

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

南京北郊大气降水中水溶性无机氮和有机氮沉降特征

张佳颖, 于兴娜, 张毓秀, 丁铖, 侯思宇



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年7月

第43卷 第7期

Vol.43 No.7

目次

两种模式下中国未来发电行业发展情景及其环境效益分析 刘春景, 吕建斌, 赵汶畅, 徐卿, 金玉佳(3375)

基于 LEAP 模型的兰州市道路交通温室气体与污染物协同减排情景模拟 庞可, 张芊, 马彩云, 祝禄祺, 陈恒葵, 孔祥如, 潘峰, 杨宏(3386)

基于半级别的城市空气质量预报评估方法探讨 王晓彦, 朱莉莉, 许荣, 高愈霄, 朱媛媛, 汪巍, 刘冰(3396)

厦门港大气 PM_{2.5} 中重金属污染特征及健康风险评价 肖思晗, 蔡美君, 李香, 黄屋, 王坚, 朱清墩, 吴水平(3404)

南京北郊大气降水水中水溶性无机氮和有机氮沉降特征 张佳颖, 于兴娜, 张毓秀, 丁敏, 侯思宇(3416)

晋中盆地主要城市冬季 PM_{2.5} 传输特征分析 王小兰, 王雁, 闫世明, 岳江, 郭伟, 郝振荣(3423)

鄂尔多斯市夏秋季黑碳气溶胶时间演变特征及其来源解析 孔祥晨, 张连霞, 张彩云, 王红磊, 许晶, 郑佳锋(3439)

济源冬季 VOCs 污染特征、来源和 SOAP 王芳, 李利霞, 王红果, 赵宗生, 张建平, 张栋(3451)

长株潭城区 8 月 VOCs 污染特征及来源分析 罗达通, 张青梅, 刘湛, 尤翔宇, 黄杰, 宋云飞, 张敬巧(3463)

2019 年 7 月石家庄市 O₃ 生成敏感性控制策略解析 朱家贤, 王晓琦, 欧盛菊, 张新宇(3473)

华北平原 AOD 时空演化与影响因素 郭霖, 孟飞, 马明亮(3483)

基于地基太阳光度计观测的长安区气溶胶光学特性变化及其与颗粒物浓度的关系 郑玉蓉, 王旭红, 崔思颖, 冯子豪, 张秀, 刘康(3494)

基于长时序“地-星”数据的京津冀大气污染时空分布及演变特征 王耀庭, 殷振平, 郑祚芳, 李炬, 李青春, 孟春雷, 李威(3508)

近十年洪泽湖富营养化状态变化趋势及原因分析 陈天宇, 刘常清, 史小丽, 李云, 范子武, 贾本有, 廖轶鹏(3523)

高原湖泊周边浅层地下水: 磷素时空分布及驱动因素 杨恒, 李桂芳, 叶远行, 陈清飞, 崔荣阳, 张丹, 陈安强(3532)

三峡水库不同支流库湾蓄水区溶解氧分层特性及差异性 纪道斌, 方娇, 龙良红, 杨正健, 赵星星, 杨霞, 郭亚丽(3543)

典型喀斯特城市湖库溶解性有机质成分特征及来源解析 倪茂飞, 周慧, 马永梅, 苏印, 王晓丹, 王志康(3552)

骆马湖表层水和沉积物中全氟化合物赋存特征、来源及健康风险评估 黄家浩, 吴玮, 黄天寅, 陈书琴, 项颂, 庞燕(3562)

千岛湖浮游植物群落结构的垂向分布特征及其影响因素 王吉毅, 霍翟, 国超旋, 朱广伟, 龚志军, 范亚文, 王建军(3575)

泗河水系沉积物磷的存在形态及其空间分布特征 张子涵, 张鑫茹, 贾传兴, 甘延东, 王世亮(3587)

降雨径流过程中土地利用优化配置对磷流失的影响 周豪, 陈方鑫, 罗义峰, 龙翼, 周继, 王小燕, 李丹丹, 陈晓燕(3597)

典型生物滞留设施重金属累积分布特征与风险评价 储杨阳, 杨龙, 周媛, 王喜龙, 王嗣禹, 张敏(3608)

筑坝蓄水对不同水深浮游微生物群落结构和种间互作模式的影响 王洵, 张佳佳, 袁秋生, 胡斌, 刘胜(3623)

天津独流减河流域不同等级河流沉积物细菌区系及功能辨识 刘嘉元, 丰玥, 杨雪纯, 张彦, 李德生, 刘福德(3635)

地表水悬浮态多环芳烃时空变化特征及主要输入源响应机制 彭珂醒, 李瑞飞, 周亦辰, 卓泽铭, 张晋, 李梅, 李雪(3645)

北京市通州区河流中微塑料组成的空间分布及潜在来源解析 门聪, 李頔, 左剑恶, 邢薇, 刘梦瑶, 魏凡钦, 胡嘉敏, 谢珍雯, 邢鑫, 沈杨贵(3656)

微塑料对鲫鱼生长、肝脏损伤和肠道微生物组成的影响 胡嘉敏, 左剑恶, 李金波, 张艳艳, 艾翔, 龚大惠, 张继文, 孙丁明(3664)

不同类型脱水药剂对底泥固化效果和理化性质的影响 任俊, 殷鹏, 王威振, 唐婉莹, 尹洪斌, 朱丽娟(3672)

微纳米粒径生物炭的结构特征及其对 Cd²⁺ 吸附机制 马文艳, 裴刚刚, 高歌, 孙约兵(3682)

不同生物炭对磷的吸附特征及其影响因素 连神海, 张树楠, 刘锋, 邢宏霖, 吴金水(3692)

Mg-La-Fe/沸石复合材料的制备及其处理低浓度含磷废水的性能 印学杰, 宋小宝, 丁陈蔓, 冯彦房, 杨祺, 何世颖, 薛利红(3699)

一体式部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺污泥膨胀发生和恢复过程中微生物群落演替及 PICRUS2 功能预测分析 李亚男, 闫冰, 郑蕊, 姚丽, 隋倩雯, 魏源送(3708)

丝状菌膨胀污泥好氧颗粒化稳定性及微生物多样性 高春娣, 杨箫阳, 欧家丽, 韩颖璐, 程丽阳, 彭永臻(3718)

2000~2020 年长江流域植被 NDVI 动态变化及影响因素探测 徐勇, 郑志威, 郭振东, 窦世卿, 黄雯婷(3730)

近 40 年来福建省水稻土有效磷富集效应及潜在生态风险评估 陈中星, 邱龙霞, 陈瀚闾, 范协裕, 毋亭, 沈金泉, 邢世和, 张黎明(3741)

土地利用变化对西南喀斯特土壤团聚体组成、稳定性以及 C、N、P 化学计量特征的影响 何宇, 盛茂银, 王轲, 王霖娇(3752)

长江经济带矿山土壤重金属污染及健康风险评价 张浙, 卢然, 伍思扬, 贾智彬, 王宁(3763)

煤矸石堆积区周边土壤重金属污染特征与植物毒性 尚誉, 桑楠(3773)

燃煤工业区不同土地利用类型土壤汞含量污染评价 李强, 姚万程, 赵龙, 张朝, 张恩月, 苏迎庆, 刘庚(3781)

广州市南沙区第四区剖面镉富集特征及生物有效性 王芳婷, 包科, 黄长生, 赵信文, 顾涛, 曾敏(3789)

黔西北山区耕地重金属健康风险评价及环境基准 徐梦琪, 杨文毅, 杨利玉, 陈勇林, 景灏楠, 吴攀(3799)

土壤重金属生物可利用性影响因素及模型预测 张加文, 田彪, 罗晶晶, 吴凡, 张聪, 刘征涛, 王晓南(3811)

添加有机物料对豫中烟田土壤呼吸的影响 鲁琪飞, 叶协锋, 韩金, 潘昊东, 张明杰, 王晶, 杨佳豪, 姚鹏伟, 李雪利(3825)

不同稻作系统土壤的 CH₄ 产生潜力与产生途径 沈皖豫, 黄琼, 马静, 张广斌, 徐华(3835)

东部平原矿区复垦土壤微生物群落特征及其组装过程 马静, 董文雪, 朱燕峰, 肖栋, 陈浮(3844)

同质环境下不同锦鸡儿属植物根际土壤细菌群落结构差异及其影响因素 李媛媛, 徐婷婷, 艾喆, 魏庐璐, 马飞(3854)

岩溶与非岩溶区水稻土团聚体细菌群落结构和功能类群比较 肖筱怡, 靳振江, 冷蒙, 李雪松, 熊丽媛(3865)

紫色土中微生物群落结构及功能特征对土壤 pH 的差异化响应 王智慧, 蒋先军(3876)

有机物料还田对稻田土壤 DOM 碳源代谢能力的影响 肖怡, 李峥, 黄容, 汤奥涵, 李冰, 王昌全(3884)

《环境科学》征订启事(3403) 《环境科学》征稿简则(3462) 信息(3493, 3655, 3834)

微纳米粒径生物炭的结构特征及其对 Cd^{2+} 吸附机制

马文艳, 裴鹏刚, 高歌, 孙约兵*

(农业农村部环境保护科研监测所, 农业农村部产地环境污染防控重点实验室, 天津市农业环境与农产品安全重点实验室, 天津 300191)

摘要: 为探究不同微纳米粒径生物炭的结构特性和对 Cd^{2+} 吸附性能的影响. 通过筛分法和球磨法制备不同粒径 (180 ~ 250、50 ~ 75 和 $\leq 20 \mu\text{m}$, 分别表示为 BC-1、BC-2 和 BC-3) 玉米秸秆生物炭, 利用元素分析、激光粒度分析、SEM、BET、FTIR 和 XPS 等手段对生物炭的结构进行了表征, 采用静态吸附实验研究了不同初始 Cd^{2+} 浓度、吸附时间和 pH 条件下生物炭对 Cd^{2+} 的吸附行为与机制. 结果表明, 随粒径减小, 生物炭表现为 pH 值和 Zeta 电位均下降、芳香性和极性降低、比表面积和孔体积增大. 不同粒径生物炭对 Cd^{2+} 的吸附动力学符合准二级动力学模型, 以化学吸附为主, 其平衡时间依次为: BC-1 (540 min) > BC-2 (360 min) > BC-3 (80 min). Langmuir 模型能更好拟合 Cd^{2+} 在不同粒径生物炭上的吸附等温过程 ($R^2 > 0.97$), Cd^{2+} 最大吸附量随粒径减小而增大, 表现为: BC-3 ($74.43 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > BC-2 ($45.71 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > BC-1 ($44.59 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). 生物炭吸附 Cd^{2+} 主要机制有静电吸引、表面络合和阳离子- π 作用.

关键词: 生物炭; 微纳米粒径; 镉 (Cd); 球磨; 吸附机制

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)07-3682-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202110094

Structural Characteristics of Micro-nano Particle Size Biochar and Its Adsorption Mechanism for Cd^{2+}

MA Wen-yan, PEI Peng-gang, GAO Ge, SUN Yue-bing*

(Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Agro-Product Safety, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: The aim of this study was to investigate the structural characteristics of biochar with different micro/nano particle sizes and its effect on the adsorption performance of Cd^{2+} . Corn stalk biochar with different particle sizes (180-250 μm , 50-75 μm , and $\leq 20 \mu\text{m}$, denoted as BC-1, BC-2, and BC-3, respectively) were prepared using the sieving and ball milling method. The structural properties of different particle sizes of biochar were analyzed via elemental analysis, laser particle size analysis, SEM, BET, FTIR, and XPS. Additionally, the adsorption mechanisms of Cd^{2+} by three particle sizes of biochar under initial Cd^{2+} concentrations, adsorption times, and pH conditions were comparatively studied using static adsorption experiments. The results showed that with the decrease in particle size, the pH and zeta potential of biochar were reduced; the aromaticity and polarity decreased; the specific surface area and pore volume increased; and the intensity of the characteristic peaks containing OH, C=C/C=O, and C-O groups increased. The adsorption kinetics of Cd^{2+} with different particle diameters of biochar were in accordance with the pseudo-secondary kinetic model, with chemisorption dominating. The equilibrium times were in the decreasing order of BC-1 (540 min) > BC-2 (360 min) > BC-3 (80 min). The Langmuir model could better fit the adsorption isotherm process of Cd^{2+} on biochar of different particle sizes ($R^2 > 0.97$), and the maximum adsorption capacity of Cd^{2+} increased with the decrease in particle size, which was expressed as BC-3 ($74.43 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > BC-2 ($45.71 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > BC-1 ($44.59 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). The main mechanisms of Cd^{2+} adsorption by biochar were electrostatic attraction, surface complexation, and cation- π interaction.

Key words: biochar; micro-nano particle size; cadmium (Cd); ball milling; adsorption mechanism

生物炭是生物质在限氧或无氧条件下热解形成的一种富碳材料^[1,2],通常具有良好的物理-化学特性(比表面积大、疏松多孔和含丰富的含氧官能团等),广泛用于修复重金属污染的水体和土壤,是一类新型的环境功能材料^[3].粒径大小是生物炭颗粒重要的物理特性,会影响其表面结构特征和理化性质,进而影响对污染物的吸附性能.迟杰等^[4]选用了两种粒径生物炭(0.85 ~ 2.00 mm 和 0.11 ~ 0.18 mm),结果显示小粒径生物炭的总比表面积($216 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)约是大粒径($2.31 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)的 100 倍,而平均孔径约 4 倍.生物炭粒径差异越大,其理化性质就越不同. Ren 等^[5]研究了不同粒径(500 ~ 2 000、250 ~ 500、20 ~ 250 和 $\leq 20 \mu\text{m}$)花生壳生物炭对土壤碳库结构及其相关机制并进行了盆栽试验.结果表

明:不同粒径的生物炭会影响其孔隙特性.粒径较小的生物炭颗粒比表面积为 $32.91 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、孔体积为 $0.043 \text{ m}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和孔径为 4.56 nm ,均大于粒径较大的生物炭颗粒.王晟等^[6]以树枝为原料制备了 2 mm 和 $\leq 0.5 \text{ mm}$ 铁改性生物炭,发现小粒径生物炭具有表面强疏水性和高比表面积的特征,对 Cr^{6+} 有更强吸附能力. Xiao 等^[7]的研究发现球磨后生物炭微孔面积和比表面积增加, Cd^{2+} 吸附量达到 $165.77 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,比普通粒径生物炭提高了 93.91%,对重金

收稿日期: 2021-10-13; 修订日期: 2021-11-28

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800300); 国家自然科学基金项目(31971525)

作者简介: 马文艳(1996~),女,硕士研究生,主要研究方向为重金属污染修复, E-mail: mawenyan0420@163.com

* 通信作者, E-mail: sunyuebing2008@126.com

属有较强的吸附能力, 显示出颗粒尺寸对吸附污染物性能的影响。

有研究表明, 与普通粒径生物炭相比, 微纳米级生物炭具有更大的比表面积和孔体积、更小的孔径, 以及更低的 C 含量, 对重金属离子的吸附作用强^[8-10]。然而目前大多数研究集中于制备生物炭的热解温度^[11]、热解时间^[12]或生物质来源^[13]等因素, 而颗粒大小对生物炭物理化学性质的潜在影响以及对污染物吸附性能的研究还十分有限。相比于大粒径, 微纳米级生物炭是否更有利于对重金属污染物的吸附来促进其在环境中的迁移? 因此, 本研究以玉米秸秆为原料, 在 550℃ 厌氧条件下制备生物炭, 分析不同粒径生物炭颗粒表面结构特征及其对 Cd²⁺ 的吸附性能与作用机制, 以期对微纳米生物

炭修复 Cd 污染提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备

以玉米秸秆为原材料制备生物炭, 在 N₂ 条件下, 以 15 °C·min⁻¹ 的速率升温至 550℃, 恒温 2 h 后冷却至室温。将一部分生物炭进一步研磨分别过 60~80 目和 200~300 目筛, 获得亚毫米和微纳米级粒径生物炭材料, 分别表示为 BC-1 和 BC-2。另一部分玉米秸秆生物炭参照 Lyu 等^[14] 的方法, 利用行星式球磨机研磨(时间 12 h, 转速 300 r·min⁻¹, 球料比 100:1), 获得球磨生物炭材料(BC-3)。将所有获得样品装入密封袋置于干燥器内备用, 基本理化性质见表 1。

表 1 生物炭的物理化学性质和元素组成

Table 1 Physicochemical properties and elemental composition parameters of biochar

样品名称	pH	元素组成(ω)/%					原子比		BET 比表面积 /m ² ·g ⁻¹	平均孔径/nm	孔容/cm ³ ·g ⁻¹
		C	H	N	O	S	H/C	O/C			
BC-1	10.71	62.96	1.82	2.13	17.12	0.10	0.346	0.204	8.01	6.48	0.0165
BC-2	10.55	62.14	1.84	2.26	13.74	0.14	0.355	0.166	10.23	5.95	0.0118
BC-3	9.14	52.82	1.89	2.27	20.81	0.12	0.429	0.295	24.40	5.11	0.0363

1.2 生物炭结构表征与理化性质分析

利用扫描电子显微镜 SEM (FEI F50; Bruker Xflash 6-10) 分析不同粒径生物炭样品表面形态结构和样貌; 生物炭的粒度分布通过激光粒度分析仪 (Mastersizer 2000, Malvern Instruments, 英国) 测定; 使用比表面积分析仪 (BELSORP-max, 日本) 测定生物炭的比表面积和孔径分布。使用元素分析仪 (EA3000, Jena, 德国) 来分析不同粒径生物炭的有机元素组成 (C、H、N 和 O); 用傅立叶变换红外光谱仪 FTIR (Nicoletis5) 测定生物炭的表面官能团特征; 用型号为 ESCALAB 250Xi 的 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Fisher Scientific, 美国) 获得元素价态; 测量不同 pH 值下的电位用 Zeta 电位分析仪 (Malvern ZS90); 生物炭的 pH 以 1:20 (固液比) 的固水比通过 pH 计测定; 溶液中 Cd²⁺ 含量用原子吸收分光光度计 (普析 TAS-990) 测定。

1.3 吸附实验

1.3.1 吸附动力学

分别称取 1 g 生物炭 BC-1、BC-2 和 BC-3 置于 1 L 初始 Cd²⁺ 质量浓度为 100 mg·L⁻¹ Cd(NO₃)₂ 溶液中, 25℃ 下, 未调节溶液 pH (此时 pH 为 5.5), 用磁力搅拌器以 220 r·min⁻¹ 连续搅拌, 分别在 1、3、5、10、20、30、60、120、180、240、360、540、720 和 1440 min 取样, 过 0.45 μm 滤膜后用原子吸收分光光度计 (普析 TAS-990) 测定 Cd²⁺ 浓度。利用准一

级动力学方程 (1) 和准二级动力学方程 (2) 进行拟合, 来描述生物炭吸附 Cd²⁺ 动力学过程。

准一级动力学模型:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

准二级动力学模型:

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (2)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡时 Cd²⁺ 的吸附量 (mg·g⁻¹); k_1 为准一级吸附速率常数 (min⁻¹); k_2 为准二级吸附速率常数 [g·(mg·min)⁻¹]。

1.3.2 吸附等温线

设置 Cd²⁺ 初始质量浓度梯度为 0、10、20、30、60、90、100、120、150 和 200 mg·L⁻¹, 分别称取 0.02 g 生物炭 BC-1、BC-2 和 BC-3 置于一系列 20 mL 的不同 Cd²⁺ 质量浓度的溶液中, 220 r·min⁻¹ 下恒温 (25℃ ± 0.5℃) 振荡 24 h 后, 过 0.45 μm 滤膜即为待测液。吸附等温线采用 Langmuir [式 (3)] 和 Freundlich [式 (4)] 模型拟合, 公式如下:

$$q_e = q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e) \quad (3)$$

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (4)$$

通过分离因子与初始浓度的关系曲线判断吸附能力大小, 按公式 (5) 计算:

$$R_L = 1 / (1 + K_L c_0) \quad (5)$$

式中, c_e 为平衡浓度 (mg·L⁻¹), q_m 和 q_e 分别为最大吸附量和平衡吸附量 (mg·g⁻¹), K_L (L·mg⁻¹) 和 K_F (mg¹⁻ⁿ·g⁻¹·L⁻ⁿ) 分别为朗缪尔常数和弗雷德利

希模型参数, $1/n$ 为吸附强度的常数。

1.3.3 初始 pH 值对 Cd^{2+} 吸附的影响

分别称取 0.02 g 生物炭 BC-1、BC-2 和 BC-3 于 50 mL 聚乙烯离心管,加入 20 mL $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液,用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 或 NaOH 调节 pH 为 2、3、4、5、6、7 和 8,在恒温($25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$),转速为 $220 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下振荡 24 h 后,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,测定 Cd^{2+} 的浓度,通过平衡时的吸附容量 (q_e) 和去除速率 (η) 来判断生物炭对 Cd^{2+} 的去除能力. 由以下方程计算得出:

$$q_e = V(c_0 - c_e)/m \quad (6)$$

$$\eta = (c_0 - c_e)/c_0 \times 100\% \quad (7)$$

式中, q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); c_0 和 c_e 分别为初始和平衡时的 Cd^{2+} 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); m 为生物炭质量 (g); V 为 Cd^{2+} 溶液体积 (L); η 为去除率 (%).

2 结果与讨论

2.1 不同粒径生物炭的理化特性和结构特征

图 1 显示出不同粒径生物炭颗粒的表面形貌,

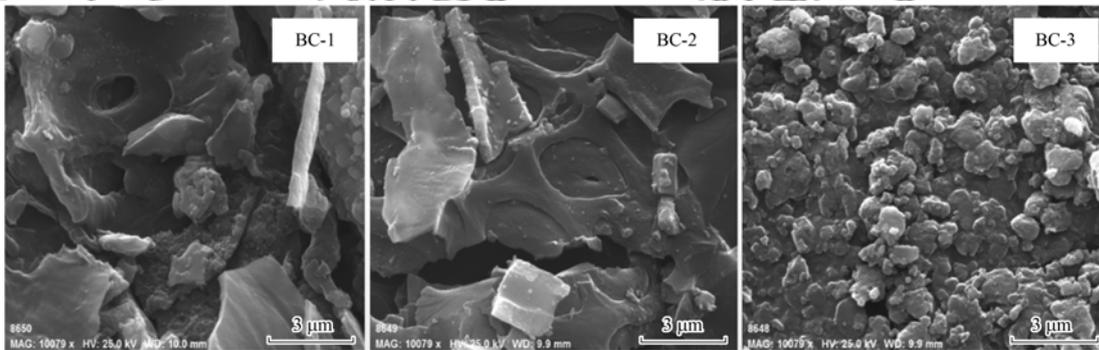


图 1 生物炭扫描电镜图

Fig. 1 Scanning electron microscopy (SEM) of biochar

由表 1 可知,生物炭 BC-1、BC-2 和 BC-3 的 C 含量分别为 62.96%、62.14% 和 52.82%, BC-3 含碳量较低,但均处于正常范围内^[16]. 原子比 H/C 和 O/C 分别代表生物炭的芳香性和极性,H/C 越低,芳香性越大,具有更高 O/C 比的生物炭具有更大的极性^[17]. 随粒径减小,生物炭颗粒的 H/C 和 O/C 比增大,一定程度上说明经过粒径分级后生物炭具有更低的芳香度,这可能是由于在球磨过程中生物炭中的芳香环断裂,使其芳香性降低. 这一结果与杨美红^[18]的研究结果相似,与普通粒径生物炭相比,微纳米粒径小麦秸秆生物炭的 H/C 比随温度的升高而降低,O/C 比降低,温度升高后生物炭的有机质炭化程度增加易形成芳香结构,但是 H/C 随粒径的减小而增加,芳香性降低.

使用激光粒度分析仪对 3 种生物炭的粒径进行

从中可知,BC-1 和 BC-2 生物炭表面形貌粗糙、不规则且边缘锋利. BC-3 生物炭在微纳米尺度上表现为不规则的粗糙超细颗粒. 由表 1 可知,3 种粒径生物炭 BC-1、BC-2 和 BC-3 均呈碱性,pH 值分别为 10.71、10.55 和 9.14,球磨后生物炭材料的 pH 下降 1.57 个单位,实验结果表明,小粒径生物炭具有更低的 pH 值,可能是因为球磨引入了羧基和羟基等含氧官能团^[15],从而导致 pH 下降. 将 3 种生物炭置于蒸馏水中,超声 30 min,观察到 BC-1 和 BC-2 在 15 min 内上浮或者沉淀,而 BC-3 在 12 h 内未发生沉淀,说明 BC-3 的稳定性和分散性优于其他两种生物炭. 当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ 时,质子化使粒子表面带正电荷;当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$,生物炭表面去质子化而带负电荷. 在 pH 在 2~8 范围内,BC-1 的表面电荷为 $-23.5 \sim 19.3 \text{ mV}$,BC-3 的表面电荷为 $-26.73 \sim 20.03 \text{ mV}$ [图 2(a)]. 生物炭的 Zeta 电位的绝对值随 pH 的升高而逐渐增大,也表明生物炭粒径越小,其在溶液中的分散性越好,越稳定,不易团聚. 微纳米生物炭的稳定性受生物炭表面电荷的影响,表面电荷越大,越稳定.

比较,结果见图 2(b),BC-1 和 BC-2 平均粒径分别介于 $60 \sim 150 \mu\text{m}$ 和 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ 范围内,而球磨生物炭 BC-3 平均粒径 $\leq 20 \mu\text{m}$. 说明球磨处理显著减小了晶粒尺寸,颗粒数量增加. 通过 BET 测定生物炭的比表面积,表现为:BC-3 ($24.40 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) > BC-2 ($10.23 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) > BC-1 ($8.01 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),BC-1、BC-2 和 BC-3 的孔容分别为 0.017、0.012 和 $0.036 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (表 1),BC-3 生物炭的比表面积和孔隙度要显著高于其他粒径生物炭,说明 BC-3 含有丰富的微孔和中孔. Lyu 等^[19]的研究也发现球磨后生物炭(450°C)表面积从 $51 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $331 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,生物炭的孔体积是原始生物炭的 6.448 倍,表明球磨过程不仅通过减小其颗粒尺寸增加了外表面积,而且可以扩大或打开生物炭的孔. 上述结果表明球磨后的微纳米粒径生物炭具有更大的比表面积和孔

体积,能进一步提高生物炭的性能。

不同粒径生物炭材料对 N_2 的吸附/脱附曲线如图 2(c) 所示,生物炭的等温线为 IUPAC 分类中的 IV 型,表明均具有介孔结构,孔径平均值为 5.11 ~ 6.48 nm. BC-1 和 BC-2 的吸附-脱附等温线呈水平状,对

N_2 的吸附量较差,说明比表面积和孔隙度不发达. 对 N_2 的吸附量呈现:BC-3 > BC-1 > BC-2,表明 BC-3 具有较高比表面积和孔隙度. 这会增加生物炭颗粒与污染物的接触反应面积,为吸附重金属离子提供更多位点,从而提升生物炭的吸附性能^[20].

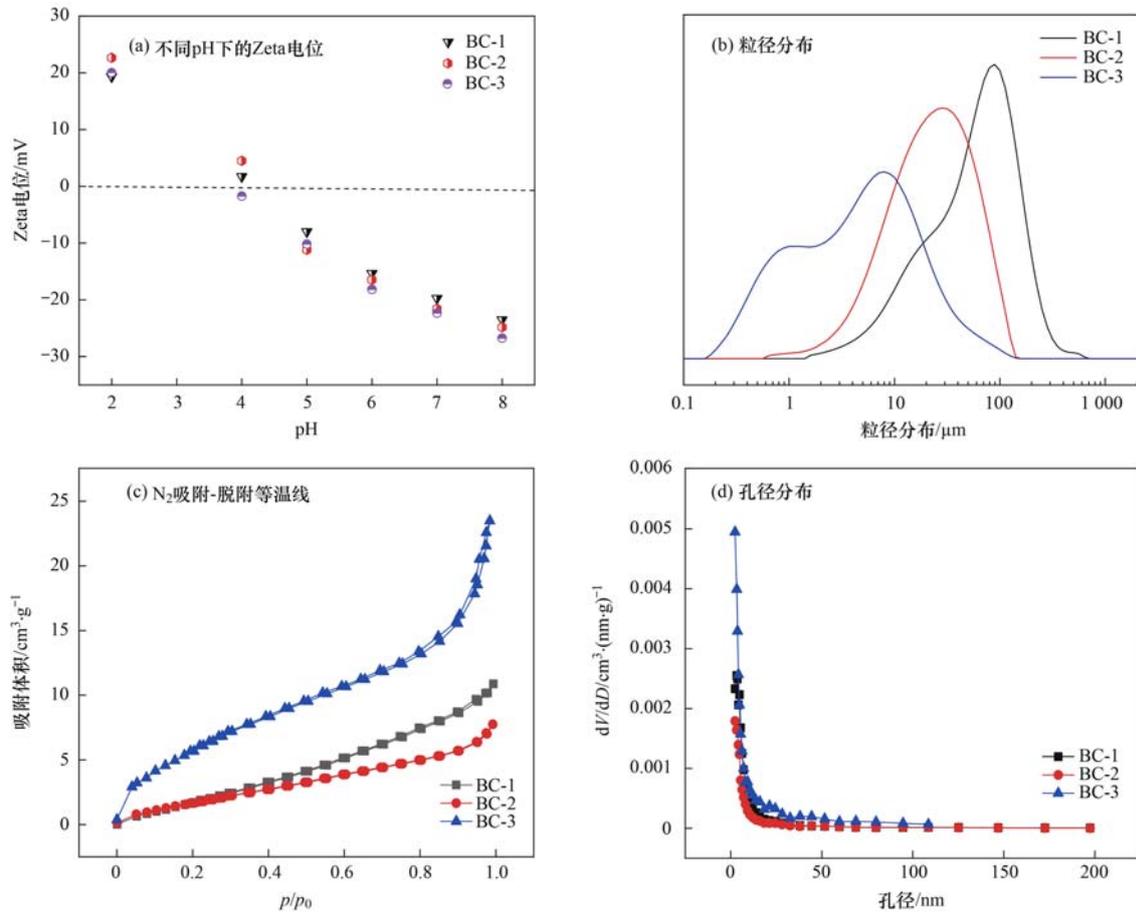


图 2 不同粒径生物炭的结构特征

Fig. 2 Structural characteristics of different particle size biochars

生物炭的 FTIR 谱图如图 3 所示,位于 3420 cm^{-1} 附近的吸收峰主要是游离的或分子间氢键缔合的酚和醇的 $-\text{OH}$ 基团伸缩振动^[21]; 位于 2920 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动^[22]; 在 1580 cm^{-1} 的峰是 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的特征峰^[23], 而 1077 cm^{-1} 和 880 cm^{-1} 处的振动带表明存在 $\text{C}-\text{O}$ 和芳香杂环 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动^[24,25]. BC-3 生物炭在 3420 cm^{-1} 处有明显的 $-\text{OH}$ 伸长, 芳香 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 在 1580 cm^{-1} 处有明显的伸长. 此外, BC-3 在 1390 cm^{-1} (酚醛类 $\text{C}-\text{X}$) 观察到新峰. 表明球磨引入了一些酸性官能团,这与本研究 pH 值的结果相一致. 随粒径的减小官能团强度增加,特别是 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 基团,这一结果表明粒径越小的生物炭,具有更丰富的表面官能团,微纳米粒径生物炭具有更高的反应活性,更有助于吸附重金属离子^[26]. XPS 也能分析生物炭的表面

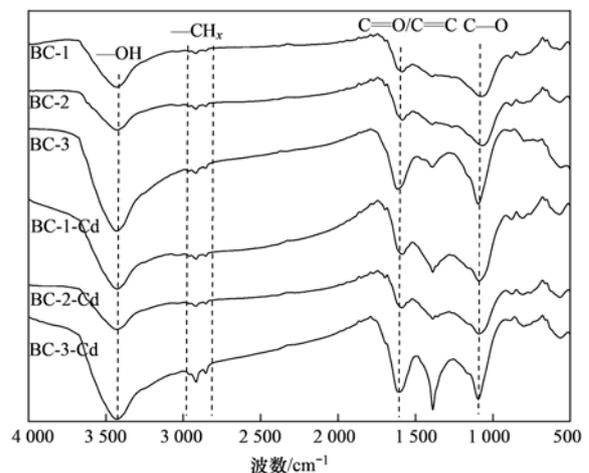


图 3 不同粒径生物炭的红外光谱图

Fig. 3 FTIR of different particle size biochars

官能团种类,通过计算光谱面积对 $\text{C} 1s$ 核心能级谱进行峰拟合,对官能团数量进行半定量分析. 如

图 4 所示,生物炭的 C 1s 谱有 3 种不同的峰形,其结合能不同.在 284.80 eV 处的尖锐主峰是脂肪族或芳香性的 C—H 和 C—C/C=C 碳基团中的 C 原子,是碳存在的主要形式.285.54 eV 处的特征峰说明存在羟基—OH 或醚 C—OR,以及 288.42 eV 处的 C=O^[27].键能升高,官能团中的 C 元素的价态逐渐升高,极性就越高.不同粒径生物炭颗粒间的官能团类型差异不大,但比例不同.主要以 C=C 和 C—C 为主 (>67%),BC-1 和 BC-2 含氧官能团比例较小,说明其表面官能团较为单一,含氧官能团少,极性较弱.球磨法制备的 BC-3 生物炭含氧官能团 C—OR 的比例增大,C=C/C—C 键的比例减小.

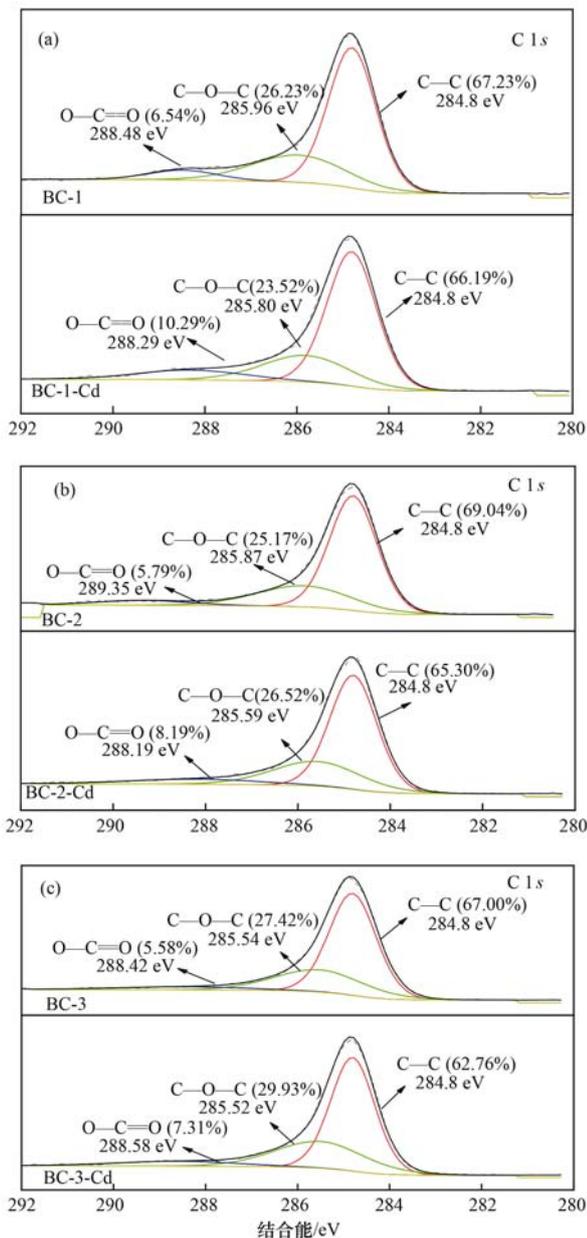


图 4 不同粒径生物炭吸附 Cd²⁺ 前后的 C1s 图

Fig. 4 XPS of different particle size biochars

2.2 不同粒径生物炭对 Cd²⁺ 吸附特性

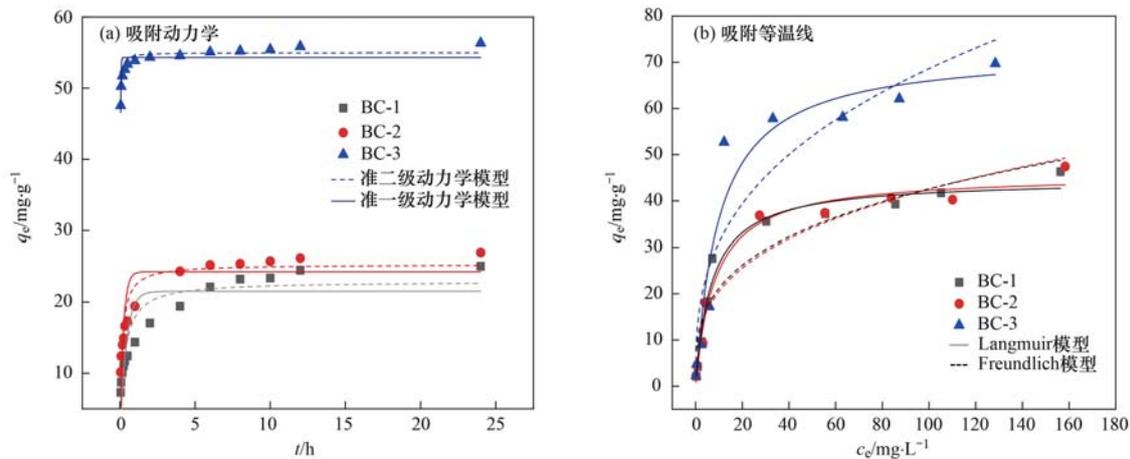
2.2.1 吸附动力学

从图 5(a) 可知,随着吸附时间的增加,不同粒径生物炭对 Cd²⁺ 的吸附量均呈现相似的变化趋势:先快速增长后趋于稳定.生物炭对 Cd²⁺ 吸附过程可以分快速反应和慢反应两个阶段.快速相主要发生在生物炭的外表面,以物理吸附为主.大粒径生物炭(BC-1 和 BC-2)在 0~6 h 内为快反应阶段,在第 6 h 时,BC-1 和 BC-2 对 Cd²⁺ 吸附量分别 22.12 mg·g⁻¹ 和 25.21 mg·g⁻¹,分别达到其最终吸附量的 96.6% 和 99.7%.6 h 后吸附速率减小,吸附逐渐趋于平衡.球磨生物炭 BC-3 在 0~2 h 为快反应阶段,在第 2 h 时,吸附量为 54.3 mg·g⁻¹,达到其最终吸附量的 98.7%,2 h 后为慢反应阶段.显示出球磨后小粒径生物炭对 Cd²⁺ 吸附平衡时间更短,BC-3 对 Cd²⁺ 饱和吸附量为粗粒径生物炭(BC-1 和 BC-2)的 2.1~2.4 倍,这是由于球磨生物炭 BC-3 表面具有更多的石墨化结构和更大的比表面积,生物炭表面的活性吸附位点数量增加,吸附能力增强.

由表 2 可知,准一级动力学方程和准二级动力学方程均能拟合 3 种不同粒径生物炭对 Cd²⁺ 吸附的过程,但准二级动力学方程的 R² 更高,拟合的 BC-1、BC-2 和 BC-3 对 Cd²⁺ 吸附 R² 值分别达到 0.861、0.899 和 0.921,拟合平衡吸附量 q_e 分别为 22.91、25.28 和 54.99 mg·g⁻¹,与实验测定的 q_e 较接近.准二级动力学方程能较准确地描述 3 种不同粒径生物炭对 Cd²⁺ 的吸附,表明该过程受化学吸附控制,即 Cd²⁺ 与生物炭之间可能通过共用或交换电子形成化学键,这与 Wu 等^[28] 的研究结果一致.生物炭 BC-3 的准二级动力学方程 K₂ 远高于其他大粒径生物炭,说明小粒径生物炭具有更高的吸附效率.毛凯等^[29] 研究比较了 3 种不同粒径 (>0.165、0.025~0.165 和 <0.025 mm) 污泥生物炭对 Zn²⁺ 吸附性能,发现小粒径生物炭具有更大的吸附效率和吸附量.

2.2.2 吸附等温方程

如图 5(b) 所示,生物炭 BC-1 和 BC-2 在 Cd²⁺ 的平衡浓度 c_e < 80 mg·L⁻¹ 时, Cd²⁺ 的平衡吸附量 q_e 随 c_e 的增大迅速增加,而 Cd²⁺ 的 c_e > 80 mg·L⁻¹ 时, q_e 随 c_e 的增大趋于稳定. BC-3 在 Cd²⁺ 溶液初始浓度为 0~30 mg·L⁻¹ 时 Cd²⁺ 的吸附量呈线性增长趋势, ≥30 mg·L⁻¹ 时吸附量开始趋于饱和.在低浓度的情况下, Cd²⁺ 几乎全部被吸附,在增加 Cd²⁺ 溶液浓度后,发现在达到平衡后吸附量基本变化不大,最后保持在吸附稳定状态.这是因为在低浓度溶液中,不同粒径生物炭提供了大量的附着点和官能

图 5 不同粒径生物炭对 Cd^{2+} 的吸附动力学和吸附等温线Fig. 5 Adsorption kinetics and adsorption isotherms of Cd^{2+} on biochar with different particle sizes表 2 不同粒径生物炭对 Cd^{2+} 的吸附动力学拟合参数Table 2 Adsorption kinetic fitting parameters of Cd^{2+} on different particle sizes of biochar

处理	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	准一级动力学			准二级动力学		
		K_1/min^{-1}	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$K_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
BC-1	27.13	2.48 ± 0.61	21.52 ± 1.28	0.731	0.15 ± 0.04	22.91 ± 1.07	0.861
BC-2	31.87	4.53 ± 0.95	24.27 ± 1.21	0.732	0.294 ± 0.06	25.28 ± 0.82	0.899
BC-3	57.37	39.01 ± 3.70	54.32 ± 0.44	0.679	2.19 ± 0.22	54.99 ± 0.24	0.921

团,但随着溶液浓度的不断增加,附着位点逐渐被填充,官能团也被占据^[30].由表 3 可知,通过 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附数据进行拟合,发现两种模型均能较好地拟合,其中 Langmuir 模型拟合效果更好,表明 3 种粒径生物炭吸附 Cd^{2+} 的过程近似单分子层吸附^[31].球磨生物炭 BC-3 的吸附量最大,为 $74.43 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,与其他已报道的吸附剂相比,如活性炭^[32],其吸附量为 $47.85 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;碱磁复合改性生物炭^[33],吸附量为 $23.44 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.因此,本研究的微纳米粒径生物炭具有更好的吸附性能,是一种较有前景的修复材料.

Langmuir 模型的分离系数 (R_L) 是判断吸附剂

对污染物能否有效吸附的依据,当 $R_L > 1$ 时,表明吸附反应不易发生; $R_L = 1$ 表示为线性吸附; $0 < R_L < 1$ 表示吸附过程为有利吸附; $R_L = 0$ 则表示不可逆吸附^[34].在初始浓度内,不同粒径生物炭 BC-1、BC-2 和 BC-3 对 Cd^{2+} 等温吸附的 R_L 分别在 $0.0423 \sim 0.7211$ 、 $0.0493 \sim 0.9244$ 和 $0.0731 \sim 0.7443$ 范围内,表明对 Cd^{2+} 有较高的亲和力,吸附性能较好. Freundlich 模型参数 $1/n$ 和 K_F 可作为生物炭吸附重金属 Cd^{2+} 强弱的指标.吸附的有利程度用“ $1/n$ ”表示,在 $0.1 < 1/n < 0.5$ 表示吸附易发生. Freundlich 常数 $1/n$ 值均在此范围内,表明该吸附为非线性吸附,生物炭对 Cd^{2+} 的吸附存在多种机制.

表 3 不同粒径生物炭对 Cd^{2+} 的吸附等温线拟合参数Table 3 Cd^{2+} adsorption isotherm fitting parameters of biochar with different particle sizes

处理	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$K_F/\text{mg}^{1-n}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{-n}$	$1/n$	R^2
BC-1	0.145 ± 0.03	44.59 ± 1.67	0.976	10.54 ± 2.09	0.303 ± 0.05	0.914
BC-2	0.122 ± 0.03	45.71 ± 1.85	0.979	9.87 ± 2.10	0.317 ± 0.05	0.938
BC-3	0.078 ± 0.01	74.43 ± 3.59	0.98	12.85 ± 3.00	0.365 ± 0.06	0.922

2.2.3 pH 值对不同粒径生物炭吸附 Cd^{2+} 的影响

溶液 pH 是 Cd^{2+} 吸附过程中一个重要因素, pH 的改变能引起吸附剂表面电荷数量的变化,从而影响吸附质-吸附剂颗粒间的静电作用,或者能改变金属离子的存在形态而影响吸附效果.如图 6 所示,在 pH 为 3 时吸附效果最差, BC-1、BC-2 和 BC-3 的去除率分别为 10.75%、14.16% 和 29.98%. 这是因

为低 pH 时,溶液中 H^+ 含量高,生物炭表面过度质子化,加剧 H^+ 与 Cd^{2+} 对生物炭表面的吸附位点的竞争,导致生物炭没有足够的吸附点位来吸附 Cd^{2+} ^[35];随着 pH 从 3 增加到 6 时, Cd^{2+} 吸附量 BC-1 从 $10.24 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $36.11 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, BC-2 从 $12.75 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $37.96 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, BC-3 从 $27.10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $57.12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 当 pH 值 > 7.0

时, 3 种粒径生物炭对 Cd^{2+} 的吸收没有显著变化. 生物炭 Zeta 电位测量表明[图 2(a)], 表面电荷密度随 pH 的增加而增加, 不同粒径生物炭的负电点和带正电 Cd^{2+} 之间的静电引力增强, 且 H^+ 的竞争吸附能力减弱, 致使去除率提高^[36]. 另一方面, pH 增加, 吸附剂官能团的质子化程度降低, 使得更多的含氧和含氮吸附中心容易占据污染物原子的空轨道, 促进了络合物的形成^[37].

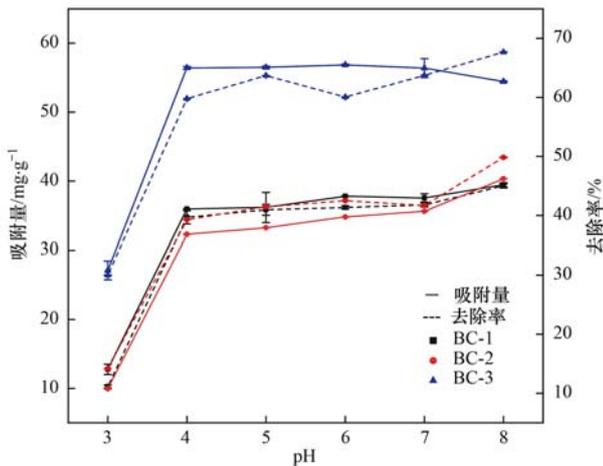


图 6 pH 对不同粒径生物炭吸附 Cd^{2+} 的影响

Fig. 6 Effects of pH on the adsorption of Cd^{2+} by biochar with different particle sizes

2.3 不同粒径生物炭对 Cd^{2+} 的吸附机制

2.3.1 FTIR 分析

生物炭吸附前后的 FTIR 谱图如图 3 所示, 吸附 Cd^{2+} 后, 不同粒径生物炭的 $-\text{OH}$ 基峰均减弱, 且峰位置发生了变化, 说明羟基参与了 Cd^{2+} 的吸附过程. 其次, BC-1 在 1580 cm^{-1} 附近的 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动、 1069 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动明显减弱, 表明 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 等官能团可能参与了生物炭对 Cd^{2+} 的络合作用. BC-2 在 1584 、 1386 和 1069 cm^{-1} 等处峰强增加, 这可能是 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 与 Cd^{2+} 进行了表面络合吸附^[38]. BC-3 在 2918 cm^{-1} 的 $-\text{CH}_2$ 峰位置发生了变化, 1391 cm^{-1} 处的谱带发生位移和锐化, 此外, $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 振动从 1615 cm^{-1} 偏移至 1609 cm^{-1} , 发生明显的红移效应, 说明生物炭中的羧基、羟基和 $-\text{CH}_2$ 能提供大量 H^+ , 可能与溶液中的 Cd^{2+} 发生了离子交换, 也可能是含氧官能团的表面络合作用在 BC-3 吸附中起着一定作用^[39]. Qu 等^[40] 的研究表明, Cd^{2+} 与生物炭表面的羧基和羟基等官能团, 形成表面络合, 导致官能团峰发生变化^[40]. 3 种粒径生物炭都含有丰富的含氧官能团 ($\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $-\text{OH}$) 和芳香性化合物, 可以提供 π 电子与 Cd^{2+} 相互作用.

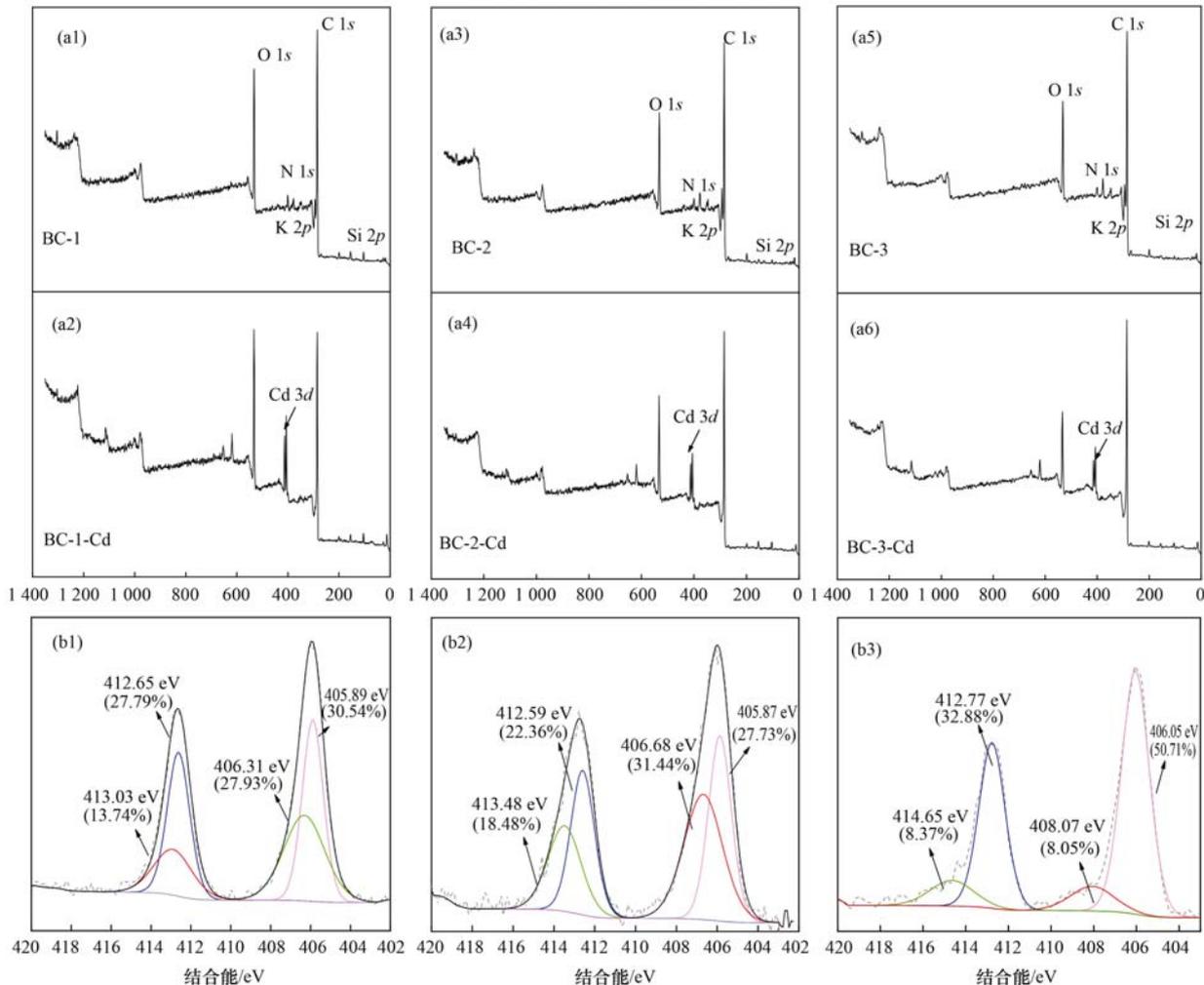
2.3.2 XPS 分析

不同粒径生物炭的全谱图如图 7(a) 所示, 不同粒径生物炭吸附 Cd^{2+} 后出现新的峰 ($\text{Cd } 3d$), 这表明 Cd^{2+} 已成功吸附在生物炭表面. 从 XPS 光谱分析可以发现[图 7(b)], $\text{Cd } 3d$ 谱在 BC-1、BC-2 和 BC-3 中有 3 个尖锐的峰. 对应于 $\text{Cd } 3d_{5/2}$ (405.89 eV 和 406.31 eV) 和 $\text{Cd } 3d_{3/2}$ (412.65 eV 和 413.03 eV) 的两个组分峰^[41]. 405.8 eV 处的强峰表明了 Cd^{2+} 是通过与羟基 ($-\text{OH}$) 或去质子态 (O^-) 的络合作用被吸附, 以 CdO 和 CdCO_3 在生物炭上结合, 以及 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 键, 对应于 406.31 eV 处的峰^[42, 43]. 3 种粒径生物炭的 $\text{C } 1s$ 图谱(图 4)中, BC-1 负载 Cd^{2+} 的 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的结合能移位分别为 0.18 eV 和 0.20 eV . BC-2 负载 Cd^{2+} 的 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的结合能移位分别为 0.28 eV 和 1.16 eV . BC-3 负载 Cd^{2+} 的 $\text{C}=\text{O}$ 结合能从 288.42 eV 提高到 288.64 eV , 含量从 5.58% 增加到 7.31% . $\text{C } 1s$ 图谱表明生物炭中的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 参与了 Cd^{2+} 的去除过程, 与 Cd^{2+} 发生了表面络合作用. 这些结果与本文 FTIR 光谱分析一致(图 3). $\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$ 的面积比在吸附后发生了改变 (BC-1: $67.23\% \sim 66.19\%$, BC-2: $69.04\% \sim 65.30\%$, BC-3: $67.00\% \sim 62.76\%$), 这可能是由于生物炭羟基碳 ($\text{C}-\text{OH}$) 和羰基碳 ($\text{C}=\text{O}$) 与 Cd^{2+} 的吸附为表面络合化学反应作用^[44].

目前研究中, 有关生物炭对 Cd^{2+} 的吸附机制主要有: ①沉淀作用, Cd^{2+} 与生物炭中的无机矿物离子 (CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-}) 作用生成碳酸盐或者磷酸盐沉淀^[45]; ②表面络合, 生物炭表面含氧官能团与 Cd^{2+} 的表面络合作用; ③离子交换, 生物炭中含有的无机阳离子或部分官能团 $-\text{COOM}$ 和 $-\text{R}-\text{O}-\text{M}$ 与 Cd^{2+} 进行离子交换^[46]; ④阳离子- π 相互作用是阳离子和 π 供体之间的非共价相互作用^[47]. 本研究中, 3 种不同粒径生物炭的表面负电荷量较大, 能增强对 Cd^{2+} 的静电吸附. 另一方面, 生物炭表面的负电荷基团与带正电荷的重金属离子之间发生静电作用. FTIR 谱图与 XPS 结果表明, 生物炭表面含氧官能团 ($-\text{OH}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$) 可能与重金属 Cd^{2+} 发生了表面络合作用, 且 BC-3 表面较多酸性官能团参与了吸附过程. 郜礼阳等^[48] 的研究发现桉树叶生物炭对 Cd^{2+} 的吸附机制主要是静电吸附和官能团如与 Cd^{2+} 发生表面络合而沉淀. 生物炭 BC-3 通过球磨增加了内外比表面积, 暴露了更多的石墨结构, BC-3 在吸附 Cd^{2+} 后, 芳香环特征峰发生了明显的位移, 可能通过 $\text{C}-\pi$ 相互作用增强对 Cd^{2+} 的吸附. 综上所述, 不同微纳粒径生物炭对 Cd^{2+} 的吸

附机制主要包括静电吸引、表面官能团络合和 $\text{C}-\pi$ 作用. BC-3 具有较大的比表面积、表面负电荷量较

多和丰富的表面官能团, 从而使得 BC-3 的吸附性能优于 BC-1 和 BC-2.



(a1) 和 (a2)、(a3) 和 (a4) 以及 (a5) 和 (a6) 分别为 BC-1、BC-2 及 BC-3 吸附 Cd^{2+} 前后的全谱图;

(b1)、(b2) 和 (b3) 分别为 BC-1、BC-2 和 BC-3 的 Cd 3d 谱图

图 7 不同粒径生物炭吸附 Cd^{2+} 前后的 XPS 图

Fig. 7 XPS map before and after Cd^{2+} adsorption by biochar

3 结论

(1) 不同微纳米粒径生物炭材料表面理化特性差异显著, 随着粒径的降低, pH 值减小, 比表面积增大, 使其具有更发达的孔道、含有更多的含氧官能团和石墨化结构, 有利于 Cd^{2+} 的吸附.

(2) 准二级动力学模型能更好地说明生物炭对 Cd^{2+} 的吸附过程, 随生物炭粒径减小, 吸附 Cd^{2+} 的平衡时间缩短, 而吸附量增大; Langmuir 吸附模型符合 3 种粒径生物炭对 Cd^{2+} 的等温吸附过程, 表明其吸附过程为单分子层吸附, 且 R_L 在 0 ~ 1 之间, 为有利吸附.

(3) 微纳米粒径生物炭对 Cd^{2+} 吸附机制为表面络合、静电吸引和阳离子- π 作用.

参考文献:

- [1] Khan Z H, Gao M L, Qiu W W, *et al.* Mechanisms for cadmium adsorption by magnetic biochar composites in an aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2020, **246**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125701.
- [2] 闫代红, 马亚培, 宋凯悦, 等. 原料和热解温度对生物炭中可溶性有机质的影响[J]. *环境科学*, 2021, **42**(10): 5030-5036.
- [3] Yan D H, Ma Y P, Song K Y, *et al.* Effects of feedstock material and pyrolysis temperature on dissolved organic matter in biochars [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(10): 5030-5036.
- [4] 黄菲, 闫梦, 常建宁, 等. 不同菌糠生物炭对水体中 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能[J]. *环境化学*, 2020, **39**(4): 1116-1128.
- [5] Huang F, Yan M, Chang J N, *et al.* Adsorption performance of Cu^{2+} and Cd^{2+} in water by different biochars derived from spent mushroom substrate [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39**(4): 1116-1128.
- [6] 迟杰, 邢海文, 张海彤, 等. 不同粒径生物炭和微塑料共存

- 对非吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, **41**: 616-621.
- Chi J, Xing H W, Zhang H T, *et al.* Effects of the coexistence of biochar and microplastic in different particle sizes on phenanthrene sorption [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, **41**: 616-621.
- [5] Ren T B, Li J Y, Feng H L, *et al.* Micro-particle biochar for soil carbon pool management: application and mechanism [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, **157**, doi: 10.1016/j.jaap.2021.105229.
- [6] 王晟, 冯翔, 李兵, 等. 多种铁改性和未改性生物炭对模拟地下水中六价铬的去除[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2021, **51**(1): 247-255.
- Wang S, Feng X, Li B, *et al.* Removal of hexavalent chromium from simulated groundwater by variety of Iron-Modified and unmodified biochars [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2021, **51**(1): 247-255.
- [7] Xiao J, Hu R, Chen G C. Micro-nano-engineered nitrogenous bone biochar developed with a ball-milling technique for high-efficiency removal of aquatic Cd(II), Cu(II) and Pb(II)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **387**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121980.
- [8] Cui L Q, Yan J L, Li L Q, *et al.* Does biochar alter the speciation of Cd and Pb in aqueous solution? [J]. *BioResources*, 2015, **10**(1): 88-104.
- [9] Kang S J, Jung J, Choe J K, *et al.* Effect of biochar particle size on hydrophobic organic compound sorption kinetics: applicability of using representative size [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **619-620**: 410-418.
- [10] Oleszczuk P, Cwikla-Bundyra W, Bogusz A, *et al.* Characterization of nanoparticles of biochars from different biomass[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, **121**: 165-172.
- [11] 王震宇, 刘国成, Xing M, 等. 不同热解温度生物炭对 Cd(II)的吸附特性[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4735-4744.
- Wang Z Y, Liu G C, Xing M, *et al.* Adsorption of Cd(II) varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(12): 4735-4744.
- [12] 常春, 王胜利, 郭景阳, 等. 不同热解条件下合成生物炭对铜离子的吸附动力学研究[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(7): 2491-2502.
- Chang C, Wang S L, Guo J Y, *et al.* Adsorption kinetics and mechanism of copper ion on biochar with different pyrolysis condition[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(7): 2491-2502.
- [13] 曹美珠, 潘丽萍, 张超兰, 等. 四种生物质炭的表面特性及其对水溶液中镉-阿特拉津的吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(12): 2350-2358.
- Cao M Z, Pan L P, Zhang C L, *et al.* Surface characteristics of four biochars and their adsorption of Cd and atrazine in aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, **33**(12): 2350-2358.
- [14] Lyu H, Gao B, He F, *et al.* Experimental and modeling investigations of ball-milled biochar for the removal of aqueous methylene blue[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **335**: 110-119.
- [15] Lyu H, Gao B, He F, *et al.* Effects of ball milling on the physicochemical and sorptive properties of biochar: Experimental observations and governing mechanisms [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **233**: 54-63.
- [16] 张伟明. 生物炭的理化性质及其在作物生产上的应用[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2012.
- Zhang W M. Physical and chemical properties of biochar and its application in crop production [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2012.
- [17] 李旭, 季宏兵, 张言, 等. 不同制备温度下水生植物生物炭吸附 Cd²⁺ 研究[J]. 水处理技术, 2019, **45**(9): 68-73, 77.
- Li X, Ji H B, Zhang Y, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of Cd²⁺ on biochar with different pyrolysis temperatures produced from hydrophyte[J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, **45**(9): 68-73, 77.
- [18] 杨美红. 微纳米级生物炭迁移行为及吸附性能的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2019.
- Yang M H. Study on transport behavior and adsorption properties of micro-nano-scale biochar [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2019.
- [19] Lyu H, Gao B, He F, *et al.* Ball-milled carbon nanomaterials for energy and environmental applications [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, **5**(11): 9568-9585.
- [20] 孙莉莉. 不同粒径生物炭对水溶液中阿特拉津和铅的吸附行为研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2019.
- Sun L L. Adsorption of atrazine and lead in aqueous solution onto biochars of different particle sizes [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2019.
- [21] Wang Z Y, Liu G C, Zheng H, *et al.* Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **177**: 308-317.
- [22] Jung K W, Lee S Y, Choi J W, *et al.* A facile one-pot hydrothermal synthesis of hydroxyapatite/biochar nanocomposites: adsorption behavior and mechanisms for the removal of copper (II) from aqueous media [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **369**: 529-541.
- [23] Zhou Q W, Liao B H, Lin L N, *et al.* Adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by ferromanganese binary oxide-biochar composites[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **615**: 115-122.
- [24] 陈明. 生物炭纳米颗粒协同土壤中典型污染物的迁移行为[D]. 上海: 上海交通大学, 2019.
- Chen M. Co-Transport behaviors of biochar Nanoparticles and contaminants in soils [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019.
- [25] Ma S Q, Jing F Q, Sohi S P, *et al.* New insights into contrasting mechanisms for PAE adsorption on millimeter, micron- and nano-scale biochar [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(18): 18636-18650.
- [26] Naghdi M, Taheran M, Brar S K, *et al.* A green method for production of nanobiochar by ball milling- optimization and characterization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **164**: 1394-1405.
- [27] Wu J W, Wang T, Wang J W, *et al.* A novel modified method for the efficient removal of Pb and Cd from wastewater by biochar: Enhanced the ion exchange and precipitation capacity [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **754**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142150.
- [28] Wu J W, Wang T, Zhang Y S, *et al.* The distribution of Pb(II)/Cd(II) adsorption mechanisms on biochars from aqueous solution: Considering the increased oxygen functional groups by HCl treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2019, **291**, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121859.
- [29] 毛凯, 陈颢明, 陈天民, 等. 不同粒径污泥生物质炭对水体中 Zn 污染的吸附效应研究[J]. 环境科学学报, 2020, **40**(2): 536-545.

- Mao K, Chen H M, Chen T M, *et al.* Adsorption effects of sludge biochar of different particle sizes on Zn contamination in water[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40**(2): 536-545.
- [30] 蔡彤, 杜辉辉, 刘孝利, 等. 油茶果壳改性生物炭吸附性能及其耦合淹水对土壤 Cd 形态影响[J]. *环境科学*, 2021, **42**(5): 2522-2530.
- Cai T, Du H H, Liu X L, *et al.* Adsorption properties of oiltea camellia shell-modified biochar and effects of coupled waterlogging on soil Cd morphology[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(5): 2522-2530.
- [31] Liu P Y, Rao D A, Zou L Y, *et al.* Capacity and potential mechanisms of Cd(II) adsorption from aqueous solution by blue algae-derived biochars[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **767**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145447.
- [32] 王正芳, 郑正, 罗兴章, 等. 互花米草活性炭对镉的吸附[J]. *环境化学*, 2011, **30**(6): 1081-1086.
- Wang Z F, Zheng Z, Luo X Z, *et al.* Adsorption of cadmium from aqueous solutions on activated carbon prepared from *S. alterniflora*[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, **30**(6): 1081-1086.
- [33] 崔志文, 任艳芳, 王伟, 等. 碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制[J]. *环境科学*, 2020, **41**(7): 3315-3325.
- Cui Z W, Ren Y F, Wang W, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of cadmium in water by alkali and magnetic composite modified wheat straw biochar[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3315-3325.
- [34] 王道涵, 李景阳, 汤家喜. 不同热解温度生物炭对溶液中镉的吸附性能研究[J]. *工业水处理*, 2020, **40**(1): 18-23.
- Wang D H, Li J Y, Tang J X. Adsorption of cadmium in solution by biochar at different pyrolysis temperatures[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, **40**(1): 18-23.
- [35] Cheng Q M, Huang Q, Khan S, *et al.* Adsorption of Cd by peanut husks and peanut husk biochar from aqueous solutions[J]. *Ecological Engineering*, 2016, **87**: 240-245.
- [36] Chen H Y, Li W Y, Wang J J, *et al.* Adsorption of cadmium and lead ions by phosphoric acid-modified biochar generated from chicken feather: Selective adsorption and influence of dissolved organic matter[J]. *Bioresource Technology*, 2019, **292**, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121948.
- [37] Chen D, Wang X B, Wang X L, *et al.* The mechanism of cadmium sorption by sulphur-modified wheat straw biochar and its application cadmium-contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **714**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136550.
- [38] Liu L, Fan S S. Removal of cadmium in aqueous solution using wheat straw biochar: effect of minerals and mechanism[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(9): 8688-8700.
- [39] Lei S C, Shi Y, Qiu Y P, *et al.* Performance and mechanisms of emerging animal-derived biochars for immobilization of heavy metals[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **646**: 1281-1289.
- [40] Qu X L, Fu H Y, Mao J D, *et al.* Chemical and structural properties of dissolved black carbon released from biochars[J]. *Carbon*, 2016, **96**: 759-767.
- [41] Teng D Y, Zhang B B, Xu G M, *et al.* Efficient removal of Cd(II) from aqueous solution by pinecone biochar: sorption performance and governing mechanisms[J]. *Environmental Pollution*, 2020, **265**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115001.
- [42] Guo Z Z, Zhang X D, Kang Y, *et al.* Biomass-derived carbon sorbents for Cd(II) removal: activation and adsorption mechanism[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, **5**(5): 4103-4109.
- [43] Sun J K, Lian F, Liu Z Q, *et al.* Biochars derived from various crop straws: characterization and Cd(II) removal potential[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, **106**: 226-231.
- [44] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 玉米秸秆生物炭对 Cd²⁺ 的吸附特性及影响因素[J]. *农业环境科学学报*, 2014, **33**(5): 958-964.
- Xu N N, Lin D S, Xu Y M, *et al.* Adsorption of aquatic Cd²⁺ by biochar obtained from corn stover[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, **33**(5): 958-964.
- [45] Gao L Y, Deng J H, Huang G F, *et al.* Relative distribution of Cd²⁺ adsorption mechanisms on biochars derived from rice straw and sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2019, **272**: 114-122.
- [46] Bashir S, Zhu J, Fu Q L, *et al.* Comparing the adsorption mechanism of Cd by rice straw pristine and KOH-modified biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(12): 11875-11883.
- [47] Cui X Q, Fang S Y, Yao Y Q, *et al.* Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by *Canna indica* derived biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **562**: 517-525.
- [48] 鄯礼阳, 邓金环, 唐国强, 等. 不同温度桉树叶生物炭对 Cd²⁺ 的吸附特性及机制[J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(3): 1001-1009.
- GAO L Y, Deng J H, Tang G Q, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of Cd²⁺ on biochar with different pyrolysis temperatures produced from eucalyptus leaves[J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(3): 1001-1009.

CONTENTS

Development Scenarios and Environmental Benefits Analysis of Future Power Generation Industry Under Two Modes in China	LIU Chun-jing, LÜ Jian-yi, ZHAO Wen-chang, <i>et al.</i>	(3375)
Forecasting of Emission Co-reduction of Greenhouse Gases and Pollutants for the Road Transport Sector in Lanzhou Based on the LEAP Model PANG Ke, ZHANG Qian, MA Cai-yun, <i>et al.</i>	(3386)
Discussion of Air Quality Forecasting Evaluation for Cities Based on Half-level Method WANG Xiao-yan, ZHU Li-li, XU Rong, <i>et al.</i>	(3396)
Characterization and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} in Xiamen Port XIAO Si-han, CAI Mei-jun, LI Xiang, <i>et al.</i>	(3404)
Deposition Characteristics of Water-soluble Inorganic Nitrogen and Organic Nitrogen in Atmospheric Precipitation in the Northern Suburbs of Nanjing ZHANG Jia-ying, YU Xing-na, ZHANG Yu-xiu, <i>et al.</i>	(3416)
Analysis of PM _{2.5} Transmission Characteristics in Main Cities of Jinzhong Basin in Winter WANG Xiao-lan, WANG Yan, YAN Shi-ming, <i>et al.</i>	(3423)
Temporal Evolution and Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in Ordos During Summer and Autumn 2019 KONG Xiang-chen, ZHANG Lian-xia, ZHANG Cai-yun, <i>et al.</i>	(3439)
Characteristics, Sources, and SOAP of VOCs During Winter in Jiyuan WANG Fang, LI Li-xia, WANG Hong-guo, <i>et al.</i>	(3451)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in August in the Chang-Zhu-Tan Urban Area LUO Da-tong, ZHANG Qing-mei, LIU Zhan, <i>et al.</i>	(3463)
Ozone Sensitivity Analysis and Control Strategy in Shijiazhuang City in July 2019 ZHU Jia-xian, WANG Xiao-qi, OU Sheng-ju, <i>et al.</i>	(3473)
Spatiotemporal Variation and Influencing Factors of AOD in the North China Plain GUO Lin, MENG Fei, MA Ming-liang	(3483)
Aerosol Optical Characteristics with Ground-based Measurements via Sun Photometer and Its Relationship with PM Particle Concentration in Chang'an ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, CUI Si-ying, <i>et al.</i>	(3494)
Spatio-temporal Distribution and Evolution Characteristics of Air Pollution in Beijing-Tianjin-Hebei Region Based on Long-term "Ground-Satellite" Data WANG Yao-ting, YIN Zhen-ping, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i>	(3508)
Ten-year Trend Analysis of Eutrophication Status and the Related Causes in Lake Hongze CHEN Tian-yu, LIU Chang-qing, SHI Xiao-li, <i>et al.</i>	(3523)
Shallow Groundwater Around Plateau Lakes: Spatiotemporal Distribution of Phosphorus and Its Driving Factors YANG Heng, LI Gui-fang, YE Yuan-hang, <i>et al.</i>	(3532)
Characteristics and Differences of Dissolved Oxygen Stratification in Different Tributaries of Three Gorges Reservoir During Impoundment Period JI Dao-bin, FANG Jiao, LONG Liang-hong, <i>et al.</i>	(3543)
Dissolved Organic Matter Component and Source Characteristics of the Metropolitan Lakes and Reservoirs in a Typical Karst Region NI Mao-fei, ZHOU Hui, MA Yong-mei, <i>et al.</i>	(3552)
Characteristics, Sources, and Risk Assessment of Perfluoroalkyl Substances in Surface Water and Sediment of Luoma Lake HUANG Jia-hao, WU Wei, HUANG Tian-yin, <i>et al.</i>	(3562)
Vertical Distribution Characteristics and Influencing Factors of Phytoplankton Community Structure in Qiandao Lake WANG Ji-yi, HUO Di, GUO Chao-xuan, <i>et al.</i>	(3575)
Chemical Forms and Spatial Distribution of Phosphorus in the Sediment of Sihe River ZHANG Zi-han, ZHANG Xin-ru, JIA Chuan-xing, <i>et al.</i>	(3587)
Influence of Optimal Land Use Allocation on Phosphorus Loss in the Process of Rainfall and Runoff ZHOU Hao, CHEN Fang-xin, LUO Yi-feng, <i>et al.</i>	(3597)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Accumulated Heavy Metals in Bioretention Systems CHU Yang-yang, YANG Long, ZHOU Yuan, <i>et al.</i>	(3608)
Effects of Damming and Impoundment on Planktonic Microbial Community Structure and Interspecific Interaction Patterns in Different Water Depths WANG Xun, ZHANG Jia-jia, YUAN Qiu-sheng, <i>et al.</i>	(3623)
Identification of Bacterial Flora and Metabolic Function of Sediments in Different Channels of Duliujian River Basin, Tianjin LIU Jia-yuan, FENG Yue, YANG Xue-chun, <i>et al.</i>	(3635)
Spatiotemporal Distribution and Source Apportionment of Suspended Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water PENG Ke-xing, LI Rui-fei, ZHOU Yi-chen, <i>et al.</i>	(3645)
Spatial Variation and Potential Sources of Microplastics in Rivers in Tongzhou District, Beijing MEN Cong, LI Di, ZUO Jian-e, <i>et al.</i>	(3656)
Effects of Microplastic Exposure on Crucian Growth, Liver Damage, and Gut Microbiome Composition HU Jia-min, ZUO Jian-e, LI Jin-bo, <i>et al.</i>	(3664)
Influence of Different Types of Dewatering Agents on the Solidification Effect and Physical and Chemical Properties of Sediment REN Jun, YIN Peng, WANG Wei-zhen, <i>et al.</i>	(3672)
Structural Characteristics of Micro-nano Particle Size Biochar and Its Adsorption Mechanism for Cd ²⁺ MA Wen-yan, PEI Peng-gang, GAO Ge, <i>et al.</i>	(3682)
Phosphorus Adsorption Characteristics of Different Biochar Types and Its Influencing Factors LIAN Shen-hai, ZHANG Shu-nan, LIU Feng, <i>et al.</i>	(3692)
Development of Zeolite Loaded Mg-La-Fe Ternary (hydr)oxides for Treatment of Low Concentration Phosphate Wastewater YIN Xue-jie, SONG Xiao-bao, DING Chen-man, <i>et al.</i>	(3699)
Succession and PICRUSt2-based Predicted Functional Analysis of Microbial Communities During the Sludge Bulking Occurrence and Restoration in One-stage Combined Partial Nitrification and ANAMMOX Process LI Ya-nan, YAN Bing, ZHENG Rui, <i>et al.</i>	(3708)
Aerobic Granulation Stability and Microbial Diversity of Filamentous Bulking Sludge GAO Chun-di, YANG Xiao-yang, OU Jia-li, <i>et al.</i>	(3718)
Dynamic Variation in Vegetation Cover and Its Influencing Factor Detection in the Yangtze River Basin from 2000 to 2020 XU Yong, ZHENG Zhi-wei, GUO Zhen-dong, <i>et al.</i>	(3730)
Enrichment and Ecological Risk Assessment of Available Phosphorus in Paddy Soil of Fujian Province Over Past 40 years CHEN Zhong-xing, QIU Long-xia, CHEN Han-yue, <i>et al.</i>	(3741)
Effects of Land Use Change on Constitution, Stability, and C, N, P Stoichiometric Characteristics of Soil Aggregates in Southwest China Karst HE Yu, SHENG Mao-yin, WANG Ke, <i>et al.</i>	(3752)
Heavy Metal Pollution and Health Risk Assessment of Mine Soil in Yangtze River Economic Belt ZHANG Zhe, LU Ran, WU Si-yang, <i>et al.</i>	(3763)
Pollution Characteristics and Phytotoxicity of Heavy Metals in the Soil Around Coal Gangue Accumulation Area SHANG Yu, SANG Nan	(3773)
Evaluation of Mercury Pollution in Soil of Different Land Use Types in Coal-fired Industrial Area LI Qiang, YAO Wan-cheng, ZHAO Long, <i>et al.</i>	(3781)
Cadmium Enrichment and Bioavailability of Quaternary Profiles in Nansha District, Guangzhou, China WANG Fang-ting, BAO Ke, HUANG Chang-sheng, <i>et al.</i>	(3789)
Health Risk Assessment and Environmental Benchmark of Heavy Metals in Cultivated Land in Mountainous Area of Northwest Guizhou Province XU Meng-qi, YANG Wen-tao, YANG Li-yu, <i>et al.</i>	(3799)
Effect Factors and Model Prediction of Soil Heavy Metal Bioaccessibility ZHANG Jia-wen, TIAN Biao, LUO Jing-jing, <i>et al.</i>	(3811)
Effect of Organic Material Amendments on Soil Respiration in Tobacco Fields of Central Henan LU Qi-fei, YE Xie-feng, HAN Jin, <i>et al.</i>	(3825)
Methane Production Potential and Methanogenic Pathways in Paddy Soils Under Different Rice-based Cropping Systems SHEN Wan-yu, HUANG Qiong, MA Jing, <i>et al.</i>	(3835)
Characteristics and Assembly Process of Reclaimed Soil Microbial Communities in Eastern Plain Mining Areas MA Jing, DONG Wen-xue, ZHU Yan-feng, <i>et al.</i>	(3844)
Differences in Bacterial Community Structure in Rhizosphere Soil of Three <i>Caragana</i> Species and Its Driving Factors in a Common Garden Experiment LI Yuan-yuan, XU Ting-ting, AI Zhe, <i>et al.</i>	(3854)
Comparison of Bacterial Community Structure and Functional Groups of Paddy Soil Aggregates Between Karst and Non-karst Areas XIAO Xiao-yi, JIN Zhen-jiang, LENG Meng, <i>et al.</i>	(3865)
Contrasting Responses of the Microbial Community Structure and Functional Traits to Soil pH in Purple Soils WANG Zhi-hui, JIANG Xian-jun	(3876)
Effects of Agricultural Organic Waste Incorporation on the Metabolic Capacity of Microbial Carbon Sources of Dissolved Organic Matter in Paddy Soil XIAO Yi, LI Zheng, HUANG Rong, <i>et al.</i>	(3884)