

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价 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价 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)

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, 段文焱*, 陈芳媛

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南省土壤固碳与污染控制重点实验室, 昆明 650092)

摘要: 酸改性处理常被用于生物炭的改性过程, 但也存在酸消耗量大、废液处理难和成本高等问题. 利用热解过程直接改性提高生物炭重金属的去除效果、降低改性成本, 是未来实现改性生物炭广泛使用的重要前提. 为评估 CO₂ 气氛热解法在生物炭制备和应用方面的优势和潜力, 对 CO₂ 气氛热解与 HNO₃ 改性生物炭对 Pb²⁺ 的去除性能进行对比分析. 采用元素分析、傅里叶红外光谱 (FTIR) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对生物炭的元素组成和结构特性进行表征. 结果表明, 500 °C 热解条件下, HNO₃ 改性的生物炭产生了较多的 C=O 和 O=C—O—等羧基类官能团, 并引入了一NO_{2(asy)} 和一NO_{2(sym)} 基团, 提高了生物炭的表面活性和络合能力. CO₂ 气氛制备生物炭中含有较多的金属碳酸盐, 可通过离子交换和共沉淀作用吸附去除 Pb²⁺. 此外, CO₂ 改性生物炭具有较大的比表面积和更优的微孔结构, 有利于 Pb²⁺ 传质扩散, 促进表面吸附, W500CO₂ 和 W700CO₂ 对 Pb²⁺ 的吸附容量提升显著, 达到 60.14 mg·g⁻¹ 和 71.69 mg·g⁻¹. 而 HNO₃ 改性生物炭 W500N₂-A 和 W700N₂-A 对 Pb²⁺ 的最大吸附容量较低, 分别为 42.26 mg·g⁻¹ 和 68.3 mg·g⁻¹. CO₂ 改性生物炭吸附容量优于 HNO₃ 改性生物炭, 是由于比表面积和官能团的双重作用. 因此, CO₂ 气氛直接热解相比于 HNO₃ 改性生物炭具有成本低、环境友好和重金属去除效率高等优点, 是一种值得推广应用的生物炭改性方法.

关键词: 生物炭; 二氧化碳 (CO₂); HNO₃ 改性; 重金属; 吸附; 矿物

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)01-0606-11 DOI: 10.13227/j.hjkk.202302059

Comparison of Pb²⁺ Adsorption Properties of Biochars Modified Through CO₂ Atmosphere Pyrolysis and Nitric Acid

JIANG Hao, CHEN Rui-zhi, ZHU Zi-yang, WANG Lin, DUAN Wen-yan*, CHEN Fang-yuan

(Yunnan Provincial Key Laboratory of Soil Carbon Sequestration and Pollution Control, Faculty of Environmental Science & Engineering, Kunming University of Science & Technology, Kunming 650092, China)

Abstract: Acid modification has been widely used to modify the structural properties of biochars. However, acid modification led to the large consumption of acid, increased difficulty of waste effluent disposal, and a high application cost. To evaluate the advantages and application potential of biochars prepared under CO₂, utilizing pyrolysis to directly modify biochars to improve heavy metal removal efficiency and reduce production cost, would be an important prerequisite for the broad application of biochars. The sorption performance of Pb²⁺ with CO₂-modified biochars was compared with that of HNO₃-modified biochar. The elemental compositions and structural properties of biochars were characterized through elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results revealed that for biochars produced at 500 °C, HNO₃ modification produced abundant carboxylic groups and —NO_{2(asy)} and —NO_{2(sym)} groups, promoting the surface activities and complexing abilities of biochars. The CO₂-modified biochars contained abundant carbonate minerals, which could remove Pb²⁺ by electrostatic ion exchange and coprecipitation or complex. In addition, compared to that of HNO₃-modified biochars, CO₂-modified biochars had the larger specific surface area and better microporous structures, which were beneficial to the diffusion of Pb²⁺ and further promoted surface sorption. CO₂ modification increased the maximum Pb²⁺ sorption capacity of W500CO₂ and W700CO₂, which were 60.14 mg·g⁻¹ and 71.69 mg·g⁻¹. By contrast, HNO₃-modified biochars W500N₂-A and W700N₂-A showed the lower Pb²⁺ sorption capacities, which were 42.26 mg·g⁻¹ and 68.3 mg·g⁻¹, respectively. The increasing of the specific surface area and functional groups simultaneously promoted the sorption capacity of CO₂-modified biochars. Consequently, the CO₂-modified biochar had the advantages of low cost, environmental friendliness, and high heavy metal removal efficiency, which is a modification method worthy of promotion and application.

Key words: biochars; carbon dioxide (CO₂); HNO₃-modification; heavy metal; sorption; mineral

生物炭由生物质原料在限氧或缺氧条件下热解制备生成^[1], 因其表面具多孔结构, 化学结构稳定, 且碳含量高, 具有较大的阳离子交换容量和比表面积, 被广泛应用于污染物吸附、降解和土壤固碳等环境处理领域^[2]. 但生物炭的吸附能力也受到一些因素的限制, 为扩大生物炭在环境、能源等领域的应用, 生物炭改性备受关注^[3]. 改性生物炭能够提高土壤固碳能力, 修复土壤重金属污染, 具有广阔的市场前景. 生物炭的多孔结构、表面含氧官能团特性受生物质类型^[4]、热解温度^[5]和改性剂^[6]等的影响. 硝酸 (HNO₃) 改性方法简单有效, 能提升生物炭表面官能

团含量^[7]及比表面积. HNO₃ 改性过程中较高的改性温度和较大的 HNO₃ 用量可使污泥基生物炭表面形成更多的羧基和 C—N=O 结构^[8]. 生物炭表面官能团的增加, 可促进其对重金属的静电吸引、离子交换及表面螯合过程, 有效提高对重金属 Pb²⁺、Cd²⁺ 和 Cr³⁺

收稿日期: 2023-02-08; 修订日期: 2023-04-04

基金项目: 国家自然科学基金国际 (地区) 合作与交流项目 (41961134002); 国家自然科学基金项目 (41807377, 42267003); 昆明理工大学分析测试基金项目 (2021M20202207076)

作者简介: 江豪 (1998 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为改性生物炭对 Pb²⁺ 的吸附及环丙沙星的吸附降解, E-mail: 1312608722@qq.com

* 通信作者, E-mail: duanwenyan0405@qq.com

等的去除效率^[9]。此外,生物炭中的矿物盐,如碳酸盐、硅酸盐和磷酸盐等与重金属共存时,其所含的 Ca²⁺和 Mg²⁺等金属离子,能和重金属离子发生离子交换反应,形成稳定的矿物沉淀^[10]。然而,尽管 HNO₃改性能在一定程度上提高生物炭的比表面积和表面含氧官能团数量,但也会溶解生物炭中的矿物灰分,降低生物炭对重金属的去除效率。此外,酸改性过程伴随着 HNO₃的大量消耗^[11],增加了改性生物炭的生产成本和环境风险。因此通过在热解过程直接改性提高生物炭对重金属的去除效率以及降低改性生物炭的成本,是实现改性生物炭广泛应用的重要前提。

N₂气氛制备的生物炭常常存在孔坍塌现象,而 CO₂气氛制备的生物炭孔结构则更清晰发达,孔壁也更厚实^[12]。另外,CO₂气氛下,当生物质热解温度超过 700℃,CO₂会与生物炭上的石墨结构发生反应,生成 CO 气体(即 boudouard reaction 过程)^[13]。而热解环境下,生物质脱氢与 CO 反应(CO+3H₂ → CH₄+H₂O)^[14]、热腐蚀作用(CO₂+C → CO)^[15]及挥发性有机碳(VOCs)的热裂解反应(CO₂+VOCs → CO+H₂)^[16],均有利于生物炭的孔隙形成,增大生物炭的比表面积。若生物质中含有碱金属,热解过程中 CO₂还能与碱金属离子(如 Ca²⁺和 Mg²⁺等)形成碳酸盐矿物,增强生物炭对重金属的去除效果^[17]。然而,目前针对 CO₂气氛与 HNO₃改性后生物炭的结构特征,及其对 Pb²⁺的吸附性能、去除机制的对比研究还非常缺乏。通过 CO₂气氛下热解改性生物炭,使用常被视为工业废气的 CO₂,进行二次利用,可助力国家“双碳”战略,实现碳中和^[18]。因此,本研究通过对比 CO₂气氛与 HNO₃改性生物炭的结构性质差异,经等温吸附实验测定了两种生物炭对 Pb²⁺的去除效率,分析了生物炭比表面积、矿物含量和含氧官能团对 Pb²⁺吸附机制的影响,以期明确 CO₂气氛改性相比传统 HNO₃改性的优势及其应用前景。

1 材料与方法

1.1 改性生物炭的制备

柳木生物质取自 Czylok, Poland;硝酸(HNO₃)、氢氟酸(HF)、过氧化氢(H₂O₂)、氢氧化钠(NaOH)和溴化钾(KBr)购自中国阿拉丁试剂有限公司;硝酸铅[Pb(NO₃)₂]购自广东汕头市西陇化工厂。

采用柳木为生物质原料,将原材料磨碎烘干后过 2 mm 筛网,放入马弗炉,在升温速率为 7℃·min⁻¹的 N₂或 CO₂气氛(3.0 L·min⁻¹)条件下,于 500℃或 700℃热解 3 h 制备生物炭,标记为 W500N₂、W500CO₂、W700N₂和 W700CO₂。对热解后的生物炭进行改性,将生物炭与含量为 65%的 HNO₃溶液混合,

在 60℃条件下混合反应 3 h,并于 80℃烘箱内干燥 4 h。改性后的生物炭标记为 W500N₂-A、W500CO₂-A、W700N₂-A 和 W700CO₂-A。将原始生物炭及改性生物炭用去离子水清洗,直到 pH 值恒定不变为止,放入 65℃烘箱烘干备用。

1.2 改性生物炭的表征

通过元素分析仪(UNICUBE 元素分析仪,德国)测定生物炭的元素含量;生物炭表面官能团采用傅里叶红外光谱仪(FIR, Varian 640-IR, 美国)进行测定;生物炭表面元素分布采用 X 射线光电子能谱法(XPS, Escalab 250Xi 激发光源, Thermo Fisher Scientific, 美国)进行分析;生物炭重金属元素分析采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS, NexION 350X, PerkinElmer, 美国)检测;生物炭比表面积和孔径等表面性质采用比表面积分析仪(BET, ASAP 2020, 美国麦克)测定;生物炭表面微观结构和形貌特征通过扫描电子显微镜(SEM, Regulus 8100, 日本)进行表征。

1.3 等温吸附实验

通过等温吸附实验测定改性生物炭对 Pb²⁺的吸附性能。由于溶液 pH 会影响 Pb²⁺的存在形态,进而影响生物炭对 Pb²⁺的去除^[19],结合 pH 对 Pb²⁺形态的影响及生物炭表面的质子化现象,选择 pH=5.8 开展吸附实验。分别称取 8 mg 不同改性生物炭于 10 mL 安瓿瓶中,加入去离子水调节溶液 pH,将不同性质的改性生物炭(pH 范围为 4.3~9.71)与水振荡摇匀后,通过浓度为 0.01 mol·L⁻¹的 HNO₃和 0.01 mol·L⁻¹的 NaOH 进行调节。在调好的生物炭水溶液中加入质量浓度为 5~300 mg·L⁻¹的 Pb²⁺溶液[Pb²⁺原液用 Pb(NO₃)₂固体配制],确保最终反应体积为 8 mL。放入 25℃恒温摇床(150 r·min⁻¹)振荡 24 h,取上清液过 0.45 μm 水系微孔滤膜,用原子吸收分光光度计(Hitachi Z-2000 Series, 日本)测定滤液中 Pb²⁺的平衡浓度。每批实验重复 3 次。

生物炭对 Pb²⁺的平衡吸附容量通过公式(1)^[20]求得:

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m} \quad (1)$$

式中, Q_e 为平衡吸附容量, mg·g⁻¹; c_0 为溶液初始质量浓度, mg·L⁻¹; c_e 为溶液平衡质量浓度, mg·L⁻¹; V 为溶液体积, L; m 为生物炭投加量, g。

为进一步分析改性生物炭对重金属 Pb²⁺的吸附机制,采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对 Pb²⁺的吸附过程进行拟合。Langmuir 等温吸附模型假定材料吸附污染物为单分子层吸附,通过公式(2)^[21]求得:

$$Q_e = \frac{Q_m \times K_L \times c_e}{1 + c_e \times K_L} \quad (2)$$

式中, Q_m 为最大吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_e 和 Q_e 分别为 Pb^{2+} 的平衡质量浓度和平衡吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为吸附常数.

Freundlich 等温吸附模型假设吸附剂表面为非均质表面, 吸附位点分布不均匀, 吸附剂对污染物的吸附属多层吸附, 通过公式(3)^[22]求得:

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

式中, n 为吸附平衡常数, K_F 为吸附常数, c_e 和 Q_e 分别为 Pb^{2+} 的平衡质量浓度和平衡吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

1.4 生物炭消解实验

称量 50 mg 改性生物炭于消解罐中, 留出 2 个消解罐(无生物炭)做空白对照, 每批实验重复 3 次. 在消解罐中加入 5 mL HNO_3 , 1 mL HF, 2 mL H_2O_2 , 放入赶酸器预消解 20 min, 待冷却后补加 2 mL HNO_3 ; 在微波消解仪中消解 180 min. 待消解后, 采用 150 °C 赶酸器赶酸至消解罐中溶液剩 1 mL, 剩余溶液倒入 50 mL 容量瓶定容. 取 10 mL 溶液过 0.45 μm 水系微孔滤膜, 采用 ICP-MS 检测溶液中的

重金属含量.

2 结果与分析

2.1 生物炭的性质特征

生物炭元素组成如表 1 所示. CO_2 气氛制备的生物炭产生了较多灰分, W500 CO_2 及 W700 CO_2 的灰分含量高达 11%, 而 W500 N_2 及 W700 N_2 的灰分含量均小于 5%. 通过消解实验测定生物炭金属含量, 结果显示, CO_2 气氛下制备的生物炭中 Ca^{2+} 含量较高. 生物炭灰分可能来源于热解过程中 CO_2 与生物炭中的金属离子反应生成了碳酸盐矿物^[23]. 在 CO_2 气氛条件下, 生物炭灰分的增加也导致 CO_2 气氛制备的生物炭 C 的含量(73.70% 和 75.88%) 均低于 N_2 气氛条件下制备的生物炭的 C 含量(80.97% 和 85.13%). 但随着热解温度升高, CO_2 热解制备的生物炭灰分含量并未显著提升, 这可能是由于生物炭中有机碳的进一步分解以及生成的部分碳酸盐矿物受热分解导致^[24]. HNO_3 改性后 CO_2 热解炭灰分含量又恢复到较低水平, 这是因为 HNO_3 环境下溶解了 Ca^{2+} 和 Zn^{2+} 形成的碳酸盐矿物^[25]. 以上结果均证实, CO_2 热解制备生物炭中灰分为碳酸盐矿物.

表 1 改性生物炭元素含量分析
Table 1 Element content analysis of modified biochar

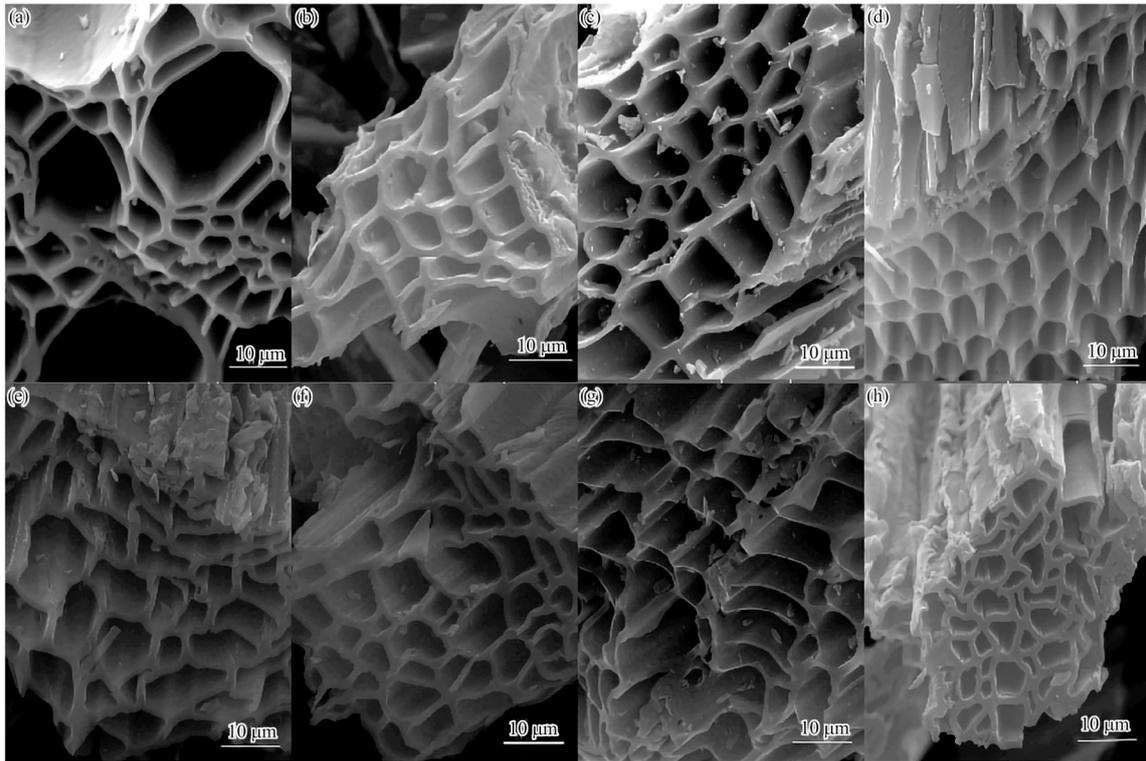
生物炭	$\omega/\%$				原子比			ω (灰分) /%	$\omega^1/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$		
	C	H	O	N	H/C	O/C	O+N/C		Ca^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}
W500 N_2	80.97	2.44	11.69	1.27	0.36	0.11	0.12	3.63	3.701	0.22	0.015
W500 N_2 -A	72.51	2.52	22.13	3.61	0.42	0.23	0.27	— ²⁾	2.068	0.15	0.009 2
W700 N_2	85.13	1.31	10.76	1.17	0.18	0.09	0.11	1.63	2.221	0.16	0.012
W700 N_2 -A	77.96	1.41	19.54	1.93	0.22	0.19	0.21	—	0.791	0.12	0.064
W500 CO_2	73.70	2.43	11.83	0.95	0.39	0.12	0.13	11.09	9.81	0.051	0.019
W500 CO_2 -A	72.18	2.44	24.42	3.94	0.41	0.26	0.30	—	2.97	0.030	0.013
W700 CO_2	75.88	0.93	10.68	0.94	0.15	0.11	0.12	11.57	7.52	0.21	0.075
W700 CO_2 -A	75.25	1.54	21.22	1.71	0.24	0.21	0.23	0.28	0.041	0.11	0.015

1) 离子含量采用 ICP-MS 获得; 2) “—” 表示未检测到灰分

经 HNO_3 改性生物炭 O 含量提升近一倍, O/C 和 H/C 均升高, O/C 分别从 0.09~0.12 升高至 0.19~0.26, H/C 分别从 0.15~0.39 升高至 0.22~0.42. 这与 Li 等^[26] 通过 HNO_3 (2 mol·L⁻¹) 改性竹源生物炭, 在表面成功引入羧基、内酯基、酚基和羰基等含氧基团的研究结果一致. 这说明酸改性破坏了芳香性结构, 并在断键位置引入了羧基等含氧官能团, 提高了生物炭的亲水性^[27]. 此外, 酸后改性 CO_2 热解炭, O 含量进一步提升, 这可能是低温热解过程中, 生物质中 Ca^{2+} 抑制了 C—H 断裂, 饱和和炔键被保留, CO_2 气氛热解炭缩合度更低, 使得酸性氧化更易引入表面含氧官能团^[28].

通过 SEM 对生物炭表面微观结构和形貌特征

进行识别, 如图 1 所示. N_2 和 CO_2 气氛制备的生物炭有明显差异: 前者侧壁较光滑[图 1(b)~1(d)], 孔隙结构不均匀; 后者表面粗糙, 孔隙多且均匀[图 1(f)~1(h)]. 而 HNO_3 改性生物炭侧壁和孔隙结构均出现坍塌, 形成更多的微介孔结构^[29]. 表 2 中的 BET 结果显示, W700 CO_2 的比表面积高达 494.6 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 相比于同一温度下 N_2 气氛制备的生物炭提升了 182.5 倍, 平均孔径也由 16.89 nm 降至 3.86 nm. 这是由于 CO_2 的热腐蚀作用 ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO}$) 以及 VOCs 的热裂解 ($\text{CO}_2 + \text{VOCs} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$), 导致了比表面积的显著增加和孔径的明显缩小, 为孔隙形成提供了有利的条件^[30]. 而 500 °C 未达到 CO_2 与生物炭中有机物的反应温度, 对比表面积、微孔形成



(a) W500N₂; (b) W500CO₂; (c) W700N₂; (d) W700CO₂; (e) W500N₂-A; (f) W500CO₂-A; (g) W700N₂-A; (h) W700CO₂-A

图1 改性生物炭扫描电镜(SEM)图谱

Fig. 1 Scanning electron microscopy(SEM) of modified biochars

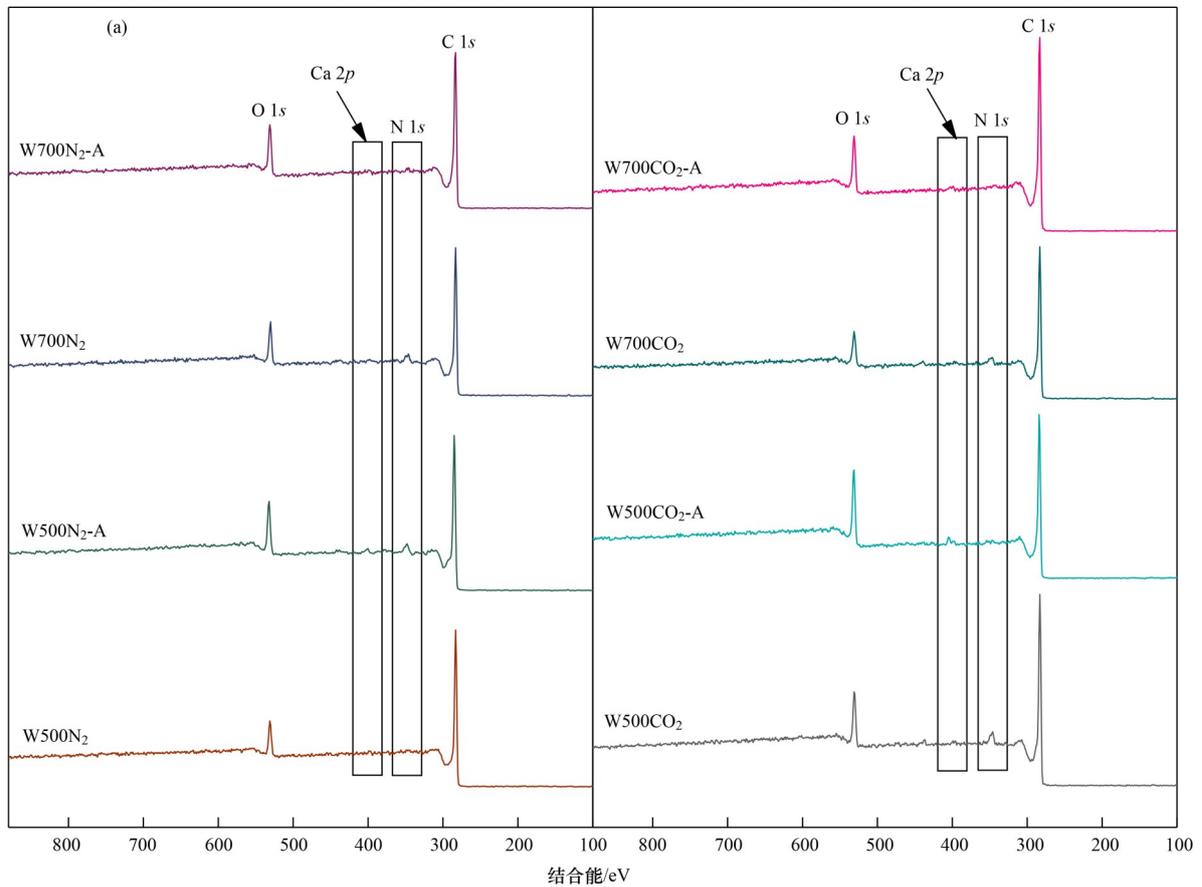
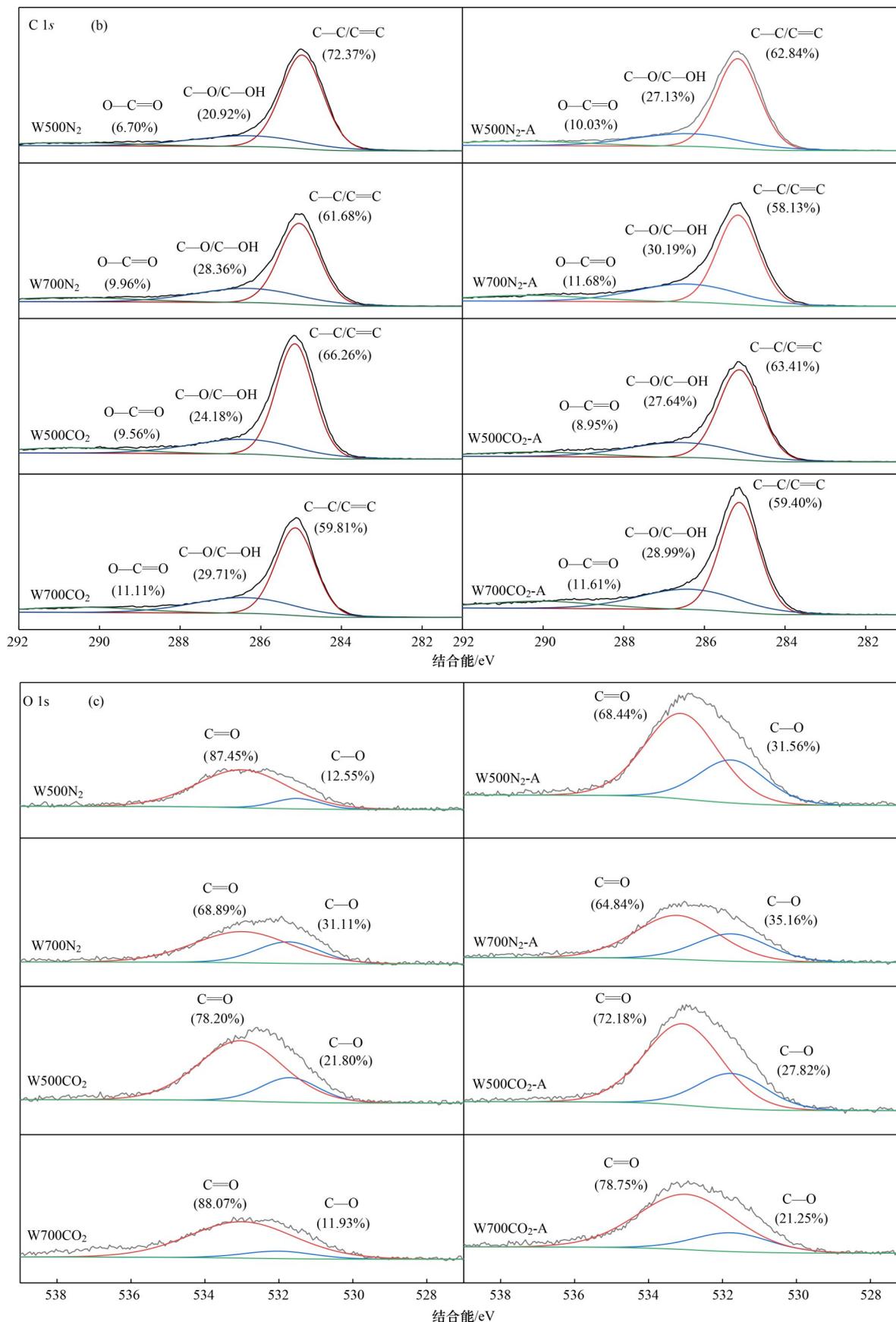


图2 改性生物炭XPS元素谱图分析

Fig. 2 XPS spectral analysis of modified biochars

续图2



的贡献度不高^[31]. HNO₃改性后导致 W700CO₂ 的比表面积降至 366.14 m²·g⁻¹, 下降为原来的 74%, 这可

能是浓 HNO₃ 的强氧化性腐蚀生物炭表面造成孔隙壁塌陷导致.

表 2 改性生物炭比表面积与孔径分析

Table 2 Analysis of specific surface area and pore size of modified biochars

生物炭	比表面积(BET)/m ² ·g ⁻¹	BJH 孔径/nm	BJH 孔体积/cm ³ ·g ⁻¹
W500N ₂	2.89	6.32	0.023
W500N ₂ -A	2.27	7.35	0.072
W700N ₂	2.71	16.89	0.011
W700N ₂ -A	3.43	17.78	0.016
W500CO ₂	1.06	6.83	0.032
W500CO ₂ -A	2.71	6.83	0.058
W700CO ₂	494.6	3.86	0.045
W700CO ₂ -A	366.14	3.75	0.039

XPS 能谱图 2(a) 显示生物炭主要由 C 1s 和 O 1s 组成, 此外还含有极少量的 N 1s 和 Ca 2p. C 1s 的高分辨率 XPS 光谱如图 2(b) 所示, 含 C 化学键主要包括 C—C/C=C 键 (284.78 eV)^[32], C—O/C—OH 键 (285.92 eV)^[33], 及 O—C=O 键^[34] (288.93 eV). 相比于 W500N₂, 经 CO₂ 和 HNO₃ 改性后, C—C/C=C 键的占比均下降 (C—C/C=C 从 72.37% 下降至 62.84%), C—O/C—OH 键和 O—C=O 键的占比均出现上升 (C—O/C—OH 从 20.92% 提升至 27.13%, O—C=O 键从 6.70% 提升至 10.03%), 这表明酸改性和 CO₂ 热解破坏了 C—C/C=C 键, 并在断键处形成了含氧官能团.

O 1s 的高分辨率 XPS 光谱如图 2(c) 所示. 含 O 化学键主要包括 C—O 键 (531.50~532.0 eV)^[35] 和 C=O 键 (532.5~533.0 eV)^[36]. 根据图谱分析, CO₂ 气氛热解制备的生物炭中, W500CO₂ 的 C=O 官能团原子百分比低于同温度下 N₂ 气氛下制备的生物炭 (W500N₂), 而 W700CO₂ 的 C=O 官能团原子百分比高于 W700N₂ 样品. 这可能是因为, 在低温条件下, 生物炭中的矿物质起到了保护作用, 阻碍了 C—O 官能团向 C=O 官能团的转化; 而在高温条件下, 部分矿物质被分解, 保护作用减弱, C—O 官能团更容易被氧化为 C=O 官能团. 这表明高温条件下 CO₂ 气氛对生物炭中 C=O 键的形成有促进作用. 在强酸的作用下, W500N₂、W700N₂、W500CO₂ 和 W700CO₂ 的 C=O 官能团原子

百分比分别降低了 19.01%、4.05%、6.02% 和 9.32%, 而 C—O 官能团原子百分比则相应增加. 这可能是因为强酸使得 C=O 键断裂, 形成了 C—O 键^[37].

FTIR 光谱揭示了各生物炭的表面所含官能团差异, 在 3 439~3 446 cm⁻¹ 的伸缩振动峰为酚羟基、醇羟基及水分子羟基; 2 913 cm⁻¹ 的吸收峰为烷烃 C—H^[38]; 在 1 520 cm⁻¹ 与 1 343 cm⁻¹ 的吸收峰是 —NO_{2(asy)} 和 —NO_{2(sym)}, 在 1 056 cm⁻¹ 处的尖峰属于 C—O—C 和 C—C 拉伸^[39]; 871 cm⁻¹ 处吸收峰为芳香族 C—H 面外弯曲振动峰^[40]; 位于 1 616~1 618 cm⁻¹ 的强吸收峰属于羰基、羧基中的 C=O 拉伸振动^[41], 1 384 cm⁻¹ 处的吸收峰为酯基、羧基的 O=C—O— 拉伸振动^[42]. 图 3 显示, HNO₃ 改性后, 500℃ 下 N₂ 和 CO₂ 下制备的生物炭上 O=C—O— 和 C=O、—NO_{2(asy)} 和 —NO_{2(sym)} 的官能团峰值增强, 说明酸改性引入了羧基类官能团, 碳基质中氢离子被 HNO₃ 中硝基亲电取代生成了硝基团^[43]. 在 700℃ 下, 生物质在 CO₂ 气氛中热裂解制备的生物炭 C—O—C 的拉伸峰明显高于同温 N₂ 气氛制备生物炭, 这是由于 700℃ 下 CO₂ 分子能够与生物炭表面碳基质发生反应插入氧原子, 提高生物炭表面含氧官能团的数量.

2.2 等温吸附实验结果

采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程对 Pb²⁺ 吸附进行拟合分析, 如图 4 所示, 拟合参数列于表 3.

表 3 改性生物炭 Pb²⁺ 吸附等温曲线拟合参数Table 3 Modified biochar Pb²⁺ adsorption isotherm curve fitting parameters

生物炭	Langmuir 吸附等温曲线			Freundlich 吸附等温曲线		
	K _L /L·mg ⁻¹	Q _e /mg·g ⁻¹	R ²	K _F /mg ^{1-(1/n)} ·L ^{1/n} ·g ⁻¹	1/n	R ²
W500N ₂	0.987	18.35	0.807 1	9.58	0.18	0.770 8
W500N ₂ -A	0.355	42.26	0.859 5	16.34	0.24	0.896 7
W700N ₂	4.20	15.41	0.802 7	11.95	0.071	0.631 3
W700N ₂ -A	0.121	68.35	0.932 6	11.47	0.46	0.939 6
W500CO ₂	0.019 4	60.14	0.926 1	3.42	0.54	0.957 0
W500CO ₂ -A	0.070 8	44.74	0.877 1	6.94	0.41	0.924 6
W700CO ₂	18.207	71.69	0.797 1	62.36	0.045	0.997 7
W700CO ₂ -A	0.338	80.75	0.931 6	35.52	0.21	0.959 5

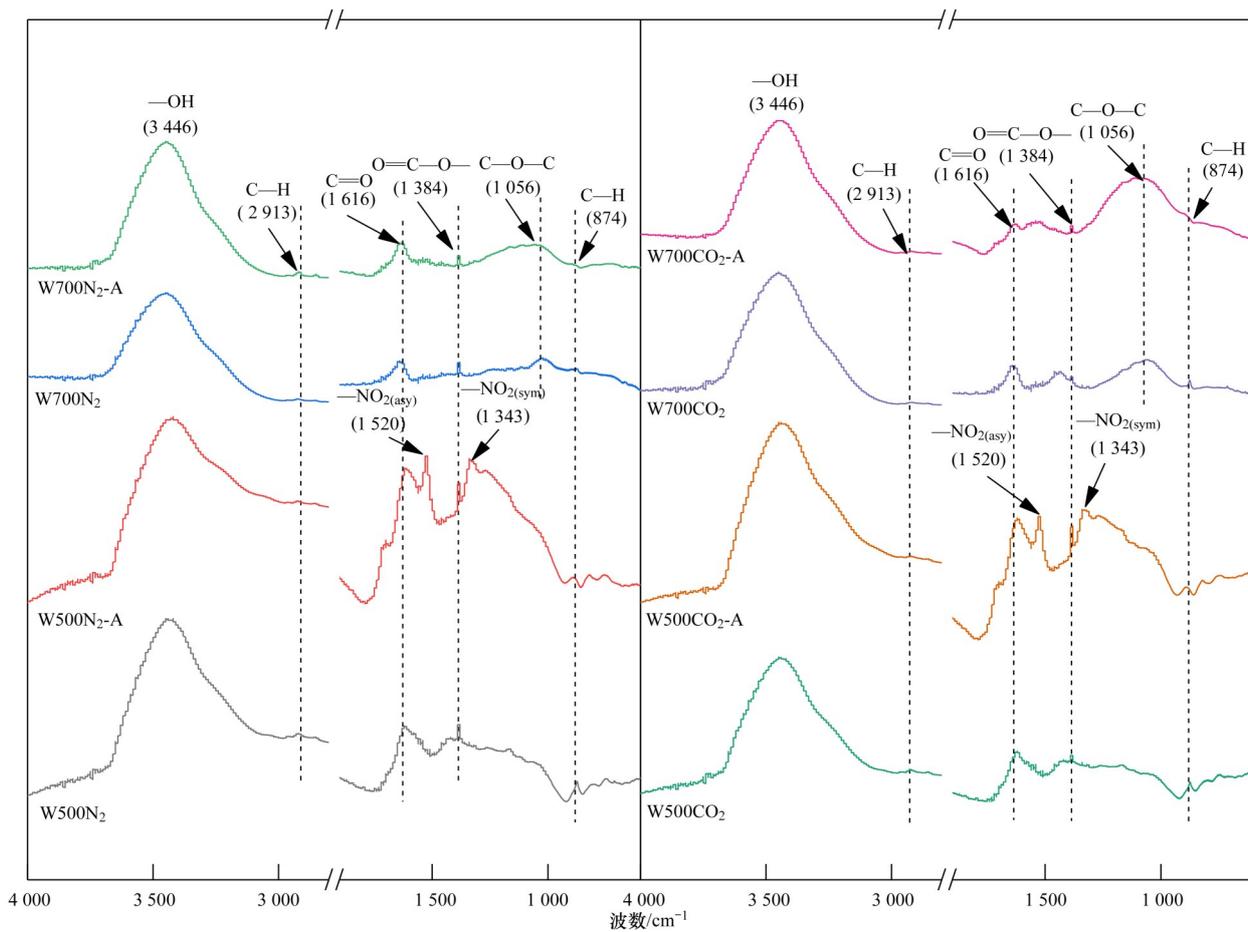
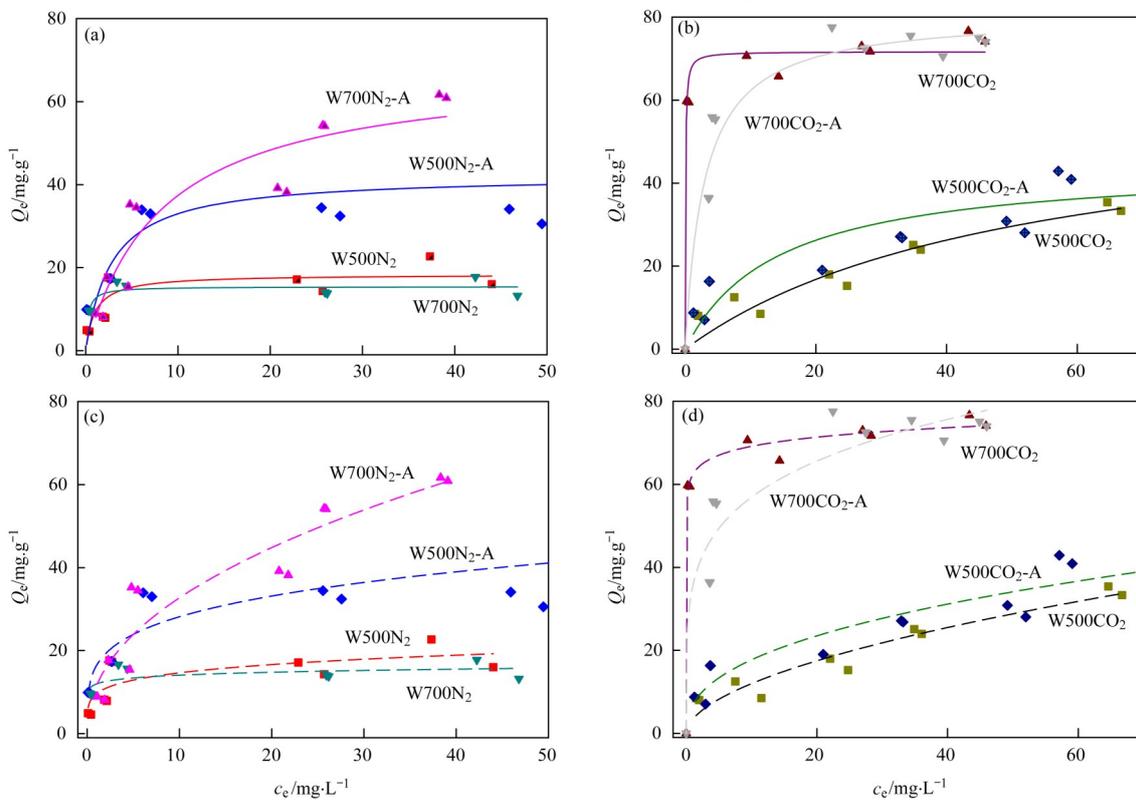


图3 改性生物炭红外光谱 (FTIR) 分析

Fig. 3 FTIR analysis of modified biochars



(a)和(b)为Langmuir吸附等温方程,(c)和(d)为Freundlich吸附等温方程

图4 改性生物炭 Pb^{2+} 吸附等温线

Fig. 4 Pb^{2+} adsorption isotherm of modified biochars

由图4可知,酸改性能够提高生物炭对重金属的吸附能力. HNO₃改性后, W500N₂-A、W700N₂-A和W700CO₂-A的最大吸附容量分别从18.35、15.41和71.69 mg·g⁻¹提升至42.26、68.35和80.75 mg·g⁻¹. 然而,相比于N₂气氛制备的生物炭在HNO₃改性后吸附量提升了2~3倍,CO₂气氛制备的生物炭在HNO₃改性后吸附量仅提升了14%,提升效果有限. 另一方面,经CO₂气氛制备的W500CO₂和W700CO₂,其最大吸附容量分别达到60.14 mg·g⁻¹和71.69 mg·g⁻¹,显著高于在N₂气氛下制备的W500N₂和W700N₂(18.35 mg·g⁻¹和15.41 mg·g⁻¹),分别是N₂气氛制备生物炭的3.2倍和4.6倍. 然而,经过HNO₃改性后W500CO₂-A的最大吸附容量由60.14 mg·g⁻¹下降为44.74 mg·g⁻¹,与W500N₂-A(42.26 mg·g⁻¹)相似,而W700CO₂-A的最大吸附容量仅略高于W700CO₂,为80.75 mg·g⁻¹.

由表3可知,W500N₂和W700N₂生物炭对Pb²⁺的吸附更符合Langmuir单层等温吸附模型,而酸改性的W500N₂-A和W700N₂-A生物炭则更适用于Freundlich多层等温吸附模型. 此外,CO₂热解炭无论是否经过HNO₃改性,都表现出较高的Freundlich多层等温吸附

模型拟合度.

3 讨论

改性生物炭对Pb²⁺的吸附结果表明,酸改性能增强生物炭对重金属的吸附效果. 酸改性后生物炭上含有的含氧官能团能与Pb²⁺发生络合,导致吸附Pb²⁺后pH值显著降低^[10]. 此外,生物炭吸附Pb²⁺后,—OH和C=O组分会发生显著减少^[44]. 本研究中,通过生物炭Pb²⁺吸附实验前后的FTIR图谱对比,发现吸附重金属后在1616~1618 cm⁻¹处的C=O以及1384 cm⁻¹处的酯基、羧基的O=C—O—信号出现不同程度的降低(图5),这表明官能团的表面络合在Pb²⁺吸附中发挥了重要作用. 此外,通过BET分析发现,除W700CO₂外,其余3种未经HNO₃改性的生物炭比表面积均不超过3 m²·g⁻¹;但W500CO₂较低的表面积却有较高的Pb²⁺吸附容量,这说明比表面积不是影响吸附效果的唯一因素. 表1中元素分析及ICP-MS结果表明,W500CO₂的灰分中的主要成分为碳酸盐矿物,碳酸盐中的金属离子能与溶液中的Pb²⁺发生阳离子交换及共沉淀反应,为Pb²⁺的去除创造有利条件. 但是经HNO₃改

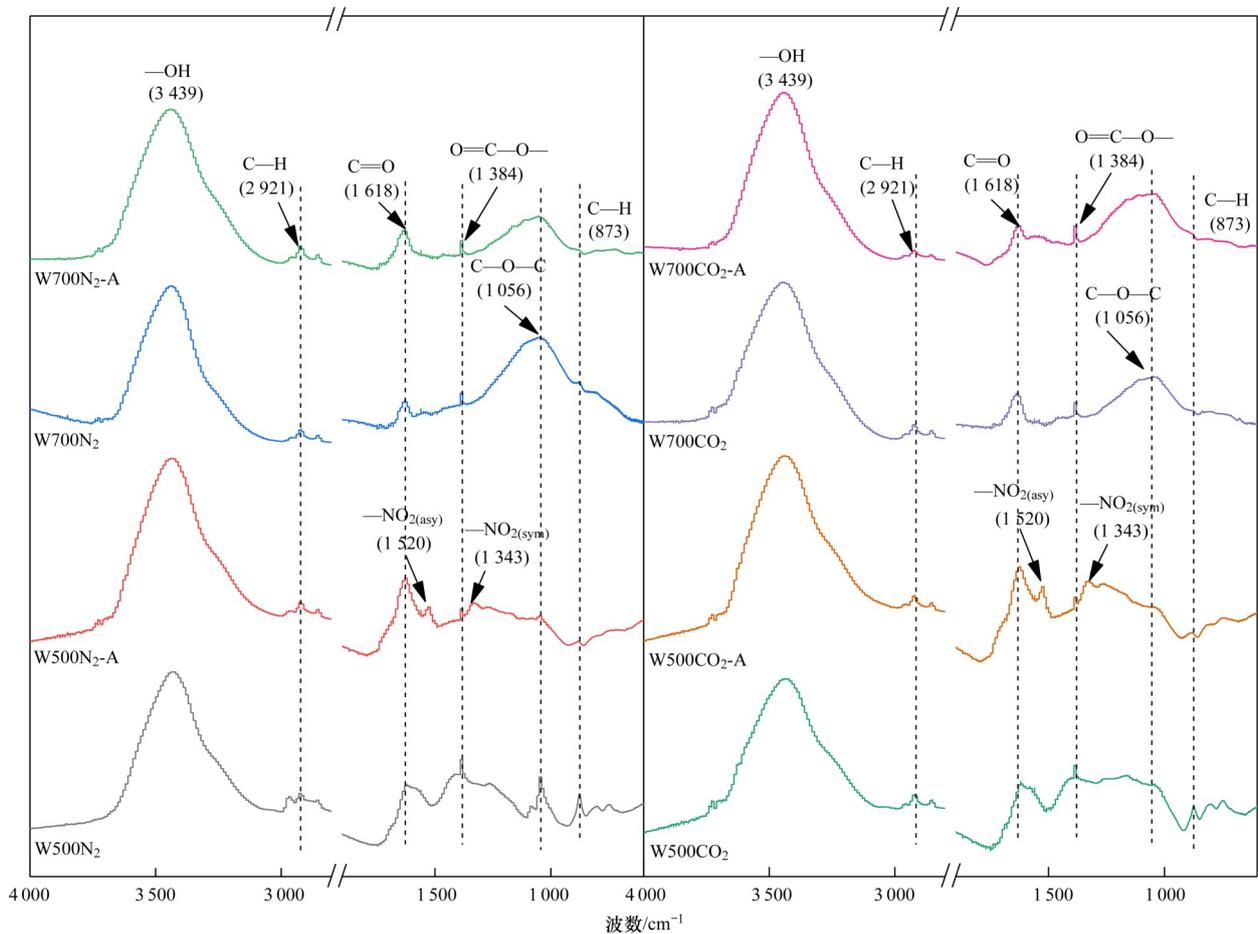


图5 吸附后改性生物炭红外光谱(FTIR)分析

Fig. 5 Infrared spectrum (FTIR) analysis of modified biochars after adsorption

性后 W500CO₂-A 的平衡吸附容量由 60.14 mg·g⁻¹ 下降为 44.74 mg·g⁻¹ (表 3), 这可能是 HNO₃ 环境下 Ca²⁺、Zn²⁺ 等金属元素发生浸出而被水洗去除, 进而降低了 Pb²⁺ 与碳酸盐的共沉淀作用^[45]。虽然 W700CO₂-A 的金属盐矿物也被去除, 但高温条件下, CO₂ 的热腐蚀作用 (CO₂+C→CO) 以及 VOCs 热裂解 (CO₂+VOCs→CO+H₂) 增加了生物炭的比表面积和孔隙结构, 为 Pb²⁺ 提供了更多的吸附位点, 弥补了灰分减少的影响, Pb²⁺ 的吸附容量稍有提升。

综上所述, 采用 CO₂、HNO₃ 改性的生物炭是一种高效的 Pb²⁺ 吸附剂。改性后的生物炭表面官能团含量增加, 具有较大的比表面积和优化的孔隙结构, 有利于 Pb²⁺ 在生物炭表面发生络合、离子交换和共沉淀等吸附反应。对中温生物炭而言, CO₂ 直接热解改性生物炭对 Pb²⁺ 的去除效果明显高于 N₂ 再经酸改性的生物炭; 而高温条件下, CO₂ 生物炭的孔隙度丰富, 显著增加了生物炭对 Pb²⁺ 的去除效果。因此, 利用 CO₂ 直接热解低成本生物质制备高效的环境修复材料, 能作为低成本 HNO₃ 改性生物炭的替代性方法, 值得进一步推广应用。

4 结论

(1) 500 °C CO₂ 气氛热解和 HNO₃ 改性都能增加生物炭表面官能团含量, 并有效促进 Pb²⁺ 的络合去除, 其最大吸附容量分别从 18.35 mg·g⁻¹ 提升至 60.14 mg·g⁻¹ 和 42.26 mg·g⁻¹。

(2) 热解过程能促进 CO₂ 与生物炭中所含金属反应生成碳酸盐矿物, 有利于 Pb²⁺ 离子交换作用及共沉淀反应的发生, 吸附效率提升明显。

(3) 700 °C CO₂ 气氛下制备的生物炭比表面积达到 494.6 m²·g⁻¹, 比 N₂ 气氛下制备的生物炭具有更大的比表面积和更优的微孔结构, 改善了 Pb²⁺ 传质扩散过程, 最大吸附容量由 15.41 mg·g⁻¹ 提升至 71.69 mg·g⁻¹。

参考文献:

[1] Zhou Y W, Qin S Y, Verma S, *et al.* Production and beneficial impact of biochar for environmental application: a comprehensive review[J]. *Bioresource Technology*, 2021, **337**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125451.

[2] Wang J L, Wang S Z. Preparation, modification and environmental application of biochar: a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **227**: 1002-1022.

[3] Wang S S, Gao B, Zimmerman A R, *et al.* Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite[J]. *Bioresource Technology*, 2015, **175**: 391-395.

[4] 龚沛云, 孙丽娟, 宋科, 等. 农业废弃物基生物炭对水溶液中

铜的吸附效果与机制[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.

[5] 王红, 夏雯, 卢平, 等. 生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性[J]. *环境科学*, 2017, **38**(9): 3944-3952.

Wang H, Xia W, Lu P, *et al.* Adsorption characteristics of biochar on heavy metals (Pb and Zn) in Soil[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(9): 3944-3952.

[6] Foong S Y, Chan Y H, Chin B L F, *et al.* Production of biochar from rice straw and its application for wastewater remediation - An overview[J]. *Bioresource Technology*, 2022, **360**, doi: 10.1016/j.biortech.2022.127588.

[7] Sajjadi B, Chen W Y, Mattern D L, *et al.* Low-temperature acoustic-based activation of biochar for enhanced removal of heavy metals[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, **34**, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101166.

[8] Li L Y, Gong X D, Abida O. Waste-to-resources: Exploratory surface modification of sludge-based activated carbon by nitric acid for heavy metal adsorption [J]. *Waste Management*, 2019, **87**: 375-386.

[9] Li H B, Dong X L, Da Silva E B, *et al.* Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications[J]. *Chemosphere*, 2017, **178**: 466-478.

[10] Lu H L, Zhang W H, Yang Y X, *et al.* Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar [J]. *Water Research*, 2012, **46**(3): 854-862.

[11] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, *et al.* Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **214**: 836-581.

[12] 邹峻桦. 不同温度及气氛条件下生物炭的制备与还田效果研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.

Zou J H. Study on biochar returing by biochar prepared under different pyrolysis temperatures and atmospheres [D]. Wuhan: Huazhong agricultural university, 2017.

[13] Zhang X, Zhang S H, Yang H P, *et al.* Influence of NH₃/CO₂ modification on the characteristic of biochar and the CO₂ capture [J]. *BioEnergy Research*, 2013, **6**(4): 1147-1153.

[14] Lee N, Lin K Y A, Lee J. Carbon dioxide-mediated thermochemical conversion of banner waste using cobalt oxide catalyst as a strategy for plastic waste treatment[J]. *Environmental Research*, 2022, **213**, doi: 10.1016/j.envres.2022.113560.

[15] Liang Q W, Pan D A, Zhang X G. Construction and application of biochar-based composite phase change materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **453**, doi: 10.1016/j.cej.2022.139441.

[16] Kim Y, Oh J I, Vithanage M, *et al.* Modification of biochar properties using CO₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **372**: 383-389.

[17] Zhu Z H, Guo Y Y, Zhao Y C, *et al.* Carbon reclamation from

- biogas plant flue gas for immobilizing lead and neutralizing alkalis in municipal solid waste incineration fly ash [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **435**, doi: 10.1016/j.cej.2022.134812.
- [18] 柯跃进, 胡学玉, 易卿, 等. 水稻秸秆生物炭对耕地土壤有机碳及其 CO₂ 释放的影响[J]. *环境科学*, 2014, **35**(1): 93-99.
Ke Y J, Hu X Y, Yi Q, *et al.* Impacts of rice straw biochar on organic carbon and CO₂ release in arable soil [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(1): 93-99.
- [19] 范功端, 陈丽茹, 林茹晶, 等. 合成时间对钛酸盐纳米材料的影响及其吸附水中铅的性能研究[J]. *环境科学*, 2016, **37**(2): 668-679.
Fan G D, Chen L R, Lin R J, *et al.* Influence of reaction time on titanate nanomaterials and its adsorption capability for lead in aqueous solutions [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(2): 668-679.
- [20] Li Y, Wang F, Miao Y W, *et al.* A lignin-biochar with high oxygen-containing groups for adsorbing lead ion prepared by simultaneous oxidation and carbonization [J]. *Bioresource Technology*, 2020, **307**, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123165.
- [21] Wu T T, Yang G P, Cao J X, *et al.* Activation and adsorption mechanisms of methylene blue removal by porous biochar adsorbent derived from eggshell membrane [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, **188**: 330-341.
- [22] Li Y, Zhao R B, Pang Y X, *et al.* Microwave-assisted synthesis of high carboxyl content of lignin for enhancing adsorption of lead [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, **553**: 187-194.
- [23] Jung S, Kim J H, Lee D J, *et al.* Virtuous utilization of biochar and carbon dioxide in the thermochemical process of dairy cattle manure [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **416**, doi: 10.1016/j.cej.2021.129110.
- [24] Zhang J, Shi C J, Zhang Z H. Effect of Na₂O concentration and water/binder ratio on carbonation of alkali-activated slag/fly ash cements [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, **269**, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121258.
- [25] Rangabhashiyam S, Dos Santos Lins PV, De Magalhães Oliveira LMT, *et al.* Sewage sludge-derived biochar for the adsorptive removal of wastewater pollutants: a critical review [J]. *Environmental Pollution*, 2022, **293**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118581.
- [26] Li Y C, Shao J A, Wang X H, *et al.* Characterization of modified biochars derived from bamboo pyrolysis and their utilization for target component (Furfural) adsorption [J]. *Energy & Fuels*, 2014, **28**(8): 5119-5127.
- [27] Shang X, Yang L, Ouyang D, *et al.* Enhanced removal of 1,2,4-trichlorobenzene by modified biochar supported nanoscale zero-valent iron and palladium [J]. *Chemosphere*, 2020, **249**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126518.
- [28] Sun Y, Zhu L, Wu T, *et al.* Stability of amorphous pharmaceutical solids: crystal growth mechanisms and effect of polymer additives [J]. *The AAPS Journal*, 2012, **14**(3): 380-388.
- [29] 王鹏飞, 郅蒙蒙, 储昭升, 等. 生物质粒径对负载 MgO 生物炭吸附水体中磷的影响 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(12): 5480-5487.
Wang P F, Zhi M M, Chu Z S, *et al.* Effect of biomass particle size on the adsorption of phosphorus from aqueous solution by MgO-loaded biochar [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5480-5487.
- [30] Kwon E E, Cho S H, Kim S. Synergetic sustainability enhancement via utilization of carbon dioxide as carbon neutral chemical feedstock in the thermo-chemical processing of biomass [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(8): 5028-5034.
- [31] Zhang X, Zhang S H, Yang H P, *et al.* Nitrogen enriched biochar modified by high temperature CO₂-ammonia treatment: characterization and adsorption of CO₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **257**: 20-27.
- [32] Meng Z W, Xu T, Huang S, *et al.* Effects of competitive adsorption with Ni(II) and Cu(II) on the adsorption of Cd(II) by modified biochar co-aged with acidic soil [J]. *Chemosphere*, 2022, **293**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133621.
- [33] Park J H, Wang J J, Zhou B Y, *et al.* Removing mercury from aqueous solution using sulfurized biochar and associated mechanisms [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **244**: 627-635.
- [34] Zhou C, Zhu H, Wang Q, *et al.* Adsorption of mercury(II) with an Fe₃O₄ magnetic polypyrrole-graphene oxide nanocomposite [J]. *RSC Advances*, 2017, **7**(30): 18466-18479.
- [35] Yu W B, Hu J W, Yu Y C, *et al.* Facile preparation of sulfonated biochar for highly efficient removal of toxic Pb(II) and Cd(II) from wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **750**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141545.
- [36] Yin K Y, Wang J Y, Zhai S, *et al.* Adsorption mechanisms for cadmium from aqueous solutions by oxidant-modified biochar derived from *Platanus orientalis* Linn leaves [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **428**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.128261.
- [37] Ollis W D. Advanced organic chemistry [J]. *Nature*, 1958, **181**(4601): 6-7.
- [38] Chen X X, Chen B L. Macroscopic and spectroscopic investigations of the adsorption of nitroaromatic compounds on graphene oxide, reduced graphene oxide, and graphene nanosheets [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(10): 6181-6189.
- [39] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(14): 5137-5143.
- [40] Xiao X, Chen B L, Zhu L Z. Transformation, morphology, and dissolution of silicon and carbon in rice straw-derived biochars under different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(6): 3411-3419.
- [41] Atugoda T, Gunawardane C, Ahmad M, *et al.* Mechanistic interaction of ciprofloxacin on zeolite modified seaweed (*Sargassum crassifolium*) derived biochar: kinetics, isotherm and

- thermodynamics[J]. *Chemosphere*, 2021, **281**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130676.
- [42] Xu M, Ma X L, Chen Y H, *et al.* Spectroscopic investigation of Cr (VI) sorption on nZVI/biochar composites [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, **366**, doi: 10.1016/j.molliq.2022.120262.
- [43] Fan Q Y, Sun J X, Chu L, *et al.* Effects of chemical oxidation on surface oxygen-containing functional groups and adsorption behavior of biochar[J]. *Chemosphere*, 2018, **207**: 33-40.
- [44] Liu L Q, Huang Y J, Meng Y H, *et al.* Investigating the adsorption behavior and quantitative contribution of Pb²⁺ adsorption mechanisms on biochars by different feedstocks from a fluidized bed pyrolysis system [J]. *Environmental Research*, 2020, **187**, doi: 10.1016/j.envres.2020.109609.
- [45] Wang Z, Geng C X, Bian Y, *et al.* Effect of oxidative aging of biochar on relative distribution of competitive adsorption mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ [J]. *Scientific Reports*, 2022, **12**, doi: 10.1038/s41598-022-15494-y.



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)