

植物残体腐解驱动的沉积物-水界面重金属释放通量研究

邓佑锋¹, 刘冬², 张文强^{2*}, 单保庆²

(1. 深圳市龙华区水务局, 深圳 518109; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要 [目的]研究植物残体腐解过程对沉积物-水界面理化性质的影响及对重金属释放的影响。[方法]通过采用沉积物进行室内模拟试验的方式,研究植物残体[浮萍(*Lemna minor* L.)]降解过程中,沉积物上覆水中pH、DO和ORP等环境因子和Ca、Pb、Fe、Ni、Cu、Cr、Al、Cd、Mg、Mn等重金属平均释放通量的变化规律,并探讨上述重金属释放通量与pH、DO、ORP等环境因子之间的相关性。[结果]试验组pH、DO浓度和ORP含量变化幅度较大,含量变化分别为5.71~7.02、0.45~4.69 mg/L、-151.03~191.60 mV。pH、DO和ORP变化趋势基本一致,先降低然后增加最后趋于稳定;Ca、Pb、Fe、Ni、Cu、Cr、Al、Cd、Mg、Mn重金属的平均释放通量在浮萍残体降解初期下降较快,之后逐渐趋于稳定,且试验组(DWS)变化幅度高于对照组(DW)。在浮萍降解过程中,重金属的平均释放通量与pH、DO、ORP等环境因子之间的相关性较高,pH、DO、ORP等环境因素会影响沉积物中重金属的释放。与对照组比较,试验组各种重金属的释放通量较高。通过分析表明,植物残体腐解引起沉积物-水界面理化性质变化,进而引起表层沉积物中的重金属向上覆水释放。[结论]该研究为制定科学高效的淡水生态系统沉积物重金属控制策略提供了科学支撑。

关键词 重金属;植物残体;腐解;沉积物-水界面

中图分类号 X52 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2019)23-0088-05

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2019.23.027



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Heavy Metal Emission Flux at the Sediment-water Interface in Shallow Freshwater Ecosystems Caused by Decomposition of Plant DebrisDENG You-feng¹, LIU Dong², ZHANG Wen-qiang² et al (1. Water Supplies Bureau of Longhua District, Shenzhen, Guangdong 518109; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center of Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract [Objective] To study the effects of decomposition of plant debris on physicochemical characteristic of sediment-water interface and the release of heavy metals. [Method] We adopted the method of indoor simulation experiment, the changes of environmental factors such as pH, DO and ORP in the sediment overlying water and the mean release fluxes of heavy metals such as Ca, Pb, Fe, Ni, Cu, Cr, Al, Cd, Mg and Mn during the degradation of plant residues were studied, and the correlation between the release fluxes of these heavy metals and environmental factors such as pH, DO and ORP was discussed. [Result] The pH, DO and ORP varied greatly, with the variation range of 5.71~7.02, 0.45~4.69 mg/L and -151.03~191.60 mV, respectively. pH, DO and ORP showed basically the same trend, first decreasing, then increasing, and finally stabilizing. The average release fluxes of Ca, Pb, Fe, Ni, Cu, Cr, Al, Cd, Mg, Mn decreased rapidly at the initial stage of *Lemna minor* degradation, and then gradually stabilized. The change amplitude of DWS in the experimental group was higher than that in the DW. In the process of *L. minor* degradation, the average release flux of heavy metals was highly correlated with pH, DO, ORP and other environmental factors, pH, DO, ORP and other environmental factors can affect the release of heavy metals in sediments. Compared with the control group, the release fluxes of various heavy metals in the experimental group were higher, which indicated that the decomposition of plant residues can induce the changes in the physicochemical properties of the sediment-water interface, and then induced the release of heavy metals in surface sediments to the overlying water. [Conclusion] The study provides scientific support for the formulation of a scientific and efficient strategy for the control of heavy metals in freshwater ecosystem sediments.

Key words Heavy metal; Plant debris; Decomposition; Sediment-water interface

水体沉积物是水生生态系统重要的组成部分,是污染物的主要汇^[1-2],可作为水环境污染状况的指示剂,反映水体污染状况^[3-6]。近年来,农业集约化、城镇化及工业化进程加快,重金属通过点源或面源方式进入河流和湖库等^[7]。作为水环境中危害最严重的污染物之一,重金属难降解,且会通过食物链富集和放大,对水生态系统健康构成危害^[8-9]。重金属易在沉积物中累积,一旦水体环境条件发生变化,沉积物中的重金属就会重新释放出来,进入水体,污染上覆水水质,形成二次污染的风险^[10]。因此,沉积物中重金属的累积、释放及毒性引起越来越多的关注与研究。

营养盐的过量输入会引起浮萍、藻类等水生植物快速生长繁殖。浮萍(*Lemna minor* L.)是一种常见的漂浮在水面

上的水生植物,只有持续几周的生命周期。随着社会和经济的迅速发展,水体中的浮萍没有被及时打捞作为家禽的饵料,导致大量浮萍残体滞留在水体中^[11]。这些植物残体随着水温的升高会发生腐解,由于浮萍等水生植物个体小、结构简单,不同于维管束植物,腐解过程往往比较快速。水生植物残体腐解会对沉积物-水界面的理化性质产生影响,进而增加沉积物-水界面重金属的释放风险。探索影响沉积物中重金属释放的关键环境因子和释放过程,对于揭示水环境中污染物的迁移规律、预测污染物可能产生的环境效应具有实际意义和理论价值。

笔者选取我国东部淡水生态系统常见的水生植物——浮萍作为模式植物,研究其残体腐解过程对沉积物-水界面重金属释放的影响。通过模拟研究,揭示植物残体腐解过程引起的沉积物-水界面理化指标的变化情况,探讨腐解过程引起的重金属释放情况,以为淡水生态系统沉积物中重金属污染的控制提供理论依据和科学支撑。

基金项目 国家自然科学基金项目(21507146, U1501235)。**作者简介** 邓佑锋(1987—),男,湖南郴州人,工程师,从事城市黑臭水体治理等研究。*通信作者,副研究员,从事淡水生态系统磷的迁移转化及富营养化控制等研究。**收稿日期** 2019-04-19

1 材料与方

1.1 样品采集 沉积物与浮萍样品采集自我国北部典型的淡水生态系统:北运河,白洋淀和北大港湿地(图 1)。营养盐的大量输入,导致水体富营养化现象严重^[12-13]。沉积物样品采集于 2016 年 7 月,利用自重力沉积物采集器(Uwitec,奥地利)与 PVC 样品采集管(管径 6.3 cm,管长 60 cm)采集沉

积物样品,将采集的沉积物样品尽快带回实验室进行处理。浮萍样品通过孔径为 1 cm 的筛网进行采集,样品装在自封袋中,并在-4 °C 下冷冻保存。在实验室内,将浮萍样品用去离子水清洗干净,然后放在烘箱,烘干过程至少持续 24 h。烘干的浮萍保持干燥,用于下一步试验^[14]。

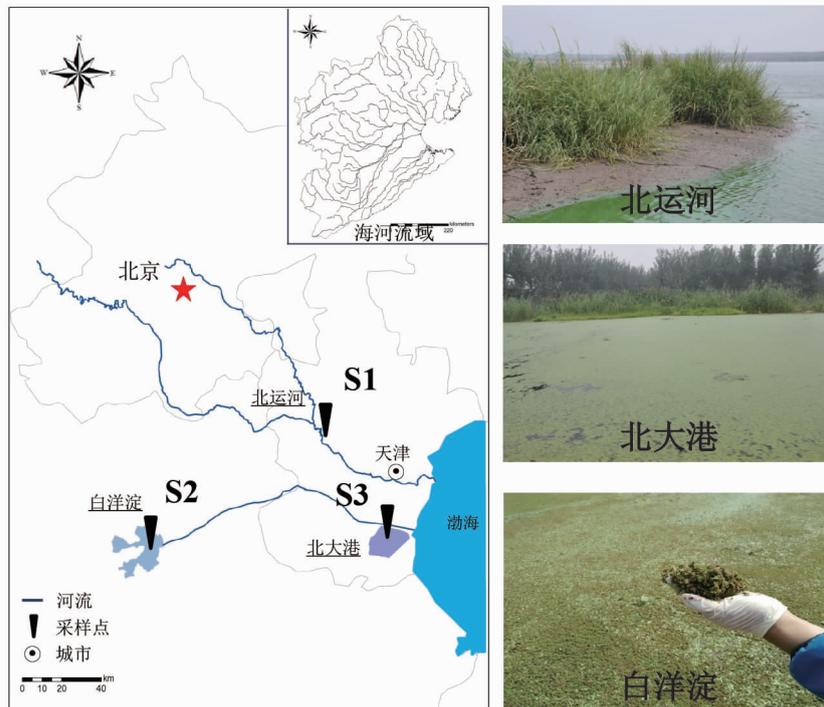


图 1 样点分布

Fig. 1 Sample distribution

1.2 试验设计与样品分析 沉积柱样品静置 24 h 后,小心地将上覆水抽干。然后,将 600 mL 去离子水注入上述 PVC 容器内,加水样时尽量避免扰动底泥。样品静置 24 h 以后,将 10 g 浮萍干样同样放入 PVC 容器内,进行培养。试验拟持续 46 d,采样时间分别设定为第 1、2、3、4、5、6、7、11、18、25、32、39、46 天。为了系统地分析重金属分解释放过程,共设计 2 个处理:试验组,浮萍+上覆水+沉积物(DWS);对照组,浮萍+上覆水(DW)。为最大限度模拟现场条件,PVC 容器不进行加盖密封处理。通过空气调节设备,将环境温度控制在 25~32 °C。自然条件下,环境温度最高点在 14:00,白天与黑夜时长分别为 15 h 与 9 h。考虑到蒸发损失,每次取样结束后,补充适量蒸馏水以保持容器内水量不变。为了模拟水环境,每天轻轻地搅动上覆水,过程持续大约 1 min。

1.3 水和沉积物样品分析 取水样之前,利用 YSI (YSI Pro-Plus; 美国 YSI) 测定上覆水的物理、化学指标,包括 DO、pH 和氧化还原电位(ORP)。上覆水中重金属测定指标包括 Ca、Pb、Fe、Ni、Cu、Cr、Al、Cd、Mg、Mn,测定方法为取培养容器中上覆水过滤(0.45 μm 滤头,Whatman,英国),利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent 5110, 美国)和电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7900, 美国)。

1.4 重金属通量计算方法 沉积物重金属释放通量采用下

式进行计算:

$$F_p = M(t) / S \quad (1)$$

$$M(t) = V [C(t) - D(t-1)] \quad (2)$$

式中, F_p 为重金属释放通量 [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]; $M(t)$ 为由 $t-1$ 到 t 时刻重金属的质量变化 (mg/m^2); V 为沉积物上覆水的体积(L); S 是 PVC 管的截面积 (m^2); $C(t)$ 是 t 时刻直接测定的上覆水中重金属的浓度 (mg/L); $D(t-1)$ 是 $t-1$ 时刻沉积物上覆水中重金属的实际浓度 (mg/L)。

值得注意的是, $C(t)$ 是 t 时刻测定的沉积物上覆水中重金属的浓度,而 $D(t-1)$ 是 $t-1$ 时刻从沉积柱中取出 V_0 体积样品后,又加入 V_0 体积去离子水后的实际浓度,即由 $t-1$ 时刻到 t 时刻上覆水的初始浓度,计算式为:

$$D(t) = [(V - V_0) \cdot C(t)] / V \quad (3)$$

式中, $D(t)$ 为 t 时刻沉积物上覆水中重金属的实际浓度 (mg/L); V_0 为每次取样体积(L); $C(t)$ 是 t 时刻直接测得的沉积物上覆水中重金属的浓度 (mg/L)^[15]。

1.5 统计分析 数据采用 SPSS 19.0 与 OriginPro 8.5 进行分析。在 Microsoft Excel 中,所有分析过程均使用标准程序。所有数据经过正态检验,符合正态分布。

2 结果与分析

2.1 上覆水基本理化性质 上覆水的 pH、DO 浓度、ORP 如

表1所示。pH、DO浓度、ORP呈现先减小再增加最后逐渐稳定的变化规律。最初,试验组上覆水pH为7.02,随着试验的进行,pH逐渐降低,并在第3天达到最低值5.71,随后,pH逐渐升高,并在第25天时稳定在6.60左右;DO的起始浓度为4.69 mg/L,随着培养时间的增加,DO浓度在第7天达到最低值0.45 mg/L,并最终稳定在3.50 mg/L左右;ORP的起

始值为191.60 mV,且在培养初期,ORP骤降至-105.07 mV,并在试验第4天达到最小值-151.03 mV,随后,ORP逐渐增加,最终稳定在160 mV左右。对照组上覆水的pH、DO浓度、ORP与试验组遵循相似的变化规律。对照组的pH、DO浓度、ORP变化分别为5.62~6.94,0.45~4.15 mg/L,-160.03~163.10 mV。

表1 上覆水基本理化性质

Table 1 The physicochemical properties of overlying water

培养时间 Culture time//d	上覆水(DWS)Overlying water			上覆水(DW)Overlying water		
	pH	DO//mg/L	ORP//mV	pH	DO//mg/L	ORP//mV
1	7.02±0.11	4.69±0.45	191.60±3.74	6.94±0.08	4.15±0.41	163.10±4.69
2	5.78±0.15	1.56±0.23	-105.07±24.99	5.73±0.34	1.74±0.16	-83.70±32.31
3	5.71±0.06	1.40±0.28	-138.30±53.01	5.65±0.28	0.99±0.47	-122.87±25.53
4	5.81±0.01	0.77±0.27	-151.03±32.75	5.74±0.37	0.61±0.30	-125.20±23.46
5	5.83±0.12	0.61±0.22	-135.27±68.33	5.62±0.33	0.45±0.21	-160.03±59.11
6	5.98±0.17	0.58±0.07	5.27±74.33	5.94±0.07	0.53±0.33	38.10±32.40
7	6.32±0.23	0.45±0.16	66.90±26.28	6.28±0.12	0.84±0.12	51.90±34.42
11	6.38±0.12	0.99±0.14	108.77±8.54	6.31±0.09	1.58±0.21	109.77±18.84
18	6.41±0.02	1.78±0.56	132.80±42.31	6.42±0.14	2.36±0.15	148.80±22.86
25	6.54±0.14	2.28±0.01	160.10±17.25	6.45±0.24	2.87±0.52	161.27±4.31
32	6.63±0.02	3.19±0.24	164.27±6.69	6.39±0.22	3.54±0.20	159.60±1.14
39	6.55±0.07	3.21±0.09	140.00±16.16	6.64±0.15	3.34±0.27	159.47±2.55
46	6.62±0.03	3.53±0.22	160.17±5.05	6.51±0.10	3.68±0.15	149.60±13.26

2.2 重金属释放通量 试验组上覆水中重金属的变化规律如图2所示。随着培养时间的增加,Ca、Pb、Fe、Ni、Cu、Cr、Al、Cd、Mg、Mn等重金属的平均释放通量呈现一定的规律性。在

释放初期,重金属释放通量迅速减小,然后逐渐趋于稳定。培养初期,试验组Ca、Pb、Fe、Ni、Cu、Cr、Al、Cd、Mg、Mn的平均释放通量分别为2414.76、473.68、1859.80、1009.70、236.06、

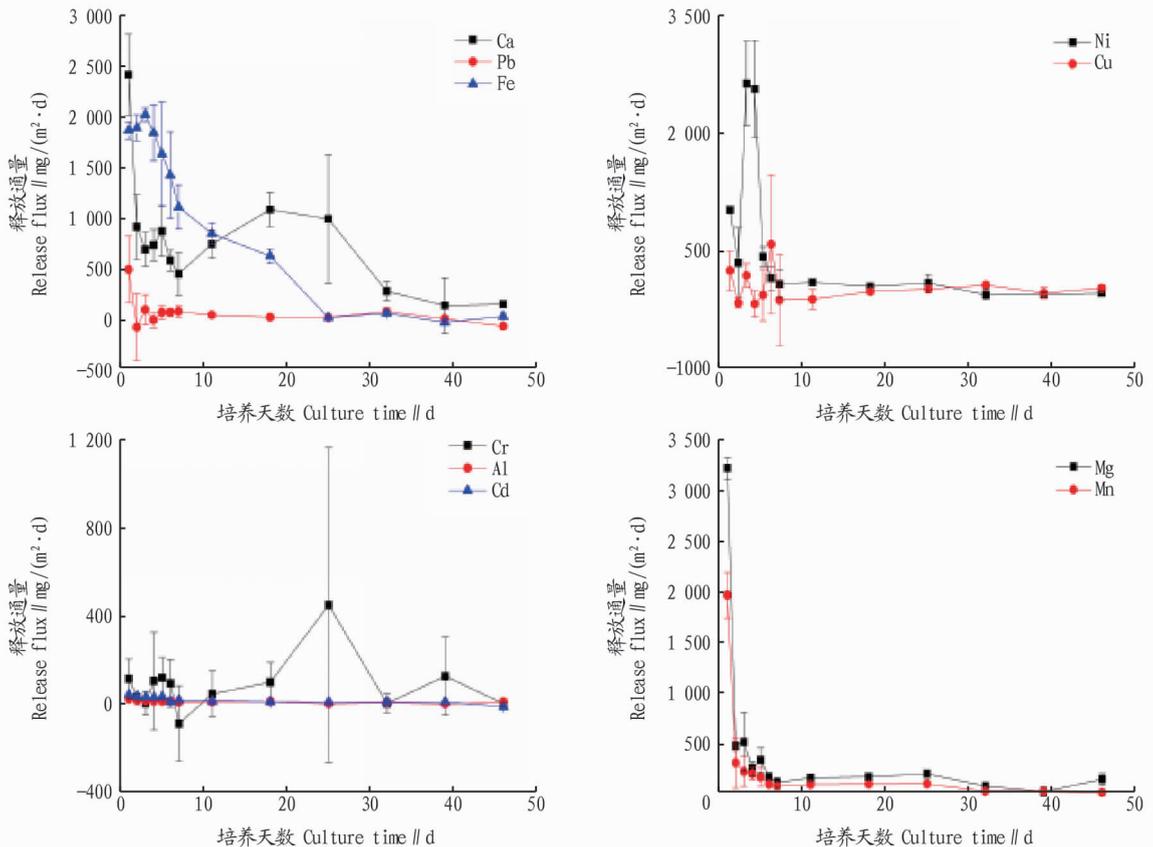


图2 试验组(DWS)重金属释放通量变化规律

Fig.2 Variation of heavy metal release flux in test group (DWS)

18.11、109.21、38.47、3210.46、1951.06 mg/(m²·d)。随着浮萍残体的降解,Pb、Ni、Cu、Al、Cd、Mg、Mn 的平均释放通量在试验进行到第 5 天时逐渐稳定在 0 左右,Ca 的平均释放通量在初期下降较快,在第 7 天时降至 429.49 mg/(m²·d),然后有所浮动,并在第 30 天时逐渐稳定在 150 mg/(m²·d)左右,Fe 的平均释放通量下降速度较缓慢,在试验进行到第 25 天时,释放通量逐渐稳定在 0 左右。

对照组上覆水中重金属的变化规律如图 3 所示。随着

培养时间的增加,Ca、Pb、Fe、Ni、Cu、Cr、Al、Cd、Mg、Mn 等重金属的平均释放通量呈现相似的规律性,即在浮萍降解初期,重金属的平均释放通量大大幅度降低,在试验进行到第 5 天时,上述所有重金属的平均释放通量均逐渐趋于稳定。培养初期,对照组 Ca、Pb、Fe、Ni、Cu、Cr、Al、Cd、Mg、Mn 的平均释放通量分别为 2684.97、324.79、184.98、853.09、893.15、-575.09、12.97、36.09、2098.66、763.56 mg/(m²·d)。

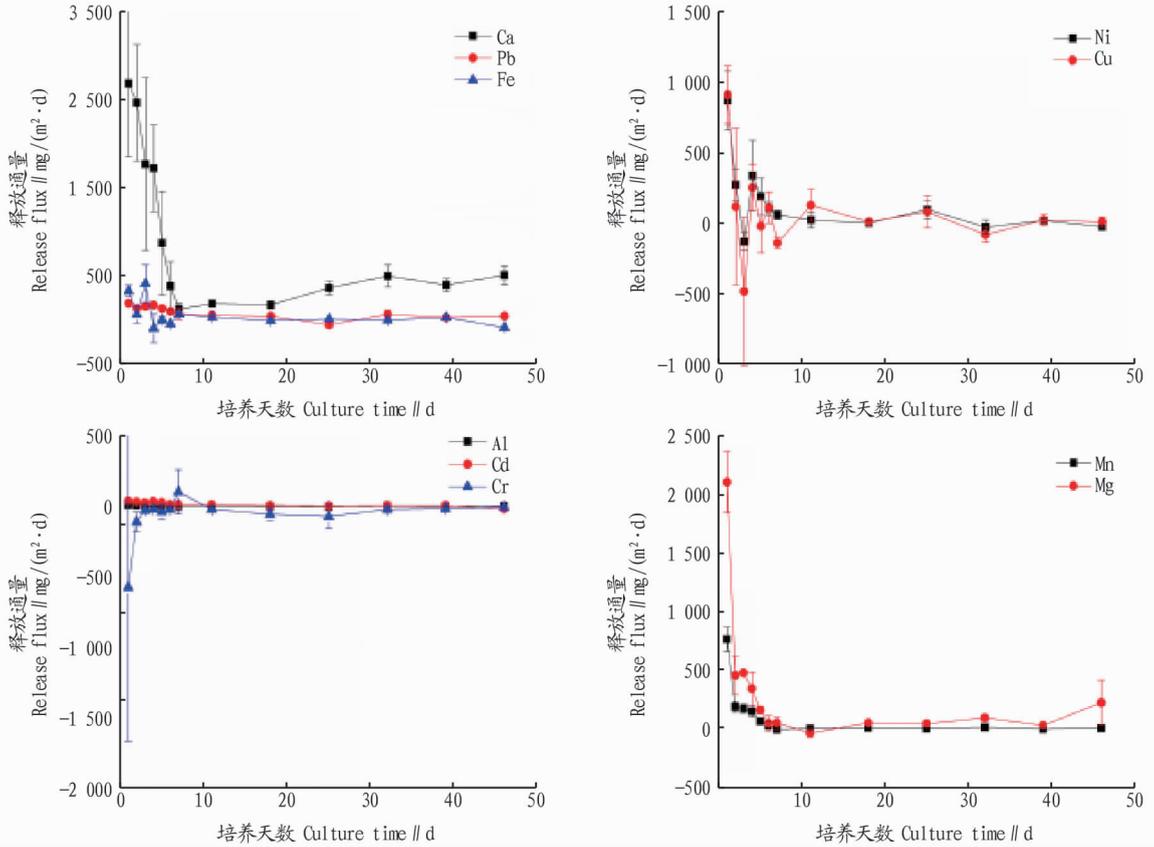


图 3 对照组 (DW) 重金属释放通量变化规律

Fig. 3 Variation of heavy metal release flux in control group (DW)

2.3 重金属与环境因子相关性分析 重金属与沉积物-水界面环境因子相关性见表 2。pH 与 Fe 平均释放通量呈显著负相关 ($R^2 = -0.609, P < 0.05$), 与 Pb 呈显著正相关 ($R^2 = 0.501, P < 0.05$)。DO 浓度分别与 Mg、Mn、Pb 平均释放通量

呈显著正相关 ($R^2 = 0.553, P < 0.05; R^2 = 0.538, P < 0.05; R^2 = 0.506, P < 0.05$)。ORP 分别与 Fe、Cd 呈显著负相关 ($R^2 = -0.746, P < 0.01; R^2 = -0.563, P < 0.05$)。

表 2 重金属与环境因子之间的相关性分析

Table 2 Pearson correlation coefficients for physicochemical characteristics and heavy metal

因子 Factor	Mg	Ca	Al	Fe	Mn	Cd	Pb	Cr	Ni	Cu
pH	0.415	0.260	-0.198	-0.609*	0.414	-0.371	0.501*	0.170	0.007	0.098
DO	0.553*	0.297	0.006	-0.397	0.538*	-0.154	0.506*	0.144	0.174	0.155
ORP	0.194	0.092	-0.363	-0.746**	0.192	-0.563*	0.279	0.189	0.018	0.135

注: ** . 在 0.01 水平 (双侧) 上显著相关; * . 在 0.05 水平 (双侧) 上显著相关

Note: ** . Significant correlation at the level of 0.01 (bilateral) and * . Significant correlation at the level of 0.05 (bilateral)

3 讨论

重金属本身不仅会影响湖泊、河流生态系统,而且会影响其他重金属和环境因子^[16]。重金属浓度可以被当作判定沉积物污染程度的化学指标^[14]。水体质量与人类活动会影

响沉积物中重金属的浓度,因为重金属可以通过上覆水、悬浮颗粒物与沉积物进行迁移^[16]。重金属可以通过食物链进行富集,危害人类健康,所以研究浮萍快速增长而引起的重金属释放过程至关重要。

植物残体降解会影响营养物质的循环、累积及重新释放过程^[17]。植物残体降解通常划分为3个阶段:可溶性成分的浸出;有机物质的微生物降解和水解物质的浸出;难溶物质的物理、生物、化学降解过程^[18-19]。每个阶段持续几天或者几周的时间,可溶性有机化合物,如糖类、有机酸等会在第一个阶段浸出,残渣态 N 和 P 陆续在第二、三阶段浸出。

该试验结果显示,浮萍的降解影响了上覆水的物理化学性质。经过对上覆水物理化学性质的持续监测,发现浮萍在 46 d 内已降解完全,第一阶段发生在第 1~7 天,第二阶段发生在第 8~19 天,第三阶段发生在第 20~46 天。浮萍降解引起的上覆水物理化学性质的变化会影响沉积物中重金属的重新释放,并在沉积物-水界面进行传递。pH、DO 和 ORP 在试验开始的前几天急剧下降,随着浮萍降解过程的进行,pH、DO 和 ORP 逐渐升高。

数据分析结果显示,沉积物-水界面物理化学性质的变化(pH、DO、ORP)是引起表层沉积物中重金属释放的重要原因^[20]。浮萍的降解引起 pH、DO 浓度、ORP 发生变化,并最终导致重金属释放至孔隙水,进入上覆水。Pb、Fe、Ni、Cr、Al、Cd、Mg、Mn 等重金属的释放通量高于对照组(DW)的通量值,说明在浮萍-上覆水-沉积物系统中,重金属的释放过程包括浮萍降解释放和沉积物释放过程^[21]。通过试验组和对照组的对比研究表明,植物残体腐解引起的沉积物-水界面变化会引起沉积物中重金属元素的释放,进而对上覆水造成影响。上述分析表明,利用新兴生态材料修复重金属污染的河湖沉积物-水界面,阻止由于植物残体腐解引起的理化性质的改变,进而控制表层沉积物重金属向上覆水释放将是十分有效的手段^[22-24]。

4 结论

(1)在浮萍降解过程中,pH、DO 浓度和 ORP 含量变化幅度较大,试验组含量变化分别为 5.71~7.02,0.45~4.69 mg/L,-151.03~191.60 mV,pH、DO 和 ORP 变化趋势基本一致,先降低然后增加最后趋于稳定,且试验组(DWS)变化幅度高于对照组(DW)。

(2)Ca、Pb、Fe、Ni、Cu、Cr、Al、Cd、Mg、Mn 重金属的平均释放通量在浮萍残体降解初期下降较快,之后逐渐趋于稳定,且试验组(DWS)变化幅度高于对照组(DW)。

(3)数据分析显示,在浮萍降解过程中,重金属的平均释放通量与 pH、DO、ORP 等环境因子之间的相关性较高,可见,pH、DO、ORP 等环境因素会影响沉积物中重金属的释放。

(4)与对照组比较,试验组各种重金属的释放通量较高,这一结果表明,植物残体腐解引起沉积物-水界面理化性质变化,进而引起表层沉积物中的重金属向上覆水释放。

参考文献

[1] 刘峰,胡继伟,吴迪,等.基于形态学分析红枫湖沉积物中重金属的分

- 布特征及污染评价[J].环境化学,2011,30(2):440-446.
- [2] 冯精兰,胡鹏转,刘群,等.黄河中下游干流沉积物中重金属的赋存形态及其生态风险[J].环境化学,2015,34(1):178-185.
- [3] SINGH K P, MALIK A, SINHA S, et al. Estimation of source of heavy metal contamination in sediments of Gomti River (India) using principal component analysis[J]. Water, air, & soil pollution, 2005, 166(1/2/3/4):321-341.
- [4] 贾振邦,霍文毅,赵智杰,等.应用次生相富集系数评价柴河沉积物重金属污染[J].北京大学学报(自然科学版),2000,36(6):808-812.
- [5] 陈明,蔡青云,徐慧,等.水体沉积物重金属污染风险评价研究进展[J].生态环境学报,2015,24(6):1069-1074.
- [6] 袁浩,王雨春,顾尚义,等.黄河水系沉积物重金属赋存形态及污染特征[J].生态学杂志,2008,27(11):1966-1971.
- [7] 何博,赵慧,孟晶,等.快速城市化区域河网沉积物重金属污染风险评价与管控对策[J].环境科学学报,2019,39(8):2771-2779.
- [8] ÁLVAREZ A E, MOCHÓN M C, SÁNCHEZ J C J, et al. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants[J]. Chemosphere, 2002, 47(7):765-775.
- [9] 唐文忠,王立硕,单保庆,等.典型城市河流(凉水河)表层沉积物中重金属赋存形态特征[J].环境科学学报,2015,35(12):3898-3905.
- [10] 滑丽萍,华璐,高娟,等.中国湖泊底泥的重金属污染评价研究[J].土壤,2006,38(4):366-373.
- [11] DU S T, SHENTU J L, LUO B F, et al. Facilitation of phosphorus adsorption onto sediment by aquatic plant debris[J]. Journal of hazardous materials, 2011, 191:212-218.
- [12] PERNET-COUDRIER B, QI W X, LIU H J, et al. Sources and pathways of nutrients in the semi-arid region of Beijing-Tianjin, China[J]. Environmental science & technology, 2012, 46(10):5294-5301.
- [13] MAAVAR T, PARSONS C T, RIDENOUR C, et al. Global phosphorus retention by river damming[J]. Proceeding of the national academy of sciences, 2015, 112:15603-15608.
- [14] ZHANG W Q, JIN X, DI Z Z, et al. Heavy metals in surface sediments of the shallow lakes in eastern China: Their relations with environmental factors and anthropogenic activities[J]. Environmental science pollution research, 2016, 23(24):25364-25373.
- [15] 刘杰,郑西来,陈蕾,等.水库沉积物氮磷释放通量及释放规律研究[J].水利学报,2012,39(3):339-343.
- [16] FU J, ZHAO C P, LUO Y P, et al. Heavy metals in surface sediments of the Jialu River, China: Their relations to environmental factors[J]. Journal of hazardous materials, 2014, 270:102-109.
- [17] CHEESMAN A W, TURNAR B L, INGLETT P W, et al. Phosphorus transformations during decomposition of wetland macrophytes[J]. Environmental science & technology, 2002, 44(24):9265-9271.
- [18] VALIELA I, TEAL J M, ALLEN S D, et al. Decomposition in salt marsh ecosystems: The phases and major factors affecting the disappearance of above-ground organic matter[J]. Journal of experimental marine biology and ecology, 1985, 89(1):29-54.
- [19] DEBUSK W F, REDDY K R. Litter decomposition and nutrient dynamics in a phosphorus enriched everglades marsh[J]. Biogeochemistry, 2005, 75:217-240.
- [20] 吕杰.环境条件变化下鸟梁素海沉积物重金属释放机制研究[D].呼和浩特:内蒙古农业大学,2018.
- [21] 薛培英,赵全利,王亚琼,等.白洋淀沉积物-沉水植物-水系统重金属污染分布特征[J].湖泊科学,2018,30(16):1525-1536.
- [22] 孟梅,华玉妹,朱端卫,等.生物炭对重金属污染沉积物的修复效果[J].环境化学,2016,35(12):2543-2552.
- [23] 韩宝红,宋蕾,李浩,等.不同温度条件下稳定剂对沉积物中镉稳定化的影响[J].环境科学学报,2019,39(8):2610-2616.
- [24] LIU W J, TIAN K, JIANG H, et al. Selectively improving the bio-oil quality by catalytic fast pyrolysis of heavy-metal-polluted biomass: Take copper (Cu) as an example[J]. Environmental science & technology, 2012, 46(14):7849-7856.