

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力

李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年12月

第42卷 第12期
Vol.42 No.12

目次(卷终)

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力	李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培 (5563)
汽修行业挥发性有机物排放与控制现状及对策	王海林, 杨涛, 聂磊, 方莉, 张中申, 郝郑平 (5574)
西宁市生物质燃烧源大气污染物排放清单	高玉宗, 姬亚芹, 林孜, 林宇, 杨益 (5585)
新冠疫情期间四川盆地空气质量及影响因素分析	陈军辉, 冯小琼, 李媛, 王书肖 (5594)
基于 iLME + Geoi-RF 模型的四川省 PM _{2.5} 浓度估算	吴宇宏, 杜宁, 王莉, 蔡宏, 周彬, 吴磊, 敖迪 (5602)
《大气污染防治行动计划》后期成都大气 PM _{2.5} 中水溶性无机离子特征	李佳琪, 张军科, 董贵明, 邓嘉琳, 刘子锐, 王跃思 (5616)
洛阳市大气细颗粒物化学组分特征及溯源分析	孙佳侯, 董喆, 李利萍, 刘洋, 陈红阳, 张瑞芹 (5624)
北京市黑碳气溶胶浓度特征及其主要影响因素	曹阳, 安欣欣, 刘保献, 景宽, 王琴, 罗霄旭 (5633)
天津市郊夏季 VOCs 化学特征及其时间精细化的来源解析	王艺璇, 刘保双, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂 (5644)
沈阳市挥发性有机物污染特征及反应活性	杜寒冰, 王男, 任万辉, 苏枞枞, 胡建林, 于兴娜 (5656)
典型化工集中区环境空气 SVOCs 污染特征及来源解析	葛祥, 吴健, 高松, 冯加良, 陈俊伟, 张舒惟, 焦正 (5663)
南京毒性挥发性有机化合物夏冬季源解析及健康风险评估	张子金, 林煜棋, 张煜烟, 曹梦瑶, 章炎麟 (5673)
基于排放清单和实地测试的工业 VOCs 排放特征: 以郑州市高新区为例	任何, 卢轩, 刘洋, 尹沙沙, 胡鹤霄 (5687)
我国水性建筑涂料 VOCs 排放特征及其环境影响	高美平, 王海林, 刘文文, 聂磊, 李国昊, 安小栓 (5698)
VOCs 源强不确定性对臭氧生成及污染防治影响的模拟分析	王峰, 汪健伟, 杨宁, 翟菁, 侯灿 (5713)
山东省 O ₃ 时空分布及影响因素分析	张森, 丁椿, 李彦, 王桂霞, 林晶晶, 孟赫, 许杨 (5723)
2020 年成都市典型臭氧污染过程特征及敏感性	钱骏, 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王成辉, 李英杰, 王波, 刘政 (5736)
基于高分辨率在线测量的轻型汽油车含氧挥发性有机物排放模型构建	郝钰琦, 袁自冰, 王梦雷, 沙青娥, 杜新悦, 刘元向, 刘学辉, 段乐君, 袁斌, 郑君瑜, 邵敏, 闫宇 (5747)
三重属性的承载力约束下中国水资源利用效率动态演进特征分析	张凯, 吴凤平, 成长春 (5757)
长江流域总氮排放量预测	丁肇慰, 郑华 (5768)
1980~2015 年长江流域净人为氮输入与河流氮输出动态特征	姚梦雅, 胡敏鹏, 陈丁江 (5777)
黄河水环境特征与氮磷负荷时空分布	韩谔, 潘保柱, 陈越, 刘亚平, 侯易明 (5786)
基于氮氧同位素解析不同降雨条件下硝酸盐污染源	邢子康, 余钟波, 衣鹏, 钱睿智, 王嘉毅 (5796)
水源水库真核微生物种群结构季相演替特征	张海涵, 黄鑫, 黄廷林, 刘凯文, 马曼丽, 刘祥, 苗雨甜, 宗容容 (5804)
达里湖表层水体浮游细菌群落结构的夏-冬季节差异	李文宝, 郭鑫, 张博尧, 杜蕾, 田雅楠 (5814)
尾水排放对受纳水体底栖生物膜细菌群落和水溶性有机质的影响机制	王钰涛, 范晨阳, 朱金鑫, 李轶, 王龙飞 (5826)
武汉典型饮用水水源中典型 POPs 污染特征与健康风险评估	张坤峰, 付青, 涂响, 昌盛, 樊月婷, 孙兴滨, 王山军 (5836)
上海沙田湖养殖区及周边水体中氟喹诺酮类抗性基因的分布特征及其与环境因子关系	徐慕, 李世豪, 马巾, 王丽卿, 张玮 (5848)
曝气人工湿地脱除低污染水中氮的影响因素	李琳琳, 李荣涛, 孔维静, 杨苹果, 杜志超, 毕斌, 卢少勇 (5857)
水平潜流人工湿地对畜禽养殖废水中特征污染物的去除	赵伟, 范增增, 杨新萍 (5865)
木屑生物炭对填料土的氮磷吸附及雨水滞留改良影响	孟依柯, 王媛, 汪传跃, 王报 (5876)
黑臭河道中聚乙烯醇/海藻酸钠固定微米沸石粉去除氨氮	魏超, 陈涛, 江桥, 王姝, 邱伟建, 成小英 (5884)
玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响	南志江, 蒋煜峰, 毛欢欢, 梁新茹, 邓雪儒 (5896)
饮用水砂滤池中微生物对微量污染物的降解潜力与途径	周洁, 王东麟, 林慧, 柏耀辉 (5905)
污水分析方法监测城市毒品滥用长期趋势	曹禹, 董小棠, 邵雪婷, 刘琳, 王德高 (5912)
阿奇霉素和铜对活性污泥古菌群落和 ARGs 的胁迫影响及后效应	高玉玺, 李星, 赵君如, 张忠兴, 樊晓燕 (5921)
典型冶炼行业场地土壤重金属空间分布特征及来源解析	李强, 曹莹, 何连生, 王耀峰, 龚成, 何书涵 (5930)
我国焦化场地多环芳烃和重金属分布情况及生态风险评价	王耀峰, 何连生, 姜登岭, 曹莹, 李强, 官健 (5938)
浙江省香榧主产区土壤重金属空间异质性及其生态风险	王敏, 董佳琦, 白龙龙, 张勇, 蒋仲龙, 姜雯雯, 吴家森, 张璐瑶, 方嘉, 傅伟军 (5949)
北方农田镉污染土壤玉米生产阈值及产区划分初探	管伟豆, 郭堤, 王萍, 张增强, 李荣华 (5958)
典型铅锌矿区耕地土壤团聚体重金属含量与农作物含量相关性及其风险评价	强瑞, 李英菊, 罗谦, 陈美凤, 李海燕, 黄先飞, 秦樊鑫 (5967)
雄安新区企业周边农田土壤-作物系统重金属污染风险及累积效应	周亚龙, 王乔林, 王成文, 刘飞, 宋云涛, 郭志娟, 杨志斌 (5977)
铜仁土壤-水稻重金属累积效应与安全种植区划	朱亮亮, 吴勇, 周浪, 唐乐斌, 宋波 (5988)
干湿交替对铈锰改性生物炭固定红壤 As 的影响	黄晓雅, 李莲芳, 朱昌雄, 黄金丽, 吴翠霞, 叶婧 (5997)
铵态氮肥和腐殖酸协同促进孔雀草对土壤中 Cd 的去除	王冰清, 阳琴, 李虹颖, 熊启中, 徐刚, 孙瑞波, 田达, 李军利, 郇建建, 叶新新 (6006)
稻田灌溉河流 CH ₄ 和 N ₂ O 排放特征及影响因素	吴双, 杨蔚桐, 盛扬悦, 方贤滔, 张天睿, 胡靖, 刘树伟, 邹建文 (6014)
节水灌溉和控释肥施用耦合措施对单季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	王永明, 徐永记, 纪洋, 冯彦房 (6025)
有机无机配施下西北旱区麦田土壤 N ₂ O 的排放特征及微生物特性	王楷, 史雷, 马龙, 王书婷, 张然, 郑伟, 李紫燕, 翟丙年 (6038)
不同秸秆还田方式对旱地红壤细菌群落、有机碳矿化及玉米产量的影响	孔培君, 郑洁, 栾璐, 陈紫云, 薛敬荣, 孙波, 蒋瑞霖 (6047)
氮磷添加对盐渍化草地土壤微生物特征的影响	杨建强, 刁华杰, 胡姝姝, 陈晓鹏, 王常慧 (6058)
化肥和有机肥配施生物炭对紫色土壤养分及磷赋存形态的影响	向书江, 余砾, 熊子怡, 罗东海, 王莹燕, 邓正昕, 王子芳, 高明 (6067)
浒苔生物炭与木醋液复配改良碱化土壤效果及提高油菜产量	王正, 孙兆军, Sameh El-Sawy, 王珍, 何俊, 韩磊, 邹本涛 (6078)
《环境科学》第42卷(2021年)总目录	(6091)
《环境科学》征订启事(5593) 《环境科学》征稿简则(5623) 信息(5643, 5835, 5883)	

干湿交替对铈锰改性生物炭固定红壤 As 的影响

黄晓雅, 李莲芳*, 朱昌雄, 黄金丽, 吴翠霞, 叶婧

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 农业农村部农业环境重点实验室, 北京 100081)

摘要:以砷(As)污染红壤为研究对象,通过静态培养试验,探讨了铈锰改性生物炭(cerium-manganese modified biochar, MBC)在干湿交替老化条件下对红壤中 As 的固定效应。结果表明,与常规培养比较,干湿交替条件下 MBC 的施用显著降低了红壤中水溶态 As(WSAs)含量($P < 0.05$)和 pH 值,且随着材料用量的增加和培养时间的延长而持续降低,试验结束时,土壤 pH 值比常规条件下降低了 0.08~0.16 个单位。与此同时,干湿交替条件下添加 MBC 后的土壤 WSAs 显著下降,当培养至 30 d 时,WSAs 相比于常规培养降低了 38.73%~51.94%,比试验初期降低了 45.64%~56.19%,未添加 MBC 的处理在两种培养模式下土壤 WSAs 含量和 pH 值均显著升高($P < 0.05$),其中以干湿交替处理更为明显。从红壤中 As 赋存形态看,当培养试验结束时,相比于常规培养而言,干湿交替模式下 MBC 的施用使土壤中非专性吸附态 As(F1)降低了 33.16%~36.00%,专性吸附态 As(F2)降低了 7.67%~11.99%,残渣态 As(F5)增加了 15.43%~42.45%,且土壤 As 的迁移系数 M 亦显著低于常规培养($P < 0.05$),降幅为 9.02%~12.75%;而未添加 MBC 的处理土壤 As 活化明显,且以干湿交替条件下更甚。整体上看,干湿交替水分管理有利于 MBC 对红壤中 As 的固定, MBC 修复 As 污染红壤具有良好的稳定性和应用潜力。

关键词:改性生物炭(MBC); 砷(As); 干湿交替; pH 值; 水溶态 As(WSAs)

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)12-5997-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202105007

Effect of Dry-Wet Alternation on the Immobilization of Arsenic in Red Soil by Cerium Manganese Modified Biochar

HUANG Xiao-ya, LI Lian-fang*, ZHU Chang-xiong, HUANG Jin-li, WU Cui-xia, YE Jing

(Key Laboratory of Agro-Environment, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: Through static incubation experiments, the immobilization effect of cerium-manganese modified biochar (MBC) on arsenic (As) in red soil under dry-wet alternation aging conditions was discussed. The results showed that compared with the routine cultivation method, the application of MBC under drying and rewetting resulted in the significant reduction of the water-soluble As (WSAs) content ($P < 0.05$) and pH value in the red soil, which decreased continuously with the increased application amount of MBC and prolonged incubation time. At the end of the experiment, the soil pH value decreased by 0.08 to 0.16 units compared with that in routine conditions. Meanwhile, the WSAs content in soils decreased significantly after adding MBC under drying and wetting alternation. After 30 days of incubation, the WSAs contents were reduced by 38.73%-51.94% in comparison with that of the routine condition and decreased by 45.64%-56.19% compared with that in the initial stage of the experiment. However, for the treatment without MBC addition, the WSAs content in soils and pH value increased significantly under these two incubation modes ($P < 0.05$), especially for the dry-wet alternation treatment. Compared with routine incubation, the application of MBC under alternating wet and dry modes caused the reduction of non-specifically sorbed As (F1) in the soil by 33.16%-36.00%; specifically, sorbed As (F2) decreased by 7.67%-11.99%, residual phase As (F5) increased by 15.43%-42.45%, and the migration coefficient M of soil As was also significantly decreased ($P < 0.05$). The range for the reduced percentage was 9.02%-12.75%. However, for the treatment without MBC, As activation in the soil was obvious, which was even worse under the drying and rewetting condition. As a whole, alternate wetting and drying water management is beneficial for the immobilization of As in red soil by MBC, and MBC showed advantages and potential for remediation of As-contaminated red soil with good stability.

Key words: modified biochar (MBC); arsenic (As); dry-wet alternation; pH value; water-soluble arsenic (WSAs)

土壤是生态系统的基本要素,也是人类赖以生存和文明建设的重要基础资源^[1]。近几十年来,随着工农业持续发展,不同类型的污染物进入土壤并积累,从而造成了不同程度的土壤污染。其中,As 作为一种常见的有毒且致癌致畸物质,在广泛应用于工农业以及医学领域的同时,对环境也构成了巨大的威胁^[2,3]。As 在自然界主要以雌黄(As_2S_3)、雄黄(As_4S_4)和砷黄铁矿($FeAsS$)等硫化物的形式存在或者伴生于其他金属矿物中,岩石风化、火山爆发、污水灌溉和矿山开采等活动都会造成土壤 As 污染,尤其是在矿山开采过程中,长期暴露于地表的金

属矿石和废石经雨水冲刷会生成大量酸性废水,渗入土壤后造成土壤 As 污染^[4~6],根据 2005 年 4 月至 2013 年 12 月开展的全国土壤污染状况调查结果显示,土壤中 As 的点位超标率已达到 2.7%。土壤中的 As 可通过食物链富集危害人体健康,也可经水和大气等介质传输或蓄积,带来健康和生态等多种潜在风险^[7]。由土壤污染引发的农产品质量安全问

收稿日期: 2021-05-02; 修订日期: 2021-05-31

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1806401)

作者简介: 黄晓雅(1997~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境污染与修复, E-mail: hhuangxiaoya@163.com

* 通信作者, E-mail: lilianfang@caas.cn

题和群体性事件逐年增多,成为影响群众身体健康和社会稳定的重要因素.土壤 As 污染不仅妨碍我国农业的可持续发展,对人体健康的危害更是日益严峻,故土壤 As 污染修复亟待解决.

与其它修复技术相比,土壤钝化修复具有良好的应用前景,性能良好的钝化材料研发是该技术的核心.生物炭作为成本低、环境友好、稳定性强和修复效率高的钝化材料^[8],将其应用于重金属污染土壤的修复正被国内外广泛关注.尤其是生物炭在改性条件下可大幅度提高其对重金属的固定能力,应用于土壤修复上的钝化效果越来越被大量证实. Li 等^[9]的研究表明,铁改性生物炭的施用可导致土壤中 As 的移动性大大减弱,大幅减少作物对 As 的吸收.然而生物炭进入土壤后,会发生一系列的老化过程,导致生物炭固定重金属的稳定性及时效性发生变化.目前,在研究生物炭老化对其固定土壤重金属的稳定性影响方面也取得了一些进展,如水稻秸秆生物炭经冻融循环和高温老化处理后对 Cd 的固定能力均有提高^[10],而奶牛粪便和锯末生物炭经干湿交替和冻融循环处理后施入土壤对 Cd 的固定能力却降低^[11]. He 等^[12]的研究施入生物炭经过 2 a 的土培试验后,发现土壤中的弱酸提取态 Pb 和 Cu 降低,但不稳定的 As、Zn 和 Cd 却增加.

直至当前,关于改性生物炭老化及其对重金属固定效应方面的研究鲜见报道,根据前期研究结果,铈锰改性生物炭可用于钝化修复 As 污染红壤,然而在环境条件影响下尤其是在雨水丰沛的南方地区干湿交替条件如何影响钝化材料发挥固定效果的稳定性尚不明确.因而,本试验旨在探究干湿交替条件如何影响 MBC 固定红壤 As 以及固定 As 的稳定性和长效性机制,以期为该材料长期应用于 As 污染红壤的修复提供依据.

1 材料与方法

1.1 铈锰改性生物炭制备

生物炭(biochar, BC):将磨碎后的小麦秸秆置于马弗炉内,600℃无氧热解 2 h,冷却至室温,研磨过筛即为制备好的生物炭.

铈锰改性生物炭(cerium-manganese modified biochar, MBC):称取 100 g 上述制备好的小麦秸秆生物炭于 1 L 的烧杯中,加入 500 mL 1 mol·L⁻¹ HCl 搅拌均匀后浸泡 12 h 以去除生物炭中的杂质,去离子水清洗至中性后放入 75℃烘箱中烘干.将预处理好的生物炭与 0.5 mol·L⁻¹ CeCl₃、0.2 mol·L⁻¹ KMnO₄ 以 1:5:5 混合,搅拌均匀放入数字超声仪中超声分散 2 h 后置于 95℃水浴锅中水浴蒸干,之后

放入马弗炉中,以氮气为保护气,600℃无氧热解 2 h,冷却至室温即为制备好的铈锰改性生物炭.

BC 和 MBC 基本理化性质如下:pH 值分别为 9.22 和 6.06;生物炭的 ω(铈)、ω(锰)和 ω(As)分别为 0.07、0.16 和 0.12 g·kg⁻¹,铈锰改性生物炭的 ω(铈)、ω(锰)和 ω(As)分别为 223.13、31.57 和 0.12 g·kg⁻¹;生物炭的 ω(有机碳)、ω(全氮)、ω(全磷)和 ω(全钾)分别为 358、7.41、2.64 和 19.34 g·kg⁻¹,铈锰改性生物炭的 ω(有机碳)、ω(全氮)、ω(全磷)和 ω(全钾)分别为 233、3.93、1.05 和 22.05 g·kg⁻¹.

1.2 供试土壤

本试验供试土壤为湖南石门雄黄矿区周边 As 污染农田的红壤,其基本理化性质如下,红壤的 pH 值为 6.58,ω(全氮)、ω(全磷)和 ω(有机碳)分别为 0.53、0.55 和 5.39 g·kg⁻¹,ω(速效钾)、ω(总 As)和 ω(水溶态 As)分别为 6.47、157.82 和 0.32 mg·kg⁻¹.

1.3 试验设计

准确称取 100 g 上述红壤置于 150 mL 烧杯中,分别设置 MBC 添加量为 0%、0.125%、0.25% 和 0.5%,将材料与土壤充分混合均匀后进行干湿交替培养(DWMBC),且同时设置常规培养(MBC)的处理为对照(CK),共设置 8 个处理,每个处理重复 3 次,试验设计方案见表 1.干湿交替培养即为将不同 MBC 添加量的各处理保持 100% 田间持水量,在 25℃恒温培养箱中培养 16 h,随后将温度调节至 60℃培养 8 h(此过程为水分蒸发的过程,但其田间持水量不低于 30%);常规培养即为将 CK 处理保持 70% 田间持水量在 25℃恒温恒湿培养箱中进行培养,每培养 24 h 为一个循环周期.所有处理培养进行至 1、3、5、7、15 和 30 个周期时取样测定相关指标.其中包括分析土壤 pH 值、水溶态(water soluble)As 含量、结合形态 As 和土壤酶活性等指标.

表 1 试验方案设计

Table 1 Design of the experimental program			
常规培养(CK)		干湿交替	
不同处理	MBC 添加量/%	不同处理	MBC 添加量/%
MBC-0	0	DWMBC-0	0
MBC-0.125	0.125	DWMBC-0.125	0.125
MBC-0.25	0.25	DWMBC-0.25	0.25
MBC-0.5	0.5	DWMBC-0.5	0.5

1.4 分析方法

1.4.1 土壤及生物炭理化性质分析

土壤及生物炭的理化性质参考土壤农化分析方法^[13].BC 和 MBC 中铈和锰含量采用电感耦合等离

子体光谱仪 (Optima 8300, PerkinElmer 公司, USA) 进行测定, 仪器检出限为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.4.2 土壤及生物炭 (改性) 中总 As 的分析

土壤总 As 采用 HNO_3 -HCl 消解法 (USEPA3051a), 氢化物发生-原子荧光分析 (型号 AFS-933, 北京吉天仪器公司) 进行测定, 标准曲线相关系数为 0.9999, 仪器检出限为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。测定过程中需加入土壤成分分析标准物质 GBW07391 (GSS-35) 进行质量控制, 方法回收率为 95.30% ~ 100.80%, 满足质量控制要求。

生物炭 (改性) 总 As 测定采用植物样 HNO_3 - HClO_4 消解法 (EPA300a), 测定过程中需加入玉米成分分析标准物质 GBW10012 (GSB-3) 进行质量控制, 方法回收率为 94.95% ~ 99.63%, 满足质量控制要求。

1.4.3 土壤 WSAs 含量的分析

土壤 WSAs 含量采用土水比 1:10 振荡法提取^[14], 提取液采用氢化物发生-原子荧光分析进行测定。

1.4.4 土壤结合形态 As 的分析

土壤结合形态 As 分析采用 Wenzel 连续提取法^[15], 主要分为非专性吸附态 As (F1)、专性吸附态 As (F2)、无定形和弱结晶水合铁铝氧化物结合态 As (F3)、结晶水合铁铝氧化物结合态 As (F4) 和残渣态 As (F5)。

1.4.5 土壤酶活性测定

土壤过氧化氢酶、蔗糖酶、磷酸酶和脲酶采用紫外分光光度法测定^[16,17]。

1.5 数据处理与统计分析

本试验所有数据采用 SPSS 22.0 统计分析, 采用 Origin 9.5 进行作图。生物炭 (改性) 对土壤 As 的固定效率 η 的计算公式见式 (1):

$$\eta = (c_0 - c_e) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_0 指空白土样的有效 As 含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); c_e 指添加 MBC 土样的有效 As 含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

土壤中可溶态 As 迁移系数 M 的计算见式 (2):

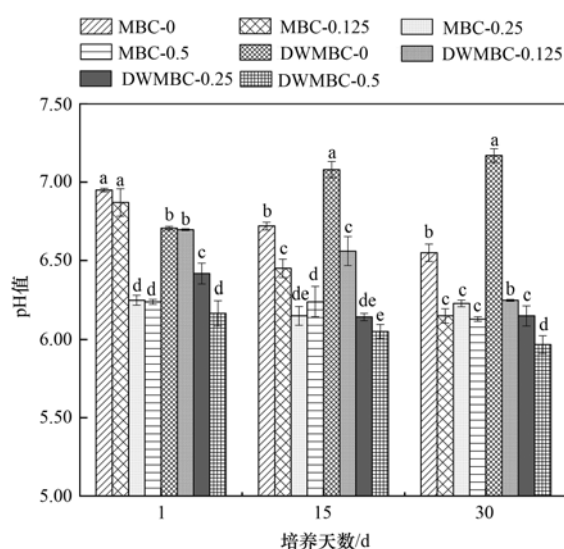
$$M = \frac{F1 + F2}{F1 + F2 + F3 + F4 + F5} \quad (2)$$

2 结果与分析

2.1 干湿交替下铈锰改性生物炭对红壤 pH 值的影响

在 As 污染红壤中添加不同比例 MBC, 经过 30 个常规培养和干湿交替培养周期后, 各处理土壤 pH 值发生了明显的变化。如图 1 所示, 从整体来看, 随着培养时间的延长, MBC 施用量为 0%、0.125%、

0.25% 和 0.5% 的各处理经过干湿交替培养 30 d 后, 除 DWMB-C-0 对照处理外, 其余处理土壤 pH 值均持续降低, 培养结束时降幅达 0.14 ~ 0.27 个单位, 而 DWMB-C-0 处理则升高了 0.46 个单位, 且在干湿交替过程中, 添加 MBC 的处理土壤 pH 值均显著低于未添加 MBC 的处理 ($P < 0.05$)。与常规培养相比, MBC-0.25 和 MBC-0.5 经过干湿交替培养后 pH 值分别下降了 0.08 和 0.16 个单位, 其中 MBC 添加量为 0.5% 时显著低于常规培养 ($P < 0.05$)。与此相反的是, 在干湿交替条件下, DWMB-C-0 的 pH 值均显著高于 MBC-0 ($P < 0.05$), 在培养结束时相比常规培养升高了 0.62 个单位, 且随着 MBC 添加量的增加, 土壤 pH 值降低愈加明显。



竖线表示标准差, 不同小写字母代表同一取样天数下各处理间存在显著性差异 ($P < 0.05$)

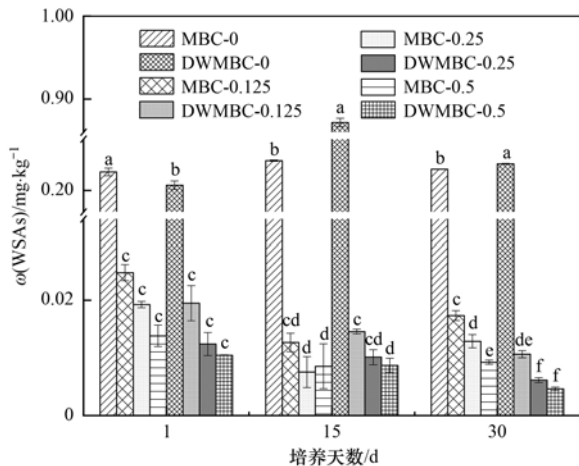
图 1 常规和干湿交替培养下不同 MBC 添加量对红壤 pH 值变化的影响

Fig. 1 Effects of different MBC additions on the pH value of red soil under routine incubation and dry-wet alternate incubation

2.2 干湿交替下铈锰改性生物炭对红壤中 WSAs 的影响

经过 30 个周期的常规培养和干湿交替培养后, 添加不同比例 MBC 的各处理 WSAs 含量变化趋势如图 2 所示。在干湿交替的水分管理模式下, 添加 MBC 后各处理土壤中 WSAs 含量呈现持续降低的趋势, 且随着 MBC 添加量的增加, 土壤 WSAs 降低幅度持续加大。至培养试验结束时, 相比培养初期 WSAs 含量的降低幅度为 45.64% ~ 56.19%, 与同期 DWMB-C-0 相比, DWMB-C-0.125、DWMB-C-0.25 和 DWMB-C-0.5 的固定效率分别达到 97.09%、98.32% 和 98.74%, 而常规培养条件下, 相应的固定效率依次为 94.79%、96.12% 和 97.22%。在 MBC 的 3 种添加量 0.125%、0.25% 和 0.5% 处理下, 干

湿交替培养的 WSA_s 含量均显著低于常规培养 ($P < 0.05$), 培养结束时各处理的 WSA_s 降低幅度分别为 38.73%、51.94% 和 50.00%。而未添加 MBC 的处理在干湿交替和常规培养下的变化趋势一致, 随着时间的推移, 土壤 WSA_s 含量总体呈现一定程度的升高趋势, 当培养至 30 d 时, 两种培养模式下的土壤 WSA_s 含量分别比培养初期增加 57.72% 和 5.55%。



竖线表示标准差, 不同小写字母代表同一取样天数下各处理间存在显著性差异 ($P < 0.05$)

图2 常规和干湿交替培养下不同 MBC 添加量对红壤 WSA_s 变化的影响

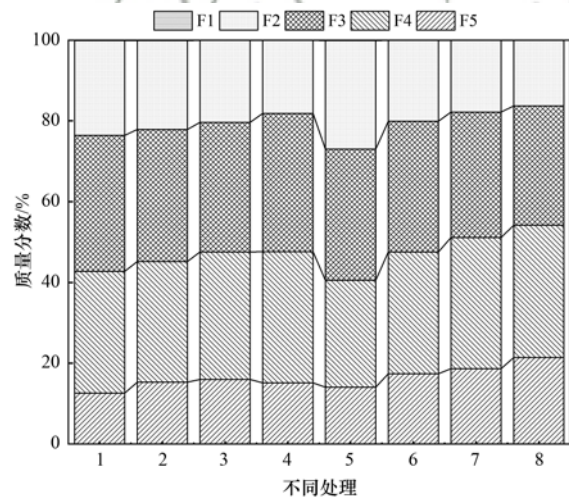
Fig. 2 Effects of different MBC additions on the WSA_s of red soil under routine incubation and dry-wet alternate incubation

2.3 干湿交替下铈锰改性生物炭对红壤中 As 赋存形态的影响

As 的毒性与其在土壤中的赋存形态密切相关, 当土壤中 As 活性发生变化时, 也会对其赋存形态产生影响。干湿交替条件下铈锰改性生物炭对红壤中 As 的结合形态的影响如图 3 所示, 土壤中的 As 形态主要以专性吸附态 (F2)、无定形和弱结晶水合铁铝氧化物结合态 (F3)、结晶水合铁铝氧化物结合态 (F4) 和残渣态 (F5) 这 4 种形态存在, F2、F3 和 F4 这 3 种形态质量分数达到 75% 以上, 而非专性吸附态 (F1) 质量分数为 0.06% ~ 0.18% (图 3 中未显示), F5 的质量分数为 12.57% ~ 21.45%。在干湿交替条件下, 对比同期未添加 MBC 的对照处理 F1 和 F2 显著降低 ($P < 0.05$), 降幅分别为 49.64% ~ 64.47% 和 25.39% ~ 40.26%, 而 F5 则显著升高 ($P < 0.05$), 增幅为 23.81% ~ 50.58%。当改性炭 MBC 添加量为 0.125% 和 0.25% 的处理经过干湿交替培养后, 对比相同用量常规培养下的处理非专性吸附态 As (F1) 显著降低 ($P < 0.05$), 降幅分别为 33.16% 和 36.00%, MBC 添加量为 0.125%、0.25% 和 0.5% 的处理对比相同用量常规培养下的处理专

性吸附态 As (F2) 显著降低 ($P < 0.05$), 降幅分别为 7.67%、11.99% 和 10.01%, 残渣态 As (F5) 则显著升高 ($P < 0.05$), 增幅分别为 15.43%、17.19% 和 42.45%, 而未添加 MBC 的处理在经过干湿交替后, 相比常规培养条件下 F1 和 F2 升高, As 活化现象明显。

总体来说, 当土壤中的 F1 和 F2 降低, 而 F3、F4 和 F5 增加时, 则说明土壤中的 As 由活性态转化为更加稳定的形态。常用迁移系数 M 来表示可溶态 As 在土壤中的迁移性能^[9], 由表 2 可知, 与常规培养条件相比, 添加改性炭 MBC 经过干湿交替培养后红壤中的 As 迁移系数显著降低 ($P < 0.05$), 且随着添加量的增加, 迁移系数 M 降幅更为明显, 而未添加 MBC 的处理经过干湿交替后相比常规培养下的迁移系数 M 显著升高 ($P < 0.05$), 由此可知, 当经历干湿交替后, 红壤中的 As 会由稳定态向活性态转化, 而加入 MBC 后则会使红壤中的 As 由活性态向较为稳定的形态转化, 这与土壤中 WSA_s 的变化规律也趋于一致。说明在本研究 ω (总 As) 为 157.82 mg·kg⁻¹ 的土壤, 干湿交替的水分管理模式有助于 MBC 固定土壤 As。



1. MBC-0, 2. MBC-0.125, 3. MBC-0.25, 4. MBC-0.5, 5. DWMBC-0, 6. DWMBC-0.125, 7. DWMBC-0.25, 8. DWMBC-0.5

图3 常规和干湿交替培养下不同 MBC 添加量对红壤结合形态 As 变化的影响

Fig. 3 Effects of different MBC additions on the associated forms of red soil under routine incubation and dry-wet alternate incubation

2.4 土壤 pH 值变化对 WSA_s 含量的影响

在本研究中, 对于干湿交替和常规培养下不同时期土壤 pH 值和 WSA_s 含量做出了相关性分析 (表 3), 经统计分析的结果表明, 在整个反应过程中, 土壤中 WSA_s 含量与 pH 值呈显著 ($P < 0.05$) 或极显著 ($P < 0.01$) 的正相关关系, 土壤 pH 值与 WSA_s 含

表 2 常规和干湿交替培养下不同 MBC 添加量的可溶态 As 迁移系数 $M^{1)}$

Table 2 Migration coefficient (M) of soluble As in different amounts of MBC added under routine incubation and dry-wet alternate incubation

不同处理	未老化	常规培养 (MBC)	干湿交替 (DWMBC)
0%	27.03 ± 0.25a	24.02 ± 0.16d	26.00 ± 0.27b
0.125%	24.68 ± 0.12c	22.07 ± 0.05e	20.08 ± 0.12g
0.25%	21.01 ± 0.22f	20.40 ± 0.25g	17.80 ± 0.17j
0.5%	19.71 ± 0.09h	18.19 ± 0.37i	16.29 ± 0.12k

1) 不同小写字母代表所有处理间存在显著性差异 ($P < 0.05$)

量的变化趋势具有良好的一致性,这与苏倩倩等^[18]的研究结果一致.说明 pH 值的变化对土壤中 WSAs 含量具有很大的影响,即当土壤 pH 值在弱酸条件范围内逐渐降低时,土壤中的 WSAs 含量也会不断降低.由此结论可推断,在本研究中土壤 pH 值的变化对红壤中有效态 As 的影响起关键作用,土壤经历干湿交替后 pH 值升高,导致 WSAs 含量升高,而加入改性炭 MBC 在干湿交替培养后酸性基团增加,加之 MBC 本身携带大量正电荷离子,使得经过干湿交替培养的红壤 WSAs 含量降低.

2.5 干湿交替下铈锰改性生物炭对红壤中酶活性的影响

土壤酶是衡量土壤质量的重要指标,其活性高低反映了某一种土壤生物化学反应的活跃程度、土

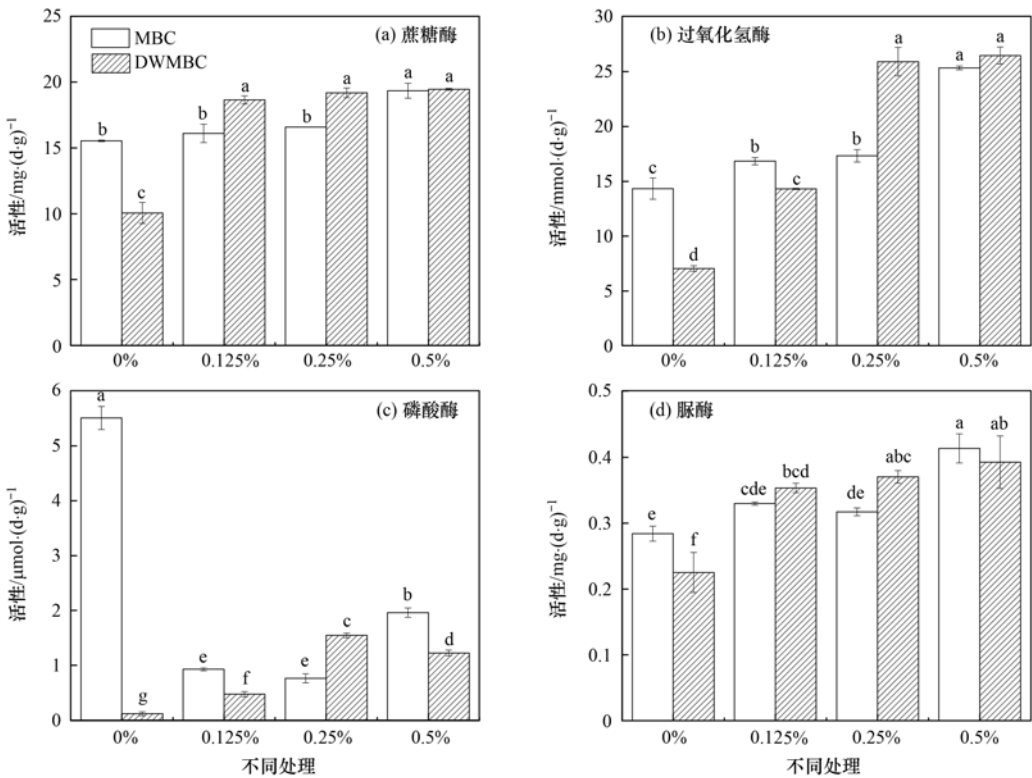
表 3 常规和干湿交替培养下各处理土壤 pH 值与 WSAs 含量相关性分析¹⁾

Table 3 Correlation analysis of soil pH value and WSAs content of each treatment under routine incubation

and dry-wet alternate incubation		
培养模式	培养天数/d	pH-WSAs 相关性
常规培养	1	0.650 *
	15	0.807 **
	30	0.940 **
干湿交替	1	0.559
	15	0.884 **
	30	0.973 **

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$

壤微生物活性的强弱和养分物质循环状况^[19]. 根据本研究的结果,向红壤中添加不同比例 MBC 经干湿交替培养后,土壤蔗糖酶、过氧化氢酶、磷酸酶和脲酶活性均发生了各自不同的变化(图 4). 在干湿交替培养条件下,不同添加量的 MBC 处理下土壤蔗糖酶活性均较未添加 MBC 的处理升高,且随着添加量的增加,其蔗糖酶活性也随之增加. 其中,添加 0.125% 和 0.25% 的 MBC 处理比常规培养下蔗糖酶活性升高幅度分别为 15.80% 和 15.62%,而未添加 MBC 的处理下蔗糖酶活性显著降低 ($P < 0.05$),降幅为 35.28%; 从图 4(b) 来看,在经过干湿交替培养后,土壤过氧化氢酶活性随着 MBC 的添加而不



竖线表示标准差,不同小写字母代表所有处理间存在显著性差异 ($P < 0.05$)

图 4 常规和干湿交替培养下不同 MBC 添加量对红壤酶活性变化的影响

Fig. 4 Effects of different MBC additions on the enzyme activity of red soil under routine incubation and dry-wet alternate incubation

断提升,而对照 DWMBC-0 下其活性显著降低,对比常规培养降幅高达 50.76%,与常规条件下比较, DWMBC-0.25 处理下土壤过氧化氢酶活性升高幅度达 49.54%,而 DWMBC-0 和 DWMBC-0.125 的酶活性显著降低($P < 0.05$);与此相似,在干湿交替下土壤磷酸酶活性显著下降,对磷酸酶活性抑制作用明显,其中未添加 MBC 的处理降幅高达 97.90%,随着 MBC 的添加,土壤磷酸酶活性上升,其中添加量为 0.25% 的处理增幅达 102.23%,但添加量为 0.125% 和 0.5% 的处理下磷酸酶活性仍显著低于同期常规培养($P < 0.05$);从土壤脲酶的情况看,干湿交替导致对照土壤脲酶活性显著降低($P < 0.05$),而改性生物炭 MBC 的施用相对于未添加处理而言,土壤脲酶活性均不同程度地增加,其中, DWMBC-0.125 和 DWMBC-0.25 土壤脲酶活性均高于常规培养,而 0.5% MBC 添加处理脲酶活性与常规培养无显著差异.总体而言,在干湿交替的水分管理模式下水分的施用均不同程度地增加了蔗糖酶、过氧化氢酶、脲酶和磷酸酶的活性,但与常规培养比较,干湿交替对磷酸酶的抑制作用较为明显.

3 讨论

3.1 干湿交替对土壤中 As 移动性的影响

As 在土壤中的存在形态和迁移性能受许多因素的影响,如土壤 pH 值、氧化还原状况、铁/铝/锰氧化物的矿物组成和磷素水平等,而水分条件的改变则导致相应的土壤环境条件改变,从而影响 As 的移动性^[20].首先,土壤 pH 值和氧化还原电位(Eh)是影响土壤中有效态 As 的重要因素^[21, 22].当土壤处于淹水还原过程中,大量的 H^+ 和电子参与铁氧化物、锰氧化物和 SO_4^{2-} 等的还原反应,导致土壤 Eh 降低, pH 值升高,固定在土壤中的 As 会释放出来,并直接影响 As 在固液相的分配.据报道,在还原状况下($-200 \sim 200$ mV),土壤中的 As 主要以 As(III) 存在,而土壤矿物对 As(III) 的吸附能力较弱^[23, 24].当土壤处于落干状态时,整个体系为氧化条件($200 \sim 400$ mV), As 主要以 As(V) 形式存在,被还原的铁锰离子也将被重新氧化,使得土壤 Eh 升高,而 pH 值降低,从而导致 As 在土壤中的迁移能力将会减弱^[25].在本研究中,相比常规培养,经过干湿交替后的土壤 pH 值升高,土壤不断地经历淹水-落干的循环处理,此过程中前者反应时间(16 h)相对于后者(8 h)更长,前者的效应表现更为明显,从而使土壤在干湿交替条件下 pH 值升高,这与张泽洲等^[26]和朱玉祥等^[27]研究结果一致.

相关性分析的结果表明, pH 值与 WSAs 含量呈

极显著正相关($P < 0.01$), pH 值升高导致 WSAs 含量增加.未添加改性炭的对照处理, pH 值在整个干湿交替过程持续升高,其在整个干湿交替培养过程中 WSAs 含量同样持续升高,这与 Mlangeni 等^[28]和曹健等^[29]的研究结果相似.再者,在土壤 pH 值为 5~9 时, As 主要以 $H_2AsO_4^-$ 和 $HAsO_4^{2-}$ 的形式存在,当土壤处于弱酸性状态时,土壤胶体上存在大量带正电荷的离子,其对带负电荷的 $H_2AsO_4^-$ 和 $HAsO_4^{2-}$ 的吸附能力增强,使得土壤 As 的迁移能力减弱.而随着土壤 pH 值的增加,土壤胶体上的负电荷逐渐增多, AsO_4^{3-} 与土壤中负电荷之间的斥力也随之增大,促进了土壤中 As 的解吸.当土壤 pH 值增加时,增多的 OH^- 必定会与 AsO_4^{3-} 竞争吸附位点,这也将导致土壤中的 As 溶出^[30, 31].此外,铁氧化物的还原也是促进土壤中 As 迁移的原因之一.当土壤处于淹水的还原条件时,由于 Eh 的降低,促进了土壤中含铁矿物的还原溶解,使土壤吸附的 As(V) 转化为 As(III),并且释放到土壤溶液中^[32].当进入氧化阶段时, Fe(II) 转化为 Fe(III), Fe(III) 逐渐形成结构稳定的矿物,通过矿物结晶的吸附以及共沉淀两种方式对土壤中的 As 起到了固定作用^[33].

3.2 干湿交替条件下铈锰改性生物炭的固 As 机制

在本研究中,经干湿交替后红壤中 WSAs 含量大幅增加,而加入铈锰改性生物炭 MBC 后 WSAs 含量显著降低.通常情况下, pH 值是影响重金属活性的关键因素,本研究中 MBC 的施用直接导致土壤 pH 值下降,而从土壤 pH 值与 WSAs 的显著正相关关系可知,土壤 pH 的下降直接导致 WSAs 水平的降低.本研究中施用 MBC 后的土壤 pH 下降,可能与生物炭中含大量芳香族的有机碳在老化过程中会分解成低分子量有机酸导致土壤 pH 值降低有关^[34].另根据 Cao 等^[35]和 Cui 等^[36]的研究结果,湿度条件会改变生物炭的理化性质,随着时间的推移,在干湿交替老化后生物炭表面酸性基团增强,从而导致老化生物炭的 pH 值下降^[37],由此导致 MBC 对土壤 As 的固定效应增加.与此相反,对于未改性生物炭经过干湿交替培养后则导致土壤中有效态 As 大大提升^[38],主要因为带负电的生物炭难以固定带负电的 $H_2AsO_4^-$ 和 $HAsO_4^{2-}$,不断地干湿交替可以增加 As 由土壤固相向液相的释放,导致土壤中 As 的有效性增加.

从材料特性看,本研究中 MBC 的等电点为 5.28,其表面带正电荷,对土壤中以阴离子形式存在的 As^{3+} 和 As^{5+} 都具有良好的静电吸附作用,加之改性后的 MBC 比表面积增大、平均孔宽减小和空隙容

积增大,这些材料特性的改变均有利于 As 的吸附, MBC 比改性前吸附量提高了 103.80 倍,吸附容量大大增加^[39], 本研究中 ω (总 As) 为 157.82 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的情形下,材料对土壤有效 As 的吸附容量未达到饱和时,干湿交替均并不影响 MBC 对 As 的固定。前期研究已表明 MBC 在氧化还原和沉淀共沉淀等多种作用下可与 As 结合形成稳定的 M-As-OH 三元复合体,从而降低土壤中 As 的移动性^[39,40],因而,不断地干湿交替变化使红壤中 As 从固相向溶液中加速释放的情况下,依然不影响 MBC 对土壤 As 的固定效能,也进一步证实了铈锰改性生物炭固定红壤 As 的稳定性。

3.3 干湿交替下对土壤酶活性的影响

我国南方地区高温多雨,持续干旱和频繁降雨的气候特征十分明显,土壤水分变化的过程中微生物量、土壤对酶的吸附作用和土壤中水膜的厚度均会发生改变,从而引起土壤酶活性的变化^[41,42]。在本研究中,经过干湿交替培养后土壤过氧化氢酶、蔗糖酶、磷酸酶和脲酶活性均显著降低, Huygens 等^[43]的研究发现经干湿交替后智利中南部四处草地上的所有土壤酶活性均降低,这与本研究的结果一致。当在土壤中加入改性生物炭 MBC 后,蔗糖酶、过氧化氢酶和脲酶活性均有不同程度的升高,这主要是因为生物炭(改性)发达的孔隙结构、对水肥的持留作用和对土壤酸度的缓冲效应能够有效地改善土壤微生物的栖息环境,有利于细菌群落的繁殖,并减少其生存竞争^[44,45],同时生物炭(改性)的施用还可以改善土壤养分的保存与利用,促进养分循环^[46]。据聂金锐等^[47]的研究,施用生物炭可提高土壤中过氧化氢酶、磷酸酶、蔗糖酶和脲酶的活性,这与本研究结果有相似之处。但值得注意的是,与常规培养相比,本研究中在 MBC 作用下土壤磷酸酶活性下降,这与周玉祥等^[48]和冯爱青等^[49]的研究结果相似。此外,磷与 As 是同主族元素,两者性质存在一定的相似性, MBC 在钝化土壤活性 As 的同时,也可能会吸附土壤中的有效磷,导致土壤磷酸酶活性也随之减弱^[50],这可能间接抑制了土壤磷酸酶活性。

4 结论

(1)在 As 污染红壤中添加 MBC 经过干湿交替的水分管理模式后 pH 值和 WSA_s 含量不断降低,而未添加 MBC 的处理 pH 值和 WSA_s 含量不断升高 ($P < 0.05$); 在 30 个培养周期结束时,干湿交替培养后的 MBC 处理红壤中 WSA_s 含量相比常规培养大大下降,固定效率达 95% 以上,且随着 MBC 施用量的增加,干湿交替培养下土壤 WSA_s 含量持续

下降。

(2)经过干湿交替培养后,添加 MBC 后土壤中非专性吸附态 As(F1)和专性吸附态 As(F2)含量不断下降,无定形和弱结晶水合铁铝氧化物结合态 As(F3)、结晶水合铁铝氧化物结合态 As(F4)和残渣态 As(F5)增加,干湿交替的水分管理模式可使添加 MBC 的红壤中活性态 As 向相对稳定的形态转化,而未添加 MBC 的红壤经干湿交替后会出现 As 活化现象。

(3)通过对土壤中蔗糖酶、过氧化氢酶、磷酸酶和脲酶活性的分析,结果表明干湿交替相比于常规培养过程,均导致未添加 MBC 的对照土壤中此 4 种酶活性的显著下降 ($P < 0.05$),在施用 MBC 后,红壤中这 4 种酶的活性均显著提升 ($P < 0.05$),尤其在高量施用下提升作用更为明显,除磷酸酶外,干湿交替下添加量为 0.25% 和 0.5% 的 MBC 均导致蔗糖酶、过氧化氢酶和脲酶的活性显著高于常规培养或与其基本持平。

参考文献:

- [1] 朱永官,李刚,张甘霖,等. 土壤安全:从地球关键带到生态系统服务[J]. 地理学报, 2015, 70(12): 1859-1869.
Zhu Y G, Li G, Zhang G L, et al. Soil security: from earth's critical zone to ecosystem services[J]. Acta Geographica Sinica, 2015, 70(12): 1859-1869.
- [2] Tong H, Liu C S, Hao L K, et al. Biological Fe(II) and As(III) oxidation immobilizes arsenic in micro-oxic environments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, 265: 96-108.
- [3] Tyrovolas K, Nikolaidis N P. Arsenic mobility and stabilization in topsoils[J]. Water Research, 2009, 43(6): 1589-1596.
- [4] 林海,潘翰林,贺银海,等. 砷污染农田土壤的化学修复技术研究进展[J]. 环境污染与防治, 2020, 42(6): 780-787.
Lin H, Pan H L, He Y H, et al. Research advances of remedying arsenic-contaminated farmland soil by chemical techniques[J]. Environmental Pollution & Control, 2020, 42(6): 780-787.
- [5] 张坤,钱建平,张璇. 土壤砷污染研究及修复综述[J]. 环境保护与循环经济, 2020, 40(2): 46-51.
- [6] 钱建平,李伟,张力,等. 地下水中重金属污染源及研究方法综析[J]. 地球与环境, 2018, 46(6): 613-620.
Qian J P, Li W, Zhang L, et al. Source and research status of heavy metal pollution in groundwater: a review[J]. Earth and Environment, 2018, 46(6): 613-620.
- [7] 王书琪. 土壤重金属污染修复技术研究进展[J]. 石油化工技术与经济, 2018, 34(4): 59-62.
Wang S Q. Research progress on soil heavy metal repair technology[J]. Techno-Economics in Petrochemicals, 2018, 34(4): 59-62.
- [8] 王重庆,王晖,江小燕,等. 生物炭吸附重金属离子的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(1): 692-706.
Wang C Q, Wang H, Jiang X Y, et al. Research advances on adsorption of heavy metals by biochar[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(1): 692-706.
- [9] Li L F, Zhu C X, Liu X S, et al. Biochar amendment immobilizes arsenic in farmland and reduces its bioavailability[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25

- (34): 34091-34102.
- [10] 陈昱, 梁媛, 郑章琪, 等. 老化作用对水稻秸秆生物炭吸附 Cd(II)能力的影响[J]. 环境化学, 2016, **35**(11): 2337-2343.
- Chen Y, Liang Y, Zheng Z Q, *et al.* Effect of ageing on Cd adsorption ability by rice-straw derived biochar [J]. Environmental Chemistry, 2016, **35**(11): 2337-2343.
- [11] Xu Z B, Xu X Y, Tsang D C W, *et al.* Contrasting impacts of pre-and post-application aging of biochar on the immobilization of Cd in contaminated soils[J]. Environmental Pollution, 2018, **242**: 1362-1370.
- [12] He E K, Yang Y X, Xu Z B, *et al.* Two years of aging influences the distribution and lability of metal (loid)s in a contaminated soil amended with different biochars[J]. Science of the Total Environment, 2019, **673**: 245-253.
- [13] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [14] Casado M, Anawar H M, Garcia-Sanchez A, *et al.* Arsenic bioavailability in polluted mining soils and uptake by tolerant plants (El Cabaco mine, Spain)[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2007, **79**(1): 29-35.
- [15] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, *et al.* Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, **436**(2): 309-323.
- [16] 关松荫. 土壤酶及其研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1986. 260-360.
- [17] 杨兰芳, 曾巧, 李海波, 等. 紫外分光光度法测定土壤过氧化氢酶活性[J]. 土壤通报, 2011, **42**(1): 207-210.
- Yang L F, Zeng Q, Li H B, *et al.* Measurement of catalase activity in soil by ultraviolet spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2011, **42**(1): 207-210.
- [18] 苏倩倩, 李莲芳, 朱昌雄, 等. 蚯蚓/改性生物炭对 As 污染红壤的稳定化效应[J]. 农业环境科学学报, 2021, **40**(5): 999-1007.
- Su Q Q, Li L F, Zhu C X, *et al.* Immobilization effect of earthworm/modified biochar on arsenic in contaminated red soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, **40**(5): 999-1007.
- [19] 曹慧, 孙辉, 杨浩, 等. 土壤酶活性及其对土壤质量的指示研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2003, **9**(1): 105-109.
- Cao H, Sun H, Yang H, *et al.* A review: soil enzyme activity and its indication for soil quality[J]. Chinese Journal of Applied & Environmental Biology, 2003, **9**(1): 105-109.
- [20] 钟松雄, 尹光彩, 陈志良, 等. Eh、pH 和铁对水稻土砷释放的影响机制[J]. 环境科学, 2017, **38**(6): 2530-2537.
- Zhong S X, Yin G C, Chen Z L, *et al.* Influencing mechanism of Eh, pH and iron on the release of arsenic in paddy soil [J]. Environmental Science, 2017, **38**(6): 2530-2537.
- [21] Honma T, Ohba H, Kaneko-Kadokura A, *et al.* Optimal soil Eh, pH, and water management for simultaneously minimizing arsenic and cadmium concentrations in rice grains [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(8): 4178-4185.
- [22] 王京元, 阎俊崎, 陈霞, 等. 土壤 pH 值对盆栽大豆幼苗的影响[J]. 江西农业学报, 2012, **24**(2): 96-97, 102.
- Wang J Y, Yan J Q, Chen X, *et al.* Effect of soil pH-value on seedling of potted soybean[J]. Acta Agriculturae Jiangxi, 2012, **24**(2): 96-97, 102.
- [23] McGeehan S L, Naylor D V. Sorption and redox transformation of Arsenite and Arsenate in two flooded soils [J]. Soil Science Society of America Journal, 1994, **58**(2): 337-342.
- [24] 陈丽娜. 不同水分管理模式下砷在土壤—水稻体系中的时空动态规律研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2009. 8-12.
- [25] 姜军, 徐仁扣, 潘经健, 等. 宜兴乌栅土干湿交替过程中土壤 pH 与 Eh 的动态变化及原因初探[J]. 土壤学报, 2012, **49**(5): 1056-1061.
- Jiang J, Xu R K, Pan J J, *et al.* Dynamics of pH and Eh of gleyi-stagnic anthrosols subjected to wetting and drying alternation and their causes [J]. Acta Pedologica Sinica, 2012, **49**(5): 1056-1061.
- [26] 张泽洲, 王冬梅, 李梦寻. 干湿交替程度对土壤速效养分的影响[J]. 水土保持学报, 2021, **35**(2): 265-270.
- Zhang Z Z, Wang D M, Li M X. Effect of drying-rewetting intensity on soil nutrient availability [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2021, **35**(2): 265-270.
- [27] 朱玉祥, 马良, 朱黎明, 等. 氧化还原条件下有机物料对酸性土壤 pH、铁形态和铜吸附解吸的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2011, (5): 65-68.
- Zhu Y X, Ma L, Zhu L M, *et al.* Effect of organic material incorporation on pH, iron species and adsorption and desorption of copper in acid soils under redox condition [J]. Soils and Fertilizers Sciences in China, 2011, (5): 65-68.
- [28] Mlangeni A T, Perez M, Raab A, *et al.* Simultaneous stimulation of arsenic methylation and inhibition of cadmium bioaccumulation in rice grain using zero valent iron and alternate wetting and drying water management[J]. Science of the Total Environment, 2020, **711**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134696.
- [29] 曹健, 陈喆, 吴箐, 等. 基施钢渣及生物炭结合水分管理阻控水稻镉砷吸收研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(7): 1475-1483.
- Cao J, Chen Z, Wu Q, *et al.* Mitigation of cadmium and arsenic in rice plant by soil application of steel slag and/or biochar with water management [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(7): 1475-1483.
- [30] 李世玉, 刘彬, 杨常亮, 等. 上覆水 pH 值和总磷浓度对含铁盐的高砷沉积物中砷迁移转化的影响[J]. 湖泊科学, 2015, **27**(6): 1101-1106.
- Li S Y, Liu B, Yang C L, *et al.* Effect of pH and total phosphorus concentration of overlying water on arsenic mobilization in the sediments containing high arsenic and iron salts[J]. Journal of Lake Sciences, 2015, **27**(6): 1101-1106.
- [31] 焦常锋, 常会庆, 王启震, 等. 碳酸钙和壳聚糖联用对高 pH 值石灰性土壤砷污染的钝化[J]. 农业工程学报, 2020, **36**(11): 234-240.
- Jiao C F, Chang H Q, Wang Q Z, *et al.* Passivation effects of calcium carbonate and chitosan on arsenic pollution in high pH calcareous soil [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2020, **36**(11): 234-240.
- [32] 张拓, 曾希柏, 苏世鸣, 等. 不同水分下水铁矿在土壤中稳定性变化对砷移动性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, **39**(2): 282-293.
- Zhang T, Zeng X B, Su S M, *et al.* Effects of instability of ferrihydrite on arsenic chemical behavior in soil under different water regimes[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, **39**(2): 282-293.
- [33] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. Applied Geochemistry, 2002, **17**(5): 517-568.
- [34] Hammes K, Torn M S, Lapenas A G, *et al.* Centennial black carbon turnover observed in a Russian steppe soil [J].

- Biogeosciences, 2008, **5**(5): 1339-1350.
- [35] Cao Y Q, Jing Y D, Hao H, *et al.* Changes in the physicochemical characteristics of peanut straw biochar after freeze-thaw and dry-wet aging treatments of the biomass [J]. BioResources, 2019, **14**(2): 4329-4343.
- [36] Cui H B, Li D T, Liu X S, *et al.* Dry-wet and freeze-thaw aging activate endogenous copper and cadmium in biochar[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, **288**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125605.
- [37] Mukherjee A, Zimmerman A R, Hamdan R, *et al.* Physicochemical changes in pyrogenic organic matter (biochar) after 15 months of field aging[J]. Solid Earth, 2014, **5**(2): 693-704.
- [38] 韦亮, 孙立永, 田雪, 等. 干湿交替下生物炭对复合污染土壤中镉砷有效性的影响[J]. 水土保持学报, 2021, **35**(1): 341-347.
- Wei L, Sun L Y, Tian X, *et al.* Effects of biochar application on the availability of cadmium and arsenic in Cd/As-contaminated soil under the alternate unflooded-flooded condition[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2021, **35**(1): 341-347.
- [39] Liang T, Li L F, Zhu C X, *et al.* Adsorption of As(V) by the novel and efficient adsorbent cerium-manganese modified biochar [J]. Water, 2020, **12**(10), doi: 10.3390/w12102720.
- [40] 梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 等. 铈锰改性生物炭对土壤 As 的固定效应[J]. 环境科学, 2019, **40**(11): 5114-5123.
- Liang T, Li L F, Zhu C X, *et al.* Cerium-manganese modified biochar immobilizes arsenic in farmland soils[J]. Environmental Science, 2019, **40**(11): 5114-5123.
- [41] Baldrian P, Merhautová V, Petránková M, *et al.* Distribution of microbial biomass and activity of extracellular enzymes in a hardwood forest soil reflect soil moisture content [J]. Applied Soil Ecology, 2010, **46**(2): 177-182.
- [42] Steinweg J M, Dukes J S, Paul E A, *et al.* Microbial responses to multi-factor climate change: effects on soil enzymes [J]. Frontiers in Microbiology, 2013, **4**, doi: 10.3389/FMICB.2013.00146.
- [43] Huygens D, Schoupe J, Roobroeck D, *et al.* Drying-rewetting effects on N cycling in grassland soils of varying microbial community composition and management intensity in south central Chile[J]. Applied Soil Ecology, 2011, **48**(3): 270-279.
- [44] 陈坤, 徐晓楠, 彭靖, 等. 生物炭及炭基肥对土壤微生物群落结构的影响[J]. 中国农业科学, 2018, **51**(10): 1920-1930.
- Chen K, Xu X N, Peng J, *et al.* Effects of biochar and biochar-based fertilizer on soil microbial community structure [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2018, **51**(10): 1920-1930.
- [45] 丁艳丽, 刘杰, 王莹莹. 生物炭对农田土壤微生物生态的影响研究进展[J]. 应用生态学报, 2013, **24**(11): 3311-3317.
- Ding Y L, Liu J, Wang Y Y. Effects of biochar on microbial ecology in agriculture soil: a review [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2013, **24**(11): 3311-3317.
- [46] Randolph P, Bansode R R, Hassan O A, *et al.* Effect of biochars produced from solid organic municipal waste on soil quality parameters [J]. Journal of Environmental Management, 2017, **192**: 271-280.
- [47] 聂金锐, 廖梅芳, 王柏, 等. 生物炭对玉米拔节期根系、土壤的影响[J]. 山西农经, 2020, (16): 72-74.
- [48] 周玉祥, 宋子岭, 孔涛, 等. 不同秸秆生物炭对露天煤矿排土场土壤微生物数量和酶活性的影响[J]. 环境化学, 2017, **36**(1): 106-113.
- Zhou Y X, Song Z L, Kong T, *et al.* Effect of straw biochar on soil microbe number and soil enzyme activities in opencast coal mine dump[J]. Environmental Chemistry, 2017, **36**(1): 106-113.
- [49] 冯爱青, 张民, 李成亮, 等. 秸秆及秸秆黑炭对小麦养分吸收及棕壤酶活性的影响[J]. 生态学报, 2015, **35**(15): 5269-5277.
- Feng A Q, Zhang M, Li C L, *et al.* Effects of straw and straw biochar on wheat nutrient uptake and enzyme activity in brown soil[J]. Acta Ecologica Sinica, 2015, **35**(15): 5269-5277.
- [50] 殷西婷. 添加改性生物炭对砷污染土壤中砷形态及土壤酶活性的影响研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2018. 31-35.

CONTENTS

Emission Reduction Potential of Air Pollutants of Thermal Power Industry Based on Carbon Emission Reduction Target and Emission Standard Constraint Scenarios	LI Hui, SUN Xue-li, PANG Bo, <i>et al.</i> (5563)
Volatile Organic Compounds in the Vehicle Repairing Industry of China: Emission, Management, Purification, and Policy	WANG Hai-lin, YANG Tao, NIE Lei, <i>et al.</i> (5574)
Pollutant Emission Inventory of Biomass Combustion Sources in Xining City	GAO Yu-zong, JI Ya-qin, LIN Zi, <i>et al.</i> (5585)
Analysis of Air Quality and Influencing Factors in Sichuan Basin During the COVID-19 Outbreak	CHEN Jun-hui, FENG Xiao-qiong, LI Yuan, <i>et al.</i> (5594)
Estimation of PM _{2.5} Concentration in Sichuan Province Based on Improved Linear Mixed Effect Model and Geo-intelligent Random Forest	WU Yu-hong, DU Ning, WANG Li, <i>et al.</i> (5602)
Characterization of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric PM _{2.5} in Chengdu During the Later Stage of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan	LI Jia-qi, ZHANG Jun-ke, DONG Gui-ming, <i>et al.</i> (5616)
Characteristics of Chemical Composition and Source Apportionment of Atmospheric Fine Particulate Matter in Luoyang	SUN Jia-bin, DONG Zhe, LI Li-ping, <i>et al.</i> (5624)
Characteristics and Main Influencing Factors of Black Carbon Aerosol in Beijing	CAO Yang, AN Xin-xin, LIU Bao-xian, <i>et al.</i> (5633)
Chemical Characteristics and Source Apportionment with Temporal Refinement for VOCs in Tianjin Suburb in Summer	WANG Yi-xuan, LIU Bao-shuang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (5644)
Pollution Characteristics and Reactivity of Volatile Organic Compounds in Shenyang	DU Han-bing, WANG Nan, REN Wan-hui, <i>et al.</i> (5656)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric SVOCs Around Typical Chemical Industry Zones	GE Xiang, WU Jian, GAO Song, <i>et al.</i> (5663)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Toxic Volatile Organic Compounds in Nanjing in Summer and Winter	ZHANG Zi-jin, LIN Yu-chi, ZHANG Yu-xian, <i>et al.</i> (5673)
Emission Characteristics of Industrial VOCs Based on Emission Inventory and Field Test: A Case Zhengzhou High-tech Zone	REN He, LU Xuan, LIU Yang, <i>et al.</i> (5687)
VOCs Emission Characteristics of Water-based Architectural Coatings and the Influence on the Atmospheric Environment in China	GAO Mei-ping, WANG Hai-lin, LIU Wen-wen, <i>et al.</i> (5698)
WRF-Chem Simulations of the Impacts of Uncertainty in VOCs Emissions on Ozone Formation and Control Strategies	WANG Feng, WANG Jian-wei, YANG Ning, <i>et al.</i> (5713)
Spatial and Temporal Distribution of Ozone and Influencing Factors in Shandong Province	ZHANG Miao, DING Chun, LI Yan, <i>et al.</i> (5723)
Chemical Characteristics and Contaminant Sensitivity During the Typical Ozone Pollution Processes of Chengdu in 2020	QIAN Jun, XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (5736)
Development of an Emission Model for Oxygenated Volatile Organic Compounds from Gasoline Vehicles Based on the Online Measurement	HAO Yu-qi, YUAN Zi-bing, WANG Meng-lei, <i>et al.</i> (5747)
Dynamic Evolution Characteristics of Water Resources Utilization Efficiency in China Under the Constraint of Triple Attribute Carrying Capacity	ZHANG Kai, WU Feng-ping, CHENG Chang-chun (5757)
Prediction of Total Nitrogen Load in Yangtze River Basin	DING Zhao-wei, ZHENG Hua (5768)
Dynamic of Net Anthropogenic Nitrogen Inputs and Riverine Nitrogen Export in the Yangtze River Basin in 1980-2015	YAO Meng-ya, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang (5777)
Characteristics of Water Environment and Spatial-temporal Distribution of Nitrogen and Phosphorus Load in the Yellow River	HAN Xu, PAN Bao-zhu, CHEN Yue, <i>et al.</i> (5786)
Analysis of Nitrate Pollution Sources Under Different Rainfall Conditions Based on $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ Values	XING Zi-kang, YU Zhong-bo, YI Peng, <i>et al.</i> (5796)
Seasonal Variation Characteristics of Eukaryotic Microbial Community Composition in the Source Water Reservoir	ZHANG Hai-han, HUANG Xin, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5804)
Characteristics of Planktonic Bacteria Community Between Summer and Winter Surface Water in Dali Lake	LI Wen-bao, GUO Xin, ZHANG Bo-yao, <i>et al.</i> (5814)
Impacts of Wastewater Effluent Discharge on Bacteria Community and Water-soluble Organic Matter in Benthic Biofilm in Receiving River	WANG Yu-tao, FAN Chen-yang, ZHU Jin-xin, <i>et al.</i> (5826)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical POPs in Typical Drinking Water Sources in Wuhan	ZHANG Kun-feng, FU Qing, TU Xiang, <i>et al.</i> (5836)
Investigation on Fluoroquinolone Resistance Genes in the Intensive Aquaculture Area of Shatianhu Intensive Aquaculture Farm and Surrounding Waterbodies in Shanghai, China	XU Mu, LI Shi-hao, MA Jin, <i>et al.</i> (5848)
Influencing Factors of Nitrogen Removal from Low-Pollution Water by Aerated Constructed Wetland	LI Lin-lin, LI Rong-tao, KONG Wei-jing, <i>et al.</i> (5857)
Removal of Characteristic Pollutants in Livestock Wastewater by Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands	ZHAO Wei, FAN Zeng-zeng, YANG Xin-ping (5865)
Improvement of Nitrogen and Phosphorus Adsorption and Stormwater Retention Capacity by Hardwood Biochar as an Additive Material in Filler Soil	MENG Yi-ke, WANG Yuan, WANG Chuan-yue, <i>et al.</i> (5876)
Removal of Ammonia Nitrogen from Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Fixed Micron Zeolite Powder in Black and Smelly Rivers	WEI Chao, CHEN Tao, JIANG Qiao, <i>et al.</i> (5884)
Effect of Corn Stalk Biochar on the Adsorption of Aureomycin from Sierozem	NAN Zhi-jiang, JIANG Yu-feng, MAO Huan-huan, <i>et al.</i> (5896)
Microbial Degradation Potential and Transformation Pathway of Micropollutants in Sand Filters of Drinking Water Treatment Plants	ZHOU Jie, WANG Dong-lin, LIN Hui, <i>et al.</i> (5905)
Long-term Trends in Illicit Drugs Abuse in the City Assessed by Wastewater Analysis	CAO Yu, DONG Xiao-tang, SHAO Xue-ting, <i>et al.</i> (5912)
Stress and Post Effects of Azithromycin and Copper on Archaeal Community and ARGs in Activated Sludge	GAO Yu-xi, LI Xing, ZHAO Jun-ru, <i>et al.</i> (5921)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Soil Heavy Metals at Typical Smelting Industry Sites	LI Qiang, CAO Ying, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (5930)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals in Coking Sites in China	WANG Yao-feng, HE Lian-sheng, JIANG Deng-ling, <i>et al.</i> (5938)
Spatial Variation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils of Main <i>Torreya grandis</i> Plantation Region in Zhejiang Province	WANG Min, DONG Jia-qi, BAI Long-long, <i>et al.</i> (5949)
Investigations on the Derivation of Safe Maize-Producing Threshold of Soil Cd Content and on Classification of Cd Contaminated Maize-Producing Areas in Northern China	GUAN Wei-dou, GUO Di, WANG Ping, <i>et al.</i> (5958)
Relationship Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Contents in Soil Aggregates and in Crops Around a Typical Pb-Zn Mining Area	QIANG Yu, LI Ying-ju, LUO Qian, <i>et al.</i> (5967)
Heavy Metal Pollution and Cumulative Effect of Soil-crop Systems Around Typical Enterprises in Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, WANG Qiao-lin, WANG Cheng-wen, <i>et al.</i> (5977)
Heavy Metal Accumulation Effect and Safe Planting Zoning of Soil and Rice in Tongren	ZHU Liang-liang, WU Yong, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (5988)
Effect of Dry-Wet Alternation on the Immobilization of Arsenic in Red Soil by Cerium Manganese Modified Biochar	HUANG Xiao-ya, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5997)
Ammonium Nitrogen Fertilizer and Humic Acid Synergically Promote the Removal of Cd from Soil by <i>Tagetes patula</i> L.	WANG Bing-qing, YANG Qin, LI Hong-ying, <i>et al.</i> (6006)
Characteristics and Influencing Factors of the Dissolved Methane and Nitrous Oxide Concentrations and Emissions from a Rice Paddy Drainage River in China	WU Shuang, YANG Wei-tong, SHENG Yang-yue, <i>et al.</i> (6014)
Coupling Effects of Water-saving Irrigation and Controlled-release Fertilizer (CRF) Application on CH ₄ and N ₂ O Emission in Single Cropping Paddy Field	WANG Yong-ming, XU Yong-ji, JI Yang, <i>et al.</i> (6025)
Effects of Manure Combined Chemical Fertilizers on Soil N ₂ O Emission and Microbial Characteristics of Wheat Crop System in Northwest Arid	WANG Kai, SHI Lei, MA Long, <i>et al.</i> (6038)
Effects of Different Types of Straw Returning on the Bacterial Community, Organic Carbon Mineralization and Maize Yield in Upland Red Soil	KONG Pei-jun, ZHENG Jie, LUAN Lu, <i>et al.</i> (6047)
Effects of Nitrogen and Phosphorus Additions on Soil Microorganisms in Saline-alkaline Grassland	YANG Jian-qiang, DIAO Hua-jie, HU Shu-ya, <i>et al.</i> (6058)
Effects of Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers on Nutrients and Phosphorus Forms in Purple Soils	XIANG Shu-jiang, YU Luo, XIONG Zi-yi, <i>et al.</i> (6067)
Effects of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar and Wood Vinegar Co-application on Takyric Solonetz Improvement and Yield of Oil Sunflower	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh El-Sawy, <i>et al.</i> (6078)