

目次

基于机器学习的珠三角秋季臭氧浓度预测 陈镇, 刘润, 罗征, 薛鑫, 汪瑶, 赵志军 (1)

粤港澳大湾区大气PM_{2.5}浓度的遥感估算模型 代园园, 龚绍琦, 张存杰, 闵爱莲, 王海君 (8)

典型输送通道城市冬季PM_{2.5}污染与传输变化特征 代武俊, 周颖, 王晓琦, 齐鹏 (23)

郑州市夏季PM_{2.5}中二次无机组分污染特征及其影响因素 和兵, 杨洁茹, 徐艺斐, 袁明浩, 翟诗婷, 赵长民, 王申博, 张瑞芹 (36)

重庆典型城区冬季碳质气溶胶的污染特征及来源解析 彭超, 李振亮, 向英, 王晓宸, 汪凌韬, 张晟, 翟崇治, 陈阳, 杨复沫, 翟天宇 (48)

2022年8月成渝两地臭氧污染差异影响因素分析 陈木兰, 李振亮, 彭超, 邓也, 宋丹林, 谭钦文 (61)

2020年“三连击”台风对我国东部地区O₃污染的影响分析 花丛, 尤媛, 王晴, 张碧辉 (71)

北京城区夏季VOCs初始体积分数特征及来源解析 张博韬, 景宽, 王琴, 安欣欣, 鹿海峰, 王陈婧, 王友峰, 刘保献 (81)

机动车减排降碳综合评价体系综述 范朝阳, 佟惠, 梁晓宇, 彭剑飞 (93)

基于LEAP模型的长三角某市碳达峰情景 杨峰, 张贵驰, 孙伟, 谢放尖, 揣小伟, 孙瑞玲 (104)

广东省船舶二氧化碳排放驱动因素与减排潜力 翁淑娟, 刘颖颖, 唐凤, 沙青娥, 彭勃, 王焯嘉, 陈诚, 张雪驰, 李京洁, 陈豪琪, 郑君瑜, 宋献中 (115)

给水厂典型工艺碳排放特征与影响因素 张翔宇, 胡建坤, 马凯, 高欣慰, 魏月华, 韩宏大, 李克勋 (123)

中国饮用水中砷的分布特征及基于伤残调整寿命年的健康风险评估 襄殿程, 齐媛, 肖淑敏, 苏高新, 郭宇新 (131)

太湖水体和沉积物中有机磷酸酯的时空分布和风险评估 张成诺, 钟琴, 栾博文, 周涛, 顾帆, 李伟飞, 邹华 (140)

水产养殖环境中农兽药物的污染暴露水平及其风险影响评价 张楷文, 张海燕, 孔聪, 顾润润, 田良良, 杨光昕, 王媛, 陈冈, 沈晓盛 (151)

长江朱沱断面磷浓度与通量变化及来源解析 姜保峰, 谢卫民, 黄波, 刘旻璇 (159)

珠江河口地表水锰氧化物对磷的“载-卸”作用 李睿, 梁作兵, 伍祺瑞, 杨晨晨, 田帝, 高磊, 陈建耀 (173)

富春江水库浮游植物功能群变化的成因 张萍, 王炜, 朱梦圆, 国超旋, 邹伟, 许海, 朱广伟 (181)

合浦盆地西部地区地下水水化学特征及形成机制 陈雯, 吴亚, 张宏鑫, 刘怀庆 (194)

新疆车尔臣河流域绿洲带地下水咸化与污染主控因素 李军, 欧阳宏涛, 周金龙 (207)

京津冀地区生态系统健康时空演变及其影响因素 李魁明, 王晓燕, 姚罗兰 (218)

近30年辽河三角洲生态系统服务价值时空演变及影响因素分析 王耕, 张芙蓉 (228)

光伏电站建设对陆地生态环境的影响: 研究进展与展望 田政卿, 张勇, 刘向, 陈生云, 柳本立, 吴纪华 (239)

大兴安岭林草交错带植被NDVI时空演变及定量归因 石淞, 李文, 曲琛, 杨子仪 (248)

西南地区不同类型植被NPP时空演变及影响因素探究 徐勇, 郑志威, 孟禹弛, 盘钰春, 郭振东, 张炎 (262)

不同海拔梯度下极端气候事件对松花江流域植被NPP的影响 崔嵩, 贾朝阳, 郭亮, 付强, 刘东 (275)

基于InVEST与CA-Markov模型的昆明市碳储量时空演变与预测 帕茹克·吾斯曼江, 艾东, 方一舒, 张益宾, 李牧, 郝晋珉 (287)

基于PLUS-InVEST模型的酒泉市生态系统碳储量时空演变与预测 石晶, 石培基, 王梓洋, 程番苑 (300)

长江下游沿江平原土壤发育过程中碳库分配动态 胡丹阳, 张欢, 宿宝巍, 张娅璐, 王永宏, 纪佳辰, 杨浩, 高超 (314)

漓江流域喀斯特森林土壤有机碳空间分布格局及其驱动因子 申楷慧, 魏识广, 李林, 储小雪, 钟建军, 周景钢, 赵毅 (323)

不同土地利用方式对岩溶区土壤有机碳组分稳定性的影响 陈坚淇, 贾亚男, 贺秋芳, 江可, 陈畅, 叶凯 (335)

紫色土丘陵区坡地柑橘园土壤碳氮的空间分布特征 李子阳, 陈露, 赵鹏, 周明华, 郑静, 朱波 (343)

氮添加与凋落物处理对橡胶林砖红壤有机碳组分及酶活性的影响 薛欣欣, 任常琦, 罗雪华, 王文斌, 赵春梅, 张永发 (354)

重庆化肥投入驱动因素、减量潜力及环境效应分析 梁涛, 赵敬坤, 李红梅, 王妍, 曹中华, 张务帅, 王孝忠, 郭超仪, 石孝均, 陈新平 (364)

中国土壤中全氟和多氟烷基物质的分布、迁移及管控研究进展 刘浩然, 邢静怡, 任文杰 (376)

基于多源辅助变量和随机森林模型的耕地土壤重金属含量空间分布预测 解雪峰, 郭炜炜, 濮励杰, 缪源卿, 蒋国俊, 张建珍, 徐飞, 吴涛 (386)

基于源导向的农用地土壤重金属健康风险评估及优先控制因子分析 马杰, 葛森, 王胜蓝, 邓力, 孙静, 蒋月, 周林 (396)

铜陵某废弃硫铁矿矿区土壤重金属污染特征及来源解析 李如忠, 刘宇昊, 黄言欢, 吴鸿飞 (407)

天水市主城区公交站地表灰尘重金属来源解析及污染评价 李春艳, 王新民, 王海, 吕晓斌 (417)

基于大田试验的土壤-水稻镉对不同调理剂的响应 唐乐斌, 刘新彩, 宋波, 马丽钧, 黄凤艳 (429)

腐殖质活性组分对土壤镉有效性的调控效应与水稻安全临界阈值 胡秀芝, 宋毅, 王天雨, 蒋珍茂, 魏世强 (439)

生物质炭与铁钙材料对镉砷复合污染农田土壤的修复 吴秋产, 吴骥子, 赵科理, 连斌, 袁峰, 孙洪, 田欣 (450)

人体微塑料污染特征及健康风险研究进展 马敏东, 赵洋尘, 朱龙, 王伟平, 康玉麟, 安立会 (459)

聚苯乙烯微塑料联合镉污染对土壤理化性质和生菜(*Lactuca sativa*)生理生态的影响 牛佳瑞, 邹勇军, 简敏菲, 黄楚红, 李金燕, 穆霆, 刘淑丽 (470)

转录组分析植物促生细菌缓解高粱微塑料和重金属复合污染胁迫机制 刘泳岐, 赵超禹, 任学敏, 李玉英, 张英君, 张浩, 韩辉, 陈兆进 (480)

微塑料对土壤中养分和镉淋失的影响 赵群芳, 褚龙威, 丁原红, 王发园 (489)

微塑料和非对土壤化学性质、酶活性及微生物群落的影响 刘沙沙, 秦建桥, 吴贤格 (496)

民勤荒漠绿洲过渡带人工梭梭林土壤细菌群落结构及功能预测 王安林, 马瑞, 马彦军, 吕彦勋 (508)

不同灌溉水盐度下土壤真菌群落对生物炭施用的响应 郑志玉, 郭晓雯, 闵伟 (520)

厨余垃圾有机肥对土壤微生物活性及功能的影响 刘美灵, 汪益民, 金文豪, 王永冉, 王嘉和, 柴一博, 彭丽媛, 秦华 (530)

土壤真菌群落结构对辣椒长期连作的响应特征 陈芬, 余高, 王谢丰, 李廷亮, 孙约兵 (543)

叶面喷施硅肥对再生水灌溉水稻叶际细菌群落结构及功能基因的影响 梁胜贤, 刘春成, 胡超, 崔二苹, 李中阳, 樊向阳, 崔丙健 (555)

昌黎县海域细菌群落和抗生素抗性基因分析 王秋水, 程波, 刘悦, 邓婕, 徐岩, 孙朝徽, 袁立艳, 左嘉, 司飞, 高丽娟 (567)

基于高通量定量PCR与高通量测序技术研究城市湿地公园抗生素抗性基因污染特征 黄福义, 周曙屹, 潘婷, 周昕原, 苏建强, 张娴 (576)

城区第四系沉积柱中抗生素的垂向分布特征及环境影响因素 刘可, 童蕾, 甘翠, 王逸文, 张嘉越, 何军 (584)

氢氧化钾改性玉米秸秆生物炭对水中土霉素的吸附特性及机制 刘总堂, 孙玉凤, 费正皓, 沙新龙, 温小菊, 钱彬彬, 陈建, 谷成刚 (594)

CO₂气氛热解与硝酸改性的生物炭Pb²⁺吸附性能对比 江豪, 陈瑞芝, 朱自洋, 王琳, 段文斌, 陈芳媛 (606)

《环境科学》征订启事(70) 《环境科学》征稿简则(193) 信息(334,554,605)

氢氧化钾改性玉米秸秆生物炭对水中土霉素的吸附特性及机制

刘总堂^{1,2}, 孙玉凤¹, 费正皓^{1,2}, 沙新龙¹, 温小菊¹, 钱彬彬¹, 陈建¹, 谷成刚³

(1. 盐城师范学院化学与环境工程学院, 盐城 224007; 2. 盐城师范学院江苏省农业养殖污染治理与资源化工程研究中心, 盐城 224007; 3. 中国科学院南京土壤研究所中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008)

摘要: 四环素类抗生素污染治理是环境研究热点问题之一, 生物炭吸附是高效去除有机污染物的重要方法. 以玉米秸秆为原料制备热解生物炭(BC), 通过氢氧化钾改性获得 KBC, 选择具有最佳吸附性能的 KBC 在 400~600°C 二次热解活化, 最终制得改性玉米秸秆生物炭 AKBC400、AKBC500 和 AKBC600, 并对其结构和表面性质进行表征. 通过批处理实验, 以 BC400 为对照, 考察了 3 种 AKBC 对溶液中盐酸土霉素(OTC)的吸附动力学和吸附热力学特征. 与 BC400 相比, AKBC 比表面积增加 23.0~37.6 倍, 孔隙结构显著改善, 芳香性增强, 吸附性能显著提高. 准二级动力学模型可以更好地拟合 AKBC 对 OTC 的吸附过程, AKBC500 对 OTC 的吸附速率常数和吸附量均高于 AKBC400 和 AKBC600. 颗粒内扩散和膜扩散均是 AKBC 吸附 OTC 的控速步骤. Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型均可较好地拟合吸附等温线. AKBC 对 OTC 的吸附均为自发、吸热和熵增加过程, 吸附过程同时存在物理吸附和化学吸附作用. AKBC 对 OTC 吸附机制包括孔填充、氢键、 $\pi-\pi$ 共轭、阳离子- π 键和强静电作用. AKBC 具有良好的孔隙结构和较高的吸附容量, 且再生吸附性能稳定, 对去除水中土霉素具有较好的潜能.

关键词: 玉米秸秆生物炭; 氢氧化钾改性; 热解活化; 盐酸土霉素(OTC); 吸附

中图分类号: X131; X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)01-0594-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202302120

Adsorption Performance and Mechanism of Oxytetracycline in Water by KOH Modified Biochar Derived from Corn Straw

LIU Zong-tang^{1,2}, SUN Yu-feng¹, FEI Zheng-hao^{1,2}, SHA Xin-long¹, WEN Xiao-ju¹, QIAN Bin-bin¹, CHEN Jian¹, GU Cheng-gang³

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng 224007, China; 2. Jiangsu Province Engineering Research Center of Agricultural Breeding Pollution Control and Resource, Yancheng Teachers University, Yancheng 224007, China; 3. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: The pollution control of tetracycline antibiotics in the environment has become a hot topic, and biochar adsorption has become an important technology to remove organic pollutants. Pyrolytic biochars (BC400, BC500, and BC600) were prepared from corn straw and then were modified by KOH to obtain KBC400, KBC500, and KBC600. Among them, KBC400 was selected for secondary pyrolysis activation at 400-600°C to obtain AKBC400, AKBC500, and AKBC600. The structure characteristics and surface properties of AKBC were also characterized. The adsorption kinetics and thermodynamic characteristics of oxytetracycline hydrochloride (OTC) in the solution by AKBC were investigated using batch experiments. Compared to that of BC400, the specific surface area and pore structure of AKBC were significantly improved, and the aromaticity was also enhanced, resulting in the notable enhancement of the adsorption capacities for OTC. The pseudo-second-order kinetics model could better fit the adsorption process, and AKBC500 had the largest adsorption rate constant and capacity. Both the intraparticle diffusion and film diffusion were the rate-limiting steps. The Langmuir, Freundlich, and Temkin models could fit the adsorption isotherms perfectly. The adsorption of OTC on AKBC was a spontaneous, endothermic, and entropy-increasing process by both physisorption and chemisorption. The pH values in the range of 3.0-7.0 were favorable for the adsorption of OTC by AKBC. The adsorption capacity decreased with the humic acid concentration over 10 mg·L⁻¹. The adsorption mechanism of OTC by AKBC involved pore filling, hydrogen bonding, $\pi-\pi$ conjugation, cation- π bond, and strong electrostatic effect. AKBC still had good reusability for OTC removal after five times of regeneration. The obtained AKBC is a potential adsorbent for OTC removal from water due to the good pore structure, high adsorption capacity, and stable adsorption effect.

Key words: corn straw biochar; potassium hydroxide modification; pyrolysis activation; oxytetracycline hydrochloride (OTC); adsorption

四环素类抗生素(TCs)包括四环素、土霉素、金霉素和强力霉素等,广泛用于医药、畜牧业和水产养殖等行业^[1]. 摄入动物和人体内的TCs代谢程度低,约有60%~90%的TCs以原形或活性中间体的形式随代谢产物进入环境^[2]. 环境中的抗生素不仅影响生态系统中微生物群落结构与功能,还会诱导病原菌微生物产生耐药性^[3],引起较严重的环境问题. 近年来,抗生素污染控制已成为人们关注重点之一^[4-6].

目前物理、化学和生物技术均已被广泛用于抗

生素污染控制领域. 其中,吸附技术因操作简单和成本低廉等优点,在去除有机污染物方面应用广泛^[7]. 近年来,生物炭因吸附性能好、成本低廉、原料易得

收稿日期: 2023-02-15; 修订日期: 2023-04-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(41877118, 41977356); 江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20220701); 江苏省高校自然科学基金项目(22KJB430044); 江苏高校青蓝工程项目; 江苏省农业养殖污染治理与资源化工程研究中心开放基金项目(2021ABPCR008)

作者简介: 刘总堂(1982~),男,博士,副教授,主要研究方向为水污染控制, E-mail: zongliu@163.com

和生态安全等优点,已成为环境科学领域的研究热点之一^[8-10]. 生物炭制备原料和制备条件等对其比表面积、孔隙结构、表面官能团和元素组成等理化性质有较大影响,并决定其吸附性能和应用前景. 目前,畜禽粪便、花生壳、木屑、果壳和作物秸秆等农业废弃物被制备成生物炭并用于水中污染物的吸附去除^[11-13]. 然而,在缺氧或无氧条件下将生物质直接裂解炭化制得的生物炭吸附能力有限,难以达到高效去除污染物的要求^[14]. 通过对原始生物炭进行氧化、还原及负载物质等方式改性,可以改变其表面官能团种类及数目、改善孔隙结构并提高比表面积,从而显著提升其吸附性能^[15-19]. 有研究发现,800~1000℃的高温物理活化或硫酸、氢氧化钾、高锰酸钾和碳酸钾等化学试剂改性均可提高生物炭的吸附性能^[14,20]. 但大多研究只关注改性剂类型、改性剂用量、活化时间和高活化温度等因素对生物炭结构和吸附性能的影响,而关于“化学试剂改性、中低温活化”两步优化法对改性生物炭吸附性能影响的研究较少.

农作物秸秆具有较大的制备生物炭潜力,也是我国农业领域实现碳减排的有效利用途径之一^[24,25]. 为此,本文以玉米秸秆为原料,首先制备不同炭化温度的热解生物炭(BC),采用氢氧化钾对BC进行改性制得KBC,并选择具有最佳吸附性能的KBC在不同温度下进行二次热解活化处理,最终制得AKBC. 以代表性四环素类抗生素——盐酸土霉素(OTC)为目标污染物,比较BC、KBC和AKBC对水中OTC的吸附性能差异,探讨AKBC对OTC的吸附特性、机制及溶液初始pH和腐殖酸的影响,以期对改性秸秆生物炭高效去除环境中四环素类抗生素提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 药品与试剂

盐酸土霉素(纯度>97%,分子式 $C_{22}H_{24}N_2O_9 \cdot HCl$,简称OTC)、腐殖酸(AR),购自百灵威科技有限公司. 氢氧化钾、氢氧化钠和盐酸均为AR级,购自国药集团化学试剂有限公司. 乙腈为色谱纯,购自阿拉丁试剂有限公司.

1.2 改性生物炭的制备与吸附性能测试

1.2.1 改性生物炭的制备

以玉米秸秆为原料,参考文献[13]采用限氧控温炭化法制备400、500和600℃时的热解玉米秸秆生物炭(BC400、BC500和BC600).

BC的改性:采用最佳碱炭质量比为2:1的氢氧化钾对3种BC进行碱改性处理,称取5g BC于烧杯中,加入100 mL浓度为100 g·L⁻¹的KOH,搅拌均匀后

超声30 min,静置12 h后置于烘箱105℃烘干,制得KBC400、KBC500和KBC600.

KBC的活化:选择KBC400进行二次热解活化处理,将KBC400置于氮气氛围内,以10℃·min⁻¹的速率升温至不同温度(400、500和600℃)活化2 h后,经酸洗、水洗、105℃烘干后,最终制得改性玉米秸秆生物炭(AKBC400、AKBC500和AKBC600).

1.2.2 吸附性能测试

分别称取0.050 g的BC、KBC和AKBC于150 mL具塞锥形瓶中,加入50 mL浓度为100 mg·L⁻¹的OTC溶液(用1.0 mol·L⁻¹的盐酸溶液或氢氧化钠溶液调节pH=7.0),将锥形瓶密封后放置在恒温振荡器(DHZ-DA,太仓实验设备厂)内以150 r·min⁻¹转速,25℃恒温振荡24 h后,取样过0.45 μm滤膜,通过高效液相色谱仪(e2695,美国waters公司)测定吸附液中OTC的浓度,比较吸附性能差异.

1.3 改性生物炭的表征

改性生物炭表面形貌特征通过场发射扫描电子显微镜(JEOL JEM-1400 plus,日本JEOL公司)进行分析;采用全自动气体吸附分析仪(Autosorb-iQ,美国Quantachrome公司)测定生物炭表面性质参数;生物炭的C、H、N含量采用元素分析仪(2400 II,美国PE公司)测定;采用傅里叶变换红外光谱仪(VERTEX 80,德国Bruker公司)对生物炭表面官能团进行分析.

1.4 批量吸附实验

1.4.1 吸附动力学实验

称取0.050 g生物炭于150 mL具塞锥形瓶中,加入50 mL浓度为200 mg·L⁻¹的OTC溶液(pH=7.0),将锥形瓶置于恒温振荡器中,150 r·min⁻¹转速、25℃下恒温振荡,于设定时间点取样测定吸附液中OTC的浓度.

1.4.2 等温吸附实验

称取0.050 g生物炭于150 mL具塞锥形瓶中,加入50 mL浓度分别为50、100、150、200和250 mg·L⁻¹的OTC溶液(pH=7.0),将锥形瓶置于恒温振荡器中,温度依次设置为15、25、35和45℃,转速为150 r·min⁻¹,恒温振荡24 h后,取样测定OTC的浓度.

1.4.3 pH对生物炭吸附OTC的影响

称取0.050 g生物炭于150 mL具塞锥形瓶中,加入50 mL浓度为200 mg·L⁻¹的OTC溶液,用1.0 mol·L⁻¹的盐酸溶液或氢氧化钠溶液调节pH值分别为3.0、5.0、7.0、9.0和11.0,在25℃、150 r·min⁻¹条件下,振荡24 h后,取样测定OTC的浓度.

1.4.4 腐殖酸对生物炭吸附OTC的影响

称取0.050 g生物炭于150 mL具塞锥形瓶中,加

入 50 mL 含不同浓度腐殖酸的 OTC 溶液 ($200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0$), 25°C 、 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下, 恒温振荡 24 h 后, 取样测定 OTC 的浓度。

1.4.5 再生吸附性能

将吸附饱和后的生物炭用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液超声脱附再生、水洗、烘干后, 用于重复利用实验。OTC 溶液浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{pH} = 7.0$), 生物炭用量为 0.050 g , 在 25°C 下恒温振荡 24 h 后, 取样测定 OTC 的浓度。

1.5 OTC 分析与数据处理

OTC 测试条件: 高效液相色谱仪配置 $150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$ C18 柱, 柱温为 30°C , 流动相为乙腈: 水 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸) = 50:50 (体积比), 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 紫外检测器波长为 360 nm 。

生物炭对 OTC 的吸附量由式 (1) 计算:

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

式中, Q_t 为 t 时刻生物炭对 OTC 的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_t 为 t 时刻溶液中 OTC 的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), c_0 为 OTC 初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为 OTC 溶液体积 (L), m 为生物炭的质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 不同处理生物炭对 OTC 的吸附性能比较

炭化温度和改性方式对生物炭的性质有显著影响, 进而影响其对污染物的吸附性能。BC、KBC 和 AKBC 对 OTC 的吸附性能比较如图 1 所示。由图 1 可知, BC400、BC500 和 BC600 对 OTC 的吸附量分别为 15.41 、 13.15 和 $11.78 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, BC400 吸附量最大, 但总体而言, 直接热解玉米秸秆炭对 OTC 的吸附容量较低。KBC400、KBC500 和 KBC600 对 OTC 的吸附量分别为 28.53 、 24.43 和 $21.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明热解玉米秸秆炭经氢氧化钾改性后, 可在一定程度上提高其吸附容量, 但吸附性能提升效果不佳。而 AKBC400、AKBC500 和 AKBC600 对 OTC 吸附量分别为 74.8 、 81.48 和 $66.96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附量是 KBC400 的 $2.35 \sim 2.86$ 倍, 吸附性能显著提升。

通过分析 BC、KBC 和 AKBC 的比表面性质参数 (表 1), 进一步探讨了不同处理方式对生物炭吸附 OTC 性能的影响。由表 1 可知, BC400、BC500 和 BC600 的比表面积为 $8.978 \sim 13.58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总孔体积为 $0.0313 \sim 0.0395 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 表明直接热解制备的玉米秸秆生物炭表面性质参数较差。当 BC 经氢氧化钾改性后, 所制备的 KBC 比表面积、总孔体积和微孔体积均有所增加, 故吸附量有所增大。将 KBC400 继续在 400°C 和 500°C 活化后制得的 AKBC400 和 AKBC500 的比表面积分别为 385.7

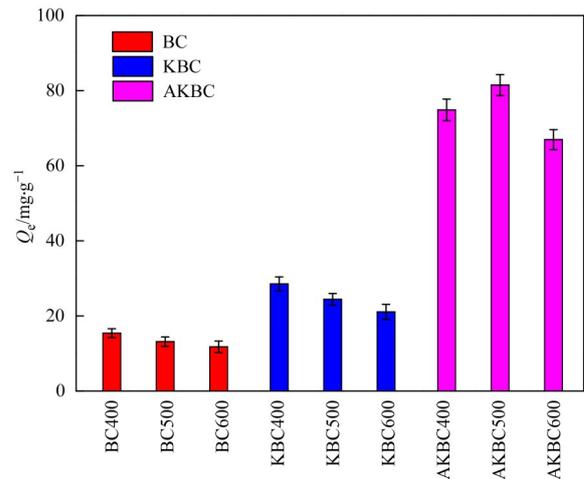


图 1 不同类型玉米秸秆生物炭对 OTC 的吸附性能

Fig. 1 Adsorption performance of OTC by biochars

$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $510.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 微孔体积分别为 $0.2178 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.2887 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 表明中低温活化可显著增加其比表面积和微孔体积。而继续升高活化温度至 600°C 时, AKBC600 比表面积和微孔体积反而减小至 $312.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.1728 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 这可能是因为活化温度过高时, BC400 与 KOH 反应过于剧烈, 所形成的部分微孔壁塌陷, 出现“扩孔”现象^[21], 从而减小了其比表面积和微孔体积。对比 3 种 AKBC 表面性质可知, AKBC500 具有最大的比表面积、总孔体积和微孔体积, 这与 AKBC500 具有最大的吸附容量结果一致。本实验结果表明, 玉米秸秆生物炭经 2:1 碱炭比的氢氧化钾改性、 500°C 活化处理, 可以显著提升其对 OTC 的吸附性能。后续实验选择 AKBC 为吸附剂, 对其进行进一步表征, 并以 BC400 为对照, 探讨 3 种 AKBC 对 OTC 的吸附特性和机制。

2.2 生物炭的表征

2.2.1 SEM 表征分析

图 2 为 BC400 和 AKBC 的 SEM 照片。由图 2(a) 可知, 改性活化前 BC400 表面较光滑; 而由图 2(b) ~ 2(d) 可知, 经 KOH 改性后的 AKBC 表面变得十分粗糙, 且不同温度活化后的 AKBC 形成了不同的孔隙结构。活化温度由 400°C 升至 500°C 时, AKBC 的孔隙结构更为丰富, 而活化温度继续升至 600°C 时, 反而不利于孔隙的形成。在 KOH 活化 BC400 过程中, BC400 与其表面均匀分布的 KOH 反应并形成微孔, 所产生的微孔作为继续反应的界面, 在一定范围内提高活化温度, 有利于促进更多微孔的形成^[26]; 而活化温度过高时, 会不断促进活化反应的进行, 从而导致所形成的微孔逐渐减少, 从而减小其比表面积。SEM 结果表明, BC400 经 KOH 改性、 500°C 活化, 可以显著改善其表面形貌和孔结构。

表 1 玉米秸秆生物炭的表面性质参数
Table 1 Surface properties of biochars

生物炭	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/nm
BC400	13.58	0.039 5	0.034 7	10.46
BC500	11.23	0.035 4	0.030 9	12.43
BC600	8.978	0.031 3	0.026 3	15.30
KBC400	37.20	0.062 4	0.054 7	6.717
KBC500	30.13	0.056 0	0.049 1	7.438
KBC600	24.48	0.053 1	0.046 3	8.679
AKBC400	385.7	0.245 5	0.217 8	2.242
AKBC500	510.2	0.327 6	0.288 7	2.050
AKBC600	312.7	0.197 3	0.172 8	2.523

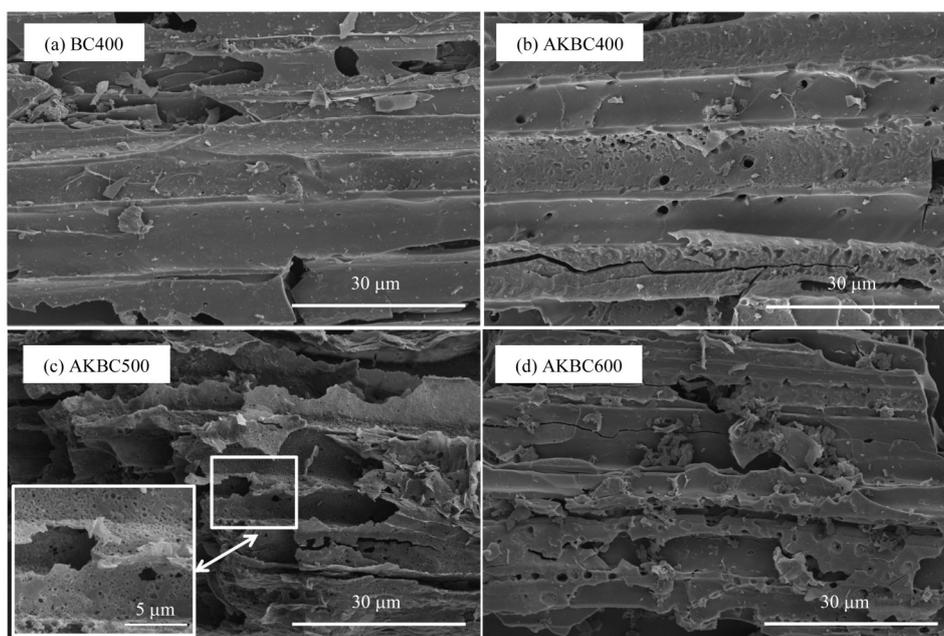


图 2 玉米秸秆生物炭的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of BC400 and AKBC

2.2.2 孔径分析

BC400和AKBC的 N_2 吸附-脱附曲线如图3所示,在 $p/p_0 < 0.1$ 范围内,吸附曲线均迅速上升,说明存在较丰富的微孔, p/p_0 在 $0.1 \sim 1.0$ 范围内上升缓慢,表明在高相对压力区对 N_2 吸附量较小.根据IUPAC分类可知,该 N_2 等温线符合I型等温线特征^[17].3种AKBC的 N_2 吸附-脱附曲线在 $p/p_0 > 0.4$ 时,出现脱附滞后现象,形成H4型滞后环,说明AKBC样品中存在一定的中孔结构;而当 $p/p_0 > 0.9$ 时, N_2 吸附曲线仍在上升,说明也存在一定数量的大孔^[14].

为进一步明确改性前后BC400的孔径变化情况,采用DFT法和BJH法分析了BC400和AKBC的孔径分布,结果见图4.由图4(a)可知,AKBC的孔分布主要集中在 $1 \sim 2 \text{ nm}$ 微孔和 $2 \sim 5 \text{ nm}$ 中孔范围内;由图4(b)可知,在 $10 \sim 25 \text{ nm}$ 范围内有少量的中孔分布,而大于 50 nm 的大孔分布较少.由表1可知,AKBC500的平均孔径最小,表明BC400经2:1碳灰比的氢氧化钾改性、 500°C 活化处理,其孔隙结构改善

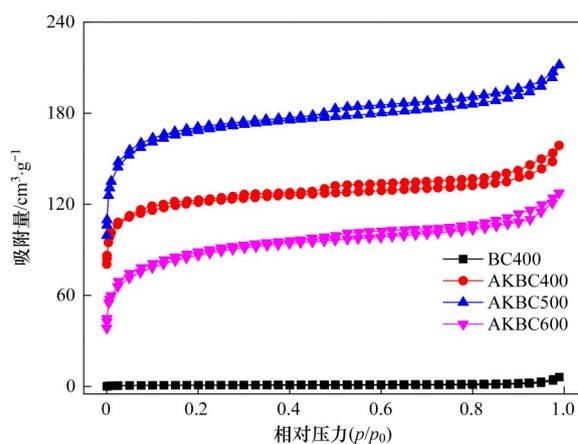


图 3 玉米秸秆生物炭的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherm curves of BC400 and AKBC
效果最佳.

2.2.3 FT-IR 分析

BC400经氢氧化钾改性及不同温度活化前后的FT-IR如图5所示,其表面官能团性质发生明显变化.改性前BC400在 3398 cm^{-1} 处的特征峰对应为

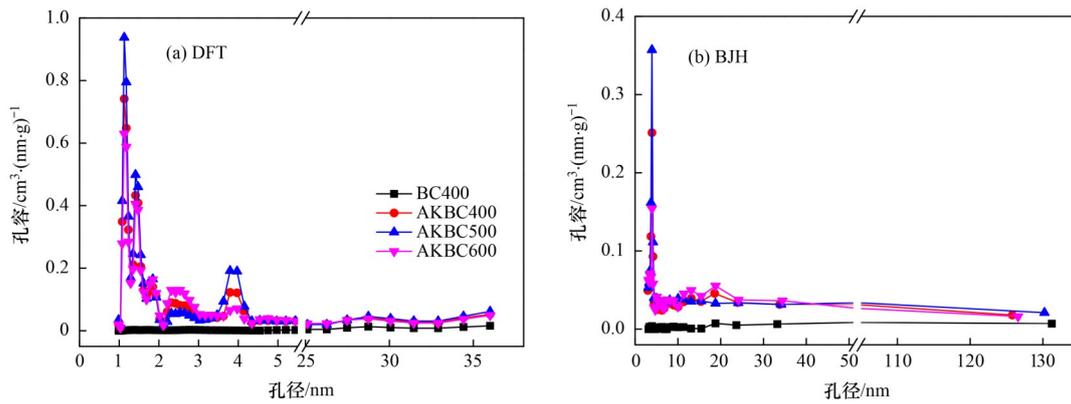


图4 玉米秸秆生物炭的孔径分布

Fig. 4 Pore size distribution of BC400 and AKBC

—OH 或 —NH、—NH₂ 的伸缩振动峰, 在 2 925 cm⁻¹ 的吸收峰为饱和 C—H 伸缩振动峰; 在 1 589 cm⁻¹ 处的吸收峰为芳香环 C=C 或 C=O 伸缩振动、N—H 变形振动峰^[27], 在 1 120 cm⁻¹ 处的吸收峰为脂肪族化合物 C—O 伸缩振动峰. 与 BC400 相比, AKBC 在 3 398 cm⁻¹ 处的特征峰随着活化温度的升高逐渐发生红移, 且吸收峰强度明显减弱, 在 2 925 cm⁻¹ 和 1 589 cm⁻¹ 处的特征峰基本消失, 说明经氢氧化钾改性及不同温度活化后, BC400 中的部分有机官能团被分解, AKBC 芳香化程度增加^[28].

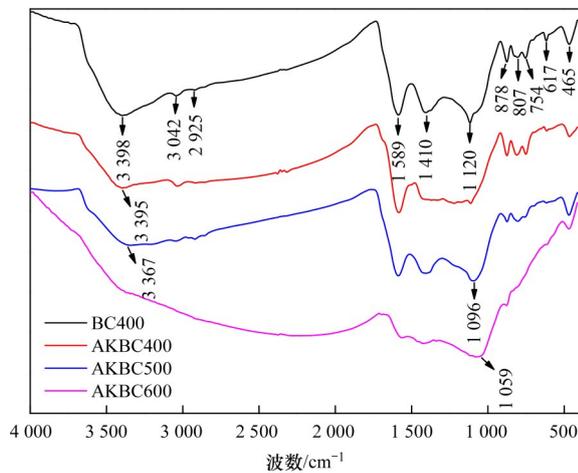


图5 玉米秸秆生物炭的 FT-IR 图

Fig. 5 FT-IR spectra of BC400 and AKBC

2.2.4 元素分析

BC400 和 AKBC 的元素分析如表 2 所示. 由表 2 可知, BC400 经 KOH 改性活化后, 元素含量发生了较大变化. 当活化温度由 400℃ 升高到 600℃ 时, C 含量由 61.36% 增加至 72.58%, 而 N、H 和 O 含量均降低, 表明 BC400 的改性活化过程是有机组分富碳、去极性官能团的过程^[29,30]. 对比 3 种 AKBC 的原子比可知, (O+N)/C、O/C 和 H/C 值均随着活化温度的升高而减小, 表明随着活化温度升高, AKBC 的极性和亲水性

表2 玉米秸秆生物炭的元素分析

Table 2 Element analysis of BC400 and AKBC

生物炭	ω/%				原子比		
	C	H	N	O	(O+N)/C	O/C	H/C
BC400	54.97	3.12	2.24	39.67	0.762	0.722	0.057
AKBC400	61.36	2.64	1.89	34.11	0.587	0.556	0.043
AKBC500	65.17	2.38	1.81	30.64	0.498	0.470	0.037
AKBC600	72.58	1.87	1.64	23.91	0.352	0.329	0.026

下降, 而芳香性增强^[31], 这与 FT-IR 分析结果一致.

2.3 吸附动力学

BC400 和 AKBC 对 OTC 的吸附动力学曲线如图 6 所示. 由图 6 可知, BC400 对 OTC 吸附量在前 60 min 基本达吸附平衡, 而 AKBC400、AKBC500 和 AKBC600 在前 60 min 内急剧增加, 150 min 后基本达吸附平衡, 平衡吸附量显著高于 BC400, 且 AKBC500 吸附量最大, 这与 3 种 AKBC 的表面性质参数相对应.

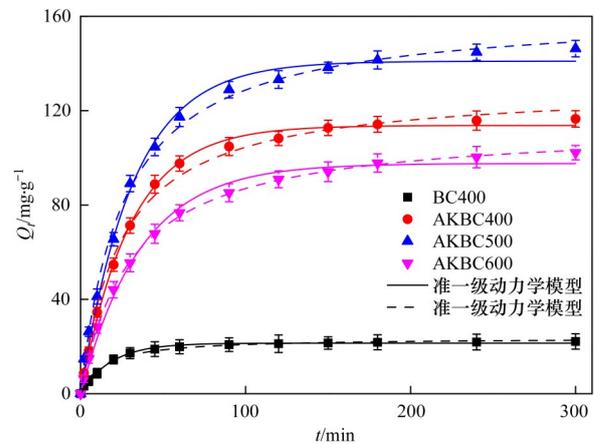


图6 玉米秸秆生物炭吸附 OTC 动力学曲线

Fig. 6 Adsorption kinetics of OTC on BC400 and AKBC

分别采用准一级动力学模型[式(2)]、准二级动力学模型[式(3)]、颗粒内扩散模型[式(4)]和膜扩散模型[式(5)]^[32-34]对吸附动力学数据进行拟合:

$$Q_t = Q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \tag{2}$$

$$Q_t = k_2 Q_e^2 / (1 + k_2 Q_e t) \tag{3}$$

$$Q_t = k_p t^{1/2} + C \tag{4}$$

$$\ln(1-F) = -k_F t \tag{5}$$

式中, t 为吸附时间 (min), Q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), Q_t 为 t 时刻吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), k_1 (min^{-1})、 k_2 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)、 k_p ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$) 和 k_F ($\text{mg}^{1-(1/n)}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{1/n}$) 均为相应模型的吸附速率常数, C 为反应边界层效应 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), F 为 Q_t 与 Q_e 的比值 ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$).

BC400 和 AKBC 对 OTC 的吸附动力学拟合曲

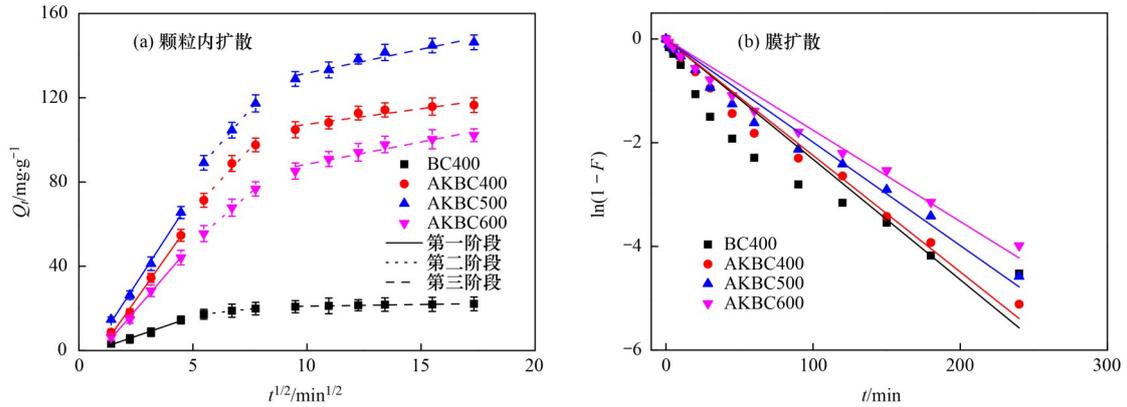


图 7 颗粒内扩散和膜扩散模型拟合曲线

Fig. 7 Fitting curves of intra-particle diffusion and film diffusion model

表 3 准一级和准二级动力学模型拟合参数¹⁾

Table 3 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic parameters

生物炭	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	Q_e	k_1	R_1^2	Q_e	k_2	R_2^2
BC400	24.48	0.024 6	0.982 3	27.01	0.000 3	0.992 1
AKBC400	78.10	0.042 1	0.982 6	90.10	0.001 1	0.993 8
AKBC500	144.4	0.035 4	0.982 4	158.7	0.002 4	0.992 6
AKBC600	98.80	0.032 1	0.977 3	116.3	0.001 7	0.990 8

1) Q_e 单位: $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 单位: min^{-1} ; k_2 单位: $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$

由图 7(a) 和表 4 可知, 整个控制过程可分为 3 个阶段, 第一阶段为 OTC 迅速扩散到 BC 和 AKBC 表面的过程, k_{p1} 值较高; 第二阶段为 OTC 在 BC400 和 AKBC 颗粒内大孔扩散过程, k_{p2} 值略有减小; 第三阶段为 OTC 向 BC400 和 AKBC 颗粒内中孔和微

表 4 颗粒内扩散和膜扩散动力学拟合参数¹⁾

Table 4 Intra-particle and film diffusion kinetic parameters

生物炭	颗粒内扩散模型						膜扩散模型	
	k_{p1}	R_{p1}^2	k_{p2}	R_{p2}^2	k_{p3}	R_{p3}^2	k_F	R_F^2
BC400	3.713	0.984 3	1.196	0.980 3	0.164 5	0.913 7	0.023 2	0.848 2
AKBC400	15.35	0.993 2	11.67	0.981 3	1.484	0.908 0	0.022 5	0.978 2
AKBC500	16.68	0.994 4	12.43	0.999 9	2.263	0.923 6	0.019 9	0.972 4
AKBC600	12.58	0.995 6	9.364	0.996 3	2.116	0.917 8	0.017 6	0.976 5

1) k_p 单位: $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$; k_F 单位: $\text{mg}^{1-(1/n)}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{1/n}$

线见图 6, 扩散模型拟合曲线见图 7, 拟合数据结果见表 3 和表 4. 由表 3 可知, 与准一级动力学模型 (R_1^2 值为 0.977 3 ~ 0.982 6) 相比, 准二级动力学模型 (R_2^2 值为 0.990 8 ~ 0.993 8) 的拟合系数更高, 说明准二级动力学模型可以更好地拟合 BC400 和 AKBC 对 OTC 的吸附过程. 表明 BC400 和 AKBC 对 OTC 的吸附过程不是简单的物理扩散过程, 而是物理吸附与化学吸附密切相关的过程^[22, 23, 35]. AKBC 对 OTC 的吸附速率常数 k_2 和理论饱和吸附量 Q_e 均显著高于 BC400, 且 AKBC500 的 k_2 和 Q_e 值最大.

孔扩散过程^[20], 此时 BC400 和 AKBC 对 OTC 基本达吸附平衡, 且 k_{p3} 值最小, 表明第三阶段为主要控速过程^[34]. 此外, 3 个阶段的拟合曲线均不通过原点, 表明颗粒内扩散作用并不是唯一的控速步骤, BC400 和 AKBC 对 OTC 的吸附过程较为复杂^[13, 36]. 对比 3 个阶段的 k_p 值可知, AKBC 颗粒内扩散速率均显著高于 BC400, 且 AKBC500 的 k_p 值均最大, 这可能是因为 AKBC500 具有最大的比表面积和最丰富的孔隙结构所致. 图 7(b) 为膜扩散模型拟合曲线, 其拟合系数 R_F^2 值为 0.848 2 ~ 0.978 2 (表 4), $k_{F(BC400)} > k_{F(AKBC400)} > k_{F(AKBC500)} > k_{F(AKBC600)}$, 表明 BC400 表面的膜扩散速率更快, AKBC 表面膜扩散速率随着生物炭活化温度的升高反而减小, 这可能是因为活化温度越高, 生物炭中的有机官能团被分解

的程度越大,越不利于 OTC 在生物炭表面膜扩散过程的进行.

2.3 吸附等温线

BC400 和 AKBC 对 OTC 的吸附等温线如图 8 所示,随着温度的升高,对 OTC 的吸附量均增加,表明

升高温度有利于生物炭对 OTC 的去除. 与 BC400 相比,AKBC 对 OTC 的吸附量显著增大,主要是因为 BC400 经氢氧化钾改性进而刺激热解活化后,显著改善了其孔隙结构并增加了比表面积,可以为 OTC 提供更多的吸附位点^[13].

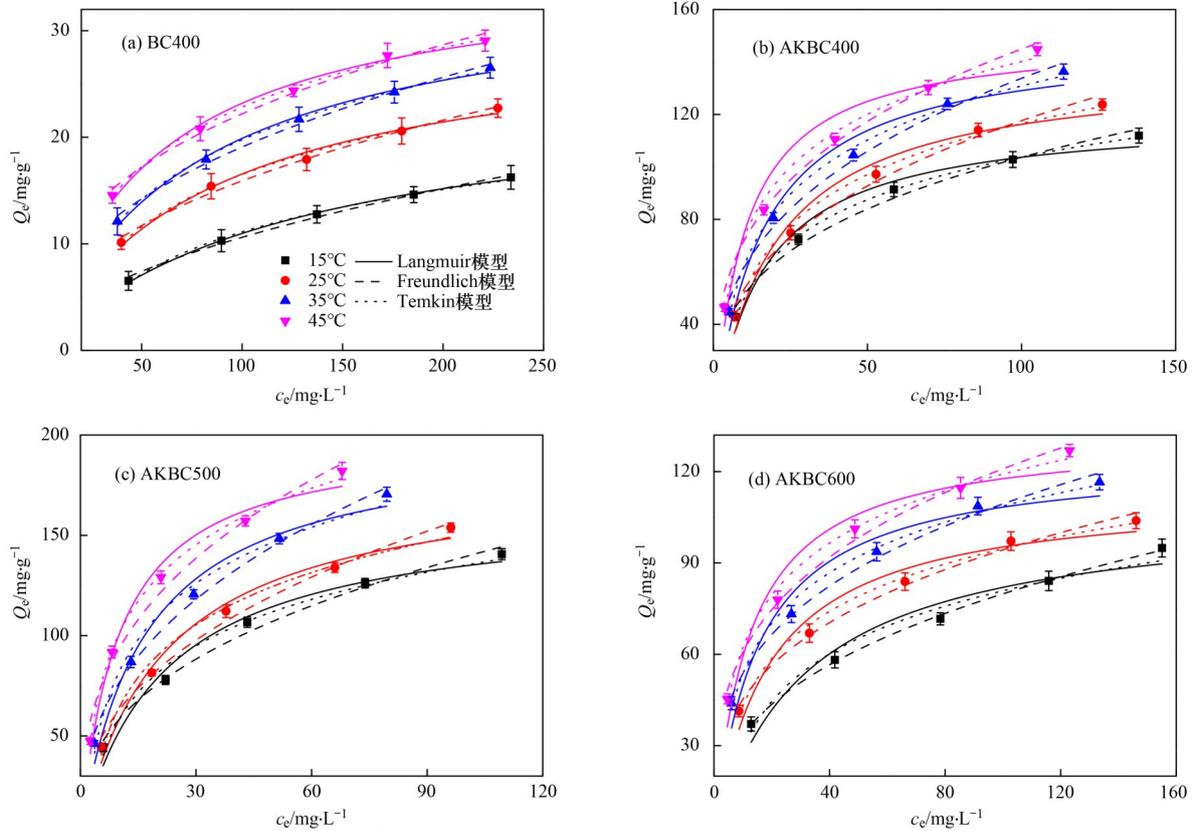


图 8 玉米秸秆生物炭对 OTC 的吸附等温线

Fig. 8 Adsorption isotherms of OTC on BC400 and AKBC

采用 Langmuir [式 (6)]、Freundlich [式 (7)] 和 Temkin [式 (8)] 模型^[13]对吸附等温线进行拟合:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (6)$$

$$Q_e = K_f c_e^{1/n} \quad (7)$$

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln c_e \quad (8)$$

式中, Q_e 为达平衡时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_e 为吸附平衡时浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), Q_m 为理论饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_L 为 Langmuir 模型吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), K_f 为 Freundlich 模型吸附常数 ($\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$), n 为异质性因素, K_T 为 Temkin 模型平衡结合常数 ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$), b 为 Temkin 模型常数, R 为气体常数, T 为热力学温度 (K). 3 种模型拟合曲线见图 8, 拟合结果见表 5.

由表 5 可知, Langmuir 模型和 Freundlich 模型的拟合系数分别为 0.970 5 ~ 0.989 6 (R_L^2) 和 0.982 8 ~ 0.998 4 (R_F^2), 均能较好地拟合吸附等温线, 说明 BC400 和 AKBC 对 OTC 的吸附过程不是简单的单分子层吸附, 吸附机制较复杂, 这可能与生物炭表面官

能团及表面性质有关^[13]. 由 Langmuir 模型拟合的 Q_m 值可知, 318 K 时, AKBC500 对 OTC 的最大理论饱和吸附量可达 $192.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Freundlich 模型的 K_f 与吸附剂吸附容量呈正相关. 由表 5 可知, BC400 和 AKBC 的 K_f 值均随着温度的升高而增大, 表明升高温度有利于吸附的进行; n 值均大于 1, 表明 BC400 和 AKBC 对 OTC 的吸附过程为优惠吸附. Temkin 模型拟合系数 R_T^2 为 0.968 1 ~ 0.999 0, 表明强静电作用或离子交换作用存在于 BC400 和 AKBC 对 OTC 的吸附过程中^[2].

2.4 吸附热力学

吸附热力学参数能够反映吸附过程驱动力和能量变化. BC400 和 AKBC 对 OTC 的吸附热力学参数焓变 ΔH^θ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、熵变 ΔS^θ ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和吉布斯自由能变 ΔG^θ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 通过式 (9) 和式 (10)^[13] 计算:

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^\theta}{RT} + \frac{\Delta S^\theta}{R} \quad (9)$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (10)$$

表 5 玉米秸秆生物炭对 OTC 的等温吸附拟合参数
Table 5 Isotherm equation parameters of OTC on BC400 and AKBC

生物炭	T /K	Langmuir模型			Freundlich模型			Temkin模型		
		K_L	Q_m	R_L^2	K_F	n	R_F^2	K_T	b	R_T^2
BC400	288	0.010 1	24.61	0.988 0	1.083	1.936	0.992 5	0.069 6	412.6	0.996 2
	298	0.011 9	30.42	0.987 6	2.077	2.262	0.991 1	0.102 8	345.4	0.992 8
	308	0.013 2	34.92	0.984 1	2.693	2.352	0.992 3	0.115 2	312.8	0.998 1
	318	0.015 9	36.12	0.989 6	4.052	2.707	0.987 2	0.169 7	324.0	0.996 5
AKBC400	288	0.033 1	120.1	0.979 5	17.46	2.470	0.983 7	0.835 4	100.9	0.999 0
	298	0.052 5	138.4	0.970 5	24.30	2.759	0.986 5	0.642 2	87.45	0.994 3
	308	0.064 6	149.1	0.987 6	28.42	2.972	0.986 8	0.814 5	85.04	0.995 3
	318	0.089 1	153.2	0.986 6	35.72	3.288	0.992 3	1.249 7	89.95	0.990 8
AKBC500	288	0.036 4	163.9	0.971 5	19.28	2.275	0.987 5	0.568 5	70.71	0.985 1
	298	0.056 7	181.6	0.977 1	24.91	2.488	0.991 3	0.549 1	65.07	0.986 5
	308	0.071 0	188.5	0.974 0	30.67	2.523	0.992 5	0.763 2	62.83	0.985 2
	318	0.110 7	192.1	0.983 3	40.95	2.790	0.982 8	1.203 4	64.45	0.996 9
AKBC600	288	0.031 3	108.2	0.983 7	14.11	2.657	0.998 4	0.357 9	104.7	0.969 5
	298	0.052 4	113.4	0.978 1	21.72	3.137	0.991 6	0.680 1	109.1	0.990 9
	308	0.066 2	124.7	0.980 9	26.35	3.236	0.990 8	0.940 9	105.8	0.989 4
	318	0.081 5	132.1	0.986 2	30.44	3.339	0.991 8	1.242 4	105.7	0.991 2

式中, R 为气体常数, T 为热力学温度 (K), K_L 为 Langmuir 方程常数 ($L \cdot mg^{-1}$).

由表 6 可知, ΔH^θ 均为大于 0, 说明吸附过程吸热. 不同温度时, ΔG^θ 值均小于 0, 说明 BC400 和 AKBC 对 OTC 的吸附是自发的过程; 且 ΔG^θ 值随着温度的升

高而减小, 表明升高温度有利于吸附的进行. 此外, AKBC400、AKBC500 和 AKBC600 的 ΔG^θ 值均小于 $-20 kJ \cdot mol^{-1}$, 说明 AKBC 对 OTC 的吸附过程存在化学吸附作用^[13,37]. ΔS^θ 均为正值, 说明 OTC 吸附到 BC400 和 AKBC 过程中固-液两相界面的自由度增大^[22].

表 6 玉米秸秆生物炭对 OTC 的吸附热力学参数
Table 6 Thermodynamic parameters of OTC on BC400 and AKBC

生物炭	$\Delta H^\theta / kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S^\theta / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$\Delta G^\theta / kJ \cdot mol^{-1}$			
			288K	298K	308K	318K
BC400	11.31	93.44	-15.60	-16.53	-17.47	-18.40
AKBC400	24.23	165.2	-23.34	-24.99	-26.64	-28.30
AKBC500	27.10	175.7	-23.50	-25.25	-27.01	-28.77
AKBC600	23.76	163.4	-23.30	-24.93	-26.56	-28.20

2.5 pH 的影响

溶液 pH 影响生物炭的表面电荷, 并决定吸附质的电离程度, 在吸附过程中起着重要作用^[37,38]. OTC 具有一OH 和 $-NH_2$ 等极性基团, 3 个 pK_a 值分别为 3.27、7.32 和 9.11^[39], 在不同 pH 范围内, 分别以 OTC^+ ($pH < 3.27$)、两性离子 OTC^0 ($3.27 \leq pH < 7.32$)、 OTC^- ($7.32 \leq pH < 9.11$) 及 OTC^{2-} ($pH \geq 9.11$) 形式存在^[40,41]. 不同 pH 对 AKBC 吸附 OTC 的影响如图 9 所示. 由图 9 可知, 当 pH 值为 3.0 时, AKBC 的吸附量较低, 此时溶液中 OTC 主要以 OTC^+ 阳离子形态存在, 不利于吸附的进行. 而当 pH 值由 3.0 增加至 4.0 ~ 7.0 时, AKBC 对 OTC 的吸附量增加, 此时主要以中性分子 OTC^0 形式存在, 其与 AKBC 间的静电引力或斥力作用最小, 有利于 OTC 的吸附去除. 而当 pH 继续增加至 9.0 ~ 11.0 时, OTC 逐渐解离成负离子形态的 OTC^- 和 OTC^{2-} , 此时生物炭表面的一OH 和

$-COOH$ 等基团发生去质子化而带有负电荷, 两者间存在较强的静电斥力^[42], 从而导致 AKBC 对 OTC 的吸附作用减弱, 吸附量减小.

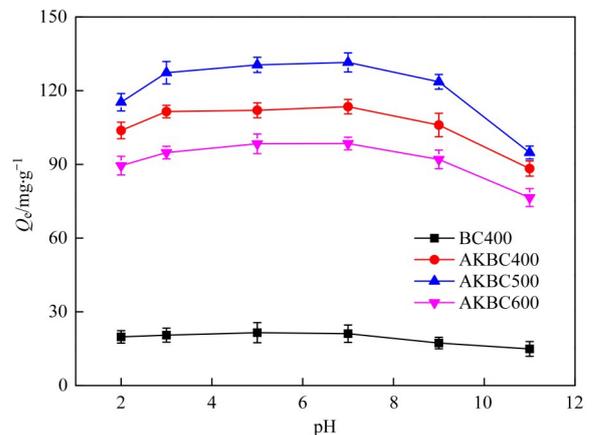


图 9 pH 对 AKBC 吸附 OTC 的影响
Fig. 9 Effect of pH on adsorption of OTC by AKBC

2.6 腐殖酸的影响

腐殖酸在水和废水中普遍存在并影响污染物的吸附去除. 不同浓度腐殖酸对 AKBC 吸附 OTC 的影响如图 10 所示. 由图可知, 加入 $5 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的腐殖酸后, AKBC400 和 AKBC500 对 OTC 的吸附量略有增加, 而 AKBC600 对 OTC 的吸附量变化不大; 当腐殖酸浓度继续增加至 $15 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 3 种 AKBC 对 OTC 的吸附量均减小. 这可能是因为腐殖酸是大分子有机质, 体系中浓度过高时, 会占据 AKBC 表面吸附位点并堵塞其孔隙^[43], 与污染物产生竞争吸附^[44], 从而不利于 AKBC 对 OTC 的吸附. 由 3 种 AKBC 元素分析结果可知, 相对于 AKBC600 而言, AKBC400 和 AKBC500 表面 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 等官能团含量更为丰富, 能通过氢键或静电引力吸附腐殖酸^[45], 而吸附在 AKBC 表面的腐殖酸又可以与 OTC 分子中的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 等基团形成氢键, 使得 AKBC400 和 AKBC500 表面形成新的吸附位点^[46]. 因此, 加入较低浓度的腐殖酸时, 有利于 AKBC400 和 AKBC500 对 OTC 的吸附.

2.7 吸附机制分析

AKBC 具有较高的比表面积和较丰富的孔隙结构, 同时表面有较丰富的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 等基团, 由吸附实验结果可知, 其吸附机制比较复杂, 所推测的 AKBC 与 OTC 间的作用机制见图 11. 首先,

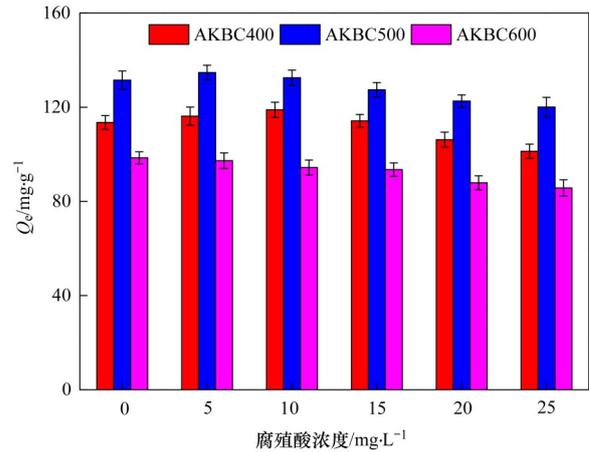


图 10 腐殖酸对 AKBC 吸附 OTC 的影响

Fig. 10 Effect of humic acid on adsorption of OTC by AKBC

溶液中的 OTC 迅速扩散到 AKBC 表面, 发生膜扩散作用, 并继续向 AKBC 的大孔、中孔和微孔内进行扩散填充^[13,39]. AKBC 表面含有较丰富的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 等基团, OTC 分子有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{C}=\text{O}$ 等基团, 两者均既可作为氢键受体, 又可作为氢键供体而发生强烈的氢键相互作用^[41]. 同时, AKBC 具有一定的芳香性, 其芳环可以与 OTC 的苯环和氨基发生 $\pi-\pi$ 共轭和阳离子- π 键作用^[2,39]. 此外, 在不同的 pH 条件下, OTC 以不同的形态存在, AKBC 表面也带有电荷, 在吸附过程中还存在一定静电作用^[2].

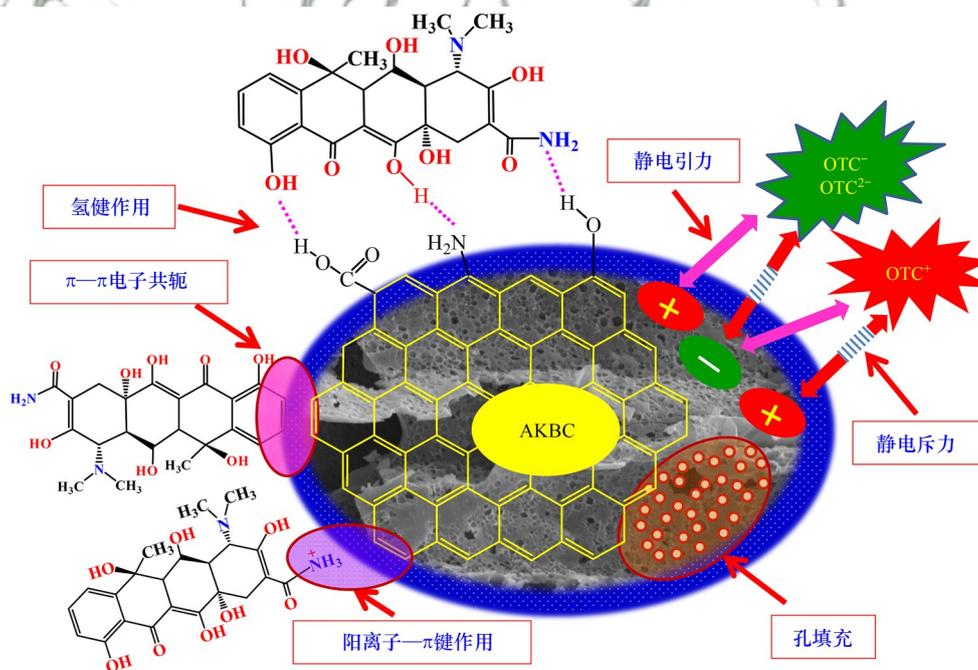


图 11 推测的 AKBC 与 OTC 作用机制示意

Fig. 11 Imagined interactions between AKBC and OTC

2.8 再生吸附性能

生物炭再生吸附性能决定其实际应用前景. 3 种

吸附饱和后的 AKBC 经 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液脱附再生后, 对 OTC 的 5 次再生吸附性能见图 12. 由图可

知,3种 AKBC 经 2 次再生后对 OTC 的吸附性能基本与原始吸附性能相当,第 3~5 次再生后吸附性能存在一定程度的降低. 总体而言,经过 5 次再生循环使用后,AKBC400、AKBC500 和 AKBC600 对 OTC 的去除率仍能分别达到原始吸附去除率的 76.6%、80.9% 和 75.1%,表明 AKBC 具有良好的再生吸附性能和重复使用价值.

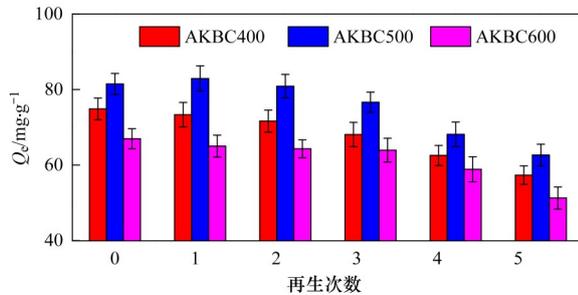


图 12 玉米秸秆生物炭对 OTC 的再生吸附性能

Fig. 12 Reusability of AKBC for OTC adsorption

3 结论

经氢氧化钾改性、500℃中温活化后制得的玉米秸秆生物炭 AKBC,比表面积增加、孔隙结构显著改善,芳香性增强,对水溶液中 OTC 的吸附性能显著提升. AKBC 对 OTC 的吸附动力学过程符合准二级动力学模型,颗粒内扩散和膜扩散均为吸附过程的控速步骤. 其对 OTC 的吸附量随着温度的升高而增大,Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型均可较好地拟合吸附等温线,且吸附过程自发、吸热和熵增加. 溶液初始 pH 大于 9 时,或腐殖酸浓度高于 10 mg·L⁻¹ 时,均不利于 AKBC 对 OTC 的吸附. 吸附过程存在孔填充、氢键、 $\pi-\pi$ 共轭、阳离子- π 键和强静电作用等机制. AKBC 对 OTC 有良好的再生吸附性能,在四环素类抗生素污染治理方面具有良好的应用潜力.

参考文献:

- [1] Xu L Y, Zhang H, Xiong P, *et al.* Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **753**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141975.
- [2] 张娟香, 赵保卫, 马锋锋, 等. 造纸污泥生物炭对四环素的吸附特性及机理[J]. *中国环境科学*, 2020, **40**(9): 3821-3828.
Zhang J X, Zhao B W, Ma F F, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of tetracycline by biochars derived from paper industry sludge[J]. *China Environmental Science*, 2020, **40**(9): 3821-3828.
- [3] Zhuang M, Achmon Y, Cao Y P, *et al.* Distribution of antibiotic resistance genes in the environment[J]. *Environmental Pollution*, 2021, **285**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117402.
- [4] Leichtweis J, Vieira Y, Welter N, *et al.* A review of the occurrence, disposal, determination, toxicity and remediation technologies of the tetracycline antibiotic [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, **160**: 25-40.
- [5] Scaria J, Anupama K V, Nidheesh P V. Tetracyclines in the environment: an overview on the occurrence, fate, toxicity, detection, removal methods, and sludge management[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **771**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145291.
- [6] 闵炳坤, 李坤权. 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[J]. *环境科学*, 2023, **44**(3): 1528-1536.
Min B K, Li K Q. Preparation of high specific surface thiourea modified peanut shell carbon and adsorption of tetracycline and copper[J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(3): 1528-1536.
- [7] Ullah F, Ji G Z, Irfan M, *et al.* Adsorption performance and mechanism of cationic and anionic dyes by KOH activated biochar derived from medical waste pyrolysis[J]. *Environmental Pollution*, 2022, **314**, doi: 10.1016/j.envpol.2022.120271.
- [8] Haider F U, Wang X K, Zulfiqar U, *et al.* Biochar application for remediation of organic toxic pollutants in contaminated soils; An update[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, **248**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2022.114322.
- [9] Danesh P, Niaparast P, Ghorbannezhad P, *et al.* Biochar production: recent developments, applications, and challenges [J]. *Fuel*, 2023, **337**, doi: 10.1016/j.fuel.2022.126889.
- [10] 徐智, 郭朝晖, 徐锐, 等. 控氧热解过程中污染稻草生物炭的组分特性及其重金属累积特征[J]. *环境科学*, 2023, **44**(2): 1051-1062.
Xu Z, Guo Z, Xu R, *et al.* Component properties and heavy metal accumulation characteristics of contaminated rice straw biochar during oxygen-controlled pyrolysis [J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(2): 1051-1062.
- [11] Cho S H, Lee S, Kim Y, *et al.* Applications of agricultural residue biochars to removal of toxic gases emitted from chemical plants: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, **868**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.161655.
- [12] 龚沛云, 孙丽娟, 宋科, 等. 农业废弃物基生物炭对水溶液中镉的吸附效果与机制[J]. *环境科学*, 2022, **43**(6): 3211-3220.
Gong P Y, Sun L J, Song K, *et al.* Adsorption capacity and mechanism of biochar derived from typical agricultural wastes for cadmium in aqueous solutions[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(6): 3211-3220.
- [13] 刘总堂, 邵江, 李艳, 等. 碱改性小麦秸秆生物炭对水中四环素的吸附性能研究[J]. *中国环境科学*, 2022, **42**(8): 3736-3743.
Liu Z T, Shao J, Li Y, *et al.* Adsorption performance of tetracycline in water by alkali-modified wheat straw biochars [J]. *China Environmental Science*, 2022, **42**(8): 3736-3743.
- [14] Jiang Z H, Chen M, Lee X, *et al.* Enhanced removal of sulfonamide antibiotics from water by phosphogypsum modified biochar composite[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, **130**: 174-186.
- [15] Amalina F, Abd Razak A S, Krishnan S, *et al.* Biochar production techniques utilizing biomass waste-derived materials and environmental applications - A review[J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2022, **7**, doi: 10.1016/j.hazadv.2022.100134.
- [16] Ambika S, Kumar M, Pisharody L, *et al.* Modified biochar as a green adsorbent for removal of hexavalent chromium from various environmental matrices: Mechanisms, methods, and prospects [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **439**, doi: 10.1016/j.cej.2022.135716.
- [17] Mariana M, Mistar E M, Alfatah T, *et al.* High-porous activated

- carbon derived from *Myristica fragrans* shell using one-step KOH activation for methylene blue adsorption [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2021, **16**, doi: 10.1016/j. biter. 2021. 100845.
- [18] 林鹏程, 尹华, 刘晓菲, 等. 锰铝双氧化物改性生物炭减缓土壤重金属对黑麦草的毒性作用[J]. *环境科学*, 2023, **44**(2): 975-983.
Lin P C, Yin H, Liu X F, *et al.* Mn/Al-layered double oxide-loaded biochar reduced the toxic effects of heavy metals on ryegrass in soil[J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(2): 975-983.
- [19] 韦婧, 刘昶哈, 涂晨, 等. 铁修饰生物炭的制备及在砷污染土壤修复中的应用[J]. *环境科学*, 2023, **44**(2): 965-974.
Wei J, Liu Y H, Tu C, *et al.* Preparation of iron-modified biochar and its application in arsenic contaminated soil remediation [J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(2): 965-974.
- [20] Kalak T, Kaczmarek M, Nowicki P, *et al.* Preparation of nitrogen-enriched pine sawdust-based activated carbons and their application for copper removal from the aquatic environment [J]. *Wood Science and Technology*, 2022, **56**(6): 1721-1742.
- [21] 吴有龙, 徐嘉龙, 马中青, 等. KOH活化法制备气壳活性炭及其吸附性能[J]. *生物质化学工程*, 2021, **55**(1): 31-38.
Wu Y L, Xu J L, Ma Z Q, *et al.* Preparation of activated carbon from gasified rice husk char activated by KOH and its adsorption properties [J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2021, **55**(1): 31-38.
- [22] 余剑, 丁恒, 张智霖, 等. 改性菱角壳生物炭吸附水中土霉素性能与机理[J]. *中国环境科学*, 2021, **41**(12): 5688-5700.
Yu J, Ding H, Zhang Z L, *et al.* Sorption characteristics and mechanism of oxytetracycline in water by modified biochar derived from chestnut shell [J]. *China Environmental Science*, 2021, **41**(12): 5688-5700.
- [23] 莫贞林, 曾鸿鹄, 林华, 等. 高锰酸钾改性桉木生物炭对 Pb(II) 的吸附特性[J]. *环境科学*, 2021, **42**(11): 5440-5449.
Mo Z L, Zeng H H, Lin H, *et al.* Adsorption characteristics of Pb(II) on eucalyptus biochar modified by potassium permanganate [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(11): 5440-5449.
- [24] 杨传文, 邢帆, 朱建春, 等. 中国秸秆资源的时空分布、利用现状与碳减排潜力[J]. *环境科学*, 2023, **44**(2): 1149-1162.
Yang C W, Xing F, Zhu J C, *et al.* Temporal and spatial distribution, utilization status, and carbon emission reduction potential of straw resources in China [J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(2): 1149-1162.
- [25] 于滨杭, 姬建梅, 王丽学, 等. 中国主粮作物生物炭产量效应的 Meta 分析[J]. *环境科学*, 2023, **44**(1): 520-530.
Yu B H, Ji J M, Wang L X, *et al.* Meta analysis on yield effect of biochar for staple crops in China [J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(1): 520-530.
- [26] Vakili A, Zinatizadeh A A, Rahimi Z, *et al.* The impact of activation temperature and time on the characteristics and performance of agricultural waste-based activated carbons for removing dye and residual COD from wastewater [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, **382**, doi: 10.1016/j. jclepro. 2022. 134899.
- [27] Chen J, Yu Q F, Li M, *et al.* Preparation of high specific surface area activated carbon fiber by high-temperature vacuum activation and its superior water vapor adsorption for air humidity control [J]. *Journal of Materials Science*, 2023, **58**(6): 2469-2493.
- [28] Samiyammal P, Kokila A, Arul Pragasam L, *et al.* Adsorption of brilliant green dye onto activated carbon prepared from cashew nut shell by KOH activation: studies on equilibrium isotherm [J]. *Environmental Research*, 2022, **212**, doi: 10.1016/j. envres. 2022. 113497.
- [29] Chen M, Wang D J, Xu X Y, *et al.* Biochar nanoparticles with different pyrolysis temperatures mediate cadmium transport in water-saturated soils: Effects of ionic strength and humic acid [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **806**, doi: 10.1016/j. scitotenv. 2021. 150668.
- [30] Sellaoui L, Gómez-Avilés A, Dhauadi F, *et al.* Adsorption of emerging pollutants on lignin-based activated carbon: Analysis of adsorption mechanism via characterization, kinetics and equilibrium studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **452**, doi: 10.1016/j. cej. 2022. 139399.
- [31] Xu Z B, Xu X Y, Zhang Y, *et al.* Pyrolysis-temperature depended electron donating and mediating mechanisms of biochar for Cr(VI) reduction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **388**, doi: 10.1016/j. jhazmat. 2019. 121794.
- [32] Zhou X, Yang Y, Li C, *et al.* Environmental-friendly one-step fabrication of tertiary amine-functionalized adsorption resins for removal of benzophenone-4 from water [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **203**: 655-663.
- [33] Abdoul H J, Yi M H, Prieto M, *et al.* Efficient adsorption of bulky reactive dyes from water using sustainably derived mesoporous carbons [J]. *Environmental Research*, 2023, **221**, doi: 10.1016/j. envres. 2023. 115254.
- [34] 桑倩倩, 王芳君, 赵元添, 等. 铁硫改性生物炭去除水中的磷 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(5): 2313-2323.
Sang Q Q, Wang F J, Zhao Y T, *et al.* Application of iron and sulfate-modified biochar in phosphorus removal from water [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(5): 2313-2323.
- [35] 陈友媛, 李培强, 李闲驰, 等. 苜蓿生物炭对雨水径流中氨氮的吸附特性及吸附机制 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(1): 274-282.
Chen Y Y, Li P Q, Li X C, *et al.* Effect of *Enteromorpha prolifera* biochar on the adsorption characteristics and adsorption mechanisms of ammonia nitrogen in rainfall runoff [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(1): 274-282.
- [36] Xing X Y, Zhang Y T, Zhou G Y, *et al.* Mechanisms of polystyrene nanoplastics adsorption onto activated carbon modified by ZnCl₂ [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, **876**, doi: 10.1016/j. scitotenv. 2023. 162763.
- [37] Li X M, Xu J L, Shi J X, *et al.* Rapid and efficient adsorption of tetracycline from aqueous solution in a wide pH range by using iron and aminoacetic acid sequentially modified hierarchical porous biochar [J]. *Bioresource Technology*, 2022, **346**, doi: 10.1016/j. biortech. 2022. 126672.
- [38] Xu J, Zhang Y, Li B, *et al.* Improved adsorption properties of tetracycline on KOH/KMnO₄ modified biochar derived from wheat straw [J]. *Chemosphere*, 2022, **296**, doi: 10.1016/j. chemosphere. 2022. 133981.
- [39] 孙秋楠, 张荣斌, 邓曼君, 等. 高炉水渣负载硫化纳米零价铁对水中土霉素的去除 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(2): 867-873.
Sun Q N, Zhang R B, Deng M J, *et al.* Removal of oxytetracycline from water using blast furnace slag loaded sulfide nanoscale zero-valent iron [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 867-873.
- [40] Wu J Y, Wang Y H, Wu Z X, *et al.* Adsorption properties and mechanism of sepiolite modified by anionic and cationic surfactants on oxytetracycline from aqueous solutions [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **708**, doi: 10.1016/j. scitotenv. 2019. 134409.
- [41] Li H Q, Hu J T, Meng Y, *et al.* An investigation into the rapid

- removal of tetracycline using multilayered graphene-phase biochar derived from waste chicken feather [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **603-604**: 39-48.
- [42] Sheng X Y, Wang J K, Cui Q T, *et al.* A feasible biochar derived from biogas residue and its application in the efficient adsorption of tetracycline from an aqueous solution [J]. *Environmental Research*, 2022, **207**, doi: 10.1016/j.envres.2021.112175.
- [43] 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.
- [44] Liu Q, Li D M, Cheng H R, *et al.* High mesoporosity phosphorus-containing biochar fabricated from *Camellia oleifera* shells: impressive tetracycline adsorption performance and promotion of pyrophosphate-like surface functional groups (C-O-P bond) [J]. *Bioresource Technology*, 2021, **329**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.124922.
- [45] Wang J C, Li H X, Yue D B. Enhanced adsorption of humic/fulvic acids onto urea-derived graphitic carbon nitride [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **424**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127643.
- [46] Kim J E, Bhatia S K, Song H J, *et al.* Adsorptive removal of tetracycline from aqueous solution by maple leaf-derived biochar [J]. *Bioresource Technology*, 2020, **306**, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123092.

《环境科学》连续 11 次荣获 “中国最具国际影响力学术期刊”称号

2022年12月5日,中国学术期刊(光盘版)电子杂志社(CNKI)等机构发布“2022中国最具国际影响力学术期刊”评选结果.《环境科学》荣获“2022中国最具国际影响力学术期刊”称号,是唯一入选的环境科学与资源科学类中文期刊,也是自首次评选以来连续11次获此殊荣.评选以期刊国际影响力指数进行排序,遴选出排名前5%(Top5%)的期刊获评“中国最具国际影响力学术期刊”.

CONTENTS

Prediction of Autumn Ozone Concentration in the Pearl River Delta Based on Machine Learning	CHEN Zhen, LIU Run, LUO Zheng, <i>et al.</i> (1)
Remote Sensing Model for Estimating Atmospheric PM _{2.5} Concentration in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DAI Yuan-yuan, GONG Shao-qi, ZHANG Cun-jie, <i>et al.</i> (8)
Variation Characteristics of PM _{2.5} Pollution and Transport in Typical Transport Channel Cities in Winter	DAI Wu-jun, ZHOU Ying, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (23)
Characteristics of Secondary Inorganic Ions in PM _{2.5} and Its Influencing Factors in Summer in Zhengzhou	HE Bing, YANG Jie-ru, XU Yi-fei, <i>et al.</i> (36)
Characteristics and Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols in the Typical Urban Areas in Chongqing During Winter	PENG Chao, LI Zhen-liang, XIANG Ying, <i>et al.</i> (48)
Analysis of Influencing Factors of Ozone Pollution Difference Between Chengdu and Chongqing in August 2022	CHEN Mu-lan, LI Zhen-liang, PENG Chao, <i>et al.</i> (61)
Analysis of O ₃ Pollution Affected by a Succession of Three Landfall Typhoons in 2020 in Eastern China	HUA Cong, YOU Yuan, WANG Qian, <i>et al.</i> (71)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs Initial Mixing Ratio in Beijing During Summer	ZHANG Bo-tao, JING Kuan, WANG Qin, <i>et al.</i> (81)
Review of Comprehensive Evaluation System of Vehicle Pollution and Carbon Synergistic Reduction	FAN Zhao-yang, TONG Hui, LIANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (93)
Study of Peak Carbon Emission of a City in Yangtze River Delta Based on LEAP Model	YANG Feng, ZHANG Gui-chi, SUN Ji, <i>et al.</i> (104)
Driving Forces and Mitigation Potential of CO ₂ Emissions for Ship Transportation in Guangdong Province, China	WENG Shu-juan, LIU Ying-ying, TANG Feng, <i>et al.</i> (115)
Carbon Emission Characteristics and Influencing Factors of Typical Processes in Drinking Water Treatment Plant	ZHANG Xiang-yu, HU Jian-kun, MA Kai, <i>et al.</i> (123)
Distribution Characteristics of Arsenic in Drinking Water in China and Its Health Risk Based on Disability-adjusted Life Years	DOU Dian-cheng, QI Rong, XIAO Shu-min, <i>et al.</i> (131)
Spatiotemporal Occurrence of Organophosphate Esters in the Surface Water and Sediment of Taihu Lake and Relevant Risk Assessment	ZHANG Cheng-nuo, ZHONG Qin, LUAN Bo-wen, <i>et al.</i> (140)
Exposure Level and Risk Impact Assessment of Pesticides and Veterinary Drugs in Aquaculture Environment	ZHANG Kai-wen, ZHANG Hai-yan, KONG Cong, <i>et al.</i> (151)
Variation in Phosphorus Concentration and Flux at Zhutuo Section in the Yangtze River and Source Apportionment	LOU Bao-feng, XIE Wei-min, HUANG Bo, <i>et al.</i> (159)
“Load-Unload” Effect of Manganese Oxides on Phosphorus in Surface Water of the Pearl River Estuary	LI Rui, LIANG Zuo-bing, WU Qi-ru, <i>et al.</i> (173)
Factors Influencing the Variation in Phytoplankton Functional Groups in Fuchunjiang Reservoir	ZHANG Ping, WANG Wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (181)
Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Groundwater in the Western Region of Hepu Basin, Beihai City	CHEN Wen, WU Ya, ZHANG Hong-xin, <i>et al.</i> (194)
Controlling Factors of Groundwater Salinization and Pollution in the Oasis Zone of the Cherchen River Basin of Xinjiang	LI Jun, OUYANG Hong-tao, ZHOU Jin-long (207)
Spatial-temporal Evolution of Ecosystem Health and Its Influencing Factors in Beijing-Tianjin-Hebei Region	LI Kui-ming, WANG Xiao-yan, YAO Luo-lan (218)
Spatial and Temporal Evolution and Impact Factors Analysis of Ecosystem Service Value in the Liaohe River Delta over the Past 30 Years	WANG Geng, ZHANG Fu-rong (228)
Effects of Photovoltaic Power Station Construction on Terrestrial Environment: Retrospect and Prospect	TIAN Zheng-qing, ZHANG Yong, LIU Xiang, <i>et al.</i> (239)
Spatiotemporal Evolution and Quantitative Attribution Analysis of Vegetation NDVI in Greater Khingan Mountains Forest-Steppe Ecotone	SHI Song, LI Wen, QU Chen, <i>et al.</i> (248)
Spatio-temporal Variation in Net Primary Productivity of Different Vegetation Types and Its Influencing Factors Exploration in Southwest China	XU Yong, ZHENG Zhi-wei, MENG Yu-chi, <i>et al.</i> (262)
Impacts of Extreme Climate Events at Different Altitudinal Gradients on Vegetation NPP in Songhua River Basin	CUI Song, JIA Zhao-yang, GUO Liang, <i>et al.</i> (275)
Spatial and Temporal Evolution and Prediction of Carbon Storage in Kunming City Based on InVEST and CA-Markov Model	Paruke Wusimanjiang, AI Dong, FANG Yi-shu, <i>et al.</i> (287)
Spatial-Temporal Evolution and Prediction of Carbon Storage in Jiuquan City Ecosystem Based on PLUS-InVEST Model	SHI Jing, SHI Pei-ji, WANG Zi-yang, <i>et al.</i> (300)
Soil Carbon Pool Allocation Dynamics During Soil Development in the Lower Yangtze River Alluvial Plain	HU Dan-yang, ZHANG Huan, SU Bao-wei, <i>et al.</i> (314)
Spatial Distribution Patterns of Soil Organic Carbon in Karst Forests of the Lijiang River Basin and Its Driving Factors	SHEN Kai-hui, WEI Shi-guang, LI Lin, <i>et al.</i> (323)
Effect of Land Use on the Stability of Soil Organic Carbon in a Karst Region	CHEN Jian-qi, JIA Ya-nan, HE Qiu-fang, <i>et al.</i> (335)
Spatial Distribution Characteristics of Soil Carbon and Nitrogen in Citrus Orchards on the Slope of Purple Soil Hilly Area	LI Zi-yang, CHEN Lu, ZHAO Peng, <i>et al.</i> (343)
Effects of Experimental Nitrogen Deposition and Litter Manipulation on Soil Organic Components and Enzyme Activity of Latosol in Tropical Rubber Plantations	XUE Xin-xin, REN Chang-qi, LUO Xue-hua, <i>et al.</i> (354)
Analysis on Driving Factors, Reduction Potential, and Environmental Effect of Inorganic Fertilizer Input in Chongqing	LIANG Tao, ZHAO Jing-kun, LI Hong-mei, <i>et al.</i> (364)
Research Progress on Distribution, Transportation, and Control of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Chinese Soils	LIU Hao-ran, XING Jing-yi, REN Wen-jie (376)
Prediction of Spatial Distribution of Heavy Metals in Cultivated Soil Based on Multi-source Auxiliary Variables and Random Forest Model	XIE Xue-feng, GUO Wei-wei, PU Li-jie, <i>et al.</i> (386)
Health Risk Assessment and Priority Control Factors Analysis of Heavy Metals in Agricultural Soils Based on Source-oriented	MA Jie, GE Miao, WANG Sheng-lan, <i>et al.</i> (396)
Contamination Characteristics and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in an Abandoned Pyrite Mining Area of Tongling City, China	LI Ru-zhong, LIU Yu-hao, HUANG Yan-huan, <i>et al.</i> (407)
Source Apportionment and Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust in the Main District Bus Stops of Tianshui City	LI Chun-yan, WANG Xin-min, WANG Hai, <i>et al.</i> (417)
Response of Cadmium in Soil-rice to Different Conditioners Based on Field Trials	TANG Le-bin, LIU Xin-cai, SONG Bo, <i>et al.</i> (429)
Regulation Effects of Humus Active Components on Soil Cadmium Availability and Critical Threshold for Rice Safety	HU Xiu-zhi, SONG Yi, WANG Tian-yu, <i>et al.</i> (439)
Using Biochar and Iron-calcium Material to Remediate Paddy Soil Contaminated by Cadmium and Arsenic	WU Qiu-chan, WU Ji-zi, ZHAO Ke-li, <i>et al.</i> (450)
Research Progress on Characteristics of Human Microplastic Pollution and Health Risks	MA Min-dong, ZHAO Yang-chen, ZHU Long, <i>et al.</i> (459)
Effects of Polystyrene Microplastics Combined with Cadmium Contamination on Soil Physicochemical Properties and Physiological Ecology of <i>Lactuca sativa</i>	NIU Jia-rui, ZOU Yong-jun, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (470)
Transcriptome Analysis of Plant Growth-promoting Bacteria Alleviating Microplastic and Heavy Metal Combined Pollution Stress in Sorghum	LIU Yong-qi, ZHAO Si-yu, REN Xue-min, <i>et al.</i> (480)
Effects of Microplastics on the Leaching of Nutrients and Cadmium from Soil	ZHAO Qun-fang, CHU Long-wei, DING Yuan-hong, <i>et al.</i> (489)
Effect of Microplastics and Phenanthrene on Soil Chemical Properties, Enzymatic Activities, and Microbial Communities	LIU Sha-sha, QIN Jian-qiao, WU Xian-ge (496)
Prediction of Soil Bacterial Community Structure and Function in Minqin Desert-oasis Ecotone Artificial <i>Haloxylon ammodendron</i> Forest	WANG An-lin, MA Rui, MA Yan-jun, <i>et al.</i> (508)
Response of Soil Fungal Community to Biochar Application Under Different Irrigation Water Salinity	ZHENG Zhi-yu, GUO Xiao-wen, MIN Wei (520)
Effects of Organic Fertilizer of Kitchen Waste on Soil Microbial Activity and Function	LIU Mei-ling, WANG Yi-min, JIN Wen-hao, <i>et al.</i> (530)
Response Characteristics of Soil Fungal Community Structure to Long-term Continuous Cropping of Pepper	CHEN Fen, YU Gao, WANG Xie-feng, <i>et al.</i> (543)
Effects of Foliar Application of Silicon Fertilizers on Phyllosphere Bacterial Community and Functional Genes of Paddy Irrigated with Reclaimed Water	LIANG Sheng-xian, LIU Chun-cheng, HU Chao, <i>et al.</i> (555)
Analysis of Bacterial Communities and Antibiotic Resistance Genes in the Aquaculture Area of Changli County	WANG Qiu-shui, CHENG Bo, LIU Yue, <i>et al.</i> (567)
High-throughput qPCR and Amplicon Sequencing as Complementary Methods for Profiling Antibiotic Resistance Genes in Urban Wetland Parks	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, PAN Ting, <i>et al.</i> (576)
Characteristics of Vertical Distribution and Environmental Factors of Antibiotics in Quaternary Sedimentary Column in Urban Areas	LIU Ke, TONG Lei, GAN Cui, <i>et al.</i> (584)
Adsorption Performance and Mechanism of Oxytetracycline in Water by KOH Modified Biochar Derived from Corn Straw	LIU Zong-tang, SUN Yu-feng, FEI Zheng-hao, <i>et al.</i> (594)
Comparison of Pb ²⁺ Adsorption Properties of Biochars Modified Through CO ₂ Atmosphere Pyrolysis and Nitric Acid	JIANG Hao, CHEN Rui-zhi, ZHU Zi-yang, <i>et al.</i> (606)