

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征

陈其永, 郜允兵, 倪润祥, 潘瑜春, 阎跃观, 杨晶, 刘孝阳, 顾晓鹤



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年9月

第43卷 第9期
Vol.43 No.9

目次

2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征	陈其永, 郇允兵, 倪润祥, 潘瑜春, 阎跃观, 杨晶, 刘孝阳, 顾晓鹤(4413)
面向二/三维城市形态指标的PM _{2.5} 浓度调控模拟	李莎, 邹滨, 刘宁, 冯徽徽, 陈军, 张鸿辉(4425)
减排背景下成都大气PM _{2.5} 碳质组分特征	陈璐瑶, 于阳春, 黄小娟, 董贵明, 张军科(4438)
青岛秋冬季PM ₁ 中金属元素污染特征及健康风险评估	刘子杨, 张宜升, 张厚勇, 马子轸, 陶文鑫, 王娇, 薛莲, 彭倩倩, 杜金花, 赵娇娇, 彭亮, 孙英杰(4448)
港口地区大气PM _{2.5} 中多环芳烃污染特征及来源分析	王鹏程, 杨凌霄, 别淑君, 黄琦, 齐安安, 虞雄, 王滢铭, 徐鹏, 张天琪, 王文兴(4458)
天津市冬季道路颗粒物粒径分布及来源解析	张国涛, 殷宝辉, 白雯宇, 郭丽瑶, 王智宇, 张楠, 郑镇森, 张利文, 杨文, 韩斌, 白志鹏(4467)
北京市生物源一次气溶胶浓度变化特征及影响因素	梁林林, 刘畅, 刘旭艳, 徐婉筠, 张根, 程红兵, 刘雨思(4475)
北京市城区夏季VOCs变化特征分析与来源解析	孟祥来, 孙扬, 廖婷婷, 张琛, 张成影(4484)
东莞工业集中区夏季臭氧污染与非污染期间VOCs组分特征及其来源	周振, 肖林海, 费蕾蕾, 余纬, 林满, 黄筠筠, 张智胜, 陶俊(4497)
生活垃圾填埋场恶臭污染的时空变化与膜阻隔效果	何品晶, 李健晨, 吕凡, 章骅, 邵立明(4506)
不同年份太湖水域全氟化合物健康风险源解析对比	武婷, 孙善伟, 樊境朴, 鲁富蕾, 郭昌胜, 徐建(4513)
沱江流域典型及新兴全氟/多氟化合物的污染特征及来源解析	宋娇娇, 汪艺梅, 孙静, 方淑红(4522)
白洋淀不同类型水体表层沉积物重金属的赋存形态及风险	许梦雅, 张超, 单保庆, 刘操(4532)
喹诺酮类抗生素在城市典型水环境中的分配系数及其主要环境影响因子	剧泽佳, 付雨, 赵鑫宇, 陈慧, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦洪, 崔建升, 张璐璐(4543)
石家庄地下水中喹诺酮类抗生素生态风险及其与环境因子的相关性	陈慧, 剧泽佳, 赵鑫宇, 付雨, 崔建升, 张璐璐(4556)
不同淹水环境下湖泊沉积物DOM的特征与来源	陈佳, 李忠武, 金昌盛, 文佳骏, 聂小东, 王磊(4566)
晋城市沁河流域秋季浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系	高梦蝶, 李艳粉, 李艳利, 孙昂, 田爽, 张春晖, 耿亚平, 李林霞(4576)
不同配置绿色屋顶径流水质特征及综合评价	章孙逊, 张守红, 闫婧, 王任重远, 杨航(4587)
紫外光化过硫酸盐降解磷酸氯喹	李阳, 许玻琨, 邓琳, 罗伟(4597)
微气泡臭氧氧化预处理实际制药废水去除SS和有机性能	刘春, 陈蕊, 张静, 杨旭, 陈晓轩, 郭延凯, 武明泽, 庞勃(4608)
废水排放对近海环境中抗生素抗性基因和微生物群落的影响	陈嘉瑜, 苏志国, 姚鹏城, 黄备, 张永明, 温东辉(4616)
生物炭和秸秆还田对微咸水滴灌棉田土壤真菌群落结构多样性的影响	郭晓雯, 陈静, 鲁晓宇, 李远, 陶一凡, 闵伟(4625)
有机物料投入对喀斯特地区土壤磷素赋存形态与含 $phoD$ 基因细菌群落的影响	夏鑫, 乔航, 孙琪, 刘坤平, 陈香碧, 何寻阳, 胡亚军, 苏以荣(4636)
煤矿矿区复垦植被类型对土壤微生物功能基因和酶活的影响	宁岳伟, 刘勇, 张红, 李君剑(4647)
生物炭施用对黄壤土壤养分及酶活性的影响	袁访, 李开钰, 杨慧, 邓承佳, 梁红, 宋理洪(4655)
黄河源区斑块化退化高寒草甸土壤细菌群落多样性变化	孙华方, 李希来, 金立群, 赵玉蓉, 李成一, 张静, 宋梓涵, 苏晓雪, 刘凯(4662)
模拟氮沉降对三江平原小叶章湿地土壤微生物碳源利用能力的影响	翁晓虹, 隋心, 李梦莎, 刘赢男, 张荣涛, 杨立宾(4674)
石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素空间分布特征及其与微生物群落相关性	赵鑫宇, 剧泽佳, 陈慧, 付雨, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦洪, 崔建升, 张璐璐(4684)
典型氧化还原环境中微塑料表面的微生物群落组成特征与构建机制	龚志伟, 马杰, 苏趋, 林亚楠, 董鑫磊, 周立昌, 王宗平, 郭刚(4697)
作物秸秆材料处理养殖废水中氮的周年去除效果及其对氮循环微生物丰度的影响	刘铭羽, 夏梦华, 蒋磊, 彭健, 陈坤, 赵聪芳, 李希, 孟岑, 曾睿, 王栋, 李裕元, 吴金水(4706)
不同外碳源对尾水极限脱氮性能及微生物群落结构的影响	王伟, 赵中原, 张鑫, 由志鹏, 黄子晋, 彭永臻(4717)
总氮提标改造工程的微生物群落结构分析	李海松, 王柯丹, 陈晓蕾, 阎登科, 许子聪, 胡培基(4727)
IFAS工艺处理南方低碳源污水的泥膜微生物互作规律分析	赫俊国, 江伟勋, 何卓义, 刘新平, 吴世华, 储昭瑞, 冯杰(4736)
黄土高原土地利用方式对微塑料丰度和形态分布的影响	郝永丽, 胡亚鲜, 白晓雄, 郭胜利(4748)
南方丘陵区土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价	王玉, 辛存林, 于爽, 薛红蕾, 曾鹏, 孙平安, 刘凡(4756)
兰州市耕地“五毒”重金属的风险评价与归因分析	张利瑞, 彭鑫波, 马延龙, 康乐, 张妍娥, 王泉灵, 张松林(4767)
石家庄市栾城区农田土壤重金属分布特征及作物风险评价	孟晓飞, 郭俊梅, 杨俊兴, 郑国砥, 陈同斌, 刘杰(4779)
典型城市土壤中重金属锑(Sb)的含量分布特征及风险评价	沈城, 叶文娟, 钱诗颖, 吴健, 朱旭东, 王敏(4791)
有色金属矿业城市典型村镇土壤重金属污染评价及来源解析	汪峰, 黄言欢, 李如忠, 吴鸿飞(4800)
柠檬酸及刈割强化象草修复镉污染土壤的效应	唐棋, 伍港繁, 辜娇峰, 周航, 曾鹏, 廖柏寒(4810)
稻田干湿过程甲基化效率变化与关键影响因素分析	张玥, 李令仪, 文炯, 曾希柏, 苏世鸣(4820)
外源茉莉酸对水稻幼苗根系砷积累及抗逆应答效应	李颜, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠(4831)
秸秆还田配施化肥对土壤养分及冬小麦产量的影响	宋佳杰, 徐郗阳, 白金泽, 于琦, 程伯豪, 冯永忠, 任广鑫(4839)
冬季绿肥对黄土高原旱作春玉米农田土壤温室气体排放的影响	张少宏, 王俊, 方震文, 付鑫(4848)
庞泉沟自然保护区土壤呼吸空间分异性影响因素探测	李晓敏, 严俊霞, 杜自强, 王琰(4858)
小型养殖塘水体中CH ₄ 、CO ₂ 和N ₂ O浓度的时空变化特征及影响因素	石婕, 张弥, 邱吉丽, 万梓文, 赵若男, 谢燕红, 陈明健, 赵佳玉, 肖薇, 刘寿东(4867)
丁基黄药对选矿区土壤吸附铅镉的影响	胡志浩, 郭朝晖, 冉洪珍, 肖细元, 彭驰, 李钰滢(4878)
秸秆生物炭吸附对乙酰氨基酚的机制及其位能分布特征	商岑尧, 顾若婷, 张强, 谢慧芳, 王冰玉(4888)
黄土高原地区生态脆弱性时空变化及其驱动因子分析	张良侠, 樊江文, 张海燕, 周德成(4902)
植物促生菌在重金属生物修复中的作用机制及应用	马莹, 王玥, 石孝均, 陈新平, 李振轮(4911)
《环境科学》征订启事(4512)	《环境科学》征稿简则(4735)
信息(4696, 4790, 4887)	

秸秆生物炭吸附对乙酰氨基酚的机制及其位能分布特征

商岑尧^{1,2}, 顾若婷^{1,2}, 张强^{1,2}, 谢慧芳^{1,2}, 王冰玉^{1,2*}

(1. 南京理工大学环境与生物工程学院, 南京 210094; 2. 南京理工大学化工污染控制与资源化江苏省高校重点实验室, 南京 210094)

摘要: 作为药品和个人护理产品 (PPCPs) 中用量最大的一类, 对乙酰氨基酚广泛存在于水环境中, 具有潜在的环境风险; 因此, 有必要对其去除机制开展研究。基于我国农业秸秆资源高值转化的需求, 通过热解制备秸秆生物炭吸附净化水中对乙酰氨基酚具有良好的应用前景。然而秸秆生物炭对对乙酰氨基酚的吸附过程和机制尚不清楚。选用 4 种秸秆 (稻秆、麦秆、玉米秆和大豆秆) 作为原料, 通过热裂解在 400℃ 和 500℃ 制备生物炭, 进行序批吸附实验, 同时研究腐殖酸和 pH 对吸附过程的影响。结果表明, 基于 Freundlich 模型和位置能量分布模型可知, 500℃ 生物炭对对乙酰氨基酚的吸附量显著高于 400℃ 生物炭 (吸附系数 K_F 高出 1.16 ~ 2.53 倍), 且具有较多的高能吸附位点。高温热解生物炭的主要吸附机制为孔道吸附和 π - π 作用; 低温热解生物炭的主要吸附机制为表面氢键作用。腐殖酸对对乙酰氨基酚在生物炭上的去除具有协同效应, 这归因于所选腐殖酸具有一定芳香性, 可促进与对乙酰氨基酚的相互作用。pH 升高抑制生物炭吸附主要归因于对乙酰氨基酚团聚。吸附机制研究表明, 可通过提高热解温度促进对乙酰氨基酚在秸秆生物炭上的孔道吸附和 π - π 作用; 腐殖酸和 pH 影响研究表明, 秸秆生物炭与对乙酰氨基酚的相互作用不受腐殖酸影响, 在低 pH 环境下也具有良好吸附性能。

关键词: 秸秆; 生物炭; 对乙酰氨基酚; 吸附机制; 位置能量分布

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)09-4888-14 DOI: 10.13227/j.hjxx.202111120

Sorption Mechanism and Site Energy Distribution of Acetaminophen on Straw-derived Biochar

SHANG Cen-yao^{1,2}, GU Ruo-ting^{1,2}, ZHANG Qiang^{1,2}, XIE Hui-fang^{1,2}, WANG Bing-yu^{1,2*}

(1. School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Chemical Pollution Control and Resources Reuse, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: As one of the large dosages of pharmaceutical and personal care products (PPCPs), acetaminophen is widely present in the water environment and presents potential environmental risks. Therefore, it is necessary to study the removal mechanism of acetaminophen from the environment. Based on the high-value conversion demand of agricultural straw resources in China, straw-derived biochar prepared by pyrolysis has a good application prospect for the sorption and purification of acetaminophen in water. However, the sorption process and mechanism of straw-derived biochar for acetaminophen remain unclear. Four types of straw (rice, wheat, maize, and bean straw) were chosen as raw materials, and straw-derived biochars were prepared through the pyrolysis method at 400℃ and 500℃. The batch sorption experiments were used to study the sorption of acetaminophen to different sources and different pyrolysis temperature biochars. The effect of humic acid and pH on the sorption process was also studied. The results showed that: based on the Freundlich and site energy distribution models, the sorption of acetaminophen on biochar at 500℃ biochar was significantly higher than that at 400℃ biochar (the sorption coefficient K_F was 1.16-2.53 times higher), and 500℃ biochar had more high-energy sorption sites. For high-temperature pyrolysis biochar, the primary sorption mechanism was pore sorption and π - π effect; for low-temperature pyrolysis biochar, the primary sorption mechanism for removing acetaminophen was H-bonding. The presence of humic acid enhanced the sorption of acetaminophen, which was attributed to the strong interaction between the humic acid selected in the experiment and acetaminophen, thus promoting adsorption. The decrease in sorption capacity of biochar caused by the increasing pH was mainly attributed to the pore blockage resulting from the aggregation of acetaminophen molecules. The pore sorption and π - π interaction of acetaminophen on straw-derived biochar could be promoted by increasing pyrolysis temperature. These experiments on humic acid and pH show that straw-derived biochar is not affected by humic acid and has good sorption performance in a low pH environment.

Key words: straw; biochar; acetaminophen; sorption mechanism; site energy distribution

环境中新兴有机物污染加剧, 对人类健康和生态系统造成重大威胁^[1,2]。在众多新兴有机污染物中, 药品和个人护理产品 (PPCPs) 与人类生活息息相关, 使用量和排放量显著增加。对乙酰氨基酚作为 PPCPs 中消耗量最多的一类^[3], 是污水和自然水体中最常检测出的有机污染物之一^[4]; 污水处理厂进水中乙酰氨基酚的浓度高达 282.3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5]。有研究表明, 对乙酰氨基酚的生物降解性较低, 对长期暴露的生物有不良影响^[6], 且低剂量对乙酰氨基酚仍会对人体造成危害^[7]。因此, 非常有必要高效去除

水中对乙酰氨基酚。

我国作为农业大国, 每年产生数亿 t 秸秆废弃物^[8], 秸秆产量占全球秸秆产量的 15.0%^[9]; 但目前秸秆综合利用率仅为 80%, 焚烧或遗弃处理易造

收稿日期: 2021-11-12; 修订日期: 2022-01-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42107398); 江苏省自然科学基金项目 (BK20210358); 中国博士后科学基金项目 (2020M68618); 江苏省中央高校基本科研业务费专项 (3092002118)

作者简介: 商岑尧 (1998 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为生物炭吸附机制, E-mail: scy386600@163.com

* 通信作者, E-mail: bingyuwang@njut.edu.cn

成资源浪费和环境污染^[10]. 将秸秆通过热解转化成生物炭,是近年来出现的新型综合利用和固碳技术^[11,12]. 生物炭具有较高的含碳量、丰富的含氧官能团和发达的孔隙结构,可用于吸附和固定污染物^[13],在农业和环境领域都有广泛的应用前景^[14,15].

不同原料和炭化温度制备的生物炭,在元素组成、官能团、比表面积、表面特性和微观形态上有很大的差异,进而影响其对污染物的吸附^[14,16]. 学者们利用微藻^[17]、市政废弃物^[18]、油棕^[19]和桉树^[20]等为原料制备生物炭,开展关于对乙酰氨基酚的吸附研究,但是利用农业秸秆制备生物炭去除对乙酰氨基酚的报道较少,因此有必要对不同原料/不同温度的秸秆生物炭的吸附效果及机制展开深入

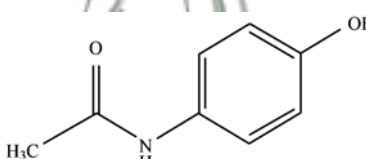
分析. 本文选用 4 种主要农业秸秆(稻秆、麦秆、玉米秆和大豆秆)为原料,通过热解法在 400℃ 和 500℃ 制备生物炭,并经酸洗后,系统开展了秸秆生物炭对对乙酰氨基酚吸附研究,利用等温吸附模型和位置能量分布模型探讨了吸附机制,同时研究了水化学条件(腐殖酸和 pH)对吸附过程的影响,以期对秸秆生物炭吸附对乙酰氨基酚的机制研究提供理论支撑.

1 材料与方法

1.1 药品与材料

选用对乙酰氨基酚作为 PPCPs 污染物代表,其相关性质见表 1.

表 1 对乙酰氨基酚的物理化学性质
Table 1 Physical and chemical properties of acetaminophen

中文名称	相对分子质量	pK _a	lgK _{ow}	S _w /mmol·L ⁻¹	分子尺寸 /nm	分子结构式	纯度 /%	CAS
对乙酰氨基酚	151.16	9.86	0.46~0.49	97.25(20℃)	0.86×0.44		99	103-90-2

本研究用水为超纯水. 其他药品为氯化钠(分析纯),氢氧化钠(试剂级),盐酸(试剂级),氢氟酸(试剂级),腐殖酸(黄腐酸 FA ≥ 90%,植物源),甲醇(色谱级). 原料(稻秆、麦秆、玉米秆和大豆秆)来自安徽省阜阳农村.

1.2 生物炭的制备

按前期研究中的方法制备生物炭^[21]. 将原料风干后用破碎机破碎成小段,置于坩埚中,在马弗炉 400℃ 或 500℃ 下高温热解,升温速度 10℃·min⁻¹,保温时间 2 h,自然冷却至室温. 热解完成后,将产物与 1.0 mol·L⁻¹盐酸和 1.0 mol·L⁻¹氢氟酸(2:1,体积比)的混合液充分混合以除去无机成分,固体部分用超纯水漂洗至中性,105℃ 下烘干,保存于干燥器. 产品分别标记为 400℃ 生物炭(稻秆 400、麦秆 400、玉米秆 400、大豆秆 400)和 500℃ 生物炭(稻秆 500、麦秆 500、玉米秆 500、大豆秆 500).

1.3 表征与分析方法

氮气吸附/脱附等温线是通过比表面积与孔径分布仪(ASAP 2020, Micrometrics Instrument, 美国)在 -196℃ 温度下测定获得,用来表征生物炭的比表面积和孔径分布数据. 利用 X 射线光电子能谱仪(PHI QUANTERA II, 日本)分析测定生物炭的表面

元素组成;利用扫描电子显微镜(Hitachi S-4800, 日本)测定生物炭表面形貌;采用傅立叶红外光谱仪(Nicolet iS5, Thermofisher, 美国)在波数 500 ~ 4 000 cm⁻¹ 范围内扫描得到生物炭的傅里叶红外光谱(FTIR). 利用 X 射线衍射光谱仪(XRD, Bruker D8, 德国)和拉曼光谱(Raman, Aramis, 美国)测定生物炭的晶体结构. 利用元素分析仪(Elementar Vario EL cub, 德国)测定腐殖酸的元素组成.

对乙酰氨基酚采用高效液相色谱法(Agilent 1260, 美国)定量,采用 XDB-C18 柱,体积比 20: 80 的甲醇和水为流动相,流速 1.0 mL·min⁻¹,检测波长 215 nm. 腐殖酸采用紫外分光光度法(SHIMADZU UV-2550, 日本)进行定量,检测波长为 260 nm.

1.4 静态吸附实验

静态吸附实验设置 2 组平行样,同时设置标准溶液样本. 具体为:称取 10 mg 生物炭于 40 mL 玻璃瓶中,向玻璃瓶中加入背景液(0.02 mol·L⁻¹氯化钠溶液)预润湿生物炭 12 h,然后加入一定量对乙酰氨基酚储备液. 将样品瓶置于旋转混合器中,在转速 6 r·min⁻¹、20℃ ± 1℃、避光条件下进行平衡吸附. 吸附 3 d 后,用 0.45 μm 聚醚砜水相滤器过滤后,测定滤液中残留的对乙酰氨基酚的浓度.

1.5 水化学条件影响实验

水化学条件影响实验设置 3 组平行,分别测定不同腐殖酸浓度和 pH 值对于生物炭吸附对乙酰氨基酚的影响. 腐殖酸影响实验中,腐殖酸初始浓度分别为 0、18 和 36 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,用 0.22 μm 聚醚砜水相滤器过滤后测定对乙酰氨基酚的浓度,其余操作同静态吸附实验. pH 影响实验中,调节溶液 pH (2 ~ 10),其余操作同静态吸附实验,并测定吸附平衡后溶液 pH 值.

1.6 数据处理

对吸附等温线数据采用非线性吸附模型 Freundlich 和 Langmuir 进行拟合^[22,23],其表达式如下.

Freundlich 模型:

$$Q_e = K_F c_e^n \quad (1)$$

式中, Q_e 为固相吸附量, $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$; K_F 为吸附系数, $\text{mmol}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{kg}^{-1}$; c_e 为平衡液相浓度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; n 为线性指数. 由式(1)进行乘幂拟合,系数为 K_F ,幂次方为 n .

Langmuir 模型:

$$Q_e = \frac{K_L c_e}{1 + K_L c_e} Q_{\max} \quad (2)$$

式中, K_L 为 Langmuir 吸附系数, $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$; $Q_{\max}$ 为最大固相吸附量, $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$. 由式(2)进行两参数单等轴双曲线拟合,系数为 $Q_{\max}$,常数为 $1/K_L$.

基于此,通过实验吸附等温线估算生物炭表面的位置能量分布,从能量的角度定量反映生物炭表面非均匀性. 因此,由非均匀性表面吸附等温线和阶梯函数,可得到平衡液相浓度 c_e 与位置能量 E^* 的关系^[24,25],其表达式如下:

$$c_e = c_s \exp[-(E^*/RT)] \quad (3)$$

式中, $c_s = 92.62 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,为 20℃ 对乙酰氨基酚水中的溶解度; R 为气体常数,为 $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; $T = 293.15 \text{ K}$,为绝对温度;将 c_e 代入到式(3)中,可计算出位置能量 E^* ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

基于此,将位置能量 E^* 的式(3)代入 Freundlich 吸附模型中,可得到对乙酰氨基酚在不同秸秆生物炭上吸附的位置能量分布函数,其表达式如下:

$$F(E^*) = \frac{K_F n c_s^n}{RT} \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \quad (4)$$

式中, $c_s = 92.62 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,为 20℃ 对乙酰氨基酚水中的溶解度; R 为气体常数,为 $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; $T = 293.15 \text{ K}$,为绝对温度; K_F 为 Freundlich 模型吸附系数; n 为 Freundlich 模型线性

指数;将 Freundlich 吸附模型参数和位置能量 E^* 对应代入到式(4)中,可计算出对应的位置分布函数 $F(E^*)$, $\text{mol}^2\cdot(\text{kg}\cdot\text{kJ})^{-1}$.

通过对固相吸附量 Q_e 进行比表面积标化,可得 $Q_{e\text{-SSA}}$,其表达式如下:

$$Q_{e\text{-SSA}} = Q_e / \text{SSA} \quad (5)$$

式中, Q_e 为固相吸附量, $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$; SSA 为生物炭比表面积, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; 由式(5)可得 $Q_{e\text{-SSA}}$, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$.

通过对固相吸附量 Q_e 和平衡液相浓度 c_e 进行计算,可得吸附分配常数 K_d ^[26,27],其表达式如下:

$$K_d = Q_e / c_e \quad (6)$$

式中, Q_e 为固相吸附量, $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$; c_e 为平衡液相浓度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 由式(6)可得 K_d , $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 比表面积和孔径分布

生物炭的比表面积(SSA)和总孔体积(V_t)在一定程度上可以反映出其孔隙结构. 8 种生物炭的 SSA 和 V_t 数据见图 1. 从中可以看出,对于同一来源来说, 500℃ 生物炭比 400℃ 生物炭的 SSA 和 V_t 明显增加,高出一个数量级. 研究表明,热解温度对生物炭的吸附有很大的影响,热解温度升高时,生物炭的 SSA 和 V_t 会相应增加. 主要原因有两个:一是在生物炭的形成过程中,水和部分挥发性物质从原料的表面和内部逸出,进而形成更多的孔隙结构. 另一个是热解温度的升高使原料中的纤维素、半纤维素、木质素逐渐热解,炭化后的木质素残留下来形成碳骨架,使得孔隙结构更加复杂^[21]. 生物炭的氮气吸附-脱附曲线如图 1 所示,均接近 I 型;且脱附曲线滞后于吸附曲线,说明生物炭存在中孔,这归因于氮气在中孔中发生了凝结,导致滞后现象. 因此,推测丰富的孔隙结构很大程度会增加生物炭的吸附位点^[28,29],进而增加对污染物的吸附量.

2.2 表面形貌、元素组成和官能团

图 2 为生物炭的扫描电镜图,可以看出大部分秸秆生物炭均保留了生物质原有的骨架结构,呈片状管状结构,表面相对平整. 其中玉米秆 400 表面存在大量孔隙结构,这可能是热解过程中大量挥发组分分析出后形成的气孔,最终形成了生物炭的孔隙结构^[30,31].

生物炭表面元素和元素原子比见表 2. 可以看出,8 种生物炭表面以 C 元素(75.25%~86.01%)和 O 元素(11.33%~20.30%)为主, Si 和 N 元素占比较少. 对于同一来源来说, 500℃ 生物炭表面的 O 元素比 400℃ 生物炭降低 21.98%~44.19%. 低 Si 量也证明通过酸洗可基本去除生物炭中的无机矿

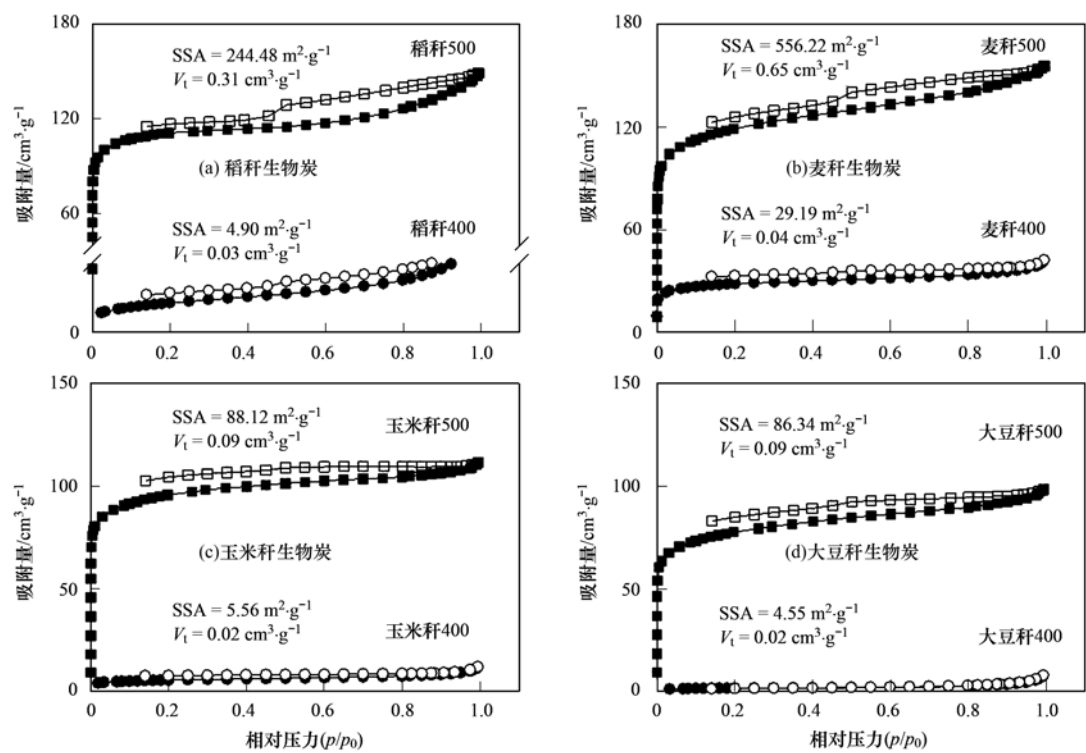


图 1 秸秆生物炭的氮气吸附-脱附曲线、比表面积和孔参数

Fig. 1 Nitrogen adsorption-desorption isotherms, specific surface area, and pore parameter of straw-derived biochar

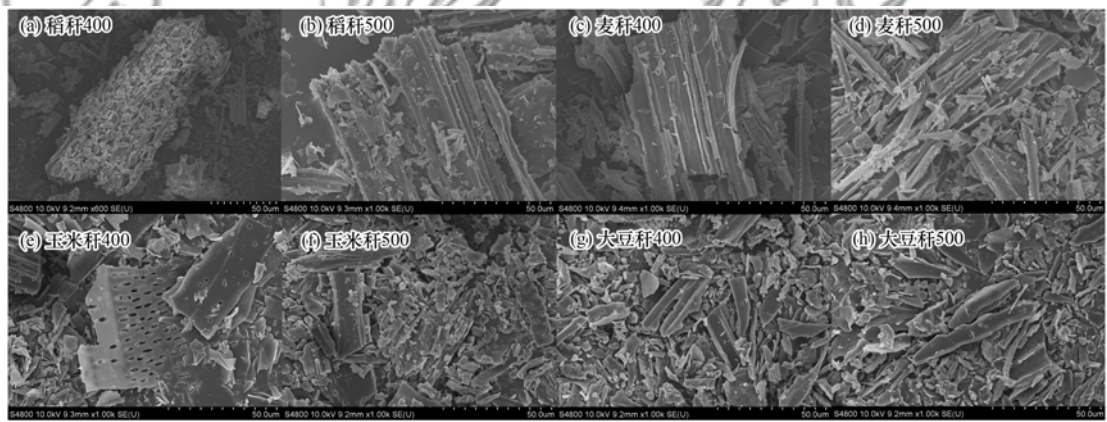


图 2 秸秆生物炭的扫描电镜图

Fig. 2 Scanning electron microscope images of straw-derived biochar

物,减少矿物组分对去除对乙酰氨基酚的影响. 400℃生物炭的亲水性指数 O/C 和极性指数 $(O + N)/C$ 均高于 500℃生物炭,表明 400℃生物炭表面含有更多的极性官能团. 此外, O/C 也可作为抗降解性指标. 根据前期研究可知^[32],若 $O/C < 0.2$ 表示生物炭的半衰期大于1 000年;若 $0.2 \leq O/C < 0.6$ 表示生物炭的半衰期在 100 ~ 1 000年. 因此, 500℃生物炭具有较高的抗降解性 ($O/C < 0.2$); 400℃生物炭具有较差的抗降解性 ($0.2 \leq O/C < 0.6$).

为了进一步比较生物炭表面官能团分布和组成,对 C 1s 光电子能谱数据进行拟合(见图 3),在 284.7、286.1 和 288.0 eV 出现的 3 个峰分别属于 C—C/C=C、C—O 和 C=O^[33]. 从中可以看出,

表 2 生物炭的表面元素和原子比¹⁾

Table 2 Surface elements and atomic ratios of biochar

生物炭	表面元素/%				原子比	
	C	O	Si	N	O/C	(O + N)/C
稻秆 400	75.25	20.30	0.78	3.67	0.27	0.32
稻秆 500	86.01	11.33	BDL	2.66	0.13	0.16
麦秆 400	78.44	18.21	BDL	3.35	0.23	0.27
麦秆 500	85.24	12.11	BDL	2.65	0.14	0.17
玉米秆 400	78.49	19.56	BDL	1.95	0.25	0.27
玉米秆 500	83.21	15.12	BDL	1.68	0.18	0.20
大豆秆 400	77.55	18.50	BDL	3.95	0.24	0.29
大豆秆 500	83.53	13.42	BDL	3.06	0.16	0.20

1) BDL 表示低于检出限

400℃生物炭表面具有较高含量的 C—O (16.41% ~ 23.98%), 而 500℃生物炭仅含有 12.89% ~

20.42%的C—O。相反,500℃生物炭具有较高含量的C—C/C=C(68.14%~71.93%),说明高温热解提高生物炭的石墨化程度^[34]。由于热解温度>

500℃,原料木质纤维素中氢键结构发生裂解,同时伴随着羟基氧化形成羧基结构时,亚甲基脱氢形成缩合芳香结构^[35]。

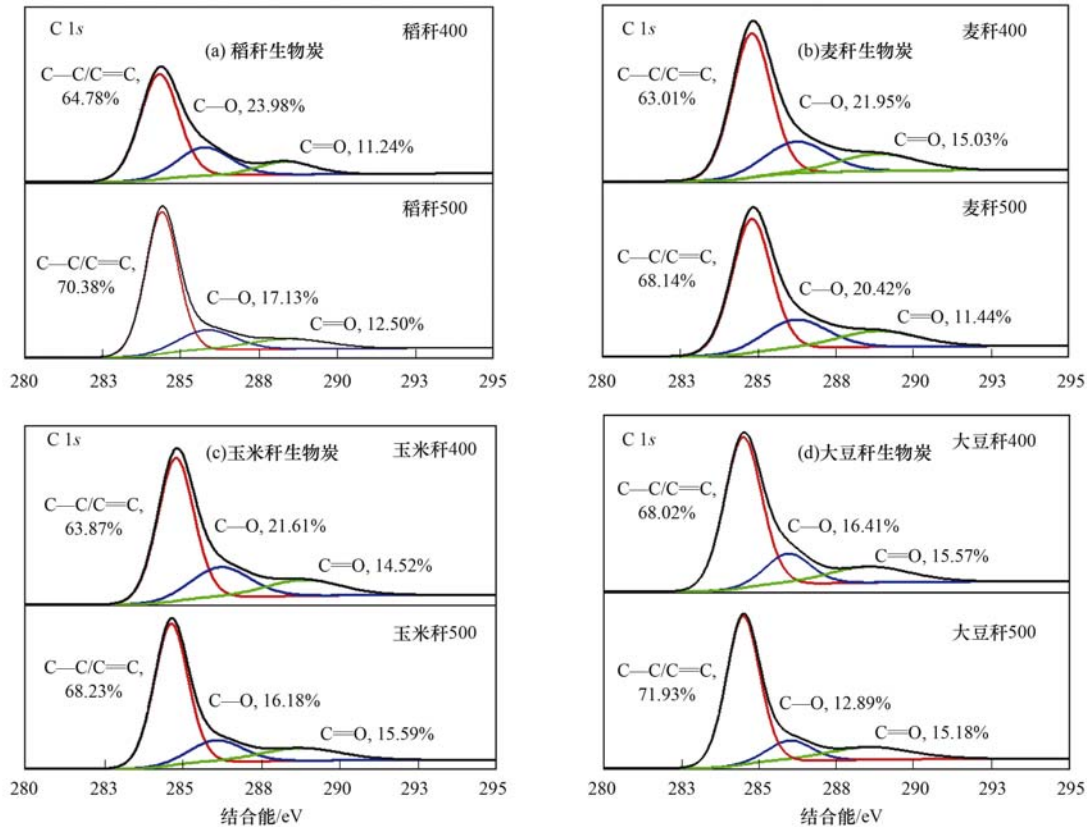


图3 秸秆生物炭的C 1s X-光电子能谱分析

Fig. 3 C 1s X-photoelectron spectroscopy analysis of straw-derived biochar

用FTIR图谱可以分析生物炭表面官能团,如图4所示。位于3400 cm⁻¹附近宽峰为—OH的特征吸收峰,归因于生物炭中酚羟基或醇羟基的O—H伸缩振动峰^[36]。位于1023 cm⁻¹附近宽峰为C—O—C伸缩振动峰,归因于生物炭吸附剂中的羟基或C—O键^[33]。位于1590 cm⁻¹附近宽峰为芳香族C=C伸缩振动,归因于生物炭的芳构化结构^[37]。位于1720 cm⁻¹附近宽峰为生物炭的C=O结构。可以看出,相比500℃生物炭,400℃生物炭具有较丰富的表面含氧官能团。

2.3 石墨化程度

XRD图谱可以分析生物炭的石墨化程度。在2θ=23°处的特征衍射峰代表石墨结构(002)晶面的衍射峰,反映生物炭的结晶程度和石墨化表面的存在。生物炭的(002)特征峰与背景的高度之比(*R*)可以定量评估石墨化程度^[38],结果见图5。*R*值越大代表材料的石墨化程度越高,对同种原料而言,相比400℃生物炭(*R*为1.53~1.64),500℃生物炭具有较高石墨化程度(*R*为1.56~1.66),这个结果与XPS分析结果一致。因此,高温热解有利于提高生物炭材料的石墨化程度。

Raman图谱也可以分析生物炭的石墨化程度,所有生物炭的Raman图谱见图6。在1336 cm⁻¹(D峰)和1590 cm⁻¹(G峰)处出现两个高强度的Raman特征峰,其中D峰对应由结构缺陷和杂质导致的紊乱引起的振动,G峰则归属于sp²杂化碳的振动。G峰与D峰的强度比(*I_G/I_D*)常被用来评价材料的石墨化程度^[38],即*I_G/I_D*值越大代表材料的石墨化程度越高。根据*I_G/I_D*值可判断,对于同种原料,相比400℃生物炭(*I_G/I_D*=1.19~1.29),所有500℃生物炭具有较高石墨化程度(*I_G/I_D*=1.24~1.42),这个结果与XRD和XPS分析结果一致。

2.4 吸附等温线

对于对乙酰氨基酚在不同生物炭上的吸附数据,利用非线性吸附模型Freundlich和Langmuir模型进行拟合,拟合参数见表3。Freundlich模型多适用于非均匀表面上发生吸附,而Langmuir模型多适用于有限的、均匀的吸附位点。从中可以看出,Freundlich模型拟合效果较好(*R*²>0.90),说明对乙酰氨基酚在不同生物炭上的吸附属于非均匀表面

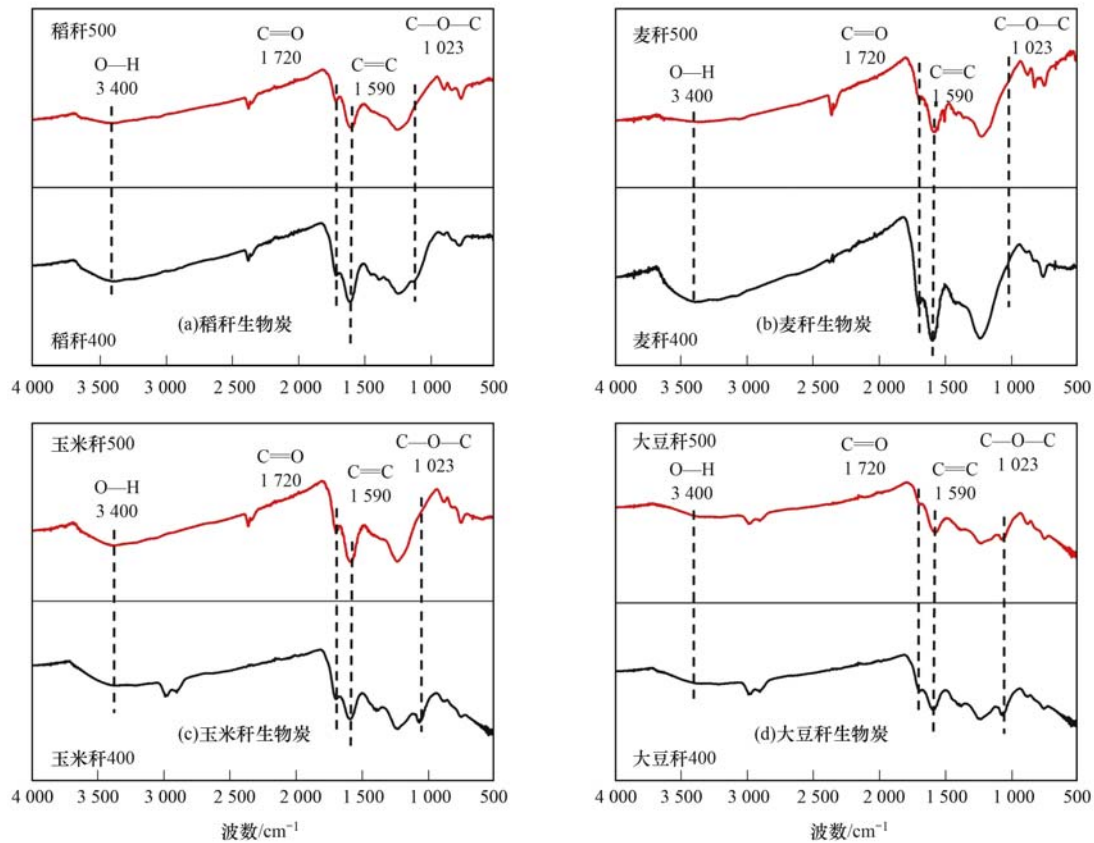


图 4 秸秆生物炭的 FTIR 谱图
Fig. 4 FTIR spectra of straw-derived biochar

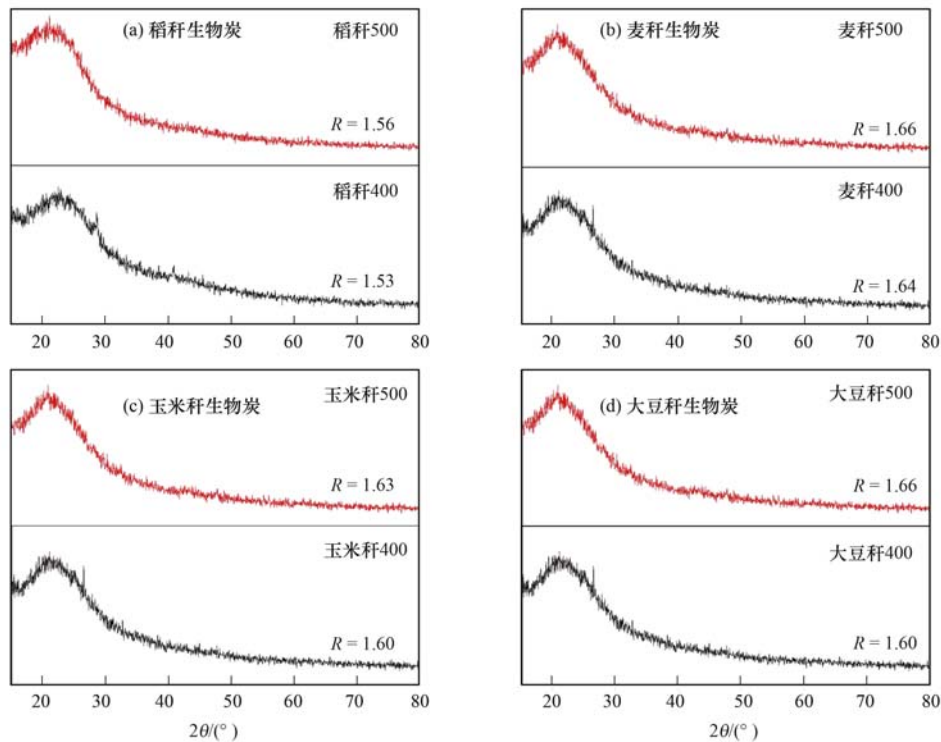


图 5 秸秆生物炭的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD spectra of straw-derived biochar

吸附.

对乙酰氨基酚在生物炭上的吸附等温线如图 7 所示. 在一定浓度范围内,对乙酰氨基酚在不同热解

温度生物炭上表现出不同的吸附亲和力. 对于大部分 500℃ 生物炭吸附对乙酰氨基高于 400℃ 生物炭, 500℃ 生物炭吸附系数 K_F 高出 400℃ 生物炭 K_F 的

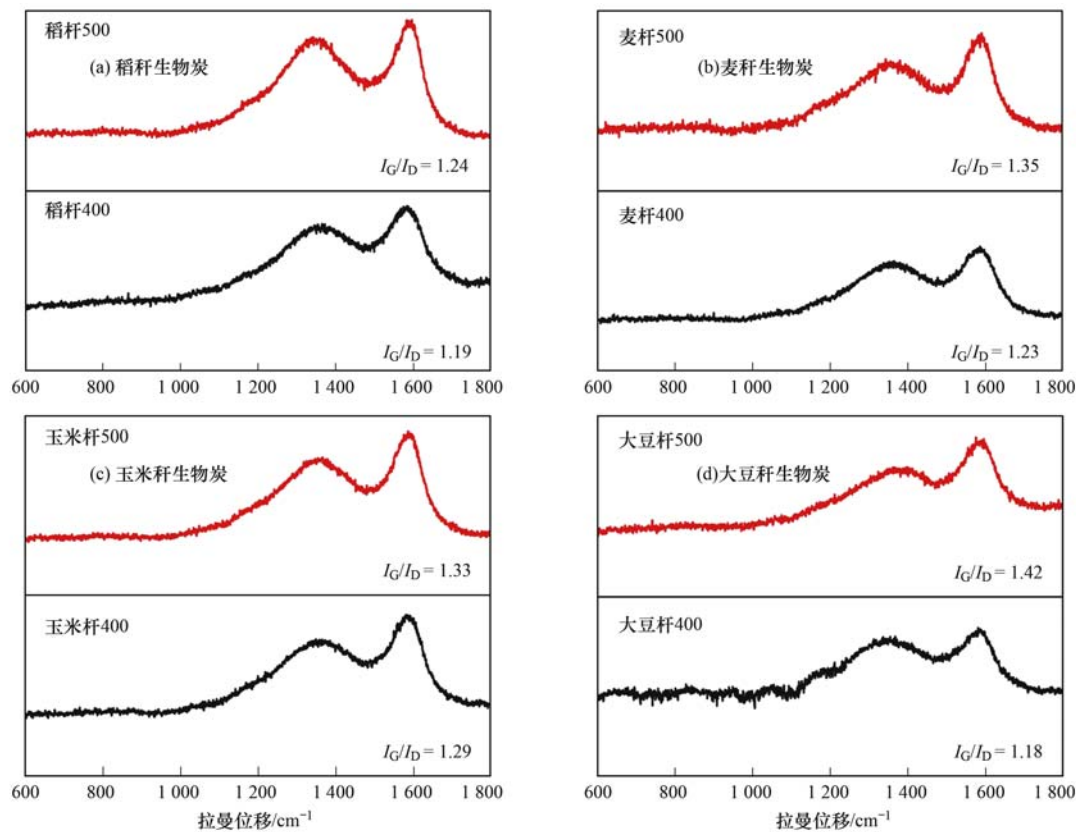


图6 秸秆生物炭的 Raman 谱图

Fig. 6 Raman spectra of straw-derived biochar

表3 对乙酰氨基酚/秸秆生物炭的吸附模型拟合参数¹⁾

Table 3 Sorption model fitting parameters of acetaminophen/straw-derived biochar

生物炭	Freundlich			Langmuir		
	K_F / $\text{mmol}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{kg}^{-1}$	n	R^2	K_L / $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	$Q_{\max}$ / $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	R^2
稻秆 400	580 ± 120	0.57 ± 0.06	0.90	60 ± 20	400 ± 50	0.83
稻秆 500	$1\,380 \pm 220$	1.67 ± 0.12	0.96	50 ± 10	140 ± 20	0.92
麦秆 400	600 ± 60	0.54 ± 0.03	0.98	6 ± 2	250 ± 60	0.99
麦秆 500	700 ± 100	0.84 ± 0.05	0.98	40 ± 5	180 ± 10	0.99
玉米秆 400	300 ± 20	0.47 ± 0.03	0.98	10 ± 2	100 ± 10	0.96
玉米秆 500	760 ± 190	0.99 ± 0.10	0.96	30 ± 3	140 ± 6	0.99
大豆秆 400	80 ± 20	0.81 ± 0.08	0.94	4 ± 2	50 ± 20	0.95
大豆秆 500	190 ± 20	0.81 ± 0.05	0.96	15 ± 2	80 ± 5	0.99

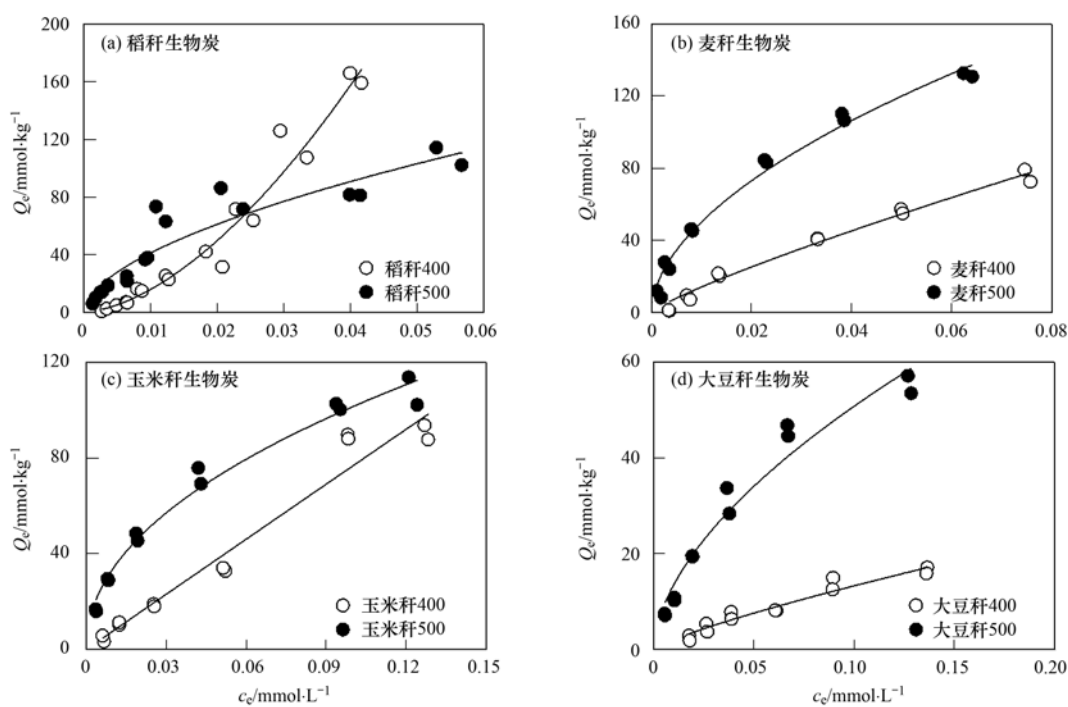
1) 数据为数值 ± 标准偏差

1.16 ~ 2.53 倍,也验证了这一点.表征结果表明,500℃生物炭的 SSA 和 V_t 远大于 400℃生物炭,对乙酰氨基酚在不同生物炭上的吸附差异可能与生物炭的孔隙结构有关.对乙酰氨基酚具有苯环结构,并含有一NHR 和—OH 取代基.有研究表明,上述取代基的诱导和共振效应会影响芳香分子中的电荷分布,从而增加对乙酰氨基酚的芳香环电子密度,可与生物炭石墨表面间形成 π - π 作用^[39,40].表征数据证明,500℃生物炭的石墨化程度高于 400℃生物炭,因此推测 500℃生物炭可与对乙酰氨基酚形成更强

的 π - π 作用.值得注意的是,对于水稻秸秆生物炭,当对乙酰氨基酚平衡浓度较高时 ($0.025 \sim 0.06 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),400℃生物炭表现出更好的吸附效果,这可能归因于 400℃生物炭丰富的含氧基团促进了与对乙酰氨基酚的氢键作用^[39,40],从而增强吸附.

进一步将吸附等温线 SSA 标化发现,400℃生物炭对对乙酰氨基酚表现出更好的吸附效果(图 8).因此,除生物炭的 SSA 外,生物炭丰富的含氧官能团也通过氢键作用促进对乙酰氨基酚的去除.

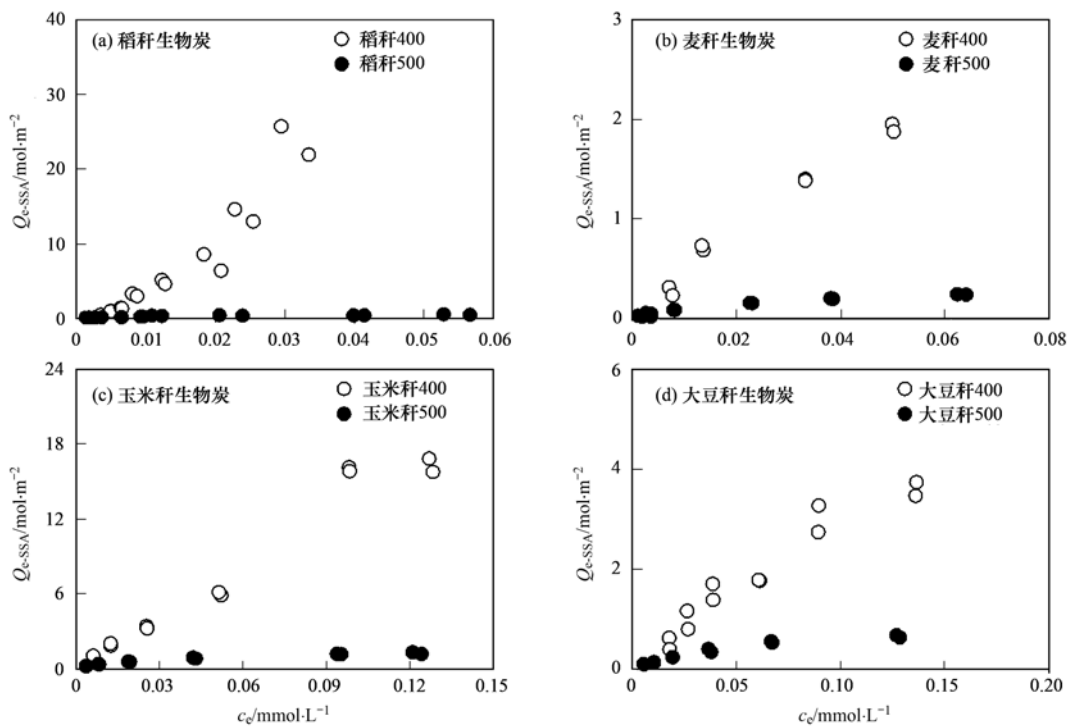
为进一步阐明吸附机制,利用 FTIR 和 Raman



以平衡液相浓度(c_e)和固相吸附量(Q_e)作图

图 7 对乙酰氨基酚在秸秆生物炭上的吸附等温线

Fig. 7 Sorption isotherms of acetaminophen on straw-derived biochar



以平衡液相浓度(c_e)和归一化固相吸附量($Q_{e-SSA} = Q_e/SSA$)作图

图 8 对乙酰氨基酚在秸秆生物炭上的归一化吸附等温线

Fig. 8 Normalized sorption isotherms of acetaminophen on straw-derived biochar

图谱分析吸附前后生物炭的表面化学状态. 如图 9 (a) ~ 9(b) 所示, 在吸附对乙酰氨基酚后生物炭的 FTIR 光谱中 $C=C$ 伸缩振动 (1590 cm^{-1}) 强度有

所降低, 说明在吸附过程中 $\pi-\pi$ 相互作用具有一定贡献; 此外, 在吸附对乙酰氨基酚后, 生物炭在 3400 ($O-H$)、 1720 ($C=O$) 和 1023 cm^{-1} ($C-O-C$) 处

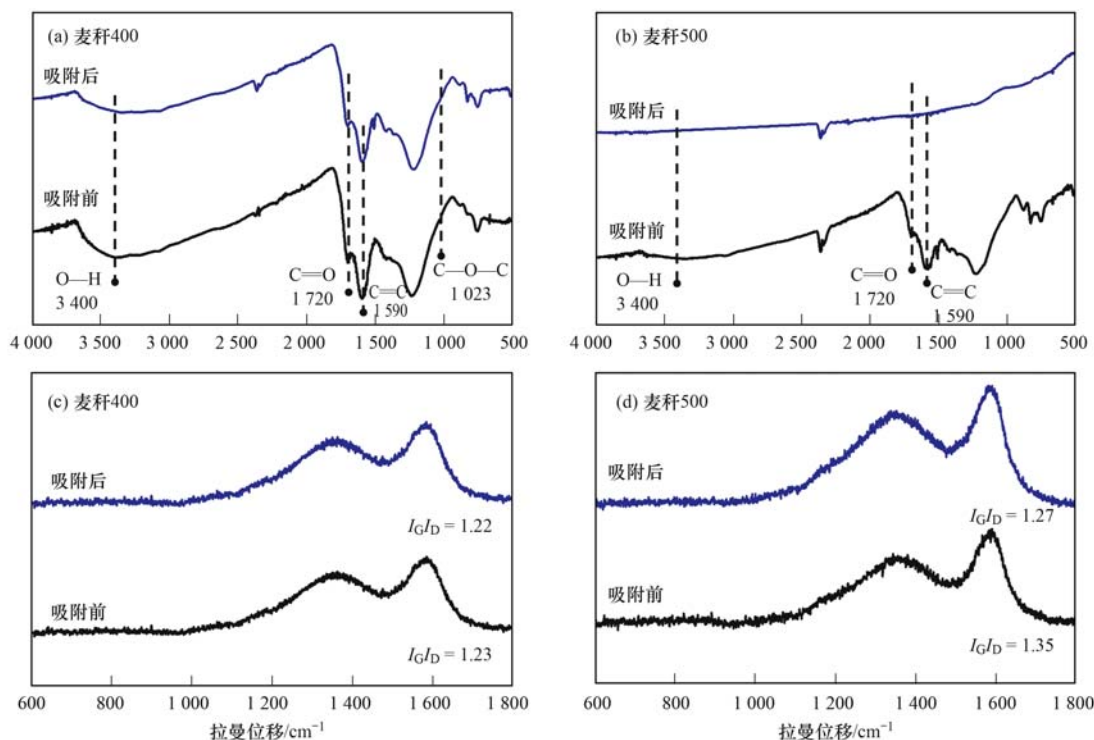


图9 麦秆生物炭吸附对乙酰氨基酚前后的 FTIR 和 Raman 谱图

Fig. 9 FTIR spectra and Raman spectra of wheat straw biochar before and after acetaminophen sorption of wheat straw biochar before and after acetaminophen sorption

的强度也下降. 结果表明, 在吸附过程中氢键同样发挥着作用. 特别是麦秆 500 生物炭样品 C=C 伸缩振动(1590 cm^{-1}) 峰在吸附对乙酰氨基酚之后完全消失, 意味着 500℃ 生物炭可和对乙酰氨基酚形成更强的 π - π 作用; 相反, 麦秆 400 生物炭样品 C—O—C 伸缩振动(1023 cm^{-1}) 强度在吸附对乙酰氨基酚之后降低最为显著, 证明了氢键作用在 400℃ 生物炭吸附对乙酰氨基酚中发挥着重要作用. 如图 9(c) ~ 9(d) 所示, 吸附对乙酰氨基酚后, 500℃ 生物炭的 I_D/I_G 比值从 1.35 降低到 1.27, 而 400℃ 生物炭的 I_D/I_G 变化不显著, 说明 π - π 相互作用是 500℃ 生物炭吸附对乙酰氨基酚的主要作用力.

因此, 高温热解生物炭去除对乙酰氨基酚的主要吸附机制为孔道吸附和 π - π 作用; 低温热解生物炭去除对乙酰氨基酚的主要吸附机制为表面氢键作用.

2.5 位置能量分布

由于生物炭表面形貌复杂, 生物炭表面吸附位点呈现不均匀性, 这些吸附位点的位置能量存在差异, 表面能高的区域成为环境污染物的吸附中心, 在吸附过程中起到重要作用. 图 10 为在实验温度下, 对乙酰氨基酚在生物炭上的吸附位置能量 E^* 与吸附量 Q_e 的关系. 结果表明, E^* 随 Q_e 的增大而逐渐

降低, 说明秸秆生物炭表面位置能量分布不均匀, 且对乙酰氨基酚优先吸附到高能吸附位点, 随后吸附到低能吸附位点^[24]. 在相同 Q_e 条件下, 对乙酰氨基酚在 500℃ 生物炭上的 E^* 均高于 400℃ 生物炭, 说明 500℃ 生物炭上具有较多的高能吸附位点, 这一结果也与吸附系数 K_F 结果一致. 对乙酰氨基酚在生物炭上吸附位置能量分布函数如图 11 所示. 结果表明, 在实验范围内, 随着 E^* 的增加, $F(E^*)$ 值呈现指数衰减. 500℃ 生物炭的 $F(E^*)$ 值均高于 400℃ 生物炭, 说明 500℃ 生物炭上具有较多的吸附位点, 更多的吸附位点被激活, 从而增强了对对乙酰氨基酚的吸附能力.

2.6 水化学条件对吸附的影响

为进一步了解水体环境中生物炭去除对乙酰氨基酚的吸附过程, 选择腐殖酸作为水体环境中的可溶性有机质. 腐殖酸对生物炭去除对乙酰氨基酚影响见图 12. 结果表明, 腐殖酸的存在对对乙酰氨基酚在生物炭上的去除具有协同效应. Shen 等^[41] 和 Wang 等^[42] 的研究表明腐殖酸的类型直接影响其与污染物的相互作用. 如植物源腐殖酸促进了沉积物对氧四环素的相互作用, 这主要归因于具有较高芳香性的植物源腐殖酸可提供大量的有机碳作为吸附位点, 而鸡粪源腐殖酸具有一定的亲水性和极性, 易与氧四环素形成竞争吸附, 减少氧四环素的吸附位

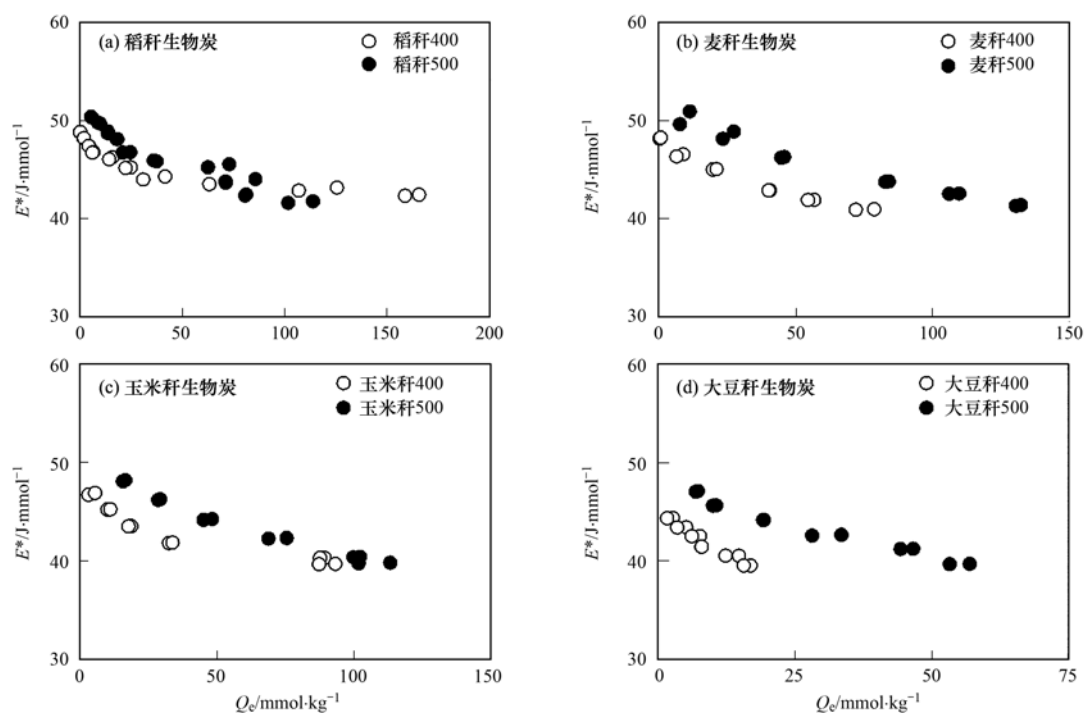
图 10 对乙酰氨基酚在秸秆生物炭上吸附能 E^* 与吸附量 Q_e 的关系

Fig. 10 Relationship between the adsorption energy E^* of acetaminophen on straw-derived biochar and the adsorption quantity Q_e .

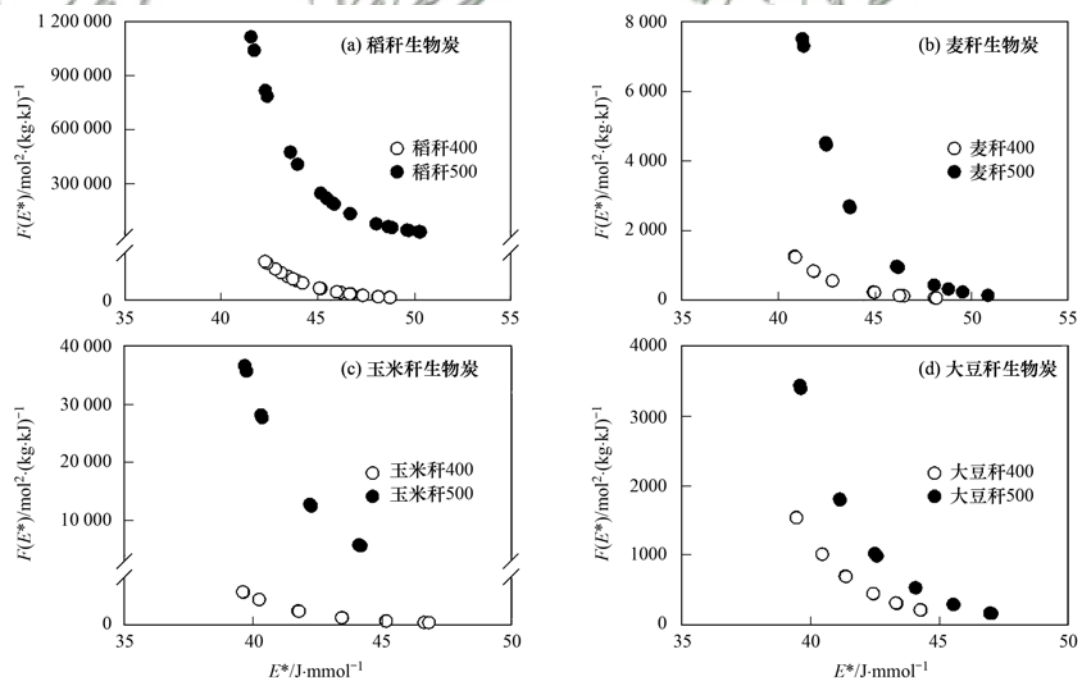
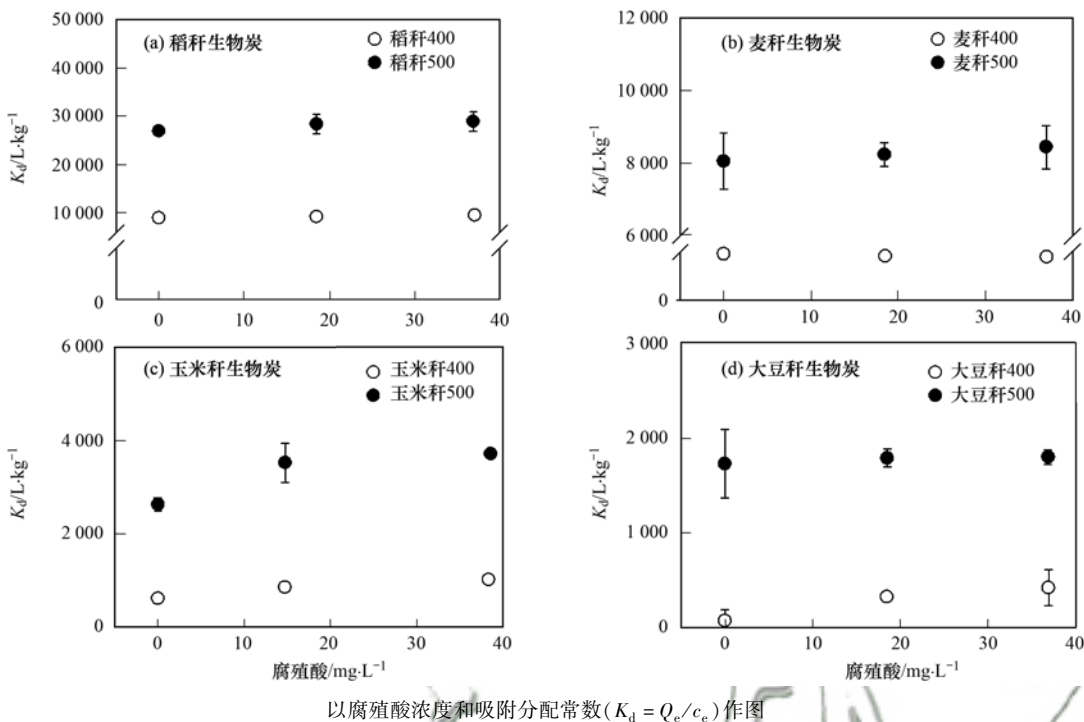


图 11 对乙酰氨基酚在秸秆生物炭上吸附的位置能量分布函数

Fig. 11 Site energy distribution function of the sorption of acetaminophen on straw-derived biochar

点,抑制沉积物吸附氧四环素. 本研究所选用腐殖酸的芳香性指数 H/C 为 0.095 (基于元素分析数据 $C: 37.34\%$, $H: 3.57$, $N: 0.86$); 相比 Shen 等^[41] 和 Wang 等^[42] 研究选用的腐殖酸 ($H/C: 0.124 \sim 0.206$) 而言,本研究所选用腐殖酸具有较高的芳香性 (H/C 值越大,芳香度越低). 因此,腐殖酸对乙酰

氨基酚的协同去除效应很可能是由于所加入腐殖酸的高芳香性促进其与对乙酰氨基酚的相互作用. 另外, Pontoni 等^[43] 的研究表明腐殖酸可通过超分子团聚固定污染物. 为了进一步阐明可能的协同效应,本研究探究了腐殖酸在生物炭样品上的富集和腐殖酸与对乙酰氨基酚的相互作用 (图 13). 结果表



以腐殖酸浓度和吸附分配常数 ($K_d = Q_e/c_e$) 作图

图 12 腐殖酸对对乙酰氨基酚在秸秆生物炭上吸附的影响

Fig. 12 Effect of humic acid on the sorption of acetaminophen on straw-derived biochar

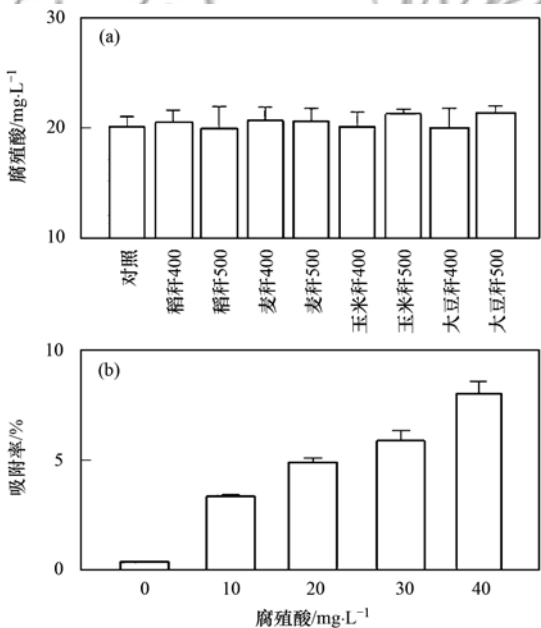


图 13 生物炭对腐殖酸的富集能力和腐殖酸对对乙酰氨基酚的吸附能力

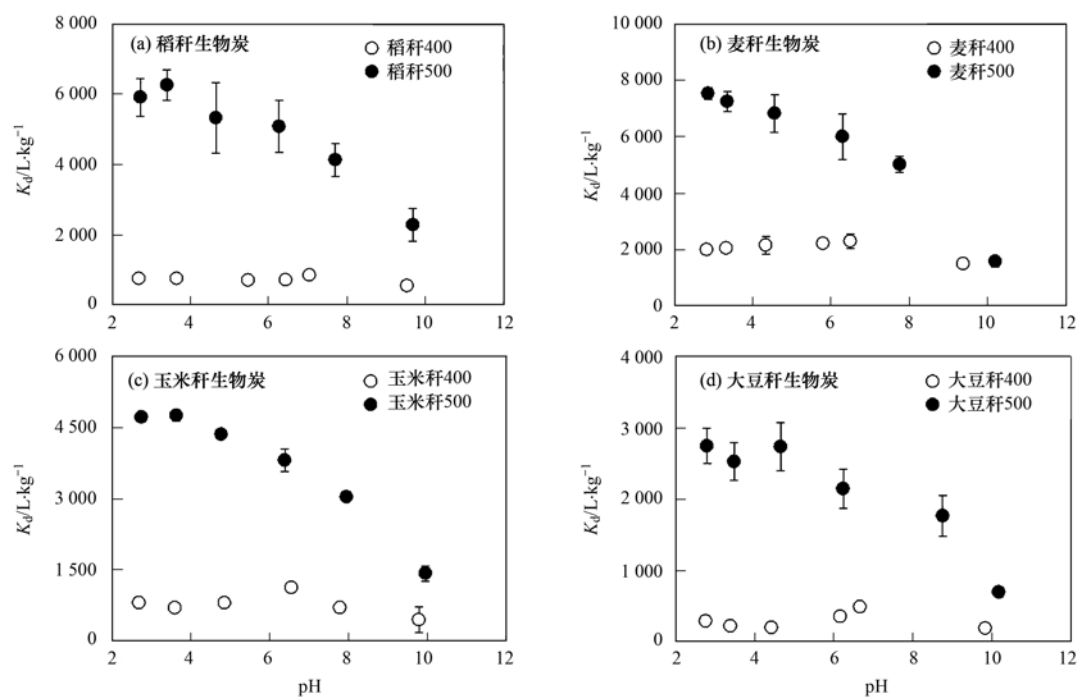
Fig. 13 Enrichment capacity of biochar for humic acid and sorption capacity of humic acid for acetaminophen

明,本研究中的生物炭均对腐殖酸没有显著的富集能力,证明了腐殖酸并不会富集在生物炭表面,不与对乙酰氨基酚竞争吸附位点;而腐殖酸可与对乙酰氨基酚发生相互作用,形成超分子或胶体,使部分对乙酰氨基酚不能通过 0.22 μm 滤膜,表现为对乙酰氨基酚液相浓度的降低. 因此,后续研究可进一步考

虑腐殖酸来源对 PPCPs 类污染物吸附影响.

pH 值对生物炭吸附对乙酰氨基酚的影响见图 14. 对乙酰氨基酚是一种弱酸, $\text{p}K_a$ 为 9.86,在本研究 pH 范围内主要以中性形式存在,可排除静电吸引,在已有研究中也类似结论^[39]. 随 pH 增加,对乙酰氨基酚在 500℃ 生物炭上吸附分配系数明显降低. 据 Spessato 等^[39] 的研究报道,对乙酰氨基酚在 pH 5.0 ~ 9.0 范围内通过 Michael 加成形成二聚体. 因此, 500℃ 生物炭吸附能力降低主要缘于对乙酰氨基酚形成二聚体造成孔道阻塞,阻碍吸附. 另一方面,随 pH 增加, 500℃ 生物炭表面的含氧官能团发生去质子化,也减弱了与对乙酰氨基酚的氢键作用. 由表征结果可知,高温热解生物炭的孔隙结构比含氧官能团更丰富; 因此,孔隙结构是高温热解生物炭的主要吸附位点,孔道吸附机制起到更为重要作用.

随 pH 增加,对乙酰氨基酚在 400℃ 生物炭上吸附呈现先略微增加后大幅度降低的趋势. 在 pH 3.0 ~ 7.0 范围内, 400℃ 生物炭的吸附能力增强,归因于 400℃ 生物炭富含氧官能团去质子化增强其电子供体能力^[44,45],促进与对乙酰氨基酚间的 π - π 作用. 因此, π - π 作用也在低温热解生物炭中起到重要作用. 但随 pH 继续升高,一方面 400℃ 生物炭表面质子化减弱与对乙酰氨基酚间的氢键作用^[39,40]; 另一方面,对乙酰氨基酚在高 pH 时的团聚也阻碍 400℃ 生物炭对其吸附^[39].



以 pH 值和吸附分配常数 ($K_d = Q_e / c_e$) 作图

图 14 pH 对秸秆生物炭吸附对乙酰氨基酚的影响

Fig. 14 Effect of pH on the sorption of acetaminophen on straw-derived biochar

3 结论

(1) 基于 Freundlich 模型和位置能量分布模型表明, 高温热解秸秆生物炭对对乙酰氨基酚具有较高吸附系数 K_f , 且具有较多的高能吸附位点。

(2) 高温热解秸秆生物炭吸附乙酰氨基酚的主要机制为孔道吸附和 π - π 作用; 低温热解秸秆生物炭吸附对乙酰氨基酚的主要机制为表面氢键作用。

(3) 秸秆生物炭吸附对乙酰氨基酚不受腐殖酸影响, 具有一定程度的协同效应。

(4) pH 升高抑制秸秆生物炭吸附, 归因于对乙酰氨基酚团聚, 造成吸附降低。

参考文献:

- [1] 焦伟, 周庆, 李爱民, 等. 水体新型污染物现场快速富集方法的研究[J]. 环境科学与技术, 2021, **44**(1): 216-223.
Jiao W, Zhou Q, Li A M, *et al.* Study on rapid enrichment method for new water pollutants[J]. Environmental Science & Technology, 2021, **44**(1): 216-223.
- [2] 文湘华, 申博. 新兴污染物水环境保护标准及其实用型去除技术[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(3): 847-857.
Wen X H, Shen B. Standards of water environmental protection and practical removal technologies of emerging contaminants[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(3): 847-857.
- [3] Ramachandran A, Jaeschke H. Oxidant stress and acetaminophen hepatotoxicity: mechanism-based drug development[J]. Antioxidants & Redox Signaling, 2021, **35**(9): 718-733.
- [4] 李博强, 马晓雁, 李青松, 等. UV-LED/NaClO 工艺对水中对乙酰氨基酚的降解[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(11): 4681-4688.

- Li B Q, Ma X Y, Li Q S, *et al.* Degradation of acetaminophen in aqueous by UV-LED/NaClO process[J]. China Environmental Science, 2019, **39**(11): 4681-4688.
- [5] Quesada H B, Baptista A T A, Cusioli L F, *et al.* Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: a review[J]. Chemosphere, 2019, **222**: 766-780.
- [6] 杨艳亭. 黑炭物质对 1-萘胺和对乙酰氨基酚转化降解作用研究[D]. 济南: 济南大学, 2020.
- [7] 冯天宇, 黄艳, 潘响, 等. 三种不同氧化工艺条件下对乙酰氨基酚的降解过程与产物毒性变化研究[J]. 环境化学, 2019, **38**(1): 23-33.
- Feng T Y, Huang Y, Pan Y, *et al.* Degradation of acetaminophen and toxicity evaluation of the degradation products under three oxidation processes[J]. Environmental Chemistry, 2019, **38**(1): 23-33.
- [8] 杨岚清, 张世熔, 彭雅茜, 等. 4 种农业废弃物对废水中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附特征[J]. 生态与农村环境学报, 2020, **36**(11): 1468-1476.
- Yang L Q, Zhang S R, Peng Y X, *et al.* Adsorption characteristics of Cd^{2+} and Pb^{2+} in wastewater by 4 agricultural wastes[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2020, **36**(11): 1468-1476.
- [9] Wang H X, Xu J L, Sheng L X. Preparation of straw biochar and application of constructed wetland in China: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, **273**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123131.
- [10] 白冰, 赵红梅, 张素梅, 等. 基于神经网络的东北地区秸秆焚烧预测[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(12): 5205-5212.
- Bai B, Zhao H M, Zhang S M, *et al.* Forecasting of agricultural straw burning in the northeastern China based on neural network[J]. China Environmental Science, 2020, **40**(12): 5205-5212.
- [11] Shukla P, Giri B S, Mishra R K, *et al.* Lignocellulosic biomass-

- based engineered biochar composites: a facile strategy for abatement of emerging pollutants and utilization in industrial applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, **152**, doi: 10.1016/j.rser.2021.111643.
- [12] 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.
- [13] Kamali M, Sweygens N, Al-Salem S, *et al.* Biochar for soil applications-sustainability aspects, challenges and future prospects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**, doi: 10.1016/j.cej.2021.131189.
- [14] 占国艳, 陈振宁, 童非, 等. 不同秸秆材料与制备工艺下生物炭性质及对土壤重金属的钝化效应[J]. *生态与农村环境学报*, 2021, **37**(1): 86-95.
- Zhan G Y, Chen Z N, Tong F, *et al.* Effects of different biomass and pyrolysis technique on biochar characterization and immobilization of heavy metal in contaminated Soil[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2021, **37**(1): 86-95.
- [15] 谭康豪, 邹亚, 吴维, 等. 生物炭的理化特性及在建筑材料领域的研究进展[J]. *建筑科学*, 2021, **37**(2): 154-164.
- Tan K H, Zou Y, Wu W, *et al.* Research progress on the physicochemical properties of biochar and its application in the field of building materials[J]. *Building Science*, 2021, **37**(2): 154-164.
- [16] 徐亮, 王豹祥, 汪健, 等. 不同热解温度制备的水稻秸秆生物炭理化特性分析[J]. *土壤通报*, 2020, **51**(1): 136-143.
- Xu L, Wang B X, Wang J, *et al.* Physical and chemical properties of carbonized rice-straw prepared at different temperatures[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2020, **51**(1): 136-143.
- [17] Pimentel-Almeida W, Itokazu A G, Gonçalves Bazani H A, *et al.* Beach-cast *Sargassum cymosum* macroalgae: biochar production and apply to adsorption of acetaminophen in batch and fixed-bed adsorption processes[J]. *Environmental Technology*, doi: 10.1080/09593330.2021.1989058.
- [18] Sumalinog D A G, Capareda S C, de Luna M D G. Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, **210**: 255-262.
- [19] Grisales-Cifuentes C, Galvis E A S, Porras J, *et al.* Kinetics, isotherms, effect of structure, and computational analysis during the removal of three representative pharmaceuticals from water by adsorption using a biochar obtained from oil palm fiber [J]. *Bioresource Technology*, 2021, **326**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.124753.
- [20] Fuentes A L B, Canevesi R L S, Gadonneix P, *et al.* Paracetamol removal by Kon-Tiki kiln-derived biochar and activated carbons [J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, **155**, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112740.
- [21] Wang B Y, Zhang Y J, Zhu D Q, *et al.* Assessment of bioavailability of biochar-sorbed tetracycline to *Escherichia coli* for activation of antibiotic resistance genes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(20): 12920-12928.
- [22] Li D T, Cui H B, Cheng Y Q, *et al.* Chemical aging of hydrochar improves the Cd²⁺ adsorption capacity from aqueous solution [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **287**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117562.
- [23] Wang B Y, Wang Y H, Wang J. Sorption of naphthalene and 2-naphthol onto porous carbonaceous materials as a function of pore size, metals, and oxygen-containing groups [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, **27**(15): 18717-18728.
- [24] Liu J L, Zhou B Q, Zhang H, *et al.* A novel Biochar modified by Chitosan-Fe/S for tetracycline adsorption and studies on site energy distribution [J]. *Bioresource Technology*, 2019, **294**, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122152.
- [25] Zhang X Y, Chu Y Y, Yu X F, *et al.* Introduction of N-containing moieties by ammonia plasma technique can substantially improve ciprofloxacin removal by biochar and the associated mechanisms: spectroscopic and site energy distribution analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **424**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127438.
- [26] Lin C X, Qiu Y M, Fan J, *et al.* Fabrication of photo-responsive cellulose based intelligent imprinted material and selective adsorption on typical pesticide residue [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **394**, doi: 10.1016/j.cej.2020.124841.
- [27] 南志江, 蒋煜峰, 毛欢欢, 等. 玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(12): 5896-5904.
- Nan Z J, Jiang Y F, Mao H H, *et al.* Effect of corn stalk biochar on the adsorption of aureomycin from sierozem [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(12): 5896-5904.
- [28] Wang B Y, Zhang W, Li H, *et al.* Micropore clogging by leachable pyrogenic organic carbon: A new perspective on sorption irreversibility and kinetics of hydrophobic organic contaminants to black carbon [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **220**: 1349-1358.
- [29] Hu S J, Xu D C, Kong X L, *et al.* Effect of the structure and micropore of activated and oxidized black carbon on the sorption and desorption of nonylphenol [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **761**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144191.
- [30] Wang B, Ma Y N, Lee X, *et al.* Environmental-friendly coal gangue-biochar composites reclaiming phosphate from water as a slow-release fertilizer [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **758**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143664.
- [31] Leng L J, Xiong Q, Yang L H, *et al.* An overview on engineering the surface area and porosity of biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **763**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144204.
- [32] Fu H B, Wang B Y, Wang H H, *et al.* Assessment of livestock manure-derived hydrochar as cleaner products: Insights into basic properties, nutrient composition, and heavy metal content [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **330**, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.129820.
- [33] Wang B Y, Fu H B, Han L F, *et al.* Physicochemical properties of aged hydrochar in a rice-wheat rotation system: a 16-month observation [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **272**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.116037.
- [34] Zhang R Y, Zheng X X, Zhang D Q, *et al.* Insight into the roles of endogenous minerals in the activation of persulfate by graphitized biochar for tetracycline removal [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **768**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144281.
- [35] Zhang C T, Zhang Z M, Zhang L J, *et al.* Evolution of the functionalities and structures of biochar in pyrolysis of poplar in a wide temperature range [J]. *Bioresource Technology*, 2020, **304**, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123002.
- [36] 王光泽, 曾薇, 李帅帅. 铈改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(10): 4815-4825.
- Wang G Z, Zeng W, Li S S. Adsorption characteristics of

- phosphate on cerium modified water hyacinth biochar [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(10): 4815-4825.
- [37] 宋小宝, 何世颖, 冯彦房, 等. 载铜磁性水热生物炭的制备及其除磷性能[J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 773-783.
Song X B, He S Y, Feng Y F, *et al.* Fabrication of La-MHTC composites for phosphate removal: adsorption behavior and mechanism[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 773-783.
- [38] Xing L L, Chen X, Tan Z X, *et al.* Synthesis of porous carbon material with suitable graphitization strength for high electrochemical capacitors [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(7): 6601-6610.
- [39] Spessato L, Bedin K C, Cazetta A L, *et al.* KOH-super activated carbon from biomass waste: Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **371**: 499-505.
- [40] Nguyen D T, Tran H N, Juang R S, *et al.* Adsorption process and mechanism of acetaminophen onto commercial activated carbon [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8**, doi: 10.1016/j.jece.2020.104408.
- [41] Shen S Q, Yang S K, Jiang Q L, *et al.* Effect of dissolved organic matter on adsorption of sediments to oxytetracycline: an insight from zeta potential and DLVO theory [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, **27**(2): 1697-1709.
- [42] Wang Z Z, Jiang Q L, Wang R Z, *et al.* Effects of dissolved organic matter on sorption of oxytetracycline to sediments [J]. *Geofluids*, 2018, doi: 10.1155/2018/1254529.
- [43] Pontoni L, Roviello V, Race M, *et al.* Supramolecular aggregation of colloidal natural organic matter masks priority pollutants released in water from peat soil [J]. *Environmental Research*, 2021, **195**, doi: 10.1016/j.envres.2021.110761.
- [44] Yi L S, Zuo L Z, Wei C H, *et al.* Enhanced adsorption of bisphenol A, tylosin, and tetracycline from aqueous solution to nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes via cation- π and π - π electron-donor-acceptor (EDA) interactions [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **719**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137389.
- [45] Yi L S, Wei C H, Yu W C, *et al.* Directional oxidation of amine-containing phenolic pharmaceuticals by aqueous dissolved oxygen under dark conditions catalyzed by nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes [J]. *ACS ES&T Water*, 2021, **1**(1): 79-88.



CONTENTS

Temporal and Spatial Variation Characteristics of Heavy Metal in Atmospheric Deposition in China from 2000 to 2018	CHEN Qi-yong, GAO Yun-bing, NI Run-xiang, <i>et al.</i> (4413)
Simulation of PM _{2.5} Concentration Based on Optimized Indexes of 2D/3D Urban Form	LI Sha, ZOU Bin, LIU Ning, <i>et al.</i> (4425)
Characteristics of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Chengdu Under the Background of Emission Reduction	CHEN Lu-yao, YU Yang-chun, HUANG Xiao-juan, <i>et al.</i> (4438)
Characteristics and Health Risk Assessment of Trace Elements in Atmospheric PM ₁ During Autumn and Winter in Qingdao	LIU Zi-yang, ZHANG Yi-sheng, ZHANG Hou-yong, <i>et al.</i> (4448)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric PM _{2.5} -bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Port Area	WANG Peng-cheng, YANG Ling-xiao, BIE Shu-jun, <i>et al.</i> (4458)
Size Distribution and Source Apportionment of Road Particles During Winter in Tianjin	ZHANG Guo-tao, YIN Bao-hui, BAI Wen-yu, <i>et al.</i> (4467)
Characteristics and Impact Factors of Number Concentration of Primary Biological Aerosol Particles in Beijing	LIANG Lin-lin, LIU Chang, LIU Xu-yan, <i>et al.</i> (4475)
Characteristic Analysis and Source Apportionment of VOCs in Urban Areas of Beijing in Summer	MENG Xiang-lai, SUN Yang, LIAO Ting-ting, <i>et al.</i> (4484)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in a Typical Industrial Area in Dongguan During Periods of Ozone and Non-ozone Pollution in Summer	ZHOU Zhen, XIAO Lin-hai, FEI Lei-lei, <i>et al.</i> (4497)
Temporal and Spatial Variation in Odor Pollution and Membrane Barrier Effect in Municipal Solid Waste Landfill	HE Pin-jing, LI Jian-chen, LÜ Fan, <i>et al.</i> (4506)
Comparison of Health Risk from Sources of Perfluoroalkyl Substances in Taihu Lake for Different Years	WU Ting, SUN Shan-wei, FAN Jing-pu, <i>et al.</i> (4513)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Typical and Emerging Per- and Polyfluoroalkylated Substances in Tuojiang River Basin	SONG Jiao-jiao, WANG Yi-mei, SUN Jing, <i>et al.</i> (4522)
Speciation and Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Different Types of Water Bodies in Baiyangdian Lake	XU Meng-ya, ZHANG Chao, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4532)
Distribution Coefficient of QNs in Urban Typical Water and Its Main Environmental Influencing Factors	JU Ze-jia, FU Yu, ZHAO Xin-yu, <i>et al.</i> (4543)
Ecological Risk Assessment of Quinolones Antibiotics and the Correlation Analysis Between QNs and Physical-Chemical Parameters in Groundwater, Shijiazhuang City	CHEN Hui, JU Ze-jia, ZHAO Xin-yu, <i>et al.</i> (4556)
Characteristics and Sources of DOM in Lake Sediments Under Different Inundation Environments	CHEN Jia, LI Zhong-wu, JIN Chang-sheng, <i>et al.</i> (4566)
Characteristics of Phytoplankton Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Autumn in Qinhe River Basin of Jincheng Region	GAO Meng-die, LI Yan-fen, LI Yan-li, <i>et al.</i> (4576)
Integrated Assessment of Runoff Quality from Green Roofs with Different Configurations	ZHANG Sun-xun, ZHANG Shou-hong, YAN Jing, <i>et al.</i> (4587)
Degradation of Chloroquine Phosphate by UV-activated Persulfate	LI Yang, XU Bo-hui, DENG Lin, <i>et al.</i> (4597)
Removal Performance of Suspended Solid (SS) and Organic Compounds in the Pre-treatment of Actual Pharmaceutical Wastewater by Microbubble Ozonation	LIU Chun, CHEN Rui, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (4608)
Effects of Wastewater Discharge on Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in a Coastal Area	CHEN Jia-yu, SU Zhi-guo, YAO Peng-cheng, <i>et al.</i> (4616)
Effects of Biochar and Straw Returning on Soil Fungal Community Structure Diversity in Cotton Field with Long-term Brackish Water Irrigation	GUO Xiao-wen, CHEN Jing, LU Xiao-yu, <i>et al.</i> (4625)
Effects of Organic Materials on Phosphorus Fractions and <i>phoD</i> -harboring Bacterial Community in Karst Soil	XIA Xin, QIAO Hang, SUN Qi, <i>et al.</i> (4636)
Effects of Different Vegetation Types on Soil Microbial Functional Genes and Enzyme Activities in Reclaimed Coal Mine	NING Yue-wei, LIU Yong, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (4647)
Effects of Biochar Application on Yellow Soil Nutrients and Enzyme Activities	YUAN Fang, LI Kai-yu, YANG Hui, <i>et al.</i> (4655)
Changes in Soil Bacterial Community Diversity in Degraded Patches of Alpine Meadow in the Source Area of the Yellow River	SUN Hua-fang, LI Xi-lai, JIN Li-qun, <i>et al.</i> (4662)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Soil Microbial Carbon Metabolism in <i>Calamagrostis angustifolia</i> Wetland in Sanjiang Plain	WENG Xiao-hong, SUI Xin, LI Meng-sha, <i>et al.</i> (4674)
Spatial Distribution of Quinolone Antibiotics and Its Correlation Relationship with Microbial Community in Soil of Shijiazhuang City	ZHAO Xin-yu, JU Ze-jia, CHEN Hui, <i>et al.</i> (4684)
Composition Characteristics and Construction Mechanism of Microbial Community on Microplastic Surface in Typical Redox Environments	GONG Zhi-wei, MA Jie, SU Qu, <i>et al.</i> (4697)
Annual Nitrogen Removal Efficiency and Change in Abundance of Nitrogen Cycling Microorganisms in Swine Wastewater Treated by Crop Straw Materials	LIU Ming-yu, XIA Meng-hua, JIANG Lei, <i>et al.</i> (4706)
Effects of External Carbon Sources on Ultimate Nitrogen Removal Performance and Microbial Community in Secondary Effluent Treating Process	WANG Wei, ZHAO Zhong-yuan, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4717)
Microbial Community Structure of Activated Sludge for Total Nitrogen Upgrading Project	LI Hai-song, WANG Ke-dan, CHEN Xiao-lei, <i>et al.</i> (4727)
Analysis of Microbial Interaction Law of Mud Membrane in IFAS Process for Treating Low Carbon Source Sewage in South China	HE Jun-guo, JIANG Wei-xun, HE Zhuo-yi, <i>et al.</i> (4736)
Abundances and Morphology Patterns of Microplastics Under Different Land Use Types on the Loess Plateau	HAO Yong-li, HU Ya-xian, BAI Xiao-xiong, <i>et al.</i> (4748)
Evaluation of Heavy Metal Content, Sources, and Potential Ecological Risk in Soils of Southern Hilly Areas	WANG Yu, XIN Cun-lin, YU Shi, <i>et al.</i> (4756)
Risk Assessment and Attribution Analysis of "Five Toxic" Heavy Metals in Cultivated Land in Lanzhou	ZHANG Li-rui, PENG Xin-bo, MA Yan-long, <i>et al.</i> (4767)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils and Crops in Luancheng, Shijiazhuang City	MENG Xiao-fei, GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (4779)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Antimony in Typical Urban Soil	SHEN Cheng, YE Wen-juan, QIAN Shi-ying, <i>et al.</i> (4791)
Contamination Assessment and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Typical Villages and Towns in a Nonferrous Metal Mining City	WANG Feng, HUANG Yan-huan, LI Ru-zhong, <i>et al.</i> (4800)
Effect of Citric Acid and Mowing on Enhancing the Remediation of Cadmium Contaminated Soil by Napier Grass (<i>Pennisetum purpureum</i> Schum)	TANG Qi, WU Gang-fan, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (4810)
Arsenic Methylation Efficiency Changes During Paddy Soil Drying and Its Key Influencing Factors Analysis	ZHANG Yue, LI Ling-yi, WEN Jiong, <i>et al.</i> (4820)
Effects of Exogenous Jasmonic Acid on Arsenic Accumulation and Response to Stress in Roots of Rice Seedlings	LI Yan, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i> (4831)
Effects of Straw Returning and Fertilizer Application on Soil Nutrients and Winter Wheat Yield	SONG Jia-jie, XU Xi-yang, BAI Jin-ze, <i>et al.</i> (4839)
Effect of Winter Cover Cropping on Soil Greenhouse Gas Emissions in a Dryland Spring Maize Field on the Loess Plateau of China	ZHANG Shao-hong, WANG Jun, FANG Zhen-wen, <i>et al.</i> (4848)
Detection of Influencing Factors of Spatial Variability of Soil Respiration in Pangqiangou Nature Reserve	LI Xiao-min, YAN Jun-xia, DU Zi-qiang, <i>et al.</i> (4858)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide Concentrations and the Influencing Factors in Small Aquaculture Pond	SHI Jie, ZHANG Mi, QIU Ji-li, <i>et al.</i> (4867)
Effect of Butyl Xanthate on Pb ²⁺ and Cd ²⁺ Adsorption by Soil Around a Dressing Plant	HU Zhi-hao, GUO Zhao-hui, RAN Hong-zhen, <i>et al.</i> (4878)
Sorption Mechanism and Site Energy Distribution of Acetaminophen on Straw-derived Biochar	SHANG Cen-yao, GU Ruo-ting, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> (4888)
Spatial-temporal Variations and Their Driving Forces of the Ecological Vulnerability in the Loess Plateau	ZHANG Liang-xia, FAN Jiang-wen, ZHANG Hai-yan, <i>et al.</i> (4902)
Mechanism and Application of Plant Growth-Promoting Bacteria in Heavy Metal Bioremediation	MA Ying, WANG Yue, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4911)