

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

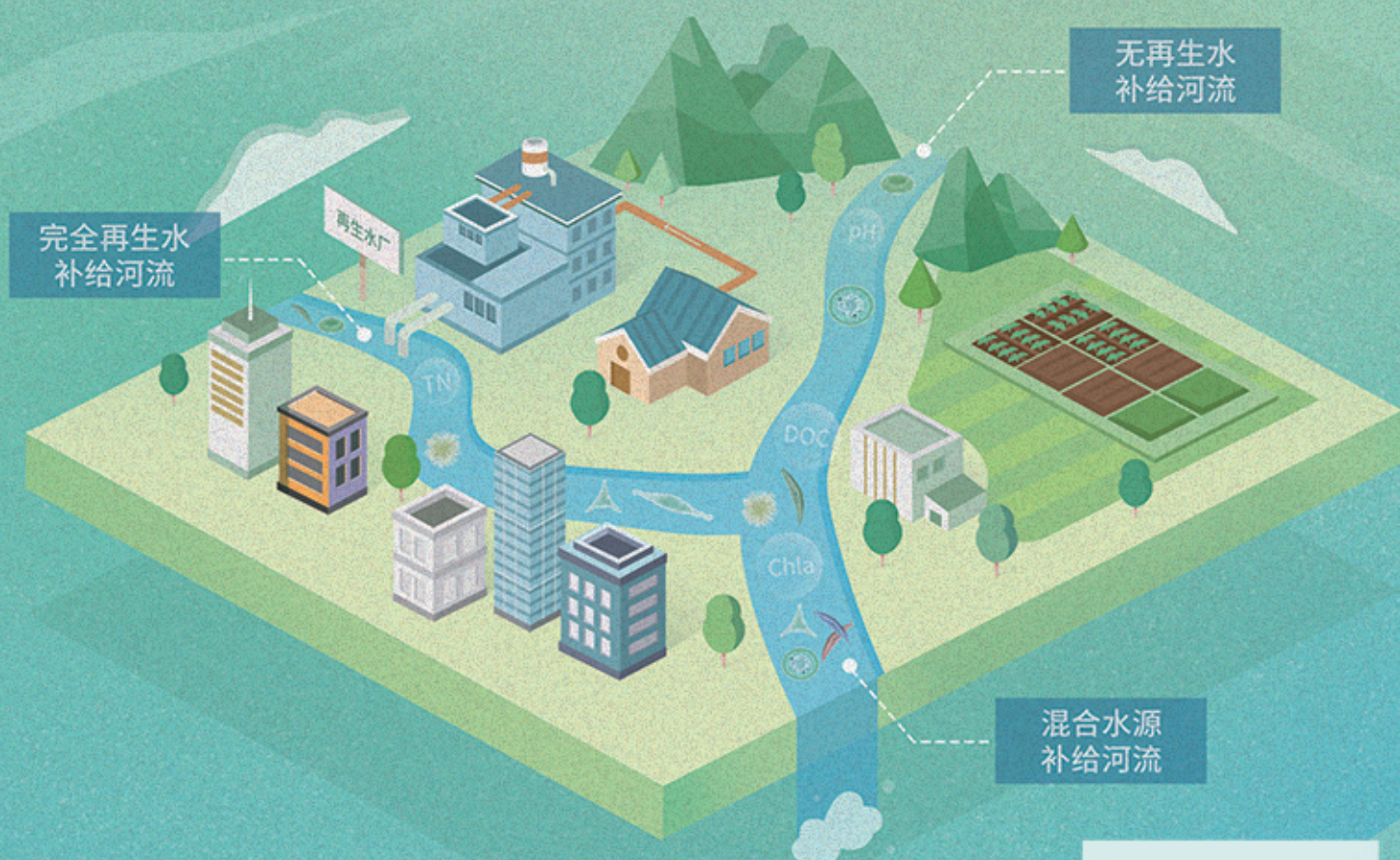
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系

侯颖, 李信, 白灵, 白乙娟, 张淑荣, 王圣瑞, 郑蕾, 丁爱中



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年12月

第43卷 第12期

Vol.43 No.12

目次(卷终)

关中平原城市群 PM _{2.5} 时空演变格局及其影响因素	张军, 金梓函, 王玥, 李旭, 戴恩华 (5333)
中原城市群 PM _{2.5} 浓度驱动因子联动效应及非线性影响	周志衡, 周廷刚, 秦宁 (5344)
长株潭城市群 PM _{2.5} 和 O ₃ 浓度时空分布特征及影响因素分析	刘贤赵, 张国桥, 杨文涛, 吴业荣, 李朝奎, 任毅 (5354)
张掖市城区大气细颗粒物 PM _{2.5} 的化学组成及来源解析	潘成珂, 黄韬, 高宏, 常莉敏, 宋世杰, 毛潇萱, 王佳欣, 赵渊, 马建民 (5367)
2018~2019年冬季天津和青岛 PM _{2.5} 中重金属污染特征与健康风险评估	赵明升, 任丽红, 李刚, 刘亚妮, 赵刚, 张佳浩, 高元官, 杨小阳 (5376)
青岛大气降水中金属浓度、溶解度及其来源解析	孔令冬, 祁建华, 张旭 (5387)
2015~2021年陕西关中城市群臭氧污染变化趋势	赵伟, 王硕, 庞晓蝶, 高博, 卢清, 刘明, 陈来国, 范绍佳 (5399)
海南省背景区域臭氧及其前体物污染特征	谢文晶, 邢巧, 谢东海, 吴晓晨, 胡珊珊, 徐文帅 (5407)
基于双维度校验的珠三角区域臭氧生成机制长期时空演化特征识别	杨雷峰, 谢丹平, 杨俊, 韩静磊, 刘丽君, 袁自冰 (5421)
郑州市夏季大气 VOCs 污染特征及来源解析	齐一谨, 王玲玲, 倪经纬, 何海洋, 赵东旭, 龚山陵 (5429)
兰州市夏季挥发性有机物污染特征及来源解析	杨燕萍, 陈强, 孟宪红, 孙健, 王莉娜, 陶会杰, 杨丽丽 (5442)
地下停车场 VOCs 污染特征与健康风险评估	刘妍, 杨宁, 孙露娜, 吴亚君, 宋鹏飞, 赵耀, 姜昆, 毛洪钧 (5453)
缸内直喷汽油车颗粒物化学组分特征	李家琛, 葛蕴珊, 王浩浩, 王欣, 郝利君, 谭建伟 (5464)
废弃物焚烧处理温室气体排放情景模拟与预测	严薇, 刘舒乐, 吴正方, 高庆先, 杜海波, 马占云, 冯鹏 (5470)
长江颗粒(类)金属元素分布、来源和向海输送	刘珈铭, 吴文涛, 刘笑天, 刘军, 王昊, 臧家业, 张爱周, 冉祥滨 (5478)
澜沧江水系氮磷污染及硝酸盐来源解析	郭树芳, 陈安强, 刁斌, 居学海, 黄宏坤, 刘建香, 毛妍婷, 郭云周, 雷宝坤 (5491)
小浪底水库水沙调控期滨河湿地地下水与河水转化关系	肖春艳, 刘怡凡, 赵同谦, 郭晓明, 陈飞宏, 杨晨 (5499)
磨刀门水道输水水库群饮用水水源水质的时空变化	张坤峰, 昌盛, 张琦, 王思瑞, 谢琼, 张茉莉, 樊月婷, 杨光, 付青 (5509)
疫情背景下长江中游地区典型饮用水源中 PPCPs 分布特征与风险评估	樊月婷, 昌盛, 张坤峰, 涂响, 杨光, 王山军, 张茉莉, 谢琼, 付青 (5522)
北江中上游地表水和沉积物中 PAHs 和 PCBs 污染特征和风险评估	昌盛, 白云松, 涂响, 付青, 张坤峰, 潘杨, 王山军, 杨光, 汪星 (5534)
平朔矿区不同水体水化学特征及氟分布成因	孙龙, 刘廷玺, 段利民, 张文瑞, 郑国峰 (5547)
三峡水库典型消落带土壤 DOM 组分特征及其对有效态镉释放影响	张宝豪, 武亚遵, 徐东昱, 高丽, 李艳艳, 王启文, 高博 (5560)
不同溶解氧条件下沉积物-水体系磷循环	刘笑天, 刘军, 王以斌, 刘珈铭, 吴文涛, 冯耀, 臧家业, 冉祥滨 (5571)
2011~2019年鄱阳湖水质演化特征及主要污染因子解析	谢慧钰, 胡梅, 嵇晓燕, 曹炳伟, 贾世琪, 徐建, 金小伟 (5585)
乌梁素海表层沉积物中营养盐和重金属分布特征以及风险评价	杜彩丽, 黎佳茜, 李国文, 李晓光, 赵琛, 张列宇 (5598)
生物炭吸附雨水径流难生物降解有机氮效能及机制	苏增辉, 孙萍, 陈友媛, 罗冠杨, 王秀海, 郑天元 (5608)
不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系	侯颖, 李信, 白灵, 白乙娟, 张淑荣, 王圣瑞, 郑蕾, 丁爱中 (5616)
锰氧化物改性生物炭基质材料对典型喹诺酮类抗生素的吸附及其在人工湿地的应用	高惠子, 田伟君, 张子钰, 邹梦圆, 杨淑洁, 赵婧, 储美乐, 江俊峰 (5627)
KOH 活化小麦秸秆生物炭对废水中四环素的高效去除	徐晋, 马一凡, 姚国庆, 张宇珊, 杨李琪, 周娜, 范世锁 (5635)
改性凹凸棒负载硫化亚铁的制备及其对水中 Mo(VI)的吸附机制	练建军, 郭洪艳, 叶天然, 孔巧平, 徐晴, 吴朝阳, 陈波, 牛司平 (5647)
桉树生物炭负载绿色合成纳米零价铁去除水中 Cr(VI)	刘沁文, 丁爱中, 梁信, 谢领辉, 鄢俊彬, 李娜 (5657)
镁改性硅藻土回收废水氮磷产物对水中 Pb ²⁺ 和 Zn ²⁺ 的去除	吴盈秋, 夏鹏, 李远, 王学江 (5667)
钠化改性河南南部膨润土吸附亚甲基蓝性能分析	程飞鹏, 杨冬亮, 常乐, 吴登峰 (5676)
上海市典型工业用地土壤和地下水重金属复合污染特征及生态风险评价	李晓曼, 李青青, 杨洁, 黄沈发, 张施阳, 吉敏 (5687)
重庆市煤矸山周边农用地土壤重金属污染评价和定量溯源解析	马杰, 刘萍, 刘今朝, 郭春会, 张秀, 王玲灵 (5698)
典型石油场地周边土壤重金属形态特征及源解析	官健, 何连生, 李强, 王耀锋, 曹莹, 刘晓雪, 高存富 (5710)
基于 PMF 模型的垃圾焚烧厂周边农田土壤重金属源解析	张恬雨, 胡恭任, 于瑞莲, 林承奇, 黄华斌 (5718)
香河县农田土壤重金属污染生态与健康风险评估	陈瑜佳, 屈星辰, 张斌, 李现涛, 朱国平, 查同刚 (5728)
地质构造单元交接带表土中重金属污染特征对比及源解析:以重庆城口地区为例	刘永林, 吴梅, 刘睿, 李军, 倪润祥, 刘双燕, 田兴磊, 赵家宇, 刘怡, 夏传波 (5742)
新疆典型地区植物和土壤多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评估	杨北辰, 解启来, 郑芊, 郑晓波, 叶金明, 唐成金, 梁晓晖 (5751)
肥料调控强化象草对重度 Cd 污染农田修复效果	伍港繁, 周航, 唐棋, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (5761)
微碱性土壤施用烟秆生物炭与磷酸盐降低小麦籽粒镉积累	杨艳征, 张银鸽, 李畅, 扶海超, 秦世玉, 王龙, 刘亥扬, 刘红恩, 睢福庆, 赵鹏 (5769)
产多胺细菌提高小麦 Cd 抗性和消减 Cd 吸收机制	姬明飞, 吴雪姣, 李晓哲, 陈兆进, 姚伦广, 张君, 庞发虎, 韩辉 (5778)
硫酸盐还原菌对碱性和酸性农田土壤中重金属的钝化效果及其作用机制	高羽, 刘雨辰, 郭晓方, 吉莉, 张桂香, 张哲海, 夏红丽, 何文峰, 张博远 (5789)
巨大芽孢杆菌对土壤理化性质及植物富集镉的影响	王萍, 李一曼, 王雪佳, 许亚琼, 张书强, 李倩, 徐凯莉, 李荣华, 张增强 (5798)
嘉陵江滨岸带不同土地利用类型土壤真菌群落结构与功能多样性	竹兰萍, 徐飞, 王佳颖, 朱智豪, 张拓, 张富斌 (5808)
添加生物炭对琼北地区双季稻田生物固氮的影响	赵炎, 袁新生, 唐瑞杰, 邵晓辉, 李凯凯, 文昌丽, 陈琦琦, 伍延正, 孟磊, 汤水荣 (5819)
基于g-C ₃ N ₄ 研究环境中甲氧苄啶的光降解行为及其毒性	朱娜, 王星阳, 焦俊恒, 王磊, 梁栋, 李广科, 桑楠 (5832)
“双碳”目标下中国省域碳排放核算分析	杨柏, 秦广鹏, 郭钦 (5840)
长株潭城市群地类转移的碳传导效应与预测	杨旭, 刘贤赵 (5850)
基于分类的张家港市生活垃圾典型处置情景环境效益分析	张涛, 郑钧文, 孙煜豪, 白冬锐, 杨婷, 张冰, 郭含文, 陈坦, 王洪涛 (5861)
《环境科学》第43卷(2022年)总目录	(5873)
《环境科学》征订启事(5386) 《环境科学》征稿简则(5521) 信息(5607,5741,5768)	

桉树生物炭负载绿色合成纳米零价铁去除水中 Cr(VI)

刘沁文¹, 丁爱中^{1*}, 梁信², 谢领辉², 鄢俊彬², 李娜²

(1. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875; 2. 江苏众川生态环境有限公司, 南京 210019)

摘要: 以桉树叶提取物绿色合成的纳米零价铁(nZVI)为主体, 使用桉树生物炭(EBC)负载, 成功制备一种高效去除 Cr(VI)的复合材料(EBC-nZVI), 考察单一材料和复合材料去除 Cr(VI)的效果差异和循环利用潜力; 并研究投加量和溶液初始 pH 对去除效果的影响. 使用 GC-MS 分析合成前后提取液中成分变化, 通过 SEM-EDS、FTIR、XRD 和 XPS 对材料表征, 结合吸附动力学和吸附等温线实验讨论去除机制. 结果表明, 绿色合成过程中桉树叶提取液提供了充当还原剂和封端剂的生物分子, 复合材料分散性良好并有效缓解 nZVI 的钝化. 复合材料去除 Cr(VI)的过程中 EBC 和 nZVI 表现出协同作用, 在 pH 为 3, 投加量 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下对 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI)溶液去除率达到 99.5% 以上, 且具有良好的循环利用潜力. EBC-nZVI 吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型, 活性位点与 Cr(VI)的化学吸附过程是去除速率的主要限制因素. EBC-nZVI 与 Cr(VI)的反应机制是 nZVI 和 Fe(II)将吸附的 Cr(VI)还原为 Cr(III), 然后通过表面络合、官能团吸附和共沉淀以 FeOOH、 Fe_2O_3 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 Cr_2O_3 的形式实现去除.

关键词: 桉树; 绿色合成; 纳米零价铁; 生物炭; Cr(VI)

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)12-5657-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.202201252

Removal of Cr(VI) from Water Using Green Synthesis Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on *Eucalyptus* Biochar

LIU Qin-wen¹, DING Ai-zhong^{1*}, LIANG Xin², XIE Ling-hui², YAN Jun-bin², LI Na²

(1. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Jiangsu Zhong Chuan Ecological Environment Co., Ltd., Nanjing 210019, China)

Abstract: A composite material with a high efficiency of Cr(VI) removal, green synthesis nanoscale zero-valent iron supported on *Eucalyptus* biochar (EBC-nZVI), was prepared by using *Eucalyptus* leaf extract-synthesized nanoscale zero-valent iron (nZVI) as the functional body and *Eucalyptus* sawdust-derived biochar (EBC) as the support material. The difference in Cr(VI) removal efficiency and recycling potential between the single material and composite material was explored. Some parameters affecting the Cr(VI) removal were also investigated, including the dosage and initial pH. The changes in components in *Eucalyptus* leaf extracts before and after synthesis were analyzed using GC-MS. SEM-EDS, FTIR, XRD, and XPS were used to characterize the material, and the removal mechanism was discussed in combination with adsorption kinetics and isothermal adsorption experiments. The results showed that *Eucalyptus* leaf extracts provided biomolecules as reducing agents and capping agents in the process of green synthesis. The EBC-nZVI had good dispersion and effectively alleviated the passivation of nZVI. EBC and nZVI of composite material displayed a synergistic effect, and the final Cr(VI) removal percentage was above 99.5% under the following conditions: pH=3, EBC-nZVI dosage of $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, and Cr(VI) concentration of $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; the experiments showed that it had good regeneration potential. The adsorption reactions were in line with the pseudo-second order model and Langmuir model, and the main step to limit the adsorption rate was the chemical adsorption process of the active sites with Cr(VI). The removal mechanism was mainly via the reduction of adsorbed Cr(VI) to Cr(III) by nZVI and Fe(II), which then could be removed by surface complexation, functional group adsorption, and co-precipitation in the form of FeOOH, Fe_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, and Cr_2O_3 .

Key words: *Eucalyptus*; green synthesis; nanoscale zero-valent iron; biochar; Cr(VI)

环境中金属铬主要以 Cr(III)和 Cr(VI)价态存在, Cr(III)移动性弱, 微量存在对人体几乎无影响; 但 Cr(VI)的毒性是 Cr(III)的数百倍, 流动性极强, 具有致癌、致畸和致突变的效应, 因而受到持续关注^[1]. Cr(VI)在冶金工程和电池制造等行业应用广泛^[2,3], 领域的高速发展使得其污染加剧. 水环境中 Cr(VI)浓度大于 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 被认为是有毒的^[4], 目前已经使用大量技术方法去除水体中的 Cr(VI)^[5-7], 单一技术吸附效果差、修复周期长, 组合使用成本高且实施难度较大, 所以亟需一种经济且能够高效修复环境中 Cr(VI)的方法.

纳米零价铁(nanoscale zero-valent iron, nZVI)因其强吸附性、高反应活性和低廉的价格被认为是一种有良好前景的环境修复材料, 在 Cr(VI)污染修复

过程中发挥重大作用. 常用制备方法有液相还原法和碳热法等^[8-12]. 但传统方法需要使用有毒化学制剂并消耗大量能量, 生成的 nZVI 易团聚氧化, 导致反应性降低. 可生物降解的聚合物或表面活性剂覆盖在 nZVI 表面可以有效防止聚集和氧化, 研究表明植物提取液中存在类似效果的有机物, 这为绿色合成提供新的思路. Weng 等^[13]制备绿色合成 nZVI 对电镀废水中 Cr(VI)和 Cu(II)的去除率达到 58.9%

收稿日期: 2022-01-25; 修订日期: 2022-03-04

基金项目: 内蒙古自治区科技重大专项(2019ZD001); 国家重点研发计划项目(2018YFC1800905); 北部湾环境演变与资源利用教育部重点实验室(南宁师范大学)开放或系统基金项目(NNU-KLOP-K1932)

作者简介: 刘沁文(1998 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制理论与技术, E-mail: qinwenliu1998@163.com

* 通信作者, E-mail: 00061@bnu.edu.cn

和 33.0%; 绿茶提取液制备的纳米零价铁-铜双金属颗粒对 Cr(VI) 有良好的去除效果^[14]. 但 nZVI 去除 Cr(VI) 的过程中易被氧化物或沉淀包覆表面而影响活性, 生物炭负载 nZVI 可减缓钝化层形成, 邓小强^[15]发现生物炭负载 nZVI 后可以结合二者优点增强材料性能; Zhang 等^[16]发现绿色合成氧化铁颗粒被生物炭负载后吸附性能显著提高.

然而目前还没有利用生物炭负载桉树叶提取物绿色合成纳米零价铁去除重金属的研究, 其性能和机制尚未可知. 本文使用绿色合成方法制备桉生物炭 (*Eucalyptus* biochar, EBC) 负载纳米零价铁 (EBC-nZVI), 分析不同条件对 EBC-nZVI 去除 Cr(VI) 的性能影响, 通过材料表征、吸附动力学和吸附等温线实验研究去除机制.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验材料: 七水合硫酸亚铁 (国药集团化学试剂有限公司, 优级纯)、1,5-二苯基碳酰二肼 (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)、丙酮 (北京市通广精细化工公司, 分析纯)、重铬酸钾 (北京化工厂, 分析纯)、无水乙醇 (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)、硫酸 (北京化工厂, 分析纯)、磷酸 (国药集团化学试剂有限公司, 优级纯)、盐酸 (北京市通广精细化工公司, 优级纯) 和氢氧化钠 (北京化工厂, 分析纯). 桉树叶和木屑来源于广西玉林某木材加工厂, 所有水溶液使用去离子水制备.

1.2 EBC-nZVI 制备

桉树木屑烘干后放入管式炉 (河南南阳, THL-WS-159 * 1000) 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 恒温 2 h, 期间保持内部炉体热量分布和碳化的均匀^[17], 干燥后封装保存备用.

桉树叶用去离子水洗净, 室温下干燥. 称取 15 g 桉树叶放入锥形瓶, 加入 250 mL 去离子水并封口, 置于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煮沸 1 h, 真空过滤得到提取液置于 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存. 在提取液中加入 1.2 g 生物炭, 氮气环境下超声作用改性 15 min, 然后逐滴加入 250 mL $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 溶液, 磁力搅拌直至溶液变成黑色, 颜色变化表明复合材料的生成. 真空抽滤后用蒸馏水和无水乙醇冲洗 3 遍, 冷冻干燥 24 h, 标记为 EBC-nZVI 封装备用. 绿色合成 nZVI 制备方法相同, 仅不需要生物炭负载.

1.3 表征方法

使用气质联用仪 (GC-MS, SCIONSQ-456GC, 美国) 测定反应前后提取液主要成分的变化; 振动样品磁强计 (VSM, LakeShore7410, 美国) 测定材料室

温下的磁性; 扫描电镜 (SEM, S-4800, 日本日立高新技术株式会社) 观察材料表面结构形态, 配备的能谱仪 (EDS) 测定区域内材料样品的主要元素组成; 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Nexus 670, 美国 Nicolet 公司) 在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波长范围内测定材料在反应前后官能团的变化; X' Pert PRO MPD 型衍射仪 (XRD, 荷兰 PANalytical 公司) 对反应前后材料进行 X 射线衍射表征; X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB MK II, 英国 VG Scientific 公司) 测定反应前后材料表面物质的化学成分变化.

1.4 Cr(VI) 的去除实验

1.4.1 序批实验和测试方法

取 40 mL $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI) 溶液于聚氯乙烯离心管中, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下置于恒温振荡器中以 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 持续反应 24 h, 水样经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后用于分析, 每组实验另外设有两组平行实验. 依据《二苯碳酰二肼分光光度显色法》(GB 7467-1987) 使用紫外-可见分光光度计 (UV-2600, 日本) 测定溶液中 Cr(VI) 浓度, 使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Spectro-Arcos, 德国) 测定总铬浓度, Cr(III) 浓度为总铬和 Cr(VI) 浓度之差.

1.4.2 吸附动力学和吸附等温线实验

吸附动力学实验条件为: 在初始 pH 为 3 的 40 mL $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI) 溶液中加入 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EBC-nZVI, 计算不同时间间隔时 EBC-nZVI 的吸附容量. 吸附等温线实验条件为: 取 $50\sim 500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的质量浓度梯度 Cr(VI) 溶液, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 为 3, 材料投加量为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下进行 24 h 的等温实验, 计算 EBC-nZVI 吸附容量变化.

去除率和单位材料吸附容量按式 (1) 和式 (2) 计算, 表达式如下:

$$\text{去除率} = [(c_0 - c_e)/c_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = (c_0 - c_e) \times V/m \quad (2)$$

式中, q_e 为平衡时材料的吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); c_0 和 c_e 分别为溶液中 Cr(VI) 的初始浓度和平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为溶液体积 (mL); m 为投加质量 (g).

选取准一级动力学 [式 (3)]、准二级动力学 [式 (4)] 和 Weber-Morris 颗粒内扩散 [式 (5)] 模型拟合动力学实验数据, 表达式如下:

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

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

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

式中, t 为反应时间 (min), q_t 为 t 时刻的去除量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 、 k_2 和 k_{di} 分别为准一级动力学模型速

率常数 (min^{-1})、准二级动力学模型速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$] 和 颗 粒 内 扩 散 速 率 [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}$]; C_i 为截距 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 表示边界层厚度.

采用 Langmuir[式(6)]、Freundlich[式(7)]吸附等温模型对吸附等温线数据进行拟合, 并计算吸附因子 R_L [式(8)], 表达式如下:

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

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln c_e$$
 (7)

$$R_L = 1/(1 + K_L c_0)$$
 (8)

式中, q_m 为最大吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) 和 K_F 分别为 Langmuir 和 Freundlich 吸附常数; n 为 Freundlich 模型吸附强度; R_L 为描述 Langmuir 模型吸附特性的无量纲吸附因子.

2 结果与讨论

2.1 表征结果

2.1.1 GC-MS 分析

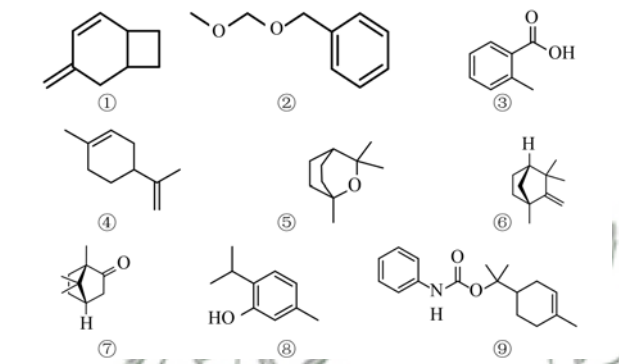
使用 GC-MS 对桉树叶提取液在制备前后的主要成分变化做了分析, 结果如图 1 所示, 表 1 列出制备前后变化较大的成分. 从中可以看出制备前后提取液发生明显变化的包括酚类、酮类、醛类、胺类和烷烃类等化合物. 其中一部分物质富含—OH、=O 和—CHO 等还原性的基团, 在制备过程中充当还原剂作用; 而其他类物质会包覆在材料表面, 由于其中含有 C=C 可被氧化结构或苯环等稳定结构, 可充当封端剂保护材料不被氧化, 提高反应活性.

2.1.2 SEM-EDS 分析

3 种材料的 SEM-EDS 分析结果如图 2 所示. 图 2(a)可以看出 EBC 具有光滑表面形态和不规则多孔结构. 图 2(b)为单独合成的 nZVI 颗粒, 形状为椭圆形, 颗粒尺寸为 30 ~ 100 nm, 因高表面自由能^[18]

表 1 桉树叶提取液中主要有机分子

Table 1 Active principles in <i>Eucalyptus</i> leaf extracts		
英文名称	停留时间 (RT)/min	分子 结构
4-Methylenebicyclo[4.2.0]oct-2-ene Benzene,	8.165	①
[(methoxymethoxy)methyl]-	8.349	②
1,4-Dihydro-2-methylbenzoic acid	8.765	③
D-Limonene	10.447	④
Eucalyptol	10.574	⑤
Fenchone	12.323	⑥
Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,7,7-trimethyl-, (1S)-	12.847	⑦
Thymol	13.298	⑧
3-Cyclohexene-1-methanol, a,a,4-trimethyl-, 1-(N-phenylcarbamate)	16.037	⑨



和磁力相互作用, 呈团簇状聚集分布. 图 2(c)显示使用 EBC 负载后, 因表面官能团增强了铁离子和 nZVI 的空间位阻效应, nZVI 随机均匀地分散在表面, 暴露出更多的活性位点. 图 2(d)为 EBC-nZVI 与 Cr(VI) 反应后形貌, 表面变粗糙, 出现大量针状颗粒物质沉积在 EBC 表面, 缓解 nZVI 的钝化.

相比于 EBC[图 2(e)], EBC-nZVI 的 EDS 图[图 2(f)]出现 Fe 峰验证了 nZVI 的成功负载, 氧元素质量分数上升, 增加部分来源于提取液中作为封端剂的生物分子及部分 nZVI 形成的氧化铁外壳. 与 Cr(VI) 反应后, 图 2(g)中出现两个强弱不同的 Cr 峰, Fe 峰显著减弱, 表明 Cr(VI) 与 nZVI 发生反应并

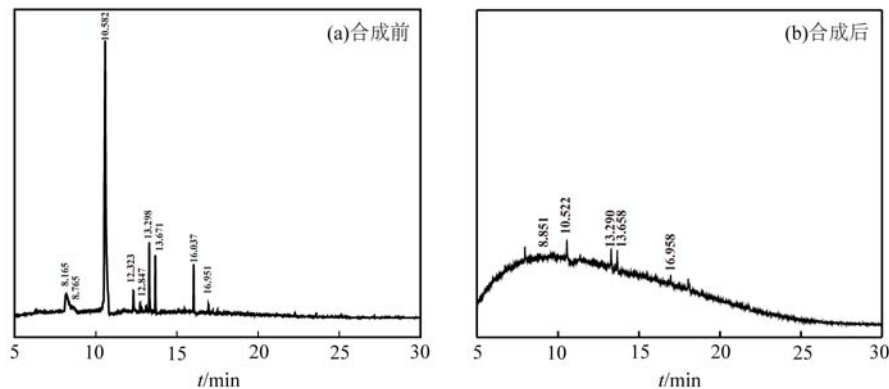
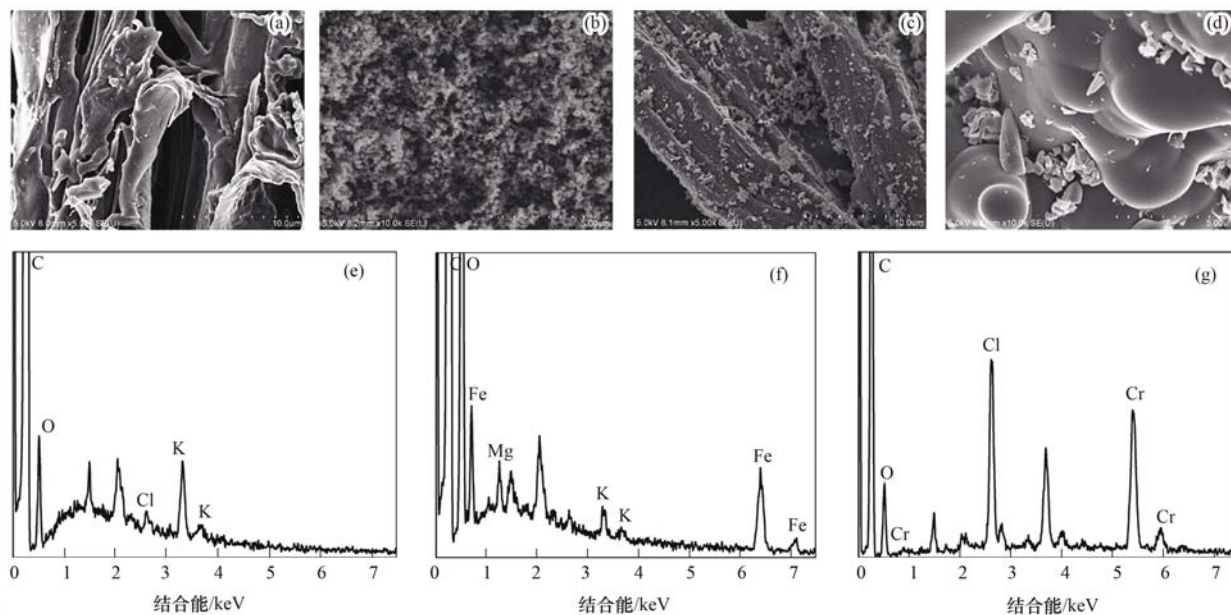


图 1 桉树叶提取液 GC-MS 图谱

Fig. 1 GC-MS spectra of *Eucalyptus* leaf extracts



(a) EBC 的 SEM; (b) nZVI 的 SEM; (c) 反应前 EBC-nZVI 的 SEM; (d) 反应后 EBC-nZVI 的 SEM;
(e) EBC 的 EDS; (f) 反应前 EBC-nZVI 的 EDS; (g) 反应后 EBC-nZVI 的 EDS

图 2 不同材料的 SEM 和 EDS 图

Fig. 2 SEM and EDS images of different materials

被吸附。

2.1.3 XRD 和 VSM 分析

图 3(a) 为 EBC-nZVI 反应前后的 XRD 图。观察发现反应前缺少明显的衍射峰, 表明其表面合成的 Fe^0 主要为非晶态物质, 在 $2\theta = 24^\circ$ 位置出现的宽峰是桉树叶提取物中充当还原剂和封端剂的生物分子衍射峰^[18-21], 由于其包覆在材料表面, 削弱 Fe^0 和其他晶体物质的衍射峰。反应后在 $2\theta = 26.84^\circ$ 出现明显的 FeOOH 特征峰和 $2\theta = 42.79^\circ$ 的 Fe_2O_3 特征峰^[22], 说明 Fe^0 与 Cr(VI) 发生氧化还原反应。

由磁滞曲线可知 EBC-nZVI 是铁磁性的[图 3(b)], 具有通过外加磁场进行回收的能力, 饱和磁化强度为 $8.49 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。材料磁滞现象不明显, 在无外加磁场的情况下磁性较弱, 一定程度避免了团聚现象发生。

2.1.4 FTIR 分析

反应前后 EBC 和 EBC-nZVI 的 FTIR 分析如图 4 所示, EBC 表面含有丰富的官能团, 波数 3430 cm^{-1} 附近的吸收峰对应 $-\text{OH}$ 的伸缩振动^[23], 1580 cm^{-1} 和 1136 cm^{-1} 处出现的峰分别属于芳香结构振动和 $\text{C}-\text{O}$ 弯曲振动^[22,24], 与 Cr(VI) 反应后 $-\text{OH}$ 振动减弱。EBC-nZVI 的特征峰发生明显变化, 3430 cm^{-1} 处峰极大增强归因于 $-\text{OH}$ 与 nZVI 或氧化物的成键作用, 在 1720 、 1342 和 1063 cm^{-1} 新出现的峰与桉树叶提取物中的生物分子的覆盖有关。在 565 cm^{-1} 新形成的峰与 $\text{Fe}-\text{O}$ 相关, 说明 nZVI 的成功负载^[25]。与 Cr(VI) 反应后, 3430 cm^{-1} 处和新形成的 $\text{C}=\text{O}$ 峰几乎消失, 表明官能团参与了 Cr(VI) 的去除, 证实 EBC 和 nZVI 的协同去除作用。

2.2 材料去除效果

在 pH 为 3, 材料投加量 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下测定 3

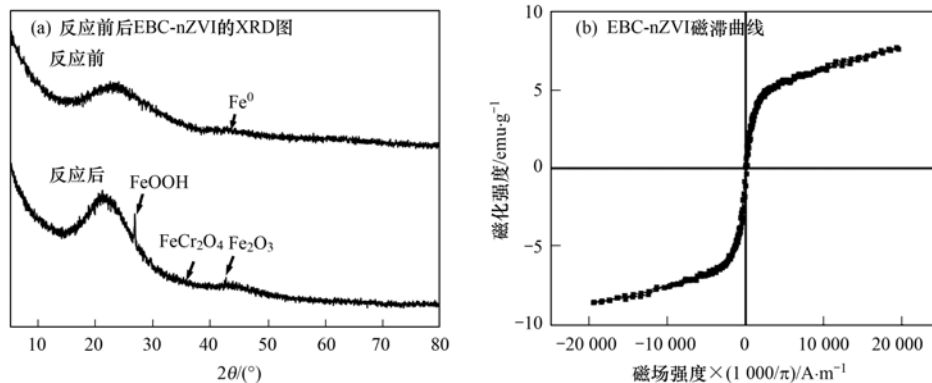


图 3 EBC-nZVI 的 XRD 图和磁性分析

Fig. 3 XRD spectra and magnetic hysteresis loop of EBC-nZVI

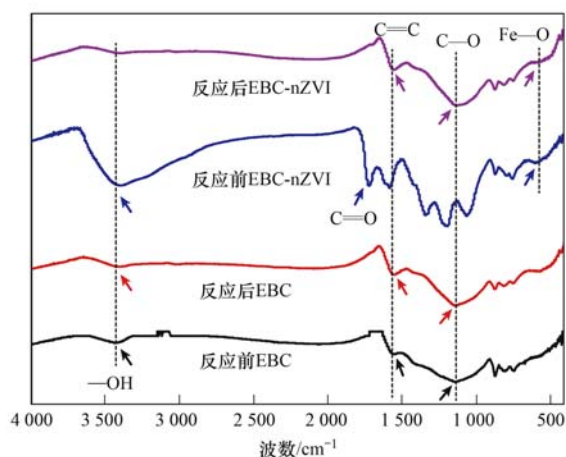
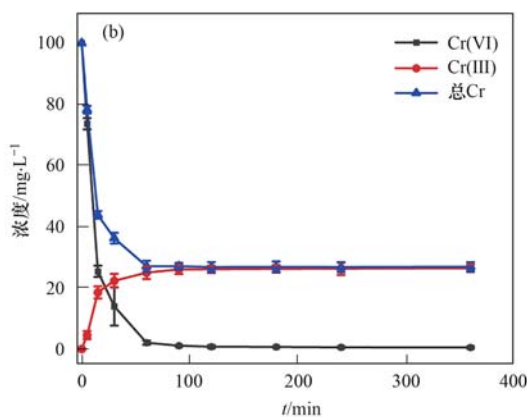
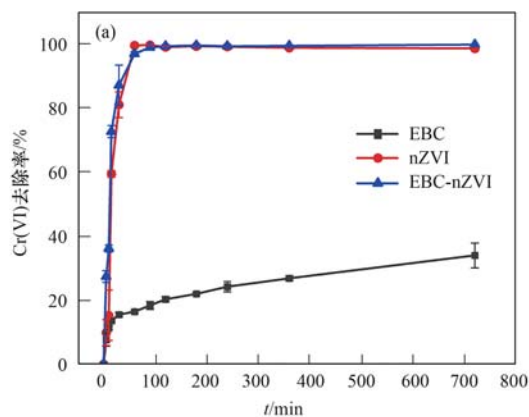


图4 反应前后 EBC 和 EBC-nZVI 的傅里叶红外光谱

Fig. 4 FTIR spectra of EBC and EBC-nZVI before and after reaction



(a) 不同材料对 Cr(VI) 的去除效果, (b) EBC-nZVI 去除过程中 Cr(VI)、Cr(III) 和总铬浓度变化

图5 不同材料对 Cr(VI) 的去除效果和 Cr(VI)、Cr(III) 和总铬浓度变化

Fig. 5 Removal of Cr(VI) by different materials and change in Cr(VI), Cr(III), and total Cr in EBC-nZVI removal

断降低,表明 Cr(VI) 不断被吸附和还原成 Cr(III)。5 min 内 Cr(VI) 浓度急剧下降,而溶液中 Cr(III) 浓度上升不明显,因为反应初期材料表面存在大量活性位点,生成的 Cr(III) 被吸附,且在较低的 pH 条件下容易与 Fe(II) 结合生成稳定的 FeCr_2O_4 。总铬随着反应的进行不断降低,120 min 后吸附反应基本达到平衡,浓度为 $26.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,表明 $73.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cr 被材料吸附。

2.3 EBC-nZVI 去除 Cr(VI) 的影响因素

2.3.1 投加量对去除 Cr(VI) 的影响

投加量是影响 Cr(VI) 去除效果的重要因素,决定着吸附剂与吸附质之间的吸附平衡^[28]。图 6 显示了在 pH 为 3,不同 EBC-nZVI 投加量条件下 Cr(VI) 的去除效果,投加量由 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率由不足 20% 增加至 99.5% 以上;继续增加至 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, Cr(VI) 的去除率和去除速率无显著差异, q_e 反而降低。这与 Deveci 等^[28] 的结果略有差异,与 Lyu 等^[29] 的结果相似。随着投加量增加,吸附活性

种材料的去除效果,结果如图 5(a) 所示。nZVI 和 EBC-nZVI 相较 EBC 去除率由 33.96% 分别提升至 98.60% 和 99.82%,说明 nZVI 是有效去除 Cr(VI) 的主体部分。但 EBC-nZVI 在 60 min 内对 Cr(VI) 的去除效率显著高于 nZVI,差异表明复合材料的协同去除作用,有快速修复水体 Cr(VI) 污染的潜力。Wu 等^[26] 的研究也表明生物炭负载聚乙二醇稳定的 nZVI 复合材料对 Cr(VI) 的去除率远高于相同方法制备的 nZVI。主要是由于 EBC 通过表面官能团和静电引力吸附固定 Cr(VI) 和还原产物;而 nZVI 的吸附能力较弱,主要依靠铁氧化物与阴离子之间的静电引力^[27]。

图 5(b) 显示了 EBC-nZVI 去除过程中 Cr(VI)、Cr(III) 和总铬浓度变化, Cr(VI) 在总铬中的比例不

位点数目增加到合适的水平使 Cr(VI) 的去除率达到最大;由于制备使用的原材料不同导致材料分散性有所差异,继续增加会出现聚集效应且吸附位点难以饱和。综合考虑去除效果和材料充分利用,在后续实验中选择 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为投加量条件。

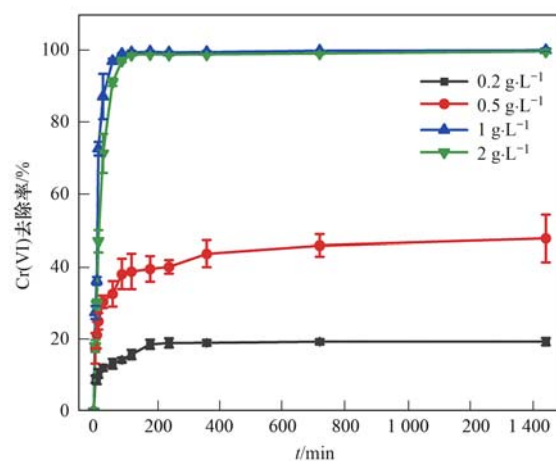


图6 EBC-nZVI 投加量对 Cr(VI) 去除效果的影响

Fig. 6 Effect of EBC-nZVI dosage on the Cr(VI) removal

2.3.2 溶液 pH 对去除Cr(VI)的影响

pH 是影响去除过程的又一重要因素,pH 的变化会改变溶液中 Cr 离子赋存形态、材料表面电荷和官能团等特征^[30].图 7 显示了 pH 在 1~10 时的去除效果和反应后 pH 变化,当溶液初始 pH 逐渐由酸性向中性和碱性转换时去除率迅速下降,相关研究也报道了此现象^[31].主要原因是酸性溶液中Cr(VI)阴离子与质子化的官能团存在静电吸引,容易被吸附;HCrO₄⁻是酸性时Cr(VI)的主要赋存形态,其吸附自由能低,具有更强的吸附能力^[32];适当浓度 H⁺有利于表面钝化层的溶解,暴露更多活性位点.碱性溶液中 OH⁻与Cr(VI)阴离子竞争活性位点,且产物易沉积在表面加速钝化.

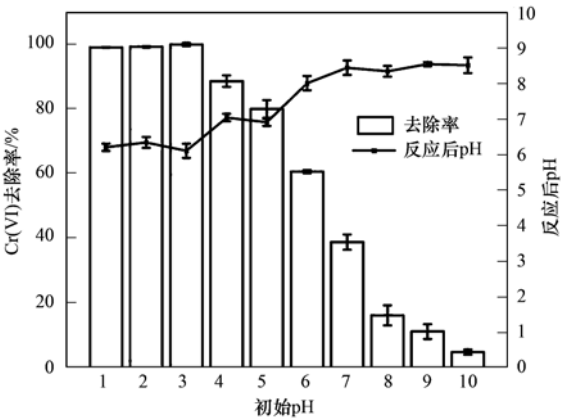


图7 pH对EBC-nZVI去除Cr(VI)效果的影响

Fig. 7 Effect of pH on the Cr(VI) removal by EBC-nZVI

反应后溶液 pH 保持在 6~9.酸性溶液反应后 pH 升高幅度较大,说明 H⁺大量参与还原;碱性溶液反应后 pH 有所下降,表明溶液中 OH⁻被消耗,发生络合反应.值得注意的是 pH 为 3 时去除率最高,由此应认识到强酸性溶液中存在过量的 H⁺会暴露接近氧化物包裹层的 nZVI,产生大量 Fe(II),Cr(III)与 Fe(II)形成稳定的 FeCr₂O₄加速腐蚀;过量的 H⁺会破坏 Cr(OH)₃层,使吸附的 Cr 再次释放^[33].

2.4 去除机制研究

2.4.1 吸附动力学实验结果

使用准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散模型拟合实验数据.由图 8(a)可知,初始阶段吸附速率很快,逐渐减缓后趋于平衡;对比表 2 中 R²可知准二级动力学模型拟合结果更接近实验数据,且拟合的 q_e更接近实验值(108.23 mg·g⁻¹).说明吸附过程主要是化学吸附,其表面活性位点与 Cr(VI)的化学吸附过程是吸附速率的主要限制因素^[34,35].颗粒内扩散模型拟合曲线如图 8(b)所示,包含 3 个存在截距的线性阶段,边界层的膜扩散和颗粒内孔隙扩散同时发生,内外表面活性位点吸附快速发生.所以颗粒内扩散不是吸附反应速率的唯一限制因素,由于材料颗粒尺寸较小和投加量少等,边界层的传质阻力较大^[36,37],而Cr(VI)阴离子与材料间的静电力等缓解了体系内阻,所以膜扩散也影响着吸附速率.

表 2 吸附动力学模型参数

Table 2 Parameters of the adsorption kinetic models

动力学模型	R ²	主要参数
准一级动力学模型	0.931	$q_{e1}=97.90\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $k_1=0.03447\text{ min}^{-1}$
准二级动力学模型	0.977	$q_{e2}=108.13\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $k_2=0.00043\text{ g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$
颗粒内扩散模型	0.977	$C_1=1.84\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $k_{d1}=13.203\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$
	0.967	$C_2=18.17\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $k_{d2}=6.916\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$
	0.985	$C_3=89.28\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $k_{d3}=0.714\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$

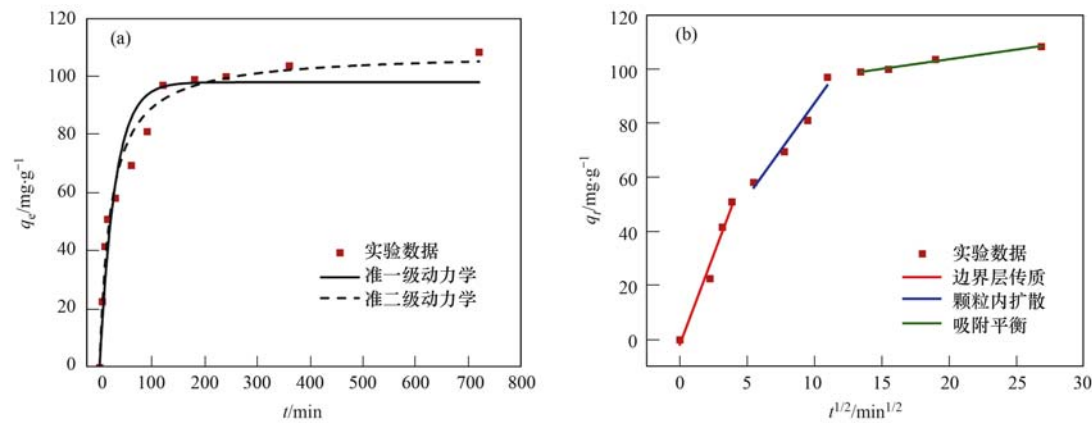


图 8 EBC-nZVI 吸附Cr(VI)的动力学模型

Fig. 8 Kinetics of Cr(VI) adsorption by EBC-nZVI

2.4.2 吸附等温线实验结果

不同Cr(VI) 初始浓度条件下 EBC-nZVI 的 q_e 变化如图 9 所示, 吸附容量随浓度变化呈先上升后下降的趋势, q_e 最大值为 $113.68\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 拟合结果显示 Langmuir 模型能更好地描述吸附过程, R^2 为 $0.993\,4$, q_m 为 $111.27\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 非常接近实验值, 表明 EBC-nZVI 表面的单层均质吸附位点发生化学吸附, 吸附质分子之间不存在相互作用, 且 R_L 值小于 1 表明化学吸附的去除效果较好. 结合表 3 可知 EBC-nZVI 吸附容量高于多数去除 Cr(VI) 材料的相关报道, 这得益于绿色合成的改善效果和 EBC 的负载.

2.4.3 XPS 分析

为进一步分析 EBC-nZVI 去除 Cr(VI) 的机制,

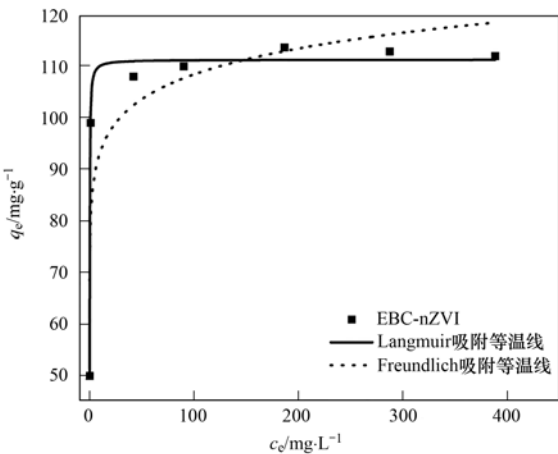


图 9 EBC-nZVI 对 Cr(VI) 的吸附等温线

Fig. 9 Adsorption isotherms for adsorption of Cr(VI) by EBC-nZVI

表 3 EBC-nZVI 与其他吸附材料的性能比较

Table 3 Comparison of saturated adsorption capacity of EBC-nZVI with other adsorbents

材料	溶液条件	吸附容量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
生物炭负载羧甲基纤维素稳定 nZVI	$c_0 = 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.6$	112.50	[9]
绿色合成铁铜双金属颗粒	$c_0 = 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5$	18.28	[14]
绿茶提取液合成生物炭负载 nZVI	$c_0 = 15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5$	8.18	[15]
盐酸改性生物炭负载 nZVI	$c_0 = 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5$	17.80	[22]
橡木生物炭负载 nZVI	$c_0 = 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$	95.50	[25]
绿色合成 nZVI	$c_0 = 200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	98.57	[38]
生物炭负载 nZVI	$c_0 = 400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$	58.82	[39]
海藻酸钠负载 nZVI	$c_0 = 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	63.00	[40]

对反应前后材料进行 XPS 分析. 图 10(a) 为 EBC-nZVI 反应前后 XPS 全谱图, 反应前存在的 Fe 峰进一步证实 nZVI 的成功负载, 占比为 2.66% ; 反应后 Fe 峰占比降至 0.21% , 并出现强烈的 Cr 峰, 占比为 3.3% , 说明去除过程中 nZVI 被消耗和 Cr 被吸附. 由反应前 Fe 元素的窄谱图可知[图 10(b)], Fe 以 Fe^0 (707 eV)^[41]、 Fe(II) (711.0 eV)、 Fe(III) (713.6 eV) 和 Fe_2O_3 (725.4 eV) 的形式存在^[42,43]. 图 10(c) 为与 Cr(VI) 反应后 Fe 元素的窄谱图, Fe^0 峰消失, Fe 以 FeOOH (713.2 eV)^[44] 和 Fe_2O_3 (725.4 eV) 形式存

在, 表明 Fe^0 和 Fe(II) 大量参与了 Cr(VI) 的还原, 生成的 Fe(III) 产物被吸附在表面. Cr 元素的窄谱图显示反应后同时存在 Cr(VI) 和 Cr(III) [图 10(d)], 结合表 4 可知吸附的 Cr(VI) 大部分被还原, Cr(III) 占比为 75.4% . 参照 XRD 表征中 EBC-nZVI 与 Cr(VI) 反应后没有明显矿物衍射峰出现, 认为 Cr(III) 主要通过络合吸附固定, 主要形式为 Cr(OH)_3 , 部分转化为 Cr_2O_3 ^[45], 并推测有 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ 的产生^[46]. 结果表明 EBC-nZVI 去除 Cr(VI) 机制是还原、吸附、络合和共沉淀的共同作用.

表 4 反应前后 EBC-nZVI 的 XPS 分峰拟合结果

Table 4 Peak fitting of EBC-nZVI XPS spectra

项目	组分	相对含量/%		结合能/eV	
		反应前	反应后	反应前	反应后
Fe 2p	Fe^0	1.8	—	707.0	—
	Fe_2O_3	29.8	58.4	725.4	725.4
	Fe(III)	37.1	41.6	713.6	713.2
	Fe(II)	31.3	—	711.0	—
Cr 2p	Cr(III)	—	75.4	—	577.8 和 587.4
	Cr(VI)	—	24.6	—	579.4 和 588.7

2.4.4 去除机制

EBC-nZVI 去除水溶液中 Cr(VI) 机制如图 11 所示, Cr(VI) 在静电引力、表面张力和官能团吸附的作用下被吸附, 在氢离子等电子供体参与下被

nZVI 和 Fe(II) 还原为 Cr(III), 反应中生物炭良好的导电性会促进电子穿梭. 部分生成的 Cr(III) 形成 FeCr_2O_4 , 另一部分释放到溶液中, 由于氢离子的消耗和材料表面的大量羟基, 络合生成 Cr(OH)_3 并被

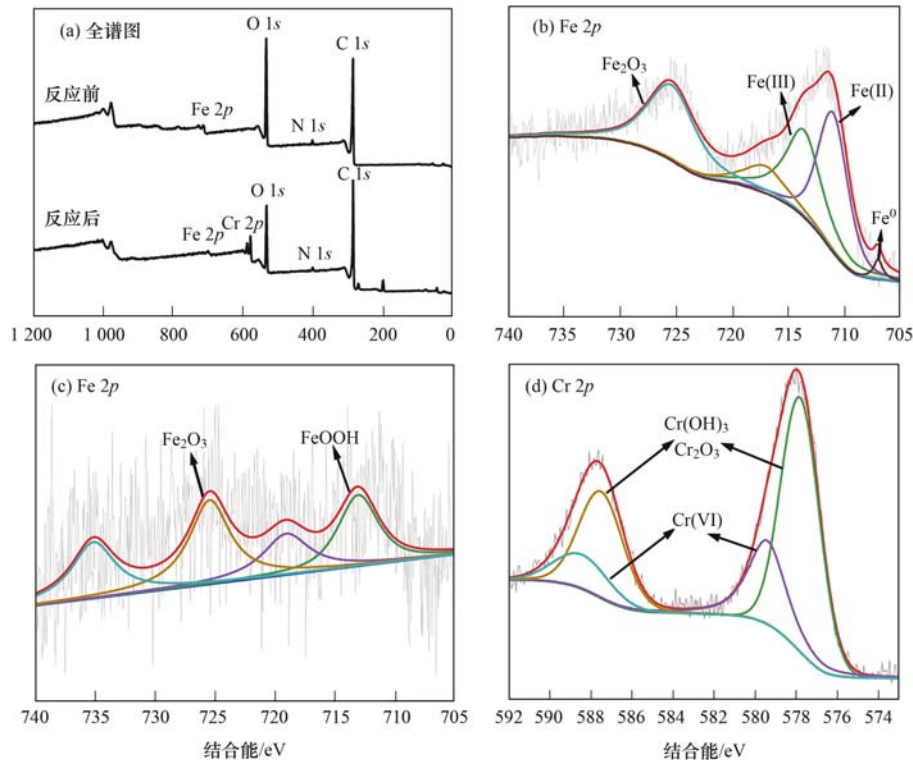


图 10 EBC-nZVI 与 Cr(VI) 反应前后 XPS 谱图

Fig. 10 XPS spectra of EBC-nZVI before and after reaction with Cr(VI)

吸附,部分转化成 Cr_2O_3 ,也存在共沉淀作用生成 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$.同时 nZVI 和 Fe(II) 被氧化形成 FeOOH 和 Fe_2O_3 .

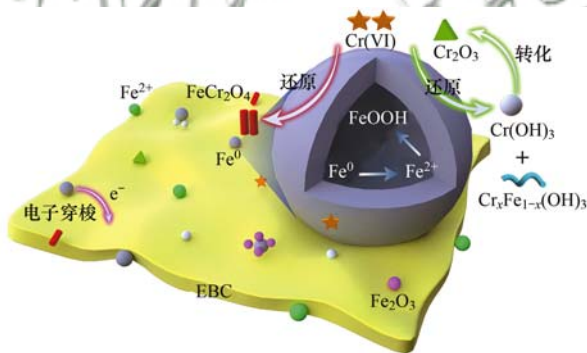


图 11 反应机制

Fig. 11 Mechanism of the reaction

2.5 可循环性分析

材料的循环利用是极其重要的,在 pH 为 3, $c_0 = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下进行 5 次吸附脱附循环实验后,3 种材料吸附容量变化如图 12 所示. EBC-nZVI 保持初始吸附容量的 80%,nZVI 腐蚀消耗、材料回收损失和脱附未完全是吸附容量下降的原因.而 nZVI 仅能保持初始吸附容量的 69%,说明 EBC 负载能够有效缓解材料钝化,又可作为“电子穿梭”的有效载体.结果表明 EBC-nZVI 具有良好的循环使用潜力.

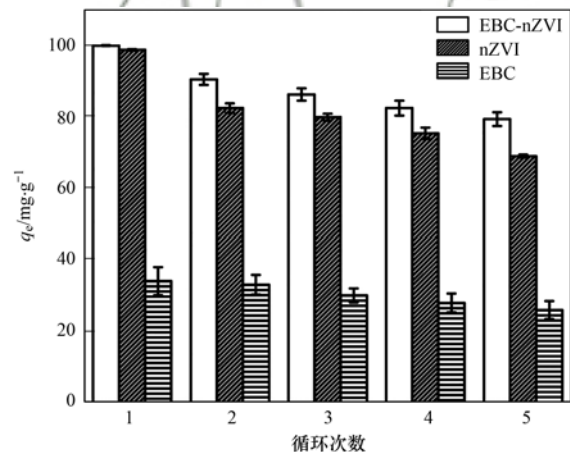


图 12 材料循环使用时吸附容量变化

Fig. 12 Change in adsorption capacity after regeneration cycles

3 结论

(1)使用绿色合成方法制备 EBC-nZVI,GC-MS 分析表明合成中桉树叶提取液提供充当还原剂和封端剂的生物分子,SEM 表征结果显示复合材料结合性和分散性良好,并减缓 nZVI 钝化.

(2)EBC-nZVI 对 Cr(VI) 的去除率可达 99.5% 以上并能有效去除反应产生的 Cr(III),适当增加投加量或降低 pH 可以提高去除总量和速率.复合材料具有良好的可回收性和循环使用潜力.

(3)EBC-nZVI 吸附 Cr(VI) 的过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型,复合材料表

面单层均质吸附位点发生化学吸附,活性位点与 Cr(VI)的化学吸附过程是去除速率的主要限制因素。

(4) EBC-nZVI 与 Cr(VI) 的反应机制主要为 nZVI 和 Fe(II) 将吸附的 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 然后通过络合吸附、表面官能团吸附和共沉淀作用, 以 FeOOH、Fe₂O₃、Cr(OH)₃ 和 Cr₂O₃ 的形式实现去除。

参考文献:

- [1] Yi Y, Wang X Y, Ma J, *et al.* An efficient *Egeria najas*-derived biochar supported nZVI composite for Cr(VI) removal: characterization and mechanism investigation based on Visual MINTEQ model[J]. *Environmental Research*, 2020, **189**, doi: 10.1016/j.envres.2020.109912.
- [2] Lin J J, Sun M Q, Liu X W, *et al.* Functional kaolin supported nanoscale zero-valent iron as a Fenton-like catalyst for the degradation of Direct Black G[J]. *Chemosphere*, 2017, **184**: 664-672.
- [3] 杨凯, 王营营, 丁爱中. 生物炭对铅矿区污染土壤修复效果的稳定性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2021, **40**(12): 2715-2722.
Yang K, Wang Y Y, Ding A Z. Stability of biochar-remediated contaminated soil from a lead mine site[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, **40**(12): 2715-2722.
- [4] Dubey S P, Gopal K. Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: a comparative study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **145**(3): 465-470.
- [5] 曾淦宁, 武晓, 郑林, 等. 负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中 Cr(VI) 的研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(2): 530-536.
Zeng G N, Wu X, Zheng L, *et al.* Preparation of nano zero-valent iron/*Sargassum horneri* based activated carbon for removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(2): 530-536.
- [6] 廖聪坚, 赵晓蕾, 刘凯, 等. 电活性微生物激活生物质炭/零价铁协同钝化 Cr(VI) 及机制[J]. *环境科学*, 2021, **42**(9): 4520-4526.
Liao C J, Zhao X L, Liu K, *et al.* Reactivation of passivated biochar/nanoscale zero-valent iron by an electroactive microorganism for cooperative hexavalent chromium removal and mechanisms[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(9): 4520-4526.
- [7] 汤洁, 王卓行, 徐新华. 铁屑-微生物协同还原去除水体中 Cr(VI) 研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(7): 2650-2657.
Yang J, Wang Z X, Xu X H. Removal of Cr(VI) by iron filings with microorganisms to recover iron reactivity[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(7): 2650-2657.
- [8] Prasad K S, Gandhi P, Selvaraj K. Synthesis of green nano iron particles (GnIP) and their application in adsorptive removal of As(III) and As(V) from aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2014, **317**: 1052-1059.
- [9] Zhang S, Lyu H H, Tang J C, *et al.* A novel biochar supported CMC stabilized nano zero-valent iron composite for hexavalent chromium removal from water[J]. *Chemosphere*, 2019, **217**: 686-694.
- [10] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, *et al.* Nano-Fe⁰ immobilized onto functionalized biochar gaining excellent stability during sorption and reduction of chloramphenicol via transforming to reusable magnetic composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **322**: 571-581.
- [11] Wu B, Peng D H, Hou S Y, *et al.* Dynamic study of Cr(VI) removal performance and mechanism from water using multilayer material coated nanoscale zerovalent iron[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **240**: 717-724.
- [12] Morales M A, De Souza Rodrigues E C, De Amorim A S C M, *et al.* Size selected synthesis of magnetite nanoparticles in chitosan matrix[J]. *Applied Surface Science*, 2013, **275**: 71-74.
- [13] Weng X L, Jin X Y, Lin J J, *et al.* Removal of mixed contaminants Cr(VI) and Cu(II) by green synthesized iron based nanoparticles[J]. *Ecological Engineering*, 2016, **97**: 32-39.
- [14] Zhu F, Ma S Y, Liu T, *et al.* Green synthesis of nano zero-valent iron/Cu by green tea to remove hexavalent chromium from groundwater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **174**: 184-190.
- [15] 邓小强. 绿茶提取液合成生物炭负载纳米零价铁修复六价铬污染的地下水[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [16] Zhang P, O'Connor D, Wang Y N, *et al.* A green biochar/iron oxide composite for methylene blue removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **384**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121286.
- [17] Sun L, Wan S G, Luo W S. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: characterization, equilibrium, and kinetic studies[J]. *Bioresource Technology*, 2013, **140**: 406-413.
- [18] Wang T, Jin X Y, Chen Z L, *et al.* Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **466-467**: 210-213.
- [19] Kumar K M, Mandal B K, Kumar K S, *et al.* Biobased green method to synthesise palladium and iron nanoparticles using *Terminalia chebula* aqueous extract[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, **102**: 128-133.
- [20] 王嘉瑜, 蒲生彦, 侯国庆. 植物提取液绿色合成纳米铁去除地下水中 Cr(VI) [J]. *环境工程学报*, 2020, **14**(9): 2537-2547.
Wang J Y, Pu S Y, Hou G Q. Green synthesis of nZVI using plant extracts for treatment of hexavalent chromium in groundwater[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, **14**(9): 2537-2547.
- [21] Manchala S, Tandava V S R K, Jampaiah D, *et al.* Novel and highly efficient strategy for the green synthesis of soluble graphene by aqueous polyphenol extracts of eucalyptus bark and its applications in high-performance supercapacitors[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(13): 11612-11620.
- [22] Dong H R, Deng J M, Xie Y K, *et al.* Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **332**: 79-86.
- [23] Yantasee W, Lin Y H, Alford K L, *et al.* Electrophilic aromatic substitutions of amine and sulfonate onto fine-grained activated carbon for aqueous-phase metal ion removal[J]. *Separation Science and Technology*, 2004, **39**(14): 3263-3279.
- [24] Singh B, Fang Y, Johnston C T. A fourier-transform infrared study of biochar aging in soils[J]. *Soil Science Society of*

- America Journal, 2016, **80**(3): 613-622.
- [25] Zhang Y T, Jiao X Q, Liu N, *et al.* Enhanced removal of aqueous Cr(VI) by a green synthesized nanoscale zero-valent iron supported on oak wood biochar[J]. Chemosphere, 2020, **245**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125542.
- [26] Wu H H, Wei W X, Xu C B, *et al.* Polyethylene glycol-stabilized nano zero-valent iron supported by biochar for highly efficient removal of Cr(VI)[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, **188**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.109902.
- [27] Zhu Y E, Li H, Zhang G X, *et al.* Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by different surface-modified biochars: acid washing, nanoscale zero-valent iron and ferric iron loading[J]. Bioresource Technology, 2018, **261**: 142-150.
- [28] Deveci H, Kar Y. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, **19**(1): 190-196.
- [29] Lyu H H, Tang J C, Huang Y, *et al.* Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **322**: 516-524.
- [30] Lu A H, Zhong S J, Chen J, *et al.* Removal of Cr(VI) and Cr(III) from aqueous solutions and industrial wastewaters by natural clino-pyrrhotite[J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**(9): 3064-3069.
- [31] Shi Y Y, Shan R, Lu L L, *et al.* High-efficiency removal of Cr(VI) by modified biochar derived from glue residue[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, **254**, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119935.
- [32] Pérez-Candela M, Martín-Martínez J, Torregrosa-Maciá R. Chromium(VI) removal with activated carbons[J]. Water Research, 1995, **29**(9): 2174-2180.
- [33] Dong X L, Ma L Q, Li Y C. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **190**(1-3): 909-915.
- [34] Zhang X J, Zhang L, Li A M. *Eucalyptus* sawdust derived biochar generated by combining the hydrothermal carbonization and low concentration KOH modification for hexavalent chromium removal[J]. Journal of Environmental Management, 2018, **206**: 989-998.
- [35] Xia D, Tan F, Zhang C P, *et al.* ZnCl₂-activated biochar from biogas residue facilitates aqueous As(III) removal[J]. Applied Surface Science, 2016, **377**: 361-369.
- [36] Zhou L, Liu Y G, Liu S B, *et al.* Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures[J]. Bioresource Technology, 2016, **218**: 351-359.
- [37] Albadarin A B, Mangwandi C, Al-Muhtaseb A H, *et al.* Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **179**: 193-202.
- [38] Madhavi V, Prasad T N V K V, Reddy A V B, *et al.* Application of phyto-genic zerovalent iron nanoparticles in the adsorption of hexavalent chromium[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013, **116**: 17-25.
- [39] Zhu S S, Huang X C, Wang D W, *et al.* Enhanced hexavalent chromium removal performance and stabilization by magnetic iron nanoparticles assisted biochar in aqueous solution: mechanisms and application potential[J]. Chemosphere, 2018, **207**: 50-59.
- [40] 王旭, 杨欣楠, 黄娟娟, 等. 海藻酸钠负载硫化零价铁对水体中Cr(VI)的还原去除[J]. 环境科学, 2021, **42**(6): 2908-2916.
- Wang X, Yang X N, Huang B J, *et al.* Sodium alginate loading of zero-valent iron sulfide for the reduction of Cr(VI) in water[J]. Environmental Science, 2021, **42**(6): 2908-2916.
- [41] 侯素珍, 田浩然, 黄超, 等. 氨基改性生物炭负载纳米零价铁去除水中Cr(VI)[J]. 环境科学学报, 2020, **40**(11): 3931-3938.
- Hou S Z, Tian H R, Huang C, *et al.* Removal of Cr(VI) from aqueous solution by amino-modified biochar supported nano zero-valent iron[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, **40**(11): 3931-3938.
- [42] Yamashita T, Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials[J]. Applied Surface Science, 2008, **254**(8): 2441-2449.
- [43] Weng X L, Guo M Y, Luo F, *et al.* One-step green synthesis of bimetallic Fe/Ni nanoparticles by eucalyptus leaf extract: biomolecules identification, characterization and catalytic activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **308**: 904-911.
- [44] Diao Z H, Du J J, Jiang D, *et al.* Insights into the simultaneous removal of Cr⁶⁺ and Pb²⁺ by a novel sewage sludge-derived biochar immobilized nanoscale zero valent iron: coexistence effect and mechanism[J]. Science of the Total Environment, 2018, **642**: 505-515.
- [45] Wang X B, Zhan C L, Ding Y, *et al.* Dual-core Fe₂O₃@ carbon structure derived from hydrothermal carbonization of chitosan as a highly efficient material for selective adsorption[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, **5**(2): 1457-1467.
- [46] 胡艺泓, 黄廷林, 孙远奎. 硫酸根离子强化零价铁去除Cr(VI)的试验研究[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(4): 1318-1323.
- Hu Y H, Huang T L, Sun Y K. Enhanced chromium removal by zerovalent iron with the presence of sulfate anion[J]. China Environmental Science, 2018, **38**(4): 1318-1323.

CONTENTS

Temporal and Spatial Evolution Pattern of PM _{2.5} and Its Influencing Factors in Guanzhong Plain Urban Agglomeration	ZHANG Jun, JIN Zi-han, WANG Yue, <i>et al.</i>	(5333)
Linkage Effect and Nonlinear Impact of PM _{2.5} Concentration Driving Factors in Central Plains Urban Agglomeration	ZHOU Zhi-heng, ZHOU Ting-gang, QIN Ning	(5344)
Analysis of Spatiotemporal Distribution Characteristics and Influencing Factors of PM _{2.5} and O ₃ in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan Urban Agglomeration, China	LIU Xian-zhao, ZHANG Guo-qiao, YANG Wen-tao, <i>et al.</i>	(5354)
Chemical Composition and Source Apportionment of PM _{2.5} in Zhangye City	PAN Cheng-ke, HUANG Tao, GAO Hong, <i>et al.</i>	(5367)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of PM _{2.5} Heavy Metals in Tianjin and Qingdao in Winter of 2018-2019	ZHAO Ming-sheng, REN Li-hong, LI Gang, <i>et al.</i>	(5376)
Concentration, Solubility, and Sources of Metal Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao	KONG Ling-dong, QI Jian-hua, ZHANG Xu	(5387)
Trends of Ozone Pollution in Guanzhong Urban Agglomeration from 2015 to 2021	ZHAO Wei, WANG Shuo, PANG Xiao-die, <i>et al.</i>	(5399)
Pollution Characteristics of Ozone and Its Precursors in Background Region of Hainan Province	XIE Wen-jing, XING Qiao, XIE Dong-hai, <i>et al.</i>	(5407)
Identification of Ozone Formation Mechanism Long-term Spatio-temporal Evolutions in PRD Based on Two-dimensional Mutual Verification	YANG Lei-feng, XIE Dan-ping, YANG Jun, <i>et al.</i>	(5421)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Summer Volatile Organic Compounds in Zhengzhou, China	QI Yi-jin, WANG Ling-ling, NI Jing-wei, <i>et al.</i>	(5429)
Summer Pollution Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Lanzhou	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, MENG Xian-hong, <i>et al.</i>	(5442)
Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in an Underground Parking Garage	LIU Yan, YANG Ning, SUN Lu-na, <i>et al.</i>	(5453)
Chemical Characterizations of Particles from Direct-injection Gasoline Vehicles	LI Jia-chen, GE Yun-shan, WANG Hao-hao, <i>et al.</i>	(5464)
Scenario Simulation and Prediction of Greenhouse Gas Emissions from Incineration of Solid Waste	YAN Wei, LIU Shu-le, WU Zheng-fang, <i>et al.</i>	(5470)
Distribution, Sources, and Export of the (Sub-) Metal Elements in the Changjiang River	LIU Jia-ming, WU Wen-tao, LIU Xiao-tian, <i>et al.</i>	(5478)
Analysis of Nitrogen and Phosphorus Pollution and Nitrogen Sources in the Lancang River	GUO Shu-fang, CHEN An-qiang, XI Bin, <i>et al.</i>	(5491)
Transformation Relationship of Groundwater and River Water in Riparian Wetland During Water and Sediment Regulation of Xiaolangdi Reservoir in Yellow River	XIAO Chun-yan, LIU Yi-fan, ZHAO Tong-qian, <i>et al.</i>	(5499)
Spatiotemporal Variation in Water Quality of Modaomen Waterway Conveyance Reservoir Drinking Water Sources	ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, ZHANG Qi, <i>et al.</i>	(5509)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Typical Drinking Water Sources in the Middle Reaches of the Yangtze River During the COVID-19 Pandemic	FAN Yue-ting, CHANG Sheng, ZHANG Kun-feng, <i>et al.</i>	(5522)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs and PCBs in Surface Water and Sediments in Middle and Upper Reaches of Beiji River	CHANG Sheng, BAI Yun-song, TU Xiang, <i>et al.</i>	(5534)
Hydrochemical Characteristics and Fluorine Distribution and Causes of Different Water Bodies in Pingshuo Mining Area	SUN Long, LIU Ting-xi, DUAN Li-min, <i>et al.</i>	(5547)
Characteristics of Dissolved Organic Matters and Their Influence on Labile Cadmium Release from Soils of Typical Water Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir	ZHANG Bao-hao, WU Ya-zun, XU Dong-yu, <i>et al.</i>	(5560)
Phosphorus Cycling in a Sediment-water System Controlled by Different Dissolved Oxygen Levels of Overlying Water	LIU Xiao-tian, LIU Jun, WANG Yi-bin, <i>et al.</i>	(5571)
Water Quality Evolution Characteristics and Pollution Factor Analysis in Poyang Lake from 2011 to 2019	XIE Hui-yu, HU Mei, JI Xiao-yan, <i>et al.</i>	(5585)
Distribution and Risk Assessment on the Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments of Wuliangsu Lake	DU Cai-li, LI Jia-xi, LI Guo-wen, <i>et al.</i>	(5598)
Effect and Mechanism of Biochar Adsorption on Unbiodegradable Organic Nitrogen in Stormwater Runoff	SU Zeng-hui, SUN Ping, CHEN You-yuan, <i>et al.</i>	(5608)
Phytoplankton Community Structures and Their Relationship with Environmental Factors in Rivers Supplied with Different Water Sources	HOU Ying, LI Xin, BAI Ling, <i>et al.</i>	(5616)
Adsorption of Typical Quinolone Antibiotics by Manganese Oxide-Modified Biochar Substrate and Its Application in CWs	GAO Hui-zi, TIAN Wei-jun, ZHANG Zi-yu, <i>et al.</i>	(5627)
Effect of KOH Activation on the Properties of Biochar and Its Adsorption Behavior on Tetracycline Removal from an Aqueous Solution	XU Jin, MA Yi-fan, YAO Guo-qing, <i>et al.</i>	(5635)
Preparation of Modified Attapulgite-supported Iron Sulfide and Its Adsorption Mechanism for Mo(VI)	LIAN Jian-jun, WU Hong-yan, YE Tian-ran, <i>et al.</i>	(5647)
Removal of Cr(VI) from Water Using Green Synthesis Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on <i>Eucalyptus</i> Biochar	LIU Qin-wen, DING Ai-zhong, LIANG Xin, <i>et al.</i>	(5657)
Removal of Pb(II) and Zn(II) from Wastewater via Magnesium-Modified Diatomite Product Recovering Nitrogen and Phosphorus	WU Ying-qiu, XIA Peng, LI Yuan, <i>et al.</i>	(5667)
Adsorption of Methylene Blue on Sodium-Modified Bentonite from Southern Part of Henan	CHENG Fei-peng, YANG Dong-liang, CHANG Le, <i>et al.</i>	(5676)
Compound Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Groundwater of Typical Industrial Lands in Shanghai	LI Xiao-man, LI Qing-qing, YANG Jie, <i>et al.</i>	(5687)
Pollution Evaluation and Quantitative Traceability Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of a Coal Mine in Chongqing	MA Jie, LIU Ping, LIU Jin-zhao, <i>et al.</i>	(5698)
Species Distribution and Source Analysis of Heavy Metals in Surrounding Soil Around Typical Petroleum Sites	GONG Jian, HE Lian-sheng, LI Qiang, <i>et al.</i>	(5710)
Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soil Around a Waste Incineration Plant Based on PMF Model	ZHANG Tian-yu, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i>	(5718)
Ecological and Health Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of Xianghe County	CHEN Yu-jia, QU Xing-chen, ZHANG Bin, <i>et al.</i>	(5728)
Comparison of the Concentrations, Sources, and Distributions of Heavy Metals in Topsoils of the Junction Zone of Geological Tectonic Units: A Case Study in Chengkou County, China	LIU Yong-lin, WU Mei, LIU Rui, <i>et al.</i>	(5742)
Occurrence, Source Analysis, and Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Plants and Soils from Typical Areas of Xinjiang, China	YANG Bei-chen, XIE Qi-lai, ZHENG Qian, <i>et al.</i>	(5751)
Effects of Strengthening <i>Pennisetum purpureum</i> Schumacher with Fertilizer Application Strategy on Remediation of Severely Cadmium-polluted Farmland	WU Gang-fan, ZHOU Hang, TANG Qi, <i>et al.</i>	(5761)
Tobacco Stem Biochar and Phosphate Application Decrease Wheat Grain Cadmium Accumulation in Alkaline Soils	YANG Yan-zheng, ZHANG Yin-ge, LI Chang, <i>et al.</i>	(5769)
Polyamine-producing Bacteria Improve Cd Resistance and Reduce Uptake of Cd in Wheat	JI Ming-fei, WU Xue-jiao, LI Xiao-zhe, <i>et al.</i>	(5778)
Effect and Mechanism of Sulfate-Reducing Bacteria on the Passivation of Heavy Metals in Alkaline and Acidic Agricultural Soils	GAO Yu, LIU Yu-chen, GUO Xiao-fang, <i>et al.</i>	(5789)
Effects of <i>Bacillus megaterium</i> on Soil Physicochemical Properties and Its Effects on the Accumulation of Cd and Zn in Plant	WANG Ping, LI Yi-man, WANG Xue-jia, <i>et al.</i>	(5798)
Soil Fungal Community Structure and Function Diversity of Different Land Use Types in the Waterfront Area Along the Jialing River	ZHU Lan-ping, XU Fei, WANG Jia-ying, <i>et al.</i>	(5808)
Effect of Biochar Application on Biological Nitrogen Fixation in Double Cropping Paddy Field in Northern Hainan	ZHAO Yan, YUAN Xin-sheng, TANG Rui-jie, <i>et al.</i>	(5819)
Photodegradation Behaviors and Toxicity Characteristics of Trimethoprim into Different Environmental Media with the Presence of g-C ₃ N ₄	ZHU Na, WANG Xing-yang, JIAO Jun-heng, <i>et al.</i>	(5832)
Analysis of Provincial CO ₂ Emission Accounting in China Under the Carbon Peaking and Carbon Neutrality Goals	YANG Bai, QIN Guang-peng, WU Qin	(5840)
Temporal and Spatial Differences in Carbon Conduction and Prediction Effect of Land Type Transfer in Chang-Zhu-Tan Urban Agglomeration	YANG Xu, LIU Xian-zhao	(5850)
Environmental Benefit Analysis of Municipal Solid Waste Typical Disposal Scenarios in Zhangjiagang City Based on Classification	ZHANG Tao, ZHENG Jun-wen, SUN Yu-can, <i>et al.</i>	(5861)