

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



2020

Vol.41 No.5
第41卷 第5期

目次

上海大气 PM_{2.5} 来源解析对比:基于在线数据运用3种受体模型 周敏(1997)

不同浓度臭氧对单颗粒气溶胶化学组成的影响 吴梦曦,成春雷,黄渤,李梅,陈多宏(2006)

二次有机气溶胶壳对氯化钠核吸湿性的影响:基于单颗粒微观尺度 张淑佳,徐亮,郭新梅,黄道,李卫军(2017)

城区与县区不同空气质量下碳组分污染特征对比分析 李欣悦,张凯山,邓林俐,向铎鹏,武文琪,殷子渊(2026)

临沂市 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中元素分布特征及来源解析 陆平,赵雪艳,殷宝辉,张楠,王歆华,余浩,杨文,王晓丽(2036)

西安市秋冬季市区与山区微生物气溶胶组成特征及来源 谢雯文,路瑞,慕云飞,戚玉珍,白文艳,李彦鹏(2044)

北京市典型餐饮企业大气污染物排放特征 何万清,王天意,邵霞,聂磊,石爱军(2050)

基于随机森林模型的中国 PM_{2.5} 浓度影响因素分析 夏晓圣,陈菁菁,王佳佳,程先富(2057)

大气污染联合治理分区视角下的中国 PM_{2.5} 关联关系时空变异特征分析 杨文涛,黄慧坤,魏东升,赵斌,彭焕华(2066)

基于地-空观测数据的粤港澳大湾区大气污染调查及时空演变特征 王耀庭,梁加成,郑祚芳,李青春,李威,窦有俊(2075)

龙子祠泉域岩溶地下水水化学特征及成因 唐春雷,郑秀清,梁永平(2087)

三峡水库总磷时空变化特征及滞留效应分析 唐小娅,童思陈,黄国鲜,许光祥,李丹(2096)

三峡水库汛后蓄水期典型支流溶解氧与叶绿素 a 垂向分布特征 杨凡,纪道斌,王丽婧,李虹,李莹杰(2107)

汉丰湖正式运行年水体营养盐分布特征 付适,倪九派,何丙辉,李天阳,唐毅,钱田,向可翠(2116)

白洋淀水体富营养化和沉积物污染时空变化特征 刘鑫,史斌,孟晶,周云桥,可欣,王铁宇(2127)

新安江水库悬浮颗粒物时空分布、沉降通量及其营养盐效应 史鹏程,朱广伟,杨文斌,许海,朱梦圆,刘明亮,虞左明,吴志旭,郑文婷,王裕成,笄文怡,胡林娜(2137)

不同水文情景下高邮湖、南四湖和东平湖有色可溶性有机物的生物可利用性特征 张柳青,石玉,李元鹏,郭燕妮,周蕾,周永强,张运林,杨艳(2149)

水源水藻类功能群落演替特征及水质评价 李衍庆,黄廷林,张海涵,温成成,杨尚业,林子深,高欣(2158)

人工强制混合对金盆水库水体藻类群落结构时空演替的影响 王晨旭,黄廷林,李楠,齐允之,徐金兰,司凡,张晗,路林超(2166)

雄安新区-白洋淀冬季冰封期水体好氧反硝化菌群落空间分布特征及驱动因素 周石磊,孙悦,岳智丞,张航,王周强,刘世崇,彭瑞哲,苑世超,李再兴,崔建升(2177)

分层型水库水体好氧不产氧光合细菌时空演替特征 张海涵,王燕,黄廷林,王晨旭,路林超,司凡,李楠,刘凯文,闫苗苗,苗雨甜(2188)

大型通江湖泊有色可溶性有机物对不同水文情景的响应 郭燕妮,李元鹏,石玉,张柳青,周蕾,周永强,张运林,韩龙飞(2198)

秦岭北麓河流夏季有色溶解有机物分布特征及影响因素 林子深,黄廷林,杨尚业,温成成,李衍庆,周石磊,宋选社(2210)

长江下游支流水体中多环芳烃的分布及生态风险评估 贾天琪,雷荣荣,武小琳,倪涛涛,孙树睿,郭伟,刘文彬(2221)

太湖水体中 NSAIDs 的时空分布规律和生态风险评估 廉杰,李祎飞,王晓喧,叶彬,邹华,史红星(2229)

8种典型 PhACs 在水中的赋存、生态风险及其对大型溞的影响 徐鑫磊,刘建超,陆光华(2239)

我国南方桉树人工林区水库沉积物污染物的分布特征及迁移规律 朱雅,李一平,罗凡,李荣辉,黄列,程一鑫,蒋裕丰(2247)

基于连续监测的城市内河返黑返臭机制初探:以南宁市二坑溪为例 李永新,王威,何妹,申泰铭(2257)

城郊流域源汇景观格局与水体抗生性的关系 李敏,唐剑锋,陈利顶,赵方凯,冯青郁,杨磊(2264)

城市雨水径流中溶解性有机物的分子化学多样性 聂云汉,陈浩,李磊,朱奕,赵昕,贾其隆,徐慧婷,叶建锋(2272)

方解石/氯磷灰石混合物添加对水体内源磷迁移转化的调控效应和机制 柏晓云,林建伟,詹艳慧,常明玥,吴俊麟,辛慧敏,黄良君(2281)

不同环境条件下水铁矿和针铁矿纳米颗粒稳定性 王智巧,马杰,陈雅丽,翁莉萍,顾亚陶,李永涛(2292)

向日葵秸秆生物炭强化 Fe(III)/S₂O₈²⁻ 体系降解苯甲酸 孙鹏,张凯凯,张玉,张延荣(2301)

非活化单过硫酸盐降解柳氯磺胺吡啶:动力学及机制 丁曦,张学维,周润生,宋哲,严佳颖,周磊,修光利(2310)

贵州某规模化养猪场废水中抗生素的污染特征及去除效果 杨钊,李江,向福亮,李彦澄,马凯,谢锋(2320)

新型填料 A/O 生物滤池处理低碳氨比农村污水脱氮 赵远哲,杨永哲,王海燕,储昭升,常洋,董伟羊,闫国凯,王欢,李丛宇(2329)

贫营养好氧反硝化菌株的脱氮特性及氮/碳平衡分析 文刚,王彤,黄廷林,万琪琪,曹瑞华,寇莉青,杨尚业(2339)

连续流 SNAD 工艺处理猪场沼液启动过程中微生物种群演变及脱氮性能 秦嘉伟,信欣,鲁航,张萍萍,王露蓉,邹长武,郭俊元(2349)

不同培养条件厌氧氨氧化颗粒污泥活性及微生物群落结构差异 姜滢,郭萌蕾,谢军祥,常尧枫,谢嘉玮,陈重军,沈耀良(2358)

反硝化除磷耦合部分亚硝化-厌氧氨氧化一体式工艺的启动 陈亚,印雯,张星星,张钰,宋吟玲,吴鹏,徐乐中(2367)

土壤环境承载力评价体系构建与应用 李笑诺,丁寿康,陈卫平,王夏晖,吕斯丹,刘睿(2373)

磁性生物炭的合成及对土壤重金属污染的钝化效果 王俊楠,程珊珊,展文豪,任强,马晓宇,王洋洋(2381)

还原增溶强化 EGTA 淋洗修复重金属污染土壤 张金永,朱玉婷,王明新,韩莹,葛嘉琦(2390)

不同价态铬和土壤理化性质对大麦根系毒性阈值的影响 付平南,贡晓飞,罗丽韵,王琪,李花粉(2398)

生物炭施用对紫色土旱坡地土壤氮流失形态及通量的影响 王舒,王子芳,龙翼,严冬春,慈恩,徐国鑫,李娇,高明(2406)

长期撂荒恢复土壤团聚体组成与有机碳分布关系 王兴,钟泽坤,张欣怡,吴少君,卢绪巧,杨改河,任成杰,韩新辉(2416)

施用生物炭对壤土土壤微生物代谢养分限制和碳利用效率的影响 王强,耿增超,许晨阳,郭靖宇,李倩倩,刘莉丽,赵汉红,杜旭光(2425)

间种高粱及施用大颗粒尿素对茶园 N₂O 排放的影响 张珂彬,刘新亮,康曼,王毅,沈健林,李勇(2434)

缙云山森林植被类型对土壤 N₂O 相关功能微生物的影响 王盛燕,王富华,罗东海,昌盛,王子芳,高明(2445)

咸水滴灌对棉田土壤 N₂O 排放和反硝化细菌群落结构的影响 郭慧楠,马丽娟,黄志杰,李美琪,侯振安,阎伟(2455)

有机质提升对酸性红壤氮循环功能基因及功能微生物的影响 储成,吴赵越,黄欠如,韩成,钟文辉(2468)

模拟酸雨对毛竹阔叶林过渡带土壤真菌结构及其多样性的影响 王楠,潘小承,王传宽,白尚斌(2476)

海洋沉积物中细菌 DNA 和 RNA 水平群落差异 李明月,杨雨虹,米铁柱,贺惠,甄毓(2485)

2003~2013年中国湿地变化的空间格局与关联性 周婷,马姣姣,徐颂军(2496)

《环境科学》征订启事(2086) 《环境科学》征稿简则(2187) 信息(2209, 2263, 2309)

磁性生物炭的合成及对土壤重金属污染的钝化效果

王俊楠¹, 程珊珊¹, 展文豪², 任强¹, 马晓宇¹, 王洋洋^{1,3*}

(1. 河南大学环境与规划国家级实验教学示范中心, 开封 475004; 2. 中国航天员科研训练中心人因工程重点实验室, 北京 100094; 3. 河南大学黄河文明与可持续发展研究中心暨黄河文明传承与现代化建设河南省协同创新中心, 开封 475004)

摘要: 为提高生物炭对土壤重金属的钝化能力, 通过温和液相还原再氧化法制备了磁性生物炭材料. 利用土壤培养实验, 以 0%、0.3%、0.6% 和 1.0% (质量分数) 的比例向重金属污染土壤中施加磁性生物炭, 考察磁性生物炭对土壤重金属污染的钝化修复效果及对土壤理化特性的影响, 并对修复机制进行了探讨. 结果表明, 添加不同比例磁性生物炭后, 土壤中 Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 有效态含量均呈现不同程度的下降, 且随着该材料添加比例的增加土壤中重金属有效态降幅随之增加. 培养 24 d 后, Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的钝化效率分别达到了 27.52%、49.55%、55.83%、27.33% 和 26.01% (添加量为 1%), 但土壤中重金属的形态并没有发生显著变化, 可能主要与重金属和生物炭之间相对较弱的结合机制有关. 同时, 磁性生物炭的添加改善了土壤的理化性质, 其中 pH 值提高 0.7 个单位, 脱氢酶活性提高 6 倍, 过氧化氢酶活性和有机质分别提高 37.06% 和 22.11%.

关键词: 磁性生物炭; 重金属; 钝化; 机制; 理化性质

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)05-2381-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201911039

Synthesis of Magnetic Biochar and Its Application in the Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soils

WANG Jun-nan¹, CHENG Shan-shan¹, ZHAN Wen-hao², REN Qiang¹, MA Xiao-yu¹, WANG Yang-yang^{1,3*}

(1. National Demonstration Center for Environmental and Planning, Henan University, Kaifeng 475004, China; 2. National Key Laboratory of Human Factors Engineering, China Astronaut Research and Training Center, Beijing 100094, China; 3. Key Research Institute of Yellow River Civilization and Sustainable Development & Collaborative Innovation Center on Yellow River Civilization of Henan Province, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: To improve the stabilization efficiency of biochar on heavy metals in soil, the magnetic material was synthesized by a mild liquid-phase reduction and oxidation method. A soil incubation experiment [0%, 0.3%, 0.6%, and 1.0% (ω)] was carried out to verify the stabilization efficiency of magnetic biochar on heavy metals in soil and its influence on soil properties. The potential stabilization mechanism of magnetic biochar on heavy metals was also analyzed. The results showed that the application of magnetic biochar decreased the bioavailable Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in soil, and the decrease ratio was positively correlated with the application rate of the magnetic biochar. After 24 days incubation, the content of bioavailable Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in soil decreased by 27.52%, 49.55%, 55.83%, 27.33%, and 26.01%, respectively [application rate (ω) at 1%]. However, the fraction of heavy metals in the soil did not change significantly, which may mainly be attributed to the relatively weak bonding mechanisms between the metals and the biochar. The application of magnetic biochar also improved soil properties. The pH of the soil increased by 0.7 units; dehydrogenase activity increased by six times; and catalase activity and organic matter increased by 37.06% and 22.11%, respectively.

Key words: magnetic biochar; heavy metals; stabilization; mechanism; physical and chemical properties

近年来,采矿、冶金和电镀等工矿企业“三废”的排放,以及农业生产中污水灌溉、化肥及农药的不合理使用、畜禽养殖等人类活动造成或加剧了局部地区土壤重金属污染. 2014 年全国土壤污染状况调查公报^[1]显示,我国土壤镉、铜、铅、锌和镍等重金属点位超标率分别为 7.0%、2.1%、1.5%、0.9% 和 4.8%. 土壤重金属污染具有隐蔽性、长期性和不可逆性等特点,能够通过农作物进入食物链,对人体健康造成威胁^[2]. 中国耕地地球化学调查报告(2015)^[3]显示,我国耕地重金属中-重度污染或超标的点位比例占 2.5%,覆盖面积 23 254 km² (3 488 万亩),轻微-轻度污染或超标的点位比例占 5.7%,覆盖面积 52 660 km²

(7 899 万亩). 因此,为了人体健康和环境可持续发展,治理土壤重金属污染刻不容缓.

目前,土壤重金属污染的修复方法有客土、淋洗、电动修复、植物修复和钝化修复等方法^[4]. 其中重金属污染土壤原位钝化修复方法因其可操作性强、实施成本低和可大面积推广等优点被广泛关

收稿日期: 2019-11-05; 修订日期: 2019-12-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(51704093, 51804353); 人因工程重点实验室开放基金项目(SYFD180051810K, 61422207041813); 河南大学一流学科创新团队培育项目(2018YLTD16)

作者简介: 王俊楠(1997~),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤重金属污染修复, E-mail: 1610131135@vip.henu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: wangyy@henu.edu.cn

注^[5].常用的土壤重金属钝化剂有石灰、凹凸棒土、羟基磷灰石、纳米零价铁、磷酸盐、赤泥和生物炭等^[6-9].其中,生物炭作为一种由生物质在完全或部分缺氧情况下经热解炭化产生的一类高度芳香化固态物质,具有较大的比表面积和孔隙率,表面含有大量的官能团,对重金属离子有较强的吸附和固定能力^[10],故被广泛应用于重金属污染土壤的钝化修复实践^[11].但单一的生物炭对重金属污染物的吸附能力有限,在环境应用中有一定的局限性^[12].因此,为了获得对重金属吸附能力更强的生物炭,需要对其进行改性修饰.

近年来,越来越多的学者开始将生物炭与其他材料进行组合,利用物理、化学方法合成具有新性能和结构的生物炭材料,改善生物炭材料的物化性质和吸附性能^[12,13],其中磁性生物炭以其优良的吸附性能得到学者的广泛关注^[14,15].胡学玉等^[14]的研究发现磁性玉米秸秆生物炭对水体中的Cd有强去除

作用;Jia等^[15]的研究发现合成的磁性生物炭对水溶液中的Pb有强吸附作用.但相关研究主要集中在对水体中重金属的去除,而关于磁性生物炭对重金属污染土壤修复方面的研究相对较少.

本研究以稻壳炭为原料,通过温和的液相还原再氧化的化学方法对稻壳炭进行磁化改性,制备磁性生物炭.将获得的磁性生物炭用于土壤重金属污染的钝化修复,分析其对土壤重金属的钝化效果及对土壤理化性质的影响,并探讨磁性生物炭对土壤重金属的钝化机制.

1 材料与方法

1.1 供试土壤与钝化材料

供试土壤样品取自湖南省株洲市某冶炼厂附近的菜地,采样深度为0~20 cm,自然风干挑出植物根系和石块等杂物后,过筛待用.土壤基本理化性质及污染状况见表1和表2.

表1 株洲冶炼厂附近农田土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of soil in farmland near the Zhuzhou smelter

基本理化性质	pH	过氧化氢酶活性(以KMnO ₄ /土计) /mL·(g·20 min) ⁻¹	脱氢酶活性 /mg·(kg·h) ⁻¹	总氮 /g·kg ⁻¹	速效磷 /mg·kg ⁻¹	有机质/%
参数值	6.62	1.55	0.24	0.286	15.57	5.08

表2 株洲冶炼厂附近农田土壤重金属含量

Table 2 Soil heavy metal contents in farmland near the Zhuzhou smelter

种类	全量/mg·kg ⁻¹	有效态/mg·kg ⁻¹
Cd	75.63	27.47
Cu	415.42	26.48
Ni	83.57	0.81
Pb	1227.83	341.05
Zn	5137.52	627.46

本实验所用的稻壳炭购自上海市浦东新区孙桥镇.将稻壳炭用去离子水洗净,放在110℃烘箱中烘干后,称取100 g与0.5 mol·L⁻¹柠檬酸充分反应,2 h后用去离子水反复冲洗直至溶液呈中性.干燥16 h后将混合物取出,用4:1的醇水混合液溶解(先溶于超纯水,随后再倒入4倍体积的无水乙醇),同时加入200 g的FeSO₄·7H₂O于反应容器中,将反应容器固定在磁力搅拌器上,搅拌速度为200 r·min⁻¹.称取25 g硼氢化钠溶于500 mL去离子水中制备强还原溶液,采用稳定化的加料装置,将强还原溶液以每秒1~2滴的速度匀速加入反应容器中.反应1 h后用去离子水和无水乙醇多次冲洗材料,在T=353 K的条件下通空气24 h,氧化烘干后密封保存备用.

1.2 实验设计

称取300 g的供试土壤,按质量分数0%, 0.3%, 0.6%和1.0%(分别命名为:A、B、C和D)的添加量加入磁性生物炭,与土壤充分混合均匀,每个处理重复3次,室温条件下进行培养实验,每隔2~3 d定期补水,维持土壤含水量为30%.分别在第8 d、16 d和24 d取样,将取出的土壤样品自然风干过筛后用于分析重金属有效态、重金属形态及土壤理化特性的分析及检测.

配置60 mg·L⁻¹的Cd(II)模拟溶液,准确称取0.1 g磁性生物炭于250 mL的锥形瓶中,加入100 mL Cd(II)模拟溶液,调节溶液pH为7,将锥形瓶放入恒温振荡箱中(298±1)K振荡8h.对稻壳炭和磁性生物炭处理Cd(II)前后的傅里叶红外光谱(FTIR)和X-射线光电子能谱(XPS)进行分析,探讨磁性生物炭的修复机制.

1.3 分析检测方法

本实验采用二乙三胺五乙酸-氯化钙-三乙醇胺(DTPA-CaCl₂-TEA)^[16]缓冲溶液浸提法提取土壤样品中有效态Cd、Cu、Ni、Pb和Zn(GB/T 23739-2009).精确称取5 g土壤于100 mL三角瓶中,用移液管加入25 mL DTPA浸提剂,在(25±2)℃, 180 r·min⁻¹的条件下振荡2 h,过滤取滤液.

Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的形态分布采用优化的 BCR 连续提取法^[17]进行提取, 具体为 1.0 g 样品经以下 4 个步骤顺序提取: ① 0.11 mol·L⁻¹ 醋酸溶液提取弱酸提取态; ② 0.1 mol·L⁻¹ NH₂OH·HCl 溶液 (pH 值为 2) 提取可还原态; ③ 30% H₂O₂ 在 (85 ± 2) °C 下水浴 1h (重复两次), 再用 1 mol·L⁻¹ NH₄Ac 溶液 (pH 值为 2) 提取可氧化态; ④ 残渣态用土壤全量重金属消解方法消解前三步剩余的土壤残渣。

土壤 pH 值测定参照鲍士旦分析方法 (水土质量比为 2.5:1) 进行, 过氧化氢酶活性的测定采取高锰酸钾容量法, 脱氢酶活性的测定采用 TTC 法, 速效磷测定采用 0.5 mol·L⁻¹ NaHCO₃ 浸提, 总氮测定采用凯氏定氮法。土壤重金属全量采用 HNO₃-HF-HClO₄ 消煮法。消解液及各提取液中的重金属含量采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 ICP-AES (ICAP 6200, USA, Thermofisher) 进行检测。

采用美国公司 FEI Quanta450 型环境扫描电子显微镜对磁性生物炭的表面形貌进行分析, 生物炭

表面的活性基团采用傅里叶红外光谱分析仪 (IR Affinity⁻¹, 日本岛津公司) 进行测定, 磁性生物炭的 X 射线电子能谱分析采用 Kratos Axis Ultra DLD 多功能电子能谱仪。

1.4 数据处理

利用 Excel 2010 处理原始数据, 运用 Origin 8.0 软件绘图, 运用 SPSS 19 软件的 one-way ANOVA 进行单因素显著性分析, 皮尔森分析 (Pearson) 进行相关性分析。

2 结果与讨论

2.1 磁性生物炭的形貌特征

利用扫描电镜对磁性生物炭表面形貌和结构特征进行观察 (图 1)。磁性铁为白色球状小颗粒, 大量铁颗粒附着在生物炭表面, 附着效果良好。同时稻壳炭的片状结构使大部分磁性铁颗粒没有团聚在一起, 且负载比较均匀。但由于负载量较大, 磁性铁颗粒已经完全覆盖生物炭表面, 因此通过扫描电镜已经无法观察到生物炭的存在。

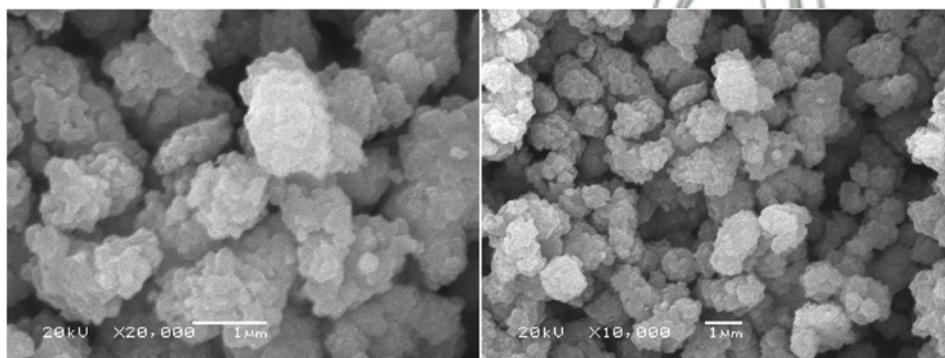


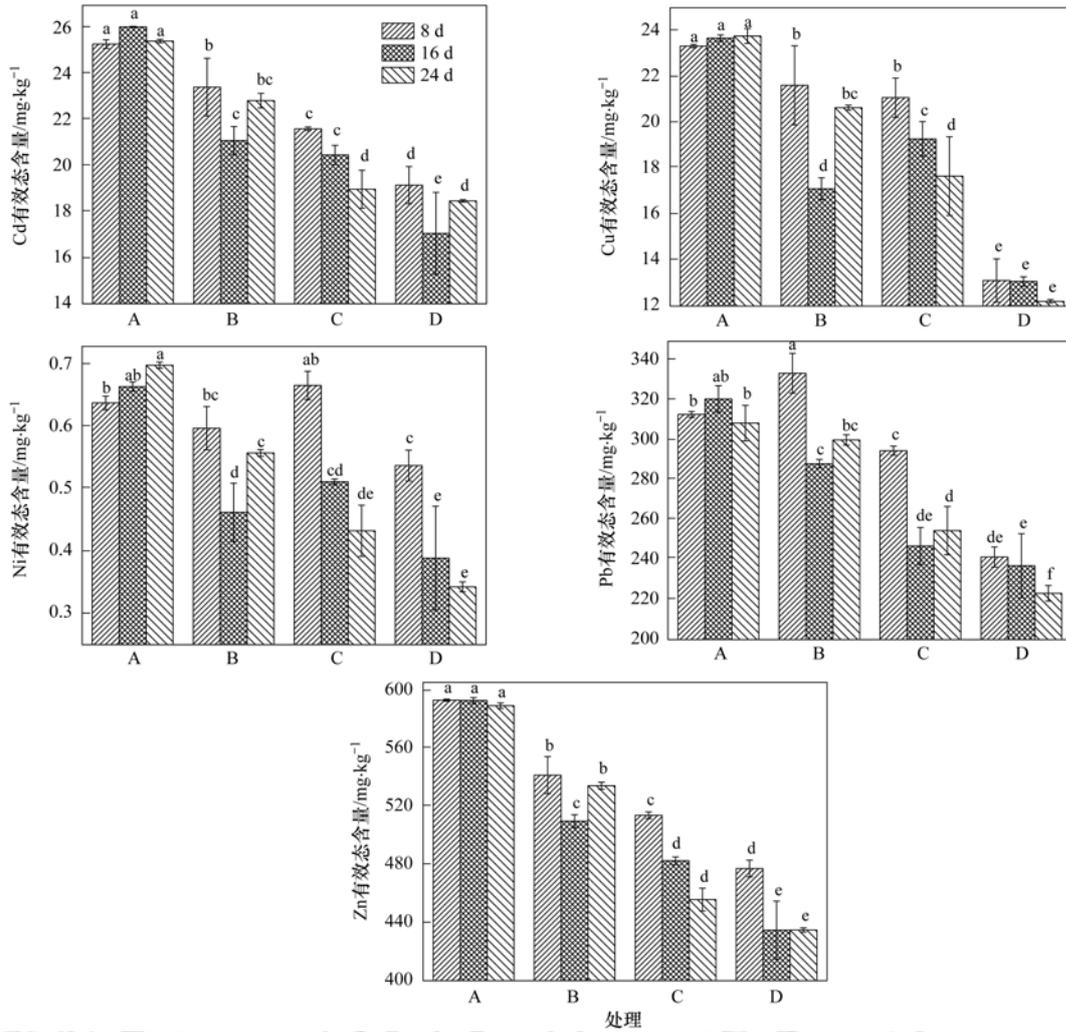
图 1 磁性生物炭形貌特征

Fig. 1 SEM image of magnetic biochar

2.2 磁性生物炭对土壤重金属有效态的影响

磁性生物炭对土壤中 Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 有效态含量的影响如图 2 所示。从中可知, 与对照组相比, 添加不同比例磁性生物炭后, 土壤中重金属有效态含量均出现不同程度的降低, 而且磁性生物炭添加量越大, 降幅也越大。与培养 8 d 相比, 培养 16 d 和 24 d 后, 土壤中重金属有效态含量进一步降低, 说明随着培养时间的增加, 磁性生物炭对土壤中重金属的钝化效果逐步提高并逐渐趋于稳定。添加磁性生物炭 24 d 后, 与对照组相比, 在 B 处理水平下, Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 有效态含量分别降低了 10.24%、13.38%、22.13%、2.71% 和 9.28%, 在 C 处理水平下, Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 有效态含量分别降低了 25.51%、26.16%、41.70%、17.26% 和 22.48%, 在 D 处理水平下, Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 有效态含量分别降低了 27.52%、49.55%、55.83%、

26.77% 和 25.29%。左静等^[18]的研究表明, 施用小麦秸秆生物炭能有效降低土壤有效态 Pb 和 Cd 含量, 在 40 t·hm⁻² 施用量下降幅达 53% 和 50%。Houben 等^[19]采用芒草秸秆制成生物炭, 在 10% 添加量处理下, 土壤有效态 Cd、Zn 和 Pb 分别降低 71%、87% 和 92%。由此可知, 本研究中磁性生物炭对土壤中重金属的钝化效率低于前期研究结果, 主要是由于以下原因: ① 本研究所用土壤为多种重金属共存的复合污染土壤, 且土壤中重金属有效态含量远远高于前期研究, 而生物炭表面的结合位点有限, 因此未能充分展示其对重金属的高效钝化性能; ② 本研究中磁性生物炭添加量远远低于前期研究, 最高添加量仅为 1%; ③ 磁性生物炭 pH 值 (9.1) 较未改性生物炭低, 也会进一步影响其对土壤重金属的钝化效果。为了进一步表征磁性生物炭在土壤重金属污染钝化修复中的应用潜力, 后期将利用此材



不同小写字母表示处理之间有显著差异 ($P < 0.05$)

图2 磁性生物炭对污染土壤有效态重金属 Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 含量的影响

Fig. 2 Effect of magnetic biochar on the contents of bioavailable Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in contaminated soils

料对中轻度重金属污染土壤进行钝化修复,进一步表征其高效的钝化修复效果。

相关性分析显示,磁性生物炭添加量与土壤中 Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 有效态含量呈显著负相关(表 3),其中钝化剂添加量与 Cu 的相关系数的绝对值最大,达到了极显著相关水平 ($P \leq 0.01$);与 Cd、Ni、Pb 和 Zn 的相关系数的绝对值较大,达到了显著

水平 ($P \leq 0.05$). 这表明该钝化剂的添加量对铜有效态含量的影响较大,即随着磁性生物炭添加量的增加,Cd、Ni、Pb 和 Zn 的有效态含量降低,但 Cu 的下降率最显著. 在刘晶^[20]的研究中可知,铁氧化物可通过外层络合、内层络合和界面沉淀来固定重金属离子,铁氧化物不仅比表面积大,且电荷高,可以增强材料对土壤中重金属离子的吸附能力。

表3 磁性生物炭添加量和有效态 Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的相关性分析¹⁾

Table 3 Correlation analysis of magnetic biochar with available Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn

钝化剂添加量	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	
钝化剂添加量	1					
Cd	-0.958 *	1				
Cu	-0.997 **	0.951 *	1			
Ni	-0.986 *	0.964 *	0.970 *	1		
Pb	-0.976 *	0.874	0.972 *	0.955 *	1	
Zn	-0.968 *	0.994 **	0.954 *	0.985 *	0.900	1

1) **表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关, *表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关

2.3 磁性生物炭添加量对土壤重金属形态的影响
不同处理下土壤中 Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的形态

分布如图 3 所示. 从中可知,对照组中 Cd 主要以弱酸提取态、可还原态和残渣态为主,占总量比例(质

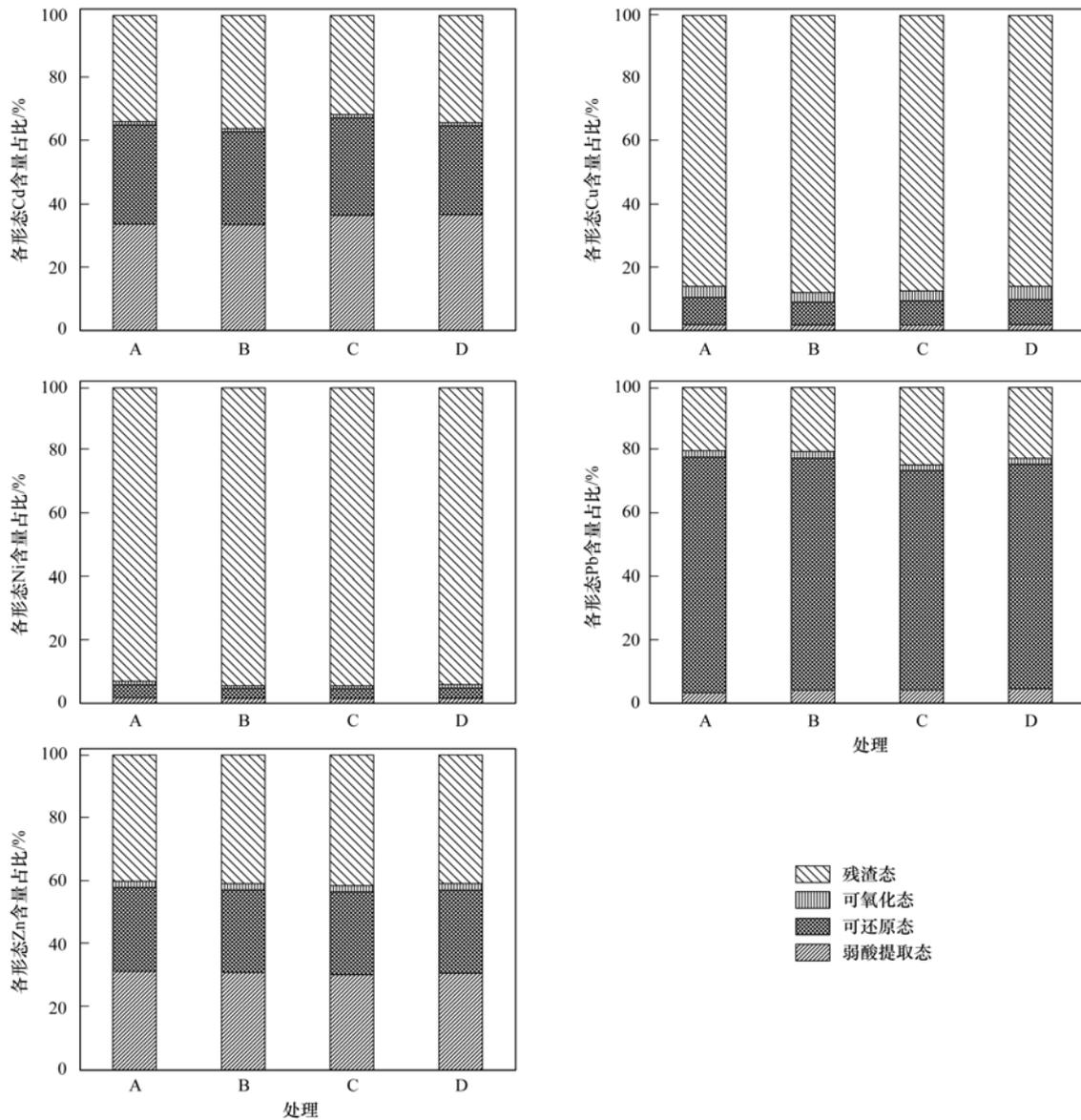


图 3 磁性生物炭对污染土壤各形态 Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 含量的影响

Fig. 3 Effect of magnetic biochar on fractions and content of different forms of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in contaminated soils

量分数) 高达 99% 以上. Cu 主要以残渣态形态存在, 占总量的 86.03%. Ni 存在形态占比与 Cu 相似, 残渣态占总量的比例高达 93.07%. Pb 主要以可还原态为主, 分配系数在 69.49%. Zn 的分布与 Cu、Ni 相似, 主要以残渣态为主, 分配系数分别在 40% 左右, 这一结果与前人研究一致^[21, 22]. 前期研究显示, 生物炭添加后土壤中重金属的 DTPA 提取态和连续提取之间有很好的相关性以表明重金属的稳定性. 但本研究中各形态重金属并没有出现显著变化, 甚至弱酸提取态 Pb 出现了一定的提高, 可能是由于生物炭和重金属之间相对较弱的结合机制的影响, 包括离子交换和静电吸引^[23, 24]. 其具体原因还需进一步进行深入分析和研究.

2.4 磁性生物炭添加量对土壤理化特性的影响
生物炭添加可对土壤理化特性造成一定的影响

(图 4). 由图 4 可知, 添加磁性生物炭后, 土壤中过氧化氢酶活性增强, 且随着培养时间的延长而增高. 当钝化剂添加量增加到 1%, 取样时间为 24d 时, 土壤中过氧化氢酶活性升高了 37.06%. 这一结果与何梓林等^[25]的研究结果一致. 此外, 土壤脱氢酶活性显著高于对照组, 最高可增加到原来的 6 倍, 主要是由于生物炭可释放大量的有机碳, 为微生物供应营养物质, 进而提高脱氢酶活性^[26]. 此外, 施用适量的磁性生物炭可以进一步降低重金属离子对土壤酶的抑制作用, 进一步提高土壤酶活性, 改善土壤生物活性^[27].

土壤 pH 值是影响土壤重金属活性的关键因素^[28]. 由图 4 可知, 各处理的土壤 pH 值随着磁性生物炭添加量的增多而升高, 与对照相比, pH 值最高增加 0.7 个单位. 生物炭本身富含各种氧化物、氢氧

化物和碳酸盐等碱性物质,故大多生物炭偏碱性,施入土壤可以提高土壤盐基饱和度,降低土壤 H^+ 及交换性 Al^{3+} 水平,从而提高土壤 pH 值^[29]. 另外,土壤的有机质含量最高提高了 22.11%. 研究表明有机质也能强烈地吸附、固定和螯合重金属离子,有效减缓重金属在土壤中的流动性,并且有机质具有还原作用,可以减少土壤重金属有效态含量^[30].

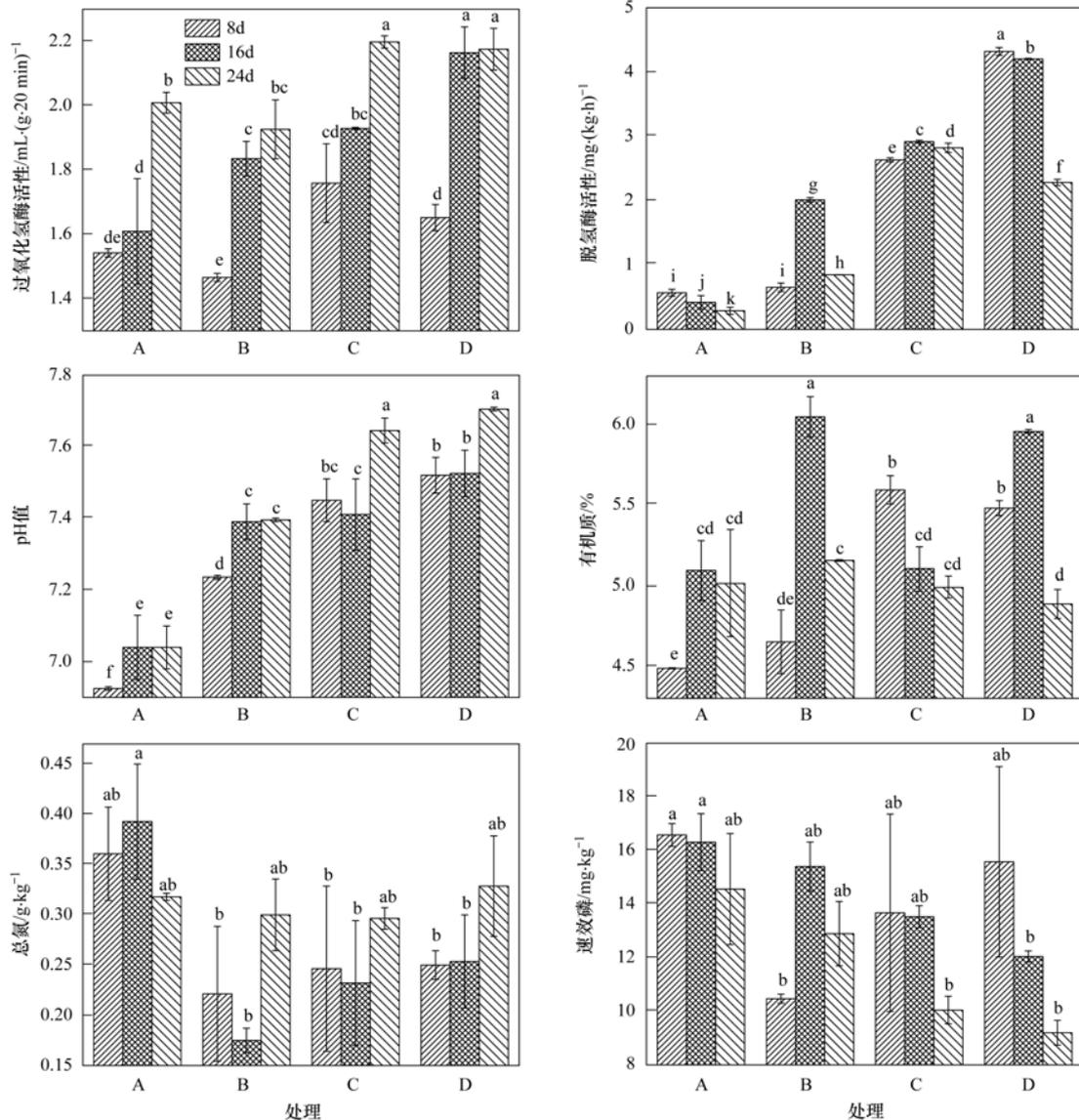
3 次取样中,土壤中总氮的含量都是先降低后升高,且前两次取样中,总氮的含量整体有轻微下降,第 3 次取样轻微升高了 3.37%. 速效磷的含量随着生物炭的添加出现降低. 而王智慧等^[31]的研究发现,向低磷土壤中施加生物炭会增加土壤中的速效磷含量. 但是本研究并没有出现相同现象,猜测可能原因是:生物炭中磷含量不高,另外,生物炭增加了土壤 0.3~0.7 个单位 pH 值,高 pH 值的土壤增

加了磷的固定,不利于速效磷的释放^[32].

相关性分析显示(表 4),钝化剂添加量和过氧化氢酶、脱氢酶、总氮、pH 和有机质呈现正相关,和速效磷呈现负相关,且两者的相关系数为 -0.967 ,达到显著相关水平($P \leq 0.05$). 钝化剂添加量与过氧化氢酶、脱氢酶的相关系数较大,达到了显著相关水平($P \leq 0.05$);与 pH 的相关性次之,相关系数为 0.945 ($P = 0.055$);与有机质和总氮无显著性相关. 结果表明,磁性生物炭添加量的增加对过氧化氢酶和脱氢酶的影响较大,对土壤的其它理化性质影响较小.

2.5 机制分析

利用傅里叶红外光谱对处理 Cd(II) 前后的稻壳炭和磁性生物炭进行分析(图 5). 稻壳炭在 $3600 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 处存在一较宽的吸收带,最大吸



不同小写字母表示处理之间有显著差异($P < 0.05$)

图 4 磁性生物炭对土壤理化性质的影响

Fig. 4 Effect of magnetic biochar on physical and chemical properties of soil

表 4 磁性生物炭添加量和土壤理化性质的相关性分析¹⁾

Table 4 Correlation analysis of magnetic biochar with soil physical and chemical properties

	钝化剂添加量	过氧化氢酶	脱氢酶	总氮	速效磷	pH	有机质
钝化剂添加量	1						
过氧化氢酶	0.987 *	1					
脱氢酶	0.989 *	0.995 **	1				
总氮	0.313	0.246	0.187	1			
速效磷	-0.967 *	-0.944	-0.970 *	-0.118	1		
pH	0.945	0.955 *	0.977 *	-0.016	-0.976 *	1	
有机质	0.429	0.550	0.480	0.212	-0.253	0.385	1

1) ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关, * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关

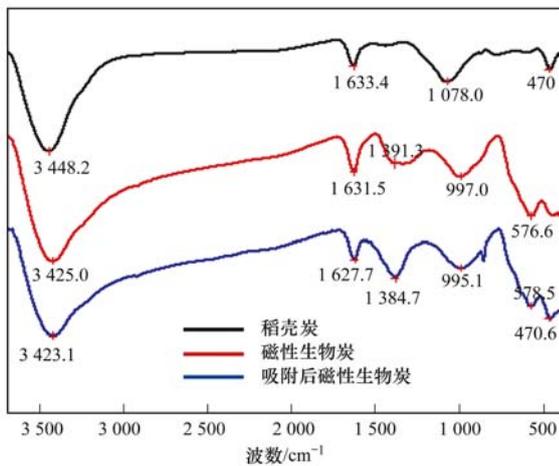


图 5 稻壳炭、磁性生物炭处理 Cd(II) 前后 FTIR 分析

Fig. 5 FTIR analysis of rice husk biochar and magnetic biochar before and after treatment with Cd(II)

收峰值在 3448.2 cm^{-1} , 该特征峰值为典型的—OH 的伸展振动峰或者—NH 的伸缩振动峰, 1633.4 cm^{-1} 为芳香化合物 C=O 和 C=C 的伸缩振动, 1078 cm^{-1} 处出现的强吸收峰是酚醛类 C—O 的伸缩振动或者是 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰, 470 cm^{-1} 处的吸收峰对应的是 Si—O 键对称伸缩振动峰. 由此可知, 稻壳炭结构中存在 SiO_2 以及大量的羟基、碳氧双键等基团.

稻壳炭改性后, FTIR 图谱上吸收峰位置均向左偏移, 在 1631.5 cm^{-1} 峰强增大, 576.6 cm^{-1} 处是 Fe—O 的伸缩振动, 属于 Fe_3O_4 的特征出峰位置, 这证明了材料磁性生物炭制备后, 原有的官能团数量增多, 且铁氧化物在稻壳炭上面成功承载, 这与之前的 SEM 分析的结论一致. 磁性生物炭中的羟基、羧基等基团能够产生大量的孤对电子, 与重金属空轨道进行配位^[33], 也能与其进行离子交换, 增强其对重金属的钝化能力. 与处理 Cd(II) 溶液前相比, 在处理 Cd(II) 溶液后, 磁性生物炭在 3425.0、1631.5、1391.3 和 997 cm^{-1} 处峰强均向右发生了位移, 这可能是由于 Cd(II) 与—OH 和—COOH 中的 H^+ 发生了离子交换, 或者是羟基、羧基和碳氧双键等含氧基团直接与 Cd(II) 发生了络合配位.

利用 XPS 对处理 Cd(II) 前后的稻壳炭和磁性生物炭进行分析(图 6). 由图 6 可知, 稻壳炭富含 C、O 和 Si 这 3 种元素, 其含量比为 85.01:11.68:3.31. 磁性生物炭制备后, O 1s 的伸缩振动峰出现了极为明显的增强, O 原子含量比占 51.85%, 且出现 Fe 2p 的伸缩振动峰, Fe 原子含量比占 19.35%. 这说明磁性生物炭的制备过程使得材料含氧活性基团增多; 磁性铁粒子在稻壳炭上的成功承载. 在处理 Cd(II) 溶液后, 不仅 O 1s 和 Fe 2p 等特征峰发生位移, 而且还检测出了 Cd 3d (406.01 eV) 的特征峰, 这说明 Cd(II) 已被成功稳定在磁性生物炭表面.

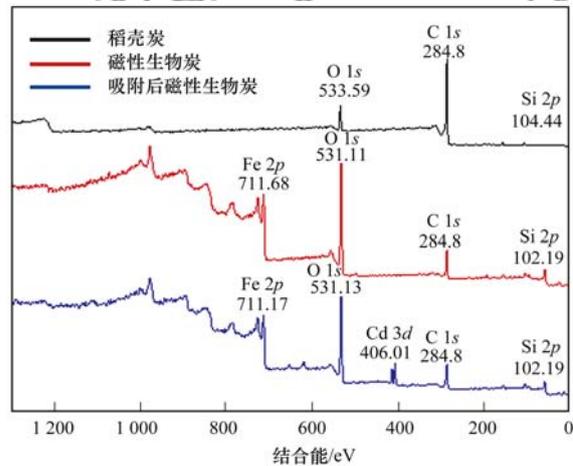


图 6 稻壳炭、磁性生物炭处理 Cd(II) 前后的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS diffraction patterns of magnetic biochar before and after adsorption of Cd(II)

通过图 6 并结合 FTIR、土壤理化性质和 SEM 分析, 可以推断出磁性生物炭能够通过以下途径对土壤中重金属进行钝化: ①提高土壤 pH 值, H^+ 含量减少, 与重金属的竞争吸附降低, 增强土壤及生物炭对重金属离子的吸附和络合, 促进重金属离子形成碳酸盐或氢氧化物沉淀; ②磁性生物炭通过与重金属以羟基为主, 碳氧双键与羧基其次的配位络合和离子交换; ③土壤有机质含量提高, 其能强烈吸附重金属, 有效减缓重金属在土壤中的流动性; ④生物炭具有较大的比表面积和孔隙率, 依据表面能而产

生的物理吸附,可降低土壤中有效态重金属含量。

3 结论

磁性生物炭能够显著降低土壤中 Cu、Ni、Cd、Pb 和 Zn 有效态含量,添加量越大,降幅也越大;不同的重金属元素,钝化效果也大不相同。但磁性生物炭对土壤重金属形态分布影响不大。此外,磁性生物炭可有效改善土壤理化特性,土壤中过氧化氢酶活性、脱氢酶活性、pH 值、有机质均呈现上升趋势。

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[J]. 中国环保产业, 2014, (5): 10-14.
- [2] 王洋洋, 李方方, 王笑阳, 等. 铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估[J]. 环境科学, 2019, 40(1): 437-444.
Wang Y Y, Li F F, Wang X Y, *et al.* Spatial distribution and risk assessment of heavy metal contamination in surface farmland soil around a lead and zinc smelter[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(1): 437-444.
- [3] 国土资源部, 中国地质调查局. 中国耕地地球化学调查报告(2015年)[R]. 北京: 国土资源部, 中国地质调查局, 2015. 1-11.
- [4] Xu Y, Liang X F, Xu Y M, *et al.* Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: a review [J]. *Pedosphere*, 2017, 27(2): 193-204.
- [5] Nejad Z D, Jung M C, Kim K H. Remediation of soils contaminated with heavy metals with an emphasis on immobilization technology[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2018, 40(3): 927-953.
- [6] Liang X F, Han J, Xu Y M, *et al.* In situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite[J]. *Geoderma*, 2014, 235-236: 9-18.
- [7] Hua Y M, Heal K V, Friesl-Hanl W. The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid-contaminated soil: a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 325: 17-30.
- [8] 赵庆圆, 李小明, 杨麒, 等. 磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤[J]. 环境科学, 2018, 39(1): 389-398.
Zhao Q Y, Li X M, Yang Q, *et al.* Passivation of simulated Pb and Cd-contaminated soil by applying combined treatment of phosphate, humic acid, and fly ash[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(1): 389-398.
- [9] 鄢德梅, 郭朝晖, 黄凤莲, 等. 钙镁磷肥对石灰、海泡石组配修复镉污染稻田土壤的影响[J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1491-1497.
Yan D M, Guo Z H, Huang F L, *et al.* Effect of calcium-magnesium phosphate on remediation paddy soil contaminated with cadmium using lime and sepiolite [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(3): 1491-1497.
- [10] 许妍哲, 方战强. 生物炭修复土壤重金属的研究进展[J]. 环境工程, 2015, 33(2): 156-159, 172.
Xu Y Z, Fang Z Q. Advances on remediation of heavy metal in the soil by biochar[J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(2): 156-159, 172.
- [11] 鲁秀国, 武今巾, 过依婷. 生物炭修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(5): 1172-1177.
Lu X G, Wu J J, Guo Y T. Advances in remediation of heavy metal contaminated soil by biochar [J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(5): 1172-1177.
- [12] 杨兰, 李冰, 王昌全, 等. 改性生物炭材料对稻田原状和污染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.
- [13] 蒲生彦, 上官李想, 刘世宾, 等. 生物炭及其复合材料在土壤污染修复中的应用研究进展[J]. 生态环境学报, 2019, 28(3): 629-635.
Pu S Y, Shangguan L X, Liu S B, *et al.* A review of the application of biochar and its composites in soil remediation[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(3): 629-635.
- [14] 胡学玉, 陈窈君, 张沙沙, 等. 磁性玉米秸秆生物炭对水体中 Cd 的去除作用及回收利用[J]. 农业工程学报, 2018, 34(19): 208-218.
Hu X Y, Chen Y J, Zhang S S, *et al.* Cd removal from aqueous solution using magnetic biochar derived from maize straw and its recycle[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(19): 208-218.
- [15] Jia Y, Zhang Y S, Fu J G, *et al.* A novel magnetic biochar/MgFe-layered double hydroxides composite removing Pb²⁺ from aqueous solution: Isotherms, kinetics and thermodynamics[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 567: 278-287.
- [16] 王宝琳, 王翠苹, 余力, 等. 电气石和沸石对土壤-小麦幼苗系统中重金属行为的影响[J]. 环境化学, 2013, 32(9): 1700-1705.
Wang B L, Wang C P, Yu L, *et al.* Effects of tourmaline and zeolite on the behaviors of heavy metals in soil-wheat seedling system [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(9): 1700-1705.
- [17] 罗海艳, 李丹阳, 刘寿涛, 等. 铁锰改性椰壳炭对土壤镉形态及水稻吸收积累镉的影响[J]. 环境科学研究, 2019, 32(5): 857-865.
Luo H Y, Li D Y, Liu S T, *et al.* Effects of Fe-Mn modified coconut shell biochar on cadmium Speciation and accumulation in rice[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32(5): 857-865.
- [18] 左静, 陈德, 郭虎, 等. 小麦秸秆生物质炭对旱地土壤铅镉有效性及小麦、玉米吸收的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(6): 1133-1140.
Zuo J, Chen D, Guo H, *et al.* Effects of biochar on Cd Pb availability and uptake by maize and wheat in upland soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(6): 1133-1140.
- [19] Houben D, Evrard L, Sonnet P. Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.) [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2013, 57: 196-204.
- [20] 刘晶. 金属离子在典型铁氧化物表面的吸附、氧化/还原及结晶生长研究[D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2019.
Liu J. The ad/desorption, redox, and crystallization of metals on typical iron (oxyhydr) oxides [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [21] 高彦鑫, 冯金国, 唐磊, 等. 密云水库上游金属矿区土壤中重金属形态分布及风险评价[J]. 环境科学, 2012, 33(5): 1707-1717.

- Gao Y X, Feng J G, Tang L, *et al.* Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in iron and gold mine soil of miyun reservoir upstream[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(5): 1707-1717.
- [22] Lu Y, Zhu F, Chen J, *et al.* Chemical fractionation of heavy metals in urban soils of Guangzhou, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, **134**(1-3): 429-439.
- [23] Shen Z T, Hou D Y, Zhao B, *et al.* Stability of heavy metals in soil washing residue with and without biochar addition under accelerated ageing[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **619-620**: 185-193.
- [24] Lv 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, **622-633**: 892-899.
- [25] 何梓林, 鲜杨, 孟晓霞, 等. 菌渣生物炭对镉污染土壤性质及小白菜吸收镉的影响[J]. *水土保持学报*, 2019, **33**(1): 340-344, 352.
- He Z L, Xian Y, Meng X X, *et al.* Effects of mushroom residues biochar on properties of cadmium-contaminated soil and Cd uptake by Chinese cabbage [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2019, **33**(1): 340-344, 352.
- [26] Ameloot N, Graber E R, Verheijen F G A, *et al.* Interactions between biochar stability and soil organisms: review and research needs[J]. *European Journal of Soil Science*, 2013, **64**(4): 379-390.
- [27] 郭碧林, 陈效民, 景峰, 等. 施用生物炭对红壤性水稻土重金属钝化与土壤肥力的影响[J]. *水土保持学报*, 2019, **33**(3): 298-304.
- Guo B L, Chen X M, Jing F, *et al.* Effects of biochar application on heavy metal passivation and soil fertility in the red paddy soil [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2019, **33**(3): 298-304.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 周宇杰, 赵文, 罗春岩, 等. 有机肥对铅在土壤中形态分配的影响[J]. *环境化学*, 2018, **37**(3): 534-543.
- Zhou Y J, Zhao W, Luo C Y, *et al.* Effects of organic manure on Pb speciation in soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, **37**(3): 534-543.
- [31] 王智慧, 殷大伟, 王洪义, 等. 生物炭对土壤养分、酶活性及玉米产量的影响[J]. *东北农业科学*, 2019, **44**(3): 14-19.
- Wang Z H, Yin D W, Wang H Y, *et al.* Effects of different amounts of biochar applied on soil nutrient, soil enzyme activity and maize yield[J]. *Journal of Northeast Agricultural Sciences*, 2019, **44**(3): 14-19.
- [32] 李培培, 韩燕来, 金修宽, 等. 生物炭对砂质潮土养分及玉米产量的影响[J]. *土壤通报*, 2014, **45**(5): 1164-1169.
- Li P P, Han Y L, Jin X K, *et al.* Effects of biochar application on soil nutrients and maize yield of sandy soil [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2014, **45**(5): 1164-1169.
- [33] 李青竹. 改性麦糟吸附剂处理重金属废水的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- Li Q Z. Treatment of wastewater containing heavy metals with modified spent grain[D]. Changsha: Central South University, 2011.

CONTENTS

Comparison of Three Receptor Models for Source Apportionment of PM _{2.5} in Shanghai; Using Hourly Resolved PM _{2.5} Chemical Composition Data	ZHOU Min (1997)
Impact of Differences in the Concentrations of Ozone on the Chemical Composition of Single Particles	WU Meng-xi, CHENG Chun-lei, HUANG Bo, et al. (2006)
Influence of Secondary Organic Coating on Hygroscopicity of a Sodium Chloride Core; Based on Micro-scale Single Particle Analysis	ZHANG Shu-jia, XU Liang, GUO Xin-mei, et al. (2017)
Comparative Analysis of Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosol Components in the Atmosphere Between Urban and Suburban Areas	LI Xin-yue, ZHANG Kai-shan, DENG Lin-li, et al. (2026)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Elements Bonded with PM _{2.5} and PM ₁₀ in Linyi	LU Ping, ZHAO Xue-yan, YIN Bao-hui, et al. (2036)
Characteristics and Sources of Microbial Aerosols in Urban and Mountainous Areas in Autumn and Winter in Xi'an, China	XIE Wen-wen, LU Rui, MU Fei-fei, et al. (2044)
Pollution Characteristics of Cooking Fumes, Particulates, and Non-methane Hydrocarbons in the Exhaust of Typical Beijing Restaurants	HE Wan-qing, WANG Tian-yi, SHAO Xia, et al. (2050)
PM _{2.5} Concentration Influencing Factors in China Based on the Random Forest Model	XIA Xiao-sheng, CHEN Jing-jing, WANG Jia-jia, et al. (2057)
Spatio-temporal Variation of PM _{2.5} Related Relationships in China from the Perspective of Air Pollution Regional Linkage Control and Prevention	YANG Wen-tao, HUANG Hui-kun, WEI Dong-sheng, et al. (2066)
Characteristics of Spatial and Temporal Evolution and Investigation of Air Pollution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area Based on Ground-Space Observation Data	WANG Yao-ting, LIANG Jia-cheng, ZHENG Zuo-fang, et al. (2075)
Hydrochemical Characteristics and Formation Causes of Ground Karst Water Systems in the Longzici Spring Catchment	TANG Chun-lei, ZHENG Xiu-qing, LIANG Yong-ping (2087)
Tempo-spatial and Retention Analysis of Total Phosphorus in the Three Gorges Reservoir	TANG Xiao-ya, TONG Si-chen, HUANG Guo-xian, et al. (2096)
Vertical Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Chlorophyll a in Typical Tributaries During the Impoundment Period of the Three Gorges Reservoir	YANG Fan, JI Dao-bin, WANG Li-jing, et al. (2107)
Spatial-temporal Distribution of Nutrients in Hanfeng Lake After Official Operation	FU Shi, NI Jiu-pai, HE Bing-hui, et al. (2116)
Spatio-temporal Variations in the Characteristics of Water Eutrophication and Sediment Pollution in Baiyangdian Lake	LIU Xin, SHI Bin, MENG Jing, et al. (2127)
Spatial-temporal Distribution of Suspended Solids and Its Sedimentation Flux and Nutrients Effects in Xin'anjiang Reservoir, China	SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, et al. (2137)
Bioavailability Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lake Gaoyou, Lake Nansi, and Lake Dongping Under Different Hydrological Scenarios	ZHANG Liu-qing, SHI Yu, LI Yuan-peng, et al. (2149)
Succession Characteristics of Algae Functional Groups and Water Quality Assessment in a Drinking Water Reservoir	LI Yan-qing, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, et al. (2158)
Effect of Artificial Mixing on Temporal and Spatial Succession of Algae Community Structure in Jinpen Reservoir	WANG Chen-xu, HUANG Ting-lin, LI Nan, et al. (2166)
Spatial Distribution Characteristics and Driving Factors of Aerobic Denitrification Bacterial Community Structure from Baiyangdian Lake in Xiong'an New Area During the Winter Freezing Period	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUE Ge-cheng, et al. (2177)
Spatial and Temporal Succession Characteristics of Aerobic Anoxygenic Photosynthesis Bacteria in a Stratified Reservoir	ZHANG Hai-han, WANG Yan, HUANG Ting-lin, et al. (2188)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Dynamics to Different Hydrological Scenarios in the Two Largest Freshwater Lakes Connected to the Yangtze River	GUO Yan-mi, LI Yuan-peng, SHI Yu, et al. (2198)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Northern-Side River of the Qinling Mountains in Summer	LIN Zi-shen, HUANG Ting-lin, YANG Shang-ye, et al. (2210)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Tributary Waters of the Lower Reaches of the Yangtze River, China	JIA Tian-qi, LEI Rong-rong, WU Xiao-lin, et al. (2221)
Temporal and Spatial Occurrence of NSAIDs in Taihu Lake and Relevant Risk Assessment	LIAN Jie, LI Yi-fei, WANG Xiao-xuan, et al. (2229)
Occurrence and Ecological Risk of Eight Typical PhACs in Surface Water and Its Impact on <i>Daphnia magna</i>	XU Xin-lei, LIU Jian-chao, LU Guang-hua (2239)
Distribution Characteristics and Migration Rules of Pollutants in Sediments of Reservoirs with <i>Eucalyptus</i> Plantation, Southern China	ZHU Ya, LI Yi-ping, LUO Fan, et al. (2247)
Mechanism of Urban Black Odorous Water Based on Continuous Monitoring: A Case Study of the Erkeng Stream in Nanning	LI Yong-xin, WANG Wei, HE Mei, et al. (2257)
Relationship Between Source-Sink Landscape Pattern and Antibiotics in Surface Water in Peri-urban Watershed	LI Min, TANG Jian-feng, CHEN Li-ding, et al. (2264)
Molecular Chemo-diversity of the Dissolved Organic Matter Occurring in Urban Stormwater Runoff	NIE Yun-han, CHEN Hao, LI Lei, et al. (2272)
Regulating Effect and Mechanism of Calcite/Chlorapatite Mixture Addition on Transformation and Transport of Phosphorus in Sediments	BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, et al. (2281)
Stability of Ferrihydrite and Goethite Nanoparticles Under Different Environmental Conditions	WANG Zhi-qiao, MA Jie, CHEN Ya-li, et al. (2292)
Sunflower-Straw-Derived Biochar-Enhanced Fe(III)/S ₂ O ₈ ²⁻ System for Degradation of Benzoic Acid	SUN Peng, ZHANG Kai-kai, ZHANG Yu, et al. (2301)
Non-activated Peroxymonosulfate-Induced Degradation of Sulfasalazine; Kinetics and Mechanism Investigations	DING Xi, ZHANG Xue-wei, ZHOU Run-sheng, et al. (2310)
Pollution Characteristics and Removal Effects of Antibiotics in Wastewater from Large-Scale Pig Farms in Guizhou	YANG Zhao, LI Jiang, XIANG Fu-liang, et al. (2320)
Nitrogen Removal in Low-C/N Rural Sewage Treatment by Anoxic/Oxic Biofilter Packed with New Types of Fillers	ZHAO Yuan-zhe, YANG Yong-zhe, WANG Hai-yan, et al. (2329)
Nitrogen Removal Performance and Nitrogen/Carbon Balance of Oligotrophic Aerobic Denitrifiers	WEN Gang, WANG Tong, HUANG Ting-lin, et al. (2339)
Bacterial Community Shifts and Nitrogen Removal Characteristics for a SNAD Process Treating Anaerobic Digester Liquor of Swine Wastewater (ADLSW) in a Continuous-Flow Biofilm Reactor (CFBR)	QIN Jia-wei, XIN Xin, LU Hang, et al. (2349)
Characteristics of ANAMMOX Granular Sludge and Differences in Microbial Community Structure Under Different Culture Conditions	JIANG Ying, GUO Meng-lei, XIE Jun-xiang, et al. (2358)
Start-up of an Integrated Process of Denitrifying Phosphorus Removal Coupled with Partial Nitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation	CHEN Ya, YIN Wen, ZHANG Xing-xing, et al. (2367)
Construction and Application of an Evaluation System for Soil Environmental Carrying Capacity	LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, et al. (2373)
Synthesis of Magnetic Biochar and Its Application in the Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soils	WANG Jun-nan, CHENG Shan-shan, ZHAN Wen-hao, et al. (2381)
Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soil by EGTA Washing Enhanced with Reduction Solubilization	ZHANG Jin-yong, ZHU Yu-ting, WANG Ming-xin, et al. (2390)
Toxicity of Chromium to Root Growth of Barley as Affected by Chromium Speciation and Soil Properties	FU Ping-nan, GONG Xiao-fei, LUO Li-yun, et al. (2398)
Effect of Fertilizer Reduction and Biochar Application on Soil Nitrogen Loss in Purple Upland	WANG Shu, WANG Zi-fang, LONG Yi, et al. (2406)
Relationship Between the Composition of Soil Aggregates and the Distribution of Organic Carbon Under Long-Term Abandoned Restoration	WANG Xing, ZHONG Ze-kun, ZHANG Xin-yi, et al. (2416)
Effects of Biochar Application on Soil Microbial Nutrient Limitations and Carbon Use Efficiency in Lou Soil	WANG Qiang, GENG Zeng-chao, XU Chen-yang, et al. (2425)
N ₂ O Emissions from Tea Plantations with Sorghum Intercropping and Application of Big Urea Pills	ZHANG Ke-bin, LIU Xin-liang, KANG Man, et al. (2434)
Effects of Different Forest Vegetation Types on Soil Nitrogen-Related Microbial Communities and Functions in Jinyun Mountain	WANG Ying-yan, WANG Fu-hua, LUO Dong-hai, et al. (2445)
Nitrous Oxide Emission and Denitrifying Bacterial Communities as Affected by Drip Irrigation with Saline Water in Cotton Fields	GUO Hui-nan, MA Li-juan, HUANG Zhi-jie, et al. (2455)
Effect of Organic Matter Promotion on Nitrogen-Cycling Genes and Functional Microorganisms in Acidic Red Soils	CHU Cheng, WU Zhao-yue, HUANG Qian-ru, et al. (2468)
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Fungi Diversity in the Transition Zone of Moso Bamboo and Broadleaf Forest	WANG Nan, PAN Xiao-cheng, WANG Chuan-kuan, et al. (2476)
Differences Between DNA- and RNA-Based Bacterial Communities in Marine Sediments	LI Ming-yue, YANG Yu-hong, MI Tie-zhu, et al. (2485)
Spatial Patterns and Spatial Autocorrelations of Wetland Changes in China During 2003-2013	ZHOU Ting, MA Jiao-jiao, XU Song-jun (2496)