

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

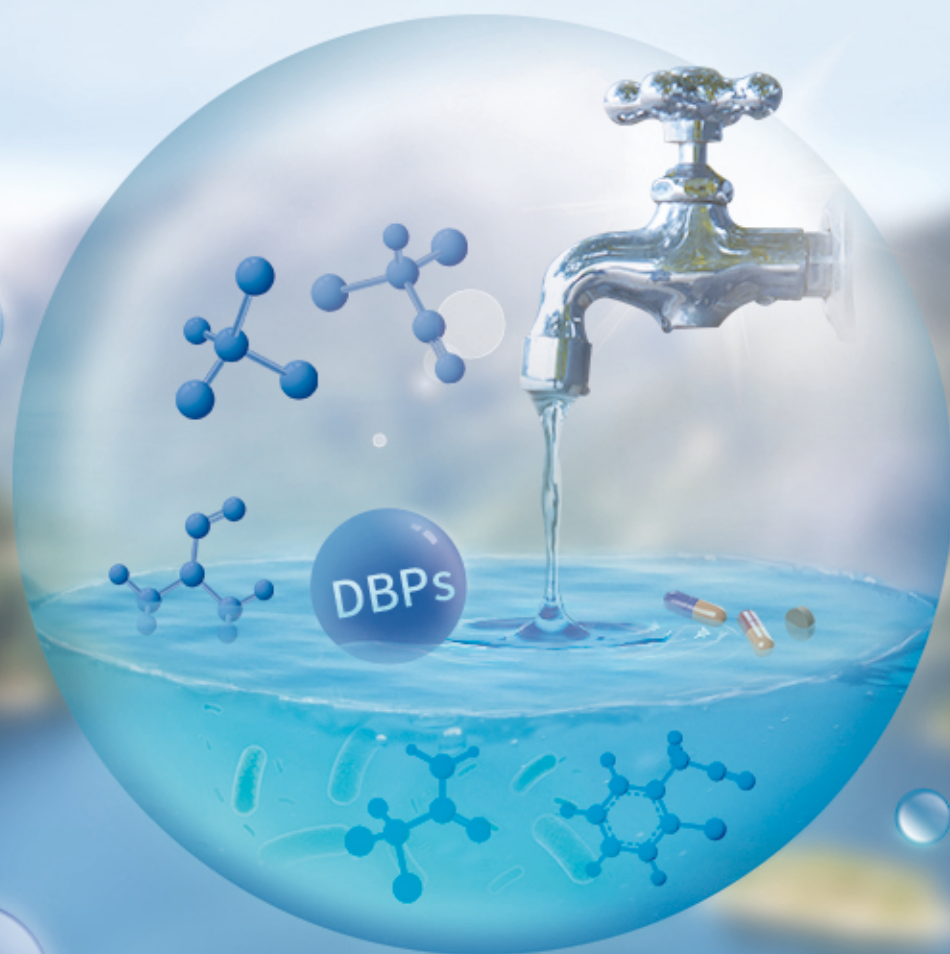
环境科学

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, 程铖, 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, 苏枫帆, 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 O_3 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, 甄瑞吟, 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)
北京城市河流河水和沉积物中微塑料的组成与分布 胡嘉敏, 左剑恶, 李颀, 谢珍雯, 陈磊 (5275)
太湖西岸地表水中极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 瞿鑫源, 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, 马璇骏, 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, 邱琰茗, 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)
高锰酸钾改性松木生物炭对 Pb(II) 的吸附特性 莫贞林, 曾鸿鹄, 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, 彭杰, 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)

高锰酸钾改性桉木生物炭对 Pb(II) 的吸附特性

莫贞林^{1,2}, 曾鸿鹄^{1,3}, 林华^{1,2}, Asfandiyar Shahab^{1,2}, 石清亮^{1,2}, 张华^{1,2*}

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 桂林 541006; 2. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 桂林 541006; 3. 广西环境污染控制理论与技术重点实验室科教结合科技创新基地, 桂林 541006)

摘要: 以桉木为原料, 使用高锰酸钾对桉木生物炭(BC)进行改性, 制备改性生物炭(KBC). 对其进行表征, 并进行了水溶液中 Pb(II) 的静态吸附实验, 探究了溶液 pH、吸附剂投加量、吸附时间、温度和初始浓度对 Pb(II) 的吸附效果影响. 结果表明, 最佳吸附反应 pH 为 5, 吸附在 6 h 达到饱和, 当温度为 25℃, Pb(II) 的初始浓度为 100 mg·L⁻¹, 吸附剂投加量为 0.06 g 时, KBC 对 Pb(II) 的最大吸附量为 83.059 mg·g⁻¹, 去除率为 99.67%. KBC 对 Pb(II) 的吸附遵循二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 其是发生在均匀表面的单层吸附. 采用 BET、SEM-EDS、XRD、FT-IR 和 XPS 对吸附剂进行表征分析, 发现吸附机制主要是 KBC 含氧和 KBC 含锰基团通过络合作用和沉淀作用来吸附 Pb(II), 以及在吸附过程中生物炭表面会形成—O—Pb—O—双齿配合物. 因此, 高锰酸钾改性 BC 可以作为一种很好的 Pb(II) 吸附剂.

关键词: 高锰酸钾; 改性; 桉木生物炭; 吸附; Pb(II)

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)11-5440-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202103040

Adsorption Characteristics of Pb(II) on Eucalyptus Biochar Modified by Potassium Permanganate

MO Zhen-lin^{1,2}, ZENG Hong-hu^{1,3}, LIN Hua^{1,2}, Asfandiyar Shahab^{1,2}, SHI Qing-liang^{1,2}, ZHANG Hua^{1,2*}

(1. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China; 2. Guangxi Collaborative Innovation Center of Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China; 3. Science and Education Combined with Science and Technology Innovation Base, Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin 541006, China)

Abstract: Eucalyptus biochar (BC) was prepared and potassium permanganate was used to modify the biochar (KBC). Static adsorption experiments on Pb(II) in aqueous solution were carried out to investigate the effects of pH, adsorbent dosing, adsorption time, temperature, and initial concentration on the adsorption of Pb(II). The results showed that the optimum pH was 5 while the adsorption reached saturation after 6 h. When the temperature was 25℃, the initial concentration of Pb(II) was 100 mg·L⁻¹ with an adsorbent dosage of 0.06 g; the maximum adsorption of Pb(II) by KBC was 83.059 mg·g⁻¹, with a removal rate of 99.67%. The adsorption of Pb(II) by KBC followed the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isothermal adsorption model, which is a monolayer adsorption occurring on a homogeneous surface. The adsorbents were characterized using the BET method, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The adsorption mechanism of Pb(II) by KBC oxygen-containing and manganese-containing groups was through complexation and precipitation, and the formation of —O—Pb—O— bidentate complexes on the surface of the biochar. Therefore, potassium permanganate-modified BC can be used as a good Pb(II) adsorbent.

Key words: potassium permanganate; modification; eucalyptus biochar; adsorption; Pb(II)

Pb(II) 作为一种毒性很强的重金属, 排放到水体后可能会对人类带来严重的毒害作用^[1]. 在水体和土壤中的铅具有富集性, 难以被生物降解, 会沿食物链传递^[2, 3], 进入人体并不断累积, 最后对人类器官、生殖器官以及神经系统造成难以估量的损害^[4]. 目前对于重金属的处理方法主要有化学沉淀法^[5]、电絮凝法^[6]、吸附法^[7]、离子交换法^[5, 8]和膜分离法^[9]等, 而吸附法是重金属处理中较为经济和高效的方法.

生物炭原料因其来源广泛, 廉价易得、表面官能团丰富和机械性能良好等优点在重金属废水中被大量运用^[10]. 但由于材料、制备方式不同, 其吸附效果并不乐观. Mohan 等^[11]的研究以橡树和松树为

原料进行热解用来吸附 Pb(II), 吸附量达到 0.4 mg·g⁻¹ 和 0.3 mg·g⁻¹. 为了提高生物炭的吸附性能, Zhou 等^[12]的研究采用磷酸对香蕉皮生物炭进行改性, 生物炭表面含氧官能团数量增加, 增强了对 Pb(II) 的吸附. Xue 等^[13]的研究用过氧化氢对花生壳生物炭改性, 生物炭表面的含氧基团大量增加, 尤其是羧基数量增多. 同样, Liang 等^[14]的研究采用 MnO₂ 对猪粪生物炭改性, 改性后的生物炭不仅对铅离子存在静电吸引作用, 还存在含氧官能团与重

收稿日期: 2021-03-04; 修订日期: 2021-04-14

基金项目: 广西创新研究团队项目(2018GXNSFGA281001); 广西“八桂学者”岗位专项

作者简介: 莫贞林(1996~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境功能材料制备及水污染控制, E-mail: 1822773118@qq.com

* 通信作者, E-mail: zhanghua5127@163.com

金属离子间的络合作用.有研究发现,在生物炭上引入含磷、硫和锰基团可以改善生物炭的表面性质及其电子结构^[15].但用不同的方法对生物炭进行改性,都是以改善生物炭的孔结构、比表面积^[16]和表面的官能团数量^[17],进而提高对重金属的吸附能力.锰具有不同价态的氧化物,如 MnO、Mn₂O₃、Mn₃O₄和 MnO₂.作为吸附材料,锰氧化物具有比表面积大、微孔结构丰富、有大量吸附位点和毒性低等优点.因此,本文采用高锰酸钾作为改性剂,对桉木生物炭进行表面改性处理,探索高锰酸钾改性对生物炭表面化学性质和物理结构的影响,并考察改性桉木炭(KBC)对 Pb(II) 的吸附性能.

桉树是一种生长周期短,成材快的树种,在造纸和木材加工领域有着广泛地应用,具有很好的经济价值^[18].桉树作为高大乔木,富含纤维素、半纤维素和木质素^[19],经热解后得到的 BC 有着良好的孔结构和丰富的表面官能团^[17],是一种理想的吸附材料.桉树在广西当地大量种植,来源广泛,因而在生物炭制备中有很大的潜在价值^[20].本文的研究内容包括:①将桉木粉末制备成 BC,再将 BC 放入高锰酸钾溶液中振荡浸渍制备 KBC;②研究 KBC 对铅的吸附性能,分析对铅的吸附效果,结合动力学模型和等温模型对实验数据进行拟合与分析;③探究了溶液 pH、吸附剂投加量、吸附时间、温度和 Pb(II) 初始浓度对 Pb(II) 的吸附效果影响;④对吸附前后的 KBC 进行 X 射线衍射分析,傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR),X 射线光电子能谱分析,结合 KBC 吸附前后的表征结果分析对铅的吸附机制,以期对 Pb(II) 废水的处理提供理论基础,同时为农林废弃物的利用开辟新途径.

1 材料与方法

1.1 改性桉木生物炭的制备

桉木原料取自广西桂林桉树林场,硝酸铅和高锰酸钾均为分析纯.将桉木切碎清洗后置于 60℃ 烘箱干燥 12 h 后取出,粉碎后过 60 目筛得到样品并密封保存.在 50 mL 坩埚中加入 10 g 样品,置于马弗炉中以 5℃·min⁻¹ 的升温速率升温至 600℃,恒温 2 h.研磨并过 200 目筛后用去离子水浸泡洗涤,将洗涤后的样品炭置于 50 mL 聚氯乙烯离心管内,进行固液分离,得到桉木炭(BC)放于 60℃ 烘箱干燥 12 h 后密封保存.

采用高锰酸钾对 BC 进行改性,其制备主要参考 Sun 等^[21]的方法,并做一定的改动.称取 2.000 g 已制备的 BC 于 100 mL 烧杯中.取 50 mL 0.1 mol·L⁻¹ 的高锰酸钾溶液倒入 BC 中,充分混合后置于磁力搅拌

器并在 50℃ 下以 500 r·min⁻¹ 搅拌 12 h,然后用去离子水洗涤,重复以上操作 3 次,将洗涤好的材料标记为 KBC 放入 60℃ 烘箱内 12 h,烘干后密封保存备用.

1.2 生物炭的表征

生物炭比表面积和孔结构分析采用比表面积和孔径分析仪测定,并采用 BET 法计算总比表面积.采用 SU5000 型新型热场发射扫描电镜 SEM-EDS (日本日立)用于样品的表面形貌分析,EDS 用于其表面的元素分析.采用 X'Pert PRO 型 XRD 衍射仪(荷兰帕纳科公司)对样品进行晶体结构扫描分析.采用 470FTIR 型傅立叶变换红外光谱仪(美国热电尼高立仪器公司)对样品进行表面官能团分析.采用 ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(美国热电公司)对样品表面的元素组成进行分析.

1.3 吸附实验

吸附剂对 Pb(II) 的吸附受多种因素的影响,主要包括吸附剂投加量和 pH 等.在温度 25℃ 条件下,取 50 mL 100 mg·L⁻¹ Pb²⁺ 溶液置于聚氯乙烯离心管内,进行吸附剂投加量和 pH 因素影响实验. pH 影响实验:吸附剂投加量为 0.06 g,用 1 mol·L⁻¹ NaOH 和 HNO₃ 调节溶液 pH,将 pH 调节为 2~7. 吸附剂投加量影响实验: pH 调节为 5,投加量范围为 0.02~0.14 g.将离心管放入恒温水浴振荡器中振荡反应 24 h,测定滤液中 Pb(II) 的质量浓度.溶液中 Pb(II) 的吸附量和去除率按式(1)和式(2)计算:

$$q = (c_0 - c_t) V / m \quad (1)$$

$$\eta(\%) = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100 \quad (2)$$

式中, c_0 和 c_t 分别为 Pb(II) 溶液的初始时刻浓度和 t 时刻的浓度,mg·L⁻¹; V 为溶液体积,mL; m 为吸附剂投加量,g.

1.4 吸附动力学和吸附等温线实验

吸附动力学实验,取 50 mL 100 mg·L⁻¹ Pb(II) 溶液,加入 0.06 g 的 KBC. 设置时间梯度为 5~1440 min. 测量吸附后 Pb(II) 的质量浓度. 用准一级动力学模型[式(3)]、准二级动力学模型[式(4)]和颗粒内扩散模型[式(5)]拟合吸附实验数据.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_t = K_{di} t^{\frac{1}{2}} + c_i \quad (5)$$

式中, t 为反应时间,min; q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和平衡时刻的吸附量,mg·g⁻¹; k_1 为准一级动力学模型速率常数,min⁻¹; k_2 为准二级动力学模型速率常数,g·(mg·min)⁻¹; K_{di} 为粒子内扩散速率常数; c_i 为与边界层厚度相关常数.

吸附等温线实验,分别取一系列质量浓度梯度为 50 ~ 400 mg·L⁻¹ 的 Pb(II) 溶液 50 mL,加入 0. 06 g 的 KBC,反应 24 h. 采用 Langmuir 模型[式(6)]、Freundlich 模型[式(7)]和分离因子[式(8)]对等温学实验数据进行拟合.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \tag{6}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \tag{7}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \tag{8}$$

式中, c_e 为吸附平衡时溶液浓度,mg·L⁻¹; q_e 为平衡吸附量,mg·g⁻¹; q_m 为最大吸附量,mg·g⁻¹; K_L 为 Langmuir 常数, L·mg⁻¹; 为了进一步描述 Langmuir 模型吸附特性,引入无量纲量分离因子 R_L , K_F 为 Freundlich 吸附常数, n 为 Freundlich 等温线模型的吸附强度.

2 结果与讨论

2.1 生物炭的性质

2.1.1 比表面积和 SEM-EDS 分析

表 1 给出了 BC 和 KBC 比表面积和孔结构参

数. 可以看出,经过高锰酸钾改性后,生物炭的比表面积、孔容和孔径均发生明显的变化.

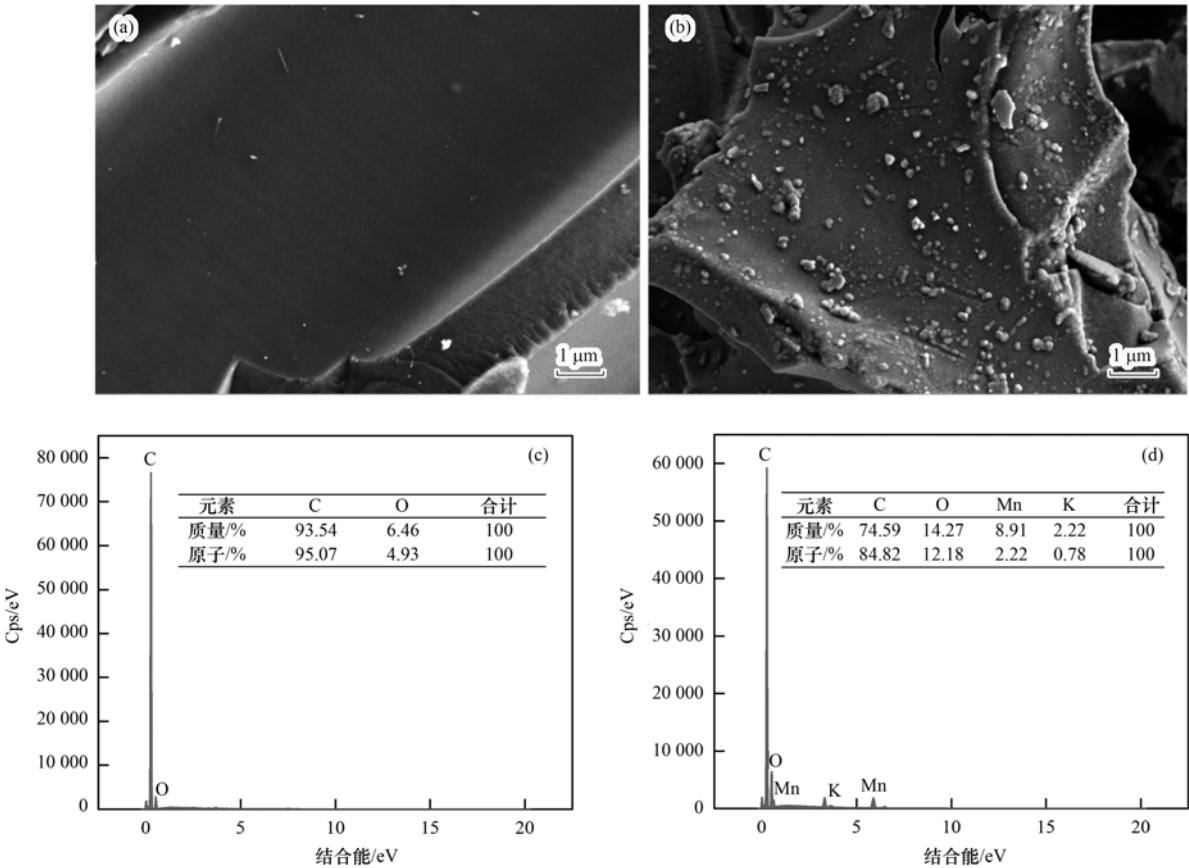
表 1 BC 和 KBC 比表面积和孔结构参数

Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of BC and KBC			
材料种类	BET 比表面积 /m ² ·g ⁻¹	总孔体积 /cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径 /nm
BC	403. 891	0. 252	2. 491
KBC	28. 386	0. 059	8. 271

BC 和 KBC 的 SEM 和 EDS 结果如图 1 所示. 从中可明显看出, BC 表面光滑,而经过高锰酸钾改性后, KBC 表面变得粗糙,并且出现明显的颗粒附着物. BC 主要由碳元素和氧元素构成,经过改性后, KBC 中出现锰元素和钾元素,同时碳元素含量降低,氧元素含量增大. 由于高锰酸钾对生物炭的强氧化作用使得改性后的生物炭中碳元素含量降低,氧元素的含量升高. 在改性过程中会有大量的锰氧化物颗粒附着到生物炭上^[22].

2.1.2 XRD 分析

图 2 是生物炭改性和吸附前后在 2θ 的衍射峰 XRD 图谱. BC 分别在 2θ 为 22. 8°、29. 4°和 39. 50° 出现明显的衍射峰,根据 JCPDS Card No. 50-0926



(a) BC-SEM, (b) KBC-SEM, (c) BC-EDS, (d) KBC-EDS

图 1 BC 和 KBC 的 SEM 和 EDS 图

Fig. 1 SEM and EDS maps of BC and KBC

索引卡片结果分析可知为 C 元素的衍射峰. 经改性后, BC 表面的碳衍射峰强度明显减弱, 说明在改性过程中 BC 与高锰酸钾存在着一定的化学作用. KBC 分别在 13.52° 、 24.01° 、 36.79° 和 67.22° 出现明显的衍射峰, 根据 JCPDS 42-1317 索引卡片可知, 其表面生成了 MnO_2 形态的锰氧化物^[23]. 表明 BC 在经过高锰酸钾改性后表面已成功负载锰氧化物. KBC 在吸附 Pb(II) 后, KBC 的各个衍射峰无明显的变化, 说明吸附后 KBC 的结构并未受到影响.

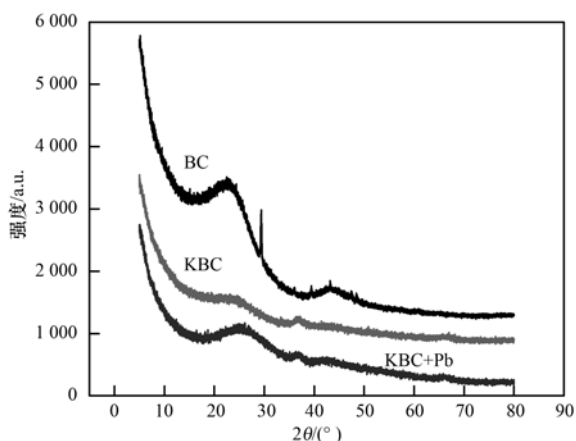


图2 生物炭 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of biochar

2.1.3 FT-TR 分析

图3是生物炭改性及吸附前后的傅里叶红外光谱图. KBC在波数为 555 cm^{-1} 处出现 Mn—O 拉伸振动, 表明改性后锰氧化物已成功负载到 BC 的表面. BC 在波数 3440 cm^{-1} 处为 —OH 的拉伸振动^[24]. 经改性后, 在 3440 cm^{-1} 处为 —OH 偏移至 3448 cm^{-1} , 振动增强, 说明锰氧化物的负载能增多生物炭表面的羟基, 这能为 KBC 在吸附过程中提供更多的吸附位点. 吸附前后, KBC 表面的官能团变化不大, 说明在吸附过程中并未改变官能团的种类. 吸附 Pb(II) 后, KBC 在 3448 cm^{-1} 的 —OH 拉伸振动降低至 3444 cm^{-1} , 这说明 KBC 中的羟基官能团参与了吸附过程. 综上分析, KBC 表面的 —OH 和 Mn—OH 可能对 Pb(II) 具有络合作用^[25]. 此外, KBC 在 1708 cm^{-1} 处的 C=O 官能团在吸附 Pb(II) 后偏移至 1698 cm^{-1} 处, 这可能与在吸附过程中生物炭未负载锰氧化物的部分与金属阳离子存在的金属- π 电子作用有关^[26]. 而对 Mn—O 官能团而言, 在吸附后均出现波数降低的情况, 这说明在吸附过程中, 生物炭中负载的锰氧化物与金属离子存在着化学作用, 锰氧化物在吸附的过程中发挥着重要作用.

2.1.4 XPS 分析

图4(a)是生物炭吸附 XPS 全谱图, 从中可知, 改性后在生物炭表面负载了 Mn 元素. KBC 在吸附

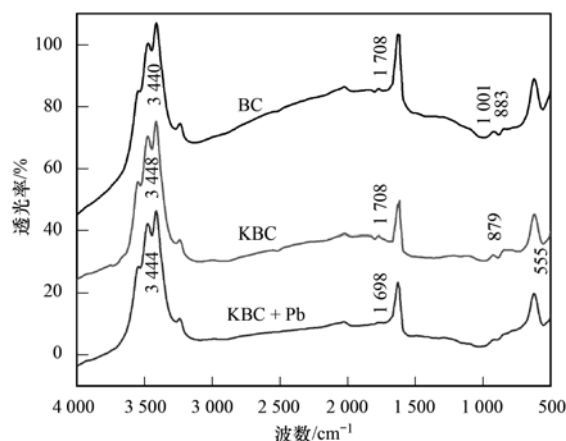


图3 生物炭 FT-IR 图

Fig. 3 Biochar FT-IR spectra

Pb(II) 后出现了 Pb 峰, 说明 Pb(II) 已成功被吸附到生物炭上. 图4(b)是 KBC 吸附 Pb(II) 后的 Pb4f 谱图, 吸附后 Pb4f 分别在 $4f_{5/2}$ 和 $4f_{7/2}$ 的峰值为 143.33 eV 和 138.34 eV , 吸附后出现结合能数值降低, 说明在吸附过程中存在着 Pb(II) 与含氧官能团的相互作用. 图4(c)和4(d)为 KBC 吸附 Pb(II) 前后的 O1s 谱图, 吸附前后 O1s 的峰可拟合成 4 个小峰, 各峰对应的官能团为 Mn—O、Mn—OH、C—OH 和 H_2O , 从吸附前后对比可知, Mn—O 在吸附后明显增加, 这是因为在 KBC 表面 Pb—O 的增多, 说明在吸附过程中在生物炭表面会形成 —O—Pb—O— 双齿配合物^[14]. 而吸附后 C—OH 和 Mn—OH 含量下降^[27], 说明在吸附过程中 C—OH 和 Mn—OH 均参与了 Pb(II) 的吸附. 在吸附过后, 由于生物炭的亲水性质增加, 化学吸附的 H_2O 也在一定程度上参与了 KBC 对 Pb(II) 的吸附^[19]. 图4(e)为 KBC 吸附前后的 C1s 谱图, 其反映了吸附过程中 C1s 的变化情况. C1s 分别在 284.8 eV 和 292.78 eV 的峰对应的官能团为 C—C 和 O=C—O, 而在吸附 Pb(II) 后 C1s 在 292.78 eV 处的峰强度明显降低, 说明在吸附过程中 O=C—O 与 Pb(II) 也存在着相互作用.

2.1.5 生物炭零电荷点 (pH_{pzc}) 分析

KBC 在实验条件 (0.1 g KBC 、 $50\text{ mL } 0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaCl}$ 、 pH 为 $2\sim 10$ 和室温下振荡 48 h) 下测定溶液 pH 值, 曲线与 ΔpH 的交点即为生物炭零电荷点. 所得零电位如图5所示, 随着 pH 的增加, 生物炭电位值逐渐下降, 这意味着生物炭表面变得更加碱性. 通过测定, KBC 的 pH_{pzc} 与 Sun 等^[21] 用高锰酸钾改性研究结果 ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 8.51$) 相近. 在吸附过程中, 当 pH 值小于 pH_{pzc} 时, 样品表面带正电荷, 并产生静电排斥. 当 pH 值大于 pH_{pzc} 时, 样品表面带负电荷, 对阳离子具有吸附作用. 结合下文 pH 对 KBC

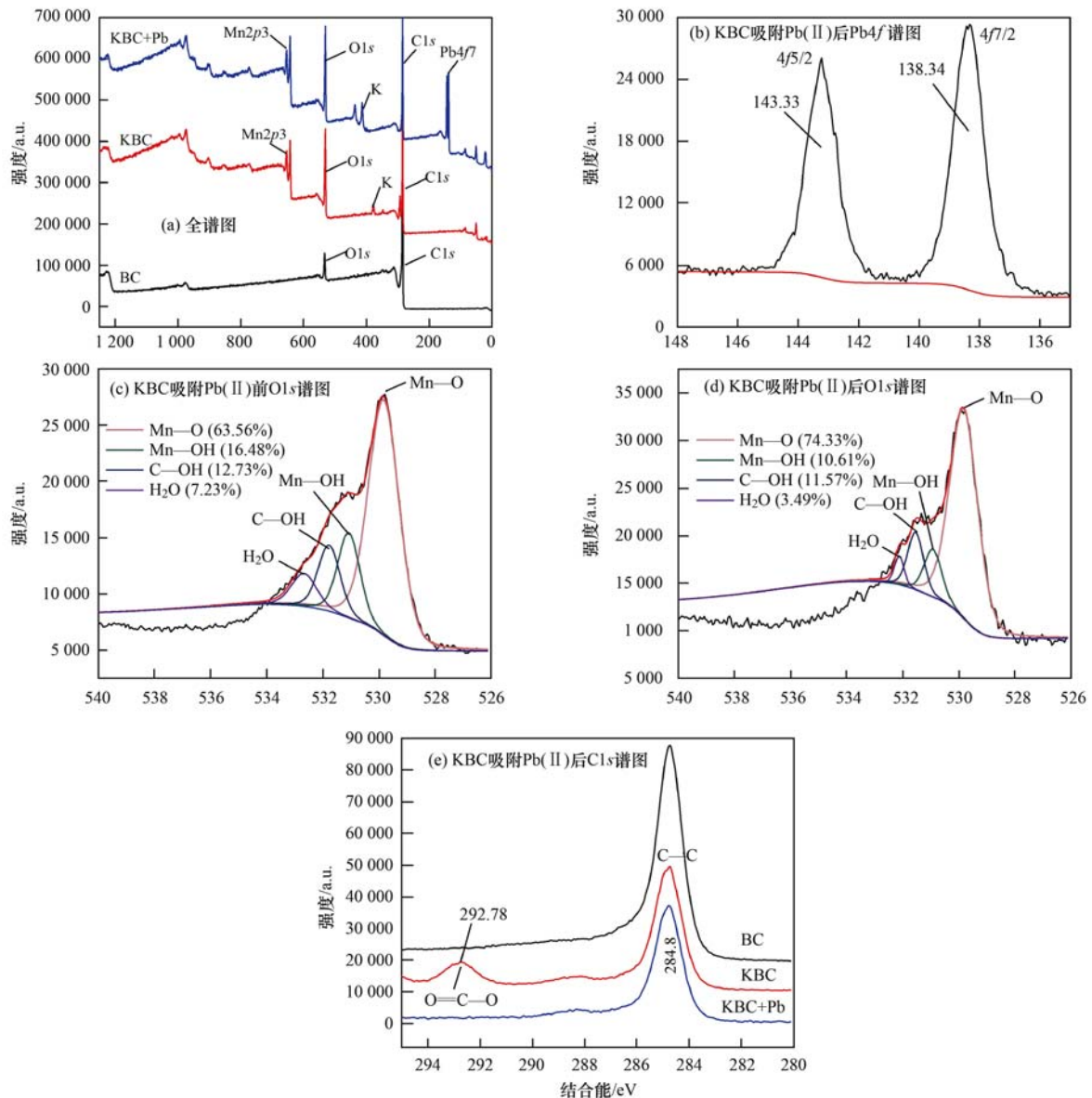


图4 生物炭 XPS 图

Fig. 4 XPS of biochar

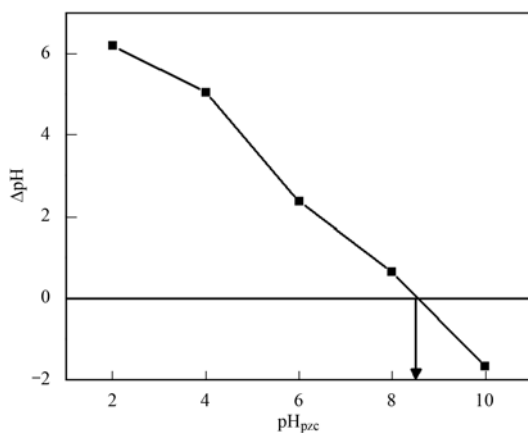


图5 KBC 在不同 pH 条件下的零电位

Fig. 5 Zero potential of KBC at different pH conditions

吸附 Pb(II) 的影响可知,静电吸引可能不是生物炭吸附 Pb(II) 的主要机制。

2.2 反应条件对吸附效果的影响

2.2.1 改性效果

BC 和 KBC 在相同实验条件[吸附剂投加量为 0.06 g、pH 为 5、Pb(II) 初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液体积为 50 mL、温度为 25°C 和吸附时间为 24 h]下对 Pb(II) 进行吸附,反应结束后采用 ICP 测试溶液中的 Pb(II) 浓度并用公式(1)计算 Pb(II) 的吸附量。在相同条件下 BC 对 Pb(II) 的吸附量为 $48.958 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而 KBC 对 Pb(II) 的吸附量($83.059 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)则明显高于 BC。这说明经改性后 KBC 显著提高了对 Pb(II) 的吸附量。

2.2.2 溶液 pH 的影响

图 6 反映了不同 pH 条件下,KBC 对 Pb(II) 的吸附效果。pH 在 2~3 时,Pb(II) 吸附量显著增加,

pH 在 3~7 时,随着 pH 的增加,Pb(II) 吸附量无明显变化。取 2.117 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在配置浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Pb(II) 溶液条件下,利用 Visual MINTEQ 软件建立的模型可知(图 7),当溶液 pH 在 2~6 时,Pb(II) 在水溶液中主要以 Pb^{2+} 形式存在,其含量大于 98%;当溶液的 pH 在 6~7 时,Pb(II) 在水溶液中主要以 PbOH^+ 和 Pb^{2+} 的形态存在。KBC 对 Pb^{2+} 吸附量和去除率达到饱和,最大吸附量为 $83.326 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。pH 等于 2 时表现较差,其吸附量为 $73.73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,原因一是在 pH 较低时,水溶液中含有大量的 H^+ ,然而 Pb(II) 在水中的主要存在形态为 Pb^{2+} 。在吸附过程中,溶液中的 H^+ 和 Pb^{2+} 会存在竞争吸附现象;二是在吸附过程中 KBC 与 Pb^{2+} 存在电荷排斥作用^[28],当溶液 pH 变大时,生物炭表面的质子化程度降低,与

H^+ 的竞争吸附减小,因而 KBC 对重金属离子的吸附量升高。

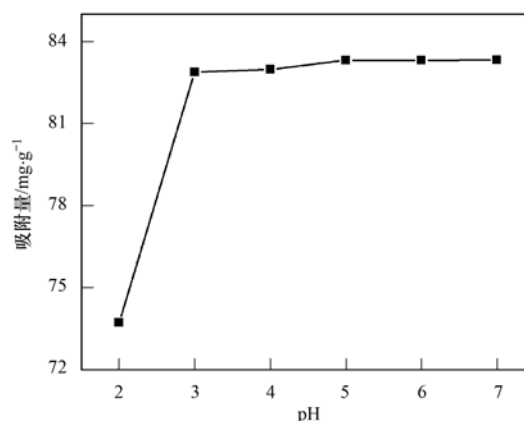


图 6 pH 对 KBC 吸附 Pb(II) 的影响

Fig. 6 Effect of pH on Pb(II) adsorption by KBC

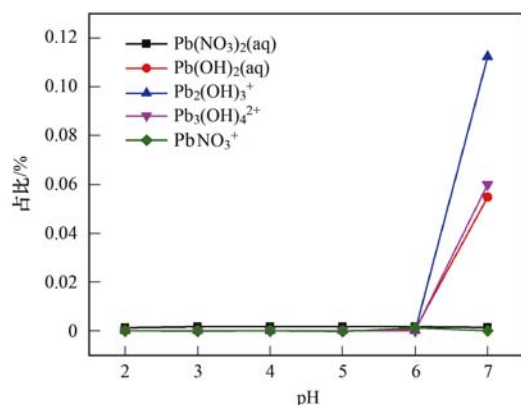


图 7 不同 pH 值中 Pb(II) 的分布

Fig. 7 Distribution of Pb(II) in pH solution

2.2.3 吸附剂投加量的影响

KBC 投加量对 Pb(II) 吸附影响如图 8 所示,投加量由 0.02 g 增加到 0.06 g, KBC 对 Pb(II) 的去除率急剧增加,从 44.03% 增大至 99.67%;但投加量由 0.02 g 增加到 0.04 g,吸附量无明显变化。投加量超过 0.06 g 时,去除率从 99.67% 增加至

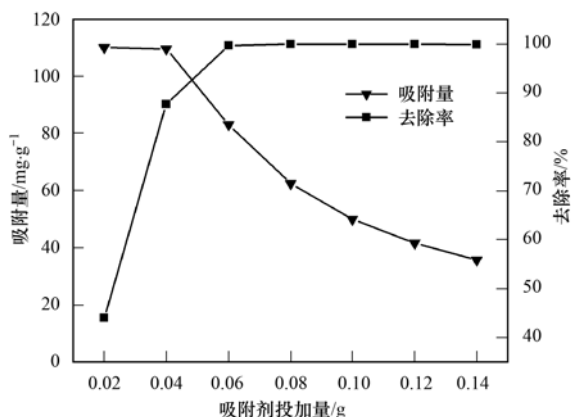


图 8 KBC 投加量对 Pb(II) 吸附的影响

Fig. 8 Effect of KBC dosage on Pb(II) adsorption

99.93%,基本保持不变。投加量超过 0.04 g 时,吸附量从 $110.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低至 $35.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。投加量增加,其吸附位点、比表面积和 Pb(II) 的去除率均增大,而吸附量降低则是由于溶液中 Pb(II) 数量有限,KBC 上的吸附位点难以达到饱和^[29]。考虑到 KBC 对 Pb(II) 的去除效果和吸附剂的充分利用,选择 0.06 g KBC 50 mL Pb(II) 溶液作为实验的吸附剂投加量条件。

2.2.4 初始浓度对 KBC 吸附 Pb(II) 的影响

图 9 反映了 KBC 在 25、35 和 45℃ 条件下对 Pb(II) 的等温吸附过程,同一温度下,KBC 对 Pb(II) 的吸附量随 Pb(II) 溶液的初始浓度增大而增大,在溶液初始浓度为 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,KBC 对 Pb(II) 的吸附达到饱和,在同一浓度条件下,Pb(II) 初始浓度小于 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,3 个温度条件下 KBC 的吸附量接近;但初始浓度超过 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,温度越高,吸附量越大,在 3 个温度下最大吸附量为 175.05、190.08 和 203.42

$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 这说明升高温度有利于吸附的进行.

采用 Langmuir 等温模型和 Freundlich 模型对 KBC 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 的实验数据进行拟合. 由图 10 和表 2 可知, 在 3 个温度条件下, 与 Freundlich 模型相比, 由 Langmuir 等温模型拟合趋势更为明显且计算的理论吸附量值与实验最大吸附量值接近, 说明 Langmuir 等温模型 ($R^2 = 0.999$) 能更好地反映 KBC 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附, 吸附均为发生在表面的单层吸附^[30,31]. 在 3 个温度条件下, 最大吸附量 q_m 随温度增大而增大, 说明吸附过程为吸热反应.

图 11 反映了在不同温度和浓度下, R_L 值在 0 ~ 1 之间, 表明 KBC 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附过程是易于发生

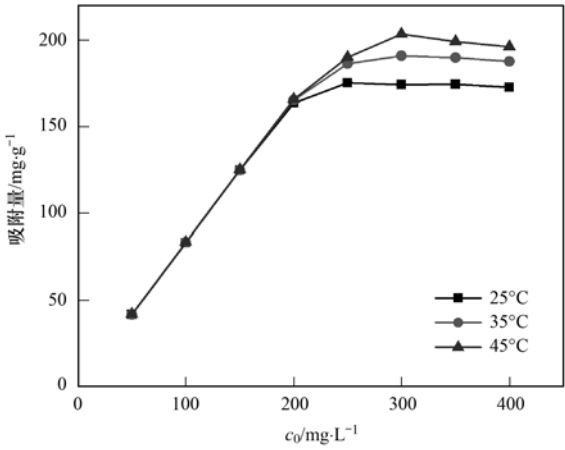


图 9 初始浓度对 KBC 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 的影响

Fig. 9 Effect of initial concentration on $\text{Pb}(\text{II})$ adsorption by KBC

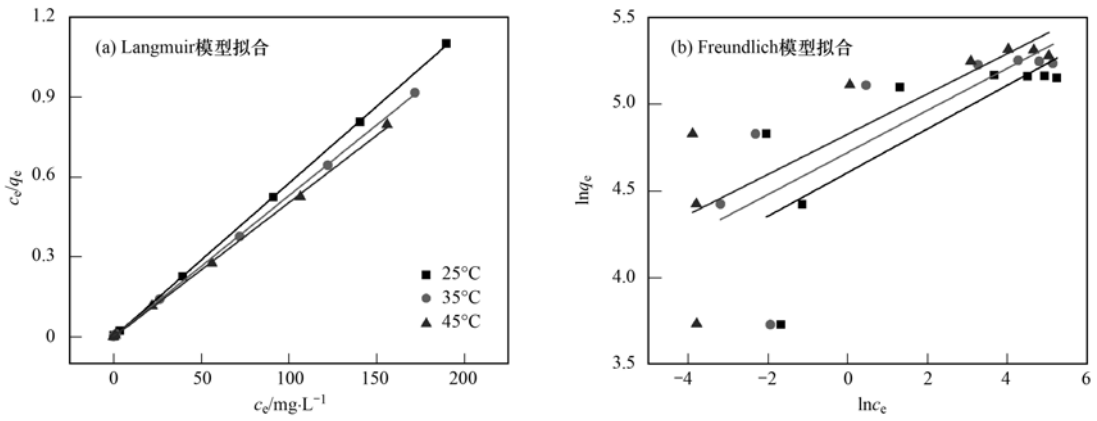


图 10 KBC 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合

Fig. 10 Langmuir and Freundlich model fit for $\text{Pb}(\text{II})$ adsorption by KBC

表 2 KBC 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 的 Langmuir 模型和 Freundlich 模型

Table 2 Langmuir model and Freundlich model for $\text{Pb}(\text{II})$ adsorption by KBC

温度/ $^{\circ}\text{C}$	实验数值		Langmuir 模型		Freundlich 模型		
	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	K_F	n	R^2
25	174.420	173.610	10.340	0.999	99.983	7.951	0.572
35	190.851	188.681	13.422	0.999	112.282	8.242	0.590
45	204.830	198.020	11.411	0.999	124.872	8.670	0.670

的, 且随着初始浓度增大, R_L 值越低, 吸附剂的吸附能力越强, 不可逆吸附程度越高, 说明增大 $\text{Pb}(\text{II})$ 溶液的初始浓度有利于吸附的进行^[22].

2.2.5 KBC 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 的动力学研究

如图 12 考察了吸附时间对 KBC 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 的影响. 在前 300 min 内, KBC 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附量和去除率均急剧增大, 这是由于 KBC 表面吸附位点丰富, 能与溶液中 $\text{Pb}(\text{II})$ 快速结合. 此后吸附过程变得缓慢, 吸附趋于饱和, 因为经过快速吸附后, 吸附剂表面的吸附位点被 $\text{Pb}(\text{II})$ 大量占据, KBC 与溶液中游离 $\text{Pb}(\text{II})$ 的结合速率降低. 当吸附时间达到 360 min 时, 吸附过程达到饱和, 吸附量和去除率达到最大.

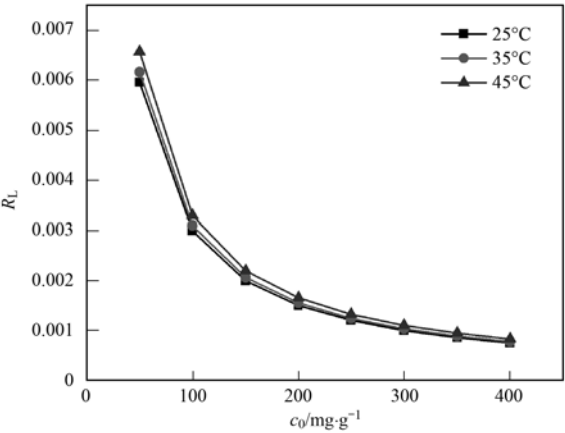


图 11 KBC 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 的 R_L

Fig. 11 The R_L of $\text{Pb}(\text{II})$ adsorbed by KBC

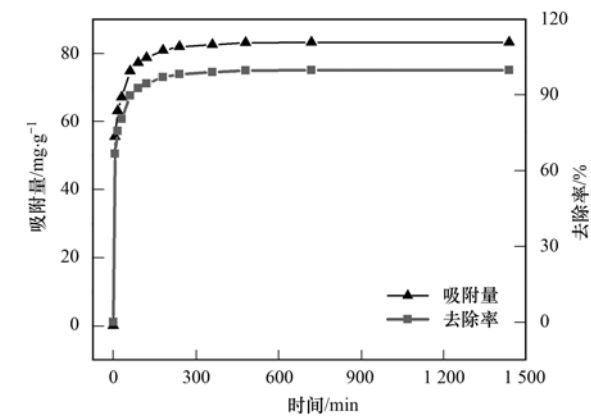


图 12 吸附时间对 KBC 吸附 Pb(Ⅱ) 的影响
Fig. 12 Effect of adsorption time on KBC adsorption of Pb(Ⅱ)

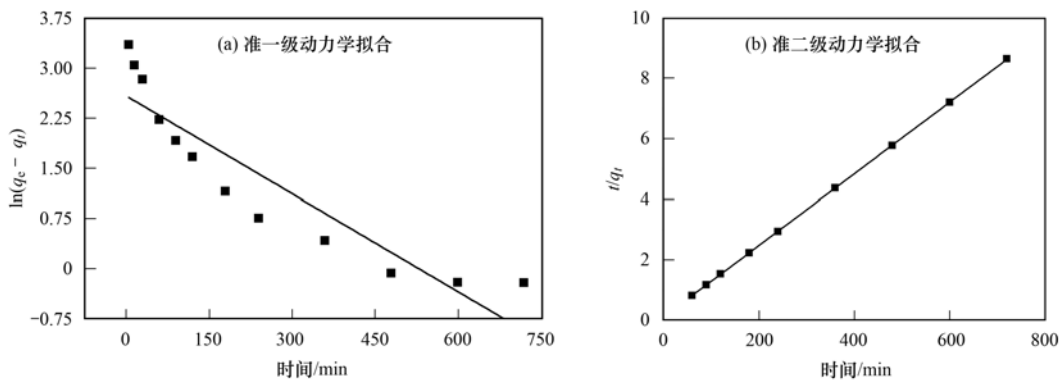


图 13 KBC 对 Pb(Ⅱ) 的吸附动力学
Fig. 13 Kinetics of Pb(Ⅱ) adsorption by KBC

吸附过程且为 KBC 有效吸附 Pb(Ⅱ) 的控制过程. 第 2 阶段拟合曲线变缓, 表示 Pb(Ⅱ) 在 KBC 的孔内进行扩散过程. 第 3 阶段表示 KBC 吸附位点达到饱和而引起吸附平衡过程. 由表 3 可知, KBC 吸附 Pb(Ⅱ) 过程中 c_i 值不为零, K_{id} 值却不断降低, 说明 KBC 对 Pb(Ⅱ) 的吸附过程不仅受到粒子内部扩散限制, 还存在其他综合因素作用而影响整个吸附过程^[25].

表 3 KBC 吸附 Pb(Ⅱ) 的动力学模型和颗粒内膜扩散模型

吸附质		Table 3 Kinetic model for Pb(Ⅱ) adsorption by KBC and diffusion model for the inner membrane of the particles				
吸附质	实验数值	准一级动力学	准二级动力学	颗粒内膜扩散模型		
Pb(Ⅱ)	$q_{e,exp} = 83.230 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$q_e = 13.260 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$q_e = 84.030 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_{id1} = 3.396$	$K_{id2} = 0.909$	$K_{id3} = 0.122$
		$k_1 = 0.005 \text{ min}^{-1}$	$k_2 = 0.002 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	$c_{i1} = 48.690$	$c_{i2} = 68.334$	$c_{i3} = 80.170$
		$R^2 = 0.850$	$R^2 = 0.999$	$R_1^2 = 0.989$	$R_2^2 = 0.968$	$R_3^2 = 0.893$

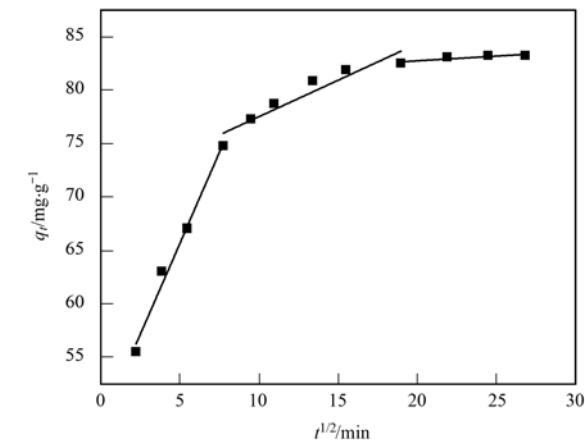


图 14 KBC 吸附 Pb(Ⅱ) 的颗粒内膜扩散模型
Fig. 14 Particle diffusion model for Pb(Ⅱ) adsorption by KBC

分别采用准一级动力学模型^[32]、准二级动力学模型^[32]和颗粒内膜扩散模型^[15]对实验数据进行拟合分析.

从图 13 可知, 准二级动力学模型拟合比准一级动力学模型拟合的吸附量 q_e 与实验结果 $83.230 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 更为接近, 说明 KBC 对 Pb(Ⅱ) 的吸附更符合准二级动力学模型. 吸附过程不是简单的物理扩散过程, 而是以化学吸附为主^[33].

由图 14 可知, KBC 对 Pb(Ⅱ) 的吸附过程用 q_t 与 $t^{1/2}$ 关系来表示, 可知第 1 阶段 q_t 随时间变化很快. 这是因为 KBC 表面含有大量的有效吸附位点, 能够与溶液中的 Pb(Ⅱ) 快速结合, 此过程属于快速

2.3 吸附机制分析

经高锰酸钾改性后吸附剂材料 BET 比表面积降低, 孔径增加; SEM 表明, KBC 表面变得粗糙, 有明显颗粒物附着; EDS 表明, KBC 表面引入了锰元素和钾元素; XRD 表明, KBC 表面负载了锰氧化物, 印证了 SEM 结果, 吸附 Pb(Ⅱ) 后 XRD 图上锰氧化物峰减弱; FT-IR 表明, KBC 含氧官能团数量增多, 并出现 Mn—O 官能团, 吸附后—OH 和 Mn—O 官能团对应波峰降低; XPS 表明, KBC 表面引入了锰基团, 吸附后 Mn—O 含量增多, O=C—O 官能团对应峰消失. 综上, KBC 对 Pb(Ⅱ) 吸附机制为: 高锰酸钾改性生物炭增加其

孔径有利于对Pb(Ⅱ)的物理吸附;改性有利于生物炭表面引入官能团(—OH 和 Mn—O),与Pb(Ⅱ)进行络合作用;KBC 对 Pb(Ⅱ)的吸附符合 Langmuir 等温方程和准二级动力学方程,吸附过程是以化学吸附为主,物理吸附为辅的单分子层吸附;颗粒内膜扩散模型研究表明,该吸附过程受到粒子扩散影响且吸附为自发吸热过程,升温有利于吸附进行。

3 结论

(1)通过 SEM、EDS 和 BET 对制备的材料进行吸附机制分析,结果表明,改性后的 KBC 样品比表面积降低、孔径增大,表面负载大量的锰氧化物颗粒,Mn 元素含量明显增多,改性方法对桉木生物炭具有良好的改性效果。

(2)高锰酸钾改性后的生物炭对 Pb(Ⅱ)的吸附效果明显提高,吸附过程遵循准二级动力学模型,颗粒内膜扩散模型研究表明在吸附过程中受多种因素共同控制。Langmuir 等温学模型能很好地反映 KBC 生物炭材料对 Pb(Ⅱ)的吸附,说明吸附过程是发生在均匀表面的单层吸附。

(3)KBC 对 Pb(Ⅱ)的吸附过程受多种因素影响:吸附剂投加量、pH、吸附时间和溶液初始浓度。实验结果表明,在 Pb(Ⅱ)溶液浓度分别为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,去除率分别为 99.67% 和 99.95%,KBC 在 pH 为 2~7 的范围内都可对溶液中的 Pb(Ⅱ)有良好的吸附效果,在 pH 为 5~7 时,KBC 材料对 Pb(Ⅱ)的去除率可以达到 99% 以上。

(4)对 KBC 吸附 Pb(Ⅱ)后的材料用 FT-IR 和 XRD 分析进行表征分析。KBC 在吸附 Pb(Ⅱ)的过程中,KBC 表面的含氧官能团对 Pb(Ⅱ)具有络合作用。吸附过程主要以化学吸附为主。

参考文献:

- [1] Wu W D, Li J H, Lan T, *et al.* Unraveling sorption of lead in aqueous solutions by chemically modified biochar derived from coconut fiber: a microscopic and spectroscopic investigation[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **576**: 766-774.
- [2] Fu J J, Zhang A Q, Wang T, *et al.* Influence of e-waste dismantling and its regulations: temporal trend, spatial distribution of heavy metals in rice grains, and its potential health risk[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(13): 7437-7445.
- [3] Goretti E, Pallottini M, Ricciarini M I, *et al.* Heavy metals bioaccumulation in selected tissues of red swamp crayfish: An easy tool for monitoring environmental contamination levels[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **559**: 339-346.
- [4] Xia Y, Yang T X, Zhu N M, *et al.* Enhanced adsorption of Pb(Ⅱ) onto modified hydrochar: Modeling and mechanism analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2019, **288**, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121593.
- [5] Izadi A, Mohebbi A, Amiri M, *et al.* Removal of iron ions from industrial copper raffinate and electrowinning electrolyte solutions by chemical precipitation and ion exchange [J]. *Minerals Engineering*, 2017, **113**: 23-35.
- [6] 付向辉, 张立刚, 李立, 等. 电絮凝除铊工艺的响应曲面优化[J]. *稀有金属*, 2020, **44**(5): 530-539.
Fu X H, Zhang L G, Li L, *et al.* Optimization of electrocoagulation process for thallium removal from aqueous solutions by response surface methodology[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2020, **44**(5): 530-539.
- [7] Sirviö J A, Visanko M. Lignin-rich sulfated wood nanofibers as high-performing adsorbents for the removal of lead and copper from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **383**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121174.
- [8] Lalmi A, Bouhidel K E, Sahraoui B, *et al.* Removal of lead from polluted waters using ion exchange resin with $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ for elution[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, **178**: 287-293.
- [9] Hong G S, Li X, Shen L D, *et al.* High recovery of lead ions from aminated polyacrylonitrile nanofibrous affinity membranes with micro/nano structure[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **295**: 161-169.
- [10] 毕景望, 单锐, 韩静, 等. 改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(Ⅱ)的吸附特性[J]. *环境科学*, 2020, **41**(4): 1770-1778.
Bi J W, Shan R, Han J, *et al.* Preparation of modified watermelon biochar and its adsorption properties for Pb(Ⅱ)[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(4): 1770-1778.
- [11] Mohan D, Pittman C U, Bricka M, *et al.* Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **310**(1): 57-73.
- [12] Zhou N, Chen H G, Feng Q J, *et al.* Effect of phosphoric acid on the surface properties and Pb(Ⅱ) adsorption mechanisms of hydrochars prepared from fresh banana peels [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **165**: 221-230.
- [13] Xue Y W, Gao B, Yao Y, *et al.* Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **200-202**: 673-680.
- [14] Liang J, Li X M, Yu Z G, *et al.* Amorphous MnO_2 Modified biochar derived from aerobically composted swine manure for adsorption of Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, **5**(6): 5049-5058.
- [15] Zhu S D, Khan M A, Wang F Y, *et al.* Rapid removal of toxic metals Cu^{2+} and Pb^{2+} by amino trimethylene phosphonic acid intercalated layered double hydroxide: a combined experimental and DFT study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **392**, doi: 10.1016/j.cej.2019.123711.
- [16] Rajapaksha A U, Chen S S, Tsang D C W, *et al.* Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification[J]. *Chemosphere*, 2016, **148**: 276-291.
- [17] Amen R, Yaseen M, Mukhtar A, *et al.* Lead and cadmium removal from wastewater using eco-friendly biochar adsorbent derived from rice husk, wheat straw, and corn cob [J]. *Cleaner Engineering and Technology*, 2020, **1**, doi: 10.1016/j.clet.2020.100006.
- [18] 史盼盼, 黄钦, 米帅, 等. 甲基橙在桉木基磁性活性炭上的吸附行为[J]. *精细化工*, 2020, **37**(6): 1265-1273.

- Shi P P, Huang Q, Mi S, *et al.* Adsorption behavior of methyl orange on the eucalyptus-based magnetic activated carbon [J]. *Fine Chemicals*, 2020, **37**(6): 1265-1273.
- [19] Faheem, Yu H X, Liu J, *et al.* Preparation of MnO_x -loaded biochar for Pb^{2+} removal: Adsorption performance and possible mechanism [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, **66**: 313-320.
- [20] Zeng H T, Zeng H H, Zhang H, *et al.* Efficient adsorption of Cr(VI) from aqueous environments by phosphoric acid activated eucalyptus biochar [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **286**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124964.
- [21] Sun C, Chen T, Huang Q X, *et al.* Enhanced adsorption for Pb(II) and Cd(II) of magnetic rice husk biochar by KMnO_4 modification [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(9): 8902-8913.
- [22] Wang S S, Gao B, Li Y C, *et al.* Manganese oxide-modified biochars: preparation, characterization, and sorption of arsenate and lead [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **181**: 13-17.
- [23] Ma S B, Ahn K Y, Lee E S, *et al.* Synthesis and characterization of manganese dioxide spontaneously coated on carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2007, **45**(2): 375-382.
- [24] Chen Z M, Xiao X, Chen B L, *et al.* Quantification of chemical states, dissociation constants and contents of oxygen-containing groups on the surface of biochars produced at different temperatures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(1): 309-317.
- [25] Liu L, Fan S S. Removal of cadmium in aqueous solution using wheat straw biochar: effect of minerals and mechanism [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(9): 8688-8700.
- [26] Tan G Q, Wu Y, Liu Y, *et al.* Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by manganese oxide coated rice straw biochar — A low-cost and highly effective sorbent [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, **84**: 85-92.
- [27] Ren Y M, Yan N, Feng J, *et al.* Adsorption mechanism of copper and lead ions onto graphene nanosheet/ δ - MnO_2 [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, **136**(2-3): 538-544.
- [28] Puppa L D, Komárek M, Bordas F, *et al.* Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **399**: 99-106.
- [29] Du Q J, Sun J K, Li Y H, *et al.* Highly enhanced adsorption of congo red onto graphene oxide/chitosan fibers by wet-chemical etching off silica nanoparticles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **245**: 99-106.
- [30] 史月月, 单锐, 袁浩然. 改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(6): 2783-2792.
- Shi Y Y, Shan R, Yuan H R. Effects and mechanisms of methyl orange removal from aqueous solutions by modified rice shell biochar [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(6): 2783-2792.
- [31] Feng J, Zou L Y, Wang Y T, *et al.* Synthesis of high surface area, mesoporous MgO nanosheets with excellent adsorption capability for Ni(II) via a distillation treating [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **438**: 259-267.
- [32] Zimmermann A C, Mecabô A, Fagundes T, *et al.* Adsorption of Cr(VI) using Fe-crosslinked chitosan complex (Ch-Fe) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **179**(1-3): 192-196.
- [33] Çelekli A, İlgin G, Bozkurt H. Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on *Chara contraria* [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **191**: 228-235.

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, ZHOW 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)