

目次

基于机器学习方法研究气象及排放变化对长三角地区主要城市大气污染物的影响 ..... 付文星, 黄琳, 丁嘉豪, 秦墨梅, 于兴娜, 谢放尖, 胡建林 (5879)

不同行业减排对我国东部地区空气质量及大气温度的影响 ..... 龙籽谕, 朱佳, 李柯, 陈磊, 杜楠, 廖宏 (5889)

冬奥会期间京津冀及周边区域空气质量时空特征、气象影响和减排效果评估 ..... 侯露, 朱媛媛, 刘冰, 李健军 (5899)

中国印刷业 VOCs 排放趋势及未来减排潜力 ..... 梁小明, 吴彭珍, 陈来国, 刘明, 卢清, 朱李华, 孙西勃, 叶代启 (5915)

济南市典型行业 VOCs 排放特征及减排潜力分析 ..... 吴文璐, 单春艳, 赵菁林, 崔羽浓 (5924)

南京市溧水区大气挥发性有机物污染特征及来源解析 ..... 阮兆元, 燕鸥, 王体健, 王勤耕, 罗干, 文金科 (5933)

我国近 10 年城市生活垃圾处置单元温室气体排放时空变化及减排潜力分析 ..... 张昕雪, 高淑丹, 滕晓, 蒋旭彤, 陈纪宏, 高晨琦, 卞荣星, 孙英杰, 李卫华, 王亚楠, 王华伟 (5946)

中国重点城市大气污染与健康风险的时空分布特征 ..... 涂佩玥, 杨欢, 陈兰洲, 牛笑笑, 杨璐, 易嘉慧, 柯碧钦, 田雅, 叶志祥, 梅新, 洪松, 何超 (5954)

中国 PM<sub>1</sub> 浓度时空特征及其与 AOD 的相关性分析(2014~2017 年) ..... 袁丽梅, 马芳芳, 卞泽, 秦凯 (5964)

长株潭城市群 PM<sub>2.5</sub> 中二次无机离子特征及生成机制 ..... 马杰利, 罗达通, 刘欣, 王蕾, 王幸, 刘湛, 沈健, 张俊丰, 李晟 (5975)

周口市 2022 年冬季重污染过程中细颗粒物污染特征及成因分析 ..... 马英歌, 杨露, 狄睿苗, 马南, 乔利平, 吴宇航, 周文鑫, 赵新华, 张越, 孙志华, 陈长虹, 陈学军, 楼晟荣, 黄成 (5986)

兰州市 PM<sub>2.5</sub> 中多环芳烃的污染特征和来源解析 ..... 马可婧, 孙丽娟 (5997)

北京市门头沟区大气降尘污染特征及其化学组分特征与质量重构 ..... 王志焱, 姚琦, 吕富, 王雨薇, 王珊, 王铮, 胡月琪 (6007)

典型热带海滨城市臭氧污染特征与成因分析 ..... 韩淑艳, 张鑫, 谢荣富, 霍思思, 高利澳, 吴泓锦, 党娟, 徐文帅, 邢巧, 张庆竹, 王文兴 (6015)

珠江源块泽河流域地表水水化学特征及控制因素 ..... 陶兰初, 寸得欣, 涂春霖, 马一奇, 刘振南, 尹林虎, 和成忠, 庞龙, 张七道 (6025)

淮南煤矿区地表水和地下水水化学特征及控制因素 ..... 刘海, 康博, 管政亭, 宋阳, 柴义伦 (6038)

巴伊盆地平原区地下水水化学特征及污染源识别 ..... 姜凤, 周金龙, 周殷竹, 孙英, 韩双宝, 鲁涵 (6050)

滇池周边浅层地下水硝酸盐来源及转化过程识别 ..... 陈清飞, 陈安强, 崔荣阳, 叶远行, 闵金恒, 付斌, 闫辉, 张丹 (6062)

典型铅锌矿流域土壤重金属累积与分布的影响因素分析 ..... 潘泳兴, 陈盟, 王樯樯 (6071)

铅锌矿周边岩溶流域重金属污染及健康风险评价 ..... 廖红为, 蒋忠诚, 周宏, 覃小群, 黄奇波, 吴华英 (6085)

开封市主要河道沉积物重金属时空分布特征及生态风险评价 ..... 丁亚鹏, 卢希昊, 王晓婧, 武鲲鹏, 张浩杰, 李欢, 付贤志, 王洪涛 (6095)

霍邱县城湖泊沉积物重金属环境容量评价与预测 ..... 刘海, 魏伟, 宋阳, 潘杨 (6106)

基于宏条形码技术的白洋淀水华藻类识别及其驱动因子分析 ..... 陈婷, 杜珣, 陈义永, 郭道宇, 熊薇 (6116)

基于种群、功能群对比分析洞庭湖浮游植物群落驱动因素及水质评价 ..... 严广寒, 殷雪妍, 汪星, 黄民生, 黄代中, 王思瑞, 张韵宇 (6125)

南水北调东线山东境内调蓄湖库蓝藻种群分布特征及环境驱动因子 ..... 韦洁琳, 崔玉静, 李亦真, 张莎莎, 徐杭州, 庞一鸣, 裴海燕 (6137)

广东省药物活性化合物的污染特征及生态风险评价 ..... 罗嘉豪, 王煜凯, 原珂, 卢耀斌, 罗丽娟, 栾天罡 (6149)

紫外老化微塑料衍生 DOM 理化特性及其与磺胺嘧啶、铜的络合机制 ..... 王筱, 晏彩霞, 聂明华, 莫茜婷, 丁明军, 徐鳌雪, 邓思维 (6159)

共混塑料在海水中的光降解及海洋环境风险 ..... 张洪瑜, 高嘉蔚, 陈思宝, 林千惠, 葛安琪, 赵莎莎, 郑浩, 李锋民 (6172)

铁改型蓝藻生物炭的制备及对地表水中磷的协同吸附机制 ..... 韩杰, 黄鑫, 杨昆仑, 宋超凡, 缪恒锋 (6181)

基于改进输出系数模型的非点源污染评估及关键源区识别: 以北运河上游流域为例 ..... 李华林, 张守红, 于佩丹, 宋卓远, 谢晨新, 张建军 (6194)

农村黑臭水体沉积物细菌群落结构特征 ..... 任宏伟, 田彦芳, 路金霞, 石雅君, 王进, 岳正波, 刘晓玲 (6205)

气候变化背景下人类活动对承德坝区植被净初级生产力的影响 ..... 单振东, 刘顿, 骆汉, 刘建伟, 张丽梅, 魏宇航 (6215)

氮沉降对陆地生态系统土壤有机碳含量影响的 Meta 分析 ..... 杨灵芳, 孔东彦, 刁静文, 郭鹏 (6226)

生物炭施用 5 a 后对桂北桉树人工林土壤有机氮组分和活性氮的影响 ..... 曹杨, 沈育伊, 陈运霜, 王紫卉, 牟芝熠, 徐广平, 张德楠, 孙英杰, 毛馨月 (6235)

稻田微氧层和还原层土壤有机碳矿化对氮素添加的响应 ..... 毛婉琼, 夏银行, 马冲, 朱光旭, 王忠诚, 涂强, 陈香碧, 吴金水, 苏以荣 (6248)

保护性耕作对玉米田土壤中除草剂残留的影响 ..... 刘沅, 汪祖丞, 刘美华, 张天宇, 王健 (6257)

土壤中微塑料对陆生植物的毒性及其降解机制研究进展 ..... 刘微, 李宇欣, 荣飒爽, 汪晚晴, 王鑫鑫, 郭嘉朋, 韩冰, 王树涛 (6267)

南水北调丹江口库区土壤中微塑料分布特征及风险评估 ..... 王峰, 公玮, 刘哲, 朱重宁, 张润琴, 李志国, 刘毅 (6279)

北京市城市公园土壤铅累积特征、来源及健康风险 ..... 安江梅朵, 张瑞卿, 郭广慧, 王云涛 (6287)

锌冶炼废渣重金属在土壤中的垂向迁移特征及归趋 ..... 杨爱萍, 王小燕, 肖细元, 王倩如, 胡建华, 郭朝晖, 彭驰 (6297)

典型硫铁矿农区土壤-作物系统重金属生态风险及迁移富集特征 ..... 成晓梦, 赵辰, 吴超, 孙彬彬, 曾道明, 贺灵 (6309)

不同土壤-小麦体系中铅镉交互作用与转运特征 ..... 寇萌, 樊宇, 苏梦贤, 熊娟, 汪明霞, 谭文峰 (6319)

开花后小麦地上部镉、砷分布及其转运特征 ..... 王秋实, 华桂丽, 李翔宇, 冯柳旭, 唯康鑫, 耿丽平, 薛培英, 刘文菊 (6328)

黑河上游不同植被类型土壤细菌群落多样性、功能及季节动态 ..... 王竹, 刘扬, 王芳, 王义成 (6339)

典型煤炭产业园区土壤重金属污染对细菌群落结构的影响 ..... 郑丹凤, 刘娟, 苏超, 张红 (6354)

增氧模式对水稻根际微生物多样性和群落结构的影响 ..... 肖德顺, 徐春梅, 王丹英, 陈松, 褚光, 刘元辉 (6362)

紫色土硝化势和氨氧化微生物群落对化肥和有机肥配施生物炭的响应 ..... 李越, 王子芳, 贾丽娟, 谢军, 熊子怡, 高明 (6377)

连作对党参根际土壤理化性质、微生物活性及群落特征的影响 ..... 杨阳, 李海亮, 马凯丽, 虞凡枫, 牛世全 (6387)

粪肥施用对抗生素在土壤上吸附的影响 ..... 罗珊, 胡锦昇, 唐翔宇, 耿春文, 程建华 (6399)

基于脱钩指数的工业园区碳排放与经济发展关系 ..... 陈四瑜, 刘晶晶, 孙光明 (6412)

近 5 年我国部分城市群生活垃圾特性 ..... 王小波, 刘安琪, 钟慧琼, 赵增立 (6421)

《环境科学》征订启事(5963) 《环境科学》征稿简则(6193) 信息(5923, 6024, 6037)

# 铁改进型蓝藻生物炭的制备及对地表水中磷的协同吸附机制

韩杰<sup>1</sup>, 黄鑫<sup>1</sup>, 杨昆仑<sup>1</sup>, 宋超凡<sup>1</sup>, 缪恒锋<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 江南大学环境与土木工程学院, 无锡 214122; 2. 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 无锡 214122; 3. 江苏省生物质能源与减碳技术工程实验室, 无锡 214122)

**摘要:** 为缓解水体富营养化以及蓝藻堆积问题, 采用经过聚合硫酸铁 (PFS) 脱水后的蓝藻制备生物炭吸附水体中的磷酸盐, 其中生物炭经过水蒸气活化调节孔隙结构. 通过响应面法对蓝藻生物炭的制备条件进行优化. 当 PFS 投加量为  $458 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、碳化温度为  $433 \text{ }^\circ\text{C}$  和生物炭前体物与水蒸气的质量比为 1:11. 选取不加 PFS 生物炭 ( $F_0H_{11}$ -433) 与加 PFS 生物炭 ( $F_{458}H_{11}$ -43) 进行 X 射线衍射 (XRD)、傅里叶红外光谱 (FTIR)、Zeta 电位和拉曼光谱 (Raman) 表征, 来研究蓝藻生物炭与 PFS 对磷酸盐的去除是否具有协同效应. 结果表明, 与  $F_0H_{11}$ -433 相比,  $F_{458}H_{11}$ -433 表面出现铁氧化物, 零电荷点 ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) 从 4.41 提高到 6.19, 生物炭的无序、缺陷程度得到提高. 准二级动力学模型和 Langmuir 模型适用于描述  $F_{458}H_{11}$ -433 的吸附除磷过程, 饱和吸附容量为  $31.97 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .  $F_{458}H_{11}$ -433 对实际湖水具有优良的除磷性能, 出水磷酸盐残余量低于  $0.025 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 在几种常见阴离子共存的情况下, 仍然表现出了优异的选择性吸附; 5 次循环后  $F_{458}H_{11}$ -433 对磷酸盐的去除仍能达到 75.78%, 表明  $F_{458}H_{11}$ -433 具有可再生的特性. 结合吸附前后材料的表征结果,  $F_{458}H_{11}$ -433 的除磷机制主要涉及静电吸引和配体交换.

**关键词:** 富营养化; 蓝藻生物炭; 水蒸气活化; 聚合硫酸铁; 磷酸盐

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)11-6181-13 DOI: 10.13227/j.hjxx.202212092

## Preparation of Iron-improved Blue Algae Biochar and Its Co-adsorption Mechanism for Phosphorus in Surface Water

HAN Jie<sup>1</sup>, HUANG Xin<sup>1</sup>, YANG Kun-lun<sup>1</sup>, SONG Chao-fan<sup>1</sup>, MIAO Heng-feng<sup>1,2,3\*</sup>

(1. School of Environmental & Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China; 3. Jiangsu Engineering Laboratory of Biomass Energy and Carbon Reduction Technology, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** To alleviate the problems of eutrophication and blue algae accumulation in water, biochar was prepared from blue algae dehydrated using polymerized ferrous sulfate (PFS) to absorb phosphate in water, and the biochar was activated using steam to adjust the pore structure. The preparation conditions of blue algae biochar were optimized using the response surface method. The optimal results were as follows: the dosage of PFS was  $458 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the carbonization temperature was  $433 \text{ }^\circ\text{C}$ , and the mass ratio of biochar precursor to steam was 1:11. Biochar without PFS ( $F_0H_{11}$ -433) and biochar with PFS ( $F_{458}H_{11}$ -433) were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), zeta potential, and Raman spectra (Raman) were used to study whether blue algae biochar and PFS had a synergic effect on phosphate removal. The results showed that: compared with  $F_0H_{11}$ -433, iron oxide appeared on the surface, the zero point of charge ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) increased from 4.41 to 6.19, and the disorder and defect degree of biochar was increased in  $F_{458}H_{11}$ -433. The pseudo-second-order model and Langmuir model were suitable for describing the adsorption process of  $F_{458}H_{11}$ -433, and the saturated adsorption capacity was  $31.97 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .  $F_{458}H_{11}$ -433 had excellent phosphorus removal efficiency in actual lake water, and the residual phosphate content of effluent was less than  $0.025 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . In the presence of several common anions, it still showed excellent selective adsorption. After five cycles, the phosphate removal of  $F_{458}H_{11}$ -433 still reached 75.78%, indicating that  $F_{458}H_{11}$ -433 had the characteristic of being renewable. Combined with the material characterization results before and after adsorption, the phosphorus removal mechanism of  $F_{458}H_{11}$ -433 mainly involved electrostatic attraction and ligand exchange.

**Key words:** eutrophication; blue algae biochar; steam activated; polymerized ferrous sulfate; phosphate

磷酸盐是导致淡水生态系统富营养化和藻类大量繁殖的主要原因<sup>[1]</sup>. 富营养化湖泊能否被成功治理很大程度上取决于水中磷酸盐浓度能否成功降低<sup>[2]</sup>. 此外湖泊富营养化会导致藻类快速繁殖, 水体溶解氧减少, 进而影响水质以及水生植物和动物的健康<sup>[3]</sup>. 在过去的几十年里, 蓝藻在中国受到了广泛关注, 据有关报道, 2019 年从蓝藻暴发最严重的太湖中打捞的蓝藻量高达 172 万 t<sup>[4]</sup>. 因此, 除磷对于控制水体富营养化和促进环境健康具有重要意义. 此外, 目前含磷废水的处理主要集中在工业和养

殖业等行业, 对于低浓度含磷污水的研究较少, 而大部分地表水中磷含量较低, 但也存在磷酸盐超标的问题. 常见的除磷方法有化学法、生物法和吸附法等, 其中吸附法以其操作简单、成本效益高、对有毒污染物不敏感、选择性高和适用于各种废水源等优点而备受青睐<sup>[5,6]</sup>.

收稿日期: 2022-12-11; 修订日期: 2023-01-20

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC1906303); 中央高校基本科研业务费专项 (JUSRP122022)

作者简介: 韩杰 (1996 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为蓝藻生物炭对湖水中磷酸盐的去除, E-mail: hanjie2741@163.com

\* 通信作者, E-mail: hfmao@jiangnan.edu.cn

生物炭因其低成本和环境友好的特点而受到广泛关注,特别作为吸附剂在去除水中的有机或无机污染物方面<sup>[7,8]</sup>.而近年来,藻类生物炭在许多领域都得到了广泛应用<sup>[9]</sup>.因此大量打捞的蓝藻就成为了制备生物炭最好的原料,这既可以缓解蓝藻堆积的问题,也可以达到以废治废的目的.但是不改性的蓝藻生物炭对磷酸盐去除效果有限.根据有关报道,生物炭表面铁氧化物的存在可以促进生物炭吸附磷酸盐的性能<sup>[10,11]</sup>.而打捞上来的蓝藻都需要经过脱水处理,一般都是使用铁盐(聚合硫酸铁)或者铝盐(聚合氯化铝)来进行脱水处理.为了与脱水步骤相结合,且聚合硫酸铁(PFS)在烧结过程中可以转化为与磷具有较强结合力的铁氧化物来增强所制备的生物炭复合材料的磷吸附性能,因此将使用PFS脱水后的蓝藻制备生物炭(水蒸气活化),并将所制备的蓝藻生物炭用作吸附剂去除地表水中的磷酸盐,预计应用前景较为广阔.

本研究的主要目的是探究PFS脱水后的蓝藻制备生物炭吸附磷酸盐的可行性.采用响应面法(RSM)优化和改进蓝藻生物炭的制备条件.通过一系列表征(XRD、FTIR、Zeta电位和Raman光谱等)来探究生物炭与PFS之间是否具有协同效应.通过XRD、FTIR和XPS研究了吸附机制,以期为蓝藻资源化和减轻湖泊富营养化提供理论基础,达到以废治废的目的.

## 1 材料与方法

### 1.1 蓝藻生物炭的制备及活化

藻液取自江苏省无锡市江口藻水分离站,藻密度为 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$  cells·mL<sup>-1</sup>.取藻液500 mL置于烧杯中,加入不同投加量(0、200、400和600 mg·L<sup>-1</sup>)的PFS,以100 r·min<sup>-1</sup>的转速搅拌5 min,静置30 min.脱水后的蓝藻在105℃烘箱中干燥过夜,研磨过80目筛,以此藻粉做制备生物炭的原料.

藻粉置于管式炉中在不同温度(300、400和500℃)下碳化,命名为生物炭前体物.碳化结束后取出生物炭前体物在水蒸气氛围下活化(800℃下活化60 min).升温、降温、碳化以及活化时均在N<sub>2</sub>氛围下进行,流速为300 mL·min<sup>-1</sup>,升温速率为10℃·min<sup>-1</sup>.制备的蓝藻生物炭命名为F<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-T(x为PFS投加量,y为生物炭与水蒸气的质量比,T为碳化温度).

### 1.2 响应面法(RSM):Box-Behnken 实验设计

使用Design-Expert12.0设计17组实验,为研究选择的变量和水平如表1所示.基于上述设计获得的实验数据被拟合到一个二阶多项式方程.用于

生成响应面的二次模型如下所示:

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 \quad (1)$$

式中,Y为单位质量蓝藻生物炭吸附磷酸盐量(mg·g<sup>-1</sup>);a<sub>0</sub>为常数系数;a<sub>i</sub>、a<sub>ii</sub>和a<sub>ij</sub>分别为线性、二次和交互系数;x<sub>1</sub>为PFS投加量(mg·L<sup>-1</sup>);x<sub>2</sub>为碳化温度(℃);x<sub>3</sub>为质量比.

表1 独立检验变量的实验范围和水平

		水平		
变量	因素	-1	0	1
PFS 投加量/mg·L <sup>-1</sup>	x <sub>1</sub>	200	400	600
碳化温度/℃	x <sub>2</sub>	300	400	500
质量比	x <sub>3</sub>	5	10	15

### 1.3 吸附实验

进行了批次实验以评估吸附剂对磷酸盐的去除性能.向150 mL锥形瓶中加入0.02 g(0.5 g·L<sup>-1</sup>)蓝藻生物炭,每个锥形瓶加入40 mL浓度2 mg·L<sup>-1</sup>的初始磷酸盐溶液(磷酸二氢钾配置).使用1 mol·L<sup>-1</sup>HCl和1 mol·L<sup>-1</sup>NaOH溶液调节pH=6,将锥形瓶封口后置于摇床,在25℃、150 r·min<sup>-1</sup>的条件下平衡24 h.取上清液并过0.45 μm滤膜,使用钼锑抗分光光度法测水样中磷酸盐浓度.磷酸盐吸附容量公式如下:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m} \quad (2)$$

式中,c<sub>0</sub>(mg·L<sup>-1</sup>)和c<sub>e</sub>(mg·L<sup>-1</sup>)分别为初始和平衡磷酸盐浓度;m(g)为吸附剂的质量;V(L)为磷酸盐溶液的体积.

通过在150 mL锥形瓶中加入0.02 g(0.5 g·L<sup>-1</sup>)蓝藻生物炭与40 mL磷酸盐溶液(pH为6.0,磷酸盐浓度为2 mg·L<sup>-1</sup>)来评估磷酸盐在蓝藻生物炭上的吸附动力学.准一级、准二级和颗粒内扩散动力学模型如式(3)、式(4)和式(5)所示:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1t}) \quad (3)$$

$$q_t = k_2q_e^2/(1 + k_2q_e t) \quad (4)$$

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

式中,k<sub>1</sub>(min<sup>-1</sup>),k<sub>2</sub>[g·(mg·min)<sup>-1</sup>]和k<sub>di</sub>[g·(mg·min<sup>1/2</sup>)<sup>-1</sup>]分别为准一级、准二级和颗粒内扩散吸附速率常数,q<sub>t</sub>和q<sub>e</sub>分别是在t时刻和平衡时吸附的磷酸盐量(mg·g<sup>-1</sup>),C<sub>i</sub>为颗粒内扩散模型的常数(mg·g<sup>-1</sup>).

通过在150 mL锥形瓶中将0.02 g(0.5 g·L<sup>-1</sup>)蓝藻生物炭与40 mL磷酸盐溶液(pH为6.0,磷酸盐浓度为5~300 mg·L<sup>-1</sup>)混合,确定蓝藻生物炭对

磷酸盐的吸附等温线. Langmuir 和 Freundlich 等温线模型如式(6)和式(7)所示:

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

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (7)$$

式中,  $K_L$  ( $L \cdot mg^{-1}$ ) 和  $K_F$  ( $mg^{1-n} \cdot L^n \cdot mg^{-1}$ ) 分别为 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型常数,  $q_m$  为最大吸附容量 ( $mg \cdot g^{-1}$ ),  $q_e$  为吸附平衡时磷酸盐吸附容量 ( $mg \cdot g^{-1}$ ),  $c_e$  为吸附平衡时水中磷酸盐浓度 ( $mg \cdot L^{-1}$ ),  $n$  为 Freundlich 等温吸附模型的线性常数.

#### 1.4 实际湖水的应用

湖水来源于太湖, 因磷酸盐浓度过低, 加标到  $0.4 mg \cdot L^{-1}$ .

投加量的影响: 投加 0.02、0.05、0.1、0.3、0.5 和  $1 g \cdot L^{-1}$  的生物炭.

初始 pH 的影响: 通过  $1 mol \cdot L^{-1}$  HCl 和 NaOH 将溶液的不同初始 pH 值调整到 3.0 ~ 11.0 之间.

共存阴离子的影响: 选择使用  $Na_2CO_3$ 、 $NaNO_3$ 、 $Na_2SO_4$  和 NaCl 提供 4 种典型的共存阴离子, 浓度设置为 0.001、0.01 和  $0.1 mol \cdot L^{-1}$  (实际湖水离子浓度较低, 选择使用药剂添加到所需浓度).

可重复使用性能: 精确称取  $0.03 g$  ( $0.3 g \cdot L^{-1}$ ) 蓝藻生物炭置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 100 mL 的湖水,  $25^\circ C$  下置于摇床内以  $150 r \cdot min^{-1}$  速度振荡 24 h, 取上清液并过  $0.45 \mu m$  滤膜后测定磷酸盐浓度. 脱附实验使用  $0.5 mol \cdot L^{-1}$  NaOH 的溶液作为脱附液, 精确称取  $0.3 g$  ( $3 g \cdot L^{-1}$ ) 蓝藻生物炭置于 100 mL 脱附液中, 在  $25^\circ C$ 、 $150 r \cdot min^{-1}$  条件下脱附 24 h. 脱附完成后过滤, 取脱附液过  $0.45 \mu m$  滤膜后测试磷酸盐浓度. 将脱附并过滤后的蓝藻生物炭使用超纯水清洗至中性后用于下一次的循环实验, 如此重复 5 次.

#### 1.5 表征

样品的比表面积 (BET) 使用比表面积和孔径分析仪 (Micromeritics ASAP 2460, 美国) 测定. SEM (Hitachi Regulus 8100, 日本) 用于评估蓝藻生物炭的表面形态, 同时通过 FTIR (Thermo Scientific Nicolet iS20, 美国) 和 XRD (Rigaku Miniflex 600-C, 日本) 分析评估蓝藻生物炭的表面官能团和晶体结构. 样品的 Raman 光谱使用拉曼光谱仪 (Horiba LabRAM HR Evolution, 日本) 进行测定. 使用 XPS (Thermo Scientific K-Alpha, 美国) 以分析样品表面的化学元素. 为了获得准确的金属含量, 消解蓝藻生物炭样品并使用 ICP-OES (Thermo Fisher iCAP PRO (OES), 美国) 仪器分析消解溶液的化学成分. 生物

炭的零电荷点 ( $pH_{pzc}$ ) 采用固体添加法测定<sup>[12]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 RSM 优化

采用 Design-Expert 12.0 进行回归分析, 如表 2 所示, 根据实验结果,  $Y$  的二次回归方程如式 (8) 所示:

$$Y = -7.30866 + 0.016797x_1 + 0.019989x_2 + 0.231924x_3 + 7.52386 \times 10^{-7}x_1x_2 - 3.34996 \times 10^{-7}x_1x_3 + 0.000168x_2x_3 - 0.000019x_1^2 - 0.000026x_2^2 - 0.014038x_3^2 \quad (8)$$

表 2 BBD 实验结果

Table 2 Results of BBD test

实验编号	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$Y$
1	200	500	10	0.75252
2	400	500	15	1.67376
3	400	400	10	2.11944
4	400	300	5	1.34745
5	200	400	15	0.663079
6	400	400	10	2.02352
7	400	400	10	1.92433
8	400	400	10	2.13423
9	400	500	5	1.47294
10	400	300	15	1.21256
11	600	300	10	1.47766
12	600	500	10	1.68443
13	200	400	5	0.331971
14	200	300	10	0.465941
15	600	400	15	1.53682
16	400	400	10	1.96433
17	600	400	5	1.30705

方差分析的结果如表 3 所示. 模型的  $F$  值为 50.69,  $P$  值  $< 0.001 \ll 0.05$ , 表明回归模型显著<sup>[13]</sup>. 失拟项  $P$  值  $= 0.2952 > 0.05$ , 失拟项不显著, 说明回归模型与实际结果差异较小, 可以用于响应变量预测<sup>[14]</sup>. 根据模型的方差分析结果可知  $R^2 = 0.985$ , 表明 98.5% 吸附容量数据的变异性可以用该模型解释, 具有较高的可信度<sup>[15]</sup>.

$P$  值低于 0.05 的模型项显著<sup>[15, 16]</sup>. 在这种情况下, 3 个一次项 ( $x_1$ 、 $x_2$  和  $x_3$ ) 和 3 个二次项 ( $x_1^2$ 、 $x_2^2$  和  $x_3^2$ ) 对响应值 ( $Y$ ) 有显著影响. 根据方差分析得出单因素影响吸附容量的顺序: PFS 投加量  $>$  质量比  $>$  碳化温度. 为了确定自变量及其相互作用对磷酸盐吸附能力的影响, 根据方程建立响应面图. 如图 1 所示, 包括 PFS 投加量、碳化温度和质量比在内的较高变量会导致较高的吸附容量<sup>[17]</sup>. 此外, 可以看出存在最大响应的最佳条件.

表3 方差分析

Table 3 AVOVA analysis

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	5.17	9	0.574 9	50.69	<0.000 1
$x_1$	1.47	1	1.47	129.86	<0.000 1
$x_2$	0.186 1	1	0.186 1	16.41	0.004 9
$x_3$	0.066 0	1	0.066 0	5.82	0.046 6
$x_1x_2$	0.000 9	1	0.000 9	0.079 9	0.785 7
$x_1x_3$	4.489E-07	1	4.489E-07	0.000 1	0.995 2
$x_2x_3$	0.028 2	1	0.028 2	2.48	0.159 0
$x_1^2$	2.35	1	2.35	207.44	<0.000 1
$x_2^2$	0.275 0	1	0.275 0	24.24	0.001 7
$x_3^2$	0.518 6	1	0.518 6	45.73	0.000 3
残差	0.079 4	7	0.011 3	—	—
失拟项	0.045 1	3	0.015 0	1.75	0.295 2
净误差	0.034 3	4	0.008 6	—	—
$R^2=0.985$	$R^2_{adj}=0.971$	—	—	—	—

1) “—”表示不存在此值

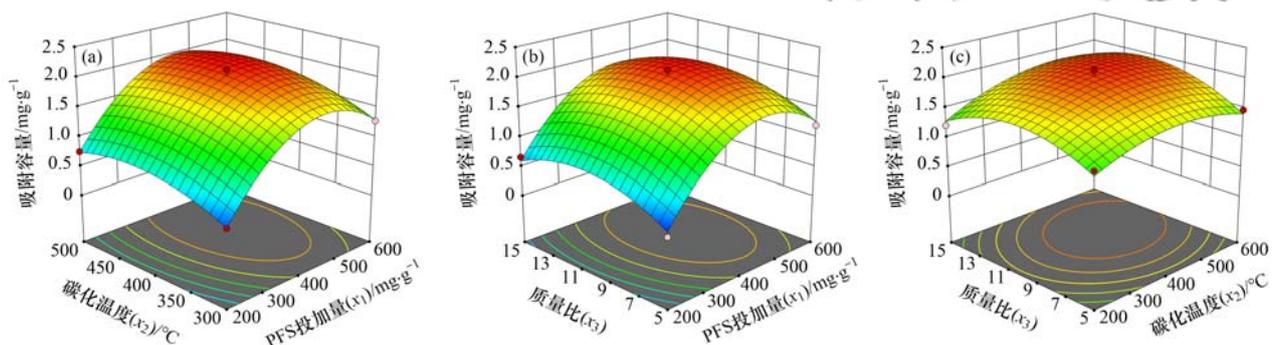


图1 各因素交互作用对磷酸盐吸附容量影响的响应曲面

Fig. 1 Response surface diagrams of the effect of interaction of each factor on phosphate adsorption capacity

通过软件分析得出最佳制备工艺: PFS 投加量为  $458.136 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 碳化温度为  $433.481^\circ\text{C}$ , 质量比为  $1:10.851$ , 吸附容量理论值为  $2.129 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 根据实验和实际操作可行性, 调整修正后的制备条件: PFS 投加量为  $458 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 碳化温度为  $433^\circ\text{C}$ , 质量比为  $1:11$ . 图 2(a) 显示了在最佳条件下进行的验证实验的结果. 平均实验结果值 ( $2.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 与理论值接近, 误差为  $4.65\%$ , 表明 RSM 优化能够准确拟合响应值与影响因素之间的关系, 具有较高的可信度<sup>[18]</sup>. PFS 投加量对藻密度去除效果的影响如图 2(b) 所示, 可以看到在 PFS 投加量为  $458 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 藻密度去除率已达到  $98.65\%$ .

## 2.2 蓝藻生物炭和 PFS 协同效应的研究

蓝藻生物炭的 SEM 图像如图 3 所示, 可以看出蓝藻生物炭通过水蒸气活化后, 不同蓝藻生物炭表面均凹凸不平, 孔径大小呈不规则分布. 随着 PFS 投加量的增大可以明显看出孔隙被堵塞的程度也在增加, 这也表明制炭过程中产生了某种物质负载到生物炭的孔隙中, 推测是铁氧化物.

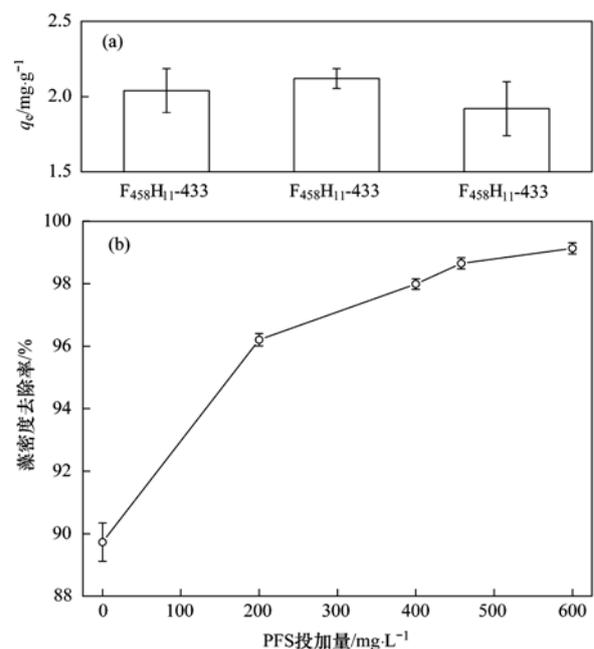


图2 验证实验和藻密度去除实验

Fig. 2 Verification experiment and algae density removal experiment

图 4(a) 是蓝藻生物炭的氮气吸附-脱附等温

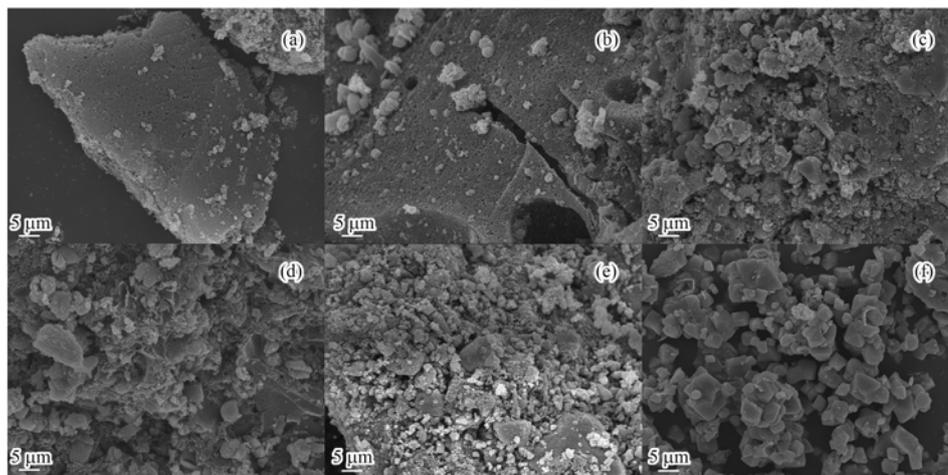


图3 蓝藻生物炭的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of blue algae biochar

线,表4 是不同蓝藻生物炭的基本理化性质. 随着 PFS 投加量的增加,比表面积随之减小,这表明对孔隙结构造成了堵塞,与 SEM 所观察到的结果一致.  $F_0H_{11}-433$  的铁含量很低(表4),随着 PFS 投加量的增加,生物炭对磷酸盐的吸附容量也在提高,但是过

高的铁含量并没有显示出更高的吸附容量. 比表面积是控制吸附性能的重要因素,但是与金属元素相比,比表面积对磷酸盐吸附的影响较弱. 适量加入 PFS 会使生物炭的吸附能力增加,但过量 PFS 会使生物炭的比表面积严重下降,影响生物炭的吸附能力<sup>[19,20]</sup>.

表4 生物炭的理化性质

Table 4 Basic characteristics of biochar

吸附剂	比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	总孔容/ $cm^3 \cdot g^{-1}$	平均孔径/nm	$\omega(Fe)/mg \cdot g^{-1}$
$F_0H_{11}-433$	549.01	0.348	10.531	3.02
$F_{200}H_{11}-433$	343.24	0.272	9.746	43.46
$F_{400}H_{11}-433$	245.35	0.212	6.284	59.92
$F_{458}H_{11}-433$	156.62	0.152	6.029	76.90
$F_{600}H_{11}-433$	86.57	0.121	5.789	119.54
$FH_{11}-433$	34.78	0.093	9.248	141.61

为了研究 PFS 与蓝藻生物炭之间的协同效应,做了一组混合实验,分析了  $F_{458}H_{11}-433$  和  $F_0H_{11}-433 + FH_{11}-433$  ( $F_0H_{11}-433 + FH_{11}-433$  的铁含量等于  $F_{458}H_{11}-433$  的铁含量)的磷酸盐吸附容量,如图4(b)所示,  $F_0H_{11}-433 + FH_{11}-433$  的吸附容量不如  $F_{458}H_{11}-433$ ,表明加入 PFS 后对蓝藻生物炭所造成的变化与蓝藻生物炭之间存在一定的协同效应. 针对协同效应做了以下表征.

$F_0H_{11}-433$ 、 $F_{458}H_{11}-433$  和  $FH_{11}-433$  的 XRD 谱图如图4(c)所示. 在  $26^\circ$ 附近均出现了无定形碳的特征峰,对应了无定形碳的(002)晶面<sup>[21]</sup>.  $F_{458}H_{11}-433$  和  $FH_{11}-433$  在  $35.5^\circ$ 和  $53.2^\circ$ 出现了  $\alpha-FeOOH$  的特征峰(JCPDS 卡片:No 29-0713)<sup>[22]</sup>; 在  $30.2^\circ$ 、 $43.3^\circ$ 、 $57.1^\circ$ 和  $62.6^\circ$ 处出现  $Fe_3O_4$  的特征峰(JCPDS 卡片:No 19-0629)<sup>[23]</sup>; 在  $33.2^\circ$ 和  $43.8^\circ$ 处出现  $\alpha-Fe_2O_3$  的特征峰(JCPDS 卡片:No 33-0664)<sup>[24]</sup>. 而  $F_0H_{11}-433$  由于没有加入 PFS 没有出现明显的特征峰,这也证明投加 PFS 后,制备的生

物炭出现铁氧化物.

$F_0H_{11}-433$ 、 $F_{458}H_{11}-433$  和  $FH_{11}-433$  的 FTIR 光谱如图4(d)所示.  $F_0H_{11}-433$  和  $F_{458}H_{11}-433$  在  $3400 cm^{-1}$ 附近处的振动峰是来自酚类、醇类和羧酸类等的羟基( $-OH$ )伸缩振动; 在  $1580 cm^{-1}$ 附近出现的是羰基的芳香性  $C=C$  伸缩振动峰;  $1388 cm^{-1}$ 附近观察到的吸收峰可对应羧基( $-COOH$ );  $1039 cm^{-1}$ 附近观察到的吸收峰可归因  $C-O$  的拉伸振动<sup>[25,26]</sup>. 与  $F_0H_{11}-433$  相比,  $F_{458}H_{11}-433$  和  $FH_{11}-433$  在  $567 cm^{-1}$ 附近出现新的特征峰,即  $Fe-O$  的吸收特征峰<sup>[27]</sup>. 这也表明 PFS 的加入使生物炭表面出现了  $Fe-O$  键,也证实了 XRD 的结果.

$F_0H_{11}-433$ 、 $F_{458}H_{11}-433$  和  $FH_{11}-433$  的 Zeta 电位图如图4(e)所示. 磷酸盐的吸附能力与磷酸盐的形态和吸附剂的表面电荷有关<sup>[28]</sup>. 由图4(e)可知,  $F_0H_{11}-433$ 、 $F_{458}H_{11}-433$  和  $FH_{11}-433$  的  $pH_{pzc}$  分别为 4.41、6.19 和 6.32. PFS 的加入改变了蓝藻生物炭的  $pH_{pzc}$ ,表明可以通过静电作用促进吸附反应的进

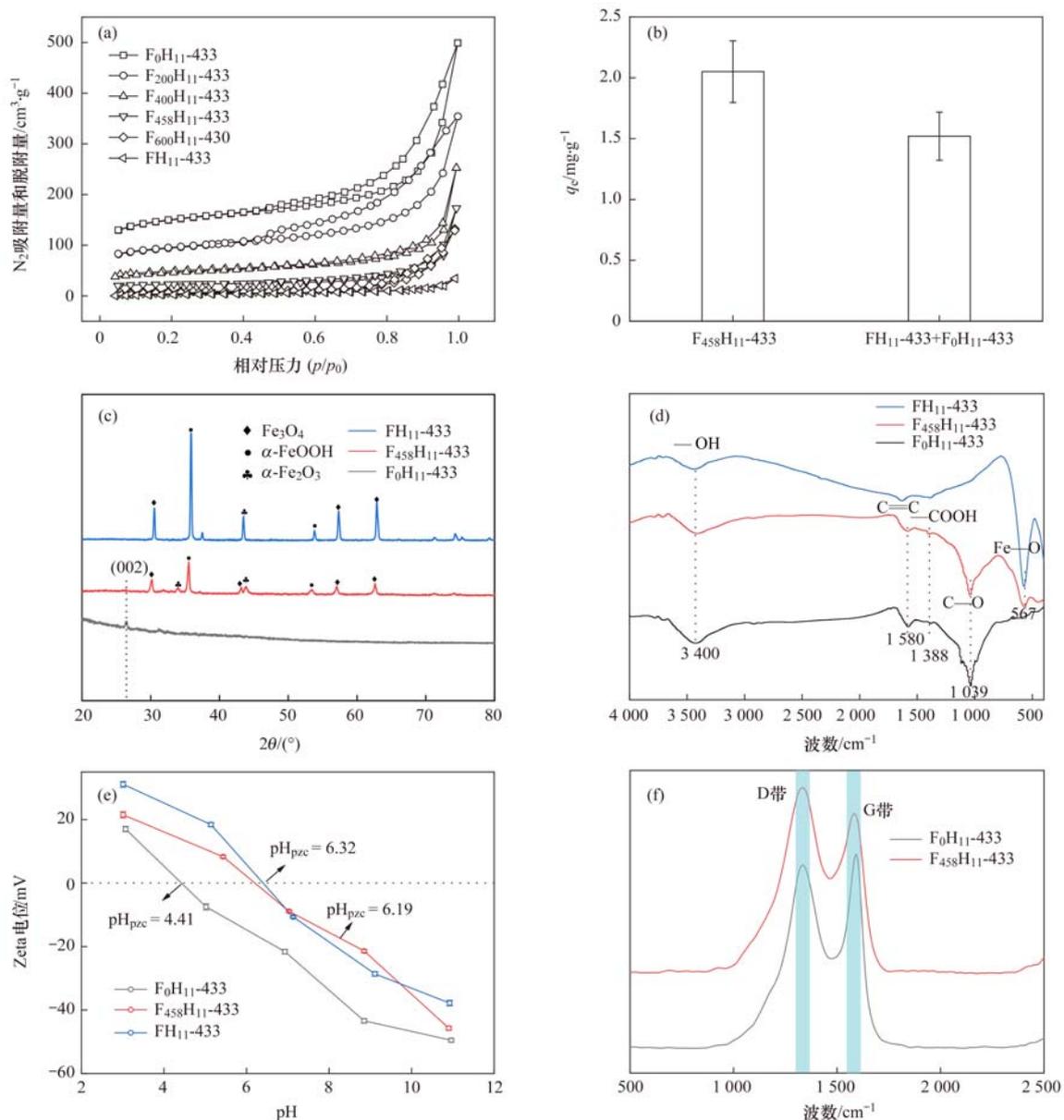


图4 蓝藻生物炭的 $N_2$ 吸附脱附等温线、混合实验、XRD图谱、FTIR图谱、Zeta电位图和Raman图谱

Fig. 4  $N_2$  adsorption desorption isotherms of biochar, mixed experiment, XRD patterns, FTIR spectra, Zeta potential, and Raman spectra of blue algae biochar

行,提高蓝藻生物炭对磷酸盐的吸附能力。

$F_0H_{11}-433$  和  $F_{458}H_{11}-433$  的 Raman 光谱如图 4 (f) 所示. Raman 光谱被广泛用于识别碳质材料的石墨化程度、缺陷程度<sup>[29]</sup>.  $F_0H_{11}-433$  和  $F_{458}H_{11}-433$  在  $1358\text{ cm}^{-1}$  及  $1585\text{ cm}^{-1}$  附近均出现了明显的双峰,其中  $1358\text{ cm}^{-1}$  处是无定形碳的特征带,称之为 D 带;  $1585\text{ cm}^{-1}$  附近是石墨碳的特征峰,称之为 G 带<sup>[30]</sup>. 通常使用  $I_D/I_G$  来表示碳材料的无序、缺陷程度<sup>[31,32]</sup>. 经过计算,  $I_D/I_G$  的值分别为 0.95 ( $F_0H_{11}-433$ ) 和 1.17 ( $F_{458}H_{11}-433$ ). 这表明加入 PFS 后,生物炭的无序、缺陷程度得到提高. 以往相关研究表明,生物炭的缺陷结构和附着在生物炭上的金属氧化物可以作为吸附剂的吸附位点<sup>[33]</sup>.

由以上表征分析可知投加 PFS 后,蓝藻生物炭的  $pH_{pzc}$  会得到提高,无序和缺陷程度得到提高,通过 XRD 和 FTIR 可以证明铁氧化物负载到蓝藻生物炭上,此外  $F_0H_{11}-433 + FH_{11}-433$  的磷酸盐吸附容量不如  $F_{458}H_{11}-433$ ,表明因加入 PFS 后所造成的变化与蓝藻生物炭自身所拥有的孔隙结构以及官能团协同吸附磷酸盐,增强了铁盐改性蓝藻生物炭对磷酸盐的吸附能力。

### 2.3 吸附动力学分析

吸附动力学模型可用于推断生物炭对磷酸盐的吸附机制<sup>[34]</sup>. 准一级动力学和准二级动力学模型拟合参数如表 5 所示. 准一级动力学模型通常用于描述吸附剂和被吸附物之间弱相互作用的可逆吸附反

应, 而准二级动力学模型通常与化学反应有关<sup>[35,36]</sup>.  $F_0H_{11}$ -433 和  $F_{458}H_{11}$ -430 吸附数据与准二级动力学模型相关性最好, 这一结果表明化学吸附是磷酸盐在生物炭上吸附的主要机制<sup>[37]</sup>. 此外  $F_{458}H_{11}$ -433 ( $2.02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 对磷酸盐的吸附容量 ( $q_e$ ) 是  $F_0H_{11}$ -433 ( $0.41 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 的 4.93 倍, 这表明加入 PFS 后蓝藻生物炭对磷酸盐的吸附能力得到了提升. 颗粒内扩散模型结果如图 5(b) 所示. 吸附过程可分为 3 个阶段: 表面吸附、颗粒内扩散和吸

附平衡. 在表面吸附阶段, 受浓度差和静电作用控制, 其快速反应可归因于吸附剂外表面大量的有效吸附位点对磷酸盐的捕获. 当吸附剂的外表面饱和后, 磷酸盐向颗粒内扩散. 随着吸附剂内部磷酸盐含量的增加, 扩散阻力增大, 吸附进入第二阶段颗粒内扩散过程, 扩散速率降低 ( $k_{d2} < k_{d1}$ ). 最后, 吸附剂吸附位点接近饱和, 吸附速率达到最低. 这表明  $F_0H_{11}$ -433 和  $F_{458}H_{11}$ -430 的吸附速率由表面吸附和颗粒内扩散阶段共同控制<sup>[6,34]</sup>.

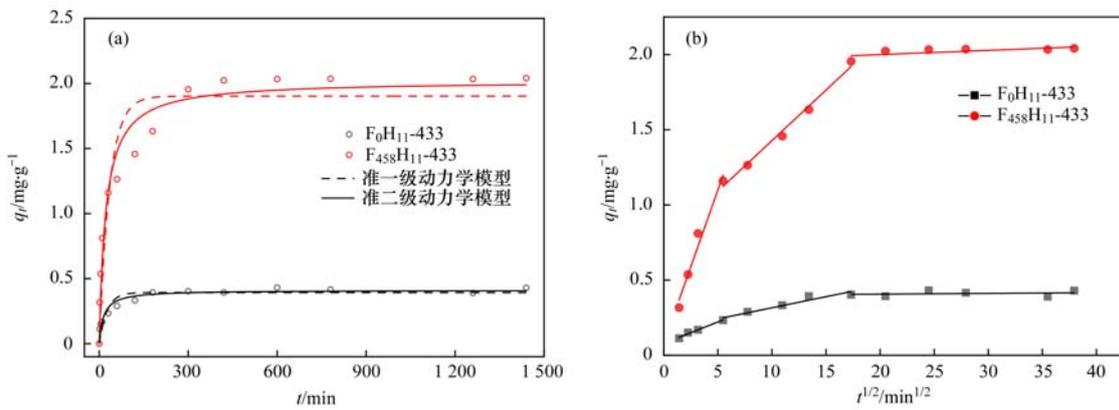


图 5 磷酸盐吸附和扩散动力学曲线  
Fig. 5 Kinetic curve of phosphate adsorption and diffusion

表 5 磷酸盐吸附和扩散动力学拟合参数  
Table 5 Fitting parameters of phosphate adsorption and diffusion kinetics

吸附动力学模型	参数	吸附剂	
		$F_0H_{11}$ -433	$F_{458}H_{11}$ -433
准一级动力学模型	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.39	1.90
	$k_1/\text{min}^{-1}$	0.038 56	0.028 73
	$R^2$	0.891	0.905
准二级动力学模型	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.41	2.02
	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	0.164 6	0.022 3
	$R^2$	0.949	0.963
颗粒内扩散模型	$k_{d1}/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$	0.028 45	0.204 3
	$C_1/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.079 1	0.078 2
	$R^2$	0.985	0.971
	$k_{d2}/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$	0.014 7	0.067 3
	$C_2/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.168 4	0.754 9
	$R^2$	0.928	0.989
	$k_{d3}/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$	0.000 5	0.002 8
	$C_3/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.396 4	1.943 6
	$R^2$	0.052 1	0.496

### 2.4 吸附等温线

蓝藻生物炭对磷酸盐的吸附等温特性由两种典型的等温模型描述, 即 Langmuir 模型和 Freundlich 模型. Langmuir 模型可以很好地描述吸附质在吸附剂上的单层吸附, 吸附质分子之间不存在相互作用, Freundlich 模型适用于描述非均相表面多分子层非理想吸附状态<sup>[37]</sup>. 吸附等温曲线如图 6 所示,

Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合参数如表 6 所示.  $F_0H_{11}$ -433 与  $F_{458}H_{11}$ -433 比较适合 Langmuir 模型, 所以两种生物炭对磷酸盐的吸附为单层均相吸附过程<sup>[38]</sup>. 对于  $F_0H_{11}$ -433 和  $F_{458}H_{11}$ -433, 计算出的 Langmuir 最大吸附容量 ( $q_m$ ) 分别为  $12.16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $31.97 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 可以看出  $F_{458}H_{11}$ -433 是  $F_0H_{11}$ -433 的 2.63 倍, 这表明加入 PFS 对蓝藻生物炭吸附

表 6 吸附等温模型拟合参数

Table 6 Fitting parameters of the adsorption isotherm model

吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$R^2$	$K_F/\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{mg}^{-1}$	$n$	$R^2$
$F_0H_{11}-433$	12.16	0.036 26	0.981	1.484	2.684 4	0.892
$F_{458}H_{11}-433$	31.97	0.077 3	0.979	7.225	3.695 6	0.847

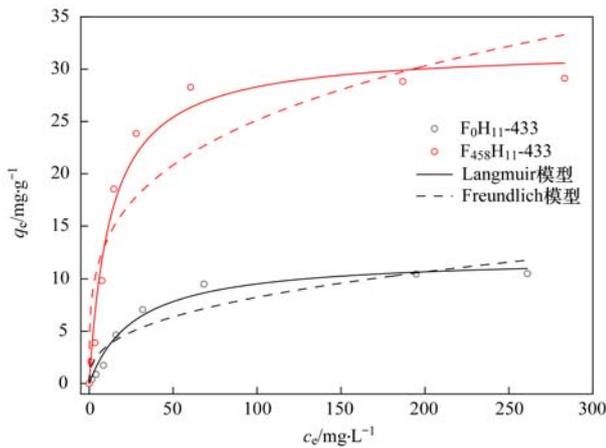


图 6 磷酸盐吸附等温线

Fig. 6 Phosphate adsorption isotherm

磷酸盐是有利的。

## 2.5 实际湖水的应用

图 7(a) 是投加量对  $F_{458}H_{11}-433$  除磷效果的影响。在投加量为  $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 去除率为 93.5%, 出水磷酸盐残余量为  $0.025 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 符合生态环境部《湖泊营养物基准—中东部湖区(总磷、总氮、叶绿素 a)》(2020 年版) 中所制定的基准 ( $0.029 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。因此选择  $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的投加量做以下吸附实验。

图 7(b) 和 7(c) 是初始 pH 对  $F_0H_{11}-433$  和  $F_{458}H_{11}-433$  除磷效果的影响。 $F_0H_{11}-433$  及  $F_{458}H_{11}-433$  对磷酸盐的吸附高度依赖于 pH, 随着 pH 从 3 增加到 11, 磷酸盐去除率逐渐下降。由于磷酸的分级电离, 在不同 pH 条件下, 磷酸盐在溶液中的存在状态不同[图 7(d)]。当 pH 值较小时, 溶液中的磷酸盐几乎完全以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$  的形式存在,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  占主要地位, 它的吸附自由能低于  $\text{HPO}_4^{2-}$ , 更容易被吸附到生物炭表面<sup>[37]</sup>。当初始 pH 值较高时, 溶液中的磷酸盐主要以  $\text{HPO}_4^{2-}$  的形式存在, 生物炭的表面电荷为负, 其与磷酸盐之间存在静电排斥, 而且排斥力随着 pH 值的增加而增加, 导致生物炭对磷酸盐的吸附能力降低<sup>[28,35,39]</sup>。

吸附剂的抗干扰能力对其在实际水处理中的应用具有重要意义。从总体趋势来说[图 7(e)], 随着共存离子浓度的逐渐增大,  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  对  $F_{458}H_{11}-433$  吸附磷酸盐产生明显的抑制作用。 $\text{CO}_3^{2-}$  的水解升高了溶液的 pH, 这不利于磷酸盐的吸附<sup>[40]</sup>。 $\text{SO}_4^{2-}$

的离子半径和磷酸盐非常接近, 会与磷酸盐竞争吸附位点, 对磷酸盐去除产生负面影响<sup>[41]</sup>。但在高浓度  $\text{CO}_3^{2-}$  存在的情况下,  $F_{458}H_{11}-433$  对磷酸盐的去除率为 65.3%, 仍然表现出了较高的选择性除磷性能。

由图 7(f) 可知, 5 次循环吸附-脱附实验中磷酸盐的脱附率均在 87% 以上, 说明  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液对于磷酸盐的脱附是十分有效的。加入 NaOH 溶液后, 水溶液呈碱性, 在这时  $F_{458}H_{11}-433$  表面带负电荷, 与磷酸盐阴离子之间的静电作用减弱, 因为被静电引力所吸附的磷酸盐释放出来; 此外羟基也与磷酸盐竞争吸附位点, 使更多的磷酸盐从吸附剂中脱附出来<sup>[42]</sup>。虽然在循环实验  $F_{458}H_{11}-433$  对磷酸盐的去除率有所下降, 但在第 5 次循环实验时  $F_{458}H_{11}-433$  对磷酸盐的去除率仍能达到 75.78%。去除能力的降低可能与磷酸盐和金属氧化物之间通过表面络合的不可逆相互作用有关<sup>[43]</sup>。可重用性测试结果表明, 多次重复使用后具有良好的吸附和脱附效率, 突出了其回收磷酸盐的实用性。

## 2.6 吸附机制

如图 8(a) 磷酸盐吸附后,  $F_0H_{11}-433$  和  $F_{458}H_{11}-433$  的 XRD 图谱没有出现新的特征峰, 表明磷酸盐不会沉淀在吸附剂表面形成新的晶体结构<sup>[44]</sup>。进一步, 对  $F_0H_{11}-433$  和  $F_{458}H_{11}-433$  及其吸附后的样品进行 FTIR 光谱分析, 其结果如图 8(b) 所示。吸附后  $F_{458}H_{11}-433$  上位于  $3400 \text{ cm}^{-1}$  处的  $-\text{OH}$  吸收峰强度的减小, 这是由于在吸附过程中  $-\text{OH}$  与磷酸盐发生了配体交换所导致的<sup>[42,44]</sup>。此外在磷酸盐吸附过程中, 溶液体系的 pH 值升高, 原因是配体交换后的  $\text{OH}^-$  进入到溶液中使得 pH 值升高<sup>[37]</sup>。 $F_{458}H_{11}-433$  的  $-\text{COOH}$  吸收峰强度减小, 类似的结果也出现在  $F_0H_{11}-433$ , 表明  $-\text{COOH}$  在磷酸盐吸附中存在重要作用。

图 9 为吸附磷酸盐前后蓝藻生物炭的 XPS 谱图。在与磷酸盐反应后,  $F_{458}H_{11}-433$  的 P 2p 谱图中, 在约 133.5 eV 的位置出现了新峰, 表明磷酸盐已被  $F_{458}H_{11}-433$  吸附<sup>[45]</sup>。 $F_{458}H_{11}-433$  的 O 1s 谱图可分为 3 个峰, 分别为吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  (532.6 eV)、与金属键合的氧 (Fe—O, 529.6 eV) 和与金属键合的羟基 (Fe—OH, 531.1 eV)<sup>[46]</sup>。吸附磷酸盐后,  $F_{458}H_{11}-$

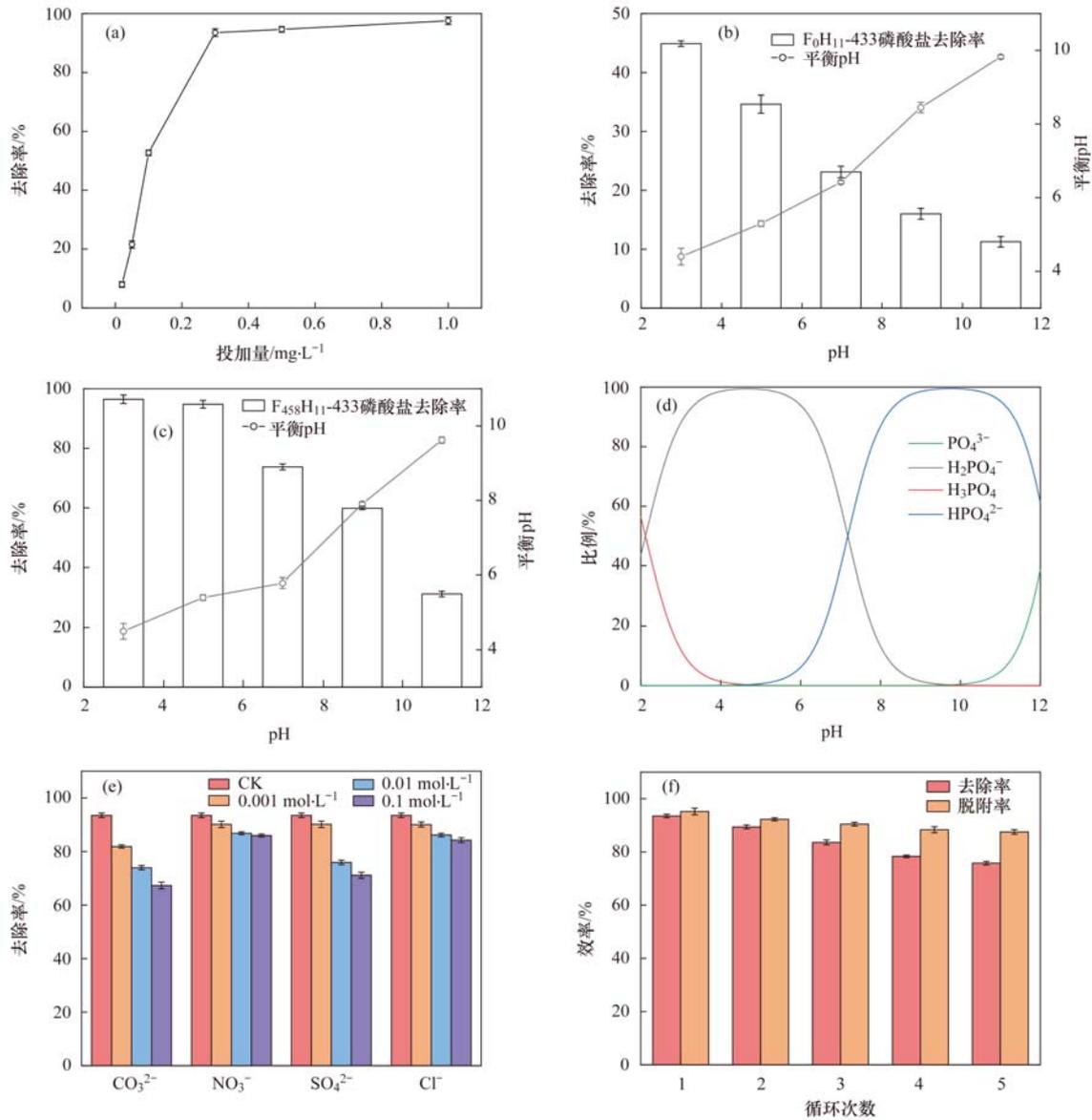


图 7 投加量、初始 pH、共存离子和循环次数对除磷效果的影响

Fig. 7 Effects of dosage, initial pH, coexisting anions and number of cycles on the phosphate removal performance

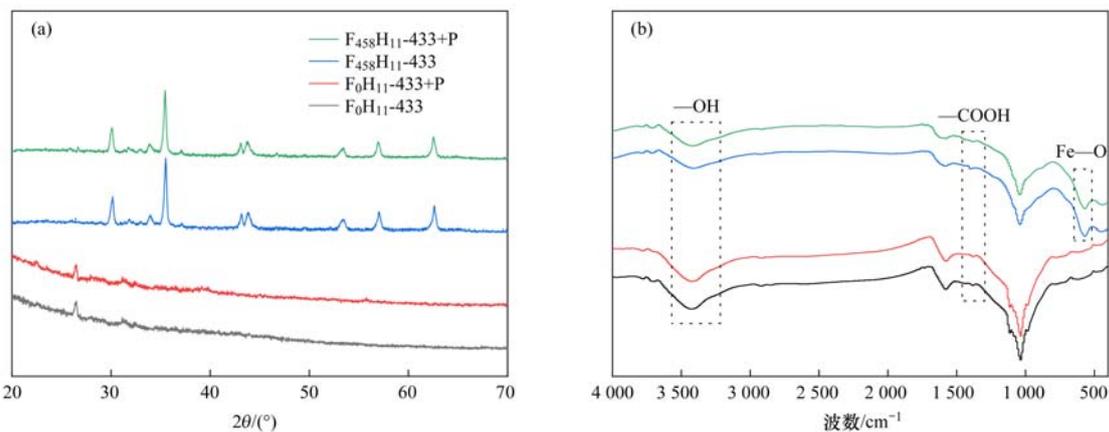


图 8 磷酸盐吸附前后蓝藻生物炭的 XRD 和 FTIR 谱图

Fig. 8 XRD patterns and FTIR spectra of blue algae biochar before and after phosphate adsorption

433 中 Fe—OH 的百分比减少表明含氧官能团对磷酸盐有很强的亲和力,这也表明生物炭表面的羟基

官能团可以通过 Fe—O—P 键以内球络合的形式吸附磷酸盐<sup>[47]</sup>. F<sub>458</sub>H<sub>11</sub>-433 的 C 1s 谱图可以分为 3 个

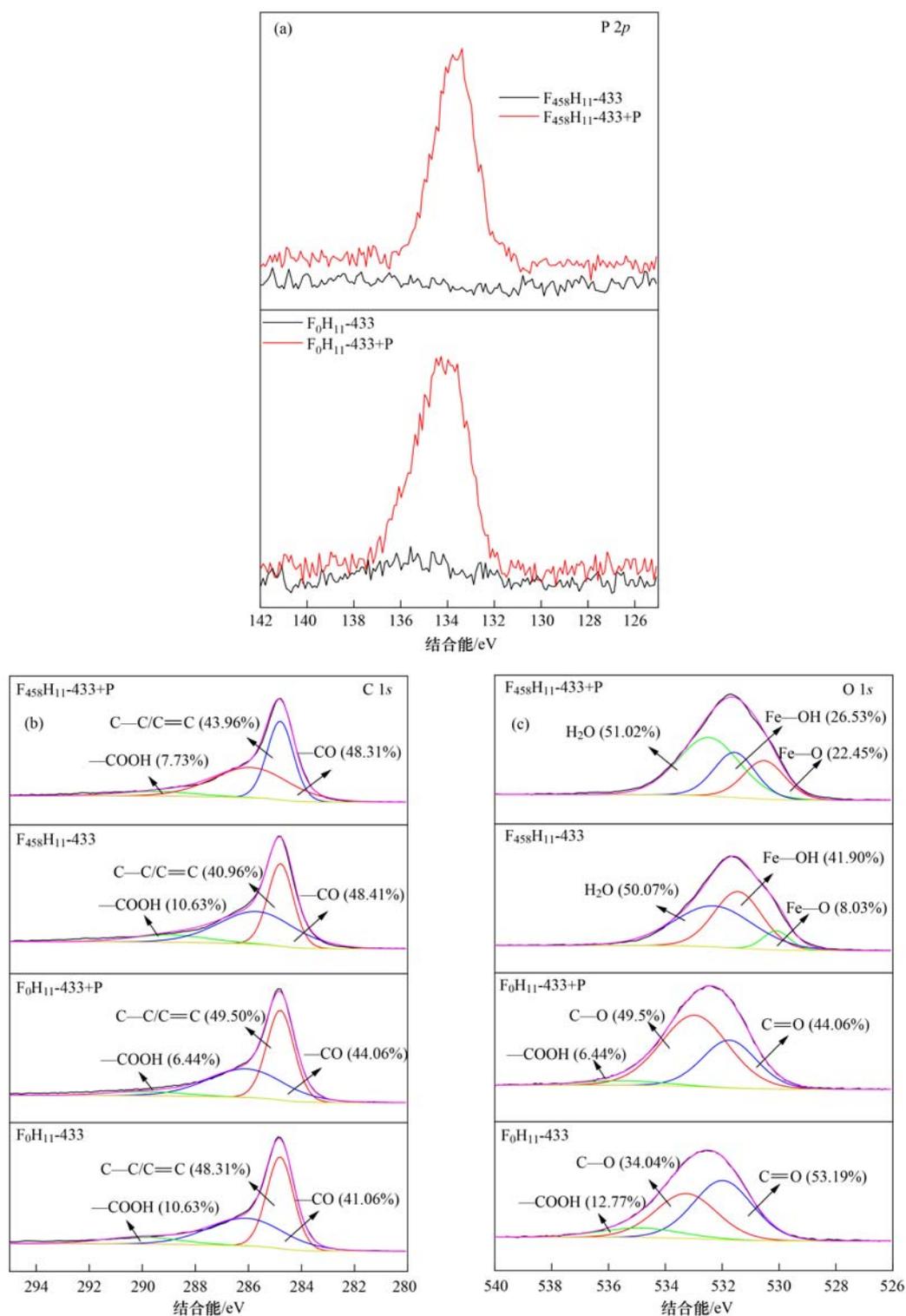


图 9 磷酸盐吸附前后蓝藻生物炭的 XPS 谱图

Fig. 9 XPS spectra of blue algae biochar before and after phosphate adsorption

结合能分别为 284.8、286.1 和 290.1 eV 的峰, 分别是 C—C/C=C、C—O 和—COOH, 它们是来自 F<sub>458</sub>H<sub>11</sub>-433 表面的官能团<sup>[48]</sup>. 磷酸盐吸附后—COOH 的百分比下降, 这表明 F<sub>458</sub>H<sub>11</sub>-433 表面的—COOH 可以通过内球络合的形式参与到磷酸盐的吸附<sup>[22]</sup>. 类似的结果出现在 F<sub>0</sub>H<sub>11</sub>-433 的 XPS 谱图上[图 9(b) 和 9(c)], 从 C 1s 和 O 1s 都可以看到

—COOH 的百分比下降, 这表明—COOH 参与了磷酸盐的吸附. 该结果与 F<sub>458</sub>H<sub>11</sub>-433 和 F<sub>0</sub>H<sub>11</sub>-433 的 FTIR 分析非常吻合, 其表现是磷酸盐吸附后—COOH 在 1388 cm<sup>-1</sup> 处的峰强度减弱.

在不同的初始溶液 pH 值下, F<sub>458</sub>H<sub>11</sub>-433 对磷酸盐的亲合力发生了变化, 表明 F<sub>458</sub>H<sub>11</sub>-433 和磷酸盐之间的静电吸引也参与了吸附过程. 因此 F<sub>458</sub>H<sub>11</sub>-

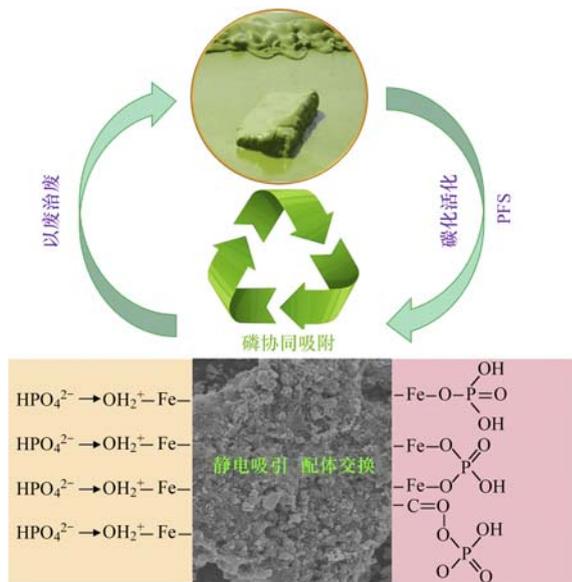


图 10 吸附机制

Fig. 10 Adsorption mechanism

433 的除磷机制(图 10)主要涉及静电吸引和配体交换。

### 3 结论

(1)通过 RSM 优化,确定了蓝藻生物炭的最佳制备条件:PES 投加量为  $458 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、碳化温度为  $433^\circ\text{C}$  和质量比为 1: 11。

(2)BET、XRD、FTIR、Zeta 电位、Raman 光谱以及混合实验表明,因加入 PFS 后所造成的变化(生物炭的  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  和有序、缺陷程度得到提高,表面出现铁氧化物)与蓝藻生物炭自身所拥有的孔隙结构以及官能团协同吸附磷酸盐,增强了铁盐改性蓝藻生物炭对磷酸盐的吸附能力。

(3)准二级动力学模型和 Langmuir 模型适用于描述  $F_{458}H_{11}$ -433 的吸附除磷过程,饱和吸附容量为  $31.97 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,且  $F_{458}H_{11}$ -433 的除磷机制主要涉及静电吸引和配体交换。

(4) $F_{458}H_{11}$ -433 对实际湖水具有优良的除磷效能,出水磷酸盐残余量为  $0.025 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,符合相关标准中所制定的基准,且具有可再生的特性,为蓝藻资源化和减轻湖泊富营养化提供理论基础,达到以废治废的目的。

#### 参考文献:

[ 1 ] Schindler D W, Carpenter S R, Chapra S C, *et al.* Reducing phosphorus to curb lake eutrophication is a success [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50** ( 17 ): 8923-8929.

[ 2 ] 王丹赫, 张宏华, 林建伟, 等. 四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用[ J ]. *环境科学*, 2018, **39** ( 11 ): 5024-5035.

Wang D H, Zhang H H, Lin J W, *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solutions on sediments amended with magnetite-

modified zeolite [ J ]. *Environmental Science*, 2018, **39** ( 11 ): 5024-5035.

- [ 3 ] Wang B, Lian G Q, Lee X, *et al.* Phosphogypsum as a novel modifier for distillers grains biochar removal of phosphate from water [ J ]. *Chemosphere*, 2020, **238**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124684.
- [ 4 ] Liu P Y, Rao D A, Zou L Y, *et al.* Capacity and potential mechanisms of Cd(II) adsorption from aqueous solution by blue algae-derived biochars [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2021, **767**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145447.
- [ 5 ] 印学杰, 宋小宝, 丁陈蔓, 等. Mg-La-Fe/沸石复合材料的制备及其处理低浓度含磷废水的性能[ J ]. *环境科学*, 2022, **43** ( 7 ): 3699-3707.
- Yin X J, Song X B, Ding C M, *et al.* Development of zeolite loaded Mg-La-Fe ternary (hydr) oxides for treatment of low concentration phosphate wastewater [ J ]. *Environmental Science*, 2022, **43** ( 7 ): 3699-3707.
- [ 6 ] 王光泽, 曾薇, 李帅帅. 铈改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性[ J ]. *环境科学*, 2021, **42** ( 10 ): 4815-4825.
- Wang G Z, Zeng W, Li S S. Adsorption characteristics of phosphate on cerium modified water hyacinth biochar [ J ]. *Environmental Science*, 2021, **42** ( 10 ): 4815-4825.
- [ 7 ] Jung K W, Jeong T U, Kang H J, *et al.* Preparation of modified-biochar from *Laminaria japonica*: simultaneous optimization of aluminum electrode-based electro-modification and pyrolysis processes and its application for phosphate removal [ J ]. *Bioresource Technology*, 2016, **214**: 548-557.
- [ 8 ] Mohan D, Sarswat A, Ok Y S, *et al.* Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent-A critical review [ J ]. *Bioresource Technology*, 2014, **160**: 191-202.
- [ 9 ] Yin Q Q, Ren H P, Wang R K, *et al.* Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: influence of Al content [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2018, **631-632**: 895-903.
- [ 10 ] Yang Q, Wang X L, Luo W, *et al.* Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge [ J ]. *Bioresource Technology*, 2018, **247**: 537-544.
- [ 11 ] 宋小宝, 何世颖, 冯彦房, 等. 载钕磁性水热生物炭的制备及其除磷性能[ J ]. *环境科学*, 2020, **41** ( 2 ): 773-783.
- Song X B, He S Y, Feng Y F, *et al.* Fabrication of La-MHTC composites for phosphate removal: adsorption behavior and mechanism [ J ]. *Environmental Science*, 2020, **41** ( 2 ): 773-783.
- [ 12 ] Reck I M, Paixão R M, Bergamasco R, *et al.* Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and *Moringa oleifera* seeds [ J ]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **171**: 85-97.
- [ 13 ] Khataee A R, Fathinia M, Aber S, *et al.* Optimization of photocatalytic treatment of dye solution on supported  $\text{TiO}_2$  nanoparticles by central composite design: intermediates identification [ J ]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **181** ( 1-3 ): 886-897.
- [ 14 ] Zhou R J, Zhang M, Li J Y, *et al.* Optimization of preparation conditions for biochar derived from water hyacinth by using response surface methodology (RSM) and its application in  $\text{Pb}^{2+}$  removal [ J ]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8** ( 5 ), doi: 10.1016/j.jece.2020.104198.
- [ 15 ] Dixit S, Yadav V L. Optimization of polyethylene/polypropylene/alkali modified wheat straw composites for

- packaging application using RSM [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **240**, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118228.
- [16] Muralidhar R V, Chirumamila R R, Marchant R, *et al.* A response surface approach for the comparison of lipase production by *Candida cylindracea* using two different carbon sources[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2001, **9**(1): 17-23.
- [17] Nakarmi K J, Daneshvar E, Eshaq G, *et al.* Synthesis of biochar from iron-free and iron-containing microalgal biomass for the removal of pharmaceuticals from water [J]. *Environmental Research*, 2022, **214**, doi: 10.1016/j.envres.2022.114041.
- [18] Noordin M Y, Venkatesh V C, Sharif S, *et al.* Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning AISI 1045 steel[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, **145**(1): 46-58.
- [19] Manyatshe A, Cele Z E D, Balogun M O, *et al.* Chitosan modified sugarcane bagasse biochar for the adsorption of inorganic phosphate ions from aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, **10**(5), doi: 10.1016/j.jece.2022.108243.
- [20] Dai L C, Tan F R, Li H, *et al.* Calcium-rich biochar from the pyrolysis of crab shell for phosphorus removal [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, **198**: 70-74.
- [21] Cao Y L, Xiao L F, Sushko M L, *et al.* Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications [J]. *Nano Letters*, 2012, **12**(7): 3783-3787.
- [22] Yang F, Zhang S S, Li H P, *et al.* Corn straw-derived biochar impregnated with  $\alpha$ -FeOOH nanorods for highly effective copper removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **348**: 191-201.
- [23] Zhang H J, Zhou C, Zeng H X, *et al.* ZIF-8 assisted synthesis of magnetic core-shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{CuS}$  nanoparticles for efficient sulfadiazine degradation via  $\text{H}_2\text{O}_2$  activation: performance and mechanism[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **594**: 502-512.
- [24] Mahmoudabadi Z S, Rashidi A, Maklavany D M. Optimizing treatment of alcohol vinasse using a combination of advanced oxidation with porous  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles and coagulation-flocculation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, **234**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2022.113354.
- [25] Delgadillo-Velasco L, Hernández-Montoya V, Ramírez-Montoya L A, *et al.* Removal of phosphate and aluminum from water in single and binary systems using iron-modified carbons [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, **323**, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114586.
- [26] Zheng Q, Yang L F, Song D L, *et al.* High adsorption capacity of Mg-Al-modified biochar for phosphate and its potential for phosphate interception in soil [J]. *Chemosphere*, 2020, **259**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127469.
- [27] Zeng H P, Zhai L X, Zhang J, *et al.* As(V) adsorption by a novel core-shell magnetic nanoparticles prepared with Iron-containing water treatment residuals [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **753**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142002.
- [28] Lü J B, Liu H J, Liu R P, *et al.* Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe-Al-Mn trimetal oxide adsorbent [J]. *Powder Technology*, 2013, **233**: 146-154.
- [29] Liu D, Zhang X P, You T Y. Urea-treated carbon nanofibers as efficient catalytic materials for oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, **273**: 810-815.
- [30] Ouyang D, Chen Y, Yan J C, *et al.* Activation mechanism of peroxymonosulfate by biochar for catalytic degradation of 1,4-dioxane: important role of biochar defect structures [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **370**: 614-624.
- [31] Tang L, Liu Y L, Wang J J, *et al.* Enhanced activation process of persulfate by mesoporous carbon for degradation of aqueous organic pollutants; electron transfer mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **231**: 1-10.
- [32] Liu H, Sun P, Feng M B, *et al.* Nitrogen and sulfur co-doped CNT-COOH as an efficient metal-free catalyst for the degradation of UV filter BP-4 based on sulfate radicals[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **187**: 1-10.
- [33] Bao D D, Li Z W, Tang R, *et al.* Metal-modified sludge-based biochar enhance catalytic capacity: characteristics and mechanism [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, **284**, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112113.
- [34] 许润, 石程好, 唐倩, 等. 氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭除磷性能[J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1834-1841.  
Xu R, Shi C H, Tang Q, *et al.* Phosphate removal using rice husk biochars modified with lanthanum hydroxide [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1834-1841.
- [35] Liu X N, Shen F, Smith R L Jr, *et al.* Black liquor-derived calcium-activated biochar for recovery of phosphate from aqueous solutions [J]. *Bioresource Technology*, 2019, **294**, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122198.
- [36] Wang G Y, Yue X Z, Zhang S R, *et al.* La(III) loaded Fe(III) cross-linked chitosan composites for efficient removal of phosphate from wastewater: performance and mechanisms [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **379**, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.134833.
- [37] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, *et al.* Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **559**: 121-129.
- [38] Wang Z H, Shen D K, Shen F, *et al.* Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar [J]. *Chemosphere*, 2016, **150**: 1-7.
- [39] Fu C C, Tran H N, Chen X H, *et al.* Preparation of polyaminated  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{chitosan}$  core-shell magnetic nanoparticles for efficient adsorption of phosphate in aqueous solutions [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, **83**: 235-246.
- [40] Qing Z L, Wang L J, Liu X Y, *et al.* Simply synthesized sodium alginate/zirconium hydrogel as adsorbent for phosphate adsorption from aqueous solution; performance and mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2022, **291**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.133103.
- [41] Mukarram Z, Mohammad S M, Mohammed A S, *et al.* Production of magnetic biochar-steel dust composites for enhanced phosphate adsorption [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, **47**, doi: 10.1016/j.jwpe.2022.102793.
- [42] Karimi M, Shojaei A, Nematollahzadeh A, *et al.* Column study of Cr(VI) adsorption onto modified silica-polyacrylamide microspheres composite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **210**: 280-288.
- [43] Zeng H P, Sun S Q, Xu K, *et al.* Iron-loaded magnetic alginate-chitosan double-gel interpenetrated porous beads for phosphate removal from water; preparation, adsorption behavior and pH stability [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2022, **177**, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105328.
- [44] Ge X, Song X Y, Ma Y, *et al.* Fabrication of hierarchical iron-containing  $\text{MnO}_2$  hollow microspheres assembled by thickness-tunable nanosheets for efficient phosphate removal [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(38): 14814-14826.

- [45] Zhong Z X, Lu X J, Yan R, *et al.* Phosphate sequestration by magnetic La-impregnated bentonite granules: a combined experimental and DFT study [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **738**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139636.
- [46] Chen Z H, Luo H Y, Rong H W. Development of polyaminated chitosan-zirconium (IV) complex bead adsorbent for highly efficient removal and recovery of phosphorus in aqueous solutions [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, **164**: 1183-1193.
- [47] Bui T H, Hong S P, Yoon J. Development of nanoscale zirconium molybdate embedded anion exchange resin for selective removal of phosphate [J]. *Water Research*, 2018, **134**: 22-31.
- [48] He S X, Wu L S, Zeng Y L, *et al.* Preparation of Ce-Ag bimetallic modified biochar composite for the efficient removal of sulfathiazole and its mechanism [J]. *Materials Today Communications*, 2022, **33**, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.104577.

## 《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站([www.hjcx.ac.cn](http://www.hjcx.ac.cn))进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过 20 字,少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论.重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如 mg(毫克),m(米),h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1, 1.1, 1.1.1 的形式,左起顶格书写,3 级以下标题可用(1), (2)……表示,后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:

**期刊:**作者(外文也要姓列名前).论文名[J].期刊名,年,卷(期):起页-止页.

**图书:**作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页-止页.

**会议文集:**作者.论文名[A].见(In):编者.文集名[C].出版地:出版社(单位),年.起页-止页.

**学位论文:**作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.

**报告:**作者.论文名[R].出版地:出版单位,出版年.

**专利:**专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在 3 个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市 2871 信箱;邮编:100085;电话:010-62941102;E-mail:[hjcx@rcees.ac.cn](mailto:hjcx@rcees.ac.cn);网址:[www.hjcx.ac.cn](http://www.hjcx.ac.cn)

## CONTENTS

Elucidating the Impacts of Meteorology and Emission Changes on Concentrations of Major Air Pollutants in Major Cities in the Yangtze River Delta Region Using a Machine Learning De-weather Method .....	FU Wen-xing, HUANG Lin, DING Jia-hao, <i>et al.</i> (5879)
Impact of Emission Reduction in Different Sectors on Air Quality and Atmospheric Temperature in Eastern China .....	LONG Zi-yu, ZHU Jia, LI Ke, <i>et al.</i> (5889)
Analysis of Spatio-temporal Characteristics of Air Quality, Meteorological Impact, and Emission Reduction Effect During the Winter Olympics in Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Areas .....	HOU Lu, ZHU Yuan-yuan, LIU Bing, <i>et al.</i> (5899)
Emission Trends and Reduction Potential of VOCs from Printing Industry in China .....	LIANG Xiao-ming, WU Peng-zhen, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i> (5915)
Analysis of VOCs Emission Characteristics and Emission Reduction Potential of Typical Industries in Jinan, China .....	WU Wen-lu, SHAN Chun-yan, ZHAO Jing-lin, <i>et al.</i> (5924)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Lishui Area of Nanjing .....	RUAN Zhao-yuan, YAN Ou, WANG Ti-jian, <i>et al.</i> (5933)
Spatio-temporal Change in City-level Greenhouse Gas Emissions from Municipal Solid Waste Sector in China During the Last Decade and Its Potential Mitigation .....	ZHANG Ting-xue, GAO Shu-dan, TENG Xiao, <i>et al.</i> (5946)
Spatiotemporal Distribution Characteristics of Air Pollution and Health Risks in Key Cities of China .....	TU Pei-yue, YANG Huan, CHEN Lan-zhou, <i>et al.</i> (5954)
Spatial and Temporal Variations in PM <sub>1</sub> Concentration and its Correlation with AOD in China from 2014 to 2017 .....	YUAN Li-mei, MA Fang-fang, BIAN Ze, <i>et al.</i> (5964)
Characteristics and Generation Mechanism of Secondary Inorganic Ions in PM <sub>2.5</sub> in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan City Group .....	MA Jie-li, LUO Da-tong, LIU Xin, <i>et al.</i> (5975)
Characteristics and Cause of PM <sub>2.5</sub> During Haze Pollution in Winter 2022 in Zhoukou, China .....	MA Ying-ge, YANG Lu, DI Rui-miao, <i>et al.</i> (5986)
Characterization and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM <sub>2.5</sub> in Lanzhou .....	MA Ke-jing, SUN Li-juan (5997)
Characteristics of Atmospheric Dust Fall Pollution and Its Chemical Composition and Mass Reconstruction in Mentougou District of Beijing .....	WANG Zhi-yao, YAO Qi, LÜ Fu, <i>et al.</i> (6007)
Ozone Pollution Characteristics and Formation Mechanism in a Typical Tropical Seaside City .....	HAN Shu-yan, ZHANG Xin, XIE Rong-fu, <i>et al.</i> (6015)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Surface Water in Kuaize River Basin at the Upper Pearl River .....	TAO Lan-chu, CUN De-xin, TU Chun-lin, <i>et al.</i> (6025)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Surface Water and Groundwater in Huainan Coal Mine Area .....	LIU Hai, KANG Bo, GUAN Zheng-ting, <i>et al.</i> (6038)
Hydrochemical Characteristics and Pollution Source Identification of Groundwater in Plain Area of Barkol-Yiwu Basin .....	JIANG Feng, ZHOU Jin-long, ZHOU Yin-zhu, <i>et al.</i> (6050)
Identification of Nitrate Source and Transformation Process in Shallow Groundwater Around Dianchi Lake .....	CHEN Qing-fei, CHEN An-qiang, CUI Rong-yang, <i>et al.</i> (6062)
Analysis of Influencing Factors on the Accumulation and Distribution of Heavy Metals in Soil of a Typical Lead-zinc Mine Watershed .....	PAN Yong-xing, CHEN Meng, WANG Xiao-tong (6071)
Heavy Metal Pollution and Health Risk Assessment in Karst Basin Around a Lead-Zinc Mine .....	LIAO Hong-wei, JIANG Zhong-cheng, ZHOU Hong, <i>et al.</i> (6085)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Heavy Metals in Main Rivers Sediments and Ecological Risk Assessment in Kaifeng City .....	DING Ya-peng, LU Xi-hao, WANG Xiao-jing, <i>et al.</i> (6095)
Evaluation and Prediction of Environmental Capacities of Heavy Metals in the Surface Sediments of Lakes in Huoqiu County .....	LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, <i>et al.</i> (6106)
Metabarcoding Profiling of Phytoplankton Communities Associated with Algal Blooms and Determining Related Drivers in Baiyangdian Lake .....	CHEN Ting, DU Xun, CHEN Yi-yong, <i>et al.</i> (6116)
Driving Factors Analyze of Phytoplankton Community by Comparison of Population and Functional Groups and Water Quality Evaluation in Dongting Lake .....	YAN Guang-han, YIN Xue-yan, WANG Xing, <i>et al.</i> (6125)
Distribution Characteristics and Environmental Driving Factors of Cyanobacteria Community in Impounded Lakes and Reservoirs in Shandong on the East Route of South-to-North Water Diversion Project .....	WEI Jie-lin, CUI Yu-jing, LI Yi-zhen, <i>et al.</i> (6137)
Characteristics and Ecological Risk Assessment of Pharmaceutical Active Compounds in Guangdong Province .....	LUO Jia-hao, WANG Yu-kai, YUAN Ke, <i>et al.</i> (6149)
Characteristics of Microplastic-derived Dissolved Organic Matter(MPDOM) and the Complexation Between MPDOM and Sulfadiazine/Cu <sup>2+</sup> .....	WANG Xiao, YAN Cai-xia, NIE Ming-hua, <i>et al.</i> (6159)
Photodegradation of Plastic Blends in Seawater and Its Risk to the Marine Environment .....	ZHANG Hong-yu, GAO Jia-wei, CHEN Si-bao, <i>et al.</i> (6172)
Preparation of Iron-improved Blue Algae Biochar and Its Co-adsorption Mechanism for Phosphorus in Surface Water .....	HAN Jie, HUANG Xin, YANG Kun-lun, <i>et al.</i> (6181)
Estimation and Critical Source Area Identification of Non-point Source Pollution Based on Improved Export Coefficient Models: A Case Study of the Upper Beiyun River Basin .....	LI Hua-lin, ZHANG Shou-hong, YU Pei-dan, <i>et al.</i> (6194)
Characteristics of Bacterial Community Structure in the Sediment of Rural Black and Odorous Water Bodies .....	REN Hong-wei, TIAN Yan-fang, LU Jun-xia, <i>et al.</i> (6205)
Impacts of Human Activities on the Net Primary Productivity of Vegetation in Chengde's Transitional Region from Plateau to Plain in the Context of Climate Change .....	SHAN Zhen-dong, LIU Dun, LUO Han, <i>et al.</i> (6215)
Meta-analysis on the Effects of Nitrogen Addition on Soil Organic Carbon Content in Terrestrial Ecosystems .....	YANG Ling-fang, KONG Dong-yan, DIAO Jing-wen, <i>et al.</i> (6226)
Effects of Biochar Application on Soil Organic Nitrogen Component and Active Nitrogen in <i>Eucalyptus</i> Plantations After Five Years in Northern Guangxi .....	CAO Yang, SHEN Yu-yi, CHEN Yun-shuang, <i>et al.</i> (6235)
Response of Organic Carbon Mineralization to Nitrogen Addition in Micro-aerobic and Anaerobic Layers of Paddy Soil .....	MAO Wan-qiong, XIA Yin-hang, MA Chong, <i>et al.</i> (6248)
Effects of Conservation Tillage on Herbicide Residues in Maize Field Soil .....	LIU Yuan, WANG Zu-cheng, LIU Mei-hua, <i>et al.</i> (6257)
Research Progress on Toxicity of Microplastics in Soil to Terrestrial Plants and Their Degradation Mechanism .....	LIU Wei, LI Yu-xin, RONG Sa-shuang, <i>et al.</i> (6267)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Soil in Danjiangkou Reservoir Area of South-to-North Water Diversion Project .....	WANG Feng, GONG Wei, LIU Zhe, <i>et al.</i> (6279)
Accumulation Characteristics, Sources, and Health Risks of Soil Lead of Urban Parks in Beijing .....	AN Jiang-mei-duo, ZHANG Rui-qing, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (6287)
Vertical Migration Characteristics and Fate of Heavy Metals from Zinc Smelting Slag in Soil Profile .....	YANG Ai-ping, WANG Xiao-yan, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (6297)
Ecological Risk Assessment and Migration and Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Farmland Soil-crop System from Typical Pyrite Mining Area .....	CHENG Xiao-meng, ZHAO Chen, WU Chao, <i>et al.</i> (6309)
Interaction and Transport Characteristics of Lead and Cadmium in Different Soil-wheat Systems .....	KOU Meng, FAN Yu, SU Meng-xian, <i>et al.</i> (6319)
Distribution and Transport of Cadmium and Arsenic in Different Aboveground Parts of Wheat After Flowering .....	WANG Qiu-shi, HUA Gui-li, LI Xiang-yu, <i>et al.</i> (6328)
Effects of Vegetation Types and Seasonal Dynamics on the Diversity and Function of Soil Bacterial Communities in the Upper Reaches of the Heihe River .....	WANG Zhu, LIU Yang, WANG Fang, <i>et al.</i> (6339)
Ecological Responses of Soil Bacterial Communities to Heavy Metal Contamination Surrounding a Typical Coal-based Industrial Region .....	ZHENG Dan-feng, LIU Di, SU Chao, <i>et al.</i> (6354)
Effects of Aeration Methods on Microbial Diversity and Community Structure in Rice Rhizosphere .....	XIAO De-shun, XU Chun-mei, WANG Dan-ying, <i>et al.</i> (6362)
Response of Nitrification Potential and Ammonia Oxidation Microbial Community in Purple Soils to the Application of Biochar Combined with Chemical Fertilizer and Manure .....	LI Yue, WANG Zi-fang, JIA Li-juan, <i>et al.</i> (6377)
Effect of Continuous Cropping on the Physicochemical Properties, Microbial Activity, and Community Characteristics of the Rhizosphere Soil of <i>Codonopsis pilosula</i> .....	YANG Yang, LI Hai-liang, MA Kai-li, <i>et al.</i> (6387)
Effect of Manure Application on the Adsorption of Antibiotics to Soil .....	LUO Shan, HU Jin-sheng, TANG Xiang-yu, <i>et al.</i> (6399)
Relationship Between Carbon Emissions and Economic Development of Industrial Parks Based on Decoupling Index .....	CHEN Si-yu, LIU Jing-ru, SUN Guang-ming (6412)
Characteristics of Municipal Solid Waste in Some Urban Agglomeration in the Past Five Years .....	WANG Xiao-bo, LIU An-qi, ZHONG Hui-qiong, <i>et al.</i> (6421)