

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力

李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年12月

第42卷 第12期
Vol.42 No.12

目次(卷终)

基于碳减排目标与排放标准约束情景的火电大气污染物减排潜力	李辉, 孙雪丽, 庞博, 朱法华, 王圣, 晏培 (5563)
汽修行业挥发性有机物排放与控制现状及对策	王海林, 杨涛, 聂磊, 方莉, 张中申, 郝郑平 (5574)
西宁市生物质燃烧源大气污染物排放清单	高玉宗, 姬亚芹, 林孜, 林宇, 杨益 (5585)
新冠疫情期间四川盆地空气质量及影响因素分析	陈军辉, 冯小琼, 李媛, 王书肖 (5594)
基于 iLME + Geoi-RF 模型的四川省 PM _{2.5} 浓度估算	吴宇宏, 杜宁, 王莉, 蔡宏, 周彬, 吴磊, 敖迪 (5602)
《大气污染防治行动计划》后期成都大气 PM _{2.5} 中水溶性无机离子特征	李佳琪, 张军科, 董贵明, 邓嘉琳, 刘子锐, 王跃思 (5616)
洛阳市大气细颗粒物化学组分特征及溯源分析	孙佳侯, 董喆, 李利萍, 刘洋, 陈红阳, 张瑞芹 (5624)
北京市黑碳气溶胶浓度特征及其主要影响因素	曹阳, 安欣欣, 刘保献, 景宽, 王琴, 罗霄旭 (5633)
天津市郊夏季 VOCs 化学特征及其时间精细化的来源解析	王艺璇, 刘保双, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂 (5644)
沈阳市挥发性有机物污染特征及反应活性	杜寒冰, 王男, 任万辉, 苏枞枞, 胡建林, 于兴娜 (5656)
典型化工集中区环境空气 SVOCs 污染特征及来源解析	葛祥, 吴健, 高松, 冯加良, 陈俊伟, 张舒惟, 焦正 (5663)
南京毒性挥发性有机化合物夏冬季源解析及健康风险评估	张子金, 林煜棋, 张煜烟, 曹梦瑶, 章炎麟 (5673)
基于排放清单和实地测试的工业 VOCs 排放特征: 以郑州市高新区为例	任何, 卢轩, 刘洋, 尹沙沙, 胡鹤霄 (5687)
我国水性建筑涂料 VOCs 排放特征及其环境影响	高美平, 王海林, 刘文文, 聂磊, 李国昊, 安小栓 (5698)
VOCs 源强不确定性对臭氧生成及污染防治影响的模拟分析	王峰, 汪健伟, 杨宁, 翟菁, 侯灿 (5713)
山东省 O ₃ 时空分布及影响因素分析	张森, 丁椿, 李彦, 王桂霞, 林晶晶, 孟赫, 许杨 (5723)
2020 年成都市典型臭氧污染过程特征及敏感性	钱骏, 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王成辉, 李英杰, 王波, 刘政 (5736)
基于高分辨率在线测量的轻型汽油车含氧挥发性有机物排放模型构建	郝钰琦, 袁自冰, 王梦雷, 沙青娥, 杜新悦, 刘元向, 刘学辉, 段乐君, 袁斌, 郑君瑜, 邵敏, 闫宇 (5747)
三重属性的承载力约束下中国水资源利用效率动态演进特征分析	张凯, 吴凤平, 成长春 (5757)
长江流域总氮排放量预测	丁肇慰, 郑华 (5768)
1980~2015 年长江流域净人为氮输入与河流氮输出动态特征	姚梦雅, 胡敏鹏, 陈丁江 (5777)
黄河水环境特征与氮磷负荷时空分布	韩谔, 潘保柱, 陈越, 刘亚平, 侯易明 (5786)
基于氮氧同位素解析不同降雨条件下硝酸盐污染源	邢子康, 余钟波, 衣鹏, 钱睿智, 王嘉毅 (5796)
水源水库真核微生物种群结构季相演替特征	张海涵, 黄鑫, 黄廷林, 刘凯文, 马曼丽, 刘祥, 苗雨甜, 宗容容 (5804)
达里湖表层水体浮游细菌群落结构的夏-冬季节差异	李文宝, 郭鑫, 张博尧, 杜蕾, 田雅楠 (5814)
尾水排放对受纳水体底栖生物膜细菌群落和水溶性有机质的影响机制	王钰涛, 范晨阳, 朱金鑫, 李轶, 王龙飞 (5826)
武汉典型饮用水水源中典型 POPs 污染特征与健康风险评估	张坤峰, 付青, 涂响, 昌盛, 樊月婷, 孙兴滨, 王山军 (5836)
上海沙田湖养殖区及周边水体中氟喹诺酮类抗性基因的分布特征及其与环境因子关系	徐慕, 李世豪, 马巾, 王丽卿, 张玮 (5848)
曝气人工湿地脱除低污染水中氮的影响因素	李琳琳, 李荣涛, 孔维静, 杨苹果, 杜志超, 毕斌, 卢少勇 (5857)
水平潜流人工湿地对畜禽养殖废水中特征污染物的去除	赵伟, 范增增, 杨新萍 (5865)
木屑生物炭对填料土的氮磷吸附及雨水滞留改良影响	孟依柯, 王媛, 汪传跃, 王报 (5876)
黑臭河道中聚乙烯醇/海藻酸钠固定微米沸石粉去除氨氮	魏超, 陈涛, 江桥, 王姝, 邱伟建, 成小英 (5884)
玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响	南志江, 蒋煜峰, 毛欢欢, 梁新茹, 邓雪儒 (5896)
饮用水砂滤池中微生物对微量污染物的降解潜力与途径	周洁, 王东麟, 林慧, 柏耀辉 (5905)
污水分析方法监测城市毒品滥用长期趋势	曹禹, 董小棠, 邵雪婷, 刘琳, 王德高 (5912)
阿奇霉素和铜对活性污泥古菌群落和 ARGs 的胁迫影响及后效应	高玉玺, 李星, 赵君如, 张忠兴, 樊晓燕 (5921)
典型冶炼行业场地土壤重金属空间分布特征及来源解析	李强, 曹莹, 何连生, 王耀峰, 龚成, 何书涵 (5930)
我国焦化场地多环芳烃和重金属分布情况及生态风险评价	王耀峰, 何连生, 姜登岭, 曹莹, 李强, 官健 (5938)
浙江省香榧主产区土壤重金属空间异质性及其生态风险	王敏, 董佳琦, 白龙龙, 张勇, 蒋仲龙, 姜雯雯, 吴家森, 张璐瑶, 方嘉, 傅伟军 (5949)
北方农田镉污染土壤玉米生产阈值及产区划分初探	管伟豆, 郭堤, 王萍, 张增强, 李荣华 (5958)
典型铅锌矿区耕地土壤团聚体重金属含量与农作物含量相关性及其风险评价	强瑞, 李英菊, 罗谦, 陈美凤, 李海燕, 黄先飞, 秦樊鑫 (5967)
雄安新区企业周边农田土壤-作物系统重金属污染风险及累积效应	周亚龙, 王乔林, 王成文, 刘飞, 宋云涛, 郭志娟, 杨志斌 (5977)
铜仁土壤-水稻重金属累积效应与安全种植区划	朱亮亮, 吴勇, 周浪, 唐乐斌, 宋波 (5988)
干湿交替对铈锰改性生物炭固定红壤 As 的影响	黄晓雅, 李莲芳, 朱昌雄, 黄金丽, 吴翠霞, 叶婧 (5997)
铵态氮肥和腐殖酸协同促进孔雀草对土壤中 Cd 的去除	王冰清, 阳琴, 李虹颖, 熊启中, 徐刚, 孙瑞波, 田达, 李军利, 郇建建, 叶新新 (6006)
稻田灌溉河流 CH ₄ 和 N ₂ O 排放特征及影响因素	吴双, 杨蔚桐, 盛扬悦, 方贤滔, 张天睿, 胡靖, 刘树伟, 邹建文 (6014)
节水灌溉和控释肥施用耦合措施对单季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	王永明, 徐永记, 纪洋, 冯彦房 (6025)
有机无机配施下西北旱区麦田土壤 N ₂ O 的排放特征及微生物特性	王楷, 史雷, 马龙, 王书婷, 张然, 郑伟, 李紫燕, 翟丙年 (6038)
不同秸秆还田方式对旱地红壤细菌群落、有机碳矿化及玉米产量的影响	孔培君, 郑洁, 栾璐, 陈紫云, 薛敬荣, 孙波, 蒋瑞霖 (6047)
氮磷添加对盐渍化草地土壤微生物特征的影响	杨建强, 刁华杰, 胡姝姝, 陈晓鹏, 王常慧 (6058)
化肥和有机肥配施生物炭对紫色土壤养分及磷赋存形态的影响	向书江, 余砾, 熊子怡, 罗东海, 王莹燕, 邓正昕, 王子芳, 高明 (6067)
浒苔生物炭与木醋液复配改良碱化土壤效果及提高油菜产量	王正, 孙兆军, Sameh El-Sawy, 王珍, 何俊, 韩磊, 邹本涛 (6078)
《环境科学》第42卷(2021年)总目录	(6091)
《环境科学》征订启事(5593) 《环境科学》征稿简则(5623) 信息(5643, 5835, 5883)	

玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响

南志江, 蒋煜峰*, 毛欢欢, 梁新茹, 邓雪儒

(兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070)

摘要: 为研究生物炭(BC)添加对灰钙土(HGT)吸附金霉素(CTC)的影响, 本文以玉米秸秆为原料分别在 200、400 和 600℃ 下制备 BC. 采用批平衡法, 研究 CTC 在 HGT 和 HGT + BC 上的吸附行为. 结果表明, HGT 对 CTC 的吸附平衡时间为 240 min, 添加 BC 使平衡时间相对延长, 符合准二级动力学模型. CTC 的总体吸附速率由表面扩散和颗粒内扩散共同控制, 且表面扩散速率更快, 疏水分配作用促进吸附进行. 3 种等温吸附模型拟合对 CTC 在 HGT 和 HGT + BC 中的吸附均呈现较好相关性. 添加 BC 使 HGT 对 CTC 的吸附分配系数 K_d 值增大, 亲和力增强. 不同温度时分配系数 K_d 的差异性表明吸附过程为放热反应. 吸附满足不同等温线型(L 型和 S 型), 是以化学吸附为主的非均质复杂吸附过程, 伴随静电引力、氢键相互作用等表面吸附和物理吸附. pH = 3 时, CTC⁺ 与土壤表面的负性位点大量结合, 发生阳离子交换与静电吸引作用, 吸附量最大. pH 增大, CTC 存在形态改变, HGT 和 BC 对其吸附能力减弱. BC 在不同 pH 下始终增强 HGT 对 CTC 的吸附, 且添加量越大, CTC 的吸附分配系数 K_d 值越大. 吸附是由 HGT 和 BC 的有机质含量、矿物组成、理化性质及 CTC 存在形态和环境因素共同作用的结果. 研究表明适量添加 BC 对 HGT 吸附 CTC 具有积极影响, 裂解温度 200℃ 时作用最显著, 可以有效促进 HGT 对 CTC 的吸附与固定作用.

关键词: 灰钙土; 金霉素; 生物炭; 吸附动力学; 吸附热力学

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2021)12-5896-09 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202103284

Effect of Corn Stalk Biochar on the Adsorption of Aureomycin from Sierozem

NAN Zhi-jiang, JIANG Yu-feng*, MAO Huan-huan, LIANG Xin-ru, DENG Xue-ru

(School of Environment and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: In order to study the effect of biochar (BC) addition on the adsorption of aureomycin (CTC) from sierozem (HGT), BC was prepared from corn stalks at 200, 400, and 600℃, respectively. The adsorption behavior of CTC on HGT and HGT + BC was studied using the batch equilibrium method. The results showed that the equilibrium time of CTC adsorption by HGT was 240 min, and the equilibrium time was relatively prolonged by adding BC, which was in line with the pseudo-second-order adsorption kinetic model. The overall adsorption rate of CTC was controlled by both surface diffusion and intra-particle diffusion, the surface diffusion rate was faster, and the hydrophobic distribution promoted the adsorption. The adsorption of CTC in HGT and HGT + BC showed a good correlation among the three isothermal adsorption models. The addition of BC increased the adsorption distribution coefficient K_d value of HGT to CTC, and the affinity was enhanced. The difference of distribution coefficient K_d at different temperatures indicates that the adsorption process is an exothermic reaction. The results revealed different adsorption isothermal lines (L and S type) and the heterogeneity of chemical adsorption in the complex adsorption process, along with the electrostatic force and hydrogen bond interaction in the surface adsorption and physical adsorption. When the pH = 3, CTC⁺ combined with negative sites on the surface of the soil large, cation exchange and electrostatic attraction, the adsorption capacity was the largest. The pH increased, and the CTC existence form changed, weakening the adsorption ability of HGT and BC. BC always enhanced HGT under CTC adsorption at various pHs, and the greater the amount added, the greater the CTC adsorption distribution coefficient K_d values. Adsorption is the result of the joint action of organic matter content, mineral composition, physical and chemical properties, CTC form, and HGT and BC environmental factors. Studies have shown that the appropriate addition of BC has a positive effect on the adsorption of CTC by HGT, and the effect is most significant when the pyrolysis temperature is 200℃, which can effectively promote the adsorption and fixation of CTC by HGT.

Key words: sierozem; aureomycin; biochar; kinetic adsorption; thermodynamic adsorption

随着近年来养殖业快速发展, 抗生素在畜禽养殖产业中的使用量不断增长. 兽用抗生素主要用于牲畜、家禽治疗和预防其疾病的发生, 或者促进动物生长来提高经济效益^[1]. 我国 2018 年使用的兽药抗生素总量为 29 774.09 t, 其中使用量最大的为四环素类, 占比 45.9%^[2]. 其中金霉素作为广谱性抗生素, 价格低廉, 具备很好地预防和抵抗细菌、促进生长的作用, 仅 2018 年促生长养殖使用金霉素 8 062.86 t, 高居第一位^[2,3]. 在我国一个万头规模养猪场每年可向外环境排放金霉素药物约 300 ~ 500 kg^[4]. 抗生素在环境中高频次检出, 已经威胁人体健康. 由于抗生素对土壤中微生物种群的影响, 导致抗性基因的产生和传播, 存在较大风险^[5,6].

生物炭是在无氧或缺氧条件下经过高温裂解和

碳化产生的具有强吸附性能和能够改善土壤理化性质的一类物质, 能够有效改善土壤肥力^[7]. 有研究显示, 将生物炭添加进土壤后, 能够显著增加土壤养分, 有效促进土壤中微生物活动和生长^[8,9]. 生物炭拥有大的比表面积和发达的微孔结构, 吸附性能优良. 在研究生物炭对抗生素的吸附时, 发现随着吸附剂吸附孔径的大小分布不同, 其对各种抗生素吸附能力也不相同, 表明孔隙率更高、孔径更大时对于大分子的吸附能力更强, 对抗生素

收稿日期: 2021-03-31; **修订日期:** 2021-05-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(21966020); 甘肃省自然科学基金项目(20JR5RA392)

作者简介: 南志江(1995~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染控制与修复, E-mail: 0619116@stu.lzjtu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: jiangyf7712@lzjtu.edu.cn

的吸附是生物炭孔隙结构、亲和力和分子尺寸等因素相互作用的结果^[10]。在水中投加生物炭发现其能够大量地吸附水溶液中的金霉素，并且解吸量较小，生物炭对金霉素拥有较大的亲和力及吸附容量^[11]。西北灰钙土作为优质的耕种土壤，分布广泛，对农业生产及生态保障极为重要；其土质疏松，孔隙发达，有机质含量较低，兽用抗生素易通过灰钙土进入地下水环境，对环境污染程度更深，范围更广，威胁到生态环境和人体健康。而关于灰钙土中金霉素环境行为研究匮乏，其影响机制尚不明确。

因此本文以金霉素为目标污染物，在不同条件下，研究添加玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响，选择最优的生物炭添加方式，更加明晰金霉素在灰钙土中的吸附机制，以期为灰钙土中金霉素的控制与治理提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

盐酸金霉素 (CTC)，纯度 >99.0%，购自山东西亚化工有限公司；CTC 基本理化性质见表 1。

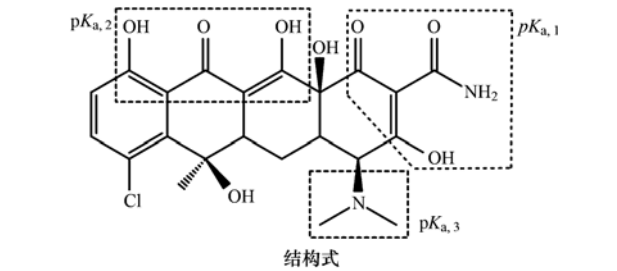
本实验用水均为普力菲尔分析型 FST-II-08 (上海富诗特仪器设备有限公司) 制备超纯水。

本实验主要仪器为：UV-2102C 型紫外可见分光光度计 (尤尼柯上海仪器厂)；SHA-B 多功能恒

表 1 CTC 理化性质^[12]

Table 1 Phys-chemical properties of CTC

CAS	分子式	水中溶解度	pK _a	lgK _{ow}
57-62-5	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₈	4.12 g·L ⁻¹ (25℃)	pK _{a,1} = 3.30 pK _{a,2} = 7.44 pK _{a,3} = 9.27	2.07



温水浴振荡器 (江苏正基仪器)；FA1004 电子天平 (上海良平仪器)；TPHS-3C 型精密 pH 计 (上海精密科学有限公司-雷磁仪器厂)。

1.2 供试土壤

土壤样品采自甘肃省定西市陇西县文峰镇的耕地 (104°41'57"E, 34°58'25"N)。土壤样品不含任何抗生素类药物，也未施用过任何生物炭，将其自然风干，过 100 目筛后编号 HGT 备用。对土壤基本理化性质分析：电位法测定 pH，重量法测定含水率和干物质量，稀释热法测定有机质含量，乙酸铵法测定阳离子交换量 (CEC)，Mastersizer 3000 激光衍射粒度分析仪 (英国马尔文) 测定粒径分布，数据见表 2。

表 2 灰钙土理化性质

Table 2 Phys-chemical properties of sierozem

项目	土壤类型	pH	含水量/%	ω(干物质量) /%	ω(有机质) /g·kg ⁻¹	CEC /cmol·kg ⁻¹	黏粒/%	粉粒/%	砂粒/%
参数	灰钙土	8.72	1.85	98.15	10.71	13.3	9.62	73.78	16.6

1.3 生物炭的制备及表征

生物炭采用限氧控温碳化法制备。将玉米秸秆洗净，75℃烘干至恒重后粉碎，过 60 目筛后置于密闭坩埚中，放入马弗炉升温至预设温度 (200、400 和 600℃)，保留 2 h 后降至室温，用 1 mg·L⁻¹ HCl 浸泡 2 h，再用去离子水洗至中性，于 70 ~ 80℃ 过夜烘干，制得不同裂解温度的生物炭，分别编号为 BC-200、BC-400 和 BC-600 备用。采用 EA-1110 型元素分析仪 (意大利 Carlor-Erba 公司)、NOVA-El000 型物理吸附仪 (美国康塔集团)、VERTEX-70 型 FTIR 红外拉曼光谱仪 (德国布鲁克 Bruker) 对生物炭分别进行元素分析、红外光谱分析和比表面积及孔径表征分析。

1.4 实验方法

1.4.1 吸附动力学

准备 4 组各 9 支 100 mL 离心管，分组称取

(0.5 ± 0.000 5) g HGT、(0.5 ± 0.000 5) g HGT + 5% BC-200、(0.5 ± 0.000 5) g HGT + 5% BC-400 和 (0.5 ± 0.000 5) g HGT + 5% BC-600 后加入 30 mg·L⁻¹ 的 CTC 溶液 (0.01 mg·L⁻¹ CaCl₂ 和 100 mg·L⁻¹ NaN₃ 为背景溶液，下同) 50 mL，全部遮光恒温水浴振荡 (25℃、140 r·min⁻¹)，达到预定时间 (0、20、40、60、120、180、240、300 和 360 min) 后取出，离心 (4 000 r·min⁻¹，15 min)，上清液过 0.45 μm 滤膜，测定 CTC 浓度，按上述方法做 3 次平行实验。

1.4.2 吸附热力学

准备 4 组各 7 支 100 mL 离心管，分组按照 1.4.1 节的方法称取吸附剂后按浓度梯度 (10、20、30、40、50、60 和 80 mg·L⁻¹) 加入 CTC 溶液 50 mL，全部遮光恒温水浴振荡 (15℃，140 r·min⁻¹，240 min)，剩余步骤同 1.4.1 节，在 25℃ 和 35℃ 条

件下采用上述同样方法进行实验.

1.4.3 生物炭添加量的影响

取 5 组各 7 支 100 mL 离心管, 分组称取 (0.5 ± 0.0005) g HGT、 (0.5 ± 0.0005) g HGT + 1% BC-400、 (0.5 ± 0.0005) g HGT + 3% BC-400、 (0.5 ± 0.0005) g HGT + 5% BC-400 和 (0.5 ± 0.0005) g HGT + 10% BC-400, 其余步骤同 1.4.2 节.

1.4.4 pH 值的影响

取 2 组各 8 支 100 mL 离心管, 分组称取 (0.5 ± 0.0005) g HGT 和 (0.5 ± 0.0005) g HGT + 5% BC-400 后按 pH 梯度(3、4、5、6、7、8、9 和 10, 使用 NaOH 和 HCl 调配)加入 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ CTC 溶液 50 mL, 其余步骤同 1.4.2 节.

1.5 数据处理

对吸附动力学实验数据分别采用准一级动力学方程和准二级动力学方程和颗粒内扩散模型进行拟合, 其表达式如下:

$$1/q_t = (1/q_1) + (k_1/q_1 t) \tag{1}$$

$$t/q_t = (1/k_2 q_2^2) + (t/q_2) \tag{2}$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \tag{3}$$

式中, q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_1 和 q_2 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为一级速率常数, min^{-1} ; k_2 为二级速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$; k_p 为颗粒内部扩散速率常数, $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}$; 根据方程(1)~(3)由截距可得 q_1 、 k_2 和 C , 由其斜率可得 k_1 、 q_2 和 k_p .

对吸附热力学数据采用 Linear、Langmuir 和

Freundlich 吸附模型拟合分析, 其表达式如下:

$$K_d = q_s/c_e \tag{4}$$

$$1/q_s = \frac{1}{K_L \cdot Q_m \cdot c_e} + 1/Q_m \tag{5}$$

$$\lg q_s = \lg K_F + (1/n) \cdot \lg c_e \tag{6}$$

式中, Q_m 为饱和吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_d 为分配系数, K_L 为 Langmuir 吸附特征常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; c_e 为溶液的平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_s 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_F 和 n 为 Freundlich 吸附常数.

分别以 $1/T$ 和 $\ln K$ 为横纵坐标绘图, 利用公式(8)可以得到焓变 ΔH^θ 和熵变 ΔS^θ , 利用公式(7)求出吉布斯自由能变 ΔG^θ .

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K \tag{7}$$

$$\ln K = (-\Delta H^\theta/RT) + (\Delta S^\theta/R) \tag{8}$$

2 结果与讨论

2.1 生物炭表征分析

由表 3 可知, 随着裂解温度升高, BC 中的 C 含量逐渐增大; N、O 和 H 含量逐渐减小; C/H 逐渐升高. 表明随温度升高 BC 中有机组分发生裂解, H 和 O 等被大量消耗, 碳化越完全、芳香化程度越高. BC-600 的比表面积相比 BC-400 陡然上升, 孔体积增加孔径减小, 这说明存在一个临界温度, 生物炭裂解温度高于此温度时, 其比表面积和孔容有较大程度增加. 裂解温度可控制 BC 的基本性质及结构, 从而调节其对污染物吸附行为的影响.

表 3 生物炭元素组成、比表面积、孔容及孔径

Table 3 Elemental composition, specific area, pore volume, and aperture of biochar

项目	温度/℃	C/%	N/%	H/%	C/H	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	总孔体积 /mL·g ⁻¹	平均孔直径 /nm
秸秆原料	—	43.528	0.416	5.467	7.962	1.400	0.010	7.860
BC-200	200	63.969	0.590	4.628	13.822	0.850	0.005	7.470
BC-400	400	65.221	0.558	3.182	20.497	4.370	0.032	6.200
BC-600	600	65.618	0.424	1.770	37.072	121.990	0.055	4.680

红外光谱广泛应用于研究生物炭与土壤等材料的结构特征, 根据生物炭红外光谱图可对其表面官能团进行定性分析. 图 1 显示玉米秸秆原料、BC-200、BC-400 和 BC-600 的表面官能团具有差异, 峰值 3430 cm^{-1} 处的吸收峰认为是羟基 O—H 伸缩振动产生, 峰型较宽泛, 在指纹区波长 1009 cm^{-1} 处存在吸收峰说明生物炭表面化合物中含有缔合的伯醇羟基, 此处为 C—O 和 C—O—C 键的伸缩振动峰, 多存在于酚类或氢氧基团中; 峰值 1608 cm^{-1} 处的吸收峰是芳环 C=C 的伸缩振动峰, 推测存在羰基 C=O 的吸收, 由于与芳香环、双键等缔合, 降低了羰基的吸收频率; 在波长 $900 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有无吸

收峰是识别芳香环上取代基位置与数目的重要特征峰; 在峰值为 2988 cm^{-1} 和 2831 cm^{-1} 的吸收峰之间是 C—H 的伸缩振动区, 基团类型有—CH₃ 和—CH₂—, 可看出生物炭随裂解温度升高烃基保持良好^[13~15]. 波长 1009 cm^{-1} 处秸秆原料具有较强吸收, 含有较多的 C—O 和醚基 C—O—C, BC-200 吸收减弱, BC-400 和 BC-600 醚基大量消失; BC-400 和 BC-600 在波长 1608 cm^{-1} 处的吸收较秸秆原料大幅增强; 峰值 793 cm^{-1} 处的吸收峰随裂解温度升高其强度减小, 芳香环上取代基的相对数量减小, 表明随裂解温度升高, 生物炭的醚基和 C—O 键等官能团减少, 不饱和键增加, 极性减弱, 芳香化程度增强.

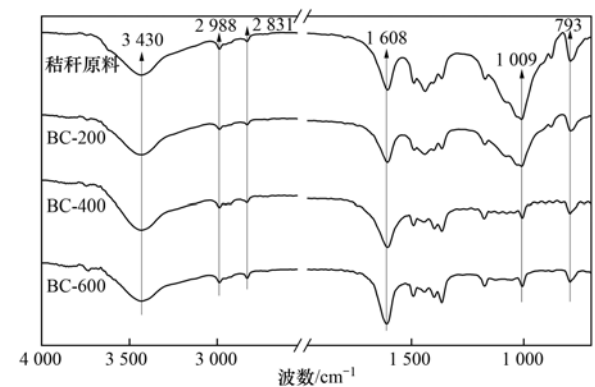


图1 生物炭红外光谱图
Fig. 1 Biochar infrared spectrogram

2.2 吸附动力学

由一定条件下 CTC 的吸附动力学曲线可得到其在吸附剂上的吸附平衡时间及最大吸附量,图 2 中 HGT 和 HGT + BC 对 CTC 的吸附平衡时间和吸附容量均有所差异,吸附全过程表现为快慢两阶段.溶液 ρ (CTC)为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, HGT 对 CTC 的吸附平衡时间为 240 min ; HGT + BC 吸附 CTC 在 $0\sim 40\text{ min}$ 为快速吸附, 40 min 后为慢速吸附阶段, 240 min 后逐渐趋于平衡. CTC 的吸附随 BC 的裂解温度升高增加量分别为: 20.1% 、 12.7% 和 6.1% , HGT + BC 对 CTC 的吸附不仅吸附平衡时间增长,且混乱度增加.

对吸附动力学进行拟合得到表 4,准二级动力学模型 R^2 近似值均大于 0.999 ,拟合效果良好^[16].

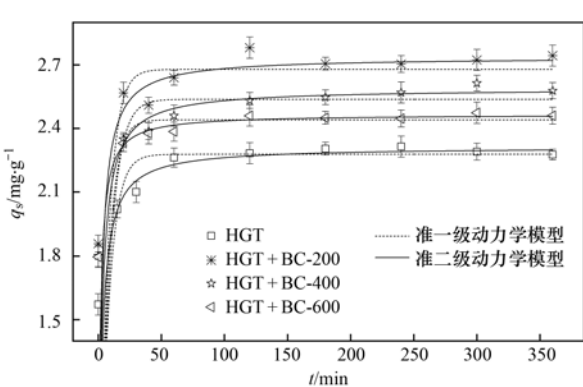


图2 HGT 和 HGT + BC 对 CTC 的吸附动力学模型拟合曲线
Fig. 2 Kinetics model fitting curve of CTC adsorption by HGT and HGT + BC

本实验结果中不同吸附剂对 CTC 的实际吸附容量 q_e 更接近于准二级动力学模型计算得出的 q_2 . HGT 及 HGT + BC 对 CTC 的吸附更符合准二级动力学模型,吸附速率主要受到化学吸附控制,吸附容量与吸附剂表面活性位点数量呈现正相关,主要通过电子的共享以及得失电子方式来发生吸附反应^[17]. 可以看到 HGT + BC-200 对 CTC 的实际吸附量最大,为 $2.82\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 吸附量大小为: $q_{e,\text{HGT}+\text{BC-200}} > q_{e,\text{HGT}+\text{BC-400}} > q_{e,\text{HGT}+\text{BC-600}} > q_{e,\text{HGT}}$, BC 的加入使 HGT 的吸附活性有效增多,随裂解温度升高促进作用降低^[18]. 有研究采用稻草和蛋壳作为原材料制备生物炭,发现其对铵盐的吸附能力随裂解温度升高降低,吸附性能主要受 Zeta 电位和 C/H 影响^[19].

表 4 HGT 和 HGT + BC 对 CTC 的吸附动力学模型拟合特征值

吸附剂	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k_1/min^{-1}	$q_1/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$q_2/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
HGT	2.424	2.331	0.913	0.448	1.007	1.000
HGT + BC-200	1.663	2.730	0.565	0.390	1.016	1.000
HGT + BC-400	2.287	2.583	0.866	0.401	1.144	1.000
HGT + BC-600	1.276	2.466	0.887	0.032	3.497	1.000

图 3 采用颗粒内扩散动力学模型对 HGT 和 HGT + BC 吸附 CTC 进行 3 段拟合. 此 3 段线性拟合分别对应表面扩散、颗粒内扩散和最终的吸附平衡这 3 个吸附过程^[20].

表 5 为颗粒内扩散模型拟合结果, HGT 吸附 CTC 在前两段线性拟合中 $k_{p,1} = 0.087$, $k_{p,2} = 0.008$ 明显小于 HGT + BC 组, HGT 吸附 CTC 在表面扩散吸附后仅有微小的颗粒内扩散作用后即达到吸附平衡. HGT + BC 吸附 CTC 中拟合斜率为: $k_{p,i}(i=4,7,10) > k_{p,i}(i=5,8,11)$, 即表面扩散起主导作用; BC 孔隙结构强大, 提供了大量吸附位点, 且能表示颗粒边界层厚度的特征值 $C_5(2.566)$

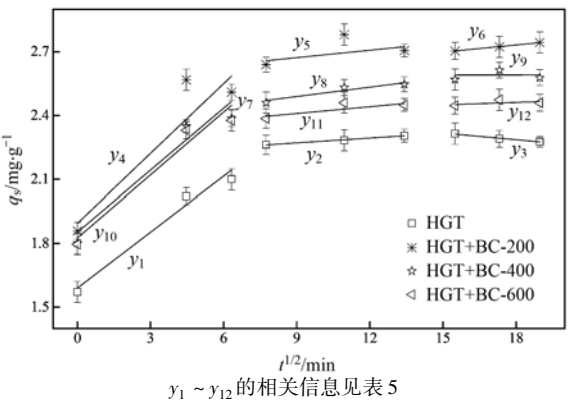


图3 颗粒内扩散吸附动力学模型拟合曲线
Fig. 3 Fitting curve of intragranular diffusion adsorption kinetics model

>0 说明吸附颗粒边界层厚度较大,添加 BC 使吸附过程颗粒内扩散作用速率变缓,CTC 吸附平衡时间增长. 随 BC 裂解温度升高,拟合斜率为: $k_{p,4}$ (0.113) > $k_{p,7}$ (0.098) > $k_{p,10}$ (0.097),即表面扩散作用相对减弱. 是由于裂解温度升高 BC 的孔径不断地变小,向着微孔结构转变,颗粒内扩散作用相对增强;但较低浓度的 CTC 在固相分配量小,更易于和吸附剂表面相互作用,以化学吸附为主完成吸附过程;且随裂解温度升高 BC 的有机组分大量损失,有机质含量降低,BC-600 的极性官能团被大量分解,以致 N、H 和 O 以及可溶性有机碳含量下降,BC 表面对 CTC 吸附能力降低^[21]. CTC 初始浓度 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,HGT + BC 表面扩散作用占主导. 同时颗粒内部扩散模型拟合结果均显示常数 C 不为 0,所以 HGT 和 HGT + BC 对 CTC 的吸附过程复杂,是以化学吸附为主,包含外部液膜扩散和颗粒内扩散等复杂过程^[22,23].

表 5 颗粒内扩散吸附动力学模型拟合特征值
Table 5 Fitting eigenvalues of intragranular diffusion
adsorption kinetics model

吸附剂	拟合线编号	颗粒内扩散模型		
		k_p / $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$	C	R^2
HGT	γ_1	0.087	1.586	0.978
	γ_2	0.008	2.203	0.993
	γ_3	-0.011	2.482	0.984
HGT + BC-200	γ_4	0.113	1.905	0.874
	γ_5	0.013	2.566	0.286
	γ_6	0.011	2.529	0.997
HGT + BC-400	γ_7	0.098	1.826	0.947
	γ_8	0.016	2.345	0.923
	γ_9	0.003	2.538	0.044
HGT + BC-600	γ_{10}	0.097	1.819	0.954
	γ_{11}	0.012	2.303	0.705
	γ_{12}	0.004	2.389	0.276

2.3 吸附热力学

利用吸附热力学进一步探究 HGT 和 HGT + BC 对 CTC 吸附的作用原理. 图 4 不同温度(15、25 和 35℃)时的吸附模型拟合中,Linear 吸附模型($R^2\geq 0.957$)和 Langmuir 等温模型($R^2\geq 0.968$)及 Freundlich 等温模型($R^2\geq 0.945$)的拟合均对 CTC 在 HGT 和 HGT + BC 中的吸附呈现出较好的相关性. 对于服从线性等温关系的疏水有机污染物,吸附在固相中的有机污染物的相对数量取决于有机污染物浓度和分配系数 K_d ^[12]. 疏水分配作用有利于 HGT 和 HGT + BC 吸附 CTC. HGT 为吸附剂时 CTC 的 K_d 值均小于吸附剂为 HGT + BC 时的 K_d 值^[24]. 分配系数 K_d 取决于 CTC 和 HGT 及 BC 的物理化学特性及环境因素,BC 具有大的比表面积及丰富的孔隙结

构,有效地增大了 HGT 对 CTC 的亲合力及吸附容量. 在不同实验温度下,HGT + BC-200 中 CTC 的分配系数 K_d 均大于 0.51,BC-200 对 CTC 的亲合力最大,对 HGT 中 CTC 的分配系数影响最显著.

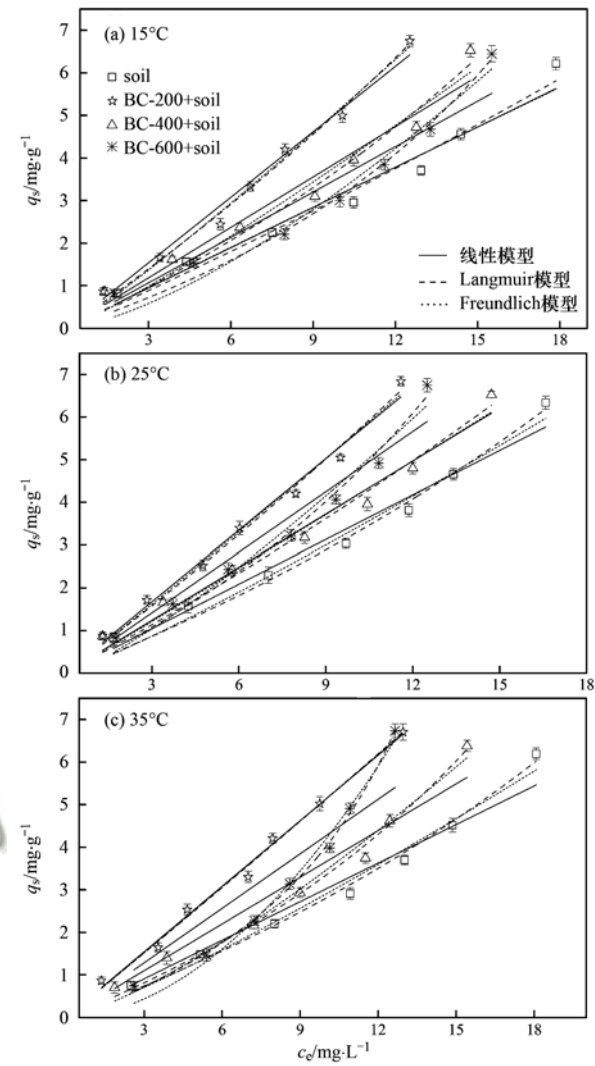


图 4 HGT 和 HGT + BC 对 CTC 的吸附热力学模型拟合曲线
Fig. 4 Thermodynamic model fitting curve of CTC
adsorption by HGT and HGT + BC

Langmuir 吸附模型描述单分子层吸附,即 CTC 分子被吸附剂表面固定的吸附位点结合,吸附以化学吸附为主. Freundlich 吸附模型描述非均质的吸附行为,是指物质表面和空间分布不均匀的吸附剂上发生的多分子层的吸附过程^[25]. 由于 BC 的比表面积大,能够提供大量的吸附位点,且 HGT 与 BC 表面均显电负性,CTC 通过氢键相互作用和静电吸引被结合,吸附过程中分子间作用力占主导,即 HGT 及 HGT + BC 吸附 CTC 是以化学吸附为主,物理吸附和表面吸附等过程共同作用^[26~29]. 拟合数据显示(表 6),在 15、25 (除 HGT + BC-600) 和 35℃ (仅 HGT) 中吸附常数 n 值均大于 1,此时吸附等温线呈 L 型,此种类型吸附由于吸附剂表面吸附

能力有限,随着溶液浓度增大,吸附剂对污染物的吸附比例随之减小;而 25℃ (仅 HGT + BC-600) 和 35℃ (除 HGT) 时吸附常数 n 值小于 1,表明在该温度下吸附过程属于 S 型等温吸附, S 型等温吸附表现为在溶液浓度较低时固相吸附剂对溶质的亲和力

较低,当 CTC 浓度增大时,亲和力随之增大,吸附容量逐渐增加. 当 CTC 浓度增大,吸附剂表面吸附位点饱和后,具有微孔、比表面积和孔容更大的 BC-600 对 CTC 的吸附量增加,表现出对高浓度 CTC 的较好吸附能力^[30,31].

表 6 HGT 和 HGT + BC 对 CTC 的吸附热力学模型拟合特征值

Table 6 Thermodynamic model fitting eigenvalues of CTC adsorption by HGT and HGT + BC									
温度/℃	吸附剂	线性模型		Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$K_d/L \cdot g^{-1}$	R^2	Q_m	$K_L/L \cdot mg^{-1}$	R^2	n	K_F	R^2
15	HGT	0.315	0.990	10.215	0.045	0.985	1.144	2.293	0.977
	HGT + BC-200	0.513	0.996	9.990	0.069	0.979	1.089	1.688	0.978
	HGT + BC-400	0.395	0.988	7.508	0.089	0.968	1.221	1.719	0.966
	HGT + BC-600	0.355	0.979	6.944	0.075	0.968	1.115	2.322	0.945
25	HGT	0.348	0.992	8.606	0.062	0.977	1.174	2.054	0.975
	HGT + BC-200	0.558	0.997	17.986	0.039	0.996	1.095	1.517	0.993
	HGT + BC-400	0.414	0.993	7.788	0.094	0.980	1.258	1.536	0.980
	HGT + BC-600	0.472	0.987	43.290	0.011	0.995	0.987	2.258	0.985
35	HGT	0.302	0.990	65.359	0.005	0.997	1.108	2.651	0.959
	HGT + BC-200	0.513	0.998	65.359	0.005	0.997	0.973	3.623	0.987
	HGT + BC-400	0.366	0.986	16.051	0.028	0.989	0.990	2.842	0.981
	HGT + BC-600	0.427	0.957	7.675	0.033	0.990	0.725	5.903	0.969

根据 T 和 K_F 求出 HGT 和 HGT + BC 对 CTC 的吸附热力学参数吉布斯自由能 (ΔG^θ)、焓变 (ΔH^θ) 和熵变 (ΔS^θ), 数据见表 7, 由于 $\Delta G^\theta < 0$ 、

ΔH^θ 及 $\Delta S^\theta > 0$, 所以 HGT 和 HGT + BC 对 CTC 的吸附为自发进行的吸热反应, 吸附过程混乱度逐渐增大.

表 7 HGT 和 HGT + BC 对 CTC 的吸附热力学参数值

Table 7 Thermodynamic parameters of CTC adsorption by HGT and HGT + BC				
吸附剂	温度/℃	$\Delta G^\theta/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta H^\theta/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S^\theta/J \cdot (K \cdot mol)^{-1}$
HGT	15	-1.945	5.088	6.088
	25	-1.746		
	35	-2.444		
HGT + BC-200	15	-1.227	27.169	97.281
	25	-1.011		
	35	-3.227		
HGT + BC-400	15	-1.270	17.850	65.415
	25	-1.041		
	35	-2.619		
HGT + BC -600	15	-1.975	33.273	121.050
	25	-1.976		
	35	-4.451		

2.4 生物炭添加量的影响

已有研究表明, BC 添加量会影响污染物在土壤中的吸附行为^[34]. 将 BC 以不同比例加入 HGT 来研究其对 CTC 吸附的影响. 图 5 用 Linear 吸附模型对添加量不同的 HGT + BC 吸附 CTC 进行拟合. 结果显示, 添加量不同的 HGT + BC 中 CTC 的分配系数大小为: $K_{d,10} (0.730) > K_{d,5} (0.414) > K_{d,3} (0.389) > K_{d,0} (0.372) > K_{d,1} (0.367)$, BC 添加量为 1% 时, 会降低 HGT 对 CTC 的吸附容量, 这是由于 BC 能够吸附土壤养分; 其可溶性物质能够与 HGT 产生相互作用, 占据 HGT 吸附位点^[8, 20]. 当添加量大于 3% 时, 随着添加量越大 HGT + BC 对

CTC 表现出越高的亲和力. 图 5 显示 CTC 浓度较低时, HGT 与 BC 对 CTC 亲和力较强, CTC 向固相倾斜, 疏水分配作用促进吸附的进行, 表面扩散迅速. 此后随 CTC 浓度增大 HGT 与 BC 颗粒表面吸附位点减少, 表面扩散作用减弱. CTC 的吸附与分配系数 K_d 直接相关^[26]. HGT + 10% BC 对 CTC 的吸附容量明显高于 HGT, 最大吸附量 $7.103 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 发现随着添加量增大, 吸附量并不是简单地倍数叠加, 而是 HGT 与 BC 为有机整体与 CTC 发生吸附. 对 HGT + BC-400 和吸附完成后土样进行红外表征, 图 6 显示吸附后 HGT + BC-400 在峰值 3430 cm^{-1} 处的羟基 O—H 伸缩振动减弱, 且波

长 $1\,009\text{ cm}^{-1}$ 处 C—O 和 C—O—C 键的吸收增强,表明吸附过程中羟基中的 H 被取代,使得羟基大量减少;峰值 $1\,608\text{ cm}^{-1}$ 处芳环 C=C 的伸缩振动减弱,双键及芳香环断裂,峰值 793 cm^{-1} 处在吸附后峰强增大,表明芳香环上的 H 被取代,所以在吸附过程中存在亲电取代以及自由基取代反应^[14]. 添加 BC 使土壤有机碳含量, pH 值和阳离子交换容量均出现增加,对紫色土吸附氟喹诺酮类抗生素的能力提升作用显著^[32]. 何杨等^[33]的研究将 5% 的 BC 添加入土壤后,有限地增强了土壤对氟苯尼考的吸附,并且降低了解吸量. 阴文敏等^[34]的研究显示 BC 的添加可以显著提高紫色土对多种抗生素的吸附. 在不改变 HGT 土壤本身性质的范围内,由于 BC 能够提供大量的吸附位点和微孔孔隙,在 HGT 中适量添加 BC 来改善对 CTC 的吸附与固定抗生素能力的方法可行且有效,并且使用比例越大效果越明显.

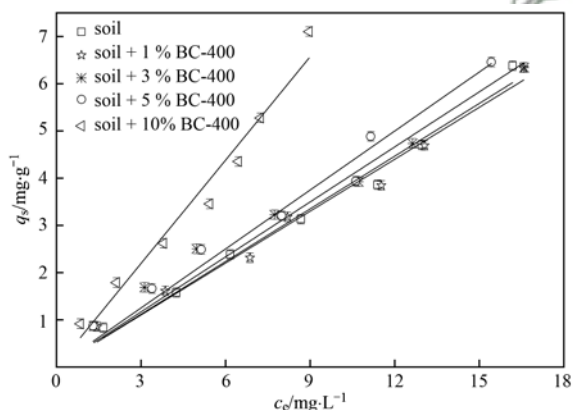


图 5 BC 添加量对 HGT 吸附 CTC 的影响

Fig. 5 Effect of the amount of BC on the adsorption of CTC from HGT

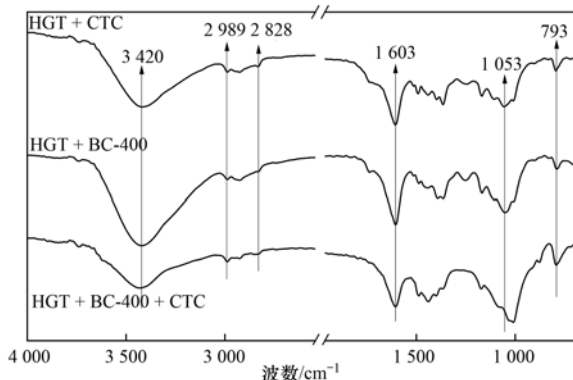


图 6 吸附前后红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectra before and after adsorption

2.5 pH 的影响

不同溶液 pH 可以改变污染物存在形态及吸附剂颗粒表面特性^[35]. 利用溶液不同的 pH (3 ~ 10) 来研究其对 CTC 在 HGT 与 BC 上吸附的影响. 图 7

中 HGT 和 HGT + BC-400 对 CTC 的吸附量均随 pH 的升高而降低,在 pH = 3 时, HGT + BC-400 与 HGT 对 CTC 吸附最大值分别为: $2.310\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.885\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. CTC 为一种两性有机物,具有 3 个电离平衡常数,4 种在不同 pH 值下可解离的官能团,分别为: $\text{p}K_{\text{a}1} = 3.30$ 有酰胺基、羰基和羟基; $\text{p}K_{\text{a}2} = 7.44$ 有羟基和酮基; $\text{p}K_{\text{a}3} = 9.27$ 有氨基^[36]. 在不同 pH 下, CTC 的存在形态不同,当 $\text{pH} < \text{p}K_{\text{a}1}$ 时,主要是以阳离子 CTC^+ 形态存在;而当 $\text{p}K_{\text{a}1} < \text{pH} < \text{p}K_{\text{a}2}$ 时,主要以中性离子 CTC^0 形态存在;当 $\text{p}K_{\text{a}2} < \text{pH} < \text{p}K_{\text{a}3}$ 时,则主要以一价阴离子 CTC^- 为主要存在形式;当 $\text{pH} > \text{p}K_{\text{a}3}$ 时,则以二价阴离子 CTC^{2-} 为主要存在形式,且随着 pH 的增大,阴离子的含量逐渐增大. HGT 在 pH 为 0 ~ 14 范围内 Zeta 电位均为负性,其和表面显负电荷的 BC 能够与阳离子产生静电吸附、发生阳离子交换. 当 pH = 3 时, CTC^+ 能够与 HGT 和 BC 表面大量的负性位点结合,使得吸附量较大. 随着 pH 增大,吸附量不断减小是由于静电吸引和氢键作用逐渐减弱,以及 CTC^- 和 CTC^{2-} 以阳离子桥键作用与土壤表面结合或者被土壤有机质和土壤矿物质吸附的原因^[37]. 当 $\text{pH} > 5$ 时,吸附量基本不变,结合吸附动力学、热力学分析是物理吸附和化学吸附等共同作用的结果^[25]. 酸性溶液促进生物炭/Fe 复合材料对 CTC 的去除,溶液 pH 对去除率有直接影响^[35]. 苏龙等^[38]的研究也证实不同的溶液 pH 可直接影响生物炭对阳离子污染物的吸附作用. 因此溶液 pH 是影响 CTC 吸附的重要因素.

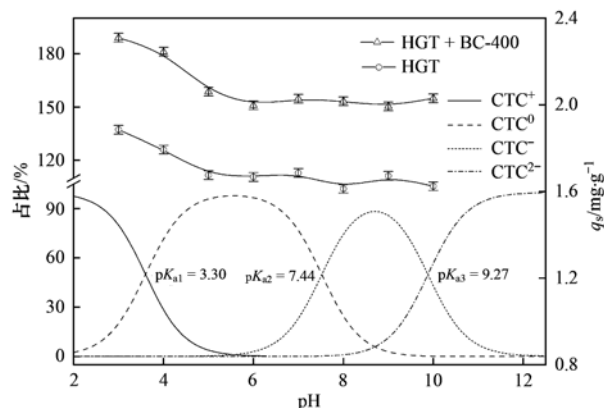


图 7 不同 pH 下 CTC 的形态分布及 HGT 吸附 CTC 的变化曲线

Fig. 7 Morphological distribution of CTC at different pH and change curve of HGT adsorption of CTC

3 结论

(1) 研究表明 HGT 对 CTC 的吸附平衡时间为 240 min, BC 使平衡时间相对延长,吸附剂表面活性起主要限制作用. CTC 的总体吸附速率由表面扩

散和颗粒内扩散共同控制,且表面扩散速率更快,疏水分配作用促进吸附进行,BC 裂解温度为 200℃ 时对 HGT 吸附 CTC 作用最显著。

(2) 3 种等温吸附模型拟合对 CTC 在 HGT 和 HGT + BC 中的吸附均呈现较好相关性。添加 BC 使 HGT 对 CTC 的吸附分配系数 K_d 增大,亲和力增强。吸附是以化学吸附为主的非均质复杂吸附过程,为吸热反应。

(3) BC 对 HGT 吸附 CTC 具有积极影响,添加量越多,分配系数 K_d 值越大,促进 HGT 对 CTC 的亲和力,增强吸附与固定作用。溶液 pH 是影响 CTC 吸附的重要因素,环境内呈现中性或碱性时均对 CTC 的吸附不利。

参考文献:

- [1] Wang S N, Du K, Yuan R F, *et al.* Effects of sulfonamide antibiotics on digestion performance and microbial community during swine manure anaerobic digestion [J]. *Environmental Engineering Research*, 2021, **26**(1): 166-181.
- [2] 中华人民共和国农业农村部. 2018 年中国兽用抗菌药使用情况报告[J]. *兽医公报*, 2019, **21**(8): 57-59.
- [3] Li H, Xu H, Song H L, *et al.* Antibiotic resistance genes, bacterial communities, and functions in constructed wetland-microbial fuel cells: Responses to the co-stresses of antibiotics and zinc [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **265**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115084.
- [4] 卫旻. 兽用四环素类抗生素对猪粪厌氧消化的影响[D]. 昆明: 云南师范大学, 2019.
- [5] Wei M. The effects of residuals tetracycline antibiotics of animal use on anaerobic digestion of pig manure[D]. Kunming: Yunnan Normal University, 2019.
- [6] Ji X L, Shen Q H, Liu F, *et al.* Antibiotic resistance gene abundances associated with antibiotics and heavy metals in animal manures and agricultural soils adjacent to feedlots in Shanghai, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **235-236**: 178-185.
- [7] Song Y X, Chen S, You N, *et al.* Nanocomposites of zero-valent Iron@ Activated carbon derived from corn stalk for adsorptive removal of tetracycline antibiotics [J]. *Chemosphere*, 2020, **255**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126917.
- [8] Santás-Miguel V, Fernández-Sanjurjo M J, Núñez-Delgado A, *et al.* Use of biomass ash to reduce toxicity affecting soil bacterial community growth due to tetracycline antibiotics [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, **269**, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110838.
- [9] 杨彩迪, 宗玉统, 卢升高. 不同生物炭对酸性农田土壤性质和作物产量的动态影响[J]. *环境科学*, 2020, **41**(4): 1914-1920.
- [10] Yang C D, Zong Y T, Lu S G. Dynamic effects of different biochars on soil properties and crop yield of acid farmland [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(4): 1914-1920.
- [11] 王晶, 马丽娟, 龙泽华, 等. 秸秆炭化还田对滴灌棉田土壤微生物代谢功能及细菌群落组成的影响 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 420-429.
- [12] Wang J, Ma L J, Long Z H, *et al.* Effects of straw biochar on soil microbial metabolism and bacterial community composition in drip-irrigated cotton field [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 420-429.
- [13] Zhang D, Yang S K, Wang Y N, *et al.* Adsorption characteristics of oxytetracycline by different fractions of organic matter in sedimentary soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(6): 5668-5679.
- [14] Cheng D L, Ngo H H, Guo W S, *et al.* Feasibility study on a new pomelo peel derived biochar for tetracycline antibiotics removal in swine wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **720**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137662.
- [15] Jiang Y F, Zhang Q, Deng X R, *et al.* Single and competitive sorption of sulfadiazine and chlortetracycline on loess soil from Northwest China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **263**, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2020.114650.
- [16] 桂向阳, 刘晨, 许吉宏, 等. 畜禽粪便生物炭的二维红外光谱分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, **40**(11): 3601-3607.
- [17] Gui X Y, Liu C, Xu J H, *et al.* Two-dimensional perturbation correlation infrared spectroscopy analysis of animal manure biochar [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, **40**(11): 3601-3607.
- [18] Xiao X, Chen B L, Zhu L Z. Transformation, morphology, and dissolution of silicon and carbon in rice straw-derived biochars under different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental science & technology*, 2014, **48**(6): 3411-3419.
- [19] 杜昌文. 土壤红外光谱原理及应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2012. 237-252.
- [20] Martins A C, Pezoti O, Cazetta A L, *et al.* Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **260**: 291-299.
- [21] Aboul-Kassim T A, Simoneit B R. Pollutant-solid phase interactions mechanisms, chemistry and modeling [M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2001. 172-377.
- [22] Xu Q, Zhou Q, Pan M M, *et al.* Interaction between chlortetracycline and calcium-rich biochar: enhanced removal by adsorption coupled with flocculation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **382**, doi: 10.1016/j.cej.2019.122705.
- [23] Xu D F, Cao J M, Li Y X, *et al.* Effect of pyrolysis temperature on characteristics of biochars derived from different feedstocks: a case study on ammonium adsorption capacity [J]. *Waste Management*, 2019, **87**: 652-660.
- [24] Wu M, Zhao S F, Jing R S, *et al.* Competitive adsorption of antibiotic tetracycline and ciprofloxacin on montmorillonite [J]. *Applied Clay Science*, 2019, **180**, doi: 10.1016/j.clay.2019.105175.
- [25] 闫代红, 马亚培, 宋凯悦, 等. 原料和热解温度对生物炭中可溶性有机质的影响 [J/OL]. *环境科学*, doi: 10.13227/j.hjks.202010132.
- [26] Yan D H, Ma Y P, Song K Y, *et al.* Effects of feedstock material and pyrolysis temperature on dissolved organic matter in biochars [J/OL]. *Environmental Science*, doi: 10.13227/j.hjks.202010132.
- [27] Zhang L, Tong L, Zhu P G, *et al.* Adsorption of chlortetracycline onto biochar derived from corn cob and sugarcane bagasse [J]. *Water Science and Technology*, 2018, **78**(5-6): 1336-1347.
- [28] 王静, 朱晓丽, 韩自玉, 等. 3 种典型多孔高温改性固废材料对磺胺二甲嘧啶的吸附特性 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(3): 1319-1328.
- [29] Wang J, Zhu X L, Han Z Y, *et al.* Adsorption characteristics of

- sulfamethazine on three typical porous high-temperature modified solid waste materials [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (3): 1319-1328.
- [24] Tang J P, Wang S, Fan J J, *et al.* Predicting distribution coefficients for antibiotics in a river water-sediment using quantitative models based on their spatiotemporal variations [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **655**: 1301-1310.
- [25] 范世锁, 刘文浦, 王锦涛, 等. 茶渣生物炭制备及其对溶液中四环素的去除特性 [J]. *环境科学*, 2020, **41** (3): 1308-1318.
- Fang S S, Liu W P, Wang J T, *et al.* Preparation of tea waste biochar and its application in tetracycline removal from aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (3): 1308-1318.
- [26] Qin T T, Wang Z W, Xie X Y, *et al.* A novel biochar derived from cauliflower (*Brassica oleracea* L.) roots could remove norfloxacin and chlortetracycline efficiently [J]. *Water Science and Technology*, 2017, **76** (11-12): 3307-3318.
- [27] Chen X Y, Li H P, Liu W Y, *et al.* Low-temperature constructing N-doped graphite-like mesoporous structure biochar from furfural residue with urea for removal of chlortetracycline from wastewater and hydrothermal catalytic degradation mechanism [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, **600**, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.124873.
- [28] Conde-Cid M, Fernández-Calviño D, Núñez-Delgado A, *et al.* Estimation of adsorption/desorption Freundlich's affinity coefficients for oxytetracycline and chlortetracycline from soil properties: experimental data and pedotransfer functions [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **196**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110584.
- [29] 冯丽蓉, 校亮, 袁国栋, 等. 原料和制炭方式对生物炭吸附抗生素的影响 [J]. *中国环境科学*, 2020, **40** (3): 1156-1165.
- Feng L R, Xiao L, Yuan G D, *et al.* Biomass feedstocks and carbonization methods affect antibiotic adsorption on biochar [J]. *China Environmental Science*, 2020, **40** (3): 1156-1165.
- [30] 蒋煜峰, 吴应琴, 展惠英. 黄土中典型有机污染物的吸附行为 [M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2018. 29-38.
- [31] 毕一凡. 蔗渣生物质炭的制备及其对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2019.
- Bi Y F. Preparation of bagasse biochar and its adsorption of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} [D]. Nanning: Guangxi University, 2019.
- [32] 轩盼盼, 唐翔宇, 鲜青松, 等. 生物炭对紫色土中氟喹诺酮吸附-解吸的影响 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37** (6): 2222-2231.
- Xuan P P, Tang X Y, Xian Q S, *et al.* Effects of biochar on adsorption-desorption of fluoroquinolones in purple soil [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37** (6): 2222-2231.
- [33] 何杨, 唐翔宇, 张建强, 等. 生物炭墙对紫色土坡耕地中氟苯尼考迁移影响 [J]. *中国环境科学*, 2018, **38** (3): 1039-1046.
- He Y, Tang X Y, Zhang J Q, *et al.* Effects of biochar-amended wall in a sloping farmland plot of purple soil on florfenicol transport [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38** (3): 1039-1046.
- [34] 阴文敏, 关卓, 刘琛, 等. 生物炭施用及老化对紫色土中抗生素吸附特征的影响 [J]. *环境科学*, 2019, **40** (6): 2920-2929.
- Ying W M, Guan Z, Liu C, *et al.* Effects of biochar application and ageing on the adsorption of antibiotics in purple soil [J]. *Environmental Science*, 2019, **40** (6): 2920-2929.
- [35] Zhao N, Liu K Y, Yan B F, *et al.* Chlortetracycline hydrochloride removal by different biochar/Fe composites: a comparative study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **403**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123889.
- [36] Figueroa-Diva R A, Vasudevan D, MacKay A A. Trends in soil sorption coefficients within common antimicrobial families [J]. *Chemosphere*, 2010, **79** (8): 786-793.
- [37] Conde-Cid M, Ferreira-Coelho G, Arias-Estévez M, *et al.* Adsorption/desorption of three tetracycline antibiotics on different soils in binary competitive systems [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, **262**, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110337.
- [38] 苏龙, 张海波, 程红艳, 等. 木耳菌糠生物炭对阳离子染料的吸附性能研究 [J]. *中国环境科学*, 2021, **41** (2): 693-703.
- Su L, Zhang H B, Cheng H Y, *et al.* Study on adsorption properties of biochar derived from spent *Auricularia auricula* substrate for cationic dyes [J]. *China Environmental Science*, 2021, **41** (2): 693-703.

CONTENTS

Emission Reduction Potential of Air Pollutants of Thermal Power Industry Based on Carbon Emission Reduction Target and Emission Standard Constraint Scenarios	LI Hui, SUN Xue-li, PANG Bo, <i>et al.</i> (5563)
Volatile Organic Compounds in the Vehicle Repairing Industry of China: Emission, Management, Purification, and Policy	WANG Hai-lin, YANG Tao, NIE Lei, <i>et al.</i> (5574)
Pollutant Emission Inventory of Biomass Combustion Sources in Xining City	GAO Yu-zong, JI Ya-qin, LIN Zi, <i>et al.</i> (5585)
Analysis of Air Quality and Influencing Factors in Sichuan Basin During the COVID-19 Outbreak	CHEN Jun-hui, FENG Xiao-qiong, LI Yuan, <i>et al.</i> (5594)
Estimation of PM _{2.5} Concentration in Sichuan Province Based on Improved Linear Mixed Effect Model and Geo-intelligent Random Forest	WU Yu-hong, DU Ning, WANG Li, <i>et al.</i> (5602)
Characterization of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric PM _{2.5} in Chengdu During the Later Stage of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan	LI Jia-qi, ZHANG Jun-ke, DONG Gui-ming, <i>et al.</i> (5616)
Characteristics of Chemical Composition and Source Apportionment of Atmospheric Fine Particulate Matter in Luoyang	SUN Jia-bin, DONG Zhe, LI Li-ping, <i>et al.</i> (5624)
Characteristics and Main Influencing Factors of Black Carbon Aerosol in Beijing	CAO Yang, AN Xin-xin, LIU Bao-xian, <i>et al.</i> (5633)
Chemical Characteristics and Source Apportionment with Temporal Refinement for VOCs in Tianjin Suburb in Summer	WANG Yi-xuan, LIU Bao-shuang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (5644)
Pollution Characteristics and Reactivity of Volatile Organic Compounds in Shenyang	DU Han-bing, WANG Nan, REN Wan-hui, <i>et al.</i> (5656)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric SVOCs Around Typical Chemical Industry Zones	GE Xiang, WU Jian, GAO Song, <i>et al.</i> (5663)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Toxic Volatile Organic Compounds in Nanjing in Summer and Winter	ZHANG Zi-jin, LIN Yu-chi, ZHANG Yu-xian, <i>et al.</i> (5673)
Emission Characteristics of Industrial VOCs Based on Emission Inventory and Field Test: A Case Zhengzhou High-tech Zone	REN He, LU Xuan, LIU Yang, <i>et al.</i> (5687)
VOCs Emission Characteristics of Water-based Architectural Coatings and the Influence on the Atmospheric Environment in China	GAO Mei-ping, WANG Hai-lin, LIU Wen-wen, <i>et al.</i> (5698)
WRF-Chem Simulations of the Impacts of Uncertainty in VOCs Emissions on Ozone Formation and Control Strategies	WANG Feng, WANG Jian-wei, YANG Ning, <i>et al.</i> (5713)
Spatial and Temporal Distribution of Ozone and Influencing Factors in Shandong Province	ZHANG Miao, DING Chun, LI Yan, <i>et al.</i> (5723)
Chemical Characteristics and Contaminant Sensitivity During the Typical Ozone Pollution Processes of Chengdu in 2020	QIAN Jun, XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (5736)
Development of an Emission Model for Oxygenated Volatile Organic Compounds from Gasoline Vehicles Based on the Online Measurement	HAO Yu-qi, YUAN Zi-bing, WANG Meng-lei, <i>et al.</i> (5747)
Dynamic Evolution Characteristics of Water Resources Utilization Efficiency in China Under the Constraint of Triple Attribute Carrying Capacity	ZHANG Kai, WU Feng-ping, CHENG Chang-chun (5757)
Prediction of Total Nitrogen Load in Yangtze River Basin	DING Zhao-wei, ZHENG Hua (5768)
Dynamic of Net Anthropogenic Nitrogen Inputs and Riverine Nitrogen Export in the Yangtze River Basin in 1980-2015	YAO Meng-ya, HU Min-peng, CHEN Ding-jiang (5777)
Characteristics of Water Environment and Spatial-temporal Distribution of Nitrogen and Phosphorus Load in the Yellow River	HAN Xu, PAN Bao-zhu, CHEN Yue, <i>et al.</i> (5786)
Analysis of Nitrate Pollution Sources Under Different Rainfall Conditions Based on $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ Values	XING Zi-kang, YU Zhong-bo, YI Peng, <i>et al.</i> (5796)
Seasonal Variation Characteristics of Eukaryotic Microbial Community Composition in the Source Water Reservoir	ZHANG Hai-han, HUANG Xin, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5804)
Characteristics of Planktonic Bacteria Community Between Summer and Winter Surface Water in Dali Lake	LI Wen-bao, GUO Xin, ZHANG Bo-yao, <i>et al.</i> (5814)
Impacts of Wastewater Effluent Discharge on Bacteria Community and Water-soluble Organic Matter in Benthic Biofilm in Receiving River	WANG Yu-tao, FAN Chen-yang, ZHU Jin-xin, <i>et al.</i> (5826)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical POPs in Typical Drinking Water Sources in Wuhan	ZHANG Kun-feng, FU Qing, TU Xiang, <i>et al.</i> (5836)
Investigation on Fluoroquinolone Resistance Genes in the Intensive Aquaculture Area of Shatianhu Intensive Aquaculture Farm and Surrounding Waterbodies in Shanghai, China	XU Mu, LI Shi-hao, MA Jin, <i>et al.</i> (5848)
Influencing Factors of Nitrogen Removal from Low-Pollution Water by Aerated Constructed Wetland	LI Lin-lin, LI Rong-tao, KONG Wei-jing, <i>et al.</i> (5857)
Removal of Characteristic Pollutants in Livestock Wastewater by Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetlands	ZHAO Wei, FAN Zeng-zeng, YANG Xin-ping (5865)
Improvement of Nitrogen and Phosphorus Adsorption and Stormwater Retention Capacity by Hardwood Biochar as an Additive Material in Filler Soil	MENG Yi-ke, WANG Yuan, WANG Chuan-yue, <i>et al.</i> (5876)
Removal of Ammonia Nitrogen from Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Fixed Micron Zeolite Powder in Black and Smelly Rivers	WEI Chao, CHEN Tao, JIANG Qiao, <i>et al.</i> (5884)
Effect of Corn Stalk Biochar on the Adsorption of Aureomycin from Sierozem	NAN Zhi-jiang, JIANG Yu-feng, MAO Huan-huan, <i>et al.</i> (5896)
Microbial Degradation Potential and Transformation Pathway of Micropollutants in Sand Filters of Drinking Water Treatment Plants	ZHOU Jie, WANG Dong-lin, LIN Hui, <i>et al.</i> (5905)
Long-term Trends in Illicit Drugs Abuse in the City Assessed by Wastewater Analysis	CAO Yu, DONG Xiao-tang, SHAO Xue-ting, <i>et al.</i> (5912)
Stress and Post Effects of Azithromycin and Copper on Archaeal Community and ARGs in Activated Sludge	GAO Yu-xi, LI Xing, ZHAO Jun-ru, <i>et al.</i> (5921)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Soil Heavy Metals at Typical Smelting Industry Sites	LI Qiang, CAO Ying, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (5930)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals in Coking Sites in China	WANG Yao-feng, HE Lian-sheng, JIANG Deng-ling, <i>et al.</i> (5938)
Spatial Variation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils of Main <i>Torreya grandis</i> Plantation Region in Zhejiang Province	WANG Min, DONG Jia-qi, BAI Long-long, <i>et al.</i> (5949)
Investigations on the Derivation of Safe Maize-Producing Threshold of Soil Cd Content and on Classification of Cd Contaminated Maize-Producing Areas in Northern China	GUAN Wei-dou, GUO Di, WANG Ping, <i>et al.</i> (5958)
Relationship Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Contents in Soil Aggregates and in Crops Around a Typical Pb-Zn Mining Area	QIANG Yu, LI Ying-ju, LUO Qian, <i>et al.</i> (5967)
Heavy Metal Pollution and Cumulative Effect of Soil-crop Systems Around Typical Enterprises in Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, WANG Qiao-lin, WANG Cheng-wen, <i>et al.</i> (5977)
Heavy Metal Accumulation Effect and Safe Planting Zoning of Soil and Rice in Tongren	ZHU Liang-liang, WU Yong, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (5988)
Effect of Dry-Wet Alternation on the Immobilization of Arsenic in Red Soil by Cerium Manganese Modified Biochar	HUANG Xiao-ya, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5997)
Ammonium Nitrogen Fertilizer and Humic Acid Synergically Promote the Removal of Cd from Soil by <i>Tagetes patula</i> L.	WANG Bing-qing, YANG Qin, LI Hong-ying, <i>et al.</i> (6006)
Characteristics and Influencing Factors of the Dissolved Methane and Nitrous Oxide Concentrations and Emissions from a Rice Paddy Drainage River in China	WU Shuang, YANG Wei-tong, SHENG Yang-yue, <i>et al.</i> (6014)
Coupling Effects of Water-saving Irrigation and Controlled-release Fertilizer (CRF) Application on CH ₄ and N ₂ O Emission in Single Cropping Paddy Field	WANG Yong-ming, XU Yong-ji, JI Yang, <i>et al.</i> (6025)
Effects of Manure Combined Chemical Fertilizers on Soil N ₂ O Emission and Microbial Characteristics of Wheat Crop System in Northwest Arid	WANG Kai, SHI Lei, MA Long, <i>et al.</i> (6038)
Effects of Different Types of Straw Returning on the Bacterial Community, Organic Carbon Mineralization and Maize Yield in Upland Red Soil	KONG Pei-jun, ZHENG Jie, LUAN Lu, <i>et al.</i> (6047)
Effects of Nitrogen and Phosphorus Additions on Soil Microorganisms in Saline-alkaline Grassland	YANG Jian-qiang, DIAO Hua-jie, HU Shu-ya, <i>et al.</i> (6058)
Effects of Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers on Nutrients and Phosphorus Forms in Purple Soils	XIANG Shu-jiang, YU Luo, XIONG Zi-yi, <i>et al.</i> (6067)
Effects of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar and Wood Vinegar Co-application on Takyric Solonetz Improvement and Yield of Oil Sunflower	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh El-Sawy, <i>et al.</i> (6078)