

中文核公期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

功能化菌剂钝化土壤铅及促进黄瓜生长研究

张林,魏书奇,毕馥漩,任哲仪,曹博,张颖,曲建华

引用本文:

张林,魏书奇,毕馥漩,任哲仪,曹博,张颖,曲建华.功能化菌剂钝化土壤铅及促进黄瓜生长研究[J].农业环境科学学报, 2023, 42(8):1729-1738.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1217

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

小叶榕对土壤铅镉污染的抗性和修复潜力研究

彭维新, 庄玉婷, 梁智淇, 俞政男, 吴道铭, 张学平, 曾曙才 农业环境科学学报. 2021, 40(8): 1707-1717 https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0241

微塑料与铅复合污染对水稻幼苗根系生长和氧化应激的影响

刘玲,洪婷婷,胡倩男,谢瑞丽,周颖,王玲,汪承润 农业环境科学学报.2021,40(12):2623-2633 https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0523

土施纳米氧化锌对蚯蚓生理和黄瓜幼苗生长的影响

杨静雅,符倩,张皓月,彭晴晴,钟民正,毛晖 农业环境科学学报. 2021, 40(3): 525-534 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1077

卤代阻燃剂和镉对旱稻种子萌发和生长的影响

江秀兰,谢慧,常晓云 农业环境科学学报.2020,39(7):1460-1469 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0023

不同腐解阶段羊粪与海藻有机肥对Pb(II)的吸附

韩佳益,王雨阳,赵庆杰,吴蔚东,李建宏,范秋云,吴治澎 农业环境科学学报.2021,40(9):1904-1914 https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0080



关注微信公众号,获得更多资讯信息

张林,魏书奇,毕馥漩,等.功能化菌剂钝化土壤铅及促进黄瓜生长研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(8): 1729-1738. ZHANG L, WEI S Q, BI F X, et al. Passivation of Pb(Ⅱ) in soil and promoting cucumber growth using functional microbial agents [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(8): 1729-1738.

功能化菌剂钝化土壤铅及促进黄瓜生长研究

张林,魏书奇,毕馥漩,任哲仪,曹博,张颖,曲建华*

(东北农业大学,哈尔滨 150010)

摘 要:针对解磷菌(PSB)在铅(Pb)污染严重环境下存在活性较差、修复效率低下等问题,本研究通过骨炭负载羧甲基纤维素(CMC)稳定化的硫化亚铁(FeS),耦合PSB制备功能化菌剂(CFB₁-P),用于Pb污染土壤的修复,并探讨其缓解Pb对黄瓜幼苗胁迫的能力及机制。结果表明,功能化菌剂通过化学沉淀、络合、静电吸引和生物矿化作用固定化Pb,其最大吸附量达452.99 mg·g⁻¹。 CFB₁-P具有较高的溶磷能力,溶磷量高达140 mg·L⁻¹以上。相较于CK处理,CFB₁-P施加能有效降低土壤Pb的生物有效性,减少 黄瓜幼苗地上部和地下部Pb的生物积累量,分别从63.84 mg·kg⁻¹和15.96 mg·kg⁻¹降低到5.59 mg·kg⁻¹和1.39 mg·kg⁻¹,从而降低Pb 对于黄瓜幼苗的胁迫作用。CFB₁-P的施加可显著提高黄瓜幼苗的株高、根长、鲜质量,分别从6.1 cm·株⁻¹、1.2 cm·株⁻¹、0.87 g·株⁻¹ 增加到12.7 cm·株⁻¹、4.1 cm·株⁻¹、6.52 g·株⁻¹,有效促进黄瓜幼苗生长。研究表明功能化菌剂CFB₁-P对土壤Pb具有优异的钝化性 能,是一种极具潜力、高效的土壤重金属Pb污染修复剂。

关键词:解磷菌;骨炭;硫化亚铁;羧甲基纤维素;铅;土壤;生物矿化

中图分类号:S642.2;X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)08-1729-10 doi:10.11654/jaes.2022-1217

Passivation of Pb(II) in soil and promoting cucumber growth using functional microbial agents

ZHANG Lin, WEI Shuqi, BI Fuxuan, REN Zheyi, CAO Bo, ZHANG Ying, QU Jianhua*

(Northeast Agricultural University, Harbin 150010, China)

Abstract: To solve the problem of poor activity and low remediation efficiency of phosphorus solubilizing bacteria (PSB) in environments with severe Pb pollution, bone char was used to load ferrous sulfide (FeS) with the stabilization of carboxymethyl cellulose (CMC). This was coupled with PSB for synthesizing the functionalized bacteria agent (CFB₁–P). CFB₁–P was applied for the remediation of Pb contaminated soil, and the performance and mechanisms of alleviating Pb stress in cucumber were investigated. The results showed that CFB₁–P possessed high adsorption performance for Pb(II), with the maximum adsorption capacity of Pb(II) being 452.99 mg·g⁻¹ through chemical precipitation, complexation, electrostatic attraction, and biological mineralization. Furthermore, phosphate–solubilizing amount of PSB in CFB₁–P was enhanced to 140 mg·L⁻¹. In comparison with CK, application of CFB₁–P in the soil could effectively reduce the bioavailability of Pb and decrease the bioaccumulation of Pb in the shoots and roots of cucumber seedlings from 63.84 and 15.96 mg·kg⁻¹ to 5.59 and 1.39 mg·kg⁻¹, successful alleviating the toxicity stress of Pb on cucumber seedlings. Meanwhile, addition of CFB₁–P to the soil significantly increased the plant height, root length, and fresh weight of cucumber seedlings from 6.1 cm·plant⁻¹, 1.2 cm·plant⁻¹, and 0.87 g·plant⁻¹ to 12.7 cm·plant⁻¹, 4.1 cm·plant⁻¹, and 6.52 g·plant⁻¹, effective promoting the growth of cucumber seedlings. The study demonstrates that CFB₁–P has excellent passivation properties for Pb, and can be considered as an efficient potential remediation agent for Pb contaminated soil.

Keywords: phosphate-solubilizing bacteria; bone char; FeS; carboxymethyl cellulose(CMC); Pb; soil; biomineralization

基金项目:黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划项目(UNPYSCT-2020114)

Project supported : University Nursing Program for Young Scholars with Creative Talents in Heilongjiang Province , China (UNPYSCT-2020114)

收稿日期:2022-11-27 录用日期:2023-04-04

作者简介:张林(1983—),女,黑龙江省牡丹江市人,硕士,中级实验师,主要从事水土界面多过程调控与污染修复研究。E-mail:82255624@qq.com 魏书奇与张林同等贡献

^{*}通信作者:曲建华 E-mail:jhqu@neau.edu.cn

铅(Pb)作为常见的重金属之一,能够通过农药 化肥的施用、采矿、垃圾焚烧、工业废物处置不当及污 水灌溉等途径进入土壤中,造成严重的土壤Pb污 染^[1-2]。同时,重金属Pb具有普遍性、长期性、不可逆 性以及难以降解等特征,易在土壤中累积^[3],导致污 染土壤中的植物通过根系将Pb转运到体内,抑制作 物生长发育,降低作物的生物量和产量^[4]。另一方 面,Pb可通过食物链的富集作用在人体累积,进而损 害人体的神经、消化和生殖系统^[5],特别是严重影响 儿童的智力发育。

已有研究表明,修复土壤重金属污染的技术主要 包括固化稳定化技术、生物修复技术以及化学稳定技 术等[6-7]。其中,生物修复技术因其操作简便、成本 低、无二次污染,受到了学者的广泛关注¹⁸¹。在各类 应用于土壤重金属修复的微生物中,溶磷菌(PSB)作 为一种功能性菌株,可分泌有机酸和酸性磷酸酶溶解 土壤中不溶性磷酸盐,通过生物矿化作用使磷酸盐与 Pb形成稳定的磷铅矿[Pb5(PO4)3OH和Pb5(PO4)3Cl], 从而钝化土壤中的Pb^[9]。然而,由于土壤环境的复杂 性及污染环境的恶劣性,PSB往往会受到高浓度污染 物的毒害作用,且与土著菌群存在竞争关系,导致 PSB活性下降及修复效率低下等问题。为解决上述 问题,可以通过微生物固定化技术将PSB固定在天然 基质(如硅藻土和活性污泥)或合成聚合物基质(如丙 烯酰胺)等载体材料上,提高PSB的活性及对较高浓 度 Pb 的耐受性[10-12]。相较于其他载体材料,骨炭 (BC)是一种动物骨骼在无氧条件下热解制备的富炭/ 磷产物,其具有发达的孔隙结构、丰富的表面官能团, 可作为游离 PSB 的理想载体材料。此外, BC 不仅可 以提高PSB抗毒性和耐受力,还可以为PSB提供适宜 的生存环境。同时,PSB也可以从富含磷酸盐的BC中 溶解释放磷酸盐,有效地增强Pb的吸附和生物矿 化^[11]。然而,作为固定化基质,BC对Pb的吸附能力有 限,无法完全缓解Pb对PSB的毒性抑制。因此,有必 要设计一种多功能固定化基质增强 PSB 对 Pb 的生物 矿化。

当前,工程纳米材料可以有效地防止重金属进入 更深的土壤层和地下水,具有很好的应用前景^[13]。纳 米硫化亚铁(FeS)及其复合材料具有较大的比表面积 以及优异的吸附能力,可提供Fe²⁺和S²⁻通过离子交 换、沉淀等方式钝化重金属^[14]。然而,纳米颗粒容易 发生团聚,且易与周围的介质发生反应,使其在土壤 中的反应活性快速下降,阻碍了该技术的进一步发展

农业环境科学学报 第42卷第8期

应用。羧甲基纤维素(CMC)是一种从纤维素中提取的无毒、低成本的多糖,可以作为稳定化剂有效防止纳米颗粒团聚,从而提高纳米颗粒的稳定性^[15]。此外,纳米材料能够通过固定化作用快速降低重金属的生物有效性和迁移性,为PSB长期修复提供适宜的生长条件^[16]。因此,本研究基于化学-生物联合修复理念,采用BC为载体材料,同时负载CMC稳定化的FeS以及PSB,制备硫化亚铁功能化生物炭耦合解磷菌材料,通过表征综合评价其化学特征和表面形貌并考察不同因素对复合材料磷溶能力的影响,以探讨复合材料对铅污染土壤的修复效果,揭示其钝化Pb(II)的机制。

1 材料与方法

1.1 供试土壤、菌株及材料

供试土壤采自黑龙江省哈尔滨市周边未污染农 田的表层土壤(0~20 cm),土壤类型为暗棕壤,土壤 pH值、有机质、全氮、碱解氮、有效磷、速效钾、可溶性 有机碳含量分别为 6.94、10.16 g·kg⁻¹、1.62 g·kg⁻¹、 135.60 mg·kg⁻¹、40.53 mg·kg⁻¹、24.07 mg·kg⁻¹、234.70 mg·kg⁻¹,土壤中Pb含量为 5.22 mg·kg⁻¹。将采集到的 土壤去除植物残枝、石块等并在室内晾干、研磨、过 20 目筛。通过外源添加 5 L 用 Pb(NO₃)2配制的 1 g· L⁻¹ Pb(II)溶液到 10 kg土壤中,混合均匀后,在室温 条件下老化 30 d,土壤 Pb含量为 525 mg·kg⁻¹,用于后 续实验。

生物炭的基质材料牛骨购于黑龙江省哈尔滨市。 将牛骨用去离子水清洗干净,在85℃烘箱中烘干、研 磨、过100目筛,用于后续骨炭的烧制。

实验采用的菌株是PSB(Enterobacter sp.),来自于中国普通微生物菌种保藏中心(CGMCC 1.1733.)。

1.2 CMC-FeS-骨炭耦合解磷菌的制备

功能化菌剂的制备包括:(1)将牛骨粉装入瓷舟 中,在管式炉中N₂氛围下以10℃·min⁻¹升温到500℃ 并热解2h,获得样品命名为骨炭(BC);(2)在N₂流通 的条件下,将2.61g的FeSO₄·7H₂O放入装有250mL 去离子水的密封三角瓶中,在磁力搅拌下充分溶解, 并将16.5mL浓度为5%(g:mL)的CMC溶液(称取 5.52g的羧甲基纤维素钠溶于100mL水中)加入其 中,反应0.5h形成CMC-Fe配合物^[17],随后再添加 0.825gBC和13.5mL16.7%(g:mL)Na₂S·9H₂O溶液 于反应体系中继续反应0.5h,获得的样品在冷冻干 燥机中干燥24h,通过计算CMC:FeS:BC的质量比为

1:1:1,材料命名为CFB1。此外通过改变CMC、FeS及 BC投加量,还制备了相应CMC:FeS:BC的质量比为 0.2:0.2:1、0.5:0.5:1及1.5:1.5:1的CFB02、CFB05和 CFB15的材料,通过测定材料对于Pb的固定化效果, 在 Pb(Ⅱ)浓度为 200 mg·L⁻¹, CFB_{0.2}、CFB_{0.5}、CFB₁、 CFB_{1.5}投加量为0.5 g·L⁻¹的条件下对于 Pb(Ⅱ)固定效 率分别为31.94%,49.82%、54.78%、55.82%,可以发现 随着CMC:FeS:BC比例的逐渐升高,CFB对于Pb(Ⅱ) 固定化效率逐渐升高。并且在 CFB1、CFB15处理下 Pb(Ⅱ)固定化效率相当,同时考虑材料相应的制备 成本,CFB₁最终被确定为进一步耦合PSB的支撑材 料;(3)在30℃下,将PSB置于LB培养基中培养7h (PSB达到对数生长期),菌悬液通过离心去除LB培 养基且菌体重新悬浮在0.9%的NaCl溶液中并调节 菌悬液 OD₆₀₀≈1.0, 随后将 CFB₁: PSB 悬浮液以 1:20 (g:mL)比例投加到三角瓶中,在恒温摇床中150r. min⁻¹下固定化5h,所获得样品放入冷冻干燥机中干 燥48h,合成功能化菌剂CFB1-P。

1.3 功能化菌剂溶磷能力及Pb钝化效果研究

(1)CFB₁-P的溶磷能力。分别称取5.0gCa₃(PO₄)₂、 0.3gMgSO₄·7H₂O、0.03gMnSO₄·H₂O、0.03gFeSO₄· 7H₂O、0.3gKCl、0.3gNaCl、0.5g(NH₄)₂SO₄和10g C₆H₁₂O₆溶解在1L去离子水中,配制0.5%的磷酸钙液 体培养基。在含有磷酸钙培养基(50mL)的100mL 锥形烧瓶中,探究不同温度(10~30℃)、CFB₁-P投加 量(0.03~0.07g)、培养时间(0~48h)和Pb(Ⅱ)浓度 (20~200mg·L⁻¹)对于CFB₁-P溶磷性能的影响,每个 处理设置3组平行,并在恒温摇床中培养48h,离心 后测定上清液中可溶性磷酸盐的浓度。

(2)水相中 CFB₁-P 固定化 Pb 效果。将 CFB₁-P 投加到含有 200 mg·L⁻¹ Pb(Ⅱ)的LB液体培养基中于 0.5~48 h的不同时间点取样进行动力学研究,以及在 不同的实验温度(5~30 ℃)和 Pb(Ⅱ)浓度(10~400 g· L⁻¹)下进行等温吸附研究。

(3)CFB₁-P对于土壤中Pb钝化效果。设置6个 处理组,包括CK、PSB、BC、BC-P、CFB₁及CFB₁-P组, 每个处理3组平行。将Pb污染土壤装于底部有孔的 塑料花盆(直径为16.5 cm、高为10 cm)中,每盆约装 600 g土壤,保持土壤含水率为40%,投加材料为1% (材料质量:干土壤质量),每盆播种6粒黄瓜种子,密 度适当。待出苗后,保留长势均匀的植株4株。盆栽 实验每日浇水两次,即早晚各一次,以保持种子萌发 和幼苗生长所需的充足水分。并在25℃条件下修复 30 d,分别在第1、3、5、7、10、20天及第30天取样,土 壤样品在室温条件下晾干、研磨并过100目筛。通过 二乙基三胺五乙酸(DTPA)提取剂萃取土壤中Pb,即 称量5g土壤样品,加入到含有25 mL DTPA提取剂的 50 mL离心管中,在25 ℃,200 r·min⁻¹的水浴摇床中 振荡2h后,通过TCLP提取剂萃取土壤中Pb,即称量 2g土壤样品,加入到含有40 mL pH=2.88的醋酸溶液 的50 mL离心管中,在25 ℃,200 r·min⁻¹的水浴摇床 中振荡18 h后,以5 000 r·min⁻¹离心10 min并过0.45 µm水系滤膜,并用火焰分光光度计测定Pb含量。

(4)不同处理下黄瓜生理生化指标。将不同处理 组种植30d后的黄瓜幼苗从土壤中分离出来,用去离 子水仔细清洗植株的地上部分和根部,冲洗干净后用 滤纸擦干水分。立即用分析天平和直尺测定植物的 鲜质量、株高和根长。此外,对黄瓜幼苗进行消解,称 取2.0g粉碎的植物样品于坩埚中,加入10mL浓硝 酸,摇匀后,加3mL60%高氯酸,置于电热板上,在通 风厨低温加热至微沸(140~160℃),待棕色氮氧化物 基本排出后,升高温度继续加热消化产生浓白烟挥发 大部分高氯酸,坩埚中呈灰白色糊状,取下冷却,用去 离子水过滤定容于50mL容量瓶中,利用电感耦合原 子发射光谱仪(Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES)测定溶液中Pb浓度。

1.4 CFB1-P的表征

为进一步探究功能化菌剂微观特性,本文采用以下几种表征手段。(1)扫描电镜(SEM)用于探究功能 化菌剂的微观形貌特征;(2)傅里叶红外光谱(FT-IR)用于测定功能化菌剂表面官能团的种类;(3)X射 线衍射仪(XRD)用于分析功能化菌剂表面晶体结构 及组成变化。

1.5 数据处理

 q_t

吸附动力学试验采用拟一级、拟二级及Avrami 动力学模型进行拟合:

$$=q_{e}(1-e^{-k_{1}t})$$
(1)

$$h = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$
(2)

$$q_{i} = q_{e} [1 - e^{-(k_{3}t)^{n}}]$$
(3)

式中: q_i 和 q_e 分别为t时刻的吸附量和平衡时的吸附量, mg·kg⁻¹; k_1 为拟一级动力学常数, min⁻¹; k_2 为拟二级动力学常数, g·mg⁻¹·h⁻¹; k_3 为 Avrami 分数模型吸附 速率参数, h⁻¹。

等温吸附试验用Langmuir、Freundlich和Sips等 温吸附模型进行拟合,模型如下:

www.aer.org.cn

1732

农业环境科学学报 第42卷第8期

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{4}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \tag{5}$$

$$a_{e} = \frac{K_{s} C_{e}^{n_{s}}}{(6)}$$

$$q_e = \frac{1}{1 + aSC_e^{n_s}} \tag{6}$$

式中: q_{max} 为CFB₁-P估计吸附污染物的最大量(mg· g⁻¹); K_L 、 K_F 和nF分别为Langmuir平衡常数(L·mg⁻¹)、 Freundlich吸附系数(mg·g⁻¹)(L·mg⁻¹)^{1/n}和指数; K_s (L·g⁻¹)和 n_s 是Sips模型相应的恒定异质性因子。

采用 SPSS 26.0 软件进行方差分析(显著性差异水平设置为0.05)。实验中数据处理以及图表绘制采用 Origin 2018、Photoshop 2019和 Jade 6.0进行处理。

2 结果与讨论

2.1 材料表征分析

通过扫描电镜观察 BC、CFB1、PSB 及 CFB1-P的 表面形貌。如图 1a 所示, BC 表面具有一定的褶皱结 构并含有丰富的孔隙结构,这是由于骨粉在厌氧条件 下高温热解所致,同时这些多孔结构也有利于 CMC-FeS 颗粒及 PSB 的负载。如图 1b 所示,可以清晰地观 察到大量的颗粒物质均匀的分散在 BC 表面及孔隙 中,BC 的加入可以有效地抑制 FeS 颗粒的团聚,增加 其分散性,从而为 Pb 的固定化提供更多的活性位点。 如图 1c 所示,在扫描电镜下 PSB 呈表面光滑,短棒状 形态。在图 1d 中同样发现了短棒状的 PSB 分散或聚 集在 CFB1-P上,证实了功能菌剂的成功制备。

图 2a 展示了 BC、CFB1和 CFB1-P 三种材料的 FT-IR图谱。可以发现, BC在3416、1637、1455 cm⁻¹和 1031 cm⁻¹处存在峰带,分别与--OH、C---O、C=-O和 0=C-0官能团相一致^[17-19]。此外,553 cm⁻¹和602 cm⁻¹处的峰带代表官能团中磷和氧的不对称振 动^[20-22]。在负载 CMC-FeS 粒子后, CFB1 的一OH 峰带 移至3413 cm⁻¹,这是由于CMC-FeS与BC表面分子 间氢键作用所致。此外,0=C-O和C-O等峰带在 CFB₁中也出现一定程度的偏移,表明BC负载CMC-FeS颗粒过程中C-O、-OH、C=O和O=C-O官能 团扮演着关键作用。当PSB进一步固定在 CFB1上 \forall, CFB_1 的多种官能团(如C-O,O=C-O和-OH) 的伸缩振动和强度都有所增加,表明C-O、O=C-O 和-OH等官能团有利于 PSB 固定在 CFB₁上。此外, 在 CFB1-P 固定化 Pb(Ⅱ) 后表面—OH 和 O=C-O 官 能团伸缩振动对应的峰带发生了位移,而C-O伸缩 振动对应的峰的强度降低,表明-OH、O=C-O及

C—O参与了Pb(Ⅱ)的固定化过程。CFB₁-P中位于 564 cm⁻¹处的峰带也发生轻微偏移,表明PO³₄基团 可能通过化学沉淀固定Pb。总的来说,可以推测 一OH、O==C—O、PO³⁻和C—O是CFB₁-P钝化Pb(Ⅱ) 的主要官能团。



图1 骨炭(a),CMC-FeS-骨炭(b),解磷菌(c) 及功能化菌剂(d)的扫描电镜图 Figure 1 SEM images of BC (a),CFB₁(b), PSB (c) and CFB₁-P (d)

图 2b 展示了 CFB₁、CFB₁-P 和 CFB₁-P 固定化 Pb 后三种材料的 XRD 图谱。值得注意的是,可以在 CFB₁ 图谱中观察到 40.04°、48.34°和 61.70°处 FeS 所对应的 三个特征峰^[23]。CFB₁耦合 PSB 后,在 CFB₁-P上同样也 发现了 FeS 特征峰,进一步证明 FeS 颗粒成功地负载 在功能化菌剂上。在 CFB₁-P 固定化 Pb(II)后表面 FeS 峰强度明显降低,并在 43.05°和 84.79°处出现了 两个 PbS 特征峰,表明 FeS 通过化学沉淀固定 Pb(II) 从而形成 PbS 晶体结构。此外,在其表面 19.26°、 38.7°和 72.09°处所对应 Pb₃(PO₄)₂和 Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ 的 特 征 峰 出 现,以及在 30.02°和 31.90°处 出 现 Pb₅(PO₄)₃OH 晶体的特征峰,揭示 CFB₁-P 通过解磷 菌的生物矿化及化学沉淀作用固定 Pb(II),并形 成稳定的化合物。

2.2 CFB₁-P溶磷能力

温度一般被认为是影响微生物活性的重要环境 因素之一。从图3a中可以看出,PSB产生的可溶性磷 酸盐浓度随着温度的升高而升高。随着温度的升高, PSB的代谢能力和生长速率逐渐增强,从而分泌更多 的有机酸和酸性磷酸酶促进更多的磷酸盐被溶解。 与游离的PSB相比,CFB₁-P的磷酸盐溶出量较高,在





30 ℃下磷酸盐溶出量从119.30 mg·L⁻¹提升到137.67 mg·L⁻¹,CFB₁耦合PSB后可以为PSB提供丰富的营养 物质(C、N、P等),提高其稳定性和活性,从而产生丰 富的有机酸和磷酸酶溶解不溶性磷酸盐。

此外,探究了Pb(Ⅱ)对CFB₁-P溶磷量的影响。 如图 3b 所示,溶液中在没有 Pb(Ⅱ)条件下,随着 CFB1-P投加量的增加(0.3~0.7 g·L⁻¹),溶液中可溶性 磷酸盐含量逐渐下降(从137.6 mg·L⁻¹下降到88.9 mg·L⁻¹)。这可能是因为,随着CFB₁-P投加量的增 加,BC含量增加,从而增强了BC对磷酸盐的吸附。 此外,随着CFB₁-P投加量的增加,PSB的数量逐渐增 加,因而用于生命代谢活动所需磷的含量也逐渐增 加,从而导致溶液中可溶性磷酸盐含量下降。然而在 200 mg·L⁻¹浓度的Pb(Ⅱ)污染条件下,可以发现溶液 中可溶性磷酸盐的含量较低,并随着CFB₁-P用量的 增加,可溶性磷酸盐的含量逐渐增加。这是因为大部 分可溶磷酸盐与Pb(Ⅱ)形成沉淀,并且Pb(Ⅱ)被功 能化菌剂大量固定,减少了CFB₁-P表面活性位点数 量,避免了CFB₁-P吸收溶液中剩余的少量可溶性磷 酸盐。

另一方面,培养时间也是影响CFB₁-P溶出可溶 性磷酸盐的关键因素。如图3c所示,在前5h的培养 过程中,溶液中磷酸盐含量处在极低的水平,这可能 是由于PSB正处于生长阶段的适应期,代谢活性及生 长并不旺盛,菌株生物量较低。然而,随着培养时间 延长到24h,溶液中可溶性磷酸盐含量迅速增加并在 48h左右趋于平衡,这是由于PSB在对数生长期代谢 旺盛且生物量较高,因而能够分泌更多的有机酸和酸 性磷酸酶。此外,相较于PSB处理(115.6 mg·L⁻¹),

CFB₁-P具有更高的溶磷能力,溶液中可溶性磷酸盐 的含量达到140 mg·L⁻¹以上,这也证实了CFB₁耦合 PSB后能增强 PSB 的生物学功能。

如图 3d 所示,初始 Pb(Ⅱ)浓度对 CFB₁-P 溶磷能 力具有较大的影响。可以看出,在Pb(Ⅱ)初始浓度 为20~50 mg·L⁻¹, 随着 Pb(Ⅱ)浓度的增加, CFB₁-P中 可溶性磷酸盐的含量逐渐增加(68.6~73.6 mg·L⁻¹), 随着 Pb(Ⅱ)浓度进一步增加到 200 mg·L⁻¹,溶液中可 溶性磷酸盐的含量呈下降趋势。这可能是由于在较 低 Pb(II)浓度条件下促进 PSB 的防御系统通过生物 矿化作用降低环境对PSB的毒害作用,从而促进可溶 性磷酸盐的溶出。随着初始Pb(Ⅱ)浓度升高,较高 浓度的Pb(Ⅱ)严重抑制PSB活性,导致其代谢能力 下降从而使可溶性磷酸盐呈下降趋势。此外,与游 离 PSB 相比,低浓度的 Pb(Ⅱ)对 CFB₁-P 溶磷能力的 影响较弱,这是由于CFB₁为PSB提供了庇护所,减少 Pb(Ⅱ)对PSB的危害。

2.3 CFB₁-P对Pb(Ⅱ)吸附动力学

为了探究 CFB_1 -P 对 Pb(II)的吸附效果随时间 变化的关系,本研究进行了吸附动力学实验,先后选 择了拟一级/二级模型和Avrami分数阶模型进行数据 拟合^[24-26],结果如图4a所示。CFB₁-P对Pb(Ⅱ)的吸 附量在前0.5h急剧上升,占总吸附量的78.75%。这 主要是由于CFB₁-P提供了大量的吸附位点,例如丰 富的表面官能团和较高反应活性的FeS纳米粒子等, 同时PSB的生物矿化作用也进一步提高CFB₁-P的固 定化效果。然而随着时间进一步增加,由于吸附位点 逐渐被 Pb(Ⅱ)占据,使 CFB₁-P 对 Pb(Ⅱ)的吸附速率 逐渐降低,并且在约7h达到平衡。

www.aer.org.cn



不同小写字母表示处理间差异显著(P<0.05)。下同。 Different lowercase letters indicate significant differences among treatments(P<0.05). The same below.

图 3 温度(a),CFB₁-P投加量(b),时间(c)以及不同初始Pb(Ⅱ)浓度(d)对CFB₁-P溶磷能力的影响

Figure 3 Effects of temperature (a), CFB₁-P dosage (b), time (c) and initial Pb(II) concentration (d) on P-solubilizing amount of CFB₁-P





Figure 4 Time-dependent Pb(II) immobilization on CFB₁-P (a) and isotherm fitting results for Pb(II) immobilization onto CFB₁-P (b)

采用标准系数(R²)对各模型的适用性进行评价,R² 值越大,表明动力学模型的适用性越好。结果显示,相 较于拟一级/二级模型(R²分别为0.969 2和0.987 9), Avrami分数阶模型具有较大的R²值(0.999 3),对于 描述CFB₁-P固定Pb(II)具有更好的适用性,表明 Avrami分数阶模型能够更好地拟合动力学数据,揭示 了CFB₁-P固定Pb(II)过程中存在多重动力学^[27-28]。

2.4 CFB₁-P对Pb(Ⅱ)吸附等温线

采用 Langmuir、Freundlich 和 Sips 模型对等温线数据进行拟合^[29-31],结果见图 4b。在 Pb(II)浓度梯度的驱动下,CFB₁-P对 Pb(II)的吸附量随 Pb(II)浓度的升高而迅速增加。然而随着 Pb(II)浓度的进一步增加,大量的 Pb(II)使 CFB₁-P有限的活化位点之间产生了激烈的竞争,导致 CFB₁-P 的吸附量缓慢上升,

表1 CFB₁-P 固定化 Pb(Ⅱ)的等温线模型参数

1	Parameters of	isotherm	models	for	Pb(Π) binding b	V CFB	-P
---	---------------	----------	--------	-----	-----	-------	-------------	-------	----

T/9C	Langmuir parameter				Freundlich parameter	Sips model				
ΠC	$q_{\mathrm{max}}/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	$K_{\rm L}/({\rm L} \cdot {\rm mg}^{-1})$	R^2	n_F	$K_{\rm F}/({\rm mg} \cdot {\rm g}^{-1})({\rm L} \cdot {\rm mg}^{-1})^{1/n}$	R^2	$K_{\rm s}/(L \cdot g^{-1})$	$a_{\rm s}\!/(\mathrm{L}\!\cdot\!\mathrm{mg}^{\text{-}1})$	$n_{ m s}$	R^2
5	228.23	0.031 0	0.942 5	32.05	0.34	0.819 7	1.44	0.007 1	1.54	0.955 7
15	409.91	0.018 7	0.965 9	30.27	0.45	0.886 4	1.31	0.003 9	1.56	0.984 7
30	452.99	0.019 2	0.979 8	38.38	0.42	0.932 0	1.62	0.004 3	0.92	0.988 1

直至吸附平衡。此外,随着反应温度的升高,Pb(II)的 固定化效率升高,表明CFB₁-P对Pb(II)的固定化过程 具有吸热特性。由表1可知,Sips和Langmuir模型在 3种温度下均具有较高的*R*²,较好地拟合了吸附等温 线数据,表明在CFB₁-P的吸附位点上,对Pb(II)的 吸附过程是单层吸附过程。同时,根据Langmuir等温 线模型拟合结果 *q*_{max}可知 CFB₁-P 对 Pb(II)的最大吸 附量为 452.99 mg·g⁻¹,揭示了 CFB₁-P 对 Pb(II)具有 优异的固定化性能。

Table

2.5 CFB₁-P对于土壤中Pb的钝化效果

如图 5a 所示,与CK、PSB、BC和CFB₁处理相比, 1%相同投加量下CFB₁-P对于土壤Pb钝化效率较 快。在修复 30 d后,CK、PSB、BC、BC-P和CFB₁处理 下土壤中TCLP-Pb浓度分别为55.04、47.49、37.38、 32.82 mg·kg⁻¹和18.79 mg·kg⁻¹,而CFB₁-P处理下的 TCLP-Pb浓度仅为14.80 mg·kg⁻¹。同时,与单独施用 BC和PSB相比,CFB₁-P显著降低了土壤TCLP-Pb含 量,表明CFB₁-P表面丰富的官能团(羧基、羟基等)和 FeS纳米颗粒与Pb具有较高的亲和力,能够快速地与 Pb反应形成更稳定的化合物。与CFB₁相比,CFB₁-P 进一步降低了TCLP-Pb含量(降低了 3.99 mg·kg⁻¹)。 这是因为FeS不仅能有效地钝化Pb,缓解Pb对PSB 的毒害性,而且能增强PSB生物功能性促进可溶性磷 酸盐的产生,从而钝化土壤中更多易迁移的Pb。因此,可以看出CFB₁-P的添加有效地降低了土壤Pb污染的风险。

不同处理下土壤中 DTPA-Pb浓度(植物有效性 Pb)的变化如图 5b所示。与CK处理相比,其他处理 土壤中 DTPA-Pb含量随修复时间的延长都有不同程 度的下降。在修复 30 d时,PSB、BC、BC-P、CFB₁和 CFB₁-P处理组土壤中 DTPA-Pb浓度分别降低了 33.12、47.78、55.64、77.14 mg·kg⁻¹和 88.61 mg·kg⁻¹。 与单独施用 PSB、BC及 CFB₁相比,CFB₁-P处理下土 壤中 DTPA-Pb浓度降低更明显,这是因为 CFB₁-P可 以提供丰富的活性位点与更多的 Pb结合,降低 DT-PA-Pb 的含量。此外,Pb 的不稳定组分转化为更稳 定形态 PbS、Pb₃(CO₃)₂(OH)₂、Pb₅(PO₄)₃OH 等矿物, 从而有效地降低 Pb 的毒性。

2.6 CFB1-P促进黄瓜生长

从图 6a 可以看出,在污染土壤中添加不同的修 复剂后,黄瓜幼苗的株高和根长度都有所增加,其中 CFB₁-P处理中黄瓜的株高和根长最大,分别为12.7 cm·株⁻¹和4.1 cm·株⁻¹。从图 6b 可以看出,与CK处理 组相比,添加 CFB₁-P处理显著提高了植株鲜质量,相 比 CK 处理组黄瓜幼苗鲜质量从 0.87 g·株⁻¹增加到 6.52 g·株⁻¹。一方面,CFB₁-P表面具有丰富的官能团



图5 不同处理对土壤中Pb的TCLP浸出毒性(a)及DTPA植物有效性(b)

Figure 5 TCLP leachability (a) and DTPA phytoavailability (b) in soil under different treatments

www.aer.org.cn





图6 不同处理对植株株高、根长(a)、植株鲜质量(b)的影响和 植物地上部和植物地下部中Pb的含量(c)

Figure 6 Illustration of the impact of the different treatments on plant shoot, root length (a), fresh weight of the plant (b) and concentrations of Pb in shoot and root tissues (c)

(羧基、羟基等)和FeS纳米颗粒,其与Pb具有较高的 亲和力,能够快速地与Pb反应形成更稳定的化合物, 同时缓解Pb对PSB的毒害,增强PSB的生物功能,促 进可溶性磷酸盐的产生,从而钝化更多的Pb离子,降 低Pb对于黄瓜幼苗的胁迫作用;另一方面由于CFB₁-P中含有一定量的植物生长所必需的营养元素,如碳、 氮、钙、钾,CFB₁-P的施用有助于促进植物生长¹³²。

如图 6c 所示, CK、PSB、BC、BC-P、CFB₁和 CFB₁-P处理中黄瓜幼苗地下部重金属 Pb 的含量较高,分别为63.83、56.93、44.06、39.90、8.07 mg·kg⁻¹和5.59 mg·

kg⁻¹,而各处理中黄瓜幼苗地上部 Pb的含量较低,分别为 15.95、14.23、13.76、9.97、2.15 mg·kg⁻¹和 1.39 mg·kg⁻¹,表明植物的根是土壤 Pb的主要摄取者,同时 仅有少量 Pb向地上部传输。与CK处理组中地下部 和地上部的 Pb含量(分别为 63.83 mg·kg⁻¹和 15.95 mg·kg⁻¹)相比,其他处理组中均不同程度地降低了黄瓜幼苗植株体内 Pb的含量。值得注意的是添加 CFB₁-P显著降低了黄瓜幼苗根和地上部 Pb的含量(5.59 mg·kg⁻¹和 1.39 mg·kg⁻¹)。CFB₁-P通过化学沉 淀、络合作用、静电吸附作用和生物矿化作用有效地 钝化 Pb,并形成更稳定的晶体结构如 Pb₅(PO₄)₃OH、Pb₃(PO₄)₂和 PbS等,降低了 Pb的易变组分,从而降低 了土壤中 Pb的生物毒性,进而阻控黄瓜幼苗植株对 Pb的吸收。

2.7 前景展望

在实际应用方面,CFB₁-P虽然已在一定程度上 应用于实验室规模的实验,但其在土壤中的实际应用 有待进一步研究。例如,本研究未探讨湿干和冻融循 环等影响CFB₁-P钝化性能的因素,应进一步讨论评 价 CFB₁-P的长期稳定性和有效性。另外,在将 CFB₁-P应用于实际土壤修复时,还应全面评价CFB₁-P对土壤理化特性、功能性酶的活性及土著微生物结 构和功能的潜在影响,为实际应用提供科学参考。

3 结论

(1)功能化菌剂(CFB₁-P)可以为PSB 提供适宜 的生存环境,在功能化菌剂投加量为0.5 g·L⁻¹,温度 为30 ℃时,PSB 的溶磷量可提高到140 mg·L⁻¹以上。 吸附动力学研究发现,在最初0.5 h的吸附过程中, CFB₁-P能够快速地吸附Pb,吸附量占总吸附量的 78.75%,Avrami分数阶动力学模型具有较高的 R^2 ,能 够更好地描述CFB₁-P固定Pb(II)的动力学数据,表 明CFB₁-P固定化Pb(II)过程中存在多重动力学;吸 附等温研究发现,随着温度的升高,Pb(II)的固定化 效率升高,表明CFB₁-P对Pb(II)的固定化过程具有 吸热特性,根据Langmuir等温线模型拟合结果可得 CFB₁-P对Pb(II)的最大吸附量为452.99 mg·g⁻¹。

(2)将 CFB₁-P施用到 Pb 污染土壤中,发现 CFB₁-P能够有效地降低 DTPA 浸提剂提取的 Pb浓度(下降了 88.61 mg·kg⁻¹)以及 TCLP 浸提剂提取的 Pb浓度(仅为 18.79 mg·kg⁻¹),从而降低 Pb 的生物可利用性。此外,相较于 CK 处理, CFB₁-P施用显著增加黄瓜幼苗的根长、株高、鲜质量,降低黄瓜幼苗中地上部和

地下部 Pb浓度,缓解 Pb 对黄瓜植株的胁迫,从而促进植株生长。

(3)结合CFB₁-P固定Pb(Ⅱ)的表征及实验,表明静电吸附、表面络合、化学沉淀及生物矿化是CFB₁-P固定Pb的主要机制。

综上所述,在施用1% CFB₁-P的投加量下,能够同时实现 Pb的有效钝化及缓解 Pb 对黄瓜幼苗生长胁迫的作用,为土壤 Pb 污染的修复提供了新的思路。

参考文献:

- HU L M, WANG P, SHEN T Y, et al. The application of microwaves in sulfate radical-based advanced oxidation processes for environmental remediation: a review[J]. Science of the Total Environment, 2020, 722: 137831.
- [2] ZHANG X Y, JIANG L B, WANG H, et al. Evaluating the remediation potential of MgFe₂O₄-montmorillonite and its co-application with biochar on heavy metal-contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2022, 299: 134217
- [3] YUAN J J, ZHAO X, CAO X Y, et al. Effects and mechanisms of phosphate solubilizing bacteria on enhancing phytoextraction of lead from contaminated soil by *Celosia cristata* L.[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 380:135083.
- [4] 李荭荭, 李洲, 李海龙, 等. 生物炭与硅酸钠复合施加抑制水稻对土 壤铅吸收富集的机制研究[J]. 环境科学学报, 2022, 42(7):446-455.
 LI H H, LI Z, LI H L, et al. The combinations of biochar and sodium silicate reduced the accumulation and transfer of Pb in soil-rice system[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(7):446-455.
- [5] CHEN H M, TANG L Y, HU Y S, et al. Investigating the pathways of enhanced Pb immobilization by chlorine-loaded biochar[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 344:131097.
- [6] SUN P, CHEN Y Y, LIU J X, et al. Quantitative evaluation of the synergistic effect of biochar and plants on immobilization of Pb[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 316:115200.
- [7] 汪怡,李莉,宋豆豆,等.玉米秸秆改性生物炭对铜、铅离子的吸附 特性[J].农业环境科学学报,2020,39(6):1303-1313. WANG Y, LI L, SONG D D, et al. Adsorption properties of copper and lead ions by modified corn stalk biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(6):1303-1313.
- [8] 徐韶足, 张美丽, 秦俊梅, 等. 镉抗性细菌的筛选及其生物矿化硫化 镉去除溶液中的镉离子[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(6):1289– 1296. XU S Z, ZHANG M L, QIN J M, et al. Screening of Cd(I)-resistant bacteria and its biomineralization of cadmium sulfide to remove cadmium ions in solution[J]. Journal of Agro – Environment Science, 2021, 40(6):1289–1296.
- [9] TANG F, LI Q Q, YUE J R, et al. Penicillium oxalicum augments soil lead immobilization by affecting indigenous microbial community structure and inorganic phosphate solubilization potential during microbialinduced phosphate precipitation[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 319:120953.

- [10] ALAM K, BISWAS D R, BHATTACHARYYA R, et al. Recycling of silicon-rich agro-wastes by their combined application with phosphate solubilizing microbe to solubilize the native soil phosphorus in a sub-tropical Alfisol[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 318;115559.
- [11] ZHOU Y C, ZHAO X Q, JIANG Y, et al. Synergistic remediation of lead pollution by biochar combined with phosphate solubilizing bacteria[J]. Science of the Total Environment, 2023, 861:160649.
- [12] 杜兆林, 陈洪安, 姚彦坡, 等. 生物炭固定化微生物修复污染土壤 研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(12):2584-2592. DU Z L, CHEN H A, YAO Y P, et al. Research progress of biochar immobilized microorganism in soil pollution remediation[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(12):2584-2592.
- [13] LI S, WU Y, ZHENG Y, et al. Free-radical and surface electron transfer dominated bisphenol A degradation in system of ozone and peroxydisulfate co-activated by CoFe₂O₄-biochar[J]. Applied Surface Science, 2021, 541:147887.
- [14] WANG M X, LI Y L, ZHAO D Y, et al. Immobilization of mercury by iron sulfide nanoparticles alters mercury speciation and microbial methylation in contaminated groundwater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381:122664.
- [15] MONDAL A, AROTA M, DUBEY B K, et al. Comparative assessment of the characteristics and Cr(VI) removal activity of the bimetallic Fe/ Cu nanoparticles pre- and post-coated with carboxymethyl cellulose [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 444; 136343.
- [16] WANG G T, ZHAO X, LUO W Q, et al. Noval porous phosphate-solubilizing bacteria beads loaded with BC/nZVI enhanced the transformation of lead fractions and its microecological regulation mechanism in soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 437:129402.
- [17] GONG Y Y, YIN J, ZHANG T, et al. Ferrous sulfide nanoparticles control mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in contaminated groundwater: impacts of mercury species[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455:145612.
- [18] XU P, WANG P, WANG Q, et al. Facile synthesis of Ag₂O/ZnO/rGO heterojunction with enhanced photocatalytic activity under simulated solar light: kinetics and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403:124011.
- [19] QU J H, DONG M, BI F X, Microwave-assisted one-pot synthesis of β-cyclodextrin modified biochar for stabilization of Cd and Pb in soil [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 346:131165.
- [20] WANG M Y, LIU Y, YAO Y M, et al. Comparative evaluation of bone chars derived from bovine parts: physicochemical properties and copper sorption behavior[J]. Science of the Total Environment, 2020, 700: 134470.
- [21] WANG N N, SUN X Y, ZHAO Q, et al. Leachability and adverse effects of coal fly ash: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 396:122725.
- [22] WANG Y F, ZWIETEN L V, WANG H L, et al. Sorption of Pb (II) onto biochar is enhanced through co-sorption of dissolved organic matter[J]. Science of the Total Environment, 2022, 825:153686.
- [23] LIU Y Q, GAN H B, TIAN L, et al. Partial oxidation of FeS nanoparti-

cles enhances Cr(VI) sequestration[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56:13954–13963.

- [24] QU J H, WANG Y X, TIAN X, et al. KOH-activated porous biochar with high specific surface area for adsorptive removal of chromium(\[V]\]) and naphthalene from water: affecting factors, mechanisms and reusability exploration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123292.
- [25] 温嘉伟, 王辉, 张浩, 等. 改性棕榈树纤维生物质炭的制备及其对溶液中 Pb²⁺的吸附性能分析[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(5): 1088-1096. WEN J W, WANG H, ZHANG H, et al. Preparation of modified palm fiber biochars and their adsorption of Pb²⁺ in solution [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(5): 1088-1096.
- [26] QU J H, ZHANG B, TONG H, et al. High-efficiency decontamination of Pb(II) and tetracycline in contaminated water using ball-milled magnetic bone derived biochar[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 385:135683.
- [27] YAN S J, QU J H, BI F X, et al. One-pot synthesis of porous Ndoped hydrochar for atrazine removal from aqueous phase: co-activation and adsorption mechanisms[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 364:128056.
- [28] REIS G S, CAZACLIU B G, CORREA C R, et al. Adsorption and recovery of phosphate from aqueous solution by the construction and de-

molition wastes sludge and its potential use as phosphate-based fertilizer[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8: 103605.

- [29] QU J H, MENG Q J, LIN X F, et al. Microwave-assisted synthesis of β-cyclodextrin functionalalized celluloses for enhanced removal of Pb(II) from water: adsorptive performance and mechanism exploration[J]. Science of the Total Environment, 2020, 752:141854.
- [30] 李运环, 冯长江, 崔俊瑛, 等. 水生植物基载镁生物炭复合材料对水溶液中Cu²⁺、Pb²⁺的吸附研究[J].现代化工, 2022, 42(2):263-268.
 LIYH, FENGCJ, CUIJY, et al. Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ in aqueous solution by aquatic plant-based magnesium-loading biochar[J]. Modern Chemical Industry, 2022, 42(2):263-268.
- [31] CHENG Z W, FENG K, SU Y S, et al. Novel biosorbents synthesized from fungal and bacterial biomass and their applications in the adsorption of volatile organic compounds[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 300:122705.
- [32] 蒋子旸, 徐敏, 伍钧. 高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd²⁺的吸附 研究[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4):876-883. JIANG Z Y, XU M, WU J. Adsorption of Cd²⁺ by potassium ferrate/potassium permanganate-modified vinasse biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(4):876-883.

(责任编辑:叶飞)