

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

肆秩芳华担使命 踔厉扬帆向未来
——庆祝厦门大学环境学科创立40周年



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年11月

第43卷 第11期
Vol.43 No.11

目次

厦门大学环境学科创立40周年专栏

新污染物共排放对生态环境监测和管理的挑战 王佩, 黄欣怡, 曹致纬, 吴朝阳, 吕永龙(4801)

河口-近海环境新污染物的环境过程、效应与风险 王新红, 于晓璇, 王思权, 殷笑晗, 钱韦旭, 林晓萍, 吴越, 刘畅(4810)

海水痕量营养盐和金属的分子光谱分析方法研究进展 袁东星, 黄勇明, 王婷(4822)

环境水体中硫化物的分析方法: 从实验室分析到原位监测 李鹏, 林坤德, 袁东星(4835)

环境水体中无机砷现场分析方法研究进展 薄光永, 陈钊英, 弓振斌, 马剑(4845)

海洋痕量元素采样技术和分析方法的发展及展望: 厦门大学痕量元素平台建设进展 黄勇明, 周宽波, 陈耀瑾, 张楠, 杨俊波, 戴民汉, 曹知勉, 蔡毅华(4858)

聚乙烯微塑料的微生物降解研究进展 骆苑蓉, 钱义谦, 齐雅楠(4869)

水稻土中氮素对微生物固砷的扰动及效应机制 王锋, 张静, 周少余, 王鸿辉, 李建, 赵聪媛, 黄鹏, 陈铮(4876)

中国海洋生态毒理学研究中的毒性测试生物 史天一, 洪海征, 王明华, 谭巧国, 史大林(4888)

中国油气系统甲烷逸散排放估算 陈春赐, 吕永龙, 贺桂珍(4905)

2015~2020年厦漳泉地区大气氨排放清单及分布特征 李香, 吴水平, 姜炳祺, 刘怡靖(4914)

九龙江口微塑料与抗生素抗性基因污染分布特征 程宏, 陈荣(4924)

厦门湾沙滩沉积物微塑料污染特征 姚蕊, 刘花台, 李永玉, 刘潇雅, 吴海波, 王新红(4931)

九龙江口-厦门湾海域中溶解态痕量金属的时空分布特征与影响机制 戚柳倩, 岳新利, 钟灏文, 王棋, 王德利, 陈能汪(4939)

福建省流域-近海溶解氧时空格局与低氧调控机制 杨艾琳, 杨芳, 李少斌, 余其彪, 陈能汪(4950)

厦门西溪河口沉积物活性磷的分布特征及迁移转化机制 潘峰, 蔡宇, 郭占荣, 王新红(4961)

改性生物炭固定床对模拟湖水体中 Mn^{2+} 的吸附 赵浩, 叶志隆, 王佳妮, 蔡冠竟(4971)

基于表面增强拉曼光谱技术的饮用水中痕量恩诺沙星和环丙沙星快速检测 徐婧, 郑红, 卢江龙, 刘国坤(4982)

紫外驱动高级氧化法降解水体中的磷酸三苯酯 徐子文, 印红玲, 熊远明, 宋娇娇, 谯扬(4992)

研究报告

2019年秋季海南省4次臭氧污染过程特征及潜在源区分析 符传博, 陈红, 丹利, 徐文帅(5000)

伊犁河谷夏季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子浓度特征和形成机制 陈巧, 谷超, 徐涛, 周春华, 张国涛, 赵雪艳, 吴丽萍, 李新琪, 杨文(5009)

城区与郊区 $PM_{2.5}$ 污染及传输特征差异性 齐鹏, 周颖, 程水源, 白伟超(5018)

南京北郊 BTEX 特征及健康风险评估 冯悦政, 安俊琳, 张玉欣, 王俊秀(5030)

我国陆域水体系统表层水中微塑料生态风险评估 孙晓楠, 陈浩, 贾其隆, 朱奕, 马长文, 叶建锋(5040)

东江流域不同空间尺度景观格局对水质影响分析 陈优良, 邹文敏, 刘星根, 曾金凤, 李丹, 郑汉奕(5053)

长江与黄河源丰水期地表水中汞的分布特征、赋存形态及来源解析 刘楠涛, 吴飞, 袁巍, 王训, 王定勇(5064)

青藏高原湖泊水环境特征及水质评价 刘智琦, 潘保柱, 韩语, 李刚, 王韬轶(5073)

基于水化学与硫同位素的卡林型金矿区岩溶水地球化学特征及控制因素 查学芳, 吴攀, 李学先, 陈世万, 黄家琰, 李清光, 陈思睿(5084)

丹江口水库真核浮游植物群落分布特征及其与环境因子的关系 贺玉晓, 买思婕, 任玉芬, 李卫国, 赵同谦, 马寅男(5096)

镉沸石对磷和重金属的吸附与底泥钝化性能 王哲, 朱俊, 李雯, 闫德馨, 董雯, 刘玉玲, 李家科(5106)

基于宏基因组与宏转录组分析石化废水生物处理系统脱氮功能菌群 章旭, 周佳佳, 周珉, 罗西子, 严新杰, 刘勇弟, 厉巍(5115)

寒冷地区 IFAS + 磁混凝污水厂菌群结构和抗生素抗性基因分析 杜文琰, 姚俊芹, 马辉英, 胡渊鑫, 张春雷, 陈银广(5123)

中国旱作农田一氧化氮排放及减排: Meta 分析 田政云, 吴雄伟, 吴媛媛, 魏佳楠, 白鹤, 顾江新(5131)

硝化抑制剂对我国蔬菜生产产量、氮肥利用率和氧化亚氮减排效应的影响: Meta 分析 刘发波, 马笑, 张芬, 梁涛, 黎亮武, 王军杰, 陈新平, 王孝忠(5140)

不同施肥措施对热带地区稻菜轮作体系土壤 CH_4 和 N_2O 排放的影响 邵晓辉, 汤水荣, 孟磊, 伍延正, 李金秋, 缙广林(5149)

不同水分条件下土地利用方式对我国热带地区土壤硝化过程及 NO 和 N_2O 排放的影响 唐瑞杰, 胡煜杰, 赵彩悦, 赵炎, 袁新生, 汤水荣, 伍延正, 孟磊(5159)

基于文献计量分析的长江经济带农田土壤重金属污染特征 刘孝严, 樊亚男, 刘鹏, 吴秋梅, 胡文友, 田康, 黄标(5169)

基于 EBK 插值预测和 GDM 模型的襄州区耕地土壤重金属时空分布及来源变化分析 高浩然, 周勇, 刘甲康, 程晓明, 郭嵩, 江衍, 谭恒鑫(5180)

基于 GIS 对宁夏某铜银矿区周边土壤重金属来源解析 张扣扣, 贺婧, 钟艳霞, 魏琪琪, 陈锋(5192)

老化作用对生物炭钝化白云鄂博矿区碱性土壤中 Cd^{2+} 的影响 王哲, 程俊丽, 卞园, 郑春丽, 王维大, 姜庆宏(5205)

磁性氧化铁/桑树杆生物炭的制备及其对砷污染土壤溶解性有机碳和砷形态的影响 芦琳, 颜利玲, 梁美娜, 成官文, 朱宗强, 朱义年, 王敦球(5214)

牡蛎壳粉和石灰改良酸性水稻土对磷有效性、形态和酶活性的影响 赵丽芳, 黄鹏武, 杨彩迪, 卢升高(5224)

磷、锌和镉交互作用对小白菜生长和镉累积的影响 帅祖革, 刘汉斌, 崔浩, 魏世强(5234)

重庆开州区菜地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估 方林发, 叶莘莘, 方标, 范晓霞, 高坤鹏, 李士洋, 陈新平, 肖然(5244)

基于 InVEST 和 GeoSoS-FLUS 模型的黄河源区碳储量时空变化特征及其对未来不同情景模式的响应 侯建坤, 陈建军, 张凯琪, 周国清, 尤号田, 韩小文(5253)

黄土丘陵区不同恢复植被类型的固碳特征 许小明, 张晓萍, 何亮, 郭晋伟, 薛帆, 邹亚东, 易海杰, 贺洁, 王浩嘉(5263)

土壤多功能性对微生物多样性降低的响应 陈桂鲜, 吴传发, 葛体达, 陈剑平, 邓扬悟(5274)

氮添加对不同坡度退化高寒草甸土壤真菌多样性的影响 苏晓雪, 李希来, 李成一, 孙华方(5286)

碳减排背景下我国与世界主要能源消费国能源消费结构与模式对比 李辉, 庞博, 朱法华, 孙雪丽, 徐静馨, 王圣(5294)

中国能源消费碳排放的空间化与时空动态 郝瑞军, 魏伟, 刘春芳, 顾斌斌, 杜海波(5305)

京津冀及周边地区“2+26”城市结构性调整政策的 CO_2 协同减排效益评估 杨添祺, 王洪昌, 张辰, 朱金伟, 崔宇韬, 谭玉玲, 束樞(5315)

我国塑料污染防治政策分析与建议 李欢, 朱龙, 沈茜, 贺亚楠, 邓义祥, 安立会(5326)

《环境科学》征订启事(4821) 《环境科学》征稿简则(5213) 信息(5052, 5191, 5273)

磁性氧化铁/桑树杆生物炭的制备及其对砷污染土壤溶解性有机碳和砷形态的影响

芦琳¹, 颜利玲¹, 梁美娜^{1,2,3*}, 成官文^{1,2}, 朱宗强^{1,2,3}, 朱义年^{1,2,3}, 王敦球^{1,2,3}

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 桂林 541004; 2. 广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 桂林 541004; 3. 广西岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 桂林 541004)

摘要:以桑树杆为原料,制备了原始桑树杆生物炭(M-BC)及磁性氧化铁/桑树杆生物炭(Fe-BC)并对其进行了表征.通过土壤培养实验,研究了3个温度下炭化制备的Fe-BC和M-BC在不同培养时间对土壤浸出液溶解性有机碳(DOC)和土壤砷(As)形态等的影响.结果表明:①Fe-BC负载的铁氧化物主要为 Fe_3O_4 ,且有磁性,主要官能团有C=O双键、O—H键、C—O键和Fe—O键;Fe-BC-400、Fe-BC-500和Fe-BC-600的 pH_{zpc} 分别为8.92、8.74和9.19,比表面积分别为447.412、482.697和525.708 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.②土壤浸出液中 $\rho(\text{DOC})$ 随着M-BC和Fe-BC炭化温度的升高而分别降低11.6~315.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和78~365.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,土壤浸出液中DOC浓度与土壤电导率(EC)值呈负相关;在培养第35 d,添加Fe-BC-600的土壤浸出液中As浓度比对照组土壤浸出液中的降低了55.96%.土壤浸出液中As浓度与DOC浓度相关性不显著.③添加Fe-BC的土壤有效态As占比均低于对照组的,在培养第35 d时,Fe-BC-600可使土壤有效态As占比降低39.21%.④在培养第35 d时,添加M-BC的土壤残渣态As含量减少了17.76%~49.11%,添加Fe-BC-600的土壤残渣态As占比增加了80%.Fe-BC-600最有利于降低土壤溶液DOC浓度,提高残渣态As含量,从而降低土壤As生物有效性.研究可为磁性氧化铁/生物炭在砷污染土壤修复提供理论依据.

关键词:砷(As); 污染土壤; 桑树杆生物炭; 磁性氧化铁; 溶解性有机碳(DOC); 砷形态

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)11-5214-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.202112162

Preparation of Magnetic Iron Oxide/Mulberry Stem Biochar and Its Effects on Dissolved Organic Carbon and Arsenic Speciation in Arsenic-Contaminated Soils

LU Lin¹, YAN Li-ling¹, LIANG Mei-na^{1,2,3*}, CHENG Guan-wen^{1,2}, ZHU Zong-qiang^{1,2,3}, ZHU Yi-nian^{1,2,3}, WANG Dun-qiu^{1,2,3}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin 541004, China; 3. Guangxi Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin 541004, China)

Abstract: In this study, original mulberry-biochar (M-BC) and magnetic iron oxide/mulberry stem biochar (Fe-BC) materials were prepared and characterized using mulberry stems as the raw material. The effects of carbonized temperature of Fe-BC and M-BC on dissolved organic carbon (DOC) and arsenic (As) speciation in soil leaching solutions were studied using soil incubation experiments. The results showed that: ① Fe-BC was mainly composed of Fe_3O_4 and was magnetic, and the main functional groups were a C=O double bond, O—H bond, C—O bond, and Fe—O bond. The point of zero charge values (pH_{zpc}) of Fe-BC-400, Fe-BC-500, and Fe-BC-600 were 8.92, 8.74, and 9.19, respectively, and the specific surface areas of Fe-BC-400, Fe-BC-500, and Fe-BC-600 were 447.412, 482.697, and 525.708 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. ② With the increase in the carbonization temperature of M-BC and Fe-BC, the $\rho(\text{DOC})$ of soil leaching solution decreased 11.6–315.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and 78–365.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. The DOC concentration of soil leaching solution was negatively correlated with soil EC. On day 35 of the incubation experiments, compared with that in soil after incubation without biochar (control), the As concentration of the soil leaching solution with Fe-BC-600 decreased by 55.96%, and there was no significant correlation between the As concentration of the soil leaching solution and the DOC concentration of the soil. ③ The available As concentration on day 35 in soil after incubation with Fe-BC was lower than that of the control group; the available As concentration on day 35 in soil incubated with Fe-BC-600 was reduced by 39.21%. ④ The residue As concentration on day 35 in soil incubated with M-BC decreased by 17.76%–49.11%. The residue As content on day 35 in soil incubated with Fe-BC-600 increased by 80%. Fe-BC-600 was most beneficial to reduce the DOC concentration and the available As content in soil leaching solution and increased the residue As content, thus reducing the bioavailability of soil arsenic. Therefore, this study can provide a theoretical basis for magnetic iron oxide/biochar remediation in arsenic-contaminated soil.

Key words: arsenic (As); contaminated soil; mulberry stem biochar; magnetic iron oxide; dissolved organic carbon (DOC); arsenic form

砷(As)是一种有毒的类金属,常被应用于农药、除草剂、杀虫剂和合金等产业中^[1].自然环境下土壤中 $\omega(\text{As})$ 不高,一般为1~20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,不会危害人类健康.环境中砷污染问题主要来源于人类活动^[2].一些人为的活动如采矿^[3]、冶炼^[4]、含砷农药及肥料的施用^[5]、木材防腐^[6]、工业废水排放和农业灌溉等影响,使世界各地土壤受到了不同程

度的砷污染.据调查,全球As污染点达数十万个,最高

收稿日期: 2021-12-17; 修订日期: 2022-03-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(52160017); 广西重点研发计划项目(桂科 AB20297039); 广西自然科学基金项目(2018GXNSFAA050044); 桂林理工大学科研启动基金项目(GUTQDJJ2006022)

作者简介: 芦琳(1997~),女,硕士研究生,主要研究方向为重金属污染土壤修复技术研发与应用, E-mail: lululululul@163.com

* 通信作者, E-mail: liangmeinaa@163.com

土壤 $\omega(\text{As})$ 达 $250\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [7,8]。砷污染土壤修复迫在眉睫。

Verheijen 等 [9] 认为生物炭是生物质在无氧或低氧环境中热解获得的含碳物质, 具有可持续的碳封存和提高土壤肥力的效果。生物炭作为一种土壤改良剂, 可提高土壤的阳离子交换能力 (CEC), 增加土壤的肥力和蓄水能力, 通过吸附固定土壤中的重金属, 降低土壤有效态重金属含量, 从而到达减少重金属对植物的毒性作用 [10~15]。有研究表明, 生物炭可以通过静电吸附, 离子交换, 共沉淀以及含氧官能团和 π 电子的络合功能来达到吸附固定土壤中重金属的目的 [16~18]。

虽然生物炭对单独或复合砷、铅、镉和铜等污染土壤中的铅、镉和铜修复效果比较显著, 但由于原始生物炭导致土壤 pH 值的升高和溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC) 浓度的增加而无法降低 As 的生物有效性 [19,20]。但如果通过改变生物炭表面性质, 则可增强其对 As 的吸附固定作用 [21]。由于氧化铁对土壤的理化性质影响较小, 能有效阻止土壤中 As 的迁移和降低 As 的生物有效性而被广泛应用于 As 污染土壤修复 [22]。Matsumoto 等 [23] 和 Wu 等 [24] 的研究表明, 氧化铁和磁性氧化铁/生物炭的掺入和施用能使水稻籽粒中的砷含量显著降低。

因此, 本研究首先以桑树杆为主要原料, 制备原始桑树杆生物炭 (M-BC) 和磁性氧化铁/桑树杆生物炭 (Fe-BC); 其次, 以南丹县大厂冶炼厂附近矿区农田土壤为供试土壤, 通过土壤培养实验, 研究了 3 个温度下炭化制备的 M-BC 和 Fe-BC 在不同培养时间对土壤 pH、电导率 (EC)、DOC 和 As 形态的影响, 探讨磁性氧化铁/桑树杆生物炭降低土壤砷生物有效性的效果和原理。

1 材料与方法

桑树杆取自广西河池市环江县, 将桑树杆去皮后置于 105°C 下烘干, 用粉碎机粉碎后过 20 目筛备用。

1.1 桑树杆生物炭的制备

将过完 20 目筛的桑树杆粉末, 置于马弗炉中在 400 、 500 和 600°C 下炭化 4 h, 得桑树杆生物炭, 分别以 M-BC-400、M-BC-500 和 M-BC-600 表示。

1.2 磁性氧化铁/桑树杆生物炭的制备

①在 2.5 L 广口瓶中加入 100 g 过 20 目筛的桑树杆粉末, 然后加入 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ZnCl_2 溶液, 放到水浴锅中于 90°C 下电动搅拌器搅拌反应 3 h, 过滤, 桑树杆滤渣在烘箱中于 55°C 下干燥 48 h; ②将步骤

①干燥后的桑树杆置于马弗炉于 400 、 500 和 600°C 下分别炭化 4 h, 研磨过 100 目, 再将其浸泡在 400 mL 质量分数为 5% 的 HCl 溶液中, 用滤纸吸掉悬浮在溶液表面的焦油, 反复洗涤使滤液 pH 达到 7.0 左右后, 过滤, 滤饼置烘箱中于 105°C 下干燥 6 h, 获得不同温度下经 ZnCl_2 活化的桑树杆生物炭中间体; ③于 500 mL 的具塞锥形瓶中加入 6 g 步骤②所得生物炭中间体, 再加入 100 mL 超纯水。在超声振荡仪中以 40 kHz 频率超声 0.5 h; ④将超声结束后的步骤③锥形瓶放入恒温磁力搅拌器中 (30°C , $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 加入 100 mL 的 $0.89\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $0.51\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 的混合溶液, 搅拌 20 min。再加入 100 mL 浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4HCO_3 溶液, 磁力搅拌 1 h。然后再用 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节溶液 pH 至 10.5, 在 95°C 下继续磁力搅拌 3 h, 冷却后过滤, 用超纯水反复冲洗至中性, 再用无水乙醇洗涤一遍, 于烘箱中在 105°C 下干燥 12 h, 研磨, 过 100 目筛, 得磁性氧化铁/桑树杆生物炭 (Fe-BC)。

分别以 Fe-BC-400、Fe-BC-500 和 Fe-BC-600 表示 400 、 500 和 600°C 下炭化制备的磁性氧化铁/桑树杆生物炭。

1.3 表征方法

用美国 Perkin Elmer 公司 EA2400 II 型元素分析仪分析 M-BC 和 Fe-BC 中的 C、N、H 和 S 含量; 用北京精微高博公司 JW-BK200C 比表面积孔径分析仪分析测试 M-BC 和 Fe-BC 的比表面积; 用傅里叶红外光谱分析仪 (NICOLET 6700) 分析 M-BC 和 Fe-BC 的表面官能团; XRD 分析采用德国 Bruker-axs D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪, 衍射角范围 2θ 为 $10^\circ\sim 90^\circ$; SEM 分析采用 JSM-7900F 场发射扫描电子显微镜。

1.4 供试土壤

土壤采样点位于南丹县大厂冶炼厂附近农田 (东经 $107^\circ34'37''$, 北纬 $24^\circ49'26''$)。采集 0~20 cm 的表层土壤, 土壤在室温条件下自然风干, 剔除蚯蚓、植物根系及小碎石后, 用粉碎机研磨过 2 mm 筛。供试土壤基本理化性质如表 1 所示。

1.5 实验设计

将 M-BC 和 Fe-BC (投加质量比例为 10%) 添加到砷污染土壤中, 混合均匀。分别称取 20 g 混合好 M-BC 或 Fe-BC 的砷污染土壤于 50 mL 一系列聚乙烯塑料离心管中, 再往聚乙烯塑料离心管加入 40 mL 的超纯水, 然后再往聚乙烯塑料离心管加入 0.04% 的 proclin300 溶液 5 mL; 将塑料离心管放入振荡培养箱中于 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下振荡 30 min, 然

后将塑料离心管转移到恒温培养箱中,在 25℃ 下黑暗培养. 分别在培养第 1、2、4、7、14、21、28 和 35 d 取出离心管,将离心管在高速离心机中以 $8\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 20 min,用滤膜过滤土壤溶液.

对分离出的土壤进行 pH、EC 和 As 的形态分析,对土壤溶液做 DOC、总砷和总铁含量分析. 实验属于破坏式取样,设计 6 个实验组,1 个对照组,每组 3 个重复.

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of soil

| 项目 | pH | EC / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | $\omega(\text{TOC})$ / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ | $\omega(\text{P})$ / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ | $\omega(\text{Fe})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ | $\omega(\text{As})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ | $\omega(\text{Mn})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ | $\omega(\text{Cd})$ / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ |
|----|------|--|---|---|---|---|---|---|
| 数值 | 5.78 | 61.55 | 3.09 | 0.93 | 49 835.7 | 603.0 | 452.7 | 3.3 |

1.6 分析方法

土壤 pH 值用电位法测定. 土壤 EC 测定使用电导率仪. 土培固液分离出的土壤溶液 DOC 使用 TOC 仪器测定,土壤溶液 As 含量采用原子荧光光谱法分析. 土壤 As 形态分析采用 Tessier 五步连续提取法,依次提取出可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机质结合态和残渣态,采用原子荧光光谱法分析 As 含量. Zeta 电位分析:分别称取 0.01 g 的 M-BC-400、M-BC-500、M-BC-600、Fe-BC-400、Fe-BC-500 和 Fe-BC-600 放入 100 mL 的聚乙烯离心管中,加入 50 mL 的 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液,超声 30 min 后取出,用 ZpcSizer Nano 系列粒度电位仪(马尔文,英国)测量.

2 结果与讨论

2.1 M-BC 和 Fe-BC 的性质表征

2.1.1 M-BC 和 Fe-BC 的电镜分析

SEM-EDS 的分析结果如图 1 所示. 从中可见, M-BC-400 还没有形成较好的孔隙结构,成坍塌状态. M-BC-500 和 M-BC-600 显示出较好的孔隙结

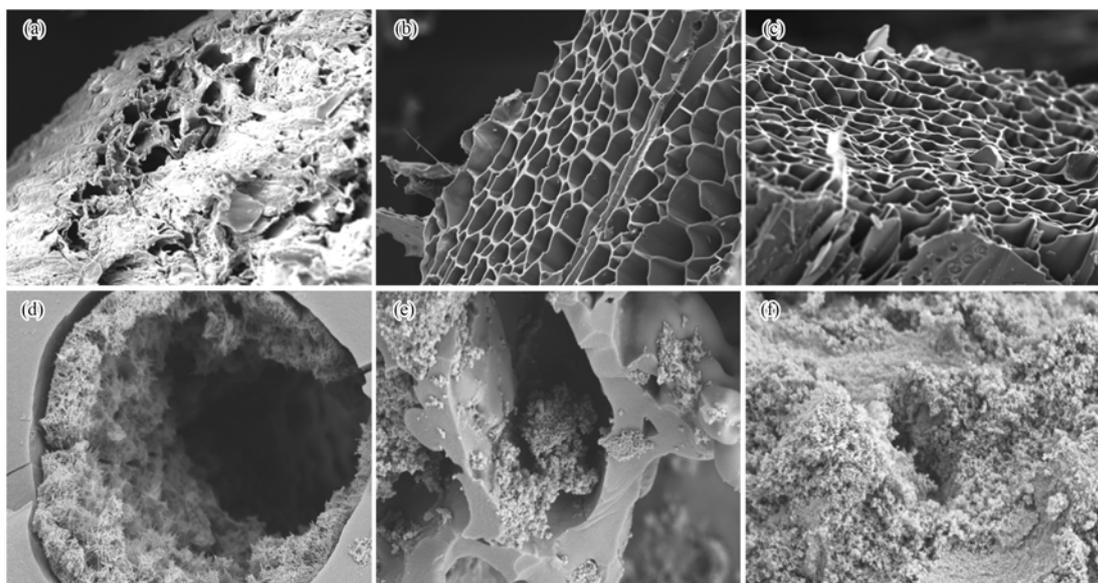
构,有利于改性时金属氧化物附着在孔隙表面. 从图 1(d)~1(f)可以看出,有物质被负载在其表面和孔隙中.

2.1.2 M-BC 和 Fe-BC 的 FT-IR 分析

M-BC 和 Fe-BC 的 FT-IR 分析结果如图 2 所示. 从中可见,Fe-BC 在 $882\ \text{cm}^{-1}$ 和 $787\ \text{cm}^{-1}$ 波数处出现 Fe—O 特征峰,表明 Fe-BC 上有 Fe_3O_4 ^[25]. M-BC 和 Fe-BC 在波数为 $3\ 448$ 、 $2\ 329$ 和 $1\ 656\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的特征峰分别是 —O—H、—C—H 和 —C=O 的特征峰,表明含有 —O—H、—C—H 和 —C=O 等官能团,而且 Fe-BC-600 在波数为 $2\ 329\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰强度较大. 有研究表明,Fe-BC-600 的含氧官能团较 M-BC 的含氧官能团增加^[26].

2.1.3 M-BC 和 Fe-BC 的 XRD 分析

M-BC 和 Fe-BC 的 XRD 分析结果如图 3 所示. 从中可知,Fe-BC-400、Fe-BC-500 和 Fe-BC-600 在 2θ 为 30° 、 35.12° 和 53.38° 的特征峰与 Fe_3O_4 (PDF# 89-4319) 标准卡的 (220)、(311) 和 (333) 的晶格面吻合,表明 Fe-BC-400、Fe-BC-500 和 Fe-BC-600 主要含有 Fe_3O_4 . M-BC-400、M-BC-500 和 M-BC-600



(a) M-BC-400; (b) M-BC-500; (c) M-BC-600; (d) Fe-BC-400; (e) Fe-BC-500; (f) Fe-BC-600

图 1 M-BC 和 Fe-BC 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of M-BC and Fe-BC

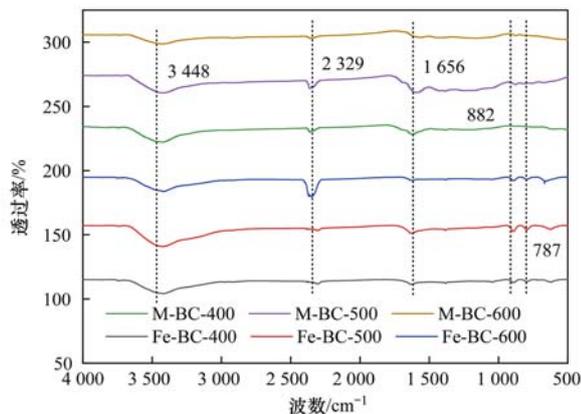


图2 M-BC和Fe-BC的FTIR图

Fig. 2 FT-IR spectra of M-BC and Fe-BC

没有与 Fe_3O_4 标准卡吻合的峰, M-BC-400、M-BC-500和M-BC-600上没有 Fe_3O_4 。

2.1.4 M-BC和Fe-BC的元素分析

表2是M-BC和Fe-BC的元素分析结果。M-BC和Fe-BC的H/C(含量比,下同)与热解温度成反比。M-BC-400、M-BC-500和M-BC-600的H/C分别

表2 M-BC和Fe-BC元素组成

Table 2 Analysis of elements of M-BC and Fe-BC

| 样品 | $\omega(\text{C})/\%$ | $\omega(\text{H})/\%$ | $\omega(\text{N})/\%$ | $\omega(\text{S})/\%$ | $\omega(\text{H})/\omega(\text{C})$ |
|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| 桑树杆 | 48.53 | 5.80 | 0.37 | 1.14 | 0.12 |
| M-BC-400 | 73.01 | 2.73 | 0.54 | 0.56 | 0.04 |
| M-BC-500 | 79.17 | 2.62 | 0.61 | 0.49 | 0.03 |
| M-BC-600 | 82.85 | 2.23 | 0.56 | 0.66 | 0.03 |
| Fe-BC-400 | 24.04 | 2.01 | 0.32 | 0.64 | 0.08 |
| Fe-BC-500 | 22.51 | 1.54 | 0.25 | 0.40 | 0.07 |
| Fe-BC-600 | 32.14 | 1.52 | 0.46 | 0.41 | 0.05 |

2.1.5 M-BC和Fe-BC的比表面积及孔径分析

M-BC和Fe-BC的比表面积、孔容积和孔径分析结果列于表3。从中可知,随着炭化温度的升高, M-BC的比表面积不断增大, M-BC-400、M-BC-500和M-BC-600的比表面积分别是40.127、172.396和315.020 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。SEM电镜分析结果可以解释这一现象, M-BC-400没有形成较好的孔隙结构,成坍塌状态,比表面积较少, M-BC-500和M-BC-600的孔结构较好,因此比表面积增大。Fe-BC-400、Fe-BC-500和Fe-BC-600的比表面积分别为447.412、482.697和525.708 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。相比M-BC-400、M-BC-

表3 M-BC和Fe-BC的比表面积及孔径分析

Table 3 Analysis of surface area and pore size of M-BC and Fe-BC

| 样品 | $S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{total}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ | D_{BET}/nm |
|-----------|---|--|----------------------------|
| M-BC-400 | 40.127 | 0.058 | 5.751 |
| M-BC-500 | 172.396 | 0.147 | 3.414 |
| M-BC-600 | 315.020 | 0.197 | 2.504 |
| Fe-BC-400 | 447.412 | 0.602 | 5.661 |
| Fe-BC-500 | 482.697 | 0.726 | 6.271 |
| Fe-BC-600 | 525.708 | 0.644 | 5.029 |

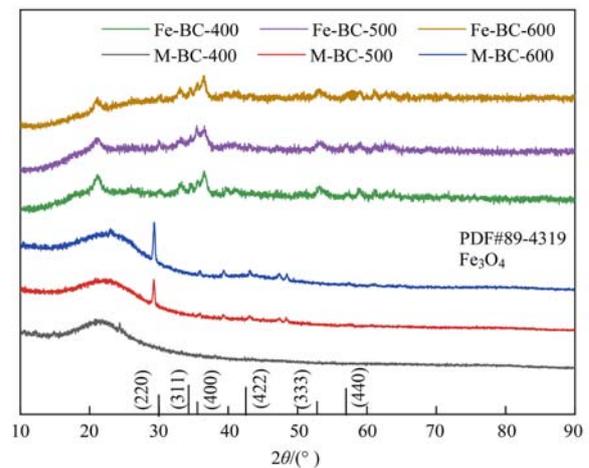


图3 M-BC和Fe-BC的XRD图

Fig. 3 X-ray spectrogram of M-BC and Fe-BC

为0.04、0.03和0.03; Fe-BC-400、Fe-BC-500和Fe-BC-600的H/C分别为0.08、0.07和0.05。在相同的炭化温度下, Fe-BC的H/C均高于M-BC的H/C,可能的原因是Fe-BC中的氧化铁主要以氢氧化物存在, FTIR和XRD分析结果已证实。

500和M-BC-600, Fe-BC-400、Fe-BC-500和Fe-BC-600的比表面积分别增加了407.285、310.301和210.688 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是由于 ZnCl_2 的活化作用^[27]、 NH_4HCO_3 的造孔作用和铁氧化物的负载,提高了改性生物炭的比表面积^[28]。

2.1.6 M-BC和Fe-BC的Zeta电位与pH值关系

图4是M-BC与Fe-BC的Zeta电位与pH值关系曲线。从中可知, M-BC的零点电位(pH_{zpc})在1.5~2中间, M-BC-400、M-BC-500和M-BC-600的 pH_{zpc} 分别为1.79、1.84和2.05; Fe-BC-400、Fe-BC-500和Fe-BC-600的 pH_{zpc} 分别是8.92、8.74和9.19,较M-BC-400、M-BC-500和M-BC-600分别提高了7.13、6.90和7.14个pH单位。Fe-BC的 pH_{zpc} 的提高,更适用于对阴离子的吸附固定。

2.1.7 Fe-BC的磁性能表征分析

Fe-BC样品的磁性能表征分析如图5所示。从中可知,不同温度下制备的Fe-BC样品磁化强度不一样。Fe-BC-500出现了与纳米磁性 Fe_3O_4 相同的

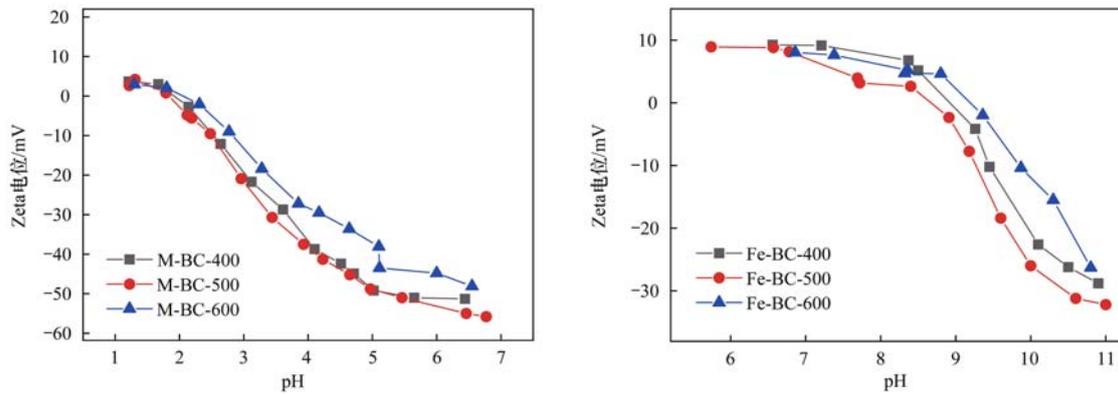


图4 M-BC与Fe-BC的Zeta电位与pH值关系曲线

Fig. 4 Relationships between Zeta potential and pH of M-BC and Fe-BC

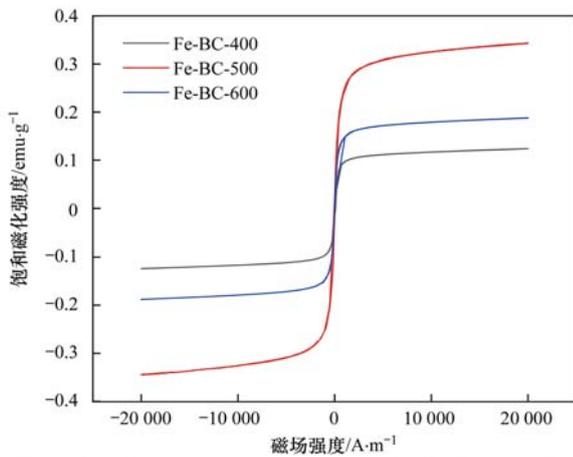


图5 Fe-BC的磁滞回线图

Fig. 5 Hysteresis loop of Fe-BC

闭合磁化曲线^[29],而且Fe-BC-500磁性最强,其次是Fe-BC-600,磁性最弱的是Fe-BC-400,结合电镜分析和比表面积分析结果,可能的原因是Fe-BC-400孔隙结构较差,比表面积较小,负载在桑树杆生物炭的磁性 Fe_3O_4 较少。

2.2 M-BC和Fe-BC对土壤pH和EC的影响

添加M-BC和Fe-BC对土壤pH值的影响结果列于表4。相比对照组(CK),添加M-BC和Fe-BC均使土壤的pH值升高,而且土壤pH值随着添加的M-BC和Fe-BC炭化温度的升高而升高。这是因为纯生物炭是碱性物质,其含有的无机盐和灰分等进入土壤后会释放到土壤中,交换土壤中 H^+ ,从而降低土壤中 H^+ 浓度,提高盐基饱和度并提高土壤pH^[30]。

表4 M-BC和Fe-BC对土壤pH的影响

Table 4 Effects of M-BC and Fe-BC on soil pH

| 样品名称 | pH | | | | | | | |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 d | 2 d | 4 d | 7 d | 14 d | 21 d | 28 d | 35 d |
| CK | 5.8 | 5.79 | 5.86 | 5.8 | 5.69 | 5.73 | 5.75 | 5.79 |
| M-BC-500 | 7.72 | 7.88 | 8.03 | 8.09 | 7.99 | 7.63 | 7.38 | 7.55 |
| M-BC-600 | 7.76 | 7.78 | 7.92 | 8.03 | 7.99 | 7.6 | 7.54 | 7.45 |
| Fe-BC-400 | 6.95 | 6.95 | 7.1 | 7.25 | 7.58 | 7.64 | 7.46 | 7.83 |
| Fe-BC-500 | 6.94 | 6.9 | 7.05 | 7.18 | 7.47 | 7.22 | 7.17 | 7.2 |
| Fe-BC-600 | 6.9 | 7.02 | 7.17 | 7.44 | 7.94 | 7.66 | 7.61 | 7.83 |

添加M-BC和Fe-BC对土壤EC值的影响列于表5,变化趋势与Dominchin等^[31]的研究结果一致,对比相同投加量的秸秆生物炭^[32],M-BC和Fe-BC

均使供试土壤EC上升趋势显著,说明土壤中可溶性养分的含量增加,对土壤后续植物种植提供了良好的养分条件^[33~36]。

表5 M-BC和Fe-BC对土壤EC的影响

Table 5 Effects of M-BC and Fe-BC on soil EC

| 样品名称 | $\text{EC}/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | | | | | | | |
|-----------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 d | 2 d | 4 d | 7 d | 14 d | 21 d | 28 d | 35 d |
| CK | 130.5 | 128.5 | 134.3 | 141.2 | 151.6 | 162.9 | 165.7 | 177.6 |
| M-BC-500 | 606.5 | 647 | 664.5 | 733.4 | 980 | 1011 | 1034 | 942.3 |
| M-BC-600 | 470.2 | 512.3 | 561.3 | 600 | 684.3 | 703.7 | 766.9 | 814 |
| Fe-BC-400 | 193.3 | 197.8 | 221.7 | 291.5 | 377.4 | 357.5 | 359.6 | 328.2 |
| Fe-BC-500 | 238.8 | 233.5 | 243.8 | 254.3 | 286.7 | 287.4 | 363.9 | 313 |
| Fe-BC-600 | 196.8 | 222.2 | 312.3 | 432.6 | 529.5 | 499.9 | 589.6 | 531.6 |

2.3 M-BC 和 Fe-BC 对土壤浸出液 DOC 的影响

添加 M-BC 和 Fe-BC 对土壤浸出液 DOC 浓度的影响结果如图 6 所示. 从中可知, 与对照组土壤相比, 添加 M-BC-400、M-BC-500、M-BC-600 和 Fe-BC-400、Fe-BC-500、Fe-BC-600 后, 土壤浸出液 DOC 浓度均下降. 随着土培时间的延长, 对照组土壤浸出液 DOC 浓度呈增加→降低→稳定趋势, 在第 7 d 土壤浸出液 DOC 浓度最大. 相比对照组, 添加了 M-BC-400、M-BC-500 和 M-BC-600 的土壤, 随着培养时间的延长, 土壤浸出液 DOC 浓度逐渐降低, 在第 21 d 趋向于稳定. 在第 35 d, 添加 M-BC-400、M-BC-500 和 M-BC-600 的土壤, 土壤浸出液 DOC 浓度分别降低了 52.9%、60.3% 和 65.8%. 添加 Fe-BC-400、Fe-BC-500 的土壤浸出液 DOC 浓度与对照组变化趋势一样, DOC 浓度在第 7 d 到达最大值后, 逐渐降低并趋向稳定; 在第 35 d, 添加 Fe-BC-400、Fe-BC-500 和 Fe-BC-600 的土壤, 土壤浸出液 $\rho(\text{DOC})$ 分别降低了 238.0、258.4 和 333.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 降幅分别为 64.9%、69.5% 和 91.0%. 表明生物炭炭化温度, 土壤浸出液 DOC 浓度降低越多. 因此, 适当提高生物炭炭化温度, 有利于降低土壤 DOC 浓度.

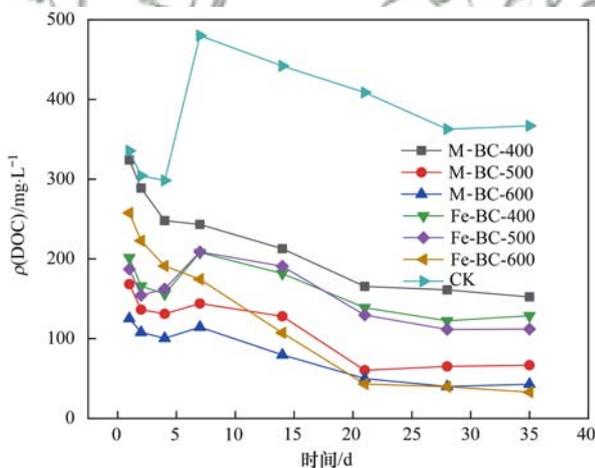


图 6 M-BC 和 Fe-BC 对土壤浸出液 DOC 浓度的影响

Fig. 6 Effects of M-BC and Fe-BC on DOC value of soil leaching solutions

为了抑制微生物活性对土壤 DOC 浓度的影响, 每个土壤样品中均添加了 0.04% 的 proclin300 溶液 5 mL. 土壤 DOC 浓度在培养初期第 1~3 d 内缓慢下降可能是初期土培阶段, proclin300 未能较好地抑制微生物的活性, 部分微生物降解了 DOC. 在培养的第 3~7 d, DOC 浓度逐渐升高, 在第 7 d 土壤 DOC 浓度最大的原因可能是因为添加到土壤中的 M-BC 和 Fe-BC 释放出一些芳香族化合物, 在提高 DOC 浓度的同时抑制土壤微生物的活性. Wu 等^[37] 的研究表明钙基磁性生物炭和水稻秸秆生物炭按 1%、2%

和 3% 添加到土壤中培养 160 d 后, 土壤的 pH 值和 DOC 浓度均升高. 另一方面, M-BC 和 Fe-BC 的施加提高了土壤 pH 值, 这可能导致土壤溶解性有机碳中的弱酸性表面官能团被去质子化, 从而提高 DOC 的电荷密度和亲水性, 提高了土壤中溶解性有机碳的含量^[2,38]. 在培养第 7~21 d 时, DOC 浓度逐渐下降, 可能是因为土壤中微生物恢复部分活性, 微生物繁殖并通过自养作用消耗了土壤中部分 DOC^[39]. 周慧华等^[40] 的研究发现施加 5% 的小麦秸秆生物炭到土壤中进行土培实验, 土壤 DOC 浓度随着培养时间的增加逐渐降低, 在培养时间第 21~35 d 土壤溶液 DOC 浓度缓慢下降并最终达到某种相对平衡的状态.

2.4 M-BC 和 Fe-BC 对土壤浸出液中总砷和铁浓度的影响

施加生物炭对 As 污染土壤 As 浓度和 Fe 浓度的影响如图 7 所示. 从中可知, 添加 M-BC-400 的土壤浸出液中的 As 浓度出现先增加后降低的变化趋势, 在土培的第 4 d, As 浓度最大, 随后逐渐下降, 在培养第 35 d 土壤浸出液 $\rho(\text{As})$ 为 161.09 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 随着土培时间的延长, Fe 浓度逐渐升高, Fe 浓度在第 28 d 达到最高, 然后降低, 呈现先增加后降低的变化趋势. 添加 M-BC-500 和 M-BC-600 的土壤浸出液 As 浓度分别第 2 d 达到最大值, 然后逐渐下降, 培养至第 35 d 时, 土壤浸出液 $\rho(\text{As})$ 分别为 170.31 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 86.26 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 相比对照组土壤浸出液中 As 浓度, 在培养第 35 d, 添加了 M-BC-600 的土壤浸出液 As 浓度降低了 23.02%, 添加了 M-BC-400 和 M-BC-500 的土壤浸出液 As 浓度分别升高 43.77% 和 51.99%. 表明, M-BC-400 和 M-BC-500 不能降低土壤浸出液 As 浓度, M-BC-600 能降低土壤浸出液 As 浓度.

由图 7 可见, 添加了 Fe-BC 的土壤浸出液 Fe 浓度明显增加, 相比添加 M-BC 的土壤浸出液 Fe 浓度, 对应添加了 Fe-BC 的土壤浸出液 Fe 浓度升高了 1.7~10.0 倍, 添加了 Fe-BC-400 和 Fe-BC-600 的土壤浸出液 As 浓度均第 7 d 到达最高值, 然后, 随着土培时间的延长, 土壤浸出液 As 浓度逐渐降低; 添加了 Fe-BC-500 的土壤浸出液 As 浓度在第 14 d 到达最高值, 然后, 随着土培时间的延长, 土壤浸出液 As 浓度逐渐降低. 在培养第 35 d, 添加了 Fe-BC-400 和 Fe-BC-500 的土壤浸出液 $\rho(\text{As})$ 分别为 88.93 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 77.68 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 相比对照组土壤浸出液 $\rho(\text{As})$ (112.05 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 分别降低了 26.00% 和 30.67%, 添加了 Fe-BC-600 的土壤浸出液 $\rho(\text{As})$ 为 49.35 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 土壤浸出液 As 浓度降低了

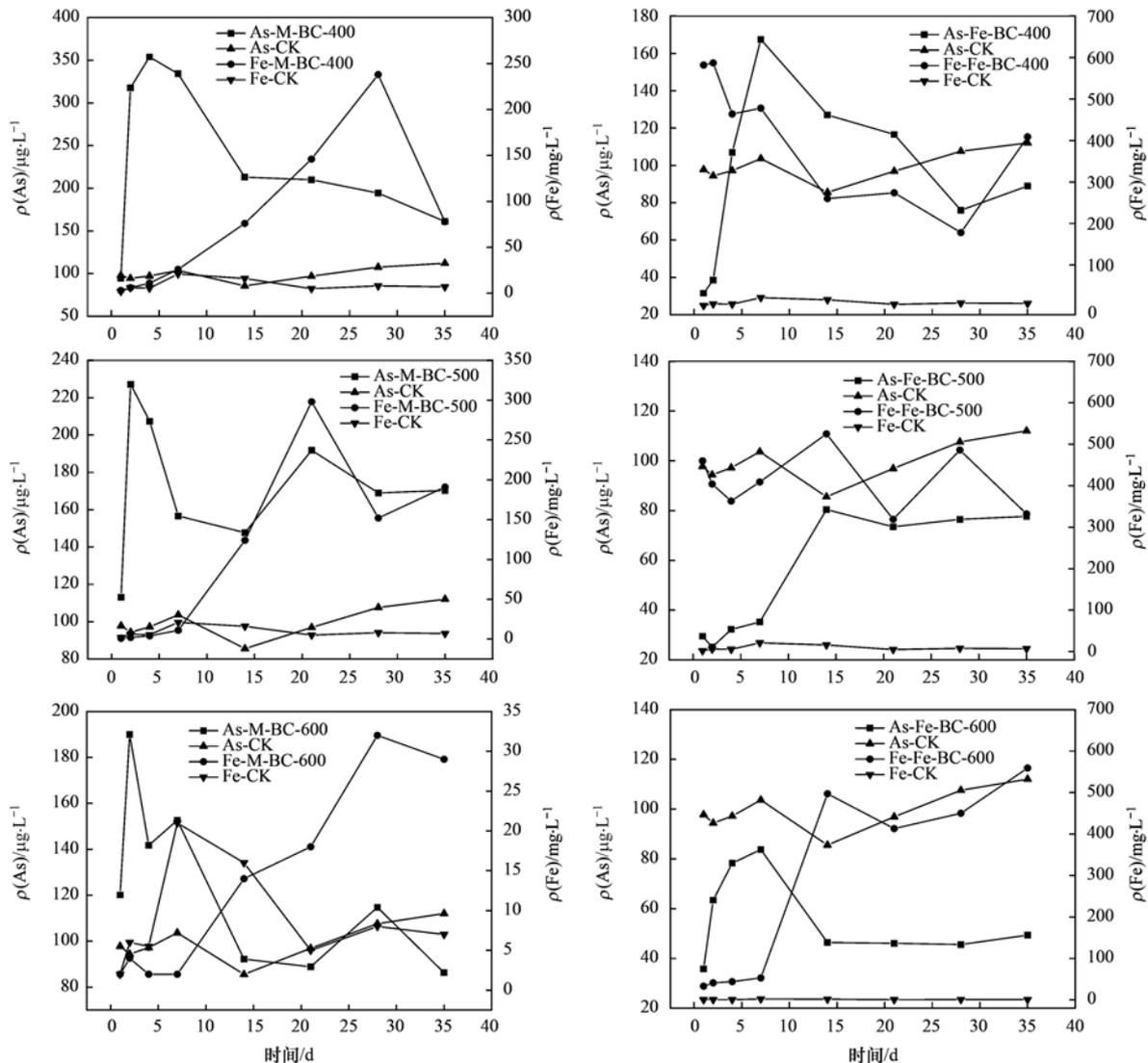


图7 M-BC和Fe-BC对土壤浸出液As和Fe浓度的影响

Fig. 7 Effects of M-BC and Fe-BC on As and Fe concentrations of soil leaching solutions

55.96%,减少的幅度最大.这可能是因为,本研究制备的Fe-BC能减少土壤溶液DOC浓度,从而减少土壤中As的迁移.FTIR和XPS研究表明,大量—OH官能团以及一些其他芳香族/脂肪族富碳和富氧基团(C=C—C、—C—H和C=O)是生物炭吸附固定As的主要因素^[19,20].本研究制备的Fe-BC含有这些含氧官能团,这可能就是Fe-BC比M-BC能更好地减小土壤浸出液中As浓度的主要原因.通过相关性分析表明,土壤EC值与pH呈显著正相关性($P < 0.01$),土壤DOC浓度与土壤EC值呈负相关,土壤浸出液As浓度和DOC浓度相关性不显著.本文结果表明,当土培时间 ≥ 35 d,添加Fe-BC可有效降低As污染土壤浸出液As浓度,与谭小飞^[41]的研究结果相似.

2.5 M-BC和Fe-BC对As形态的影响

2.5.1 M-BC和Fe-BC对有效态As的影响

添加M-BC和Fe-BC对土壤有效态As含量的

影响如图8所示.随着培养天数的延长,添加M-BC土壤有效态As含量呈现升高→降低→升高的趋势,而且基本高于对照组有效态As含量,在第35 d时 ω (有效态As)达到最高值($16.88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),是对照组的1.20倍;随着培养天数的延长,添加Fe-BC的土壤有效态As含量亦呈现先升高后降低的趋势,但均低于对照组土壤有效态As含量.添加Fe-BC的土壤,在35 d时 ω (有效态As)最低,为 $7.90 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.和对照组相比较,有效态As含量降低了39.21%.添加M-BC时土壤有效态As含量升高,这可能是因为添加M-BC后,pH升高了1.34~2.30个单位,EC升高了 $420.8 \sim 636.4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\rho(\text{DOC})$ 降低了 $11.6 \sim 365 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,以上土壤理化性质的变化导致土壤中As的生物有效性提高^[42].有研究发现生物炭负载铁,能够改变土壤的表面电荷从而有利于稳定土壤中的有效态As^[42,43].添加Fe-BC的土壤,随着土培时间的延长土壤中有有效态

As 含量逐渐降低,均在土培第 35 d 达到最低值,添加 Fe-BC-400、Fe-BC-500 和 Fe-BC-600 分别使土壤 ω (有效态 As)降低了 4.18、4.23 和 5.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Fe-BC-600 使土壤有效态 As 含量降低最大,进一步证实 Fe-BC 能有效减少土壤 As 的生物有效性。

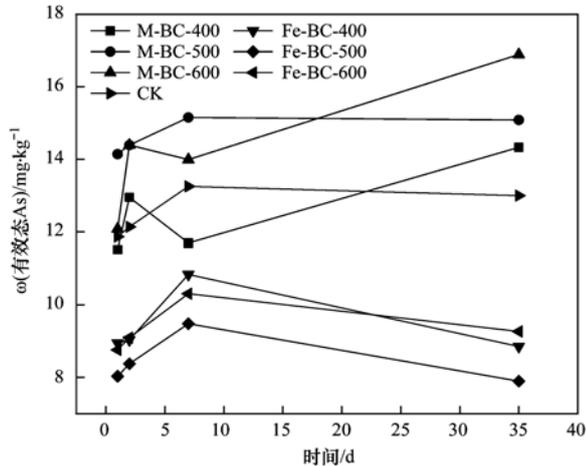


图 8 M-BC 和 Fe-BC 对土壤有效砷含量的影响

Fig. 8 Effects of M-BC and Fe-BC on soil available arsenic content

2.5.2 M-BC 和 Fe-BC 对土壤结合态砷的影响

添加 M-BC 和 Fe-BC 对土壤结合态 As 占比的影响实验结果列于表 6。从中可知,相比对照组,添加 M-BC-400、M-BC-500 和 M-BC-600 的土壤残渣态 As 占比减少,可交换态 As 占比增大。土培第 1 d,土壤残渣态 As 占比分别减少了 31.82%、14.66% 和 9.37%,可交换态 As 占比分别增加了 0.91%、1.77% 和 3.53%。土培第 2 d,残渣态 As 占比分别减少了 39.83%、19.68% 和 10.78%,可交换态 As 占比分别增加了 3.17%、2.81% 和 2.65%。土培第 7 d,残渣态 As 占比分别减少了 76.53%、47.05% 和 19.06%,可交换态 As 分别增加了 14.82%、9.45% 和 9.79%。土培第 35 d,残渣态 As 占比分别减少了 48.60%、27.01% 和 17.59%,可交换态 As 占比分别增加了 12.24%、9.46% 和 2.60%。

相比对照组,添加 Fe-BC-400、Fe-BC-500 和 Fe-BC-600 的土壤:在土培第 1 d,残渣态 As 占比分别增加了 18.61%、19.61% 和 18.18%,可交换态 As

表 6 M-BC 和 Fe-BC 对土壤不同结合态 As 占比的影响/%

Table 6 Effects of M-BC and Fe-BC on ratios of different combined forms of As in soil/%

| 样品名称 | As | | | | |
|-----------------|-------|--------|----------|--------|-------|
| | 可交换态 | 碳酸盐结合态 | 铁锰氧化物集合态 | 有机质结合态 | 残渣态 |
| CK (1 d) | 1.74 | 1.92 | 21.43 | 4.69 | 70.27 |
| M-BC-400(1 d) | 2.65 | 3.27 | 28.33 | 27.35 | 38.40 |
| M-BC-500(1 d) | 3.51 | 3.99 | 25.20 | 11.74 | 55.56 |
| M-BC-600(1 d) | 5.27 | 3.98 | 23.64 | 6.25 | 60.86 |
| Fe-BC-400(1 d) | 1.09 | 1.10 | 5.10 | 3.88 | 88.83 |
| Fe-BC-500(1 d) | 1.01 | 0.98 | 4.59 | 3.59 | 89.83 |
| Fe-BC-600(1 d) | 1.11 | 0.93 | 5.74 | 3.82 | 88.40 |
| CK (2 d) | 1.71 | 2.33 | 21.32 | 5.06 | 69.59 |
| M-BC-400(2 d) | 4.89 | 4.06 | 31.22 | 30.08 | 29.75 |
| M-BC-500(2 d) | 5.89 | 5.14 | 27.91 | 11.16 | 49.90 |
| M-BC-600(2 d) | 7.07 | 4.97 | 22.34 | 6.81 | 58.81 |
| Fe-BC-400(2 d) | 1.30 | 1.26 | 6.43 | 4.69 | 86.33 |
| Fe-BC-500(2 d) | 1.07 | 1.08 | 4.82 | 4.23 | 88.8 |
| Fe-BC-600(2 d) | 2.67 | 1.26 | 6.52 | 4.63 | 84.93 |
| CK (7 d) | 2.139 | 2.29 | 6.35 | 5.08 | 84.13 |
| M-BC-400(7 d) | 16.96 | 7.55 | 32.76 | 35.14 | 7.59 |
| M-BC-500(7 d) | 11.59 | 7.39 | 31.08 | 12.86 | 37.08 |
| M-BC-600(7 d) | 11.93 | 6.67 | 8.89 | 7.44 | 65.07 |
| Fe-BC-400(7 d) | 10.26 | 1.1 | 3.56 | 4.46 | 80.31 |
| Fe-BC-500(7 d) | 2.29 | 1.14 | 3.85 | 4.76 | 87.95 |
| Fe-BC-600(7 d) | 3.32 | 1.82 | 3.60 | 3.97 | 87.29 |
| CK (35 d) | 1.87 | 2.49 | 21.45 | 5.18 | 69.01 |
| M-BC-400(35 d) | 14.10 | 7.39 | 33.09 | 24.96 | 20.45 |
| M-BC-500(35 d) | 11.32 | 6.88 | 24.72 | 15.09 | 42.00 |
| M-BC-600(35 d) | 4.47 | 4.40 | 30.04 | 9.67 | 51.42 |
| Fe-BC-400(35 d) | 4.73 | 1.97 | 5.95 | 4.39 | 82.97 |
| Fe-BC-500(35 d) | 3.55 | 1.91 | 6.12 | 4.25 | 84.16 |
| Fe-BC-600(35 d) | 1.63 | 1.24 | 4.55 | 3.59 | 89.00 |

占比分别降低了 0.65%、0.73% 和 0.63%。在土培第 2 d, 残渣态 As 占比分别增加了 16.75%、19.22% 和 15.35%, 可交换态 As 占比分别减少了 1.07%、1.25% 和 1.07%, 在土培第 7 d, Fe-BC-500 和 Fe-BC-600 的残渣态 As 占比分别增加了 3.82% 和 3.16%, Fe-BC-400 减少了 3.82%, 可交换态 As 占比分别增加了 8.27%、0.26% 和 1.27%。随着培养时间的延长, 在土培的第 35 d, 土壤残渣态 As 占比均大于 80%, 相比对照组, 土壤残渣态 As 占比分别增加了 13.96%、19.99% 和 15.15%, 添加 Fe-BC-400 和 Fe-BC-500 的土壤, 土壤可交换态 As 占比分别增加了 2.86% 和 1.68%, 添加 Fe-BC-600 的土壤, 土壤可交换态 As 占比相比对照组减少了 2.43%。结果表明, 添加 M-BC 使土壤中的残渣态 As 占比减少, 随着培养时间的延长而逐渐降低。添加 Fe-BC 使土壤的残渣态 As 占比随着培养时间的延长而逐渐升高, 可交换态 As 占比逐渐减少, 说明添加 Fe-BC 对 As 污染土壤有固定化效果, 固定化效果最好的材料是 Fe-BC-600。这可能是铁氧化物和土壤中的 As 结合产生共沉淀从而导致土壤中残渣态 As 占比增加的缘故^[44], 与吴萍萍等^[45]报道的变化趋势相同。

3 结论

(1) Fe-BC 成功负载了 Fe_3O_4 , Fe-BC 除了含有 Fe—O 键, 还有 —O—H、—C—H 和 —C=O 官能团, Fe-BC-400、Fe-BC-500 和 Fe-BC-600 的 pH_{zpc} 分别为 8.92、8.74 和 9.19, 比表面积分别为 447.412、482.697 和 525.708 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) 添加 M-BC 和 Fe-BC 后: 土壤的 pH 值均升高, 但 Fe-BC 使土壤升高的 pH 单位要小于 M-BC 使土壤升高的 pH 单位; Fe-BC 使土壤 EC 升高的值要小于 M-BC 使土壤 EC 升高的值。Fe-BC 能明显降低土壤溶液 DOC 浓度, 土壤 EC 值与 pH 呈显著正相关性, 土壤 DOC 浓度与土壤 EC 值呈负相关。

(3) Fe-BC 可有效降低 As 污染土壤所浸出的 As 浓度, 从而减少土壤 As 的生物有效性, 适当提高生物炭制备温度更有利于降低土壤 As 的生物有效性。土壤浸出液 As 浓度和 DOC 浓度相关性不显著。

(4) 添加 M-BC 的土壤有效态 As 占比基本高于对照组的; 添加 Fe-BC 的土壤有效态 As 占比均低于对照组土壤的, 在培养第 35 d 时 ω (有效态 As) 较对照组的分别降低了 4.18 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Fe-BC-400)、4.23 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Fe-BC-500) 和 5.10 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Fe-BC-600)。添加 Fe-BC 的土壤残渣态 As 占比随着培养时间的延长而逐渐升高, 可交换态 As 占比逐渐减少。对土壤中

As 固定化效果最好的材料是 Fe-BC-600。

参考文献:

- [1] Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world: a review [J]. *Talanta*, 2002, **58**(1): 201-235.
- [2] Wang S S, Gao B, Li Y C, *et al.* Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: batch and continuous flow tests [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **322**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.01.052.
- [3] Krysiak A, Karczewska A. Arsenic extractability in soils in the areas of former arsenic mining and smelting, SW Poland [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **379**(2-3): 190-200.
- [4] Warren G P, Alloway B J, Lepp N W, *et al.* Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, **311**(1-3): 19-33.
- [5] Leist M, Casey R J, Caridi D. The management of arsenic wastes: problems and prospects [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, **76**(1): 125-138.
- [6] Bhattacharya P, Mukherjee A B, Jacks G, *et al.* Metal contamination at a wood preservation site: characterisation and experimental studies on remediation [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, **290**(1-3): 165-180.
- [7] Mahimairaja S, Bolan N S, Adriano D C, *et al.* Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings [J]. *Advances in Agronomy*, 2005, **86**: 1-82.
- [8] Mikutta C, Mandaliev P N, Mahler N, *et al.* Bioaccessibility of arsenic in mining-impacted circumneutral river floodplain soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(22): 13468-13477.
- [9] Verheijen F G A, Jeffery S, Bastos A C, *et al.* Biochar application to soils—a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions [M]. Italy: European Commission, 2010.
- [10] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L, *et al.* A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(12): 3269-3282.
- [11] Gomez-Eyles J L, Yupanqui C, Beckingham B, *et al.* Evaluation of biochars and activated carbons for in situ remediation of sediments impacted with organics, mercury, and methylmercury [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(23): 13721-13729.
- [12] Kappler A, Wuestner M L, Ruecker A, *et al.* Biochar as an electron shuttle between bacteria and Fe(III) minerals [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, **1**(8): 339-344.
- [13] Steiner C, Teixeira W G, Lehmann J, *et al.* Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil [J]. *Plant and Soil*, 2007, **291**(1-2): 275-290.
- [14] Uchimiya M, Lima I M, Klasson K T, *et al.* Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: roles of natural organic matter [J]. *Chemosphere*, 2010, **80**(8): 935-940.
- [15] Xiao X, Chen B L, Chen Z M, *et al.* Insight into multiple and multilevel structures of biochars and their potential environmental applications: a critical review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(9): 5027-5047.
- [16] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, *et al.* Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review

- [J]. Chemosphere, 2014, **99**: 19-33.
- [17] Beesley L, Marmiroli M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar [J]. Environmental Pollution, 2011, **159**(2): 474-480.
- [18] Sohi S P, Krull E, Lopez-Capel E, *et al.* A review of biochar and its use and function in soil [J]. Advances in Agronomy, 2010, **105**: 47-82.
- [19] Smebye A, Alling V, Vogt R D, *et al.* Biochar amendment to soil changes dissolved organic matter content and composition [J]. Chemosphere, 2016, **142**: 100-105.
- [20] Li G, Khan S, Ibrahim M, *et al.* Biochars induced modification of dissolved organic matter (DOM) in soil and its impact on mobility and bioaccumulation of arsenic and cadmium [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **348**: 100-108.
- [21] Zama E F, Zhu Y G, Reid B J, *et al.* The role of biochar properties in influencing the sorption and desorption of Pb(II), Cd(II) and As(III) in aqueous solution [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, **148**: 127-136.
- [22] Raven K P, Jain A, Loeppert R H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes [J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(3): 344-349.
- [23] Matsumoto S, Kasuga J, Makino T, *et al.* Evaluation of the effects of application of iron materials on the accumulation and speciation of arsenic in rice grain grown on uncontaminated soil with relatively high levels of arsenic [J]. Environmental and Experimental Botany, 2016, **125**: 42-51.
- [24] Wu J Z, Li Z T, Wang L, *et al.* A novel calcium-based magnetic biochar reduces the accumulation of As in grains of rice (*Oryza sativa* L.) in As-contaminated paddy soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **394**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122507.
- [25] 水志良, 陈起超, 水浩东. 砷化学与工艺学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [26] Chen B L, Chen Z M, Lv S F. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate [J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(2): 716-723.
- [27] 刘桐欣. 共热解法制备 ZnCl₂ 改性生物炭及其吸附性能 [D]. 石家庄: 河北师范大学, 2018.
- [28] Rey A, Faraldos M, Casas J A, *et al.* Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: influence of iron precursor and activated carbon surface [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, **86**(1-2): 69-77.
- [29] 陈善飞, 王正良, 虞秀平. 磁性液体的粘度在外施磁场下呈各向异性的机理研究 [J]. 磁性材料及器件, 2008, **39**(1): 21-23.
Chen S F, Wang Z L, Yu X P. Research on the viscosity anisotropy mechanism of magnetic fluid in external magnetic field [J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2008, **39**(1): 21-23.
- [30] 卜晓莉, 薛建辉. 生物炭对土壤生境及植物生长影响的研究进展 [J]. 生态环境学报, 2014, **23**(3): 535-540.
Bu X L, Xue J H. Biochar effects on soil habitat and plant growth: a review [J]. Ecology and Environment Sciences, 2014, **23**(3): 535-540.
- [31] Dominchin M F, Verdenelli R A, Berger M G, *et al.* Impact of N-fertilization and peanut shell biochar on soil microbial community structure and enzyme activities in a Typic Haplustoll under different management practices [J]. European Journal of Soil Biology, 2021, **104**, doi: 10.1016/j.ejsobi.2021.103298.
- [32] 张继宁, 周胜, 李广南, 等. 秸秆生物炭对水稻生长及滩涂土壤化学性质的影响 [J]. 农业资源与环境学报, 2018, **35**(6): 492-499.
- Zhang J N, Zhou, S, Li, G N, *et al.* Improving the coastal mudflat soil chemical properties and rice growth using straw biochar [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2018, **35**(6): 492-499.
- [33] Jindo K, Audette Y, Higashikawa F S, *et al.* Role of biochar in promoting circular economy in the agriculture sector. Part 1: a review of the biochar roles in soil N, P and K cycles [J]. Chemical and Biological Technologies in Agriculture, 2020, **7**(1), doi: 10.1186/s40538-020-00182-8.
- [34] Wang Y Y, Zheng K X, Zhan W H, *et al.* Highly effective stabilization of Cd and Cu in two different soils and improvement of soil properties by multiple-modified biochar [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, **207**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111294.
- [35] Wang Y Y, Ren Q, Li T, *et al.* Influences of modified biochar on metal bioavailability, metal uptake by wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.) and the soil bacterial community [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, **220**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.112370.
- [36] Khorram M S, Zhang Q, Lin D L, *et al.* Biochar: a review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications [J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, **44**: 269-279.
- [37] Wu J Z, Li Z T, Huang D, *et al.* A novel calcium-based magnetic biochar is effective in stabilization of arsenic and cadmium co-contamination in aerobic soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **387**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.122010.
- [38] 王蒙. 碱改性生物炭的制备及其作为替代硅源的潜能研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018.
- [39] 王瑞. 秸秆添加对土壤温室气体排放和溶解性有机碳 DOC 组分的影响 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2018.
- [40] 周慧华, 袁旭音, 熊钰婷, 等. 生物炭输入对不同滨岸带土壤营养元素有效态变化的影响 [J]. 环境科学, 2020, **41**(2): 914-921.
Zhou H H, Yuan X Y, Xiong Y T, *et al.* Effects of biochar input on changes of available nutrient elements in riparian soils with different landuse types [J]. Environmental Science, 2020, **41**(2): 914-921.
- [41] 谭小飞. 生物炭原位修复作用下土壤和底泥中重金属的迁移转化研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2017.
- [42] Wu C, Cui M Q, Xue S G, *et al.* Remediation of arsenic-contaminated paddy soil by iron-modified biochar [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2018, **25**(21): 20792-20801.
- [43] Bolan N, Mahimairaja S, Kunhikrishnan A, *et al.* Sorption-bioavailability nexus of arsenic and cadmium in variable-charge soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **261**: 725-732.
- [44] 李江遐, 吴林春, 张军, 等. 生物炭修复土壤重金属污染的研究进展 [J]. 生态环境学报, 2015, **24**(12): 2075-2081.
Li J X, Wu L C, Zhang J, *et al.* Research progresses in remediation of heavy metal contaminated soils by biochar [J]. Ecology and Environment Sciences, 2015, **24**(12): 2075-2081.
- [45] 吴萍萍, 李录久, 李敏. 生物炭负载铁前后对复合污染土壤中 Cd、Cu、As 淋失和形态转化的影响研究 [J]. 环境科学学报, 2017, **37**(10): 3959-3967.
Wu P P, Li L J, Li M. Effects of biochar and Fe-loaded biochar on the leaching and fraction transformation of Cd, Cu and As in multi-contaminated soil [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, **37**(10): 3959-3967.

CONTENTS

| | |
|---|---|
| Challenges Regarding the Co-emission of Emerging Pollutants to Eco-environmental Monitoring and Management | WANG Pei, HUANG Xin-yi, CAO Zhi-wei, <i>et al.</i> (4801) |
| Environmental Process, Effects and Risks of Emerging Contaminants in the Estuary-Coastal Environment | WANG Xin-hong, YU Xiao-xuan, WANG Si-quan, <i>et al.</i> (4810) |
| Research Progress of Analytical Methods with Molecular Spectroscopy for Determination of Trace Nutrients and Metals in Seawaters | YUAN Dong-xing, HUANG Yong-ming, WANG Ting (4822) |
| Research Progress on the Determination of Sulfide in Natural Waters: From Laboratory Analysis to In-Situ Monitoring | LI Peng, LIN Kun-de, YUAN Dong-xing (4835) |
| Advances in On-site Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Environmental Water | BO Guang-yong, CHEN Zhao-ying, GONG Zhen-bin, <i>et al.</i> (4845) |
| Advances and Prospect of Sampling Techniques and Analytical Methods for Trace Elements in the Ocean; Progress of Trace Element Platform Construction in Xiamen University | HUANG Yong-ming, ZHOU Kuan-bo, CHEN Yao-jin, <i>et al.</i> (4858) |
| Biodegradation of Polyethylene Microplastic: A Review | LUO Yuan-rong, QIAN Yi-qian, QI Ya-nan (4869) |
| Mechanism and Environmental Effect on Nitrogen Addition to Microbial Process of Arsenic Immobilization in Flooding Paddy Soils | WANG Feng, ZHANG Jing, ZHOU Shao-yu, <i>et al.</i> (4876) |
| Toxicity Testing Organisms for Marine Ecotoxicological Research in China | SHI Tian-yi, HONG Hai-zheng, WANG Ming-hua, <i>et al.</i> (4888) |
| Estimating Methane Fugitive Emissions from Oil and Natural Gas Systems in China | CHEN Chun-ci, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen (4905) |
| Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Its Tempo-spatial Changes in Xiamen-Zhangzhou-Quanzhou Region from 2015 to 2020 | LI Xiang, WU Shui-ping, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (4914) |
| Distribution of Microplastic and Antibiotic Resistance Gene Pollution in Jiulong River Estuary | CHENG Hong, CHEN Rong (4924) |
| Pollution Characteristics of Microplastics in Sediments of Xiamen Bay Beach | YAO Rui, LIU Hua-tai, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (4931) |
| Spatial and Temporal Distribution and Influencing Factors of Dissolved Trace Metals in Jiulong River Estuary and Xiamen Bay | QI Liu-qian, YUE Xin-li, ZHONG Hao-wen, <i>et al.</i> (4939) |
| Spatiotemporal Characteristics of Dissolved Oxygen and Control Mechanism of Hypoxia (Low Oxygen) in the Watershed-Coastal System in Fujian Province | YANG Ai-lin, YANG Fang, LI Shao-bin, <i>et al.</i> (4950) |
| Distribution, Migration, and Transformation Mechanism of Labile Phosphorus in Sediments of Xixi River Estuary, Xiamen | PAN Feng, CAI Yu, GUO Zhan-rong, <i>et al.</i> (4961) |
| Adsorption of Mn ²⁺ by Modified Biochar Fixed Bed in Simulated Lakes and Reservoir Waters | ZHAO Jie, YE Zhi-long, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (4971) |
| Rapid Detection of Trace Enrofloxacin and Ciprofloxacin in Drinking Water by SERS | XU Jing, ZHENG Hong, LU Jiang-long, <i>et al.</i> (4982) |
| Degradation of Triphenyl Phosphate in Water by UV-driven Advanced Oxidation Processes | XU Zi-wen, YIN Hong-ling, XIONG Yuan-ming, <i>et al.</i> (4992) |
| Characteristics and Potential Sources of Four Ozone Pollution Processes in Hainan Province in Autumn of 2019 | FU Chuan-bo, CHEN Hong, DAN Li, <i>et al.</i> (5000) |
| Characterization and Formation Mechanism of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Summer in the Urban Agglomeration of the Ili River Valley | CHEN Qiao, GU Chao, XU Tao, <i>et al.</i> (5009) |
| Difference in PM _{2.5} Pollution and Transport Characteristics Between Urban and Suburban Areas | QI Peng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (5018) |
| Characteristics and Health Risk Assessment of BTEX in the Northern Suburbs of Nanjing | FENG Yue-zheng, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (5030) |
| Ecological Risk Assessment of Microplastics Occurring in Surface Water of Terrestrial Water Systems across China | SUN Xiao-nan, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i> (5040) |
| Scale Effects of Landscape Pattern on Water Quality in Dongjiang River Source Watershed | CHEN You-liang, ZOU Wen-min, LIU Xing-gen, <i>et al.</i> (5053) |
| Mercury Speciation, Distribution, and Potential Sources in Surface Waters of the Yangtze and Yellow River Source Basins of Tibetan Plateau During Wet Season | LIU Nan-tao, WU Fei, YUAN Wei, <i>et al.</i> (5064) |
| Water Environmental Characteristics and Water Quality Assessment of Lakes in Tibetan Plateau | LIU Zhi-qi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (5073) |
| Karst Hydrogeochemical Characteristics and Controlling Factors of Carlin-type Gold Mining Area Based on Hydrochemistry and Sulfur Isotope | ZHA Xue-fang, WU Pan, LI Xue-xian, <i>et al.</i> (5084) |
| Characteristics of Eukaryotic Phytoplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Danjiangkou Reservoir | HE Yu-xiao, MAI Si-jie, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (5096) |
| Adsorption of Phosphate and Heavy Metals by Lanthanum Modified Zeolite and Its Performance in Sediment Inactivation | WANG Zhe, ZHU Jun, LI Wen, <i>et al.</i> (5106) |
| Metagenomic and Metatranscriptomic Analysis of Nitrogen Removal Functional Microbial Community of Petrochemical Wastewater Biological Treatment Systems | ZHANG Xu, ZHOU Jia-jia, ZHOU Min, <i>et al.</i> (5115) |
| Bacterial Community Structure and Antibiotic Resistance Gene Changes in IFAS + Magnetic Coagulation Process Wastewater Treatment Plant in Cold Regions | DU Wen-yan, YAO Jun-qin, MA Hui-ying, <i>et al.</i> (5123) |
| Nitric Oxide Emissions from Chinese Upland Cropping Systems and Mitigation Strategies: A Meta-analysis | TIAN Zheng-yun, WU Xiong-wei, WU Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5131) |
| Impact of Nitrification Inhibitors on Vegetable Production Yield, Nitrogen Fertilizer Use Efficiency and Nitrous Oxide Emission Reduction in China: Meta Analysis | LIU Fa-bo, MA Xiao, ZHANG Fen, <i>et al.</i> (5140) |
| Effect of Different Fertilization Treatments on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region, China | SHAO Xiao-hui, TANG Shui-rong, MENG Lei, <i>et al.</i> (5149) |
| Effects of Land-use Conversion on Soil Nitrification and NO & N ₂ O Emissions in Tropical China Under Different Moisture Conditions | TANG Rui-jie, HU Yu-jie, ZHAO Cai-yue, <i>et al.</i> (5159) |
| Characteristics of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of the Yangtze River Economic Belt Based on Bibliometric Analysis | LIU Xiao-yan, FAN Ya-nan, LIU Peng, <i>et al.</i> (5169) |
| Spatial and Temporal Distribution and Source Variation of Heavy Metals in Cultivated Land Soil of Xiangzhou District Based on EBK Interpolation Prediction and GDM Model | GAO Hao-ran, ZHOU Yong, LIU Jia-kang, <i>et al.</i> (5180) |
| Identification of Soil Heavy Metal Sources Around a Copper-silver Mining Area in Ningxia Based on GIS | ZHANG Kou-kou, HE Jing, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5192) |
| Effect of Aging on Stabilization of Cd ²⁺ Through Biochar Use in Alkaline Soil of Bayan Obo Mining Area | WANG Zhe, CHENG Jun-li, BIAN Yuan, <i>et al.</i> (5205) |
| Preparation of Magnetic Iron Oxide/Mulberry Stem Biochar and Its Effects on Dissolved Organic Carbon and Arsenic Speciation in Arsenic-Contaminated Soils | LU Lin, YAN Li-ling, LIANG Mei-na, <i>et al.</i> (5214) |
| Effects of Oyster Shell Powder and Lime on Availability and Forms of Phosphorus and Enzyme Activity in Acidic Paddy Soil | ZHAO Li-fang, HUANG Peng-wu, YANG Cai-di, <i>et al.</i> (5224) |
| Effects of Interaction of Zinc and Cadmium on Growth and Cadmium Accumulation of <i>Brassica campestris</i> L. | SHUAI Zu-ping, LIU Han-yi, CUI Hao, <i>et al.</i> (5234) |
| Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in Vegetable Field in Kaizhou, Chongqing | FANG Lin-fa, YE Ping-ping, FANG Biao, <i>et al.</i> (5244) |
| Temporal and Spatial Variation Characteristics of Carbon Storage in the Source Region of the Yellow River Based on InVEST and GeoSoS-FLUS Models and Its Response to Different Future Scenarios | HOU Jian-kun, CHEN Jian-jun, ZHANG Kai-qi, <i>et al.</i> (5253) |
| Carbon Sequestration Characteristics of Different Restored Vegetation Types in Loess Hilly Region | XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, HE Liang, <i>et al.</i> (5263) |
| Response of Soil Multifunctionality to Reduced Microbial Diversity | CHEN Gui-xian, WU Chuan-fa, GE Ti-da, <i>et al.</i> (5274) |
| Effect of Nitrogen Addition on Soil Fungal Diversity in a Degraded Alpine Meadow at Different Slopes | SU Xiao-xue, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (5286) |
| Comparative Energy Consumption Structure and Mode between China and Major Energy-Consuming Countries Under the Background of Carbon Emission Reduction | LI Hui, PANG Bo, ZHU Fa-hua, <i>et al.</i> (5294) |
| Spatialization and Spatio-temporal Dynamics of Energy Consumption Carbon Emissions in China | HAO Rui-jun, WEI Wei, LIU Chun-fang, <i>et al.</i> (5305) |
| Carbon Dioxide Mitigation Co-effect Analysis of Structural Adjustment Measures in the "2 + 26" Cities in the Jing-Jin-Ji Region and Its Surroundings | YANG Tian-qi, WANG Hong-chang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> (5315) |
| Policy Analysis in Plastic Pollution Governance and Recommendations in China | LI Huan, ZHU Long, SHEN Qian, <i>et al.</i> (5326) |