

目次

疫情期间人为源减排对城市大气氧化性的影响朱剑蓝, 秦墨梅, 朱嫣红, 胡建林 (617)

不同天气形势对南京地区双高污染的输送及潜在源区分析秦阳, 胡建林, 孔海江 (626)

不同方法判定南京臭氧生成敏感区的差异陈柑羽, 李勋, 李琳, 秦墨梅, 谢鸣捷, 王鸣, 李婧楠, 胡建林 (635)

2006~2021年夏半年上海臭氧浓度特征及其大环流背景分析郑庆锋, 梁萍, 段玉森, 林燕芬, 张宋嘉, 徐卫忠 (645)

基于大气成分观测网的山西省近地面O₃体积分数分布特征李莹, 王淑敏, 裴坤宁, 闫世明, 孙鸿博, 张逢生, 高兴艾 (655)

伊宁市夏季大气臭氧生成机制及减排策略王文婷, 谷超, 李丽明, 李新琪, 郑镇森, 耿春梅, 王晓丽, 杨文 (668)

运城市四季VOCs特征、来源及臭氧形成敏感物种阴世杰, 刘新罡, 刘亚非, 李晨露, 张晨, 张欢, 王正, 程强 (678)

郑州市冬夏季污染过程中大气VOCs污染特征、来源解析及活性分析赖梦洁, 张栋, 于世杰, 宋鑫帅, 李晓, 张瑞芹 (689)

郑州市PM_{2.5}中有机酸的污染特征、来源解析及二次生成李子涵, 董喆, 尚璐琪, 孔梓涵, 李晓, 张瑞芹 (700)

中国三大城市群PM_{2.5}浓度非线性变化分析吴舒祺, 顾杨阳, 张天岳, 赵文吉 (709)

基于LEAP模型的临港新片区中长期碳排放预测及减排潜力分析吴琼, 马昊, 任洪波, 郭明星, 陈鹏, 李琦芬 (721)

碳交易背景下中国华北地区碳代谢格局变化郑宏媚, 沈方, 许光耀, 关欣 (732)

考虑区域特点和车型差异的氢燃料电池汽车全生命周期减碳预测分析马菁, 蔡旭, 张春梅, 兰利波, 陈轶嵩, 付佩 (744)

我国主要河流域硝态氮污染特征及定量源解析韦英怀, 胡敏鹏, 陈丁江 (755)

不同时空尺度下土地利用结构与空间格局对苏州水质的影响谭娟, 熊丽君, 王卿, 任志文, 朱丹丹, 王敏 (768)

深圳市2015~2021年雨源型河流水质时空变化及其对降雨的响应韦必颖, 成建梅, 苏晓煜, 程天舜 (780)

河南黄河改道区浅层地下水化学特征与主控污染源解析王帅, 任宇, 郭红, 曹文庚, 李祥志, 肖舜禹 (792)

北京西山岩溶地下水化学特征及成因分析郭高轩, 代垠东, 许亮, 朱琳, 欧志亮, 戚琦, 辛宝东 (802)

店埠河流域地表水-地下水化学特征及其成因分析郑涛, 秦先燕, 吴剑雄 (813)

张家口地区枯水期地下水化学特征及其成因机制分析金爱芳, 殷秀兰, 李长青, 李文娟, 庞菊梅, 金晓媚 (826)

黄河中下游典型抗性细菌及抗性基因污染分布闵威, 高明昌, 孙绍芳, 宋茜茜, 邱立平 (837)

制药废水中抗生素抗性的污染特征、检测手段和控制方法彭安萍, 高虎, 张新波 (844)

水体组分对聚苯乙烯纳米颗粒聚沉行为的影响汤端阳, 郑文丽, 陈关潼一, 陈思莉, 陈尧, 赵晓丽, 汪浩 (854)

富磷废弃钙基生物炭对水体中铅的去除刘天, 吕思璐, 杜兴国, 程敏, 谢燕华 (862)

壳聚糖改性生物炭的制备及其对水溶液中Cd²⁺的吸附机制姜凌, 安靖玥, 岳小琼, 李亚雄, 夏秋乐, 祝婷文佳, 柴丽红 (873)

硼掺杂介孔炭吸附四环素的效能与机制邹震, 许路, 乔伟, 唐茂森, 金鹏康 (885)

磁性含磷油茶壳生物炭对水中磺胺甲噁唑的吸附特性韩帅鹏, 唐李文, 刘勤, 林家亮, 李晓慢, 程建华, 胡勇有 (898)

广东省高分辨率温室气体排放清单及特征卢清, 唐明双, 廖彤, 黄志烟, 钟庄敏, 宋佩珊, 沈劲, 张智胜, 梁小明, 孙家仁, 陈来国 (909)

辽河口“退塘还湿”修复区生态系统CO₂交换及其环境调控刘思琪, 陈虹, 邢庆会, 程浩, 韩建波, 徐雪梅 (920)

生物炭施用两年后对热带地区稻菜轮作土壤N₂O和CH₄排放的影响胡煜杰, 唐瑞杰, 胡天怡, 陈琦琦, 汤水荣, 阮延正, 孟磊 (929)

生物炭改良盐碱地研究与应用进展魏盈, 焦乐, 张鹏, 刘福德, 肖辉, 董辰辰, 孙红文 (940)

免耕对农田土壤团聚体的影响研究: Meta分析徐芝萍, 饶越悦, 孟艳, 温媛, 孟维伟, 王旭清, 李宗新, 刘开昌, 代红翠 (952)

黔中喀斯特地区典型县域碳储量时空演变及多情景模拟预测: 以普定县为例李月, 罗红芬 (961)

不同改良剂对酸性紫色土团聚体和有机碳的影响李越, 徐曼, 谢永红, 王颖, 黄容, 谢军, 王子芳, 高明 (974)

Ca改性生物炭对土壤磷赋存形态影响及稳定化机制张超, 翟付杰, 单保庆 (983)

秦岭中段不同恢复阶段弃耕农田植物多样性变化及其驱动因素闫成龙, 薛悦, 王艺菲, 康海斌, 王得祥 (992)

我国典型制药厂污染场地中抗生素的污染特征及生态风险杨炳彬, 黄争, 赵建亮, 何良英, 刘有胜, 胡立新, 石义静, 应光国 (1004)

广州市土壤多环芳烃污染特征及风险评估邹子航, 陈莲, 张培珍, 王雨茜, 王振江, 林森, 唐翠明, 罗国庆, 钟建武, 李智毅, 王圆 (1015)

基于源导向的土壤重金属风险评价及管控因子分析潘泳兴, 陈盟, 王楠楠 (1026)

基于Monte-Carlo模拟的湖南省典型工厂周边农田土壤重金属区域潜在生态风险特征及来源解析罗豪杰, 潘俊, 陈小霞, 张敏, 沈良辰, 李歆, 丁平, 蔡丹, 蔡立梅, 胡国成 (1038)

基于参数优化和蒙特卡罗模拟的砷污染地块健康风险评估袁贝, 刘虎鹏, 杜平, 陈娟, 张云慧, 张昊 (1049)

基于APCS-MLR和PMF模型的赤泥堆场周边耕地土壤重金属污染源解析沈智杰, 李杰芹, 李彩霞, 廖泽源, 梅楠, 罗程钟, 王定勇, 张成 (1058)

PE-Cd复合污染土壤中Cd释放迁移特征及机制王迪, 徐绍辉, 邵明艳, 林青 (1069)

氯代乙烯的厌氧微生物还原脱氯特性李伟, 刘贵平, 刘峻, 吕良华, 乔文静, 余欣, 张晓琦, 蒋建东 (1080)

昭通市农田土壤和蔬菜重金属污染评价及相关性分析张好, 董春雨, 杨海婵, 孙思静, 韩宇, 黄祖志, 张乃明, 包立 (1090)

钝化剂对轻中度镉污染农田的安全利用效果王晓晶, 张东明, 曹阳, 吕家琰, 代允超 (1098)

氧化石墨烯负载铁锰复合材料对镉污染土壤的钝化修复袁婧, 吴骥子, 连斌, 袁峰, 孙淇, 田欣, 赵科理 (1107)

关键生育期施加外源灌溉水对水稻镉吸收转运的影响周霞, 胡雨丹, 周航, 陈琼, 谭文韬, 曾鹏, 辜娇峰, 廖柏寒 (1118)

外源锌对镉胁迫下玉米幼苗生长及根系构型分级的影响张辉红, 魏畅, 柳海涛, 张静静, 刘芳, 赵颖, 张雪海, 李鸽子, 姜瑛 (1128)

稀土元素铈对镉胁迫下小麦幼苗生长的缓解效应张静静, 徐正阳, 焦秋娟, 范丽娜, 刘芳, 赵颖, 宋佳, 化党领, 李鸽子, 柳海涛 (1141)

根施伯克氏菌对小麦镉吸收转运的两段式阻控作用郭佳佳, 王常荣, 刘仲齐, 黄青青, 张长波, 黄永春, 薛卫杰, 孙约兵 (1150)

高密度聚乙烯微塑料与氯嘧磺隆对大豆生长和根际细菌群落的复合胁迫效应胡晓玥, 滑紫微, 姚伦广, 杜丽, 牛秋红, 李玉英, 闫路, 陈兆进, 张浩 (1161)

微塑料的人体富集及毒性机制研究进展包亚博, 王成尘, 彭吾光, 依代倩, 向萍 (1173)

机器学习在微塑料识别与环境风险评估中的应用研究进展白润昊, 范瑞琪, 刘琪, 刘勤, 严昌荣, 崔吉晓, 何文清 (1185)

微塑料与农田土壤中典型污染物的复合污染研究进展侯宇晴, 李冰, 王金花, 宋文慧, 王兰君, 王军, 朱鲁生 (1196)

水中微/纳塑料电化学检测及去除的研究进展郑伟康, 刘振中, 项晓方 (1210)

基于分布式认知理论的农户面源污染治理支付意愿影响因素郭晨浩, 李林霏, 夏显力 (1222)

《环境科学》征订启事(825) 《环境科学》征稿简则(836) 信息(897, 1106, 1149)

氧化石墨烯负载铁锰复合材料对镉砷污染土壤的钝化修复

袁婧^{1,2}, 吴骥子^{1,2}, 连斌^{1,2}, 袁峰^{1,2}, 孙淇^{1,2}, 田欣^{1,2}, 赵科理^{1,2*}

(1. 浙江农林大学环境与资源学院, 杭州 311300; 2. 浙江农林大学浙江省土壤污染生物修复重点实验室, 杭州 311300)

摘要: 为修复受到镉砷复合污染的农田土壤, 将铁锰氧化物负载于氧化石墨烯表面, 制备得到了新型氧化石墨烯负载铁锰复合材料. 在此基础上开展了为期 60 d 土壤培养试验, 通过对 pH、DOC 含量、土壤有效态 Cd 和 As 含量动态变化, 以及土壤 Cd 和 As 形态的测定, 探究了氧化石墨烯(GO)和氧化石墨烯负载铁锰复合材料(GO-FM)在不同添加比例下(0.1%、0.2% 和 0.3%), 对上虞和佛山两种理化性质和污染程度不同的土壤中 Cd 和 As 的钝化效果, 并阐明其相应修复机制. 结果表明, 与空白对照相比, GO-FM 提高了酸性上虞土的 pH, 但使佛山土 pH 降低. 培养结束后, GO 和 GO-FM 处理均增加了土壤 DOC 含量. GO-FM 使佛山土可溶态 Cd 含量降低了 5.08%~19.19%, 有效态 Cd 含量降低了 36.57%~42.8%, 其主要钝化机制是静电吸附、络合和羟基化金属离子的形成. 而酸性上虞土受静电斥力的影响使得 GO-FM 对 Cd 的钝化效果低于佛山土, 但随着材料添加量的增加, GO-FM 使氧化石墨烯增加土壤 Cd 有效性的趋势得到了抑制, 添加 0.2% 和 0.3% 的 GO-FM 使上虞土有效态 Cd 含量降低了 6.45%~13.56%. 同时, 复合材料通过锰氧化物对 As 的氧化作用以及 As 与铁氧化物表面羟基形成内表面螯合物的钝化机制, 促使上虞土和佛山土的有效态 As 含量分别降低了 4.34%~9.15% 和 0.87%~5.71%. 总之, 在佛山土中 GO-FM 对 Cd 的钝化效果优于上虞土, 在上虞土中 GO-FM 对 As 的钝化效果优于佛山土. 研究结果可为不同类型土壤镉砷复合污染防治提供理论依据和参考.

关键词: 镉砷复合污染; 氧化石墨烯(GO); 铁锰; 钝化; 土壤修复

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)02-1107-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202302171

Simultaneous Immobilization of Cadmium and Arsenic in Paddy Soils with Novel Fe-Mn Combined Graphene Oxide

YUAN Jing^{1,2}, WU Ji-zi^{1,2}, LIAN Bin^{1,2}, YUAN Feng^{1,2}, SUN Qi^{1,2}, TIAN Xin^{1,2}, ZHAO Ke-li^{1,2*}

(1. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China; 2. Key Laboratory of Soil Contamination Bioremediation of Zhejiang Province, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China)

Abstract: Novel Fe-Mn combined graphene oxide (GO-FM) material was produced and tested for its efficacy in remediating agricultural soil co-contaminated by Cd and As. In a 60-day soil incubation experiment, the remediation mechanism and immobilization effects of GO and GO-FM at different addition ratios (0.1%, 0.2%, and 0.3%) were investigated in Shangyu and Foshan soils, which had varying physicochemical properties and contamination degrees. The dynamic changes in pH, DOC concentration, bioavailable Cd and As content, and morphology of Cd and As were explored to determine the remediation efficacy of the materials. The results demonstrated that compared with that in the blank control, GO-FM increased the pH in Shangyu soil but decreased the pH in Foshan soil. After culture, both GO and GO-FM increased the soil DOC content. GO-FM decreased the soluble Cd concentration by 5.08%-19.19% and the bioavailability of Cd by 36.57%-42.8% in Foshan soil, and the main immobilization mechanism was electrostatic adsorption, complexation, and hydroxylated metal ion formation. The immobilization ability of GO-FM on Cd was lower than that of Foshan soil due to the influence of electrostatic repulsion in Shangyu acidic soil. However, with the increase in the amount of GO-FM, the trend of increasing the bioavailability of Cd by graphene oxide was inhibited. The addition of 0.2% and 0.3% GO-FM decreased the bioavailability of Cd by 6.45%-13.56% in Shangyu soil. Additionally, GO-FM decreased the bioavailability of As in Shangyu soil and Foshan soil by 4.34%-9.15% and 0.87%-5.71%, respectively. This was due to the immobilization mechanism of oxidation of As by manganese oxides and inner surface chelate between As and the surface hydroxyl group of iron oxides. In summary, the immobilization effect of GO-FM on Cd in Foshan soil was better than that in Shangyu soil, and the immobilization effect of GO-FM on As in Shangyu soil was better than that in Foshan soil, which can provide a theoretical basis and reference for the prevention and control of Cd and As co-contamination in different types of soil.

Key words: Cd and As co-contamination; graphene oxide(GO); Fe-Mn; immobilization; soil remediation

镉(Cd)和砷(As)均被列为第一类致癌物^[1]. 全球土壤 ω (Cd)背景值为 0.01~2.0 mg·kg⁻¹, 均值约 0.35 mg·kg⁻¹, 土壤 ω (As)均值为 6 mg·kg⁻¹, 我国土壤 As 含量是全球的近 2 倍^[2]. 在我国受重金属污染的耕地约 10⁵ km² (1.5 亿亩), 造成严重的经济损失^[3]. 土壤中的 Cd 和 As 主要来源于冶金、农药化肥的施用、化石燃料的燃烧、污泥污水和城市工业固体废弃物等^[4], Cd 通常以 Cd²⁺阳离子的形式存在于土壤, 富集

在水稻等粮食作物中, 并通过食物链累积在人体内, 长期摄入会诱发肺癌、骨骼损伤和肾功能不全等症^[5,6]. As 通常以 AsO₄³⁻和 AsO₃³⁻阴离子的形式存在于土壤中, 其中 As(III)有着更大的毒性, 慢性 As 中毒则

收稿日期: 2023-02-21; 修订日期: 2023-04-25

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

作者简介: 袁婧(1997~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染控制与修复, E-mail: 2495650604@qq.com

* 通信作者, E-mail: kelizhao@zafu.edu.cn

会导致诸如呼吸系统、神经系统病变和皮肤癌等疾病^[7]。Cd和As普遍共存于金属矿区周边农田土壤,但由于它们的化学行为截然不同,常规修复手段难以同时进行修复^[8]。好氧条件下土壤中的Cd易被溶解导致有效性增强,As则被吸附固定在铁氧化物上,有效性降低^[3];而在稻田淹水条件下,铁氧化物被还原,As被重新释放转化为可溶态,而Cd易形成CdS沉淀从而降低了其有效性^[9,10]。土壤pH升高,OH⁻的增加使得Cd易生成Cd(OH)₂沉淀,但由于静电斥力的增强会增加As的释放^[11]。因此同时修复镉砷复合污染土壤,成为现阶段土壤重金属污染修复的难题。

传统的修复方法中物理修复成本高且操作繁杂,植物修复存在时间长和占用耕地资源等问题^[12],因此不适宜用于农田重金属污染土壤修复。化学原位钝化修复方法因其操作简单、二次污染小和成本效益高而备受关注,适用于中轻度重金属污染土壤的修复^[13]。原位钝化法是通过向土壤中添加钝化材料,改变重金属在土壤中的形态,降低其生物有效性和迁移性,从而减少农作物对重金属的吸收^[14]。石墨烯是一种蜂窝状结构的二维碳基新材料,具有较大的比表面积(理论上2 630 m²·g),作为一种理想的吸附材料,被广泛应用于水体中重金属污染的吸附。但石墨烯片层在水溶液中易于团聚,分散性较差,限制了对污染物的去除^[15],也较少有研究将其应用于土壤中重金属污染的钝化修复。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的衍生物,是石墨经强酸氧化剥离而成,它在石墨烯优异的结构和较大的比表面积的基础上,还具有较好的分散性以及丰富的含氧官能团如羟基、羧基和环氧基等,为重金属提供大量吸附点位^[16]。氧化石墨烯具有亲水性,在水溶液中高度分散,具有应用于修复土壤重金属污染的潜力,并且因其表面所带负电荷更有利于阳离子Cd(II)的吸附,但对阴离子As(III)的吸附能力较为有限^[17,18]。而铁锰氧化物具有表面电荷高和疏松结构等优势,可通过氧化还原和络合反应等机制高效钝化As(III)^[19],能够弥补氧化石墨烯对As吸附的不足。如Xu等^[20]制备了新型铁锰氧化物(starch-FMBO),通过由As(III)被Mn(IV)氧化而形成的As(V)与羟基氧化铁结合的化学吸附过程,实现了对As的有效吸附。Yoon等^[21]通过物理剥离法制备的磁铁矿-非氧化石墨烯复合材料(M-nOG)对As(III)的最大吸附容量为38 mg·g⁻¹,As(V)在水中的最大吸附容量为14 mg·g⁻¹。但前人研究将改性氧化石墨烯材料用于吸附水溶液中的Cr(VI)^[22]、Pb(II)和芳香族化合物等^[23],且集中于单一污染物修复,而对于土壤中的重金属污染修复缺乏深入探讨,鲜见将其应用于镉砷复合污染修复的

研究。

因此本研究将有效吸附As的铁锰氧化物,负载于氧化石墨烯上,制备一种新型氧化石墨烯负载铁锰复合材料(铁锰量比为1:2)。前期研究发现,这种新型材料对水溶液中镉砷复合污染具有优异的修复能力(未发表)。故在此基础上,通过为期60 d的土壤培养试验,明确复合材料对两种不同理化性质和污染程度的镉砷复合污染土壤的钝化效果,并探究其相应的修复机制,旨在为镉砷复合污染土壤防治提供新方法并给予理论支撑。

1 材料与amp;方法

1.1 供试试剂

氧化石墨烯从碳丰石墨烯科技有限公司购买。可溶性淀粉、硫酸亚铁七水合物、硫酸锰、高锰酸钾、氢氧化钠、氯化钙、磷酸二氢铵、冰醋酸、盐酸羟胺、30%过氧化氢和乙酸铵均为分析纯,由国药集团化学试剂公司提供。盐酸、硝酸和氢氟酸均为优级纯,由国药集团化学试剂公司提供。

1.2 材料制备

试验所用氧化石墨烯负载铁锰复合材料(novel Fe-Mn combined graphene oxide, GO-FM)采用共沉淀法制备。称取2.307 6 g氧化石墨烯置于100 mL烧杯中,加入10 mL可溶性淀粉(0.041 2 g·mL⁻¹)、30 mL FeSO₄·7H₂O(0.186 g·mL⁻¹)与MnSO₄(0.01 g·mL⁻¹)的混合物,并与氧化石墨烯搅拌均匀混合。后向烧杯中逐滴加入25 mL KMnO₄(0.050 4 g·mL⁻¹),并用5 mol·L⁻¹ NaOH将混合液的pH值调节至7~8。使用磁力搅拌机均匀搅拌1 h后沉淀24 h,最后抽滤并冷冻干燥^[20],所得固体即铁锰量比为1:2的氧化石墨烯负载铁锰复合材料。

1.3 供试土壤

供试土壤分别采集自浙江省绍兴市上虞区和广东省佛山市矿区周边镉砷复合污染土壤,按梅花形布点法采集表层0~20 cm土壤,经自然风干后,研磨过2 mm筛储存备用。供试土壤的基本理化性质和Cd、As含量见表1。

1.4 培养试验设计

称取(1±0.01) kg风干水稻土(土研磨过2 mm筛)置于塑料盆中,将土壤水分调节到田间持水量测定值的60%,记录初始总质量。搅拌均匀后将塑料盆放置于25℃恒温培养箱中,盆盖设置4~5个气孔以保证气体流通。综合考虑材料的钝化效果、使用成本以及Fe含量过高对作物产生的毒害作用,同时参考相关研究^[24,25],氧化石墨烯和复合材料均选取了0.1%、0.2%和0.3%(质量分数)的添加比例混入土

表 1 供试土壤的基本理化性质和 Cd、As 含量
Table 1 Physicochemical properties and Cd and As total concentrations of the tested soil

地点	pH	ω (有机质) /g·kg ⁻¹	ω (全 Cd) /mg·kg ⁻¹	ω (全 As) /mg·kg ⁻¹	ω (有效态 Cd) /mg·kg ⁻¹	ω (有效态 As) /mg·kg ⁻¹	ω (砂粒) /%	ω (粉粒) /%	ω (黏粒) /%
上虞	5.72	19.71	0.98	71.72	0.46	6.42	30.77	58.37	10.85
佛山	7.05	27.44	2.23	30.01	0.75	5.18	16.96	58.23	24.81

壤中,分别标记为 CK(不添加材料)、G1(添加 0.1% 的氧化石墨烯)、G2(添加 0.2% 的氧化石墨烯)、G3(添加 0.3% 的氧化石墨烯)、F1(添加 0.1% 的复合材料)、F2(添加 0.2% 的复合材料)和 F3(添加 0.3% 的复合材料),每个处理设置 3 个重复. 培养共持续 60 d,在培养的第 1、5、10、20、30、45 和 60 d 破坏性取样,每次采集(50±0.01)g 土壤,风干研磨过筛后测定土壤 pH、DOC 含量、重金属有效性以及 BCR 形态分级,培养期间每 3 d 取出塑料盆称重补水,将含水率保持在 60% 田间持水量.

1.5 分析测定

土壤 pH(土水比 1:2.5,振荡 2 h)采用 pH 计(SevenExcellence Cond meter S700, Mettler Toledo, Switzerland)测定^[26]. 土壤可溶性有机碳(DOC)含量(土水比 1:5,浸提 1 h)使用 TOC 分析仪(TOC-L CPN, Shimadzu, Japan)测定. 有效态 Cd 和 As 含量分别使用 0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂(1:10 土水比,浸提 2 h)和 0.05 mol·L⁻¹ NH₄H₂PO₄(1:25 土水比,浸提 16 h)进行提取^[27]. 试验中 Cd 和 As 浓度测定均使用标准物质进行质量监控,二者加标回收率均控制在 90%~110%. 土壤 Cd 和 As 形态采用 BCR(European Community Bureau of Reference)连续提取法提取^[28],本试验 BCR 连续提取法的回收率均 >95%. 提取步骤如下:①可溶态:称取 1 g 土壤样品于 100 mL 离心管中,加入 40 mL 醋酸溶液(0.11 mol·L⁻¹)振荡 16 h,离心后过滤取上清液,剩余土壤残渣用去离子水清洗两遍. ②可还原态:在步骤一剩余残渣中加入 40 mL 盐酸羟胺(0.5 mol·L⁻¹, pH=2)溶液,振荡 16 h,离心后过滤取上清液,剩余土壤残渣用去离子水清洗两遍. ③可氧化态:在步骤二剩余残渣中加入 10 mL 30% 的过氧化氢,静置 1 h 后,将离心管移至水浴锅中 85℃ 加热,直至离心管中溶液近干,重复以上过程一次. 在冷却后的残渣中加入 50 mL 乙酸铵(1 mol·L⁻¹, pH=2),振荡 16 h 后,离心、过滤取上清液,剩余土壤残渣用去离子水清洗两遍. ④残渣态:将步骤③剩余残渣转移到聚四氟乙烯管中,加入 4 mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸,用微波消解仪消解 1 h,冷却后定容.

本试验中 Cd 浓度采用石墨炉原子吸收分光光度计(AA-7000, SHIMADZU, Japan)测定,As 浓度使用双道原子荧光光度计(AFS-2202E,北京海光仪器,中

国)测定. 材料的表面形貌采用冷场发射扫描电镜(Scanning Electron Microscope-EDS SU8010, Hitachi, Japan)分析, X 射线衍射(X-ray diffraction 6000, Shimadzu, Japan, XRD)用于分析材料合成后的晶体结构. 采用 Microsoft Excel 2021、MDI Jade 6、Origin 2022 和 IBM SPSS Statistics 27 软件进行数据统计分析并作图.

2 结果与分析

2.1 材料表征

GO 和 GO-FM 的表面形态和化学成分如图 1 所示. 氧化石墨烯(GO)表面并非完全平坦,而是存在大量褶皱和孔隙,具有部分褶皱的多层结构. 这些褶皱是 GO 为保持自身稳定性而产生的形貌结构,能够增大其比表面积和孔隙含量,促进对污染物的吸附^[29,30]. 与氧化石墨烯不同,复合材料(GO-FM)表面的褶皱和多层结构上附着有大量颗粒. 根据 GO 和 GO-FM 的 EDS 的元素组成对比分析,GO-FM 表面元素组成除 C 和 O 外,还存在较高含量的 Fe、Mn 及 S 元素,故材料表面附着物具有较高含量的铁锰,其晶体组分由 X 射线衍射图谱进一步分析探究.

GO-FM 的晶体结构如图 2 所示. 在 28.9°、33°、36.4° 和 42.8°(2 θ)峰与标准粉末衍射文件(PDF 12-0162) MnBO₂(OH) 的特征峰相吻合,证实了 MnBO₂(OH) 在 GO-FM 表面的存在. 由于在材料制备过程中加入了 FeSO₄·7H₂O,在 11.2°、26.1°、35.4° 和 41.4°(2 θ)处观察到与 FeOCl(PDF 39-0612)一致的特征峰. 图 2 中广泛的基线表明存在较差的晶体状态^[20]. 扫描电镜和 XRD 图谱表明铁、锰相关结晶成功负载在氧化石墨烯表面,通过共沉淀法成功制备得到了氧化石墨烯负载铁锰复合材料.

2.2 不同材料对土壤理化性质的影响

2.2.1 土壤 pH 变化

图 3 显示了两种土壤添加钝化材料后 pH 随着培养时间的变化. 上虞土所有处理的土壤 pH 呈现先升高后下降的趋势,在第 5 d 或第 20 d 达到峰值,随后开始下降. 培养结束后,所有处理土壤 pH 均降低了. 较之空白对照,氧化石墨烯的添加显著降低了土壤 pH($P < 0.05$),SYF1 处理使土壤 pH 降低,但 SYF2 和 SYF3 处理增加了土壤 pH. 然而与上虞土不同的是,

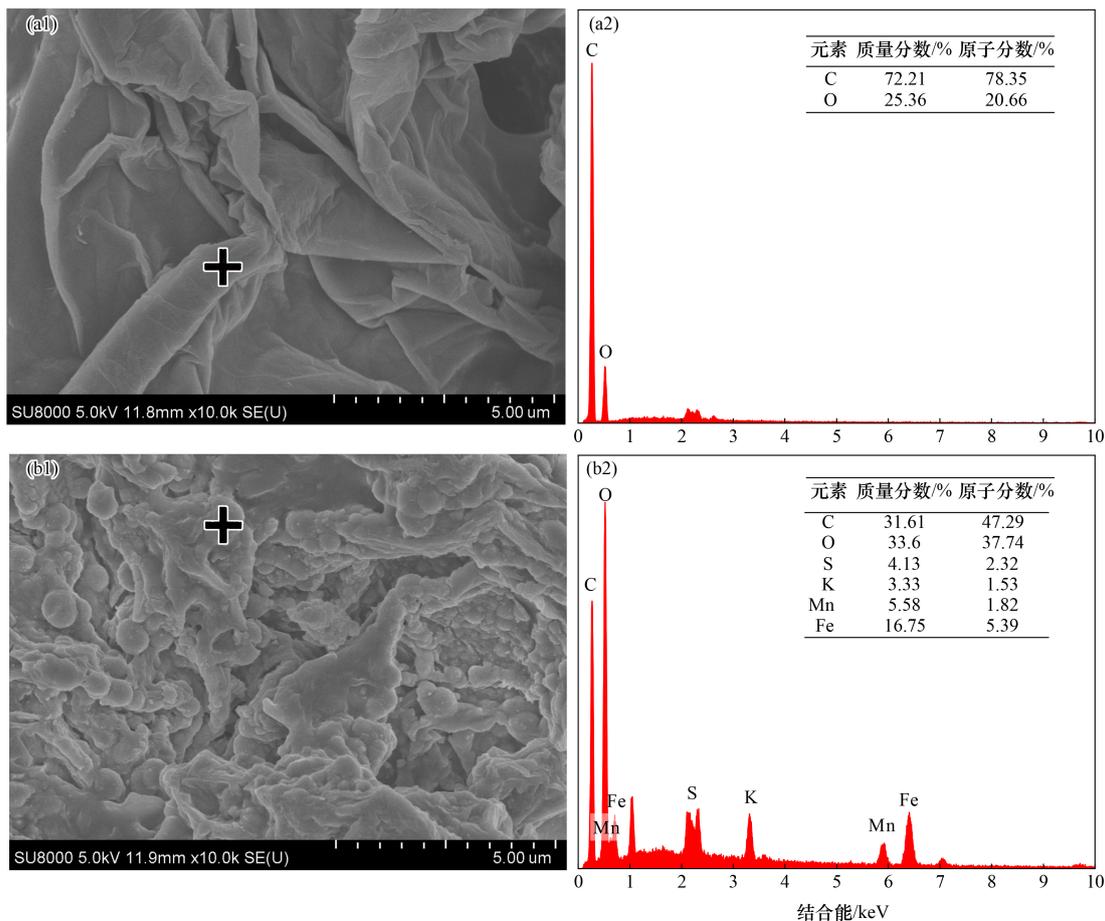


图 1 GO 和 GO-FM 在 10 000 倍放大下的表面扫描电镜图及 EDS 元素组成图谱

Fig. 1 Scanning electron microscopy and EDS element composition of GO and GO-FM at 10 000 times magnification

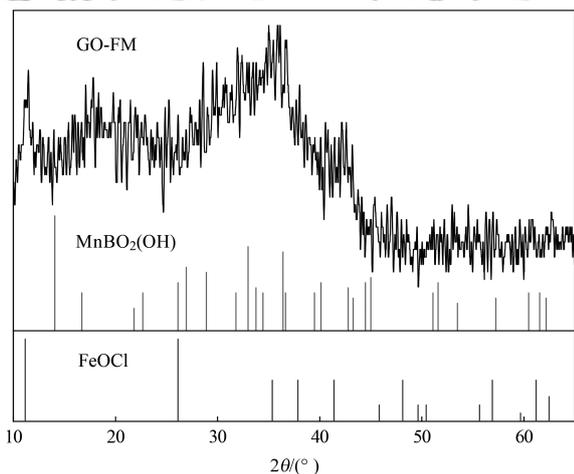


图 2 GO-FM 的 XRD 图谱和 $MnBO_2(OH)$ 、 $FeOCl$ 的标准粉末衍射文件

Fig. 2 XRD pattern of GO-FM and standard powder diffraction file of $MnBO_2(OH)$ and $FeOCl$

在佛山土从第 5 d 起直至培养结束,GO 和 GO-FM 处理的土壤 pH 均低于空白对照. 培养结束后,GO 和 GO-FM 处理分别将佛山土 pH 降低至 7.19 ~ 7.36 和 7.29 ~ 7.37.

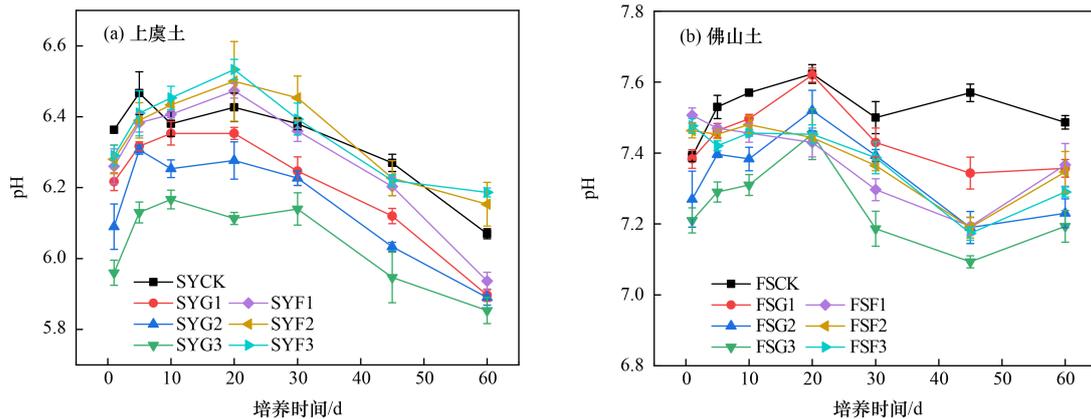
2.2.2 土壤 DOC 含量变化

较之空白对照,在培养第 1 d,上虞土中钝化材料的添加使得土壤 DOC 含量显著下降[图 4(a)]. 在培养的第 1 ~ 5 d,SYCK 和 SYG1 处理的土壤 DOC 含量急剧下降,随后开始上升. GO-FM 处理的土壤 DOC 含量在第 20 d 达到峰值,后逐渐降低,并在第 30 d 后趋于平衡. 随着培养的进行,佛山土 DOC 含量呈逐渐上升至稳定的趋势[图 4(b)]. 培养过程中 FSF3 处理的土壤 DOC 含量始终高于空白对照,培养结束后钝化材料添加处理的 DOC 含量均与空白对照相当,无显著性差异($P > 0.05$).

2.3 不同材料对土壤 Cd 和 As 形态的影响

2.3.1 土壤 Cd 形态变化

如图 5(a)所示,GO 处理使上虞土 Cd 移动性增强. 上虞土可溶态 Cd 含量增加了 5.42% ~ 57.71%,残渣态 Cd 含量降低了 2.82% ~ 20.41%,并且随着添加量的增加,可溶态 Cd 含量增加和残渣态 Cd 含量降低的幅度增大. 与 SYCK 相比,尽管 GO-FM 处理也增加了可溶态 Cd 含量,但与 GO 处理相反的是,随着材料添加量的增加,GO-FM 处理的可溶态 Cd 含量



SY 表示上虞土, FS 表示佛山土, CK 表示不添加材料, G 表示添加氧化石墨烯, F 表示添加氧化石墨烯负载铁锰复合材料; 数字 1、2 和 3 表示添加质量分数为 0.1%、0.2% 和 0.3% 的材料; 下同

图 3 上虞土和佛山土不同处理中土壤 pH 随着培养时间的变化

Fig. 3 Variation in soil pH with time in different treatments of Shangyu and Foshan soil

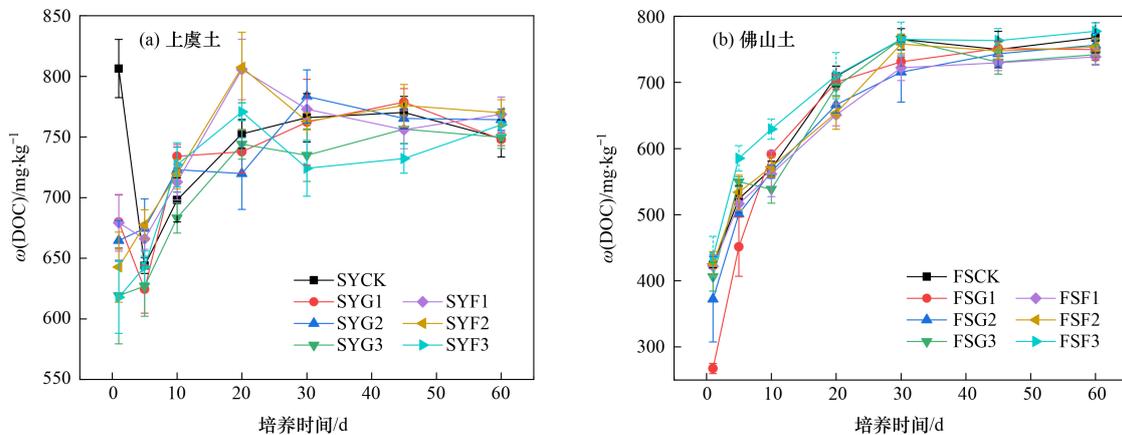


图 4 上虞土和佛山土不同处理中土壤 DOC 随着培养时间的变化

Fig. 4 Variation in soil DOC with time in different treatments of Shangyu and Foshan soil

逐渐降低, 残渣态 Cd 含量逐渐增加, 直至 SYF3 处理的可溶态 Cd 含量和残渣态 Cd 含量与 SYCK 已无显著性差异 ($P > 0.05$), 使氧化石墨烯对可溶态 Cd 含量升高的趋势得到了抑制. 所有钝化材料处理的可氧化态 Cd 含量无显著性变化 ($P > 0.05$). 在佛山土中, GO-FM 处理促使可溶态 Cd 含量降低了 5.08% ~ 19.19%, 且添加量与可溶态 Cd 含量的降幅呈正相关, 其中 FSF3 显著降低了可溶态 Cd 含量 ($P < 0.05$) [图 5(b)]. FSF1 处理减少了残渣态 Cd 含量, 而 FSF2 和 FSF3 处理促使残渣态 Cd 含量增加了 2.04% 和 6.16%.

2.3.2 土壤 As 形态变化

与 SY 原始土相比, 培养后的 SYCK 可溶态 As 含量显著增加 ($P < 0.05$). 较之空白对照, GO-FM 处理使可溶态 As 含量降低了 40.92% ~ 68.27% [图 5(c)]. 这部分可溶态 As 随着培养进行逐渐转化为残渣态, 残渣态 As 含量增加了 0.86% ~ 3.44%. 与 SYCK 相比, SYG1 和 SYG3 处理使得上虞土可溶态 As 含量降低了 20.66% 和 23.31%. 除 SYG1 处理使

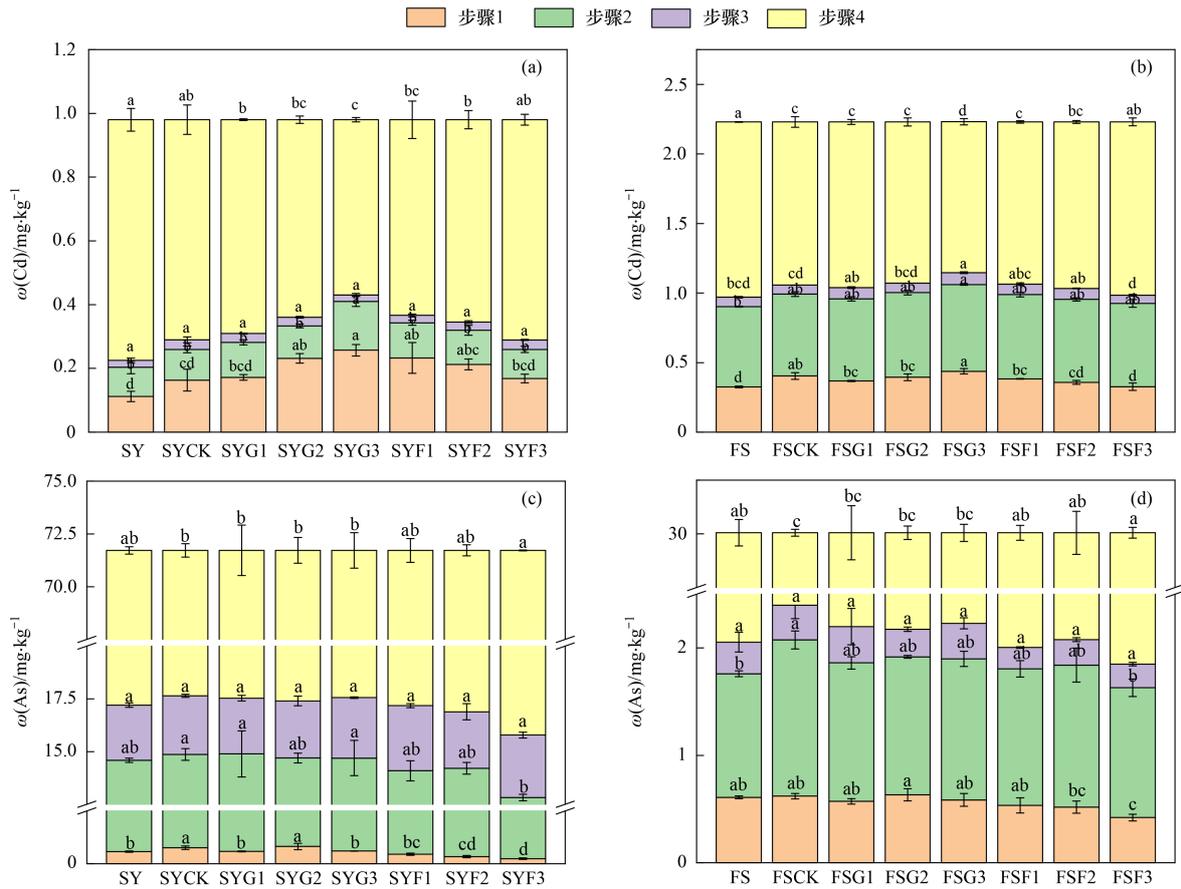
得可还原态 As 含量略有上升外, 其余处理可还原态 As 含量均有所下降. 与空白对照相比, 只有 SYF3 处理残渣态 As 含量的增加具有显著性差异 ($P < 0.05$).

与 FS 原始土相比, 培养后的 FSCK 可溶态和可氧化态 As 含量无明显变化, 但降低了残渣态 As 含量, 增加了可还原态 As 含量 [图 5(d)]. 与 FSCK 相比, GO-FM 处理促使可溶态 As 含量降低了 13.84% ~ 32.26%, 其中只有 FSF3 处理的可溶态和可还原态 As 含量降低具有显著性差异. 较之空白对照, 所有钝化剂处理的可氧化态 As 含量无显著性差异 ($P > 0.05$), 但都增加了残渣态 As 含量, 其中 GO-FM 处理对残渣态 As 增加显著 ($P < 0.05$).

2.4 不同材料对土壤重金属有效态的影响

2.4.1 土壤有效态 Cd 含量变化

上虞土和佛山土的有效态 Cd 含量变化趋势均为先上升后下降, 又在第 45 d 后上升至培养结束 (图 6). 在上虞土中, SYCK 和 SYF1 处理的有效态 Cd 含量在第 10 d 达到最高, 其余处理在第 20 d 达到峰值. 培



(a)和(c):上虞土,(b)和(d):佛山土;步骤1表示可溶态,步骤2表示可还原态,步骤3表示可氧化态,步骤4表示残渣态;每个步骤下不同处理间重金属含量若无显著性差异($P > 0.05$),则标注相同小写字母

图5 培养结束后上虞土和佛山土不同处理中土壤Cd和As的BCR连续提取组分

Fig. 5 BCR continuous extraction components of soil Cd and As after culture in different treatments of Shangyu and Foshan soil

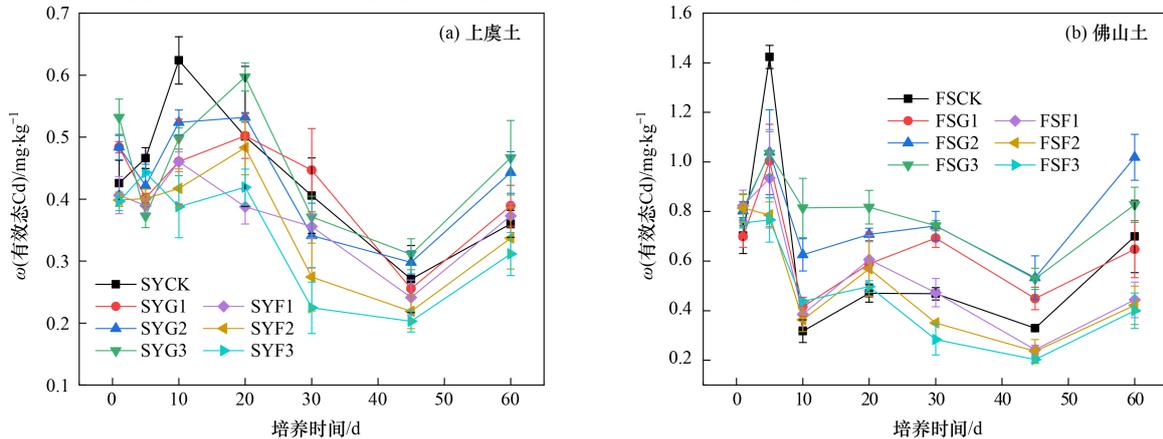


图6 上虞土和佛山土不同处理中土壤有效态Cd含量随着培养时间的变化

Fig. 6 Variation in the bioavailability of Cd concentration with time in different treatments of Shangyu and Foshan soil

养第20 d后,GO处理的有效态Cd含量变化呈现在空白对照组数值附近上下浮动的趋势.培养结束后,与空白对照相比,GO处理使得土壤有效态Cd含量提高了8.04%~29.57%.SYF1处理的土壤有效态Cd含量也有所升高,而随着添加量增加,SYF2和SYF3处理促使土壤有效态Cd含量降低了6.45%和13.56%,但无显著性差异($P > 0.05$).佛山土各处理有效态Cd含量均在第5 d迅速升高,随后急剧下降,在第10~

45 d于小范围内波动,后随培养进行逐渐上升至培养结束.培养结束后,较之空白对照,FSG2和FSG3处理使有效态Cd含量增加了18.29%和45.62%,GO-FM处理的土壤有效态Cd含量则显著降低了36.57%~42.8%($P < 0.05$).

2.4.2 土壤有效态As含量变化

上虞土和佛山土所有处理有效态As含量随着培养时间整体呈下降的趋势(图7).上虞土有效态

As 含量在培养的第 1~10 d 上升, 随后降低, 在第 30~45 d 时处于稳定状态, 此时 GO 处理对土壤有效态 As 含量的降低幅度达到了最大(4.76%~6.55%), 但无显著性差异($P > 0.05$). 而在培养结束后, GO-FM 处理使土壤有效态 As 含量降低了 4.34%~9.15%, 且材料添加比例与有效态 As 含量的降幅呈正相关, 其中 SYF2 和 SYF3 处理显著降低了有效态 As 含量($P < 0.05$). 同样地, 在佛山土培养第 30 d 时, GO 处

理降低佛山土有效态 As 含量的幅度达到最大(3.53%~4.36%), 但无显著性差异($P > 0.05$). 在培养过程中佛山土有效态 As 含量的变化趋势与上虞土有所区别, 在第 1~20 d 有效态 As 含量急剧下降, 随后开始上升, 到第 30 d 后又呈下降的趋势. 培养结束后, GO-FM 处理使有效态 As 含量降低了 0.87%~5.71%, 其中 FSF2 和 FSF3 处理显著降低了有效态 As 含量($P < 0.05$).

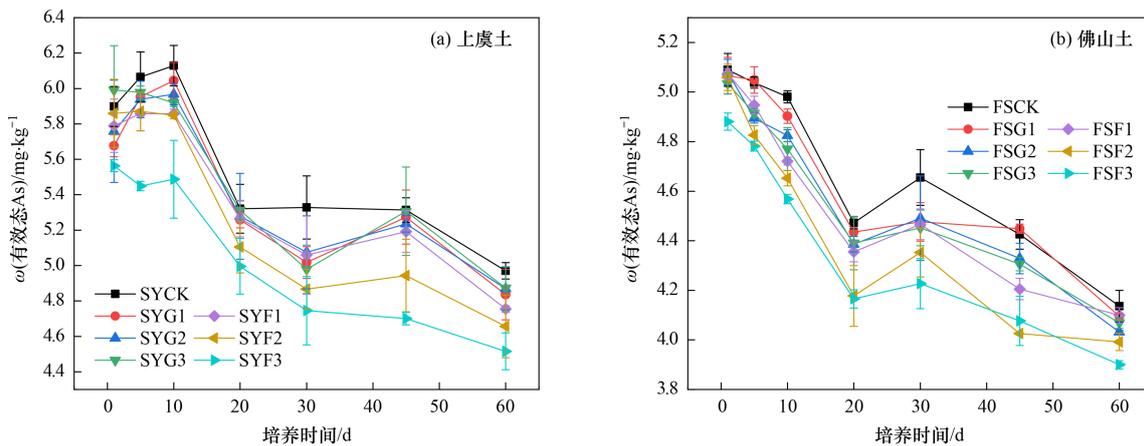


图 7 上虞土和佛山土不同处理中土壤有效态 As 随着培养时间的变化

Fig. 7 Variation in the bioavailability of As concentration with time in different treatments of Shangyu and Foshan soil

3 讨论

3.1 不同材料对土壤理化性质的影响

随着培养的进行, 上虞土所有处理土壤 pH 整体呈下降的趋势[图 3(a)]. 主要原因在于一方面土壤有机质分解和硝化反应, 引起土壤酸化^[31]; 另一方面, 氧化石墨烯表面的羟基、羧基等酸性官能团与土壤中其他离子相互作用时释放出 H^+ 离子, 导致土壤 pH 降低^[32]. 在上虞土培养结束后, 与 SYCK 相比, SYF2 和 SYF3 处理增加了土壤 pH, 这与杨士等^[25]和袁孝康^[33]研究的结果一致, 由于复合材料的 pH (6.56) 高于上虞土, 因此带负电的材料表面会与土壤溶液中的 H^+ 结合, 最终导致上虞土壤 pH 升高. 佛山土从第 5 d 起直至培养结束, 所有钝化材料处理的土壤 pH 始终低于空白对照[图 3(b)], 但不同材料处理的变化趋势有所区别. GO 处理的土壤 pH 随培养时间呈先升高后下降的变化趋势, 这主要是因为氧化石墨烯进入碱性土中, 氧化石墨烯表面的酸性官能团与土壤颗粒产生质子吸附作用, 使土壤 pH 先升高^[34]. 但随着培养的进行, 氧化石墨烯表面官能团与其他离子相互作用释放出 H^+ 离子, 从而使土壤 pH 逐渐降低. 与之相反的是, 佛山土 GO-FM 处理的土壤 pH 随培养时间呈先降低后升高的趋势, 复合材料 pH 低于佛山原始土, 使土壤 pH 降低, 而到培养后期, 复

合材料负载的铁锰氧化物通过水解作用释放 OH^- 离子, 导致土壤 pH 上升^[35].

如图 4(a) 所示, 在培养第 1 d, 上虞土中钝化材料的添加使得土壤 DOC 含量显著降低($P < 0.05$), 这主要因为材料对 DOC 的吸附, 氧化石墨烯巨大的比表面积和丰富的含氧基团能有效吸附 DOC^[36,37], 复合材料上的铁氧化物带正电荷, DOC 通常带负电荷, 因此 DOC 易被吸附在材料上, 从而导致土壤 DOC 含量降低^[31]. 而第 5 d 之后, 所有处理的土壤 DOC 含量逐渐增加. 这是因为氧化石墨烯作为一种富碳材料, 随着培养的进行, 在土壤中释放各种有机分子^[38], 同时微生物也会分解土壤原有有机质, 二者联合作用促使土壤 DOC 含量增加, 直至平衡^[39]. GO-FM 处理的上虞土 DOC 含量与 pH 均在第 20 d 达到高峰, 这是因为一方面土壤 pH 的增加促使土壤矿物颗粒上的 DOC 释放出来, 同时易导致可溶性的金属络合物的形成^[40], 而在佛山土的培养过程中, 与 FSG 对比, 钝化材料处理都降低了土壤 pH, 但由于其初始 pH 较高, 土壤 DOC 含量依然不断升高至稳定.

3.2 不同材料对土壤 Cd 和 As 形态的影响

BCR 提取法将土壤重金属形态划分为可溶态、可还原态、可氧化态和残渣态, 其中可溶态易被植物吸收利用, 可还原态和可氧化态是潜在吸收部分, 残渣态最稳定^[41]. 如图 5(a) 和 5(b) 所示, 无论是上虞土

还是佛山土,GO处理都使可溶态Cd含量提高,残渣态Cd含量降低,并且与添加比例呈正相关.这主要是因为具有富含氧官能团的GO对Cd具有强吸附能力,使GO成为重金属载体,形成的碳酸盐破坏了Cd(II)的反应平衡,同时,羧基使氧化石墨烯具有有机酸性性质,与碳酸盐反应释放出Cd(II)^[42].He等^[43]盆栽试验结果表明,GO处理显著促进了可还原态Cd(II)向可溶态Cd(II)的转化($P < 0.05$),促进了水稻对土壤中Cd(II)的吸收,使水稻中的Cd(II)积累比空白对照提高了12.5%.Gao等^[44]研究也发现GO与Cd共存时,刺激了Cd对小麦幼苗的毒害效应,小麦中的Cd含量显著增加,生物量也相应地降低.氧化石墨烯促进易被植物吸收的Cd(II)含量增加这一结果与本研究的一致.

在上虞土中,与空白对照相比,尽管GO-FM处理也增加了可溶态Cd含量,但与GO处理相反的是,随着材料添加量的增加,GO-FM处理的可溶态Cd含量逐渐降低,残渣态Cd含量逐渐增加,直至SYF3处理的可溶态Cd含量与SYCK无显著性差异($P > 0.05$),使氧化石墨烯对可溶态Cd含量升高的趋势得到了抑制.而在佛山土中,GO-FM处理促使可溶态Cd含量降低了5.08%~19.19%,其中FSF3处理对可溶态Cd含量的降低达到了显著性水平($P < 0.05$).一方面是因为GO-FM的pH比GO较高,提高了土壤pH,土壤表面负电荷增加,增强了对Cd的吸附,从而降低了Cd的活性;另一方面,由于土壤pH升高导致的OH⁻离子增多,会使得氧化物吸附能力增强,H⁺和Al³⁺等竞争吸附减少,羟基易与Cd形成络合共沉淀物^[45].

如图5(c)和5(d)所示,与空白对照相比,两种材料在上虞土和佛山土中都降低了可溶态As含量,增加了残渣态As含量.氧化石墨烯表面含有丰富的羧基、羟基等基团,可通过离子交换、表面络合作用来钝化As^[46].与GO处理相比,GO-FM处理对As的钝化效果更显著.有研究表明,铁锰氧化物可实现对As的有效吸附固定,如Cuong等^[47]制备锰改性稻壳生物炭复合材料(MBC)用于地下水修复,其研究表明,MBC可显著提高As的去除率,对As(III)的吸附能力是原始生物炭的10倍.这主要归因于Mn—OH官能团,与As(III)氧化形成的As(V)生成表面络合物,而还原的Mn(II)和As(V)则在MBC表面生成锰磷酸盐沉淀.Lin等^[48]研究也发现铁锰氧化物-生物炭复合材料(FMBC)中铁锰氧化物将As(III)氧化为As(V),显著降低了籽粒中As(III)、As(V)和总As含量.因此本研究中,GO-FM表面负载的锰氧化物可将As(III)氧化到As(V),同时铁氧化物表面存在对As的静电吸附,而As(V)和As(III)均能与铁氧

化物表面羟基结合形成内表面螯合物,从而实现了As的钝化^[49].

3.3 不同材料对土壤重金属有效态的影响

上虞土和佛山土在培养第45d后所有处理的有效态Cd含量均上升.导致这一现象的主要原因在于,首先,本研究土壤培养试验处于好氧条件下,S的还原受到抑制,Cd易被溶解释放,因此随着培养进行S还原菌活性逐渐受到抑制,有效态Cd含量也随之增加^[50];其次,培养前期土壤与材料之间还未达到动态平衡,理化性质的波动易导致土壤重金属含量的短期变化.蔡鑫等^[51]和林小兵等^[52]在土培试验后期也观察到各处理的有效态Cd含量上升,由于随着培养进行,土壤自身的缓冲性开始发挥作用,导致下降的有效态Cd含量会出现回升.培养结束后,与空白对照相比,除FSG1处理降低了有效态Cd含量,SYG1、SYG2、SYG3、FSG2和FSG3处理均使土壤有效态Cd含量增加(图6).导致这一现象的原因在于,一方面GO处理的土壤pH在培养的各个阶段始终低于空白对照,在较低的pH值下,高浓度的H⁺离子使材料表面带正电,并引起强烈的静电排斥,这降低了羟基和羧基等酸性官能团与Cd(II)的结合,导致对Cd(II)的吸附降低^[53].另一方面氧化石墨烯与Cd共存时形成碳酸盐释放出Cd.在上虞土培养结束后,与GO处理相反,SYF2和SYF3处理的有效态Cd含量均低于空白对照.而在佛山土,GO-FM处理显著降低了36.57%~42.8%有效态Cd含量($P < 0.05$),其主要原因在于GO-FM的pH高于GO,pH较高时,由于酸性官能团的去质子化,土壤表面负电荷增加,增强了对Cd的静电吸附.此外,铁锰氧化物的负载使GO-FM表面存在大量—OH等基团,可与Cd(II)形成羟基化金属离子,也是GO-FM降低有效态Cd含量的主要机制^[54].土壤DOC对Cd有效性也有着重要的影响.有研究表明,土壤DOC含量升高会抑制土壤颗粒对重金属阳离子的吸附,导致Cd有效性升高^[55].在培养结束后,较之空白对照,FSF1和FSF2降低了土壤DOC含量,FSF3处理增加了土壤DOC含量,但GO-FM各处理均使佛山土有效态Cd含量显著降低了36.57%~42.8%($P < 0.05$),培养前后的降低幅度达46.15%~48.17%($P < 0.05$),上虞土无显著性变化($P > 0.05$).表明土壤有效态Cd含量降低并不受DOC含量变化的影响,主要是pH变化和材料吸附的作用.

DOC含量升高同时也会导致土壤中可溶性金属-有机络合物的生成,更强烈地与阴离子As竞争土壤表面吸附点位,导致更多可溶性As的释放^[56].如图4所示,在佛山土培养结束后,较之空白对照,FSF3处理增加了土壤DOC含量,而其对土壤有效态As含量钝

化效果最好,有效态 As 含量降低了 5.71%。在上虞土培养结束后,与空白对照相比,所有钝化材料处理均提高了 DOC 含量。但 GO 和 GO-FM 处理的有效态 As 含量分别降低了 1.97% ~ 2.71% 和 4.34% ~ 9.15% (图 7),均未随着 DOC 含量的增加而增加,由此说明 GO 和 GO-FM 对 As 的钝化并不受土壤 DOC 影响。GO 和 GO-FM 均能较好地钝化土壤有效态 As,其中 GO-FM 对土壤 As 的钝化效果更好,除氧化石墨烯的表面络合和离子交换作用外,GO-FM 中的锰氧化物的还原作用和铁氧化物表面铁离子和羟基形成的羟基铁氧化物,对 As 的钝化修复发挥了至关重要的作用^[49]。

3.4 不同类型土壤中 Cd 和 As 的钝化差异及影响因素

在上虞土和佛山土培养结束后,随着添加量的增加,GO-FM 处理均使氧化石墨烯提高可溶态 Cd 含量的趋势得到了抑制。但与空白对照相比,只有佛山土 FSF3 处理对可溶态 Cd 含量显著降低,并且对比上虞土 GO-FM 处理对有效态 Cd 含量的降低幅度未达到显著性水平,佛山土 GO-FM 处理均显著降低了 36.57% ~ 42.8% 有效态 Cd 含量。其主要原因是佛山土 pH 较高,土壤表面负电荷增加,促进对 Cd(II) 的吸附^[53],同时 Cd(II) 易转化成氢氧化物,增强了土壤吸附点位对 Cd(II) 的亲合力^[57]。黏粒含量是影响土壤 Cd 有效性的一个重要因素。刘娟等^[58]研究发现土壤重金属含量与黏粒含量呈正相关,黏粒含量越高,携带电荷多,增强了对重金属 Cd 的吸附,与钝化剂产生竞争吸附,导致钝化效率降低。本研究佛山土黏粒含量为 24.81%,远高于上虞土(10.85%),但在佛山土中 GO-FM 对 Cd 的钝化效果优于上虞土,表明佛山土 pH 较高引起的静电吸附是两种土壤 Cd 钝化差异的主要原因。然而与空白对照相比,GO-FM 处理的上虞土可溶态 As 含量降低了 40.92% ~ 68.27%,有效态 As 含量降低了 4.34% ~ 9.15%,对 As 的钝化效率远远高于佛山土。主要原因包括:①上虞土 pH 较低,土壤表面正电荷增加,增强了对 As 的静电吸附。②土壤粒径越小,土壤 As 含量越高^[59]。袁峰等^[24]研究发现黏粒含量越大,土壤颗粒表面的不饱和键越多,越易吸附重金属 As 离子,与材料竞争吸附点位,使钝化效果降低。本研究上虞土黏粒含量低于佛山土,因此在上虞土复合材料对 As 的钝化效率高于佛山土。

4 结论

(1)与空白对照相比,GO 处理均降低了上虞土和佛山土 pH,GO-FM 处理提高了酸性上虞土的 pH,但仍使佛山土 pH 降低。培养结束后,GO 和 GO-FM 处理均增加了土壤 DOC 含量。

(2)在上虞和佛山两种理化性质和污染程度不同的土壤中,与氧化石墨烯相比,随着添加量的增加,GO-FM 处理使氧化石墨烯提高土壤 Cd 有效性的趋势得到了抑制。但佛山土 GO-FM 对 Cd 的钝化效率高于上虞土,主要受土壤 pH 的影响。GO-FM 对 Cd 的主要钝化机制是静电吸附、络合和羟基化金属离子的形成,并不受 DOC 含量变化的影响。

(3)GO 和 GO-FM 材料均降低了 As 有效性,均促进土壤中可溶态 As 向难以被植物吸收利用的形态转化,其中 GO-FM 对 As 的钝化效果更显著。静电吸附、氧化还原、络合作用以及 As(III) 与铁氧化物表面羟基结合形成内表面螯合物,是 GO-FM 钝化 As 的主要机制。但上虞土复合材料对 As 的钝化效率高于佛山土,主要影响因素是土壤 pH 和土壤质地。

(4)在佛山土中 GO-FM 对 Cd 的钝化效果优于上虞土,在上虞土中 GO-FM 对 As 的钝化效果优于佛山土,因此本研究结果可为不同类型土壤镉砷复合污染防治提供理论依据和参考。

致谢:感谢王罗其、吴秋产、凌晓丹、陈瑶、姚颖、王茂宇和王佳豪在采样和试验方面提供的帮助。

参考文献:

- [1] Liu J, Su J Y, Wang J, *et al.* A case study: arsenic, cadmium and copper distribution in the soil-rice system in two main rice-producing provinces in China[J]. *Sustainability*, 2022, **14**(21), doi: 10.3390/su142114355.
- [2] 赵宇, 艾雯妍, 文思颖, 等. 微生物-植物联合修复镉砷污染农田土壤技术与应用[J]. *生态毒理学报*, 2022, **17**(6): 144-162.
Zhao Y, Ai W Y, Wen S Y, *et al.* Microbe-plant combined remediation of cadmium and arsenic contaminated agricultural soils: a review[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2022, **17**(6): 144-162.
- [3] 周嗣江, 刘针延, 熊双莲, 等. 同步钝化土壤 Cd 和 As 材料的筛选[J]. *环境科学*, 2021, **42**(7): 3527-3534.
Zhou S J, Liu Z Y, Xiong S L, *et al.* Screening of amendments for simultaneous Cd and As immobilization in soil[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(7): 3527-3534.
- [4] Kim S, Kim H B, Kwon E E, *et al.* Mitigating translocation of arsenic from rice field to soil pore solution by manipulating the redox conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **762**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143124.
- [5] Aitio A, Tritscher A. Effects on health of cadmium-WHO approaches and conclusions[J]. *BioMetals*, 2004, **17**(5): 491.
- [6] Kong Q P, Xie B B, Preis S, *et al.* Adsorption of Cd²⁺ by an ion-imprinted thiol-functionalized polymer in competition with heavy metal ions and organic acids[J]. *RSC Advances*, 2018, **8**(16): 8950-8960.
- [7] Pawar R R, Lalhmunsiam, Kim M, *et al.* Efficient removal of hazardous lead, cadmium, and arsenic from aqueous environment by iron oxide modified clay-activated carbon composite beads[J]. *Applied Clay Science*, 2018, **162**: 339-350.
- [8] 连斌, 吴骥子, 赵科理, 等. 铁锰氧化物-微生物负载生物质

- 炭材料对镉和砷的吸附机制[J]. 环境科学, 2022, **43**(3): 1584-1595.
- Lian B, Wu J Z, Zhao K L, *et al.* Novel insight into the adsorption mechanism of Fe-Mn oxide-microbe combined biochar for Cd(II) and As(III)[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(3): 1584-1595.
- [9] Yu H Y, Li F B, Liu C S, *et al.* Iron redox cycling coupled to transformation and immobilization of heavy metals: Implications for paddy rice safety in the red soil of South China[J]. *Advances in Agronomy*, 2016, **137**: 279-317.
- [10] 李英, 商建英, 黄益宗, 等. 镉砷复合污染土壤钝化材料研究进展[J]. 土壤学报, 2021, **58**(4): 837-850.
- Li Y, Shang J Y, Huang Y Z, *et al.* Research progress on passivation materials for cadmium-arsenic co-contamination in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, **58**(4): 837-850.
- [11] 王向琴, 刘传平, 杜衍红, 等. 零价铁与腐殖质复合调理剂对稻田镉砷污染钝化的效果研究[J]. 生态环境学报, 2018, **27**(12): 2329-2336.
- Wang X Q, Liu C P, Du Y H, *et al.* Effects of stabilizing remediation of Cd and As in paddy rice by applying combined zero-valent iron and humus[J]. *Ecology and Environment*, 2018, **27**(12): 2329-2336.
- [12] Gomes H I, Dias-Ferreira C, Ribeiro A B. Overview of in situ and ex situ remediation technologies for PCB-contaminated soils and sediments and obstacles for full-scale application[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **445-446**: 237-260.
- [13] Song B, Zeng G M, Gong J L, *et al.* Evaluation methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals[J]. *Environment International*, 2017, **105**: 43-55.
- [14] 宁东峰. 土壤重金属原位钝化修复技术研究进展[J]. 中国农学通报, 2016, **32**(23): 72-80.
- Ning D F. A review of in situ passivation repairing technology of heavy metals in soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2016, **32**(23): 72-80.
- [15] 王骏. 石墨烯纳米片层的结构调控及其对有机污染物的吸附性能和作用机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- Wang J. Adsorption properties and mechanisms of organic pollutants onto structure-controlled graphene nanosheets[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [16] Li J, Wu Q Y, Wang X X, *et al.* Heteroaggregation behavior of graphene oxide on Zr-based metal-organic frameworks in aqueous solutions: a combined experimental and theoretical study[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(38): 20398-20406.
- [17] Huang D, Wu J Z, Wang L, *et al.* Novel insight into adsorption and co-adsorption of heavy metal ions and an organic pollutant by magnetic graphene nanomaterials in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **358**: 1399-1409.
- [18] Zhao L Q, Guan X, Yu B W, *et al.* Carboxylated graphene oxide-chitosan spheres immobilize Cu²⁺ in soil and reduce its bioaccumulation in wheat plants[J]. *Environment International*, 2019, **133**, doi: 10.1016/j.envint.2019.105208.
- [19] McCann C M, Peacock C L, Hudson-Edwards K A, *et al.* In situ arsenic oxidation and sorption by a Fe-Mn binary oxide waste in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **342**: 724-731.
- [20] Xu F N, Chen H X, Dai Y X, *et al.* Arsenic adsorption and removal by a new starch stabilized ferromanganese binary oxide in water[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **245**: 160-167.
- [21] Yoon Y, Zheng M L, Ahn Y T, *et al.* Synthesis of magnetite/non-oxidative graphene composites and their application for arsenic removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, **178**: 40-48.
- [22] Kong Q P, Wei J Y, Hu Y, *et al.* Fabrication of terminal amino hyperbranched polymer modified graphene oxide and its prominent adsorption performance towards Cr(VI)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **363**: 161-169.
- [23] Zheng H L, Gao Y, Zhu K R, *et al.* Investigation of the adsorption mechanisms of Pb(II) and 1-naphthol by β -cyclodextrin modified graphene oxide nanosheets from aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **530**: 154-162.
- [24] 袁峰, 唐先进, 吴骥子, 等. 两种铁基材料对污染农田土壤砷、铅、镉的钝化修复[J]. 环境科学, 2021, **42**(7): 3535-3548.
- Yuan F, Tang X J, Wu J Z, *et al.* Simultaneous immobilization of arsenic, lead, and cadmium in paddy soils using two iron-based materials[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(7): 3535-3548.
- [25] 杨士, 刘祖文, 龙焙, 等. 生物炭负载氧化石墨烯对离子型稀土矿区土壤中重金属的阻控效应[J]. 环境科学, 2022, **43**(3): 1567-1576.
- Yang S, Liu Z W, Long B, *et al.* Effect of controlling heavy metals in soil of rare earth mining area by biochar supported graphene oxide[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(3): 1567-1576.
- [26] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [27] 李章涛. 纳米零价铁改性沸石对土壤镉铅砷复合污染的钝化效果及相关机制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- Li Z T. Simultaneous immobilization of cadmium, lead, and arsenic in soils by zeolite-supported nanoscale zero-valent iron and the associated mechanisms[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [28] 张朝阳, 彭平安, 宋建中, 等. 改进BCR法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J]. 生态环境学报, 2012, **21**(11): 1881-1884.
- Zhang C Y, Peng P A, Song J Z, *et al.* Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, **21**(11): 1881-1884.
- [29] Fu M, Jiao Q Z, Zhao Y. Preparation of NiFe₂O₄ nanorod-graphene composites via an ionic liquid assisted one-step hydrothermal approach and their microwave absorbing properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(18): 5577-5586.
- [30] Morris J R, Contescu C I, Chisholm M F, *et al.* Modern approaches to studying gas adsorption in nanoporous carbons[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(33): 9341-9350.
- [31] Li Z T, Wang L, Wu J Z, *et al.* Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron for immobilization of cadmium, lead, and arsenic in farmland soils: encapsulation mechanisms and indigenous microbial responses[J]. *Environmental Pollution*, 2020, **260**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114098.
- [32] Deng X Y, Liu R, Hou L Q. Promotion effect of graphene on phytoremediation of Cd-contaminated soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, **29**(49): 74319-74334.
- [33] 袁孝康. 蒙脱石/氧化石墨烯复合材料对土壤重金属的钝化研究[D]. 温州: 温州大学, 2021.
- Yuan X K. Study on the passivation of soil heavy metals montmorillonite/graphene oxide composites[D]. Wenzhou: Wenzhou University, 2021.
- [34] Cai W W, Piner R D, Stadermann F J, *et al.* Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide

- [J]. *Science*, 2008, **321**(5897): 1815-1817.
- [35] 费杨, 阎秀兰, 李永华. 铁锰双金属材料在不同 pH 条件下对土壤 As 和重金属的稳定化作用[J]. *环境科学*, 2018, **39**(3): 1430-1437.
- Fei Y, Yan X L, Li Y H. Stabilization effects of Fe-Mn binary oxide on arsenic and heavy metal co-contaminated soils under different pH conditions [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(3): 1430-1437.
- [36] 杨震. 氧化石墨烯在土壤中的环境行为及生物效应[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- Yang Z. Environmental behavior and biological effects of graphene oxide in soil [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [37] 黄倩, 吴靖霆, 陈杰, 等. 土壤吸附可溶性有机碳研究进展[J]. *土壤*, 2015, **47**(3): 446-452.
- Huang Q, Wu J T, Chen J, *et al.* Adsorption of dissolved organic carbon (DOC) on soil: a review [J]. *Soils*, 2015, **47**(3): 446-452.
- [38] 芮绍云, 袁颖红, 周际海, 等. 改良剂对旱地红壤微生物量碳、氮及可溶性有机碳、氮的影响[J]. *水土保持学报*, 2017, **31**(5): 260-265.
- Rui S Y, Yuan Y H, Zhou J H, *et al.* Effects of soil amendments on microbial biomass carbon, nitrogen and dissolved organic carbon and nitrogen in upland red soil [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2017, **31**(5): 260-265.
- [39] 任文杰, 滕应. 石墨烯的环境行为及其对环境中污染物迁移归趋的影响[J]. *应用生态学报*, 2014, **25**(9): 2723-2732.
- Ren W J, Teng Y. Environmental behavior of graphene and its effect on the transport and fate of pollutants in environment [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2014, **25**(9): 2723-2732.
- [40] Li Z T, Wang L, Meng J, *et al.* Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **344**: 1-11.
- [41] 官迪, 吴家梅, 谢运河, 等. 铁基硅盐对土壤环境镉砷赋存形态及转化影响[J]. *中国环境科学*, 2022, **42**(4): 1803-1811.
- Guan D, Wu J M, Xie Y H, *et al.* Effects of iron-based silicon salts on fractions and transformation of cadmium and arsenic in soil environment [J]. *China Environmental Science*, 2022, **42**(4): 1803-1811.
- [42] Zhai W W, Dai Y X, Zhao W L, *et al.* Simultaneous immobilization of the cadmium, lead and arsenic in paddy soils amended with titanium gypsum [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **258**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113790.
- [43] He Y J, Qian L C, Zhou K, *et al.* Graphene oxide promoted cadmium uptake by rice in soil[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(12): 10283-10292.
- [44] Gao M L, Yang Y J, Song Z G. Effects of graphene oxide on cadmium uptake and photosynthesis performance in wheat seedlings [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **173**: 165-173.
- [45] 陈楠, 张昊, 杨慧敏, 等. 土壤 pH 对土壤镉形态及稻米镉积累的影响[J]. *湖南农业大学学报(自然科学版)*, 2018, **44**(2): 176-182, 209.
- Chen N, Zhang H, Yang H M, *et al.* Effects of soil pH on soil cadmium formations and its accumulation in rice [J]. *Journal of Hunan Agricultural University (Natural Sciences)*, 2018, **44**(2): 176-182, 209.
- [46] Yoon Y, Park W K, Hwang T M, *et al.* Comparative evaluation of magnetite-graphene oxide and magnetite-reduced graphene oxide composite for As(III) and As(V) removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **304**: 196-204.
- [47] Cuong D V, Wu P C, Chen L I, *et al.* Active MnO₂/biochar composite for efficient As(III) removal: insight into the mechanisms of redox transformation and adsorption [J]. *Water Research*, 2021, **188**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116495.
- [48] Lin L N, Gao M L, Qiu W W, *et al.* Reduced arsenic accumulation in indica rice (*Oryza sativa* L.) cultivar with ferromanganese oxide impregnated biochar composites amendments [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **231**: 479-486.
- [49] Ryu S R, Eun-Ki J, Jung-Seok Y, *et al.* Adsorption of As(III) and As(V) in groundwater by Fe-Mn binary oxide-impregnated granular activated carbon (IMIGAC) [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, **72**: 62-69.
- [50] Yu H Y, Wang X Q, Li F B, *et al.* Arsenic mobility and bioavailability in paddy soil under iron compound amendments at different growth stages of rice[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **224**: 136-147.
- [51] 蔡鑫, 白珊, 陈绩, 等. 碱性肥料和生物质炭对土壤镉的钝化效果[J]. *浙江农业科学*, 2021, **62**(2): 448-452.
- Cai X, Bai S, Chen J, *et al.* Passivation effects of alkaline fertilizer and biochar on heavy metal cadmium in soil [J]. *Zhejiang Agricultural Sciences*, 2021, **62**(2): 448-452.
- [52] 林小兵, 陈燕, 周利军, 等. 石灰用量和培养时间对红壤镉形态转化的影响[J]. *科学技术与工程*, 2022, **22**(5): 2130-2139.
- Lin X B, Chen Y, Zhou L J, *et al.* Effects of lime dosage and cultivation time on forms transformation of cadmium in red soil [J]. *Science Technology and Engineering*, 2022, **22**(5): 2130-2139.
- [53] Argun M E, Dursun S, Karatas M. Removal of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Ni(II) from water using modified pine bark [J]. *Desalination*, 2009, **249**(2): 519-527.
- [54] 刘千钧, 李想, 周阳媚, 等. 针铁矿-富里酸复合材料对铅镉污染土壤的钝化修复性能[J]. *环境科学*, 2019, **40**(12): 5623-5628.
- Liu Q J, Li X, Zhou Y M, *et al.* Immobilization impact of goethite-fulvic acid composites on Pb-Cd contaminated soil [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(12): 5623-5628.
- [55] Antoniadis V, Alloway B J. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils [J]. *Environmental Pollution*, 2002, **117**(3): 515-521.
- [56] Hartley W, Dickinson N M, Riby P, *et al.* Arsenic mobility in brownfield soils amended with green waste compost or biochar and planted with *Miscanthus* [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(10): 2654-2662.
- [57] Tan W N, Li Z A, Qiu J, *et al.* Lime and phosphate could reduce cadmium uptake by five vegetables commonly grown in south China [J]. *Pedosphere*, 2011, **21**(2): 223-229.
- [58] 刘娟, 张乃明, 袁启慧. 不同钝化剂对铅镉复合污染土壤钝化效果及影响因素研究[J]. *生态环境学报*, 2021, **30**(8): 1732-1741.
- Liu J, Zhang N M, Yuan Q H. Passivation effect and influencing factors of different passivators on lead-cadmium compound contaminated soils [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2021, **30**(8): 1732-1741.
- [59] Goix S, Uzu G, Oliva P, *et al.* Metal concentration and bioaccessibility in different particle sizes of dust and aerosols to refine metal exposure assessment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **317**: 552-562.

CONTENTS

Impacts of Anthropogenic Emission Reduction on Urban Atmospheric Oxidizing Capacity During the COVID-19 Lockdown	ZHU Jian-lan, QIN Mo-mei, ZHU Yan-hong, <i>et al.</i> (617)
Transport and Potential Sources Regions of Double High Pollution in Nanjing by Different Synoptic Situations	QIN Yang, HU Jian-lin, KONG Hai-jiang (626)
Differences of Three Methods in Determining Ozone Sensitivity in Nanjing	CHEN Gan-yu, LI Xun, LI Lin, <i>et al.</i> (635)
Characteristics of Ozone Concentration in Shanghai and Its Associated Atmospheric Circulation Background During Summer Half-years from 2006 to 2021	ZHENG Qing-feng, LIANG Ping, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (645)
Distribution Characteristics of Near Surface Ozone Volume Fraction in Shanxi Province Based on Atmospheric Composition Observation Network	LI Ying, WANG Shu-min, PEI Kun-ning, <i>et al.</i> (655)
Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in Yining City	WANG Wen-ting, GU Chao, LI Li-ming, <i>et al.</i> (668)
Characteristics, Sources, and Ozone-sensitive Species of VOCs in Four Seasons in Yuncheng	YIN Shi-jie, LIU Xin-gang, LIU Ya-fei, <i>et al.</i> (678)
Pollution Characteristics, Source Analysis, and Activity Analysis of Atmospheric VOCs During Winter and Summer Pollution in Zhengzhou	LAI Meng-jie, ZHANG Dong, YU Shi-jie, <i>et al.</i> (689)
Pollution Characteristics, Sources, and Secondary Generation of Organic Acids in PM _{2.5} in Zhengzhou	LI Zi-han, DONG Zhe, SHANG Lu-qi, <i>et al.</i> (700)
Nonlinear Variations in PM _{2.5} Concentration in the Three Major Urban Agglomerations in China	WU Shu-qi, GU Yang-yang, ZHANG Tian-yue, <i>et al.</i> (709)
Medium and Long-term Carbon Emission Projections and Emission Reduction Potential Analysis of the Lingang Special Area Based on the LEAP Model	WU Qiong, MA Hao, REN Hong-bo, <i>et al.</i> (721)
Dynamic Analysis on Carbon Metabolism of the Northern Region of China Under the Background of Carbon Emission Trading Policy	ZHENG Hong-mei, SHEN Fang, XU Guang-yao, <i>et al.</i> (732)
Carbon Reduction Analysis of Life Cycle Prediction Assessment of Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Considering Regional Features and Vehicle Type Differences	MA Jing, CAI Xu, ZHANG Chun-mei, <i>et al.</i> (744)
Nitrate Pollution Characteristics and Its Quantitative Source Identification of Major River Systems in China	WEI Ying-huai, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang (755)
Effects of Land Use Structure and Spatial Pattern at Different Temporal and Spatial Scales on Water Quality in Suzhou Creek	TAN Juan, XIONG Li-jun, WANG Qing, <i>et al.</i> (768)
Spatial-temporal Variation in Water Quality of Rain-source Rivers in Shenzhen from 2015 to 2021 and Its Response to Rainfall	WEI Bi-ying, CHENG Jian-mei, SU Xiao-yu, <i>et al.</i> (780)
Chemical Characteristics of Shallow Groundwater in the Yellow River Diversion Area of Henan Province and Identification of Main Control Pollution Sources	WANG Shuai, REN Yu, GUO Hong, <i>et al.</i> (792)
Chemical Characteristics and Genetic Analysis of Karst Groundwater in the Beijing Xishan Area	GUO Gao-xuan, DAI Yin-dong, XU Liang, <i>et al.</i> (802)
Hydrochemical Characteristics and Its Origin of Surface Water and Groundwater in Dianbu River Basin	ZHENG Tao, QIN Xian-yan, WU Jian-xiong (813)
Hydrochemical Characteristics and Genesis Mechanism of Groundwater in the Dry Period in the Zhangjiakou Area	JIN Ai-fang, YIN Xiu-lan, LI Chang-qing, <i>et al.</i> (826)
Distribution of Typical Resistant Bacteria and Resistance Genes in Source Water of the Middle and Lower Reaches of the Yellow River	MIN Wei, GAO Ming-chang, SUN Shao-fang, <i>et al.</i> (837)
Contamination Characteristics, Detection Methods, and Control Methods of Antibiotic Resistance in Pharmaceutical Wastewater	PENG An-ping, GAO Hu, ZHANG Xin-bo (844)
Effect of Water Components on Aggregation and Sedimentation of Polystyrene Nano-plastics	TANG Duan-yang, ZHENG Wen-li, CHEN Guan-tong-yi, <i>et al.</i> (854)
Lead Removal from Water by Calcium-containing Biochar with Saturated Phosphate	LIU Tian, LÜ Si-lu, DU Xing-guo, <i>et al.</i> (862)
Preparation of Chitosan-modified Biochar and Its Adsorption Mechanism for Cd ²⁺ in Aqueous Solution	JIANG Ling, AN Jing-yue, YUE Xiao-qiong, <i>et al.</i> (873)
Efficacy and Mechanism of Tetracycline Adsorption by Boron-doped Mesoporous Carbon	ZOU Zhen, XU Lu, QIAO Wei, <i>et al.</i> (885)
Adsorption Properties of Magnetic Phosphorous Camellia Oleifera Shells Biochar to Sulfamethoxazole in Water	HAN Shuai-peng, TANG Li-wen, LIU Qin, <i>et al.</i> (898)
High Resolution Emission Inventory of Greenhouse Gas and Its Characteristics in Guangdong, China	LU Qing, TANG Ming-shuang, LIAO Tong, <i>et al.</i> (909)
Ecosystem CO ₂ Exchange and Its Environmental Regulation of a Restored Wetland in the Liaohe River Estuary	LIU Si-qi, CHEN Hong, XING Qing-hui, <i>et al.</i> (920)
Effects of Biochar Application Two Years Later on N ₂ O and CH ₄ Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region of China	HU Yu-jie, TANG Rui-jie, HU Tian-yi, <i>et al.</i> (929)
Research and Application Progress of Biochar in Amelioration of Saline-Alkali Soil	WEI Ying, JIAO Le, ZHANG Peng, <i>et al.</i> (940)
Effect of No-tillage on Soil Aggregates in Farmland: A Meta Analysis	XU Yi-ping, RAO Yue-yue, MENG Yan, <i>et al.</i> (952)
Spatio-temporal Evolution and Multi-scenario Simulation of Carbon Storage in Karst Regions of Central Guizhou Province: Taking Puding County as an Example	LI Yue, LUO Hong-fen (961)
Effects of Different Modifiers on Aggregates and Organic Carbon in Acidic Purple Soil	LI Yue, XU Man, XIE Yong-hong, <i>et al.</i> (974)
Effect of Ca Modified Biochar on the Chemical Speciation of Soil Phosphorus and Its Stabilization Mechanism	ZHANG Chao, ZHAI Fu-jie, SHAN Bao-qing (983)
Plant Diversity Changes and Its Driving Factors of Abandoned Land at Different Restoration Stages in the Middle of the Qinling Mountains	YAN Cheng-long, XUE Yue, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (992)
Contamination Characteristics and Ecological Risk of Antibiotics in Contaminated Sites of Typical Pharmaceutical Factories in China	YANG Jiong-bin, HUANG Zheng, ZHAO Jian-liang, <i>et al.</i> (1004)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Guangzhou	ZOU Zi-hang, CHEN Lian, ZHANG Pei-zhen, <i>et al.</i> (1015)
Quantifying the Contribution of Soil Heavy Metals to Ecological and Health Risk Sources	PAN Yong-xing, CHEN Meng, WANG Xiao-tong (1026)
Potential Ecological Risk Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils around Typical Factories in Hunan Province Based on Monte-Carlo Simulation	LUO Hao-jie, PAN Jun, CHEN Xiao-xia, <i>et al.</i> (1038)
Health Risk Assessment for an Arsenic-contaminated Site Based on Monte Carlo Simulation and Parameters Optimization	YUAN Bei, LIU Hu-peng, DU Ping, <i>et al.</i> (1049)
Pollution Source Apportionment of Heavy Metals in Cultivated Soil Around a Red Mud Yard Based on APCS-MLR and PMF Models	SHEN Zhi-jie, LI Jie-qin, LI Cai-xia, <i>et al.</i> (1058)
Characteristics and Mechanism of Cd Release and Transport in Soil Contaminated with PE-Cd	WANG Di, XU Shao-hui, SHAO Ming-yan, <i>et al.</i> (1069)
Characterization of Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Anaerobic Consortium	LI Wei, LIU Gui-ping, LIU Jun, <i>et al.</i> (1080)
Analysis of Heavy Metal Pollution Evaluation and Correlation of Farmland Soil and Vegetables in Zhaotong City	ZHANG Hao, DONG Chun-yu, YANG Hai-chan, <i>et al.</i> (1090)
Safe Utilization Effect of Passivator on Mild to Moderate Cadmium Contaminated Farmland	WANG Xiao-jing, ZHANG Dong-ming, CAO Yang, <i>et al.</i> (1098)
Simultaneous Immobilization of Cadmium and Arsenic in Paddy Soils with Novel Fe-Mn Combined Graphene Oxide	YUAN Jing, WU Ji-zi, LIAN Bin, <i>et al.</i> (1107)
Effects of the Application of Irrigation Water Containing Zn at the Key Growth Period on the Uptake and Transport of Cd in Rice	ZHOU Xia, HU Yu-dan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (1118)
Effects of Exogenous Zinc on Growth and Root Architecture Classification of Maize Seedlings Under Cadmium Stress	ZHANG Hui-hong, WEI Chang, LIU Hai-tao, <i>et al.</i> (1128)
Mitigative Effect of Rare Earth Element Cerium on the Growth of Zinc-stressed Wheat (<i>Triticum aestivum</i> L.) Seedlings	ZHANG Jing-jing, XU Zheng-yang, JIAO Qiu-juan, <i>et al.</i> (1141)
Two-stage Inhibition Effects of <i>Burkholderia</i> sp. Y4 Application on Cadmium Uptake and Transport in Wheat	GUO Jia-jia, WANG Chang-rong, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> (1150)
Effects of Combined Stress of High Density Polyethylene Microplastics and Chlorimuron-ethyl on Soybean Growth and Rhizosphere Bacterial Community	HU Xiao-yue, HUA Zi-wei, YAO Lun-guang, <i>et al.</i> (1161)
Human Accumulation and Toxic Effects of Microplastics: A Critical Review	BAO Ya-bo, WANG Cheng-chen, PENG Wu-guang, <i>et al.</i> (1173)
Overview of the Application of Machine Learning for Identification and Environmental Risk Assessment of Microplastics	BAI Run-hao, FAN Rui-qi, LIU Qi, <i>et al.</i> (1185)
Research Process on the Combined Pollution of Microplastics and Typical Pollutants in Agricultural Soils	HOU Yu-qing, LI Bing, WANG Jin-hua, <i>et al.</i> (1196)
Research Progress in Electrochemical Detection and Removal of Micro/Nano Plastics in Water	ZHENG Wei-kang, LIU Zhen-zhong, XIANG Xiao-fang (1210)
Factors Influencing Willingness of Farmers to Pay for Agricultural Non-point Source Pollution Control Based on Distributed Cognitive Theory	GUO Chen-hao, LI Lin-fei, XIA Xian-li (1222)