

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.6  
第41卷 第6期

目次

基于SPAMS的天津市夏季环境受体中颗粒物的混合状态及来源..... 林秋菊,徐娇,李梅,王玮,史国良,冯银厂 (2505)

南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析..... 杨笑影,曹芳,林煜棋,章炎麟 (2519)

西安市PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子的季节变化特征..... 黄舍舍,王羽琴,李升苹,陈庆彩 (2528)

新疆石化工业区颗粒物含水量和酸度对二次无机组分形成的影响..... 刘会斌,迪丽努尔·塔力甫,王新明,张潇潇,王威,阿布力克木·阿不力孜,买里克扎提·买合木提,刘伟 (2536)

长秋季生物质燃烧对PM<sub>2.5</sub>中WSOC吸光性的影响..... 孟德友,曹芳,翟晓瑶,张世春,章炎麟 (2547)

2019年5月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源..... 王倩 (2555)

南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析..... 曹梦瑶,林煜棋,章炎麟 (2565)

郑州市春季大气污染过程VOCs特征、臭氧生成潜势及源解析..... 任义君,马双良,王思维,于世杰,李一丹,张瑞芹,尹沙沙 (2577)

上甸子区域背景站VOCs污染特征及其对臭氧生成贡献..... 韩婷婷,李颖若,邱雨露,何迪,王焱,马志强 (2586)

北京市餐饮业大气污染物排放特征..... 孙成一,白画画,陈雪,翟翼飞,高启天,何万清,聂磊,石爱军,李国傲 (2596)

北京市农业机械排放因子与排放清单..... 王凯,樊守彬,亓浩云 (2602)

北京市土壤风蚀扬尘排放因子本地化..... 李贝贝,黄玉虎,毕晓辉,刘李阳,秦建平 (2609)

基于MODIS\_C061的长三角地区AOD与Angström指数时空变化分析..... 张颖蕾,崔希民 (2617)

环渤海地区2,4,4'-三氯联苯的多介质归趋模拟..... 张毅,马艳飞,宋帅,吕永龙,张盛,吴强 (2625)

岗南水库沉积物间隙水有色溶解有机物的时空分布特征及差异分析..... 周石磊,孙悦,苑世超,彭瑞哲,刘世崇,岳奇丞,张航,王周强,李再兴,罗晓 (2635)

“河-湖”沉积物重金属环境特征及来源解析..... 李悦昭,陈海洋,孙文超 (2646)

伊通河(城区段)沉积物重金属形态分布特征及风险评价..... 姜时欣,翟付杰,张超,王蒙蒙,单保庆 (2653)

典型岩溶地下河流域水体中硝酸盐源解析..... 赵然,韩志伟,申春华,张水,涂汉,郭永丽 (2664)

沉积物参与下氮磷脉冲式输入对太湖水体营养盐浓度和藻类生长的影响..... 陈洁,许海,詹旭,许笛,朱广伟,朱梦圆,季鹏飞,康丽娟 (2671)

丰水期东洞庭湖超微型浮游藻类时空分布特征及其影响因素..... 李胜男,陈豪宇,彭华,李芸君,朱坚,简燕,纪雄辉 (2679)

胶网藻对水体中恩诺沙星的毒性响应及去除作用..... 王振方,韩子玉,王梦雪,马逸驰,王婷,王丽卿,张玮 (2688)

不同光照和磷水平下两种沉水植物磷富集和钙磷含量的比较..... 桑雨璇,杨珈乐,熊怡,尹文博,汪华,王和云 (2698)

过氧化钙复合片剂对水体修复和底泥磷控制的作用..... 张帅,李大鹏,丁玉琴,徐楚天,许鑫澎,孙培荣,赵哲豪,黄勇 (2706)

基于区域DNDC的稻田轮作氮素空间分异与驱动分析:以晋江流域为例..... 王亚楠,祝伟,祁新华,范水生 (2714)

不同铁锰浓度的低温铁锰氨地下水净化中氨氮去除途径..... 张杰,梅宁,刘孟浩,叶雪松,李冬 (2727)

高晶度Mn-Fe LDH催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料RBK5..... 李立,吴丽颖,董正玉,王霖,张倩,洪俊明 (2736)

Fe-cyclam/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系催化降解罗丹明B机制..... 余雨清,陈翔宇,蔡权华,黄歆珏,陈曼 (2746)

微生物光电化学池去除硝酸盐氮:以PANl/TiO<sub>2</sub>-NTs为光阳极..... 卢忆,周海珊,彭瑞建,叶杰旭,陈建孟,宋爽,张士汉 (2754)

缺氧MBR-MMR处理海水养殖废水性能及膜污染特性..... 陈凡雨,徐仲,尤宏,柳锋,李之鹏,陈其伟,韩红卫 (2762)

HRT对改良式A<sup>2</sup>/O-BAF反硝化除磷脱氮的影响..... 赵凯亮,刘安迪,南彦斌,梁利民,王云霞,陈永志 (2771)

重金属Ni(II)对厌氧氨氧化脱氮性能的影响及其动力学特征变化..... 孙琪,赵白航,范飒,周邦磊,李玉琪 (2779)

异养硝化-好氧反硝化混合菌对尿素去除及重金属和盐度的影响..... 王萌萌,曹刚,张迪,冯乃宪,潘涌璋 (2787)

火山岩填料曝气生物滤池的SNAD工艺启动特性及功能菌丰度演替..... 薛嘉俊,张绍青,张立秋,李淑更,姚海楠,耿忠轩,李鸿,刘晓玲 (2796)

游离羟胺对两种典型亚硝态氮氧化菌活性的影响..... 沈琛,张树军,彭永臻 (2805)

死菌DNA对厌氧消化污泥中抗生素抗性基因及微生物群落分析的干扰..... 苏宇傲,刘宏波,毛秋燕,张慧旻,张衍,刘和 (2812)

中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价..... 陈文轩,李茜,王珍,孙兆军 (2822)

土壤环境质量预警体系构建与应用..... 李笑诺,丁寿康,陈卫平,王夏晖,吕斯丹,刘睿 (2834)

不同母质发育土壤团聚体分布对外源输入秸秆的响应及其与有机碳矿化的关系..... 毛霞丽,邱志腾,张爽,沈倩,章明奎 (2842)

长期施肥稻田土壤胞外酶活性对底物可利用性的响应特征..... 宁玉菲,魏亮,魏晓梦,祝贞科,袁红朝,葛亿达,吴金水 (2852)

生物质炭对磷富集土壤中两种元素生物有效性及作物镉积累的影响..... 黄洋,郭晓,胡学玉 (2861)

基于田块尺度的农田土壤和小麦籽粒镉铅污染特征及健康风险评价..... 肖冰,薛培英,韦亮,刘成程,高培培,樊利敏,杜佳燕,刘文菊 (2869)

重构土壤垂直剖面重金属Cd赋存形态及影响因素..... 胡青青,沈强,陈飞,尹炳,邹宏光,庄红娟,张世文 (2878)

新乡市镉污染土壤细菌群落组成及其对镉固定效果..... 陈兆进,李英军,邵洋,林立安,徐鸽,陈彦,田伟,姚伦广,韩辉 (2889)

三峡消落带适生植物根系活动调控土壤养分与细菌群落多样性特征..... 李丽娟,李昌晓,陈春桦,杨治华,陈雪梅 (2898)

滇池水中细菌和古菌氮代谢功能基因的空间分布..... 张宇,左剑恶,王丝可,Alisa Salimova,李爱军,李玲玲 (2908)

模拟升温对冰川前缘地微生物种群的影响..... 王愉琬,马安周,种国双,谢飞,周汉昌,刘国华,庄国强 (2918)

水肥气耦合对温室番茄土壤N<sub>2</sub>O排放及番茄产量的影响..... 商子惠,蔡焕杰,陈慧,孙亚楠,李亮,朱艳,王晓云 (2924)

矸石山及其周边村庄土壤浸出液对大麦的毒性作用..... 尚誉,杨丰隆,宁夏,董轶茹,桑楠 (2936)

海南省昌化江河口海域生物体中多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评价..... 汪慧娟,旷泽行,周贤,覃晓青,黄洪辉 (2942)

春季北京市河流大型底栖动物群落结构特征及影响因素分析..... 贺玉晓,李珂,任玉芬,王思琪,方文颖 (2951)

热解温度和时间对香蒲生物炭性质的影响及生态风险评估..... 蔡朝卉,楚沉静,郑浩,罗先香,李锋民 (2963)

长江经济带交通碳排放测度及其效率格局(1985~2016年)..... 蒋自然,金环环,王成金,叶士琳,黄艳豪 (2972)

《环境科学》征订启事(2595) 《环境科学》征稿简则(2687) 信息(2697, 2713, 2811)

# 热解温度和时间对香蒲生物炭性质的影响及生态风险评估

蔡朝卉<sup>1,2</sup>, 楚沉静<sup>1,2</sup>, 郑浩<sup>1,2\*</sup>, 罗先香<sup>1,2</sup>, 李锋民<sup>1,2</sup>

(1. 中国海洋大学近海环境污染控制研究所, 海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100; 2. 青岛海洋科学与技术国家实验室, 海洋生态与环境科学功能实验室, 青岛 266237)

**摘要:** 以典型湿地挺水植物香蒲 (*Typha angustifolia*) 为原料, 采用慢速限氧热解法在 200 ~ 500°C 下分别热解 2 h 和 6 h 制备香蒲生物炭 (TBCs), 探究热解温度和热解时间对 TBCs 基本性质的影响, 同时以微生物大肠杆菌 HB101 (*E. coli* HB101) 和农作物油菜 (*Helianthus annuus*) 种子为受试生物, 初步评估了其生态风险. 结果表明, 热解时间 2 h 和 6 h 对 TBCs 的性质无明显影响, 而热解温度显著影响 TBCs 的性质. 随热解温度的升高, TBCs 产率降低; 碳 (C) 和灰分含量增加, 氢 (H) 和氧 (O) 含量逐渐降低; pH 显著增加; 表面孔隙结构增加; 含氧官能团减少, 芳香化程度增加; 养分元素总磷 (TP) 和钾 (K) 含量显著增加. TBCs 中溶解性有机质 (DOM) 的主要组分为腐殖酸类物质和富里酸类物质, 随热解温度升高, 腐殖酸类物质含量降低, 富里酸类物质含量升高. 所有 TBCs 对 *E. coli* HB101 生长和油菜种子萌发无显著影响, 表明实验条件下 TBCs 无潜在生态风险. 本研究为湿地废弃生物质资源化利用提供了一种新途径, 同时也为筛选适用于贫瘠土壤改良的 BC 改良剂提供了重要的理论依据.

**关键词:** 湿地植物; 生物炭 (BC); 热解; 表面含氧官能团; 溶解性有机质 (DOM); 生态风险

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)06-2963-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201909072

## Effect of Pyrolytic Temperature and Time on Characteristics of *Typha angustifolia* Derived Biochar and Preliminary Assessment of the Ecological Risk

CAI Zhao-hui<sup>1,2</sup>, CHU Chen-jing<sup>1,2</sup>, ZHENG Hao<sup>1,2\*</sup>, LUO Xian-xiang<sup>1,2</sup>, LI Feng-min<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Coastal Environmental Pollution Control, Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China)

**Abstract:** A batch of biochar was produced from pyrolysis of *Typha angustifolia* (TBCs) at 200-500°C for 2 h and 6 h to investigate the effects of pyrolytic temperature and heating retention time on the physico-chemical properties. Moreover, *Escherichia coli* (*E. coli*) HB101 and the seeds of *Helianthus annuus* were used to preliminarily test the ecological risk of the TBCs. Results showed that the heating retention time (i. e., 2 and 6 h) had no significant effect on the properties of TBCs, while pyrolytic temperature significantly affected TBCs' characteristics. As the pyrolysis temperature increased from 200 to 500°C, the mass yield and contents of hydrogen (H) and oxygen (O) decreased, while the contents of carbon (C) and ash increased. The pH and surface pores also increased with increasing pyrolytic temperature, whereas the O-containing functional group (e. g., —COOH and —OH) decreased. These results indicated the increased carbonization and aromatization of the TBCs. For the inherent nutrients of TBCs, the total phosphorus (TP) and available potassium (K) contents significantly increased as temperature increased. The main components of dissolved organic matter (DOM) of TBCs were humic acid-like and fulvic acid-like organic compounds. As the pyrolysis temperature increased, the content of humic acid-like organic compounds decreased, while the content of fulvic acid-like organic compounds increased. All the TBCs had no significant effect on the growth of *E. coli* HB101 and the seed germination of *Helianthus annuus*, indicating the little ecological risk of TBCs under the experimental conditions. These findings provide an alternative way for resource utilization of waste wetland biomass and provide important theoretical data for screening biochar in soil reclamation.

**Key words:** wetland plants; biochar (BC); pyrolysis; surface oxygen-containing functional group; dissolved organic matter (DOM); ecological risk

生物炭 (biochar, BC) 是生物质在完全或部分缺氧的条件下热解 (< 700°C) 形成的一种固态的、难熔的、稳定的和高度芳香化的碳 (C) 质材料<sup>[1]</sup>. 由于其优良的特性, BC 已成为具有固 C<sup>[2,3]</sup>、减少温室气体排放<sup>[4]</sup>、吸附/固持污染物<sup>[5-7]</sup>、改善土壤质地和养分状况<sup>[8-11]</sup>、促进植物生长<sup>[12,13]</sup> 等多重功效的土壤改良剂. 原料类型和制备条件 [ 如热解温度 (heating temperature, HTT) 和热解时间 (heating

retention time, HRT) ] 会影响 BC 的物理化学性质, 进而影响其用途<sup>[14]</sup>. 因此, 针对于不同原料和用途, 明确制备条件和 BC 特性之间的关系是确保其成功

收稿日期: 2019-09-08; 修订日期: 2019-12-22

基金项目: 山东省重点研发计划 (重大科技创新工程) 项目 (2018CXGC0304); 山东省自然科学基金项目 (ZR2019MD017)

作者简介: 蔡朝卉 (1995 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为碳基功能材料的制备和环境应用, E-mail: caizhaohui1995@163.com

\* 通信作者, E-mail: zhenghao2013@ouc.edu.cn

应用的前提<sup>[15]</sup>. 作为一种应用前景广阔的土壤改良剂, 进入土壤中的 BC 除了释放养分外[如氮(N)和磷(P)]<sup>[9]</sup>, 其自身所含的溶解性有机物(DOM)和重金属等物质也不可避免地释放至土壤, 影响土壤的理化性质, 进而影响土壤生态功能<sup>[16]</sup>, 造成潜在生态危害. 有研究表明, BC 施用于土壤后, 由于表面自由基的存在和 DOM 的释放会产生生物毒性<sup>[16, 17]</sup>. 也有研究表明, BC 无生态风险甚至能够促进植物幼苗生长<sup>[18]</sup>. 可见, BC 释放的 DOM 为土壤提供 C 源的同时, 也可能对土壤生态安全产生潜在影响, 其生态效应尚不明确. 因此, 对 BC 释放的 DOM 进行表征并对其进行生态安全评估, 是 BC 安全应用的重要前提.

香蒲(*Typha angustifolia*)是国际公认的湿地水生植物优势品种, 被广泛地应用于湿地生态修复<sup>[19, 20]</sup>. 然而, 湿地修复或人工湿地污水处理工程中, 香蒲等湿地植物快速大量繁殖, 其成熟后腐烂分解, 若无法及时从湿地系统中去除, 其吸收的营养物质或污染物必然会再次释放到水体中, 引起资源的浪费和水体的二次污染. BC 技术的出现为此类湿地植物资源化的利用提供了新途径. 本研究以典型湿地挺水植物香蒲为原料, 采用慢速限氧热解法在 200~500℃下分别热解 2 h 和 6 h 制备香蒲生物炭(TBCs), 探究 HTT 和 HRT 对 TBCs 物理化学性质的影响, 阐明 HTT 和 HRT 对 TBCs 特性影响的规律; 同时以微生物大肠杆菌 HB101(*E. coli* HB101)和农作物油葵(*Helianthus annuus*)种子为受试生物, 初步评估其对土壤生态安全的影响, 以期为湿地生物物质资源化利用和 BC 修复土壤技术的开发提供理论依据.

## 1 材料与方 法

### 1.1 TBCs 的制备

TBCs 的制备采用限氧慢速热解法<sup>[10]</sup>: 将 20 g 于 60℃ 下干燥的香蒲粉末(2 mm)置于真空管式炉(GSL-1100X-S, 科晶, 沈阳)中, 通入氮气 30 min 后, 以 10℃·min<sup>-1</sup>的速度分别加热至 200、300、400 和 500℃ 后, 分别热解 2 h 和 6 h. 炭化结束后记录产率, 研磨过 0.12 mm 筛备用. 制备好的 TBCs 分别标记为 TBC200-2~TBC500-2 和 TBC200-6~TBC500-6, 200~500 表示 HTT, 2 和 6 表示 HRT. 香蒲原料作为对照, 记为 TA60.

### 1.2 TBCs 的表征

利用元素分析仪(MicroCube, Elementar, 德国)测定样品中 C、H 和氮(N)元素的含量, 在 750℃ 下灼烧 4 h 测定灰分含量, 氧(O)元素含量由以下公式计算得出<sup>[21]</sup>:  $O(\%) = 100(\%) - C(\%) - H$

$(\%) - N(\%) - \text{灰分}(\%)$ . 按固液比 1:20 测定溶液 pH. 采用扫描电镜(SEM, S-4800, HITACHI, 日本)分析表面形貌. 利用物理吸附仪(Autosorb-1, Quantachrome, 美国)在 273 K 下测定 CO<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线, 利用 NLDFT 模型计算孔径分布. 利用傅里叶变换红外光谱(FTIR, Tensor 27, Bruker, 德国)测定表面官能, 扫描区域为 4 000~500 cm<sup>-1</sup>, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup><sup>[10]</sup>. 利用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250XI, Thermo, 德国)测定表面元素和官能团含量. 利用 X 射线衍射分析仪(XRD, Macscience-M18XHF, 英国)测定矿物组成, 测定电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 靶材为 Cu Kα<sup>[10]</sup>.

TBCs 中总磷(TP)的测定采用浓盐酸和浓硝酸消解-钼锑抗比色法<sup>[10]</sup>. 有效磷(AP)采用 Mehlich 3 浸提, 利用钼锑抗比色法测定<sup>[10, 22]</sup>. 每个样品测定分别设置 3 个平行.

### 1.3 TBCs 浸提液的提取和表征

TBCs 浸提液的提取方法如下<sup>[23, 24]</sup>: 称取 0.2 g TBCs 于 50 mL 超纯水, 室温下于 150 r·min<sup>-1</sup> 振荡 24 h 后, 于 3 000 r·min<sup>-1</sup> 下离心 20 min, 将上清液过 0.45 μm 尼龙滤膜获得 TBCs 浸提液. 利用荧光分光光度计(F-4600, 日立, 日本)对浸提液中 DOM 荧光组分进行分析. 激发和发射的狭缝宽 10 nm, 扫描速度为 2 400 nm·min<sup>-1</sup>, 激发波长( $E_x$ )为 200~500 nm, 发射波长( $E_m$ )为 200~600 nm. 浸提液中的钾(K)、钙(Ca)、钠(Na)和镁(Mg)等营养元素和重金属元素含量利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS, NexION 350X, PerkinElmer, 美国)测定.

### 1.4 TBCs 的生态毒性测试

以 *E. coli* HB101 作为模式生物进行生态毒性测试<sup>[24]</sup>: 菌种购买于中国微生物菌种保藏管理委员会普通微生物中心. 将菌种于 LB 培养基中培养至对数生长期, 取 10 mL 浸提液和 15 mL 细菌悬浮液(10<sup>8</sup> CFU·mL<sup>-1</sup>)于 50 mL 锥形瓶中, 置于恒温振荡培养箱(ZYTQ-50, 上海知楚, 中国)中培养(37℃, 200 r·min<sup>-1</sup>). 利用紫外可见分光光度计(UV-3300PC, 上海垒固, 中国)分别于 0、1、2、4、6、8、12 和 24 h 测定菌液在 600 nm 处的吸光度值( $D_{600}$ ), 绘制细菌生长曲线. 以未加菌液和只加入 TBCs 的 LB 培养基作为空白对照, 扣除 TBCs 对测定吸光度的影响.

选取油葵(*Helianthus annuus*)种子为受试生物进行发芽实验<sup>[25]</sup>: 油葵种子购买于向日葵种业官方商城. 将种子于 2% 的次氯酸钠(NaClO)中浸泡 30 min 进行表面消毒后, 超纯水浸泡 2 h 去除残余 NaClO. 在含有双层无菌滤纸的培养皿中分别加入 10 mL 不同

浓度的浸提液,包括 4 个处理组:① 2 mL 浸提液 + 8 mL 超纯水(L 组);② 4 mL 浸提液 + 6 mL 超纯水(M 组);③ 6 mL 浸提液 + 4 mL 超纯水(H 组);④ 10 mL 超纯水(对照组,CK). 每个培养皿放 10 粒种子,每个处理设置 3 个平行. 所有培养皿置于光照培养箱中于 25℃ 下培养,光暗周期为 12 h/12 h. 每天补充水分,第 7 d 记录种子发芽数(以胚根长达种子长 1/2 为准),并量取幼苗的根长和茎长.

### 1.5 数据分析

采用 SPSS 20.0 软件对实验数据进行显著性差异分析(Duncan 检验,  $P = 0.05$ ) 和相关性分析(Pearson 检验, 双尾,  $P$  为 0.01 或 0.05). 利用 Jade 6.0 分析 XRD 谱图, XPSPEAK41 分析 XPS 数据. 三维荧光数据通过减去空白值和内插值法修正去除瑞利散射和拉曼散射的影响<sup>[26]</sup>. 利用 Origin Pro 9.1 绘制三维荧光光谱图并对荧光区域积分进行定量分析. 荧光区域的分区见表 1.

表 1 荧光积分区域<sup>[27]</sup>

区域	有机物类型	激发波长 ( $E_x$ )/nm	发射波长 ( $E_m$ )/nm
I	芳香蛋白类物质 I	220 ~ 250	280 ~ 330
II	芳香蛋白类物质 II	220 ~ 250	280 ~ 380
III	富里酸类物质	220 ~ 250	380 ~ 500
IV	溶解性微生物代谢产物	250 ~ 280	280 ~ 380
V	腐殖酸类物质	250 ~ 400	380 ~ 500

表 2 TBCs 的物理化学性质<sup>1)</sup>

项目	产率/%	元素组成(质量分数)/%				灰分/%	原子比				pH
		C	H	O	N		C:N	O:C	H:C	(O+N)/C	
TA60	/	40.9	5.64	43.2	1.87	8.39	25.5	0.792	1.65	0.831	5.84
TBC200-2	79.3	43.8	5.11	38.9	1.94	10.3	26.3	0.665	1.40	0.703	6.92
TBC200-6	74.4	45.1	5.11	37.3	1.99	10.5	26.4	0.620	1.36	0.658	7.16
TBC300-2	43.8	50.8	3.89	24.0	2.34	19.0	25.3	0.354	0.919	0.393	9.91
TBC300-6	53.1	49.3	3.98	26.8	2.24	17.7	25.7	0.407	0.969	0.446	9.35
TBC400-2	37.1	50.8	3.05	21.6	2.30	22.3	25.8	0.318	0.720	0.357	11.8
TBC400-6	34.7	50.6	2.83	21.4	2.25	22.9	26.2	0.317	0.671	0.356	10.3
TBC500-2	34.4	52.2	2.40	18.9	2.22	24.3	27.4	0.271	0.552	0.308	10.4
TBC500-6	32.5	53.4	2.24	16.8	2.10	25.5	29.7	0.235	0.503	0.269	11.0
$P$	-0.914 **	0.904 **	-0.988 **	-0.936 **	0.472	0.962 **	—	—	—	—	0.846 **

1) \* \* 表示在 0.01 水平上显著相关

表 3 TBCs 表面特性

项目	C/%	O/%	N/%	C—C /%	C—O /%	C=O /%	O—C=O /%	比表面积 / $m^2 \cdot g^{-1}$	孔体积 / $cm^3 \cdot g^{-1}$
TBC200	72.7	24.0	3.30	65.0	28.0	3.87	3.13	63.6	0.021
TBC300	78.1	20.1	1.80	78.3	2.45	9.15	10.1	146	0.046
TBC400	77.8	19.1	3.10	80.7	9.59	8.11	1.60	194	0.056
TBC500	81.0	17.7	1.30	81.8	9.48	4.73	3.99	256	0.071

除 HTT 外, HRT 也是影响 BC 性质的重要因素. 然而, 本研究中发现 HRT 从 2 h 延长至 6 h,

## 2 结果与讨论

### 2.1 HTT 和 HRT 对 TBCs 基本性质的影响

TBCs 的基本物理化学性质如表 2 所示. HTT 由 200℃ 升高至 500℃, TBCs 产率逐渐下降, 灰分含量增加, pH 由中性变为强碱性, 且均与 HTT 呈显著正相关( $P < 0.01$ ). 另外, TBCs 的 pH 与灰分含量显著正相关( $P < 0.01$ ), 表明 TBCs 的矿物是其碱性的主要原因. 随 HTT 的升高, TBCs 的 C 含量增加, O 和 H 含量降低, 且 HTT 与 C 含量呈正相关, 与 O 和 H 含量呈显著负相关(表 2). 热解过程中, TA60 中的纤维素、半纤维素和木质素逐渐分解, 导致 H 和 O 含量的降低<sup>[28]</sup>. 随 HTT 升高, 芳香性指数 H/C 比和极性指数 (O+N)/C 和 O/C 降低, 表明高温 TBCs 表面含氧官能团的含量较低, 炭化程度更强, 具有更多的芳香结构, 其稳定性更强<sup>[5]</sup>. 另外, 随 HTT 升高, TBCs 表面 C 元素含量由 72.7% 逐渐增加至 81.0%, O 元素含量由 24.0% 下降至 17.7% (表 3). 与 BC 整体元素相比, 表面元素组成是影响其性质和环境修复中污染物相互作用的关键因素<sup>[29]</sup>. 因此, 以后的研究中应更进一步关注 HTT 对 BC 表面元素组成和含量及性质的影响, 更加精准地建立 BC 的结构-效应关系, 为功能化 BC 材料的开发和应用提供支持.

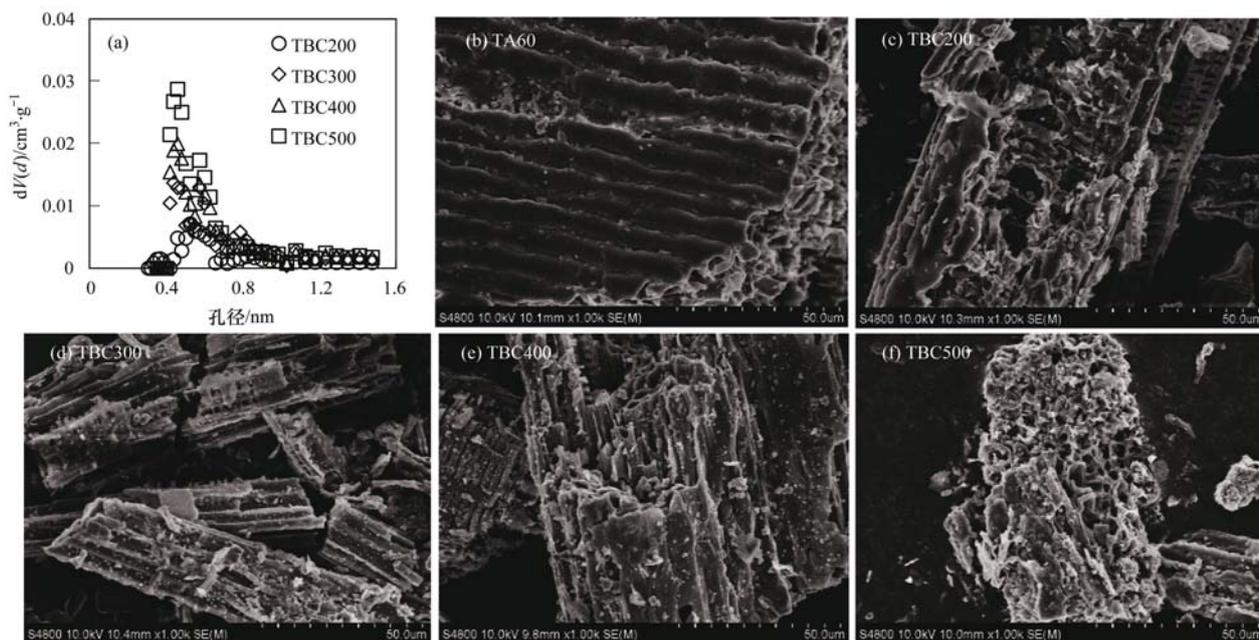
TBCs 产率和元素组成变化较小(表 2). 这主要是因为 TBCs 的制备采用慢速限氧热解法, 2 h 的热解时

间足以使添加的较小量的 TA60 (20 g) 充分炭化, HRT 的延长对 TBCs 性质无明显影响. 因此, 基于生产过程中节能和生产效率的考虑, 后续研究中均选用热解 2 h 的 TBCs.

## 2.2 HTT 对 TBCs 表面结构特征的影响

随 HTT 升高, TBCs 的比表面积和孔体积逐渐增加(表 3), 孔径逐渐减小[图 1(a)], 微孔数量增多. TA60 具有典型完整的管束状纤维和蜂巢特征的植物组织结构[图 1(b)], 这些特征结构随着 HTT 升高受到不同程度地破坏[图 1(c)~1(f)]. 低 HTT

下(200℃), 水分子逸出导致植物管壁结构破裂并产生碎片结构; 300℃时 TBC 表面结构变得复杂无序, TBC 表面形成丰富的孔隙结构. 当 HTT 升高至 400℃时, TBC 表面孔隙结构更加丰富. 低温热解 TBCs (<400℃) 孔隙率较低, 结构主要为中孔和大孔, 主要是由于 C 骨架的挥发性有机物的释放和分解程度较低<sup>[30]</sup>. 当 HTT 升高至 500℃时, TBC 表面形成典型的蜂巢状孔隙结构, 且出现孔隙坍塌现象. 高温下 TBCs 被充分炭化, 逐渐向结构紧密的石墨烯片层结构转变, 导致更多的微孔形成<sup>[31]</sup>.



(a) 孔径分布; (b)~(f) SEM 照片

图 1 TBCs 孔径分布和 TBCs 的 SEM 照片

Fig. 1 Pore size distribution and SEM images of TBCs

BC 表面除了 C 碎片或微纳 C 颗粒外<sup>[32]</sup>, 也常常离散分布着大量的矿物颗粒, 这些矿物组分对 BC 的特性(如稳定性)和功效(如缓释肥、重金属吸附)至关重要<sup>[33]</sup>. 随 HTT 升高, TBCs 的矿物组成发生显著变化[图 2(a)]. TA60 和 TBC200 在 22.3° 处的衍射峰为纤维素结晶峰<sup>[34]</sup>, 表明 TBC200 炭化程度较弱, 依然保留了香蒲原料的组成特征; 24.2° 和 28.3° 处的衍射峰分别为  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  和 KCl 衍射峰. 随 HTT 升高至 300℃, 22.3° 纤维素结晶峰逐渐消失, 表明纤维素发生分解, 微晶结构破坏<sup>[31]</sup>; 24.2° 和 28.3° 处的  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  和 KCl 衍射峰增强; 另外, 29.3°、45.3° 和 31.6° 分别出现强的衍射峰, 分别代表  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  和  $\text{SiCl}_4$ . 这表明随着 HTT 的升高以及 C 的进一步分解, TBC 中的碳酸盐矿物发生损失而晶体硅盐开始形成, 且 Ca 和 P 等元素进一步结合. 当 HTT 继续升高至 400~500℃,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ 、KCl 和  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  衍射峰均逐渐增强, 表明高温 TBCs 中

K 盐、Ca 盐和磷酸盐的结晶度更高.

表面官能团对 BC 作为吸附剂<sup>[31]</sup>、催化剂<sup>[35]</sup> 和土壤改良剂<sup>[13]</sup> 时的应用起着关键作用. TBCs 的 C 1s 峰如图 2(c)~2(f) 所示. 在 285 eV 处的主峰为脂肪族/芳香族碳原子(C—C 和 C=C), 286.1~286.5、287.2~287.6 和 289.2~289.4 eV 处的峰分别为 C—O、C=O 和 O—C=O, 其中 C—O 为 TBCs 表面主要含氧官能团. 随 HTT 的升高, C—C 含量逐渐增加, 而含氧官能团含量减少(表 3). FTIR 谱图表明在热解过程中, TBCs 表面官能团发生显著变化[图 2(b)], 主要包括: ① 羟基(—OH) 伸缩振动峰( $3429\text{ cm}^{-1}$ ) 减小, 脂肪族  $\text{CH}_2$  伸缩振动峰( $2923\text{ cm}^{-1}$ ) 减弱甚至消失, 表明随着 HTT 的升高, 不稳定的脂肪族化合物逐渐被分解<sup>[36]</sup>; ② 脂肪烃( $2923\text{ cm}^{-1}$ ) 和其他脂肪族官能团( $1244\sim1514\text{ cm}^{-1}$ ) 逐渐减弱甚至消失, 而芳香族 CH 振动峰( $725\sim927\text{ cm}^{-1}$ ) 增强, 表明 TBCs 中芳香结构增

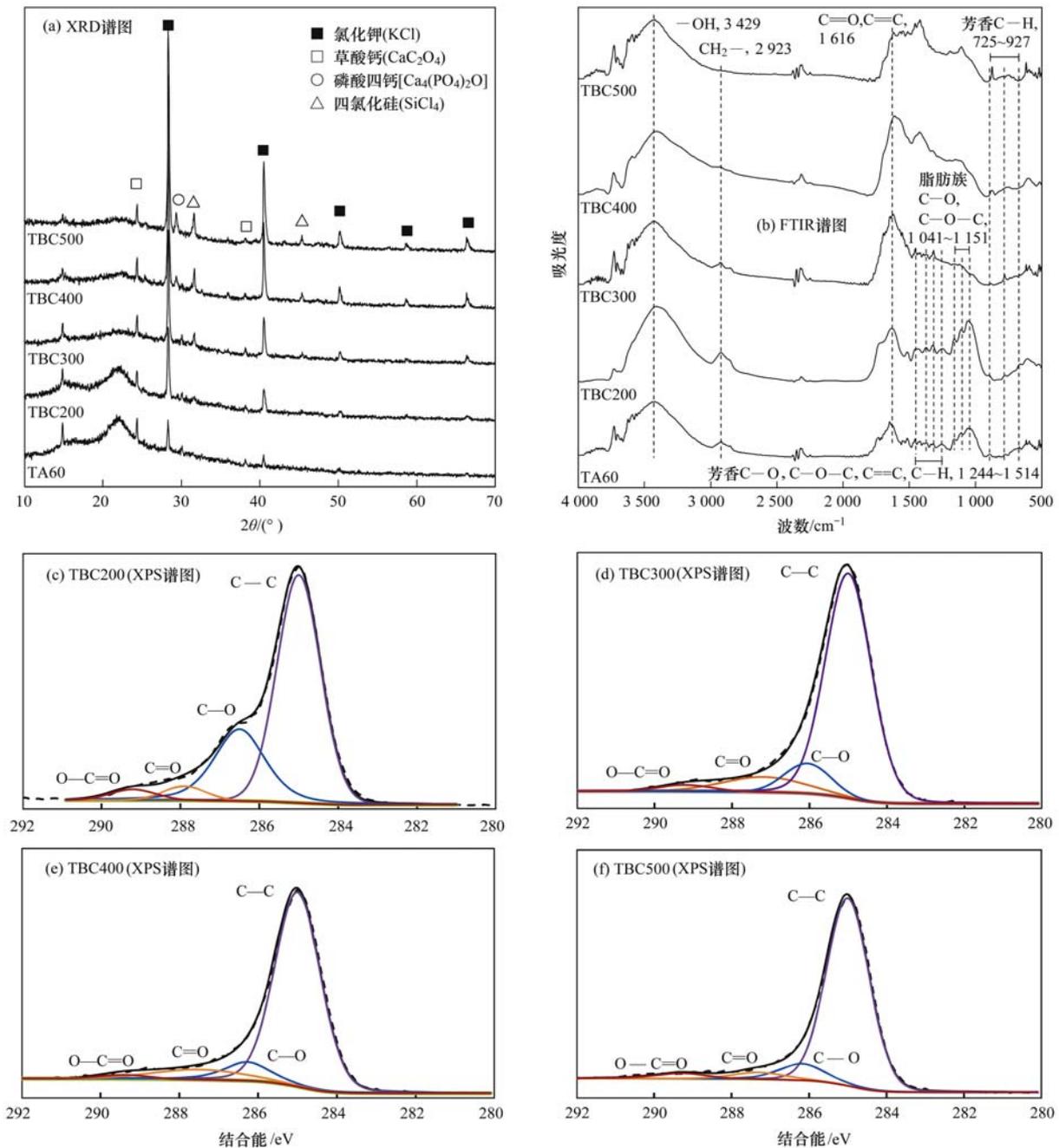


图2 TBCs的XRD谱图、FTIR谱图和XPS谱图

Fig. 2 XRD, FTIR, and XPS patterns for TBCs

加<sup>[37]</sup>,这与元素分析中芳香性指数 H/C 比增强的结果一致(表 2)。

### 2.3 HTT 对 TBCs 中养分含量的影响

BC 施用于土壤后,可直接向植物提供营养元素,如 P、K、Ca 和 Mg 等<sup>[10, 33]</sup>. 与热解过程中 C、H、O 和 N 不同,P 的稳定性较强,在低于 700℃ 时不会挥发<sup>[38]</sup>. 因此,HTT 从 200℃ 升高至 500℃ 时,TBCs 中 TP 含量从 1978 mg·kg<sup>-1</sup> 升高至 3870 mg·kg<sup>-1</sup>,增加了 0.96 倍[图 3(a)]. 300℃ 时 AP 含量显著高于 200℃,主要因为 C 含量的损失和 P 的富集. 随 HTT 继续升高,AP 含量无显著变化,这是因为 TBCs

中的 P 形成了高度结晶化的难溶 P 矿物[如 Ca<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O]<sup>[9]</sup>. 浸提液中 Ca 和 Mg 含量也呈逐渐减少趋势[图 3(b)],进一步证实了该结果. TBCs 中 TP 含量(0.20%~0.39%)与传统有机肥(如园林废弃物堆肥)TP 含量相当,表明 TBCs 具有作为 P 肥使用的潜力. 除 P 外,浸提液中 K 含量随 HTT 的升高而显著增加[图 3(b)],这主要是因为 K 在低于 700℃ 时难以挥发. TBCs 中 K 含量(2.52%~5.22%)远高于传统有机肥如家禽粪肥(1.60%). 因此,TBCs 适宜于作为 K 肥提高土壤 K 含量,可替代传统 K 肥<sup>[1]</sup>.

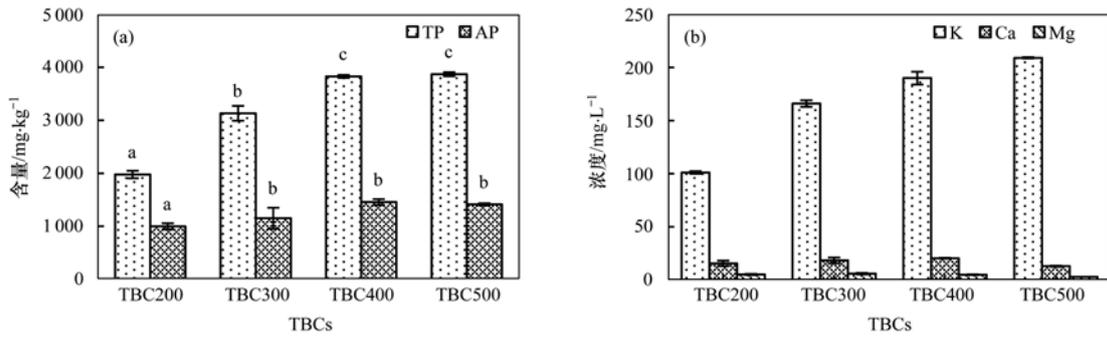


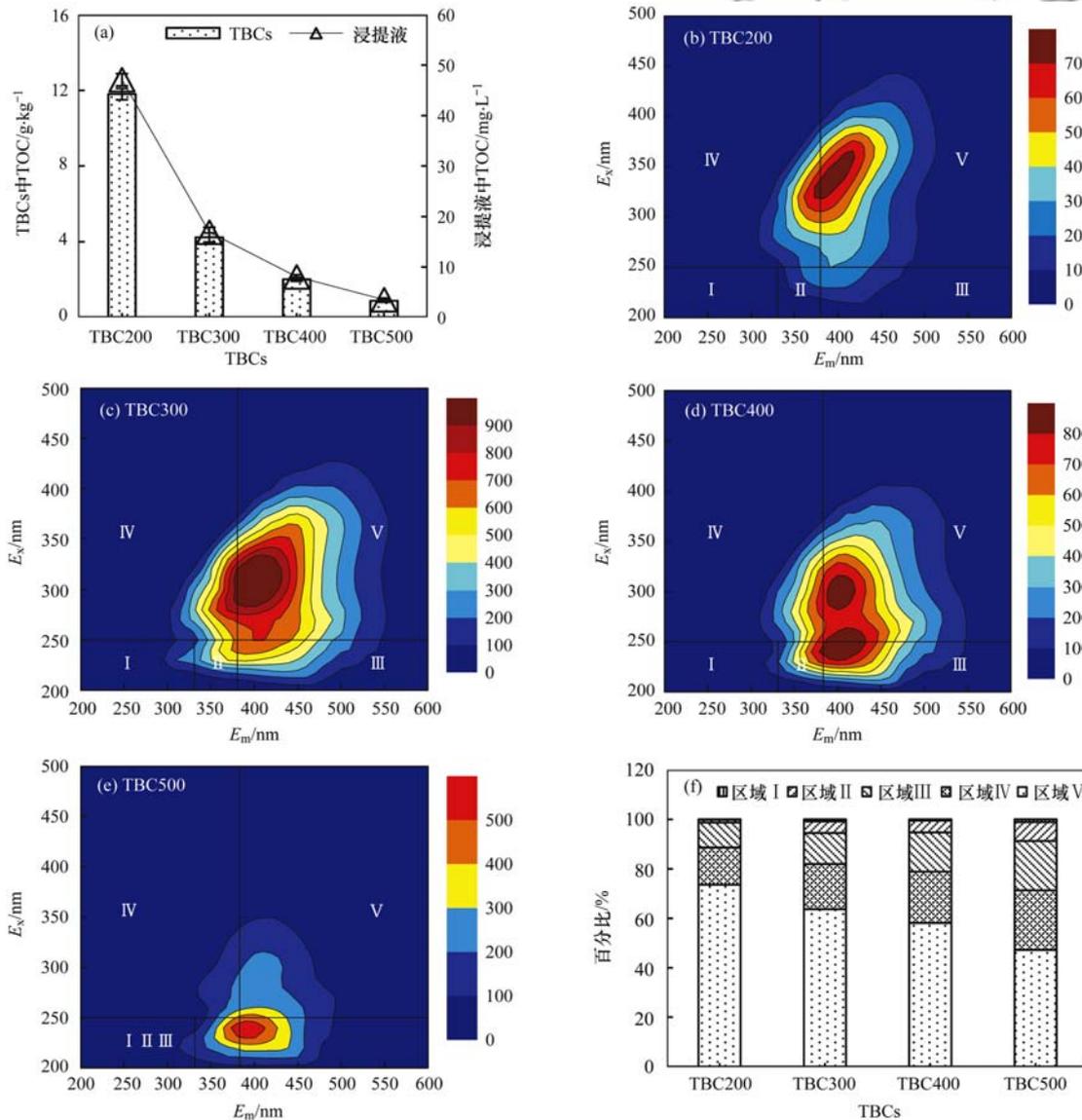
图 3 TBCs 中 P 含量和浸提液中 K、Ca 和 Mg 含量

Fig. 3 Phosphorus content in TBCs and K, Ca, and Mg content in the TBC extract

2.4 TBCs 的 DOM 含量及结构特征

BC 释放的 DOM 可为土壤提供 C 源,但其中的有害组分(如酚类和呋喃等)也可能对土壤生态安全产生威胁<sup>[23]</sup>. 因此,定性和定量表征 TBCs 中的 DOM 含量及结构特征至关重要. 随 HTT 的升高,浸

提液和 TBCs 中 TOC 含量显著降低[图 4(a)],主要是由于 TBCs 炭化程度增强而导致 C 的稳定性增强. 三维荧光分析结果表明,TBC200 和 TBC300 浸提液分别在  $E_x/E_m = 360/400$  nm 和  $E_x/E_m = 310/400$  nm 处有明显荧光峰[图 4(b)~4(c)],为腐殖



(a) TOC 含量; (b) ~ (e) TBC200 ~ TBC500 三维荧光谱图; (f) 荧光区域体积分

图 4 TBCs 中 DOM 的含量和组成

Fig. 4 Content and composition of DOM in TBCs

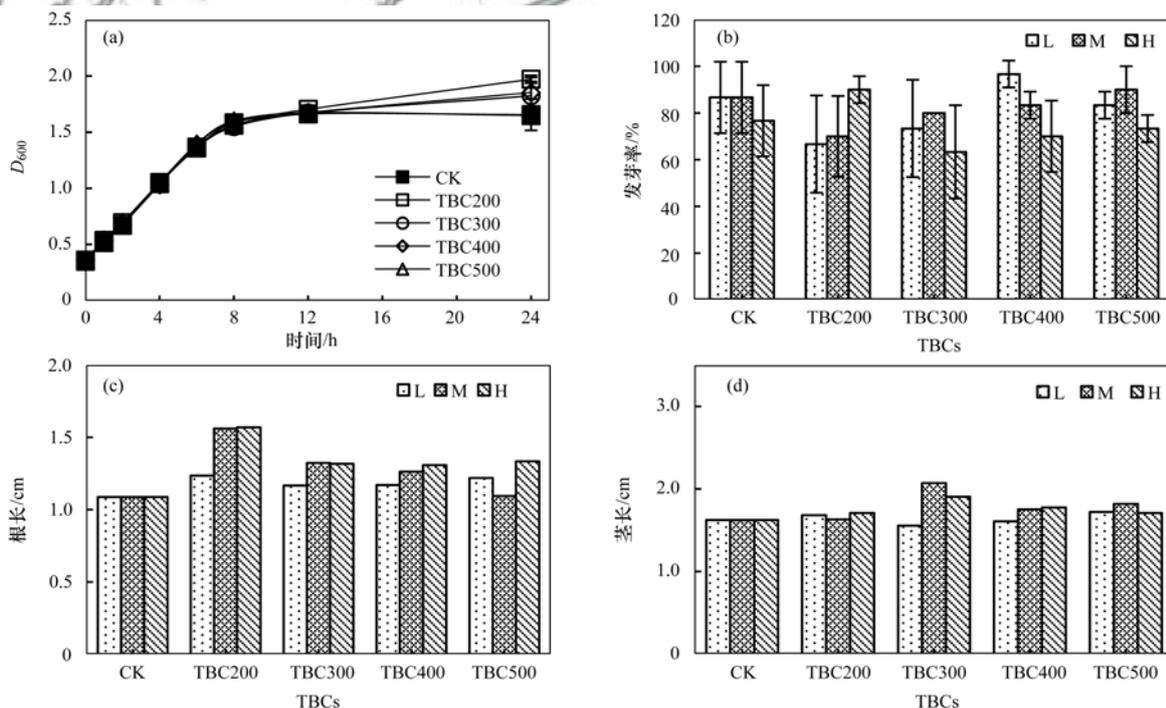
酸类物质荧光峰; TBC400 在  $E_x/E_m = 250/410$  nm 和  $E_x/E_m = 300/400$  nm 处出现明显荧光峰[图 4(d)], 分别为富里酸类和腐殖酸类物质荧光峰. TBC500 在  $E_x/E_m = 240/390$  nm 处的荧光峰为富里酸[图 4(e)]<sup>[27]</sup>. 这与 Rajapaksha 等<sup>[39]</sup>的研究结果一致, 其研究发现低温 BC (300°C) 的主要 DOM 组分为腐殖酸类物质, 而高温下 (700°C) DOM 中的腐殖酸类物质逐渐分解. Wu 等<sup>[40]</sup>利用平行因子法进一步分析出香蒲 BC 浸提液中主要为 3 种腐殖酸类物质、1 种富里酸类物质和 1 种络氨酸类物质. 为了定量揭示不同 HTT 下制备的 TBCs 浸提液中 DOM 组分差异, 分别对 TBCs 的 5 种荧光组分响应值进行区域积分, 获得各组分相对含量[图 4(f)]. 随 HTT 升高, TBCs 浸提液中腐殖酸类物质含量由 73.6% 减少至 47.2%, 富里酸类物质含量由 10.1% 增加至 20.0%. 这是因为随着 HTT 的升高, 低温 TBCs 中分子量较大的腐殖酸类物质进一步分解为更加稳定的小分子富里酸类物质. 该研究结果与元素变化和表面官能团变化一致, 均表明随 HTT 升高, TBCs 的稳定性增强. 以上结果均表明, HTT 对 BC 释放的 DOM 浓度和结构特征有重要影响.

## 2.5 TBCs 的生态安全评估

BC 的生态安全评估是其安全应用的前提. BC 中的有害组分 (如酚类和呋喃等) 及重金属元素等有害物质的释放可能对生态安全产生影响<sup>[23,41]</sup>. 本

研究通过探究 TBCs 对细菌生长和植物种子萌发的影响初步评估了 TBCs 的生态安全性. 不同 HTT 的 TBCs 浸提液对 *E. coli* HB101 生长的影响如图 5(a) 所示. 培养 24 h 后, 除 TBC200 对 *E. coli* HB101 有显著促进作用外, 其余均无显著影响, 这表明 TBCs 对细菌无潜在毒性. 这也与 Wang 等<sup>[42]</sup>的研究结果相似, 其发现稻壳 BC 和锯末 BC 对铜绿假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) 生长无显著影响. 与细菌毒性实验的结果一致, TBCs 浸提液对油葵种子的发芽率 [图 5(b)] 及对幼苗的根长和茎长也无显著影响 [图 5(c) ~ 5(d)]. 这与 Ghidotti 等<sup>[43]</sup>的研究结果一致. 本实验中 TBCs 无生物毒性的主要原因为 TBCs 采用了慢速热解技术, 炭化程度较高, 其 DOM 主要成分为无生物毒性的腐殖酸和富里酸类物质 [图 4(b) ~ 4(e)]. 另外, TBCs 中重金属含量 (表 4) 远低于 IBI (international biochar initiative) 标准中重金属最大含量阈值<sup>[26]</sup>, 进一步证实了 TBCs 的生态安全性.

然而, 也有一些研究发现 BC 对细菌生长<sup>[16,44]</sup>和种子萌发<sup>[25,45]</sup>有抑制作用. 产生负面效应的主要原因包括: ① BC 中含有酚类和多环芳烃等有机化合物具有生物毒性<sup>[16,45,46]</sup>; ② 原料中的重金属在热解过程中富集至 BC, 具有生物毒性<sup>[47]</sup>; ③ BC 表面自由基会抑制生物活性<sup>[17]</sup>. 因此, 为了最大程度规避 BC 使用中的生态风险, 应避免选择重金属污染严重的生物质原料, 且生产时应选择可使生物质



(a) TBCs 浸提液对 *E. coli* HB101 生长的影响; (b) TBCs 浸提液对油葵种子发芽率的影响; (c) ~ (d) TBCs 浸提液对油葵种子幼苗根长和茎长的影响; L、M 和 H 分别代表添加量为 2、4、和 6 mL 浸提液处理组

图 5 TBCs 浸提液对 *E. coli* HB101 生长和油葵种子萌发的影响

Fig. 5 Effect of TBC extract on *E. coli* HB101 growth and *Helianthus annuus* seed germination

充分炭化的技术和设备,减少 BC 中残存的有毒有害物质的含量. 然而,本研究采用的模式生物 (*E. coli* HB101) 和受试种子(油葵)较为单一,且实验条

件较为简单,以后的研究中应针对多种受试生物,并结合土壤复杂的理化环境,全面有效地评估 BC 的生态安全.

表 4 浸提液和 TBCs 中的重金属元素含量

Table 4 Heavy metal content in the extracts and TBCs

项目	Cu		Cr		Cd		Zn		Pb	
	浸提液 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	TBCs / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$								
TBC200	5.82	1450	7.96	1990	0.261	65.3	27.7	6910	1.14	285
TBC300	0.645	161	1.12	280	0.0584	14.6	10.6	2650	0.199	49.6
TBC400	0.232	58.1	0.181	45.3	0.0150	3.74	2.66	666	0.0372	9.32
TBC500	0.123	30.7	0.112	28.1	0.0149	3.73	2.53	633	0.0276	6.91

### 3 结论

(1) 随 HTT 的升高, TBCs 产率逐渐降低; 灰分含量、pH 增加; C 含量增加, H 和 O 含量、(O + N)/C 比逐渐降低, 含氧官能团减少, 芳香性增强, 炭化程度更高; 表面孔隙结构更加丰富. HRT (2 h 和 6 h) 对 TBCs 基本性质无明显影响.

(2) 随 HTT 的升高, TBCs 中的营养元素 (P 和 K) 含量增加, 腐殖酸类物质含量降低, 富里酸类物质含量升高, 高温 TBCs ( $\geq 400^\circ\text{C}$ ) 适于为养分贫瘠的土壤补充养分.

(3) TBCs 对 *E. coli* HB101 生长和油葵种子萌发无显著影响, 主要原因为 TBCs 的 DOM 主要组分为腐殖酸和富里酸类物质, 且重金属含量远低于 IBI 标准. TBCs 具有较好的生态安全性.

致谢: 感谢北京师范大学陈雅兰和闫文慧在三维荧光数据分析处理上给予的帮助.

#### 参考文献:

- [1] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: science, technology and implementation [M]. London: Routledge, 2015.
- [2] 姜志翔, 郑浩, 李锋民, 等. 生物炭碳封存技术研究进展 [J]. 环境科学, 2013, **34**(8): 3327-3333.  
Jiang Z X, Zheng H, Li F M, et al. Research progress on biochar carbon sequestration technology [J]. Environmental Science, 2013, **34**(8): 3327-3333.
- [3] 张倩, 刘冰洁, 余璐, 等. 生物炭对滨海湿地盐碱土壤碳氮循环的影响 [J]. 自然资源学报, 2019, **34**(12): 2592-2543.  
Zhang Q, Liu B J, Yu L, et al. Effects of biochar amendment on carbon and nitrogen cycling in coastal saline soils: a review [J]. Journal of Natural Resources, 2019, **34**(12): 2592-2543.
- [4] Zhang C, Zeng G M, Huang D L, et al. Biochar for environmental management: Mitigating greenhouse gas emissions, contaminant treatment, and potential negative impacts [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **373**: 902-922.
- [5] Liu G C, Zheng H, Zhai X W, et al. Characteristics and mechanisms of microcystin-LR adsorption by giant reed-derived biochars: role of minerals, pores, and functional groups [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, **176**: 463-473.
- [6] Zheng H, Zhang Q, Liu G C, et al. Characteristics and

mechanisms of chlorpyrifos and chlorpyrifos-methyl adsorption onto biochars: influence of deashing and low molecular weight organic acid (LMWOA) aging and co-existence [J]. Science of the Total Environment, 2019, **657**: 953-962.

- [7] 陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 等. 改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果 [J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1842-1848.  
Chen T, Zhou Z Y, Meng R H, et al. Characteristics and heavy metal adsorption performance of sewage sludge-derived biochar from co-pyrolysis with transition metals [J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1842-1848.
- [8] Zheng H, Wang X, Luo X X, et al. Biochar-induced negative carbon mineralization priming effects in a coastal wetland soil: roles of soil aggregation and microbial modulation [J]. Science of the Total Environment, 2018, **610-611**: 951-960.
- [9] Liu L Y, Tan Z X, Gong H B, et al. Migration and transformation mechanisms of nutrient elements (N, P, K) within biochar in straw-biochar-soil-plant systems: a review [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, **7**(1): 22-32.
- [10] Zheng H, Wang Z Y, Deng X, et al. Characteristics and nutrient values of biochars produced from giant reed at different temperatures [J]. Bioresource Technology, 2013, **130**: 463-471.
- [11] 李倩倩, 许晨阳, 耿增超, 等. 生物炭对壤土土壤容重和团聚体的影响 [J]. 环境科学, 2019, **40**(7): 3388-3396.  
Li Q Q, Xu C Y, Geng Z C, et al. Impact of biochar on soil bulk density and aggregates of Lou soil [J]. Environmental Science, 2019, **40**(7): 3388-3396.
- [12] Yu H W, Zou W X, Chen J J, et al. Biochar amendment improves crop production in problem soils: a review [J]. Journal of Environmental Management, 2019, **232**: 8-21.
- [13] Zheng H, Wang X, Chen L, et al. Enhanced growth of halophyte plants in biochar-amended coastal soil: roles of nutrient availability and rhizosphere microbial modulation [J]. Plant, Cell & Environment, 2018, **41**(3): 517-532.
- [14] Mandal S, Donner E, Vasileiadis S, et al. The effect of biochar feedstock, pyrolysis temperature, and application rate on the reduction of ammonia volatilisation from biochar-amended soil [J]. Science of the Total Environment, 2018, **627**: 942-950.
- [15] Xiao X, Chen B L, Chen Z, et al. Insight into multiple and multilevel structures of biochars and their potential environmental applications: a critical review [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(9): 5027-5047.
- [16] Smith C R, Hatcher P G, Kumar S, et al. Investigation into the sources of biochar water-soluble organic compounds and their potential toxicity on aquatic microorganisms [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, **4**(5): 2550-2558.
- [17] Lieke T, Zhang X C, Steinberg C E W, et al. Overlooked risks

- of biochars: persistent free radicals trigger neurotoxicity in *Caenorhabditis elegans* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(14): 7981-7987.
- [18] Ghidotti M, Fabbri D, Masek O, *et al.* Source and biological response of biochar organic compounds released into water; relationships with bio-oil composition and carbonization degree [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(11): 6580-6589.
- [19] Hejna M, Moscatelli A, Stroppa N, *et al.* Bioaccumulation of heavy metals from wastewater through a *Typha latifolia* and *Thelypteris palustris* phytoremediation system [J]. *Chemosphere*, 2019, **241**: 125018.
- [20] 熊家晴, 卢学斌, 郑于聪, 等. 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 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(10): 4562-4568.
- Xiong J Q, Lu X B, Zheng Y C, *et al.* Strengthening effect of different cattail pretreatment methods on the denitrification of horizontal subsurface flow in a constructed wetland [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(10): 4562-4568.
- [21] Chen Y D, Lin Y C, Ho S H, *et al.* Highly efficient adsorption of dyes by biochar derived from pigments-extracted macroalgae pyrolyzed at different temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **259**: 104-110.
- [22] Liu B J, Cai Z H, Zhang Y C, *et al.* Comparison of efficacies of peanut shell biochar and biochar-based compost on two leafy vegetable productivity in an infertile land [J]. *Chemosphere*, 2019, **224**: 151-161.
- [23] Hao S L, Zhu X D, Liu Y C, *et al.* Production temperature effects on the structure of hydrochar-derived dissolved organic matter and associated toxicity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(13): 7486-7495.
- [24] Hill R A, Hunt J, Sanders E, *et al.* Effect of biochar on microbial growth: a metabolomics and bacteriological investigation in *E. coli* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(5): 2635-2646.
- [25] 宋婷婷, 陈义轩, 李洁, 等. 不同材料生物炭和施用量对小麦和黄瓜种子萌发和根茎生长的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2019, **38**(2): 297-306.
- Song T T, Chen Y X, Li J, *et al.* Effect of different biochar types and applications on germination and rhizome growth of wheat and cucumber seeds [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, **38**(2): 297-306.
- [26] IBI-STD-2.1, Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil [S].
- [27] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(24): 5701-5710.
- [28] Yang H P, Yan R, Chen H P, *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [J]. *Fuel*, 2007, **86**(12-13): 1781-1788.
- [29] Lian F, Xing B S. Black carbon (biochar) in water/soil environments: molecular structure, sorption, stability, and potential risk [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(23): 13517-13532.
- [30] Liu W J, Jiang H, Yu H Q. Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material [J]. *Chemical Review*, 2015, **115**(22): 12251-12285.
- [31] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, *et al.* Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (Biochar) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(4): 1247-1253.
- [32] Liu G C, Zheng H, Jiang Z X, *et al.* Formation and physicochemical characteristics of nano biochar: insight into chemical and colloidal stability [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(18): 10369-10379.
- [33] Xu X Y, Zhao Y H, Sima J, *et al.* Indispensable role of biochar-inherent mineral constituents in its environmental applications: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **241**: 887-899.
- [34] Rafieian F, Mousavi M, Yu Q L, *et al.* Amine functionalization of microcrystalline cellulose assisted by (3-chloropropyl) triethoxysilane [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, **130**: 280-287.
- [35] Mian M M, Liu G J. Recent progress in biochar-supported photocatalysts: synthesis, role of biochar, and applications [J]. *RSC Advances* 2018, **8**(26): 14237-14248.
- [36] Bagreev A, Bandoz T J, Locke D C. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer [J]. *Carbon*, 2001, **39**(13): 1971-1979.
- [37] Zielińska A, Oleszczuk P, Charmas B, *et al.* Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, **112**: 201-213.
- [38] Atkinson C J, Fitzgerald J D, Hipps 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.
- [39] Rajapaksha A U, Ok Y S, El-Naggar A, *et al.* Dissolved organic matter characterization of biochars produced from different feedstock materials [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **233**: 393-399.
- [40] Wu H M, Qi Y S, Dong L, *et al.* Revealing the impact of pyrolysis temperature on dissolved organic matter released from the biochar prepared from *Typha orientalis* [J]. *Chemosphere*, 2019, **228**: 264-270.
- [41] Liu Y, Dai Q Y, Jin X Q, *et al.* Negative impacts of biochars on urease activity: high pH, heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons, or free radicals? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(21): 12740-12747.
- [42] Wang Y Y, Jing X R, Li L L, *et al.* Biototoxicity evaluations of three typical biochars using a simulated system of fast pyrolytic biochar extracts on organisms of three kingdoms [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, **5**(1): 481-488.
- [43] Ghidotti M, Fabbri D, Hornung A. Profiles of volatile organic compounds in biochar: insights into process conditions and quality assessment [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, **5**(1): 510-517.
- [44] 郭赛赛, 刘小妹, 陈宏坤, 等. 球磨生物炭的性质及其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的毒性效应研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2019, **38**(7): 1468-1475.
- Guo S S, Liu X M, Chen H K, *et al.* Properties of ball-milled biochar and its toxic effects on *E. coli* and *S. aureus* [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, **38**(7): 1468-1475.
- [45] Zhang K, Wang Y F, Mao J F, *et al.* Effects of biochar nanoparticles on seed germination and seedling growth [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **256**: 113409.
- [46] Zhang C, Shan B Q, Jiang S X, *et al.* Effects of the pyrolysis temperature on the biotoxicity of *Phyllostachys pubescens* biochar in the aquatic environment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **376**: 48-57.
- [47] Freddo A, Cai C, Reid B J. Environmental contextualisation of potential toxic elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **171**: 18-24.

## CONTENTS

Mixed State and Sources of Fine Particulate Matter in the Summer in Tianjin City Based on Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS) .....	LIN Qiu-ju, XU Jiao, LI Mei, <i>et al.</i> (2505)
Characteristics and Sources of Inorganic Ions and Organic Acids in Precipitation in the Northern Suburb of Nanjing, China .....	YANG Xiao-ying, CAO Fang, LIN Yu-qi, <i>et al.</i> (2519)
Seasonal Variation of Water-soluble Ions in PM <sub>2.5</sub> in Xi'an .....	HUANG Han-han, WANG Yu-qin, LI Sheng-ping, <i>et al.</i> (2528)
Effect of Liquid Water Content of Particles and Acidity of Particulate Matter on the Formation of Secondary Inorganic Components in Xinjiang Petrochemical Industrial Area .....	LIU Hui-bin, Dilinuer Talifu, WANG Xin-ming, <i>et al.</i> (2536)
Effect of Biomass Burning on the Light Absorption Properties of Water Soluble Organic Carbon in Atmospheric Particulate Matter in Changchun .....	MENG De-you, CAO Fang, ZHAI Xiao-yao, <i>et al.</i> (2547)
Chemical Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Shanghai During an Ozone and Particulate Pollution Episode in May 2019 .....	WANG Qian (2555)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in the Nanjing Industrial Area in Autumn .....	CAO Meng-yao, LIN Yu-chi, ZHANG Yan-lin (2565)
Ambient VOCs Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of Air Pollution in Spring in Zhengzhou .....	REN Yi-jun, MA Shuang-liang, WANG Si-wei, <i>et al.</i> (2577)
Characteristics of VOCs and Their Roles in Ozone Formation at a Regional Background Site in Beijing, China .....	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, QIU Yu-lu, <i>et al.</i> (2586)
Emission Characteristics of the Catering Industry in Beijing .....	SUN Cheng-yi, BAI Hua-hua, CHEN Xue, <i>et al.</i> (2596)
Emission Factors and Emission Inventory of Agricultural Machinery in Beijing Under Real-world Operation .....	WANG Kai, FAN Shou-bin, QI Hao-yun (2602)
Localization of Soil Wind Erosion Dust Emission Factor in Beijing .....	LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (2609)
Spatial and Temporal Characteristics of AOD and Angström Exponent in the Yangtze River Delta Based on MODIS_C061 .....	ZHANG Ying-lei, CUI Xi-min (2617)
Fate Simulation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl in the Bohai Rim Using the Multimedia Model .....	ZHANG Yi, MA Yan-fei, SONG Shuai, <i>et al.</i> (2625)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Sediment Interstitial Water from Gangnan Reservoir .....	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUAN Shi-chao, <i>et al.</i> (2635)
Environmental Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in the Sediments of a River-Lake System .....	LI Yue-zhao, CHEN Hai-yang, SUN Wen-chao (2646)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Yitong River City Area .....	JIANG Shi-xin, ZHAI Fu-jie, ZHANG Han, <i>et al.</i> (2653)
Identifying Nitrate Sources in a Typical Karst Underground River Basin .....	ZHAO Ran, HAN Zhi-wei, SHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2664)
Influence of Nutrient Pulse Input on Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Algal Growth in the Sediment-Water System of Lake Taihu .....	CHEN Jie, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2671)
Temporal and Spatial Variation Patterns of Picophytoplankton and Their Correlations with Environmental Factors During the Wet Season in East Lake Dongting .....	LI Sheng-nan, CHEN Hao-yu, PENG Hua, <i>et al.</i> (2679)
Toxicological Effects of Enrofloxacin and Its Removal by Freshwater Micro-Green Algae <i>Dictyosphaerium</i> sp. ....	WANG Zhen-fang, HAN Zi-yu, WANG Meng-xue, <i>et al.</i> (2688)
Comparative Phosphorus Accumulation and Ca-P Content of Two Submerged Plants in Response to Light Intensity and Phosphorus Levels .....	SANG Yu-xuan, YANG Jia-le, XIONG Yi, <i>et al.</i> (2698)
Effect of Calcium Peroxide Composite Tablets on Water Remediation and Phosphorus Control in Sediment .....	ZHANG Shuai, LI Da-peng, DING Yu-qin, <i>et al.</i> (2706)
Spatial Differentiation and Driving Analysis of Nitrogen in Rice Rotation Based on Regional DNDC: Case Study of Jinjiang River Watershed .....	WANG Ya-nan, SHUI Wei, QI Xin-hua, <i>et al.</i> (2714)
Low Temperature Ammonia Nitrogen Removal from an Iron, Manganese, and Ammonia Groundwater Purification Process with Different Concentrations of Iron and Manganese .....	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i> (2727)
Degradation of RBKS by High Crystallinity Mn-Fe LDH Catalyst Activating Peroxymonosulfate .....	LI Li, WU Li-ying, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (2736)
Mechanisms of Fe-cyclam/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> System Catalyzing the Degradation of Rhodamine B .....	YU Yu-qing, CHEN Xiang-yu, CAI Quan-hua, <i>et al.</i> (2746)
Removal of Nitrate Nitrogen by Microbial Photoelectrochemical Cell; PANI/TiO <sub>2</sub> -NTs as a Photoanode .....	LU Yi, ZHOU Hai-shan, PENG Rui-jian, <i>et al.</i> (2754)
Performance and Membrane Fouling Characteristics of Mariculture Wastewater Treated by Anoxic MBR-MMR .....	CHEN Fan-yu, XU Zhong, YOU Hong, <i>et al.</i> (2762)
Effect of HRT on Denitrifying Phosphorus and Nitrogen Removal in Modified A <sup>2</sup> /O-BAF .....	ZHAO Kai-liang, LIU An-di, NAN Yan-bin, <i>et al.</i> (2771)
Effect of Ni(II) on Anaerobic Ammonium Oxidation and Changes in Kinetics .....	SUN Qi, ZHAO Bai-hang, FAN Sa, <i>et al.</i> (2779)
Removal of Urea by Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Mixed Strains and Effects of Heavy Metals and Salinity .....	WANG Meng-qing, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (2787)
Start-up Characteristics of SNAD Process and Functional Abundance Succession of Volcanic Rock Biological Aerated Filter .....	XUE Jia-jun, ZHANG Shao-qing, ZHANG Li-qiu, <i>et al.</i> (2796)
Effect of Free Hydroxylamine on the Activity of Two Typical Nitrite-oxidizing Bacteria .....	SHEN Chen, ZHANG Shu-jun, PENG Yong-zhen (2805)
Interference of Dead Cell DNA on the Analysis of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in Anaerobic Digestion Sludge .....	SU Yu-ao, LIU Hong-bo, MAO Qiu-yan, <i>et al.</i> (2812)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Arable Land Soil of China .....	CHEN Wen-xuan, LI Qian, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2822)
Construction and Application of Early Warning System for Soil Environmental Quality .....	LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2834)
Response of Aggregate Distribution to Input Straw and Their Linkages to Organic Carbon Mineralization in Soils Developed from Five Different Parent Materials .....	MAO Xia-li, QIU Zhi-teng, ZHANG Shuang, <i>et al.</i> (2842)
Response of Extracellular Enzyme Activities to Substrate Availability in Paddy Soil with Long-term Fertilizer Management .....	NING Yu-fei, WEI Liang, WEI Xiao-meng, <i>et al.</i> (2852)
Effects of Biochar on Bioavailability of Two Elements in Phosphorus and Cadmium-Enriched Soil and Accumulation of Cadmium in Crops .....	HUANG Yang, GUO Xiao, HU Xue-yu (2861)
Characteristics of Cd, As, and Pb in Soil and Wheat Grains and Health Risk Assessment of Grain-Cd/As/Pb on the Field Scale .....	XIAO Bing, XUE Pei-ying, WEI Liang, <i>et al.</i> (2869)
Reconstructed Soil Vertical Profile Heavy Metal Cd Occurrence and Its Influencing Factors .....	HU Qing-qing, SHEN Qiang, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2878)
Bacterial Community Composition in Cadmium-Contaminated Soils in Ximiang City and Its Ability to Reduce Cadmium Bioaccumulation in Pak Choi ( <i>Brassica chinensis</i> L.) .....	CHEN Zhao-jin, LI Ying-jun, SHAO Yang, <i>et al.</i> (2889)
Root Activities of Re-Vegetated Plant Species Regulate Soil Nutrients and Bacterial Diversity in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir .....	LI Li-juan, LI Chang-xiao, CHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2898)
Spatial Distribution of Nitrogen Metabolism Functional Genes of Eubacteria and Archaeobacteria in Dianchi Lake .....	ZHANG Yu, ZUO Jian-e, WANG Si-ke, <i>et al.</i> (2908)
Effect of Simulated Warming on Microbial Community in Glacier Forefield .....	WANG Yu-wan, MA An-zhou, CHONG Guo-shuang, <i>et al.</i> (2918)
Effect of Water-Fertilizer-Gas Coupling on Soil N <sub>2</sub> O Emission and Yield in Greenhouse Tomato .....	SHANG Zi-hui, CAI Huan-jie, CHEN Hui, <i>et al.</i> (2924)
Toxicity of Soil Leachate from Coal Gangue and Its Surrounding Village of Barley ( <i>Hordeum vulgare</i> ) .....	SHANG Yu, YANG Feng-long, NING Xia, <i>et al.</i> (2936)
Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Pollution in Marine Organisms from Estuaries of Changhua River in Hainan Province .....	WANG Hui-juan, KUANG Ze-xing, ZHOU Xian, <i>et al.</i> (2942)
Characteristics of Macrobenthos Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Rivers of Beijing in Spring .....	HE Yu-xiao, LI Ke, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2951)
Effect of Pyrolytic Temperature and Time on Characteristics of <i>Typha angustifolia</i> Derived Biochar and Preliminary Assessment of the Ecological Risk .....	CAI Zhao-hui, CHU Chen-jing, ZHENG Hao, <i>et al.</i> (2963)
Measurement of Traffic Carbon Emissions and Pattern of Efficiency in the Yangtze River Economic Belt (1985-2016) .....	JIANG Zi-ran, JIN Huan-huan, WANG Cheng-jin, <i>et al.</i> (2972)