

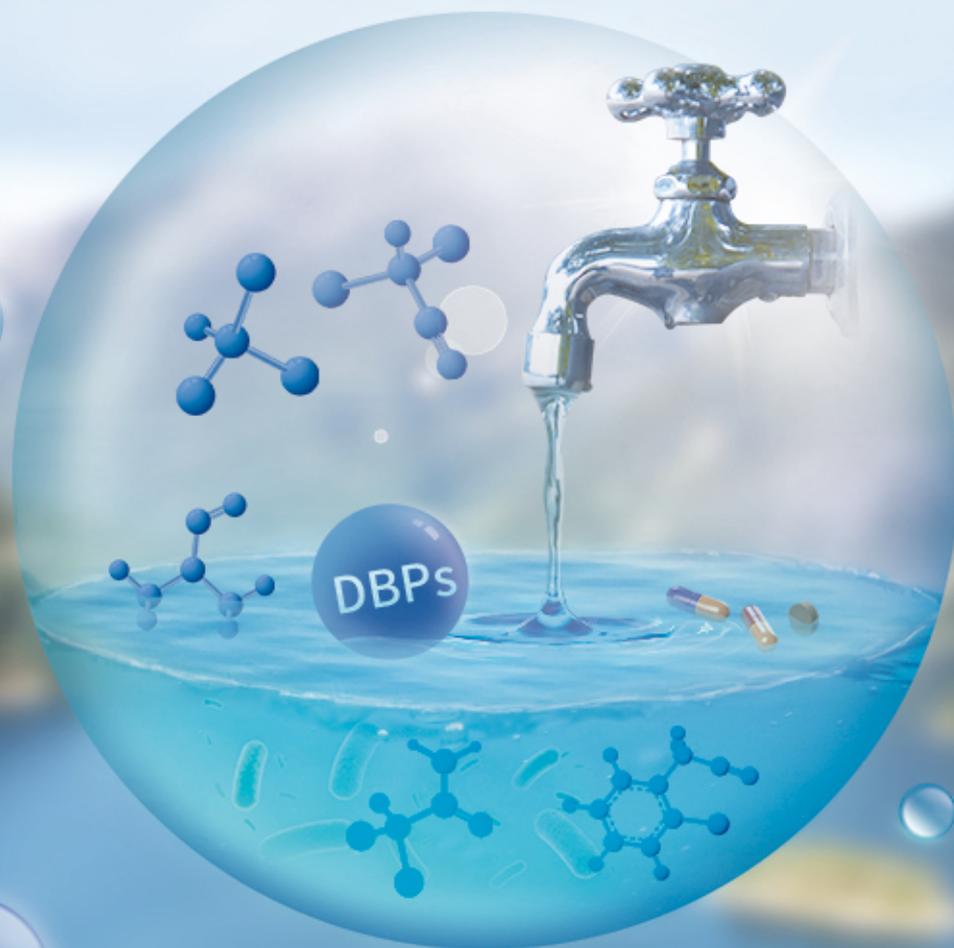
方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

饮用水中的消毒副产物及其控制策略
楚文海, 肖融, 丁顺克, 张瑞华



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2021年11月

第42卷 第11期
Vol.42 No.11

目次

综述与专论

饮用水中的消毒副产物及其控制策略 楚文海, 肖融, 丁顺克, 张瑞华(5059)

生物炭吸附硫化氢机制与影响因素研究进展 徐期勇, 梁铭坤, 许文君, 黄丹丹(5086)

研究报告

1998~2016 中国八大经济区植被覆盖对 PM_{2.5} 浓度时空分布的影响 杨玉莲, 杨昆, 罗毅, 喻臻钰, 孟超, 李岑(5100)

COVID-19 疫情期间北京市两次重霾污染过程大气污染物演变特征及潜在源区分析 赵德龙, 田平, 周崑, 肖伟, 盛久江, 王飞, 杜远谋, 黄梦宇, 何晖, 丁德平(5109)

汾渭平原临汾市 2019 年春节期间大气污染特征与来源解析 刘威杰, 胡天鹏, 毛瑶, 许安, 苏业旺, 李星谕, 程铨, 石明明, 梁莉莉, 邢新丽, 张家泉, 祁士华(5122)

石家庄市大气污染物的季节性时空特征及潜在源区 聂赛赛, 王帅, 崔建升, 刘大喜, 陈静, 田亮, 贺博文, 沈梦宇(5131)

天津市冬季空气湿度对 PM_{2.5} 和能见度的影响 丁净, 唐颖潇, 郝天依, 姚青, 蔡子颖, 张裕芬, 韩素芹(5143)

承德市 PM_{2.5} 中碳质组分的季节分布特征及来源解析 贺博文, 聂赛赛, 王帅, 冯亚平, 姚波, 崔建升(5152)

中国生活源挥发性有机物排放清单 梁小明, 陈来国, 沈国锋, 卢清, 刘明, 陆海涛, 任璐, 孙西勃, 林奎, 梁明易, 叶代启, 陶澍(5162)

2011~2019 年中国工业源挥发性有机物排放特征 刘锐源, 钟美芳, 赵晓雅, 卢诗文, 田俊泰, 李银松, 侯墨, 梁小明, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启(5169)

基于 LHS-MC 青岛市工业源 VOCs 排放清单及不确定性 徐琬莹, 付飞, 吕建华, 李瑞凡, 邵蕊, 和慧, 李淑芬, 左华(5180)

典型橡胶制品业 VOCs 排放特征及对周边环境的影响 王海林, 辛国兴, 朱立敏, 薛松, 聂磊, 郝润(5193)

沈阳市不同功能区挥发性有机物分布特征及臭氧生成潜势 库盈盈, 任万辉, 苏枫棋, 于兴娜(5201)

天津城区夏冬季典型污染过程中 BTEX 变化特征及其健康风险评估 韩婷婷, 李颖若, 蒲维维, 姚青, 刘敬乐, 吴进, 张楠楠, 李梓铭, 马志强(5210)

郑州市大气氨排放清单及驱动力分析 计尧, 王琛, 卢轩, 张欢, 尹沙沙(5220)

基于 GAMs 模型分析成都市气象因子交互作用对 O₃ 浓度变化的影响 张莹, 倪长健, 冯鑫媛, 王式功, 张小玲, 张家熙, 李运超(5228)

长江干流表层水体悬浮物的空间变化特征及遥感反演 李建鸿, 黄昌春, 查勇, 王川, 尚娜娜, 郝维月(5239)

河北省夏季降雨溶解性有机物光谱特征的空间分布、来源解析及氮素响应 张紫薇, 周石磊, 陈召莹, 张甜娜, 董宛佳, 甄瑞晗, 张馨童, 姚波, 崔建升(5250)

城镇与城郊污染河道中 DOM 成分分布与影响因素 朱奔, 陈浩, 丁国平, 孙晓楠, 刘辉, 叶建锋(5264)

北京城市河流水和沉积物中微塑料的组成与分布 胡嘉敏, 左剑恶, 李頔, 谢珍雯, 陈磊(5275)

太湖西岸地表水中中性有机污染物非靶向筛查与生态风险评估 卢昕妍, 王菲, 张丽敏, 任晓鸣, 于南洋, 韦斯(5284)

河水-地下水交互带沉积物中抗生素和代谢产物提取方法优化及其分布特征 李玉琼, 童蕾, 严涵, 尤悦, 卢钰茜, 刘慧(5294)

白洋淀清淤示范区沉积物中抗生素和多环芳烃的分布特征与风险评估 王同飞, 张伟军, 李立青, 张美一, 廖桂英, 王东升(5303)

雄安新区唐河污水库残留污染物对地下水水化学动态的作用机制 张志雄, 王仕琴, 张依章, 冯文钊(5312)

基于时间序列模型的饮用水源地重金属健康风险分析与预测 姬超, 侯大伟, 谢丽, 孙华, 李发志, 周宇, 邓爱萍, 沈红军, 包广静, 王逸南(5322)

千河下游水体-沉积物重金属空间分布、风险及影响因素 高煜, 王国兰, 金梓函, 张军, 耿雅妮(5333)

巢湖流域丰水期可溶态重金属空间分布及污染评价 何苗, 刘桂建, 吴蕾, 齐翠翠(5346)

洪泽湖围栏养殖对表层沉积物重金属含量影响与生态风险评估 訾鑫源, 张鸣, 谷孝鸿, 阚可聪, 毛志刚, 陈辉辉, 曾庆飞(5355)

成都市地表水天然水化学变化特征及影响因素 许秋瑾, 赖承钺, 丁瑶, 王照丽, 程中华, 于涛(5364)

雷州半岛地下水化学特征及控制因素分析 彭红霞, 侯清芹, 曾敏, 黄长生, 师环环, 皮鹏程, 潘羽杰(5375)

粤港澳大湾区陆源氮污染来源结构与空间分布 董斯齐, 黄翀(5384)

红壤丘陵区小流域典型土地利用的面源氮磷输出特征 房志达, 苏静君, 赵洪涛, 胡炼, 李叙勇(5394)

减氮条件下不同施肥模式对稻田氮素淋溶流失的影响 姜海斌, 张克强, 邹洪涛, 马璞骏, 渠清博, 谷艳茹, 沈仕洲(5405)

互花米草入侵对胶州湾湿地土壤磷赋存形态的影响 沙梦乔, 柴娜, 赵洪涛, 刘春井, 丁文超, 谢文霞(5414)

基于 16S rRNA 高通量测序的北运河水体及沉积物微生物群落组成对比分析 彭柯, 董志, 邸琰蓉, 郭道宇(5424)

硅改性花生壳生物炭对水中磷的吸附特性 赵敏, 张小平, 王梁嵘(5433)

高锰酸钾改性桉木生物炭对 Pb(II) 的吸附特性 莫贞林, 曾鸿鹤, 林华, Asfandiyar Shahab, 石清亮, 张华(5440)

混合金属氧化物/碳复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能 卢予沈, 宗莉, 于惠, 牟斌, 王爱勤(5450)

负载型钛凝胶的制备及其吸附去除三价砷的性能 孙晔洋, 周畅, 甘永海, 吴兵党, 张淑娟(5460)

一体式短程硝化-厌氧氨氧化工艺启动过程的亚硝酸盐调控 左富民, 郑蕊, 隋倩雯, 钟慧, 陈彦霖, 魏源送(5472)

生物炭和秸秆还田对紫色土旱坡地土壤团聚体与有机碳的影响 邓华, 高明, 龙翼, 赖佳鑫, 王莹燕, 王子芳(5481)

紫色土旱坡地不同坡位土壤有机碳组分含量对施肥管理的响应 徐曼, 余添, 王富华, 王丹, 王莹燕, 杨文娜, 高明, 王子芳(5491)

南阳盆地东部山区土壤重金属分布特征及生态风险评估 赖书雅, 董秋瑶, 宋超, 杨振京(5500)

城郊农田土壤多环芳烃污染特征及风险评估 张秀秀, 卢晓丽, 魏宇宸, 朱昌达, 潘剑君(5510)

我国东部沿海地区蔬菜中重金属累积分布特征及居民膳食暴露评估 孙帅, 耿柠波, 郭崔崔, 张保琴, 卢宪波, 张海军, 陈吉平(5519)

典型矿区周边农业用地农产品安全风险及影响因素 霍彦慧, 王美娥, 谢天, 姜蓉, 陈卫平(5526)

稻田土壤 Cd 污染与安全种植分区, 以重庆市某区为例 曹淑珍, 母悦, 崔敬鑫, 刘安迪, 程先, 符远航, 魏世强, 张进忠(5535)

镉污染大田条件下不同品种水稻镉积累的特征及影响因素 王宇豪, 杨力, 康愉晨, 陈小红, 耿杰, 李佳欣, 陈文清(5545)

纳米膜覆盖对畜禽粪便好氧堆肥进程及恶臭气体排放的影响 李永双, 孙波, 陈菊红, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮(5554)

《环境科学》征订启事(5108) 《环境科学》征稿简则(5151) 信息(5249, 5263, 5283)

硅改性花生壳生物炭对水中磷的吸附特性

赵敏¹, 张小平^{1,2,3,4*}, 王梁嵘⁵

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006; 3. 广东省固体废物污染控制与资源化重点实验室, 广州 510006; 4. 广东省环境风险防控与应急处置工程技术研究中心, 广州 510006; 5. 广东素淳环保科技有限公司, 东莞 523000)

摘要: 为实现花生壳资源化利用, 通过硅酸钠溶液对花生壳进行浸渍改性, 再热解制备成硅改性花生壳生物炭(Si-PSBs), 探究 Si-PSBs 对水中磷的吸附特性. 结果表明, 相比于未改性花生壳生物炭(PSB), Si-PSBs 对磷的吸附量明显增大, 8% 硅酸钠溶液改性的生物炭(8% Si-PSB)对磷的吸附量是改性前的 3.9 倍. SEM、FTIR 和 XRD 等结果表明 8% Si-PSB 上有二氧化硅生成, 二氧化硅影响吸附过程中源于生物炭的碳酸钙形态, 提高了生物炭自身所含金属离子 Ca^{2+} 的反应活性. 强酸强碱环境中, 8% Si-PSB 对磷均具有良好的吸附效果. 反应平衡后, 8% Si-PSB 和 PSB 对磷的吸附量分别在 $2.79 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 上下浮动, 对磷的吸附均更符合准二级动力学模型, 说明反应以化学吸附为主. 等温吸附实验数据采用 Langmuir 模型拟合度更高, 说明 8% Si-PSB 和 PSB 对磷的吸附均以单层吸附为主. 溶液中腐殖酸(HA)的存在抑制 8% Si-PSB 和 PSB 对磷的吸附. 8% Si-PSB 是一种低成本的新型除磷材料, 可提高花生壳自身金属钙离子的利用程度.

关键词: 生物炭; 磷(P); 花生壳(PS); 二氧化硅; 碳酸钙

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)11-5433-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.202103012

Characteristics of Phosphorus Adsorption in Aqueous Solution by Si-modified Peanut Shell Biochar

ZHAO Min¹, ZHANG Xiao-ping^{1,2,3,4*}, WANG Liang-rong⁵

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters of Ministry of Education, Guangzhou 510006, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Solid Wastes Pollution Control and Recycling, Guangzhou 510006, China; 4. Guangdong Provincial Engineering and Technology Research Center for Environmental Risk Prevention and Emergency Disposal, Guangzhou 510006, China; 5. Guangdong Suchun Environmental Protection Technology Co., Ltd., Dongguan 523000, China)

Abstract: In this work, a novel sodium silicate-modified peanut shell biochar (Si-PSB) was synthesized and used as phosphorus adsorbents. Compared with unmodified biochar (PSB), the adsorption capacity of Si-PSBs increased significantly. The adsorption capacity of 8% sodium silicate solution modified biochar (8% Si-PSB) was 3.9 times higher than that of PSB. The biochar was characterized using scanning electron microscopy (SEM), Fourier transformed infrared (FTIR), and X-ray diffraction (XRD), which confirmed that silica was present on the surface of 8% Si-PSB. The introduction of silica improved the reaction activity of biochar's own metal ions by affecting the morphology of calcium carbonate. The 8% Si-PSB had a good adsorption effect on phosphorus in both acid and alkali environments. Phosphorus adsorption by 8% Si-PSB and PSB was described well by the pseudo-second-order model, and the adsorption capacity after equilibrium fluctuated between $2.79 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. Further, the isothermal adsorption experimental data fitted well to the Langmuir model. The presence of humic acid in the solution inhibited the adsorption of phosphorus by the 8% Si-PSB and PSB. The 8% Si-PSB, as a new low-cost phosphorus removal material, can improve the utilization of metal ions in peanut shell itself.

Key words: biochar; phosphorus(P); peanut shell(PS); silica; calcium carbonate

全球工业化和城市化的迅速发展带来了诸多的环境问题, 其中, 水体富营养化问题给全世界水环境带来了严峻的挑战^[1]. 水体富营养化不仅会引起藻类和浮游生物大量繁殖, 使水中的溶解氧降低, 水生生物因此而大面积死亡, 降低生物多样性和稳定性, 还会影响水质及人类的正常生活^[2,3]. 磷(phosphorus, P)是造成水体富营养化的关键因素. 雨水径流以及生活污水和工业废水的排放导致大量的磷进入自然水体^[4]. 因此, 采用有效的措施控制磷的含量至关重要. 目前, 化学法、生物法和吸附法被广泛应用于水中磷的处理. 其中, 采用吸附剂吸附磷已被证明是具有高选择性和易于操作的方式^[5,6].

近年来, 生物炭以其较大的比表面积、多孔结构、丰富的表面官能团和低廉的价格等优势成为有利于可持续发展的吸附材料^[4]. 生物质的直接燃烧会产生大量的二氧化碳, 影响大气环境. 生物炭作为一种稳定的固体, 可以增加土壤的固碳能力以减缓全球变暖^[7]. 花生壳是一种常见的农业及食品生产加工废弃物, 大多数花生壳作为废弃物被丢弃或者焚烧, 造成资源浪费, 还影响大气环境^[8]. 因此, 需

收稿日期: 2021-03-02; 修订日期: 2021-04-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0400702-2); 国家自然科学基金项目(21377041); 广东省科技计划项目(2020B121201003)

作者简介: 赵敏(1996~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物资源化利用, E-mail: 1228254672@qq.com

* 通信作者, E-mail: xpzhang@scut.edu.cn

要对花生壳进行资源再利用. 一般来说, 未经改性的生物炭对污染物的吸附能力很低, 而改性后生物炭的吸附能力往往有显著提高^[9,10].

外加铁、钙、镁和铝等金属离子对生物炭进行表面改性是提高磷吸附能力的常用方法^[11~13]. 未改性生物炭对磷的吸附效果大多源于生物炭本身的多孔结构及其多种金属离子的存在^[14,15], 虽然外加金属离子改性效果较好, 但生物炭自身所含金属离子的作用也不宜忽视. 自然界中硅来源广泛, 价格低廉, 目前关于硅与生物炭之间的研究大多是探究生物炭中碳硅组分间的相互作用, 或者是将硅与其他试剂联用改性生物炭, 主要关注改性后生物炭的整体情况, 研究其结构变化或是硅酸盐基团的引入情况^[16,17]. 尚未出现单独利用硅改性生物炭来研究其对磷的吸附特性的报道. 花生壳生物炭上的结晶矿物主要是碳酸钙, 碳酸钙可作为磷的吸附剂, 其对磷的去除作用取决于解离到溶液中 Ca^{2+} 的含量^[18,19]. 碳酸钙有无定形和晶体两种形态, 无定形碳酸钙不稳定, 易迅速转变为结晶态^[20,21]. 有研究显示二氧化硅对于碳酸钙晶体的形成过程影响较大^[22,23]. 而碳酸钙的形态将影响其溶解度的大小. 由此可知, 二氧化硅与碳酸钙的溶解度密切相关. 因此, 本研究利用二氧化硅对碳酸钙溶解度的影响, 将经硅酸钠溶液浸渍改性的花生壳进行热解, 制备出一种新型硅-炭除磷材料. 通过一系列表征手段研究了生物炭的结构特性及二氧化硅的引入情况, 并通过吸附实验测试硅-炭材料的除磷性能.

1 材料与方法

1.1 实验原料

本研究所用花生壳(PS)从市场购买所得. 将花生壳用自来水清洗干净, 再用去离子水清洗 3 次于通风处自然风干后, 在恒温干燥箱中于 333 K 下烘 48 h, 随后用粉碎机粉碎并过 60 目筛, 将过筛的花生壳粉末作为实验原料. 硅酸钠($\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)与磷酸二氢钾(KH_2PO_4)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 均为分析级. 所有的化学溶液均用去离子水配制.

1.2 材料的制备

1.2.1 花生壳生物炭(PSB)的制备

将花生壳粉末放入刚玉方舟中, 然后放置在管式炉中, 在氮气氛围下, 以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 700°C , 在 700°C 下保持恒温 2 h, 冷却至室温后, 取出研磨, 并过 60 目筛, 得到花生壳生物炭 PSB.

1.2.2 硅改性生物炭(Si-PSBs)的制备

以固液比 1:15, 将过筛的花生壳粉末分别浸渍

到 1%~10% 不同质量分数的硅酸钠溶液中, 搅拌均匀后置于 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的摇床中振荡 3 h, 取出后离心分离, 将样品置于 353 K 的烘箱中干燥 24 h. 将上述烘干样品研磨后置于管式炉中热解, 热解条件同 PSB, 研磨过 60 目筛后即得硅改性生物炭 Si-PSBs.

1.3 实验方法

1.3.1 溶液初始 pH 对吸附磷的影响

用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液将磷溶液($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的初始 pH 调为 3~12, 取 50 mL 磷溶液于 100 mL 锥形瓶中, 分别投加 0.1 g PSB 和 Si-PSBs, 于 298 K、 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下恒温振荡 24 h 后, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 测定滤液中的磷浓度.

1.3.2 吸附动力学

分别投加 0.1 g PSB 和 Si-PSBs 于盛有 50 mL $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷溶液(pH 为 5)的锥形瓶中, 于 298 K、 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下恒温振荡, 在预设的时间点取样后, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 测定滤液中的磷浓度.

1.3.3 吸附等温线

分别投加 0.1 g PSB 和 Si-PSBs 于盛有一系列不同初始浓度磷溶液(pH 为 5)的锥形瓶中, 分别于 298、308 和 318 K 下, 以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速反应 24 h 后, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 测定滤液中的磷浓度.

1.3.4 腐殖酸(HA)对吸附磷的影响

分别投加 0.1 g PSB 和 Si-PSBs 于 50 mL 含 HA 浓度为 10、20、30、40 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷溶液(pH 为 5)中, 于 298 K、 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下恒温振荡 24 h 后, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 测定滤液中的磷浓度.

1.4 分析方法

1.4.1 改性前后生物炭的表征

采用场发射扫描电镜(SEM)观察生物炭样品的形貌特征; 傅里叶红外光谱仪(FTIR)分析生物炭的表面官能团; X 射线衍射仪(XRD)测定生物炭样品的晶体结构; 采用比表面积仪(BET)测定生物炭的比表面积.

1.4.2 磷浓度的测定

磷浓度采用国标(GB 11893-89)钼酸铵分光光度法测定, 用[式(1)]计算生物炭的平衡吸附量.

$$q_e = (c_0 - c_e) \times V/m \quad (1)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_0 和 c_e 分别为初始和平衡时的磷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, mL; m 为投加生物炭的质量, g.

2 结果与讨论

2.1 硅酸钠改性条件的确定

不同质量分数硅酸钠溶液改性花生壳制备的生物炭对磷的吸附量影响如图 1 所示. 硅酸钠含量对

磷的吸附量影响较大. 随着硅酸钠含量的增加, 磷的吸附量也在上升, 质量分数为 8% 的硅酸钠溶液改性生物炭 (8% Si-PSB) 对磷的吸附量最大. 当硅酸钠含量继续上升时, 磷的吸附量将略有降低, 因此, 后续实验均选择质量分数为 8% 的硅酸钠溶液进行改性.

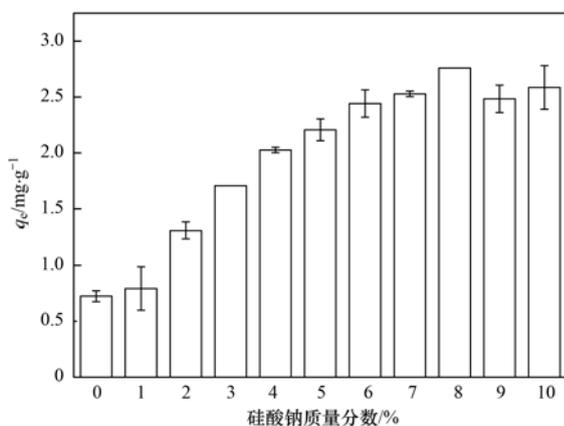


图 1 不同质量分数硅酸钠改性生物炭对磷吸附量的影响

Fig. 1 Effects of different mass fractions of sodium silicate modified biochar on P adsorption capacity

2.2 改性前后生物炭的表征

红外光谱图常用来识别材料表面的功能基团. 生物炭改性前后的红外光谱图如图 2 所示, 未改性生物炭 PSB 的吸收峰不明显, 而改性后的生物炭 8% Si-PSB 在多处出现了明显的吸收峰. 改性前后生物炭在 1428 cm^{-1} 和 874 cm^{-1} 处的峰表明 CO_3^{2-} 的存在^[24,25]. 8% Si-PSB 的谱图中, 1022 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 的反对称伸缩振动吸收峰, 420 cm^{-1} 处与 Si—O 键的弯曲振动有关^[26], 这些变化表明了 8% Si-PSB 样品中 SiO_2 的存在.

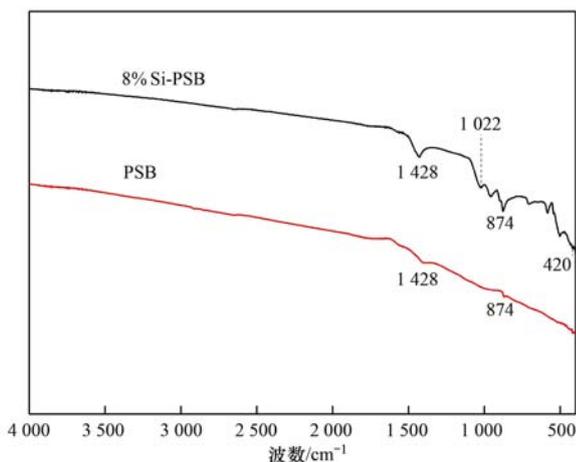


图 2 改性前后生物炭的 FTIR 图

Fig. 2 FTIR spectra of the biochar before and after modification

如图 3 (a) 和 3 (b) 所示, PSB 和 8% Si-PSB 的 XRD 图中均显示有碳酸钙晶体, 但图 3 (b) 表明 8% Si-PSB 上明显有 SiO_2 出现, XRD 表征结果与 FTIR

一致. 碳酸钙在溶液中会部分溶解, 溶解的部分 Ca^{2+} 又会与 CO_3^{2-} 结合, 形成无定形的碳酸钙, 由于无定形碳酸钙的不稳定性, 会迅速转变为结晶态^[20,21]. 有研究显示, 含 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的溶液中存在二氧化硅时, 生长中的无定形 CaCO_3 粒子会在其附近引发二氧化硅的自发聚合, 导致水合无定形二氧化硅层沉积在其表面, 阻止无定形 CaCO_3 粒子的生长并改变其大小, 抑制了部分无定型碳酸钙的再结晶^[22,23,27]. 由于无定形碳酸钙的溶解度比碳酸钙晶体的大^[28], 因此, 无定型碳酸钙的再结晶过程被抑制将有利于提高溶液中 Ca^{2+} 的含量. 在吸附反应体系中, 利用硅酸钠改性的生物炭中引入了二氧化硅, 有利于反应体系中更多的 Ca^{2+} 与磷反应, 提高了生物炭上 Ca^{2+} 的反应活性.

PSB 和 8% Si-PSB 与磷反应后的 XRD 如图 3 (c) 和 3 (d) 所示. 与改性后的生物炭相比, 未改性生物炭与磷反应后的碳酸钙特征峰明显且尖锐, 说明其结晶度比改性后的高^[12]. 验证了反应过程中, 改性生物炭上碳酸钙的形态发生了变化. 且改性后磷化合物的种类增多.

为了证实 8% Si-PSB 在溶液中提高了生物炭上 Ca^{2+} 的反应活性, 分别称取 0.1 g PSB 和 8% Si-PSB 于 50 mL 去离子水中, 298 K 下反应 24 h 后, 采用 ICP-OES 测定此空白溶液中的 Ca^{2+} 浓度. 结果表明, 改性后 8% Si-PSB 的空白溶液中 Ca^{2+} 浓度为 $10.825\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 明显高于改性前 PSB 中的 $6.130\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 证实了 8% Si-PSB 参与反应时, 溶液中 Ca^{2+} 的含量将增多, 提高了生物炭上 Ca^{2+} 的反应活性, 且实际吸附磷的过程中, Ca^{2+} 浓度高, 结合磷的几率增大, 也更能促进与磷反应的进行.

使用场发射扫描电镜比较改性前后生物炭的表面形貌变化, 结果见图 4. PSB 有一定的孔结构, 表面粗糙, 附着有小颗粒物质, 结合 XRD 结果, 这些小颗粒可能是碳酸钙. 8% Si-PSB 表面附着大量形状不一的颗粒, 阻塞了生物炭的孔隙结构. 经 BET 表征可知, PSB 的比表面积为 $144.677\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 而改性后 8% Si-PSB 的比表面积仅为 $8.236\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 但 8% Si-PSB 对磷的吸附量明显高于 PSB, 表明所研究生物炭的吸附能力应主要由生物炭的表面化学性质决定. 结合 FTIR 和 XRD 表征结果, 8% Si-PSB 表面形状不一的颗粒中应有碳酸钙和二氧化硅的存在.

2.3 溶液初始 pH 对吸附磷的影响

溶液初始 pH 对生物炭吸附磷的影响见图 5. 从中可知, 随着溶液 pH 的增加, 改性前后生物炭吸附量的变化大致相同, 呈先下降后上升的趋势, 花生壳生物炭吸附磷的类似 pH 影响变化趋势也出现在其

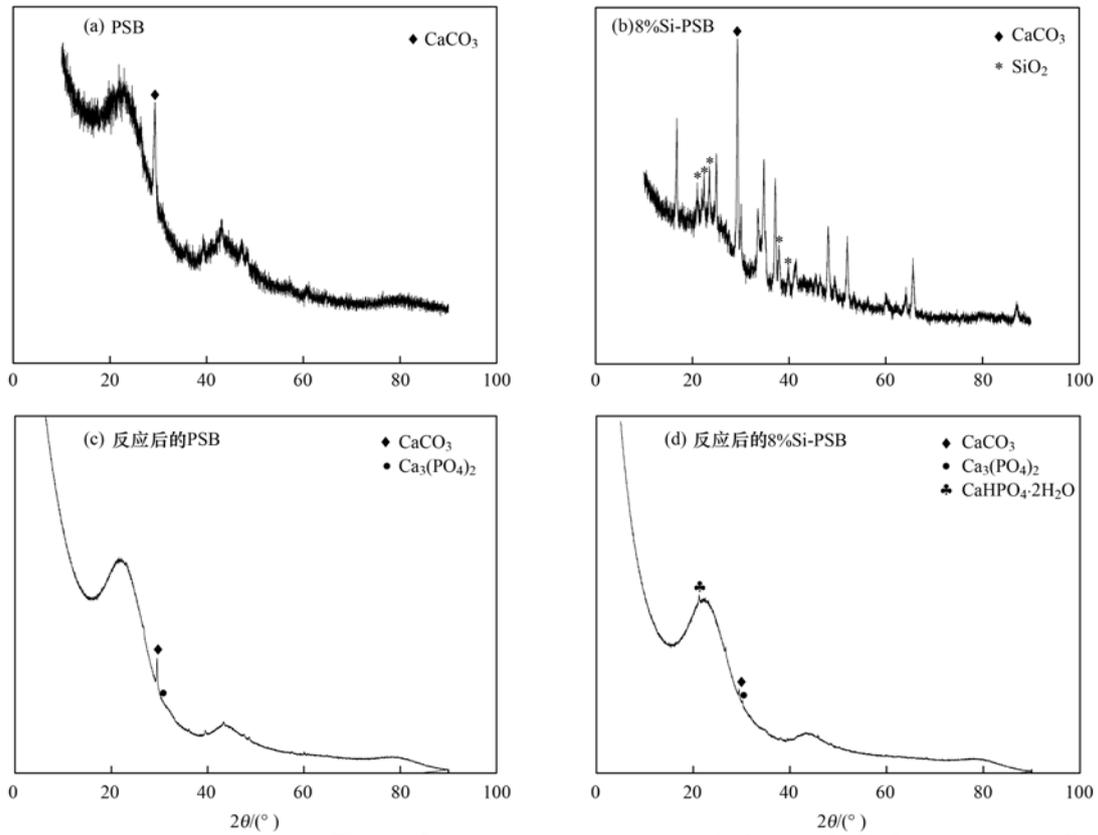


图 3 反应前后生物炭的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of the biochar before and after reaction

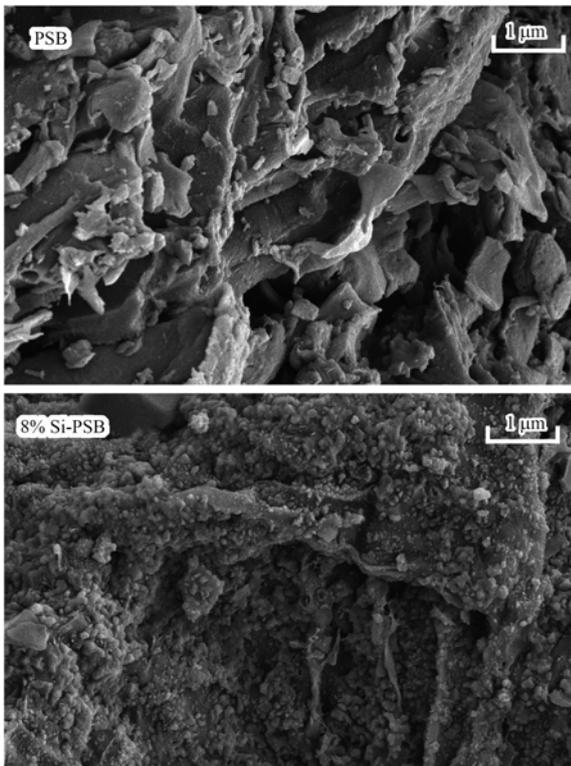


图 4 改性前后生物炭的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of the biochar before and after modification

碱环境中, 8% Si-PSB 对磷均具有良好的吸附效果。一般情况下, 溶液 pH 的增加会导致吸附剂表面携带的负电荷增加, 与溶液中带负电的离子间的排斥力也会增加, 吸附剂对磷的吸附量会减小^[15]。随着 pH 的继续增大, 所研究生物炭的吸附量上升可能与碳酸钙能对磷产生表面吸附或共沉淀有关, pH 较高时会增大碳酸钙的饱和度, 共沉淀作用加强, 且 pH 增大有利于 Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 反应生成羟基磷酸钙^[29]。

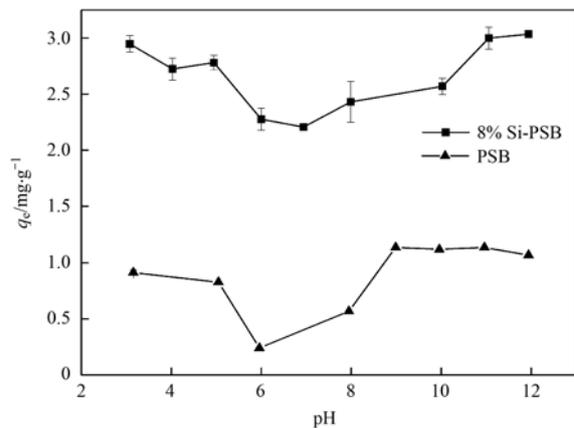


图 5 溶液初始 pH 对磷吸附量的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on P adsorption capacity

他研究中^[18]. PSB 的最低吸附量为 $0.24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 8% Si-PSB 的最低吸附量仅为 $2.20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 强酸强

2.4 吸附动力学

改性前后生物炭对磷的吸附量随时间的变化如

图 6 所示. 随着反应时间的增加, 两种生物炭均是先快速吸附, 之后缓慢吸附至趋于平衡. PSB 比 8% Si-PSB 先达到平衡, 8% Si-PSB 对磷的吸附略慢, 但 8% Si-PSB 的平衡吸附量 $2.79 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 高于 PSB 的平衡吸附量 $0.71 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明反应体系中 8% Si-PSB 存在较强的磷吸附驱动力^[15]. Zhong 等^[15]的研究利用 Fe 改性椰壳生物炭处理磷, 改性后吸附量约是改性前的 1.3 倍, Yin 等^[12]的研究利用 5% Al 改性杨木生物炭对磷的吸附量较改性前提高了不到 2.0 倍. 而本研究中, 8% Si-PSB 对磷的吸附量是未改性 PSB 吸附量的 3.9 倍. 采用准一级动力学模型 [式(2)] 和准二级动力学模型 [式(3)] 对 PSB 和 8% Si-PSB 的动力学数据进行拟合^[4].

准一级动力学模型:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

准二级动力学模型:

$$q_t = q_e^2 k_2 t / (1 + q_e k_2 t) \quad (3)$$

式中, t 为吸附时间, min; q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为准一级动力学模型的速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学模型的速率常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$.

两种模型的拟合参数见表 1. 准二级动力学模型拟合 PSB 和 8% Si-PSB 吸附磷的相关系数 R^2 分别为 0.983 4 和 0.988 7, 均高于其准一级动力学模型, 因此, 改性前后生物炭对磷的吸附均更符合准二级动力学模型, 由此说明 PSB 和 8% Si-PSB 对磷的吸附由化学吸附控制^[4]. PSB 和 8% Si-PSB 的平衡吸附量也均更靠近准二级动力学模型拟合的最大吸附量.

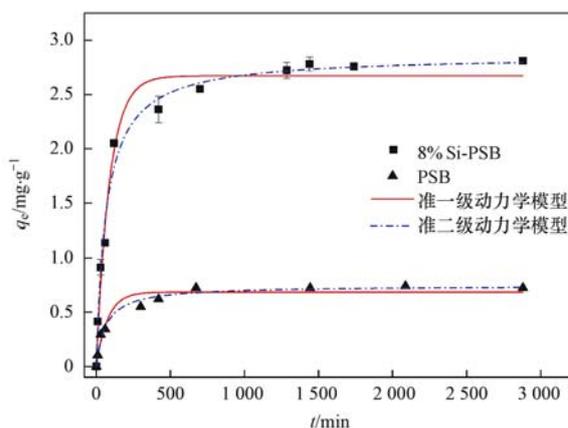


图 6 反应时间对磷吸附量的影响及动力学拟合
Fig. 6 Effect of reaction time on P adsorption capacity and kinetic fitting

表 1 吸附动力学模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of the adsorption kinetic models

吸附剂	动力学模型	k 值	q_e	相关系数 (R^2)
PSB	准一级动力学模型	$k_1 = 0.0131 \text{ min}^{-1}$	$0.6858 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.9483
	准二级动力学模型	$k_2 = 0.0212 \text{ g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$0.7442 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.9834
8% Si-PSB	准一级动力学模型	$k_1 = 0.0112 \text{ min}^{-1}$	$2.6727 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.9787
	准二级动力学模型	$k_2 = 0.0051 \text{ g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$2.8607 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.9887

2.5 吸附等温线

不同温度下, 初始浓度对 PSB 和 8% Si-PSB 吸附磷的影响如图 7 所示. 从中可知, 同一温度下, 在一定范围内, 溶液初始浓度越高, 生物炭对磷的吸附

量越大, 但存在最大吸附量^[1,30]. 随着反应温度的增加, PSB 和 8% Si-PSB 对磷的吸附量略有提高, 说明体系中磷的吸附为吸热的化学过程^[18]. 采用 Langmuir 模型 [式(4)] 和 Freundlich 模型 [式(5)]

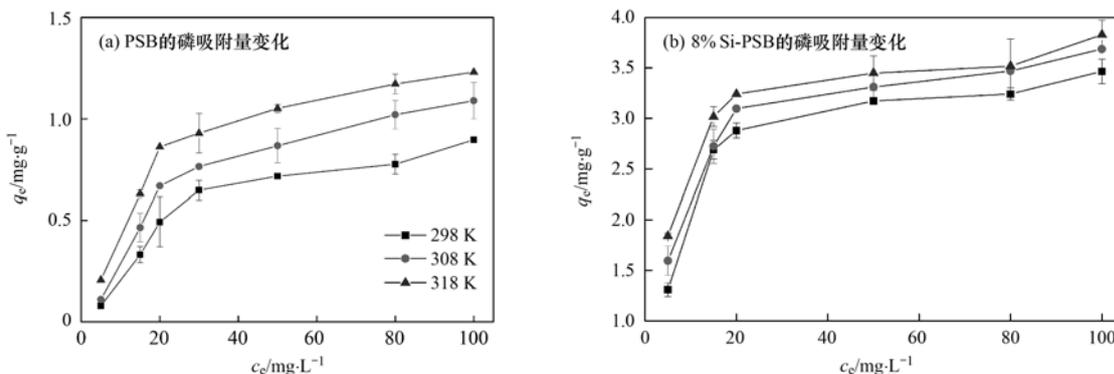


图 7 不同温度下初始浓度对磷吸附量的影响

Fig. 7 Effect of initial concentration on P adsorption capacity at different temperatures

对实验数据进行拟合.

Langmuir 模型:

$$q_e = q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e) \quad (4)$$

Freundlich 模型:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (5)$$

式中, c_e 和 q_e 分别为平衡时吸附质的浓度和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_m 为吸附剂的最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 常数; K_F 为 Freundlich 常数; n 表示与吸附强度有关的常数.

在 298、308 和 318 K 这 3 种不同温度下, 分别对 PSB 和 8% Si-PSB 吸附磷的数据进行 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合, 拟合参数见表 2. 从中可

知, 不同温度下两种模型拟合的 R^2 均大于 0.9, 但 PSB 和 8% Si-PSB 采用 Langmuir 模型拟合的 R^2 高于 Freundlich 模型, 即 Langmuir 模型能更好地拟合所研究生物炭对磷的吸附, 说明该吸附以单层吸附为主^[31]. 由于 Freundlich 模型拟合也较好, 且 PSB 和 8% Si-PSB 的 $1/n$ 分别为 0.47 和 0.21, 均在 0 ~ 0.5 之间, 说明此两种生物炭的吸附过程均易于进行^[32], 8% Si-PSB 的 K_F 更大, 也说明了其对磷的吸附强于 PSB^[33].

2.6 腐殖酸(HA)对吸附磷的影响

HA 对 PSB 和 8% Si-PSB 吸附磷的影响如图 8 所示. 溶液中 HA 的存在抑制 PSB 和 8% Si-PSB 对

表 2 不同温度下的吸附等温线拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherms at different temperatures

温度 /K	吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$q_{\max}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K_L	R^2	n	K_F	R^2
298	PSB	1.145 0	0.033 1	0.969 2	2.123 1	0.105 7	0.924 6
	8% Si-PSB	3.673 6	0.143 6	0.983 9	4.556 4	1.303 0	0.927 2
308	PSB	1.383 1	0.036 9	0.981 5	2.226 8	0.144 9	0.945 0
	8% Si-PSB	3.842 0	0.158 1	0.993 7	4.807 5	1.447 8	0.961 7
318	PSB	1.467 5	0.053 8	0.983 7	2.669 0	0.232 5	0.938 2
	8% Si-PSB	3.866 9	0.199 9	0.992 6	5.611 8	1.700 5	0.962 8

磷的吸附. 当 HA 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PSB 和 8% Si-PSB 对磷的吸附量分别下降了 7.14% 和 15.7%, 随着 HA 浓度的增大, PSB 和 8% Si-PSB 对磷的吸附量仍会不断下降. HA 与磷形成竞争吸附, 争夺生物炭的表面吸附位点, 且由于腐殖酸分子较大, 吸附在生物炭上的腐殖酸分子可能阻塞了其部分表面, 也导致可吸附磷的表面吸附位点减少^[34,35].

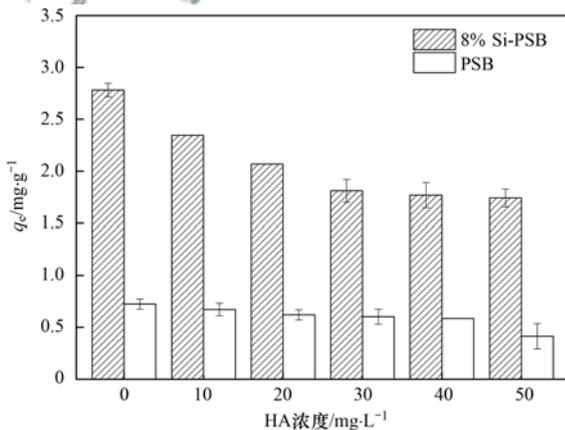


图 8 HA 对磷吸附量的影响

Fig. 8 Effect of HA on P adsorption capacity

3 结论

(1) 经硅酸钠溶液改性花生壳制得的生物炭对磷的吸附明显强于改性前. 8% 硅酸钠溶液改性的生物炭对磷的吸附量从改性前的 $0.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到 $2.79 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 引入的二氧化硅有利于在反应体系

中, 使生物炭上更多的 Ca^{2+} 与磷反应, 提高了生物炭自身金属离子的反应活性.

(2) 强酸强碱环境中, 8% Si-PSB 对磷均具有良好的吸附效果. PSB 和 8% Si-PSB 对磷的吸附更符合准二级动力学模型, 说明吸附过程以化学吸附为主, 等温吸附实验数据采用 Langmuir 模型拟合度更高, 说明吸附以单层吸附为主. 溶液中 HA 的存在抑制 PSB 和 8% Si-PSB 对磷的吸附.

(3) 硅来源广泛, 价格低廉, 用其对花生壳生物炭进行改性, 可使生物炭自身所含的金属钙离子得到充分利用.

参考文献:

- [1] Zhu J, He Y, Wang J H, et al. Impact of aeration disturbances on endogenous phosphorus fractions and their algae growth potential from malodorous river sediment [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(9): 8062-8070.
- [2] 黄祺, 何丙辉, 赵秀兰, 等. 三峡蓄水期间汉丰湖消落区营养状态时间变化[J]. 环境科学, 2015, 36(3): 928-935. Huang Q, He B H, Zhao X L, et al. Temporal variation of trophic status in drawdown area of Hanfeng lake in the storage period of three gorges reservoir in China [J]. Environmental Science, 2015, 36(3): 928-935.
- [3] 王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 等. MgO 改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性[J]. 环境科学, 2019, 40(11): 4987-4995. Wang S H, Zhu D C, Shao J A, et al. Preparation of MgO modified lotus shell biochar and its phosphorus adsorption characteristics [J]. Environmental Science, 2019, 40(11): 4987-4995.

- [4] Shepherd J G, Joseph S, Sohi S P, *et al.* Biochar and enhanced phosphate capture: mapping mechanisms to functional properties [J]. *Chemosphere*, 2017, **179**: 57-74.
- [5] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, *et al.* Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **559**: 121-129.
- [6] Tong D L, Zhuang J, Lee J, *et al.* Concurrent transport and removal of nitrate, phosphate and pesticides in low-cost metal- and carbon-based materials[J]. *Chemosphere*, 2019, **230**: 84-91.
- [7] Xiao X, Chen B L, Chen Z M, *et al.* Insight into multiple and multilevel structures of biochars and their potential environmental applications: a critical review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(9): 5027-5047.
- [8] Tan X F, Liu Y G, Zeng G M, *et al.* Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2015, **125**: 70-85.
- [9] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, *et al.* Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review [J]. *Chemosphere*, 2014, **99**: 19-33.
- [10] Yi Y Q, Tu G Q, Zhao D Y, *et al.* Biomass waste components significantly influence the removal of Cr(VI) using magnetic biochar derived from four types of feedstocks and steel pickling waste liquor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **360**: 212-220.
- [11] Hu X, Ding Z H, Zimmerman A R, *et al.* Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis[J]. *Water Research*, 2015, **68**: 206-216.
- [12] Yin Q Q, Ren H P, Wang R K, *et al.* Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: influence of Al content[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **631-632**: 895-903.
- [13] Jiang D, Chu B, Amano Y, *et al.* Removal and recovery of phosphate from water by Mg-laden biochar: batch and column studies [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, **558**: 429-437.
- [14] Tao X F, Huang T, Lv B. Synthesis of Fe/Mg-biochar nanocomposites for phosphate removal[J]. *Materials*, 2020, **13**(4), doi: 10.3390/ma13040816.
- [15] Zhong Z X, Yu G W, Mo W T, *et al.* Enhanced phosphate sequestration by Fe(III) modified biochar derived from coconut shell[J]. *RSC Advances*, 2019, **9**(18): 10425-10436.
- [16] Guo J H, Chen B L. Insights on the molecular mechanism for the recalcitrance of biochars: interactive effects of carbon and silicon components[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(16): 9103-9112.
- [17] Ma W, Meng F Q, Cheng Z H, *et al.* Synthesis of macroporous silica biomass nanocomposite based on XG/MgSiO₃ for the removal of toxic ions [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **186**: 356-359.
- [18] Jung K W, Hwang M J, Ahn K H, *et al.* Kinetic study on phosphate removal from aqueous solution by biochar derived from peanut shell as renewable adsorptive media [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, **12**(10): 3363-3372.
- [19] 程慧琳, 谢黎. 纳米碳酸钙去除水中磷的实验研究 [J]. *工业安全与环保*, 2008, **34**(4): 17-19.
- [20] Cheng H L, Xie L. Study on the removal of phosphate in aqueous solution by Nano calcium carbonate [J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2008, **34**(4): 17-19.
- [21] Guo Y P, Tang H X, Zhou Y, *et al.* Evolution mechanism of calcium carbonate in solution [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2010, **23**(6): 731-737.
- [22] 张群, 汪小红. 在卵磷脂溶液中仿生合成无定形碳酸钙 [J]. *人工晶体学报*, 2010, **39**(2): 529-533, 544.
- [23] Zhang Q, Wang X H. Biomimetic synthesis of amorphous calcium carbonate in phosphatidylcholine solution [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2010, **39**(2): 529-533, 544.
- [24] Kellermeier M, Melero-García E, Glaab F, *et al.* Stabilization of amorphous calcium carbonate in inorganic silica-rich environments [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(50): 17859-17866.
- [25] Wang G C, Zhao X B, Möller M, *et al.* Interfacial reaction-driven formation of silica carbonate biomorphs with subcellular topographical features and their biological activity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(42): 23412-23417.
- [26] 盛野. 功能性纳米碳酸钙复合材料的合成研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2006. 64-65.
- [27] 蔡国斌. 无定形碳酸钙的一些合成、转化及性质研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010. 26-28.
- [28] 李婷, 邓湘云, 李建保, 等. 铝硅酸盐改性固沙材料的研究 [J]. *材料导报*, 2010, **24**(S1): 431-435.
- [29] Li T, Deng X Y, Li J B, *et al.* A study on the modified aluminosilicate sand stabilization material [J]. *Materials Review*, 2010, **24**(S1): 431-435.
- [30] Zhang G, Delgado-López J M, Choquesillo-Lazarte D, *et al.* Growth behavior of monohydrocalcite (CaCO₃ · H₂O) in silica-rich alkaline solution [J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, **15**(2): 564-572.
- [31] 蔡安华. 生物矿化中的纳米无定形碳酸钙 [D]. 杭州: 浙江大学, 2008. 8-9.
- [32] 李玉洁. CaCO₃ 诱导 Fe(II) 氧化特性及其高效除磷机理研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019. 24-33.
- [33] Peng Y T, Sun Y Q, Sun R Z, *et al.* Optimizing the synthesis of Fe/Al(hydr) oxides-biochars to maximize phosphate removal via response surface model [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **237**, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.117770.
- [34] Liao T W, Li T, Su X D, *et al.* La(OH)₃-modified magnetic pineapple biochar as novel adsorbents for efficient phosphate removal [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **263**: 207-213.
- [35] Ning P, Bart H J, Li B, *et al.* Phosphate removal from wastewater by model-La(III) zeolite adsorbents [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, **20**(6): 670-674.
- [36] 陈全. 改性纤维素对典型污染物的吸附性能和作用机理研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018. 39-40.
- [37] Antelo J, Arce F, Avena M, *et al.* Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate [J]. *Geoderma*, 2007, **138**(1-2): 12-19.
- [38] Tang Q, Shi C H, Shi W M, *et al.* Preferable phosphate removal by Nano-La(III) hydroxides modified mesoporous rice husk biochars: role of the host pore structure and point of zero charge [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **662**: 511-520.

CONTENTS

Disinfection By-products in Drinking Water and Their Control Strategies; A Review	CHU Wen-hai, XIAO Rong, DING Shun-ke, <i>et al.</i>	(5059)
Advances in Mechanism and Influencing Factors Affecting Hydrogen Sulfide Adsorption by Biochar	XU Qi-yong, LIANG Ming-shen, XU Wen-jun, <i>et al.</i>	(5086)
Effect of Vegetation Coverage on the Temporal and Spatial Distribution of PM _{2.5} Concentration in China's Eight Major Economic Regions from 1998 to 2016	YANG Yu-lian, YANG Kun, LUO Yi, <i>et al.</i>	(5100)
Evolution and Potential Source Apportionment of Atmospheric Pollutants of Two Heavy Haze Episodes During the COVID-19 Lockdown in Beijing, China	ZHAO De-long, TIAN Ping, ZHOU Wei, <i>et al.</i>	(5109)
Characteristics and Origin Analysis of Air Pollution During the Spring Festival in Linfen, Fenwei Plain	LIU Wei-jie, HU Tian-peng, MAO Yao, <i>et al.</i>	(5122)
Spatio-Temporal Characteristics and Potential Source Areas of Seasonal Atmospheric Pollution in Shijiazhuang	NIE Sai-sai, WANG Shuai, CUI Jian-sheng, <i>et al.</i>	(5131)
Impact of Air Humidity on PM _{2.5} Mass Concentration and Visibility During Winter in Tianjin	DING Jing, TANG Ying-xiao, HAO Tian-yi, <i>et al.</i>	(5143)
Seasonal Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Chengde	HE Bo-wen, NIE Sai-sai, WANG Shuai, <i>et al.</i>	(5152)
Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Inventory from Domestic Sources in China	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SHEN Guo-feng, <i>et al.</i>	(5162)
Characteristics of Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission in China from 2011 to 2019	LIU Rui-yuan, ZHONG Mei-fang, ZHAO Xiao-ya, <i>et al.</i>	(5169)
VOCs Emission Inventory and Uncertainty Analysis of Industry in Qingdao Based on Latin Hypercube Sampling and Monte Carlo Method	XU Wan-ying, FU Fei, LÜ Jian-hua, <i>et al.</i>	(5180)
Emission Characteristics and Environment Impacts of VOCs from Typical Rubber Manufacture	WANG Hai-lin, XIN Guo-xing, ZHU Li-min, <i>et al.</i>	(5193)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Different Functional Zones of Shenyang, China	KU Ying-ying, REN Wan-hui, SU Cong-cong, <i>et al.</i>	(5201)
Characteristics of BTEX and Health Risk Assessment During Typical Pollution Episodes in Summer and Winter in Tianjin Urban Area	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, PU Wei-wei, <i>et al.</i>	(5210)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Analysis of the Driving Force in Zhengzhou City	JI Yao, WANG Chen, LU Xuan, <i>et al.</i>	(5220)
Interactive Effects of the Influencing Factors on the Changes of O ₃ Concentrations Based on GAMs Model in Chengdu	ZHANG Ying, NI Chang-jian, FENG Xin-yuan, <i>et al.</i>	(5228)
Spatial Variation Characteristics and Remote Sensing Retrieval of Total Suspended Matter in Surface Water of the Yangtze River	LI Jian-hong, HUANG Chang-chun, ZHA Yong, <i>et al.</i>	(5239)
Spatial Distribution Characteristics of the Spectrum, Source Analysis, and Nitrogen Response of Dissolved Organic Matter in Summer Rainfall in the Hebei Province	ZHANG Zi-wei, ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, <i>et al.</i>	(5250)
Distribution and Influencing Factors of DOM Components in Urban and Suburban Polluted Rivers	ZHU Yi, CHEN Hao, DING Guo-ping, <i>et al.</i>	(5264)
Composition and Distribution of Microplastics in the Water and Sediments of Urban Rivers in Beijing	HU Jia-min, ZUO Jian-e, LI Di, <i>et al.</i>	(5275)
Nontarget Screening and Ecological Risk Assessment of Polar Organic Pollutants in Surface Water on the West Bank of Taihu Lake	LU Xin-yan, WANG Fei, ZHANG Li-min, <i>et al.</i>	(5284)
Optimization of Extraction Methods and Distribution Characteristics of Antibiotics and Metabolites in Sediments of a River Water-Groundwater Interaction Zone	LI Yu-qiong, TONG Lei, YAN Han, <i>et al.</i>	(5294)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments of Desilting Demonstration Area in Baiyangdian Lake	WANG Tong-fei, ZHANG Wei-jun, LI Li-qing, <i>et al.</i>	(5303)
Dynamic Mechanisms of Groundwater Quality by Residual Contaminants of the Tanghe Wastewater Reservoir in Xiong'an New Area	ZHANG Zhi-xiong, WANG Shi-qin, ZHANG Yi-zhang, <i>et al.</i>	(5312)
Analysis and Prediction of Health Risk from Heavy Metals in Drinking Water Sources Based on Time Series Model	JI Chao, HOU Da-wei, XIE Li, <i>et al.</i>	(5322)
Spatial Distribution, Risk, and Influencing Factors of River Water-Sediment Heavy Metals in the Lower Reaches of the Qianhe River	GAO Yu, WANG Guo-lan, JIN Zi-han, <i>et al.</i>	(5333)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Dissolved Heavy Metals in Chaohu Lake Basin During the Wet Season	HE Miao, LIU Gui-jian, WU Lei, <i>et al.</i>	(5346)
Impact of Enclosure Culture on Heavy Metal Content in Surface Sediments of Hongze Lake and Ecological Risk Assessment	ZI Xin-yuan, ZHANG Ming, GU Xiao-hong, <i>et al.</i>	(5355)
Natural Water Chemistry Change in the Surface Water of Chengdu and Impact Factors	XU Qiu-jin, LAI Cheng-yue, DING Yao, <i>et al.</i>	(5364)
Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Groundwater in the Leizhou Peninsula	PENG Hong-xia, HOU Qing-qin, ZENG Min, <i>et al.</i>	(5375)
Land-based Nitrogen Pollution Source Structure and Spatial Distribution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DONG Si-qi, HUANG Chong, <i>et al.</i>	(5384)
Output Characteristics of Nitrogen and Phosphorus from Non-Point Source Pollution of Typical Land Use in a Micro-Watershed in Hilly Red Soil Region	FANG Zhi-da, SU Jing-jun, ZHAO Hong-tao, <i>et al.</i>	(5394)
Effects of Different Fertilization Patterns on Nitrogen Leaching Loss from Paddy Fields Under Reduced Nitrogen	JIANG Hai-bin, ZHANG Ke-qiang, ZOU Hong-tao, <i>et al.</i>	(5405)
Effects of <i>Spartina alterniflora</i> Invasion on Soil Phosphorus Forms in the Jiaozhou Bay Wetland	SHA Meng-qiao, CHAI Na, ZHAO Hong-tao, <i>et al.</i>	(5414)
Contrasting Analysis of Microbial Community Composition in the Water and Sediments of the North Canal Based on 16S rRNA High-Throughput Sequencing	PENG Ke, DONG Zhi, DI Yan-ming, <i>et al.</i>	(5424)
Characteristics of Phosphorus Adsorption in Aqueous Solution by Si-modified Peanut Shell Biochar	ZHAO Min, ZHANG Xiao-ping, WANG Liang-rong, <i>et al.</i>	(5433)
Adsorption Characteristics of Pb(II) on Eucalyptus Biochar Modified by Potassium Permanganate	MO Zhen-lin, ZENG Hong-hu, LIN Hua, <i>et al.</i>	(5440)
Preparation of Mixed Metal Oxide/Carbon Composites and Its Adsorption Performance for Pb(II)	LU Yu-shen, ZONG Li, YU Hui, <i>et al.</i>	(5450)
Fabrication of Supported Titanium Xerogel Adsorbent and Performance Evaluation for Arsenite Removal	SUN Ye-yang, ZHOU Chang, GAN Yong-hai, <i>et al.</i>	(5460)
Nitrite Regulation During Start-up of Combined Partial Nitrification and ANAMMOX Process	ZUO Fu-min, ZHENG Rui, SUI Qian-wen, <i>et al.</i>	(5472)
Effects of Biochar and Straw Return on Soil Aggregate and Organic Carbon on Purple Soil Dry Slope Land	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i>	(5481)
Response of Soil Organic Carbon Content in Different Slope Positions to Fertilization Management in Purple Soil Sloping Fields	XU Man, YU Luo, WANG Fu-hua, <i>et al.</i>	(5491)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in the Eastern Mountainous Area of the Nanyang Basin	LAI Shu-ya, DONG Qiu-yao, SONG Chao, <i>et al.</i>	(5500)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Suburban Farmland Soil	ZHANG Xiu-xiu, LU Xiao-li, WEI Yu-chen, <i>et al.</i>	(5510)
Accumulation Characteristics and Dietary Exposure Estimation of Heavy Metals in Vegetables from the Eastern Coastal Region of China	SUN Shuai, GENG Ning-bo, GUO Cui-cui, <i>et al.</i>	(5519)
Security Risk and Influencing Factors of Agro-Products in Farmland Soil Around a Typical Mining Smelter	HUO Yan-hui, WANG Mei-e, XIE Tian, <i>et al.</i>	(5526)
Cd Pollution and Safe Planting Zoning in Paddy Soils: A Case Study in a District of Chongqing	CAO Shu-zhen, MU Yue, CUI Jing-xin, <i>et al.</i>	(5535)
Characteristics and Influencing Factors of Cadmium Accumulation in Different Rice Varieties Under Cadmium Contaminated Field Conditions	WANG Yu-hao, YANG Li, KANG Yu-chen, <i>et al.</i>	(5545)
Effects of Nano-membrane on Aerobic Composting Process and Odor Emission of Livestock Manure	LI Yong-shuang, SUN Bo, CHEN Ju-hong, <i>et al.</i>	(5554)