

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

长江经济带PM_{2.5}空间异质性和驱动因素的地理探测

王丽丽, 刘笑杰, 李丁, 孙颖琦



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年3月

第43卷 第3期
Vol.43 No.3

目次

2000~2020年天津PM _{2.5} 质量浓度演变及驱动因子分析	蔡子颖,郝国,韩素芹,唐颖潇,杨旭,樊文雁,姚青,邱晓滨(1129)
天津市PM _{2.5} -O ₃ 复合污染特征及来源分析	肖致美,徐虹,高璟,蔡子颖,毕温凯,李鹏,杨宁,邓小文,戴运峰(1140)
基于随机森林模型的武汉市城区大气PM _{2.5} 来源解析	张志豪,陈楠,祝波,陶卉婷,成海容(1151)
华北南部重污染城市周边区域二次气溶胶的化学特征及来源解析	任秀龙,胡伟,吴春苗,胡偲豪,高娜娜,张崇崇,岳亮,王金喜,樊景森,牛红亚(1159)
“大气十条”实施结束川南城市群秋季霾污染过程中水溶性离子特征	吴安南,黄小娟,何仁江,李金建,叶林麟,吴涛,肖智丹,刘子锐,王跃思,张小玲,张军科(1170)
郑州市典型污染过程PM ₁₀ 中重金属浓度、来源及健康风险评估	翟诗婷,王申博,张栋,赵孝因,杨洁茹,刘洋,陈红阳,张瑞芹(1180)
长江经济带PM _{2.5} 空间异质性和驱动因素的地理探测	王丽丽,刘笑杰,李丁,孙颖琦(1190)
长三角地区PM _{2.5} 浓度对土地利用/覆盖转换的空间异质性响应	周丽霞,吴涛,蒋国俊,张建珍,濮励杰,徐飞,解雪峰(1201)
“2+26”城市春节和元宵节期间污染特征、气象影响和预报回顾分析	朱媛媛,王晓斐,汪巍,刀谔,王帅,陈善荣(1212)
基于小波变换的山西省PM _{2.5} 污染特征及影响因素	张可可,胡冬梅,闫雨龙,彭林,段小琳,尹浩,王凯,邓萌杰(1226)
中国地表臭氧浓度估算及健康影响评估	赵楠,卢毅敏(1235)
湖南省臭氧污染基本特征分析及长期趋势变化主控因素识别	刘妍妍,杨雷峰,谢丹平,泽仁央宗,黄志烟,杨俊,赵鹏,韩静磊,贾文超,袁自冰(1246)
山东半岛近地面O ₃ 浓度时空变化及潜在源区解析	李乐,刘旻霞,肖仕锐,王思远,米佳乐(1256)
COVID-19疫情期间雄安新区VOCs的变化特征、臭氧生成潜势及来源解析	刘新军,王淑娟,刘程,范莉茹,付翠轻,齐堃,宿文康(1268)
淄博市城区臭氧超标期间的VOCs污染特征与来源解析	王帅,王秀艳,杨文,王雨燕,白瑾丰,程颖(1277)
淄博市夏季城区与背景点VOCs污染特征比较	秦涛,徐勃,王信梧,李丽明,杨文,王晓丽,耿春梅(1286)
四川省餐饮源挥发性有机物组分特征和清单	钱骏,韩丽,陈军辉,王斌,姜涛,徐晨曦,李英杰,王成辉,王波(1296)
餐饮源气相与颗粒相多环芳烃排放特征	李源,吴爱华,童梦雪,栾胜基,李骞(1307)
堆肥厂不同工作区空气真菌的多样性与群落结构	于奥园,邢礼军,孙兴滨,仇天雷,王旭明,高敏(1315)
城市扬尘污染主要成因与精准治尘思路	李廷昆,冯银厂,毕晓辉,张裕芬,吴建会(1323)
黄河干流水质评价与时空变化分析	刘彦龙,郑易安(1332)
典型山地城市河流营养元素空间分布特征及影响因素分析:以重庆市清水溪为例	王超,叶秋,贾伯阳,何文战,党超军,黄焱,杜浪(1346)
三峡库区支流的河-湖两态及其对沉积物不同形态磷含量的影响	黄伟,张研,罗晓佼,张磊(1356)
派河及其支流溶解性有机质分子组成特征	詹亚,尹浩,冯景伟,冯艾荣,胡艳云,张刘,郑刘根(1365)
粤港澳大湾区典型潮间带环境多介质中Cd形态空间分布特征及其影响因素	崔新月,莫武秋,廖建波(1375)
骆马湖及主要入湖河流表层水体中抗生素的赋存特征及风险评价	龚润强,赵华璋,高占欣,胡冠九,卜元卿,张圣虎,邱慧(1384)
宁夏第三排水沟中抗生素的污染特征与生态风险评估	李富娟,高礼,李凌云,郑兰香,陶红,杨桂钦(1394)
百年以来北方湖泊沉积物PAHs的变化特征及其对人类活动的响应	龚雄虎,赵中华,丁琪琪,张路,姚书春,薛滨(1404)
长江流域河流和湖库的浮游细菌群落差异	胡愈忻,张静,黄杰,段春建,李天翠,刘威,王英才,胡圣(1414)
河套平原灌溉间隙期乌梁素海水体细菌群落结构特征	史玉娇,李文宝,张博尧,姚国旺,史小红(1424)
不同空间尺度的景观结构对袁河浮游细菌群落的影响	舒旺,王鹏,丁明军,张华,黄高翔,聂明华(1434)
鄱阳湖白鹤保护区微塑料表面微生物群落结构特征	刘淑丽,简敏菲,邹龙,胡启武(1447)
微塑料对变形杆菌生物膜生长发育的影响	陶辉,戚怡婷,于多,杨兰,顾颖,厉彦辉(1455)
乌梁素海低密度微塑料聚合物沉降规律	刘禹,史小红,张生,郝若男,孙标,赵胜男(1463)
老化前后微塑料对富里酸的吸附	宋亚丽,俞娅,郝磊,汪华,朱文芳(1472)
天津市滨海河流N、O ₃ 扩散通量及控制因子	汤梦瑶,胡晓康,王洪伟,王云仓,常素云,王松庆,钟继承(1481)
铁矿石和生物炭添加对潜流人工湿地污水处理效果和温室气体排放及微生物群落的影响	陈鑫童,郝庆菊,熊艳芳,胡剑,江长胜(1492)
降雨径流污染风险等级识别与优化方法	齐小天,张质明,赵鑫,胡文翰,刘迪(1500)
基于贝叶斯网络的给水管网消毒副产物生成因素分析	江杉杉,王臻宇,高权,杨愿愿,高方舟,胡佩,应光国(1512)
聚硫代酰胺修饰活性炭对Au(Ⅲ)的选择性吸附效果与机制	赵文金,张顺,安晓强,兰华春,刘会娟,曲久辉(1521)
F/M对活性污泥微生物生态网络的影响	张冰,孙展翔,文湘华(1529)
城乡融合区土壤元素地球化学特征与源解析:以天府新区青龙片区为例	刘书准,王德伟,施泽明,唐亮,章凤英,廖程,李晓雨,徐文斌(1535)
基于总量与形态的矿区周边土壤重金属生态风险与健康风险评估	王蕊,陈楠,张二喜(1546)
湖南锡矿山周边土壤-农作物系统镉迁移转化特征及污染评价	张龙,宋波,黄凤艳,肖乃川,顿梦杰(1558)
生物炭负载氧化石墨烯对离子型稀土土壤中重金属的阻控效应	杨士,刘祖文,龙培,毕永顺,林苑,左华伟(1567)
溶解性有机质强化棉花修复镉污染土壤	闵涛,罗彤,陈丽丽,茹思博,李俊华(1577)
铁锰氧化物-微生物负载生物炭材料对镉和砷的吸附机制	连斌,吴骥子,赵科理,叶正钱,袁峰(1584)
不同冬小麦品种镉富集转运及离子组特征差异	刘畅,徐应明,黄青青,陶雪莹,王林,孙约兵,赵立杰(1596)
镉胁迫下不同小麦品种对镉的积累特性	任超,任成仲,王浩,朱利文,李竞天,杜倩倩,李萍(1606)
嘉陵江滨岸带不同土地利用类型对土壤细菌群落多样性的影响	刘坤和,薛玉琴,竹兰萍,徐飞,朱志豪,张拓,张富斌(1620)
蚯蚓/钾锰改性生物炭对As污染红壤中细菌多样性和群落结构的影响	苏倩倩,李莲芳,朱昌雄,叶婧,刘雪,耿兵,田云龙,黄晓雅(1630)
DA-6和EDDS施用对龙葵生长、Cd吸收和土壤细菌群落结构的影响	罗洋,孙丽,刘方,任军,郭金梅,闫修民(1641)
地膜覆盖对农田土壤养分和生态酶计量学特征的影响	胡志娥,肖谋良,王双,童瑶瑶,鲁顺保,陈剑平,葛体达(1649)
增温和增雨对黄土丘陵区撂荒地土壤呼吸的影响	王兴,钟泽坤,朱玉帆,王佳懿,杨改河,任成杰,韩新辉(1657)
秸秆还田、地膜覆盖及施氮对冬小麦田N ₂ O和N ₂ 排放的影响	彭毅,李惠通,张少维,阳婷,王筱斐,周春菊,王林权(1668)
基于Meta分析的不同生产条件下秸秆还田对土壤氮挥发的影响	赵政鑫,王晓云,田雅洁,王锐,赵青,蔡焕杰(1678)
施肥对农田土壤抗生素抗性基因影响的整合分析	冉继伟,肖琼,黄敏,蔡岸冬,张文菊(1688)

铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料对镉和砷的吸附机制

连斌^{1,2}, 吴骥子^{1,2,3}, 赵科理^{1,2*}, 叶正钱^{1,2}, 袁峰⁴

(1. 浙江农林大学环境与资源学院, 临安 311300; 2. 浙江农林大学浙江省土壤污染生物修复重点实验室, 临安 311300; 3. 浙江省农业资源与环境重点实验室, 杭州 310058; 4. 杭州西湖环境集团有限公司, 杭州 310013)

摘要: 制备得到了一种铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料 (FM-DB), 以同时去除水体中 Cd(Ⅱ) 和 As(Ⅲ) 污染. 铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料 (FM-DB) 中铁锰氧化物 (FMBO) 和山核桃蒲生物质炭 (CCSB) 的最佳比例为 3% + 3%. FM-DB 耐酸性、机械强度和传质性能良好, 在二元体系下对 Cd(Ⅱ) 和 As(Ⅲ) 的最大去除率高达 77.29% 和 99.94%. 表征分析证实了 FM-DB 制备成功且具有丰富的官能团结构. FM-DB 对 Cd(Ⅱ) 和 As(Ⅲ) 单因素吸附实验结果表明, 不同条件下复合材料对 Cd(Ⅱ) 和 As(Ⅲ) 均有一定的吸附能力, 但受到初始 pH、平衡时间和初始浓度的影响. FM-DB 对 Cd(Ⅱ) 和 As(Ⅲ) 吸附动力学和吸附热力学结果表明, 复合材料对 Cd(Ⅱ) 和 As(Ⅲ) 的吸附平衡时间分别为 3.5 h 和 8 h, 最大吸附容量分别为 59.27 mg·g⁻¹ 和 84.73 mg·g⁻¹; 复合材料对 Cd(Ⅱ) 和 As(Ⅲ) 吸附主要受到材料表面电子的交换及共用、络合作用的影响, 整个吸附过程则既存在单层吸附, 也存在不均匀表面的多层吸附, 是一个多步骤过程, 可能包括外表面扩散和粒子内扩散. 此外, 对比一元体系和二元体系下复合材料的去除率发现, 在二元体系下, Cd(Ⅱ) 和 As(Ⅲ) 离子间存在相互促进吸附的作用. 综上所述, FM-DB 是一种高效吸附材料, 适用于修复 Cd(Ⅱ) 和 As(Ⅲ) 复合污染水体.

关键词: 重金属; 铁锰氧化物; 生物质炭; 微生物; 联合修复

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)03-1584-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202106217

Novel Insight into the Adsorption Mechanism of Fe-Mn Oxide-Microbe Combined Biochar for Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ)

LIAN Bin^{1,2}, WU Ji-zi^{1,2,3}, ZHAO Ke-li^{1,2*}, YE Zheng-qian^{1,2}, YUAN Feng⁴

(1. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang A&F University, Lin'an 311300, China; 2. Key Laboratory of Soil Contamination Bioremediation of Zhejiang Province, Zhejiang A&F University, Lin'an 311300, China; 3. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Hangzhou 310058, China; 4. Hangzhou Xihu Environment Group, Hangzhou 310013, China)

Abstract: A Fe-Mn oxide-microbe combined biochar (FM-DB) was prepared to simultaneously remove Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ) contamination in an aqueous system. In the FM-DB, the best ratio of Fe-Mn oxide (FMBO) and carya cathayensis shell biochar (CCSB) was 3% + 3%. The material had good acid resistance, mechanical strength, and mass transfer performance, and the maximum removal rates for Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ) in the binary system were 77.29% and 99.94%, respectively. Characterization confirmed that the FM-DB was successfully prepared and had a rich functional group structure. The single-factor adsorption test results for Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ) showed that the composite material had a certain adsorption capacity affected by initial pH, equilibration time, and initial concentration for Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ) under different conditions. The adsorption isotherm and kinetic data indicated the adsorption equilibrium time for Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ) was 3.5 h and 8 h, and the maximum capacity was 59.27 mg·g⁻¹ and 84.73 mg·g⁻¹, respectively. The adsorption of Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ) was mainly affected by the electron exchange, electron sharing, and complexation on the surface of the material. The whole adsorption process was a combination of single-layer adsorption and multi-layer adsorption on an uneven surface. The adsorption process was a multi-step process, including outer surface diffusion and inner particle diffusion. In addition, comparing the removal rate of composite materials in the single-component system and the binary system, a mutual promotion of adsorption between Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ) was found under the binary system. In conclusion, oxide-microbe combined biochar could be an efficient adsorption material and was suitable for the remediation of aqueous system pollution caused by Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ).

Key words: heavy metals; Fe-Mn oxide; biochar; microbe; joint repair

重金属污染物来源广, 危害大: 如工业中采矿区污染、废气水排放和电镀污染等; 生活中废水、生活垃圾和燃气排放等; 农业中施肥过度、农药残留和面源污染等. 通常来讲, 重金属的危害是指其以不同方式最终在人体内积聚, 对健康产生的不利影响^[1-4]. 我国是重金属污染较为严重的国家, 有研究表明^[5], 全国土壤总的点位超标率为 16.1%, 耕作土壤的点位超标率更是达到了 19.4%, 无机污染物污染占比高达 82.8%. 其中镉和砷是超标率较高的两种重金属污染物, 分别为 7.0% 和 2.7%. 镉有强

致癌性^[6], 会造成肾功能受损和生殖缺陷^[7]; 砷的慢性毒性会引发膀胱癌^[8]和皮肤癌等^[9]. 镉和砷普遍存在于工矿区周边农用土壤, 它们化学行为相反, 相互作用极为复杂. 陈楸健等^[10]的研究使用芦苇生

收稿日期: 2021-06-27; 修订日期: 2021-08-11

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFD0200302, 2017YFD0801302); 浙江省自然科学基金项目 (LY17D010009); 浙江省重点研发计划项目 (2015C02011)

作者简介: 连斌 (1996 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染控制与修复, E-mail: 2210326601@qq.com

* 通信作者, E-mail: kelizhao@zafu.edu.cn

物炭显著降低了高-低污染土壤中 TCLP 提取态 Cd 含量(分别为 28.23% 和 27.86%),但对 TCLP 可提取态 As 没有显著影响。添加芦苇生物炭使上海青中 Cd 含量分别降低 32.98% 和 29.17%,但 As 含量分别提高 37.42% 和 4.25%。在我国水田区,水稻生长需要进行周期性淹水处理,这使得根系环境处于还原条件下,镉易与 S^{2-} 形成难溶性沉淀,有效性降低;但砷能还原为难以被土壤吸附的可溶态,有效性反而会提高^[11]。镉砷复合污染地区土壤会进一步造成周边水体污染,而在水溶液中,随着 pH 值的提高,镉会形成 $Cd(OH)_2$ 沉淀,其有效性下降,但砷的有效性往往会提高^[12]。故通过简单的调理或单一的材料进行有效修复较为困难。受镉砷复合污染的水体和土壤会通过食物链,最终危害人体健康。

生物质炭是生物质厌氧热解产生的多孔富碳物质^[13]。有较强抗分解能力,丰富的表面官能团结构和较大的比表面积等特点^[14]。近年来,生物质炭以其制备条件简单和吸附高效的优点成为广泛使用的重金属吸附材料。有研究表明,生物质炭可以有效吸附重金属阳离子,但不同原材料制备的生物质炭对重金属吸附能力差别较大^[15]。针对复杂多变的污染条件,通常生物质炭会与其他材料联合改性,以提高其对抗逆性和重金属的吸附能力^[16]。改性生物质炭同时具备调节微环境和降低环境二次污染^[17,18]的重要功能。目前,以生物质炭为基础的复合材料有微生物-生物质炭类、金属氧化物-生物质炭类和矿物材料-生物质炭等类型。其中微生物-生物质炭类材料是一种环境适应性更强和吸附效率更高的吸附材料。首先,生物质炭具有较强 pH 缓冲性和营养/水分的潜在保留能力,为微生物营造了良好的栖息环境^[19];其次微生物本身是具有高效和低污染特点的生物型吸附材料,能够通过自身代谢来转化或吸附重金属^[20]。微生物-生物质炭类材料在多项研究中展现出优秀的重金属污染修复能力,如 Tu 等^[21]的研究使用玉米生物炭负载 5% 的 *Pseudomonas* sp. NT-2 制备复合材料显著提高土壤中 Cd(II) 和 Cu(II) 的残留比例,降低了土壤中可交换态和碳酸盐结合态的比例,且比单一使用玉米生物炭或 *Pseudomonas* sp. NT-2 的钝化效果更好;Iqbal 等^[22]的研究发现丝瓜海绵(loofa sponge)负载 *Phanerochaete chrysosporium* 制备复合材料对重金属阳离子有较好去除能力,其选择性顺序为: Pb(II) > Cu(II) > Zn(II),最大吸附容量分别为 135.3、102.8 和 50.9 $mg \cdot g^{-1}$ 。

然而由于受到表面负电荷的影响,生物质炭类吸附材料对诸如砷酸根和亚砷酸根等重金属阴离子

的吸附较差^[23]。铁基类材料可以有效吸附阴离子主要是因为:铁氧化物可将 As(III) 氧化为 As(V) 从而降低毒性^[24];阴离子 As(III) 可以与铁基类吸附剂表面羟基形成稳定的络合物^[25]。如 Lou 等^[26]的研究发现铁基类材料可以有效吸附水体中 As(III) 和 As(V),最大吸附容量为 78.74 $mg \cdot L^{-1}$ 和 58.56 $mg \cdot L^{-1}$ 。本课题组前期实验也表明,添加 0.3% 的铁锰(FMBO)材料对土壤中 As(III) 具有较好的钝化效果^[27]。因此,为了实现高效吸附 Cd(II) 和 As(III),本研究在前期实验基础上,使用一种有效吸附砷的铁锰氧化物(FMBO),一种临安山核桃蒲生物质炭以及一株高耐镉微生物代尔夫特菌(*Delfia* sp.)制备复合材料进行吸附研究。

目前的研究多为材料对单一元素或多阳离子重金属元素吸附的研究。例如,朱晓东等^[28]主要研究铁还原条件下铁负载生物质炭固定三价砷的能力及其稳定性;Zhang 等^[29]主要研究 $CaCO_3$ 包覆 PVA/BC 基复合材料在水溶液中同时对 Cu(II)、Cd(II) 和 Pb(II) 的吸附。而对重金属阴阳离子复合污染的研究较少,对其制约因素和修复机制尚不完全清楚。因此,本文研制铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料(FM-DB),以同时修复 Cd(II) 和 As(III) 复合污染。通过对 FM-DB 扫描电镜和红外光谱表征分析,探明其改性前后表面结构和官能团变化;并采用二元体系和一元体系-单因素吸附实验,进一步探究了添加量、pH 和重金属初始浓度等因素对 FM-DB 去除率的影响;最后对材料的吸附动力学和热力学过程进行拟合,以阐明其吸附机制。

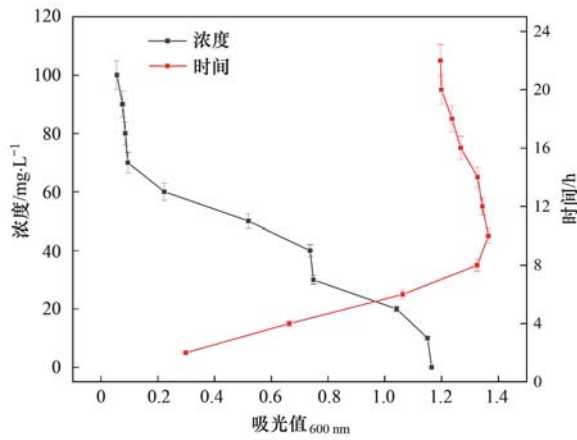
1 材料与方法

1.1 供试材料及试剂

供试铁锰氧化物(FMBO)制备:首先将可溶性淀粉、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $MnSO_4$ 均匀混合。然后向混合溶液中加入一定浓度的 $KMnO_4$,同时加入 4 $mol \cdot L^{-1}$ NaOH 调节 pH 值至 1~3,均匀搅拌 1 h 后沉淀 24 h,用抽滤装置进行固液分离并干燥 24 h,充分研磨后过 100 目筛,得到铁锰氧化物(FMBO)^[30],贮存在干燥设备中备用。本实验铁锰氧化物(FMBO) pH 为 2.09,As、Cd、Cr、Cu、Ni 和 Pb 均低于检出限,污染低,适用于重金属的吸附。

1 株耐 Cd(II) 细菌,代尔夫特菌(*Delfia* sp.),取自中国农业微生物菌种保藏管理中心(ATCC),菌株编号 01145。灭菌培养基配方:蛋白胨 10 $g \cdot L^{-1}$,氯化钠 5 $g \cdot L^{-1}$,牛肉膏 3 $g \cdot L^{-1}$ 。在 30℃,24 h, pH 7 和 180 $r \cdot min^{-1}$ 下振荡培养 24 h,于 5000 $r \cdot min^{-1}$ 下离心 5 min 得到纯菌(DS)。将纯菌与

0.85%生理盐水配制菌悬液,于4℃冰箱保存备用。
供试细菌基本生长特性和Cd(Ⅱ)耐性见图1。



实验条件:pH为7,30℃;误差线表示±标准误;吸光值随浓度和时间变化分别表示*Delftia* sp.的Cd(Ⅱ)耐性曲线和生长曲线
图1 *Delftia* sp.的Cd(Ⅱ)耐性曲线和生长曲线
Fig. 1 Cd(Ⅱ) tolerance curve and growth curve of *Delftia* sp.

供试生物质炭选取临安本地山核桃蒲(*Carya cathayensis* shell)废弃物,前期将回收的山核桃蒲60℃烘干2 d.经初步粉碎后置于马弗炉(JZ2-4-10,九州空间,中国)内500℃缺氧热解2 h,待马弗炉温度降至室温后取出黑色残渣,研磨并过100目筛得到山核桃蒲生物炭(CCSB),贮存在干燥设备中备用.供试山核桃蒲生物质炭主要元素含量及pH见表1。

本实验使用分析纯Cd(NO₃)₂和NaAsO₂(90%)配制1000 mg·L⁻¹的Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)储备液;使用聚乙烯醇(PVA)17-88型,醇解度87.0%~89.0%,海藻酸钠(SA),生化级作为包埋剂.NaAsO₂(90%)由西格玛提供,其余各试剂均由国药集团化学试剂公司提供。

1.2 铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料(FM-DB)制备

本文前期对PVA和SA;FMBO和CCSB的添加量进行筛选实验,以重金属去除率为判定标准,得到复合材料最佳配比:FMBO和CCSB总添加量为6%,包埋剂(PVA和SA)总添加量为10%.制备方法见文献[31~35],首先将CCSB与DS菌悬液(40 g·L⁻¹)按一定比例混合,振荡(台式振荡器THZ-420,上海精宏实验设备有限公司,中国)2.5 h后获得A液;将FMBO、PVA和SA与生理盐水(0.85%)按一定比例混合,在100℃下恒温溶解1 h获得B液.将B液(冷却至室温后)与A液等体积混合,搅拌后加入到4%的CaCl₂饱和硼酸溶液中,硬化12 h得到复合材料(FM-DB)。

此外,实验以相同的材料制备方法得到添加

表1 山核桃蒲生物质炭主要元素含量及pH

项目	ω(N)/%	ω(C)/%	ω(H)/%	ω(S)/%	C/N	pH
数值	1.05	46.71	2.257	0.183	44.2887	9.85

DS、CCSB和DS+CCSB材料,以探究微生物和山核桃蒲生物质炭在吸附重金属Cd(Ⅱ)中发挥的作用。在pH为7,30℃,180 r·min⁻¹,初始浓度30 mg·L⁻¹吸附条件下,DS、CCSB和DS+CCSB材料对Cd(Ⅱ)去除率分别为18.82%、27.71%和47.95%。

1.3 复合材料(FM-DB)表征

基本性质:将一定数量的复合材料静置于稀硝酸溶液2 h,随后用滤纸擦干表面试剂、称重、计算其耐酸性(以失重率表示);在天平上放置一定数量的复合材料,在其表面放置一个载玻片,通过按压载玻片,观察材料直至变形且不能恢复时所能承受的最大质量*m*,机械强度(用压力表示)为*F*=10*m*;取一定数量的复合材料投入盛有50 mL 2%红墨水中,放置3 min观察红墨水渗入粒径的情况,定性判断复合材料传质性能。

表征分析:扫描电镜(Scanning Electron Microscope TM3030, Hitachi, Japan)用于CCSB和FM-DB的表面形貌分析;傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectrometer S10, Nicoletti, America)使用400~4 000 cm⁻¹波段,8 cm⁻¹分辨率,用于对CCSB和FM-DB吸附前和FM-DB吸附后(Cd、As和Cd+As)的表面官能团分析。

1.4 批量吸附实验

FM-DB的吸附实验中材料添加量均为60粒,其中有效成分含量约为0.2%~0.3%(DS为0.05 g,CCSB和FMBO均为0.075 g);重金属溶液为25 mL,振荡吸附条件为30℃,180 r·min⁻¹,吸附实验重复3次,将吸附平衡后溶液离心过滤,取上清液待测。

FM-DB对Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)二元体系的共吸附:在Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)浓度为30 mg·L⁻¹,pH 7,振荡时间24 h的条件下开展.为了研究不同比例的FMBO和CCSB得到复合材料的吸附能力,同时考虑到过高的Fe对土壤危害性较大^[27].因此,FMBO的添加量为0.5%、1%、2%和3%;CCSB的添加量为0.5%、1%、2%和3%,分别制备复合材料,通过振荡吸附24 h,测定复合材料同时对两种元素的去除率.去除率采用公式(1):

去除率 = (c - c₀)/c (1)

式中,*c*和*c*₀分别代表空白初始浓度和FM-DB处理

后浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

FM-DB 对 Cd(Ⅱ) 和 As(Ⅲ) 一元体系-单因素的吸附: 初始 pH 对 FM-DB 吸附的影响, 实验添加 FM-DB 于 pH 为 2、3、4、5、6、7 和 8 的 Cd(Ⅱ) 溶液和 pH 为 3、4、5、6、7、8、9、10、11 和 12 的 As(Ⅲ) 溶液中, 两种元素的初始浓度均为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 振荡吸附 24 h, 取样测定重金属浓度; 平衡时间对 FM-DB 吸附的影响, 实验添加 FM-DB 于重金属溶液中(最适的 pH), 两种元素的初始浓度均为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 在 5、10、30、60、240 和 720 min (Cd) 和 1、3、7、12、24 和 48 h (As) 多个吸附时间取样测定重金属浓度; 初始重金属浓度对 FM-DB 吸附的影响, 实验添加 FM-DB 于 3、5、10、60、240、360 和 $480\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd(Ⅱ) 溶液和 10、30、90、120、240、360 和 $480\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 As(Ⅲ) 溶液中(最适的 pH), 振荡吸附一定时间, 取样测定重金属浓度.

1.5 吸附动力学

准一级和准二级动力学方程分别为公式(2)和公式(3):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

式中, q_e 和 q_t 分别代表平衡时和 t 时刻的吸附容量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_1 和 K_2 分别表示准一阶动力学和准二阶动力学的吸附速率常数.

1.6 吸附热力学(等温吸附)

Langmuir 和 Freundlich 方程分别为公式(4)、和公式(5):

$$q_e = q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e) \quad (4)$$

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (5)$$

式中, q_m 为最大吸附容量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); c_e 为平衡时吸附浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) 和 K_F [$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$] 分别表示 Langmuir 和 Freundlich 模型的吸附速率常数; n 值反映吸附剂的不均匀性或吸附反应强度, n 值越大, 吸附性能越好. $1/n$ 为吸附的优惠性系数, $1/n < 1$ 时为优惠吸附, $n = 1$ 时为线性吸附, $1/n > 1$ 时为非优惠吸附.

1.7 分析测定

As 使用双道原子荧光光度计(AFS-2202E, 北京海光仪器, 中国)测定; Cd 使用石墨炉原子吸收分光光度计(AA-7000, SHIMADZU, Japan)测定. D_{600} 值采用分光光度计(722n, 上海仪电有限公司, 中国)测量分析. pH 值采用 pH 计(SevenExcellence Cond meter S700, Mettler Toledo, Switzerland)测定. 数据处理采用 Microsoft Excel 2013、OriginLab Origin

2019 和 IBM SPSS Statistics 22 软件进行数据统计分析并作图.

2 结果与讨论

2.1 FM-DB 的表征

FM-DB 耐酸性、机械强度和传质性能较好, 其基本性质参数如表 2 所示.

SEM 表征图谱显示 CCSB 表面有大量的孔隙(图 2), 其多孔结构和表面裂隙为 DS 提供了栖息地, 同时也为 FMBO 提供了附着点. 复合后, 深色的 CCSB 表面附着大量浅色结晶, 但孔隙结构较 CCSB 图谱减少, 这说明 DS 和 FMBO 附着在 CCSB 表面, 这也证明复合材料制备是成功的.

FT-IR 图谱和 FM-DB 实物如图 3 所示. CCSB 的 FT-IR 图谱中, 3410 cm^{-1} 处存在由 O—H 伸缩振动而产生的宽峰; 在 $1390 \sim 1580\text{ cm}^{-1}$ 间的振动峰带, 则是由芳环化合物中的 C=C 骨架振动产生的; 在 693 cm^{-1} 处有芳环化合物中的 C—H 弯曲振动产生的峰带; 而 1120 cm^{-1} 处的峰带是由 C—O 伸缩振动产生. 在 FM-DB 的 FT-IR 图谱中, 随着 Fe 与—OH 反应生成新的产物, 代表 Fe—OH 拉伸振动的 1030 cm^{-1} 处的特征峰出现^[36]; 在 2930 cm^{-1} 处则是烷烃中 C—H 的伸缩振动的特征峰. 值得注意的是, 大约在 3410 cm^{-1} 处和 $1030 \sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 的峰高的比值较之 CCSB 图谱明显增大, 表明 Fe 附着在材料表面引入了大量的羟基.

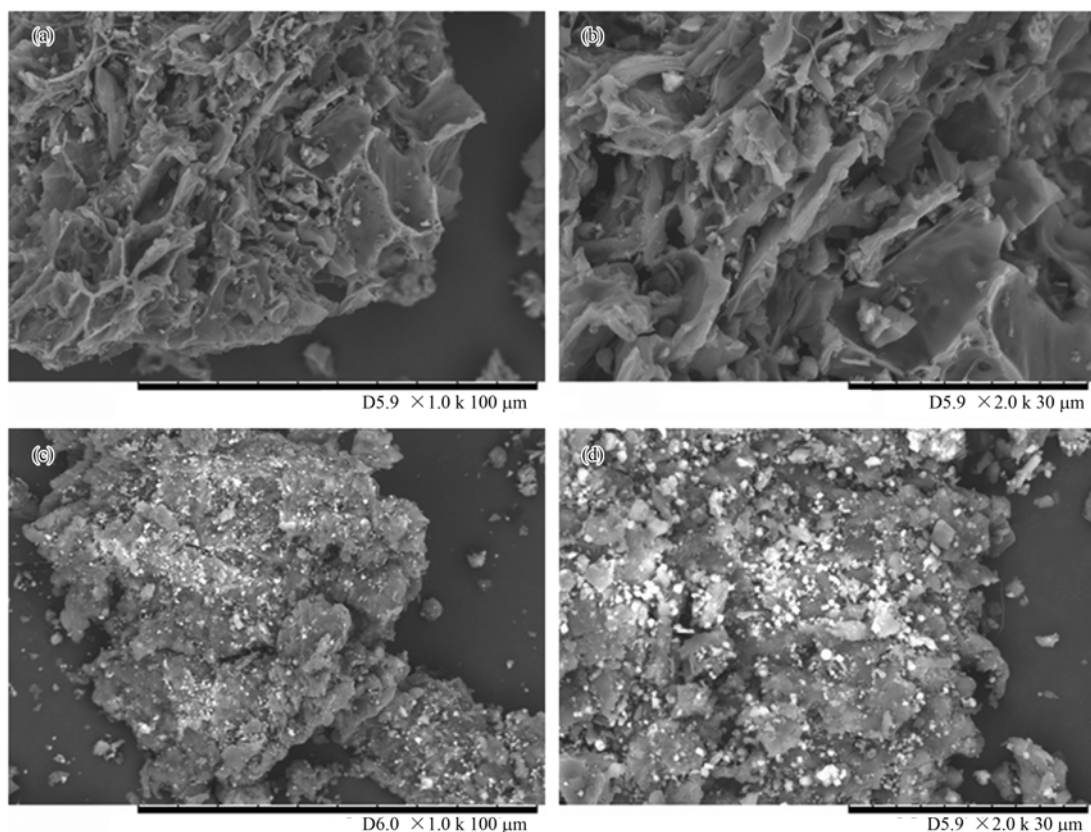
表 2 铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料(FM-DB)的基本性质

Table 2 Basic properties of Fe-Mn oxide-microbe combined biochar(FM-DB)

项目	耐酸性(失重率) /%	机械强度 (压力)/N	质量(粒) /g	传质 性能
FM-DB	16.70	3.283	0.0424	良好

2.2 FM-DB 对 Cd(Ⅱ) 和 As(Ⅲ) 二元体系共吸附的影响

FMBO 和 CCSB 的添加量对 FM-DB 吸附 Cd(Ⅱ) 和 As(Ⅲ) 能力的影响如图 4 所示. 结果表明, FM-DB 对两种重金属元素均有较好的吸附能力, 随着 FMBO 和 CCSB 添加量的增加, FM-DB 对 Cd(Ⅱ) 和 As(Ⅲ) 的去除率分别从 42.68% 上升到 77.29% 和 47.20% 上升到 99.94%. FMBO 和 CCSB 添加量的增加, 导致吸附重金属离子的官能团和活性位点增加^[37], 从而提高了 FM-DB 对 Cd(Ⅱ) 和 As(Ⅲ) 的去除率. 当 FMBO 添加量以 0.5%、1%、2% 和 3% 递增时, FM-DB 对 As(Ⅲ) 去除率随之提高, 分别为 59.89% ~ 67.00%、69.07% ~ 81.29%、91.67% ~ 99.62% 和 99.94%



(a)和(b)分别为CCSB放大1 000倍和2 000倍;(c)和(d)为FM-DB放大1 000倍和2 000倍

图2 山核桃蒲生物质炭(CCSB)和铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料(FM-DB)的扫描电镜(SEM)图谱

Fig. 2 SEM spectrum of carya cathayensis shell biochar(CCSB) and Fe-Mn oxide-microbe combined biochar(FM-DB)

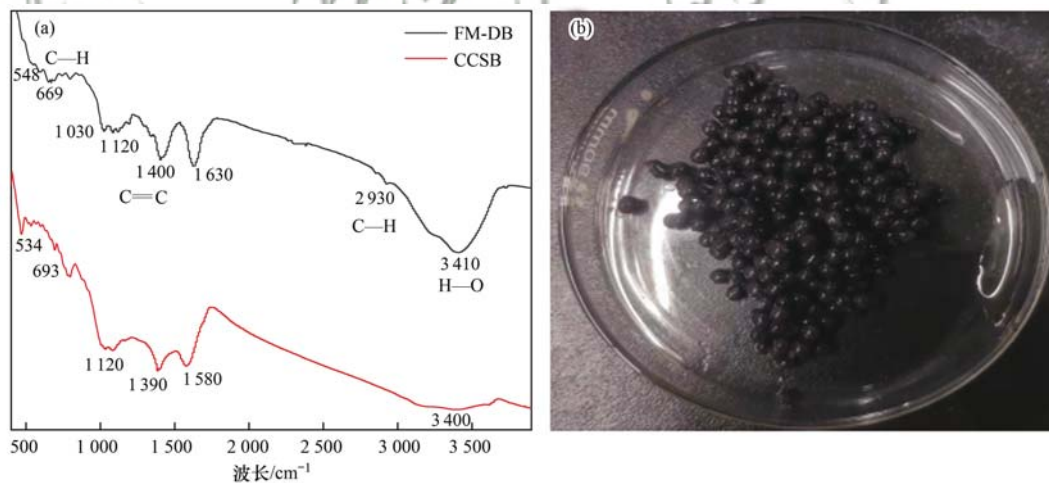


图3 山核桃蒲生物质炭(CCSB)和铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料(FM-DB)的傅里叶红外光谱图(FT-IR)和FM-DB实物展示

Fig. 3 FT-IR spectrum of carya cathayensis shell biochar(CCSB) and Fe-Mn oxide-microbe combined biochar(FM-DB), and FM-DB physical display

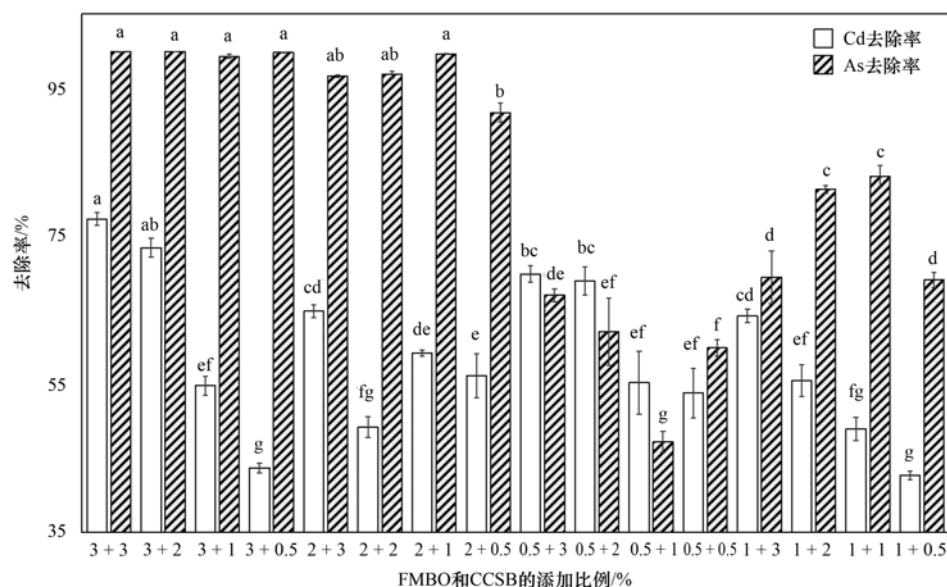
以上, FMBO 中 Fe 和 Mn 主要以 FeOOH 和 MnOOH 形式存在,其氧化物表面羟基($-\text{OH}$)与 AsO_2^- 、 AsO_3^{3-} 易形成稳定络合物^[38],故 FMBO 能有效吸附溶液中的 As(III)。当负载 DS 的 CCSB 添加量以 0.5%、1%、2% 和 3% 递增时,FM-DB 对 Cd(II) 的去除率随之升高,分别为 42.68%~56.16%、48.95%~59.18%、55.45%~73.43% 和 64.22%~77.29%。CCSB 能有效吸附溶液中的 Cd(II) 主

要有以下原因:CCSB 具有碱性、丰富的表面官能团结构, $-\text{C}-\text{OH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{COO}-$ 等,易与 Cd(II) 发生络合反应^[39];耐镉微生物 DS 通过自身细胞膜结构为复合材料提供了更多活性吸附位点^[40],同时自身代谢作用能够有效转化重金属 Cd(II) 的形态^[41~43]。

FM-DB 吸附前后的 FT-IR 光谱图如图 5 所示,与 FM-DB 吸附前相比,FM-DB 吸附后 669 cm^{-1} 处

是As(Ⅲ)—O 弯曲拉伸的峰带,表明As(Ⅲ)和—OH之间通过离子交换和成键相互作用形成新的化学络合物(Fe—O—As)^[44];在1 390~1 400 cm⁻¹处出现蛋白质被细菌整合的特征峰带(protein amide I)^[45];FM-DB对Cd(Ⅱ)吸附主要通过和CCSB表

面的一OH反应生成新的络合物,吸附过程被—OH在3 370~3 410 cm⁻¹处的伸缩振动所证实^[46].上述结果表明CCSB/FMBO的添加量为3%+3%时,FM-DB对Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)吸附能力最佳,后续实验选择这一添加剂比例进行实验.



实验条件:pH为7, 30℃, 180 r·min⁻¹,初始Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)浓度为30 mg·L⁻¹;误差线表示±标准误;不同字母表示处理间的显著性差异($P < 0.05$)

图4 铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料(FM-DB)制备条件对二元体系Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)去除率的影响

Fig. 4 Effect of Fe-Mn oxide-microbe combined biochar(FM-DB) with preparation conditions on the removal rate of Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ)

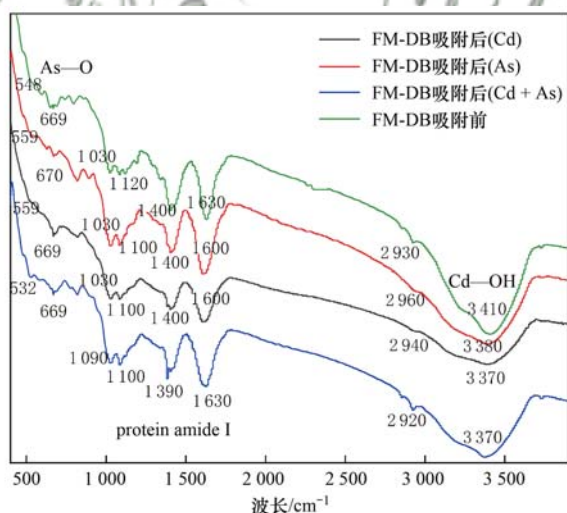


图5 铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料(FM-DB)吸附前后的FT-IR图谱

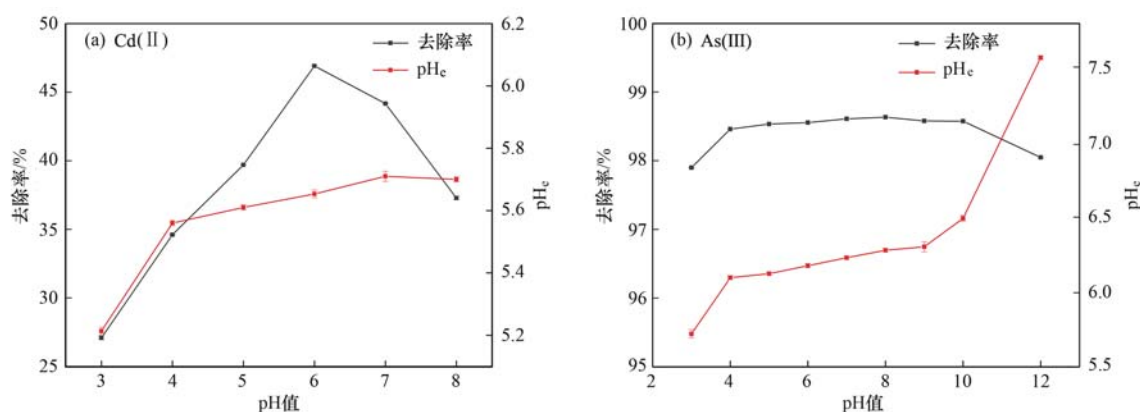
Fig. 5 FT-IR spectrum of Fe-Mn oxide-microbe combined biochar(FM-DB) before and after adsorption

2.3 单因素吸附实验

2.3.1 初始pH对FM-DB吸附的影响

初始pH对FM-DB对Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)去除率的影响如图6所示.结果表明,随着溶液初始pH值的增加,FM-DB对Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)的去除率均呈现先增加后降低的趋势.初始pH对Cd(Ⅱ)去除率影响较大.在

pH值为3时,FM-DB对Cd(Ⅱ)去除率较差,其主要原因是酸性条件下溶液中H⁺较多,这些H⁺会优先与复合材料表面吸附位点结合产生质子化现象,从而导致与Cd(Ⅱ)之间产生静电斥力,降低去除率^[47];此外,极端酸碱条件下一定程度上限制了DS的活性,甚至导致细胞的破裂和死亡^[48].当pH为3~5时,随着pH值的提高,FM-DB对Cd(Ⅱ)去除率逐渐提高,为27.08%~39.70%.当pH为6时,此时FM-DB对Cd(Ⅱ)去除率达到最佳,为46.90%,这是由于随着pH值的增大,复合材料表面的官能团产生去质子化现象,使其表面结构带负电子增多,静电吸附增强,从而有效吸附溶液中的阳离子^[49].当pH高于7时,溶液中大部分Cd(Ⅱ)和(OH⁻)产生不溶性沉淀Cd(OH)₂^[50].初始pH对As(Ⅲ)的去除率几乎没有影响,当pH低于4时,FM-DB对As(Ⅲ)的去除率高达97.90%,并随着pH值的逐渐增加(4~12),FM-DB对As的去除率始终高于98%.Xu等^[30]的研究发现FBMO能在较大的pH范围内保持稳定的As(Ⅲ)吸附,其主要原因为FM-DB的强缓冲能力(平衡pH为6~6.5),导致复合材料对As(Ⅲ)的吸附仅有些微弱变化.综合考虑,在pH为6时,复合材料对Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)的去除率较好,后续实验将选择pH6为吸附最佳pH.



实验条件: 30℃, 180 r·min⁻¹; 误差线表示 ± 标准误; pH_e 为达平衡吸附时的 pH

图 6 溶液初始 pH 对铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料 (FM-DB) 对 Cd(II) 和 As(III) 去除率的影响

Fig. 6 Effect of initial pH of solution on the removal rate of Fe-Mn oxide-microbe combined biochar (FM-DB) for Cd(II) and As(III)

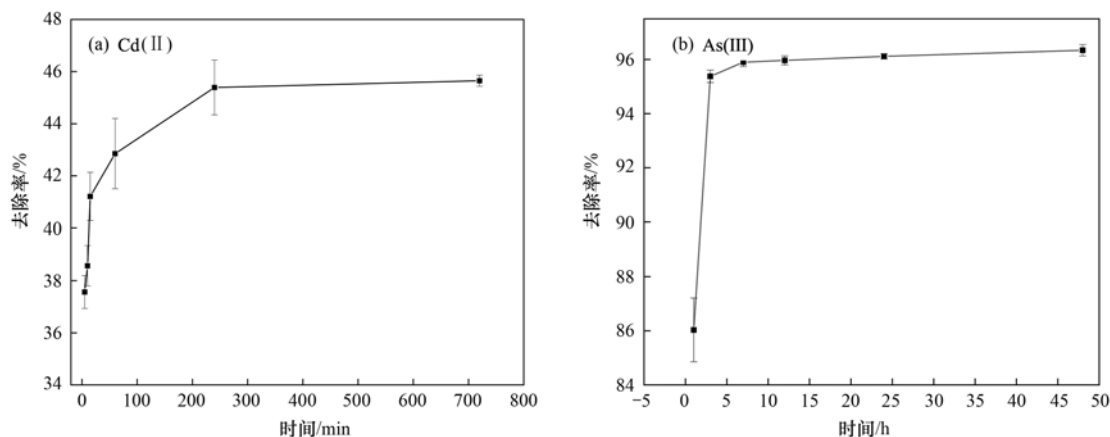
2.3.2 吸附时间对 FM-DB 吸附的影响

吸附时间对 FM-DB 对 Cd(II) 和 As(III) 去除率的影响如图 7 所示. 结果表明, FM-DB 对两种元素的去除率均随时间的增加而提高, 最终达到平衡, Cd(II) 更快达到了吸附平衡. FM-DB 对 Cd(II) 的去除率在起初的 30 min 内快速升高, 随着时间的增加, 去除率不断提高, 在 3~4 h 时达到吸附平衡, 表明 720 min 内复合材料对 Cd(II) 基本吸附完全, 最大去除率为 45.65%; 而复合材料对 As(III) 去除率在前 5 h 内快速上升, 随着时间的增加, 去除率逐渐提高并达到平衡 (8~10 h), 其最大去除率为 96.34%. 与图 4 中 FM-DB 共吸附体系去除率比较不难发现, 二元体系下, 复合材料对 Cd(II) 和 As(III) 的去除率明显高于一元体系, 分别从 45.65% 增加到 77.29% 和 96.34% 增加到 99.94%, 说明 Cd(II) 和 As(III) 离子间存在协同效应. Ren 等^[51] 的研究有相似的结果: 静电吸附、表面络合和 A 型 (金属在表面附近) 或 B 型 (配体在表面附近) 三元表面络合物的形成是

阴离子的存在可以增强金属阳离子吸附的主要机制.

2.3.3 初始浓度对 FM-DB 吸附的影响

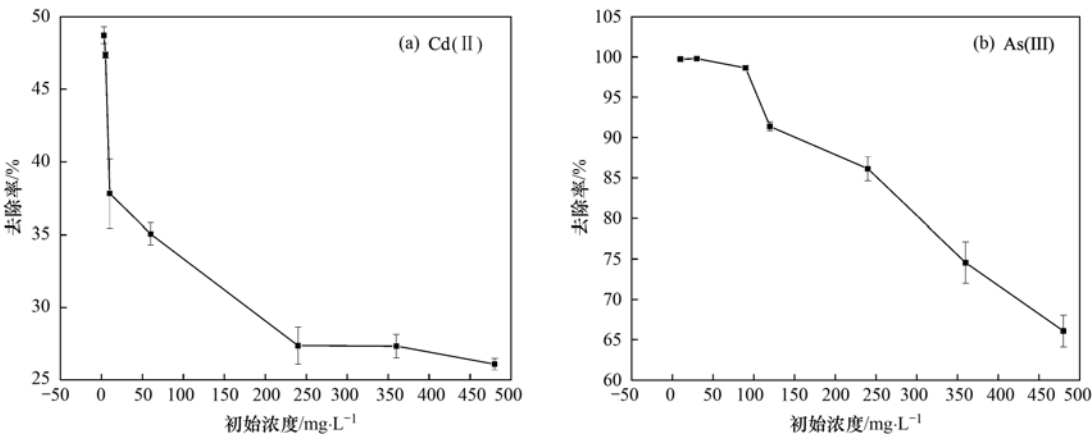
初始重金属浓度对 FM-DB 对 Cd(II) 和 As(III) 去除率的影响如图 8 所示. 结果表明, FM-DB 对两种元素的去除率随着初始浓度的增加, 呈现逐渐下降的趋势. 当 Cd(II) 和 As(III) 初始浓度分别为 3~10 mg·L⁻¹ 和 10~100 mg·L⁻¹ 时, FM-DB 的去除率为最高, 分别达到 47.36%~48.7% 和 98.63%~99.73%, 随着浓度增加, 复合材料表面活性位点被充分利用, 使得去除率提高. 随着 Cd(II) 和 As(III) 初始浓度不断增加, 复合材料对两种元素的去除率呈现下降趋势, 这是由于过大的初始浓度, 其吸附能力趋于饱和, 没有更多的位点以供重金属负载, 致使去除率稳定并不再上升; 同时, 随着重金属浓度不断增加, 对微生物生长代谢毒害作用^[52] 也更加明显, 致使去除率不断降低. 当 Cd(II) 和 As(III) 初始浓度达 480 mg·L⁻¹ 时, 去除率最低, 为 26.10% 和 66.07%.



实验条件: pH 为 6, 30℃, 180 r·min⁻¹; 误差线表示 ± 标准误

图 7 吸附时间对铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料 (FM-DB) 对 Cd(II) 和 As(III) 去除率的影响

Fig. 7 Effect of adsorption time on the removal rate of Fe-Mn oxide-microbe combined biochar (FM-DB) for Cd(II) and As(III)



实验条件:pH 为 6, 30℃, 180 r·min⁻¹; 误差线表示 ± 标准误

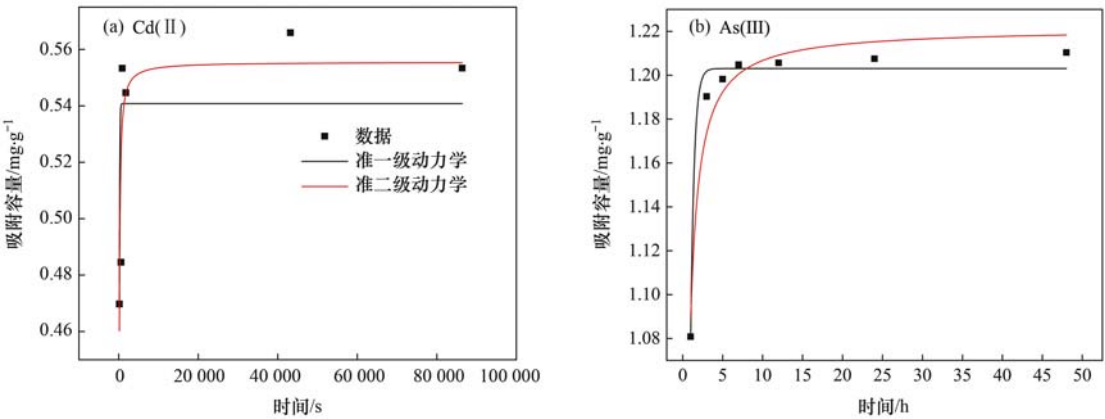
图 8 初始浓度对铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料 (FM-DB) 对Cd(II)和As(III)去除率的影响

Fig. 8 Effect of initial concentrations on the removal rate of Fe-Mn oxide-microbe combined biochar(FM-DB) for Cd(II) and As(III)

2.4 吸附动力学

如图 9 和表 3 所示,在Cd(II)和As(III)初始浓度均为 10 mg·L⁻¹、pH 为 6 条件下,复合材料对 Cd(II)和As(III)的吸附分别在 3.5 h 和 8 h 达到吸附平衡.两种重金属的吸附分为两个阶段进行,对 Cd(II)的吸附在最初 1 h 内快速吸附,直至 3.5 h 的吸附平衡.对As(III)的吸附在最初的 5 h 内快速吸附,直至 8 h 时达到平衡吸附.准一级及准二级吸

附动力学方程都可以较好地描述材料的吸附过程,其中准一阶动力学曲线可更好拟合 As(III)的吸附过程($R^2=0.98$).而用准二阶动力学方程能更好拟合材料对Cd(II)的吸附过程($R^2=0.75$).这表明材料对两种元素在Cd(II)和As(III)溶液中的吸附速率受吸附剂表面吸附位点决定,而吸附过程受化学吸附机制控制,涉及材料表面电子的交换和共用的结果.



实验条件:pH 为 6, 30℃, 180 r·min⁻¹, 初始Cd(II)、As(III)浓度为 10 mg·L⁻¹; 误差线表示 ± 标准误

图 9 铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料 (FM-DB) 对Cd(II)和As(III)的吸附动力学

Fig. 9 Adsorption kinetics of Fe-Mn oxide-microbe combined biochar(FM-DB) for Cd(II) and As(III)

表 3 铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料 (FM-DB) 对Cd(II)和As(III)的吸附动力学拟合参数

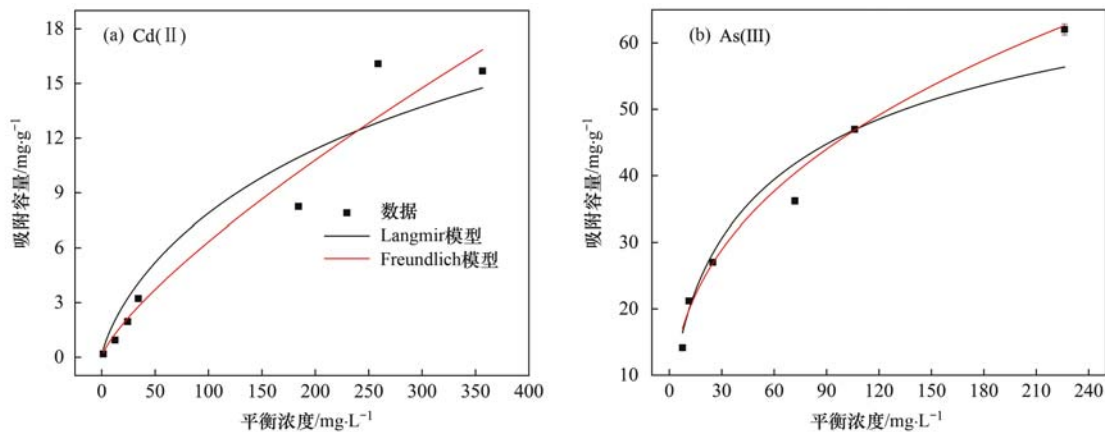
Table 3 Fe-Mn oxide-microbe combined biochar(FM-DB) adsorption kinetics fitting parameters for Cd(II) and As(III)

重金属	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_1	R^2	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_2	R^2
Cd(II)	0.540 81	0.011 14	0.510 64	0.555 53	0.048 31	0.747 85
As(III)	1.203 06	2.283 65	0.981 74	1.221 44	6.701 11	0.959 63

2.5 吸附热力学(等温吸附)

如图 10 和表 4 所示,Langmuir 和 Freundlich 模型都可以较好地拟合 FM-DB 对Cd(II)和As(III)的吸附热力学过程.材料对两种重金属都表现出较强的吸附能力,其中对Cd(II)最大吸附容量为 59.27

mg·g⁻¹,对As(III)最大吸附容量为 84.73 mg·g⁻¹; n 值均大于 1(即 0 < 1/n < 1),说明材料有利于吸附.Langmuir 模型假定吸附剂表面均匀,吸附质之间没有相互作用,吸附是单层吸附,即吸附只发生在吸附剂的外表面;Freundlich 模型既可以应用于单层



实验条件:pH 为 6, 30℃, 180 r·min⁻¹; 误差线表示 ± 标准误

图 10 铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料 (FM-DB) 对Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)的吸附热力学

Fig. 10 Adsorption thermodynamics of Fe-Mn oxide-microbe combined biochar(FM-DB) for Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ)

表 4 铁锰氧化物-微生物负载生物质炭材料 (FM-DB) 对Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)的吸附热力学拟合参数

Table 4 Adsorption thermodynamics fitting parameters of Fe-Mn oxide-microbe combined biochar(FM-DB) for Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ)

重金属	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
Cd(Ⅱ)	59.266 17	0.001 84	0.952 29	0.182 89	0.769 67	0.951 04
As(Ⅲ)	84.729 31	0.068 08	0.924 52	7.846 22	0.383 09	0.914 5

吸附,也可以应用于不均匀表面的吸附情况.这表明,FM-DB 对Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)吸附,既存在单层吸附,也存在不均匀表面的多层吸附,吸附过程是一个多步骤过程,可能包括外表面扩散和粒子内扩散^[53].

表 5 展示了不同研究中吸附材料对Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)两种元素的吸附容量,对比后不难发现,本研究制备所得材料对Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)均具有较高的吸附容量,表明 FM-DB 是一种有效的针对镉砷复合污染的吸附材料.

表 5 不同研究中吸附材料对Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)吸附容量的比较

Table 5 Comparison of the adsorption capacity of Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ) by adsorbent materials in different studies

吸附材料	重金属	吸附容量 /mg·g ⁻¹	文献	吸附材料	重金属	吸附容量 /mg·g ⁻¹	文献
FM-DB	As(Ⅲ)	84.73	本研究	FM-DB	Cd(Ⅱ)	59.27	本研究
铁锰氧化物	As(Ⅲ)	78.74	[30]	腐殖酸和针铁矿- <i>Pseudomonasputida</i>	Cd(Ⅱ)	6.04	[54]
钙基-磁性生物质炭	As(Ⅲ)	6.34	[55]	钙基-磁性生物质炭	Cd(Ⅱ)	10.07	[55]
稻草生物炭- <i>Bacillus</i> sp.	As(Ⅲ)	4.58	[32]	稻草生物炭- <i>Bacillus</i> sp.	Cd(Ⅱ)	25.04	[32]
稻草生物炭-氢氧化铁/二氧化锰	As(Ⅲ)	75.82	[40]	刺槐和榴莲壳生物质炭-红细胞	Cd(Ⅱ)	62.59	[56]
铁基-芒草生物质炭	As(Ⅲ)	56.06	[57]	高锰酸盐改性生物炭	Cd(Ⅱ)	50	[58]
α-FeOOH-麦草生物炭	As(Ⅲ)	67.2	[59]	α-FeOOH 麦草生物炭	Cd(Ⅱ)	39.3	[59]

3 结论

(1)铁锰氧化物-微生物负载生物质炭复合材料 (FM-DB) 中,铁锰氧化物 (FMBO) 和山核桃蒲生物质炭 (CCSB) 的最佳比例为 3% + 3% .

(2)铁锰氧化物-微生物负载生物质炭复合材料 (FM-DB) 其耐酸性、机械强度和传质性能良好,表征分析证实了 FM-DB 具有较大的表面积和丰富的官能团结构.在二元体系下,Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)离子间存在相互促进吸附的作用,FM-DB 对Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)均有较高的去除率.因此,FM-DB 可作为一种高效、低污染的吸附材料,用于修复受到重金属

Cd(Ⅱ)、As(Ⅲ)复合污染的水体.

(3)铁锰氧化物-微生物负载生物质炭复合材料 (FM-DB) 对Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)的去除率受到初始 pH、吸附时间和初始浓度的影响. FM-DB 对两种元素的去除率随着初始 pH 值的增加先增加后降低,且对Cd(Ⅱ)去除率影响较大;随着吸附平衡时间的增加,FM-DB 对两种元素的去除率不断提高,直至平衡;而初始浓度的增加,导致 FM-DB 对两种元素的去除率不断降低.

(4)准一阶动力学曲线可更好拟合As(Ⅲ)的吸附过程,准二阶动力学方程能更好拟合Cd(Ⅱ)的吸附过程;Langmuir 和 Freundlich 模型都可以较好地

拟合Cd(Ⅱ)和As(Ⅲ)的吸附热力学过程。FM-DB的吸附主要受到材料表面电子的交换及共用的结果,整个吸附过程则既存在单层吸附,也存在不均匀表面的多层吸附,这是一个多步骤过程,可能包括外表面扩散、粒子内扩散。

致谢:感谢王罗其、袁婧、吴秋产和凌晓丹在实验方面提供的帮助。

参考文献:

- [1] 陈怀满, 郑春荣, 涂从, 等. 中国土壤重金属污染现状与防治对策[J]. 陈怀满, 译. AMBIO-人类环境杂志, 1999, **28**(2): 130-134.
Chen H M, Zheng C R, Tu C, *et al.* Heavy metal pollution in soils in China: status and countermeasures[J]. Chen H M, trans. AMBIO-A Journal of the Hunman Environment, 1999, **28**(2): 130-134.
- [2] Zhang M, Wang X P, Liu C, *et al.* Identification of the heavy metal pollution sources in the rhizosphere soil of farmland irrigated by the Yellow River using PMF analysis combined with multiple analysis methods-using Zhongwei city, Ningxia, as an example[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, **27**(14): 16203-16214.
- [3] Xu J M, Zhang J, Lv Y, *et al.* Effect of soil mercury pollution on ginger (*Zingiber officinale* Roscoe): growth, product quality, health risks and silicon mitigation[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, **195**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110472.
- [4] Hollabaugh C L. Modification of Goldschmidt's geochemical classification of the elements to include arsenic, mercury, and lead as biophile elements[J]. Developments in Environmental Science, 2007, **5**: 9-31.
- [5] 中华人民共和国环境保护部, 中华人民共和国国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 环境教育, 2014, (6): 8-10.
- [6] 王珊, 郑莉, 张晓, 等. 某河流域典型地区农田土壤中重金属铅、镉、铬的生态和健康风险评估[J]. 中国卫生工程学, 2020, **19**(3): 321-325.
Wang S, Zheng L, Zhang X, *et al.* Ecological and health risk assessment of heavy metal (Pb, Cd and Cr) in farmland soil in a typical region of a river basin[J]. Chinese Journal of Public Health Engineering, 2020, **19**(3): 321-325.
- [7] Panseriya H Z, Gosai H B, Sankhwal A O, *et al.* Distribution, speciation and risk assessment of heavy metals: geochemical exploration of Gulf of Kachchh, Gujarat, India[J]. Environmental Earth Sciences, 2020, **79**(10), doi: 10.1007/s12665-020-08972-x.
- [8] Zacccone C, Di Caterina R, Rotunno T, *et al.* Soil-farming system-food-health: effect of conventional and organic fertilizers on heavy metal (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) content in semolina samples[J]. Soil and Tillage Research, 2010, **107**(2): 97-105.
- [9] Khan S, Rehman S, Khan A Z, *et al.* Soil and vegetables enrichment with heavy metals from geological sources in Gilgit, northern Pakistan[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2010, **73**(7): 1820-1827.
- [10] 陈楸健, 牛晓丛, 梁媛. 芦苇生物炭对镉砷复合污染土壤的修复及对上海青生长的影响[J]. 苏州科技大学学报(自然科学版), 2020, **37**(4): 59-63, 84.
- [11] Wang X Q, Yu H Y, Li F B, *et al.* Enhanced immobilization of arsenic and cadmium in a paddy soil by combined applications of woody peat and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: Possible mechanisms and environmental implications[J]. Science of the Total Environment, 2019, **649**: 535-543.
- [12] 李英, 商建英, 黄益宗, 等. 镉砷复合污染土壤钝化材料研究进展[J]. 土壤学报, 2021, **58**(4): 837-850.
Li Y, Shang J Y, Huang Y Z, *et al.* Research progress on passivation materials for cadmium-arsenic co-contamination in soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2021, **58**(4): 837-850.
- [13] 彭钰梅, 黄运湘. 生物质炭表面特性及其对土壤重金属污染的修复效应[J]. 湖南农业科学, 2019, (1): 105-109.
Peng Y M, Huang Y X. Surface characteristics of biomass charcoal and its remediation effect on heavy metal contamination in soil[J]. Hunan Agricultural Sciences, 2019, (1): 105-109.
- [14] Jiang X Y, Ouyang Z Z, Zhang Z F, *et al.* Mechanism of glyphosate removal by biochar supported nano-zero-valent iron in aqueous solutions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, **547**: 64-72.
- [15] 柯国洲, 彭书平, 徐涛, 等. 土壤重金属镉修复技术研究进展[J]. 广州化工, 2017, **45**(14): 28-31.
Ke G Z, Peng S P, Xu T, *et al.* Research progress on remediation technology on soil heavy metal of cadmium in soil[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, **45**(14): 28-31.
- [16] Ayangbenro A S, Babalola O O. A new strategy for heavy metal polluted environments: a review of microbial biosorbents[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2017, **14**(1), doi: 10.3390/ijerph14010094.
- [17] Chen H H, Yuan X Z, Xiong T, *et al.* Biochar facilitated hydroxyapatite/calcium silicate hydrate for remediation of heavy metals contaminated soils[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2020, **231**(14), doi: 10.1007/S11270-020-4425-1.
- [18] Zhao H R, Xia B C, Fan C, *et al.* Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan Mine, Southern China[J]. Science of the Total Environment, 2012, **417-418**: 45-54.
- [19] Gul S, Whalen J K, Thomas B W, *et al.* Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: mechanisms and future directions[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2015, **206**: 46-59.
- [20] 李政, 张珩琳, 范书伶, 等. 金属元素与环境微生物的互作关系研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2020, **26**(4): 836-843.
Li Z, Zhang H L, Fan S L, *et al.* Interactions between metals and environmental microbes[J]. Chinese Journal of Applied & Environmental Biology, 2020, **26**(4): 836-843.
- [21] Tu C, Wei J, Guan F, *et al.* Biochar and bacteria inoculated biochar enhanced Cd and Cu immobilization and enzymatic activity in a polluted soil[J]. Environment International, 2020, **137**, doi: 10.1016/j.envint.2020.105576.
- [22] Iqbal M, Edyvean R G J. Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*[J]. Minerals Engineering, 2004, **17**(2): 217-223.
- [23] Wang S S, Gao B, Zimmerman A R, *et al.* Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite[J]. Bioresource Technology, 2015, **175**: 391-395.
- [24] Lin L N, Qiu W W, Wang D, *et al.* Arsenic removal in aqueous solution by a novel Fe-Mn modified biochar composite: characterization and mechanism[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, **144**: 514-521.
- [25] Wu Y, Li W, Sparks D L. The effects of iron(Ⅱ) on the

- kinetics of arsenic oxidation and sorption on manganese oxides [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **457**: 319-328.
- [26] Lou Z M, Cao Z, Xu J, *et al.* Enhanced removal of As(III)/(V) from water by simultaneously supported and stabilized Fe-Mn binary oxide nanohybrids[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **322**: 710-721.
- [27] 袁峰, 唐先进, 吴骥子, 等. 两种铁基材料对污染农田土壤砷、铅、镉的钝化修复[J]. *环境科学*, 2021, **42**(7): 3535-3548.
- Yuan F, Tang X J, Wu J Z, *et al.* Simultaneous immobilization of arsenic, lead, and cadmium in paddy soils using two iron-based materials [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(7): 3535-3548.
- [28] 朱晓东, 杨敏, 吴松, 等. 铁还原条件下铁负载生物质炭固定三价砷的能力及其稳定性[J]. *农业环境科学学报*, 2020, **39**(12): 2735-2742.
- Zhu X D, Yang M, Wu S, *et al.* Arsenite immobilization capacity and stability of iron-loaded biochar under an iron-reducing environment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, **39**(12): 2735-2742.
- [29] Zhang Y, Zhang L, Gao R H, *et al.* CaCO₃-coated PVA/BC-based composite for the simultaneous adsorption of Cu(II), Cd(II), Pb(II) in aqueous solution [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, **267**, doi: 10.1016/j.carbpol.2021.118227.
- [30] Xu F N, Chen H X, Dai Y X, *et al.* Arsenic adsorption and removal by a new starch stabilized ferromanganese binary oxide in water[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **245**: 160-167.
- [31] Lebeau T, Bagot D, Jézéquel K, *et al.* Cadmium biosorption by free and immobilised microorganisms cultivated in a liquid soil extract medium: effects of Cd, pH and techniques of culture[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, **291**(1-3): 73-83.
- [32] Wang L, Li Z T, Wang Y, *et al.* Performance and mechanisms for remediation of Cd(II) and As(III) co-contamination by magnetic biochar-microbe biochemical composite: competition and synergy effects[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **750**, doi: 10.1016/J.scitotenv.2020.141672.
- [33] Zang S Y, Yin L L, Ma Y, *et al.* Removal of acephate and Hg²⁺ in compounding wastewater with immobilized microorganism [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, **838-841**: 2400-2403.
- [34] 戚鑫, 陈晓明, 肖诗琦, 等. 生物炭固定化微生物对 U、Cd 污染土壤的原位钝化修复[J]. *农业环境科学学报*, 2018, **37**(8): 1683-1689.
- Qi X, Chen X M, Xiao S Q, *et al.* In situ remediation of U and Cd-contaminated soils by immobilized microorganisms and biochar [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(8): 1683-1689.
- [35] Chang Q, Ali A, Su J F, *et al.* Efficient removal of nitrate, manganese, and tetracycline by a polyvinyl alcohol/sodium alginate with sponge cube immobilized bioreactor [J]. *Bioresource Technology*, 2021, **331**, doi: 10.1016/J.biortech.2021.125065.
- [36] Zhu L, Tong L H, Zhao N, *et al.* Coupling interaction between porous biochar and nano zero valent iron/nano α -hydroxyl iron oxide improves the remediation efficiency of cadmium in aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2019, **219**: 493-503.
- [37] Yamaguchi N, Nakamura T, Dong D, *et al.* Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution[J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(7): 925-932.
- [38] Ma L L, Chen N, Feng C P. Practical application potential of microbial-phosphorus minerals-alginate immobilized particles on chromium (VI)-bioreduction [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **742**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140685.
- [39] Zou Y D, Wang X X, Chen Z S, *et al.* Superior coagulation of graphene oxides on nanoscale layered double hydroxides and layered double oxides[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **219**: 107-117.
- [40] Xiong Y, Tong Q, Shan W J, *et al.* Arsenic transformation and adsorption by iron hydroxide/manganese dioxide doped straw activated carbon[J]. *Applied Surface Science*, 2017, **416**: 618-627.
- [41] Dang H Y, Lovell C R. Microbial surface colonization and biofilm development in marine environments [J]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2016, **80**(1): 91-138.
- [42] Kato S, Hashimoto K, Watanabe K. Methanogenesis facilitated by electric syntrophy via (semi) conductive iron-oxide minerals [J]. *Environmental Microbiology*, 2012, **14**(7): 1646-1654.
- [43] Valentine N B, Bolton Jr H, Kingsley M T, *et al.* Biosorption of cadmium, cobalt, nickel, and strontium by a *Bacillus simplex* strain isolated from the vadose zone [J]. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 1996, **16**(3): 189-196.
- [44] Sahu U K, Sahu S, Mahapatra S S, *et al.* Cigarette soot activated carbon modified with Fe₃O₄ nanoparticles as an effective adsorbent for As(III) and As(V): material preparation, characterization and adsorption mechanism study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, **243**: 395-405.
- [45] Li J, Liu Y R, Zhang L M, *et al.* Sorption mechanism and distribution of cadmium by different microbial species [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **237**: 552-559.
- [46] 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.* Heavy metal ion adsorption properties and stability of amine-sulfur modified biochar in aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 874-882.
- [47] Argun M E, Dursun S, Karatas M. Removal of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Ni(II) from water using modified pine bark[J]. *Desalination*, 2009, **249**(2): 519-527.
- [48] Alakn H, Gul G R, Guven K, *et al.* Biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺, and Ni²⁺ ions by a thermophilic haloalkalitolerant bacterial strain (KG9) immobilized on amberlite XAD-4 [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2015, **24**: 1903-1910.
- [49] Lin C C, Lai Y T. Adsorption and recovery of lead(II) from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa* PU21 beads[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **137**(1): 99-105.
- [50] Reddy D H K, Lee S M. Magnetic biochar composite: facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, **454**: 96-103.
- [51] Ren X M, Yang X T, Tan X L, *et al.* Mutual effects of copper and phosphate on their interaction with γ -Al₂O₃: combined batch macroscopic experiments with DFT calculations [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **237-238**: 199-208.
- [52] Zhou W Z, Liu D S, Zhang H O, *et al.* Bioremoval and recovery of Cd(II) by *Pseudoalteromonas* sp. SCSE709-6: comparative study on growing and grown cells[J]. *Bioresource Technology*,

- 2014, **165**: 145-151.
- [53] Wang T, Sun H W, Ren X H, *et al.* Adsorption of heavy metals from aqueous solution by UV-mutant *Bacillus subtilis* loaded on biochars derived from different stock materials[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **148**: 285-292.
- [54] 康凯丽. 蒙脱石、针铁矿-细菌-腐殖酸复合体对Cd(Ⅱ)的吸附机理初探[D]. 武汉: 华中农业大学, 2013.
Tang K L. The mechanisms of cadmium adsorption on montmorillonite-and goethite-bacteria-humic acid composites [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2013.
- [55] 吴骥子. 新型钙基磁性生物质炭的制备及其对砷和镉复合污染土壤修复机理的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
Wu J Z. The remediation of As and Cd co-contamination by a novel calcium-based magnetic biochar and involving mechanism [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [56] Yang T T, Xu Y M, Huang Q Q, *et al.* Adsorption characteristics and the removal mechanism of two novel Fe-Zn composite modified biochar for Cd(Ⅱ) in water[J]. *Bioresource Technology*, 2021, **333**, doi: 10. 1016/J. biortech. 2021. 125078.
- [57] Kim J, Song J, Lee S M, *et al.* Application of iron-modified biochar for arsenite removal and toxicity reduction[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, **80**: 17-22.
- [58] Fan Z X, Zhang Q, Li M, *et al.* Investigating the sorption behavior of cadmium from aqueous solution by potassium permanganate-modified biochar: quantify mechanism and evaluate the modification method [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(9): 8330-8339.
- [59] Zhu S H, Qu T, Irshad M K, *et al.* Simultaneous removal of Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ) from co-contaminated aqueous solution by α -FeOOH modified biochar [J]. *Biochar*, 2020, **2**(1): 81-92.



CONTENTS

Analysis of Change and Driving Factors of PM _{2.5} Mass Concentration in Tianjin from 2000 to 2020	CAI Zi-ying, HAO Jian, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (1129)
Characteristics and Sources of PM _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, GAO Jing-yun, <i>et al.</i> (1140)
Source Analysis of Ambient PM _{2.5} in Wuhan City Based on Random Forest Model	ZHANG Zhi-hao, CHEN Nan, ZHU Bo, <i>et al.</i> (1151)
Chemical Characteristics and Sources of Atmospheric Aerosols in the Surrounding District of a Heavily Polluted City in the Southern Part of North China	REN Xiu-long, HU Wei, WU Chun-miao, <i>et al.</i> (1159)
Characteristics of Water-soluble Ions in an Autumn Haze Process in the Southern Sichuan Urban Agglomeration After the Implementation of China's Air Pollution Prevention and Control Action Plan	WU An-nan, HUANG Xiao-juan, HE Ren-jiang, <i>et al.</i> (1170)
Concentration, Source, and Health Risk Assessment of PM ₁ Heavy Metals in Typical Pollution Processes in Zhengzhou	ZHAI Shi-ting, WANG Shen-bo, ZHANG Dong, <i>et al.</i> (1180)
Geographical Detection of Spatial Heterogeneity and Drivers of PM _{2.5} in the Yangtze River Economic Belt	WANG Li-li, LIU Xiao-jie, LI Ding, <i>et al.</i> (1190)
Spatial Heterogeneity of PM _{2.5} Concentration in Response to Land Use/Cover Conversion in the Yangtze River Delta Region	ZHOU Li-xia, WU Tao, JIANG Guo-jun, <i>et al.</i> (1201)
Analysis of Pollution Characteristics, Meteorological Impact, and Forecast Retrospective During the Spring Festival and the Lantern Festival in "2 + 26" Cities	ZHU Yuan-yuan, WANG Xiao-fei, WANG Wei, <i>et al.</i> (1212)
Pollution Characteristics and Influencing Factors of PM _{2.5} in Shanxi Province Based on Wavelet Transform	ZHANG Ke-ke, HU Dong-mei, YAN Yu-long, <i>et al.</i> (1226)
Estimation of Surface Ozone Concentration and Health Impact Assessment in China	ZHAO Nan, LU Yi-min (1235)
Analysis of Ozone Pollution Spatio-temporal Evolution Characteristics and Identification of Its Long-term Variation Driving Factor over Hunan Province	LIU Yan-yan, YANG Lei-feng, XIE Dan-ping, <i>et al.</i> (1246)
Temporal and Spatial Variation in O ₃ Concentration Near the Surface of Shandong Peninsula and Analysis of Potential Source Areas	LI Le, LIU Min-xia, XIAO Shi-ni, <i>et al.</i> (1256)
Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of VOCs During the COVID-19 Epidemic in Xiong'an	LIU Xin-jun, WANG Shu-juan, LIU Cheng, <i>et al.</i> (1268)
Characteristics and Source Analysis of VOCs Pollution During the Period of Ozone Exceeding the Standard in Zibo City	WANG Shuai, WANG Xiu-yan, YANG Wen, <i>et al.</i> (1277)
Comparison of VOCs Pollution Characteristics Between an Urban Site and a Background Site in Summer in Zibo	QIN Tao, XU Bo, WANG Xin-wu, <i>et al.</i> (1286)
Emission Characteristics and Inventory of Volatile Organic Compounds from Cooking in Sichuan Province	QIAN Jun, HAN Li, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (1296)
Emission Characteristics of Gas-and Particle-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Cooking	LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i> (1307)
Diversity and Community Structure of Airborne Fungi in Different Working Areas of Composting Plants	YU Ao-yuan, XING Li-jun, SUN Xing-bin, <i>et al.</i> (1315)
Main Problems and Refined Solutions of Urban Fugitive Dust Pollution in China	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (1323)
Water Quality Assessment and Spatial-temporal Variation Analysis in Yellow River Basin	LIU Yan-long, ZHENG Yi-an (1332)
Spatial Distribution and Influential Factors of Nutrients in Rivers of a Typical Mountainous City: A Case Study of the Qingshuixi River in Chongqing	WANG Chao, YE Qiu, JIA Bo-yang, <i>et al.</i> (1346)
River-Lake States in the Tributary of the Three Gorges Reservoir Area and Their Effects on the Phosphorus Content of Different Forms in the Sediment	HUANG Wei, ZHANG Xing, LUO Xiao-jiao, <i>et al.</i> (1356)
Molecular Signatures of Dissolved Organic Matter in the Paihe River and Its Tributaries	ZHAN Ya, YIN Hao, FENG Jing-wei, <i>et al.</i> (1365)
Multiphase Spatial Distribution Characteristics of Cd Morphology in Typical Intertidal Zones in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area and Its Influencing Factors	CUI Xin-yue, MO Wu-qiu, LIAO Jian-bo (1375)
Occurrence Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in the Surface Water of Luoma Lake and Its Main Inflow Rivers	GONG Run-qiang, ZHAO Hua-jin, GAO Zhan-qi, <i>et al.</i> (1384)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Third Drain of Ningxia	LI Fu-juan, GAO Li, LI Ling-yun, <i>et al.</i> (1394)
Historical Changes and Responses to Human Activities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lake Sediments from Northern China During the Past 100 Years	GONG Xiong-hu, ZHAO Zhong-hua, DING Qi-qi, <i>et al.</i> (1404)
Characteristics of Bacterioplankton Community Between River and Lake/Reservoir in the Yangtze River Basin	HU Yu-xin, ZHANG Jing, HUANG Jie, <i>et al.</i> (1414)
Characteristics of Bacterial Community Structure in Wuliangs Lake During an Irrigation Interval in Hetao Plain	SHI Yu-jiao, LI Wen-bao, ZHANG Bo-yao, <i>et al.</i> (1424)
Effects of Landscape Structures on Bacterioplankton Communities at Multi-spatial Scales in the Yuanhe River	SHU Wang, WANG Peng, DING Ming-jun, <i>et al.</i> (1434)
Microbial Community Structure on Microplastic Surface in the <i>Grus leucogeranus</i> Reserve of Poyang Lake	LIU Shu-li, JIAN Min-fei, ZOU Long, <i>et al.</i> (1447)
Influence of Microplastics on the Development of <i>Proteus</i> Biofilm	TAO Hui, QI Yi-ting, YU Duo, <i>et al.</i> (1455)
Deposition Law of Low-Density Microplastics Aggregation in Wuliangs Lake	LIU Yu, SHI Xiao-hong, ZHANG Sheng, <i>et al.</i> (1463)
Adsorption of Fulvic Acid on Virgin and Aging Microplastics	SONG Ya-li, YU Ya, ZHENG Lei, <i>et al.</i> (1472)
Diffusive Fluxes and Controls of N ₂ O from Coastal Rivers in Tianjin City	TANG Meng-yao, HU Xiao-kang, WANG Hong-wei, <i>et al.</i> (1481)
Effects of Hematite and Biochar Addition on Wastewater Treatment Efficiency, Greenhouse Gas Emission, and Microbial Community in Subsurface Flow Constructed Wetland	CHEN Xin-tong, HAO Qing-ju, XIONG Yan-fang, <i>et al.</i> (1492)
Identification and Optimization Method of Rainfall-Runoff Pollution Risk Level	QI Xiao-tian, ZHANG Zhi-ming, ZHAO Xin, <i>et al.</i> (1500)
Factor Analysis of Disinfection Byproduct Formation in Drinking Water Distribution Systems Through the Bayesian Network	JIANG Shan-shan, WANG Zhen-yu, GAO Quan, <i>et al.</i> (1512)
Selective Adsorption of Au(Ⅲ) by Activated Carbon Supported Polythioamides and Adsorption Mechanism	ZHAO Wen-jin, ZHANG Shun, AN Xiao-qi, <i>et al.</i> (1521)
Impacts of F/M Ratio on Microbial Networks in Activated Sludge	ZHANG Bing, SUN Chen-xiang, WEN Xiang-hua (1529)
Geochemical Characteristics and Source Apportionment of Soil Elements in an Urban-rural Integration Area: A Case Study in the Qinglong Area of Tianfu New District	LIU Shu-huai, WANG De-wei, SHI Ze-ming, <i>et al.</i> (1535)
Ecological and Health Risk Assessments Based on the Total Amount and Speciation of Heavy Metals in Soils Around Mining Areas	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi (1546)
Characteristics of Antimony Migration and Transformation and Pollution Evaluation in a Soil-Crop System Around a Tin Mine in Hunan Province	ZHANG Long, SONG Bo, HUANG Feng-yan, <i>et al.</i> (1558)
Effect of Controlling Heavy Metals in Soil of Rare Earth Mining Area by Biochar Supported Graphene Oxide	YANG Shi, LIU Zu-wen, LONG Bei, <i>et al.</i> (1567)
Enhanced Remediation of Cd Contaminated Soil by Cotton with DOM	MIN Tao, LUO Tong, CHEN Li-li, <i>et al.</i> (1577)
Novel Insight into the Adsorption Mechanism of Fe-Mn Oxide-Microbe Combined Biochar for Cd(Ⅱ) and As(Ⅲ)	LIAN Bin, WU Ji-zi, ZHAO Ke-li, <i>et al.</i> (1584)
Variations in Cadmium Accumulation and Transport and Ionic Traits Among Different Winter Wheat Varieties	LIU Chang, XU Ying-ming, HUANG Qing-qing, <i>et al.</i> (1596)
Cadmium Accumulation Characteristics of Different Heat Varieties Under Cadmium Stress	REN Chao, REN Yu-zhong, WANG Hao, <i>et al.</i> (1606)
Effect of Different Land Use Types on the Diversity of Soil Bacterial Community in the Coastal Zone of Jialing River	LIU Kun-he, XUE Yu-qin, ZHU Lan-ping, <i>et al.</i> (1620)
Effects of Earthworms/Biochar on Bacterial Diversity and Community in As-contaminated Red Soil	SU Qian-qian, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (1630)
Effects of DA-6 and EDDS on Growth and Cd Uptake by <i>Solanum nigrum</i> L. and on the Soil Bacterial Community Structure	LUO Yang, SUN Li, LIU Fang, <i>et al.</i> (1641)
Effects of Plastic Mulch Film on Soil Nutrients and Ecological Enzyme Stoichiometry in Farmland	HU Zhi-e, XIAO Mou-liang, WANG Shuang, <i>et al.</i> (1649)
Effects of Warming and Increased Precipitation on Soil Respiration of Abandoned Grassland in the Loess-Hilly Regions	WANG Xing, ZHONG Ze-kun, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i> (1657)
Effect of Film Mulching, Straw Retention, and Nitrogen Fertilization on the N ₂ O and N ₂ Emission in a Winter Wheat Field	PENG Yi, LI Hui-tong, ZHANG Shao-wei, <i>et al.</i> (1668)
Effects of Straw Returning on Soil Ammonia Volatilization Under Different Production Conditions Based on Meta-analysis	ZHAO Zheng-xin, WANG Xiao-yun, TIAN Ya-jie, <i>et al.</i> (1678)
Impacts of Fertilization on Soil Antibiotic Resistance Genes Across Croplands: A Meta-Analysis	RAN Ji-wei, XIAO Qiong, HUANG Min, <i>et al.</i> (1688)