

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 模型天津减排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, 陆佳锋, 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, 程敏, 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, 李晚艳, 郑蕾(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)

高比表面硫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 CH₄ 通量及其与 CO₂ 通量的综合温室效应 时元智, 崔远来, 才硕, 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, 崔建清(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估 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翅果菊修复镉污染土壤的影响 陈敏妮, 袁小奇, 张李峰, 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, 周皎, 余飞, 张云逸, 蒋玉莲(1727)

张家口市北新屯地区蔬菜种植区微量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)

三峡库区消落带落羽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-明, 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)

高比表面硫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*

(南京农业大学工学院, 南京 210031)

摘要:以硫脲和磷酸为改性剂,通过一步碳化制备了高活性氮硫共掺杂高比表面改性花生壳炭 PBC-NS. 探讨了改性花生壳炭 PBC-NS 吸附单一与混合体系中 TC/Cu(II) 吸附特性,并研究了改性对 TC/Cu(II) 吸附的增强作用及机制. 结果表明,改性花生壳炭 PBC-NS 成功引入了吡啶氮、石墨氮、C—S—C 和—SH 等氮硫官能团,且改性后比表面积高达 $1437 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 比改性前提升了 2.6 倍. 改性花生壳炭 PBC-NS 对单一体系 TC 和 Cu(II) 的最大吸附量分别为 $585 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $21.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 较改性前提升 2.6 倍和 2.7 倍; 且 PBC-NS 对混合体系中的 TC 和 Cu(II) 的饱和吸附量较单一体系提升 $13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $6.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. PBC-NS 在 4 次重复使用后对 TC 和 Cu(II) 的吸附容量仍能达到初始吸附量的 66% 和 70%. 等温拟合与现代光谱分析表明,改性使 PBC-NS 对 TC/Cu(II) 吸附量的大幅提高主要归因于氮硫活性官能位的化学络合和高比表面引起的孔填充共同作用. 结果表明硫脲/磷酸化学改性能有效提升花生壳炭对 TC/Cu(II) 的吸附性能,可为混合污染高吸附性能生物炭结构调控和 TC/Cu(II) 水污染吸附处理提供新思路.

关键词:氮硫掺杂; 高比表面; 混合吸附; 养殖废水; 增强作用

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)03-1528-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202205046

Preparation of High Specific Surface Thiourea Modified Peanut Shell Carbon and Adsorption of Tetracycline and Copper

MIN Bing-kun, LI Kun-quan*

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

Abstract: High activity nitrogen and sulfur co-doping high specific surface-modified peanut shell carbon PBC-NS was prepared through one-step carbonization using thiourea and phosphoric acid as modifiers. The TC/Cu(II) adsorption characteristics of peanut shell carbon in single and mixed-adsorption systems were discussed, and the enhancement effect and mechanism of modification on TC/Cu(II) adsorption were studied. The results showed that the modified peanut shell carbon PBC-NS successfully introduced nitrogen-sulfur functional groups such as Pyridinic N, Graphitic N, C—S—C, and —SH, and the modified specific surface area was as high as $1437 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, which was 2.6 times higher than that before modification. The maximum adsorption capacities of modified peanut shell carbon PBC-NS for single-system TC and Cu(II) were $585 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $21.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, which were 2.6 times and 2.7 times higher than those before modification. The saturated adsorption capacities of TC and Cu(II) in the system were increased by $13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $6.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ compared with that in the single system. The adsorption capacity of PBC-NS for TC and Cu(II) could still reach 66% and 70% of the initial adsorption capacity after four times of repeated use. Isotherm fitting and modern spectroscopic analysis indicated that the substantial increase in the adsorption capacity of TC/Cu(II) on PBC-NS by modification was mainly attributed to the combined effect of chemical chelation of nitrogen-sulfur active functional sites and pore filling caused by high specific surface area. These results indicated that thiourea/phosphoric acid chemical modification could effectively improve the adsorption capacity of peanut shell carbon for TC/Cu(II), which can provide a new idea for the structural regulation of mixed-pollution biochar with high adsorption capacity and adsorption treatment of TC/Cu(II) water pollution.

Key words:nitrogen and sulfur co-doping; high specific surface; mixed adsorption; aquaculture wastewater; enhancement

近年来,随着经济水平的提高和人们对畜禽产品需求量的大幅提高,我国规模化畜禽养殖获得了快速发展.然而,源于规模化养殖饲料重金属添加剂和抗生素兽药残留污染的畜禽粪尿大量产生,使养殖废水污染问题日益突出^[1].四环素(TC)常用于预防和治疗畜禽疾病,重金属铜(Cu)因具有预防畜禽疾病和促进畜禽生长的作用,两者是畜禽饲料中常用的疾病预防和生长调节剂添加剂^[2,3].然而,饲料中的TC和Cu在进入畜禽体后,大部分以原药或者代谢物形式通过粪尿排泄入环境^[4],造成土壤或水体污染.因而,如何有效治理畜禽养殖废水TC和Cu污染已成为规模化绿色养殖的重要问题之一.

生物炭是一种优良的吸附剂,原料来源广泛,制备方法与吸附工艺简单易行,在抗生素和重金属污染的同时治理方面具有广阔的应用潜力^[5,6].然而,当前市售普通生物炭存在比表面积不大、孔隙结构小、孔径分布不够集中等缺陷,利用效率较低^[7];另一方面,生物炭表面活性官能团是以含氧官能团为主,化学活性位选择吸附性不强.此外,Cu离子极性、易溶于水^[8],而TC属于疏水性弱极性有机

收稿日期: 2022-05-05; 修订日期: 2022-06-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(21876086)

作者简介: 闵炳坤(1997~),男,硕士研究生,主要研究方向为生物炭制备及应用, E-mail: 3292212682@qq.com

* 通信作者, E-mail: kqlee@njau.edu.cn

物,在水中溶解性极低^[9],两者理化性质截然相反,因而,难以实现对同一体系中共存的理化性质截然相反的抗生素和铜离子的同时高效吸附.磷酸(H_3PO_4)高温活化与氮硫掺杂是获得高活性孔结构和化学活性位的有效方法^[10,11]. H_3PO_4 活化不仅能显著提高生物炭的比表面积并可优化孔径分布^[12,13].李坤权等^[14,15]研究表明,通过磷酸活化可以制备出孔径集中在 10 nm 以内而比表面积高于 $1\ 500\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的棉秆和互花米草等生物炭.氮/硫原子半径略大于碳原子,电负性强,掺杂于碳框架后可以有效调节多孔炭的电子性质,赋予多孔炭更丰富的活性吸附位点^[16,17],从而提升其对污染物的吸附性能.例如,Zhu 等^[18]制备氮硫共掺杂炭在 60 min 内对 TC 的去除率达到 94.5%,氮和硫的引入调节了碳晶格的电子密度,促进生物炭对 TC 的吸附.汪存石等^[19]研究表明,氮硫改性可有效改善生物炭的表面特性,使单一体系下 Pb(II) 和 Cd(II) 吸附量分别提高了 265% 和 740%.然而,关于氮硫共掺杂前后花生壳炭对于 TC 和 Cu(II) 的单一以及混合吸附特性的比较研究还未见报道,对 TC 和 Cu(II) 的混合吸附机制也有待进一步探究.

花生是我国三大油料作物之一,花生壳副产物约占花生产量的 30%,目前主要用作饲料和肥料,高值化利用率低.基于以上分析,以花生壳为原料,以磷酸和硫脲为改性剂,通过一步高温活化制备了富含氮硫官能团的高比表面花生壳生物炭吸附剂,以静态吸附测定了 TC 和 Cu(II) 单一与混合吸附特性,并探讨了改性对花生壳炭吸附 TC 和 Cu(II) 的增强作用及机制,以期对花生壳炭高值利用和该类生物炭吸附处理四环素和重金属共存废水提供数据支持.

1 材料与与方法

1.1 实验材料与主要设备

花生壳来源于江苏农场.本实验所用化学试剂均为分析纯,购自阿拉丁试剂(上海)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)、原子吸收仪(SP-3520AA,上海光谱仪器)、紫外-可见分光光度计(UV-5000B,上海精密仪器仪表有限公司)、扫描电子显微镜(Hitachi Regulus8100,日立科学仪器)和孔径分析仪(3H-2000PM2,北京贝士德仪器科技有限公司).

1.2 生物炭的制备

将清洗晾干的花生壳在 105°C 下烘干后粉碎过 50 目筛,按 1:3 的质量比将花生壳粉浸入浓磷酸中浸渍 24 h 后在 105°C 下烘干,取上述烘干样 20 g 加入 0.600 g 硫脲,搅拌均匀后放入管式炉,在 80

$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的氮气流保护下,以 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升高至 800°C 后保温 2 h,而后冷却至室温后用去离子水反复冲洗至滤液中性,干燥后得改性生物炭 PBC-NS.未加磷酸和硫脲以纯花生壳为原料制备的花生壳炭记作 PBC.

1.3 生物炭物化结构表征

比表面积(S_{BET})、介孔孔容(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(Scientific Nicolet iS5,美国赛默飞科技公司)和 X 射线光电子能谱仪(Scientific K-Alpha,美国赛默飞科技公司)测定分析.

1.4 花生壳炭对单一溶液体系中 TC 和 Cu(II) 的吸附实验

准确称取 0.030 g 烘干后的 PBC 和 PBC-NS 样品分别置入盛有 50 mL 初始浓度为 50、100、200、250、300、400 和 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH = 6) TC 溶液和 50 mL 初始浓度为 3、5、10、15、20、25 和 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH = 6) Cu(II) 溶液的 100 mL 锥形瓶中,在 30°C 下以 $150\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 24 h,立即过滤并测定滤液中剩余 TC 和 Cu(II) 浓度,实验重复 3 次.TC 采用紫外-可见分光光度法在波长 355 nm 处测定浓度,Cu(II) 采用火焰原子吸收光谱法在 324.8 nm 处测定浓度.平衡吸附量根据式(1)计算,采用 Langmuir[式(2)]和 Freundlich[式(3)]^[20] 等温吸附模型分析平衡吸附量和浓度间的关系.

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

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

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

式中, c_0 和 c_e 分别为溶液中吸附质的初始浓度和吸附平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g; q_m 为 Langmuir 最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 吸附系数, $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$; n 为 Freundlich 平衡常数.

1.5 花生壳炭对混合溶液体系中 TC 和 Cu(II) 的吸附实验

取 0.030 g PBC-NS 加入 50 mL 不同初始浓度的 TC ($100 \sim 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 Cu(II) ($3 \sim 30\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的混合溶液中,置于 30°C 的磁力搅拌气浴中,在 $150\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下振荡 24 h,用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤分离,测定滤液中 TC 和 Cu(II) 剩余浓度.

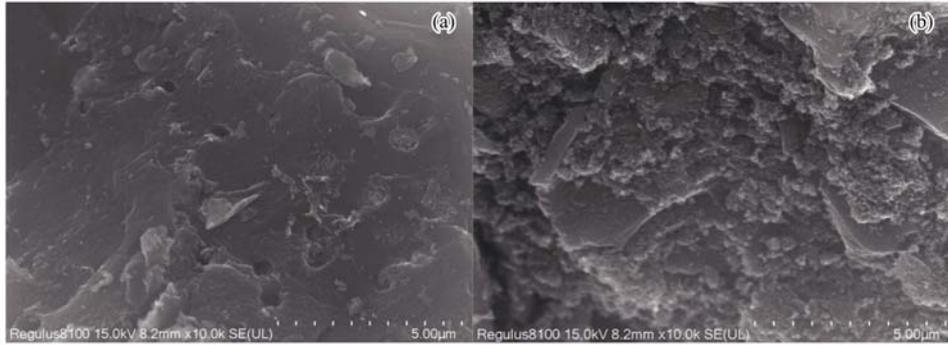
2 结果与讨论

2.1 改性对花生壳炭物化结构的影响

2.1.1 改性对花生壳炭孔结构的影响

改性前后花生壳炭 PBC 和 PBC-NS 的 SEM 如

图 1 所示. 从中可见, PBC 表面比较光滑, 存在少量的孔结构, 但比较稀疏; 而硫脲改性花生壳炭 PBC-NS 表面较 PBC 粗糙, 其表面不仅含有丰富排列紧密的圆形小颗粒堆积物, 并可以观察到大量的孔隙.



(a) PBC, (b) PBC-NS

图 1 PBC 和 PBC-NS 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of PBC and PBC-NS

图 2 为改性前后花生壳炭的低温氮吸、脱附线和 DFT 孔径分布. 从中可见, 在低压段 ($p/p_0 < 0.01$, 相对压力, 下同) 时改性前后 PBC 和 PBC-NS 的氮吸附容量均迅速上升, 但 PBC-NS 的氮吸附量远高于 PBC; 在 $p/p_0 > 0.4$ 时, 2 种炭的氮吸附线快速升高, 且改性后的花生壳炭 PBC-NS 吸附升速更快, 并出现吸、脱附线分离, 说明 PBC 和 PBC-NS 中均含有微孔和介孔结构^[21], 且后者的微孔和介孔含量更高. 通过 BET、BJH 和 H-K 模型计算出的 PBC 和 PBC-NS 比表面积、微孔孔容、介孔孔容、孔径分别为: $389 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.109 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.313 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 3.723 nm 和 $1437 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.378 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1.038 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 3.216 nm . 相比于改性前, 改性花生壳炭 PBC-NS 比表面积、微孔和介孔分别提升了 2.69、2.47 和 2.32 倍, 这可能是由于活化剂 H_3PO_4 在高温时促进了花生壳中生物质纤维素和木质素等高分子键的断裂反应^[22], 过量的磷酸

由此可见, 氮硫改性后, 花生壳炭的表面特性特别是孔隙结构发生了明显变化, 改性后孔结构更发达, 这与下文通过等温氮吸脱附线表征获得的孔参数数据相吻合.

通过交联反应在生物炭中形成磷酸盐和多磷酸盐键^[23], 在洗涤脱除后在生物炭中形成大量孔隙; 同时, 改性剂硫脲在高温下分解产生氨气和硫化氢, 可与炭框架边缘缺陷碳或氧原子反应, 在生物炭中嵌入氮硫官能位的同时, 也形成了更多的孔隙^[24]. 从图 2(b) 中 PBC 和 PBC-NS 的 DFT 全孔分布可以看出, PBC-NS 含有更为丰富的微孔和介孔, 并且孔径主要集中在 $0.5 \sim 4.0 \text{ nm}$ 范围内, 这和氮吸脱附曲线结果一致.

2.1.2 改性对花生壳炭表面化学的影响

图 3 为改性前后花生壳炭 PBC 和 PBC-NS 的 FTIR 红外光谱图. 从中可见, PBC 和 PBC-NS 在 3430 、 2899 、 1720 、 1420 和 1079 cm^{-1} 处存在明显的特征吸收峰, 其中 3430 cm^{-1} 处的强吸收峰对应于炭样品中的游离 O—H 和 N—H 拉伸振动^[25], 2917 cm^{-1} 处的对称吸附特征峰归因于脂肪族结构中的 C—H 伸缩振动所致^[26], 1720 cm^{-1} 处吸收峰

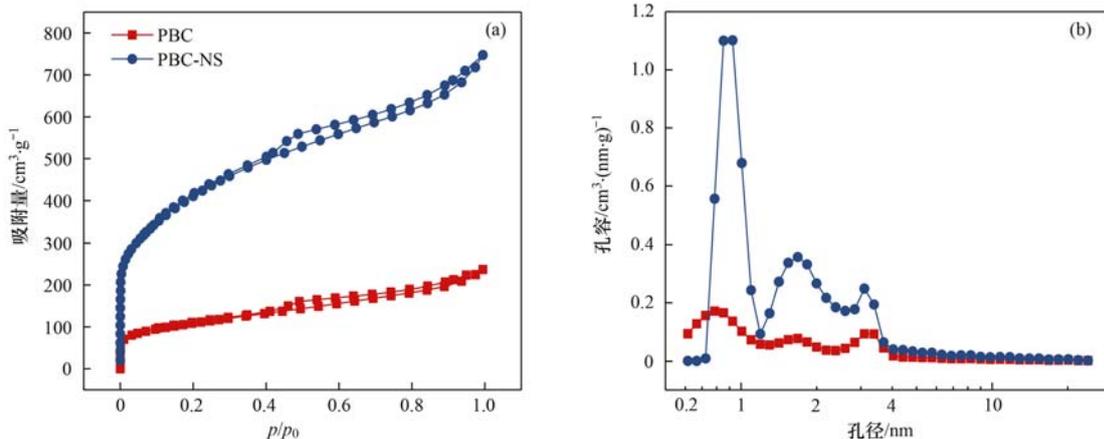


图 2 PBC 和 PBC-NS 氮气吸、脱附等温线和孔径分布

Fig. 2 PBC and PBC-NS nitrogen adsorption and desorption isotherms and pore size distributions

可能由酮、醛、内酯或羧基中的 $C=O$ 伸缩振动造成^[27], 1420 cm^{-1} 处吸收峰可以归因于 $C-H$ 拉伸^[28], 而 1079 cm^{-1} 处的特征峰可能由 $C-O$ 伸缩振动引起^[29]. 相比于 PBC, 改性炭 PBC-NS 在 1079 cm^{-1} 处吸收峰的谱带较窄, 可能是改性后花生壳炭中的缺陷氧原子被氮原子取代所致^[30]. 在 1145 、 1587 和 1560 cm^{-1} 处, 改性炭 PBC-NS 出现了新的吸收峰, 且 1587 cm^{-1} 处吸收峰较强, 说明改性在花生壳炭中引入了新的官能团: 其中 1145 cm^{-1} 和 1587 cm^{-1} 处峰的谱带较宽, 可能是硫脲引入后掺杂的 $C-S$ 或 $C-N$ 基团特征峰^[31,32]; 1560 cm^{-1} 处的吸收峰可能是由 $C=N$ 伸缩振动引起^[33]. 这些新生成的 N/S 特征吸附峰的出现, 说明经硫脲改性后, 氮硫活性位成功键入花生壳炭的碳结构框架中.

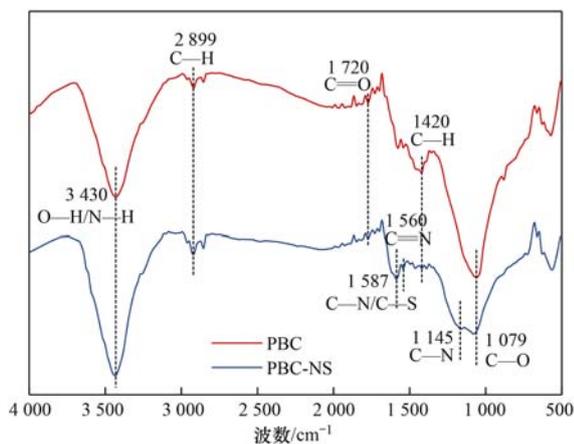


图3 PBC 和 PBC-NS 的 FTIR 分析

Fig. 3 FTIR analysis of PBC and PBC-NS

图4为改性前后花生壳炭的 XPS 全谱图. 从中可见改性后花生壳炭 PBC-NS 在 163.5 eV 和 400.1 eV 处出现明显的 $S\ 2p$ 和 $N\ 1s$ 峰, 经计算可得 PBC-NS 表面氮和硫原子占比分别为 2.97% 和 0.3% , 进一步表明改性后硫脲中的氮硫原子已掺杂入花生壳炭的碳晶框架结构中, 这与红外光谱

表征结果一致.

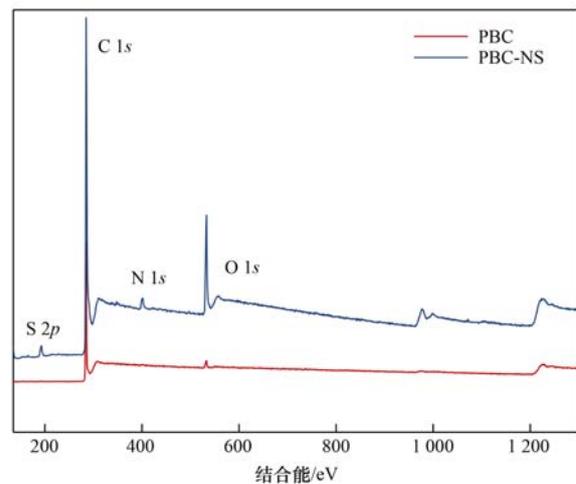


图4 PBC 和 PBC-NS 的 XPS 全谱图

Fig. 4 XPS full spectrum of PBC and PBC-NS

2.2 改性对花生壳炭吸附溶液中 TC 和 $Cu(II)$ 的影响

2.2.1 改性对花生壳炭吸附单一溶液体系中 TC 和 $Cu(II)$ 的影响

改性前后花生壳炭对溶液中单一 TC 和 $Cu(II)$ 的吸附等温线如图5所示. 从中可见, 改性后花生壳炭 PBC-NS 对 TC 的平衡吸附量为 $585\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 较改性前花生壳炭 PBC 提高了 3.6 倍; 改性花生壳炭对 $Cu(II)$ 的平衡吸附量为 $21.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [图5(b)], 较改性前提高 3.7 倍, 这说明改性显著提升了花生壳炭对 TC 和 $Cu(II)$ 吸附性能. 结合前述比表面积, 可以计算出改性前后 PBC 和 PBC-NS 对 TC 单位面积吸附量为 $0.422\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $0.407\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$, 对 $Cu(II)$ 单位面积吸附量为 $0.014\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $0.015\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$, 改性后花生壳炭 PBC-NS 对 TC 单位面积吸附变小, 而对 $Cu(II)$ 单位面积吸附量变大, 表明改性后氮硫官能团的掺入有利于增强 $Cu(II)$ 的吸附而不利于 TC 的吸附. 综上分析, 可以推测改性花

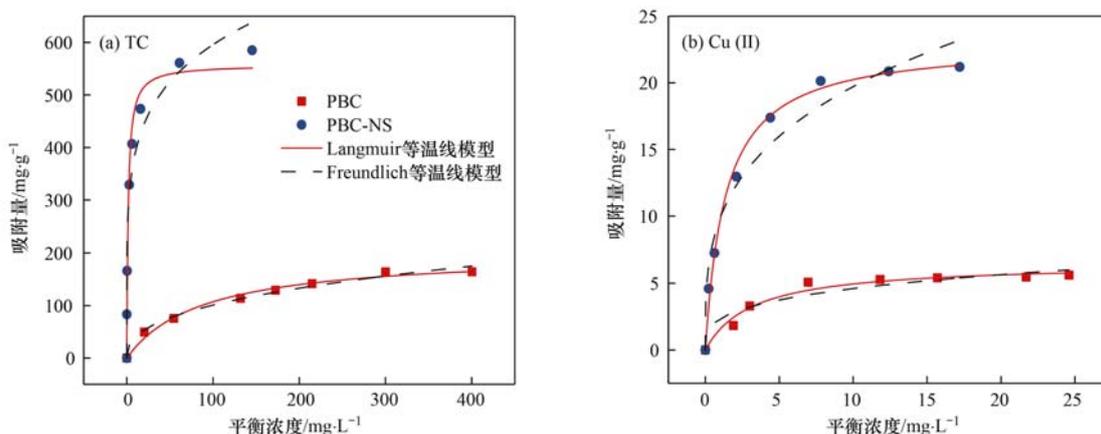


图5 PBC 和 PBC-NS 吸附 TC 和 $Cu(II)$ 的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of TC and $Cu(II)$ adsorbed on PBC and PBC-NS

生壳炭 PBC-NS 对 TC 的吸附主要是由于改性后比表面积增大,而对 Cu(II) 吸附作用增强来源于比表面积增大和化学官能团的掺入。

进一步采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型对吸附数据进行拟合,结果如表 1 所示. 从中可见,改性花生壳炭 PBC-NS 对溶液中单一 TC 的 Langmuir 和 Freundlich 拟合系数 R^2 值超过 0.95,说

表 1 PBC-NS 单一吸附 TC 和 Cu(II) 的拟合等温线模型参数

Table 1 Fitting isotherm model parameters of single adsorption of TC and Cu(II) on PBC-NS

等温线模型	参数	吸附介质	
		TC	Cu(II)
Langmuir	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	557.59	23.02
	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	0.61	0.73
	R^2	0.961	0.993
Freundlich	$K_F/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	257.53	9.86
	n	5.48	3.32
	R^2	0.958	0.965

明 TC 在 PBC-NS 上的吸附既有多分子层的物理吸附,也存在单分子层的化学吸附^[34]. 而改性花生壳炭 PBC-NS 对溶液中纯 Cu(II) 吸附的 Langmuir 拟合系数为 0.993,略大于其 Freundlich 拟合系数,说明 PBC-NS 对单一体系中 TC 的吸附更倾向于 Langmuir 的均质单分子层吸附,而不是非均质的 Freundlich 吸附。

2.2.2 改性花生壳炭对单一/混合 TC/Cu(II) 体系中 TC 和 Cu(II) 的吸附性能比较

图 6 为改性花生壳炭 PBC-NS 吸附 TC/Cu(II) 混合体系中 TC 和 Cu(II) 的吸附等温线. 从中可见,在 TC/Cu(II) 混合溶液中,PBC-NS 对 TC/Cu(II) 的吸附量随初始浓度的增加而增加,并能较好地符合 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型. 与单一体系吸附相比,PBC-NS 对 TC/Cu(II) 混合吸附体系中 Cu(II) 的饱和吸附量高达 $28\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,较单

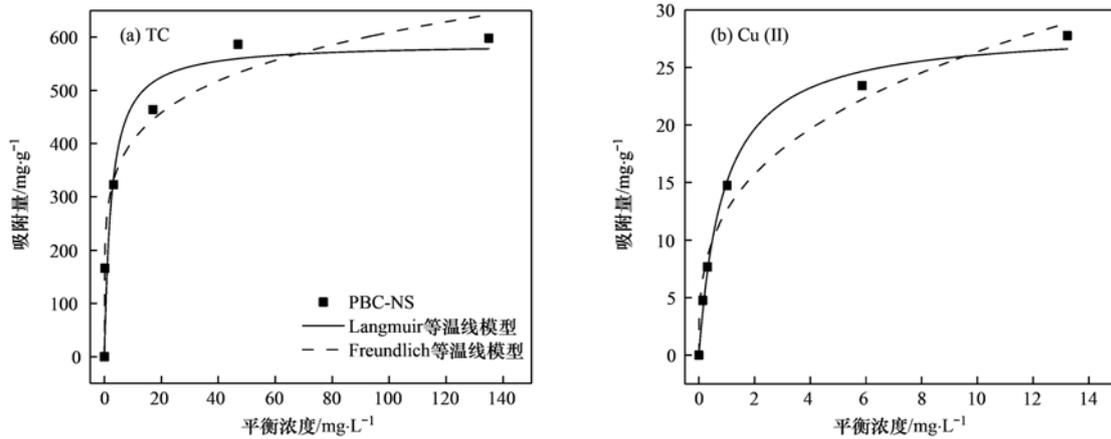


图 6 PBC-NS 混合吸附 TC 和 Cu(II) 的吸附等温线

Fig. 6 Mixed adsorption isotherms of TC and Cu(II) on PBC-NS

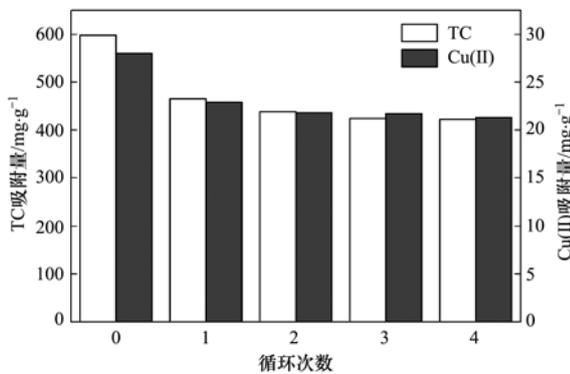


图 7 PBC-NS 的再生性能

Fig. 7 Regeneration performance of PBC-NS

一体系中 Cu(II) 吸附量增长了 32%,这可能归因于 PBC-NS 对 TC/Cu(II) 吸附的增强作用存在协同机制,即 TC 的存在使 Cu(II) 吸附在 PBC-NS 表面上,这可能是因为 TC 分子结构中包含有许多与金属阳离子结合的位点^[35],其中 TC 分子较低层处的 1,3-

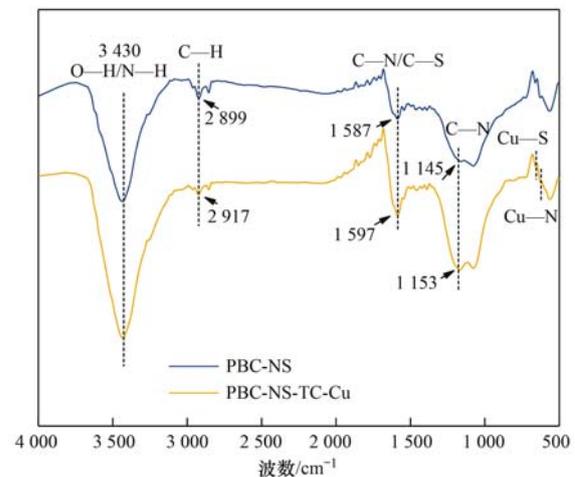


图 8 PBC-NS 及其吸附 TC 和 Cu(II) 后的 FTIR 光谱

Fig. 8 PBC-NS and its FTIR spectra after adsorption of TC and Cu(II)

二酮的两个单烯醇最易与 Cu(II) 螯合形成六元环从而促进对 Cu(II) 的吸附^[36]; 对 TC 的饱和吸附

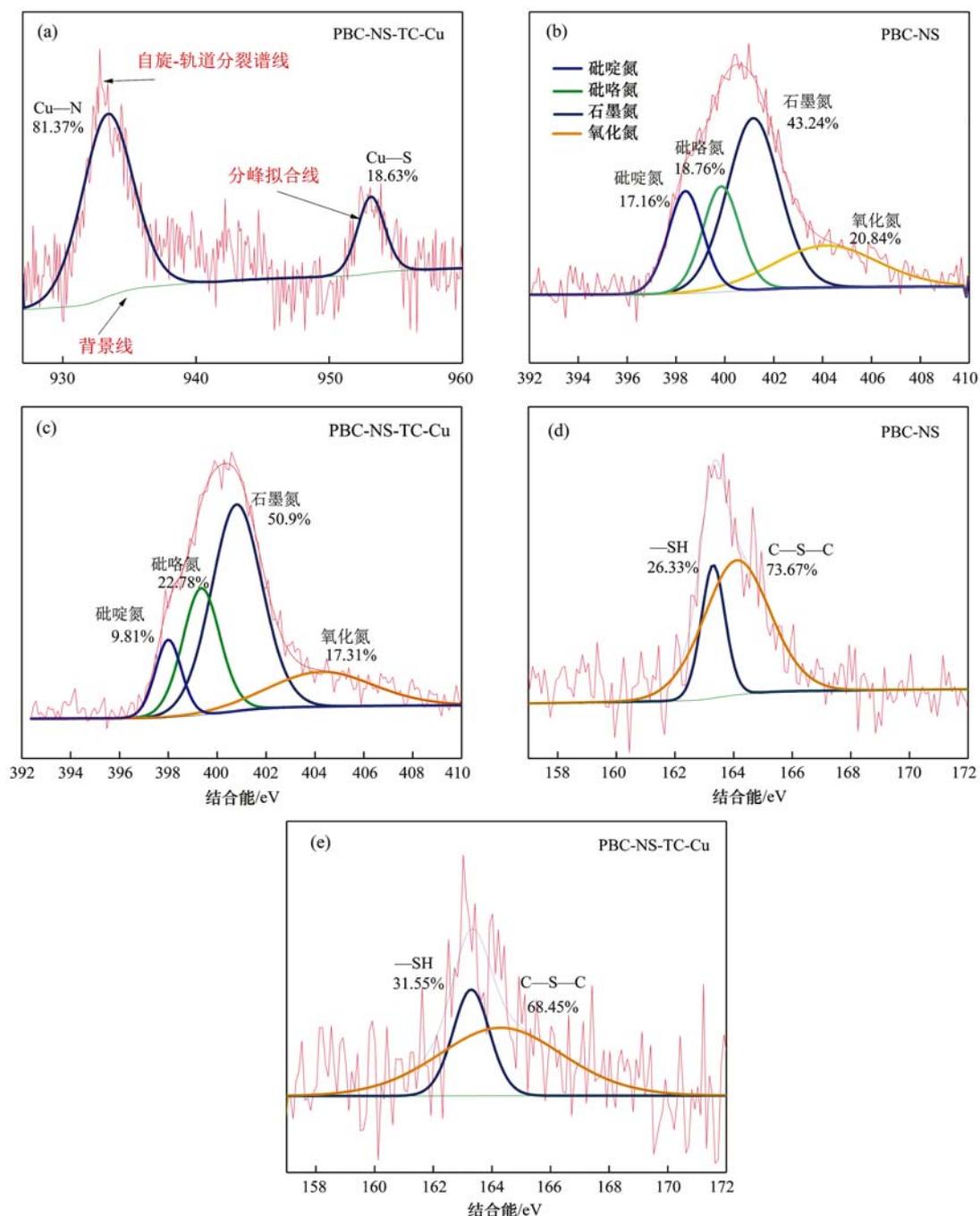
量也从单一体系中的 $585 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 升高到混合体系中的 $598 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 这可能是由于 $\text{Cu}(\text{II})$ 能够在两个 TC 分子或 TC 分子与花生壳炭间形成“离子桥”从而促进 PBC-NS 对 TC 的吸附, Zhou 等^[37] 在研究 TC 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 在木屑生物炭上的吸附行为时也发现了类似的结果. 上述结果表明, 本研究制备的改性花生壳炭 PBC-NS 对单一和混合体系中的 TC 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 均有高的吸附量, 表明该花生壳炭在单一和混合 TC/ $\text{Cu}(\text{II})$ 废水吸附处理中均有良好的应用潜力.

改性花生壳炭 PBC-NS 对 TC/ $\text{Cu}(\text{II})$ 混合体系

中 TC 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型拟合参数如表 2 所示. PBC-NS 对混合体系中 TC 的 Langmuir 拟合相关系数 (R^2) 小于 Freundlich, 而对混合体系中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的 Langmuir 拟合相关系数 (R^2) 大于 Freundlich, 这意味着在 TC/ $\text{Cu}(\text{II})$ 混合体系下, PBC-NS 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附以均质的单分子层吸附为主, 而对 TC 的吸附更倾向于非均质的多分子层吸附.

2.2.3 再生性能

为了研究 PBC-NS 在 TC/ $\text{Cu}(\text{II})$ 混合体系中吸



百分数为每个官能团所占比例

图9 改性花生壳炭吸附 TC/ $\text{Cu}(\text{II})$ 前后的 XPS 谱图

Fig. 9 XPS spectra of modified peanut shell carbon before and after adsorption of TC/ $\text{Cu}(\text{II})$

表 2 PBC-NS 混合吸附 TC 和 Cu(II) 的拟合等温线模型参数

Table 2 Fitting isotherm model parameters of PBC-NS mixed adsorption of TC and Cu(II)

等温线模型	参数	吸附介质	
		TC	Cu(II)
Langmuir	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	588	28
	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	0.41	1.12
	R^2	0.907	0.993
Freundlich	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$	269.86	12.58
	n	5.65	3.11
	R^2	0.974	0.975

附的可重复使用性,依次使用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HNO}_3$ 溶液和 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液解析 Cu(II)/TC 吸附饱和的 PBC-NS. 结果表明,PBC-NS 对 Cu(II) 和 TC 的饱和吸附量随着循环次数的增加而略有降低,但经过 4 次循环后,PBC-NS 对 Cu(II) 和 TC 的饱和吸附量仍然达到初始饱和吸附量的 66% 和 70% (图 7),表明该材料具有良好的再生性能. 而且,该部分不可逆的物理吸附主要是由于 PBC-NS 对 TC 的化学吸附造成的,可通过过硫酸盐催化氧化降解实现完全再生^[38,39],课题组正在开展对 Cu(II) 和 TC 饱和吸附 PBC-NS 材料通过前述的物理与过硫酸盐催化氧化联合再生,该研究数据另文发表.

2.3 改性对花生壳炭 TC 和 Cu(II) 吸附的增强作用分析

结合改性前后花生壳炭的比表面积及其对单一/混合吸附体系中 TC 和 Cu(II) 的饱和吸附量,可以计算出花生壳炭 PBC 对单一体系中 TC 和 Cu(II) 单位面积吸附量为 $0.422\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $0.0144\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$,而改性后花生壳炭 PBC-NS 对单一/混合吸附体系中 TC 的单位面积吸附量为 $0.407\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $0.416\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$,对 Cu(II) 的单位面积吸附量为 $0.015\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $0.019\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$. 改性后,花生壳炭 PBC-NS 对单一/混合体系中 TC 单位面积吸附量变小,而对 Cu(II) 单位面积吸附量变大,表明改性后花生壳炭 PBC-NS 对 TC 吸附能力的增大主要归因于比表面积增大,而对 Cu(II) 的吸附量的增强由比表面积增大和氮硫官能活性位引入的共同作用所致.

采用 FTIR 和 XPS 进一步分析改性花生壳炭 PBC-NS 中氮/硫官能团的引入对 Cu(II) 增强吸附的可能化学机制. 与未吸附 TC/Cu(II) 的 PBC-NS 的 FTIR 红外光谱图相比(图 8),吸附 TC/Cu(II) 饱和后的 PBC-NS 的 FTIR 红外光谱图存在如下变化: 2899 cm^{-1} 处的峰偏移至 2917 cm^{-1} 处,表明 PBC-NS 对 TC 的吸附过程中可能存在着疏水作用^[40]; 1587 和 1145 cm^{-1} 处的峰分别偏移至 1597

和 1153 cm^{-1} ,意味着氮、硫基团可能与 Cu(II) 之间发生了络合反应^[41]; 1153 和 1597 cm^{-1} 处吸附峰变强,可能归因于改性花生壳炭中引入的含氮基团与 TC 形成了氢键所致^[42],吸附 TC/Cu(II) 后的材料在 $580\sim 620\text{ cm}^{-1}$ 处的峰应为 Cu—N 和 Cu—S 的特征峰^[43].

对吸附 TC/Cu(II) 前后改性花生壳炭 PBC-NS 的 XPS 光谱进行分析,图 9(a) 为吸附 Cu(II)/TC 后的 PBC-NS 的 Cu 2p 谱图,新出现的两 Cu 2p 峰位于 933.3 和 953.1 eV 处,分别对应 Cu—N 和 Cu—S,经分峰拟合可知 Cu—N 和 Cu—S 的含量分别为 81.37% 和 18.63%,说明改性花生壳炭 PBC-NS 中的氮官能团相比于硫官能团,在 Cu(II) 增强吸附中发挥更关键的作用. 进一步分析图 9(b) 和图 9(c) 中的 N 1s 精细谱图,吸附 Cu(II) 后的 PBC-NS 样品吡啶氮占比从 17.16% 降至 9.81%,可能是由于 Cu(II) 的空轨道共享了 PBC-NS 吡啶官能团中氮原子的孤对电子,形成了稳定的 Cu—N 配合物所致^[44]. 在先前的研究中,Meng 等^[45] 也指出 Cu(II) 可能与吡啶氮产生配位作用. 如图 9(d) 和图 9(e) 中的 S 2p 精细谱图所示,吸附 Cu(II) 后的 PBC-NS 的 C—S—C 官能团占比从 73.67% 降至 68.45%,意味着 C—S—C 在 PBC-NS 的 Cu(II) 增强吸附中也可能发挥了作用.

综合上述分析,改性花生壳炭 PBC-NS 对 Cu(II) 的增强吸附来源于比表面积增大产生的物理吸附和氮硫官能团活性位嵌入化学吸附的共同作用所致,且化学吸附力主要归因于吡啶氮和 C—S—C 与 Cu(II) 的络合配位作用. PBC-NS 对 TC 和 Cu(II) 吸附可能的主要机制如图 10 所示.

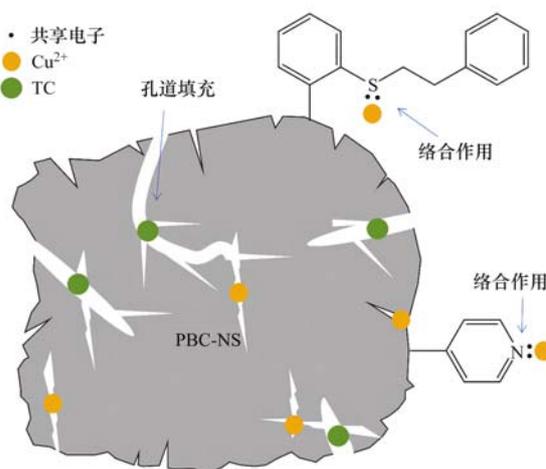


图 10 改性花生壳炭 PBC-NS 对 TC/Cu(II) 可能的的主要吸附机制

Fig. 10 Possible main adsorption mechanism of modified peanut shell PBC-NS on TC/Cu(II)

3 结论

(1) 硫脲改性成功在花生壳炭上引入了砒啶氮、石墨氮、C—S—C 和—SH 等氮硫官能团,且改性后比表面积比改性前提升了 2.6 倍,高达 $1437 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) 静态吸附实验表明,改性花生壳炭 PBC-NS 对单一体系中 TC 和 Cu(II) 的最大吸附量分别为 $585 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $21.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是未改性花生壳炭 PBC 吸附量的 3.6 倍和 3.7 倍。特别值得注意的是,改性花生壳炭 PBC-NS 对 TC 和 Cu(II) 混合体系中的 TC 和 Cu(II) 最大吸附量没有降低反而增大,特别是 Cu(II) 的吸附量相比于单一体系中有明显提高(约 32%)。

(3) PBC-NS 在 4 次重复使用后对 TC 和 Cu(II) 的吸附容量仍能达到初始吸附量的 66% 和 70%,表现出很高的可再生性。

(4) 改性对花生壳炭 PBC-NS 吸附 TC 和 Cu(II) 的增强作用不同,对 TC 是来自于比表面积增大的孔填充机制,而对 Cu(II) 是来自于氮硫活性官能位嵌入的化学络合和比表面积增大的孔填充作用。

参考文献:

- [1] 赵伟, 范增增, 杨新萍. 水平潜流人工湿地对畜禽养殖废水中特征污染物的去除[J]. 环境科学, 2021, **42**(12): 5865-5875.
Zhao W, Fan Z Z, Yang X P. Removal of characteristic pollutants in livestock wastewater by horizontal subsurface flow constructed wetlands [J]. Environmental Science, 2021, **42**(12): 5865-5875.
- [2] 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.
- [3] Li H M, Zhang N, Guo X, et al. Summary of the treatment technology of heavy metals in livestock and poultry breeding waste [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, **508**, doi: 10.1088/1755-1315/508/1/012018.
- [4] Tian R Q, Li C X, Xie S Y, et al. Preparation of biochar via pyrolysis at laboratory and pilot scales to remove antibiotics and immobilize heavy metals in livestock feces [J]. Journal of Soils and Sediments, 2019, **19**(7): 2891-2902.
- [5] Ajiboye T O, Oyewo O A, Onwudiwe D C. Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: a review [J]. Chemosphere, 2020, **262**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128379.
- [6] Hu B W, Ai Y J, Jin J, et al. Efficient elimination of organic and inorganic pollutants by biochar and biochar-based materials [J]. Biochar, 2020, **2**(1): 47-64.
- [7] Li Y C, Xing B, Wang X L, et al. Nitrogen-doped hierarchical porous biochar derived from corn stalks for phenol-enhanced adsorption [J]. Energy & Fuels, 2019, **33**(12): 12459-12468.
- [8] Khademian E, Saleh E, Sanaeepur H, et al. A systematic review on carbohydrate biopolymers for adsorptive remediation of copper ions from aqueous environments-Part B: isotherms, thermokinetics and reusability [J]. Science of the Total Environment, 2021, **754**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142048.
- [9] Dai Y J, Liu M, Li J J, et al. A review on pollution situation and treatment methods of tetracycline in groundwater [J]. Separation Science and Technology, 2020, **55**(5): 1005-1021.
- [10] Ren X H, Guo H H, Ma X X, et al. Improved interfacial floatability of superhydrophobic and compressive S, N co-doped graphene aerogel by electrostatic spraying for highly efficient organic pollutants recovery from water [J]. Applied Surface Science, 2018, **457**: 780-788.
- [11] Boudrahem N, Aissani-Benissad F, Boudrahem F, et al. Preparation and characterization of activated carbon developed from cotton cloth residue activated with phosphoric acid: adsorption of clofibrac acid [J]. Water Science & Technology, 2020, **82**(11): 2513-2524.
- [12] Li X P, Wang C B, Tian J N, et al. Comparison of adsorption properties for cadmium removal from aqueous solution by *Enteromorpha prolifera* biochar modified with different chemical reagents [J]. Environmental Research, 2020, **186**, doi: 10.1016/j.envres.2020.109502.
- [13] Meng Q M, Zhang Y L, Meng D, et al. Removal of sulfadiazine from aqueous solution by in-situ activated biochar derived from cotton shell [J]. Environmental Research, 2020, **191**, doi: 10.1016/j.envres.2020.110104.
- [14] 李坤权, 郑正, 张继彪, 等. 磷酸活化植物基活性炭对水溶液中铅的吸附[J]. 环境工程学报, 2010, **4**(6): 1238-1242.
Li K Q, Zheng Z, Zhang J B, et al. Adsorption of lead ions onto activated carbon prepared from bio-plant stems activation with H_3PO_4 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, **4**(6): 1238-1242.
- [15] 李坤权, 李焯, 郑正, 等. 窄孔径中孔棉秆活性炭的制备与性能表征[J]. 环境化学, 2013, **32**(11): 2134-2141.
Li K Q, Li Y, Zheng Z, et al. Preparation characterization and adsorption performance of mesoporous cotton stalk activated carbon with narrow pore size distribution [J]. Environmental Chemistry, 2013, **32**(11): 2134-2141.
- [16] Park J H, Wang J J, Zhou B Y, et al. Removing mercury from aqueous solution using sulfurized biochar and associated mechanisms [J]. Environmental Pollution, 2019, **244**: 627-635.
- [17] Leng L J, Liu R F, Xu S Y, et al. An overview of sulfur-functional groups in biochar from pyrolysis of biomass [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, **10**(2), doi: 10.1016/j.jece.2022.107185.
- [18] Zhu K, Shen Y Q, Hou J M, et al. One-step synthesis of nitrogen and sulfur co-doped mesoporous graphite-like carbon nanosheets as a bifunctional material for tetracycline removal via adsorption and catalytic degradation processes: performance and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **412**, doi: 10.1016/j.cej.2021.128521.
- [19] 汪存石, 何敏霞, 周峰, 等. 胺硫改性生物炭对水溶液中不同重金属离子的吸附特性及吸附稳定性[J]. 环境科学, 2021, **42**(2): 874-882.
Wang C S, He M X, Zhou F, et al. Heavy metal ion adsorption properties and stability of amine-sulfur modified biochar in

- aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 874-882.
- [20] Alafnan S, Awotunde A, Glatz G, *et al.* Langmuir adsorption isotherm in unconventional resources: Applicability and limitations [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, **207**, doi: 10.1016/j.petrol.2021.109172
- [21] Lan D W, Chen M Y, Liu Y C, *et al.* Preparation and characterization of high value-added activated carbon derived from biowaste walnut shell by KOH activation for supercapacitor electrode [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, **31**(21): 18541-18553.
- [22] 左宋林. 磷酸活化法活性炭孔隙结构的调控机制[J]. *新型炭材料*, 2018, **33**(4): 289-302.
Zuo S L. A review of the control of pore texture of phosphoric acid-activated carbons [J]. *New Carbon Materials*, 2018, **33**(4): 289-302.
- [23] Yang H P, Chen P A, Chen W, *et al.* Insight into the formation mechanism of N, P co-doped mesoporous biochar from H₃PO₄ activation and NH₃ modification of biomass [J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, **230**, doi: 10.1016/j.fuproc.2022.107215.
- [24] Xing B, Dong J W, Yang G, *et al.* An insight into N, S-codoped activated carbon for the catalytic persulfate oxidation of organic pollutions in water: effect of surface functionalization [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, **602**, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117714.
- [25] Fan Y H, Wang H, Deng L Y, *et al.* Enhanced adsorption of Pb(II) by nitrogen and phosphorus co-doped biochar derived from *Camellia oleifera* shells [J]. *Environmental Research*, 2020, **191**, doi: 10.1016/j.envres.2020.110030.
- [26] Jiang S Y, Yan L L, Wang R K, *et al.* Recyclable nitrogen-doped biochar via low-temperature pyrolysis for enhanced lead(II) removal [J]. *Chemosphere*, 2022, **286**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131666.
- [27] Li X N, Zhu X B, Zhu Y C, *et al.* Porous nitrogen-doped carbon vegetable-sponges with enhanced lithium storage performance [J]. *Carbon*, 2014, **69**: 515-524.
- [28] Pan J, Deng H W, Du Z Y, *et al.* Design of nitrogen-phosphorus-doped biochar and its lead adsorption performance [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, **29**(19): 28984-28994.
- [29] Feng Y P, Huynh K A, Xie Z J, *et al.* Heteroaggregation and sedimentation of graphene oxide with hematite colloids; influence of water constituents and impact on tetracycline adsorption [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **647**: 708-715.
- [30] Yu W C, Lian F, Cui G N, *et al.* N-doping effectively enhances the adsorption capacity of biochar for heavy metal ions from aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2018, **193**: 8-16.
- [31] Mood S H, Ayiania M, Cao H L, *et al.* Nitrogen and magnesium co-doped biochar for phosphate adsorption [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, doi: 10.1007/S13399-021-01404-1.
- [32] Tian H, Guo J R, Pang Z L, *et al.* A sulfur, nitrogen dual-doped porous graphene nanohybrid for ultraselective Hg(II) separation over Pb(II) and Cu(II) [J]. *Nanoscale*, 2020, **12**(31): 16543-16555.
- [33] 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.
- [34] Guo R S, Yan L L, Rao P H, *et al.* Nitrogen and sulfur co-doped biochar derived from peanut shell with enhanced adsorption capacity for diethyl phthalate [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **258**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113674.
- [35] Feng Y P, Chen G, Zhang Y J, *et al.* Superhigh co-adsorption of tetracycline and copper by the ultrathin g-C₃N₄ modified graphene oxide hydrogels [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **424**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127362.
- [36] 林陆健, 汤帅, 孙璇, 等. 铅离子和四环素在微塑料表面的吸附机理与协同效应 [J]. *环境科学学报*, 2021, **41**(10): 4022-4031.
Lin L J, Tang S, Shu X, *et al.* Adsorption of Pb(II) ions and tetracycline onto microplastics: Interaction mechanisms and synergistic effects [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **41**(10): 4022-4031.
- [37] Zhou Y Y, Liu X C, Xiang Y J, *et al.* Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution; Adsorption mechanism and modelling [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **245**: 266-273.
- [38] Pi Z J, Hou K J, Yao F B, *et al.* In-situ regeneration of tetracycline-saturated hierarchical porous carbon by peroxydisulfate oxidation process; Performance, mechanism and application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **427**, doi: 10.1016/j.cej.2021.131749.
- [39] Zeng S Q, Kan E. Thermally enhanced adsorption and persulfate oxidation-driven regeneration on FeCl₃-activated biochar for removal of microcystin-LR in water [J]. *Chemosphere*, 2022, **286**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131950.
- [40] Lin L J, Tang S, Wang X S, *et al.* Accumulation mechanism of tetracycline hydrochloride from aqueous solutions by nylon microplastics [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, **18**, doi: 10.1016/j.eti.2020.100750.
- [41] 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.
- [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] Mousavi S A, Mehrpooya M. Fabrication of copper centered metal organic framework and nitrogen, sulfur dual doped graphene oxide composite as a novel electrocatalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Energy*, 2021, **214**, doi: 10.1016/j.energy.2020.119053.
- [44] Deng Y C, Tang L, Zeng G M, *et al.* Insight into highly efficient simultaneous photocatalytic removal of Cr(VI) and 2, 4-dichlorophenol under visible light irradiation by phosphorus doped porous ultrathin g-C₃N₄ nanosheets from aqueous media; performance and reaction mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **203**: 343-354.
- [45] Meng X, Hu R. Nitrogen/phosphorus enriched biochar with enhanced porosity activated by guanidine phosphate for efficient passivation of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, **323**, doi: 10.1016/j.molliq.2020.115071.

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-ni, <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>Pterocypselia 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)