东, 兰干江, 彭聪, 梁嘉鹏, 曾洁 (4267)

包头南海湿地磷形态及污染源定量识别 拜亚红, 钱晨歌, 袁思静, 谢子嫣, 来凌子, 张敏, 刘颖, 苗春林 (4275)

城市新城区公园沟塘沉积物磷释放风险及影响因素分析 李如忠, 宋敏, 杨继伟 (4287)

水力停留时间对潜流湿地净化效果影响及脱氮途径解析 齐冉, 张灵, 杨帆, 颜昌宙 (4296)

锰砂人工湿地对污染物的强化去除 马权, 王东麟, 林慧, 柏耀辉 (4304)

4 种典型沉水植物对去除磷污染底泥的应用效果 陶理, 王沛芳, 袁秋生, 王洵, 胡斌 (4311)

输水情景下白洋淀好氧反硝化菌群落对溶解性有机物的响应 周石磊, 张甜娜, 陈召莹, 张紫薇, 于明会, 姚波, 崔建升, 罗晓 (4319)

木屑生物炭在雨水径流中的氮磷淋出和吸附特性 孟依柯, 王媛, 汪传跃 (4332)

海州湾潮间带沙蚕对沉积物微塑料的指示作用 王嘉旋, 宋可心, 孙一鑫, 方涛, 李瑾祯, 张涛, 冯志华 (4341)

纳米二氧化钛与镉对斜生栅藻 (*Scenedesmus obliquus*) 生长的拮抗效应及其作用机制 王璞, 赵丽红, 朱小山 (4350)

螺旋霉素废水处理过程中菌群结构、水质特征及抗性基因之间关系分析 武彩云, 李慧莉, 覃彩霞, 佟娟, 魏源送 (4358)

螯合铁对厌氧铁氨氧化脱氮效能及微生物群落的影响 廖宏燕, 宋诚, 万柳杨, 时绍鹏, 王兴祖 (4366)

溶解氧对低碳源城市污水处理系统脱氮性能与微生物群落的影响 池玉蕾, 石炬, 任童, 王晓昌, 金鹏康 (4374)

间歇梯度曝气下缩短 SRT 强化短程 SNEDPR 系统脱氮除磷 张玉君, 李冬, 王歆鑫, 张杰 (4383)

生物膜系统中部分反硝化实现特性 于莉芳, 张兴秀, 张琼, 王晓玉, 彭党聪, 张日霞 (4390)

厌氧推流进水对反硝化除磷好氧颗粒污泥系统的影响 李冬, 曹思雨, 王琪, 张杰 (4399)

不同好氧/缺氧时长联合分区排泥优化生活污水短程硝化反硝化除磷颗粒系统运行 王文琪, 李冬, 高鑫, 张杰 (4406)

中国西南地区金属矿开采对矿区土壤重金属影响的 Meta 分析 张健琳, 瞿明凯, 陈剑, 杨兰芳, 赵永存, 黄标 (4414)

青藏高原典型流域土壤重金属分布特征及其生态风险评价 杜昊霖, 王莺, 王劲松, 姚玉璧, 周悦, 刘晓云, 芦亚玲 (4422)

电子垃圾拆解区土壤-农作物系统中镉元素的空间分布特征及其风险评价 张璐瑶, 赵科理, 傅伟军 (4432)

改性生物炭特性表征及对冶炼厂周边农田土壤铜镉形态的影响 王鑫宇, 孟海波, 沈玉君, 王佳锐, 张曦, 丁京涛, 周海宾, 李春燕, 程琼仪 (4441)

组配改良剂联合锌肥对土壤-水稻系统镉迁移转运的影响 周坤华, 周航, 王子钰, 刘雅, 刘佳伟, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (4452)

不同结构改良剂对铜镉污染土壤水稻生长和重金属吸收的影响 魏玮, 李平, 郎漫 (4462)

1 株草螺属植物内生菌 R-13 的分离鉴定及对龙葵吸收土壤镉的影响 鹿杰, 刘月敏, 黄永春, 王常荣, 刘斌, 刘仲齐, 黄益宗, 黄雁飞, 张长波 (4471)

不同地区土壤古菌群落对重金属污染响应 李雨桐, 杨杉, 张艺, 范例, 刘坤, 张晟 (4481)

高通量测序分析黄土高原退耕还林区土壤细菌群落特征 刘晓华, 魏天兴 (4489)

餐厨垃圾生物发酵液对黄土丘陵区土壤质量的影响试验 邵立明, 任俊达, 吕凡, 章骅, 何品晶 (4500)

秦岭不同海拔土壤团聚体稳定性及其与土壤酶活性的耦合关系 马震菲, 胡汗, 李益, 郭鑫鑫, 任成杰, 赵发珠 (4510)

电活性微生物激活生物质炭/零价铁协同钝化 Cr(VI) 及机制 廖聪坚, 赵晓蕾, 刘凯, 钟松雄, 李芳柏, 方利平, 叶挺进, 石虎砚 (4520)

降水变化对荒漠草原土壤呼吸的影响 蒿廉伊, 张丽华, 谢忠奎, 赵锐锋, 王军锋, 郭亚飞, 高江平 (4527)

氮肥分施次数及硝化抑制剂对盆栽玉米 N₂O 排放的影响 符佩娇, 吉恒宽, 何秋香, 汤水荣, 王鸿浩, 伍延正, 孟磊 (4538)

负载 NH₄⁺-N 生物炭对土壤 N₂O-N 排放和 NH₃-N 挥发的影响 马晓刚, 何建桥, 陈玉蓝, 李德天, 刘川, 董建新, 郑学博 (4548)

微塑料添加对橘园土壤有机碳矿化的影响 张秀玲, 鄢紫薇, 王峰, 王玺, 徐晗, 胡荣桂, 严昶, 林杉 (4558)

1985~2019 年中国全氟辛酸磺酰基化合物的动态物质流分析 王佳钰, 陈景文, 唐伟豪, 崔蕴晗, 王中钰, 宋国宝, 陈伟强 (4566)

《环境科学》征订启事(4201) 《环境科学》征稿简则(4340) 信息(4382, 4537, 4565)

改性生物炭特性表征及对冶炼厂周边农田土壤铜镉形态的影响

王鑫宇^{1,2}, 孟海波^{1,2}, 沈玉君^{1,2}, 王佳锐^{1,2}, 张曦^{1,2*}, 丁京涛^{1,2}, 周海宾^{1,2}, 李春燕^{1,2}, 程琼仪^{1,2}

(1. 农业农村部规划设计研究院, 北京 100125; 2. 农业农村部资源循环利用技术与模式重点实验室, 北京 100125)

摘要: 生物炭及其改性材料由于具有较发达的比表面积和孔隙结构、丰富的表面官能团及较强的吸附能力等特性, 被作为良好的环境修复材料而成为农田土壤重金属污染修复领域的研究热点。选取稻壳生物炭, 采用 K_3PO_4 、 $KMnO_4$ 和 $NaOH$ 进行改性处理, 利用扫描电镜 (SEM) 和红外光谱 (FT-IR) 等对生物炭表面微观形态与结构进行表征分析, 并开展了 90 d 土壤培养试验, 比较分析 3 种改性生物炭对冶炼厂周边农田复合重金属污染土壤中 Cd 和 Cu 的有效性和形态的影响。结果表明, 改性后生物炭表面粗糙, 比表面积和孔容均有不同程度的增大, 其中, $NaOH$ 改性生物炭变化最为明显, 分别由改性前的 $4.96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $60.79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径变化则与之相反; 改性生物炭的官能团吸收特征峰值均发生改变, 其中 K_3PO_4 改性生物炭的变化最为明显。添加不同改性生物炭均能显著提高土壤 pH 值 ($P < 0.05$), K_3PO_4 改性生物炭对土壤 pH 的增幅最大, 为 20.5%; K_3PO_4 改性生物炭对土壤中 Cu 和 Cd 的有效态含量的影响也最为明显, 分别降低了 75.44% 和 67.70%; 土壤中 Cu 和 Cd 的水溶态、可交换态和碳酸盐结合态比例均降低, 其中 K_3PO_4 改性生物炭对 Cu 和 Cd 的钝化效果最好, 添加量为 2% 时, 钝化效率分别为 61.06% 和 4.12%, Cu 的钝化效率远高于 Cd。综上所述, K_3PO_4 改性生物炭对复合污染土壤中 Cu 和 Cd 具有较强的钝化效果。

关键词: 改性生物炭; 特性表征; 农田土壤重金属; 有效性; 形态分配

中图分类号: X171.5; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)09-4441-11 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202101180

Characteristics of Modified Biochars and Their Immobilization Effect on Cu and Cd in Polluted Farmland Soil Around Smelter

WANG Xin-yu^{1,2}, MENG Hai-bo^{1,2}, SHEN Yu-jun^{1,2}, WANG Jia-ru^{1,2}, ZHANG Xi^{1,2*}, DING Jing-tao^{1,2}, ZHOU Hai-bin^{1,2}, LI Chun-yan^{1,2}, CHENG Qiong-yi^{1,2}

(1. Academy of Agricultural Planning and Engineering, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China; 2. Key Laboratory of Technology and Model for Cyclic Utilization from Agricultural Resources, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China)

Abstract: Heavy metals in farmland soil are one of the most hazardous pollutants in the environment, owing to their universality and irreversibility. Modified biochar has been widely used in the adsorption and immobilization of heavy metals in soil, and its applicability is mainly determined by the types of heavy metals, pollution levels, and soil environmental conditions. Soil pollution is gradually becoming more complex and diversified, and heavy metal pollutants mostly occur in the form of compound pollution. However, most studies have focused on single heavy metal pollutant or the addition of heavy metal to soil. This study used rice straw as a raw material to prepare biochar, and modified it with K_3PO_4 , $KMnO_4$, and $NaOH$. The physicochemical and structural characteristics of the modified biochars were detected using a BET accelerated surface area and porosimetry system, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and the biochars were then analyzed for the availability and forms of Cd and Cu in soils contaminated with heavy metals in the mining area. The results showed that the surface roughness of the modified biochar increased to different degrees with increases in specific surface area and pore volume, with the $NaOH$ modified biochar showing the most significant increases from $4.96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ to $60.79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, and from $0.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ to $0.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The pore diameter changed in the opposite direction. The absorption peaks of the functional groups of the modified biochar were all changed, with K_3PO_4 modified biochar exhibiting the greatest degree of change. The addition of biochar significantly improved the soil pH value ($P < 0.05$), and the pH value of the soil treated with K_3PO_4 modified biochar exhibited the largest increase. With an application of 20.5% K_3PO_4 modified biochar, the availability of Cu and Cd in the soil was significantly reduced, by 75.44% and 67.70%, respectively. The immobilization efficiency of Cu was much higher than that of Cd. The best immobilization efficiency of Cu and Cd in soil was achieved with K_3PO_4 modified biochar. With an addition of 2% K_3PO_4 modified biochar, the immobilization efficiency of Cu and Cd was 61.06% and 4.12%, respectively. In summary, K_3PO_4 modified biochar had a better immobilization effect on both Cu and Cd in compound contaminated soil.

Key words: modified biochar; structural characteristics; heavy metals in farmland soil; availability; form distribute

收稿日期: 2021-01-21; 修订日期: 2021-03-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0500205)

作者简介: 王鑫宇(1994~), 女, 硕士, 主要研究方向为农业废弃物资源化利用, E-mail: 254684545@qq.com

* 通信作者, E-mail: Sunnyx321@163.com

据调查显示,我国约 19.4% 的农田土壤受到污染, Cd 和 Cu 点位超标率分别达 7.0% 和 2.1%^[1], 其中冶炼厂和矿区周边农田土壤重金属污染更为严重. 与单一重金属污染相比, 复合污染土壤中多种重金属之间的相互作用会因为土壤环境、元素种类和浓度而改变其赋存形态、溶解度和生物可利用度, 从而相互抑制或促进彼此的修复效率^[2]. Cd 和 Cu 复合污染土壤中两种重金属表现出竞争和协同作用, 二者在土壤中均主要以二价离子的形式存在, 其有效性形态与氧化还原电位、有机质和 pH 等密切相关, 但钝化机制不尽相同^[3]. 原位钝化修复技术由于对土壤环境影响小, 投入成本低等特点, 在农田土壤重金属污染修复中备受关注. 研究报道的钝化材料种类较多, 包括化学、生物和微生物等不同类型^[4], 其中生物炭由于具有较大的比表面积、丰富的官能团、稳定的有机碳和矿物灰分等特性^[5], 能有效地降低土壤中重金属活性, 同时可改善土壤结构和提高土壤有机质含量等, 而广泛应用于重金属污染农田土壤的修复^[6]. 其钝化效果受其粒径分布、孔容、比表面积和表面官能团等表面结构以及 pH、挥发分含量、灰分含量和持水性等理化性质影响. 为进一步提高生物炭对重金属的钝化效果, 国内外研究学者开发了多种改性方法, 主要分为物理、化学和生物这 3 类, 相对于物理和生物改性方法, 化学改性方法使生物炭表面化学性质和结构产生显著变化, 获得吸附效果更佳的钝化材料, 且操作简单, 成本较低^[7], 一般采用强氧化剂、酸碱和纳米金属负载等方式进行. 不同改性方法的适用性主要由重金属类型、污染程度及土壤环境条件等决定. 有研究表明, 化学改性生物炭适用于 Cd 污染土壤的修复^[8], 杨兰等^[9]采用 NaOH、KMnO₄ 和 FeCl₃ 改性生物炭对 Cd 污染土壤进行钝化, 均有效降低了土壤中 Cd 的有效态含量, 其中 KMnO₄ 改性生物炭的钝化效率高达 65.1%; Sun 等^[10]采用 KMnO₄ 浸渍处理生物炭, 改性后生物炭孔隙度和比表面积增大, 含氧官能团数量增加, 对 Pb 和 Cd 的吸附能力明显增强; Zhang 等^[11]采用 FeCl₂ 和 FeCl₃ 对生物炭进行改性, 改性后比表面积增大 50 倍, 对土壤中 Cd 的钝化效率上升了 6.81%~25.0%; 陈雪娇等^[12]对改性生物炭对重金属吸附的稳定性研究发现, NaOH 改性生物炭对 Cd 的吸附更加稳固, 生物炭含氧官能团的增加更易与 Cu 产生络合物^[13]. 汪怡等^[14]通过 KOH 对生物炭进行改性, 羟基和氨基等碱性官能团数量增多, 对 Cu 的最大吸附量提高了 14.6%; Li 等^[15]通过 ZnO/ZnS 改性后生物炭比表面积从 102.96 m²·g⁻¹ 增至 397.45 m²·g⁻¹, 对 Cu 的最大吸附量可达 91.2

mg·g⁻¹; Zhang 等^[16]制备的 K₃PO₄ 改性生物炭在重金属复合污染土壤中对 Cu 和 Cd 的钝化效率较改性前, 分别提高了 14%~24% 和 19%~33%, 但仍未明确复合污染土壤中 Cu 和 Cd 钝化效果较佳的改性方法及主要影响机制.

目前, 我国农田土壤重金属污染逐渐趋于复杂化和多元化, 尤其冶炼厂产生烟尘、尾矿和废水中重金属随大气沉降、废渣渗漏和污水灌溉等途径进入周围农田土壤, 重金属污染物多以复合污染的形式存在^[17]. 现有的生物炭改性研究大多针对单一重金属污染或外源添加重金属, 针对冶炼厂周边复合污染农田土壤的研究较少. 因此, 本文把冶炼厂周围 Cu 和 Cd 复合污染农田土壤作为研究对象, 以稻壳生物炭为原料, 比较分析 K₃PO₄、KMnO₄ 和 NaOH 等不同改性方法对生物炭特性及土壤重金属形态的影响, 以为生物炭修复重金属污染土壤提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 改性生物炭制备

生物炭(WBC)的制备:以稻壳为原料,采用外加加热式生物质连续热解炭化技术,在管式炉中进行绝氧保温炭化,炭化条件为:升温速率 20 °C·min⁻¹,炭化终温 600 °C,保温时间 5 min,制备过程充氮气以绝氧.

NaOH 改性生物炭(NBC)制备方法:配制 2 mol·L⁻¹ NaOH 溶液,按质量比为 1:5 加入生物炭,混合均匀搅拌 2 h,浸泡 24 h 后,过滤,用去离子水清洗至滤液呈中性,100 °C 烘干至恒重^[18].

KMnO₄ 改性生物炭(MBC)制备方法:采用抽滤法将生物炭清洗至中性(pH = 7),于 80 °C 烘干备用.将 0.1 mol·L⁻¹ 的 KMnO₄ 溶液按质量比为 5:1 加入生物炭,混合均匀搅拌 2 h,浸泡 24 h 后,过滤,清洗至滤液呈中性,60 °C 烘干至恒重^[18].

K₃PO₄ 改性生物炭(PBC)制备方法:配制 0.05 mol·L⁻¹ K₃PO₄ 溶液,按质量比 5:1 加入生物炭,混合均匀搅拌 2 h;再加入质量分数为 8% 的 H₂O₂ 溶液,混合均匀搅拌 2 h,浸泡 24 h 后,过滤,清洗至滤液呈中性,过滤后 60 °C 烘干至恒重.

1.2 供试土壤及土壤培养试验

供试土壤为 Cu 和 Cd 复合污染土壤,取自江西省贵溪市贵溪冶炼厂附近农田耕层土壤(0~20 cm),风干、去除异物,过筛备用.土壤的基本理化性质及 Cu 和 Cd 含量见表 1.

以不添加生物炭、未改性生物炭和 3 种改性生物炭为钝化材料,设置添加量分别为 0.5% (0.5 g

表 1 土壤基本理化性质及重金属 Cu 和 Cd 含量

Table 1 Basic physical and chemical properties of soil as well as copper and cadmium content

基本理化性质	pH	CEC /cmol·kg ⁻¹	$\omega/\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$			有机质所占 质量分数/%	$\omega(\text{Cu})$ /mg·kg ⁻¹	$\omega(\text{Cd})$ /mg·kg ⁻¹
			全氮	全磷	全钾			
含量	5.10	3.70	1.82	0.12	5.88	2.19	864.77	0.83

生物炭/100 g 土)和 2% (2 g 生物炭/100 g 土), 共 9 个处理(表 2), 3 次重复. 将钝化材料与土壤混合均匀, 在 25℃、65% 的田间持水量条件下培养 90 d, 分别在第 30 d、90 d 时取土样. 土壤样品风干后, 研磨过 1 mm 筛备用.

1.3 测定方法

1.3.1 土壤理化性质测定

土壤 pH 值采用玻璃电极法(土:水=1:2.5)测定, CEC 采用乙酸铵交换法测定, 全氮采用凯氏定氮法测定, 全磷、全钾采用碱熔法消解后测定, 有机质采用重铬酸钾容量法测定^[19].

表 2 土壤培养试验处理

Table 2 Soil culture experiment treatments

编号	生物炭种类	添加量/%
CK	—	—
W-1	未改性生物炭(WBC)	0.5
W-2	未改性生物炭(WBC)	2
N-1	NaOH 改性生物炭(NBC)	0.5
N-2	NaOH 改性生物炭(NBC)	2
M-1	KMnO ₄ 改性生物炭(MBC)	0.5
M-2	KMnO ₄ 改性生物炭(MBC)	2
P-1	K ₃ PO ₄ 改性生物炭(PBC)	0.5
P-2	K ₃ PO ₄ 改性生物炭(PBC)	2

表 3 改进的 Tessier 六步提取法

Table 3 Improved Tessier six-step extraction method

序号	形态	提取剂	操作方法
①	水溶态	去离子水	固液比 1:20 (g: mL), 20℃ 振荡 1 h, 离心过滤
②	可交换态	1 mol·L ⁻¹ pH = 7 乙酸铵	往①的残渣中加入提取剂, 固液比 1:20 (g: mL), 室温振荡 2 h, 离心过滤
③	碳酸盐结合态	1 mol·L ⁻¹ pH = 5 乙酸铵	往②的残渣中加入提取剂, 固液比 1:20 (g: mL), 室温振荡 2 h, 离心过滤
④	铁锰氧化物结合态	0.04 mol·L ⁻¹ 盐酸羟胺	往③的残渣中加入提取剂, 固液比 1:20 (g: mL), 60℃ 水浴 6 h, 离心过滤
⑤	有机结合态	30% pH = 2 的 H ₂ O ₂ 和 3.2 mol·L ⁻¹ 含有 20% HNO ₃ 的乙酸铵	往④的残渣中加入 15 mL 双氧水, 80℃ 水浴 5.5 h, 冷却后, 加入 5 mL 乙酸铵, 振荡 30 min, 离心过滤
⑥	残渣态	王水和 HClO ₄	往⑤的残渣中加入 4~5 mL 王水, 浸泡过夜, 80~130℃ 连续升温消解 2 h, 加入 1 mL HClO ₄ 于 100~130℃ 消解 1.5 h

的钝化效果指标, 由公式(1)计算:

$$\text{钝化效果} = \frac{\text{培养前分配率} - \text{培养后分配率}}{\text{培养前分配率}} \times 100\% \quad (1)$$

1.4 数据处理

使用 Microsoft Excel 和 Origin9.5 对数据进行处理并作图分析, 统计分析采用数据分析软件 SPSS21.0, 采用单因素方差分析法(LSD法)检验各处理 pH 值的差异显著性($P < 0.05$), 用 Pearson 相

1.3.2 生物炭特性表征

采用全自动比表面分析仪(美国康塔, NOVAe)分析改性生物炭比表面积、孔容和孔径等; 采用扫描电镜能谱仪(日本电子, JSM-IT500)进行表面形貌分析; 采用傅立叶变换红外光谱仪(美国尼高力, Nicolet 8700)测试生物炭的红外光谱图.

1.3.3 土壤重金属 Cu 和 Cd 有效态的测定

CaCl₂ 溶液提取的有效态重金属与植物体中重金属的含量均呈极显著相关, 可较好地预测土壤重金属的生物有效性^[20], 采用 CaCl₂ (0.01 mol·L⁻¹) 为提取剂提取土壤中 Cu 和 Cd 有效态, 准确称取土壤样品 2.00 g, 置于 50 mL 离心管中, 取 CaCl₂ 溶液 (pH = 7) 20 mL 加入样品中, 20℃ 振荡提取 2 h, 4 000 r·min⁻¹ 离心 15 min, 过 0.45 μm 滤膜, ICP-MS(美国安捷伦, Agilent-7900)测定, 重复 3 次.

1.3.4 土壤重金属 Cu 和 Cd 形态的测定

土壤中 Cu 和 Cd 结合形态采用改进的 Tessier 六步提取法^[21]测定(表 3), 每种形态含量以所占质量分数表示, 即由各形态含量与 6 种形态含量之和的比值计算获得, 采用弱酸提取态(水溶态、可交换态和碳酸盐结合态)培养前后形态变化作为重金属

关分析系数法分析各改性生物炭理化性质与重金属形态间的相关性. 所有数据均以 3 次重复的平均值加减标准差来表示.

2 结果与讨论

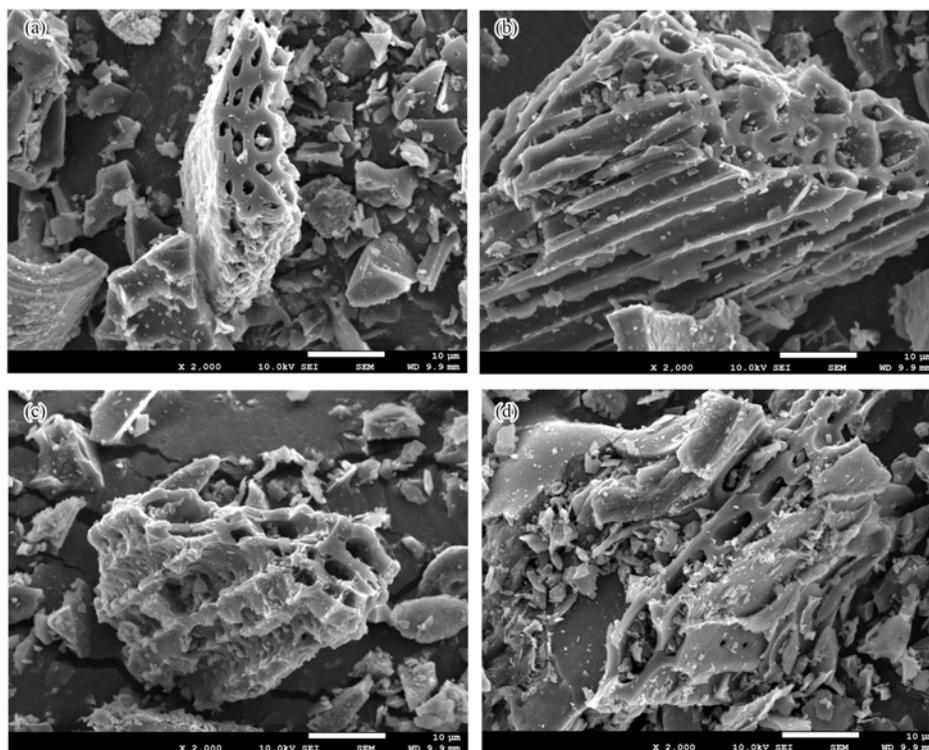
2.1 改性生物炭特性表征

2.1.1 表面结构

图 1 为不同生物炭的电镜扫描图, 4 种生物炭表面均伴有大量无规则的孔隙结构, 有利于重金属

离子进入生物炭内层,并与内层表面吸附位点结合^[22]. WBC 呈筛管状结构、微孔结构大小不一,表面颗粒物较少;改性后, PBC 仍呈现筛管状结构,其表面孔隙结构明显缩小; MBC 和 NBC 结构变化

较大, MBC 呈不规则多孔褶皱结构,大量的颗粒物聚集表面,可能是改性后负载的 $\delta\text{-MnO}_2$ 和 MnO_x 颗粒^[23,24]; NBC 表面粗糙,大量不规则形状颗粒在表面聚集,导致孔洞堵塞.



(a) WBC(未改性), (b) PBC(K_3PO_4 改性), (c) MBC(KMnO_4 改性), (d) NBC(NaOH 改性)

图 1 不同生物炭的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of different biochars

2.1.2 比表面积

不同生物炭的比表面积(BET)和孔隙特征见表 4,可以看出,改性后其表面孔隙、比表面积和孔容均有较大的变化, MBC 和 NBC 变化较为明显,比表面积分别增至 $46.19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $60.79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容增至 $0.09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 远高于未改性生物炭. 4 种生物炭的比表面积的大小顺序为: WBC < PBC < MBC < NBC. 孔容的变化规律与比表面积一致,改性后均有所增大,有利于提高对重金属的吸附^[25]. 而平均孔径的变化趋势与之相反,大小顺序为 MBC < NBC < PBC < WBC,这与 SEM 观察到的现象一致. 孔径大小对吸附重金属效果的影响说法不一,有研究认为孔径较大的生物炭更加有利于吸附重金属,但也有研究认为,孔径变小使部分重金属进入微孔内部难以被溶出解吸,更利于对重金属的固定^[26,27].

2.1.3 元素分析

生物炭的元素组成与其稳定性密切相关^[28],不同改性生物炭的元素含量及 pH 变化如表 5 所示. 改性后生物炭 C 元素含量均有所下降, H 和 O 元素

表 4 不同改性生物炭的 BET 比表面积、平均孔径和孔容参数表

Table 4 BET specific surface area and pore characteristics of different modified biochars

生物炭样品	BET 比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 $/\text{nm}$	孔容 $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
WBC	4.96	8.47	0.02
PBC	7.12	7.56	0.03
MBC	46.19	3.81	0.09
NBC	60.79	4.05	0.12

含量有所上升. H/C 和 O/C 比值明显增加,表明生物炭芳香化程度降低,表面极性增大,亲水性增强^[29],其中 PBC 的 H/C 比值最大,为 0.69, N 含量也明显升高,说明其表面活性位点和负载的含磷组分更多、官能团更加丰富; MBC 的 O/C 比值最大,可能是 KMnO_4 强氧化性引起的含氧官能团增多,与 Wang 等^[30]采用 KMnO_4 改性后生物炭的元素变化基本一致; NBC 与改性前相比, N 含量略有降低,可能在 NaOH 改性过程中生物炭受到强碱物质抑制脱水聚合、增强脱羧等反应作用导致含 N 官能团损失^[31].

2.1.4 表面官能团

图2为不同生物炭的傅里叶红外光谱图,与

表 5 不同改性生物炭的元素含量和 pH

Table 5 Element content and pH of different modified biochars

生物炭样品	pH	C/%	H/%	O/%	N/%	S/%	H/C	O/C
WBC	10.21	51.90	1.96	13.76	8.65	0.02	0.45	0.27
PBC	10.45	49.53	2.83	14.23	9.90	0.05	0.69	0.29
MBC	10.14	50.29	2.17	16.18	8.62	0.07	0.52	0.32
NBC	10.57	49.24	2.03	14.76	8.49	0.01	0.49	0.30

WBC 相比,改性生物炭在波数为 $3\ 455 \sim 3\ 430\ \text{cm}^{-1}$ 处的醇羟基($-\text{OH}$)伸缩振动和 $1\ 625\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处的羧基($-\text{COO}$)正反对称伸缩形成的峰值均有不同程度的增强,表面羟基和羧基增多在一定程度上可促进与重金属离子沉淀反应的发生. PBC 在波数为 $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 处的磷酸二氢盐 $[\text{P}-(\text{OH})_2]$ 对称伸缩增强最为明显,这可能是由于改性过程中 K_3PO_4 的加入形成较强的含磷官能团,同时此处与 $\text{C}-\text{O}$ 键拉伸、 $-\text{C}$ 键和 $-\text{OH}$ 键变形的峰值重合^[32],各生物炭在此处均有较为明显的峰值. 总体来看,生物炭改性处理使表面官能团种类更加丰富,官能团数量明显增多,更利于结合固定重金属.

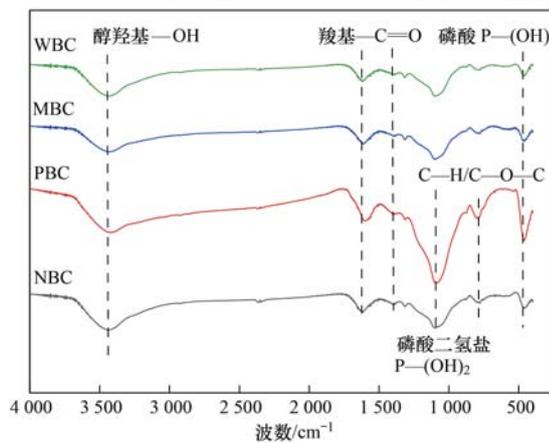


图 2 不同改性生物炭的傅里叶红外光谱图

Fig. 2 FT-IR of different modified biochars

2.2 土壤 pH 变化

土壤 pH 是影响重金属结合形态的重要因素,增大 pH 值可以改变土壤中固相物质的表面活性和增强对重金属离子的静电引力,降低土壤中的重金属活性^[6]. 生物炭本身呈碱性,且灰分和有机质含量较高,施入土壤后能有效地提高土壤 pH 值,且不同条件改性后生物炭结构、含有的盐类物质以及官能团发生变化^[33],对土壤 pH 值的影响差异性显著,总体效果表现为: $\text{NBC} > \text{PBC} > \text{MBC} > \text{WBC}$ (图 3). 培养 30 d 时,与对照组(CK)相比,添加量为 0.5% 处理的 pH 提高 6.8%~14.0%,2% 处理的 pH 提高 15.2%~25.49%,其中 P-2 和 N-2 的增幅均达 20% 以上,这与李洪达等^[34]指出的随着稻壳炭添加

量的增大,土壤 pH 值不断提高的结果相一致. 培养 90 d 时土壤 pH 值均有所下降,这可能是由于土壤具有较强的缓冲性能所导致^[35]. P-2 和 N-2 处理的 pH 增幅仍保持较高水平,分别为 20.5% 和 19.5%.

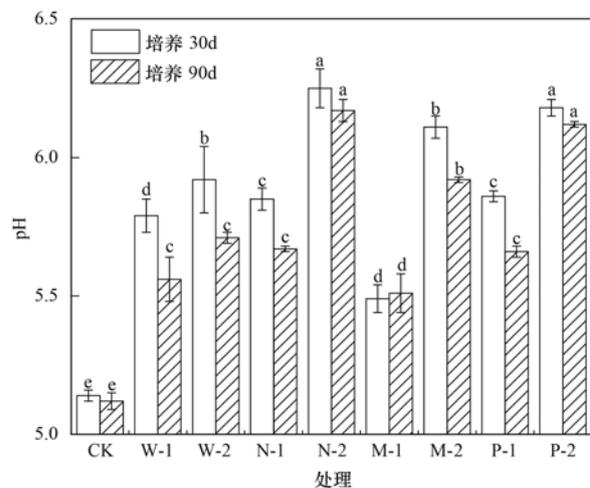
同一添加量的不同字母表示在 $P < 0.05$ 水平上差异显著

图 3 不同生物炭对土壤 pH 的影响

Fig. 3 Effect of different modified biochars on soil pH

2.3 土壤中 Cu 和 Cd 生物有效性的影响

添加不同生物炭后,土壤中 Cu 和 Cd 有效态含量变化如图 4 所示. 添加量为 0.5%,培养 30 d 时,各处理 Cu 和 Cd 有效态含量分别降低了 28.98%~66.11% 和 28.81%~57.35%,其中 P-1 处理的 Cu 和 Cd 钝化效果最好,分别为 66.11% 和 57.35%. 添加量为 2% 时,各处理 Cu 和 Cd 有效态含量均明显降低,降低了 75.44%~77.44% 和 45.45%~67.70%,其中 P-2 的效果最好,分别降低 77.44% 和 67.70%. 培养 90 d 后,土壤中 Cu 有效态含量整体略有升高,可能是由于生物炭在土壤中会发生短期缓慢氧化,将表面吸附的部分重金属重新释放到土壤中^[36],还有部分生物炭表面吸附的重金属发生了解吸^[37]. 土壤中 Cd 的有效态含量变化受时间影响较小,与李明遥等^[38]通过模拟污染土壤试验中 Cd 有效态含量随着培养时间的增加而降低相同,培养 90 d 后, Cd 的有效态整体略有降低,在短时期内有效态 Cd 含量相对稳定.

2.4 土壤中 Cu 和 Cd 形态变化

生物炭材料添加后,土壤中 Cu 和 Cd 结合形态

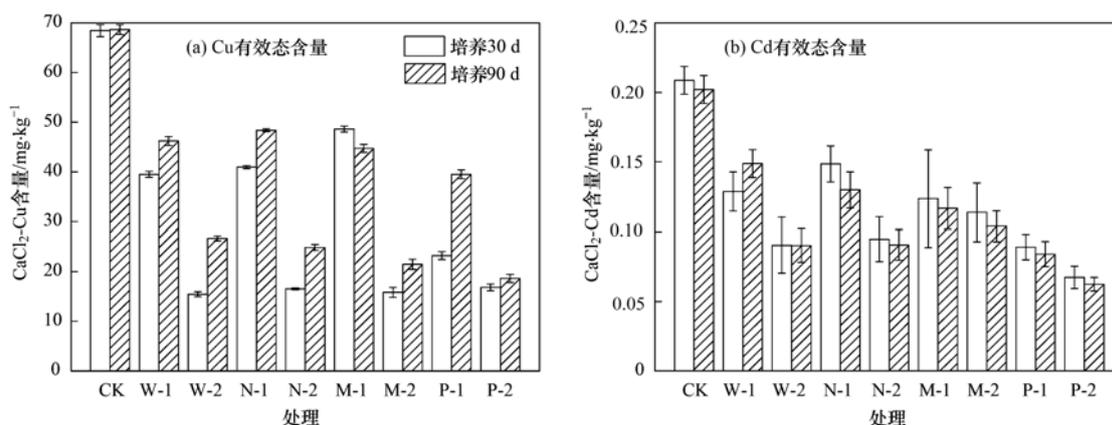


图4 不同处理土壤中Cu和Cd的有效态含量

Fig. 4 Effective content of Cu and Cd in soils after different treatments

的变化如图5所示. 复合污染土壤中Cu和Cd均以有机结合态为主, 添加生物炭有效地促进了弱酸提取态(水溶态、可交换态和碳酸盐结合态)组分向有机结合态和残渣态转化, 与闫翠侠等^[39]在Pb和Cd复合污染土中的修复规律一致, 并且随着生物炭的增加, 钝化效果明显提高. 当添加量为0.5%, 培养30 d时, W-1、N-1、M-1和P-1处理Cu的钝化效率分别为19.13%、33.43%、29.57%和60.10%, 有机结合态和残渣态比例分别增加了3.11%~6.29%和1.60%~6.67%, 铁锰结合态变化不明显; W-1、N-1、M-1和P-1处理Cd的钝化效率分别为0.98%、2.36%、0.90%和3.91%. 当添加量为2%时, 各处理的钝化效率略有上升, 其中PBC对Cu和Cd均有较高的钝化效率, 其次为NBC, MBC和WBC效果差距不大, 这也与上述研究中pH的变化表现一致. 与30 d时相比, 培养90 d后Cu和Cd形态均无明显

变化, 在短期内其形态较为稳定, 与Jiang等^[40]得出的在120 d内秸秆生物炭对Cu的固定作用保持稳定的结果相一致.

表6为不同改性方法对生物炭特性以及土壤中重金属的修复效果, 不同原材料、改性方法及土壤环境条件下钝化效果差距较大. 在本研究中, 生物炭改性后对复合污染土壤中Cu和Cd的钝化效果明显增强, 但其钝化效率小于其它研究中改性生物炭对外源添加重金属土壤的钝化效率, 这可能是由于外源添加重金属的有效态含量占总量的比值较高, 离子态丰富, 易与生物炭发生吸附反应^[41]. 与单一的Cu和Cd污染土壤相比, 生物炭对复合污染土壤Cu的钝化效率明显高于Cd, 这可能是由于复合污染土壤中Cu的浓度远高于Cd, 并且生物炭对Cu的亲合力更强, 其中MBC对Cu的钝化效率达到Cd的32倍, 这与刘芳等^[42]在Cu-Cd二元复合体系中, 氧化

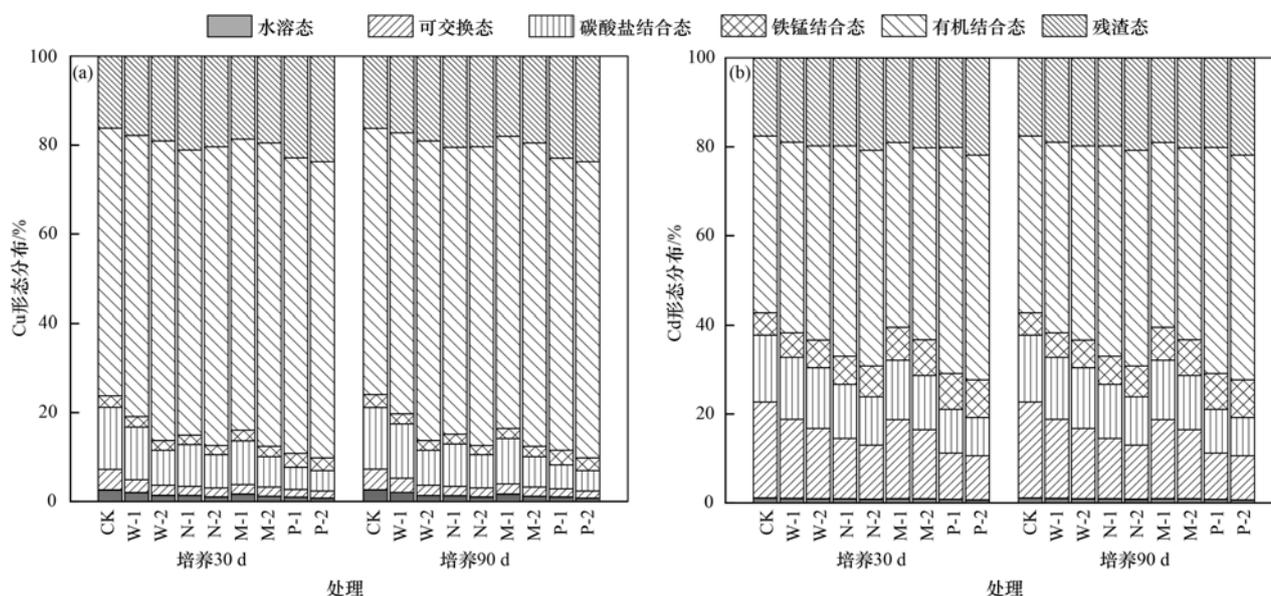


图5 不同处理土壤中Cu和Cd的形态分布特征

Fig. 5 Distribution characteristics of Cu and Cd in different treatment soils

石墨烯/聚酰胺对 Cu 和 Cd 的亲合力排序一致, 在其它复合污染土壤中, Cd 也始终处于较弱的竞争次序^[43]. 通过与其它改性方法的研究结果相比较, PBC 对 Cu 有较高的钝化效率, 分别为 61.06% 和 4.12%, K_3PO_4 改性后引入的含磷基团参与重金属的钝化过程^[44], 含磷组分易与重金属离子形成不溶于水的络合物^[45]; NBC 和 MBC 与大部分氧化剂或酸碱活化的改性方法对生物炭特性以及土壤中重金

属钝化的影响一致, 引入的 OH^- 易与游离的 Cu 和 Cd 离子形成 $Cu(OH)_2$ 和 $Cd(OH)_2$ 等物质, 对 Cu 和 Cd 的钝化有较为积极的影响. 但除此之外, 有研究表明 HNO_3 改性生物炭在外源 Cd 污染土壤中使可交换态含量增加了 7.2% ~ 20.2%, 这可能与 HNO_3 改性后呈酸性, 增加土壤中 H^+ , 导致土壤中 CO_3^{2-} 、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 等离子的释放, 碳酸盐和铁锰氧化物与 Cd 形成的络合物易遭到破坏有关^[9].

表 6 改性生物炭的特性变化及其对重金属污染土壤的修复效果

Table 6 Characteristic changes of modified biochar and its remediation effect on heavy metal contaminated soil

改性方法	生物质	特性变化	土壤类型	钝化效果	文献
NaOH 改性	稻壳	表面积从 $4.96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 扩大到 $60.79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总体孔容从 $0.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $0.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 使土壤 pH 显著提升	Cu 和 Cd 复合污染土	Cu 的钝化率为 33.43%, Cd 的钝化率为 2.36%	
$KMnO_4$ 改性	稻壳	表面积从 $4.96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 扩大到 $46.19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容从 $0.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $0.09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径从 8.47 nm 减小到 3.81 nm	Cu、Cd 复合污染土	Cu 的钝化率为 29.57%, Cd 的钝化率为 0.90%	本研究
K_3PO_4 改性	稻壳	C、S 含量降低, H、N 含量增高, H/C 摩尔比由 0.45 增至 0.69, 官能团数量增多	Cu、Cd 复合污染土	Cu 的钝化率为 60.10%, Cd 的钝化率为 3.91%	
HNO_3 改性	油菜秸秆	$19.13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 扩大到 $63.91 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总体孔容从 $0.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $0.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径从 7.20 nm 减小到 4.77 nm	原状 Cd 污染土壤 外源 Cd 污染土壤	有效态 Cd 含量降低 57.9% 活化了 3.8% ~ 24.5% 的有效态 Cd 含量	[9]
NaOH 改性	油菜秸秆	$19.13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 扩大到 $43.18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径从 7.20 nm 减小到 4.44 nm	原状 Cd 污染土壤 外源 Cd 污染土壤	有效态 Cd 含量降低 58.8% 有效态 Cd 含量降低 13.1% ~ 27.8%	[9]
$KMnO_4$ 改性	玉米秸秆	改性后生物炭分别负载上 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\delta\text{-MnO}_2$	Cd 污染土壤	酸溶态 Cd 由 66.27% 降至 48.63%	[46]
硫、铁改性	硬竹木	S 和 Fe 含量分别由 0.48% 和 0.44% 增加到 4.66% 和 22.25%, 提高了土壤 pH 值和有机质含量	Cd 污染土壤	可交换态 Cd 含量降低 18.53%	[47]
$FeCl_3$ 、 $FeCl_2$ 、HCl 改性	稻壳	比表面积增大 50 倍, 含氧官能团增多, 土壤阳离子交换量增加了 9.4% ~ 164.1%	Cd 污染土壤	Cd 的有效利用率下降 6.81% ~ 25.0%	[11]
巯基改性	稻草	引入羟基和巯基等	Cd 和 Pb 污染土壤	Cd 和 Pb 有效态含量分别减少 34.8% ~ 39.2% 和 8.6% ~ 11.1%	[43]
ZnO 改性	柚子皮	比表面积从 $2.39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $18.53 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 表面官能团增多	Cu 污染土壤	可降低 Cu 有效态含量	[48]

2.5 相关性分析

对不同生物炭比表面积、孔径、元素组成、pH 等与 Cu 和 Cd 的形态进行相关性分析, 其相关系数如表 7 和表 8 所示. 比表面积、平均孔径和孔容等表面结构对 Cu 和 Cd 的 $CaCl_2$ 提取态和结合形态无明显的相关性, 其相关系数均较低, 尤其是 PBC, 其自身孔隙结构相对较差, 但对 Cu 和 Cd 的钝化效果远高于其它 3 种生物炭, 这也反映出生物炭对土壤 Cu 和 Cd 的钝化中物理吸附所占的贡献率较小. 生物炭 pH 与 Cu 和 Cd 的弱酸提取态均呈负相关, 与有机结合态等相对稳定的形态呈正相关, 相关系数较高, 一方面是由于提高了土壤中 pH, 有效地抑制 Cu 和 Cd 的生物有效性; 另一方面土壤有机质含量增加, 使重金属在土壤表面形成有机结合态. H/C 与 Cu 和 Cd 的弱酸提取态均呈负相关, 与铁锰氧化物

结合态和残渣态呈显著正相关, H/C 值较低时, 有效地促进 Cu 和 Cd 活性较高的形态向相对稳定的形态进行转化, 官能团种类和数量对土壤中 Cu 和 Cd 的钝化起到主导作用. 根据相关性分析发现, 改性生物炭的 pH 值增加和芳香化程度的降低是提高土壤中 Cu 和 Cd 钝化效率的主要因素. 对本研究中的 3 种改性方法进行比较, K_3PO_4 改性生物炭对 Cu 和 Cd 均有较好的钝化效果, 一方面提高环境的 pH 值, 增强生物炭对土壤重金属的静电吸附作用, 同时引入更多的磷酸盐, 可与重金属结合形成磷酸盐沉淀; 另一方面, H/C 增大提高了含氧官能团数量, 增强对重金属的络合能力. 因此, 针对 Cu 和 Cd 复合污染土壤, 应通过提高生物炭的 pH 值和含氧官能团数量两个主要方面开展生物炭定向改性研究.

表 7 生物炭理化性质、土壤 pH 与重金属 Cu 形态的相关系数¹⁾

Table 7 Correlation coefficient of biochar physicochemical properties, soil pH, and heavy metal Cu species

	比表面积	平均孔径	孔容	生物炭 pH	O/C	H/C	土壤 pH	CaCl ₂ -Cu	水溶态	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰结合态	有机结合态	残渣态
比表面积	1	-0.960*	0.998**	-0.109	0.435	-0.294	0.358	-0.235	0.191	0.176	0.355	-0.540	0.454	-0.322
平均孔径		1	-0.953*	0.181	-0.663	0.150	-0.353	0.308	-0.144	-0.084	-0.198	0.367	-0.560	0.256
孔容			1	-0.040	-0.434	-0.245	0.420	-0.293	0.126	0.117	0.309	-0.504	0.394	-0.261
生物炭 pH				1	-0.091	0.698	0.376	-0.548	-0.236	-0.381	-0.453	0.372	0.429	0.214
O/C					1	0.455	0.844	-0.780	-0.912	-0.832	-0.649	0.526	-0.909	0.871
H/C						1	0.686	-0.839	-0.929	-0.973*	-0.996*	0.951*	-0.567	0.954*
土壤 pH							1	-0.959*	-0.844	-0.821	-0.622	0.425	-0.543	0.757
CaCl ₂ -Cu								1	0.896	0.916	0.792	-0.628	0.479	-0.839
水溶态									1	0.986*	0.899	-0.802	0.776	-0.989*
可交换态										1	0.951*	-0.862	0.669	-0.983*
碳酸盐结合态											1	-0.972*	0.540	-0.937
铁锰结合态												1	-0.501	0.872
有机结合态													1	-0.780
残渣态														1

1) * 和 ** 分别表示在 0.05 和 0.01 水平上显著相关,下同

表 8 生物炭理化性质、土壤 pH 与重金属 Cd 形态的相关系数

Table 8 Correlation coefficient of biochar physicochemical properties, soil pH, and heavy metal Cd species

	比表面积	平均孔径	孔容	生物炭 pH	O/C	H/C	土壤 pH	CaCl ₂ -Cd	水溶态	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰结合态	有机结合态	残渣态
比表面积	1	-0.960*	0.998**	-0.109	0.435	-0.294	0.358	-0.711	0.261	0.157	0.095	-0.015	-0.106	-0.220
平均孔径		1	-0.953*	0.181	-0.663	0.150	-0.353	0.698	-0.351	-0.208	-0.078	-0.142	0.228	0.016
孔容			1	-0.040	-0.434	-0.245	0.420	-0.756	0.194	0.088	0.028	0.032	-0.039	-0.185
生物炭 pH				1	-0.091	0.698	0.376	-0.578	-0.983*	-0.996*	-0.948	0.642	0.982*	0.484
O/C					1	0.455	0.844	-0.978*	-0.514	-0.611	-0.635	0.493	0.628	0.225
H/C						1	0.686	-0.398	-0.652	-0.753	-0.877	0.957*	0.556	0.960*
土壤 pH							1	-0.957*	-0.455	-0.540	-0.546	0.382	0.585	0.104
CaCl ₂ -Cd								1	0.424	0.555	0.632	-0.599	-0.522	-0.357
水溶态									1	0.980*	0.899	-0.546	-0.984*	-0.416
可交换态										1	0.966*	-0.690	-0.965*	-0.550
碳酸盐结合态											1	-0.852	-0.871	-0.730
铁锰结合态												1	0.485	0.958
有机结合态													1	0.312
残渣态														1

2.6 生物炭对土壤重金属的钝化机制

本研究中,生物炭的钝化效果依次为: PBC > NBC > MBC > WBC,生物炭改性后比表面积增大,孔隙更加丰富,表面的负电荷增加,能够与土壤中带正电荷的重金属离子产生静电吸引作用^[49,50],但本研究相关性分析发现,钝化效果与比表面积和孔隙结构等变化规律并不显著相关,说明物理吸附反应不是其主要的钝化机制.改性后生物炭表面负载的 K⁺、Ca²⁺、Na⁺和 Mg²⁺等盐基离子增多^[51],使土壤中的盐基离子饱和度增加,能够与土壤中的 Cu 和 Cd 进行离子交换^[52,53],促进了生物炭对重金属的吸附.改性生物炭的羧基、羟基和酚类等表面官能团的增加在钝化土壤重金属方面起着核心作用.相关性分析和 FT-IR 图谱发现,改性后生物炭表面具有更加丰富的官能团,可与重金属离子形成表面络合物或特定的金属配合物^[54-56],其中 PBC 改性过程

中活性位点和官能团数量的增加最为明显,对土壤中 Cu、Cd 的钝化效果均最佳. Uchimiya 等^[57]的研究也表明,在酸性土壤中改性活性炭对 Pb²⁺、Cd²⁺和 Cu²⁺的吸附主要作用是表面官能团的络合. NBC 和 PBC 改性过程中引入 OH⁻和 PO₄³⁻等基团,易于土壤中与 Cu 和 Cd 离子形成氢氧化物和磷酸盐沉淀,同时矿质灰分参与其中,与重金属离子或重金属氧化物发生共沉淀^[58]. Trakal 等^[59]的研究也发现生物炭对 Cd 吸附后引起了 CO₃²⁻峰的改变,可能与 Cd 形成了共沉淀,与 Zhang 等^[60]的研究利用 XRD 发现藻类生物炭对 Cd 的吸附伴随着 CdCO₃和 CdPO₄矿物的形成相一致.

综上所述,改性生物炭对土壤重金属的钝化作用机制以络合反应、离子交换和沉淀反应为主,物理吸附为辅,多种作用机制共同主导,协同进行的(图6).

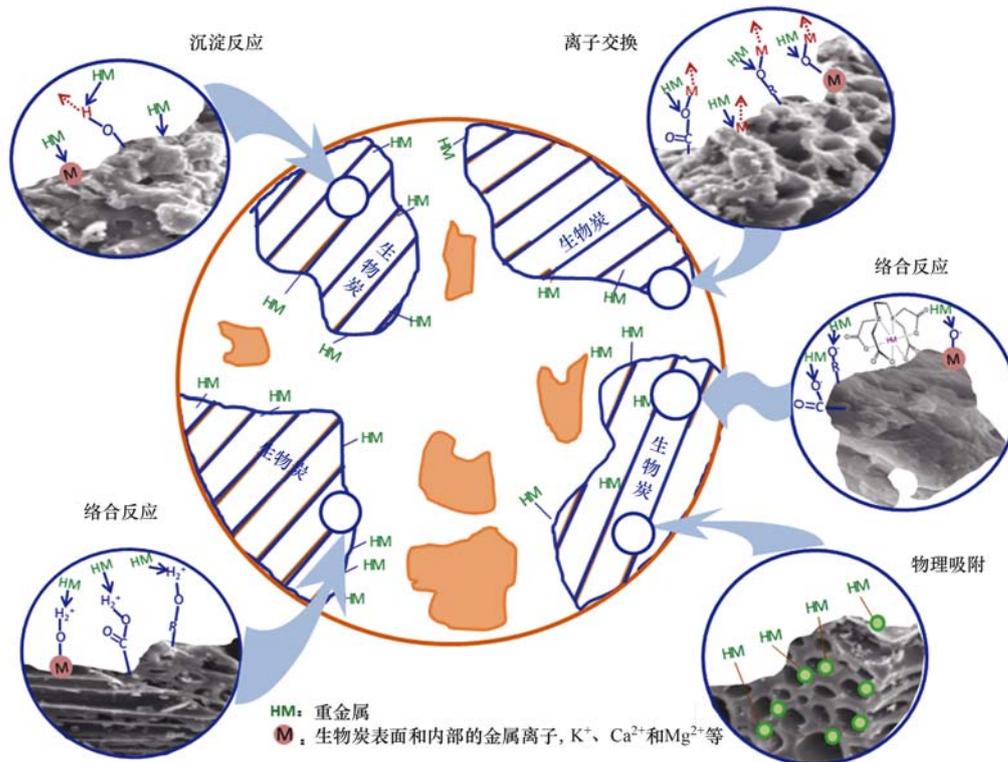


图 6 生物炭固定重金属的机制

Fig. 6 Mechanism of biochar immobilization of heavy metals

3 结论

(1) 改性后生物炭的比表面积和孔容均有不同程度的增大, 其大小顺序为: WBC < PBC < MBC < NBC, 而平均孔径的顺序为: MBC < NBC < PBC < WBC; 表面官能团的种类均无明显变化, 但吸收特征峰值发生改变, 其中 PBC 的变化最为明显。

(2) 生物炭的添加可显著提高土壤 pH 值, PBC 和 NBC 的效果较好, 增幅均达到 20% 以上; 对复合污染土壤中 Cu 和 Cd 的有效态含量均明显降低, 其中添加 2% PBC 时, Cu 和 Cd 有效态含量分别降低 75.44% 和 67.70%, 钝化效率分别为 61.06% 和 4.12%, 其次为 NBC, MBC 和 WBC 对 Cu 和 Cd 的钝化效果差距不大。

(3) 改性生物炭比表面积和孔隙结构与 Cu 和 Cd 的形态变化无显著相关, 与 H/C 和 pH 显著相关, 其作用机制以络合反应为主, 多种作用机制协同进行。

参考文献:

- [1] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报 [EB/OL]. <http://www.gov.cn/foot/site1/20140417/782bc88840814ba158d01.pdf>, 2014-04-17.
- [2] Ma J W, Wang F Y, Huang Z H, *et al.* Simultaneous removal of 2, 4-dichlorophenol and Cd from soils by electrokinetic remediation combined with activated bamboo charcoal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176**(1-3): 715-720.
- [3] 肖亮亮, 丁园. 药渣生物炭联合麦饭石对铜镉污染土壤修复

研究[J]. *环境科学与技术*, 2019, **42**(2): 145-150.

Xiao L L, Ding Y. Study on remediation of Cu and Cd in contaminated soil with the combination of biochar and maifanite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **42**(2): 145-150.

- [4] Hamid Y, Tang L, Sohail M I, *et al.* An explanation of soil amendments to reduce cadmium phytoavailability and transfer to food chain[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **660**: 80-96.
- [5] Lu H P, Li Z A, Gascó G, *et al.* Use of magnetic biochars for the immobilization of heavy metals in a multi-contaminated soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **622-623**: 892-899.
- [6] Jing F, Chen C, Chen X M, *et al.* Effects of wheat straw derived biochar on cadmium availability in a paddy soil and its accumulation in rice[J]. *Environmental Pollution*, 2020, **257**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113592.
- [7] Wang B, Gao B, Fang J E. Recent advances in engineered biochar productions and applications [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, **47**(22): 2158-2207.
- [8] 刘俐, 高新华, 宋存义, 等. 土壤中镉的赋存行为及迁移转化规律研究进展[J]. *能源环境保护*, 2006, **20**(2): 6-9.
- [9] Liu L, Gao X H, Song G Y, *et al.* Progress in the study of cadmium occurrence and transportation in soils [J]. *Energy Environmental Protection*, 2006, **20**(2): 6-9.
- [9] 杨兰, 李冰, 王昌全, 等. 改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应[J]. *环境科学*, 2016, **37**(9): 3562-3574.
- Yang L, Li B, Wang C Q, *et al.* Effect of modified biochars on soil cadmium stabilization in paddy soil suffered from original or exogenous contamination[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(9): 3562-3574.

- [10] Sun C, Chen T, Huang Q, *et al.* Enhanced adsorption for Pb(II) and Cd(II) of magnetic rice husk biochar by KMnO_4 modification [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(9): 8902-8913.
- [11] Zhang J Y, Zhou H, Gu J F, *et al.* Effects of nano- Fe_3O_4 -modified biochar on iron plaque formation and Cd accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **260**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.113970.
- [12] 陈雪娇, 林启美, 肖弘扬, 等. 改性油菜秸秆生物炭吸附/解吸 Cd^{2+} 特征 [J]. *农业工程学报*, 2019, **35**(18): 220-227.
Chen X J, Lin Q M, Xiao H Y, *et al.* Characteristics of Cd^{2+} sorption/desorption of modified oilrape straw biochar [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019, **35**(18): 220-227.
- [13] Peng H B, Gao P, Chu G, *et al.* Enhanced adsorption of Cu(II) and Cd(II) by phosphoric acid-modified biochars [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **229**: 846-853.
- [14] 汪怡, 李莉, 宋豆豆, 等. 玉米秸秆改性生物炭对铜、铅离子的吸附特性 [J]. *农业环境科学学报*, 2020, **39**(6): 1303-1313.
Wang Y, Li L, Song D D, *et al.* Copper and lead ion adsorption characteristics of modified corn stalk biochars [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, **39**(6): 1303-1313.
- [15] Li C J, Zhang L, Gao Y, *et al.* Facile synthesis of nano ZnO/ZnS modified biochar by directly pyrolyzing of zinc contaminated corn stover for Pb(II), Cu(II) and Cr(VI) removals [J]. *Waste Management*, 2018, **79**: 625-637.
- [16] Zhang H, Shao J A, Zhang S H, *et al.* Effect of phosphorus-modified biochars on immobilization of Cu(II), Cd(II), and As(V) in paddy soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **390**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121349.
- [17] 吴志能, 谢苗苗, 王莹莹. 我国复合污染土壤修复研究进展 [J]. *农业环境科学学报*, 2016, **35**(12): 2250-2259.
Wu Z N, Xie M M, Wang Y Y. Remediation of soils with combined pollution in China: a review [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, **35**(12): 2250-2259.
- [18] Li B, Yang L, Wang C Q, *et al.* Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes [J]. *Chemosphere*, 2017, **175**: 332-340.
- [19] 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.
- [20] 章明奎, 方利平, 周翠. 污染土壤重金属的生物有效性和移动性评价: 四种方法比较 [J]. *应用生态学报*, 2006, **17**(8): 1501-1504.
Zhang M K, Fang L P, Zhou C. Evaluation of heavy metals bioavailability and mobility in polluted soils: a comparison of four methods [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, **17**(8): 1501-1504.
- [21] 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.
- [22] 陆漫漫, 马洁晨, 张学胜, 等. MnO_x 负载生物炭对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附机理研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2018, **37**(10): 2297-2303.
Lu M M, Ma J C, Zhang X S, *et al.* The properties and mechanism of Cu^{2+} and Zn^{2+} sorption by MnO_x -loaded biochar [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(10): 2297-2303.
- [23] Faheem M, Yu H X, Liu J, *et al.* Preparation of MnO_x -loaded biochar for Pb^{2+} removal: adsorption performance and possible mechanism [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, **66**: 313-320.
- [24] Song Z G, Lian F, Yu Z H, *et al.* Synthesis and characterization of a novel MnO_x -loaded biochar and its adsorption properties for Cu^{2+} in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **242**: 36-42.
- [25] 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.
- [26] Zhu S H, Zhao J J, Zhao N, *et al.* Goethite modified biochar as a multifunctional amendment for cationic Cd(II), anionic As(III), roxarsone, and phosphorus in soil and water [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **247**, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119579.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Enders A, Hanley K, Whitman T, *et al.* Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **114**: 644-653.
- [30] Wang H Y, Gao B, Wang S S, *et al.* Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO_4 treated hickory wood [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **197**: 356-362.
- [31] Xia Y, Liu H J, Guo Y C, *et al.* Immobilization of heavy metals in contaminated soils by modified hydrochar: efficiency, risk assessment and potential mechanisms [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **685**: 1201-1208.
- [32] Sevilla M, Fuertes A B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2009, **15**(16): 4195-4203.
- [33] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(3): 3488-3497.
- [34] 李洪达, 李艳, 周薇, 等. 稻壳生物炭对矿区重金属复合污染土壤中 Cd、Zn 形态转化的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2018, **37**(9): 1856-1865.
Li H D, Li Y, Zhou W, *et al.* Effects of rice-husk-derived biochar on the morphological transformation of Cd and Zn in mining area soils polluted by heavy metals [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(9): 1856-1865.
- [35] 王俊楠, 程珊珊, 展文豪, 等. 磁性生物炭的合成及对土壤重金属污染的钝化效果 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(5): 2381-2389.
Wang J N, Cheng S S, Zhan W H, *et al.* Synthesis of magnetic biochar and its application in the remediation of heavy metal contaminated soils [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(5): 2381-2389.
- [36] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(6): 2282-2287.
- [37] 张莹, 吴萍, 孙庆业, 等. 长期施用生物炭对土壤中 Cd 吸附及生物有效性的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2020, **39**

- (5): 1019-1025.
Zhang Y, Wu P, Sun Q Y, *et al.* Effect of long-term application of biochar on Cd adsorption and bioavailability in farmland soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, **39** (5): 1019-1025.
- [38] 李明遥, 杜立宇, 张妍, 等. 不同裂解温度水稻秸秆生物炭对土壤 Cd 形态的影响[J]. *水土保持学报*, 2013, **27** (6): 261-264.
Li M Y, Du L Y, Zhang Y, *et al.* Influence of pyrolysis temperatures of biochar obtained from the rice straw on cadmium forms [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, **27** (6): 261-264.
- [39] 闫翠侠, 贾宏涛, 孙涛, 等. 鸡粪生物炭表征及其对水和土壤镉铅的修复效果[J]. *农业工程学报*, 2019, **35** (13): 225-233.
Yan C X, Jia H T, Sun T, *et al.* Characteristics of chicken manure biochars and its effect on Cd and Pb remediation in water and soil [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2019, **35** (13): 225-233.
- [40] Jiang J, Xu R K. Application of crop straw derived biochars to Cu(II) contaminated Ultisol: evaluating role of alkali and organic functional groups in Cu(II) immobilization [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **133**: 537-545.
- [41] 王义祥, 赖永翔, 叶菁, 等. 生物炭对不同镉污染土壤钝化效果和小白菜镉吸收的影响[J]. *土壤通报*, 2019, **50** (3): 713-718.
Wang Y X, Lai Y X, Ye J, *et al.* Effects of biochar on passivation and uptake of cadmium by *brassica chinensis* in cadmium-polluted soils [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2019, **50** (3): 713-718.
- [42] 刘芳, 贺盛福, 张帆, 等. Cu(II) 和 Cd(II) 在氧化石墨烯/聚酰胺-胺复合材料上的竞争吸附[J]. *环境工程学报*, 2017, **11** (2): 892-898.
Liu F, He S F, Zhang F, *et al.* Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) on GO/PAMAMs composites [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, **11** (2): 892-898.
- [43] Fan J J, Cai C, Chi H F, *et al.* Remediation of cadmium and lead polluted soil using thiol-modified biochar [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **388**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122037.
- [44] 蔡键. 富磷改性毛竹生物炭对水体中重金属镉的吸附研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- [45] Zhang S H, Zhang H, Cai J, *et al.* Evaluation and prediction of cadmium removal from aqueous solution by phosphate-modified activated bamboo biochar [J]. *Energy & Fuels*, 2018, **32**, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03159.
- [46] Tan X, Wei W X, Xu C B, *et al.* Manganese-modified biochar for highly efficient sorption of cadmium [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, **27** (9): 9126-9134.
- [47] Wu C, Shi L Z, Xue S G, *et al.* Effect of sulfur-iron modified biochar on the available cadmium and bacterial community structure in contaminated soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **647**: 1158-1168.
- [48] Wang Y, Wang L X, Deng X Y, *et al.* A facile pyrolysis synthesis of biochar/ZnO passivator: immobilization behavior and mechanisms for Cu(II) in soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, **27** (2): 1888-1897.
- [49] Herath I, Kumarathilaka P, Navaratne A, *et al.* Immobilization and phytotoxicity reduction of heavy metals in serpentine soil using biochar [J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2015, **15**: 126-138.
- [50] Liang B Q, Lehmann J, Solomon D, *et al.* Black carbon increases cation exchange capacity in soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, **70** (5): 1719-1730.
- [51] 王震宇, 刘国成, Xing M, 等. 不同热解温度生物炭对 Cd(II) 的吸附特性[J]. *环境科学*, 2014, **35** (12): 4735-4744.
Wang Z Y, Liu G C, Xing M, *et al.* Adsorption of Cd(II) varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures [J]. *Environmental Science*, 2014, **35** (12): 4735-4744.
- [52] Wang M M, Zhu Y, Cheng L R, *et al.* Review on utilization of biochar for metal-contaminated soil and sediment remediation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **63**: 156-173.
- [53] Zeng Z Z, Wang X L, Gou J F, *et al.* Effects on Ni and Cd speciation in sewage sludge during composting and co-composting with steel slag [J]. *Waste Management & Research*, 2014, **32** (3): 179-185.
- [54] Wang Z Y, Liu G C, Zheng H, *et al.* Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **177**: 308-317.
- [55] Mohamed I, Zhang G S, Li Z G, *et al.* Ecological restoration of an acidic Cd contaminated soil using bamboo biochar application [J]. *Ecological Engineering*, 2015, **84**: 67-76.
- [56] Lu H L, Zhang W H, Yang Y X, *et al.* Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar [J]. *Water Research*, 2012, **46** (3): 854-862.
- [57] Uchimiya M, Klasson K T, Wartelle L H, *et al.* Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: I. Copper sorption isotherms and the release of cations [J]. *Chemosphere*, 2011, **82** (10): 1431-1437.
- [58] Uchimiya M, Lima I M, Thomas Klasson K, *et al.* Immobilization of heavy metal ions (Cu^{II}, Cd^{II}, Ni^{II}, and Pb^{II}) by broiler litter-derived biochars in water and soil [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, **58** (9): 5538-5544.
- [59] Trakal L, Bingöl D, Pohořely M, *et al.* Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: engineering implications [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **171**: 442-451.
- [60] Zhang F, Wang X, Yin D X, *et al.* Efficiency and mechanisms of Cd removal from aqueous solution by biochar derived from water hyacinth (*Eichornia crassipes*) [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, **153**: 68-73.

CONTENTS

Spatiotemporal Distribution and Health Impacts of PM _{2.5} and O ₃ in Beijing, from 2014 to 2020	CHEN Jing, PENG Jin-long, XU Yan-sen (4071)
High-resolution Estimation of Spatio-temporal Variation in PM _{2.5} Concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	YANG Xiao-hui, SONG Chun-jie, FAN Li-hang, <i>et al.</i> (4083)
Impacts of Anthropogenic Emission Reduction and Meteorological Conditions on PM _{2.5} Pollution in Typical Cities of Beijing-Tianjin-Hebei in Winter	SHAO Xuan-yi, WANG Xiao-qi, ZHONG Yi-sheng, <i>et al.</i> (4095)
Influence of Pollutant Transport from Both Sides of the Taihang Mountains on Cross-Valley Urban Aerosols	WANG Yan, GUO Wei, YAN Shi-ming, <i>et al.</i> (4104)
Variation Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Aerosols in Winter in Jiashan	ZHANG Ying-long, LI Li, WU Wei-chao, <i>et al.</i> (4116)
Simulation Analysis of the Impact of COVID-19 Pandemic Control on Air Quality in Henan Province based on Machine Learning Algorithm	WEI Yu, XU Qi-xiang, ZHAO Jin-shuai, <i>et al.</i> (4126)
Seasonal Variation, Source Identification, and Health Risk of PM _{2.5} -bound Metals in Xinxiang	LIU Huan-jia, JIA Meng-ke, LIU Yong-li, <i>et al.</i> (4140)
Distribution Characteristics and Seasonal Variations of Arsenic in Atmospheric Aerosols over the Yellow Sea and Bohai Sea	YUAN Shuai, WANG Yan, LIU Ru-hai, <i>et al.</i> (4151)
Extinction Characteristics of Aerosols and the Contribution of Pollution Sources to Light Extinction During Three Heavy Pollution Episodes in the Winter of 2020 in Tianjin	LI Li-wei, XIAO Zhi-mei, YANG Ning, <i>et al.</i> (4158)
Spatial Variation of Surface Ozone Concentration During the Warm Season and Its Meteorological Driving Factors in China	HE Chao, MU Hang, YANG Lu, <i>et al.</i> (4168)
Exploring Characteristics and Causes of Summer Ozone Pollution Based on Process Analysis in Wuhai	ZHANG Rui-xin, CHEN Qiang, XIA Jia-qi, <i>et al.</i> (4180)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric VOCs in the Coastal Background of the Pearl River Delta	YUN Long, LI Cheng-liu, ZHANG Ming-di, <i>et al.</i> (4191)
Hydrochemical Characteristics and Factors of Surface Water and Groundwater in the Upper Yongding River Basin	KONG Xiao-le, YANG Yong-hui, CAO Bo, <i>et al.</i> (4202)
Temporal and Spatial Variations in Water Quality of Hanjiang River and Its Influencing Factors in Recent Years	CHENG Bing-fen, ZHANG Yuan, XIA Rui, <i>et al.</i> (4211)
Pollution Level, Distribution Characteristic, and Ecological Risk Assessment of Environmentally Persistent Pharmaceutical Pollutants in Surface Water of Jiangsu Province	ZHAO Mei-mei, FAN De-ling, GU Wen, <i>et al.</i> (4222)
Spatial and Temporal Distribution and Pollution Evaluation of Soluble Heavy Metals in Liujiang River Basin	ZHANG Wan-jun, XIN Cun-lin, YU Shi, <i>et al.</i> (4234)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Groundwater of Leizhou Peninsula	SHI Huan-huan, PAN Yu-jie, ZENG Min, <i>et al.</i> (4246)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metal Elements in Groundwater of Longzici Spring Area	XIE Hao, LIANG Yong-ping, LI Jun, <i>et al.</i> (4257)
Seasonal Variation and Sources Identification of Dissolved Sulfate in a Typical Karst Subterranean Stream Basin Using Sulfur and Oxygen Isotopes	REN Kun, PAN Xiao-dong, LAN Gan-jiang, <i>et al.</i> (4267)
Phosphorus Fractions and Quantitative Identification of Pollution Sources in Nanhai Wetland, Baotou	BAI Ya-hong, QIAN Chen-ge, YUAN Si-jing, <i>et al.</i> (4275)
Release Risk of Phosphorus by Sediments and Its Influencing Factors in Ponds and Ditches of a New Urban District Park	LI Ru-zhong, SONG Min, YANG Ji-wei (4287)
Effect of Hydraulic Residence Time on Removal Efficiency of Pollutants in Subsurface Flow Constructed Wetlands and Analysis of Denitrification Mechanism	QI Ran, ZHANG Ling, YANG Fan, <i>et al.</i> (4296)
Enhanced Removal of Pollutants in Constructed Wetlands with Manganese Sands	MA Quan, WANG Dong-lin, LIN Hui, <i>et al.</i> (4304)
Application Effect of Four Typical Submerged Macrophytes on Removing Cadmium from Polluted Sediment	TAO Li, WANG Pei-fang, YUAN Qiu-sheng, <i>et al.</i> (4311)
Structure of Aerobic Denitrification Bacterial Community in Response to Dissolved Organic Matter in Baiyangdian Lake During the Water Delivery Period	ZHOU Shi-lei, ZHANG Tian-na, CHEN Zhao-ying, <i>et al.</i> (4319)
Nitrogen and Phosphorus Leaching Characteristics and Adsorption Properties of Hardwood Biochar in Stormwater Runoff	MENG Yi-ke, WANG Yuan, WANG Chuan-yue (4332)
Indicator Function of Ragworm (Nereididae) on Sediment Microplastic in Haizhou Bay Intertidal Zone	WANG Jia-xuan, SONG Ke-xin, SUN Yi-xin, <i>et al.</i> (4341)
Antagonistic Effect and Mechanism of Nano Titanium Dioxide and Cadmium on the Growth of <i>Scenedesmus obliquus</i>	WANG Pu, ZHAO Li-hong, ZHU Xiao-shan (4350)
Mutual Influence Between Microbial Community, Wastewater Characteristics, and Antibiotic Resistance Genes During Spiramycin Production Wastewater Treatment	WU Cai-yun, LI Hui-li, QIN Cai-xia, <i>et al.</i> (4358)
Effect of Chelated Iron on Nitrogen Removal Efficiency and Microbial Community Structure in the Anaerobic Ferric Ammonium Oxidation	LIAO Hong-yan, SONG Cheng, WAN Liu-yang, <i>et al.</i> (4366)
Effects of Dissolved Oxygen on Nutrient Removal Performance and Microbial Community in Low Carbon/Nitrogen Municipal Wastewater Treatment Process	CHI Yu-lei, SHI Xuan, REN Tong, <i>et al.</i> (4374)
Shortening SRT of Intermittent Gradient Aeration to Realize Nitrogen and Phosphorus Removal in Short-range SNEDPR System	ZHANG Yu-jun, LI Dong, WANG Xin-xin, <i>et al.</i> (4383)
Characteristics of Partial Denitrification in Biofilm System	YU Li-fang, ZHANG Xing-xiu, ZHANG Qiong, <i>et al.</i> (4390)
Effect of Anaerobic Plug-flow on Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Aerobic Granular Sludge with Intermittent Aeration	LI Dong, CAO Si-yu, WANG Qi, <i>et al.</i> (4399)
Combining Different Aerobic/Anoxic Durations with Zoned Sludge Discharge to Optimize Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules in Domestic Sewage	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (4406)
Meta-analysis of the Effects of Metal Mining on Soil Heavy Metal Concentrations in Southwest China	ZHANG Jian-lin, QU Ming-kai, CHEN Jian, <i>et al.</i> (4414)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Watersheds of the Qinghai-Tibet Plateau	DU Hao-lin, WANG Ying, WANG Jin-song, <i>et al.</i> (4422)
Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Cadmium Pollution in Soil-crops system of an E-waste Dismantling Area	ZHANG Lu-yao, ZHAO Ke-li, FU Wei-jun (4432)
Characteristics of Modified Biochars and Their Immobilization Effect on Cu and Cd in Polluted Farmland Soil Around Smelter	WANG Xin-yu, MENG Hai-bo, SHEN Yu-jun, <i>et al.</i> (4441)
Combined Effects of Soil Amendment and Zinc Fertilizer on Accumulation and Transportation of Cadmium in Soil-Rice System	ZHOU Kun-hua, ZHOU Hang, WANG Zi-yu, <i>et al.</i> (4452)
Effects of Different Soil Conditioners on Rice Growth and Heavy Metal Uptake in Soil Contaminated with Copper and Cadmium	WEI Wei, LI Ping, LANG Man (4462)
Isolation and Identification of the Plant Endophyte R-13 and Its Effect on Cadmium Accumulation in <i>Solanum nigrum</i> L.	PANG Jie, LIU Yue-min, HUANG Yong-chun, <i>et al.</i> (4471)
Response of Soil Archaeal Community to Heavy Metal Pollution in Different Typical Regions	LI Yu-tong, YANG Shan, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (4481)
High-throughput Sequencing Analysis of Soil Bacterial Community in the Grain for Green Project Areas of the Loess Plateau	LIU Xiao-hua, WEI Tian-xing (4489)
Experimental Influence of Food Waste Fermentation Broth on the Soil Quality in a Loess Hilly Area	SHAO Li-ming, REN Jun-da, LÜ Fan, <i>et al.</i> (4500)
Stability of Soil Aggregates at Different Altitudes in Qinling Mountains and Its Coupling Relationship with Soil Enzyme Activities	MA Huan-fei, HU Han, LI Yi, <i>et al.</i> (4510)
Reactivation of Passivated Biochar/Nanoscale Zero-Valent Iron by an Electroactive Microorganism for Cooperative Hexavalent Chromium Removal and Mechanisms	LIAO Cong-jian, ZHAO Xiao-lei, LIU Kai, <i>et al.</i> (4520)
Influence of Precipitation Change on Soil Respiration in Desert Grassland	HAO Lian-yi, ZHANG Li-hua, XIE Zhong-kui, <i>et al.</i> (4527)
Effects of Nitrogen Fertilizer Application Times and Nitrification Inhibitor on N ₂ O Emission from Potted Maize	FU Pei-jiao, JI Heng-kuan, HE Qiu-xiang, <i>et al.</i> (4538)
Gaseous Nitrogen Emission from Soil After Application of NH ₄ ⁺ -N Loaded Biochar	MA Xiao-gang, HE Jian-qiao, CHEN Yu-lan, <i>et al.</i> (4548)
Effects of Microplastics Addition on Soil Organic Carbon Mineralization in Citrus Orchard	ZHANG Xiu-ling, YAN Zi-wei, WANG Feng, <i>et al.</i> (4558)
Dynamic Material Flow Analysis of Perfluorooctane Sulfonate in China, 1985-2019	WANG Jia-yu, CHEN Jing-wen, TANG Wei-hao, <i>et al.</i> (4566)