

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.04.017

污泥炭田间老化对土壤重金属及养分的影响

张世杰¹, 顾卫华^{1,2}, 耿志鑫¹, 董滨³, 赵静¹, 白建峰¹

(1. 上海第二工业大学 资源与环境工程学院, 上海 201209;

2. 浙江工业大学 环境学院, 杭州 310014;

3. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要:污泥基生物炭内源重金属和养分含量因污泥来源的不同而差异较大。为探索污泥基生物炭“还田”后,其内源重金属变化和养分的去向问题,采用干湿交替对污泥基生物炭模拟老化处理,分析老化前后污泥基生物炭的Cu、Zn金属形态及TCLP浸出毒性的变化;研究污泥基生物炭BC1和BC2(分别以磷酸二氢钾、磷酸二氢钙与污泥混合后热解制备的生物炭)以5%和10%的质量分数与鲜土混合老化后对污泥基生物炭内源重金属稳定性及土壤有机碳和有效磷含量变化的影响。结果表明:两种污泥基生物炭与土壤混合老化后会使土壤中SiO₂含量增加,但不会改变土壤的吸附类型;污泥基生物炭的添加会增加土壤的比表面积,其中BC2增幅较大,为36.17 m²/g;施加两种污泥基生物炭土壤中Cu、Zn生物有效性均有不同程度的降低。TCLP浸出毒性量相比老化前降低(BC1约降低37.5%)。此外,BC1对土壤有效磷的提升效果优于BC2(BC1 70 mg/kg, BC2 30 mg/kg);BC2对土壤有机碳的提升效果优于BC1(BC2 2.2%, BC1 1.15%)。BC2还田更有利于Cu、Zn的固定以及土壤有机碳和有效磷的提升。

关键词:污泥基生物炭;内源重金属;土壤老化;有效磷;有机碳

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)04-0131-09

Effects of Field Aging of Sludge Char on Heavy Metals and Nutrients in Soil

ZHANG Shi-jie¹, GU Wei-hua^{1,2}, GENG Zhi-xin¹, DONG Bin³, ZHAO Jing¹, BAI Jian-feng¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China;

2. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

3. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The contents of heavy metals and nutrients in sludge-based biochar vary greatly with the source of sludge. In order to explore the changes of endogenous heavy metals and the direction of nutrients after sludge-based biochar is “returned to the field”, the sludge based biochar was treated by dry wet alternation to simulate aging to analyze the changes of Cu and Zn metal morphology and TCLP leaching toxicity of sludge-based biochar before and after aging. The effects of sludge based biochar BC1 and BC2 (biochar prepared by pyrolysis after mixing potassium dihydrogen phosphate and calcium dihydrogen phosphate with sludge respectively) mixed with fresh soil at 5% and 10% mass fraction on the stability of endogenous heavy metals and the changes of soil organic carbon and available phosphorus content were studied. The results show that mixture of two sludge-based biochar and soil can increase SiO₂ content in soil, but cannot change the adsorption type of soil. The addition of sludge-based biochar will increase the

收稿日期:2022-11-18

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1906100);国家自然科学基金资助项目(51578397)

作者简介:张世杰(1998-),男,硕士研究生;通信作者:白建峰(1978-),男,博士,教授

specific surface area of soil, and the increase of BC2 is larger, which is 36.17 m²/g. The bioavailability of Cu and Zn in soil with two kinds of sludge-based biochar drops to varying degrees. The toxicity of TCLP leaching is reduced compared with that before aging (BC1 is reduced by about 37.5%). In addition, the effect of BC1 on improving soil available phosphorus is better than that of BC2 (BC1 is 70 mg/kg, and BC2 is 30 mg/kg). BC2 is better than BC1 in improving soil organic carbon (BC2 2.2%, BC1 1.15%). The return of BC2 to the field is more beneficial to the fixation of Cu and Zn and the increase of soil organic carbon and available phosphorus.

Key words: sludge-based biochar; endogenous heavy metals; soil aging; available phosphorus; organic carbon

土壤是生态系统的重要组成部分^[1],是维持植物、动物和人类生存的关键^[2]。近年来,土壤养分的流失和不健康的农业生产导致了土壤生产力的损失^[3]。因此,提升土壤养分及作物产量迫在眉睫。

生物炭是一种提升土壤生产力的选择之一^[4]。长期以来,人们对于生物炭提升土壤理化性质和作物产量研究较多^[5]。生物炭作为一种有效的改良剂,可影响土壤 pH 和 CEC^[6-7],增加有机质、有效磷,有利于植物的生长^[8-9]。与之相比,污泥基生物炭,一种以城镇生活污水处理厂剩余污泥为原料,在无氧条件下热解制备的固体产物^[10],含有较高的 N、P、K 等养分^[11],同时,也可以稳定污泥内部的重金属。有研究表明,将奶牛粪便和锯末生物炭经过干湿循环和冻融循环老化处理后施入土壤中可降低对 Cd 的固定能力^[12]。与之相反,水稻生物炭在老化处理后对 Cd 的吸附能力增强^[13]。刘艳等^[14]发现,老化过程可以显著增加生物炭对土壤中 Cu、Cd 和 Pb 三种重金属的固定效果。不仅如此,张燕林等^[15]以杉木叶制备生物炭,经过模拟加速老化,发现生物炭可以降低土壤有机碳与有机氮的含量,增加土壤微生物的物种数。

目前,有关污泥基生物炭在土壤中老化作用对内源重金属以及土壤养分的研究较少,根据之前课题组的研究^[16-17],磷酸二氢钙与磷酸二氢钾在污泥稳定以及吸附重金属方面效果较佳。但这两种生物炭在土壤中长时间作用结果仍未可知。鉴于此,我们以污泥为原料与磷酸盐共热解,制备了两种污泥基生物炭,以 5%、10% 两种质量比施加至土壤中,通过人工加速干湿循环模拟自然老化的过程。本研究主要目的是:1)研究老化过程结束后,重金属的形态变化及重金属生物有效性的评估;2)评估两种生物炭在老化过程中对土壤有效磷、有机碳的影响。为污泥基生物炭在土壤中的可持续性应用提供见解。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

试验土壤取自上海市浦东新区某公园,去除植物根茎等残体后,自然风干并过 2 mm 筛备用。污泥取自广东省惠州市某城镇污水处理厂。将污泥置于烘箱中 105 ℃ 干燥至恒重,研磨过筛(250 μm)后置于自封袋中保存。

1.2 试验方法

1.2.1 生物炭的制备

根据课题组之前对磷酸盐与污泥共热解制备污泥基生物炭的研究,如下两种热解方式为稳定重金属的最优条件^[18-19]。

添加磷酸二氢钾共热解组:将干污泥与质量分数 15% 的磷酸二氢钾混合均匀后置于石英舟内,放于管式炉中。热解条件为:升温速率 10 ℃/min、热解温度 600 ℃、停留时间 60 min、氮气流速 0.5 L/min,收集热解后的磷基生物炭,标记为 BC1。

添加磷酸二氢钙共热解组:将干污泥与质量分数 10% 的磷酸二氢钙混合均匀后置于石英舟内,放于管式炉中。热解条件为:升温速率 5 ℃/min、热解温度 650 ℃、停留时间 60 min、氮气流速 0.5 L/min,收集热解后的磷基生物炭,标记为 BC2。各土壤理化性质如表 1 所示。与土壤相比,污泥中铜锌含量较多,所以我们研究老化作用对这两种重金属的影响。

表 1 土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical

properties of soil		/(mg · kg ⁻¹)		
名称	国家农田标准	BC1	BC2	土壤
有机碳 *	/	1.63	1.65	0.46
有效磷	/	16.8	17.04	4.91
铜	50	52.35	52.36	28.42
锌	200	169.77	169.63	130.67
镍	40	37.61	37.74	35.27
铅	250	23.32	22.12	19.32
铬	250	112.87	113.95	107.34
镉	0.3	0.04	0.04	0.02

注: * 单位为 %

1.2.2 试验设计

上述 BC1 和 BC2 生物炭的添加量均为新鲜土壤质量的 0%、5% 和 10%，每盆为质量总和为 100 g，每天保持其含水量为田间最大持水量的 80%，以 0 为对照。每 10 天收集一次土壤样品并当天检测。

1.3 测试指标及方法

比表面积与吸附脱附曲线通过 Bel-max 氮吸附仪测定。称取样品质量约为 0.1 g，在 200 °C 下脱气 2 h，随后，采用 BET 法分析比表面积。

采用傅立叶变换红外光谱通过 KBr 压片法表征生物炭表面官能团。取少量生物炭样品和约 100 mg 烘干的 KBr 于研钵中，充分研磨，扫描范围 4 000~400 cm^{-1} 的光谱区域扫描分析生物炭表面官能团。

采用 X-射线衍射仪(XRD)测定生物炭样品的晶体结构。取 1~2 mg 过 0.25 mm 筛的生物炭粉末样品，放置在试样板上，40.0 kW、40.0 mA、扫描速度 5 °/min、步长 0.02°、 2θ 范围为 5°~90° 条件下获得 XRD 谱图，使用 MDI Jade6.5 软件分析 X-射线衍射图谱。

有机碳根据国家标准(HJ 615—2011)测定；有效磷根据国家标准(GB 12297—90)测定；重金属形态根据 BCR 连续提取法，通过 HAc(0.11 mol/L)浸提得到酸可交换态(F1)，通过 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 浸提得到还原态(F2)、 H_2O_2 (pH 2~3) 和 NH_4Ac (1.00 mol/L, pH=2) 浸提得到氧化态(F3)，最后通过 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF}$ 消解，得到残渣态(F4)。浸提时间

均为 16 h，HAc 和 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 添加量为 40 mL， NH_4Ac 添加量为 50 mL。

利用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)分析重金属浓度。使用 Excel 2010 与 MID Jade 6 分析数据、Origin 2018 制图。

2 结果与讨论

2.1 老化作用对生物炭形态结构的影响

老化前后生物炭的比表面积以及 N_2 吸附等温线、孔体积和平均孔径如图 1 和表 1 所示，老化前(CK)的比表面积为 31.503 m^2/g ，加入污泥基生物炭后会提升土壤的比表面积(5% BC2 增加 2.23%；10% BC2 增加 14.82%；5% BC1 增加 4.52%；10% BC1 增加 11.72%)，比表面积的增加可能是因为干湿循环过程中的收缩和膨胀去除了生物炭的灰分和挥发性的有机碳^[20]。孔体积的变化为 10% 的污泥基生物炭的添加会导致孔体积增大，但添加量为 5% 时，孔体积减小。生物炭在老化过程中会吸附土壤中的重金属，造成孔体积以及孔径的减少，所以 5% 添加量下土壤的孔体积减小(减小 9.59%~11.24%)，但土壤中重金属含量较低，当提升施加量(10%)，吸附孔位过多，除部分吸附重金属外，剩余孔位导致孔体积增加，于此同时，老化过程能加速生物炭表面可溶性有机物的矿化^[21]，使碳骨架更加多孔，从而增加孔体积(1.72%~6.18%)。老化过程中未改变土壤的吸附脱附曲线类型，均为 IV 型等温线^[22]，吸附能力较弱。

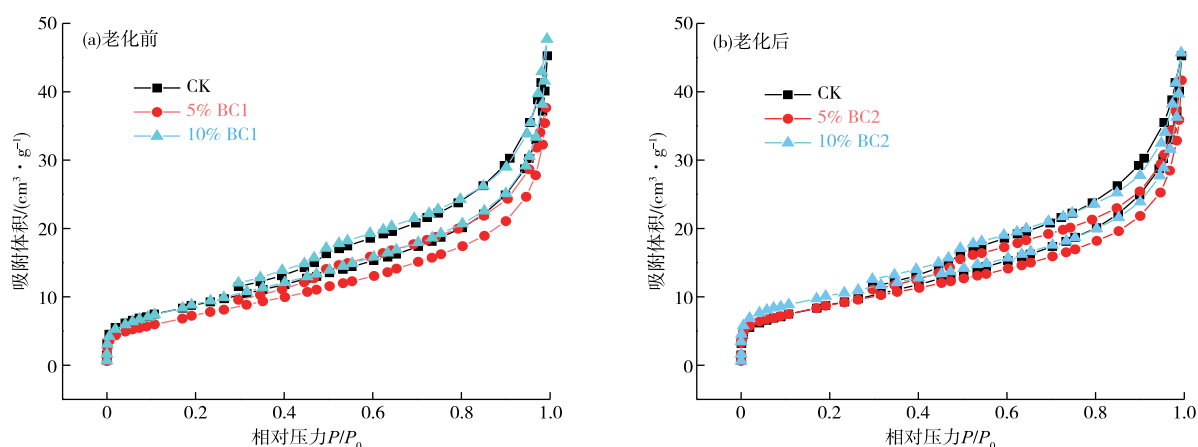


图 1 污泥基生物炭老化前后吸附脱附曲线

Fig. 1 Adsorption desorption curves of sludge-based biochar before and after aging

表 2 老化前后生物炭的比表面积、
孔体积和平均孔径

Table 2 Specific surface area, pore volume and
average pore diameter of biochar
before and after aging

名称	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
CK	31.503	0.064 297	8.160 4
5% BC2	32.926	0.058 133	7.220 2
10% BC2	36.173	0.065 400	7.230 2
5% BC1	32.728	0.057 072	7.477 6
10% BC1	35.196	0.068 268	7.758 6

XRD 结果显示主要的矿物如图 2 所示,在老化后, SiO_2 的峰强度更强。可能是因为生物炭稳定重金属,生成新的含二氧化硅的硅酸盐物质。

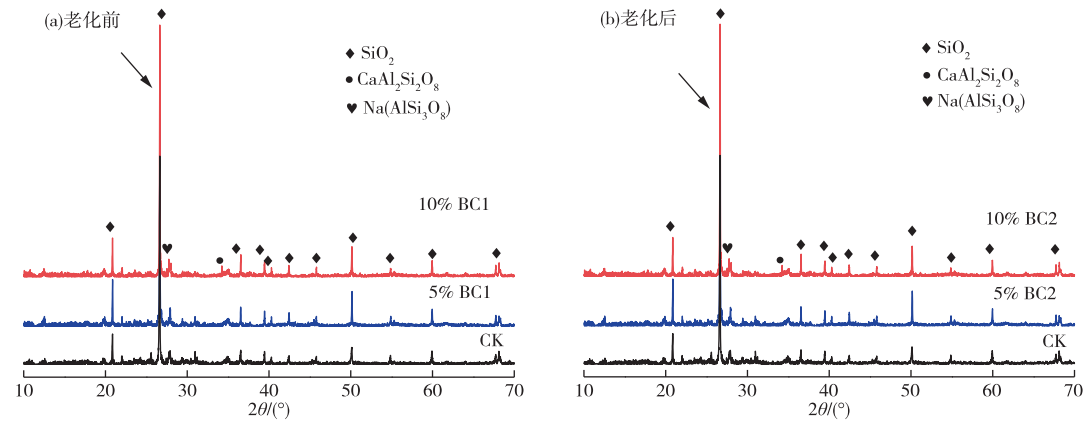


图 2 老化前后 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns before and after aging

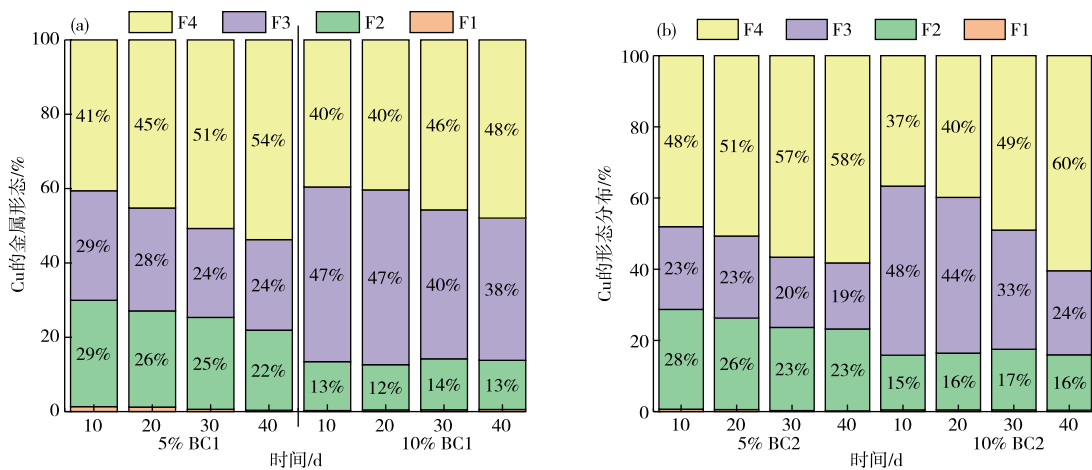


图 3 老化过程中 Cu 的形态分布
Fig. 3 Morphological distribution of Cu during aging

2.2 老化作用对体系中 Cu、Zn 的稳定

2.2.1 对 Cu、Zn 的影响

老化作用对生物炭—土壤体系中 Cu 形态分布如图 3 所示,当添加量为 5% 时,BC1 和 BC2 两种污泥基生物炭对于重金属形态的影响基本一致,均为 F4 占比上升(约为 10~13 个百分点),其余三种形态含量下降(每种形态下降约为 4~6 个百分点)。老化作用使得 F1~F3 三种形态向 F4 转换。添加量为 10% 时,两种土壤中 F2 形态基本不变(1 个百分点上下浮动),F1 含量呈上升趋势,F3 呈下降趋势(下降 9~24 个百分点)。其中 BC2 中 F3 下降比例较大,为 24 个百分点。污泥基生物炭施加量增加会使得土壤 F2 形态减少,F3 形态增加。在老化过程中重金属形态主要由 F3 向 F4 转换,对 F2 含量影响较小。

老化作用对于污泥基生物炭内源锌稳定性的影响与铜相似。如图4所示,施加量为5%时,BC1土壤中F4增加2个百分点,F3不变,F1和F2减少1~2个百分点。BC2土壤中F4增加6个百分点,F3和F1减少1个百分点,F2降低4个百分点,老化过程对于BC1在土壤中重金属形态影响较小,而BC2中,随着老化过程的及进行,主要由F2向F4转换。施加量提升到10%后,BC1土壤中

中F1~F3形态占比均增加,随着老化过程的进行,F1形态略微增加(1个百分点),F2形态降低3个百分点,F3形态变化较大,降低9个百分点,F4形态增加12个百分点。BC2变化与之不同,F1减少1个百分点,F2形态不变,F3降低8个百分点,F4增加10个百分点。但是老化过程对于两种土壤中内源重金属形态的变化主要为F3向F4变化。

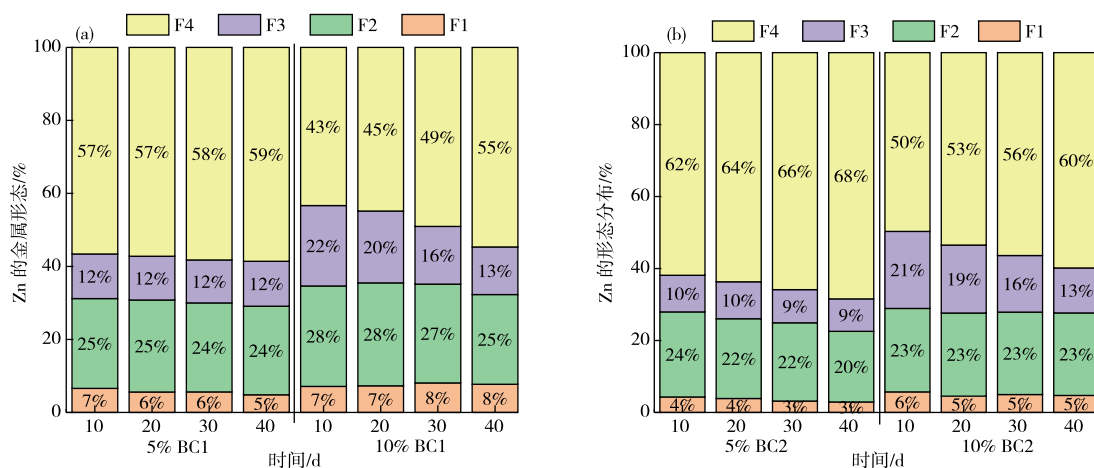


图4 老化过程中Zn的形态分布

Fig. 4 Morphology distribution of Zn during aging

老化过程会影响污泥基生物炭对土壤中重金属固定,主要通过三种途径^[23]:1)土壤颗粒对重金属的固定;2)污泥基生物炭内源重金属在老化过程中的变化;3)污泥基生物炭对土壤中重金属的吸附作用。

XU等^[24]认为,老化作用对土壤重金属的固定主要是干湿交替会影响土壤团聚体以及剪切应力的变化^[25-26]。在此过程中,重金属的生物有效性通常会降低^[27],与我们研究结论一致,在老化周期结束后,Cu和Zn的不稳定态减少。上文研究发现吸附脱附曲线为Ⅳ型等温线,说明吸附作用弱,在老化过程中影响土壤重金属的方式主要是污泥基生物炭内源重金属的变化。

在我们的研究中,添加量为10%时,老化作用会增加土壤中铜的F1含量,除上述讨论之外,土壤微生物和土壤有机物之间的相互作用也不可忽视^[28],微生物可分解土壤有机质,使得部分F3向F1转换。

2.2.2 老化作用对Cu、Zn毒性浸出的影响

TCLP通常用于极端条件下生物炭或土壤中重金属的可浸出性^[29]。污泥基生物炭因为自身含有重金属,添加势必会增加土壤体系的重金属含量。模拟极端环境对土壤浸出毒性研究结果如图5所示。随着老化程度的增加,浸出液中的重金属也随之下落,10%(BC1和BC2)普遍高于5%(BC1和BC2),但即使在第一周期,浸出液体中的Cu(0.59 mg/kg)、Zn(4.76 mg/kg)含量也未超过国家农田用水标准(Cu 1.0 mg/kg;Zn 5.0 mg/kg)。同时,5% BC1对重金属的稳定效果最好,浸出液中Cu含量低于CK组65%~90%、Zn含量低于CK组约73%。并且10% BC1随着老化时间的增加,Zn的浸出含量急剧下降,相较于第一周期,下降了54%,甚至在第四周期时低于5% BC2 Zn浸出含量的56%。研究发现,BC1是一种良好的重金属稳定剂,可以抑制土壤中的重金属浸出,降低环境重金属风险。

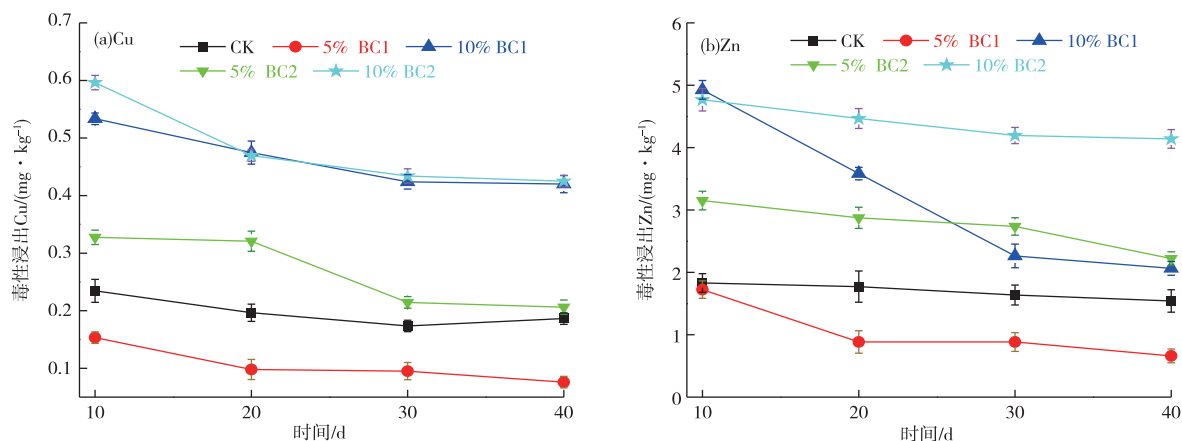


图5 老化过程中 Cu 和 Zn 的毒性浸出

Fig. 5 Toxic leaching of Cu and Zn during aging

2.3 老化作用对土壤有机碳和有效磷的影响

污泥基生物炭对土壤有机碳的影响如图 6a 所示,所有土壤中的有机碳都呈上升趋势,其中 5% BC1 提升效果最佳,约为第一周期的 25%,污泥基生物炭的施加量提升,土壤有机碳也随着增加。污泥基生物炭提升土壤中的有机碳是一个长期的过程,并且与此同时,有机碳矿化也是影响土壤有机碳的一个重要因素。YANG 等^[30]认为土壤的矿物质可能会影响生物炭的稳定性。生物炭在铁含量高的土壤中更加稳定。但在我们的研究中,XRD 并未发现铁有关的矿物质,并且在老化前后土壤中并未出现新的矿物质。因此,在老化过程中土壤有机碳的正效果主要是污泥基生物炭中的有机碳向土壤释放。DECIUCIES 等^[31]认为施加污泥基生物炭会降低微生物对有机碳的矿化。除此之外,生物炭吸附有机碳也是抑制矿化的途径^[32-33]。我们的研究发现 BC2 提升土壤有机碳的效果高于 BC1。可能原

因有两个:首先 HUANG 等^[34]研究证明,有效磷含量和有机碳呈负相关,与我们研究结论一致。磷含量可以促进土壤有机碳的矿化^[35],以及土壤团聚体的分解^[36]。其次,溶解性钙可能会影响有机物的分解,提升土壤有机碳的稳定性,TU 等^[37]也证明了钙易与有机物结合,产生腐殖质,抵抗微生物的分解能力,提高有机碳的稳定性,并且钙盐可以增加土壤团聚体中碳的含量^[38]。

施加污泥基生物炭对土壤有效磷含量的影响如图 6b 所示,相较于第一周期,BC1 对于土壤有效磷的提升优于 BC2((5% BC1 提升约为 38.8%,10% BC2 仅提升 30.9%))。与 BC1 相比,BC2 施加量的增加对有效磷含量提升不大。可能原因也是钙物质的作用,BALEMI 等^[39]认为,在碱性土壤有效磷容易被土壤微生物转换为有机磷,从而固定为无效磷,改变土壤中有效磷的溶解性、 CaCO_3 的形成和土壤吸附能力,显著降低磷的有效性^[40]。

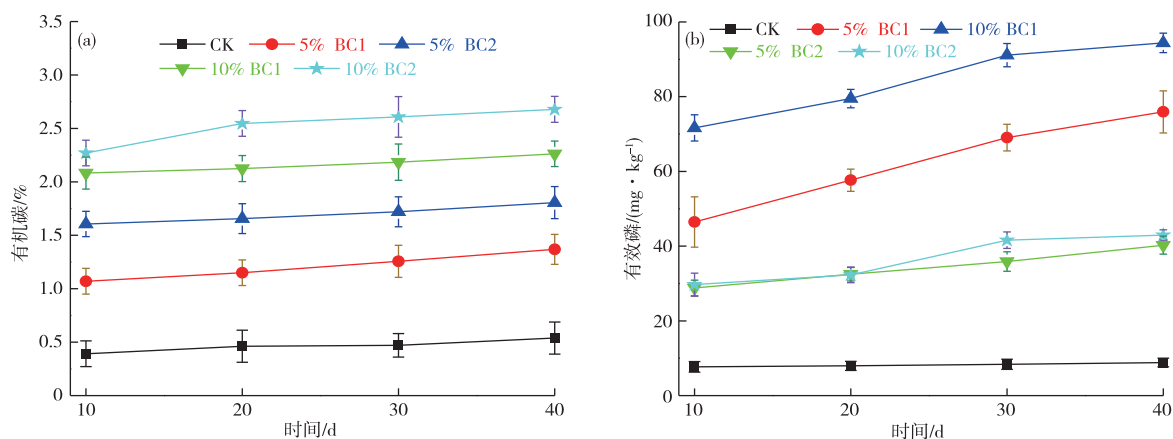


图6 老化过程中有机碳、有效磷的释放

Fig. 6 Release of organic carbon and available phosphorus during aging

3 结论

1)两种污泥基生物炭在老化过程中均可降低Cu、Zn的生物可利用态,并且增加残渣态含量。

2)污泥基生物炭的老化作用使得土壤中SiO₂含量增加,不会改变土壤的吸附类型。并且增加了土壤的比表面积,其中磷酸二氢钙制备的生物炭增幅较大,为36.17 m²/g。

3)磷酸二氢钾制备的生物炭可以显著提升土壤有效磷含量,磷酸二氢钙制备的生物炭对于土壤有效磷含量提升较低,并且增加磷酸二氢钙制备的生物炭的施加量对有效磷的提升较弱。磷酸二氢钙制备的生物炭提升土壤有机碳效果优于磷酸二氢钾制备的生物炭,并且施加量增加,有机碳提升效果增加。

4)磷酸二氢钾制备的生物炭是一种良好的土壤改良材料,TCLP试验证明,施加量为5%时,两种金属的浸出浓度均低于CK。

参考文献

- [1] JIA X, FU T, HU B, et al. Identification of the potential risk areas for soil heavy metal pollution based on the source-sink theory[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122424-122452.
- [2] EDDY W C, YANG W H. Improvements in soil health and soil carbon sequestration by an agroforestry for food production system[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2022, 333: 107945-107957.
- [3] SINGH J S, PANDEY V C. Fly ash application in nutrient poor agriculture soils: impact on methanotrophs population dynamics and paddy yields[J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2013, 89: 43-51.
- [4] XU X Y, ZHAO Y H, SIMA J K, et al. Indispensable role of biochar-inherent mineral constituents in its environmental applications: a review[J]. Bioresource Technology, 2017, 241: 887-899.
- [5] ZHANG H Z, CHEN C R, GRAY E M, et al. Effect of feedstock and pyrolysis temperature on properties of biochar governing end use efficacy[J]. Biomass & Bioenergy, 2017, 105: 136-146.
- [6] DAHLAWI S, NAEEM A, RENGEL Z, et al. Biochar application for the remediation of salt-affected soils: challenges and opportunities[J]. Science of the Total Environment, 2018, 625: 320-335.
- [7] WANG J, XIONG Z, KUZUYAKOV Y. Biochar stability in soil: meta-analysis of decomposition and priming effects[J]. GCB Bioenergy, 2016, 8(3): 512-523.
- [8] BONANOMI G, IPPOLITO F, CESARANO G, et al. Biochar as plant growth promoter: better off alone or mixed with organic amendments? [J]. Frontiers in Plant Science, 2017, 8: 1570-1582.
- [9] KAMRAN M, PARVEEN A, AHMAR S, et al. An overview of hazardous impacts of soil salinity in crops, tolerance mechanisms, and amelioration through selenium supplementation[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2019, 21(1): 148-175.
- [10] YANG Y Q, CUI M H, REN Y G, et al. Towards understanding the mechanism of heavy metals immobilization in biochar derived from co-pyrolysis of sawdust and sewage sludge[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2020, 104(4): 489-496.
- [11] CHAHARSOOGHI S K, HONARVAR M, MODARRES M. A multi-stage stochastic programming model for dynamic pricing and lead time decisions in multi-class make-to-order firm[J]. Scientia Iranica, 2011, 18(3): 711-721.
- [12] XU Z B, XU X Y, TSANG D C W, et al. Contrasting impacts of pre-and post-application aging of biochar on the immobilization of Cd in contaminated soils [J]. Environmental Pollution, 2018, 242: 1362-1370.
- [13] 陈昱, 梁媛, 郑章琪, 等. 老化作用对水稻秸秆生物炭吸附Cd(II)能力的影响[J]. 环境化学, 2016, 35(11): 2337-2343.
- CHEN Y, LIANG Y, ZHENG Z Q, et al. Effect of aging on Cd adsorption ability of rice-straw biochar[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(11): 2337-2343.
- [14] 刘艳, 王聪颖, 史志明, 等. 老化生物炭对小白菜积累重金属的影响[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2019, 39(3): 58-64.
- LIU Y, WANG C Y, SHI Z M, et al. Effect of aging biochar on accumulation of heavy metals in pakchoi (*Brassica chinensis* L.) [J]. Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition), 2019, 39(3): 58-64.
- [15] 张燕林, 黄彩凤, 包明琢, 等. 生物炭及其老化对杉木林土壤养分含量和微生物群落组成影响的室内模拟[J]. 林业科学, 2021, 57(6): 169-179.
- ZHANG Y L, HUANG C F, BAO M Z, et al. Effects of biochar and its aging biochar on soils nutrients and microbial community composition in *Cunninghamia lanceolata* Plantations: a laboratory simulation experiment[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2021, 57(6): 169-179.
- [16] 张世杰, 顾卫华, 白建峰, 等. 磷基生物炭对含Pb²⁺废

- 水的吸附特性研究[J]. 工业水处理, 2022, 42(2): 111-117.
- ZHANG S J, GU W H, BAI J F, et al. Adsorption properties of phosphorus-based biochar on Pb^{2+} containing wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(2): 111-117.
- [17] 郭江山, 顾卫华, 白建峰, 等. 污泥与磷酸二氢钙共热解对残渣特性及 Cr 稳定性的影响[J]. 环境工程, 2022, 40(3): 45-50, 88.
- GUO J S, GU W H, BAI J F, et al. Effect of co-pyrolysis of sludge and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ on residue characteristics and chromium stability [J]. Environmental Engineering, 2022, 40(3): 45-50, 88.
- [18] GU W H, GUO J S, BAI J F, et al. Co-pyrolysis of monobasic potassium phosphate and plastic processing sludge: characteristics and environmental risks of potentially toxic elements [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 208: 111434-111442.
- [19] GU W H, GUO J S, BAI J F, et al. Co-pyrolysis of sewage sludge and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$: heavy metal stabilization, mechanism, and toxic leaching[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 305: 114292-114300.
- [20] GAO Y, LI T X, FU Q, et al. Biochar application for the improvement of water-soil environments and carbon emissions under freeze-thaw conditions: an in-situ field trial[J]. Science of the Total Environment, 2020, 723: 138007-138021.
- [21] LI H, DONG X, DA SILVA E B, et al. Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications[J]. Chemosphere, 2017, 178: 466-478.
- [22] LEE S Y, PARK S J. Isothermal exfoliation of graphene oxide by a new carbon dioxide pressure swing method[J]. Carbon, 2014, 68: 112-117.
- [23] CUI H B, WANG Q Y, ZHANG X, et al. Aging reduces the bioavailability of copper and cadmium in soil immobilized by biochars with various concentrations of endogenous metals[J]. Science of The Total Environment, 2021, 797: 149136. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2021. 149136.
- [24] XU J Z, WEI Q, YU Y M, et al. Influence of water management on the mobility and fate of copper in rice field soil [J]. Journal of Soils & Sediments, 2013, 13(7): 1180-1188.
- [25] AN S Y, ZHANG F S, CHEN X C, et al. Effects of freeze-thaw cycles on distribution and speciation of heavy metals in pig manure[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(8): 8082-8090.
- [26] ZHAN W, MARKUS F. Effects of freezing-thawing and wetting-drying on heavy metal leaching from biosolids[J]. Water Environment Research, 2019, 91: 465-474.
- [27] LOCK K, JANSSEN C R. Influence of aging on metal availability in soils [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2003, 178: 1-21. DOI: 10. 1007/0-387-21728-2_1.
- [28] HE L Z, ZHONG H, LIU G X, et al. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: mechanisms, potential risks and applications in China[J]. Environmental Pollution, 2019, 252: 846-855.
- [29] HUANG H, YAO W L, LI R H, et al. Effect of pyrolysis temperature on chemical form, behavior and environmental risk of Zn, Pb and Cd in biochar produced from phytoremediation residue[J]. Bioresource Technology, 2018, 249: 487-493.
- [30] YANG Y, SUN K, HAN L F, et al. Biochar stability and impact on soil organic carbon mineralization depend on biochar processing, aging and soil clay content[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2022, 169: 108657. DOI: 10. 1016/j. soilbio. 2022. 108657.
- [31] DECIUCIES S, WHITMAN T, WOOLF D, et al. Priming mechanisms with additions of pyrogenic organic matter to soil[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 238: 329-342.
- [32] KASOZI G N, ZIMMERMAN A R, NKEDI-KIZZA P, et al. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars) [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(16): 6189-6195.
- [33] WANG D, FONTE S J, PARIKH S J, et al. Biochar additions can enhance soil structure and the physical stabilization of C in aggregates [J]. Geoderma, 2017, 303: 110-117.
- [34] HUANG J, LIU L, QI K, et al. Differential mechanisms drive changes in soil C pools under N and P enrichment in a subalpine spruce plantation [J]. Geoderma, 2019, 340: 213-223.
- [35] MEHNAZ K R, CORNEO P E, KEITEL C, et al. Carbon and phosphorus addition effects on microbial carbon use efficiency, soil organic matter priming, gross nitrogen mineralization and nitrous oxide emission from soil [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2019, 134: 175-186.
- [36] DU J X, LIU K L, HUANG J, et al. Organic carbon distribution and soil aggregate stability in response to long-term phosphorus addition in different land-use types[J]. Soil and Tillage Research, 2022, 215: 105195.

- DOI:10.1016/j.still.2021.105195.
- [37] TU C L, HE T B, LU X H, et al. Extent to which pH and topographic factors control soil organic carbon level in dry farming cropland soils of the mountainous region of Southwest China [J]. *Catena*, 2018, 163: 204-209.
- [38] BRIEDIS C, DE MORAES SA J C, CAIRES E F, et al. Soil organic matter pools and carbon-protection mechanisms in aggregate classes influenced by surface liming in a no-till system [J]. *Geoderma*, 2012, 170: 80-88.
- [39] BALEMI T, NEGISHO K. Management of soil phosphorus and plant adaptation mechanisms to phosphorus stress for sustainable crop production: a review[J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2012, 12(3):547-562.
- [40] SATO S, SOLOMON D, HYLAND C, et al. Phosphorus speciation in manure and manure-amended soils using XANES spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19):485-7491.