

# 目次

|                                                                    |                                                             |
|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 疫情期间人为源减排对城市大气氧化性的影响 .....                                         | 朱剑蓝, 秦墨梅, 朱嫣红, 胡建林 ( 617 )                                  |
| 不同天气形势对南京地区双高污染的输送及潜在源区分析 .....                                    | 秦阳, 胡建林, 孔海江 ( 626 )                                        |
| 不同方法判定南京臭氧生成敏感区的差异 .....                                           | 陈柑羽, 李勋, 李琳, 秦墨梅, 谢鸣捷, 王鸣, 李婧祺, 胡建林 ( 635 )                 |
| 2006~2021 年夏半年上海臭氧浓度特征及其大气环流背景分析 .....                             | 郑庆峰, 梁萍, 段玉森, 林燕芬, 张宋嘉, 徐卫忠 ( 645 )                         |
| 基于大气成分观测网的山西省近地面 O <sub>3</sub> 体积分数分布特征 .....                     | 李莹, 王淑敏, 裴坤宁, 闫世明, 孙鸿博, 张逢生, 高兴艾 ( 655 )                    |
| 伊宁市夏季大气臭氧生成机制及减排策略 .....                                           | 王文婷, 谷超, 李丽明, 李新琪, 郑镇森, 耿春梅, 王晓丽, 杨文 ( 668 )                |
| 运城市四季 VOCs 特征、来源及臭氧形成敏感物种 .....                                    | 阴世杰, 刘新翌, 刘亚非, 李晨露, 张晨, 张欢, 王正, 程强 ( 678 )                  |
| 郑州市秋冬季污染过程中大气 VOCs 污染特征、来源解析及活性分析 .....                            | 赖梦洁, 张栋, 于世杰, 宋鑫帅, 李晓, 张瑞芹 ( 689 )                          |
| 郑州市 PM <sub>2.5</sub> 中有机的污染特征、来源解析及二次生成 .....                     | 李子涵, 董喆, 尚瑞琪, 孔梓涵, 李晓, 张瑞芹 ( 700 )                          |
| 中国三大城市群 PM <sub>2.5</sub> 浓度非线性变化分析 .....                          | 吴舒祺, 顾杨旸, 张天岳, 赵文吉 ( 709 )                                  |
| 基于 LEAP 模型的临港新片区中长期碳排放预测及减排潜力分析 .....                              | 吴琼, 马昊, 任洪波, 郭明星, 陈鹏, 李琦芬 ( 721 )                           |
| 碳交易背景下中国华北地区碳代谢格局变化 .....                                          | 郑宏媚, 沈方, 许光耀, 关欣 ( 732 )                                    |
| 考虑区域特点和车型差异的氢燃料电池汽车全生命周期减碳预测分析 .....                               | 马菁, 蔡旭, 张春梅, 兰利波, 陈轶嵩, 付佩 ( 744 )                           |
| 我国主要河流水系硝态氮污染特征及定量源解析 .....                                        | 韦英怀, 胡敏鹏, 陈丁江 ( 755 )                                       |
| 不同时空尺度下土地利用结构与空间格局对苏州河水质的影响 .....                                  | 谭娟, 熊丽君, 王卿, 任志文, 朱丹丹, 王敏 ( 768 )                           |
| 深圳市 2015~2021 年雨源型河流水质时空变化及其对降雨的响应 .....                           | 韦必颖, 成建梅, 苏晓煜, 程天舜 ( 780 )                                  |
| 河南黄河改道区浅层地下水化学特征与主控污染源解析 .....                                     | 王帅, 任宇, 郭红, 曹文庚, 李祥志, 肖舜禹 ( 792 )                           |
| 北京西山岩溶地下水化学特征及成因分析 .....                                           | 郭高轩, 代垠东, 许亮, 朱琳, 欧志亮, 戚琦, 辛宝东 ( 802 )                      |
| 店埠河流域地表水-地下水水化学特征及其成因分析 .....                                      | 郑涛, 秦先燕, 吴剑雄 ( 813 )                                        |
| 张家口地区枯水期地下水水化学特征及其成因机制分析 .....                                     | 金爱芳, 殷秀兰, 李长青, 李文娟, 庞菊梅, 金晓媚 ( 826 )                        |
| 黄河中下游典型抗性细菌及抗性基因污染分布 .....                                         | 闵威, 高明昌, 孙绍芳, 宋茜茜, 邱立平 ( 837 )                              |
| 制药废水中抗生素抗性的污染特征、检测手段和控制方法 .....                                    | 彭安萍, 高虎, 张新波 ( 844 )                                        |
| 水体组分对聚苯乙烯纳米颗粒聚沉行为的影响 .....                                         | 汤端阳, 郑文丽, 陈关潼一, 陈思莉, 陈尧, 赵晓丽, 汪浩 ( 854 )                    |
| 富磷废弃钙基生物炭对水体中铅的去除 .....                                            | 刘天, 吕思璐, 杜兴国, 程敏, 谢燕华 ( 862 )                               |
| 壳聚糖改性生物炭的制备及其对水溶液中 Cd <sup>2+</sup> 的吸附机制 .....                    | 姜凌, 安靖玥, 岳小琼, 李亚雄, 夏秋乐, 祝婷文佳, 柴丽红 ( 873 )                   |
| 硼掺杂介孔炭吸附四环素的效能与机制 .....                                            | 邹震, 许路, 乔伟, 唐茂森, 金鹏康 ( 885 )                                |
| 磁性含磷油茶壳生物炭对水中磺胺甲噁唑的吸附特性 .....                                      | 韩帅鹏, 唐李文, 刘勤, 林家亮, 李晓慢, 程建华, 胡勇有 ( 898 )                    |
| 广东省高分辨率温室气体排放清单及特征 .....                                           | 卢清, 唐明双, 廖彤, 黄志炯, 钟庄敏, 宋佩珊, 沈劲, 张智胜, 梁小明, 孙家仁, 陈来国 ( 909 )  |
| 辽河口“退塘还湿”修复区生态系统 CO <sub>2</sub> 交换及其环境调控 .....                    | 刘思琪, 陈虹, 邢庆会, 程浩, 韩建波, 徐雪梅 ( 920 )                          |
| 生物炭施用两年后对热带地区稻菜轮作土壤 N <sub>2</sub> O 和 CH <sub>4</sub> 排放的影响 ..... | 胡煜杰, 唐瑞杰, 胡天怡, 陈琦琦, 汤水荣, 阮延正, 孟磊 ( 929 )                    |
| 生物炭改良盐碱地研究与应用进展 .....                                              | 魏盈, 焦乐, 张鹏, 刘福德, 肖辉, 董昱辰, 代红文 ( 940 )                       |
| 免耕对农田土壤团聚体的影响研究: Meta 分析 .....                                     | 徐艺萍, 饶越悦, 孟艳, 温媛, 孟维伟, 王旭清, 李宗新, 刘开昌, 代红翠 ( 952 )           |
| 黔中喀斯特地区典型县域碳储量时空演变及多情景模拟预测: 以普定县为例 .....                           | 李月, 罗红芬 ( 961 )                                             |
| 不同改良剂对酸性紫色土团聚体和有机碳的影响 .....                                        | 李越, 徐曼, 谢永红, 王颖, 黄容, 谢军, 王子芳, 高明 ( 974 )                    |
| Ca 改性生物炭对土壤磷赋存形态影响及稳定化机制 .....                                     | 张超, 翟付杰, 单保庆 ( 983 )                                        |
| 秦岭中段不同恢复阶段弃耕农田植物多样性变化及其驱动因素 .....                                  | 闫成龙, 薛悦, 王艺菲, 康海斌, 王得祥 ( 992 )                              |
| 我国典型制药厂污染场地中抗生素的污染特征及生态风险 .....                                    | 杨炳彬, 黄争, 赵建亮, 何良英, 刘有胜, 胡立新, 石义静, 应光国 ( 1004 )              |
| 广州市土壤多环芳烃污染特征及风险评估 .....                                           | 邹子航, 陈莲, 张培珍, 王雨茜, 王振江, 林森, 唐翠明, 罗国庆, 钟建武, 李智毅, 王圆 ( 1015 ) |
| 基于源导向的土壤重金属风险评价及管控因子分析 .....                                       | 潘泳兴, 陈盟, 王樯樯 ( 1026 )                                       |
| 基于 Monte-Carlo 模拟的湖南省典型工厂周边农田土壤重金属区域潜在生态风险特征及来源解析 .....            | 罗豪杰, 潘俊, 陈小霞, 张敏, 沈良辰, 李歆, 丁平, 蔡丹, 蔡立梅, 胡国成 ( 1038 )        |
| 基于参数优化和蒙特卡罗模拟的砷污染地块健康风险评估 .....                                    | 袁贝, 刘虎鹏, 杜平, 陈娟, 张云慧, 张昊 ( 1049 )                           |
| 基于 APCS-MLR 和 PMF 模型的赤泥堆场周边耕地土壤重金属污染源解析 .....                      | 沈智杰, 李杰芹, 李彩霞, 廖泽源, 梅楠, 罗程钟, 王定勇, 张成 ( 1058 )               |
| PE-Cd 复合污染土壤中 Cd 释放迁移特征及机制 .....                                   | 王迪, 徐绍辉, 邵明艳, 林青 ( 1069 )                                   |
| 氯代乙烯的厌氧微生物还原脱氯特性 .....                                             | 李伟, 刘贵平, 刘峻, 吕良华, 乔文静, 余欣, 张晓旻, 蒋建东 ( 1080 )                |
| 昭通市农田土壤和蔬菜重金属污染评价及相关性分析 .....                                      | 张好, 董春雨, 杨海婵, 孙思静, 韩宇, 黄祖志, 张乃明, 包立 ( 1090 )                |
| 钝化剂对轻中度镉污染农田的安全利用效果 .....                                          | 王晓晶, 张东明, 曹阳, 吕家琰, 代允超 ( 1098 )                             |
| 氧化石墨烯负载铁锰复合材料对镉污染土壤的钝化修复 .....                                     | 袁婧, 吴骥子, 连斌, 袁峰, 孙洪, 田欣, 赵科理 ( 1107 )                       |
| 关键生育期施加外源灌溉水对水稻镉吸收转运的影响 .....                                      | 周霞, 胡雨丹, 周航, 陈琼, 谭文韬, 曾鹏, 辜娇峰, 廖柏寒 ( 1118 )                 |
| 外源锌对镉胁迫下玉米幼苗生长及根系构型分级的影响 .....                                     | 张辉红, 魏畅, 柳海涛, 张静静, 刘芳, 赵颖, 张雪海, 李鸽子, 姜瑛 ( 1128 )            |
| 稀土元素铈对镉胁迫下小麦幼苗生长的缓解效应 .....                                        | 张静静, 徐正阳, 焦秋娟, 范丽娜, 刘芳, 赵颖, 宋佳, 化党领, 李鸽子, 柳海涛 ( 1141 )      |
| 根施伯克氏菌对小麦镉吸收转运的两段式阻控作用 .....                                       | 郭佳佳, 王常荣, 刘仲齐, 黄青青, 张长波, 黄永春, 薛卫杰, 孙约兵 ( 1150 )             |
| 高密度聚乙烯微塑料与氯噻磺隆对大豆生长和根际细菌群落的复合胁迫效应 .....                            | 胡晓玥, 滑紫微, 姚伦广, 杜丽, 牛秋红, 李玉英, 闫路, 陈兆进, 张浩 ( 1161 )           |
| 微塑料的人体富集及毒性机制研究进展 .....                                            | 包亚博, 王成尘, 彭吾光, 依代倩, 向萍 ( 1173 )                             |
| 机器学习在微塑料识别与环境风险评估中的应用研究进展 .....                                    | 白润昊, 范瑞琪, 刘琪, 刘勤, 严昌荣, 崔吉晓, 何文清 ( 1185 )                    |
| 微塑料与农田土壤中典型污染物的复合污染研究进展 .....                                      | 侯宇晴, 李冰, 王金花, 宋文慧, 王兰君, 王军, 朱鲁生 ( 1196 )                    |
| 水中微/纳塑料电化学检测及去除的研究进展 .....                                         | 郑伟康, 刘振中, 项晓方 ( 1210 )                                      |
| 基于分布式认知理论的农户面源污染治理支付意愿影响因素 .....                                   | 郭晨浩, 李林霏, 夏显力 ( 1222 )                                      |

# 壳聚糖改性生物炭的制备及其对水溶液中 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附机制

姜凌<sup>1,2</sup>, 安靖玥<sup>1</sup>, 岳小琼<sup>1</sup>, 李亚雄<sup>3</sup>, 夏秋乐<sup>3</sup>, 祝婷文佳<sup>3</sup>, 柴丽红<sup>1,2\*</sup>

(1. 长安大学水利与环境学院, 西安 710054; 2. 长安大学旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室, 西安 710054; 3. 长安大学土地工程学院, 西安 710054)

**摘要:**以猕猴桃枝为原料,壳聚糖作为胺基表面改性剂,制备了一种绿色环保、对环境中重金属有良好吸附效果的功能性生物炭材料.采用批量吸附实验研究了改性前后生物炭的吸附性能.借助SEM-EDS、FTIR和XPS表征方法,分析了改性前后生物炭的形貌结构和官能团变化,探究了其对于溶液中 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附机制.结果表明,改性后的生物炭表面,引入了羟基( $-\text{OH}$ )、羰基( $-\text{C}=\text{O}$ )和氨基( $-\text{NH}_2$ )等基团,显著提高了吸附性能,对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附量较改性前增加107.12%. Lagergren准二级动力学模型和Langmuir等温吸附方程能较好地描述吸附过程,说明吸附速率由材料表面活性位点决定,吸附过程以化学吸附为主.对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附机制主要是配位作用、表面沉淀作用、离子交换作用和阳离子- $\pi$ 键作用,吸附过程为自发的吸热过程.经过5次吸附-解吸循环后,改性后生物炭对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附容量仍保持在初始吸附量的80%以上,表现出良好的可重复利用性.研究成果体现绿色化学的理念,所制备的壳聚糖改性生物炭可应用于镉污染水体和土壤的修复.

**关键词:**生物炭;壳聚糖;吸附剂;镉(Cd)污染;吸附机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)02-0873-12 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202302226

## Preparation of Chitosan-modified Biochar and Its Adsorption Mechanism for $\text{Cd}^{2+}$ in Aqueous Solution

JIANG Ling<sup>1,2</sup>, AN Jing-yue<sup>1</sup>, YUE Xiao-qiong<sup>1</sup>, LI Ya-xiong<sup>3</sup>, XIA Qiu-le<sup>3</sup>, ZHU Ting-wen-jia<sup>3</sup>, CHAI Li-hong<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Water and Environment, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 2. Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecology in Arid Areas, Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 3. School of Land Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** Chitosan-modified biochar (CBC) was prepared as a low-cost and highly efficient adsorbent for  $\text{Cd}^{2+}$  in aqueous solutions. Batch adsorption experiments were conducted to evaluate the adsorption performance. Characterization experiments with SEM-EDS, FTIR, and XPS were used to analyze the surface microstructure and chemical composition of the adsorbent. The results showed that the adsorption performance of CBC was remarkably improved by the introduction of surface functional groups ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ , and  $-\text{NH}_2$ ). The pseudo-second-order kinetic model and Langmuir model were better for describing the kinetics and isotherms for  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption onto CBC, indicating that the adsorption rate was determined by the active sites and controlled by monolayer chemisorption. The adsorption process was endothermic spontaneous, and the key mechanisms involved complexation, precipitation, cation exchange, and cation- $\pi$  bonds. After five instances of adsorption-desorption cycles, the adsorption capacity of CBC for  $\text{Cd}^{2+}$  still remained above 80% of the initial adsorption capacity, indicating that CBC had a favorable recyclability. The current work embodies the concept of green chemistry, and the prepared chitosan-modified biochar was a promising adsorbent for the removal of  $\text{Cd}^{2+}$  in wastewater and soil.

**Key words:** biochar; chitosan; adsorbent; cadmium (Cd) pollution; adsorption mechanism

随着工业、农业和城市的不断发展,重金属污染日益严重,目前我国超过80%的水体和10%的耕地土地都受到不同程度的重金属污染<sup>[1,2]</sup>.镉(Cd)是毒性最强的重金属元素之一,人类暴露于镉污染中,可能导致肾功能衰竭、骨疾病、神经系统疾病、嗅觉丧失、肝损伤和前列腺癌等一系列病症<sup>[3,4]</sup>.因此,镉污染治理是一个亟待解决的问题.

生物炭是一种在限氧条件下通过生物质热化学转化获得的固体材料,因其比表面积大、阳离子交换容量高、含富氧官能团丰富等特性,在重金属污染治理方面具有广阔的应用潜力<sup>[5,6]</sup>.生物炭的吸附性能与生物质原料密切相关,不同原料制备的生物炭,其理化性质和表面结构都存在很大差异<sup>[7]</sup>.因此,炭基材料的选择至关重要.我国猕猴桃种植面积和产量

均位居世界第一,其中陕西种植面积达 $6.7 \times 10^3 \text{ hm}^2$ ,接近全球的1/3,已成为世界上最大的猕猴桃生产基地<sup>[8]</sup>.猕猴桃属落叶藤蔓植物,其蔓枝可长达10 m左右,由于猕猴桃种植管理需要,夏季和冬季都要进行疏枝修剪,这些枝条作为农业废弃物被焚烧或堆弃,不仅严重污染大气环境,还容易引起病虫害.猕猴桃枝富含木质素和纤维素,热解后往往比其他农业废弃物(如作物秸秆、畜禽粪便和果壳稻壳等)表现出更高的比表面积和更低的灰分含量<sup>[9]</sup>,且其茎叶中含

收稿日期: 2023-02-28; 修订日期: 2023-04-26

基金项目: 中国工程院咨询研究项目(2019-RC-4); 国家自然科学基金项目(42077370)

作者简介: 姜凌(1977~),女,博士,副教授,主要研究方向为土壤重金属污染控制机制及修复技术, E-mail: xa\_lingjiang@163.com

\* 通信作者, E-mail: lhchaiwhy@163.com



有萜类、酚类、鞣质和多糖等成分,有利于形成羟基、羧基和氨基等多种与  $\text{Cd}^{2+}$  结合能力强的官能团. 以上特性决定了猕猴桃枝可作为一种理想的生物质原料.

为了进一步提高生物炭的吸附性能,近年来生物炭的表面改性受到越来越多的关注<sup>[10,11]</sup>. 壳聚糖是自然界中最丰富的多糖,具有良好的生物相容性、无毒无害和易化学修饰等特点. 其分子长链上的羟基、氨基和酰胺基,可借助配位键、氢键和离子键与重金属形成稳定的配合物<sup>[12]</sup>. 已有研究证明,将壳聚糖负载到生物炭表面,可显著提升生物炭表面的官能团数量、吸附位点和稳定性等. Xiang等<sup>[13]</sup>利用壳聚糖和  $\text{MgCl}_2$  改性稻壳生物炭,提高了对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附能力,并将其应用于镉污染水体和土壤的修复. Fan等<sup>[14]</sup>将壳聚糖负载在茶叶生物炭表面,增加了生物炭表面的 N/O 相关官能团,促进了对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附. Zhang等<sup>[15]</sup>将壳聚糖引入到竹炭表面,显著增加了活性吸附位点,从而提高了对水溶液中  $\text{Cr}^{6+}$  的去除率. Wang等<sup>[16]</sup>的研究发现壳聚糖可以与纳米  $\text{FeS}$  结合形成纳米配合物,通过空间位阻和静电相互作用,提高分散性,从而提高花生壳生物炭对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附能力. 此外,有研究表明壳聚糖改性生物炭的物理化学性质受生物炭的原料、制备温度和壳聚糖负载量等多种因素的影响<sup>[17]</sup>. 其吸附性能还会受初始吸附浓度、溶液 pH、吸附剂用量以及温度等因素的影响<sup>[18]</sup>. 目前以树枝废弃物为原料制备壳聚糖改性生物炭的研究较少,壳聚糖负载对生物炭理化性质和吸附特性的影响尚不明确,对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附机制也有待进一步探究.

因此,本文以猕猴桃枝为原料,壳聚糖为改性剂,制备壳聚糖改性生物炭吸附材料. 采用 SEM-EDS、FTIR 和 XPS 等表征方法对材料的结构和形貌进行表征分析. 探讨壳聚糖的引入对生物炭结构、吸附性能和环境因素的影响机制. 采用批量吸附实验探讨改性前后生物炭对水溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附性能和增益效果,以期对猕猴桃枝资源化利用和 Cd 污染治理提供新思路.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

猕猴桃枝采自陕西省周至县. 壳聚糖(脱乙酰度  $\geq 90\%$ , 粘度  $< 200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ), 购自上海阿拉丁试剂有限公司. 其他化学试剂: 盐酸, 氢氧化钠, 乙酸, 戊二醛 50% 水溶液, 氯化镉, 均为分析纯, 购自国药化学试剂有限公司. 准确称取  $2.0388 \text{ g}$  的  $\text{CdCl}_2 \cdot (5/2)\text{H}_2\text{O}$  溶解在  $1000 \text{ mL}$  去离子水中, 制得  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$  的储备溶液. 本研究中使用不同浓度的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液通过将原

液按比例稀释得到.

### 1.2 生物炭的制备与改性

原始生物炭的制备: 猕猴桃枝剪成  $3\sim 5 \text{ cm}$  小段, 用自来水清洗干净后, 去离子水冲洗 3 遍,  $60^\circ\text{C}$  干燥  $24 \text{ h}$ , 粉碎后通过 40 目筛. 将筛过的猕猴桃枝置于管式炉中 (SX-G 04135 型, 天津市中环实验电炉有限公司, 中国), 氮气气氛下, 以每分钟  $10^\circ\text{C}$  升温至  $550^\circ\text{C}$  保温  $2 \text{ h}$ . 待熔炉冷却至室温后, 收集样品, 研磨后通过 100 目筛网, 得到原始生物炭, 标记为 BC.

壳聚糖改性生物炭的制备: 将一定量的原始生物炭, 加入  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液中 (固液比为  $1:10$ ), 室温下浸渍  $24 \text{ h}$ , 过滤后, 用去离子水清洗至中性, 于烘箱中  $60^\circ\text{C}$  烘干至恒重, 备用. 准确称取  $1.0 \text{ g}$  的壳聚糖溶解于  $300 \text{ mL}$   $2\%$  乙酸溶液中, 超声均匀分散. 将酸浸后的生物炭加入壳聚糖乙酸溶液中 (生物炭与壳聚糖的质量比为  $5:1$ ), 在  $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $60^\circ\text{C}$  下搅拌  $30 \text{ min}$ , 加入  $30 \text{ mL}$   $2\%$  的戊二醛溶液继续搅拌  $30 \text{ min}$ , 滴加  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  调节 pH 至 11 后搅拌  $1 \text{ h}$ , 抽滤、洗涤至中性, 烘干, 得到壳聚糖改性生物炭, 标记为 CBC.

### 1.3 材料的测试与表征

采用扫描电子显微镜和能谱仪 (SEM-EDS, S-4800, Hitachi 公司, 日本) 进行改性前后生物炭的形貌特征和特定区域内元素的质量分数分析; 采用傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR, Nicolet 5700, Thermo Fisher Scientific 公司, 美国) 测试改性前后生物炭的红外光谱; 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Escalab 250Xi, VG 科学仪器公司, 英国) 分析吸附  $\text{Cd}^{2+}$  前后样品表面特定元素的状态.

### 1.4 批量吸附实验

采用恒温振荡批处理法测定改性前后生物炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量. 取  $25 \text{ mL}$   $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Cd}^{2+}$  溶液于  $50 \text{ mL}$  聚乙烯离心管中, 加入  $50 \text{ mg}$  吸附材料, 分别在  $25$ 、 $35$  和  $45^\circ\text{C}$  的恒温振荡器中以  $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  振荡  $24 \text{ h}$ . 然后, 在离心机中以  $3000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心  $10 \text{ min}$ , 吸取上清液过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜, 用原子吸收光谱仪 (WFX-120, 北京瑞利分析仪器有限公司, 中国) 测定滤液中  $\text{Cd}^{2+}$  浓度, 根据式 (1) 计算吸附剂的平衡吸附容量  $Q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 根据式 (2) 计算去除率  $\eta(\%)$ . 每一处理重复 3 次, 取平均值进行计算.

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

$$\eta = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $Q_e$  为平衡吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $c_0$  和  $c_e$  分别为  $\text{Cd}^{2+}$  初始浓度和平衡浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V$  为溶液体积,  $\text{L}$ ;  $m$  为吸

附剂质量, g;  $\eta$  为去除率, %.

## 1.5 吸附模型

### 1.5.1 吸附动力学模型

采用 Lagergren 准一级动力学方程[式(3)]、Lagergren 准二级动力学方程[式(4)]和颗粒内扩散模型[式(5)]对吸附动力学曲线进行拟合.

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (4)$$

$$Q_t = k_{di} t^{0.5} + a \quad (5)$$

式中,  $Q_e$  和  $Q_t$  分别为平衡吸附量和  $t$  时刻的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_1$  为准一级动力学方程常数,  $\text{h}^{-1}$ ;  $k_2$  为准二级动力学方程常数,  $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$ ;  $k_{di}$  为颗粒内扩散模型速率常数,  $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}$ ;  $a$  为颗粒吸附液膜层厚度,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

### 1.5.2 吸附等温线模型

在 25、35 和 45℃ 下, 采用 Langmuir 模型[式(6)]和 Freundlich 模型[式(8)]对吸附等温线进行拟合, 计算分离因子  $R_L$  [式(7)]评估吸附反应发生的难易程度.

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

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (7)$$

$$Q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

式中,  $Q_e$  和  $Q_{\max}$  分别为平衡吸附量和最大吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $c_e$  为平衡浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $K_L$  为 Langmuir 模型吸附常数,  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ;  $K_F$  为 Freundlich 模型常数,  $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$ ;  $1/n$  为经验常数.

### 1.5.3 吸附热力学

采用热力学公式计算吸附过程的吉布斯自由能变  $\Delta G^\theta$  [式(9)]、焓变  $\Delta H^\theta$  和熵变  $\Delta S^\theta$  [式(10)], 方程式如下:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_e \quad (9)$$

$$\ln K_e = -\frac{\Delta H^\theta}{RT} + \frac{\Delta S^\theta}{R} \quad (10)$$

式中,  $\Delta G^\theta$  为吉布斯自由能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^\theta$  为标准摩尔焓变,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^\theta$  为标准摩尔熵变,  $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ;  $K_e$  为分配系数;  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ;  $T$  为热力学温度, K.

## 1.6 吸附再生实验

通过连续 5 次吸附和解吸循环实验, 测试改性前后生物炭的再生吸附性能. 将 50 mg 饱和 Cd<sup>2+</sup> 的 BC 和 CBC 分别加入 25 mL 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 乙二胺四乙酸钠 (Na<sub>2</sub>EDTA) 洗脱液中, 在 25℃ 的恒温振荡器中以 180 r·min<sup>-1</sup> 振荡解吸 24 h. 离心后, 吸取上清液过 0.45

μm 滤膜, 测定滤液中 Cd<sup>2+</sup> 浓度. 收集固体样品, 用去离子水洗至 pH 不变, 烘干至恒重, 进行下一次吸附. 上述过程循环 5 次, 每个样本测量重复 3 次, 取平均值.

## 1.7 数据分析与质量控制

采用 Origin 8.0 进行实验数据分析和绘图. 所有实验设置 3 次重复, 实验结果用 3 次重复的平均值表示, 相对标准偏差小于 5%. 实验所用容器用 3% 硝酸溶液浸泡 24 h 后, 用去离子水冲洗 3 次.

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的特性表征

#### 2.1.1 扫描电镜分析 (SEM-EDS)

图 1(a)~1(d) 为原始生物炭 (BC) 和壳聚糖改性生物炭 (CBC) 在 1 000 倍和 5 000 倍下的 SEM 分析结果. BC 为多孔柱状结构, 孔隙结构明显 [图 1(a)]; 且外表面光滑, 孔隙结构排列整齐 [图 1(b)]. 这种外观表现出典型的木质生物炭的结构特点<sup>[18]</sup>. CBC 则呈致密的簇状结构, 孔隙结构不明显 [图 1(c)], 材料表面粗糙, 呈白色, 有光泽 [图 1(d)]. 这与 Shi 等<sup>[19]</sup> 的研究结果一致, 表明改性过程中, 壳聚糖不仅包覆在生物炭表面, 而且进入生物炭的孔隙中, 改变了生物炭的孔隙结构. 图 1(e) 和 1(f) 为 BC 和 CBC 的 EDS 能谱图, 如图所示, 生物炭表面主要含 C 和 O 元素及少量微量元素 (如 K、Mg、Ca), 改性后 C 元素质量分数降低, O 元素质量分数增加, 新增 N 元素谱峰, 说明壳聚糖成功包覆在生物炭表面. 由于壳聚糖含有高比例羟基 (—OH) 和氨基 (—NH<sub>2</sub>) 官能团, 降低了生物炭表面 C 元素占比<sup>[17, 20]</sup>, 提高了生物炭的极性和亲水性<sup>[9]</sup>, 从而有利于其与水溶液中重金属离子的结合.

#### 2.1.2 傅里叶变换红外光谱分析 (FTIR)

图 2 为改性前后生物炭的 FTIR 分析结果. 由图可见, BC 和 CBC 红外光谱特征峰的位置基本相同, 但峰的振动强度有所差异. 在 3 435~3 450 cm<sup>-1</sup> 处有宽而强的吸收带, 这是醇和羧基官能团中 O—H 的伸缩振动吸收峰<sup>[21]</sup>. 在 2 920~2 979 cm<sup>-1</sup> 处为脂肪性 —CH<sub>2</sub> 的不对称伸缩振动吸收峰<sup>[22]</sup>; 在 1 630~1 634 cm<sup>-1</sup> 为羧基和酮基中 C=O 的伸缩振动. 在 1 387 cm<sup>-1</sup> 为酚羟基 C—OH 的伸缩振动吸收峰<sup>[14]</sup>; 1 046~1 077 cm<sup>-1</sup> 对应于纤维素、半纤维素和木质素的 C—O 键的伸缩振动吸收峰<sup>[23]</sup>. 与 BC 相比, CBC 在 2 924.63 cm<sup>-1</sup> 附近出现了甲基和亚甲基峰; 在 1 630.60 cm<sup>-1</sup> 附近的振动峰增强, 是由于 N—H 键的剪式弯曲振动峰叠加所致; 在 1 387.31 cm<sup>-1</sup> 处的振动峰强度增加, 酚羟基 C—OH 基团数量增加; 在 1 046.27 cm<sup>-1</sup> 附近的 C—N 伸缩振动带和 C—O—C 伸缩振动带重叠, 导致吸收



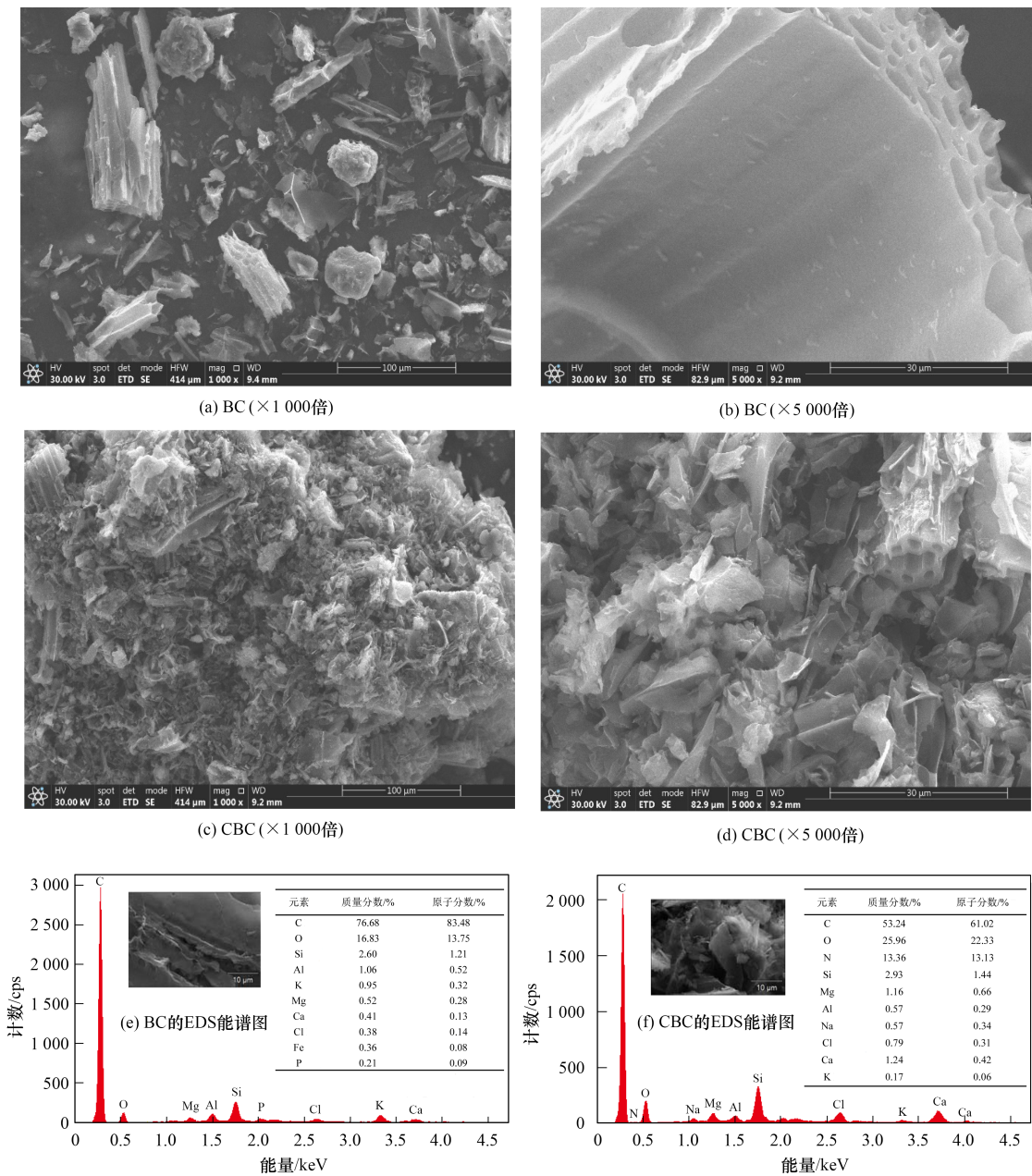


图1 BC和CBC的SEM和EDS表面元素分布

Fig. 1 SEM images and EDS elemental maps of BC and CBC

峰强度增大<sup>[24]</sup>. 与Chen等<sup>[20]</sup>的FTIR光谱比较,具有相似的特征峰,表明壳聚糖成功加载到生物炭上.

2.1.3 X射线光电子能谱分析(XPS)

对生物炭进行X射线光电子能谱分析,可以得到关于生物炭改性前后及吸附Cd<sup>2+</sup>后的官能团数量、特征原子的变化信息<sup>[17]</sup>. 图3(a)为BC、CBC及其吸附Cd<sup>2+</sup>后CBC-Cd的XPS全谱图. 与BC相比,CBC的全谱图中O 1s峰增加,C 1s峰减小,新增N 1s峰,证明壳聚糖成功负载到生物炭表面<sup>[25]</sup>. 吸附Cd<sup>2+</sup>后在406 eV出现了Cd 3d的谱峰,高分辨率的Cd 3d光谱如图3(b)所示,Cd 3d的两个峰分别归属于Cd 3d<sub>3/2</sub>(412.65 eV)和Cd 3d<sub>5/2</sub>(406.08 eV),表明CBC成功吸

附了Cd<sup>2+</sup>. 图4(c)为CBC的C1s谱图,在284.80、285.89和287.31 eV有3个峰,分别是脂肪族或芳香族中的碳原子C—C/C=C(53.91%),羟基碳C—O(28.19%)和羰基碳C=O(17.90%). 图4(d)为CBC吸附Cd<sup>2+</sup>后的C 1s谱图,C—C/C=C的结合能没有发生变化,C—O和C=O的结合能升高为286.36 eV和288.06 eV,表明在CBC对Cd<sup>2+</sup>的吸附过程中,C原子没有直接参与成键,而羟基C—O和羰基C=O参与成键,O原子的核外电子分享给Cd<sup>2+</sup>,其相邻的C原子电子云密度降低,结合能升高. 由图3(e)和3(f)知,CBC吸附Cd<sup>2+</sup>前后C—O的电子结合能由532.64 eV变为532.75 eV,C=O的电子结合能由533.77 eV

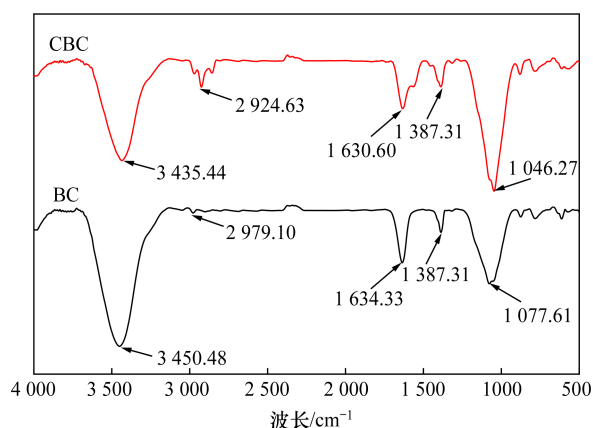


图2 BC和CBC的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of BC and CBC

变为 534.04 eV,这是因为 O 原子参与了配位反应,与  $\text{Cd}^{2+}$  共享电子对,使其自身的电子云密度降低,结合能增加.图 4(g)和 4(h)分别是吸附前后 N 1s 的 XPS 谱图,吸附前结合能为 399.81 eV,吸附后结合能增加到 400.04 eV,这是因为 N 贡献电子给  $\text{Cd}^{2+}$ ,其本身的电子云密度降低,结合能增加.综上所述,在 CBC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附过程中 C—O、—C=O 和 —NH<sub>2</sub> 基团参与了配位反应.

## 2.2 批量吸附实验

### 2.2.1 溶液初始 pH 对吸附效果的影响

溶液初始 pH 是一个重要的参数,影响炭基材料的表面电荷,官能团的形态和金属离子的电离程度<sup>[25]</sup>.当 pH > 7 时,溶液中 OH<sup>-</sup> 浓度处于较高水平,会与  $\text{Cd}^{2+}$  结合生成  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  沉淀,干扰去除率的计算,因此在溶液 pH 范围为 2~7 的条件下,考察溶液初始 pH 对生物炭材料吸附性能的影响.由图 4(a)可见,BC 和 CBC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率随 pH 的上升而逐渐增大.在溶液初始 pH 为 2~3 范围内,生物炭材料对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附量较小,这是因为在酸性条件下,溶液中大量的 H<sup>+</sup> 与  $\text{Cd}^{2+}$  竞争吸附位点,同时,酸性官能团表面因质子化而带正电荷,对  $\text{Cd}^{2+}$  产生静电排斥<sup>[26]</sup>.当 pH 达到 3~6 时,吸附量急剧增加,BC 和 CBC 的吸附量分别从 0.93 mg·g<sup>-1</sup> 和 4.60 mg·g<sup>-1</sup> 增加到 13.33 mg·g<sup>-1</sup> 和 26.60 mg·g<sup>-1</sup>.这是由于随着溶液中 H<sup>+</sup> 浓度降低,静电斥力和竞争作用减弱,吸附效率显著提高<sup>[27,28]</sup>.当 pH 从 6 增加到 7 时,生物炭材料对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量无明显变化.这可能是由于官能团的去质子化达到最大值.此外,pH 值对吸附过程的影响也可以从吸附材料的表面电荷来解释[图 4(b)].BC 和 CBC 吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的零电荷点(pH<sub>pzc</sub>)约为 6.19 和 7.52,当环境 pH 值低于 pH<sub>pzc</sub> 时,吸附剂表面为正电荷,由于静电排斥作用,不利于对带正电荷的金属离子的吸附.然而,值得注意的是 CBC 在酸性环境中对

$\text{Cd}^{2+}$  仍表现出良好的吸附性能,说明 CBC 与  $\text{Cd}^{2+}$  之间的相互作用不单是静电作用.根据软硬酸碱理论,CBC 表面的一NH<sub>2</sub>(软碱)易于与  $\text{Cd}^{2+}$ (软酸)形成共价键.因此,吸附容量的变化是配位作用和静电作用共同作用的结果.

综上所述,BC 和 CBC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率均在 pH > 3 时显著增加,pH 为 6 时达到最大值.因此,在后续实验中,溶液的初始 pH 被设定为 6.

### 2.2.2 投加量对吸附效果的影响

为了最大限度地利用吸附剂的活性位点,需要考察吸附剂投加量对吸附量和去除率的影响,以确定最佳投加量,结果如图 5 所示.随着投加量从 10 mg 增加到 100 mg,BC 和 CBC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除率分别从 6.9% 和 14.5% 增加到 34.3% 和 90.4%,而吸附量则分别从 17.3 mg·g<sup>-1</sup> 和 36.3 mg·g<sup>-1</sup> 下降到 8.6 mg·g<sup>-1</sup> 和 22.7 mg·g<sup>-1</sup>.通常随着吸附剂投加量增加吸附位点和比表面积增大,因此吸附量增大<sup>[29]</sup>.然而,投加量过大时,过剩的吸附剂导致吸附位点的利用效率降低,且会产生团聚现象,造成吸附位点重叠, $\text{Cd}^{2+}$  扩散受阻,因而吸附剂的单位吸附量降低.综合考虑,BC 和 CBC 的最佳投加量确定在 40~60 mg (1.6~2.4 g·L<sup>-1</sup>) 左右.此外,CBC 的去除率和吸附量明显高于 BC,表明壳聚糖改性可以提高生物炭对重金属的吸附性能.

### 2.2.3 吸附动力学

准一级和准二级动力学及颗粒内扩散模型的拟合结果如图 6 所示.由图 6(a)可见,两种生物炭吸附材料对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附均分为快慢两个阶段.在快反应阶段(0~240 min), $\text{Cd}^{2+}$  迅速占据可用的活性位点,BC 和 CBC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量分别达到最大吸附量的 57.1% 和 81.6%.在慢反应阶段(240~1440 min),吸附量缓慢增加,分别在 720 min(BC)和 480 min(CBC)达到吸附平衡.可见壳聚糖改性提高了吸附速率,缩短了到达平衡的时间.由表 1 可知,BC 和 CBC 准二级动力学拟合结果的 R<sup>2</sup> 分别为 0.975 0 和 0.955 6,均高于准一级动力学拟合结果的 0.925 3 和 0.877 5.此外,BC 准一级和准二级动力学模型计算出的平衡吸附量分别为 11.54 mg·g<sup>-1</sup> 和 13.50 mg·g<sup>-1</sup>,后者与实验结果 13.33 mg·g<sup>-1</sup> 更接近;相比之下,CBC 的平衡吸附量提升明显,分别为 26.28 mg·g<sup>-1</sup> 和 28.64 mg·g<sup>-1</sup>,准二级动力学模型也与实验结果 28.60 mg·g<sup>-1</sup> 更接近.这表明准二级动力学方程能更好描述两种吸附材料对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附过程,吸附速率与吸附过程驱动力的平方成正比,表明吸附速率主要受化学吸附过程控制<sup>[30]</sup>.

为了进一步研究吸附过程中的扩散机制和控速



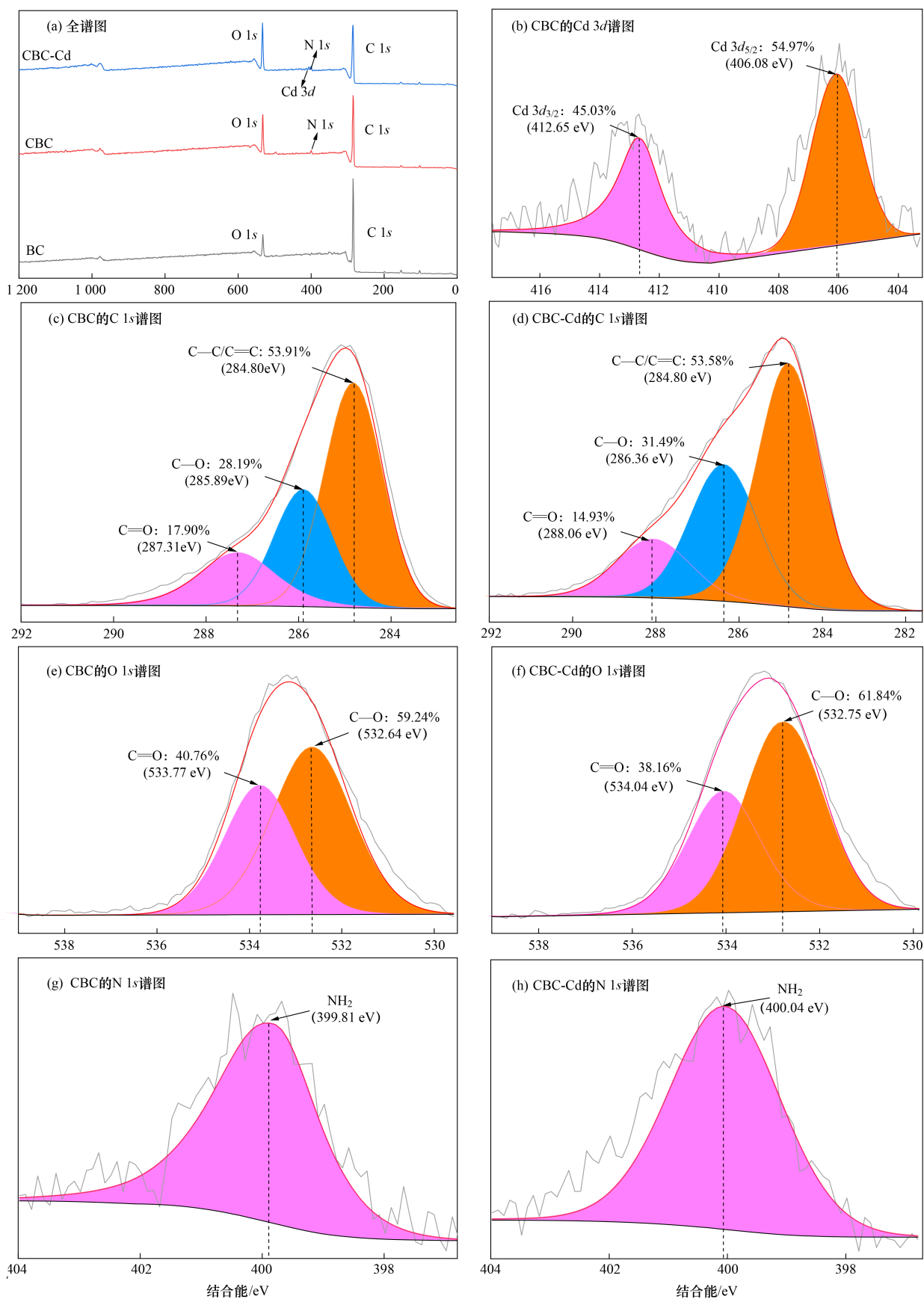


图3 BC、CBC和CBC-Cd的XPS谱图

Fig. 3 XPS spectra of BC, CBC, and CBC-Cd

步骤,采用颗粒内扩散模型对吸附结果进行拟合,结果如图6(b)所示,吸附过程分为两个阶段,第一阶段

可视为陡坡阶段,此时  $\text{Cd}^{2+}$  迅速扩散到吸附剂外表面,即表面扩散阶段,由于  $\text{Cd}^{2+}$  与吸附材料表面的强

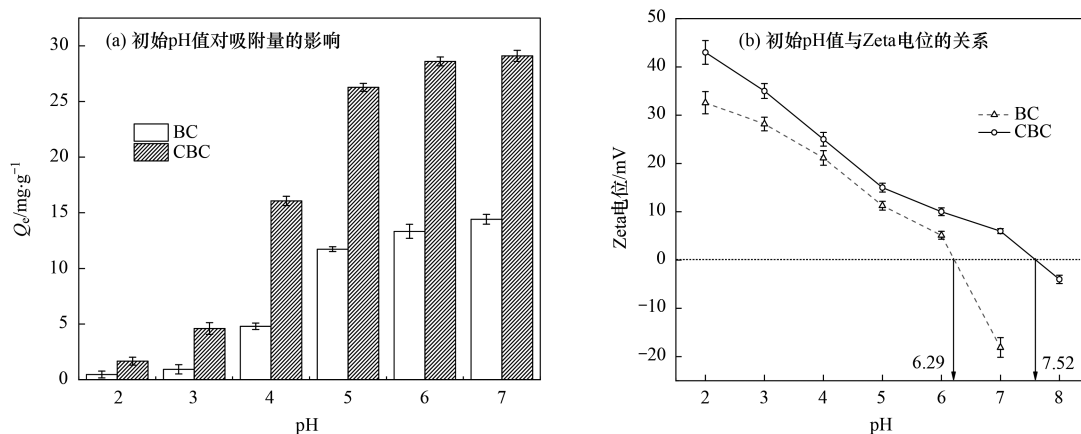


图4 溶液初始pH对吸附量和Zeta电位的影响

Fig. 4 Effect of solution pH on the adsorption capacity and Zeta potential of BC and CBC

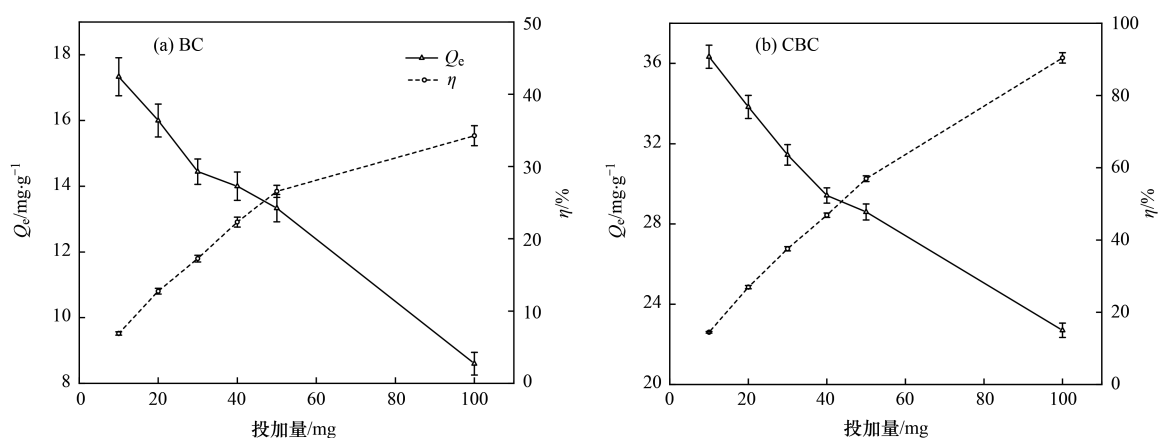
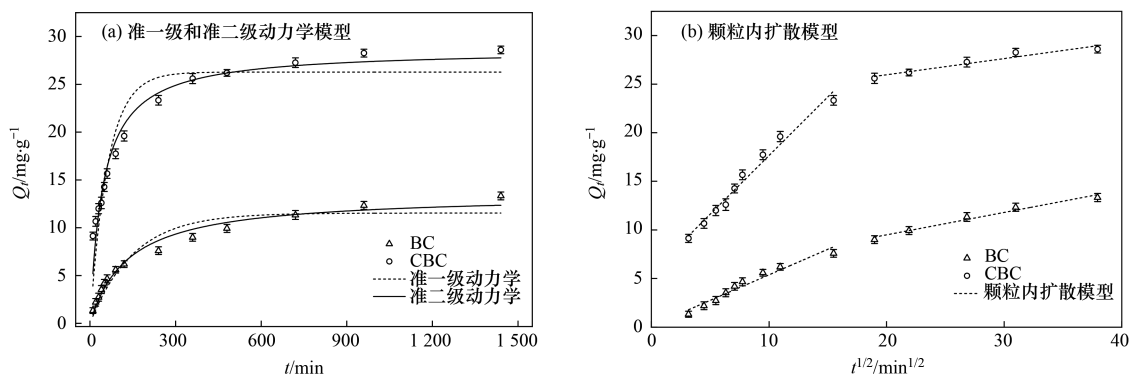


图5 投加量对吸附量和去除率的影响

Fig. 5 Effect of dosage on adsorption capacity and removal efficiency of BC and CBC

相互作用,第一阶段的瞬时吸附非常快,这是由于静电作用引起的物理吸附过程<sup>[31]</sup>. 第二阶段为缓坡阶段,  $\text{Cd}^{2+}$ 需要扩散至吸附材料内部才能与吸附位点结合,这是一个缓慢的过程,以配位或沉淀反应为主<sup>[32]</sup>. 截距( $a$ )与边界层厚度有关,截距( $a$ )越大,边

界层对吸附过程的影响越大. 由表1可以看出,第二阶段的截距比第一阶段大得多,说明第二阶段边界层厚度对吸附速率的影响比第一阶段大. 此外,颗粒内扩散模型拟合直线不过原点,表明BC和CBC对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附受多种机制的影响.

图6 BC和CBC对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附动力学拟合Fig. 6 Kinetic fitting curves of  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption onto BC and CBC

## 2.2.4 吸附等温线

吸附等温线可以用来描述一定温度条件下,吸附材料的吸附量与吸附质的平衡浓度的曲线关系.

通过对吸附过程中吸附等温线模型的拟合,可以进一步研究吸附机制<sup>[33, 34]</sup>. 图7(a)为改性前后生物炭在25、35和45℃下的初始浓度( $c_0$ )对吸附量( $Q_e$ )的影响.



表 1 BC 和 CBC 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附动力学拟合参数

Table 1 Kinetic model fitting parameters for Cd<sup>2+</sup> adsorption on BC and CBC

| 吸附剂 | 准一级动力学模型                     |                             |         | 准二级动力学模型                     |                                    |         | 颗粒内扩散模型                                               |                              |                                                       |                              |
|-----|------------------------------|-----------------------------|---------|------------------------------|------------------------------------|---------|-------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------|
|     | $Q_e$<br>/mg·g <sup>-1</sup> | $k_1$<br>/min <sup>-1</sup> | $R^2$   | $Q_e$<br>/mg·g <sup>-1</sup> | $k_2$<br>/g·(mg·min) <sup>-1</sup> | $R^2$   | $k_{d1}$<br>/mg·(g·min <sup>1/2</sup> ) <sup>-1</sup> | $a_1$<br>/mg·g <sup>-1</sup> | $k_{d2}$<br>/mg·(g·min <sup>1/2</sup> ) <sup>-1</sup> | $a_2$<br>/mg·g <sup>-1</sup> |
| BC  | 11.54                        | 0.006 5                     | 0.925 3 | 13.50                        | 0.000 5                            | 0.975 0 | 0.524 9                                               | 0.135 6                      | 0.230 4                                               | 4.888 6                      |
| CBC | 26.28                        | 0.016 0                     | 0.877 5 | 28.64                        | 0.000 7                            | 0.955 6 | 1.206 0                                               | 5.595 0                      | 0.166 3                                               | 22.640 3                     |

响,从中可知,两种吸附材料对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量随着初始浓度的增大而增大,直到达到饱和. 在 25、35 和 45℃ 下 BC 的最大吸附量分别为 18.67、19.33 和 20.67 mg·g<sup>-1</sup>,改性后的 CBC 吸附量达到 38.67、40.67 和 43.33 mg·g<sup>-1</sup>,较前者提升了 107.12%、110.40% 和 109.63%. 这一结果一方面说明,壳聚糖的负载有利于增加生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附. 另一方面说明, Cd<sup>2+</sup> 的吸附量随温度升高而增大,表明升高温度可以促进 Cd<sup>2+</sup> 吸附.

采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对 25、35 和 45℃ 下的吸附等温线进行拟合[图 7(c)和 7(d)],吸附等温参数计算结果如表 2 所示, Langmuir 等温拟合结果的相关系数  $R^2$  均高于 Freundlich 等温拟合结果,且最大吸附容量与实验结果接近,说明两种生物

炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附更符合 Langmuir 等温线模型,单分子层的化学吸附起主要作用. Langmuir 方程的无量纲常数分离因子  $R_L$  可以预测吸附材料与 Cd<sup>2+</sup> 之间的亲和度<sup>[30,35]</sup>. 由分离因子  $R_L$  与  $c_0$  的关系曲线[图 7(b)]可见,不同吸附温度下的  $R_L$  值在 0.010 3~0.725 1 范围内(介于 0~1),表明改性前后两种生物炭吸附材料对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附均为优惠吸附(favorable),且 CBC 的  $R_L$  值小于 BC,表明 CBC 对 Cd<sup>2+</sup> 亲和力更强. 此外,随着初始浓度和温度的增大  $R_L$  值减小,表明增大浓度和温度对吸附过程有利. Freundlich 等温吸附模型中  $1/n$  的数值在 0.1~0.3 之间,远小于 1,表示被吸附离子易于吸附在吸附剂表面<sup>[36]</sup>. 且 CBC 的  $1/n$  数值均小于 BC,说明壳聚糖改性使得生物炭对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附更容易进行.

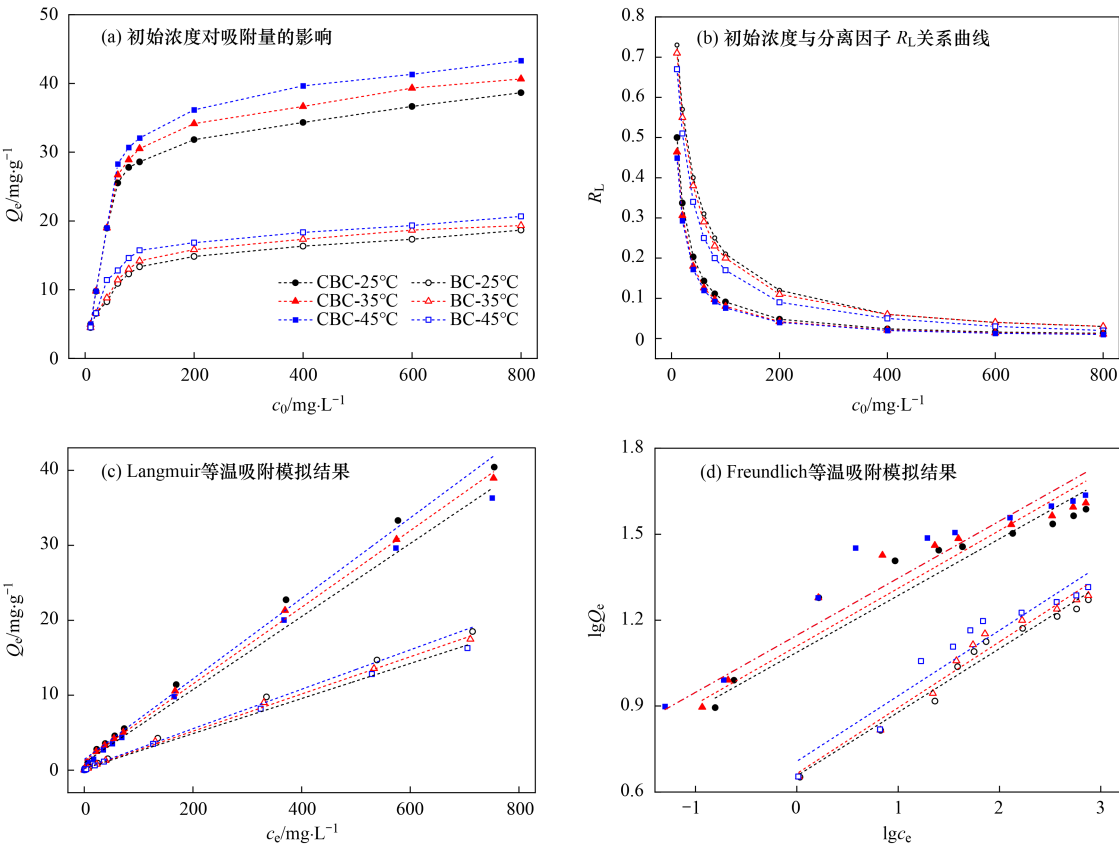


图 7 BC 和 CBC 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附等温过程

Fig. 7 Isothermal adsorption process of Cd<sup>2+</sup> on BC and CBC at different temperatures

2.2.5 吸附热力学

为了研究改性后生物炭的吸附热力学性质,揭

示吸附作用机制,计算了吸附过程的热力学参数 ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  和  $\Delta G^0$ ). 图 8 为  $\ln K_e$  对  $1/T$  的拟合直线,根据

表 2 BC 和 CBC 对 Cd<sup>2+</sup> 的等温吸附模型拟合参数  
Table 2 Isotherm fitting parameters of Cd<sup>2+</sup> adsorption on BC and CBC

| 模型         | 参数 <sup>1)</sup> | 25℃     |          | 35℃     |          | 45℃     |          |
|------------|------------------|---------|----------|---------|----------|---------|----------|
|            |                  | BC      | CBC      | BC      | CBC      | BC      | CBC      |
| Langmuir   | $Q_{\max}$       | 18.67   | 38.67    | 19.33   | 40.67    | 20.67   | 43.33    |
|            | $K_L$            | 0.037 7 | 0.099 4  | 0.040 6 | 0.112 4  | 0.049 2 | 0.124 1  |
|            | $R^2$            | 0.995 2 | 0.996 6  | 0.997 2 | 0.997 6  | 0.996 4 | 0.997 8  |
| Freundlich | $K_F$            | 4.531 7 | 12.236 2 | 4.615 9 | 12.850 2 | 5.093 4 | 14.031 6 |
|            | $1/n$            | 0.222 1 | 0.198 1  | 0.230 0 | 0.202 1  | 0.228 6 | 0.199 3  |
|            | $R^2$            | 0.967 9 | 0.830 3  | 0.963 3 | 0.845 9  | 0.915 0 | 0.865 2  |

1)  $Q_{\max}$  的单位为  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $K_L$  的单位为  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ,  $K_F$  的单位为  $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$

拟合直线的斜率和截距及[式(9)和式(10)]可求出  $\Delta H^\theta$  和  $\Delta S^\theta$  (表 3)。结果显示,在 3 个温度条件下,  $\Delta H^\theta$  和  $\Delta S^\theta$  均为正值,  $\Delta G^\theta$  均为负值。  $\Delta H^\theta$  为正值表明 BC 和 CBC 对 Cd<sup>2+</sup> 吸附具有吸热性质,  $\Delta S^\theta$  为正值表明吸附过程中溶液和吸附剂的部分结构发生了变化,导致生物炭/溶液界面体系的随机性增加<sup>[37]</sup>。  $\Delta G^\theta$  为负值, 吸附过程可以自发可行。 而  $\Delta G^\theta$  的绝对值随温度的升高而增大,说明温度越高,越有利于吸附。 这是因为高温下有利于去溶剂化作用,从而促进了 Cd<sup>2+</sup> 的扩散和吸附<sup>[38]</sup>。

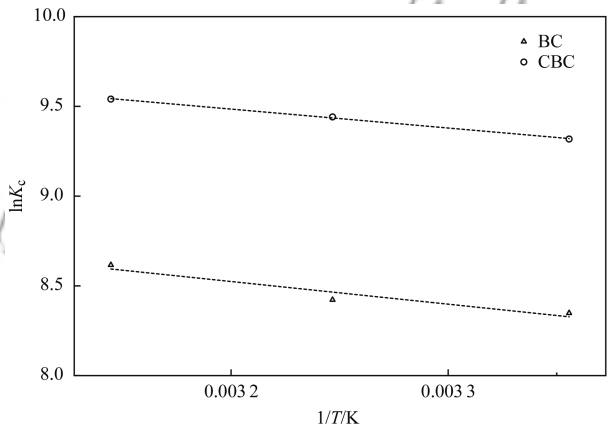


图 8 改性前后生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的  $\ln K_c$  对  $1/T$  拟合直线  
Fig. 8 Fitting straight line of  $\ln K_c$  versus  $1/T$  for adsorption of Cd<sup>2+</sup> by BC and CBC

表 3 BC 和 CBC 吸附 Cd<sup>2+</sup> 的热力学参数  
Table 3 Thermodynamic parameters for Cd<sup>2+</sup> adsorption on BC and CBC

| 生物炭 | $\Delta H^\theta/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta S^\theta/\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ | $\Delta G^\theta/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |        |        |
|-----|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------|--------|
|     |                                                   |                                                                   | 25℃                                               | 35℃    | 45℃    |
| BC  | 10.49                                             | 104.46                                                            | -20.68                                            | -21.56 | -22.78 |
| CBC | 8.77                                              | 106.92                                                            | -23.08                                            | -24.17 | -25.22 |

2.3 吸附机制

壳聚糖分子链中的 C<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> 活性基团上的 N 原子具有孤对电子,能进入金属离子的空轨道中,发生配位反应,对金属离子有稳定的配位作用。一级羟基 (C<sub>6</sub>-OH) 在空间构象上,可较为自由地扭转,位阻较小,可以与其它基团结合,从而实现将壳聚糖嫁接于

支撑体(生物炭)表面,以提高生物炭的稳定性和对重金属离子的吸附量。SEM-EDS 分析结果[图 1(a)和 1(b)]显示本研究所选用的猕猴桃枝生物炭(BC)具有丰富的孔隙结构和相对较大的比表面积,这是由于猕猴桃枝中含有丰富的纤维素、木质素<sup>[9]</sup>,有助于形成多孔结构和活性基团,为壳聚糖的负载提供了良好支撑体。改性后[图 1(c)和 1(d)],由于壳聚糖的包覆作用,孔隙结构不明显,比表面积降低,而吸附容量提高[图 7(a)],说明吸附过程受比表面积影响较小,主要由化学吸附控制<sup>[39]</sup>。元素分析结果显示改性后生物炭表面的 N、O 元素含量明显增加,说明改性后生物炭表面引入了含 N 和含 O 官能团。结合图 2 的 FTIR 分析结果, CBC 中的酰胺基 (NH<sub>2</sub>-C=O) 和酚羟基 (C-OH) 吸收峰面积都有明显增加,说明引入了具有孤对电子的基团 (C=N: 和 C=O:), 加强了与 Cd<sup>2+</sup> 离子的配位作用。此外, CBC 具有相对集中的芳香化结构,具有  $\pi$  电子,双键的引入加强了  $\pi$  电子云密度,而 Cd<sup>2+</sup> 离子具有空的 d 轨道,两者可以形成紧密的共价电子云结构,即阳离子- $\pi$  键作用。阳离子交换也被认为是生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup> 的主要机制<sup>[40]</sup>。由 EDS 分析结果[图 1(e)和 1(f)],改性后 CBC 中的 Na、Mg 和 Ca 含量较 BC 明显增加,离子交换能力也有所增强<sup>[41]</sup>。在 XPS 全谱图中,改性后在 399.81 eV 新增 N 1s 峰[图 3(a)],这归因于壳聚糖表面的一 NH<sub>2</sub> 基团[图 3(e)],结合 Zeta 电位测定结果[图 4(b)],改性后 Zeta 零电位点升高,这可能是由于氨基质子化引起的,表明生物炭表面接枝了一 NH<sub>2</sub> 基团,进一步证实了壳聚糖负载成功<sup>[19]</sup>。吸附 Cd<sup>2+</sup> 后出现了一个新的峰 Cd 3d(405 eV)[图 3(b)],表明 CBC 成功吸附 Cd<sup>2+</sup>。在 C 1s 谱图中[图 3(e)], C-C/C=C 基团结合能和峰面积基本不变, C-O 基团峰面积增大,而 C=O 基团峰面积减小,表明在吸附 Cd<sup>2+</sup> 的过程中,含氧官能团参与反应,碳氧双键断裂,碳氧单键形成<sup>[42]</sup>。同时, C-O 和 C=O 的结合能分别增加了 0.47 eV 和 0.75 eV,碳结合能的增强表明, CBC 对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附受  $\pi$  电子离域的影响<sup>[43]</sup>。在 O 1s 谱图中[图 3(c)和 3(d)],

C—O 基团峰面积从 59.24% 增加至 61.84%, 而 C=O 基团峰面积从 40.76% 减小至 38.16%, 表明含氧官能团在吸附过程中起着主要作用. N 1s 和 O 1s 结合能增加[图 3(e)~3(h)], 这表明酰胺基(N—C=O)是 CBC 吸附  $\text{Cd}^{2+}$  过程中起关键作用的官能团, 形成了 XN—金属配合物. 此外, 吸附  $\text{Cd}^{2+}$  后出现了  $\text{Cd } 3d_{5/2}$  (412.65 eV) 和  $\text{Cd } 3d_{3/2}$  (406.08 eV) [图 3(b)], 对应峰面积为 54.97% 和 45.03%, 这与 Yu 等<sup>[44]</sup> 的研究结果相似, 表明吸附后的  $\text{Cd}^{2+}$  以  $\text{CdO}$  和  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  形式存在, 其中以  $\text{CdO}$  为主, 说明沉淀作用机制的存在. 综上, CBC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附作用机制主要为配位作用、表面沉淀作用、离子交换作用和阳离子— $\pi$  键作用.

吸附等温线和动力学实验结果表明, CBC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附符合 Langmuir 等温模型和准二级动力学模型, 说明吸附过程以化学吸附为主, 物理吸附为辅. 改性后颗粒内扩散模型  $k_{di}$  增大, 表明 CBC 与  $\text{Cd}^{2+}$  的结合更迅速, 最大吸附容量提高了 107.12%, 达到  $38.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (25°C). 与其它相关研究比较, 吸附容量高于 KOH 改性花旗松生物炭 ( $29.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[45]</sup>、碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭 ( $23.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[2]</sup> 和稻草秸秆生物炭 ( $7.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[46]</sup> 等吸附材料, 这主要得益于猕猴桃枝富含酚酸类和酮类等活性物质<sup>[8]</sup>, 为吸附重金属离子提供了更多的吸附活性位点, 壳聚糖的负载使其吸附容量和稳定性进一步增强. 由此可见, 与其它农林废弃物相比猕猴桃枝是一种有价值的生物质原料, 壳聚糖改性生物炭对  $\text{Cd}^{2+}$  的去除具有明显优势. 然而, 由于矿物含量低和比表面积较小, CBC 的吸附容量低于含 Fe<sup>[11,33]</sup>、Mg<sup>[41]</sup> 和 S<sup>[27]</sup> 等改性生物炭材料, 未来将继续探索提高 CBC 的吸附容量和稳定性, 及其在水体和土壤环境中的实际应用问题, 为其推广和实际应用提供理论依据.

#### 2.4 吸附再生实验

为了评价改性前后生物炭的稳定性和实用性. 用  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙二胺四乙酸钠 ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) 溶液作为洗脱液进行吸附再生实验. 如图 9 所示, BC 和 CBC 的吸附量在每一次连续循环中都在下降, 这可能是由于未解吸  $\text{Cd}^{2+}$  占据了一定比例的吸附位点, 以及材料表面积和官能团强度的减少所致<sup>[35,43]</sup>. 进行连续 5 次吸附-解吸循环后, BC 和 CBC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附量分别为 8.60 和  $23.54 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 保持在第 1 次吸附量的 61.4% 和 81.2%, 可见壳聚糖的负载可以提升生物炭的重复利用性能. 此外, 壳聚糖包覆还可以阻碍木质素分子的分解, 提高生物炭的稳定性. 且改性过程绿色环保, 主要体现在改性剂、改性过程和改性材料的应用均不会引入二次污染. 综上, 壳聚糖改性生物炭具有吸附速率快、吸附稳定性好, 且制备工艺简单、经济

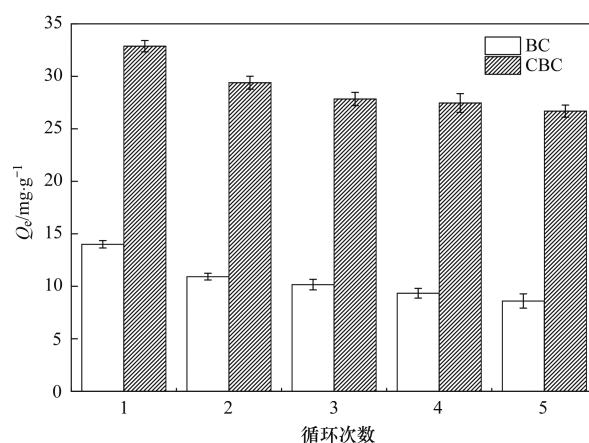


图 9 循环次数对改性前后生物炭吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的影响

Fig. 9 Effect of adsorption-desorption cycles on adsorption capacities of  $\text{Cd}^{2+}$  by BC and CBC

环保的特点, 可作为水体和土壤环境中  $\text{Cd}^{2+}$  的高效吸附剂.

### 3 结论

(1) 以猕猴桃枝生物炭为基体材料, 利用壳聚糖改性, 制备了壳聚糖改性生物炭复合材料 (CBC). SEM-EDS、FTIR 和 XPS 表征分析结果证明了壳聚糖成功负载到生物炭表面, 改性后生物炭表面的氨基 ( $-\text{NH}_2$ )、酚羟基 ( $-\text{C}-\text{OH}$ ) 和羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 等官能团可作为配体增强对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附容量和吸附稳定性.

(2) 准二级动力学模型能更好描述 CBC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附过程, 即吸附速率由吸附材料表面活性位点决定. 颗粒内扩散模拟结果显示, 吸附过程分为外层扩散和颗粒内扩散两个阶段, 拟合直线不过原点, 说明吸附受多种机制的影响, CBC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的主要吸附机制为配位作用、表面沉淀作用、离子交换作用和阳离子— $\pi$  键作用.

(3) CBC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附过程更好地符合 Langmuir 等温模型, 说明单分子层的化学吸附起主要作用. 分离因子  $R_L$  和  $1/n$  均小于未改性生物炭 (BC), 且均远小于 1, 表明 CBC 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附反应更容易进行. 在 25、35 和 45°C 下, 吸附容量较改性前提升了 107.12%、110.40% 和 109.63%.

(4) 吸附热力学结果显示,  $\Delta H^\theta$  和  $\Delta S^\theta$  均为正值,  $\Delta G^\theta$  均为负值, 表明 CBC 对  $\text{Cd}^{2+}$  吸附过程为吸热熵增加的自发过程, 高温有利于吸附.

#### 参考文献:

- [1] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报 [EB/OL]. [http://www.gov.cn/foot/2014-04/17/content\\_2661768.htm](http://www.gov.cn/foot/2014-04/17/content_2661768.htm), 2022-09-15.
- [2] 崔志文, 任艳芳, 王伟, 等. 碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制 [J]. 环境科学, 2020, 41(7):



- 3315-3325.
- Cui Z W, Ren Y F, Wang W, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of cadmium in water by alkali and magnetic composite modified wheat straw biochar[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3315-3325.
- [3] 覃建军, 唐盛爽, 蒋凯, 等. 螯合剂 GLDA 对象草修复镉污染农田的影响[J]. *环境科学*, 2020, **41**(8): 3862-3869.
- Qin J J, Tang S S, Jiang K, *et al.* Effects of chelate GLDA on the remediation of cadmium contaminated farmland by *Pennisetum purpureum* schum [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(8): 3862-3869.
- [4] 王鑫宇, 孟海波, 沈玉君, 等. 改性生物炭特性表征及对冶炼厂周边农田土壤铜镉形态的影响[J]. *环境科学*, 2021, **42**(9): 4441-4451.
- Wang X Y, Meng H B, Shen Y J, *et al.* Characteristics of modified biochars and their immobilization effect on Cu and Cd in polluted farmland soil around smelter[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(9): 4441-4451.
- [5] 闵炳坤, 李坤权. 高比表面疏脉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.
- [6] 毕景望, 单锐, 韩静, 等. 改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附特性[J]. *环境科学*, 2020, **41**(4): 1770-1778.
- Bi J W, Shan R, Han J, *et al.* Preparation of modified watermelon biochar and its adsorption properties for Pb(II) [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(4): 1770-1778.
- [7] 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.
- [8] 任春燕, 郭堤, 刘翔宇, 等. 猕猴桃木生物质炭对溶液中 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 的吸附及应用研究[J]. *农业环境科学学报*, 2019, **38**(8): 1982-1990.
- Ren C Y, Guo D, Liu X Y, *et al.* Application of biochar derived from kiwi pruning branches for Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> adsorption in aqueous solutions [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, **38**(8): 1982-1990.
- [9] Fan H, Shen Z X, Wang X R, *et al.* Kiwi twig biochar recycling promoting the reduction of NO by a MnO<sub>2</sub> catalyst [J]. *Applied Surface Science*, 2022, **596**, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.153644.
- [10] Hamid Y, Liu L, Usman M, *et al.* Functionalized biochars: synthesis, characterization, and applications for removing trace elements from water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **437**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.129337.
- [11] Chin J F, Heng Z W, Teoh H C, *et al.* Recent development of magnetic biochar crosslinked chitosan on heavy metal removal from wastewater-modification, application and mechanism [J]. *Chemosphere*, 2022, **291**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.133035.
- [12] 杨雪玲, 王明星, 徐国敏, 等. 壳聚糖改性生物炭对水稻土甲基汞生成及其稻米积累的影响[J]. *环境科学*, 2021, **42**(3): 1191-1196.
- Yang X L, Wang M X, Xu G M, *et al.* Effects of chitosan-modified biochar on formation of methylmercury in paddy soils and its accumulation in rice [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(3): 1191-1196.
- [13] Xiang J X, Lin Q T, Yao X S, *et al.* Removal of Cd from aqueous solution by chitosan coated MgO-biochar and its in-situ remediation of Cd-contaminated soil [J]. *Environmental Research*, 2021, **195**, doi: 10.1016/j.envres.2020.110650.
- [14] Fan S S, Fan X R, Wang S, *et al.* Effect of chitosan modification on the properties of magnetic porous biochar and its adsorption performance towards tetracycline and Cu<sup>2+</sup> [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2023, **33**, doi: 10.1016/j.scp.2023.101057.
- [15] Zhang H, Xiao R, Li R H, *et al.* Enhanced aqueous Cr(VI) removal using chitosan-modified magnetic biochars derived from bamboo residues [J]. *Chemosphere*, 2020, **261**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127694.
- [16] Wang H, Liu R R, Chen Q, *et al.* Biochar-supported starch/chitosan-stabilized nano-iron sulfide composites for the removal of lead ions and nitrogen from aqueous solutions [J]. *Bioresource Technology*, 2022, **347**, doi: 10.1016/j.biortech.2022.126700.
- [17] Gao N, Du W Z, Zhang M Y, *et al.* Chitosan-modified biochar: preparation, modifications, mechanisms and applications [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, **209**: 31-49.
- [18] Boraah N, Chakma S, Kaushal P. Attributes of wood biochar as an efficient adsorbent for remediating heavy metals and emerging contaminants from water: a critical review and bibliometric analysis [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, **10**(3), doi: 10.1016/j.jece.2022.107825.
- [19] Shi Y J, Hu H D, Ren H Q. Dissolved organic matter (DOM) removal from biotreated coking wastewater by chitosan-modified biochar: adsorption fractions and mechanisms [J]. *Bioresource Technology*, 2020, **297**, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122281.
- [20] Chen H B, Gao Y R, El-Naggar A, *et al.* Enhanced sorption of trivalent antimony by chitosan-loaded biochar in aqueous solutions: characterization, performance and mechanisms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **452**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127971.
- [21] Zhang X B, Yang Y Y, Hao Ngo H, *et al.* Urea removal in reclaimed water used for ultrapure water production by spent coffee biochar/granular activated carbon activating peroxymonosulfate and peroxydisulfate [J]. *Bioresource Technology*, 2022, **343**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126062.
- [22] Yang Y, Zhang Y H, Wang G Y, *et al.* Adsorption and reduction of Cr(VI) by a novel nanoscale FeS/chitosan/biochar composite from aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, **9**, doi: 10.1016/j.jece.2021.105407.
- [23] Jiang L, Yi X, Yang K J, *et al.* Comparison of adsorption behavior of Pb(II) by acid-alkali and chitosan modified biochar derived from kiwifruit branch [J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2023, **29**(2): 410-426.
- [24] 张瑶瑶, 姜凌, 李梦帆, 等. 氨基功能化微硅粉的制备及其对镉污染土壤的钝化效果研究[J]. *安全与环境学报*, 2023, **23**(4): 1270-1279.
- Zhang Y Y, Jiang L, Li M F, *et al.* Preparation of amino functionalized microsilica powder and its passivation effect on cadmium contaminated soil [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2023, **23**(4): 1270-1279.
- [25] Liu S, Li J H, Xu S, *et al.* A modified method for enhancing adsorption capability of banana pseudostem biochar towards methylene blue at low temperature [J]. *Bioresource Technology*,

- 2019, **282**: 48-55.
- [26] Hu B W, Wang H F, Liu R R, *et al.* Highly efficient U(VI) capture by amidoxime/carbon nitride composites: evidence of EXAFS and modeling[J]. *Chemosphere*, 2021, **274**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129743.
- [27] Wang G L, Yang R, Liu Y W, *et al.* Adsorption of Cd(II) onto *Auricularia auricula* spent substrate biochar modified by CS<sub>2</sub>: characteristics, mechanism and application in wastewater treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **367**, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.132882.
- [28] 肖芳芳, 张莹莹, 程建华, 等. 壳聚糖/磁性生物炭对重金属 Cu(II) 的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2019, **13**(5): 1048-1055.
- Xiao F F, Zhang Y Y, Cheng J H, *et al.* Adsorption properties of chitosan/magnetic biochar for Cu(II) removal from solution[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, **13**(5): 1048-1055.
- [29] 汪存石, 何敏霞, 周峰, 等. 胺硫改性生物炭对水溶液中不同重金属离子的吸附特性及吸附稳定性[J]. *环境科学*, 2021, **42**(2): 874-882.
- Wang C S, He M X, Zhou F, *et al.* Heavy metal ion adsorption properties and stability of amine-sulfur modified biochar in aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 874-882.
- [30] 乔洪涛, 李海龙, 赵保卫, 等. 磁流体改性制备磁性肉骨生物炭及其对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附特性[J]. *农业工程学报*, 2021, **37**(12): 199-206.
- Qiao H T, Li H L, Zhao B W, *et al.* Preparation of magnetic meat and bone meal biochar modified by magnetic fluid and its adsorption properties for Cd<sup>2+</sup> [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2021, **37**(12): 199-206.
- [31] Huang Y J, Zhao W C, Zhang X, *et al.* Thiol-ene synthesis of thioether/carboxyl-functionalized polymers for selective adsorption of silver (I) ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **375**, doi: 10.1016/j.cej.2019.121935.
- [32] Liu X, Sun J, Xu X T, *et al.* Adsorption and desorption of U(VI) on different-size graphene oxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **360**: 941-950.
- [33] Tian H R, Peng S C, Zhao L, *et al.* Simultaneous adsorption of Cd(II) and degradation of OTC by activated biochar with ferrate: efficiency and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, **447**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.130711.
- [34] 徐建玲, 张頔, 裴苗青, 等. PEI 功能化秸秆生物炭对水中 Cr<sup>6+</sup> 的吸附性能[J]. *高等学校化学学报*, 2020, **41**(1): 155-161.
- Xu J L, Zhang D, Nie M Q, *et al.* Adsorption of Cr<sup>6+</sup> on Polyethyleneimine-functionalized straw biochar from aqueous solution[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2020, **41**(1): 155-161.
- [35] 刘沁文, 丁爱中, 梁信, 等. 桉树生物炭负载绿色合成纳米零价铁去除水中 Cr(VI) [J]. *环境科学*, 2022, **43**(12): 5657-5666.
- Liu Q W, Ding A Z, Liang X, *et al.* Removal of Cr(VI) from water using green synthesis nanoscale zero-valent iron supported on eucalyptus biochar[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(12): 5657-5666.
- [36] 马文艳, 裴鹏刚, 高歌, 等. 微纳米粒径生物炭的结构特征及其对 Cd<sup>2+</sup> 吸附机制[J]. *环境科学*, 2022, **43**(7): 3682-3691.
- Ma W Y, Pei P G, Gao G, *et al.* Structural characteristics of micro-nano particle size biochar and its adsorption mechanism for Cd<sup>2+</sup> [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(7): 3682-3691.
- [37] Liu X J, Li M F, Ma J F, *et al.* Chitosan crosslinked composite based on corn cob lignin biochar to adsorb methylene blue: Kinetics, isotherm, and thermodynamics [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, **642**, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.128621.
- [38] Dong L J, Wu S Y, Li S B, *et al.* Sorption behaviors and mechanisms of Eu(III) on rice straw-derived biochar[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(3): 390-398.
- [39] Zhang L X, Tang S Y, He F X, *et al.* Highly efficient and selective capture of heavy metals by poly (acrylic acid) grafted chitosan and biochar composite for wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **378**, doi: 10.1016/j.cej.2019.122215.
- [40] Zhang J Z, Ma X F, Yuan L, *et al.* Comparison of adsorption behavior studies of Cd<sup>2+</sup> by vermicompost biochar and KMnO<sub>4</sub>-modified vermicompost biochar [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, **256**, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109959.
- [41] Wu J W, Wang T, Wang J W, *et al.* A novel modified method for the efficient removal of Pb and Cd from wastewater by biochar: enhanced the ion exchange and precipitation capacity[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **754**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142150.
- [42] Wang T T, Sun Y C, Bai L, *et al.* Ultrafast removal of Cr(VI) by chitosan coated biochar-supported nano zero-valent iron aerogel from aqueous solution: application performance and reaction mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, **306**, doi: 10.1016/j.seppur.2022.122631.
- [43] Ma W Y, Xu Y M, Zhou D M, *et al.* Development and optimization of high-performance nano-biochar for efficient removal Cd in aqueous: Adsorption performance and interaction mechanisms [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023, **189**: 516-529.
- [44] Yu X N, Zhou H J, Ye X F, *et al.* From hazardous agriculture waste to hazardous metal scavenger: tobacco stalk biochar-mediated sequestration of Cd leads to enhanced tobacco productivity [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **413**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125303.
- [45] Herath A, Layne C A, Perez F, *et al.* KOH-activated high surface area Douglas Fir biochar for adsorbing aqueous Cr(VI), Pb(II) and Cd(II) [J]. *Chemosphere*, 2021, **269**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128409.
- [46] 王晓霞, 杨涛, 肖璐睿, 等. 稻草秸秆生物质炭对重金属 Cd<sup>2+</sup> 的吸附性能研究[J]. *环境科学学报*, 2021, **41**(7): 2691-2699.
- Wang X X, Yang T, Xiao L R, *et al.* Study on the adsorption performance of rice straw biomass charcoal to heavy metal Cd<sup>2+</sup> [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **41**(7): 2691-2699.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                       |                                                                        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Impacts of Anthropogenic Emission Reduction on Urban Atmospheric Oxidizing Capacity During the COVID-19 Lockdown .....                                                                | ZHU Jian-lan, QIN Mo-mei, ZHU Yan-hong, <i>et al.</i> ( 617 )          |
| Transport and Potential Sources Regions of Double High Pollution in Nanjing by Different Synoptic Situations .....                                                                    | QIN Yang, HU Jian-lin, KONG Hai-jiang ( 626 )                          |
| Differences of Three Methods in Determining Ozone Sensitivity in Nanjing .....                                                                                                        | CHEN Gan-yu, LI Xun, LI Lin, <i>et al.</i> ( 635 )                     |
| Characteristics of Ozone Concentration in Shanghai and Its Associated Atmospheric Circulation Background During Summer Half-years from 2006 to 2021 .....                             | ZHENG Qing-feng, LIANG Ping, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> ( 645 )        |
| Distribution Characteristics of Near Surface Ozone Volume Fraction in Shanxi Province Based on Atmospheric Composition Observation Network .....                                      | LI Ying, WANG Shu-min, PEI Kun-ning, <i>et al.</i> ( 655 )             |
| Photochemical Mechanism and Control Strategy Optimization for Summertime Ozone Pollution in Yining City .....                                                                         | WANG Wen-ting, GU Chao, LI Li-ming, <i>et al.</i> ( 668 )              |
| Characteristics, Sources, and Ozone-sensitive Species of VOCs in Four Seasons in Yuncheng .....                                                                                       | YIN Shi-jie, LIU Xin-gang, LIU Ya-fei, <i>et al.</i> ( 678 )           |
| Pollution Characteristics, Source Analysis, and Activity Analysis of Atmospheric VOCs During Winter and Summer Pollution in Zhengzhou .....                                           | LAI Meng-jie, ZHANG Dong, YU Shi-jie, <i>et al.</i> ( 689 )            |
| Pollution Characteristics, Sources, and Secondary Generation of Organic Acids in PM <sub>2.5</sub> in Zhengzhou .....                                                                 | LI Zi-han, DONG Zhe, SHANG Lu-qi, <i>et al.</i> ( 700 )                |
| Nonlinear Variations in PM <sub>2.5</sub> Concentration in the Three Major Urban Agglomerations in China .....                                                                        | WU Shu-qi, GU Yang-yang, ZHANG Tian-yue, <i>et al.</i> ( 709 )         |
| Medium and Long-term Carbon Emission Projections and Emission Reduction Potential Analysis of the Lingang Special Area Based on the LEAP Model .....                                  | WU Qiong, MA Hao, REN Hong-bo, <i>et al.</i> ( 721 )                   |
| Dynamic Analysis on Carbon Metabolism of the Northern Region of China Under the Background of Carbon Emission Trading Policy .....                                                    | ZHENG Hong-mei, SHEN Fang, XU Guang-yao, <i>et al.</i> ( 732 )         |
| Carbon Reduction Analysis of Life Cycle Prediction Assessment of Hydrogen Fuel Cell Vehicles: Considering Regional Features and Vehicle Type Differences .....                        | MA Jing, CAI Xu, ZHANG Chun-mei, <i>et al.</i> ( 744 )                 |
| Nitrate Pollution Characteristics and Its Quantitative Source Identification of Major River Systems in China .....                                                                    | WEI Ying-huai, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang ( 755 )                    |
| Effects of Land Use Structure and Spatial Pattern at Different Temporal and Spatial Scales on Water Quality in Suzhou Creek .....                                                     | TAN Juan, XIONG Li-jun, WANG Qing, <i>et al.</i> ( 768 )               |
| Spatial-temporal Variation in Water Quality of Rain-source Rivers in Shenzhen from 2015 to 2021 and Its Response to Rainfall .....                                                    | WEI Bi-ying, CHENG Jian-mei, SU Xiao-yu, <i>et al.</i> ( 780 )         |
| Chemical Characteristics of Shallow Groundwater in the Yellow River Diversion Area of Henan Province and Identification of Main Control Pollution Sources .....                       | WANG Shuai, REN Yu, GUO Hong, <i>et al.</i> ( 792 )                    |
| Chemical Characteristics and Genetic Analysis of Karst Groundwater in the Beijing Xishan Area .....                                                                                   | GUO Gao-xuan, DAI Yin-dong, XU Liang, <i>et al.</i> ( 802 )            |
| Hydrochemical Characteristics and Its Origin of Surface Water and Groundwater in Dianbu River Basin .....                                                                             | ZHENG Tao, QIN Xian-yan, WU Jian-xiong ( 813 )                         |
| Hydrochemical Characteristics and Genesis Mechanism of Groundwater in the Dry Period in the Zhangjiakou Area .....                                                                    | JIN Ai-fang, YIN Xiu-lan, LI Chang-qing, <i>et al.</i> ( 826 )         |
| Distribution of Typical Resistant Bacteria and Resistance Genes in Source Water of the Middle and Lower Reaches of the Yellow River .....                                             | MIN Wei, GAO Ming-chang, SUN Shao-fang, <i>et al.</i> ( 837 )          |
| Contamination Characteristics, Detection Methods, and Control Methods of Antibiotic Resistance in Pharmaceutical Wastewater .....                                                     | PENG An-ping, GAO Hu, ZHANG Xin-bo ( 844 )                             |
| Effect of Water Components on Aggregation and Sedimentation of Polystyrene Nano-plastics .....                                                                                        | TANG Duan-yang, ZHENG Wen-li, CHEN Guan-tong-yi, <i>et al.</i> ( 854 ) |
| Lead Removal from Water by Calcium-containing Biochar with Saturated Phosphate .....                                                                                                  | LIU Tian, LÜ Si-lu, DU Xing-guo, <i>et al.</i> ( 862 )                 |
| Preparation of Chitosan-modified Biochar and Its Adsorption Mechanism for Cd <sup>2+</sup> in Aqueous Solution .....                                                                  | JIANG Ling, AN Jing-yue, YUE Xiao-qiong, <i>et al.</i> ( 873 )         |
| Efficacy and Mechanism of Tetracycline Adsorption by Boron-doped Mesoporous Carbon .....                                                                                              | ZOU Zhen, XU Lu, QIAO Wei, <i>et al.</i> ( 885 )                       |
| Adsorption Properties of Magnetic Phosphorous Camellia Oleifera Shells Biochar to Sulfamethoxazole in Water .....                                                                     | HAN Shuai-peng, TANG Li-wen, LIU Qin, <i>et al.</i> ( 898 )            |
| High Resolution Emission Inventory of Greenhouse Gas and Its Characteristics in Guangdong, China .....                                                                                | LU Qing, TANG Ming-shuang, LIAO Tong, <i>et al.</i> ( 909 )            |
| Ecosystem CO <sub>2</sub> Exchange and Its Environmental Regulation of a Restored Wetland in the Liaohe River Estuary .....                                                           | LIU Si-qi, CHEN Hong, XING Qing-hui, <i>et al.</i> ( 920 )             |
| Effects of Biochar Application Two Years Later on N <sub>2</sub> O and CH <sub>4</sub> Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region of China .....                     | HU Yu-jie, TANG Rui-jie, HU Tian-yi, <i>et al.</i> ( 929 )             |
| Research and Application Progress of Biochar in Amelioration of Saline-Alkali Soil .....                                                                                              | WEI Ying, JIAO Le, ZHANG Peng, <i>et al.</i> ( 940 )                   |
| Effect of No-tillage on Soil Aggregates in Farmland: A Meta Analysis .....                                                                                                            | XU Yi-ping, RAO Yue-yue, MENG Yan, <i>et al.</i> ( 952 )               |
| Spatio-temporal Evolution and Multi-scenario Simulation of Carbon Storage in Karst Regions of Central Guizhou Province: Taking Puding County as An Example .....                      | LI Yue, LUO Hong-fen ( 961 )                                           |
| Effects of Different Modifiers on Aggregates and Organic Carbon in Acidic Purple Soil .....                                                                                           | LI Yue, XU Man, XIE Yong-hong, <i>et al.</i> ( 974 )                   |
| Effect of Ca Modified Biochar on the Chemical Speciation of Soil Phosphorus and Its Stabilization Mechanism .....                                                                     | ZHANG Chao, ZHAI Fu-jie, SHAN Bao-qing ( 983 )                         |
| Plant Diversity Changes and Its Driving Factors of Abandoned Land at Different Restoration Stages in the Middle of the Qinling Mountains .....                                        | YAN Cheng-long, XUE Yue, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> ( 992 )            |
| Contamination Characteristics and Ecological Risk of Antibiotics in Contaminated Sites of Typical Pharmaceutical Factories in China .....                                             | YANG Jiong-bin, HUANG Zheng, ZHAO Jian-liang, <i>et al.</i> ( 1004 )   |
| Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Guangzhou .....                                                                         | ZOU Zi-hang, CHEN Lian, ZHANG Pei-zhen, <i>et al.</i> ( 1015 )         |
| Quantifying the Contribution of Soil Heavy Metals to Ecological and Health Risk Sources .....                                                                                         | PAN Yong-xing, CHEN Meng, WANG Xiao-tong ( 1026 )                      |
| Potential Ecological Risk Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils around Typical Factories in Hunan Province Based on Monte-Carlo Simulation ..... | LUO Hao-jie, PAN Jun, CHEN Xiao-xia, <i>et al.</i> ( 1038 )            |
| Health Risk Assessment for an Arsenic-contaminated Site Based on Monte Carlo Simulation and Parameters Optimization .....                                                             | YUAN Bei, LIU Hu-peng, DU Ping, <i>et al.</i> ( 1049 )                 |
| Pollution Source Apportionment of Heavy Metals in Cultivated Soil Around a Red Mud Yard Based on APCS-MLR and PMF Models .....                                                        | SHEN Zhi-jie, LI Jie-qin, LI Cai-xia, <i>et al.</i> ( 1058 )           |
| Characteristics and Mechanism of Cd Release and Transport in Soil Contaminated with PE-Cd .....                                                                                       | WANG Di, XU Shao-hui, SHAO Ming-yan, <i>et al.</i> ( 1069 )            |
| Characterization of Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Anaerobic Consortium .....                                                                                   | LI Wei, LIU Gui-ping, LIU Jun, <i>et al.</i> ( 1080 )                  |
| Analysis of Heavy Metal Pollution Evaluation and Correlation of Farmland Soil and Vegetables in Zhaotong City .....                                                                   | ZHANG Hao, DONG Chun-yu, YANG Hai-chan, <i>et al.</i> ( 1090 )         |
| Safe Utilization Effect of Passivator on Mild to Moderate Cadmium Contaminated Farmland .....                                                                                         | WANG Xiao-jing, ZHANG Dong-ming, CAO Yang, <i>et al.</i> ( 1098 )      |
| Simultaneous Immobilization of Cadmium and Arsenic in Paddy Soils with Novel Fe-Mn Combined Graphene Oxide .....                                                                      | YUAN Jing, WU Ji-zi, LIAN Bin, <i>et al.</i> ( 1107 )                  |
| Effects of the Application of Irrigation Water Containing Zn at the Key Growth Period on the Uptake and Transport of Cd in Rice .....                                                 | ZHOU Xia, HU Yu-dan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> ( 1118 )                 |
| Effects of Exogenous Zinc on Growth and Root Architecture Classification of Maize Seedlings Under Cadmium Stress .....                                                                | ZHANG Hui-hong, WEI Chang, LIU Hai-tao, <i>et al.</i> ( 1128 )         |
| Mitigative Effect of Rare Earth Element Cerium on the Growth of Zinc-stressed Wheat ( <i>Triticum aestivum</i> L.) Seedlings .....                                                    | ZHANG Jing-jing, XU Zheng-yang, JIAO Qiu-juan, <i>et al.</i> ( 1141 )  |
| Two-stage Inhibition Effects of <i>Burkholderia</i> sp. Y4 Application on Cadmium Uptake and Transport in Wheat .....                                                                 | GUO Jia-jia, WANG Chang-rong, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> ( 1150 )     |
| Effects of Combined Stress of High Density Polyethylene Microplastics and Chlorimuron-ethyl on Soybean Growth and Rhizosphere Bacterial Community .....                               | HU Xiao-yue, HUA Zi-wei, YAO Lun-guang, <i>et al.</i> ( 1161 )         |
| Human Accumulation and Toxic Effects of Microplastics: A Critical Review .....                                                                                                        | BAO Ya-bo, WANG Cheng-chen, PENG Wu-guang, <i>et al.</i> ( 1173 )      |
| Overview of the Application of Machine Learning for Identification and Environmental Risk Assessment of Microplastics .....                                                           | BAI Run-hao, FAN Rui-qi, LIU Qi, <i>et al.</i> ( 1185 )                |
| Research Process on the Combined Pollution of Microplastics and Typical Pollutants in Agricultural Soils .....                                                                        | HOU Yu-qing, LI Bing, WANG Jin-hua, <i>et al.</i> ( 1196 )             |
| Research Progress in Electrochemical Detection and Removal of Micro/Nano Plastics in Water .....                                                                                      | ZHENG Wei-kang, LIU Zhen-zhong, XIANG Xiao-fang ( 1210 )               |
| Factors Influencing Willingness of Farmers to Pay for Agricultural Non-point Source Pollution Control Based on Distributed Cognitive Theory .....                                     | GUO Chen-hao, LI Lin-fei, XIA Xian-li ( 1222 )                         |