

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.10  
第40卷 第10期

目次

京津冀区域重污染期间 PM<sub>2.5</sub>垂直分布及输送 ..... 肖致美, 徐虹, 李鹏, 唐遵, 陈魁, 杨宁, 郑乃源, 杨文, 邓小文 (4303)

肇庆市一次典型污染天气的污染物来源解析 ..... 常树诚, 廖程浩, 曾武涛, 杨柳林, 俞绍才, 陈雪, 郑剑平 (4310)

聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub>中水溶性化合物的昼夜变化特征及来源解析 ..... 衣雅男, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 王心培, 刘晓迪, 伏梦璇, 魏本杰 (4319)

沈阳市国三和国四排放标准不同车型柴油车 PM<sub>2.5</sub>和 PM<sub>10</sub>排放因子及碳组分源谱 ..... 赵雪艳, 王静, 祝胜男, 卞思思, 张宇, 王歆华, 殷宝辉, 杨文, 白志鹏 (4330)

城市生活垃圾露天焚烧排放 PM<sub>2.5</sub>中重金属污染特征及其暴露健康风险 ..... 程轲, 季婉婉, 郝炜伟, 王艳, 易鹏, 支国瑞, 张佳羽, 张洋, 张诗澜 (4337)

某工业城市大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布及人体呼吸系统暴露评估 ..... 王娟, 郭观林, 秦宁, 侯荣, 杨敏, 康艺瑾, 段小丽 (4345)

南京城市大气氨-铵的高频演化及其气粒转化机制 ..... 邵生成, 常运华, 曹芳, 林煜棋, 范美益, 谢锋, 洪一航, 章炎麟 (4355)

广州地区大气棕色碳气溶胶吸收特性 ..... 李铸杰, 谭浩波, 郑军 (4364)

郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析 ..... 张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 张瑞芹, 张猛, 于世杰, 李一丹 (4372)

基于原料类型及末端治理的典型溶剂使用源 VOCs 排放系数 ..... 梁小明, 陈来国, 孙西勃, 赵伟, 卢清, 孙家仁, 陈朋龙, 叶代启 (4382)

北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱 ..... 方莉, 刘明文, 陈丹妮, 李国昊, 王迪, 邵霞, 聂磊 (4395)

民用固体燃料源的 IVOCs 排放特征及燃烧温度的影响 ..... 卢雅静, 冯艳丽, 钱哲, 韩勇, 陈颖军 (4404)

利用地面观测资料和 AIRS 卫星资料评估 MACC 再分析臭氧数据中国地区的适用性 ..... 王闰芳, 马晓丹, 赵天良, 王红磊, 丁涵, 郑小波 (4412)

镁铝水滑石衍生复合氧化物的 COS 水解性能 ..... 魏征, 张鑫, 张凤莲, 蒋国霞, 张雨萌, 周化兵, 郝郑平, 解强 (4423)

长江源区大气降水化学特征及离子来源 ..... 汪少勇, 何晓波, 吴锦奎, 丁永建, 胡召富, 王利辉, 杨贵森 (4431)

连续极端降雨对东江流域水质影响分析 ..... 车蕊, 林澍, 范中亚, 李文静, 曾凡棠, 毛本健, 石雷, 黄志伟 (4440)

基于湖泊与出入湖水水质关联性研究:以鄱阳湖为例 ..... 黄冬凌, 倪兆奎, 赵爽, 张波涛, 冯明雷, 陈宏文, 李晓秀, 王圣瑞 (4450)

金泽水库上游来水及库区水质变化时空分布特征 ..... 刘明坤, 童俊, 胡波, 朱慧峰, 白晓慧 (4461)

太湖不同介质电导率时空变化特征 ..... 王瑞, 代丹, 张弛, 邓义祥, 何成达, 于涛 (4469)

大型浅水湖泊磷模型参数不确定性及敏感性分析 ..... 施媛媛, 李一平, 程月, 程一鑫 (4478)

基于 MODIS 影像的洪泽湖水生植被覆盖时空变化特征及影响因素分析 ..... 李娜, 施坤, 张运林, 龚志军, 查勇, 张毅博 (4487)

草型湖区沉积物营养盐分布与污染评价 ..... 张杰, 汪院生, 郭西亚, 朱金格, 邓建才 (4497)

太湖草型湖区沉积物中生物易降解物质组成与分布规律 ..... 祁闯, 方家琪, 张利民, 司泽君, 黄和笑, 王卓森, 李翔, 王磊, 王国祥 (4505)

淀山湖浮游动物群落时空分布特征及其与环境因子的关系 ..... 杜彩丽, 杨丽, 赵诣, 吴晓敏, 徐慕, 王丽卿, 张玮 (4513)

岩溶区不同土地利用地下水碳同位素地球化学特征及生态意义 ..... 任坤, 潘晓东, 曾浩, 焦友军, 彭聪, 梁嘉鹏 (4523)

岩溶地下水化学对城镇化进程的时序响应 ..... 杨应增, 何守阳, 吴攀, 吴起鑫, 韩志伟, 罗维 (4532)

巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析 ..... 唐金平, 张强, 胡漾, 邵江, 何文君, 张宇 (4543)

δ-MnO<sub>2</sub>/沸石纳米复合材料同时去除地下水中的铁锰氨氮 ..... 马文婕, 陈天虎, 陈冬, 刘海波, 程鹏, 张泽鑫, 陶琼, 张玉珠 (4553)

不同香蒲预处理方式对水平潜流人工湿地脱氮的强化效果 ..... 熊家晴, 卢学斌, 郑于聪, 王晓昌 (4562)

不同控制策略下短程硝化启动及运行工况优化 ..... 刘安迪, 赵凯亮, 刘宏, 黄利, 倪蓉, 陈永志 (4569)

启动三级 PN/A 颗粒污泥反应器处理高浓度氨氮废水 ..... 吉晓庆, 齐泽坤, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳 (4578)

聚丙烯环生物滴滤塔去除实际市政污水厂硫化氢性能及微生物群落分析 ..... 孙事昊, 贾沛沛, 陈凯琦, 彭永臻, 张亮 (4585)

典型工业区土壤多环芳烃污染特征及影响因素 ..... 冉宗信, 陈靖宇, 王亚婷, 邢智, 魏威, 余江 (4594)

5 种典型有机磷酸酯在水-土壤界面吸附特征及影响因素 ..... 何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4604)

Cu<sup>2+</sup> 和 Pb<sup>2+</sup> 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用 ..... 卜帅宾, 孟昭福, Sambath Yek, 张梦飞, 王腾, 任爽, 张凌恺 (4611)

滇东南峰丛洼地土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价 ..... 洪涛, 孔祥胜, 岳祥飞 (4620)

贵州罗甸北部喀斯特地区耕地土壤镉含量特征与风险评价 ..... 唐启琳, 刘秀明, 刘方, 汪花, 王世杰 (4628)

渝西地区镉轻度污染稻田安全利用技术 ..... 李娜, 贺红周, 冯爱煊, 李伟, 蒋珍茂, 魏世强 (4637)

不同作物对土壤中 Cd 的富集特征及低累积品种筛选 ..... 陈小华, 沈根祥, 白玉杰, 郭春霞, 钱晓雍, 顾海蓉, 胡双庆, 赵庆节, 王振旗, 付侃 (4647)

小麦和水稻对纳米硒的吸收和转运 ..... 王雅琦, 朱丽娜, 李奎, 王琪, 王康, 郭岩彬, 李花粉 (4654)

微塑料对小麦生长及生理生化特性的影响 ..... 廖苑辰, 娜孜依古丽·加合甫别克, 李梅, 王晓琳, 蒋丽娟 (4661)

药渣生物炭基质联合麦饭石对土壤-黑麦草体系的调控与机制 ..... 肖亮亮, 丁园 (4668)

磺胺甲噁唑污染土壤中微生物群落结构与抗生素抗性基因的分布特征 ..... 张海丰, 史明明, 孙艳梅, 程首涛, 高浩泽, 王旭明 (4678)

生活垃圾渗滤液处理过程中抗生素抗性基因的变化特征 ..... 黄福义, 周曙屹聃, 颜一军, 苏建强, 朱永官, 张炯 (4685)

有机肥施用量对土壤有机碳组分和团聚体稳定性的影响 ..... 邵慧芸, 李紫玥, 刘丹, 李熠凡, 鲁璐, 王旭东, 张阿凤, 王彦丽 (4691)

灌水和生物炭施用对水稻土呼吸温度敏感性的影响 ..... 周鹏, 祁乐, 牛海东, 王子芳, 高明 (4700)

柑橘/大蒜盖套作下土壤 CO<sub>2</sub> 排放及其效率对秸秆还田量的响应 ..... 游璟, 倪九派, 黄容, 张洋, 谢德体 (4708)

增温及秸秆施用对豆-麦轮作土壤微生物量碳氮及细菌群落结构的影响 ..... 张婷婷, 陈书涛, 王君, 王朝辉, 胡正华 (4718)

O<sub>3</sub> 胁迫下冬小麦总初级生产力的损耗模拟 ..... 徐静馨, 郑有飞, 王圣, 王立稳, 赵秀勇, 麦博儒 (4725)

2000~2015 年中国地级市化肥使用量的时空变化特征 ..... 潘晓东, 李品, 冯兆忠, 段昌群 (4733)

《环境科学》征订启事 (4394) 《环境科学》征稿简则 (4449) 信息 (4584, 4593, 4653)

# 药渣生物炭基质联合麦饭石对土壤-黑麦草体系的调控与机制

肖亮亮, 丁园\*

(南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330063)

**摘要:**以板蓝根药渣为原料, 选择 300℃ 和 500℃ 厌氧裂解制备 2 种生物炭 (BC300 和 BC500)、BC500 载 Fe 改性炭 (Fe-BC500)、天然麦饭石 (MFS)、BC500 与 MFS 等质量组合 [BC500: MFS (1:1)]、Fe-BC500 与 MFS 等质量组合 [Fe-BC500: MFS (1:1)] 材料为钝化剂, 采用室内盆栽实验和等温吸附实验, 研究了其对土壤-黑麦草体系的调控效果, 并通过比表面积分布测定 (BET)、扫描电镜分析 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 探讨了其机制. 结果表明, 在添加量为 2% (土) 时, BC300、BC500、Fe-BC500、MFS、BC500: MFS (1:1) 和 Fe-BC500: MFS (1:1) 均可显著降低 ( $P < 0.05$ ) 黑麦草体内 Cu 和 Cd 含量以及显著增加黑麦草的生物量, 且黑麦草的叶绿素含量和根系活力均可指示这一效果. BC300 处理抑制黑麦草吸收 Cu 和 Cd, 增加黑麦草的生物量的效果要优于其他处理, 可使黑麦草地下部分 Cu 和 Cd 含量分别减少 44.78% 和 63.89%, 地上部分分别减少 76.34% 和 53.40%; 地下部分生物量增加 327.22%, 地上部分生物量增加 504.11%. Langmuir 方程更好地拟合 BC300、BC500 和 Fe-BC500 的吸附效果, 且对 Cu 的最大吸附量分别为 8.02、9.20 和 8.82  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 对 Cd 的最大吸附量分别为 7.97、8.51 和 7.70  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Freundlich 方程能更好地拟合 MFS 的吸附效果, 对 Cu 和 Cd 的最大吸附量分别为 7.03  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和 6.10  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . BC300 和 BC500 主要通过其表面羟基、羧基、羰基和酯基, Fe-BC500 主要通过其表面羟基和铁羟基, MFS 主要通过其中  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  和  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  表面的硅羟基、羟基和羧基分别与 Cu 和 Cd 发生配合反应, 进而达到钝化修复 Cu 和 Cd 污染土壤的效果. 因此, 药渣生物炭、铁改性药渣生物炭和麦饭石及其组合材料均可被用于 Cu 和 Cd 复合污染土壤修复, 但修复机制不同.

**关键词:**中药渣生物炭; 麦饭石; 土壤; 黑麦草; 铜; 镉; 修复机制

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)10-4668-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.201903256

## Regulation and Mechanism of a Dregs Biochar Matrix Combined with Maifanite on a Soil-Ryegrass System

XIAO Liang-liang, DING Yuan\*

(College of Environment and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**Abstract:** An indoor pot experiment and isothermal adsorption experiment were used to examine the regulation of soil-ryegrass system treatments. For the treatments, Banlangen dregs were selected as a raw material alongside two kinds of biochar (BC300, BC500) prepared by pyrolysis at 300°C and 500°C under anoxic conditions. Fe was modified by BC500 (Fe-BC500), which was then combined with maifanite (MFS) as a passivating agent [BC500: MFS (1:1) and Fe-BC500: MFS (1:1)]. Surface pore distribution (BET), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) were used in the analyses. The results showed that treatment with BC300, BC500, Fe-BC500, MFS, BC500: MFS (1:1), and Fe-BC500: MFS (1:1) significantly reduced the Cu and Cd content (2% content in soil) of ryegrass ( $P < 0.05$ ) and significantly increased the biomass of ryegrass. This effect could have resulted from the enhanced chlorophyll content and root activity of the ryegrass. The effect of BC300 was better than the other treatments, which reduced the content of Cu and Cd in the roots of ryegrass by 44.78% and 63.89%, respectively, and in the aboveground biomass by 76.34% and 53.40%, respectively. The biomass of roots was also increased by 327.22%, and the aboveground biomass increased by 504.11%. The Langmuir equation produced the best fit for adsorption effects of BC300, BC500, and Fe-BC500, for which the maximum adsorption capacity for Cu was 8.02, 9.20, and 8.82  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. The maximum adsorption capacity for Cd was 7.97, 8.51, and 7.70  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. The Freundlich equation gave a better fit for the adsorption of MFS. In this case, the maximum adsorption capacity for Cu and Cd was 7.03  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  and 6.10  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. BC300 and BC500 mainly passes through their surface hydroxyl, carboxyl, carbonyl, and ester groups; Fe-BC500 mainly passes through its surface hydroxyl group and iron hydroxyl group; MFS mainly passes through its silicon hydroxyl group, hydroxyl group, and carboxyl group on the surface of  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  and  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  and then to repair passivated Cu and Cd contaminated soil effect. Therefore, Banlangen dregs biochar, iron-modified Banlangen dregs biochar, maifanite, and the combination of these materials can be used for the remediation of Cu and Cd contaminated soils, although the mechanism of remediation is different.

**Key words:** traditional Chinese medicine slag biochar; maifanite; soil; ryegrass; copper; cadmium; repair mechanism

收稿日期: 2019-03-21; 修订日期: 2019-05-08

基金项目: 江西省科技厅自然科学基金项目(20171BAB203033, 2015BBF60003)

作者简介: 肖亮亮(1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染修复, E-mail: 1170179629@qq.com

\* 通信作者, E-mail: 1005803795@qq.com

生物炭 (biochar) 是指生物质原材料在厌氧或缺氧以及相对较低温 ( $< 700^{\circ}\text{C}$ ) 条件下热解产生的具有较大比表面积富碳芳香化物质<sup>[1]</sup>。近年来, 生物炭在土壤改良、减缓温室效应、土壤污染控制方面作为一种有前景的环境修复和固定土壤污染物的功能材料越来越受到环境与农业领域研究工作者的关注<sup>[2]</sup>。生物炭因其特有的自身性质对环境污染物如重金属有一定的吸附作用, 但常常受到吸附能力、去除污染目标物种类等因素制约, 一般需要经过表面修饰增加某种官能团以提高其吸附能力。化学改性是生物炭表面改性常用的有效方法之一。化学改性又分为氧化改性、还原改性和负载金属离子改性等<sup>[3]</sup>。改性能使生物炭表面产生更多的吸附重金属离子的活性位点, 增加对金属离子的吸附能力<sup>[4]</sup>。对生物炭改性是目前生物炭作为修复土壤重金属污染研究的一个趋势, 但正确选择改性方法以及透彻研究其机制对生物炭从理论研究走向工程化应用具有重大意义。

黏土矿物是一种天然形成的硅酸盐矿物, 含有铁、铝和镁等金属元素。黏土矿物作为一种具有良好的成本效益和环境相容性的钝化修复材料, 受到了研究者的广泛关注<sup>[5-7]</sup>。一些黏土矿物由于本身的局限性和钝化机制的差异在应用中存在缺陷, 而且钝化材料对土壤重金属和被试植物具有一定的选择性。在实际应用中, 可能因钝化剂种类和重金属污染类型等达不到预期修复效果。有研究已证明, 将黏土矿物与其他钝化材料混合使用更符合农业生产实际<sup>[8]</sup>。

为了充分发挥生物炭材料和麦饭石材料的优势, 本研究采用盆栽实验, 以药渣生物炭基质联合麦饭石为钝化剂调控 Cu 和 Cd 污染土壤重金属的有效性, 通过 BET、SEM 扫描电镜、X 射线衍射和傅里叶变换红外光谱等分析手段表征, 探讨药渣生物炭、铁改性药渣生物炭和麦饭石钝化修复重金属污染土壤的机制, 旨在为药渣生物炭、铁改性药渣生物炭和麦饭石用于 Cu 和 Cd 污染土壤的钝化修复提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

#### 1.1.1 土壤

在江西某铜冶炼厂周边水稻田 ( $\text{pH} = 4.96$ ), 采集表层土壤, 厚度为 0 ~ 20 cm 左右, 放在阴凉处自然风干, 并去除其中的杂质, 然后过 20 目尼龙筛, 储存供分析用。土壤 Cu 全量  $239.98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , Cd 全量  $1.93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

### 1.1.2 药渣生物炭

本文选用板蓝根药渣生物质原料, 热解制备  $300^{\circ}\text{C}$  和  $500^{\circ}\text{C}$  2 种药渣生物炭, 分别记为 BC300 和 BC500, 具体制备步骤参见文献 [9]。基本性质见表 1。

表 1 生物炭及麦饭石的基本性质<sup>1)</sup>

测定项目	pH	Cu 全量 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cd 全量 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	灰分含量 /%
BC300	9.04	14.35	—	9.14
BC500	10.93	18.49	—	13.73
Fe-BC500	8.44	26.80	—	26.24
MFS	7.03	12.89	—	—

1) BC300 为  $300^{\circ}\text{C}$  药渣生物炭, BC500 为  $500^{\circ}\text{C}$  药渣生物炭, Fe-BC500 为铁改性  $500^{\circ}\text{C}$  药渣生物炭, MFS 为麦饭石, 下同; “—”表示未检或未检测出

### 1.1.3 铁改性药渣生物炭

称取 20 g 上述 BC500 浸泡于  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{FeCl}_3$  溶液中, 搅拌 10 min, 然后静置 24 h 后过滤, 置于  $80^{\circ}\text{C}$  烘箱进行干燥。干燥后的药渣生物炭放入马弗炉,  $500^{\circ}\text{C}$  条件下热解 1 h。经洗涤、干燥后过 60 目筛, 最终得到铁改性药渣生物炭, 记为 Fe-BC500, 储藏备用。基本性质见表 1。

### 1.1.4 麦饭石

购自某市夹津口多来净水材料厂, 60 ~ 80 目左右, 记为 MFS。基本性质见表 1。麦饭石中的 Si、O、C、Al、Na、K 和 Ca 等元素所占质量分数分别为 60.57%、18.66%、9.23%、1.39%、0.64%、0.50% 和 0.41%。

## 1.2 实验设计

### 1.2.1 盆栽实验设计

将钝化剂与 2.000 kg 土壤在洁净的塑料薄膜上混合均匀后移至塑料花盆中, 加入离子水使土壤含水量保持在田间持水量的 65%, 隔周翻松一次土壤, 培养 40 d 后均匀播撒 40 粒黑麦草种子, 隔天补充去离子水, 发芽后将每盆黑麦草定苗至 20 株。种植约 90 d 后, 统一收获。不同处理中黑麦草叶及根系洗净后测定分析生物量、叶绿素含量、根系活力、以及植株中地上、地下 Cu 和 Cd 的含量。实验设置 6 组钝化剂处理 [分别为 BC300、BC500、Fe-BC500、MFS、BC500:MFS (1:1) 和 Fe-BC500:MFS (1:1)] 和对照组 CK, 其中钝化剂投加量均为土壤质量的 2%, 每组处理设 3 次重复。

### 1.2.2 等温吸附实验设计

分别称取 0.1 g 过 100 目筛的 BC300、BC500、Fe-BC500 和 MFS 置于 50 mL 具塞锥形瓶中, 加入 20 mL 一系列浓度背景电解质为  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaCl

溶液的 Cu 和 Cd 标准溶液, Cu 和 Cd 浓度梯度为 5 ~ 50 mg·L<sup>-1</sup>. 用 0.01 mol·L<sup>-1</sup> HCl 和 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 调节 pH 至 4.96(土壤 pH 值)后恒温(25℃)振荡 24 h 后离心、过滤,取上清液测定 Cu 和 Cd 浓度,计算解吸量. 吸附后的钝化剂置于 60℃ 烘箱烘干后,用玛瑙碾钵碾碎过 100 目筛后装袋备用.

### 1.3 测定项目及方法

植物叶片叶绿素含量采用  $\varphi$ (丙酮): $\varphi$ (无水乙醇)为 1:1 混合提取剂,比色法测定<sup>[10]</sup>;植物根系活力的测定采用 TTC 法<sup>[11]</sup>;植物重金属含量采用干灰化法灰化<sup>[12]</sup>. Cu 和 Cd 含量采用微波消解联合火焰-石墨炉原子吸收测定<sup>[9]</sup>,其中 Cu 为火焰法,Cd 为石墨炉法.

采用 Tristar II 3020 (V1.04) 型比表面孔分布测定仪测定钝化剂的比表面积;吸附前钝化剂样品经表面镀金处理后,用日本日立公司 SU1510 型场发射扫描电镜分析其表面形态和结构特征;吸附前后钝化剂样品晶相结构通过 X 射线衍射仪(德国布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪)进行分析;傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克 VERTEX70)分析吸附前后钝化剂样品表面官能团变化,采用溴化钾压片,扫描范围 4000 ~ 500 cm<sup>-1</sup>,扫描 16 次累加.

### 1.4 数据处理和质量控制

用 Microsoft Excel 和 Origin 8.5 对数据进行处理、作图以及分析,统计分析采用数据分析软件 SPSS 18.0 进行.

含 Cu 和 Cd 溶液样品质量控制使用国家标准 Cu 溶液 [GSB G 62040-90(4801)] 和国家标准 Cd 溶液 (GSB 04-1725-2004) 经火焰-石墨炉原子吸收测得样品 Cu 加标回收率在 93.7% ~ 105.3% 之间, Cd 加标回收率在 90.9% ~ 107.1% 之间.

## 2 结果与分析

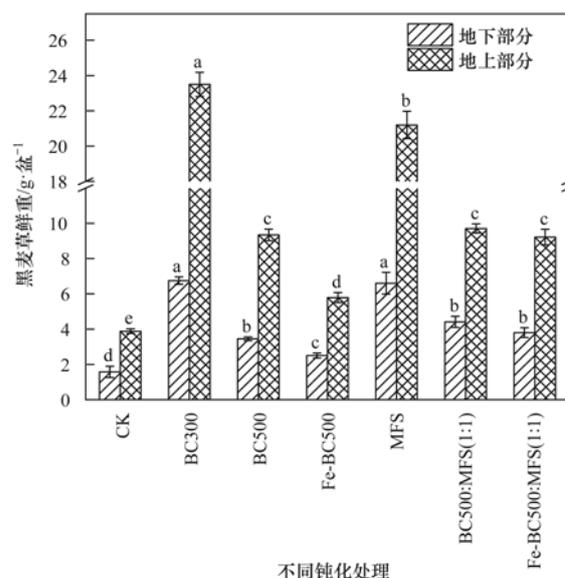
### 2.1 钝化剂对土壤-黑麦草体系的调控

#### 2.1.1 钝化剂对黑麦草生物量的影响

不同钝化剂处理黑麦草鲜重生物量变化如图 1 所示,与对照(CK)相比,6 组钝化剂处理均显著增加黑麦草地上和地下部分生物量. 其中 Fe-BC500 处理效果最差,地下部分每盆增加了 58.86%,地上部分增加了 49.10%; BC300 处理效果最显著,地下部分增加了 327.22%,地上部分增加了 504.11%; BC500 处理及组合钝化处理的生物量没有显著差异.

#### 2.1.2 钝化剂对黑麦草叶绿素含量和根系活力的影响

如图 2 所示,添加钝化剂修复后较对照(CK),



图中同一部分的不同字母表示不同处理  $P < 0.05$  水平上差异显著

图1 不同钝化处理黑麦草生物量

Fig. 1 Different passivation treatments of ryegrass biomass

黑麦草叶绿素含量均有明显提高, BC300、BC500、Fe-BC500、MFS、BC500:MFS(1:1) 和 Fe-BC500:MFS(1:1) 这 6 种钝化处理的黑麦草叶绿素 a 含量增加 85.28%、70.62%、47.96%、57.02%、37.82% 和 23.54%; 叶绿素 b 含量增加 87.14%、55.61%、37.62%、79.59%、24.30% 和 10.72%. 可以看出, BC300 处理黑麦草叶绿素合成效果最好, 可能是因为药渣生物炭组成成分中含有促进黑麦草生长的物质, 随着热解温度升高, 药渣生物炭促进植物生长的成分挥发, 使得 BC500 处理的植物生长效果次之.

如图 2(b) 所示, 与 CK 相比, 6 种钝化处理均能够提高盆栽植物黑麦草的根系活力, 其提高效果大小为 BC300 > BC500 > Fe-BC500 > MFS > BC500:MFS(1:1) > Fe-BC500:MFS(1:1), 这与黑麦草的生物量和叶绿素含量变化趋势相一致, 且 BC300 处理后黑麦草的长势和生物量均为最佳.

#### 2.1.3 钝化剂修复对黑麦草铜、镉含量的影响

由图 3 可知, 在 Cu 和 Cd 污染土壤中施加钝化剂后, 黑麦草植株内 Cu 和 Cd 含量与对照处理相比显著降低. 较 CK 处理, BC300 处理后黑麦草地下部分 Cu 和 Cd 含量减少最显著, 分别达到 44.78% 和 63.89%; 地上部分为 76.34% 和 53.40%. 整体来说药渣生物炭的降低率要大于麦饭石的降低率, 组合钝化剂效果则介于两者之间, BC300 比 BC500 钝化效果更好, 且药渣生物炭的铁改性效果不明显. 此外, 对比地下和地上部分 Cu 和 Cd 可以得出, 钝化剂对黑麦草地下部分 Cu 和 Cd 吸收的抑制作用要明显弱于地上部分, 说明

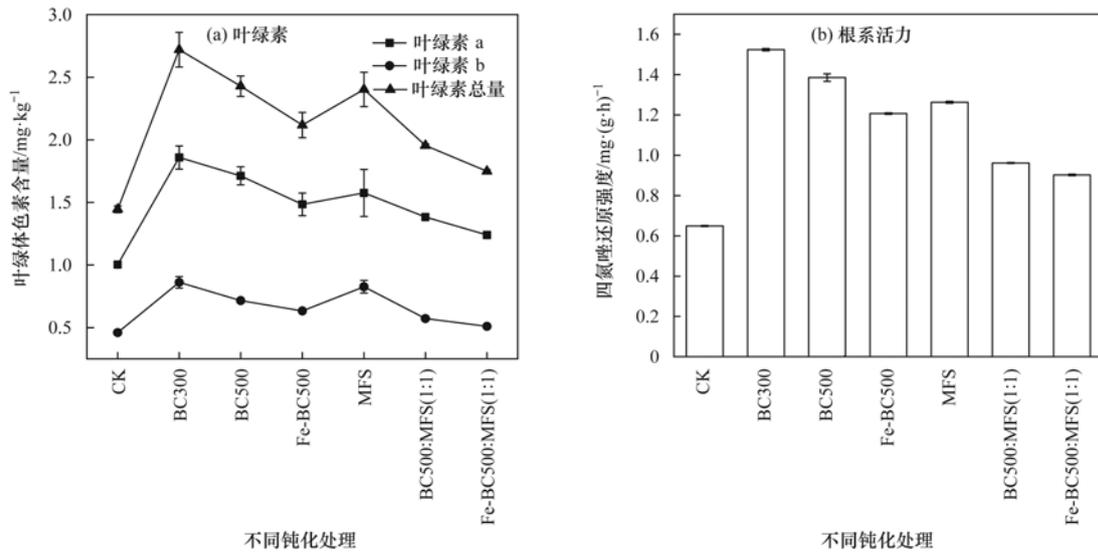
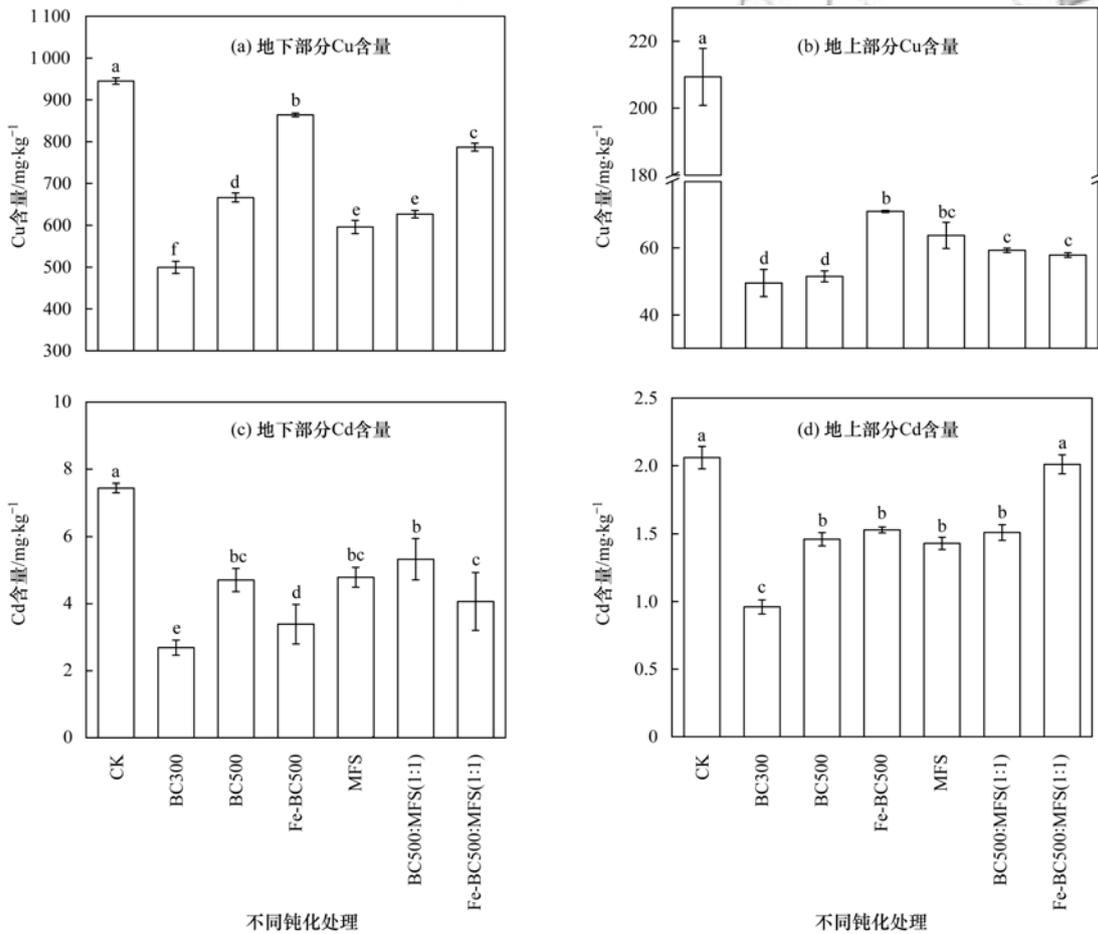


图 2 不同钝化处理后黑麦草叶绿素和根系活力的变化

Fig. 2 Changes in the chlorophyll content and root activity of ryegrass after different passivation treatments



同一图中的不同字母表示不同处理  $P < 0.05$  水平上差异显著

图 3 不同钝化处理后对黑麦草地下和地上部分铜、镉含量的影响

Fig. 3 Effect of different passivation treatments on copper and cadmium contents

施入钝化剂不仅可以抑制黑麦草地下部对 Cu 和 Cd 的吸收, 还可以抑制 Cu 和 Cd 由地下部向地上部的转移。

### 2.1.4 黑麦草铜、镉含量转移机制相关性分析

通过分析黑麦草 Cu 和 Cd 含量与黑麦草生物

量及叶绿素、根系活力的相关性可以了解土壤重金属在植物系统中的迁移转化机制。由表 2 可知, 黑麦草生物量、叶绿素含量和根系活力三者呈正相关, 且黑麦草长势与叶绿素呈显著正相关 ( $P < 0.05$ ); 黑麦草地上和地下部分 Cu 和 Cd 含量与黑

麦草的生物量、叶绿素含量和根系活力呈负相关关系,其中生物量、叶绿素含量与黑麦草根系中 Cu 与地上部分的 Cd 呈显著负相关( $P < 0.05$ ). 钝化

剂通过降低土壤中 Cu 和 Cd 可被黑麦草直接利用部分含量,钝化效果可以通过黑麦草的生物量、叶绿素含量和根系活力表征.

表 2 黑麦草铜镉含量与生理生化指标相关性<sup>1)</sup>

Table 2 Correlation between copper and cadmium content and physiological and biochemical indexes in ryegrass

	地下部分 生物量	地上部分 生物量	叶绿素总量	根系活力	地下部分 铜含量	地上部分 铜含量	地下部分 镉含量	地上部分 镉含量
地下部分生物量	1	0.973 **	0.753	0.587	-0.918 **	-0.619	-0.533	-0.734
地上部分生物量		1	0.785 *	0.629	-0.869 *	-0.504	-0.523	-0.757 *
叶绿素总量			1	0.966 *	-0.828 *	-0.711	-0.720	-0.936 **
根系活力				1	-0.687	-0.721	-0.802 *	-0.892 **
地下部分铜含量					1	0.706	0.519	0.833 *
地上部分铜含量						1	0.812 *	0.615
地下部分镉含量							1	0.666
地上部分镉含量								1

1)  $n=7$ , \*\* 表示在 0.01 水平(双侧)显著相关; \* 表示在 0.05 水平(双侧)显著相关

## 2.2 钝化剂对溶液中 Cu 和 Cd 的吸附规律

BC300、BC500、Fe-BC500 和 MFS 这 4 种钝化材料对土壤-黑麦草体系均有很好的调控效果. 为进一步研究其对 Cu 和 Cd 的吸附规律和机制,对不同初始浓度的 Cu 和 Cd 进行吸附,探究其吸附机制,对吸附数据进行拟合分析通常使用的是吸附等温模型. 本实验采用了 2 种经典吸附等温模型 Langmuir 模型和 Freundlich 模型进行拟合.

Langmuir 方程:

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{c_e}{Q_m} + \frac{1}{K_a Q_m} \quad (1)$$

式中,  $Q_e$  是平衡吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $Q_m$  为最大吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $c_e$  为平衡后溶液浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $K_a$  为 Langmuir 方程常数.

Freundlich 方程:

$$\lg Q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (2)$$

式中,  $Q_e$  为平衡吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $c_e$  为平衡后溶液浓度  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $K_f$  和  $n$  为 Freundlich 方程常数.

图 4 是 4 种钝化材料 BC300、BC500、Fe-BC500 和 MFS 的吸附等温线,药渣生物炭及改性炭的吸附等温线都属于常见的“L”型等温线,说明吸附 Cu 和 Cd 主要是发生了较强的化学吸附,而不是以物理吸附为主<sup>[13]</sup>. Langmuir 模型拟合的情况是,当吸附剂表面存在一定数量的均匀分布的吸附位点时,其吸附过程是单层吸附. 而 Freundlich 模型则表示的是非均相吸附过程<sup>[14]</sup>. 由表 3 和表 4 可知,药渣生物炭及其改性材料 Langmuir 方程拟合效果比 Freundlich 方程拟合效果更好,说明 Langmuir 模型更好地描述了 Cu 和 Cd 在 2 种材料上的吸附过程,而对于麦饭石, Freundlich 方程则能吻合对 Cu 和 Cd 的吸附. 通过 Langmuir 方程可以得出 4 种材料 BC300、BC500、Fe-BC500 和 MFS 对 Cu 的最大吸附量分别为 8.02、9.20、8.82 和 7.03  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 对 Cd 的最大吸附量分别为 7.97、8.51、7.70 和 6.10  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 4 种材料吸附 Cu 和 Cd 的等温线拟合参数变化规律较一致,这主要是由于 Cu 和 Cd 两种元素的化学性质相近;但 4 种材料对 Cu 的最大吸

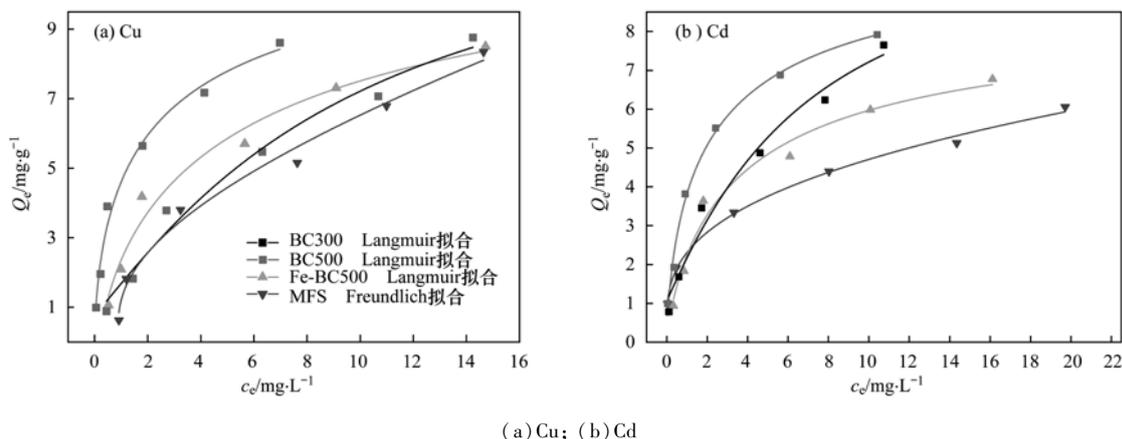


图 4 BC300、BC500、Fe-BC500 和 MFS 对 Cu 和 Cd 的等温吸附拟合线

Fig. 4 Isothermal adsorption lines of best fit for Cu and Cd adsorption by BC300, BC500, Fe-BC500, and MFS

附量均大于对 Cd 的最大吸附量, 可能是因为 4 种钝化材料对同等价位的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  离子化学吸附过程中,  $\text{Cd}^{2+}$  的离子半径为  $0.97 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 比  $\text{Cu}^{2+}$  的离子半径更大, 且  $\text{Cd}^{2+}$  的外层电子云密度低, 在与钝化材料进行离子交换时, 负电子基团与离子之间的吸引力更弱<sup>[15]</sup>, 使得 Cd 的最大吸附量偏小. Fe-BC500 吸附 Cu 和 Cd 的  $K_f$  和  $n$  均要小于 BC500, 说明通过改性后药渣生物炭表面结合位点变少, 使得与 Cu 和 Cd 形成表面配合物的能力变低. BC500 对 Cu 和 Cd 的最大吸附量均大于 BC300, 一定程度上说明高温条件下制备的药渣生物炭对重金属的吸附效果较低温条件下制备的药渣生物炭更好.

表 3 BC300、BC500、Fe-BC500 和 MFS 吸附 Cu 的等温线拟合参数

Table 3 Isotherm fitting parameters for the adsorption of Cu by BC300, BC500, Fe-BC500, and MFS

钝化材料	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$Q_m$	$K_a$	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$
BC300	8.02	0.53	0.967 9	1.47	1.89	0.956 1
BC500	9.20	1.26	0.983 9	2.26	4.05	0.956 8
Fe-BC500	8.82	0.43	0.982 7	1.91	2.35	0.937 8
MFS	7.03	0.64	0.922 8	3.27	2.79	0.987 1

表 4 BC300、BC500、Fe-BC500 和 MFS 吸附 Cd 的等温线拟合参数

Table 4 Isotherm fitting parameters of the adsorption of Cd by BC300, BC500, Fe-BC500, and MFS

钝化材料	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$Q_m$	$K_a$	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$
BC300	7.97	0.71	0.931 1	2.07	4.25	0.907 1
BC500	8.51	0.98	0.991 3	2.45	3.41	0.977 6
Fe-BC500	7.70	0.38	0.990 5	2.02	1.95	0.944 9
MFS	6.10	0.60	0.972 0	3.43	2.41	0.998 2

## 2.3 吸附溶液中 Cu 和 Cd 前后 4 种材料的表征

### 2.3.1 4 种材料吸附前 BET 分析

4 种材料的比表面积及孔隙分析结果如表 5, 其中比表面  $\text{Fe-BC500} > \text{BC500} > \text{BC300} > \text{MFS}$ , 平均孔径  $\text{MFS} > \text{BC300} > \text{BC500} > \text{Fe-BC500}$ , 4 种钝化材料孔径以中孔 ( $> 2 \text{ nm}$ ) 居多. 生物炭表面积随制备温度的增加而增加, 且铁改性后的生物炭具有更大的比表面积, 麦饭石的孔结构较差.

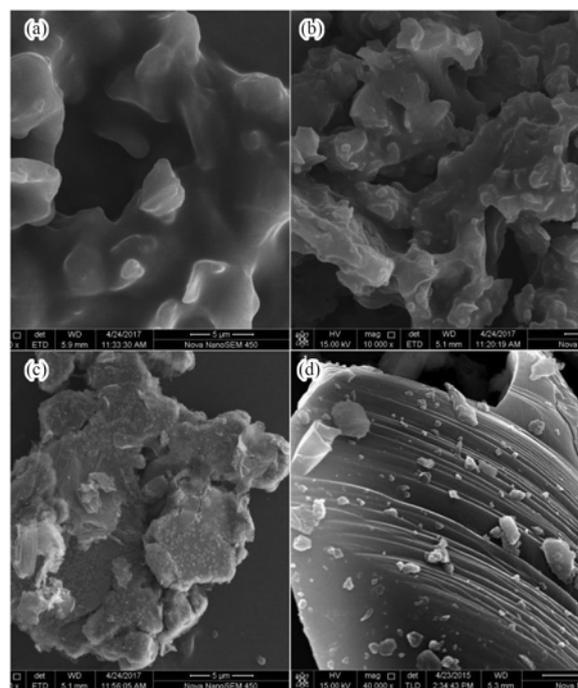
表 5 材料的表面结构特征

Table 5 Surface structure characteristics of the test materials

测定项目	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总孔容 $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 $/\text{nm}$
BC300	2.51	0.005 58	8.90
BC500	9.45	0.009 92	4.20
Fe-BC500	78.57	0.078 47	3.90
MFS	0.68	0.004 81	24.06

### 2.3.2 4 种材料吸附前 SEM 分析

扫描电镜 SEM 可以观察供试的 4 种钝化材料的表面形貌特征. 如图 5 所示, 生物炭呈不规则的微观结构, 表面凹凸不平, 孔道分布密集, 存在微孔和中孔结构, BC500 较 BC300 空隙结构更发达; Fe-BC500 表面附着晶片结构物质可能是铁氧化物; MFS 具有明显的层状结构, 且其表面附着有大量的颗粒状物质. 但其表面的孔结构较生物炭更少, 其物理吸附势更小, 这与材料的 BET 测定结果相一致.



(a) BC300; (b) BC500; (c) Fe-BC500; (d) MFS

图 5 钝化剂的扫描电镜 (SEM) 图片

Fig. 5 Scanning electron microscopy (SEM) images of the passivating agent

### 2.3.3 4 种材料吸附前后 FTIR 分析

图 6(a) 和 6(b) 为 BC300 和 BC500 吸附水溶液中 Cu 和 Cd 前后材料的红外图谱. 从中可知, BC500 在波数约为  $1110 \text{ cm}^{-1}$  较宽的吸收峰为纤维素和半纤维素的特征峰, 主要由糖单元中的 C—O 伸缩振动产生<sup>[16]</sup>, 铁改性及吸附前后特征峰强度变化不大, 说明 BC500 的纤维素和半纤维素结构未被破坏; BC300 基本没有在  $1110 \text{ cm}^{-1}$  处的纤维素和半纤维素的特征峰, 说明低温条件下的药渣生物炭的纤维结构没有生成. BC300 和 BC500 均在波数为  $1700$ 、约  $1600$ 、 $1420$ 、 $1380$  和  $617 \text{ cm}^{-1}$  处存在较强的 C=O 和 —OH 特征峰, 说明药渣生物炭表面含有羧基、内酯基、羰基和羟基等含氧官能团<sup>[14]</sup>. BC300 较 BC500 在波数为  $3045 \text{ cm}^{-1}$  和  $2920 \text{ cm}^{-1}$  处多了羟基 (—OH) 官能团. Li 等<sup>[17]</sup> 的

研究发现,随着生物炭热解温度的升高,其中含有的水分蒸发和小分子气体释放导致含氧官能团数量减少和吸收峰强度下降. 吸附 Cu 和 Cd 后, BC300 和 BC500 在  $1700\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{C}=\text{O}$  芳环的骨架伸缩振动吸收峰强度均有所减弱,表明药渣生物炭表面可能含有的羧基、羰基和酯基等含氧官能团参与了 Cu 和 Cd 吸附反应过程<sup>[18]</sup>; BC300 和 BC500 在  $1420\text{ cm}^{-1}$  处的  $-\text{OH}$  特征峰均减弱, BC300 在  $3045\text{ cm}^{-1}$  处羟基 ( $-\text{OH}$ ) 吸收峰几乎消失,表明药渣生物炭表面可能含有的羟基参与了 Cu 和 Cd 吸附反应过程,且 BC300 更明显.

对比图 6(b) 和 6(c) 可知, Fe-BC500 在  $1700\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰基本消失,在  $1560\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰强度变强; 在  $1098\text{ cm}^{-1}$  处有明显的  $\text{Fe}-\text{OH}$  的伸缩振动吸收峰,在约  $798\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰为  $\text{Fe}-\text{OH}$  的特征吸收峰吸附后强度明显变弱,说明负载在药渣生物炭上的铁主要的存在形

态为氢氧化铁<sup>[19]</sup>,且  $\text{Fe}-\text{OH}$  参与了吸附过程,这可能是由于氧化铁两性特征,使氢氧化铁对阴阳离子都有高效的吸附作用<sup>[20]</sup>. 此外,吸附后的 Fe-BC500 在  $1420\text{ cm}^{-1}$  和  $617\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{O}-\text{H}$  吸收峰强度减弱可能与水分变化和材料中的  $\text{O}-\text{H}$  和重金属 Cu 和 Cd 或 Fe 产生了配合作用有关.

图 6(d) 为麦饭石吸附 Cu 和 Cd 前后的红外光谱图. 吸附 Cu 和 Cd 后的麦饭石在约  $3450\text{ cm}^{-1}$  位置处的结构水  $-\text{OH}$  的伸缩振动峰、约  $1800\text{ cm}^{-1}$  位置处对应于  $-\text{COO}-$  中  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰、约  $1630\text{ cm}^{-1}$  位置处麦饭石水  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  的弯曲振动峰以及约  $1420\text{ cm}^{-1}$  结构水  $-\text{OH}$  的峰强度都明显变弱,约  $1030\text{ cm}^{-1}$  位置处  $\text{Si}-\text{OH}$  伸缩振动吸收峰变弱程度稍小. 这表明吸附 Cu 和 Cd 前后的麦饭石中水分发生了变化<sup>[7]</sup>,硅羟基与 Cu 和 Cd 发生了配合作用<sup>[21]</sup>,且麦饭石吸附 Cu 和 Cd 过程中羟基和羧基都起了一定作用<sup>[22]</sup>.

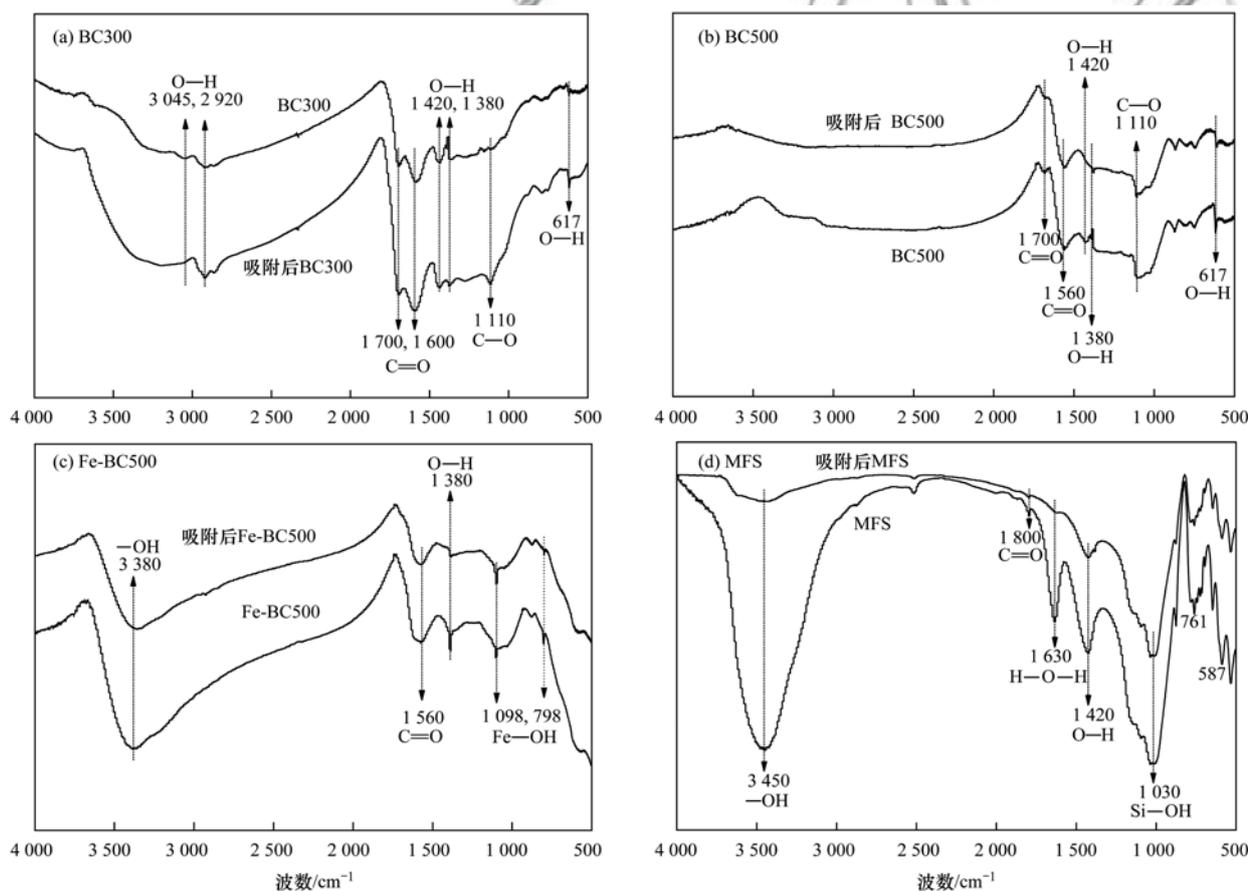


图 6 BC300、BC500、Fe-BC500 和 MFS 吸附 Cu 和 Cd 前后红外图谱

Fig. 6 Infrared spectra of BC300, BC500, Fe-BC500, and MFS before and after the adsorption of Cu and Cd

#### 2.3.4 4 种材料吸附前后 X 射线衍射分析

由图 7(a) 和 7(b) 可见, BC300 和 BC500 在  $2\theta$  为  $22^\circ \sim 36^\circ$  范围内出现的宽缓的弥散峰,为 (002) 衍射峰,主要是单原子碳层在微晶中的层叠<sup>[23]</sup>. 同时, BC500 在  $2\theta$  约为  $12^\circ \sim 15^\circ$  之间出现较宽但强

度小的 (101) 纤维素特征晶面衍射峰<sup>[18]</sup>. 此外, BC300 和 BC500 在  $2\theta$  为  $26.48^\circ$  存在  $\text{SiO}_2$  的特征峰,在  $2\theta$  为  $29.56^\circ$  和  $43^\circ$  存在  $\text{CaCO}_3$  的特征峰,在  $2\theta$  为  $30.8^\circ$  存在  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  的特征峰,随着热解温度的升高,药渣生物炭中的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  和钙镁

碳酸盐等物质的峰值越来越明显,这是由于热解过程中药渣生物炭的某些成分气化蒸发,进而使得 Si、Ca 和 Mg 等元素在生物炭表面富集,含量变大<sup>[24]</sup>,王红等<sup>[25]</sup>对水葫芦炭、玉米秸秆炭和杨树枝炭的 XRD 分析发现,3 种炭材料均含有 KCl、CaCO<sub>3</sub> 和 MgCl<sub>2</sub> 等碱性盐,且随制备终温的增加,对应特征峰也增强.这与本研究结果相一致.药渣生物炭 X 射线衍射说明生物炭主要含有丰富的纤维素以及结晶效果良好的 SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> 和钙镁碳酸盐.在 BC300 和 BC500 吸附 Cu 和 Cd 后 SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> 和钙镁碳酸盐衍射峰位置没有明显变化,虽然峰强度变大,但没有沉淀新物相生成,同时 (101) 晶面特征峰变宽,强度变强,说明吸附 Cu 和 Cd 后没有对药渣生物炭晶体结构造成破坏,吸附过程主要发生在药渣生物炭表面且 SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> 和钙镁碳酸盐等参与吸附反应量较少,主要是通过药渣生物炭表面羟基、羧基、内酯基和羰基等含氧官能团与 Cu<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 的配合作用.

图 7(c) 为铁改性药渣生物炭及吸附 Cu 和 Cd 后的 X 射线衍射图谱,经铁改性后的药渣生物炭未检测出 SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> 和钙镁碳酸盐的特征峰,吸附 Cu 和 Cd 后的改性药渣生物炭却出现 SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> 和钙镁碳酸盐强度较弱的特征峰和 (101) 纤维素特征晶面,说明改性的药渣生物炭负载的含 Fe 物质参与了吸附过程,且与炭表面—OH 形成 Fe—OH 官能团进而与 Cu<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 发生络合反应.

麦饭石吸附 Cu 和 Cd 前后的 XRD 衍射峰图如图 7(d) 所示.经过特征峰对比分析可知,麦饭石有 SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (钠长石) 和 Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (蒙脱石) 等晶型物质存在,吸附后在 2θ 为 10.4° 和 12.3° 左右的 Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> 吸收峰消失,在 2θ 为 8.75°、13.8° 和 27.3° 左右的 NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 吸收峰变弱或消失,其他衍射峰位置及强弱没有明显变化且未检测到新物相生成,说明麦饭石中的 NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 和 Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> 表面的硅羟基、羟基和羧基参与了 Cu 和 Cd 吸附过程,但化学沉淀作用并不明显.

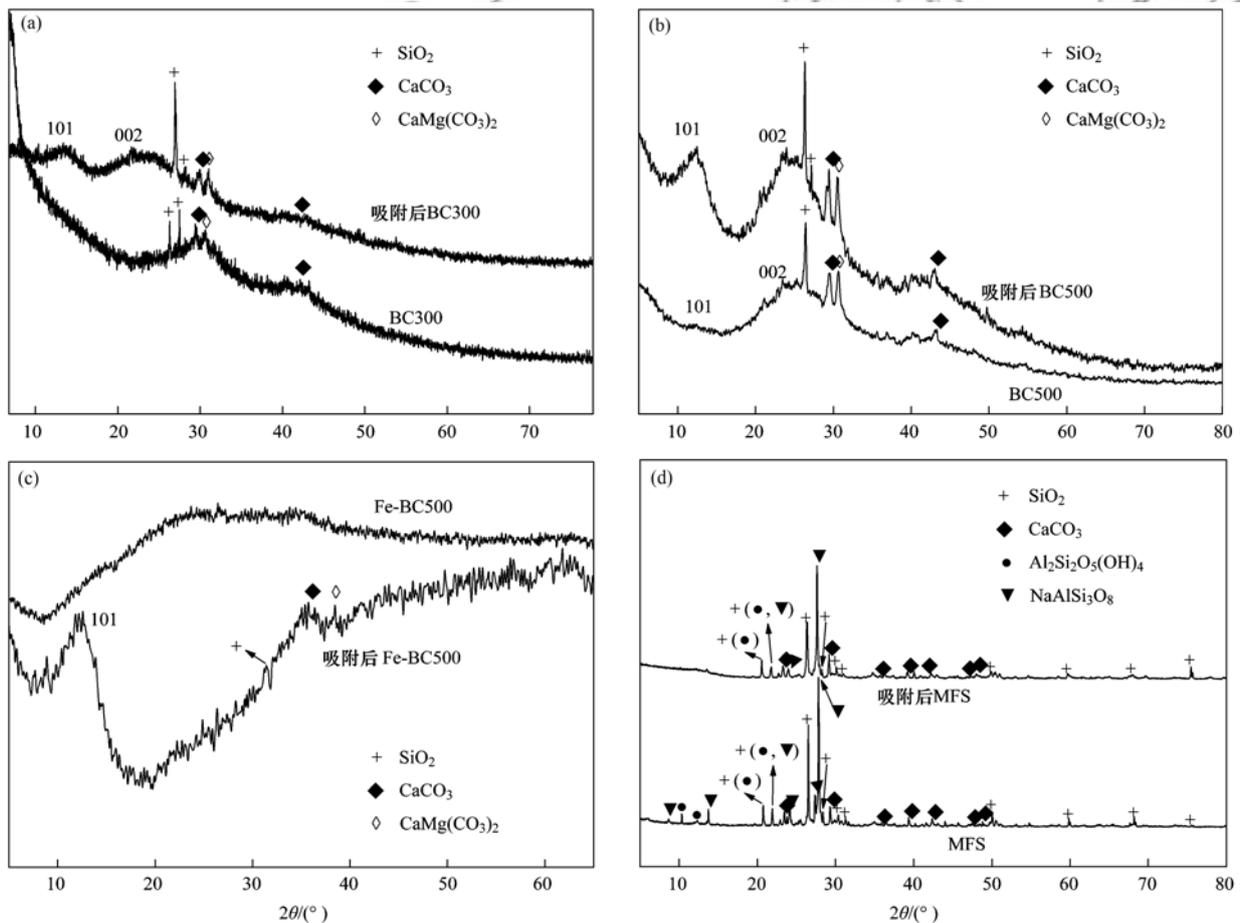


图 7 BC300、BC500、Fe-BC500 和 MFS 及其吸附 Cu 和 Cd 后的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns before and after the adsorption of Cu and Cd by BC300, BC500, Fe-BC500, and MFS

### 3 讨论

通过 BET 和 SEM 表征分析可以得出,本研究

使用的药渣生物炭具有较大比表面、孔隙度和较小的孔径,高温药渣生物炭和铁改性过后这一优势更加明显,能增加对土壤中部分 Cu 和 Cd 吸附固定.

但是在盆栽实验中调控效果则表现出 BC300 > BC500 > Fe-BC500, 造成此差异的原因可能是等温吸附实验中水溶液的理化环境和盆栽实验的土壤溶液有很大差异, 重金属在土壤中固液(土粒-溶液)界面以及固固界面(土粒-材料)的迁移过程, 与其在水溶液中固液(溶液-材料)界面的迁移过程差别较大<sup>[26]</sup>, 生物炭施入土壤后, 部分孔结构被土壤小颗粒充满, 使得表面物理吸附优势不明显; 再者, 药渣生物炭 FTIR 表征发现, 高温较低温生物炭表面官能团更少, 铁改性后生物炭官能团种类和数量都变少, 导致生物炭施入土壤后通过表面官能团与 Cu 和 Cd 的发生配合反应的结合位点变少, 调控效果相对较差。

麦饭石有明显的层状结构以及微孔存在, 具有一定的表面吸附能力, 虽然较药渣生物炭这一优势不明显, 但是麦饭石中的  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  和  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  表面的硅羟基、羟基和羧基等含氧官能团较高温药渣生物炭更丰富, 与污染土壤中 Cu 和 Cd 的配合能力更强, 在盆栽实验中能表现出更好的调控效果。

药渣生物炭与麦饭石组合施用, 能结合两种成分的优势, 较其中单一成分具有更大的比表面积, 丰富的孔隙结构和官能团, 从而对土壤重金属 Cu 和 Cd 表现出很好地调控效果。

#### 4 结论

(1) 在添加量为 2% 时, 低温药渣生物炭、高温药渣生物炭、铁改性高温药渣生物炭、麦饭石和两种不同组合均可显著降低黑麦草体内 Cu 和 Cd 含量以及显著增加黑麦草的生物量, 且黑麦草的叶绿素含量和根系活力均可指示这一效果。低温药渣生物炭处理抑制黑麦草吸收 Cu 和 Cd, 增加黑麦草的生物量的效果要优于其他处理, 可使黑麦草地下部分 Cu 和 Cd 含量分别减少 44.78% 和 63.89%, 地上部分分别减少 76.34% 和 53.40%; 地下部分生物量增加 327.22%, 地上部分生物量增加 504.11%。

(2) 通过对等温吸附数据拟合, 药渣生物炭基质材料更适合 Langmuir 等温方程, 而麦饭石更加符合 Freundlich 等温方程。4 种材料对 Cu 和 Cd 的饱和吸附量大小依次为高温药渣生物炭 > 铁改性高温药渣生物炭 > 低温药渣生物炭 > 麦饭石。2 种温度药渣生物炭主要通过其表面羟基、羧基、羰基和酯基与 Cu 和 Cd 发生配合反应; 铁改性高温药渣生物炭主要通过其表面羟基和铁羟基与 Cu 和 Cd 发生配合反应; 麦饭石主要通过其中的  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  和

$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  表面的硅羟基、羟基和羧基与 Cu 和 Cd 发生配合反应。

#### 参考文献:

- [1] Zhou Y F, Haynes R J. Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes; significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, **40**(11): 909-977.
- [2] Chan K Y, Van Zwieten L, Meszaros I, *et al.* Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment [J]. *Australia Journal of Soil Research*, 2007, **45**(8): 629-634.
- [3] 梁霞, 王学江. 活性炭改性方法及其在水处理中的应用 [J]. *水处理技术*, 2011, **37**(8): 1-6.  
Liang X, Wang X J. The technology of activated carbon modification and its application in wastewater treatment [J]. *Technology of Water Treatment*, 2011, **37**(8): 1-6.
- [4] 伍喜庆, 黄志华. 改性活性炭吸附金的性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2005, **15**(1): 129-132.  
Wu X Q, Huang Z H. Adsorption of gold on modified activated carbon [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, **15**(1): 129-132.
- [5] 高瑞丽, 唐茂, 付庆灵, 等. 生物炭、蒙脱石及其混合添加对复合污染土壤中重金属形态的影响 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(1): 361-367.  
Gao R L, Tang M, Fu Q L, *et al.* Fractions transformation of heavy metals in compound contaminated soil treated with biochar, montmorillonite and mixed addition [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(1): 361-367.
- [6] 陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 等. 凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(10): 4744-4751.  
Chen Z X, Chen C S, Chen W P, *et al.* Effect and mechanism of attapulgite and its modified materials on bioavailability of cadmium in soil [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(10): 4744-4751.
- [7] 曾燕君, 周志军, 赵秋香. 蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 2314-2319.  
Zeng Y J, Zhou Z J, Zhao Q X. Mechanism study of the smectite-OR-SH compound for reducing cadmium uptake by plants in contaminated soils [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 2314-2319.
- [8] 孙向辉, 蔡寒玉, 丁军. 黏土矿物钝化修复重金属污染农田土壤研究进展 [J]. *安徽农业科学*, 2018, **46**(32): 7-9, 13.  
Sun X H, Cai H Y, Ding J. Research progress on immobilization remediation of the heavy metal contaminated farmland soil with clay mineral materials [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2018, **46**(32): 7-9, 13.
- [9] 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.
- [10] 闫震, 聂继云, 程杨, 等. 水果、蔬菜及其制品中叶绿素含量的测定 [J]. *中国果树*, 2018, (2): 59-62, 72.
- [11] 张志良, 瞿伟菁, 李小方. 植物生理学实验指导 [M]. (第四版). 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [12] GB/T 5009.13-2003, 食品中铜的测定 [S].
- [13] Wang X H, Zheng Y A, Wang A Q. Fast removal of copper ions from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/

- attapulgite composites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(2-3): 970-977.
- [14] Foo K Y, Hameed B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **156**(1): 2-10.
- [15] 刘廷志, 田胜艳, 商平, 等. 蒙脱石吸附  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的研究: pH 值和有机酸的影响[J]. *生态环境*, 2005, **14**(3): 353-356.
- Liu T Z, Tian S Y, Shang P, *et al.* Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite: Effects of pH and organic acid [J]. *Ecology and Environment*, 2005, **14**(3): 353-356.
- [16] 林珈羽, 童仕唐. 生物炭的制备及其性能研究[J]. *环境科学与技术*, 2015, **38**(12): 54-58.
- Lin J Y, Tong S T. Preparation and properties of biochar[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, **38**(12): 54-58.
- [17] Li G T, Zhu W Y, Zhu L F, *et al.* Effect of pyrolytic temperature on the adsorptive removal of p-benzoquinone, tetracycline, and polyvinyl alcohol by the biochars from sugarcane bagasse[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016, **33**(7): 2215-2221.
- [18] Atkinson C J, Fitzgerald J D, Hipsley N A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review[J]. *Plant and Soil*, 2010, **337**(1-2): 1-18.
- [19] 唐登勇, 黄越, 胥瑞晨, 等. 改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征[J]. *环境科学*, 2016, **37**(6): 2195-2201.
- Tang D Y, Huang Y, Xu R C, *et al.* Adsorption behavior of low concentration phosphorus from water onto modified reed biochar [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(6): 2195-2201.
- [20] 张江生. 有色金属矿区污染土壤中重金属化学固定研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [21] Li A, Wang A Q, Chen J M. Studies on poly (acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composite. I. Synthesis and characterization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **92**(3): 1596-1603.
- [22] Zhang L C, Luo L, Zhang S Z. Integrated investigations on the adsorption mechanisms of fulvic and humic acids on three clay minerals [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, **406**: 84-90.
- [23] 郑庆福, 王志民, 陈保国, 等. 制备生物炭的结构特征及炭化机理的 XRD 光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, **36**(10): 3355-3359.
- Zheng Q F, Wang Z M, Chen B G, *et al.* Analysis of XRD spectral structure and carbonization of the biochar preparation [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, **36**(10): 3355-3359.
- [24] Gaskin J W, Steiner C, Harris K, *et al.* Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use [J]. *Transactions of the ASABE*, 2008, **51**(6): 2061-2069.
- [25] 王红, 夏雯, 卢平, 等. 生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性[J]. *环境科学*, 2017, **38**(9): 3944-3952.
- Wang H, Xia W, Lu P, *et al.* Adsorption characteristics of biochar on heavy metals (Pb and Zn) in soil [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(9): 3944-3952.
- [26] 王林, 徐应明, 梁学峰, 等. 新型杂化材料钝化修复镉铅复合污染土壤的效应与机制研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(2): 581-588.
- Wang L, Xu Y M, Liang X F, *et al.* Effect and mechanism of immobilization of cadmium and lead compound contaminated soil using new hybrid material [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(2): 581-588.

## CONTENTS

Vertical Distribution and Transport of PM <sub>2.5</sub> During Heavy Pollution Events in the Jing-Jin-Ji Region .....	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Peng, <i>et al.</i> (4303)
Source Apportionment of Air Pollutants for a Typical Pollution Event in Zhaoqing .....	CHANG Shu-cheng, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (4310)
Diurnal Variations and Source Analysis of Water-soluble Compounds in PM <sub>2.5</sub> During the Winter in Liaocheng City .....	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (4319)
Emission Characteristics of Exhaust PM and Its Carbonaceous Components from China III to China IV Diesel Vehicles in Shenyang .....	ZHAO Xue-yan, WANG Jing, ZHU Sheng-nan, <i>et al.</i> (4330)
Characteristics of Heavy Metal Pollutants of PM <sub>2.5</sub> from Open Burning of Municipal Solid Waste (MSW) and the Associated Exposure Health Risks .....	CHENG Ke, JI Wan-wan, HAO Wei-wei, <i>et al.</i> (4337)
Size Distribution Characteristics and Inhalation Exposure of Particle-Bound PAHs in an Industrial City .....	WANG Juan, GUO Guan-lin, QIN Ning, <i>et al.</i> (4345)
High-frequency Evolution of Urban Atmospheric Ammonia and Ammonium and Its Gas-to-Particle Conversion Mechanism in Nanjing City .....	SHAO Sheng-cheng, CHANG Yun-hua, CAO Fang, <i>et al.</i> (4355)
Optical Absorption Properties of Brown Carbon Aerosols in Guangzhou .....	LI Zhu-jie, TAN Hao-bo, ZHENG Jun (4364)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Zhengzhou .....	ZHANG Yi-xiang, YIN Sha-sha, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (4372)
Raw Materials and End Treatment-based Emission Factors for Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent Use Sources .....	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SUN Xi-bo, <i>et al.</i> (4382)
Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent-based Industries in Beijing .....	FANG Li, LIU Wen-wen, CHEN Dan-ni, <i>et al.</i> (4395)
Emission Characteristics of IVOCs from the Combustion of Residential Solid Fuels and the Impact of Burning Temperature .....	LU Ya-jing, FENG Yan-li, QIAN Zhe, <i>et al.</i> (4404)
Evaluation of MACC Reanalysis Ozone Data over China Using Ground-based and AIRS Satellite Observations .....	WANG Run-fang, MA Xiao-dan, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> (4412)
Hydrolysis of COS over MgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites .....	WEI Zheng, ZHANG Xin, ZHANG Feng-lian, <i>et al.</i> (4423)
Chemical Characteristics and Ionic Sources of Precipitation in the Source Region of the Yangtze River .....	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, WU Jing-kui, <i>et al.</i> (4431)
Effects of Continuous Extreme Rainfall on Water Quality of the Dongjiang River Basin .....	CHE Rui, LIN Shu, FAN Zhong-ya, <i>et al.</i> (4440)
Correlation Analysis of Water Quality Between Lake Inflow and Outflow: A Case Study of Poyang Lake .....	HUANG Dong-ling, NI Zhao-kui, ZHAO Shuang, <i>et al.</i> (4450)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of the Water Quality in the Jinze Reservoir and Its Inflow .....	LIU Ming-kun, TONG Jun, HU Bo, <i>et al.</i> (4461)
Temporal and Spatial Variations in the Conductivity in Different Media in Taihu Lake, China .....	WANG Rui, DAI Dan, ZHANG Chi, <i>et al.</i> (4469)
Uncertainty and Sensitivity Analysis of Phosphorus Model Parameters in Large Shallow Lakes .....	SHI Yuan-yuan, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (4478)
Spatio-temporal Variations in Aquatic Vegetation Cover and the Potential Influencing Factors in Lake Hongze Based on MODIS Images .....	LI Na, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4487)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of a Macrophyte-Dominated Zone in Lake Taihu .....	ZHANG Jie, WANG Yuan-sheng, GUO Xi-ya, <i>et al.</i> (4497)
Composition and Distribution of Biodegradable Compounds in the Macrophyte Dominated Zone of Lake Taihu .....	QI Chuang, FANG Jia-qi, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (4505)
Temporal and Spatial Variation of Zooplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai .....	DU Cai-li, YANG Li, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (4513)
Geochemical Characteristics and Ecological Significance of Carbon Isotopes in Groundwater Under the Influence of Different Land Use Types in Karst Areas .....	REN Kun, PAN Xiao-dong, ZENG Jie, <i>et al.</i> (4523)
Temporal Response of Subterranean Karst Stream Hydrochemistry to Urbanization .....	YANG Ying-zeng, HE Shou-yang, WU Pan, <i>et al.</i> (4532)
Hydrochemical Characteristics of Karst Groundwater in the Mountains of Northern Bazhong City, China .....	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (4543)
Removal of Fe(II), Mn(II), and NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N by Using δ-MnO <sub>2</sub> Coated Zeolite .....	MA Wen-jie, CHEN Tian-hu, CHEN Dong, <i>et al.</i> (4553)
Strengthening Effect of Different Cattail Pretreatment Methods on the Denitrification of Horizontal Subsurface Flow in a Constructed Wetland .....	XIONG Jia-qing, LU Xue-bin, ZHENG Yu-cong, <i>et al.</i> (4562)
Short-cut Nitrification Start-up and Optimization of Operating Conditions Under Different Control Strategies .....	LIU An-di, ZHAO Kai-liang, LIU Hong, <i>et al.</i> (4569)
Start-up of a Three-stage PNA Granular Sludge Reactor for Treating Wastewater with High Concentrations of Ammonia .....	Ji Xiao-qing, Qi Ze-kun, Qian Fei-yue, <i>et al.</i> (4578)
Removal of Hydrogen Sulfide Produced in a Municipal WWTP Using a Biotrickling Filter with Polypropylene Rings as the Packing Material and Microbial Community Analysis .....	SUN Shi-hao, JIA Ti-pei, CHEN Kai-qi, <i>et al.</i> (4585)
Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Typical Industrial Areas of Chengdu .....	RAN Zong-xin, CHEN Jin-yu, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (4594)
Absorption Characterization and the Identification of Factors Influencing Five Organophosphate Esters in Water-Soil System .....	HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, WEI Shi-qiang (4604)
Adsorption and Interaction of Cu <sup>2+</sup> and Pb <sup>2+</sup> on BS-12 Amphoteric Modified Bentonites .....	BU Shuai-bin, MENG Zhao-fu, Sambath Yek, <i>et al.</i> (4611)
Concentration Characteristics, Source Analysis, and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Peak-cluster Depression Area, Southeast of Yunnan Province .....	HONG Tao, KONG Xiang-sheng, YUE Xiang-fei (4620)
Cd Accumulation and Risk Assessment for Arable Soils in the Karst Region of Northern Luodian, Guizhou .....	TANG Qi-lin, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (4628)
Safe Utilization of Paddy Soils Lightly Polluted with Cadmium in Western Chongqing .....	LI Na, HE Hong-zhou, FENG Ai-xuan, <i>et al.</i> (4637)
Accumulation of Cd in Different Crops and Screening of Low-Cd Accumulation Cultivars .....	CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, BAI Yu-jie, <i>et al.</i> (4647)
Absorption and Transportation of Selenium Nanoparticles in Wheat and Rice .....	WANG Ya-qi, ZHU Li-na, LI Kui, <i>et al.</i> (4654)
Effects of Microplastics on the Growth, Physiology, and Biochemical Characteristics of Wheat ( <i>Triticum aestivum</i> ) .....	LIAO Yuan-chen, Nazgul-Jahitbek, LI Mei, <i>et al.</i> (4661)
Regulation and Mechanism of a Dregs Biochar Matrix Combined with Maifanite on a Soil-Ryegrass System .....	XIAO Liang-liang, DING Yuan (4668)
Microbial Community Structure and the Distribution of Antibiotic Resistance Genes in Soil Contaminated by Sulfamethoxazole .....	ZHANG Hai-feng, SHI Ming-ming, SUN Yan-mei, <i>et al.</i> (4678)
Dynamics of Antibiotic Resistance Genes During the Municipal Solid Waste Leachate Treatment .....	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, YAN Yi-jun, <i>et al.</i> (4685)
Effects of Manure Application Rates on the Soil Carbon Fractions and Aggregate Stability .....	SHAO Hui-yun, LI Zi-yue, LIU Dan, <i>et al.</i> (4691)
Effects of Irrigation and Biochar Application on the Respiratory Temperature Sensitivity of Paddy Soil .....	ZHOU Peng, QI Le, NIU Hai-dong, <i>et al.</i> (4700)
Response of Soil CO <sub>2</sub> Emissions to Straw-returning in Citrus/Mushroom Intercropping Systems .....	YOU Jing, NI Jiu-pai, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4708)
Effects of Warming and Straw Application on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Bacterial Community Structure .....	ZHANG Ting-ting, CHEN Shu-tao, WANG Jun, <i>et al.</i> (4718)
Simulated Ozone Damage on Gross Primary Productivity (GPP) in a Winter Wheat Field .....	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, WANG Sheng, <i>et al.</i> (4725)
Spatial and Temporal Variations in Fertilizer Use Across Prefecture-level Cities in China from 2000 to 2015 .....	PAN Xiao-dong, LI Pin, FENG Zhao-zhong, <i>et al.</i> (4733)