

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

基于高分影像的城市水体遥感综合分级方法

杨子谦, 刘怀庆, 吕恒, 李云梅, 朱利, 周亚明, 李玲玲, 毕顺



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年5月

第42卷 第5期
Vol.42 No.5

目次

北京冬季 PM _{2.5} 中有机气溶胶的化学特征和来源解析	徐楠, 王甜甜, 李晓, 唐荣志, 郭松, 胡敏 (2101)
北京地区 2019 年 2~3 月供暖结束后两次污染过程特征分析	尹晓梅, 蒲维维, 王继康, 刘湘雪, 乔林 (2110)
北京 2019 年冬季一次典型霾污染特征与成因分析	廉涵阳, 杨欣, 张普, 陈义珍, 杨小阳, 赵好希, 何友江, 赵丹婷 (2121)
青岛沿海地区夏季和冬季新粒子生成特征对比	孙悦, 朱玉姣, 孟赫, 刘兵, 刘玉虹, 董灿, 姚小红, 王文兴, 薛丽坤 (2133)
太原市城乡居民采暖季室内灰尘中重金属的污染特征及其生态风险评价	黄浩, 徐子琪, 严俊霞, 赵秀阁, 王丹璐 (2143)
西安市新装修公共场所空气污染物浓度分析及健康风险评价	范洁, 樊灏, 沈振兴, 党文鹏, 郑伟, 王志华, 付毅 (2153)
超低排放典型燃烧源颗粒物及水溶性离子排放水平与特征	胡月琪, 王铮, 郭建辉, 冯亚君, 丁萌萌, 颜旭 (2159)
合肥市夏季大气颗粒物中微生物群落的高通量测序分析	姜少毅, 孙博文, 代海涛, 王润芳, 马大卫, 朱仁斌 (2169)
郑州市细颗粒物时空差异及管控措施影响	董喆, 袁明浩, 苏方成, 张剑飞, 孙佳葆, 张瑞芹 (2179)
2016~2019 年江西省臭氧污染特征与气象因子影响分析	钱悦, 许彬, 夏玲君, 陈燕玲, 邓力琛, 王欢, 张根 (2190)
天山北坡城市群气溶胶光学特性时空分布特征	张喆, 王建丽, 王瑾杰, 陈香月, 刘兴涛, 阿提干·吾斯曼 (2202)
基于高分影像的城市水体遥感综合分级方法	杨子谦, 刘怀庆, 吕恒, 李云梅, 朱利, 周亚明, 李玲玲, 毕顺 (2213)
太湖水体 Chl-a 预测模型 ARIMA 的构建及应用优化	李娜, 李勇, 冯家成, 单雅洁, 钱佳宁 (2223)
松花湖水水质空间差异及富营养化空间自相关分析	丁洋, 赵进勇, 张晶, 付意成, 彭文启, 陈渠昌, 李艳艳 (2232)
会仙岩溶湿地丰平枯水期地表水污染及灌溉适用性评价	朱丹尼, 邹胜章, 李军, 樊连杰, 赵一, 谢浩, 朱天龙, 潘民强, 徐利 (2240)
京杭大运河中下游段天然水化学变化特征及驱动因素	程中华, 邓义祥, 卓小可, 代丹, 于涛 (2251)
次降雨过程中不同土地利用配置对径流中氮流失的影响	罗义峰, 陈方鑫, 周豪, 龙翼, 严冬春, 谭文浩, 李丹丹, 陈晓燕 (2260)
碳氮同位素解析典型岩溶流域地下水中硝酸盐来源与归趋	任坤, 潘晓东, 梁嘉鹏, 彭聪, 曾洁 (2268)
冰封状态下里湖冰-水中浮游细菌群落结构差异	李文宝, 杨旭, 田雅楠, 杜蕾 (2276)
城市再生水河道沉积物细菌群落空间变化分析: 以京津冀北运河为例	邱莹, 靳燕, 苏振华, 邱琰茗, 赵栋梁, 郭道宇 (2287)
太湖春夏两季反硝化与厌氧氨氧化速率的空间差异及其影响因素	赵锋, 许海, 詹旭, 朱广伟, 郭宇龙, 康丽娟, 朱梦圆 (2296)
三峡库区典型支流水库浮游动植物群落结构特征及其与环境因子的关系	陈莎, 谢青, 付梅, 江韬, 王永敏, 王定勇 (2303)
铁硫改性生物炭去除水中的磷	桑倩倩, 王芳君, 赵元添, 周强, 蔡雨麒, 邓颖, 田文清, 陈永志, 马娟 (2313)
钢渣对水体中磷的去除性能及机制解析	罗晓, 张峻搏, 何磊, 杨雪晶, 吕鹏翼 (2324)
BS-18 两性修饰膨润土对四环素和诺氟沙星复合污染的吸附	王新欣, 孟昭福, 刘欣, 王腾, 胡啸龙, 孙秀贤 (2334)
Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄ 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能	高闯闯, 刘海成, 孟无霜, 郝双玲, 薛婷婷, 陈国栋, Joseph Acquah (2343)
可见光驱动下罗丹明 B 自活化过硫酸盐降解双酚 A	张怡晨, 白雪, 石娟, 金鹏康 (2353)
铁钛共掺杂氧化铝诱导表面双反应中心催化臭氧氧化去除水中污染物	张帆, 宋阳, 胡春, 吕来 (2360)
硫化铁铜双金属复合材料的制备及除铬机制	屈敏, 王源, 陈辉霞, 王兴润, 徐红彬 (2370)
电催化-生物电化学耦合系统处理青霉素废水的机制	曲有鹏, 吕江维, 董跃, 冯玉杰, 张杰 (2378)
缺氧/好氧交替连续流的生活污水好氧颗粒污泥运行及污染物去除机制	李冬, 杨敬畏, 李悦, 李帅, 张诗睿, 王文强, 张杰 (2385)
反硝化除磷污泥聚集体内原位除磷活性及有机物浓度的影响	吕永涛, 姜晓童, 徒彦, 王旭东, 潘永宝, 刘爽, 崔双科, 王磊 (2396)
基于臭氧旁路处理的污泥原位减量技术工艺	薛冰, 刘宾寒, 韦婷婷, 王先恺, 陈思思, 董滨 (2402)
活性炭对城市有机固废厌氧消化过程抗生素抗性基因行为特征的影响	马佳莹, 王盼亮, 汪冰寒, 苏应龙, 谢冰 (2413)
6 种农业废弃物初期碳源及溶解性有机物释放机制	凌宇, 闫国凯, 王海燕, 董伟羊, 王欢, 常洋, 李丛宇 (2422)
中国典型农田土壤有机碳密度的空间分异及影响因素	李成, 王让会, 李兆哲, 徐扬 (2432)
不同水分条件和微生物生物量水平下水稻土有机碳矿化及其影响因子特征	刘琪, 李宇虹, 李哲, 魏晓梦, 祝贞科, 吴金水, 葛体达 (2440)
青藏高原林地土壤的氮转化特征及其影响因素分析: 以祁连山和藏东南地区为例	何芳, 张丽梅, 申聪聪, 陈金全, 刘四义 (2449)
基于物元可拓模型的兰州市主城区公园表土重金属污染评价	胡梦琨, 李春艳, 李娜娜, 吉天琪, 郑登友 (2457)
长期施用化肥和有机肥对稻田土壤重金属及其有效性的影响	夏文建, 张丽芳, 刘增兵, 张文学, 蓝贤瑾, 刘秀梅, 刘佳, 刘光荣, 李祖章, 王萍 (2469)
川南山区土壤与农作物重金属特征及成因	韩伟, 王成文, 彭敏, 王乔林, 杨帆, 徐仁廷 (2480)
宁东能源化工基地核心区表层土壤中多环芳烃的空间分布特征、源解析及风险评价	杨帆, 罗红雪, 钟艳霞, 王幼奇, 白一茹 (2490)
重金属钝化剂阻控生菜 Cd 吸收的功能稳定性和适用性	庞发虎, 吴雪姣, 孔雪菲, 曾宪, 王晓宇, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉 (2502)
典型污染稻田水分管理对水稻镉累积的影响	张雨婷, 田应兵, 黄道友, 张泉, 许超, 朱捍华, 朱奇宏 (2512)
油茶果壳改性生物炭吸附性能及其耦合淹水对土壤 Cd 形态影响	蔡彤, 杜辉辉, 刘孝利, 铁柏清, 杨宇 (2522)
土地利用变化对松花江下游湿地土壤真菌群落结构及功能的影响	徐飞, 张拓, 怀宝东, 隋文志, 杨雪 (2531)
渔业复垦塌陷地抗生素抗性基因与微生物群落	程森, 路平, 冯启言 (2541)
3 种常用除草剂对细菌抗生素耐药性的影响	李曦, 廖汉鹏, 崔鹏, 白玉丹, 刘晨, 文畅, 周顺桂 (2550)
污水再生利用微生物控制标准及其制定方法探讨	陈卓, 崔琦, 曹可凡, 陆韻, 巫寅虎, 胡洪营 (2558)
《环境科学》征订启事 (2439)	
《环境科学》征稿简则 (2479)	
信息 (2152, 2231, 2286)	

油茶果壳改性生物炭吸附性能及其耦合淹水对土壤 Cd 形态影响

蔡彤^{1,2}, 杜辉辉^{1,2}, 刘孝利^{1,2*}, 铁柏清^{1,2}, 杨宇¹

(1. 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128; 2. 湖南省灌溉水水质污染净化工程技术研究中心, 长沙 410128)

摘要: 研究选取湖南典型农业废弃物油茶果壳为原材料, 尝试采用 Na_2SiO_3 溶液浸泡油茶果壳粉末方法, 制备改性生物炭 (MBC), 并开展不同生物炭材料对溶液中镉 (Cd) 的吸附与其耦合淹水对土壤中 Cd 的活性阻控性能研究. 用扫描电镜 (SEM)、比表面积测试 (BET) 和傅里叶红外光谱 (FTIR) 等表征手段对生物炭的物理化学性质进行分析. 结果显示, MBC 相比未改性生物炭 (BC) 拥有更大的比表面积与更加丰富的官能团种类, 且对溶液中 Cd^{2+} 具有更强的吸附能力. 土壤淹水实验结果表明, 淹水可使土壤 pH 值升高, 同时降低酸可溶态 Cd 组分含量, 且随着淹水时间的延长, 土壤酸可溶态 Cd 含量呈逐渐向残渣态转化趋势, 而生物炭添加耦合淹水比淹水对照处理能明显进一步促进可溶态 Cd 向残渣态转化, 降低酸可溶态 Cd 含量. 酸可溶态 Cd 组分含量与生物炭的添加量呈显著负相关关系, 淹水 60 d 时, 5.0% 添加量的 MBC 实验组土壤酸可溶态 Cd 含量约为 $0.33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 相比仅淹水的对照处理降幅约为 45.0%. 综上可知, 硅酸钠溶液改性油茶果壳生物炭是一种 Cd 污染水土和土壤治理的新型有效材料, 研究结果同时为油茶果壳的资源化途径提供了方法参考.

关键词: 油茶果壳; 硅酸钠改性; 添加量; Cd 形态; 淹水实验

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)05-2522-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202009207

Adsorption Properties of Oiltea Camellia Shell-Modified Biochar and Effects of Coupled Waterlogging on Soil Cd Morphology

CAI Tong^{1,2}, DU Hui-hui^{1,2}, LIU Xiao-li^{1,2*}, TIE Bo-qing^{1,2}, YANG Yu¹

(1. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. Technology and Research Center for Irrigation Water Resource and Quality Purification of Hunan Province, Changsha 410128, China)

Abstract: Using oiltea camellia shells, a typical agricultural waste, in Hunan as feedstock, Na_2SiO_3 solution was used to impregnate oiltea camellia shells and modified biochar was prepared under oxygen-limited conditions. We have studied the adsorption efficiencies of Cd in solution by different biochars and the resistance efficiencies of Cd activity in soil by biochars coupled with flooding. Scanning electron microscopy, Brunauer-Emmett-Teller analysis, and Fourier transform infrared spectroscopy were used to reveal the physicochemical properties of the biochars. The results showed that compared with the camellia oil shell biochar, the modified camellia oil shell biochar (MBC) obtained more special surface areas and functional groups, which showed stronger adsorptive capacities for Cd. A waterlogging soil incubation experiment showed that flooding could simultaneously increase the soil pH values and decrease the acid-soluble Cd component. More available Cd was transformed into the residual state as the flooding time increased, and biochar addition coupled with flooding could lead to further improvement of acid-soluble Cd transformation to the residual state and reduce the acid-soluble Cd content. The concentration of acid-soluble Cd was significantly negatively correlated with the increase in biochar dosage. At 60 d of flooding, the acid-soluble Cd content was $0.33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (a decreased amplitude of approximately 45.0%) in 5.0% additional of MBC disposal. Thus, sodium silicate-modified biochar is a novel and effective material for the remediation of Cd-contaminated water and soil, and the research results provide a reference for the resource recovery of *Camellia oleracea* organic waste.

Key words: oiltea camellia shells; modification with sodium silicate; additive amount; Cd formation; flood experiment

土壤重金属污染因其隐蔽性、持久性及不可逆性, 严重危害作物的健康与安全生产, 进而通过食物链危害人类的健康, 已然成为世界最受关注的环境问题之一^[1]. 我国作为全球最大的锑、铁、铅和锰等金属矿产的生产国和消费国之一, 重金属污染问题十分突出^[2]. 根据文献^[3]显示, 我国部分地区土壤污染严重, 耕地土壤质量问题尤为突出, 土壤点位超标率达 16.1%, 其中 Cd、Hg、As、Pb 和 Cr 分别超标 7.0%、1.6%、2.7%、1.5% 和 1.1%. 湖南矿产丰富, 是世界上著名的有色金属之乡, 过度的矿山开采和金属冶炼, 造成全省约 13% 的土壤面积遭受重金

属污染^[4]. 周俊驰等^[5]对某县域尺度重金属分布的研究结果表明, 区域耕地土壤镉 (Cd) 超标最为严重, 点位超标率达 98%, 雷鸣等^[6]对湖南某矿区附近 20 个点位土壤重金属污染分布研究表明, 土壤 Cd 超标率达 95%, 韩甘等^[7]对某一区域农田重金属 Cd 含量的研究表明, 总 Cd 含量高达 $0.91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远

收稿日期: 2020-09-21; 修订日期: 2020-10-21

基金项目: 湖南省自然科学基金项目 (2020JJ4370); 国家自然科学基金项目 (51409101)

作者简介: 蔡彤 (1994~), 男, 硕士, 主要研究方向为重金属污染环境修复技术, E-mail: 2211260025@qq.com

* 通信作者, E-mail: zzhxll@163.com

高于农田土壤 Cd 标准(GB 15618-2018)。

目前重金属污染土壤修复的方法多样,但主要以植物修复和原位钝化修复为主。原位钝化修复通过向土壤中添加钝化剂,经吸附、络合和沉淀等物理化学作用降低重金属活性,进而减少重金属对生物迫害,达到安全生产的目的。现有研究中,大量的钝化改良剂被应用于土壤重金属污染治理,刘娟等^[8]通过复合钝化剂对 Cd 污染土壤三七生长影响研究表明,复合钝化剂不仅有效降低了土壤 Cd 有效态,还抑制了三七对 Cd 的吸收;陶玲等^[9]通过凹凸棒石对玉米苗期重金属的富集效应研究表明,15% 的添加量可有效降低玉米富集 Cd 能力约 41.99%。蔡彤等^[10]通过纳米羟基磷灰石对小流域尺度农田土壤 Cd 形态变化的研究表明,5% 的添加量可使土壤 Cd 有效态含量降低约 73.56%~77.97%。然而这些改良剂具有价格昂贵、长期施用存在破坏土壤理化性状等弊端,因此,寻求新型经济和环境友好改良剂备受关注。

生物炭是利用秸秆、粪便和木材等农业废弃物有机物在限氧条件下通过热解产生的一种富碳物质,因其具有原料来源广泛、比表面积大和表面官能团丰富等优点,成为近些年来土壤重金属污染治理的环境友好型改良剂,同时对生物炭进行改性可有效提高生物炭的吸附性能,生物炭及其各种改性材料已被广泛用于水土重金属污染治理研究^[11]。诸多研究结果显示,生物炭及其改性材料均可有效降低重金属的生物有效性,进而减少作物累积, Van Poucke 等^[12]的研究表明,当生物炭添加量为 4.0% 时,土壤有效 Cd 含量降低约 67%; Penido 等^[13]的研究表明,木质生物炭、污泥生物炭均能有效降低矿区附近土壤重金属的生物有效性,减轻重金属对植物的迫害作用。罗海艳等^[14]的研究表明,0.5% 的 Fe-Mn 改性生物炭添加量使得土壤中弱酸可溶态 Cd 含量从 72.35% 降到 52.29%; Fan 等^[15]的研究表明,土壤培养 28 d, 3% 添加量的硫醇改性生物炭可使土壤中有效 Cd 含量降低 39.2%。但目前改性方法主要集中在酸、碱、有机物、铁和锰的金属盐改性,鲜有报道弱氧无机盐制备改性生物炭及其对土壤重金属形态变化的影响。硅肥可有效阻控重金属 Cd 等向籽粒中转移,因而硅负载生物炭材料是否进一步提升生物炭材料对 Cd 等重金属离子的阻控效果值得探索。

湖南是油茶的主产区,素有“世界油茶看中国,中国油茶看湖南”美誉^[16],中国油茶近一半产自湖南,油茶果壳产量巨大,而果壳的资源化技术与方法研究一直鲜见报道。基于以上论述,本研究采用湖南

地区典型农业废弃物——油茶果壳为原材料,并尝试采用弱氧无机盐硅酸钠制备硅负载改性生物炭,分析其吸附性能并耦合淹水土培实验,深入探究其对湖南农田土壤 Cd 形态的影响,以期油茶果壳资源化方法与 Cd 污染农田的水稻安全生产提供理论参考及数据支持。

1 材料与方法

1.1 供试原材料

油茶果壳收集于湖南省长沙市宁乡县(N28°15'21", E112°33'13")某油茶生产基地,用自来水清洗油茶果壳,去除灰尘等杂质,自然风干,并用粉碎机将油茶果壳粉碎,过 20 目筛,装袋备用。

1.2 生物炭制备

根据本课题组的研究,制备 1 kg 改性生物炭所需硅酸钠为 0.83 kg,约为 3.17 元。具体操作如下:将 1.1 节中的油茶果壳粉末置于 500 mL 烧杯中,按质量比(油茶果壳粉末: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 2:1 加入 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,并向烧杯中加入适量去离子水,用机械搅拌器($150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)搅拌 120 min,离心,分离,将复合材料置于烘箱内 60℃ 烘至恒重,盛入坩埚内,于马弗炉中(500℃)限氧热解 120 min,冷却至室温,磨碎,过 80 目筛,得油茶果壳改性生物炭 MBC,装袋备用。另取 1.1 节中的油茶果壳粉末盛入坩埚于马弗炉中在相同条件下制得未改性生物炭 BC,改性生物炭的产率约 40%。

1.3 材料表征与分析

研究采用元素分析仪(Elementar Analysen Systeme GmbH, Germany)对生物炭的元素组成进行测定,采用带能谱的扫描电镜(SEM + EDS, JSM-5600LV, 日本)对材料进行表面形貌特征及微区元素半定量测定分析,同时用溴化钾压片法对生物炭进行傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nexus 870, 美国)表面官能团的测定。根据 Brunner-Emmet-Teller (BET) 与 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 理论,使用比表面与孔径分析仪(Quantachrome Instruments, 美国)测定生物炭比表面积(SSA)、孔径及孔径体积。利用 X 射线光电子能谱(XPS)测定生物炭表面 10 nm 的元素组成,用赛多利斯酸度计 PB-10(精度为 0.01)测定材料的 pH 值(材料质量与去离子水体积比为 1:20)。

1.4 供试土壤

土壤样品采自湖南省浏阳市(28°17'12.65"N, 113°54'29.92"E)某矿区附近典型 Cd 超标农田耕作层土壤(0~20 cm),样品风干过筛,经测定,土壤 pH 值约为 5.15(电极法;水土比=2.5:1),总 Cd 含

量为 1.03 mg·kg⁻¹, 约超标 3.34 倍 (GB 15618-2018), 有机质含量 35.41 g·kg⁻¹, 阳离子交换量 12.80 cmol·kg⁻¹, 土壤类型为偏酸性红壤。

1.5 实验设计

1.5.1 等温吸附实验

分别取 3 只装有 30 mL 1 mg·L⁻¹ Cd²⁺ 标准储备液离心管, 本研究吸附剂的投加量为 1 g·L⁻¹, 用 0.01 mol·L⁻¹ 的 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH = 7.0, 将离心管放入恒温摇床 (25℃, 150 r·min⁻¹) 内振荡 24 h, 离心分离, 将上清液过 0.45 μm 微孔滤膜, 采用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP Optima 8300, PE 公司, 美国) 测量上清液中 Cd²⁺ 的吸附后浓度, 计算生物炭对 Cd²⁺ 的吸附量。按此方案分别进行生物炭对 Cd²⁺ 浓度为 1 ~ 200 mg·L⁻¹ 的吸附实验, 得到生物炭对不同初始 Cd²⁺ 浓度下的吸附量。

生物炭的平衡吸附量(q_e)由方程式(1)计算:

$$q_e = (c_0 - c_e)V/m \tag{1}$$

式中, q_e 为平衡吸附量 (mg·g⁻¹); c_0 和 c_e 分别为 Cd²⁺ 溶液的初始浓度和吸附平衡浓度 (mg·L⁻¹), V 为反应溶液体积 (mL); m 为生物炭的投加质量 (g)。

采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附等温实验数据进行拟合, 拟合方程见方程式(2)和(3):

$$q_e = K_L q_m c_e / (1 + K_L c_e) \tag{2}$$

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \tag{3}$$

式中, q_e 为平衡吸附量 (mg·L⁻¹), q_m 为最大理论吸附量 (mg·L⁻¹), K_L 和 K_F 为相应参数。

1.5.2 土壤淹水培养实验

将 1.4 节中土壤样品 800 g 加入 1 L 烧杯中, 加入适当的去离子水, 使得土壤含水率约为 50%, 静置老化 1 个月; 然后按添加量为 0、2.5% 和 5.0% (质量比) 往老化的土壤中分别添加 MBC 和 BC 这 2 种生物炭, 充分混匀, 向烧杯中添加去离子水, 使得淹水层为土壤层的 20%, 模拟稻田土壤淹水条件, 每天观察, 控制淹水深度, 烧杯四壁用锡箔纸裹住, 保持暗黑环境, 所有实验均设置 3 组平行实验。在培养期

间 (3、7、15、30 和 60 d) 原位测定土壤样品的 pH 值, 并取适量土壤样品用于 Cd 形态的测定。研究于 75d 时将烧杯中水全部排除, 进行模拟稻田土壤晒田实验, 90 d 时取土壤样品, 风干, 磨碎, 用电极法测定 pH 值。

1.6 分析测定方法

土壤 pH 值采用氧化还原电位仪进行原位测定, 土壤全量 Cd 采用 HCl-HNO₃-HClO₄ 进行湿法消解; 采用 BCR 法^[17] 对土壤中 Cd 形态进行分步提取, 分别为酸可溶态 Cd、可还原态 Cd、可氧化态 Cd 和残渣态 Cd, 所有步骤均进行平行操作和质控样品对照操作, 用 ICP-OES 进行 Cd 的测定。

1.7 数据分析

运用 Microsoft Excel 和 Origin 2018 进行相关数据处理和图表制作。

2 结果与分析

2.1 生物炭的表征分析

电镜扫描图可直接反映生物炭的表面形貌, 如图 1 所示, 未改性油茶果壳生物炭 (BC) 表面布满棱角, 未发现明显的孔状结构 [图 1(a)], 而改性生物炭 (MBC) 表面更加粗糙, 有孔状结构 [图 1(c)], 通过 EDS 半定量分析可知 [图 1(b) 和图 1(d)], 生物炭改性前后表面各元素所占的比值发生变化, C 含量减少, O 和 Si 元素含量增加, 表明 Si 成功负载。

分析结果显示, MBC 具有较高的比表面积 (SSA) 和微孔容积 (表 1), MBC 的 SSA 为 BC 的 1.81 倍, MBC 的微孔容积为 BC 的 1.10 倍, 可见采用硅酸钠改性对生物炭的比表面积影响较大, 同时使得生物炭元素含量发生了改变, C 和 O 元素含量分别从 73.67% 和 18.51% 下降到 68.08% 和 16.59%, H 和 N 元素含量分别从 3.55% 和 0.44% 降到 3.42% 和 0.31%, 灰分从 20.62% 增加到 27.24%, pH 轻微上升, 说明 Si 元素成功地负载在生物炭上 (图 1), 并致使生物炭 pH 值升高。

表 1 生物炭的物理化学性质¹⁾
Table 1 Physical and chemical properties of biochars

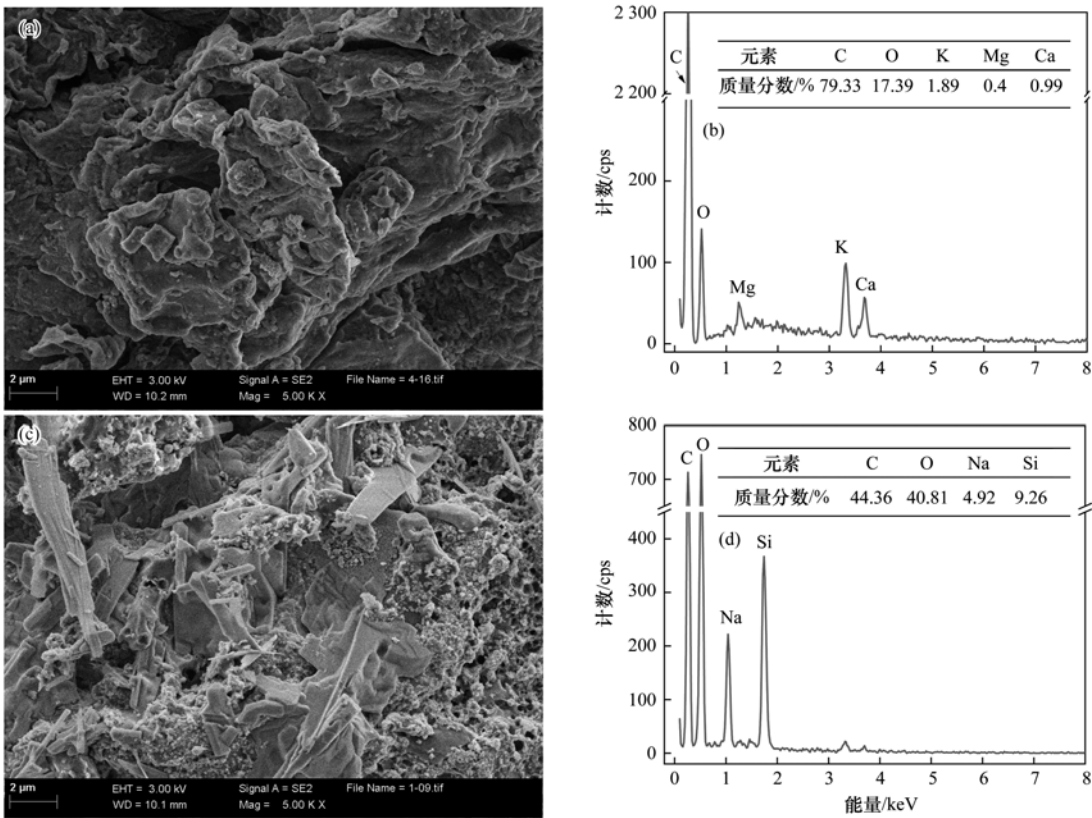
材料	比表面积(SSA) /m ² ·g ⁻¹	微孔容积 /cm ³ ·g ⁻¹	元素组成/%				灰分/%	pH
			C	H	O	N		
BC	42.08 ± 1.02	0.126 ± 0.013	73.67 ± 0.76	3.55 ± 0.14	18.51 ± 0.19	0.44 ± 0.03	20.62 ± 2.51	10.41 ± 0.09
MBC	76.19 ± 1.50	0.139 ± 0.008	68.08 ± 0.68	3.42 ± 0.19	16.59 ± 0.34	0.31 ± 0.04	27.24 ± 3.84	10.43 ± 0.06

1) 所有测试为 3 次的平均值

2.2 等温吸附实验

图 2 显示了不同生物炭对 Cd²⁺ 的吸附等温线, 初始 Cd²⁺ 浓度较低时, Cd²⁺ 的吸附量迅速增加, 随

后达到平衡, 主要是由于 Cd²⁺ 浓度较低时, 生物炭表面能够提供足够多的吸附位点和官能团, 促进了生物炭对 Cd²⁺ 的吸附, 随着 Cd²⁺ 浓度的升高, 生物



(a)和(b)未改性生物炭 BC; (c)和(d) 改性生物炭 MBC

图1 未改性生物炭 BC 和改性生物炭 MBC 的 SEM-EDS 图

Fig. 1 SEM-EDS images of BC and MBC

炭表面的吸附位点和官能团逐渐饱和,生物炭对 Cd^{2+} 的吸附能力达到平衡.采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附数据进行拟合(表 2),结合图 2 可知,MBC 对 Cd^{2+} 的最大理论吸附量为 $162.01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,远大于 BC

($62.18 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),说明 MBC 能够提供更多的 Cd^{2+} 吸附位点.通过分析 MBC 和 BC 对 Cd^{2+} 的吸附拟合参数可知,油茶果壳生物炭对 Cd^{2+} 的吸附更加符合 Langmuir 模型,说明吸附过程为单分子层吸附.

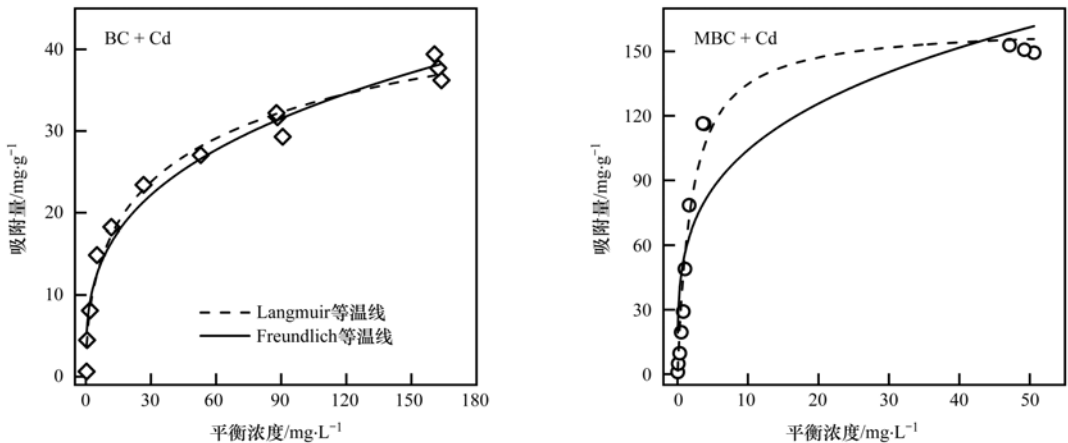


图2 BC 和 MBC 对 Cd 的吸附等温线

Fig. 2 BC and MBC on the Cd adsorption isotherm

表 2 等温吸附模型拟合参数

材料	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$	$1/n$	R^2
BC	62.18	0.110 3	0.982 3	7.46	4.722 4	0.974 3
MBC	162.01	0.496 4	0.971 7	55.69	3.679 8	0.817 5

2.3 傅里叶红外光谱分析

为探明硅酸钠改性对生物炭表面化学性质的影响,本研究采用傅里叶红外光谱对生物炭吸附 Cd 前后表面官能团进行检测,如图 3 所示,BC 在 3 427、1 572 和 1 383 cm^{-1} 处存在明显的特征峰,分别为—OH 的伸缩振动峰、芳香族 C=O 的振动峰(例如:—COOH)、C—O 的伸缩振动峰^[18,19];在 875 ~ 717 cm^{-1} 处为芳香族的 C—H 振动峰带^[20]. 吸附 Cd 后,位于 1 572 cm^{-1} 处的振动峰带变宽,延伸到 1 615 cm^{-1} 处,说明 BC 中的—COOH 与 Cd 发生了反应. 相比 BC, MBC 在 3 427 cm^{-1} 处的振动更强,主要是由于 Si—OH 的伸缩振动^[21];在 1 630 cm^{-1} 处出现更明显的特征峰,可能是由于 Si 与羧基参与反应形成的;在 1 456、449 和 1 041 cm^{-1} 处的特征峰可能是由于 Si—C、O—Si—O 和 Si—O—Si 的伸缩振动^[22]. 吸附 Cd 后,位于 449、1 041 和 1 456 cm^{-1} 处的特征峰消失,可能是这些官能团与 Cd 发生反应,形成 Cd 的络合物和硅酸盐沉淀,例如 CdSiO_3 和 Cd_2SiO_4 ^[23].

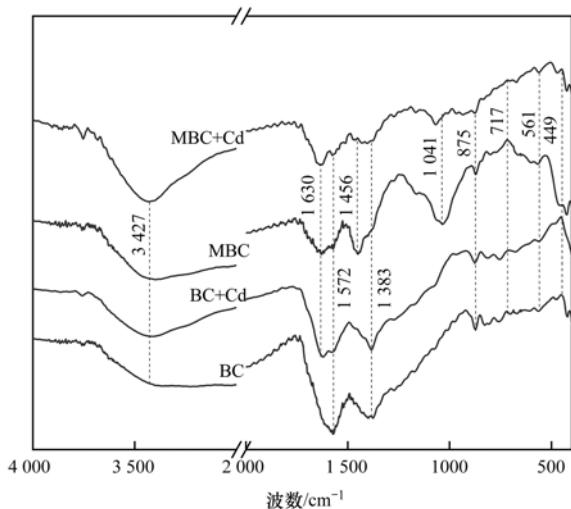


图 3 MBC 和 BC 吸附 Cd 前后的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of before and after MBC and BC adsorption Cd

2.4 生物炭耦合淹水条件对土壤 pH 值的影响

如图 4 所示,随着土壤淹水培养时间延长,土壤 pH 值逐渐升高,表明淹水可使土壤 pH 值升高,与已有相关研究结果一致^[24]. 而生物炭添加耦合淹水实验组 pH 值大于 CK 组,由此可见,添加生物炭导致淹水土壤 pH 值进一步升高,且添加量越大,土壤 pH 值越高(图 4). MBC 处理土壤 pH 值大于 BC 实验组,说明硅酸钠改性生物炭负载 Si 的存在,可使土壤 pH 值进一步升高(图 4). 培养 75 d 排水后,土壤 pH 值呈现降低趋势,90 d 时 CK 组土壤 pH 值降幅最明显,降至 5.0 左右,与淹水前土壤 pH 值相近,说明淹水条件致使土壤 pH 值升高,除添加量为

5.0% 的 MBC 实验组,其余实验组土壤 pH 值均降低, MBC 实验组 pH 值降幅小于 BC 实验组,且添加量越大,降低幅度越小.

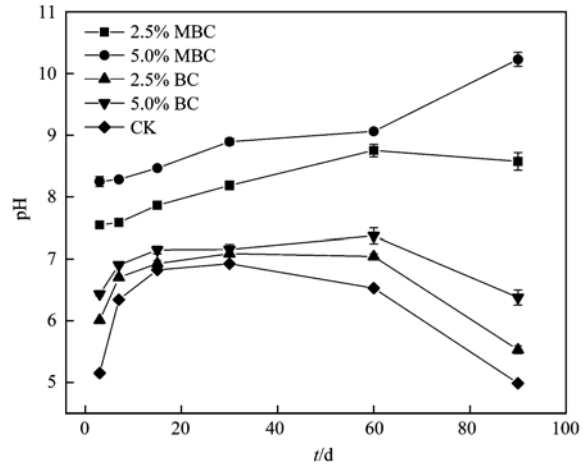


图 4 生物炭添加耦合淹水培养期土壤 pH 值的变化

Fig. 4 Changes in the soil pH during soil water logging and biochar addition in the cultivation period

2.5 生物炭耦合淹水条件对土壤 Cd 形态的影响

生物炭对土壤中 Cd 的固定作用主要表现在其对 Cd 形态转化的影响,酸可溶态 Cd 是对植物产生迫害作用的主要形态,即生物有效性 Cd,而 Cd 的其他形态,如残渣态等,在土壤中往往表现出惰性,因不易被吸收而对植物的迫害作用最小^[25]. 图 5 展示了不同培养时期和不同处理下油茶果壳生物炭对土壤 Cd 的形态变化.

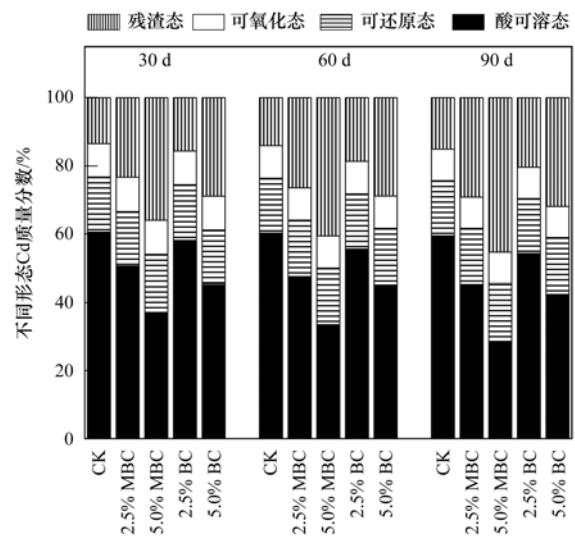


图 5 不同处理下各形态 Cd 含量分布

Fig. 5 Content distribution in different forms under different treatments

由结果可知,单一淹水 CK 实验组 60 d 淹水期内土壤中 Cd 的各形态组分随时间的变化不明显,土壤中酸可溶态 Cd 一直占全 Cd 的 60% 左右,降低效果不明显,表明其生物有效性较大(图 5). 添加油

茶果壳生物炭处理后,随着淹水时间的延长,土壤中 Cd 形态发生较为明显的转化,总体趋势为:酸可溶态 Cd 含量逐渐降低,残渣态 Cd 含量逐渐升高,而可氧化态 Cd 和可还原态 Cd 呈动态平衡趋势,变化不明显(图 5). 土壤酸可溶态 Cd 含量与生物炭添加量呈负相关,同一淹水时长,同一添加量的 MBC 实验组土壤酸可溶 Cd 含量低于 BC 实验组. 当生物炭添加量为 5.0%,30 d 时,MBC 实验组酸可溶 Cd 含量为 38% 左右,远低于 BC 实验组的 42% 和 CK 实验组的 60%,残渣态 Cd 含量则与酸可溶 Cd 含量趋势相反(图 5). 90 d 时,MBC 实验组土壤酸可溶 Cd 含量占全 Cd 的 28%,低于 BC 实验组的 40% 和 CK 实验组的 49%(图 5). 综上可知,淹水条件耦合油茶果壳生物炭处理可有效降低土壤酸可溶态 Cd 的含量,且生物炭添加量越大,酸可溶态 Cd 含量越低,残渣态 Cd 含量越高,相同添加量处理,硅酸钠改性油茶果壳生物炭处理效果最佳,可有效减低水稻对有效态 Cd 的吸收.

2.6 生物炭耦合淹水条件对土壤酸可溶态 Cd 影响

如图 6 所示,随淹水时间的延长,所有实验组中酸可溶态 Cd 含量均呈现逐渐降低趋势,但不同处理间土壤酸可溶态 Cd 含量降幅差异明显,同一淹水时长,生物炭添加量越大,酸可溶态 Cd 含量越低,硅酸钠改性生物炭(MBC)显著优于未改性生物炭(BC). 3 d 时,5.0% 添加量 MBC 实验组中酸可溶态 Cd 含量约为 $0.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,低于 5.0% 添加量的 BC 实验组($0.62 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)和 CK 实验组($0.65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); 15 d 时,5.0% 添加量 MBC 实验组酸可溶态 Cd 含量下降至约 $0.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,与 3 d 时相比降低了 16.7%,BC 实验组酸可溶态 Cd 含量约为 $0.53 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,比 3 d 时降幅为 14.5%(图 6). 60 d

时,5.0% 添加量的 MBC 实验组土壤酸可溶态 Cd 含量约为 $0.33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,降幅约为 45.0%,可极大程度上降低 Cd 对作物的危害. 排水 15 d 后,5.0% 添加量的 MBC 实验组酸可溶态 Cd 含量继续下降,其他实验组与 CK 处理酸可溶态 Cd 含量排水前后未发生明显变化(图 6).

3 讨论

生物炭及其改性材料是当下水体和土壤重金属污染修复治理的热点材料之一,也是目前的研究热点,当前生物炭改性方法中较多的是 Fe、Mn、酸和碱改性,而弱氧无机盐硅酸钠改性的研究尚未报道,已有研究表明,硅肥是良好的 Cd 阻控技术措施^[26]. 因而,本研究选取湖南典型农业废弃物油茶果壳制备生物炭,采用硅酸钠前改性方法制备改性生物炭,结果显示,制备的油茶果壳改性生物炭对重金属 Cd 的吸附能力明显优于已有的其他生物炭改性材料及其吸附研究结果(表 3). 与木质素等无氧物质改性方法相比,硅酸钠等弱氧无机盐改性使得生物炭具有更大的比表面积,这是基于生物质在高温条件下,弱氧无机盐中 O 与生物质表面不定型 C 反应,增大了生物炭的比表面积,进而为生物炭吸附重金属 Cd 提供更多的吸附位点. 文献[27]中采用 KMnO_4 改性生物炭虽然拥有更大的比表面积,但硅酸钠改性生物炭中 Si 也可作为重金属 Cd 的吸附位点,生成 CdSiO_3 和 Cd_2SiO_4 ^[23],从而增强了生物炭对 Cd 的吸附能力. 相比 BC, MBC 对 Cd 呈现更强的吸附性能,这是基于 MBC 拥有更大的比表面积、更丰富的官能团原因所致(表 1、图 2 和图 3). 已有研究表明,生物炭的比表面积和官能团能够提供大量的重金属离子吸附位点^[32~34],MBC 吸附 Cd^{2+} 的机制类型主要有离子交换、化学沉淀和官能团络合等,MBC 吸附 Cd 前后,其表面原子的结合能均有所变化,Cd 被成功地吸附在生物炭上, Na^+ 和 O 的吸收峰减弱,这基于 Na^+ 与 Cd^{2+} 存在阳离子交换, Cd^{2+} 可与含氧官能团发生络合反应,结合 FTIR 结果表明(图 7),硅酸根可与 Cd^{2+} 之间存在沉淀反应^[35].

生物炭作为一种土壤重金属有效的阻控剂,能够促进 Cd 的形态转化,有效降低土壤中酸可溶态 Cd 含量,从而降低土壤中 Cd 对植物的毒害作用^[36]. 油茶果壳生物炭及其改性材料添加耦合淹水土培实验发现,相比单一淹水对照 CK 处理,MBC 与 BC 添加实验组均能进一步有效降低土壤中的酸可溶态 Cd 含量,这可能由于生物炭表面带负电荷,投加到土壤中增加了土壤 pH 值,使土壤胶体表面负电荷量增加,对酸可溶态 Cd 呈现一定的抑制作用

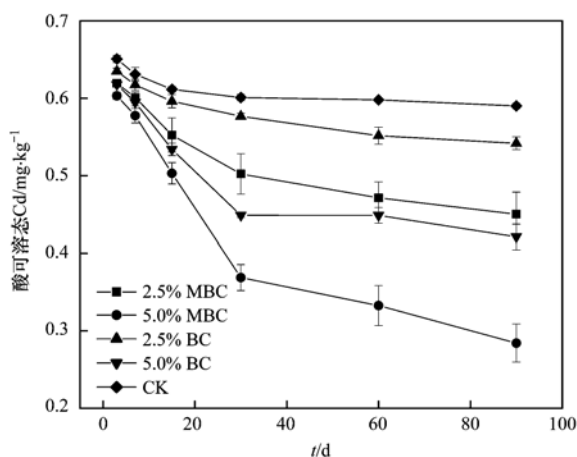


图 6 90 d 淹水期不同处理土壤中酸可溶态 Cd 含量的变化

Fig. 6 Changes in the acid-soluble Cd content in the soil during the 90 d waterlogging experimental period

(图4),这一结果与陈树兰等^[37]的研究相一致,土壤 pH 值增加致使有效态 Cd 含量降低,对作物的胁迫效应减小.随着淹水时间的延长,土壤 pH 值逐渐升高,导致 Cd 与碱性基团反应,生成了 CdCO_3 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 CdSiO_3 和 Cd_2SiO_4 沉淀,使得酸可溶态 Cd 含量降低,残渣态 Cd 含量升高(图5);另一方面,生物炭表面有着大量的官能团,能够与 Cd 发生表面络合反应达到固定 Cd 的作用,这与李园星路等的研究结果类似^[38,39].有研究显示,中国有 50% 的耕地严重缺乏硅源^[40],硅酸钠改性生物炭添加可在一定程度上缓解耕地土壤缺硅问题,因此本研究硅酸钠改性油茶果壳生物炭对土壤的影响不仅仅是对土壤重金属有着一定的固定作用,也能在一定程度上增加土壤 Si 含量,进而提升土壤质量.

优化农艺措施与土壤重金属离子阻控剂施加可有效减少作物对 Cd 离子吸收^[10],淹水条件耦合油茶果壳生物炭及其改性材料添加可有效降低土壤中 Cd 的生物有效性,促进对水农作物毒害较大的酸可溶态 Cd 向较稳定、生物毒性较小的残渣态 Cd 转化(图5和图6).单一淹水条件下,土壤中酸可溶态

Cd 随着时间的延长虽减小,但过程较缓慢,且降低幅度不明显,而施加生物炭耦合淹水条件,明显加快了土壤中 Cd 从酸可溶态向其他形态转化,特别是残渣态含量明显升高,从而降低土壤中 Cd 对水农作物的迫害(图5和图6),这是基于生物炭呈碱性,可提高土壤 pH 值,MBC 实验组土壤 pH 值高于对照和 BC 实验组,这是基于 MBC 中硅酸钠水解,使得土壤 pH 值进一步升高,促进了 Cd 由酸可溶态向其他态转化,特别是向残渣态 Cd 转化,这与陈佳等^[41]的研究结果一致.排水后,5.0% 添加量的 MBC 实验组土壤 pH 比淹水期更高,可能是由于土壤中存在 Al 元素,淹水条件下,Al 部分水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$,排水之后, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 有部分开始向 Al 离子转化,而硅酸钠改性生物炭释放的 Si 可与 Al 离子反应生成铝硅酸盐,从而导致土壤 pH 值反而升高(图4),并可缓解植物的铝中毒^[26],研究结果为硅盐改性生物炭在铝、及重金属 Cd 等复合污染土壤环境中的实际应用提供了一定的科学参考和数据支撑,也为湖南典型农业废弃物油茶果壳提供一种资源化方法和数据支持.

表 3 不同材料对 Cd 的吸附性能¹⁾
Table 3 Adsorption properties of different materials for Cd

生物炭	改性试剂	热解温度 /℃	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	q _m /mg·g ⁻¹	文献
MBC	Na ₂ SiO ₃	500	72.19	162.01	本研究
BC	/	500	42.18	62.18	本研究
BC-MnO _x	KMnO ₄	600	110.68	81.10	[27]
FMBC	Fe-Mn	600	8.80	95.23	[28]
MgO-BCR	MgO	350	/	18.1	[29]
MBC ₅₅₀	木质素	550	8.26	26.99	[30]
CPMB	壳聚糖	450	/	26.35	[31]

1)“/”表示文献中未说明

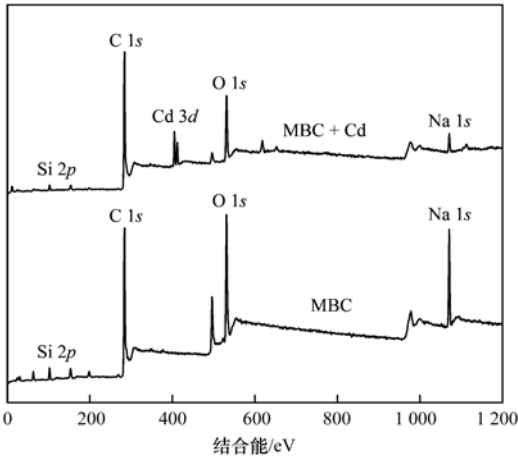


图 7 MBC 吸附 Cd 前后的 X 射线光电子能谱
Fig. 7 X-ray photoelectron spectra of before and after MBC adsorption Cd

4 结论

(1)本研究尝试采用的 Na_2SiO_3 与油茶果壳粉末混合后制备生物炭的改性方法,所制备的硅酸钠改性生物炭(MBC)的比表面积和微孔容积分别是未改性生物炭(BC)的 1.81 和 1.10 倍,MBC 对 Cd^{2+} 的理论最大吸附量为 $162.01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,大于 BC 对 Cd^{2+} 的吸附量($62.18 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),同时 MBC 对 Cd 的吸附性能优于已有研究中其他几种改性方法制备的生物炭材料.

(2)相比单一淹水对照处理,硅酸钠改性生物炭添加耦合淹水条件可进一步致使土壤 pH 值升高,淹水时间越长和生物炭添加量越大,土壤 pH 值越高,同步促使酸可溶态 Cd 含量减少并向残渣态 Cd 转化,MBC 添加效果优于 BC.

参考文献:

- [1] Li Z Y, Ma Z W, van der Kuip T J, *et al.* A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **468-469**: 843-853.
- [2] Hu R Z, Liu J M, Zhai M G. Mineral resources science and technology in China: a roadmap to 2050[M]. Beijing: Science Press, 2010.
- [3] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/t20140417_270670.htm, 2014-04-17.
- [4] 王云昊. 长株潭地区耕地土壤重金属污染现状和治理措施[J]. *南方农业*, 2018, **12**(26): 174-175, 182.
- [5] 周俊驰, 刘孝利, 雷鸣, 等. 湖南典型矿区耕地土壤重金属空间特征研究[J]. *地理空间信息*, 2018, **16**(8): 90-94, 9. Zhou J C, Liu X L, Lei M, *et al.* Spatial characteristics of heavy metal pollution in cultivated soil of typical mining area in Hunan Province[J]. *Geospatial Information*, 2018, **16**(8): 90-94, 9.
- [6] 雷鸣, 曾敏, 廖柏寒, 等. 某矿区土壤和地下水重金属污染调查与评价[J]. *环境工程学报*, 2012, **6**(12): 4687-4693. Lei M, Zeng M, Liao B H, *et al.* Investigation and evaluation on heavy metal contamination in soils and groundwater of a mine zone[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, **6**(12): 4687-4693.
- [7] 韩甘, 黄益宗, 魏祥东, 等. 螯合剂对油葵修复镉砷复合污染土壤的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2019, **38**(8): 1891-1900. Han N, Huang Y Z, Wei X D, *et al.* Effect of chelating agents on remediation of cadmium and arsenic complex contaminated soil using oil sunflower[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, **38**(8): 1891-1900.
- [8] 刘娟, 李佳佳, 张乃明, 等. 复合钝化剂对镉污染土壤三七生长及生理特性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, **39**(10): 2190-2197. Liu J, Li J J, Zhang N M, *et al.* Effects of compound passivators on growth and physiological characteristics of *Panax notoginseng* in cadmium-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, **39**(10): 2190-2197.
- [9] 陶玲, 张倩, 张雪彬, 等. 凹凸棒石-污泥共热解生物炭对玉米苗期生长特性和重金属富集效应的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, **39**(7): 1512-1520. Tao L, Zhang Q, Zhang X B, *et al.* Influence of biochar prepared by co-pyrolysis with attapulgite and sludge on maize growth and heavy metal accumulation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, **39**(7): 1512-1520.
- [10] 蔡彤, 刘静, 刘孝利, 等. 典型小流域农田土壤 Cd 形态分布及纳米羟基磷灰石阻控效果[J]. *生态学杂志*, 2019, **38**(9): 2799-2804. Cai T, Liu J, Liu X L, *et al.* Spatial variation of agricultural soil Cd species and the nanohydroxyapatite resistance control in a typical small watershed[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2019, **38**(9): 2799-2804.
- [11] Chen D, Liu X Y, Bian R J, *et al.* Effects of biochar on availability and plant uptake of heavy metals-A meta-analysis[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, **222**: 76-85.
- [12] Van Poucke R, Ainsworth J, Maesele M, *et al.* Chemical stabilization of Cd-contaminated soil using biochar[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, **88**: 122-130.
- [13] Penido E S, Martins G C, Mendes T B M, *et al.* Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **172**: 326-333.
- [14] 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.
- [15] Fan J J, Cai C, Chi H F, *et al.* Remediation of cadmium and lead polluted soil using thiol-modified biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **388**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122037.
- [16] 贾治邦, 封加平, 邓三龙. 在创新中推进油茶产业高质量发展——来自大三湘的调研报告[J]. *中国林业产业*, 2019, (3): 6-15.
- [17] 刘玉玲, 朱虎成, 彭鸥, 等. 玉米秸秆生物炭固化细菌对镉砷吸附[J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 4322-4332. Liu Y L, Zhu H C, Peng O, *et al.* Adsorption of cadmium and arsenic by corn stalk biochar solidified microorganism[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 4322-4332.
- [18] Zhang F, Wang X, Yin D X, *et al.* Efficiency and mechanisms of Cd removal from aqueous solution by biochar derived from water hyacinth (*Eichornia crassipes*) [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, **153**: 68-73.
- [19] Zhang H Y, Yue X P, Li F, *et al.* Preparation of rice straw-derived biochar for efficient cadmium removal by modification of oxygen-containing functional groups[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **631-632**: 795-802.
- [20] Jia M Y, Wang F, Bian Y R, *et al.* Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2013, **136**: 87-93.
- [21] Pan M Z, Gan X H, Mei C T, *et al.* Structural analysis and transformation of biosilica during lignocellulose fractionation of rice straw[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, **1127**: 575-582.
- [22] Guo J H, Chen B L. Insights on the molecular mechanism for the recalcitrance of biochars: interactive effects of carbon and silicon components[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(16): 9103-9112.
- [23] Qian L B, Chen B L. Interactions of aluminum with biochars and oxidized biochars: implications for the biochar aging process[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, **62**(2): 373-380.
- [24] 朱丹妹, 刘岩, 张丽, 等. 不同类型土壤淹水对 pH, Eh, Fe 及有效态 Cd 含量的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, **36**(8): 1508-1517. Zhu D M, Liu Y, Zhang L, *et al.* Effects of pH, Eh, Fe, and flooded time on available-Cd content after flooding of different kinds of soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, **36**(8): 1508-1517.
- [25] 张华伟, 甄华杨, 岳士忠, 等. 水稻秸秆生物炭对污染土壤中镉生物有效性的影响[J]. *生态环境学报*, 2017, **26**(6): 1068-1074. Zhang H W, Zhen H Y, Yue S Z, *et al.* Bioavailability of Cd in contaminated soil after short-term application of rice straw biochar[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, **26**(6): 1068-1074.
- [26] 彭鸥, 周靖恒, 喻崑伦, 等. 硅硫材料对复合污染土壤镉砷赋存形态的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, **39**(2): 294-303. Peng O, Zhou J H, Yu W L, *et al.* Effects of silicon-and sulfur-

- containing materials on the dynamics of cadmium and arsenic species in compound polluted soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, **39**(2): 294-303.
- [27] 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.
- [28] Yin G C, Song X W, Tao L, *et al.* Novel Fe-Mn binary oxide-biochar as an adsorbent for removing Cd(II) from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **389**, doi: 10.1016/j.cej.2020.124465.
- [29] Xiang J X, Lin Q T, Cheng S L, *et al.* Enhanced adsorption of Cd(II) from aqueous solution by a magnesium oxide-rice husk biochar composite [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(14): 14032-14042.
- [30] Luo M K, Lin H, Li B, *et al.* A novel modification of lignin on corn-cob-based biochar to enhance removal of cadmium from water [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **259**: 312-318.
- [31] Deng J Q, Liu Y G, Liu S B, *et al.* Competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) onto chitosan-pyromellitic dianhydride modified biochar [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **506**: 355-364.
- [32] Xu X Y, Cao X D, Zhao L. Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: role of mineral components in biochars[J]. *Chemosphere*, 2013, **92**(8): 955-961.
- [33] Wan S L, Wu J Y, Zhou S S, *et al.* Enhanced lead and cadmium removal using biochar-supported hydrated manganese oxide (HMO) nanoparticles: Behavior and mechanism [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **616-617**: 1298-1306.
- [34] 汪存石, 何敏霞, 周峰, 等. 胺硫改性生物炭对水溶液中不同重金属离子的吸附特性及吸附稳定性[J]. *环境科学*, 2021, **42**(2): 874-882.
- Wang C S, He M X, Zhou F, *et al.* Adsorption properties and stability of amine-sulfur modified biochar to different heavy metal ions in aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 874-882.
- [35] Wang Y F, Xiao X, Xu Y L, *et al.* Environmental effects of silicon within biochar (sichar) and carbon-silicon coupling mechanisms: a critical review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(23): 13570-13582.
- [36] 刘高洁, 周丹丹, 李丽娜, 等. 柠檬酸对生物炭钝化污染土壤中重金属稳定性的影响[J]. *环境化学*, 2020, **39**(2): 343-351.
- Liu G J, Zhou D D, Li L N, *et al.* Effects of citric acid on the stability of immobilized heavy metals by biochar in contaminated soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39**(2): 343-351.
- [37] 陈树兰, 许晨阳, 耿增超, 等. 不同配比复合材料对农田镉污染土壤的修复效果[J]. *环境科学*, 2019, **40**(12): 5531-5539.
- Chen S L, Xu C Y, Geng Z C, *et al.* Remediation effects of different composite materials on cadmium-contaminated farmland soil[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(12): 5531-5539.
- [38] 李园星露, 叶长城, 刘玉玲, 等. 生物炭耦合水分管理对稻田土壤 As-Cd 生物有效性及稻米累积的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2018, **37**(4): 696-704.
- Li Y X L, Ye C C, Liu Y L, *et al.* Bioavailability of arsenic and cadmium, and their cumulative control in rice grown on arsenic-cadmium-contaminated paddy soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(4): 696-704.
- [39] 丁萍, 贺玉龙, 何欢, 等. 复合改良剂 FZB 对砷镉污染土壤的修复效果[J]. *环境科学*, 2021, **42**(2): 917-924.
- Ding P, He Y L, He H, *et al.* Remediation effect of compound modifier FZB on arsenic and cadmium contaminated soil [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 917-924.
- [40] Song A, Fan F L, Yin C, *et al.* The effects of silicon fertilizer on denitrification potential and associated genes abundance in paddy soil [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2017, **53**(6): 627-638.
- [41] 陈佳, 赵秀兰. 水分管理与施硅对水稻根表铁膜及砷镉吸收的影响[J]. *环境科学*, 2021, **42**(3): 1535-1544.
- Chen J, Zhao X L. Effects of water management and silicon application on iron plaque formation and uptake of arsenic and cadmium by rice [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(3): 1535-1544.

CONTENTS

Chemical Characteristics and Source Apportionment of Organic Aerosols in Atmospheric PM _{2.5} in Winter in Beijing	XU Nan, WANG Tian-tian, LI Xiao, <i>et al.</i> (2101)
Characteristics of Two Pollution Episodes Before and After City Heating in Beijing from February to March of 2019	YIN Xiao-mei, PU Wei-wei, WANG Ji-kang, <i>et al.</i> (2110)
Analysis of Characteristics and Causes of a Typical Haze Pollution in Beijing in the Winter of 2019	LIAN Han-yang, YANG Xin, ZHANG Pu, <i>et al.</i> (2121)
New Particle Formation Events in Summer and Winter in the Coastal Atmosphere in Qingdao, China	SUN Yue, ZHU Yu-jiao, MENG He, <i>et al.</i> (2133)
Characteristics of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Evaluation of Indoor Dust from Urban and Rural Areas in Taiyuan City During the Heating Season	HUANG Hao, XU Zi-qi, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (2143)
Concentration Analysis and Health Risk Assessment of Air Pollutants in Newly Decorated Public Places in Xi'an	FAN Jie, FAN Hao, SHEN Zhen-xing, <i>et al.</i> (2153)
Emission Concentration and Characteristics of Particulate Matter and Water-Soluble Ions in Exhaust Gas of Typical Combustion Sources with Ultra-Low Emission	HU Yue-qi, WANG Zheng, GUO Jian-hui, <i>et al.</i> (2159)
High-Throughput Sequencing Analysis of Microbial Communities in Summertime Atmospheric Particulate Matter in Hefei City	JIANG Shao-yi, SUN Bo-wen, DAI Hai-tao, <i>et al.</i> (2169)
Spatiotemporal Variations in Fine Particulate Matter and the Impact of Air Quality Control in Zhengzhou	DONG Zhe, YUAN Ming-hao, SU Fang-cheng, <i>et al.</i> (2179)
Characteristics of Ozone Pollution and Relationships with Meteorological Factors in Jiangxi Province	QIAN Yue, XU Bin, XIA Ling-jun, <i>et al.</i> (2190)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Aerosol Optical Properties in Urban Agglomerations on the North Slope of the Tianshan Mountains	ZHANG Zhe, DING Jian-li, WANG Jin-jie, <i>et al.</i> (2202)
Comprehensive Classification Method of Urban Water by Remote Sensing Based on High-Resolution Images	YANG Zi-qian, LIU Huai-qing, LÜ Heng, <i>et al.</i> (2213)
Construction and Application Optimization of the Chl-a Forecast Model ARIMA for Lake Taihu	LI Na, LI Yong, FENG Jia-cheng, <i>et al.</i> (2223)
Spatial Differences in Water Quality and Spatial Autocorrelation Analysis of Eutrophication in Songhua Lake	DING Yang, ZHAO Jin-yong, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2232)
Pollution and Irrigation Applicability of Surface Water from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China	ZHU Dan-ni, ZOU Sheng-zhang, LI Jun, <i>et al.</i> (2240)
Changes in Water Chemistry and Driving Factors in the Middle and Lower Reaches of the Beijing-Hangzhou Grand Canal	CHENG Zhong-hua, DENG Yi-xiang, ZHUO Xiao-ke, <i>et al.</i> (2251)
Effects of Different Land Use Practices on Nitrogen Loss from Runoff During Rainfall Events	LUO Yi-feng, CHEN Fang-xin, ZHOU Hao, <i>et al.</i> (2260)
Sources and Fate of Nitrate in Groundwater in a Typical Karst Basin: Insights from Carbon, Nitrogen, and Oxygen Isotopes	REN Kun, PAN Xiao-dong, LIANG Jia-peng, <i>et al.</i> (2268)
Changes in the Bacterioplankton Community Between "Ice" and "Water" in the Frozen Dali Lake	LI Wen-bao, YANG Xu, TIAN Ya-nan, <i>et al.</i> (2276)
Analysis of the Spatial Changes in Bacterial Communities in Urban Reclaimed Water Channel Sediments; A Case Study of the North Canal River	QIU Ying, JIN Yan, SU Zhen-hua, <i>et al.</i> (2287)
Spatial Differences and Influencing Factors of Denitrification and ANAMMOX Rates in Spring and Summer in Lake Taihu	ZHAO Feng, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2296)
Structural Characteristics of Zooplankton and Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in a Typical Tributary Reservoir in the Three Gorges Reservoir Region	CHEN Sha, XIE Qing, FU Mei, <i>et al.</i> (2303)
Application of Iron and Sulfate-Modified Biochar in Phosphorus Removal from Water	SANG Qian-qian, WANG Fang-jun, ZHAO Yuan-tian, <i>et al.</i> (2313)
Analysis of the Performance and Mechanism of Phosphorus Removal in Water by Steel Slag	LUO Xiao, ZHANG Jun-bo, HE Lei, <i>et al.</i> (2324)
Adsorption of BS-18 Amphoterically Modified Bentonite to Tetracycline and Norfloxacin Combined Pollutants	WANG Xin-xin, MENG Zhao-fu, LIU Xin, <i>et al.</i> (2334)
Preparation of Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄ Composite Photocatalysts and Their Visible Light Photocatalytic Performance	GAO Chuang-chuang, LIU Hai-cheng, MENG Wu-shuang, <i>et al.</i> (2343)
Activation of Permonosulfate by Rhodamine B for BPA Degradation Under Visible Light Irradiation	ZHANG Yi-chen, BAI Xue, SHI Juan, <i>et al.</i> (2353)
Fe-Ti Co-Doped Alumina-Induced Surface Dual Reaction Center for Catalytic Ozonation to Remove Pollutants from Water	ZHANG Fan, SONG Yang, HU Chun, <i>et al.</i> (2360)
Preparation of Sulfidated Copper-Iron Bimetallic Compositing Material and Its Mechanism for Chromium Removal	QU Min, WANG Yuan, CHEN Hui-xia, <i>et al.</i> (2370)
Mechanisms of Penicillin Wastewater Treatment by Coupled Electrocatalytic and Bioelectrochemical Systems	QU You-peng, LÜ Jiang-wei, DONG Yue, <i>et al.</i> (2378)
Aerobic Granular Sludge Operation and Nutrient Removal Mechanism from Domestic Sewage in an Anaerobic/Aerobic Alternating Continuous Flow System	LI Dong, YANG Jing-wei, LI Yue, <i>et al.</i> (2385)
In-situ Phosphorus Removal Activity and Impact of the Organic Matter Concentration on Denitrifying Phosphorus Removal in Sludge Aggregates	LÜ Yong-tao, JIANG Xiao-tong, TU Yan, <i>et al.</i> (2396)
In-situ Sludge Reduction Technology Based on Ozonation	XUE Bing, LIU Bin-han, WEI Ting-ting, <i>et al.</i> (2402)
Effects of Activated Carbon on the Fate of Antibiotic Resistance Genes During Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste	MA Jia-ying, WANG Pan-liang, WANG Bing-han, <i>et al.</i> (2413)
Release Mechanisms of Carbon Source and Dissolved Organic Matter of Six Agricultural Wastes in the Initial Stage	LING Yu, YAN Guo-kai, WANG Hai-yan, <i>et al.</i> (2422)
Spatial Differentiation of Soil Organic Carbon Density and Influencing Factors in Typical Croplands of China	LI Cheng, WANG Rang-hui, LI Zhao-zhe, <i>et al.</i> (2432)
Characteristics of Paddy Soil Organic Carbon Mineralization and Influencing Factors Under Different Water Conditions and Microbial Biomass Levels	LIU Qi, LI Yu-hong, LI Zhe, <i>et al.</i> (2440)
Analysis of Nitrogen Transformation Characteristics and Influencing Factors of Forestland Soil in the Qinghai-Tibet Plateau; A Case Study of the Qilian Mountains and Southeast Tibet	HE Fang, ZHANG Li-mei, SHEN Cong-cong, <i>et al.</i> (2449)
Using the Matter-Element Extension Model to Assess Heavy Metal Pollution in Topsoil in Parks in the Main District Park of Lanzhou City	HU Meng-jun, LI Chun-yan, LI Na-na, <i>et al.</i> (2457)
Effects of Long-Term Application of Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers on Heavy Metals and Their Availability in Reddish Paddy Soil	XIA Wen-jian, ZHANG Li-fang, LIU Zeng-bing, <i>et al.</i> (2469)
Characteristics and Origins of Heavy Metals in Soil and Crops in Mountain Area of Southern Sichuan	HAN Wei, WANG Cheng-wen, PENG Min, <i>et al.</i> (2480)
Spatial Distribution Characteristics, Source Apportionment, and Risk Assessment of Topsoil PAHs in the Core Area of the Ningdong Energy and Chemical Industry Base	YANG Fan, LUO Hong-xue, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (2490)
Functional Stability and Applicability of Heavy Metal Passivators in Reducing Cd Uptake by Lettuce	PANG Fa-hu, WU Xue-jiao, KONG Xue-fei, <i>et al.</i> (2502)
Effects of Water Management on Cadmium Accumulation by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) Growing in Typical Paddy Soil	ZHANG Yu-ting, TIAN Ying-bing, HUANG Dao-you, <i>et al.</i> (2512)
Adsorption Properties of Oiltea Camellia Shell-Modified Biochar and Effects of Coupled Waterlogging on Soil Cd Morphology	CAI Tong, DU Hui-hui, LIU Xiao-li, <i>et al.</i> (2522)
Effects of Land Use Changes on Soil Fungal Community Structure and Function in the Riparian Wetland Along the Downstream of the Songhua River	XU Fei, ZHANG Tuo, HUAI Bao-dong, <i>et al.</i> (2531)
Distribution of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in a Fishery Reclamation Mining Subsidence Area	CHENG Sen, LU Ping, FENG Qi-yan (2541)
Effects of Three Commonly Used Herbicides on Bacterial Antibiotic Resistance	LI Xi, LIAO Han-peng, CUI Peng, <i>et al.</i> (2550)
Discussion of Microbial Control Standards of Water Reclamation and Formulation Methods	CHEN Zhuo, CUI Qi, CAO Ke-fan, <i>et al.</i> (2558)