

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评价

彭驰, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元, 张严



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年1月

第43卷 第1期
Vol.43 No.1

目次

中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评价	彭驰, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元, 张严 (1)
植物生长调节剂在土壤中的环境行为综述	陈亮, 侯杰, 胡晓蕾, 张纪兆, 王浩达 (11)
基于铁泥的磁性水处理材料制备及应用进展	曾辉平, 翟龙雪, 李冬, 张杰 (26)
不同臭氧度量指标对我国人群总死亡影响的 Meta 分析	阮芳芳, 刘纪新, 陈芷薇, 曾贤刚 (37)
北京市海坨山冬季不同污染过程下气溶胶化学组分及其潜在来源分析	赵德龙, 王飞, 刘丹彤, 田平, 盛久江, 周崑, 肖伟, 杜远谋, 卢俐, 黄梦宇, 何晖, 丁德平 (46)
武汉冬季大气 PM _{2.5} 小时分辨率源贡献识别及潜在影响域分析	蒋书凝, 孔少飞, 郑煌, 曾昕, 陈楠, 祁士华 (61)
运城市 PM _{2.5} 时空分布特征和潜在源区季节分析	王姝涛, 张强, 温肖宇, 冀乃超, 赵文婷, 罗淑贞, 陈志, 翟程凯 (74)
中国东部冷锋推进中的 PM _{2.5} 三维结构变化特征	牟南南, 朱彬, 卢文 (85)
粤港澳大湾区大气中硝基多环芳烃污染特征与风险评估	李彦希, 谢丹平, 黎玉清, 金梦, 丁紫荣, 闫雅楠, 赵波 (93)
西南地区大型综合工业区和周边区域大气 VOCs 污染特征及健康风险评估	李陵, 张丹, 胡伟, 徐芹, 吴虹, 袁睿, 蒲茜, 郝宇杭, 唐志欣, 赖明敏 (102)
拉萨市挥发性有机物的组成特征、季节变化和来源解析	余家燕, 韩燕, 陈木兰, 张惠芳, 陈阳, 刘建国 (113)
杭州 COVID-19 期间大气 VOCs 体积分数变化特征	林旭, 严仁娣, 金嘉佳, 许凯儿, 何曦, 叶辉, 何纪平 (123)
上海城郊夏季大气 VOCs 在臭氧生成中的作用	金丹 (132)
铜川市秋冬季大气 VOCs 特征及其 O ₃ 和 SOA 形成潜势分析	易宵霄, 李姜豪, 李光华, 路珍珍, 孙智钢, 高健, 邓顺熙 (140)
电子垃圾拆解回收 VOCs 排放特征与排放因子	谢丹平, 黄忠辉, 刘旺, 聂鹏, 黄钟坤, 贺辉, 陈晓燕 (150)
不同传输通道下珠江三角洲臭氧与前体物非线性响应关系	伍永康, 陈伟华, 颜丰华, 毛敬英, 袁斌, 王伟文, 王雪梅 (160)
淄博市城郊臭氧污染特征及影响因素分析	王雨燕, 杨文, 王秀艳, 王帅, 白瑾丰, 程颖 (170)
昭通市周边扬尘重金属污染特征及健康风险	庞晓晨, 韩新宇, 史建武, 包宇斋, 宁平, 张朝能, 向峰 (180)
城市路面积尘微塑料污染特征	方芹, 牛司平, 陈予东, 于江华 (189)
塔里木河流域东部降水稳定同位素特征与水汽来源	宋洋, 王圣杰, 张明军, 石玉东 (199)
赤水河流域水体抗生素污染特征及风险评估	吴天宇, 李江, 杨爱江, 李彦澄, 陈瑀, 何强, 马凯, 胡霞, 王斌, 艾佳, 钟雄 (210)
无定河流域地表水地下水的水化学特征及控制因素	李书鉴, 韩晓, 王文辉, 李志 (220)
白洋淀府河影响区沉积物营养盐和重金属污染特征及风险评估	陈兴宏, 李立青, 张美一, 张伟军, 王东升, 王洪志 (230)
九龙江口红树林湿地表层沉积物中微塑料赋存特征与重金属的关系	刘倡君, 罗专溪, 闫钰, 林惠荣, 胡恭任, 于瑞莲 (239)
北京市北运河水系底栖动物群落与水环境驱动因子的关系及水生态健康评价	胡小红, 左德鹏, 刘波, 黄振芳, 徐宗学 (247)
城市河道再生水特征水质因子空间变异机制分析	刘全忠, 彭柯, 苏振华, 邸琰茗, 郭道宇 (256)
苏州景观河道表层沉积物间隙水-上覆水中 DOM 特性分析	李超男, 何杰, 朱学惠, 李学艳 (267)
苏州城区雨水管道沉积物典型污染物分布特征	叶蓉, 盛铭军, 姜永波, 武宇圣, 黄天寅 (277)
信号分子强化改性挂膜沸石持续抑制沉积物中氨氮释放	徐金兰, 许洋, 李修民, 国森, 刘成海 (285)
三峡水库调度对支流水体叶绿素 a 和环境因子垂向分布的影响	田盼, 李亚莉, 李莹杰, 李虹, 王丽婧, 宋林旭, 纪道斌, 赵星星 (295)
李家水库春季分层期 nirS 型反硝化菌群特征分析	梁伟光, 黄廷林, 张海涵, 杨尚业, 刘凯文, 李程遥, 温成成, 李伟涛, 蔡晓春 (306)
岗南水库沉积物好氧反硝化菌群落时空分布特征	张紫薇, 陈召莹, 张甜娜, 周石磊, 崔建升, 罗晓 (314)
宁夏地区地下水金属元素分布特征及健康风险评估	王晓东, 田伟, 张雪艳 (329)
快速城镇化三角洲地区高碘地下水赋存特征及驱动因素;以珠江三角洲为例	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 周冰, 李备 (339)
长三角一体化示范区青浦区水环境中 22 种 PPCPs 的多介质分布特征及风险评估	张智博, 段艳平, 沈嘉豪, 俞文韬, 罗鹏程, 涂耀仁, 高峻 (349)
洞庭湖及入湖河流中 209 种多氯联苯同类物分布特征与风险评估	黄智峰, 郑丙辉, 尹大强, 崔婷婷, 赵兴茹 (363)
基于流量和溶存浓度的河流水系氧化亚氮释放量估算	李冰清, 胡敏鹏, 王铭烽, 张育福, 吴昊, 周佳, 吴铭彬, 戴之舟, 陈丁江 (369)
三峡库区万州段河流水-气界面 CO ₂ 通量支干流对比及影响机制初探	秦宇, 欧阳常悦, 王雨潇, 方鹏 (377)
功能化凹凸棒吸附材料的制备及其对重金属废水中 Pb ²⁺ 的吸附行为	廖晓峰, 钟静萍, 陈云嫩, 邱廷省, 任嗣利 (387)
铁氮共掺杂生物炭对二级水溶解性有机物的吸附特性与长效性评价	吴晨曦, 许路, 金鑫, 石烜, 金鹏康 (398)
沸石悬浮填料生物移动床的亚硝化特性	邓翠兰, 郭露, 汪晓军, 陈振国 (409)
温度对 ANAMMOX 生物膜工艺的脱氮影响与菌群结构分析	吴珊, 王淑雅, 王芬, 季民 (416)
填料对 ANAMMOX 污泥活性恢复的影响及菌群特征	罗景文, 杨津津, 李绍康, 赵昕宇, 杨一飞, 韩嘉琛, 李翔 (424)
基于 PMF 模型的宁南山区小流域土壤重金属空间分布及来源解析	夏子书, 白一茹, 王幼奇, 高小龙, 阮晓晗, 钟艳霞 (432)
浙中典型硫铁矿农田土壤重金属含量特征及健康风险	成晓梦, 孙彬彬, 吴超, 贺灵, 曾道明, 赵辰 (442)
农产品视角的城郊黑土地农田重金属风险分区	吴松泽, 王冬艳, 李文博, 王兴佳, 闫卓冉 (454)
基于 DGT 技术的广西碳酸盐岩区稻米镉含量主控因素	宋波, 肖乃川, 马丽钧, 李龙, 陈同斌 (463)
调理剂耦合水分管理对双季稻镉和铅累积的阻控效应	李林峰, 王艳红, 李义纯, 唐明灯, 李奇, 艾绍英 (472)
设施叶菜类蔬菜重金属镉、铅和砷累积特征及健康风险评估	董俊文, 高培培, 孙洪欣, 周昶, 张香玉, 薛培英, 刘文菊 (481)
电子垃圾拆解固废-土壤-蔬菜中多氯联苯污染特征与健康风险评估	张亚萍, 吕占禄, 王先良, 张峰, 郭凌川, 丁秀丽, 张金良 (490)
雷州半岛南部典型农用地土壤-作物的有机氯农药残留特征和健康风险评估	梁晓晖, 解启来, 郑芊, 杨北辰, 叶金明, 唐成金 (500)
重金属含量对城市土壤真菌群落结构的影响	郭大陆, 张建, 申思, 余子洁, 杨军顺, 罗红燕 (510)
长期施肥对黄土高原梯田土壤养分特征和微生物资源限制的影响	吴春晓, 高小峰, 闫本帅, 梁彩群, 陈佳瑞, 王国梁, 刘国彬 (521)
土地利用变化后不同种植年限香榧土壤微生物群落的组成及多样性	姜宽雯, 梁辰飞, 张勇, 蒋仲龙, 董佳琦, 吴家森, 傅伟军 (530)
化肥和有机肥配施生物炭对土壤磷酸酶活性和微生物群落的影响	杨文娜, 余添, 罗东海, 熊子怡, 王莹燕, 徐曼, 王子芳, 高明 (540)
秦岭中段撂荒地植被恢复过程中土壤微生物代谢特征	薛悦, 康海斌, 杨航, 冰德叶, 晁志, 张凯, 王得祥 (550)
全生物降解地膜原料颗粒对土壤性质、小麦生长和养分吸收转运的影响	闫文豪, 王春丽, 王莉玮, 易廷辉, 卞京军, 支梅, 孙琪惠, 宿锦锦, 赵秀兰 (560)
秸秆还田对冬小麦-夏玉米农田土壤固碳、氧化亚氮排放和全球增温潜势的影响	万小楠, 赵珂悦, 吴雄伟, 白鹤, 杨学云, 顾江新 (569)

铁氮共掺杂生物炭对二级水溶解性有机物的吸附特性与长效性评价

吴晨曦¹, 许路², 金鑫², 石烜², 金鹏康^{1,2,*}

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 西安 710049)

摘要:为经济高效地去除污水厂二级水中溶解性有机物(DOM),采用铁氮共掺杂生物炭材料(Fe-N-C)作为新型吸附剂,系统分析了该新型碳材料对于二级水DOM的吸附性能、动力学过程、选择性和作用机制。此外,通过固定床吸附装置深入考察了该吸附材料的长效性和重复利用性。结果表明,Fe-N-C对于二级水DOM具有突出的吸附性能,投加量仅为 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,TOC、 UV_{254} 和 UV_{280} 的去除率分别高达40.18%、76.92%和78.26%,远远高于纯生物炭和常规活性炭的吸附效果;吸附过程符合伪二级动力学和Freundlich吸附等温线模型,表明其吸附过程是涉及化合价和交换电子的多层化学吸附;三维荧光光谱、相对分子质量分布和树脂分级表征等分析结果表明,Fe-N-C对于二级水DOM中的不同组分具有选择吸附性;以Fe-N-C为核心的固定床吸附柱对二级水TOC、 UV_{254} 和 UV_{280} 的最大去除率高达94.09%、95.65%和97.18%,同时具有良好的稳定性,处理量达620倍床体积时才接近吸附饱和,但经再生热处理后,吸附性能得以显著恢复。研究结果有望为高效吸附水处理技术的进一步发展提供参考与借鉴。

关键词:铁氮共掺杂生物炭; 吸附; 二级水; 溶解性有机物(DOM); 分级表征; 固定床吸附柱

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)01-0398-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202105258

Adsorption Characteristics and Long-term Effectiveness Evaluation of Iron-nitrogen Co-doped Biochar for Secondary Water-Soluble Organic Matter

WU Chen-xi¹, XU Lu², JIN Xin², SHI Xuan², JIN Peng-kang^{1,2,*}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In order to economically and efficiently remove dissolved organic matter (DOM) in the secondary water of wastewater treatment plants, this study adopted iron-nitrogen co-doped biochar material (Fe-N-C) as a new adsorbent and systematically analyzed the effect of this new carbon material on the secondary water DOM, as well as the adsorption performance, kinetic process, selectivity, and mechanism of action. In addition, the long-term performance and reusability of the adsorption material were thoroughly investigated through a fixed-bed adsorption device. The results show that Fe-N-C had outstanding adsorption performance for secondary water DOM. When the dosage was only $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, the removal rates of TOC, UV_{254} , and UV_{280} were as high as 40.18%, 76.92%, and 78.26%, respectively, which are far higher. Regarding the adsorption effect of pure biochar and conventional activated carbon, the adsorption process conformed to the pseudo-second-order kinetics and Freundlich adsorption isotherm model, indicating that the adsorption process is a multilayer chemical adsorption involving valence electrons and the exchange of electrons. The three-dimensional fluorescence spectroscopy, molecular weight distribution, and resin analysis results, such as classification and characterization, showed that Fe-N-C had selective adsorption for different components in the secondary water DOM. The fixed bed adsorption column with Fe-N-C as the core had the maximum removal rate of secondary water TOC, UV_{254} , and UV_{280} as high as 94.09%, 95.65%, and 97.18%, respectively, and had good stability. It was close to adsorption saturation when the processing capacity reached 620 times the bed volume. However, after the regeneration heat treatment, the adsorption performance was remarkably restored. These results are expected to provide reference for the further development of high-efficiency adsorption water treatment technology.

Key words: iron and nitrogen co-doped biochar; adsorption; secondary water; dissolved organic matter (DOM); hierarchical characterization; fixed-bed adsorption column

污水资源化利用是缓解水资源短缺、降低水环境污染的重要途径。对此,国家发展改革委印发的《关于推进污水资源化利用的指导意见》(发改环资〔2021〕13号)明确提出,要全面推进污水资源化利用,促进解决水资源短缺、水环境污染和水生态损害等问题^[1]。对城市污水处理厂的二级水进行再生回用,是缓解水资源短缺,提高水资源利用率的有效途径^[2,3]。然而,以生化处理为主的城市污水处理厂的二级水中仍含有大量残留的溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM),以蛋白质、腐殖酸和多糖等物质为代表,其水质特征较为复杂,是污水厂目前处理工艺较难去除的组分^[4~7]。因此,开发高

效、环保且经济的二级水深度处理技术是目前水处理与资源化研究的重点。吸附法是目前国内外广泛应用的二级水深度处理方法之一,该方法具有性能稳定、应用过程简单、可再生性强、原料来源广泛和不受场地的制约等优势,但由于DOM的结构和物化性质差异显著,通常难以被一种吸附材料有效去除,实际应用时往往需其他工艺组合使用,致使处理

收稿日期: 2021-05-25; 修订日期: 2021-06-30

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51708443); 国家重点研发计划项目(2016YFC0400701); 陕西省教育厅重点项目(18JS057); 陕西高校新型智库项目

作者简介: 吴晨曦(1997~),女,硕士研究生,主要研究方向为水与废水深度处理技术, E-mail: 1196487856@qq.com

* 通信作者, E-mail: pkjin@xjtu.edu.cn

过程复杂和费用昂贵^[8,9]. 因此寻找经济高效的吸附材料至关重要^[10]. 生物炭作为一种新型的吸附剂可由木屑、麦秆、稻壳、玉米秸秆和松树叶等原料通过热解制得,以生物炭作为吸附剂不仅能够降低制备材料的成本,还能有效解决此类固体废物的处理问题^[11~13]. 然而,单独使用生物炭吸附二级水中的 DOM 的效果不佳,因此需通过简单的方式对生物炭进行改性以提高其吸附性能^[14]. 有研究发现,对生物炭进行氮原子掺杂改性可增加其表面官能团,提高吸附容量和吸附速率^[15~17].

基于前期的研究基础^[18],本文利用木屑、二氰二胺和六水合三氯化铁为前驱体,通过简单的一步热解法制备了具备优良吸附性能的铁氮共掺杂生物炭材料(Fe-N-C),系统研究了该新型生物炭材料对于实际二级水 DOM 的吸附性能、动力学模

型和吸附机制,并且构建了固定床吸附柱考察了该新型生物炭材料的长效性和再生性,以期为更多实际工程应用和污水回用技术的发展提供参考与借鉴.

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

试剂:本实验所用的二氰二胺、六水合三氯化铁、甲醇和硫酸均为分析纯,氢氧化钠、盐酸、磷酸氢二钠和磷酸二氢钠为优级纯,均采购于阿拉丁试剂(上海)有限公司. 本实验所涉及的颗粒活性炭采购于蓝豚环保有限公司. 本研究选用的二级水取自正常运转的西安市第四污水处理厂,该污水厂污水处理采用厌氧/缺氧/好氧(A²/O)二级生物处理工艺,具体的水质指标如表 1 所示.

表 1 污水处理厂二级水的水质参数

Table 1 Water quality parameter table of secondary effluent from sewage treatment plant

项目	pH	浊度/NTU	色度/c. u.	$\rho(\text{COD})$ /mg·L ⁻¹	$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ /mg·L ⁻¹	$\rho(\text{TOC})$ /mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄ /AU·cm ⁻¹
参数	7.26±0.3	1.74±0.29	0.024±0.001	49.24±4.04	7.1±0.12	5.02±0.05	0.090±0.002

仪器:主要有磁力加热搅拌器(智博瑞 78-1), pH 计(雷磁 PHB-4),双光束紫外可见分光光度计(普析 TU-190),总有机碳分析仪(日本岛津 TOC-VCpH),荧光分光光度计(日本日立 FP6500),反渗透装置(摩速 MSM-1812),旋转蒸发器(亚荣 RE-52AA),水浴磁力搅拌器(力辰 DF-101S),高效液相色谱仪(日本岛津 LC-2030).

1.2 实验方法与装置

本实验所涉及铁氮共掺杂生物炭(Fe-N-C)、原始生物炭(C)和氮掺杂生物炭(N-C)的制备方法均采用课题组前期开发的一步热解法^[18].

吸附实验主要通过小型静态实验和长时间运行的固定床实验分别评价 Fe-N-C 的吸附效果,小型静态吸附实验具体的过程如下:在室温下,用 1 L 的玻璃烧杯作为反应容器,向二级水中添加不同量的 Fe-N-C,在磁力搅拌器的搅拌下,当反应达到吸附-解吸平衡后(3 h),取出适量溶液并通过 0.45 μm 滤膜过滤后用于后续分析;固定床吸附柱的实验装置如图 1 所示,由 15 g 的 Fe-N-C、150 g 的玻璃珠(支撑材料)和柱体组成,床体高度为 21 cm,直径为 4 cm,床层体积 132 mL,通过蠕动泵和橡胶管连接进水和出水,在通过一定床体积的二级水后取样分析. 吸附实验结束后将达到吸附饱和的材料进行回收,在真空条件下,使用管式马弗炉在 800℃ 下煅烧 1 h 对吸附剂进行再生.

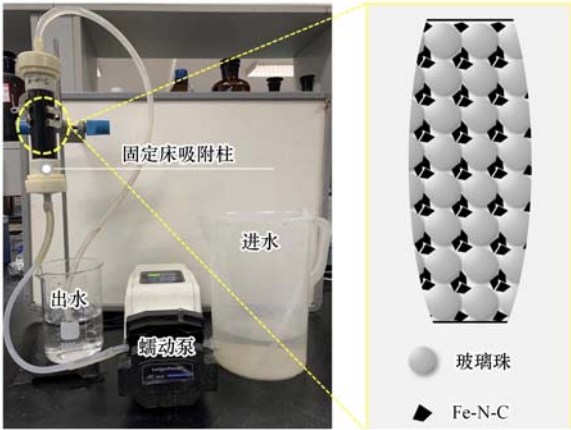


图 1 固定床吸附柱装置示意

Fig. 1 Fixed bed adsorption column device

1.3 分析方法

1.3.1 DOM 的定量分析

以总有机碳(TOC)、UV₂₅₄和 UV₂₈₀值作为 DOM 的主要理化指标进行定量分析. 水样进行酸化处理后^[19]使用 TOC 分析仪测定其 TOC 值;水样经过 0.45 μm 滤膜后,使用双光束紫外可见分光光度计在波长分别为 254 nm 和 280 nm 下测定水样紫外光的吸光度为 UV₂₅₄和 UV₂₈₀值,采用 1 cm 石英比色皿,AU·cm⁻¹,样品的测定重复 3 遍.

1.3.2 荧光特性分析

三维荧光光谱采用荧光分光光度计进行分析,发射波长范围为 220~550 nm,激发波长范围为 280

~550 nm,激发和发射光狭缝宽度均为5 nm,扫描速度为12 000 nm·min⁻¹.

1.3.3 相对分子质量分布分析

采用高效液相色谱分析仪(HPLC)进行分析,分离柱为凝胶色谱柱(Zenix SEC-100),流动相为150 mmol·L⁻¹的磷酸盐缓冲液(pH 7.0 ± 0.1),流速为0.8 mL·min⁻¹,柱温为35℃,检测波长为254 nm,进样量为50 μL,以相对分子质量分别为100 × 10³、10 × 10³和1.5 × 10³的聚乙二醇(腐殖质类有机物)和牛血清蛋白(蛋白质类有机物)为标线^[3].

1.3.4 吸附模型分析

吸附模型以TOC、UV₂₅₄和UV₂₈₀值作为原始数据进行拟合.吸附动力学实验是在1 L的二级水中添加1.0 g·L⁻¹的Fe-N-C吸附剂,在不同时间点取样测量.吸附等温线实验是分别在1 L的二级水中投加0.25、0.5、1.0、1.5和2.0 g·L⁻¹的Fe-N-C,吸附3 h后取样测量.吸附动力学模型包括拟一级动力学模型和拟二级动力学模型,吸附等温线模型包括Langmuir等温线模型和Freundlich等温线模型^[20~24].

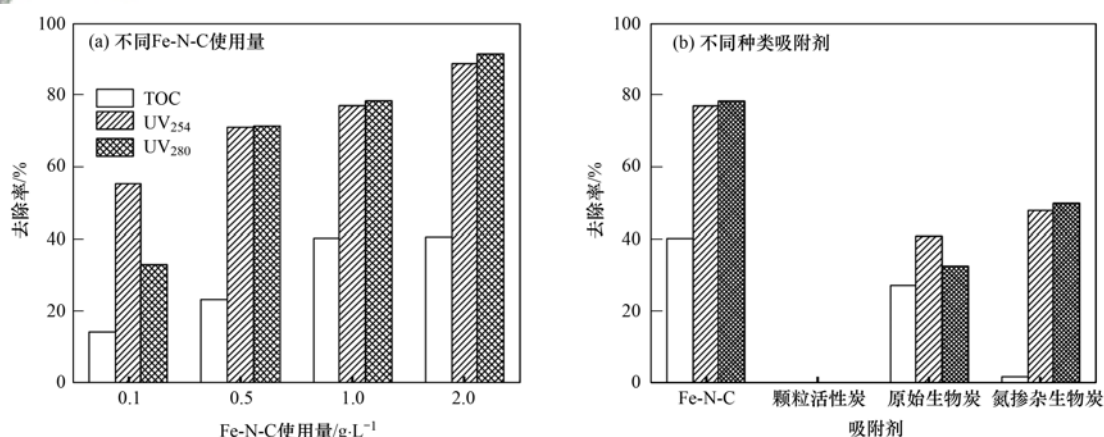
2 结果与讨论

2.1 Fe-N-C对二级水DOM的吸附效果

2.1.1 理化指标的改变

Fe-N-C不同使用量对二级水DOM的吸附效果如图2(a)所示,当材料投加量为1.0 g·L⁻¹时,二级

水的TOC、UV₂₅₄和UV₂₈₀的去除率分别可达40.18%、76.92%和78.26%,表明Fe-N-C对二级水中的总有机物含量、腐殖质类大分子有机物和蛋白质类有机物有优异的去除效果;而随材料的投加量从0.1、0.5和1.0 g·L⁻¹至2.0 g·L⁻¹逐渐增加,UV₂₅₄和UV₂₈₀的去除率随之增高,TOC的去除呈现先增加后稳定的趋势.考虑到处理工艺的经济性原则,选择1.0 g·L⁻¹的Fe-N-C投加量作为最佳使用量开展后续实验.进一步在最佳使用量下对比了Fe-N-C和其它几种常见吸附剂包括颗粒活性炭、原始生物炭和氮掺杂生物炭对DOM的吸附效果.结果如图2(b)所示,Fe-N-C对于二级水TOC、UV₂₅₄和UV₂₈₀的去除率均高于其他3种碳材料.通过对比上述4种吸附剂对于TOC的吸附量可知,Fe-N-C的平均吸附量(以C计,下同)高达3.21 mg·g⁻¹,远高于颗粒活性炭(0 mg·g⁻¹)、原始生物炭(1.72 mg·g⁻¹)和氮掺杂生物炭(0.12 mg·g⁻¹)的吸附量.上述结果表明,相比于传统的碳基吸附剂,Fe-N-C对于二级水DOM的吸附效果具有明显优势.其原因与4种吸附剂的性质有关:Fe-N-C、C和N-C的缺陷程度 I_D/I_G 分别为0.98、0.79和0.95;比表面积(SBET值)分别为290.64、75.5和174.45 m²·g⁻¹^[18],颗粒活性炭的比表面积为9.46 m²·g⁻¹^[25],因此Fe和N共掺杂使得材料有更大的比表面积和更丰富的多孔结构,且缺陷程度更高,同时还具有更多的活性位点,从而促进了DOM的吸附.



(a)不同Fe-N-C使用量,(b)不同种类吸附剂

图2 吸附剂对二级水理化指标的去除率

Fig. 2 Removal rate of adsorbent to secondary water physical and chemical indicators

2.1.2 荧光特性的改变

采用荧光光谱法(激发-发射矩阵)^[26, 27]分析不同吸附剂处理后的二级水的荧光物质变化情况.结果如图3所示,原水的荧光信号峰出现在 E_x/E_m 为260~280 nm/330~380 nm(区域II)、280~370 nm/400~480 nm(区域IV)和280~360 nm/220~

380(区域V)内,分别对应色氨酸类蛋白质、腐殖酸和溶解性微生物代谢产物^[28],且区域IV和V内的峰强度最大,说明以腐殖酸和溶解性微生物代谢产物为主.经Fe-N-C吸附以后色氨酸类蛋白质、腐殖酸和溶解性微生物代谢产物的峰几乎消失,并且荧光物质峰移动到了 E_x/E_m 为260~280 nm/290~330

nm(区域 I)的范围内,对应酪氨酸类蛋白质,表明 Fe-N-C 对二级水中的荧光特性物质具有优异的吸附效果,但同时也存在一定的选择吸附性,对腐殖酸和微生物代谢产物具有优先吸附性. 在相同反应条件下,颗粒活性炭吸附后的荧光信号出峰位置和强

度没有发生改变,说明其对于二级水中的荧光物质没有吸附效果,这和上一小节的分析结果相一致;原始生物炭和氮掺杂生物炭吸附后的荧光信号出峰位置和 Fe-N-C 体系基本一致,但其信号强度远高于 Fe-N-C 体系.

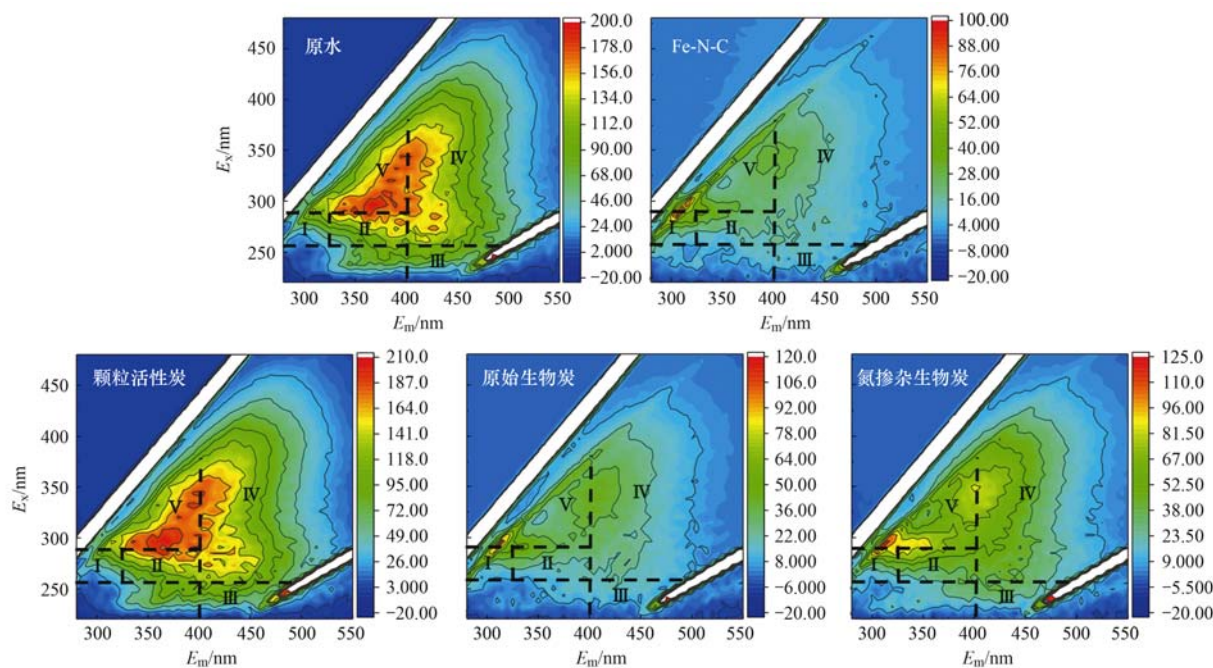


图3 二级水原水、Fe-N-C、颗粒活性炭、原始生物炭和氮掺杂生物炭处理后的二级出水的三维荧光光谱图

Fig. 3 Three-dimensional fluorescence spectrum of the secondary effluent treated with Fe-N-C, granular activated carbon, original biochar, and nitrogen-doped biochar

2.1.3 相对分子质量分布的改变

根据相对分子质量分布标线,保留时间为6、12.5和20 min时分别对应相对分子质量为 100×10^3 、 10×10^3 和 1.5×10^3 的有机物,因此就可得到水样中有机物在某个保留时间出峰时对应的相对分子质量.不同吸附剂对二级水DOM相对分子质量分布的影响如图4所示,原水的相对分子质量分布较为广泛,出峰时间在5~20 min,对应于相对分子质量在 $1.5 \times 10^3 \sim 100 \times 10^3$ 的有机物.其中,根据信号峰的相对强度可以看出中等分子量有机物($10 \times 10^3 \sim 100 \times 10^3$)和小分子量有机物(小于 10×10^3)是二级水DOM的主要成分^[29].将上述两类具有不同相对分子质量大小的有机物所对应的信号峰分别表示为峰A和峰B,则二级水原水的峰A与峰B的峰高比为0.79.经过Fe-N-C吸附以后,峰A和峰B的信号强度虽均有明显降低,但峰A与峰B的峰高比变为0.61,表明Fe-N-C优先吸附中等分子量有机物,如蛋白质类有机物等.由于污水厂二级水中所含的大量溶解性微生物代谢产物主要来自微生物体内分泌出的代谢物和细胞的破裂^[30],这类物质通常具有蛋白类有机物的特性.因此,该结论和图3

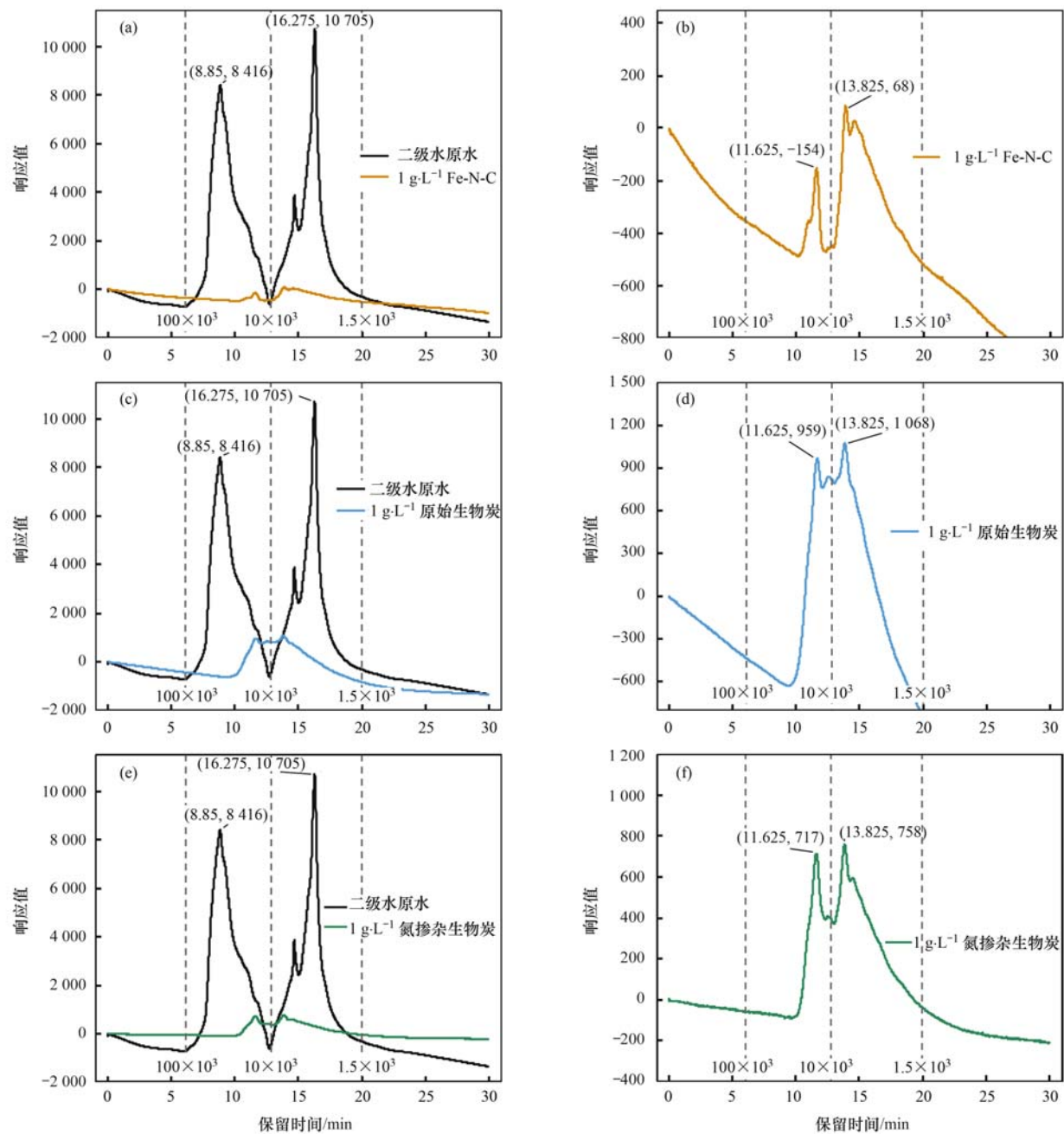
的Fe-N-C吸附图谱所示的微生物代谢产物类荧光峰的消失相一致.如图4所示,原始生物炭和氮掺杂生物炭吸附后各峰强度也均有所降低,峰A与峰B的峰高比分别变为0.90和0.95,说明它们对中等分子量有机物和小分子量有机物也具有一定的选择吸附性.

2.2 吸附模型分析

2.2.1 吸附动力学

如图5所示,以TOC、 UV_{254} 和 UV_{280} 作为参考指标时,Fe-N-C在前25 min内吸附速度很快,在90 min左右时达到吸附平衡,其吸附DOM过程呈现“快速吸附、缓慢平衡”的现象.这是由于吸附过程刚开始时,DOM的浓度较大,推动力强,且材料吸附位点多,因而吸附速率较快.随着反应的进行,DOM浓度减少,传质推动力逐渐降低,且材料吸附位点逐渐被占用,因而吸附速率变慢,达到了缓慢平衡的过程^[21].

分别使用拟一级动力学和拟二级动力学模型^[20,21]对上述实验数据进行了拟合分析,相关拟合参数如表2所示.由拟合结果可以看出,使用拟二级模型得到的 R^2 (0.98~0.99)明显大于拟一级模型



(a) ~ (c) Fe-N-C、原始生物炭和氮掺杂生物炭吸附前后对比, (d) ~ (f) Fe-N-C、原始生物炭和氮掺杂生物炭吸附后

图 4 不同吸附剂处理的二级水的相对分子质量图谱

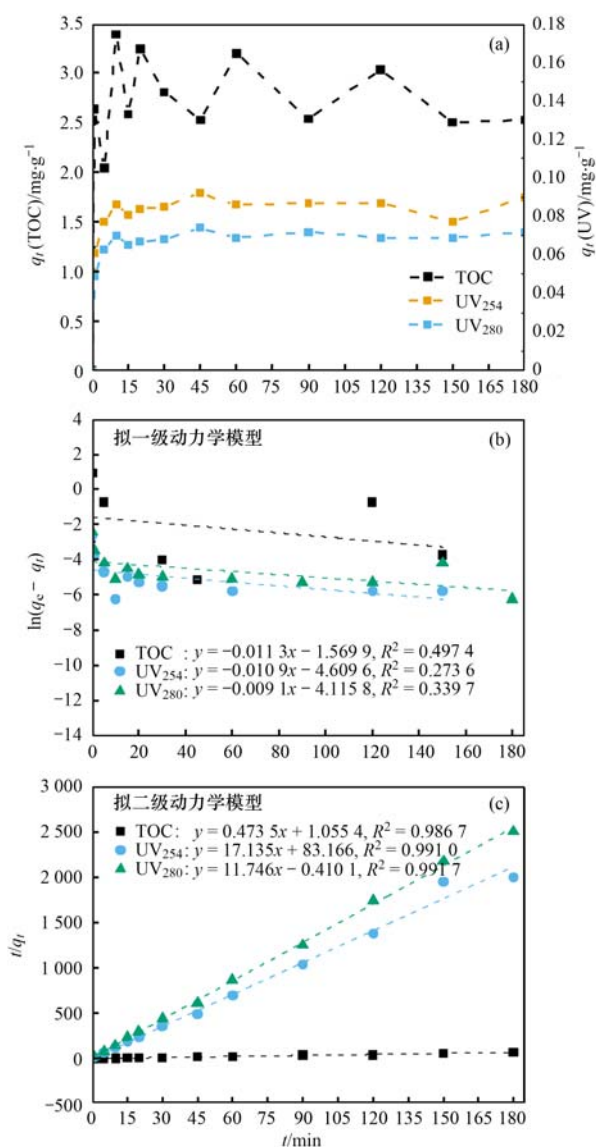
Fig. 4 Relative molecular mass spectra of secondary water treatment with different adsorbents

表 2 TOC、UV₂₅₄ 和 UV₂₈₀ 吸附动力学模型参数

Table 2 TOC, UV ₂₅₄ , and UV ₂₈₀ adsorption kinetic model parameters							
参考指标	$q_{e,exp}$ /mg·g ⁻¹	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
		k_1 /min ⁻¹	$q_{e,cal}$ /mg·g ⁻¹	R^2	k_2 /g·(mg·min) ⁻¹	$q_{e,cal}$ /mg·g ⁻¹	R^2
TOC	2.526	0.0184	1.6251	0.4974	0.2124	2.1119	0.9867
UV ₂₅₄	0.092	0.0091	0.0163	0.3397	-336.4	0.0851	0.9917
UV ₂₈₀	0.072	0.0109	0.0100	0.2736	3.530	0.0584	0.9920

1) $q_{e,exp}$ 为实验测得平衡吸附量, $q_{e,cal}$ 为根据动力学模型计算得到的饱和吸附量, k_1 和 k_2 为动力学常数, R^2 为相关系数

得到的 R^2 (0.27 ~ 0.49), 表明拟二级动力学模型能更好地拟合吸附剂对二级水中 DOM 的吸附过程, 包含外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等^[31]. 上述结果表明, 材料有吸附饱和点, 吸附速率受吸附质和吸附剂之间的电子对共用和电子转移等控制, 吸附动力学主要受到化学作用影响, 其机制主

(a) TOC、UV₂₅₄ 和 UV₂₈₀ 随时间的变化,

(b) 拟一级动力学拟合, (c) 拟二级动力学拟合

图5 Fe-N-C 吸附二级水 DOM 的动力学模型拟合

Fig. 5 Fitting the kinetic model of Fe-N-C adsorption of secondary water DOM

要涉及化合价和交换电子^[32].

2.2.2 吸附等温线

采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型^[23,24]对 Fe-N-C 吸附 DOM 进行了吸附等温线拟合分析. 如图 6 所示, Freundlich 所得的 R^2 (0.98 ~ 0.99) 明显大于 Langmuir 所得的 R^2 (0.32 ~ 0.90), 说明该过程更符合 Freundlich 模型, 表明该系统是非均匀的多层表面吸附系统^[21]. 采用 Freundlich 模型得到的拟合数据如表 3 所示. 其中 TOC、UV₂₅₄ 和 UV₂₈₀ 的 K_F 值分别为 0.0291、3.891 和 26.34 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)^{1/n}, n 值分别为 0.2986、0.9309 和 0.4075. 在 Freundlich 模型中, 当参数 $n > 1$ 时是物理吸附过程, $n < 1$ 时则是化学吸附过

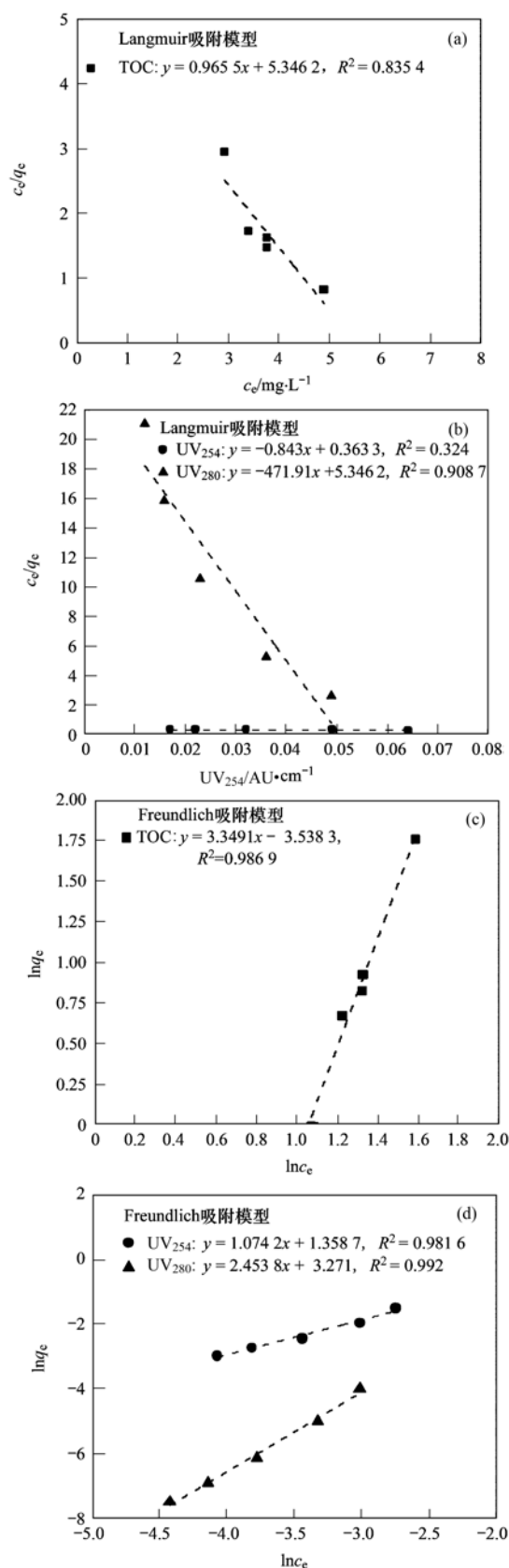


图6 Fe-N-C 吸附二级水 DOM 的等温线模型拟合

Fig. 6 Fitting the isotherm model of Fe-N-C adsorption of secondary water DOM

程^[33], 因此该吸附过程是多层的化学吸附过程, 这是由于 Fe-N-C 的表面并不均匀单一, 生物炭材料表面掺杂的物质的吸附能力和生物炭的吸附能力相互

影响. 并且二级水中有机物成分复杂, 多种有机物之间彼此具有相互作用, 对于表面的吸附也有影响.

表 3 TOC、UV₂₅₄ 和 UV₂₈₀ 吸附等温线模型参数

Table 3 TOC, UV₂₅₄, and UV₂₈₀ adsorption

参考指标	isotherm model parameters		
	Freundlich 模型		
	K_F $/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$	n	R^2
TOC	0.029 1	0.298 6	0.986 9
UV ₂₅₄	3.891	0.930 9	0.981 6
UV ₂₈₀	26.34	0.407 5	0.992 0

1) K_F 和 n 均为 Freundlich 吸附模型中吸附容量的参数, R^2 为相关系数

2.3 Fe-N-C 对二级水 DOM 不同组分的选择吸附特性

上述分析结果表明 Fe-N-C 对二级水中组成复杂的 DOM 有着优异的吸附能力, 但同时也具有选

择吸附的特点. 为了进一步探明 Fe-N-C 对于二级水 DOM 的选择吸附特性, 利用 XAD-8 树脂将 Fe-N-C 吸附前后的二级水 DOM 进行了分级表征^[34,35]. 如图 7 所示, 吸附前经浓缩富集后的二级水 DOM 组成成分有 4 种, 包括疏水性酸物质 (HOA)、疏水性碱物质 (HOB)、疏水性中性物质 (HON) 和亲水性物质 (HI), 其各自所占的质量分数分别为 36.08%、17.86%、33.85% 和 12.22%, 表明 HOA 和 HON 是二级水 DOM 的主要组成部分^[36]. 经过 Fe-N-C 吸附后, HOA 的质量分数由 36.08% 降低至 34.44%, HON 的质量分数由 33.85% 降低至 32.89%. 相反, HOB 的质量分数由 17.86% 升高至 19.05%, HI 的质量分数由 12.22% 升高至 13.61%. 上述结果进一步证实 Fe-N-C 具有选择吸附性, 对于二级水中 HOA 和 HON 的吸附能力高于 HOB 和 HI.

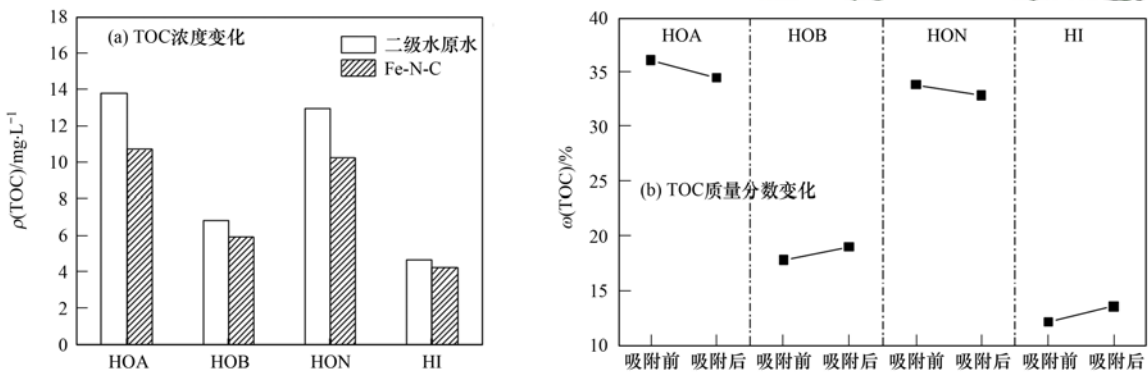


图 7 二级水吸附前后各组分 TOC 值的变化

Fig. 7 Changes in TOC value of each component before and after secondary water adsorption

在上述研究结果的基础上, 进一步分析了 Fe-N-C 在优先吸附 HOA 和 HON 过程中两类物质的荧光特性变化情况. 如图 8(a) 和 8(c) 所示, 原水的 HOA 荧光峰出峰位置在 E_x/E_m 为 280 ~ 370 nm/400 ~ 480 nm (区域Ⅳ) 和 280 ~ 360 nm/220 ~ 380 (区域Ⅴ) 内, 分别对应腐殖酸和溶解性微生物代谢产物; 原水的 HON 荧光峰出峰位置在 E_x/E_m 为 260 ~ 280 nm/330 ~ 380 nm (区域Ⅱ) 和 280 ~ 360 nm/220 ~ 380 (区域Ⅴ) 内, 分别对应于色氨酸类蛋白质和溶解性微生物代谢产物, 表明二级水的 HOA 和 HON 的荧光特性不同. 如图 8(b) 和 8(d) 所示, 经 Fe-N-C 吸附以后, HOA 和 HON 的荧光强度普遍降低. 其中, HOA 的荧光峰出峰位置变为 E_x/E_m 为 280 ~ 300 nm/300 ~ 325 nm (区域Ⅴ内), 对应一类溶解性微生物代谢产物, 表明 Fe-N-C 优先吸附 HOA 的腐殖酸类物质; HON 的荧光峰出峰位置变为 E_x/E_m 为 380 ~ 325 nm/330 ~ 370 nm (区域Ⅴ), 对应溶解性微生物代谢产物, 表明 Fe-N-C 优先吸附 HOA 的色氨酸类蛋白质.

2.4 Fe-N-C 固定床吸附柱的长时间运行效果和再生性评价

在小型静态实验研究结果的基础上, 进一步搭建了固定床吸附柱 (图 1) 以考察 Fe-N-C 对于二级水的长效吸附性能和再生性能. 如图 9 所示, Fe-N-C 固定床吸附柱对于二级水 TOC、UV₂₅₄ 和 UV₂₈₀ 的最大去除效率分别高达 94.09%、95.65% 和 97.18%; 处理量达 120 倍床体积时, 对于 TOC、UV₂₅₄ 和 UV₂₈₀ 的去除效率仍高达 50% 以上; 处理量达 620 倍床体积时 (总处理量达 660 倍床体积), 接近吸附饱和. 如图 10 所示, Fe-N-C 固定床吸附柱对于二级水的吸附能力远高于颗粒活性炭吸附柱的吸附能力. 与此同时, 对上述吸附过程中出水中的总铁含量进行了连续监测, 如图 9(d) 所示, 出水中的 ρ (总铁) 始终保持在 0.05 mg·L⁻¹ 左右, 远低于中国再生水水质标准所规定的 0.3 mg·L⁻¹, 说明 Fe-N-C 吸附剂具有良好的吸附性和稳定性.

吸附剂的可再生性对于吸附剂的实际应用具有重要意义, 因此进一步对固定床内达到接近饱和的

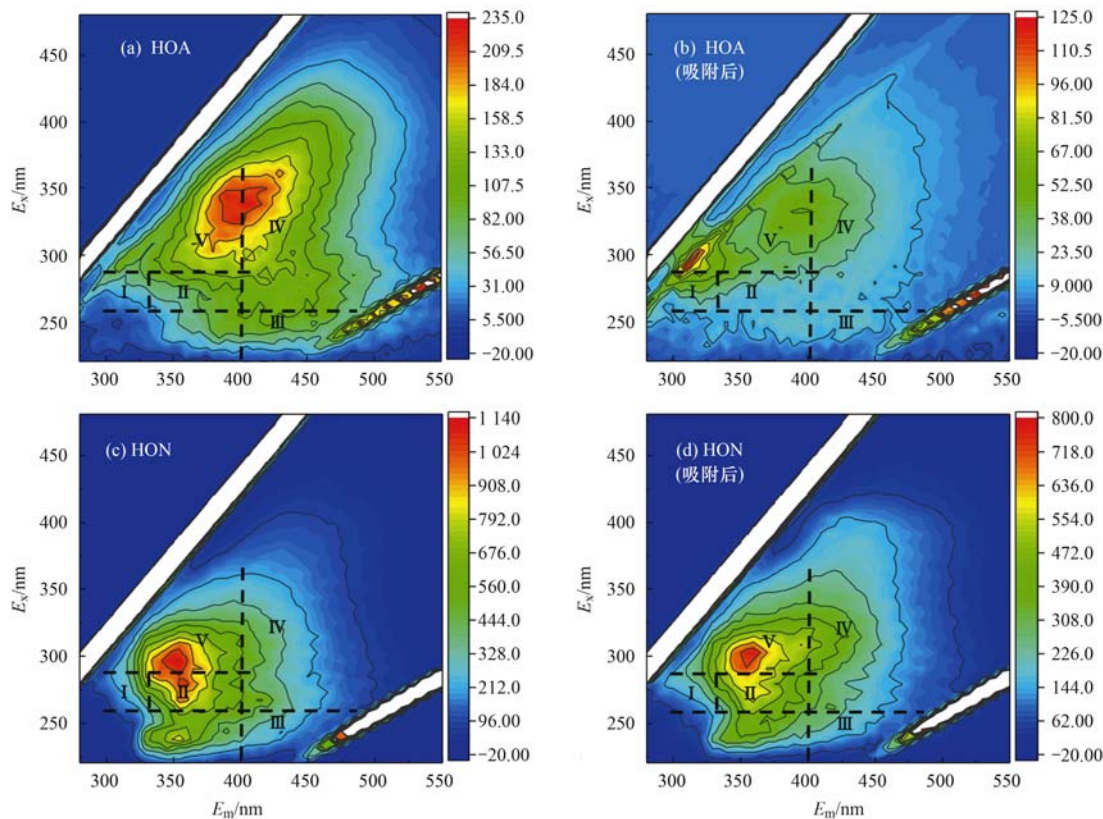
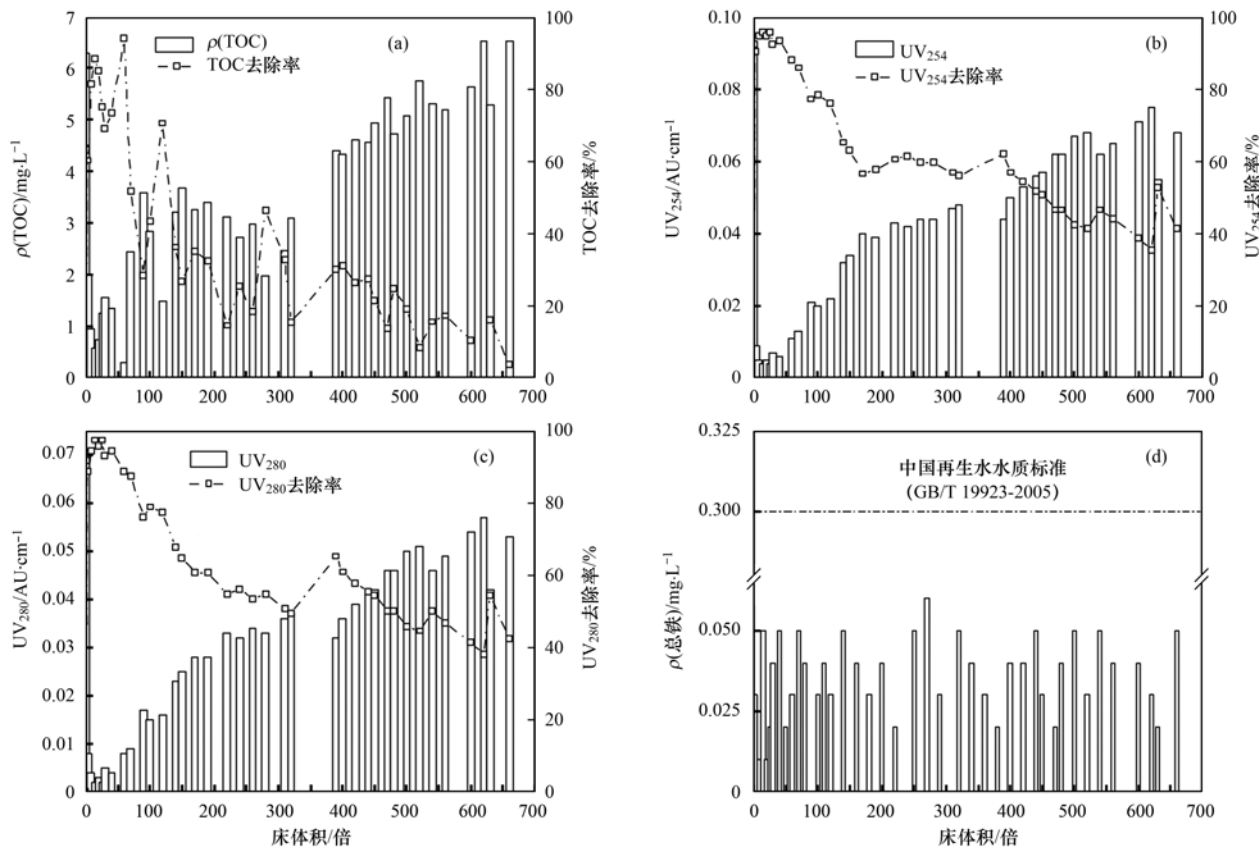


图8 二级水吸附前后 HOA 和 HON 组分的三维荧光光谱图

Fig. 8 Three-dimensional fluorescence spectra of HOA and HON components before and after secondary effluent adsorption



(a) ~ (c) TOC、UV₂₅₄ 和 UV₂₈₀ 值的变化和去除率, (d) 出水中 ρ (总铁)

图9 Fe-N-C 固定床吸附柱的长时间运行效果

Fig. 9 Long-term operation effect of Fe-N-C fixed bed adsorption column

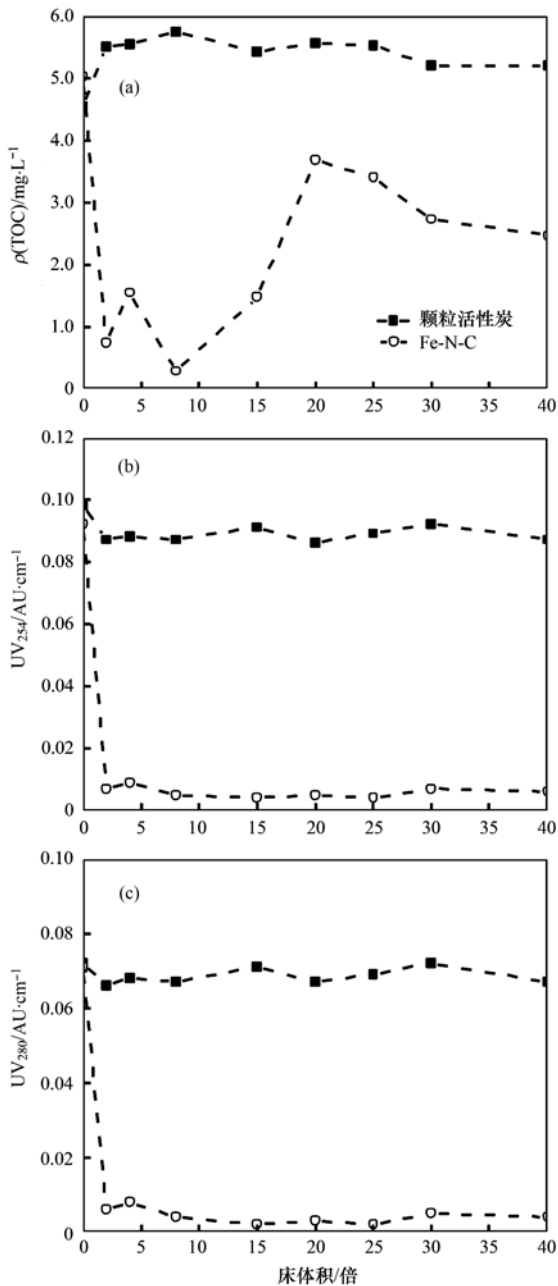
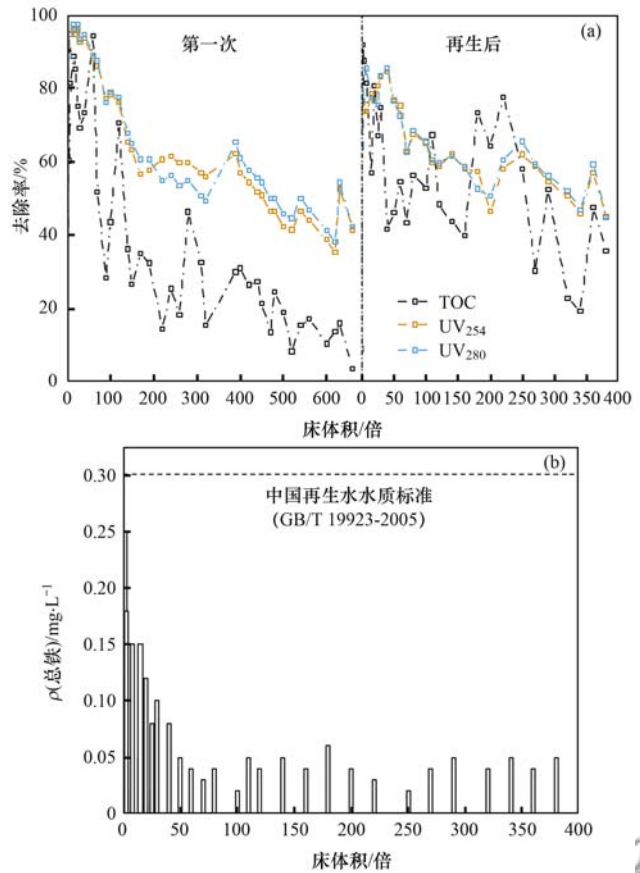


图 10 Fe-N-C 和颗粒活性炭固定床吸附柱长时间运行效果对比
Fig. 10 Comparison of the long-term operation effect of Fe-N-C and granular activated carbon fixed bed adsorption column

Fe-N-C 吸附剂进行回收并通过高温煅烧进行再生处理后,重新将其填入吸附柱考察其再生活性.结果如图 11 所示,再生处理前,接近吸附饱和的 Fe-N-C 对于二级水 TOC、 UV_{254} 和 UV_{280} 去除率分别为 3.71%、41.38% 和 42.39%. 经过再生处理后,处理装置的吸附能力得到了显著恢复,TOC、 UV_{254} 和 UV_{280} 去除率分别提高到 90.87%、75.66% 和 83.49%,同时具有良好的稳定性,再次处理 400 倍床体积的水样后对于 TOC、 UV_{254} 和 UV_{280} 的去除率仍高达 29.25%、39.47% 和 40%,出水中的 ρ (总铁)也远远低于 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 综合以上分析结果可以看出,Fe-N-C 在二级水 DOM 高效吸附的实际应



(a) Fe-N-C 第一次和再生后第二次使用的 TOC、 UV_{254} 和 UV_{280} 去除率, (b) Fe-N-C 再生后的出水中 ρ (总铁)

图 11 再生后的 Fe-N-C 固定床的长时间运行效果

Fig. 11 Long-term operation effect of regenerated Fe-N-C fixed bed

用中具有十分广阔的应用前景.

3 结论

(1) Fe-N-C 投加量为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,二级水的 TOC、 UV_{254} 和 UV_{280} 的去除率分别可达 40.18%、76.92% 和 78.26%, Fe-N-C 对二级水的 DOM 具有优异的吸附效果,且吸附速度快,吸附容量高.

(2) Fe-N-C 对 DOM 的吸附过程符合伪二级动力学和 Freundlich 吸附等温线模型, Fe-N-C 的高吸附能力归因于表面上的大量结合位点,其吸附机制是涉及化合价和交换电子的多层化学吸附.

(3) Fe-N-C 对 DOM 具有选择吸附特性:从荧光物质角度, Fe-N-C 优先吸附腐殖酸和溶解性微生物代谢产物;从相对分子质量分布角度, Fe-N-C 优先吸附中等分子量有机物,其次吸附小分子量有机物;从二级水分级表征角度, Fe-N-C 优先吸附 HOA 的腐殖质类物质和 HON 的色氨酸类蛋白质.

(4) 以 Fe-N-C 为核心的固定床吸附装置对二级水 TOC、 UV_{254} 和 UV_{280} 的最大去除率分别可达 94.09%、95.65% 和 97.18%, 二级水处理量达 620 倍床体积时才接近吸附饱和,且装置材料的再生活

性强, 稳定性能高。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家发展和改革委员会, 中华人民共和国科技部, 中华人民共和国工业和信息化部, 等. 关于推进污水资源化利用的指导意见(发改环资〔2021〕13号)[R]. 北京: 中华人民共和国国家发展和改革委员会, 2021.
- [2] 王旭东, 唐婧, 王磊, 等. 纳米TiO₂光催化-超滤法处理模拟二级出水[J]. 环境工程学报, 2016, 10(4): 1615-1620.
Wang X D, Tang J, Wang L, *et al.* Treatment of simulated secondary effluent with a method of nano-TiO₂ photocatalysis and ultrafiltration membrane[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(4): 1615-1620.
- [3] 侯瑞, 金鑫, 金鹏康, 等. 污水厂二级出水中难凝聚有机物的臭氧化特性[J]. 环境科学, 2018, 39(2): 844-851.
Hou R, Jin X, Jin P K, *et al.* Ozonation characteristics of low coagulability organic matter from the secondary effluent of WWTPs[J]. Environmental Science, 2018, 39(2): 844-851.
- [4] 王磊, 冯玲, 王旭东, 等. 二级出水残留有机物对PVDF超滤膜污染行为研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2014, 46(4): 105-109.
Wang L, Feng L, Wang X D, *et al.* Fouling behavior of residual organic matters of secondary effluent on PVDF UF membrane[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2014, 46(4): 105-109.
- [5] Sillanpää M, Ncibi M C, Matilainen A, *et al.* Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: a comprehensive review[J]. Chemosphere, 2018, 190: 54-71.
- [6] 李圣品, 刘菲, 陈鸿汉, 等. 法库沸石对氨氮的吸附特性和阳离子交互过程[J]. 环境工程学报, 2015, 9(1): 157-163.
Li S P, Liu F, Chen H H, *et al.* Adsorption characters of ammonium by Faku zeolite and cation exchanges in ammonium removal process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(1): 157-163.
- [7] 陈昭宇, 李思悦. 三峡库区城镇化影响下河流DOM光谱特征季节变化[J]. 环境科学, 2021, 42(1): 195-203.
Chen Z Y, Li S Y. Seasonal variation of DOM spectral characteristics of rivers with different urbanization levels in the Three Gorges Reservoir area[J]. Environmental Science, 2021, 42(1): 195-203.
- [8] 付一菲, 王玉蕊, 王子林, 等. 吸附技术处理二级出水的研究展望[J]. 低碳世界, 2020, 10(8): 4-5.
- [9] Garba Z N, Zhou W M, Lawan I, *et al.* An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: a review[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 241: 59-75.
- [10] 何岩, 赵由才, 周恭明. 高浓度氨氮废水脱氮技术研究进展[J]. 工业水处理, 2008, 28(1): 1-4.
He Y, Zhao Y C, Zhou G M. Research process on the denitrogenation of highly concentrated ammonium-nitrogen wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2008, 28(1): 1-4.
- [11] 郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 等. 铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性[J]. 环境科学, 2018, 39(3): 1220-1232.
Zheng X Q, Wei A L, Zhang Y X, *et al.* Characteristic of nitrate adsorption in aqueous solution by iron and manganese oxide/biochar composites[J]. Environmental Science, 2018, 39(3): 1220-1232.
- [12] 邱慧, 秦智峰, 刘凤玲, 等. 生物质基纳米HZO杂化材料的研制及其除磷特性[J]. 环境科学, 2018, 39(3): 1212-1219.
- [13] 柳兰琪. 生物炭的制备、改性及其去除典型有机污染物的应用研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2020. 3-5.
Liu L Q. Preparation, modification and the application of typical organic pollutants removal of biochar[D]. Hefei: Anhui University, 2020. 3-5.
- [14] Wang Y X, Cao H B, Chen C M, *et al.* Metal-free catalytic ozonation on surface-engineered graphene: microwave reduction and heteroatom doping[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 355: 118-129.
- [15] Zhu M P, Zhou K B, Sun X D, *et al.* Hydrophobic N-doped porous biocarbon from dopamine for high selective adsorption of p-Xylene under humid conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 660-672.
- [16] 于小龙. 氮掺杂碳纳米孔材料催化过硫酸盐氧化直接红23染料废水[D]. 长春: 吉林大学, 2017. 18-21.
Yu X L. Nitrogen-doped carbon material a catalyst for Direct Red23 oxidation in persulfate-containing aqueous solutions[D]. Changchun: Jilin University, 2017. 18-21.
- [17] Ferrero G A, Diez N, Sevilla M, *et al.* Iron/Nitrogen co-doped mesoporous carbon synthesized by an *endo*-templating approach as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 278: 280-288.
- [18] Xu L, Fu B R, Sun Y, *et al.* Degradation of organic pollutants by Fe/N co-doped biochar via peroxymonosulfate activation: synthesis, performance, mechanism and its potential for practical application[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 400, doi: 10.1016/j.cej.2020.125870.
- [19] 石彦丽. 城市污水处理过程中溶解性有机物的分级表征[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014. 13-15.
Shi Y L. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter in the wastewater treatment process[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014. 13-15.
- [20] Chen Z M, Chen B L, Chiou C T. Fast and slow rates of naphthalene sorption to biochars produced at different temperatures[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(20): 11104-11111.
- [21] Hameed B H, El-Khaiary M I. Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(1-2): 701-708.
- [22] Zhao D S, Zhang J, Duan E H, *et al.* Adsorption equilibrium and kinetics of dibenzothiophene from *n*-octane on bamboo charcoal[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(10): 3242-3247.
- [23] 王芳君, 桑倩倩, 邓颖, 等. 磁性铁基改性生物炭去除水中氨氮[J]. 环境科学, 2021, 42(4): 1913-1922.
Wang F J, Sang Q Q, Deng Y, *et al.* Synthesis of magnetic iron modifying biochar for ammonia nitrogen removal from water[J]. Environmental Science, 2021, 42(4): 1913-1922.
- [24] 张寒旭, 何争光, 刘亚琦, 等. 氧化石墨烯负载纳米Fe₃O₄类芬顿处理制药废水[J]. 水处理技术, 2021, 47(3): 124-128.
Zhang H X, He Z G, Liu Y Q, *et al.* Graphene oxide-loaded nano-Fe₃O₄ multiphase fenton-like treatment for pharmaceutical wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(3): 124-128.
- [25] 黄永捷, 张其武, 刘心中, 等. 载铁颗粒活性炭的制备及其表征[J]. 福建工程学院学报, 2014, 12(3): 253-257.

- Huang Y J, Zhang Q W, Liu X Z, *et al.* The preparation and characterization of iron-containing granular activated carbon[J]. *Journal of Fujian University of Technology*, 2014, **12**(3): 253-257.
- [26] Baker A, Invernarity R, Charlton M, *et al.* Detecting river pollution using fluorescence spectrophotometry: case studies from the Ouseburn, NE England[J]. *Environmental Pollution*, 2003, **124**(1): 57-70.
- [27] Massalha N, Dong S K, Plewa M J, *et al.* Spectroscopic indicators for cytotoxicity of chlorinated and ozonated effluents from wastewater stabilization ponds and activated sludge [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(5): 3167-3174.
- [28] Murphy K R, Hambly A, Singh S, *et al.* Organic matter fluorescence in municipal water recycling schemes: toward a unified PARAFAC model [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(7): 2909-2916.
- [29] 薛爽, 梁雷, 赵庆良, 等. 二级处理出水中溶解性有机物的荧光特性[J]. *环境科学与技术*, 2010, **33**(7): 177-182.
- Xue S, Liang L, Zhao Q L, *et al.* Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in secondary treated effluents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **33**(7): 177-182.
- [30] Kunacheva C, Stuckey D C. Analytical methods for soluble microbial products (SMP) and extracellular polymers (ECP) in wastewater treatment systems: a review [J]. *Water Research*, 2014, **61**: 1-18.
- [31] 童锡臻, 石宝友, 解岳, 等. 改性活性炭对水中 PFOS 的吸附去除研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(9): 3132-3138.
- Tong X Z, Shi B Y, Xie Y, *et al.* Adsorption of perfluorooctanesulfonate(PFOS) onto modified activated carbons [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(9): 3132-3138.
- [32] Zhou J B, Tang C, Cheng B, *et al.* Rattle-type carbon-alumina core-shell spheres: synthesis and application for adsorption of organic dyes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**(4): 2174-2179.
- [33] Deng Y, Wen J P, Zhu X, *et al.* Research on the redox behavior changes of humic-like substances wastewater during electrochemical oxidation process and using the treated effluent to improve the heavily contaminated soil: taking petroleum hydrocarbon contaminated soil as example[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **263**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121398.
- [34] Bolto B A, Dixon D R, Eldridge R J, *et al.* The use of cationic polymers as primary coagulants in water treatment[A]. In: Hahn H. H, Hoffmann E, Ødegaard H (Eds). *Chemical Water And Wastewater Treatment V* [M]. Berlin: Springer, 1998. 173-185.
- [35] Leenheer JA. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters [J]. *Environmental Science & Technology*, 1981, **15**(5): 578-587.
- [36] 金鹏康, 孔茜, 金鑫. 二级出水中溶解性有机物的分级表征特性[J]. *环境化学*, 2015, **34**(9): 1649-1653.
- Jin P K, Kong Q, Jin X. Characterization of dissolved organic matter in the secondary effluent of urban waste water treatment plant [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, **34**(9): 1649-1653.

CONTENTS

Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Urban Soils of Major Cities in China	PENG Chi, HE Ya-lei, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i> (1)
Environmental Behaviors of Plant Growth Regulators in Soil: A Review	CHEN Liang, HOU Jie, HU Xiao-lei, <i>et al.</i> (11)
Preparation and Application of Magnetic Water Treatment Materials Based on Iron Sludge	ZENG Hui-ping, ZHAI Long-xue, LI Dong, <i>et al.</i> (26)
Meta-analysis of the Impact of Different Ozone Metrics on Total Mortality in China	RUAN Fang-fang, LIU Ji-xin, CHEN Zhi-wei, <i>et al.</i> (37)
Variation Characteristics and Potential Sources of the Mt. Haituo Aerosol Chemical Composition in Different Pollution Processes During Winter in Beijing, China	ZHAO De-long, WANG Fei, LIU Dan-tong, <i>et al.</i> (46)
Real-time Source Apportionment of PM _{2.5} and Potential Geographic Origins of Each Source During Winter in Wuhan	JIANG Shu-ning, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i> (61)
Spatiotemporal Distribution and Seasonal Characteristics of Regional Transport of PM _{2.5} in Yuncheng City	WANG Yun-tao, ZHANG Qiang, WEN Xiao-yu, <i>et al.</i> (74)
Three-dimensional Structure Variation of PM _{2.5} During Cold Front Advance in Eastern China	MOU Nan-nan, ZHU Bin, LU Wen (85)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	LI Yan-xi, XIE Dan-ping, LI Yu-qing, <i>et al.</i> (93)
Atmospheric VOCs Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Large-scale Integrated Industrial Area and Surrounding Areas in Southwest China	LI Ling, ZHANG Dan, HU Wei, <i>et al.</i> (102)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Lhasa	YU Jia-yan, HAN Yan, CHEN Mu-lan, <i>et al.</i> (113)
Variation Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) Volume Fraction During Hangzhou COVID-19 Period	LIN Xu, YAN Ren-chang, JIN Jia-jia, <i>et al.</i> (123)
Role of Atmospheric VOCs in Ozone Formation in Summer in Shanghai Suburb	JIN Dan (132)
Characteristics of VOCs and Formation Potentials of O ₃ and SOA in Autumn and Winter in Tongchuan, China	YI Xiao-xiao, LI Jiang-hao, LI Guang-hua, <i>et al.</i> (140)
Emission Characteristics and Emission Factors of Volatile Organic Compounds from E-waste Dismantling and Recycling Processes	XIE Dan-ping, HUANG Zhong-hui, LIU Wang, <i>et al.</i> (150)
Nonlinear Response Relationship Between Ozone and Precursor Emissions in the Pearl River Delta Region Under Different Transmission Channels	WU Yong-kang, CHEN Wei-hua, YAN Feng-hua, <i>et al.</i> (160)
Characteristics of Ozone Pollution and Influencing Factors in Urban and Suburban Areas in Zibo	WANG Yu-yan, YANG Wen, WANG Xiu-yan, <i>et al.</i> (170)
Pollution Characteristics and Health Risk of Heavy Metals in Fugitive Dust Around Zhaotong City	PANG Xiao-chen, HAN Xin-yu, SHI Jian-wu, <i>et al.</i> (180)
Characteristics of Microplastic Present in Urban Road Dust	FANG Qin, NIU Si-ping, CHEN Yu-dong, <i>et al.</i> (189)
Stable Isotopes of Precipitation in the Eastern Tarim River Basin and Water Vapor Sources	SONG Yang, WANG Sheng-jie, ZHANG Ming-jun, <i>et al.</i> (199)
Characteristics and Risk Assessment of Antibiotic Contamination in Chishui River Basin, Guizhou Province, China	WU Tian-yu, LI Jiang, YANG Ai-jiang, <i>et al.</i> (210)
Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water and Groundwater in Wuding River Basin	LI Shu-jian, HAN Xiao, WANG Wen-hui, <i>et al.</i> (220)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of the Fuhe River Influenced Area, Baiyangdian Lake	CHEN Xing-hong, LI Li-qing, ZHANG Mei-yi, <i>et al.</i> (230)
Occurrence Characteristics of Microplastics in Mangrove Sediments in the Jiulong River Estuary and the Association with Heavy Metals	LIU Chang-jun, LUO Zhuan-xi, YAN Yu, <i>et al.</i> (239)
Quantitative Analysis of the Correlation Between Macrobenenthos Community and Water Environmental Factors and Aquatic Ecosystem Health Assessment in the North Canal River Basin of Beijing	HU Xiao-hong, ZUO De-peng, LIU Bo, <i>et al.</i> (247)
Analysis on the Spatial Variability Mechanism of the Characteristic Water Quality Factors of Urban River Channel Reclaimed Water	LIU Quan-zhong, PENG Ke, SU Zhen-hua, <i>et al.</i> (256)
DOM Characteristics Analysis of Surface Sediment-overlying Water in Suzhou Landscape River Course	LI Chao-nan, HE Jie, ZHU Xue-hui, <i>et al.</i> (267)
Distribution of Typical Pollutants from Rainwater Sewer Sediments in Suzhou City	YE Rong, SHENG Ming-jun, JIANG Yong-bo, <i>et al.</i> (277)
Persistent Inhibition of Ammonium Released from Contaminated Sediments Through a Modified Zeolite and Biofilm System Enhanced by Signaling Molecules	XU Jin-lan, XU Yang, LI Xiu-min, <i>et al.</i> (285)
Effects of the Three Gorges Reservoir Operation on Vertical Distribution of Chlorophyll a and Environmental Factors in Tributaries	TIAN Pan, LI Ya-li, LI Ying-jie, <i>et al.</i> (295)
Characteristic Analysis of <i>nirS</i> Denitrifying Bacterial Community in Lijiahe Reservoir During Stratification	LIANG Wei-guang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (306)
Spatial and Temporal Distribution of Aerobic Denitrification Bacterial Community in Sediments of Gangnan Reservoir	ZHANG Zi-wei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i> (314)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metal Elements for Groundwater in the Ningxia Region of China	WANG Xiao-dong, TIAN Wei, ZHANG Xue-yan (329)
Geochemical Characteristics and Driving Factors of High-Iodine Groundwater in Rapidly Urbanized Delta Areas: A Case Study of the Pearl River Delta	LU Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i> (339)
Multimedia Distribution Characteristics and Risk Assessment of 22 PPCPs in the Water Environment of Qingpu District, Yangtze River Delta Demonstration Area	ZHANG Zhi-bo, DUAN Yan-ping, SHEN Jia-hao, <i>et al.</i> (349)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of 209 Polychlorinated Biphenyls in Dongting Lake and the Inflow Rivers	HUANG Zhi-feng, ZHENG Bing-hui, YIN Da-qiang, <i>et al.</i> (363)
Estimation of Nitrous Oxide Emission from River System Based on Water Discharge and Dissolved Nitrous Oxide Concentration	LI Bing-qing, HU Min-peng, WANG Ming-feng, <i>et al.</i> (369)
Comparison Between Tributary and Main Stream and Preliminary Influence Mechanism of CO ₂ Flux Across Water-air Interface in Wanzhou in the Three Gorges Reservoir Area	QIN Yu, OUYANG Chang-yue, WANG Yu-xiao, <i>et al.</i> (377)
Preparation of Functional Attapulgite Composite and Its Adsorption Behaviors for Congo Red	LIAO Xiao-feng, ZHONG Jing-ping, CHEN Yun-nen, <i>et al.</i> (387)
Adsorption Characteristics and Long-term Effectiveness Evaluation of Iron-nitrogen Co-doped Biochar for Secondary Water-Soluble Organic Matter	WU Chen-xi, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i> (398)
Nitrification Performance of Zeolite Moving Bed Biofilm Reactor for Ammonium Wastewater Treatment	DENG Cui-lan, GUO Lu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (409)
Effect of Temperature on ANAMMOX Process in Sequencing Batch Biofilm Reactors: Nitrogen Removal Performance and Bacterial Community	WU Shan, WANG Shu-ya, WANG Fen, <i>et al.</i> (416)
Effects of Carriers on ANAMMOX Sludge Activity Recovery and Microbial Flora Characteristics	LUO Jing-wen, YANG Jin-jin, LI Shao-kang, <i>et al.</i> (424)
Spatial Distribution and Source Analysis of Soil Heavy Metals in a Small Watershed in the Mountainous Area of Southern Ningxia Based on PMF Model	XIA Zi-shu, BAI Yi-ru, WANG You-qi, <i>et al.</i> (432)
Heavy Metal Concentration Characteristics and Health Risks of Farmland Soils in Typical Pyrite Mining Area of the Central Zhejiang Province, China	CHENG Xiao-meng, SUN Bin-bin, WU Chao, <i>et al.</i> (442)
Risk Zoning of Heavy Metals in a Peri-urban Area in the Black Soil Farmland Based on Agricultural Products	WU Song-ze, WANG Dong-yan, LI Wen-bo, <i>et al.</i> (454)
Main Control Factors of Cadmium Content in Rice in Carbonate Rock Region of Guangxi Based on the DGT Technique	SONG Bo, XIAO Nai-chuan, MA Li-jun, <i>et al.</i> (463)
Inhibitory Effects of Soil Amendment Coupled with Water Management on the Accumulation of Cd and Pb in Double-Cropping Rice	LI Lin-feng, WANG Yan-hong, LI Yi-chun, <i>et al.</i> (472)
Characteristics and Health Risk Assessment of Cadmium, Lead, and Arsenic Accumulation in Leafy Vegetables Planted in a Greenhouse	DONG Jun-wen, GAO Pei-pe, SUN Hong-xin, <i>et al.</i> (481)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls in E-waste Disposal Residue-Soil-Vegetable	ZHANG Ya-ping, LÜ Zhan-lu, WANG Xian-jiang, <i>et al.</i> (490)
Soil-crop Distribution and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides on Typical Agricultural Land in Southern Leizhou Peninsula	LIANG Xiao-hui, XIE Qi-lai, ZHENG Qian, <i>et al.</i> (500)
Effects of Heavy Metal Content on Fungal Community Structure in Urban Soil	GUO Da-lu, ZHANG Jian, SHEN Si, <i>et al.</i> (510)
Effects of Long-term Fertilization on Soil Nutrient Characteristics and Microbial Resource Restrictions in a Terrace on the Loess Plateau	WU Chun-xiao, GAO Xiao-feng, YAN Ben-shuai, <i>et al.</i> (521)
Microbial Composition and Diversity in Soil of <i>Torreya grandis</i> cv. <i>Merrillii</i> Relative to Different Cultivation Years After Land Use Conversion	JIANG Ni-wen, LIANG Chen-fei, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (530)
Effect of Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizer and Organic Fertilizer on Soil Phosphatase Activity and Microbial Community	YANG Wen-na, YU Luo, LUO Dong-hai, <i>et al.</i> (540)
Extracellular Enzyme Stoichiometry and Microbial Metabolism Limitation During Vegetation Restoration Process in the Middle of the Qinling Mountains, China	XUE Yue, KANG Hai-bin, YANG Hang, <i>et al.</i> (550)
Effects of Biodegradable Film Raw Material Particles on Soil Properties, Wheat Growth, and Nutrient Absorption and Transportation	MIN Wen-hao, WANG Chun-li, WANG Li-wei, <i>et al.</i> (560)
Effects of Stalk Incorporation on Soil Carbon Sequestration, Nitrous Oxide Emissions, and Global Warming Potential of a Winter Wheat-Summer Maize Field in Guanzhong Plain	WAN Xiao-nan, ZHAO Ke-yue, WU Xiong-wei, <i>et al.</i> (569)