

目次

复合污染条件下人为源 VOCs 的 SOA 生成研究进展	陈天增, 刘俊, 马庆鑫, 楚碧武, 张鹏, 刘永春, 刘昌庚, 贺泓 (1201)
全氟和多氟烷基化合物微生物降解与转化研究进展	孙红文, 方博, 陈浩, 赵茂森, 张耀之, 乔碧汀, 喻蒙 (1214)
湖泊水质参数遥感监测研究进展	王思梦, 秦伯强 (1228)
淡水环境中微塑料与重金属的“木马效应”研究进展	赵伟高, 田一梅, 赵鹏, 赵令铨, 金超 (1244)
长江经济带二氧化碳净排放时空演变特征及脱钩效应	吴一帆, 许杨, 唐洋博, 贾宁, 李玮, 李翀, 殷国栋 (1258)
中国土地利用碳排放变化及协调分区	李缘缘, 魏伟, 周俊菊, 郝瑞军, 陈帝伯 (1267)
基于 STIRPAT 模型天津减污降碳协同效应多维度分析	刘茂辉, 岳亚云, 刘胜楠, 李婧, 刘佳泓, 孙猛 (1277)
基于燃料生命周期的中国铁路排放趋势	佟惠, 范朝阳, 梁晓宇, 孙露娜, 门正宇, 赵肖阳, 毛洪钧 (1287)
浙江省大气颗粒物 PM _{2.5} 化学组分污染特征分析	周菁清, 余磊, 陈书鑫, 陆佳峰, 许亚璐, 季海冰, 张柳芳, 刘劲松, 王静 (1297)
南京亚微米级颗粒物化学组成的季节变化、粒径分布和来源	徐振麒, 尚玥, 丁峰, 谢鸣捷, 王勤耕 (1310)
洛阳地区碳质组分季节特征及来源解析: 棕碳的重要贡献	闫广轩, 侯明阳, 张朴真, 王洁琦, 王虎, 李崇浩, 王跃思 (1319)
江苏省 2019 年 S/IVOCs 排放清单及分布特征	宋童艾, 张佳颖, 关璐, 胡建林, 于兴娜 (1328)
珠三角典型工业区挥发性有机物 (VOCs) 组成特征: 含氧挥发性有机物的重要性	宋鑫, 袁斌, 王思行, 何贤俊, 李小兵, 彭钰雯, 陈钰彬, 齐吉朋, 蔡嘉骅, 黄山, 胡丹, 魏文, 刘可旋, 邵敏 (1336)
2000 ~ 2020 年天津市机动车全过程 VOCs 排放特征及演变	孙露娜, 仲崇智, 孙世达, 刘妍, 佟惠, 吴亚君, 宋鹏飞, 张丽娜, 黄旭, 吴琳, 毛洪钧 (1346)
港口自有移动源大气污染物排放清单	徐小凡, 王宝庆, 吴俊成, 李怡诺 (1357)
基于改进水资源生态足迹模型的中国水资源可持续利用仿真及调控	欧阳兴涛, 廖浩宇, 姜秋香, 王子龙 (1368)
黄河流域入海口典型区域有机磷酸酯分布特征和风险评估	曹渺, 郭昌胜, 张恒, 刘士清, 陈苗, 吕佳佩, 侯嵩, 尤新军, 徐建 (1378)
桂林会仙岩溶湿地水体与沉积物中有机氯农药污染特征	余悦, 邢新丽, 程铖, 刘威杰, 张标, 孔祥胜, 李森, 余海阔, 罗为群, 祁士华 (1387)
广东茂名主要水系表层沉积物重金属风险评估及源解析	陈小霞, 张敏, 李蓓, 温鹏翀, 丁平, 姚玲爱, 马千里, 李廷真, 蔡丹, 胡国成 (1397)
宁波市地表水重金属时空分布特性和健康风险评价	徐美娟, 杨佳, 任晓景, 赵红燕, 高夫燕, 蒋跃军 (1407)
典型西北山地-绿洲系统不同水体水化学特征及其水力关系分析	王诗语, 孙从建, 陈伟, 周思捷, 张鑫 (1416)
牟汶河中上游孔隙水化学特征及控制因素	刘元晴, 周乐, 吕琳, 李伟, 王新峰, 邓启军, 郑一迪, 李常锁 (1429)
石河子-昌吉地区地下水水质时空变化及污染源解析	丁启振, 周金龙, 季彦桢, 杨方源, 张淑霞 (1440)
北方富营养分层型水库藻类季节性暴发机制及其阈值分析	温成成, 黄廷林, 孔昌昊, 张志刚, 田鹏飞 (1452)
拉林河流域底栖硅藻群落结构特征及水生态健康评价	单涛, 袁安龙, 黄子芮, 周静怡, 陆欣鑫, 范亚文 (1465)
南昌市湖泊丰水期浮游细菌群落结构及影响因素	高鹏飞, 王鹏, 黄伟, 丁明军, 张华, 聂明华, 黄高翔 (1475)
调蓄水库细菌群落季节变化特征与影响因素	丁宁, 杨莹莹, 万年新, 徐爱玲, 葛建华, 宋志文 (1484)
典型城市内河细菌群落组成与氮循环功能垂直分布及溯源分析	谭秋阳, 吕金燕, 白献宇, 程莉蓉, 李晓艳, 郭蕾 (1497)
滇中高原水库外源污染负荷贡献解析与环境容量核算	郭玉静, 李红兵, 王树明, 白乙娟, 任良锁, 丁爱中 (1508)
窄孔径含磷棉秆生物质炭的制备及对四环素的吸附机制	曾少毅, 李坤权 (1519)
高比表面疏脲改性花生壳炭的制备及对四环素和铜的吸附	闵炳坤, 李坤权 (1528)
不同供水管材生物膜抗生素抗性基因分布特征	刘晨旭, 白晓慧 (1537)
水蚀环境植被恢复对土壤有机碳固存和团聚体稳定的影响: Meta 分析	杨睿哲, 杨世龙, 翁希哲, 徐灵颖, 刘雪健, 杜运田, 张雪辰, 郑伟, 翟丙年, 王朝辉, 李紫燕 (1542)
增温施肥对稻麦农田土壤有机碳及其活性组分的影响	邓旭哲, 韩晨, 薛利祥, 侯朋福, 薛利红, 杨林章 (1553)
三江源地区高寒草地土壤功能的水平分异特征及其沿发生层的垂直变化	李柏键, 申聪聪, 刘四义, 吴华勇, 王继琛, 赵冬辉, 葛源 (1562)
鄱阳湖平原直播稻 CH ₄ 通量及其与 CO ₂ 通量的综合温室效应	时元智, 崔远来, 时硕, 洪大林, 程婕 (1572)
不同土地利用类型土壤多环芳烃的纵向污染特征及来源解析	周芷嫣, 张秀秀, 王飞, 朱昌达, 潘剑君 (1583)
石家庄道路灰尘中全氟/多氟化合物及其新型替代品的污染特征及健康风险评估	李鹏飞, 王媛, 杨晨, 史亚利, 崔建升 (1593)
南方典型矿区农业小流域耕地土壤重金属空间分布特征及污染评价	杨宇, 郭婷婷, 刘孝利, 铁柏清 (1602)
三峡库区(重庆段)菜地土壤重金属污染特征、潜在生态风险评估及源解析	石雨佳, 方林发, 方标, 叶莘莘, 范晓霞, 高坤鹏, 陈征, 肖然 (1611)
兰州市耕地表层土壤重金属的积累特征及其影响因素分析	康乐, 彭鑫波, 马延龙, 张利瑞, 张妍娥, 王泉灵, 张松林 (1620)
粤北典型工矿区土壤重金属富集特征、来源解析及风险评价	王越, 莫莉, 余新晓, 师华定, 费杨 (1636)
三门峡某铝厂遗留场地土壤重金属空间分布特征及来源解析	卢小慧, 余方中, 范一鸣, 杨阳 (1646)
某试验场土壤重金属分布特征及其污染评价	王诗雨, 李淳, 赵洪伟, 陈希, 张慧君, 朱勇兵, 赵三平, 计超, 刘晓东 (1657)
化学淋洗联合电动技术修复重金属污染土壤的效果及其机制	马强, 卫泽斌, 吴启堂 (1668)
再生铜冶炼过程中重金属排放特征和控制	林炳丞, 吴广龙, 郑明辉, 刘国瑞 (1678)
长江流域(安徽段)土壤-作物系统重金属污染特征及健康风险评价	刘海, 魏伟, 黄健敏, 赵国红 (1686)
稻-麦轮作模式下不同钝化材料对镉污染农田土壤的原位钝化效应	张路, 唐婵, 余海英, 李廷轩, 张锡洲, 黄化刚 (1698)
巯基化蒙脱石用于镉污染农田安全生产的效果及其持久性	冯先翠, 陈亚刚, 焦洪鹏, 曹鹏, 朱凤榕, 李媛媛, 江海燕 (1706)
蚯蚓、秸秆和柠檬酸对少花龙葵与韭菜修复铅镉污染土壤的影响	陈敏妮, 袁小奇, 张金峰, 何川黔, 高波 (1714)
地质高背景区富 Se 耕地可利用性研究及区划建议	王锐, 李瑜, 余京, 周蛟, 余飞, 张云逸, 蒋玉莲 (1727)
张家口市北新屯地区蔬菜种植区锆元素富集特征及成因分析	安永龙, 殷秀兰, 金爱芳, 李文娟, 鲁青原 (1735)
三峡库区消落带落叶杉人工林土壤细菌群落结构多样性及动态变化	谭雪, 董智, 张丽苗, 袁中勋, 李昌晓 (1748)
黄土丘陵区退耕还林对土壤真菌群落的影响	张蕾, 王强, 杨新月, 吕俊平 (1758)
化肥减量配施有机肥对土壤功能微生物和柠檬产量及品质的影响	王蕊燕, 熊子怡, 罗东海, 王子芳, 高明 (1768)
鸡粪和猪粪生物发酵过程中抗生素抗性基因的动态变化	张丹, 彭双, 王丹青, 王一鸣, 林先贵 (1780)
牛粪还田对土壤微生物群落特征的影响	张雅丽, 郭晓明, 胡慧, 郭暖, 徐小涛, 李建林 (1792)
《环境科学》征订启事(1406) 《环境科学》征稿简则(1592) 信息(1635, 1667, 1677)	

窄孔径含磷棉秆生物质炭的制备及对四环素的吸附机制

曾少毅, 李坤权*

(南京农业大学工学院, 南京 210031)

摘要: 以棉秆为生物质原料, 磷酸为改性剂, 一步碳化制备了兼具高比表面积($1\,916\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和孔体积($1.398\,2\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$)的窄孔径含磷棉秆生物质炭(CSP), 并研究了其对四环素(TC)的吸附行为。结果表明, 磷酸改性制备的窄孔径含磷棉秆生物质炭对 TC 吸附量高达 $669\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 是未改性棉秆炭的 43.6 倍; 红外光谱(FTIR)、X 射线(XPS)和等温吸附研究表明, CSP 对 TC 的高吸附量是表面络合、氢键、孔隙填充和 π - π 色散等多种吸附力共同作用的结果, 其中磷酸改性赋予的高活性磷酸酯类基团(P—O—C)与 TC 分子间的化学络合作用强且贡献度高, 是吸附量显著提升的最关键因素。静态等温吸附与热力学研究结果进一步证实 TC 在含磷棉秆炭吸附过程中化学吸附起主要作用, 吸附过程属于自发的吸热过程。研究结果可为利用棉秆资源定向制备高效吸附 TC 的高活性磷掺杂生物质炭提供了一种潜在的简便高效途径。

关键词: 窄孔径; 磷酸改性; 四环素(TC); 增强吸附; 吸附机制

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2023)03-1519-09 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202203013

Preparation of Narrow Pore Diameter Phosphorus Containing Cotton Stalk Carbon and Its Adsorption Mechanism for Tetracycline

ZENG Shao-yi, LI Kun-quan*

(College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China)

Abstract: Using cotton stalk as biomass raw material and phosphoric acid as a modifier, narrow pore distribution phosphorus-containing cotton stalk biochar (CSP) with a high surface area ($1\,916\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) and pore volume ($1.398\,2\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$) was prepared through one-step carbonization, and the adsorption characteristics and mechanisms for tetracycline (TC) were investigated. The results showed that the TC adsorption capacity of CSP was up to $669\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, which was 43.6 times that of unmodified cotton stalk carbon. FTIR, XPS, and isothermal adsorption studies showed that the high adsorption capacity of CSP for TC resulted from the joint action of complexation, hydrogen bonding, pore filling, and π - π dispersion forces, and the highly active phosphate ester group (P—O—C) endowed by phosphoric acid modification greatly enhanced the chemical interaction with TC molecules, which was the key factor for the significant increase in adsorption capacity. Isotherm and thermodynamic study further confirmed that chemical adsorption played a major role in the adsorption process, the adsorption process was spontaneous and endothermic, and the material had good regeneration performance. This study provides theoretical guidance for the preparation of modified biomass carbon with high adsorption performance to remove tetracycline antibiotic pollution.

Key words: narrow pore distribution; phosphoric acid modification; tetracycline(TC); enhanced adsorption; adsorption mechanism

四环素(tetracycline, TC)类抗生素作为一种广谱杀菌剂, 因具有良好的药效及低廉的成本, 被广泛用于人和动物细菌性疾病的治疗和预防。据统计, 我国 TC 的年使用量高达 5 万 t^[1~3]。然而, TC 很难被动物消化吸收, 约有 70%~90% 的 TC 会以原药或其衍生代谢物的形式排出体外, 进而进入水体污染环境, 严重威胁人体健康^[4]。因此, 如何高效去除 TC 类抗生素已经成为环境领域的重要挑战^[5]。目前, 吸附法因其操作简便、经济有效且效果稳定等优点, 被广泛应用于 TC 的去除^[6,7]。近年来, 秸秆生物质炭以其独有的物化和生物学性质, 如大比表面积、孔容量, 丰富的表面官能团和矿物成分等特点以及原料成本低且来源广等优势, 在污染物吸附净化领域受到了越来越广泛的关注^[8]。我国是种棉大国, 产量占世界总产的 1/4, 年产有近 6 亿 t 的废弃棉秆副产物。而棉秆作为一种植物基生物质, 含有纤维素、半纤维素和木质素等多种富碳高分子聚合物, 是制备生物质炭的优良前驱体^[9]。将棉秆制备为生

物质炭, 不仅避免了资源的浪费, 还能够实现“以废治废”“变废为宝”的目的^[10]。然而, 原始生物质炭的吸附性能仍然有限, 需要通过改性手段来提高^[11]。

磷酸改性因具有污染小、成本低和成孔能力强等优点, 被视为一种环境友好与资源节约的改性方法^[12~14]。并且, 磷酸作为一种阻燃剂, 富含磷和氧。可以减缓高温热解过程中生物质高分子聚和物碳元素的分解, 固化更多的含氧官能团。在炭材料表面掺杂活性含磷和含氧官能团, 还能生成更多的微中孔, 进而增加其对污染物分子的物理与化学作用力, 从而提高吸附能力^[15~17]。然而, 也有研究表明磷酸改性对生物质炭吸附 TC 的能力并未显著提高, 如

收稿日期: 2022-03-02; 修订日期: 2022-06-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(21876086); 江苏省重点研发计划项目(BE2018708); 江苏省苏北科技专项(XZ-SZ201824)

作者简介: 曾少毅(1998~), 男, 硕士, 主要研究方向为功能生物质炭材料调控与污染控制, E-mail: 804889974@qq.com

* 通信作者, E-mail: kqlee@njau.edu.cn

Yang 等^[18]以玉米秸秆为原料,通过磷酸一步活化制备生物质炭用于吸附 TC,最高吸附量只达到 227.3 mg·g⁻¹. Chen 等^[19]以稻秆和猪粪为原料,通过磷酸改性制备两种生物质炭用于吸附 TC. 根据动力学试验发现,磷酸改性后稻秆和猪粪生物质炭对 TC 的吸附量仅仅提高了 25% 和 11%. 因此目前对高吸附 TC 的磷酸改性生物质炭的关键含磷活性位及吸附机制尚不明晰,有必要在该方向深入探究. 为此,本研究以棉秆为生物质炭原料,以 H₃PO₄ 为改性剂,在 800℃ 下通过一步热解制备出具有高比表面积的窄孔径含磷生物质炭,并探究其对水中 TC 的吸附性能与影响机制,以期为磷酸改性生物质炭去除水中 TC 类抗生素污染以及农业秸秆废弃物的资源化利用提供数据支持.

1 材料与方法

1.1 实验材料与设备

棉秆来源于新疆. 磷酸、硝酸和氢氧化钠均为分析纯,购自阿拉丁试剂(上海)有限公司. 高纯氮(99.999%)购于南京特种气体厂股份有限公司. pH 计(PHS-25,上海雷磁仪器)、高温管式炉(BLMT-1200,合肥科晶有限公司)和紫外-可见分光光度计(UV-5000B,上海精密仪器仪表有限公司).

1.2 棉秆炭制备

将清洗过的棉秆原材料烘干、粉碎后过 50 目筛,按照原材料与磷酸 1:3 (生物质:磷酸)的浸渍比将样品浸渍在磷酸溶液中 12 h,而后在 150℃ 下干燥 12 h. 取定量烘干后的样品,置于管式炉中,在 100 mL·min⁻¹ 的氮气流中以 5℃·min⁻¹ 的速率升到 800℃ 恒温 2 h. 自然冷却后取出样品,用去离子纯净水反复清洗至滤液 pH 值呈中性,烘干后得到磷酸改性棉秆生物质炭(CSP). 以棉秆为原料,未经磷酸改性,以相同的热解条件制备的生物质炭为棉秆炭(CS).

1.3 表征方法

比表面积(S_{BET})、中孔孔容(V_{mes})、微孔孔容(V_{micro})和孔径分布根据低温氮气吸附等温线通过 BET、BJH、H-K 和 DFT 模型计算获得. 表面化学通过红外光谱分析仪(FTIR, Scientific Nicolet iS5, 美国赛默飞科技公司)和 X 射线光电子能谱仪(XPS, Scientific K-Alpha, 美国赛默飞科技公司)测定分析. 材料磷含量通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, Thermo Fisher iCAP PRO, 美国赛默飞科技公司)测定.

1.4 吸附试验及数据处理

通过批量吸附试验测试研究不同酸碱度溶液

pH(2~12)、初始 TC 浓度(0~250 mg·L⁻¹)和溶液温度(283、298、313 K)下,炭材料对 TC 的吸附性能. 所有试验均以去离子水作为稀释剂. 炭材料在不同参数下吸附 TC 后,混合溶液均使用 0.22 μm 滤膜将炭材料与清液彻底分离后,并采用紫外-可见分光光度法在波长 355 nm 测定溶液中剩余 TC 浓度. 试验重复 3 次,取平均值. 生物质炭对 TC 的平衡吸附量 q_e 根据式(1)计算,吸附等温线数据采用 Langmuir[式(2)]与 Freundlich[式(3)]吸附模型拟合分析,通过吸附热力学公式[式(4)~(6)]计算出吉布斯自由能(ΔG^θ)、吸附焓变(ΔH^θ)和吸附熵变(ΔS^θ):

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

$$q_e = K_L q_0 c_e / (1 + K_L c_e) \quad (2)$$

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (3)$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln \left(\frac{q_e}{c_e} \right) \quad (4)$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (5)$$

$$\ln(q_e/c_e) = [\Delta S^\theta/R] - [\Delta H^\theta/(RT)] \quad (6)$$

式中, q_e 为平衡吸附量(mg·g⁻¹); c_0 为溶液中 TC 的初始浓度(mg·L⁻¹); c_e 为溶液中 TC 的平衡浓度(mg·L⁻¹); V 为溶液的体积(L); m 为炭材料的质量(mg); q_e 为平衡吸附量(mg·g⁻¹); K_L 为 Langmuir 等温线吸附常数,表示吸附亲和力(L·mg⁻¹); q_0 为单层饱和吸附量(mg·g⁻¹); K_F 为系数, (mg·g)⁻¹ (L·mg⁻¹)^{1/n}; n 为 Freundlich 模型吸附平衡常数^[20]; R 为气体常数, 8.314 J·(mol·K)⁻¹; T 为温度(K)^[21].

2 结果与讨论

2.1 磷酸改性对棉秆炭物化性质的影响

2.1.1 磷酸改性对棉秆炭孔结构的影响

磷酸改性前后棉秆生物质炭的 N₂ 吸附-脱附等温线以及微孔、中孔、全孔径分布如图 1 所示. 根据 IUPAC 定义的分类标准,两种炭材料均符合 I 型等温线. 相比于 CS, CSP 的氮吸附量在 p/p_0 低中高压段均显著上升,说明磷酸改性后棉秆炭微中孔含量均显著升高. 此外, CSP 氮吸脱附线出现明显的 H4 滞后环,表明存在大量的微孔和狭缝型的介孔结构,并且孔结构分布范围较窄^[22,23].

2 种材料的孔结构特性结果如表 1 所示,结合表中数据以及孔径分布分析得出,2 种材料的平均孔直径均在 2~3 nm 之间,主要由微孔和中孔组成. CSP 具有更高的比表面积,达到了 1 916 m²·g⁻¹,总孔体积为 1.398 2 mL·g⁻¹,与原始棉秆炭相比,分别

提升了 4.05 倍和 4.67 倍；并且,相比于 CS, CSP 的微孔和中孔比例分别提升了 25.3% 和 10.3%, 这可能是因为磷酸在高温下的脱水缩合和氢质子的催化作用,使得生物质炭形成并释放出大量低分子组分导致微孔的广泛形成. 同时,在改性过程中,磷酸作为一种阻燃剂,有机磷酸酯通过磷酸根

留下了大量中孔结构. 为中孔体积的增加丰富了炭材料的孔隙结构,高效地增大了生物质炭的比表面积^[24, 25]. 此外,TC 分子的长度、宽度和厚度分别为 1.41、0.46 和 0.81 nm^[26],当吸附剂孔径为 2.397~4.23 nm 时,吸附剂可以表现出良好的吸附性能^[27]. CSP 的平均孔径为 2.91 nm,这表明其具有适于吸附 TC 分子的孔径范围,可以为 TC 的吸附提供大量的位点.

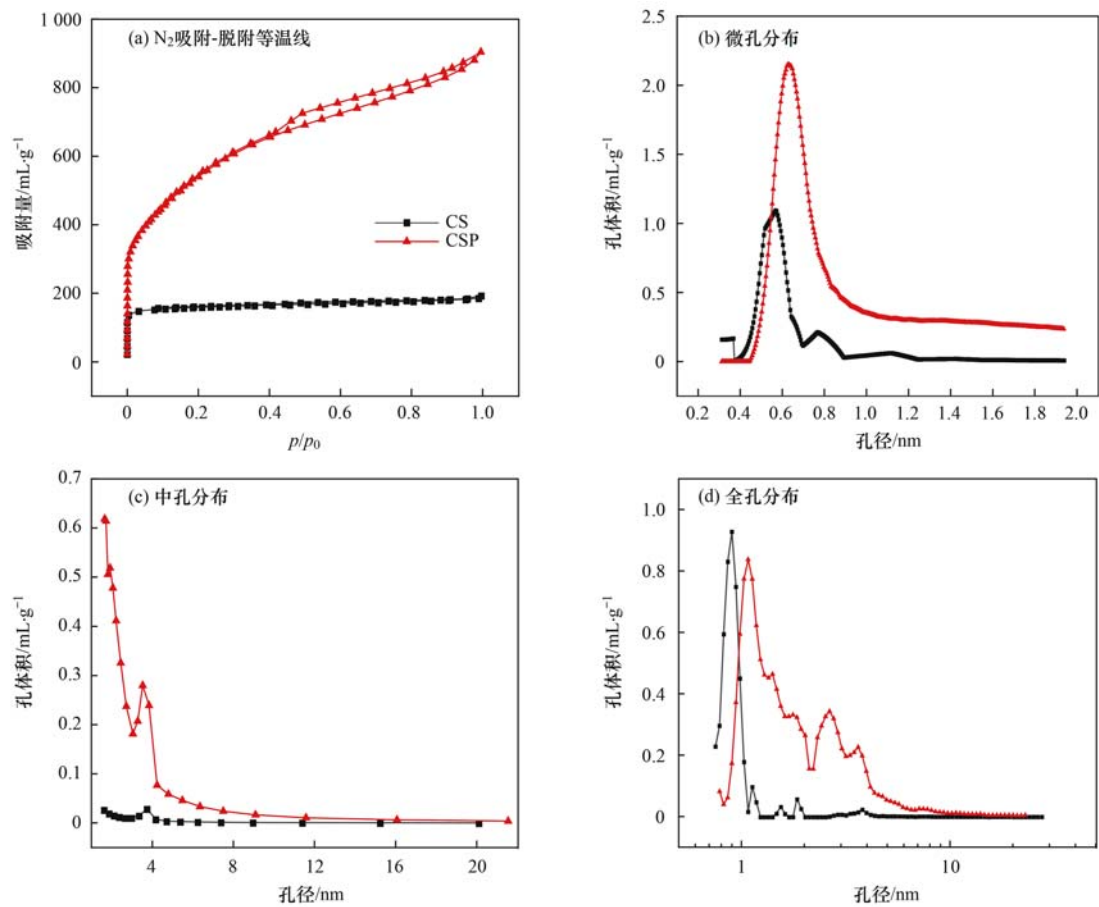


图 1 CS 和 CSP 的孔径分析
Fig. 1 Pore size analysis diagram of CS and CSP

表 1 CS 与 CSP 的孔径参数

Table 1 Aperture parameters of CS and CSP					
炭材料	比表面积(S_{BET}) / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径(D) /nm	总孔体积(V) / $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	中孔体积(V_{meso}) / $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	微孔体积(V_{micro}) / $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
CS	473	2.53	0.299 6	0.082 5	0.240 0
CSP	1 916	2.91	1.398 2	1.264 6	0.737 5

2.1.2 磷酸改性对棉秆炭表面化学的影响

CS 与 CSP 的红外光谱如图 2 所示,在 3 438 cm^{-1} 和 3 431 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,这主要归因于—OH 的伸缩振动^[28]; 2 927~2 921 cm^{-1} 和 2 857 cm^{-1} 属于 CH_2 的不对称伸缩振动与对称伸缩振动^[29,30]; 位于 1 589~1 583 cm^{-1} 附近的谱带归因于 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 基团的伸缩振动^[31]. 相比于 CS, CSP 中—OH 与 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 基团峰强度的变化与峰值

偏移可能是由于 H_3PO_4 与生物质中的含氧官能团发生反应,去除了棉秆生物质高分子聚合物中的原始氧,产生了新的含氧与含磷基团同时还增加了炭材料的芳香性^[32,33]. 磷酸改性后,CS 中 1 416 cm^{-1} 附近的吸收峰消失,这归因于无机盐中 CO_3^{2-} 的伸缩振动,说明了磷酸与碳酸盐发生了复分解反应^[34]. 在 1 160 cm^{-1} 和 1 081 cm^{-1} 处明显的吸收峰分别是由 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{P}-\text{C}$ 伸缩振动引起的^[28]. 1 117 cm^{-1} 处

的峰(C—O—C)在磷酸改性后消失,这可能是因为生物物质中环氧键被磷酸亲核电子对打开,随后脱水生成磷酸酯基团(P—O—C)^[35]. CSP 中 462 cm⁻¹ 处的吸收峰对应 P=O^[36]. 上述分析结果表明,CSP 中含有一OH 和 C=O 等含氧基团,以上基团在反应过程

中充当 π 电子受体,可通过氢键和 π - π 相互作用与芳香族污染物连接,而 C=C 的存在表明材料形成了相对稳定的芳族化合物. 更为重要的是,CSP 中P—C、P—O—C及 P=O 的存在,证明了磷酸中的含磷官能团成功引入到炭材料框架中.

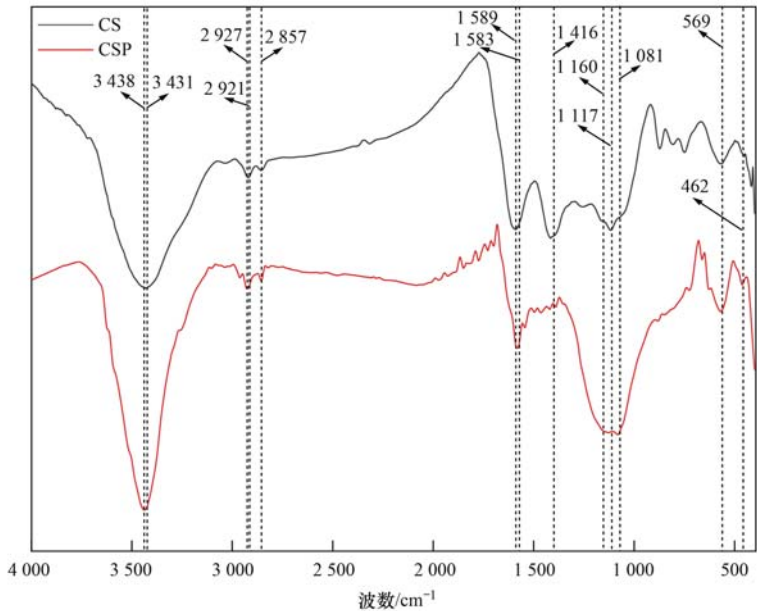


图2 CS 与 CSP 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of CS and CSP

为了进一步探究 CSP 中磷的存在形式,对其进行 XPS 表征分析,结果如图 3 所示,CSP 中含有 C、N、O 和 P 等元素,表面磷原子的相对含量为 1.09%,主要存在形式为 P—C、C₃—P=O 和 P—O—C 等,其中 P—O—C 占了总含磷基团的 61.44%,说明了磷主要以 P—O—C 基团的形式存在于 CSP 中. ICP-OES 测定 CSP 中磷含量如表 2 所示,质量分数为 1.175%,与 XPS 测定的 CSP 表面磷含量(1.09%)十分接近,表明磷元素及含磷基团在 CSP 表面、内部和外部均匀分布^[37].

表 2 CS 与 CSP 的孔径参数

Table 2 Aperture parameters of CS and CSP			
炭材料	测试元素	样品元素含量 /mg·kg ⁻¹	样品元素质量分数 /%
CSP	P	11 753. 66	1. 175

2.2 吸附等温线

CS 与 CSP 对 TC 的吸附等温线及对应的拟合曲线如图 4 所示. 从中可以看出,CSP 对 TC 的最大吸附量为 669 mg·g⁻¹,相较于 CS(最大吸附量为 15 mg·g⁻¹)提升了 43.6 倍;单位比表面积吸附量提升了 10.9 倍(0.032 ~ 0.35 mg·m⁻²),单位孔体积吸附量提升了 9.6 倍(50 ~ 477.9 mg·mL⁻¹),可以推测 CSP 对 TC 增强吸附的主要贡献来源于磷酸改性赋予的官能团与 TC 之间的化学作用力. 如表 3 所

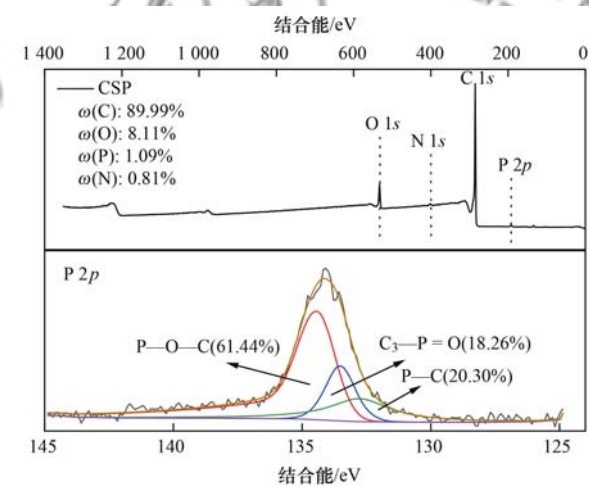


图3 CSP 的 XPS 全谱图和 P 2p 精细谱图
Fig. 3 FTIR and XPS spectra of CSP

表 3 CS 与 CSP 吸附 TC 的模型拟合参数

Table 3 Model fitting parameters of adsorption of tetracycline by CS and CSP			
拟合模型	参数	CS	CSP
Langmuir	$K_L/L \cdot mg^{-1}$	0. 255	2. 323
	$q_0/mg \cdot g^{-1}$	14. 861	653. 481
	R^2	0. 838	0. 918
	$q_e/mg \cdot g^{-1}$	15. 493	669. 410
Freundlich	$K_F/(mg \cdot g^{-1})(L \cdot mg^{-1})^{1/n}$	7. 250	333. 947
	$1/n$	0. 154	0. 213
	R^2	0. 992	0. 800

示,采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对等温吸附曲线进行拟合分析,拟合参数见表 3, CSP 的 Langmuir 模型 R^2 的数值大于 Freundlich 模型 R^2 的数值,这表明炭材料对 TC 的吸附过程主要为表面均匀的单分子层吸附,吸附过程可能同时存在物理

吸附和化学吸附,但化学吸附起主要作用。

2.3 溶液 pH 的影响

TC 在不同 pH 下的形态分布及 CSP 在不同溶液 pH 下吸附 TC 的变化曲线如图 5 所示,从中可以看出,炭材料吸附量随着 pH 值的增大均出现先上

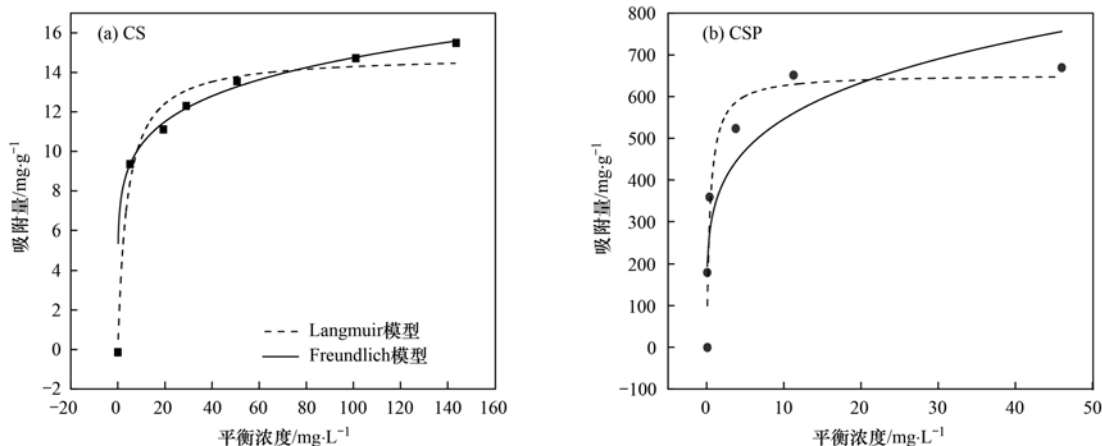


图 4 生物质炭对 TC 的吸附等温线拟合曲线

Fig. 4 Adsorption isotherm and isotherm fitting curve of tetracycline on biochar

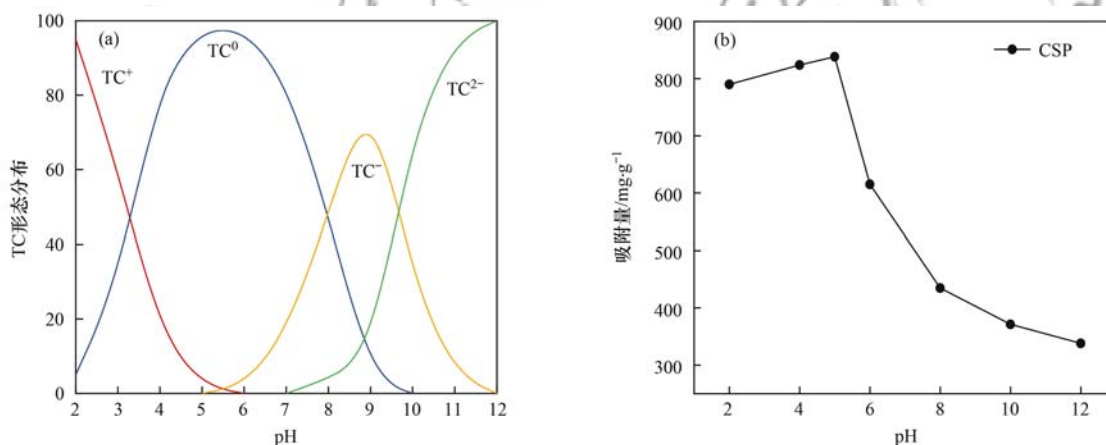


图 5 TC 在不同 pH 下的形态分布及 CSP 在不同 pH 下吸附 TC 的变化曲线

Fig. 5 Adsorption capacity of CSP for tetracycline at different pH

升后下降的趋势,并且,当 pH 值为 5 时,吸附量达到最高.这主要是因为当溶液 pH 值小于 5 时,炭材料表面的羧基等活性官能团会产生质子化的现象,有助于炭材料通过静电引力的作用吸附 TC,增加平衡吸附量.当溶液 pH 值大于 5 时,溶液中 TC 形态发生改变,由带正电的 TC^+ 转变为带负电的 TC^- 和 TC^{2-} [38],这使得 TC 与呈负电性的炭材料之间产生的静电排斥力增加,并且,随着 pH 值的上升溶液中的 OH^- 增多,与炭材料表面的羟基产生了竞争吸附,从而降低了平衡吸附量 [39].

2.4 吸附热力学

为了进一步阐述 TC 与炭材料之间的吸附机制,通过吸附热力学试验计算出吉布斯自由能 (ΔG^θ)、焓变 (ΔH^θ) 和熵变 (ΔS^θ). 吉布斯自由能的

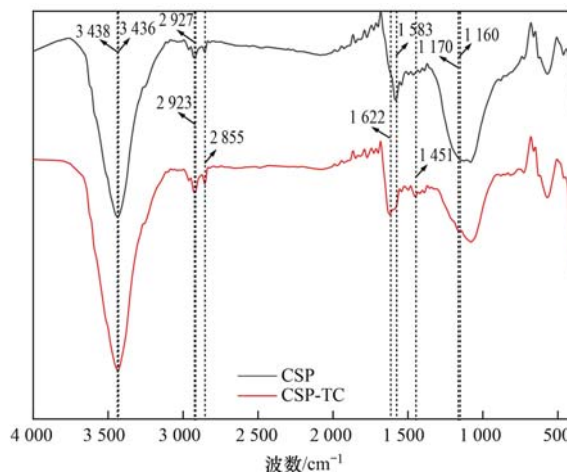


图 6 CSP 吸附 TC 前后的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectrum before and after CSP adsorbs TC

值在不同温度下均小于 0,表明吸附过程为自发的;吉布斯自由能随着温度的升高而减小,说明了高温有利于炭材料对 TC 的吸附.如表 4 所示,炭材料对 TC 的吸附焓变值均处于 20 ~ 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,因此,可以认为 CSP 吸附 TC 的过程包括物理和化学吸附,这也与吸附等温线拟合分析以及表征分析的吸附机制一致.而且,熵变的值为正数,意味着吸附过程中无序化和随机化程度加剧,说明了 TC 与炭材料之间具有良好的亲和力^[27,40,41].

表 4 CSP 对 TC 的吸附热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of adsorption of tetracycline by CSP

炭材料	温度 /K	ΔG^{θ} / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔH^{θ} / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS^{θ} / $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
CSP	283	-4.246	40.531	158.224
	298	-6.619		
	313	-8.993		

2.5 吸附机制

从孔结构的表征分析可知,CSP 除了拥有更大的比表面积和孔体积,还拥有更多吸附 TC 分子过

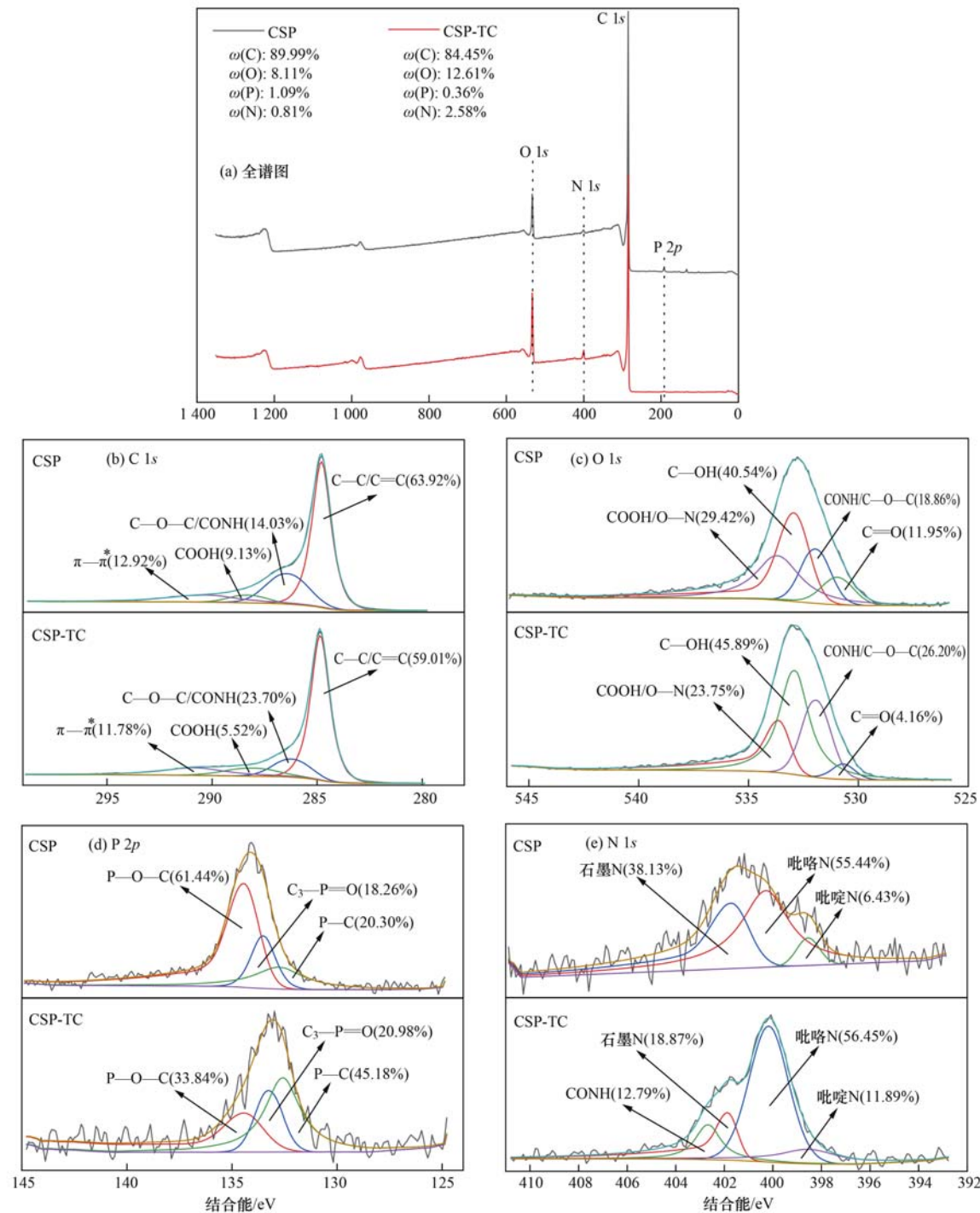


图 7 CSP 吸附 TC 前后 XPS 光谱分析

Fig. 7 XPS spectrum analysis before and after CSP adsorbs TCs

程中起主导作用的中孔结构,从而提升了 CSP 对 TC 的吸附性能.这也说明了孔隙填充是 CSP 吸附 TC 的机制之一.并且,CSP 单位比表面积吸附量从 0.032 提升到了 $0.35 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$,单位孔体积吸附量从 $50 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 提升到了 $477.9 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,吸附量的显著提升说明除巨大的比表面积和丰富的孔结构对孔隙填充等物理吸附作用的强化外,大量的官能团对 TC 的化学吸附发挥着更重要的作用.

为了探究 CSP 吸附 TC 过程中的化学作用,用 FTIR 与 XPS 对吸附前后的 CSP 进行表征.炭材料的红外光谱如图 6 所示,在吸附 TC 后, 3438 cm^{-1} 处的峰偏移至 3436 cm^{-1} ,表明了 CSP 中的羟基官能团 ($-\text{OH}$) 与 TC 分子之间发生了表面络合. 2927 cm^{-1} 处的脂肪族 $\text{C}-\text{H}$ 在吸附后偏移至 2923 cm^{-1} ,这可能是生物质炭的 $\text{C}-\text{H}$ 基团与 TC 分子中的酚羟基之间形成了氢键^[42].此外,在吸附 TC 分子后,炭材料在 1583 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 峰消失,在 2855 、 1622 和 1451 cm^{-1} 处出现了新峰,分别归因于 TC 中 $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ (酰胺) 和 $\text{C}-\text{C}$ 的伸缩振动,这表明了生物质炭表面 $-\text{COOH}$ 与 TC 的 $\text{HN}-\text{C}=\text{O}$ 之间形成氢键作用,将 TC 成功吸附到炭材料中,而 $\text{C}=\text{C}$ 为生物质炭提供了更多的电子供体位点,改善了炭材料与 TC 分子之间的 $\pi-\pi$ EDA 相互作用^[43]; $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 基团在 1160 cm^{-1} 处的峰强度明显降低并转移到了 1170 cm^{-1} 处,说明了吸附过程中 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 基团与 TC 分子发生了反应.

CSP 吸附 TC 前后的 XPS 光谱如图 7 所示.吸附 TC 后,C 和 P 含量减少,O 和 N 含量增加.CSP 中 $\text{C}-\text{H}/\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $\pi-\pi^*$ 的数量减少, $-\text{CONH}$ 数量增加.这与 FTIR 分析结果一致,表明了 TC 成功被吸附到 CSP 中.含碳官能团的变化主要与 $\pi-\pi$ 相互作用有关,含氧官能团 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 变化主要与氢键作用以及表面络合作用有关.另一方面,吸附 TC 后,含磷官能团 $\text{P}-\text{C}$ 、 $\text{C}_3-\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的数量都减少,其中磷酸酯类官能团 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$) 的数量减少 27.6% ,表明 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 在吸附 TC 分子过程中起到支配作用,这也与相关的研究结果一致,TC 中的氮和 CSP 的 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的氧结合,并且 $\text{O}-\text{N}$ 也参与了反应^[44].

综上所述,CSP 对 TC 的吸附机制主要包括孔隙填充、表面络合作用、氢键作用和 $\pi-\pi$ 作用.单位比表面积与孔体积吸附量的显著提升表明 CSP 对 TC 的吸附过程中,化学吸附占主导地位.磷酸改性赋予的大量吸附位点协同均匀分布的含磷基团以及丰富的含氧、芳香性基团增强了棉秆生物质炭对 TC 的吸附.其中,CSP 中高活性磷酸酯类基团

($\text{P}-\text{O}-\text{C}$) 与 TC 之间的化学络合作用强,贡献度高,是吸附 TC 的主要驱动力.

2.6 再生性能

再生性能对于评估吸附剂的实际应用潜力十分重要.本研究采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 对 CSP 进行洗脱与再生利用.结果如图 8 所示,第一次循环后,材料的吸附量迅速下降了 $277 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,这主要是由于 CSP 中化学官能团的损失以及吸附位点的物理脱附的不可逆占用^[27,45].经过 3 次循环后,CSP 的吸附量仍达到 $331 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,表明该材料具有良好的再生性能.而且,现有研究表明^[46],该部分不可逆占用的化学吸附可以通过过硫酸盐催化氧化降解实现再生,本课题组目前正对 CSP 该部分的 TC 化学吸附开展过硫酸盐催化氧化再生,研究数据另文发表.

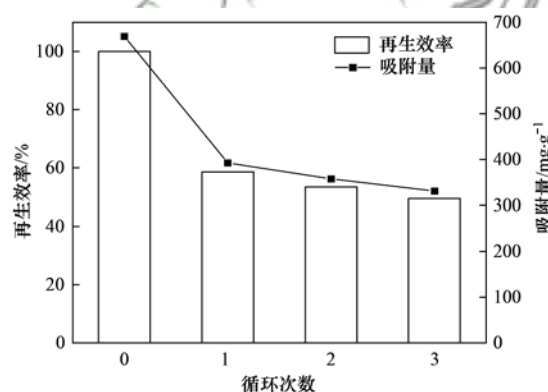


图 8 CSP 的再生性能

Fig. 8 Regeneration performance of CSP

3 结论

(1) 以农业废弃物棉秆为生物质原料,磷酸为改性剂,制备了窄孔径含高活性磷酸酯类基团棉秆生物质炭 (CSP). CSP 的平均孔径为 2.91 nm ,孔径集中分布在适于吸附 TC 的孔径范围,并且具有巨大的比表面积 ($1916 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和孔体积 ($1.3982 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$),较原始生物质炭 (CS) 分别提升了 4.05 倍和 4.67 倍.有利于提升 CSP 的吸附性能.

(2) CSP 对 TC 的吸附量为 $669 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,相较于 CS (吸附量为 $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 提升了 43.6 倍.当污染物初始 pH 为 5 时,CSP 对 TC 的吸附效果最好.静态等温吸附与热力学研究结果进一步证实 TC 在含磷棉秆炭吸附过程中化学吸附起主要作用,吸附过程属于自发的吸热过程.且该材料具有良好的再生性能,循环 3 次后 CSP 的吸附量仍达到 $331 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

(3) pH 试验结果以及 FTIR 与 XPS 表征结果说明,CSP 对 TC 的吸附机制主要包括孔隙填充、静电

作用、表面络合作用、氢键作用和 π - π 作用. 其中, CSP 表面的高活性磷酸酯类基团 (P—O—C) 增强了与 TC 分子的化学络合作用, 是吸附量显著提升的关键因素.

参考文献:

- [1] 白金顺, 王伟红, 李艳丽, 等. 我国猪粪中四环素类抗生素残留及好氧堆肥消减研究进展[J]. 中国土壤与肥料, 2022, (3): 231-238.
- Bai J S, Wang W H, Li Y L, *et al.* Advances in residues of tetracyclines and its degradation by aerobic composting in pig manure in China[J]. Soils and Fertilizers Sciences in China, 2022, (3): 231-238.
- [2] Chen W S, Zhao B L, Guo Y P, *et al.* Effect of hydrothermal pretreatment on pyrolyzed sludge biochars for tetracycline adsorption[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6), doi: 10.1016/j.jece.2021.106557.
- [3] Xu J, Zhang Y, Li B, *et al.* Improved adsorption properties of tetracycline on KOH/KMnO₄ modified biochar derived from wheat straw [J]. Chemosphere, 2022, 296, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133981.
- [4] Liu H D, Xu G R, Li G B. The characteristics of pharmaceutical sludge-derived biochar and its application for the adsorption of tetracycline[J]. Science of the Total Environment, 2020, 747, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141492.
- [5] 徐向月, 马文瑾, 安博宇, 等. 四环素类抗生素在环境中的风险评估研究进展[J]. 中国畜牧兽医, 2020, 47(3): 948-957.
- Xu X Y, Ma W J, An B Y, *et al.* Advances on risk assessment of tetracycline antibiotics in the environment[J]. China Animal Husbandry & Veterinary Medicine, 2020, 47(3): 948-957.
- [6] 范世锁, 刘文浦, 王锦涛, 等. 茶渣生物炭制备及其对溶液中四环素的去除特性[J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1308-1318.
- Fan S S, Liu W P, Wang J T, *et al.* Preparation of tea waste biochar and its application in tetracycline removal from aqueous solution[J]. Environmental Science, 2020, 41(3): 1308-1318.
- [7] Dai J W, Meng X F, Zhang Y H, *et al.* Effects of modification and magnetization of rice straw derived biochar on adsorption of tetracycline from water[J]. Bioresource Technology, 2020, 311, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123455.
- [8] 王鑫宇, 孟海波, 沈玉君, 等. 改性生物炭特性表征及对冶炼厂周边农田土壤铜镉形态的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(9): 4441-4451.
- Wang X Y, Meng H B, Shen Y J, *et al.* Characteristics of modified biochars and their immobilization effect on Cu and Cd in polluted farmland soil around smelter [J]. Environmental Science, 2021, 42(9): 4441-4451.
- [9] 刘鹏. 南疆棉秆能源炭制备及其燃烧特性研究[D]. 阿拉尔: 塔里木大学, 2017.
- [10] 高亮, 李志合, 李玉峰, 等. 棉秆生物炭去除水中 Zn(II) 的试验研究[J]. 中国农机化学报, 2021, 42(2): 197-202.
- Gao L, Li Z H, Li Y F, *et al.* Experimental study for the removal of Zn(II) from aqueous solution by biochar derived from cotton stalk[J]. Journal of Chinese Agricultural Mechanization, 2021, 42(2): 197-202.
- [11] 徐晋, 马一凡, 姚国庆, 等. KOH 活化小麦秸秆生物炭对废水中四环素的高效去除[J]. 环境科学, 2022, 43(12): 5635-5646.
- Xu J, Ma Y F, Yao G Q, *et al.* Effect of KOH activation on the properties of biochar and its adsorption behavior on tetracycline removal from aqueous solution [J]. Environmental Science, 2022, 43(12): 5635-5646.
- [12] Taha S M, Amer M E, Elmarsafy A E, *et al.* Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2(4): 2013-2025.
- [13] 储刚, 赵婧, 刘洋, 等. 氧氟沙星和诺氟沙星在磷酸改性生物炭上的等温吸附行为[J]. 环境化学, 2018, 37(3): 462-470.
- Chu G, Zhao J, Liu Y, *et al.* Sorption of ofloxacin and norfloxacin on modified biochars using phosphoric acid treatment [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(3): 462-470.
- [14] Liu Y N, Li F M, Deng J Q, *et al.* Mechanism of sulfamic acid modified biochar for highly efficient removal of tetracycline[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 158, doi: 10.1016/j.jaap.2021.105247.
- [15] 南志江, 蒋煜峰, 毛欢欢, 等. 玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(12): 5896-5904.
- Nan Z J, Jiang Y F, Mao H H, *et al.* Effect of corn stalk biochar on the adsorption of aureomycin from sierozem [J]. Environmental Science, 2021, 42(12): 5896-5904.
- [16] Yang J W, Ji G Z, Gao Y, *et al.* High-yield and high-performance porous biochar produced from pyrolysis of peanut shell with low-dose ammonium polyphosphate for chloramphenicol adsorption[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 264, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121516.
- [17] Mu Y K, He W Y, Ma H Z. Enhanced adsorption of tetracycline by the modified tea-based biochar with the developed mesoporous and surface alkalinity[J]. Bioresource Technology, 2021, 342, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126001.
- [18] Yang Q L, Wu P X, Liu J, *et al.* Batch interaction of emerging tetracycline contaminant with novel phosphoric acid activated corn straw porous carbon: adsorption rate and nature of mechanism [J]. Environmental Research, 2020, 181, doi: 10.1016/j.envres.2019.108899.
- [19] Chen T W, Luo L, Deng S H, *et al.* Sorption of tetracycline on H₃PO₄ modified biochar derived from rice straw and swine manure[J]. Bioresource Technology, 2018, 267: 431-437.
- [20] Bao Y Y, Zhou Q X, Wang Y Y. Adsorption characteristics of tetracycline by two soils: assessing role of soil organic matter[J]. Soil Research, 2009, 47(3): 286-295.
- [21] Chen D, Zeng Z Y, Zeng Y B, *et al.* Removal of methylene blue and mechanism on magnetic γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposite from aqueous solution[J]. Water Resources and Industry, 2016, 15: 1-13.
- [22] Li K Q, Zhou Y, Li J, *et al.* Soft-templating synthesis of partially graphitic Fe-embedded ordered mesoporous carbon with rich micropores from bayberry kernel and its adsorption for Pb(II) and Cr(III) [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 82: 312-321.
- [23] Ternero-Hidalgo J J, Rosas J M, Palomo J, *et al.* Functionalization of activated carbons by HNO₃ treatment: influence of phosphorus surface groups[J]. Carbon, 2016, 101: 409-419.
- [24] Chu G, Zhao J, Huang Y, *et al.* Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores[J]. Environmental Pollution, 2018, 240: 1-9.
- [25] Dai X, Nhung N T H, Hamza M F, *et al.* Selective adsorption and recovery of scandium from red mud leachate by using

- phosphoric acid pre-treated pitaya peel biochar[J]. Separation and Purification Technology, 2022, **292**, doi: 10.1016/j.seppur.2022.121043.
- [26] Zheng Z H, Zhao B L, Guo Y P, *et al.* Preparation of mesoporous batatas biochar via soft-template method for high efficiency removal of tetracycline [J]. Science of the Total Environment, 2021, **787**, doi: 10.1016/j.scitotenv. 2021.147397.
- [27] 周佰勤. 改性污泥基生物炭对去除水中四环素的研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2020.
- [28] 李坤权, 李博宇. 介孔蔗渣碳的氮官能化改性及其对 Hg^{2+} 吸附的影响[J]. 材料研究学报, 2018, **32**(12): 929-935. Li K Q, Li B Y. Effect of modification with nitrogen functional groups on structure and adsorption performance of biomass active carbon[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2018, **32** (12): 929-935.
- [29] Lang M F, Yu X Q, Liu J H, *et al.* Fenton aging significantly affects the heavy metal adsorption capacity of polystyrene microplastics[J]. Science of the Total Environment, 2020, **722**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137762.
- [30] 王林, 王姝歆, 曾祥英, 等. 老化作用对微塑料吸附四环素的影响及其机制[J]. 环境科学, 2022, **43**(10): 4511-4521. Wang L, Wang S X, Zeng X Y, *et al.* Effect of aging on adsorption of tetracycline by microplastics and the mechanisms [J]. Environmental Science, 2022, **43**(10): 4511-4521.
- [31] Yu J H, Li X, Cui Z X, *et al.* Tailoring in-situ N, O, P, S-doped soybean-derived porous carbon with ultrahigh capacitance in both acidic and alkaline media[J]. Renewable Energy, 2021, **163**: 375-385.
- [32] Peng H B, Gao P, Chu G, *et al.* Enhanced adsorption of Cu(II) and Cd(II) by phosphoric acid-modified biochars[J]. Environmental Pollution, 2017, **229**: 846-853.
- [33] Yang H P, Chen P A, Chen W, *et al.* Insight into the formation mechanism of N, P co-doped mesoporous biochar from H_3PO_4 activation and NH_3 modification of biomass[J]. Fuel Processing Technology, 2022, **230**, doi: 10.1016/j.fuproc.2022.107215.
- [34] Ning Z F, Xu B, Zhong W Z, *et al.* Preparation of phosphoric acid modified antibiotic mycelial residues biochar: Loading of nano zero-valent iron and promotion on biogas production [J]. Bioresource Technology, 2022, **348**, doi: 10.1016/j.biortech. 2022.126801.
- [35] Sajjadi B, Broome J W, Chen W Y, *et al.* Urea functionalization of ultrasound-treated biochar: a feasible strategy for enhancing heavy metal adsorption capacity[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, **51**: 20-30.
- [36] Zhang H, Ke S J, Xia M W, *et al.* Effects of phosphorous precursors and speciation on reducing bioavailability of heavy metal in paddy soil by engineered biochars[J]. Environmental Pollution, 2021, **285**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117459.
- [37] Valero-Romero M J, García-Mateos F J, Rodríguez-Mirasol J, *et al.* Role of surface phosphorus complexes on the oxidation of porous carbons [J]. Fuel Processing Technology, 2017, **157**: 116-126.
- [38] Stavitskaya S S, Vikarchuk V M, Kovtun M F, *et al.* Adsorption of copper ions by carbon adsorbents modified by phosphoric acid at different temperatures [J]. Journal of Water Chemistry and Technology, 2014, **36**(3): 110-114.
- [39] Akpotu S O, Moodley B. Synthesis and characterization of citric acid grafted MCM-41 and its adsorption of cationic dyes [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, **4**(4): 4503-4513.
- [40] Anastopoulos I, Kyzas G Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, **218**: 174-185.
- [41] Liu T Y, Wang Z L, Sun Y Q. Manipulating the morphology of nanoscale zero-valent iron on pumice for removal of heavy metals from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **263**: 55-61.
- [42] Nguyen V T, Nguyen T B, Chen C W, *et al.* Influence of pyrolysis temperature on polycyclic aromatic hydrocarbons production and tetracycline adsorption behavior of biochar derived from spent coffee ground [J]. Bioresource Technology, 2019, **284**: 197-203.
- [43] Liu M M, Zhao Z Y, Yu W Z. Citric acid modified wood membranes for efficient adsorption of tetracycline: effect of alkali pretreatment concentration and adsorption mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **393**, doi: 10.1016/j.cej. 2020.124748.
- [44] Liu Q, Li D M, Cheng H R, *et al.* High mesoporosity phosphorus-containing biochar fabricated from *Camellia oleifera* shells: impressive tetracycline adsorption performance and promotion of pyrophosphate-like surface functional groups (C-O-P bond) [J]. Bioresource Technology, 2021, **329**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.124922.
- [45] 杨奇亮, 吴平霄. 改性多孔生物炭的制备及其对水中四环素的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(12): 3973-3984. Yang Q L, Wu P X. Preparation of modified porous biochar and its adsorption properties for tetracycline in water [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(12): 3973-3984.
- [46] Zeng S Q, Kan E. Thermally enhanced adsorption and persulfate oxidation-driven regeneration on $FeCl_3$ -activated biochar for removal of microcystin-LR in water [J]. Chemosphere, 2022, **286**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131950.

CONTENTS

Research Progress of SOA Formation from Anthropogenic VOCs Under Complex Pollution Condition	CHEN Tian-zeng, LIU Jun, MA Qing-xin, <i>et al.</i>	(1201)
Advances in Microbial Degradation and Transformation of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)	SUN Hong-wen, FANG Bo, CHEN Hao, <i>et al.</i>	(1214)
Research Progress on Remote Sensing Monitoring of Lake Water Quality Parameters	WANG Si-meng, QIN Bo-qiang	(1228)
Research Progress on Trojan-horse Effect of Microplastics and Heavy Metals in Freshwater Environment	ZHAO Wei-gao, TIAN Yi-mei, ZHAO Peng, <i>et al.</i>	(1244)
Temporal and Spatial Characteristics of Net CO ₂ Emissions and Decoupling Analysis in Yangtze River Economic Belt	WU Yi-fan, XU Yang, TANG Yang-bo, <i>et al.</i>	(1258)
Changes in Land Use Carbon Emissions and Coordinated Zoning in China	LI Yuan-yuan, WEI Wei, ZHOU Jun-ju, <i>et al.</i>	(1267)
Multi-dimensional Analysis of the Synergistic Effect of Pollution Reduction and Carbon Reduction in Tianjin Based on the STIRPAT Model	LIU Mao-hui, YUE Ya-yun, LIU Sheng-nan, <i>et al.</i>	(1277)
Railway Emission Trends in China Based on Fuel Life Cycle Analysis	TONG Hui, FAN Zhao-yang, LIANG Xiao-yu, <i>et al.</i>	(1287)
Pollution Characteristics of PM _{2.5} Chemical Composition in Zhejiang Province	ZHOU Jing-qing, YU Lei, CHEN Shu-xin, <i>et al.</i>	(1297)
Seasonal Variations, Size Distributions, and Sources of Chemical Components of Submicron Particulate Matter in Nanjing	XU Zhen-qi, SHANG Yue, DING Feng, <i>et al.</i>	(1310)
Seasonal Variations and Source Apportionment of Carbonaceous Components in Luoyang: Implication for Brown Carbon Contribution	YAN Guang-xuan, HOU Ming-yang, ZHANG Pu-zhen, <i>et al.</i>	(1319)
Establishment and Spatial Distribution of S/IVOCs Emission Inventory in Jiangsu Province in 2019	SONG Tong-ai, ZHANG Jia-ying, GUAN Lu, <i>et al.</i>	(1328)
Compositional Characteristics of Volatile Organic Compounds in Typical Industrial Areas of the Pearl River Delta: Importance of Oxygenated Volatile Organic Compounds	SONG Xin, YUAN Bin, WANG Si-hang, <i>et al.</i>	(1336)
Evolution and Characteristics of Full-process Vehicular VOCs Emissions in Tianjin from 2000 to 2020	SUN Lu-na, ZHONG Chong-zhi, SUN Shi-da, <i>et al.</i>	(1346)
Port-owned Mobile Source Air Pollutant Emission Inventory	XU Xiao-fan, WANG Bao-qing, WU Jun-cheng, <i>et al.</i>	(1357)
Simulation and Regulation of Sustainable Utilization of Water Resources in China Based on Improved Water Resources Ecological Footprint Model	OUYANG Xing-tao, LIAO Hao-yu, JIANG Qiu-xiang, <i>et al.</i>	(1368)
Occurrence Distribution and Risk Assessment of Organophosphate Esters in A Typical Area of the Estuary in the Yellow River Basin	CAO Miao, GUO Chang-sheng, ZHANG Heng, <i>et al.</i>	(1378)
Pollution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Water and Sediments of Huixian Karst Wetland in Guilin	YU Yue, XING Xin-li, CHENG Cheng, <i>et al.</i>	(1387)
Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Surface Sediments from Major River Systems in Maoming City, Guangdong Province	CHEN Xiao-xia, ZHANG Min, LI Bei, <i>et al.</i>	(1397)
Temporal-spatial Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Water of Ningbo	XU Mei-juan, YANG Jia, REN Xiao-jing, <i>et al.</i>	(1407)
Analysis of Water Chemistry Characteristics and Hydraulic Relationships of Different Water Bodies in Typical Mountain-oasis Systems in the Northwest Inland Area	WANG Shi-yu, SUN Cong-jian, CHEN Wei, <i>et al.</i>	(1416)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Pore-water in the Middle and Upper Reaches of Muwen River	LIU Yuan-qing, ZHOU Le, LÜ Lin, <i>et al.</i>	(1429)
Spatial-temporal Variation in Groundwater Quality and the Contamination Source Analysis in Shihezi-Changji Area	DING Qi-zhen, ZHOU Jin-long, JI Yan-zhen, <i>et al.</i>	(1440)
Analysis of Mechanism and Start-up Thresholds of Seasonal Algal Blooms in a Northern Eutrophic Stratified Reservoir	WEN Cheng-cheng, HUANG Ting-lin, KONG Chang-hao, <i>et al.</i>	(1452)
Characteristics of Benthic Diatom Community Structure and Water Ecological Health Evaluation in the Lalin River Basin	SHAN Tao, YUAN An-long, HUANG Zi-rui, <i>et al.</i>	(1465)
Bacterioplankton Communities and Assembly Mechanisms in Wet Season of Lakes, Nanchang	GAO Peng-fei, WANG Peng, HUANG Yi, <i>et al.</i>	(1475)
Seasonal Variation and Influencing Factors of Bacterial Communities in Storage Reservoirs	DING Ning, YANG Ying-ying, WAN Nian-xin, <i>et al.</i>	(1484)
Vertical Distribution and Source Tracking Analysis of Bacteria Composition and Nitrogen Metabolism Function of a Typical Urban Inland River	TAN Qiu-yang, LÜ Jin-yan, BAI Xian-yu, <i>et al.</i>	(1497)
Contribution Analysis of External Source Pollution Load and Environmental Capacity Estimation of Reservoirs in Central Yunnan Plateau	GUO Yu-jing, LI Hong-bing, WANG Shu-ming, <i>et al.</i>	(1508)
Preparation of Narrow Pore Diameter Phosphorus Containing Cotton Stalk Carbon and Its Adsorption Mechanism for Tetracycline	ZENG Shao-yi, LI Kun-quan	(1519)
Preparation of High Specific Surface Thiourea Modified Peanut Shell Carbon and Adsorption of Tetracycline and Copper	MIN Bing-kun, LI Kun-quan	(1528)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes on Different Water Supply Pipes	LIU Chen-xu, BAI Xiao-hui	(1537)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Organic Carbon Sequestration and Aggregate Stability in Water-Eroded Environment: A Meta-analysis	YANG Rui-zhe, YANG Shi-long, WENG Xi-zhe, <i>et al.</i>	(1542)
Effects of Warming and Fertilization on Soil Organic Carbon and Its Labile Components in Rice-wheat Rotation	DENG Xu-zhe, HAN Chen, XUE Li-xiang, <i>et al.</i>	(1553)
Horizontal Variation Characteristics of Alpine Grassland Soil Function and Vertical Changes Along Soil Genetic Horizons in the Three-River Headwaters Region	LI Bo-jian, SHEN Cong-cong, LIU Si-yi, <i>et al.</i>	(1562)
CH ₄ Fluxes and Their Comprehensive Greenhouse Effects with CO ₂ Fluxes in Direct-seeded Rice in Poyang Lake Plain	SHI Yuan-zhi, CUI Yuan-lai, CAI Shuo, <i>et al.</i>	(1572)
Vertical Pollution Characteristics and Source Analysis of Soil PAHs in Different Land Use Types	ZHOU Zhi-yan, ZHANG Xiu-xiu, WANG Fei, <i>et al.</i>	(1583)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Emerging Alternatives in Road Dust, Shijiazhuang	LI Peng-fei, WANG Yuan, YANG Chen, <i>et al.</i>	(1593)
Spatial Distribution Characteristics and Assessment of Heavy Metal Pollution in Cultivated Soil of Agricultural Small Watershed in Typical Mining Area in South China	YANG Yu, GUO Ting-ting, LIU Xiao-li, <i>et al.</i>	(1602)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Vegetable Field in the Three Gorges Reservoir Area (Chongqing Section)	SHI Yu-jia, FANG Lin-fa, FANG Biao, <i>et al.</i>	(1611)
Accumulation Characteristics and Influencing Factors of Heavy Metals in Cultivated Land Surface Soil in Lanzhou	KANG Le, PENG Xin-bo, MA Yan-long, <i>et al.</i>	(1620)
Enrichment Characteristics, Source Apportionment, and Risk Assessment of Heavy Metals in the Industrial and Mining Area of Northern Guangdong Province	WANG Yue, MO Li, YU Xin-xiao, <i>et al.</i>	(1636)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Soil of a Lead Plant in Sanmenxia	LU Xiao-hui, YU Fang-zhong, FAN Yi-ming, <i>et al.</i>	(1646)
Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals in Soils of a Testing Range	WANG Shi-yu, LI Chun, ZHAO Hong-wei, <i>et al.</i>	(1657)
Effectiveness and Mechanisms of Chemical Leaching Combined with Electrokinetic Technology on the Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil	MA Qiang, WEI Ze-bin, WU Qi-tang	(1668)
Emission Characteristics and Control of Heavy Metals in Secondary Copper Smelting Process	LIN Bing-cheng, WU Guang-long, ZHENG Ming-hui, <i>et al.</i>	(1678)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Soil-crops System in Anhui Section of the Yangtze River Basin	LIU Hai, WEI Wei, HUANG Jian-min, <i>et al.</i>	(1686)
In-situ Remediation Effect of Cadmium-polluted Agriculture Land Using Different Amendments Under Rice-wheat Rotation	ZHANG Lu, TANG Chan, YU Hai-ying, <i>et al.</i>	(1698)
Effect and Persistent Effect of Thiolated Montmorillonite on Safe Production in Cadmium-contaminated Cropland	FENG Xian-cui, CHEN Ya-gang, JIAO Hong-peng, <i>et al.</i>	(1706)
Effects of Earthworm, Straw, and Citric Acid on the Remediation of Zn, Pb, and Cd Contaminated Soil by <i>Solanum photeinocarpum</i> and <i>Pterocypsla indica</i>	CHEN Min-ni, NIE Xiao-qi, ZHANG Xing-feng, <i>et al.</i>	(1714)
Availability of Se-rich Arable Land in High Geological Background Area and Suggestions for Zoning	WANG Rui, LI Yu, YU Jing, <i>et al.</i>	(1727)
Characteristics and Causes of Ge Enrichment in Vegetable Growing Areas of Beixintun Town, Zhangjiakou City	AN Yong-long, YIN Xiu-lan, JIN Ai-fang, <i>et al.</i>	(1735)
Structural Diversity and Its Temporal Variation in the Soil Bacterial Community Under Plantations of <i>Taxodium distichum</i> in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir Area	TAN Xue, DONG Zhi, ZHANG Li-miao, <i>et al.</i>	(1748)
Effect of the Process of Returning Farmland to Forest in the Loess Hilly Area on Soil Fungal Communities	ZHANG Lei, WANG Qiang, YANG Xin-yue, <i>et al.</i>	(1758)
Effects of Chemical Fertilizer Reduction Substitute with Organic Fertilizer on Soil Functional Microbes and Lemon Yield and Quality	WANG Ying-yan, XIONG Zi-yi, LUO Dong-hai, <i>et al.</i>	(1768)
Dynamic Changes in Antibiotic Resistance Genes During Biological Fermentation of Chicken Manure and Pig Manure	ZHANG Dan, PENG Shuang, WANG Dan-qing, <i>et al.</i>	(1780)
Effects of Cow Manure Application on Soil Microbial Community in Farmland	ZHANG Ya-li, GUO Xiao-ming, HU Hui, <i>et al.</i>	(1792)