

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.7
第41卷 第7期

目次

中国钢铁行业大气环境影响 汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 贾敏, 郭静, 田军, 黄满堂, 崔维庚, 王彤, 李时蓓, 敬红, 甄瑞卿, 孙露, 成国庆 (2981)

华北地区大气细颗粒物(PM_{2.5})年际变化及其对土地利用/覆被变化的响应 杨伟, 姜晓丽 (2995)

郑州市民运会期间大气PM_{2.5}改善效果评估 王申博, 娄亚敏, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 张瑞芹 (3004)

成都夏冬季PM_{2.5}中水溶性无机离子污染特征 冯炎鹏, 张军科, 黄小娟, 刘琴, 张巍, 张建强 (3012)

川南自贡市大气颗粒物污染特征及传输路径与潜在源分析 雷雨, 张小玲, 康平, 王浩霖, 青泉, 欧奕含, 卢宁生, 邓中慈 (3021)

四川省典型行业挥发性有机物源成分谱 徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 王继钦, 王波 (3031)

成都市工业挥发性有机物排源成分谱 周子航, 邓也, 周小玲, 吴柯颖, 谭钦文, 尹代娟, 宋丹林, 陈秋宇, 曾文斌 (3042)

郑州市典型工业企业VOCs排放特征及风险评估 齐一谨, 倪经纬, 赵东旭, 杨艺, 韩丽岩, 李博伟 (3056)

阳泉市区夏季挥发性有机物污染特征、来源解析及其环境影响 牛月圆, 刘倬诚, 李如梅, 高千卓, 邓萌杰, 闫雨龙, 胡冬梅, 吴婧, 彭林 (3066)

典型光化学污染期间杭州大气挥发性有机物污染特征及反应活性 景盛翱, 叶旭红, 高雅琴, 彭亚荣, 李英杰, 王倩, 沈建东, 王红丽 (3076)

华北地区典型重工业城市夏季近地面O₃污染特征及敏感性 欧盛菊, 魏巍, 王晓琦, 姚森, 周志博, 关攀博, 段文娇, 姚诗音 (3085)

稳定同位素模型解析大气氨来源的参数敏感性 顾梦娜, 潘月鹏, 何月欣, 田世丽, 王彦君, 吕雪梅, 倪雪, 孙杰, 吴电明, 方运震 (3095)

苏州市大气中汞的形态分布特征及来源分析 卢仁杰, 吴也正, 张晓婕, 沈莹, 吴福全, 薛媛媛, 邹强, 麻春艳 (3102)

轻型汽油车稳态工况下的尾气排放特征 谢岩, 廖松地, 朱曼妮, 王怡然, 王日起, 张立航, 余飞, 钟庄敏, 白莉, 黄江荣, 刘俊文, 郑君瑜 (3112)

非超低与超低排放煤电机组启动过程NO_x排放特征对比分析 李辉, 朱法华, 孙雪丽, 王宗爽, 王圣, 裴杰, 谭玉菲, 薛峰, 郭敏, 郑桂博 (3121)

邢台市道路可悬浮灰尘重金属污染特征及来源识别 宋怡, 卢新卫, 周潇, 葛子赫 (3130)

叶片微观结构变化对其颗粒物滞纳能力的影响 魏文俊, 王兵, 牛香 (3136)

关中平原降水氢氧稳定同位素特征及其水汽来源 赵明华, 陆彦玮, Rachana Heng, 司炳成 (3148)

岩溶流域不同水体硝酸盐的来源解析 田永著, 韩志伟, 赵然, 李耕, 曾祥颖, 黄家琰 (3157)

木沥河流域氮素污染及其污染源解析 齐冉, 徐菲菲, 杨帆, 颜昌宙 (3165)

辽河口沉积物环境要素时空动态及影响因素分析 齐玥, 孙永光, 马恭博, 吴楠, 付元宾 (3175)

鄱阳湖多尺度流域磷源输送特征及其生态效应 王朔月, 高扬, 陆瑶, 贾璐杰, 李兆喜, 马明真, 温学发 (3186)

象山港流域入湾河流水体中重金属风险评价及其来源解析 王磊, 汪文东, 刘懂, 李刚, 于红梅, 黄沙, 徐耀阳 (3194)

乐安河河流水体典型全氟化合物的浓度及其前体物的污染贡献 张慧, 王世亮, 余杨 (3204)

连云港海州湾海域表层水体和沉积物中微塑料的分布特征 李征, 高春梅, 杨金龙, 吴立珍, 张硕, 刘艳华, 靳迪迪 (3212)

茅洲河流域民用井中耐药基因的分布特征与健康风险 吴黛灵, 邹海燕, 何璐茜, 高方舟, 应光国, 何良英 (3222)

金盆水库沉积物铁锰释放规律 路林超, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 张晗, 王晨旭, 司凡 (3231)

城市湖泊沉积物微塑料污染特征 王璇, 牛司平, 宋小龙, 饶竹, 战楠 (3240)

西藏尼洋河沉积物中微生物群落结构特征分析 刘晓丹, 黄毅, 王永花, 汪贝贝, 吴兵, 陆光华 (3249)

海水中的红霉素与营养盐对微藻的复合影响 王娜, 赵卫红, 苗辉 (3257)

梯级电站作用下牡丹江底栖动物沿程变化规律 温佳琦, 王皓冉, 陈永灿, 刘昭伟 (3266)

宁波市典型城市下垫面雨水径流污染特征解析 徐宇婕, 龚玥敏, 毕军鹏, 王洋, 程军蕊, 王侃 (3275)

分层型水库藻类垂向演替的水质与细菌种群调控 闫苗苗, 陈胜男, 黄廷林, 贾竞宇, 刘凯文, 苗雨甜, 宗容容 (3285)

长距离供水系统中消毒副产物分布特征及二次加氯的影响 毕薇薇, 叶胜, 于健全, 杨玉龙, 陈晨, 李青松, 马晓雁 (3297)

供水管网终端消毒副产物分布特征及预测模型 刘俊萍, 陈镜吉, 宋亚丽, 杨玉龙, 李青松, 马晓雁 (3307)

碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制 崔志文, 任艳芳, 王伟, 张黎明, 张陆云, 王曦玥, 何俊瑜 (3315)

弱磁场强化氧化石墨烯负载纳米零价铁(GO-nFe⁰/WMF)对水中Cr(VI)的去除特性及机制 计盟, 鲍建国, 朱晓伟, 杜江坤, 郑汉 (3326)

一硫代砷在针铁矿上的吸附及影响因素 廖丹雪, 单慧娟, 张进贤, 彭三曦, 黄健, 陈辉, 赵超然, 曾春芽 (3337)

生物滤池快速启动ANAMMOX运行策略及菌群特征 王晓瞳, 杨宏, 苏杨, 刘旭妍 (3345)

低碳源条件下供氧模式对活性污泥系统脱氮性能的影响 张欣瑞, 池玉蕾, 王倩, 金鑫, 石炬, 金鹏康 (3356)

羟胺对厌氧氨氧化污泥群落的影响 邢崇阳, 范禹辰, 陈璇, 郭劲松, 申渝, 晏楠, 方芳, 陈猷鹏 (3365)

低温下丝状菌膨胀污泥的微生物多样性 高春娣, 张娜, 韩徽, 任浩, 李悦, 侯春艳, 王传德, 彭永臻 (3373)

我国剩余污泥厌氧消化的主要影响因素及强化 董滨, 高君, 陈思思, 杨殿海, 戴晓虎 (3384)

城镇河流CO₂及CH₄排放与市政排水管网污水输入的关联影响 李磊, 陈浩, 朱奔, 王宇晖, 聂云汉, 赵昕, 贾其隆, 叶建峰 (3392)

控释尿素对黄河故道沙性潮土N₂O排放的影响 姜右锦, 袁俊吉, 丁维新, 刘阳, 张松林 (3402)

我国典型露地蔬菜生产中的温室气体排放 张芬, 程泰鸿, 陈新平, 王孝忠 (3410)

不同母质发育土壤Cd环境行为对水分管理模式的响应差异 黄敬, 李欣阳, 文沙, 蒋凯, 龙坚, 彭佩钦, 侯红波 (3418)

锰基改性生物炭对弱碱性Cd污染土壤团聚体结构以及Cd含量特征的影响 孙彤, 付宇童, 李可, 徐应明, 孙约兵 (3426)

钝化与叶面阻控对不同基因型红菜苔镉累积的影响 曹坤坤, 李成成, 胡学玉, 郭晓, 黄洋 (3434)

叶面喷施2,3-二巯基丁二酸对水稻幼苗镉吸收转运及抗氧化系统的影响 杨晓荣, 黄永春, 刘仲齐, 黄益宗, 程六龙, 张长波 (3441)

《环境科学》征订启事 (3011) 《环境科学》征稿简则 (3084) 信息 (3174, 3185, 3391)

锰基改性生物炭对弱碱性 Cd 污染土壤团聚体结构以及 Cd 含量特征的影响

孙彤^{1,2}, 付宇童^{1,2}, 李可¹, 徐应明¹, 孙约兵^{1*}

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 农业农村部产地环境污染防治重点实验室, 天津市农业环境与农产品安全重点实验室, 天津 300191; 2. 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030)

摘要: 通过田间试验,探究锰基改性稻壳生物炭对弱碱性 Cd 污染土壤有机碳含量、团聚体结构以及团聚体各粒级的 Cd 质量负载和有效态含量的影响。结果表明,施加改性生物炭,土壤有机碳含量表现为随着改性生物炭施加量的增加而呈现出逐渐升高的趋势,较对照增加了 3.2%~32.0%。改性生物炭对土壤团聚体的分布结构和稳定性具有改良作用,增加了大团聚体(5~8 mm 和 2~5 mm 粒级)所占的质量分数,微团聚体(≤ 0.25 mm)则受到抑制,土壤团聚体平均质量直径(GWD)、几何平均直径(MWD)和土壤团聚体结构体($R_{0.25}$)较对照分别增加了 15.1%~20.3%、8.1%~22.4%和 0.43%~7.6%。Cd 含量主要富集在团聚体小颗粒中,其在土壤团聚体各粒级的质量负载随粒径的减小而逐渐增大。Cd 分布因子在 0.5~1 mm 和 0.25~0.5 mm 粒级中表现出明显富集状况,而在 5~8 mm 和 2~5 mm 粒级中表现出明显亏损状态。与对照相比,添加改性生物炭降低了全土和土壤团聚体各粒级中 DTPA-Cd 含量,其中在 5~8、2~5、0.5~1.0 和 0.25~0.5 mm 粒级中分别降低了 7.6%~15.1%、15.6%~24.3%、3.6%~13.8%和 11.6%~13.7% ($P < 0.05$)。总体而言,改性生物炭不仅对污染土壤团聚体的结构具有良好的优化作用,而且能够降低不同粒径土壤中 Cd 有效态含量,达到阻控修复 Cd 污染的目的。

关键词: 锰基改性生物炭; 团聚体; Cd 污染; 弱碱性土壤; 钝化修复

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)07-3426-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.202001065

Effect of Mn-Modified Biochar on the Characteristics of Aggregate Structure and the Content of Cd in Weakly Alkaline Cd-Contaminated Soil

SUN Tong^{1,2}, FU Yu-tong^{1,2}, LI Ke¹, XU Ying-ming¹, SUN Yue-bing^{1*}

(1. Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs (MARA), Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Agro-Product Safety, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. College of Resources and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: Field experiments were conducted to investigate the effects of Mn-based modified rice husk biochar on soil organic carbon, aggregate structure, mass load, and the content of available Cd in aggregates. The results showed that the concentration of soil organic carbon increased gradually with additional modified biochar, resulting in a 3.2%-32% increase compared with the CK. Modified biochar improved the composition structure and stability of soil aggregates, and increased the amount of large aggregates (5-8 mm and 2-5 mm), while micro-aggregate production was inhibited (≤ 0.25 mm). Compared with the CK, mean weight diameter (MWD), geometrical mean weight (GMD), and soil aggregate structural body ($R_{0.25}$) of the soil aggregates increased by 15.1%-20.3%, 8.1%-22.4%, and 0.43%-7.6%, respectively. Cd was preferentially enriched on small aggregates, and the mass loading of Cd in soil aggregates increased gradually with decreasing particle size. The distribution factor of Cd showed significant enrichment in the 0.5-1 mm and 0.25-0.5 mm grain sizes, whereas it showed a clear loss in particle sizes of 5-8 mm and 2-5 mm. The addition of modified biochar reduced the content of DTPA-Cd in soil aggregates, causing 7.6%-15.1%, 15.6%-24.3%, 3.6%-13.8%, and 11.6%-13.7% reductions in 5-8, 2-5, 0.5-1.0, and 0.25-0.5 mm particle sizes, respectively. In general, modified biochar not only has a favorable optimizing function on the structure of soil aggregates, but also decreases the content of available Cd in different sizes of soil aggregates, increasing its significance in the remediation of Cd-contaminated soil.

Key words: Mn-modified biochar; soil aggregates; Cd pollution; weakly alkaline soil; immobilization remediation

生物炭中富含氮、磷和钾等营养元素,凭借其良好的保水保肥能力和吸附固定能力已成为目前研究热点之一^[1]。近年来,众多学者利用物理、化学或生物改性方法,制备出具备更佳性能和结构的改性生物炭材料,大大提高了生物炭的物化性状及其对重金属的吸附特性。Song 等^[2]以玉米秸秆为原料,利用 KMnO_4 溶液浸渍处理得到负载 MnO_x 的改性生

物炭,研究发现改性后生物炭的孔径和极性含氧官能团增加,对重金属离子 Cu^{2+} 的最大吸附量显著提

收稿日期: 2020-01-07; 修订日期: 2020-02-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800300); 国家自然科学基金项目(31971525); 天津市自然科学基金重点项目(17JCZDJC34200)

作者简介: 孙彤(1998~),女,硕士研究生,主要研究方向为污染土壤的修复技术,E-mail:1034214094@qq.com

* 通信作者,E-mail:sunyuebing@aepi.org.cn

高,最大吸附能力可达 $160 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 董双快等^[3]通过 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制备铁改性棉花秸秆生物炭,盆栽试验显示改性后生物炭能够显著抑制土壤中水溶态砷和小白菜中砷累积,促进小白菜生长发育. 杨兰等^[4]制备 FeCl_3 和 KMnO_4 改性生物炭,研究发现负载锰基的改性生物炭钝化效果较好,显著降低土壤中有效态重金属 Cd 含量,增加土壤有机碳和盐基离子含量. 因此,改性后的生物炭在修复重金属污染土壤具有良好的应用前景,但针对弱碱性大田重金属污染修复应用的报道较少.

土壤团聚体是土壤结构的基本单元^[5],在稳定土壤结构和调节土壤中水肥气热方面起着重要的作用,同时保护土壤中的有机质,对土壤肥力和养分有一定的固持作用^[6,7],是评定土壤环境健康和质量的重要指标之一. 土壤团聚体的结构特征及其稳定性关系到土壤质量、可蚀性及生态农业种植的可持续性^[8]. 在以往众多的重金属钝化修复研究中,主要以全土为对象,分析重金属元素在全土中的有效态及其形态变化,而关于钝化修复材料改变重金属在团聚体中分布的相关报道较少. 由于不同粒级土壤团聚体的性质和组成均有明显差异,对土壤重金属的吸附特性也表现出不同变化,钝化修复功能材料通过影响土壤团聚体的分布特征,进而改变重金属在土壤环境中的空间分布^[9,10].

本文通过向弱碱性 Cd 污染土壤中施加锰基改性生物炭,探究改性生物炭对土壤中有机碳含量、团聚体分布特征和重金属 Cd 在土壤团聚体中的空间分布的变化,揭示改性生物炭对土壤环境质量及重金属 Cd 活性的影响,以期为大面积弱碱性 Cd 污染土壤修复提供参考和指导.

1 材料与方法

1.1 供试材料

试验区位于天津市东丽区南何庄某重金属污染玉米地($39^\circ 21' \text{N}$, $117^\circ 29' \text{E}$),该地区处于北(塘)排污河污灌区(天津污灌区之一),引灌的同时施加底泥,该地区属温带半湿润大陆性季风气候,年均降水量 643.8 mm ,无霜期 237 d ,土壤类型属于黏质潮土.

改性生物炭的制备:将稻壳放置于室内自然风干,去除砂砾和杂物,放入高速万能粉碎机内进行粉碎,将粉碎稻壳放置于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MnSO_4 溶液中浸渍 24 h ,其中 Mn^{2+} 和生物质质量比为 $1:25$,将改性后生物炭烘干后置于连续式炭化机中,在 600°C 缺氧条件下热解 2 h ,待温度冷却到室温时取出,装袋备用. 土壤及改性生物炭基本理化性质见表 1.

表 1 土壤和改性生物炭理化性质

测定指标	土壤	测定指标 ¹⁾	改性生物炭	
pH	8.52	pH	7.83	
电导率 $\text{EC}/\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	270.1	灰分/%	55	
有机碳 $\text{SOC}/\%$	1.67	总氮/%	0.08	
有效磷/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	6.45	总磷/%	0.18	
速效钾/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	320	总钾/%	1.19	
碱解氮/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	90.45	C	34.5	
Cd 全量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.49	H	1	
		元素组成 /%	O	11.38
			N	0.33
			S	2.24

1) % 表示所占质量分数

1.2 试验设计

田间污染钝化修复试验开展于 2019 年 4 月,共设置 4 个处理,分别为不添加钝化剂对照处理(CK);添加锰基改性生物炭处理;添加量分别为 0.1% 、 0.2% 和 0.5% ,分别记为 MBC I、MBC II 和 MBC III. 每个处理 3 次重复,共 12 个小区,每小区面积为 20 m^2 ($10 \text{ m} \times 2 \text{ m}$). 将改性生物炭施加于农田土壤表面,利用农用翻耕机将钝化剂与 $0 \sim 20 \text{ cm}$ 表层土壤混合均匀,改性生物炭施加平衡 20 d 后种植作物,作物栽培管理与正常生产保持一致.

1.3 样品分析

1.3.1 土壤团聚体筛分与采集

于 2019 年 9 月采集土壤样品,每小区随机取 3 个点,采集 $0 \sim 20 \text{ cm}$ 土层原状土壤装入硬质塑料保鲜盒中,采集和运输过程中应尽量避免对土样的扰动,采集的土样于网室自然风干,去除土样中砂砾和植物残体,沿土壤结构的自然剖面掰分成 1 cm 左右小土块,过 8 mm 筛,保存装盒待测.

土壤团聚体分离方法采用干筛法. 称取 100 g 土样放置于电动振筛机(TTF-100)套筛中(套筛孔径由上至下分别为 5 、 2 、 1 、 0.5 和 0.25 mm),以最大频率筛分 5 min ,得到 $5 \sim 8$ 、 $2 \sim 5$ 、 $1 \sim 2$ 、 $0.5 \sim 1.0$ 、 $0.25 \sim 0.5$ 和 $\leq 0.25 \text{ mm}$ 各粒径土壤颗粒,称取各孔径筛上土样质量,计算土壤团聚体各粒径质量分数和团聚体稳定性.

1.3.2 土壤重金属含量及有机碳含量测定

土壤有效态 Cd 含量测定选用 DTPA 浸提剂提取,土壤与浸提剂固液比为 $5:1$,用 DTPA-Cd 形式表示;土壤重金属 Cd 全量选用 HNO_3 -HF 体系消解,测定选用标准物质 SRMs-2586 进行质量控制,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Ultimate 3000-i CAP QC)测定重金属含量. 土壤有机碳含量采用重铬酸钾氧化-分光光度法(HJ615-2011)测定^[11].

1.4 数据处理

描述土壤团聚体稳定性常用土壤团聚体各粒径含量、平均质量直径(mean weight diameter, MWD)、几何平均直径(geometric mean diameter, GWD)和粒径 >0.25 mm 团聚体质量分数($R_{0.25}$)指标^[12, 13], 计算公式如下:

$$\text{团聚体某级粒径质量分数} = \frac{\text{某级粒径团聚体质量}}{\text{团聚体总质量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{MWD} = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{R}_i w_i)}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (2)$$

$$\text{GWD} = \exp\left(\frac{\sum_{i=1}^n w_i \ln \bar{R}_i}{\sum_{i=1}^n w_i}\right) \quad (3)$$

$$R_{0.25} = 1 - \frac{M_{r<0.25}}{M_T} \quad (4)$$

式中, \bar{R}_i 为某粒级团聚体平均直径(mm); w_i 为某粒级团聚体组分的干重(g); M_T 为团聚体总质量(g); $M_{r<0.25}$ 为粒径小于 0.25 mm 的团聚体质量(g).

重金属质量负载 (grain size fraction metals loading, $\text{GSF}_{\text{loading}}$) 指每个粒级土壤团聚体中重金属负载, 用来评价重金属在不同粒级中的贡献程度^[14], 计算公式如下:

$$\text{GSF}_{\text{loading}} = \frac{\sum_{i=1}^n (\text{HM}_i \times \text{GS}_i)}{\sum_{i=1}^n (\text{HM}_i \times \text{GS}_i)} \quad (5)$$

式中, HM_i 为某粒级土壤团聚体重金属含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); GS_i 为某粒级土壤团聚体的质量分数(%), n 为筛分的粒级个数.

重金属分布因子 (DF_x) 用来评估土壤颗粒中重金属元素富集状况, 计算公式如下^[15]:

$$\text{DF}_x = \frac{X_{\text{fraction}}}{X_{\text{bulk}}} \quad (6)$$

式中, X_{fraction} 为某粒级中重金属元素含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); X_{bulk} 为该粒级相应本土中重金属元素含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

土壤钝化率计算公式如下^[16]:

$$K = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (7)$$

式中, C_0 为钝化前重金属浸出的含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C 为钝化平衡后重金属浸出含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

文中采用 Excel2007 和 Origin2018 软件进行相关数据的处理和图表的绘制, 利用 DPS 软件进行显著性差异分析, 所有数值均重复 3 次求取平均值, 测定结果以平均值 \pm 标准差形式表示.

2 结果与分析

2.1 改性生物炭处理对土壤中有机碳含量的影响

如图 1 所示, 在改性生物炭处理下, 土壤有机碳表现为随着钝化剂的增加而逐渐升高的趋势, 当施加量为 0.5% (MBC III) 处理时, 有机质达到极值, 与对照组呈显著性差异 ($P < 0.05$), 增加了 32.0%. 而在 MBC I 和 MBC II 处理下, 土壤有机碳占比(质量分数)较对照组分别增加了 3.1% 和 24.4%, 未达到显著性差异 ($P > 0.05$).

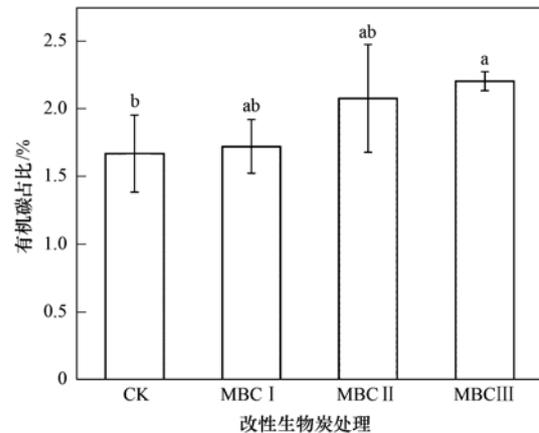


图 1 改性生物炭处理下有机碳占比

Fig. 1 Content of SOC in soil under different treatments of modified biochar

2.2 改性生物炭处理下对土壤团聚体结构和稳定性的影响

表 2 为改性生物炭处理下不同粒级土壤团聚体分布特征. 整体上看, 土壤中不同粒级团聚体含量有所差异, 但呈现的分布趋势大体上相同, 表现为: ≤ 0.25 mm $> 0.25 \sim 0.5$ mm、 $0.5 \sim 1$ mm $> 1 \sim 2$ mm 和 $2 \sim 5$ mm $> 5 \sim 8$ mm. 添加改性生物炭对土壤团聚体分布状况有较大影响, 与对照组相比, 明显提高了大团聚体 (>0.25 mm) 的质量分数, 主要提高了 $5 \sim 8$ mm 和 $2 \sim 5$ mm 粒径团聚体质量分数, 其中, 在 MBC I、MBC II 和 MBC III 处理下, $5 \sim 8$ mm 粒级团聚体质量分数分别为对照组的 2.36、2.42 和 2.01 倍(其中 MBC I 和 MBC II 处理组与对照组呈显著性差异, $P < 0.05$). 随着改性生物炭施加量的增加, $2 \sim 5$ mm 粒级团聚体质量分数分别增加了 2%、12% 和 15%, 但与对照处理相比在统计学上无显著性差异 ($P > 0.05$). 而 ≤ 0.25 mm 粒径团聚体含量随着改性生物炭的施加有所下降, 其含量降低了 4.8%~29.2%, 其中 MBC III 处理组与对照呈显著性差异 ($P < 0.05$).

由图 2 可知, 土壤团聚体 GWD 和 MWD 值均随着钝化剂施加量的增加而呈现逐渐升高的趋势, 当

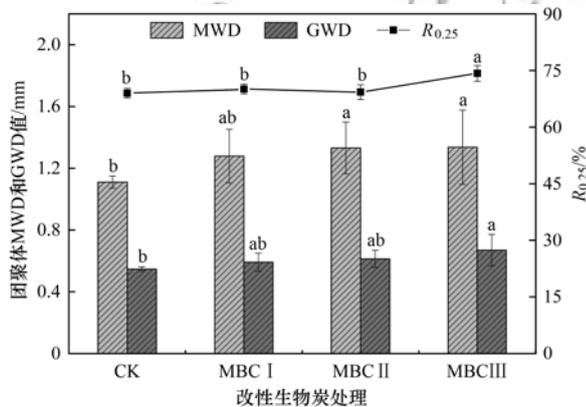
表 2 改性生物炭处理下土壤各级团聚体的质量分数¹⁾/%

Table 2 Mass fraction of soil aggregate under modified biochar treatments/%

各处理	土壤团聚体的质量分数					
	5~8 mm	2~5 mm	1~2 mm	0.5~1 mm	0.25~0.5 mm	≤0.25 mm
CK	2.03 ± 0.37Db	14.49 ± 0.99Ca	15.01 ± 0.89Cab	18.31 ± 1.13Bab	18.74 ± 0.71Ba	31.42 ± 0.86Aa
MBC I	4.78 ± 2.10Da	14.82 ± 2.03Ca	14.21 ± 1.26Cb	17.18 ± 1.36Bb	18.51 ± 1.65Ba	30.50 ± 1.76Aa
MBC II	4.92 ± 2.14Da	16.19 ± 1.72BCa	14.35 ± 1.31Cb	16.82 ± 2.30Bb	17.83 ± 1.47Ba	29.90 ± 3.32Aab
MBC III	4.09 ± 2.29Eab	16.64 ± 3.51CDa	16.11 ± 0.30Da	19.19 ± 1.88Ba	18.93 ± 2.11BCa	25.04 ± 3.51Ab

1) 不同大写字母表示同一处理下不同团聚体粒径间的差异显著 ($P < 0.05$); 不同小写字母表示同一团聚体粒径下不同处理间的差异显著 ($P < 0.05$)

施加量为 0.5% 时, GWD 和 MWD 值达到极值, 其中几何平均直径 (MWD) 增加了 15.1% ~ 20.3% (MBC III 处理组与对照组在统计学上达到显著性差异, $P < 0.05$), 平均质量直径 (GWD) 增加了 8.1% ~ 22.4% (MBC II 和 MBC III 处理组与对照组在统计学上达到显著性差异, $P < 0.05$). 添加改性生物炭, 土壤团粒结构体含量有不同程度的增加, 在 MBC III 处理组时达到极值, 与对照呈显著性差异 ($P < 0.05$), 在 MBC I、MBC II 和 MBC III 处理下, 土壤团粒结构体 ($R_{0.25}$) 分别增加了 1.6%、0.4% 和 7.6%.



不同小写字母表示不同处理间的显著性差异 ($P < 0.05$), 下同

图 2 改性生物炭处理下对土壤团聚体稳定性的影响

Fig. 2 Effects of modified biochar on the stability of soil aggregates

2.3 改性生物炭处理对土壤团聚体中 Cd 含量的影响

图 3 为改性生物炭处理下各粒级团聚体中 Cd 质量负载 (GSF, 质量分数) 状况. 可以看出, Cd 在土壤团聚体不同粒径的质量负载有所差异, 但总体上团聚体质量负载排列趋势表现为: $\leq 0.25 \text{ mm} > 0.25 \sim 0.5 \text{ mm} > 0.5 \sim 1 \text{ mm} > 1 \sim 2 \text{ mm} > 2 \sim 5 \text{ mm} > 5 \sim 8 \text{ mm}$, 可以看出重金属在微团聚体 ($\leq 0.25 \text{ mm}$) 中的质量负载相对其他粒径较高, 达到 24.1% ~ 32.2%, 其次为 0.25 ~ 0.5 mm 粒级, 负载占比为 19.6% ~ 20.5%, 而在 5 ~ 8 mm 粒级质量负载最小 (约占 1.9% ~ 4.5%). 添加改性生物炭后, 与对照处理相比, 大团聚体中重金属质量负载有明显升高趋势, 主要表现在土壤团聚体 5 ~ 8 mm 和 2 ~ 5 mm

粒级中, 质量负载分别增加了 89.2% ~ 122.1% 和 19.4% ~ 31.7%, 而 $\leq 0.25 \text{ mm}$ 粒级微团聚体重金属质量负载有所降低, 降幅达到 5.1% ~ 25.4%.

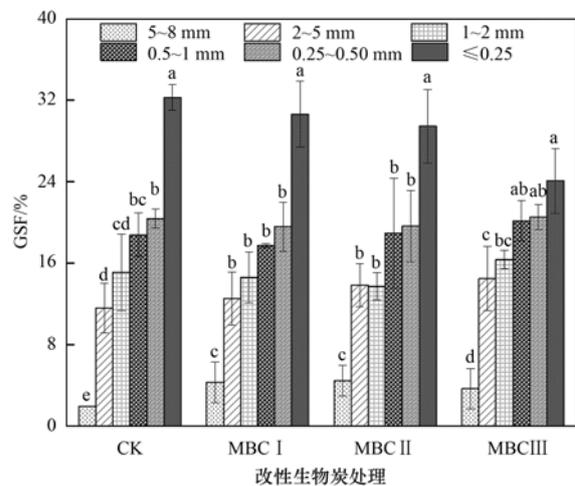


图 3 改性生物炭处理对土壤团聚体中 Cd 质量负载的影响

Fig. 3 Effects of modified biochar on the mass loading of Cd in soil aggregates

不同粒径土壤颗粒中重金属的分布特征对土壤中重金属的环境行为有着重要影响^[17]. 分布因子 (DF_x) 用于估计重金属在不同粒级土壤颗粒中的富集情况, 近年来被认为是衡量不同粒级土壤颗粒对重金属亲和力的重要评价因子^[18]. 若 $DF_x > 1$, 表示该重金属优先富集于该粒级土壤颗粒中. 由图 4 可以看出, 不同改性生物炭处理下土壤团聚体各粒级

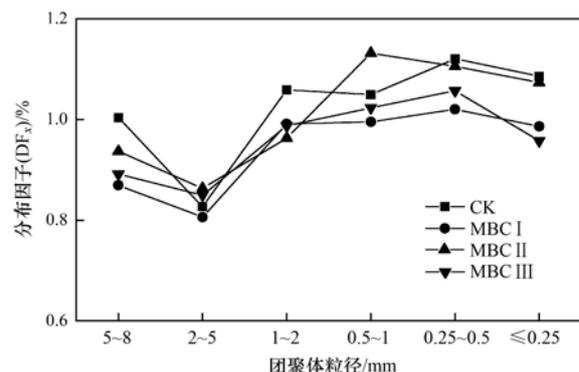


图 4 土壤团聚体各粒级中 Cd 分布因子

Fig. 4 Distribution factors of Cd in the various sizes of soil aggregate

中分布因子(DF_x)有明显差别,总体上来看,土壤团聚体各粒径重金属分布因子随着土壤颗粒粒径的减小呈现先降低后升高又降低的趋势,在 0.5 ~ 1 mm 和 0.25 ~ 0.5 mm 粒级中分布因子较高($DF_x > 1$),表现出明显富集状况,而在 5 ~ 8 mm 和 2 ~ 5 mm 粒级中分布因子较低($DF_x < 1$),表现出明显亏损状态。

2.4 添加改性生物炭后土壤中有效态 Cd 含量

图 5 为改性生物炭处理下土壤团聚体各粒级有效态重金属含量. 在全土中,添加改性生物炭后 DTPA-Cd 含量较对照处理显著降低($P < 0.05$),钝化率达到 22.3% ~ 28.4% (图 6). 同一处理下团聚体不同粒级中 DTPA-Cd 含量不同,其中对照组有效态 Cd 含量变化趋势为: $\leq 0.25 \text{ mm} > 0.25 \sim 0.5 \text{ mm} > 2 \sim 5 \text{ mm} > \text{全土} > 1 \sim 2 \text{ mm} > 0.5 \sim 1 \text{ mm} > 5 \sim 8 \text{ mm}$. 不同处理下土壤团聚体各粒径中 DTPA-Cd 含量有明显差异,其中在 5 ~ 8、2 ~ 5、0.5 ~ 1 和 0.25

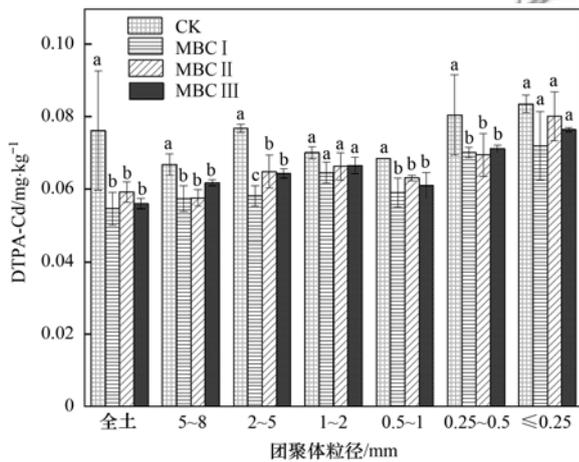


图 5 不同粒径土壤团聚体中有效态 Cd 含量

Fig. 5 Bioavailability of Cd in different particle sizes of soil aggregates

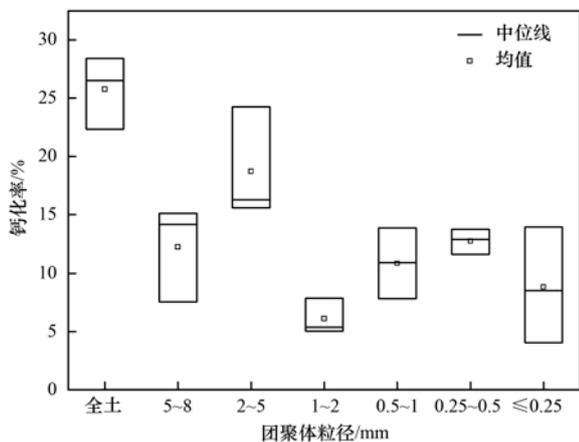


图 6 不同粒径土壤团聚体中有效态 Cd 的钝化率

Fig. 6 Immobilization rates of available Cd in different particle sizes of soil aggregates

~0.5 mm 粒径中重金属有效态 Cd 含量较对照处理显著下降($P < 0.05$),钝化率分别降低了 7.6% ~ 15.1%、15.6% ~ 24.3%、3.6% ~ 13.8% 和 11.6% ~ 13.7%,而在 1 ~ 2 mm 和 ≤ 0.25 mm 粒级中 DTPA-Cd 含量虽有所下降,但变化不显著($P > 0.05$). 综合比较改性生物炭处理后不同粒径土壤团聚体中 Cd 的钝化率的变化,可以看出,施加改性生物炭对 2 ~ 5 mm 粒径中有效态 Cd 钝化率影响较大,而对 1 ~ 2 mm 和 ≤ 0.25 mm 粒径影响较小,有效态 Cd 钝化率分别降低了 5.4% ~ 7.9% 和 4.05% ~ 13.93%.

3 讨论

土壤有机碳作为衡量土壤环境质量的核心因素,对植物的生长和养分供应有直接作用^[19,20],其含量与团聚体的分布特征变化和团聚程度密切相关^[21]. 向污染土壤中施加改性生物炭,土壤有机碳含量较对照有所增加,这可能是由于添加改性生物炭促进了土壤中腐殖质的形成,有助于碳水化合物、芳香烃等有机大分子的形成,提高土壤微生物量和活性,进而提高有机碳含量^[22]. 周涵君等^[23]的研究发现,添加生物炭后土壤中 pH 和有机碳含量增加,并且与土壤中可交换态 Cd 含量呈负相关关系,这与本研究的结果相一致。

土壤团聚体结构特征是衡量土壤团粒结构优良的重要指标之一,对保持土壤肥力和促进农业生态可持续发展有重要的作用^[24]. 有研究表明,长期保护性耕作^[25]、有机肥与化肥配施^[26]以及添加生物炭及其复配材料^[27]等方式均能提高土壤中大团聚体的质量分数并提高团聚体稳定性. 本研究中添加改性生物炭促进了小粒径团聚体(≤ 0.25 mm)聚合成大粒径团聚体(> 0.25 mm),具体表现为抑制小粒径团聚体(≤ 0.25 mm)质量分数,促进大粒径团聚体(5 ~ 8 mm 和 2 ~ 5 mm)合成. 这是由于有机碳是土壤团聚体形成的重要胶结物质,有助于土壤团粒结构的形成^[28],改性生物炭具有较高的含碳量,进入污染土壤后在生物和非生物因素的交互作用下,土壤有机碳含量和生物活性增加^[29,30],通过胶结作用促进土壤中团粒结构的形成,进而有助于大团聚体的合成. 同时,改性生物炭凭借其较大的比表面积和孔隙度,具有良好的吸附能力,与周围土壤粒子形成静电场,吸附黏土颗粒,促使小颗粒团聚体聚合成大颗粒团聚体^[31]. 平均质量直径(MWD)和几何平均直径(GWD)是评价土壤团聚体稳定性的重要指标^[32],土壤团聚体 GWD 和 MWD 值越大,表明土壤团聚度越高,团聚体稳定性越强. 一般将粒径 > 0.25 mm 的团聚体称为土壤团粒结构体

($R_{0.25}$)^[33], 团粒结构体值越大, 代表其结构越稳定, 可以为植物的生长提供良好的土壤环境. 向污染土壤中施加锰基改性生物炭, 土壤团聚体 MWD、GWD 和 $R_{0.25}$ 值明显增加, 说明土壤团聚度增加, 土壤稳定性提高. 李江舟等^[34] 研究添加生物炭对土壤团聚体的影响, 发现生物炭的施加增加了土壤有机碳含量, 提高土壤内胶结物质含量, 促使小团聚体向大团聚体不断转化, 进而增强土壤颗粒团聚度和稳定性, 这与本文的研究结果相似. 此外, Ma 等^[35] 和尚杰等^[36] 也取得相似的研究结果. 综合考量以上土壤团聚体稳定性评价指标, 当添加量为 0.5%, 改性生物炭对土壤团聚体稳定性优化效果最好.

重金属质量负载(GSF)是指团聚体各粒级重金属在样本总重金属中所占比例, 它是评价各粒级重金属含量在土壤中重金属总量中的贡献程度, 是当前评估重金属在土壤团聚体中富集的重要指数之一^[37]. 本研究中, 随着土壤团聚体粒径的增大, 重金属 Cd 质量负载表现出逐渐减小的趋势. 国内外大量研究表明, 重金属元素在土壤团聚体不同粒级中分布存在差异, 但大体上呈现相同的分布格局, 即重金属元素会优先富集在粒径小的颗粒中^[38], 这与本研究的结果相一致. 添加改性生物炭, 增加了大团聚体中重金属 Cd 质量负载, 抑制了 Cd 在微团聚体中的质量负载, 由前期研究可知, 向土壤中加入改性生物炭, 可以促进土壤中微团聚体(≤ 0.25 mm) 向大团聚体(> 0.25 mm) 转化, 使优先吸附重金属的小颗粒不断聚合成大团聚体, 因此重金属在大团聚体中质量负载升高, 而微团聚体中负载量含量下降. 不同改性生物炭处理下重金属 Cd 分布因子在各粒级的变化趋势大体相同, 重金属 Cd 主要富集在较小粒径团聚体中(其中 0.25 ~ 0.5 mm 和 0.5 ~ 1 mm 表现出明显富集状态), 这与王润珑等^[39] 的研究结果相一致. 相对来说, 小颗粒团聚体表面积更大, 存在较多的负电荷和吸附位点, 对重金属有具有较高的吸附能力, 因此重金属元素容易被其保护起来而难以消耗^[40]. 同时, 小团聚体颗粒容易受到风力、雨力等因素的影响而迁移到地下水或悬浮在空气中, 对人类的健康安全造成威胁, 而改性生物炭的添加有利于小团聚体聚合成大团聚体, 重金属被包裹在大团聚体颗粒中, 不易被分散, 降低了重金属对地下水和大气迁移风险^[41].

有效态重金属可以更加准确地表征土壤中重金属污染状况和对植物的毒害程度. 本文选用对弱碱性 Cd 污染土壤有较好浸提能力的 DTPA 提取剂浸提全土及团聚体各粒级中有效态 Cd 含量, 结果表明, 添加改性生物炭, 全土及土壤团聚体各粒径中

DTPA-Cd 均有所下降, 降低了土壤中重金属 Cd 生物有效性, 缓解了土壤重金属对植物的毒害作用. 改性生物炭处理下不同粒径团聚体中有效态 Cd 含量的降低幅度具有明显差异, 其中显著降低了 2 ~ 5 mm 粒级中有效态 Cd 的钝化率, 而在 1 ~ 2 mm 和 ≤ 0.25 mm 粒级中钝化效果不明显, 这可能与微生物在土壤微环境中的行为以及不同粒径土壤团聚体结构组成的差异有关, 其具体原因还待进一步研究^[42, 43]. Li 等^[44] 采用 KMnO_4 浸渍锰改性生物炭, 发现改性生物炭对重金属 Cd 的吸附能力相较于原生物炭有较大幅度的提高, 负载锰基的生物炭比表面积和含氧官能团都在增加, 可有效地提高对 Cd^{2+} 的去除率. 史倩倩^[45] 采用 MnCl_2 、 MnSO_4 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 浸渍活化制备改性活性炭, 其研究发现负载 Mn^{2+} 后, 活性炭表面孔径分布和晶体结构发生变化, 生物炭表面羧基、内酯基及酚羟基等含氧官能团数量增加, 其吸附能力也有所增强. 同时, 改性后可能有 MnO_x 负载在生物炭表面, 与土壤中 Cd^{2+} 发生络合反应, 通过阳离子或阳离子 π 键交换作用增强对 Cd^{2+} 的吸附作用^[46], 进而降低污染土壤中 Cd 的生物有效性.

4 结论

(1) 施加改性生物炭后, 有机碳含量增加了 3.2% ~ 32%, 促使土壤中微团聚体(≤ 0.25 mm) 向大团聚体(> 0.25 mm) 转化.

(2) 添加改性生物炭后土壤团聚体 GWD、MWD 和 $R_{0.25}$ 值均有明显增加, 显示土壤团聚度增加, 团聚体稳定性也随之提高.

(3) 投加不同含量改性生物炭后, Cd 在土壤团聚体各粒级的质量负载表现为随粒径的减小而逐渐增大的趋势, 在 0.5 ~ 1 mm 和 0.25 ~ 0.5 mm 粒级中表现出明显富集状况.

(4) 添加改性生物炭降低了全土和土壤团聚体各粒级中 DTPA-Cd 含量, 其中在 5 ~ 8、2 ~ 5、0.5 ~ 1 和 0.25 ~ 0.5 mm 中与对照呈显著性差异($P < 0.05$).

参考文献:

- [1] Zama E F, Reid B J, Arp H P H, *et al.* Advances in research on the use of biochar in soil for remediation: a review[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, **18**(7): 2433-2450.
- [2] Song Z G, Lian F, Yu Z H, *et al.* Synthesis and characterization of a novel MnO_x -loaded biochar and its adsorption properties for Cu^{2+} in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **242**: 36-42.
- [3] 董双快, 徐万里, 吴福飞, 等. 铁改性生物炭促进土壤磷形态转化抑制植物磷吸收[J]. *农业工程学报*, 2016, **32**(15): 204-212.

- Dong S K, Xu W L, Wu F F, *et al.* Fe-modified biochar improving transformation of arsenic form in soil and inhibiting its absorption of plant[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, **32**(15): 204-212.
- [4] 杨兰, 李冰, 王昌全, 等. 改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应[J]. 环境科学, 2016, **37**(9): 3562-3574.
- Yang L, Li B, Wang C Q, *et al.* Effect of modified biochars on soil cadmium stabilization in paddy soil suffered from original or exogenous contamination[J]. Environmental Science, 2016, **37**(9): 3562-3574.
- [5] Franzluebbers A J. Soil organic matter stratification ratio as an indicator of soil quality[J]. Soil and Tillage Research, 2002, **66**(2): 95-106.
- [6] 李鉴霖, 江长胜, 郝庆菊. 土地利用方式对缙云山土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4695-4704.
- Li J L, Jiang C S, Hao Q J. Impact of land use type on stability and organic carbon of soil aggregates in Jinyun Mountain[J]. Environmental Science, 2014, **35**(12): 4695-4704.
- [7] Šimanský V, Balashov E, Horák J. Water stability of soil aggregates and their ability to sequester carbon in soils of vineyards in Slovakia [J]. Archives of Agronomy and Soil Science, 2016, **62**(2): 177-197.
- [8] Su Y Z, Wang F, Zhang Z H, *et al.* Soil properties and characteristics of soil aggregate in marginal farmlands of oasis in the middle of Hexi Corridor Region, Northwest China [J]. Agricultural Sciences in China, 2007, **6**(6): 706-714.
- [9] Acosta J A, Faz á, Kalbitz K, *et al.* Heavy metal concentrations in particle size fractions from street dust of Murcia (Spain) as the basis for risk assessment [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, **13**(11): 3087-3096.
- [10] Wang X S, Qin Y, Chen Y K, *et al.* Heavy metals in urban roadside soils, part 1: effect of particle size fractions on heavy metals partitioning[J]. Environmental Geology, 2006, **50**(7): 1061-1066.
- [11] 刘爽, 王雅, 刘兵兵, 等. 晋西北不同土地管理方式对土壤碳氮、酶活性及微生物的影响[J]. 生态学报, 2019, **39**(12): 4376-4389.
- Liu S, Wang Y, Liu B B, *et al.* Effects of different land management practices on soil carbon and nitrogen, enzyme activities, and microbial diversities northwest of Shanxi[J]. Acta Ecologica Sinica, 2019, **39**(12): 4376-4389.
- [12] Liu Z X, Chen X M, Jing Y, *et al.* Effects of biochar amendment on rapeseed and sweet potato yields and water stable aggregate in upland red soil[J]. CATENA, 2014, **123**: 45-51.
- [13] 张玥琦, 孙雪, 张国显, 等. 稻草与生石灰添加介导的温室内土壤团聚体稳定性及碳分布特性[J]. 水土保持学报, 2018, **32**(3): 199-204, 211.
- Zhang Y Q, Sun X, Zhang G X, *et al.* Soil aggregation and total carbon distribution in soil amended with straw and lime of greenhouse[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2018, **32**(3): 199-204, 211.
- [14] Sutherland R A. Lead in grain size fractions of road-deposited sediment[J]. Environmental Pollution, 2003, **121**(2): 229-237.
- [15] Acosta J A, Cano A F, Arocena J M, *et al.* Distribution of metals in soil particle size fractions and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia City (Spain) [J]. Geoderma, 2009, **149**(1-2): 101-109.
- [16] 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 等. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(1): 309-313.
- Wu L S, Zeng D M, Mo X R, *et al.* Immobilization impact of different fixatives on heavy metals contaminated soil [J]. Environmental Science, 2015, **36**(1): 309-313.
- [17] 龚仓, 徐殿斗, 成杭新, 等. 典型热带林地土壤团聚体颗粒中重金属的分布特征及其环境意义[J]. 环境科学, 2013, **34**(3): 1094-1100.
- Gong C, Xu D D, Cheng H X, *et al.* Distribution characteristics and environmental significance of heavy metals in soil particle size fractions from tropical forests in China [J]. Environmental Science, 2013, **34**(3): 1094-1100.
- [18] 龚仓, 马玲玲, 成杭新, 等. 典型农耕地黑土和沼泽土团聚体颗粒中重金属的分布特征解析[J]. 生态环境学报, 2012, **21**(9): 1635-1639.
- Gong C, Ma L L, Cheng H X, *et al.* Characterization of the particle size fractionation associated heavy metals in typical black and bog arable soils[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, **21**(9): 1635-1639.
- [19] 侯晓娜, 李慧, 朱刘兵, 等. 生物炭与秸秆添加对砂姜黑土团聚体组成和有机碳分布的影响[J]. 中国农业科学, 2015, **48**(4): 705-712.
- Hou X N, Li H, Zhu L B, *et al.* Effects of biochar and straw additions on lime concretion black soil aggregate composition and organic carbon distribution [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2015, **48**(4): 705-712.
- [20] 李睿, 江长胜, 郝庆菊. 缙云山不同土地利用方式下土壤团聚体中活性有机碳分布特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(9): 3429-3437.
- Li R, Jiang C S, Hao Q J, *et al.* Impact of land utilization pattern on distributing characters of labile organic carbon in soil aggregates in Jinyun Mountain [J]. Environmental Science, 2015, **36**(9): 3429-3437.
- [21] Zinn Y L, Lal R, Bigham J M, *et al.* Edaphic controls on soil organic carbon retention in the Brazilian Cerrado: texture and Mineralogy[J]. Soil Science Society of America Journal, 2007, **71**(4): 1204-1214.
- [22] 徐国鑫, 王子芳, 高明, 等. 秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响[J]. 环境科学, 2018, **39**(1): 355-362.
- Xu G X, Wang Z F, Gao M, *et al.* Effects of straw and biochar return in soil on soil aggregate and carbon sequestration [J]. Environmental Science, 2018, **39**(1): 355-362.
- [23] 周涵君, 韩秋静, 马静, 等. 生物炭对红壤和褐土中镉形态的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2019, **25**(3): 433-442.
- Zhou H J, Han Q J, Ma J, *et al.* Effects of biochar on Cd forms in red soil and cinnamon soil[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizers, 2019, **25**(3): 433-442.
- [24] Wang D Y, Fonte S J, Parikh S J, *et al.* Biochar additions can enhance soil structure and the physical stabilization of C in aggregates[J]. Geoderma, 2017, **303**: 110-117.
- [25] Andruschkewitsch R, Koch H J, Ludwig B, *et al.* Effect of long-term tillage treatments on the temporal dynamics of water-stable aggregates and on macro-aggregate turnover at three German sites [J]. Geoderma, 2014, **217-218**: 57-64.
- [26] 毛霞丽, 陆扣萍, 何丽芝, 等. 长期施肥对浙江稻田土壤团聚体及其有机碳分布的影响[J]. 土壤学报, 2015, **52**(4): 828-838.
- Mao X L, Lu K P, He L Z, *et al.* Effect of long-term fertilizer

- application on distribution of aggregates and aggregate-associated organic carbon in paddy soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, **52**(4): 828-838.
- [27] 陈晓旋, 黄晓婷, 陈优阳, 等. 炉渣与生物炭配施对福州平原稻田土壤团聚体及碳、氮分布的影响[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(5): 1989-1998.
Chen X X, Huang X T, Chen Y Y, *et al.* Effects of slag and biochar mixed amendment on soil aggregates and carbon, nitrogen distribution in paddy field of Fuzhou plain[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(5): 1989-1998.
- [28] Lal R. Physical management of soils of the tropics: priorities for the 21st century[J]. *Soil Science*, 2000, **165**(3): 191-207.
- [29] 花莉, 张成, 马宏瑞, 等. 秸秆生物炭土地利用的环境效益研究[J]. *生态环境学报*, 2010, **19**(10): 2489-2492.
Hua L, Zhang C, Ma H R, *et al.* Environmental benefits of biochar made by agricultural straw when applied to soil [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, **19**(10): 2489-2492.
- [30] Mohammadi A, Cowie A, Mai T L A, *et al.* Biochar use for climate-change mitigation in rice cropping systems[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, **116**: 61-70.
- [31] 王亚琼, 牛文全, 李学凯, 等. 生物炭对日光大棚土壤团聚体结构的影响[J]. *水土保持通报*, 2019, **39**(4): 190-195.
Wang Y Q, Niu W Q, Li X K, *et al.* Effects of biochar on soil aggregate structure in greenhouse[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2019, **39**(4): 190-195.
- [32] Zheng Z C, Li T X, He S Q. Characteristics and stability of soil aggregates in tea plantation[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, **343-344**: 968-974.
- [33] Six J, Elliott E T, Paustian K. Soil macroaggregate turnover and microaggregate formation: a mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2000, **32**(14): 2099-2103.
- [34] 李江舟, 代快, 张立猛, 等. 施用生物炭对云南烟区红壤团聚体组成及有机碳分布的影响[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(6): 2114-2120.
Li J Z, Dai K, Zhang L M, *et al.* Effects of biochar application on soil organic carbon distribution and soil aggregate composition of red soils in Yunnan tobacco planting area[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(6): 2114-2120.
- [35] Ma N N, Zhang L L, Zhang Y L, *et al.* Biochar improves soil aggregate stability and water availability in a Mollisol after three years of field application [J]. *PLoS One*, 2016, **11**(5): e0154091.
- [36] 尚杰, 耿增超, 赵军, 等. 生物炭对壤土水热特性及团聚体稳定性的影响[J]. *应用生态学报*, 2015, **26**(7): 1969-1976.
Shang J, Geng Z C, Zhao J, *et al.* Effects of biochar on water thermal properties and aggregate stability of Lou soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2015, **26**(7): 1969-1976.
- [37] 韩馥. 铅锌矿区植物修复对土壤团聚体稳定性及重金属分布特征的影响[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2019.
Han F. Effects of phytoremediation on the stability of soil aggregates and distribution characteristics of heavy metals in lead-zinc mining area [D]. Xianyang: Northwest A&F University, 2019.
- [38] Duong C N, Schlenk D, Chang N I, *et al.* The effect of particle size on the bioavailability of estrogenic chemicals from sediments [J]. *Chemosphere*, 2009, **76**(3): 395-401.
- [39] 王润珑, 徐应明, 王农, 等. 天津污灌区菜地土壤团聚体中有机碳和重金属含量特征[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(11): 4490-4496.
Wang R L, Xu Y M, Wang N, *et al.* Characteristics of organic carbon and heavy metals in aggregates of wastewater irrigation soils of Tianjin [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(11): 4490-4496.
- [40] Huang B, Li Z W, Huang J Q, *et al.* Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **264**: 176-183.
- [41] 王梦露, 王风, 许堃, 等. 冻融作用对棕壤团聚体及其重金属赋存形态的影响[J]. *水土保持学报*, 2017, **31**(4): 298-303.
Wang M L, Wang F, Xu K, *et al.* Effects of freeze-thaw cycles on brown soil aggregates and cadmium transformations within particle size fractions [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2017, **31**(4): 298-303.
- [42] 周睿. 赤泥对重金属 Cu, Cd 在石灰性土壤团聚体分布特征的影响及其修复效果[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2017.
Zhou R. Effects of red mud addition on calcareous soil aggregate enrichment of Cu and Cd [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2017.
- [43] Ljank K, Selinus O, Otabbong E, *et al.* Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, **21**(9): 1613-1624.
- [44] Li B, Yang L, Wang C Q, *et al.* Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes[J]. *Chemosphere*, 2017, **175**: 332-340.
- [45] 史倩倩. 香蒲活性炭的制备及其在染料吸附方面的应用[D]. 济南: 山东大学, 2010.
Shi Q Q. Preparation of activated carbon from *Typha orientalis* and its application for dyes removal [D]. Ji'nan: Shandong University, 2010.
- [46] 陆漫漫, 马洁晨, 张学胜, 等. MnO_x 负载生物质炭对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附机理研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, **37**(10): 2297-2303.
Lu M M, Ma J C, Zhang X S, *et al.* The properties and mechanism of Cu^{2+} and Zn^{2+} sorption by MnO_x -loaded biochar [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(10): 2297-2303.

CONTENTS

Contribution of Emissions from the Iron and Steel Industry to Air Quality in China	TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, <i>et al.</i> (2981)
Interannual Characteristics of Fine Particulate Matter in North China and Its Relationship with Land Use and Land Cover Change	YANG Wei, JIANG Xiao-li (2995)
Evaluation of the Reduction in PM _{2.5} Concentration During the National Traditional Games of Ethnic Minorities in Zhengzhou	WANG Shen-bo, LOU Ya-min, XU Yi-fei, <i>et al.</i> (3004)
Pollution Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Chengdu in Summer and Winter	FENG Yan-peng, ZHANG Jun-ke, HUANG Xiao-juan, <i>et al.</i> (3012)
Analysis of Transport Pathways and Potential Sources of Atmospheric Particulate Matter in Zigong, in South of Sichuan Province	LEI Yu, ZHANG Xiao-ling, KANG Ping, <i>et al.</i> (3021)
Source Composition Spectrum of Volatile Organic Compounds in Typical Industries in Sichuan	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, HAN Li, <i>et al.</i> (3031)
Source Profiles of Industrial Emission-Based VOCs in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, ZHOU Xiao-ling, <i>et al.</i> (3042)
Emission Characteristics and Risk Assessment of Volatile Organic Compounds from Typical Factories in Zhengzhou	QI Yi-jin, NI Jing-wei, ZHAO Dong-xu, <i>et al.</i> (3056)
Characteristics, Source Apportionment, and Environmental Impact of Volatile Organic Compounds in Summer in Yangquan	NIU Yue-yuan, LIU Zhuo-cheng, LI Ru-mei, <i>et al.</i> (3066)
Characteristics and Reactivity of VOCs in Hangzhou During a Typical Photochemical Pollution Episode	JING Sheng-ao, YE Xu-hong, GAO Ya-qin, <i>et al.</i> (3076)
Pollution Characteristics and Sensitivity of Surface Ozone in a Typical Heavy-Industry City of the North China Plain in Summer	OU Sheng-ju, WEI Wei, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (3085)
Source Apportionment of Atmospheric Ammonia; Sensitivity Test Based on Stable Isotope Analysis in R Language	GU Meng-na, PAN Yue-peng, HE Yue-xin, <i>et al.</i> (3095)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Mercury Speciation in Suzhou	LU Ren-jie, WU Ye-zheng, ZHANG Xiao-jie, <i>et al.</i> (3102)
Emission Characteristics of Light-Duty Gasoline Vehicle Exhaust Based on Acceleration Simulation Mode	XIE Yan, LIAO Song-di, ZHU Man-ni, <i>et al.</i> (3112)
Comparative Analysis of NO _x Emission Characteristics of Non-Ultra-Low- and Ultra-Low-Emission Coal-Fired Power Units During the Start-Up Process	LI Hui, ZHU Fa-hua, SUN Xue-li, <i>et al.</i> (3121)
Source Identification and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particles of Urban Road Dust from Xingtai City	SONG Yi, LU Xin-wei, ZHOU Xiao, <i>et al.</i> (3130)
Impacts of Leaf Surface Micromorphology Variation on the Ability to Capture Particulate Matter	WEI Wen-jun, WANG Bing, NIU Xiang (3136)
Analysis of Hydrogen and Oxygen Stable Isotope Characteristics and Vapor Sources of Precipitation in the Guanzhong Plain	ZHAO Ming-hua, LU Yan-wei, Rachana Heng, <i>et al.</i> (3148)
Analysis of Nitrate Sources in Different Waters of a Karst Basin	TIAN Yong-zhu, HAN Zhi-wei, ZHAO Ran, <i>et al.</i> (3157)
Analysis of Nitrogen Pollution and Its Pollution Sources in the Muli River Basin	QI Ran, XU Fei-fei, YANG Fan, <i>et al.</i> (3165)
Temporal and Spatial Variation Patterns of the Environmental Elements in the Sediments of the Liaohu Estuary and the Related Influencing Factors	QI Yue, SUN Yong-guang, MA Gong-bo, <i>et al.</i> (3175)
Transport Characteristics of Phosphorus Sources at the Multi-scale Watershed and the Associated Ecological Effects on Poyang Lake	WANG Shuo-yue, GAO Yang, LU Yao, <i>et al.</i> (3186)
Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in the River of a Typical Bay Watershed	WANG Lei, WANG Wen-dong, LIU Dong, <i>et al.</i> (3194)
Concentrations of Typical Perfluoroalkyl Acids and Contributions of Their Precursors in the Water of the Le'an River in China	ZHANG Hui, WANG Shi-liang, YU Yang (3204)
Distribution Characteristics of Microplastics in Surface Water and Sediments of Haizhou Bay, Lianyungang	LI Zheng, GAO Chun-mei, YANG Jin-long, <i>et al.</i> (3212)
Profiles and Risk of Antibiotic Resistance Genes in Domestic Wells in the Maozhou River Basin	WU Dai-ling, ZOU Hai-yan, HE Lu-xi, <i>et al.</i> (3222)
Release Mechanisms of Iron and Manganese from Sediments in Jinpen Reservoir	LU Lin-chao, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (3231)
Characterization of Microplastic Pollution of Sediments from Urban Lakes	WANG Xuan, NIU Si-ping, SONG Xiao-long, <i>et al.</i> (3240)
Structural Characteristics of Microbial Communities in the Sediments of the Niyang River in Tibet	LIU Xiao-dan, HUANG Yi, WANG Yong-hua, <i>et al.</i> (3249)
Combined Effects of Erythromycin and Nutrients on Microalgae in Seawater	WANG Na, ZHAO Wei-hong, MIAO Hui (3257)
Longitudinal Distribution of Benthic Macroinvertebrates Affected by a Hydropower Plant Cascade in the Mudan River	WEN Jia-qi, WANG Hao-ran, CHEN Yong-can, <i>et al.</i> (3266)
Analysis of Rainwater Runoff Pollution Characteristics of Various Typical Underlying Surfaces in Ningbo	XU Yu-jie, GONG Yue-min, BI Jun-peng, <i>et al.</i> (3275)
Water Quality and Bacterial Population Driving Mechanism of Algae Vertical Succession in Stratified Reservoir	YAN Miao-miao, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (3285)
Distribution Characteristics of Disinfection By-Products and the Effects of Booster Chlorination in Long-Distance Water Supply Systems	BI Wei-wei, YE Sheng, YU Jian-quan, <i>et al.</i> (3297)
Occurrence and Prediction Model of Disinfection By-Products in Tap Water	LIU Jun-ping, CHEN Jing-ji, SONG Ya-li, <i>et al.</i> (3307)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cadmium in Water by Alkali and Magnetic Composite Modified Wheat Straw Biochar	CUI Zhi-wen, REN Yan-fang, WANG Wei, <i>et al.</i> (3315)
Enhanced Chromate (VI) Removal Characteristics and Mechanism Using Graphene Oxide Immobilized Nanoscale Zero-Valent Iron Coupled with a Weak Magnetic Field (GO-nFe ⁰ /WMF)	JI Meng, BAO Jian-guo, ZHU Xiao-wei, <i>et al.</i> (3326)
Characteristics and Influencing Factors of Monothioarsenate Adsorption on Goethite	LIAO Dan-xue, SHAN Hui-mei, ZHANG Jin-xian, <i>et al.</i> (3337)
Fast Start-Up ANAMMOX Operation Strategy and Flora Characteristics of a Biofilter	WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, <i>et al.</i> (3345)
Effects of Aeration Strategy on Denitrifying Performance of Activated Sludge Processes in Treating Low-Carbon-Source Municipal Wastewater	ZHANG Xin-ni, CHI Yu-lei, WANG Qian, <i>et al.</i> (3356)
Effect of Hydroxylamine on Community of ANAMMOX Sludge	XING Chong-yang, FAN Yu-chen, CHEN Xuan, <i>et al.</i> (3365)
Microbial Diversity of Filamentous Sludge Bulking at Low Temperature	GAO Chun-di, ZHANG Na, HAN Hui, <i>et al.</i> (3373)
Main Influencing Factors and Strengthening of Anaerobic Transformation of Excess Sludge in China	DONG Bin, GAO Jun, CHEN Si-si, <i>et al.</i> (3384)
Relationship Between CO ₂ and CH ₄ Emissions in Urban Rivers and Sewage Discharging from a Municipal Drainage Network	LI Lei, CHEN Hao, ZHU Yi, <i>et al.</i> (3392)
Effects of Controlled-Release Urea Application on N ₂ O Emission in Maize-Cultivated Sandy Loam Soil	JIANG You-jin, YUAN Jun-ji, DING Wei-xin, <i>et al.</i> (3402)
Greenhouse Gas Emissions for Typical Open-Field Vegetable Production in China	ZHANG Fen, CHENG Tai-hong, CHEN Xin-ping, <i>et al.</i> (3410)
Effects of Water Management on Soil Properties and Cd Behavior of Typical Paddy Soils	HUANG Jing, LI Xin-yang, WEN Sha, <i>et al.</i> (3418)
Effect of Mn-Modified Biochar on the Characteristics of Aggregate Structure and the Content of Cd in Weakly Alkaline Cd-Contaminated Soil	SUN Tong, FU Yu-tong, LI Ke, <i>et al.</i> (3426)
Effects of the Immobilization of Cadmium in Soil Alone or Combined with Foliar Application of Selenium on Cadmium Accumulation in the Plants of Different Genotypes of Tsai-tai	CAO Kun-kun, LI Cheng-cheng, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (3434)
Effects of Foliar Spraying of 2,3-dimercaptosuccinic Acid on Cadmium Uptake, Transport, and Antioxidant System in Rice Seedlings	YANG Xiao-rong, HUANG Yong-chun, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> (3441)