

目 次

中国城市碳排放强度的时空演变、动态跃迁及收敛趋势	杨清可, 王磊, 朱高立, 李颖, 范业婷, 王雅竹 (1869)
交通运输业碳排放效率时空演变及趋势预测	郑琰, 蒋雪梅, 肖玉杰 (1879)
基于扩展 STIRPAT 模型 LMDI 分解的碳排放脱钩因素	张江艳 (1888)
基于 LEAP 模型的工业园区碳达峰路径: 以南京某国家级开发区为例	李慧鹏, 李荔, 殷茵, 何文大, 宿杰, 赵秋月 (1898)
高校碳排放核算与分析: 以北京 A 高校为例	曹睿, 封莉, 张立秋 (1907)
北京市制造业减排降碳协同效应分析和驱动因素	俞珊, 韩玉花, 牟洁, 张双, 张增杰 (1917)
碳排放权交易价格与全要素生产率: 来自中国的证据	吴雪萍 (1926)
中国城市 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 时空分布特征和影响因素分析	李江苏, 段良荣, 张天娇 (1938)
2017~2021 年苏皖鲁豫交界区域 PM _{2.5} 和 O ₃ 时空变化特征及影响因素	陈伟, 徐学哲, 刘文清 (1950)
疫情管控期西安 PM _{2.5} 和 O ₃ 污染特征及成因分析	原晓红, 张强, 李琦, 谢文豪, 刘跃廷, 樊亭亭, 姜旭朋 (1963)
苏南五市秋冬季 PM _{2.5} 化学组成特征和空间差异	冯蔚, 丁峰, 尚玥, 谢鸣捷 (1975)
湖北咸宁细颗粒物 PM _{2.5} 来源	罗怡, 朱宽广, 陈璞琰, 田军, 谢旻, 战杨志豪, 赵润琪 (1983)
邢台氨减排对京津冀 PM _{2.5} 改善的溢出效益	边泽君, 闻超玉, 郎建奎, 范晓茜, 夏祥晨, 周颖 (1994)
聊城市冬季 PM _{2.5} 载带金属元素污染特征、风险评价及来源分析	张敬巧, 朱瑶, 曹婷, 燕丽, 王淑兰, 刘铮 (2003)
高原城市拉萨典型 VOCs 排放源成分谱特征	郭淑政, 叶春翔, 林伟立, 陈熠, 曾立民, 尹晴晴, 刘雪莉 (2011)
北京市工业园区 VOCs 污染特征及健康风险评估案例: 高新技术产业的环境影响	王洁, 姚震, 王敏燕, 陈速敏, 龙腾, 王海林, 李红, 郭秀锐, 郝江虹, 聂磊 (2019)
高温极端天气影响下的成都平原一次典型臭氧污染过程分析	雷丽娟, 张懿, 罗伊娜, 张潇, 冯森 (2028)
水环境中抗病毒药物的存在、行为与风险	葛林科, 李璇艳, 曹胜凯, 郑金帅, 张蓬, 朱超, 马宏瑞 (2039)
黄河小浪底水库地表水中重金属的时空变化与概率健康风险	王亮, 邓雪娇, 王潇磊, 李明, 刘奕尧, 姜亚敏, 涂响, 张坤锋 (2054)
藏东多曲河流域总富集水化学特征及控制因素	李敬杰, 连晟, 王明国, 张智印, 张涛 (2067)
西北内陆区降水稳定同位素时空分布特征及其水汽来源	张炎炎, 辛存林, 郭小燕, 张博, 陈宁, 史延飞 (2080)
基于水化学和氢氧同位素的泰安城区岩溶地下水补给来源及演化过程	孟令华 (2096)
丹江流域山区地表水-地下水水化学特征及其影响因素	张子燕, 伏永朋, 王宁涛, 谭建民, 刘亚磊 (2107)
金塔盆地鸳鸯池灌区地下水水化学特征及控制因素	王晓燕, 韩双宝, 张梦南, 尹德超, 吴玺, 安永会 (2118)
德阳市平原区浅层地下水水化学特征与健康风险评价	刘楠, 陈盟, 高东东, 吴勇, 王橹橹 (2129)
典型城市河网沉积物微塑料时空分布特征	许万璐, 范一凡, 钱新 (2142)
抚仙湖流域尺度氮排放清单构建及关键源解析	王延杰, 梁启斌, 王艳霞, 侯磊, 陈奇伯, 王伟, 李晓琳, 高俊淑 (2150)
过氧化钙/海泡石海藻酸钠缓释凝胶复合材料的制备及其对内源磷的控制性能	曲思彤, 单苏洁, 王崇铭, 吴玲予, 李大鹏, 黄勇 (2160)
矿物超细颗粒的形成机制、结构特征及其环境行为和效应	刘振海, 张展华, 袁语欣, 朱盼盼, 陈威, 张勇 (2171)
生物炭固定化菌复合材料在环境修复中的应用研究进展	孙淑玉, 黄梦鑫, 孔强, 张焕新, 刘继伟 (2185)
微塑料对沸石吸附水体氨氮的影响及其机制	练建军, 谢诗婷, 吴培, 孟冠华, 陈波 (2195)
紫外老化作用对纳米生物炭吸附环丙沙星的影响机制	马锋锋, 薛之一, 赵保卫 (2203)
土地利用影响下永定河流域浮游植物群落与环境因子响应	郭善嵩, 胡恩, 丁一桐, 张嘉渭, 孙长顺, 卢悦, 潘保柱 (2211)
鄱阳湖湿地细菌群落多样性和可培养细菌功能基因丰度	喻江, 王淳, 龙永, 刘贵花, 李春杰, 范国权, 于镇华 (2223)
典农河沉积物细菌群落结构特征及其与重金属的关系	刘双羽, 蒙俊杰, 邱小琮, 周瑞娟, 李霖 (2233)
污水处理厂尾水排放对受纳河流细菌和真菌微生物群落的影响	郭有顺, 余仲, 郝文彬, 孟凡刚 (2246)
宏基因组学分析深度处理阶段污水中细菌的赋存特征及其功能	胡健双, 王燕, 周政, 汪雅琴, 王秉政, 李激 (2259)
大别山区生境质量时空特征及自然-人为因素驱动机制	郑亚平, 张俊华, 田惠文, 朱航成, 刘舒, 丁亚鹏 (2268)
基于连续小波变换、SHAP 和 XGBoost 的土壤有机质含量高光谱反演	叶森, 朱琳, 刘旭东, 黄勇, 陈蓓蓓, 李欢 (2280)
秸秆还田、覆膜和施氮对旱地麦田土壤质量的影响	叶子壮, 王松燕, 陆潇, 史多鹏, 吕慎强, 李嘉, 杨泽宇, 王林权 (2292)
长期施用有机肥对土壤微塑料赋存及迁移特征的影响	王长远, 马啸驰, 郭德杰, 刘新红, 马艳, 罗佳 (2304)
土壤盐分变化对 N ₂ O 排放影响: 基于 Meta 分析	黄艺华, 余冬立, 史祺琦, 胡磊, 潘永春 (2313)
基于土地利用/覆被动态变化的粤港澳大湾区碳储量评价与预测	郑慧玲, 郑辉峰 (2321)
基于 InVEST 模型的伏牛山地区生态系统碳储量时空变化模拟	张哲, 时振钦, 朱文博, 孙梓欣, 赵体侠, 邓文萍, 刘志强 (2332)
防护林建设过程中土壤微生物养分限制与有机碳组分之间的关系	徐凤璟, 黄懿梅, 黄倩, 申继凯 (2342)
长期秸秆还田褐土有机碳矿化特征及其驱动力	赵宇航, 殷浩凯, 胡雪纯, 解文艳, 刘志平, 周怀平, 杨振兴 (2353)
冬绿肥覆盖对土壤团聚体及有机碳和 AMF 多样性的影响	鲁泽让, 陈佳钰, 李智贤, 李永梅, 罗志章, 杨锐, 田明洋, 赵吉霞, 范茂攀 (2363)
辽河流域氮素时空分布及其对土地利用和降雨的响应	周波, 李晓光, 童思陈, 吕旭波, 郭朝臣, 雷坤 (2373)
高强度农业种植区不同景观池塘氧化亚氮排放特征	张欣悦, 肖启涛, 谢晖, 刘臻婧, 邱银国, 罗菊花, 徐向华, 段洪涛 (2385)
生物炭与不同类型氮肥配施对菜地土壤反硝化细菌群落的影响	柳晓婉, 刘杏认, 高尚洁, 李贵春 (2394)
太岳山不同林龄人工油松林土壤微生物特征	马义淑, 曹亚鑫, 牛敏, 张明昱, 程曼, 文永莉 (2406)
基于稀疏样点的土壤重金属含量模拟方法	张佳琦, 潘瑜春, 高世臣, 赵亚楠, 景胜强, 周艳兵, 邹允兵 (2417)
基于特定源-风险评估模型的兰州黄河风情线绿地土壤重金属污染优先控制源分析	李军, 李旭, 李开明, 焦亮, 台喜生, 臧飞, 陈伟, 脱新颖 (2428)
西南不同类型紫色土 pH 变化、重金属累积与潜在生态风险评估	张海琳, 张雨, 王顶, 谢军, 张跃强, 张宇亭, 王洁, 石孝均 (2440)
重庆某铁矿区周边耕地土壤重金属污染评价及来源解析	廖泽源, 李杰芹, 沈智杰, 李彩霞, 罗程钟, 梅楠, 张成, 王定勇 (2450)
金属矿区周边农田土壤与农作物重金属健康风险评估	魏洪斌, 罗明, 向奎, 查理思 (2461)
赤泥基纳米零价铁对多金属污染土壤修复效果	刘龙宇, 杨世利, 赵黄诗雨, 常凯威, 余江 (2473)
施锌对碱性土壤-小麦幼苗体系累积镉的影响	张瑶, 王天齐, 牛硕, 杨阳, 陈卫平 (2479)

微塑料对沸石吸附水体氨氮的影响及其机制

练建军^{1,2}, 谢诗婷², 吴培², 孟冠华^{1,2}, 陈波^{1,2*}

(1. 安徽工业大学生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心, 马鞍山 243032; 2. 安徽工业大学能源与环境学院, 马鞍山 243032)

摘要:以自然环境广泛存在的聚苯乙烯微塑料和丝光沸石为吸附剂, 通过序批式吸附实验对比研究了微塑料和沸石两种单一体系, 以及沸石和微塑料共存的复合体系下吸附剂分别对氨氮吸附过程的影响及其机制. 结果表明, 在3种体系下吸附剂对氨氮的吸附过程均符合准二级动力学模型以及Freundlich等温吸附模型. 单一和复合体系下沸石对氨氮的吸附是吸热熵增过程, 而微塑料吸附氨氮是放热和熵减的过程; 沸石(74.85%)和复合体系吸附剂(82.68%)对氨氮的去除率在pH=6时均达最大值, 而微塑料吸附氨氮随pH的提高而逐渐增大; 腐殖酸对沸石吸附氨氮具有明显的抑制作用, 去除率从60.29%降低至17.35%, 而对微塑料的吸附作用影响较小. 傅里叶红外光谱(FTIR)和X射线衍射(XRD)分析结果表明, 沸石主要通过氢键和静电引力吸附氨氮, 而微塑料通过影响沸石表面O—H和Si/Al—O基团改变了其对氨氮的吸附性能.

关键词:沸石; 微塑料; 氨氮; 吸附; 影响机制; 聚苯乙烯(PS)

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)04-2195-08 DOI: 10.13227/j.hjks.202305244

Effect of Microplastics on Ammonia Nitrogen Adsorption by Zeolite in Water and Its Mechanism

LIAN Jian-jun^{1,2}, XIE Shi-ting², WU Pei², MENG Guan-hua^{1,2}, CHEN Bo^{1,2*}

(1. Engineering Research Center of Biofilm Water Purification and Utilization Technology of Ministry of Education, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China; 2. College of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China)

Abstract: With polystyrene microplastics and mordenite widely existing in the natural environment as adsorbents, the effects of the adsorbent on the ammonia nitrogen adsorption process in two single systems of microplastics and zeolite, as well as in the composite system of zeolite and microplastics coexisting, and their mechanisms were studied using a sequencing batch adsorption experiment. The results indicated that the adsorption process of ammonia nitrogen by the adsorbent in all three systems conformed to the pseudo-second-order kinetic model and the Freundlich isothermal adsorption model. The adsorption of ammonia nitrogen by zeolites in both the single and composite systems was a process of endothermic entropy increase, whereas the adsorption of ammonia nitrogen by microplastics was a process of exothermic and entropy decrease. The removal rates of ammonia nitrogen by zeolite (74.85%) and the composite system adsorbent (82.68%) reached their maximum at pH = 6, whereas the adsorption of ammonia nitrogen by microplastics gradually increased with the increase in pH. Humic acid had a significant inhibitory effect on the adsorption of ammonia nitrogen by zeolite, with a removal rate reduced from 60.29% to 17.35%, whereas its effect on the adsorption of microplastics was relatively small. The results of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) analysis indicated that ammonia nitrogen was mainly adsorbed by zeolite through hydrogen bonding and electrostatic attraction, whereas microplastics altered their adsorption performance for ammonia nitrogen by affecting the O—H and Si/Al—O groups on the surface of zeolite.

Key words: zeolite; microplastics; ammonia nitrogen; adsorption; influencing mechanism; polystyrene(PS)

随着社会经济的迅速发展, 含有大量氨氮的工业废水和生活污水排入水体, 导致地表水富营养化, 同时水中藻类的大量繁殖造成水源水质显著下降. 黏土矿物沸石是天然水中常见的一类颗粒物, 其结晶构造主要是由硅氧四面体组成. 沸石中发达的孔道具有较强的吸附性, 同时内部丰富的阳离子使其具有一定的离子交换特性. 因此, 天然沸石对氨氮具有良好的吸附性能^[1,2].

微塑料是工业塑料降解而产生的尺寸小于5 mm的颗粒物^[3]. 作为一种新兴污染物, 微塑料具有丰度高、粒径小且传输距离长等特点, 容易对环境和人类健康造成危害, 已成为当前环境领域研究的热点之一^[4,5]. 大量微塑料通过消费者使用或降雨径流过程源源不断地进入到环境中, 且在原污水中的浓度达到61~1 189 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[6]. 微塑料具有比表面积大, 可

吸附重金属、抗生素和耐药菌等污染物的特点, 因此对污染物在水环境中的迁移转化势必会产生一定影响^[7,8]. 微塑料的研究热点主要集中于自身在不同环境中的分布情况及迁移转化特性, 以及与水体多种污染物的相互作用关系, 如磷^[9]、镉^[10]、腐殖酸^[11]和雌激素^[12]等, 这也为微塑料影响污染物环境行为提供了有力证明. 然而, 微塑料共存情形下水环境常见介质对污染物的迁移转化行为的影响作用却鲜有报道; 已有研究表明, 微塑料促进了针铁矿对普萘洛尔的吸附效率^[13]. 然而, 微塑料对于自然

收稿日期: 2023-05-28; 修订日期: 2023-07-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51709001); 安徽省自然科学基金项目(2208085ME154); 生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心开放基金项目(BWPU2021KF08)

作者简介: 练建军(1985~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为微塑料污染防治, E-mail: jilian85@126.com

* 通信作者, E-mail: greenchenbo@163.com

环境发生的天然沸石吸附氨氮的环境行为会促进亦或抑制未知,对其影响机制的认知也不足。

本研究以自然环境广泛存在的聚苯乙烯微塑料和丝光沸石为吸附剂,以氨氮为吸附质,通过序批式吸附实验,分析微塑料、沸石以及微塑料和沸石复合体系下氨氮的吸附动力学、吸附等温线和热力学过程,阐明主要环境因子如温度、pH和腐殖酸,以及吸附剂投加量对氨氮吸附过程的影响作用,进一步应用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)和X射线衍射仪(XRD)揭示3种体系下氨氮的吸附机制,以期为探明水环境中微塑料共存体系下天然黏土矿物对污染物迁移转化行为的影响机制研究提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

聚苯乙烯微塑料:购自中新塑胶原料有限公司,粒径为75 μm ,无进一步处理。供试沸石:购自锦源环保有限公司,粒径为30~50目,用超纯水洗净后烘干备用。实验主要试剂包括酒石酸钾钠($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、氯化铵(NH_4Cl)、腐殖酸和纳氏试剂等均购自中国国药集团化学试剂有限公司。

1.2 吸附实验

批量吸附法实验均在30 mL塑料离心管中进行。吸附动力学实验是在离心管中分别将20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 沸石、4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 微塑料及其同等投加量混合后的复合吸附剂加入至25 mL浓度为1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯化铵溶液,在25℃下转速为150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温振荡箱中反应,并在时间梯度为0~1440 min时取样。吸附等温线实验是将上述3种体系同等投加量的吸附剂分别加入至浓度梯度为0.1~20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯化铵溶液中,在15、25和35℃下反应12 h后取样。本研究均采用5 mL的注射器进行取样,并用0.45 μm 滤膜过滤,分离后的液体保存在25 mL棕色瓶中,随后测定氨氮含量。为保证所得数据可靠,每个点均做4个平行样。为进一步查明不同环境因子对水体氨氮迁移转化过程的影响,本研究分别考察了单一和复合体系下pH(3~10)和腐殖酸(0~100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)对氨氮吸附行为的影响,并进一步探讨了微塑料投加量(0.4~40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)和沸石投加量(0.4~40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)对氨氮吸附容量的影响。

1.3 测试分析

氨氮采用UV765紫外可见分光光度仪于波长为420 nm测定,试剂空白校正背景吸收,以上测定均插入标准溶液进行分析质量控制;pH采用PHS-25型pH计测试(上海仪电科学仪器股份有限公司);

对反应前后的材料分别进行场发射扫描电镜分析(FESEM, NANO SEM430, FEI, USA)、傅立叶红外光谱分析(FTIR, Nicolet Co., USA)和X射线衍射分析(XRD, UltimaIV, Rigaku Corporation, Japan)。

1.4 吸附量与模型计算

吸附量计算采用差减法,按公式(1)进行计算:

$$q_t = V(c_0 - c_t) \times 10^{-3} / m \quad (1)$$

式中, c_0 和 c_t 分别为溶液中氨氮的初始浓度和 t 时刻浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为加入氨氮溶液体积, mL; m 为吸附剂质量, g; q_t 为 t 时刻吸附剂对氨氮的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

动力学实验数据采用准一级动力学方程[式(2)]和准二级动力学方程[式(3)]对吸附数据进行拟合。

$$\ln(q_{e1} - q_t) = \ln q_{e1} - K_1 t \quad (2)$$

$$t/q_t = [1/(K_2 q_{e2}^2)] + (t/q_{e2}) \quad (3)$$

式中, q_e 为吸附平衡后的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; t 为时间, min; q_t 为在 t 时刻氨氮的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$ 。

吸附等温线实验数据采用Langmuir模型[式(4)]和Freundlich模型[式(5)]进行拟合。

$$q_e = q_m K_L c_e / (1 + b c_e) \quad (4)$$

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (5)$$

式中, q_m 为饱和吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为Langmuir模型的吸附常数, $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$; q_e 为吸附剂对氨氮的平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; c_e 为溶液中氨氮的平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K_F 为吸附容量, $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n}$; n 为Freundlich模型吸附常数。

吸附热力学参数的计算公式如式(6)~(8)所示:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K \quad (6)$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T \Delta S^\theta \quad (7)$$

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

式中, ΔG^θ 为吉布斯自由能变, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔH^θ 为吸附焓变, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔS^θ 为吸附熵变, $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; T 为热力学温度, K; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; K 为吸附平衡常数;以 $1/T$ 为横坐标 $\ln K$ 为纵坐标作图,可求出 ΔH^θ 和 ΔS^θ 。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

由图1可知,在300 min内沸石和微塑料对氨氮的吸附量随时间的增加而迅速上升,这主要是由于沸石与微塑料的粒径小比表面积大,使其表面具有较多的吸附位点;300 min后氨氮吸附量增加缓慢并

逐渐趋于稳定，主要是由于吸附剂表面的活性位点多数已被占用，同时溶液中氨氮浓度也在减小，导致浓度梯度驱动力减小。在反应 24 h 后，沸石、微塑料和沸石+微塑料吸附达到平衡时的吸附容量分别为 0.021、0.002 2 和 0.024 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，可见微塑料在 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨氮浓度下，微弱地促进了沸石对氨氮的吸附。邓月华等^[13]的研究也表明，针铁矿+微塑料的复合体系对普萘洛尔的吸附容量略高于单一吸附体系，这与本研究的结论一致。由表 1 可知，准二级动力学模型相关系数均比准一级动力学模型的高，且准二级动力学模型平衡浓度 q_e 接近实验所得吸附量值，表明氨氮在 3 种体系的吸附均符合准二级动力学模型，并进一步得出氨氮的吸附行为是多种吸附作用共同实现的，其中在吸附剂表面上活性位点的吸附是其去除的最主要过程。

2.2 吸附等温线

由图 2 可知，不同体系中氨氮的吸附量均随平衡浓度的增加而不断提高，同时单一沸石和复合体系吸附剂对氨氮的吸附量均随温度的升高而增大，而微塑料对氨氮的吸附却随温度的升高而降低(288 K 时 0.040 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，308 K 降至 0.024 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。另外，随着氨氮平衡浓度的提高，单一沸石吸附量高于复合体系，这可能是由于高氨氮平衡浓度时，微塑料的吸附位点有限且远低于沸石吸附能力；并且由下文的 SEM 表征可知，部分微塑料被沸石吸附于表面，从而占据了沸石的部分活性位点。等温吸附模型拟合结果表明(表 2)，Freundlich 吸附等温线相关系数均大于 Langmuir 模型，说明氨氮在 3 种体系中

的吸附更符合 Freundlich 模型；Freundlich 方程参数 $1/n$ 均小于 1，表明 3 种体系对氨氮的吸附都较为容易^[14]。

2.3 吸附热力学

由表 3 可知，微塑料、沸石及微塑料和沸石复合体系对氨氮吸附的热力学参数 $\Delta G^\theta < 0$ ，说明吸附过程均为自发进行。微塑料 ΔH^θ 和 ΔS^θ 均小于 0，表明微塑料吸附氨氮为放热和熵减的反应。相关研究表明，微塑料对多种污染物的吸附均伴有 ΔH^θ 和 ΔS^θ 小于 0 的现象，这可能是由于污染物分子由无规则的热运动转为自发地吸附在微塑料表面是典型的放热反应^[15, 16]。有研究认为， ΔG^θ 值在 $-4.63 \sim -12.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 区间，主要以物理吸附为主^[17]，而微塑料体系 ΔG^θ 值在 $-9.95 \sim -11.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 区间，说明微塑料对氨氮的吸附以物理作用为主；而沸石和复合体系 ΔG^θ 值在 $-14.90 \sim -18.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 区间，说明沸石对氨氮的吸附以化学作用为主，这可能与沸石表面的功能基团和孔吸附作用有关^[18]。

2.4 影响因素

2.4.1 pH 的影响

由图 3(a) 可知，以沸石为吸附剂时，氨氮的去除率随 pH 的增大先上升后下降，在 pH 值为 6 时吸附量得到最大值。这主要是因为 NH_4^+ 在水溶液中会发生水解： $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ ，当 pH 值小于 7， NH_4^+ 水解受到了抑制，更有利于沸石对氨氮的吸附；但当 pH 值过低，由于 H^+ 浓度过大，其与 NH_4^+ 竞争吸附效果增强，沸石表面吸附位点会被 H^+ 占用，导致 NH_4^+ 吸附效果降低。当 pH 大于 7 时加剧

表 1 3 种体系中氨氮吸附的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of ammonia nitrogen adsorption in three systems

吸附剂	$q_e^{*1})/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		K_1/min^{-1}	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$K_2/[\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}]$	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
沸石	0.020 7	0.007 4	0.007 3	0.642 1	10.645 1	0.019 58	0.999 6
微塑料	0.002 2	0.004 7	0.001 7	0.835 9	22.253 2	0.001 8	0.982 8
沸石+微塑料	0.024 2	0.006 1	0.011 8	0.764 8	4.977 5	0.021 89	0.996 8

1)实测吸附量

表 2 3 种体系中氨氮的吸附等温线参数

Table 2 Adsorption isotherm parameters of ammonia nitrogen in three systems

吸附剂	温度/K	Langmuir 吸附等温线			Freundlich 吸附等温线		
		$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$K_F/[(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n}]$	n	R^2
沸石	288	0.098 7	0.372 0	0.985 7	0.027 9	1.159 7	0.990 9
	298	0.103 8	0.536 0	0.905 6	0.042 3	1.167 5	0.992 9
	308	0.169 2	0.739 1	0.964 0	0.086 4	1.176 6	0.990 1
微塑料	288	0.168 7	0.048 1	0.968 6	0.005 8	1.466 1	0.990 8
	298	0.090 4	0.045 0	0.881 7	0.003 3	1.324 5	0.993 9
	308	0.096 8	0.034 1	0.954 5	0.002 6	1.269 2	0.990 1
沸石+微塑料	288	0.245 7	0.228 3	0.976 6	0.033 3	1.384 3	0.991 0
	298	0.293 0	0.305 1	0.978 4	0.049 6	1.358 3	0.985 7
	308	0.182 7	0.501 4	0.947 0	0.061 0	1.220 6	0.990 0

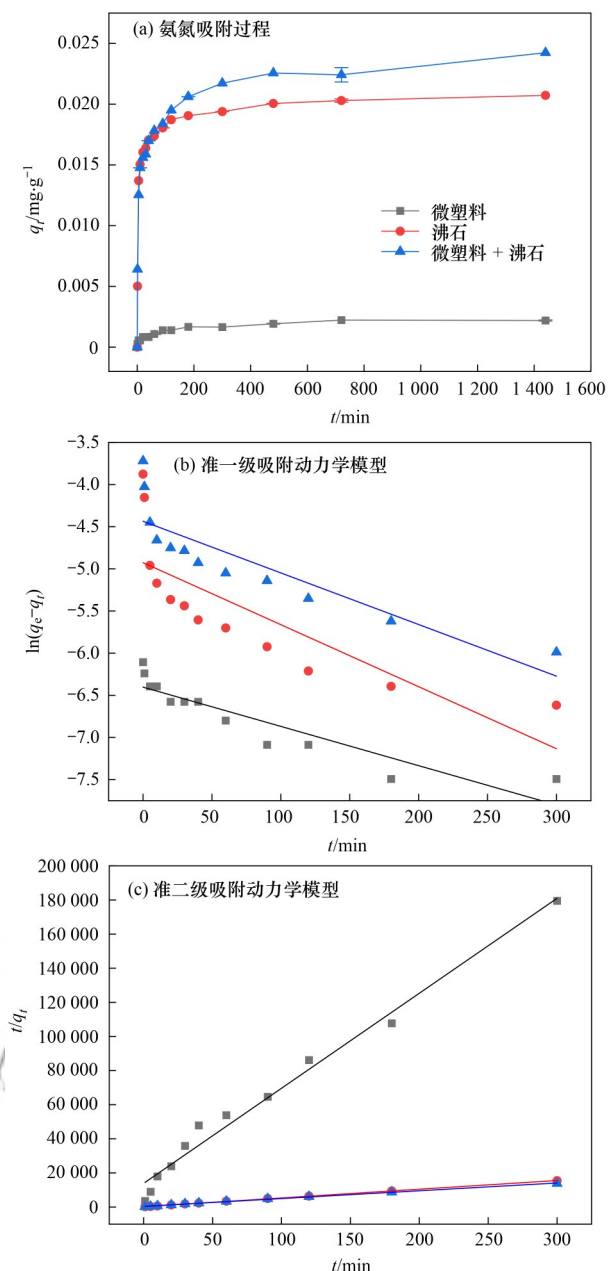


图1 3种体系中氨氮吸附过程、准一级和准二级吸附动力学模型拟合

Fig. 1 Fitting of ammonia nitrogen adsorption process and quasi first and quasi second order adsorption kinetic models in three systems

了 NH_4^+ 的水解, 导致部分氨氮以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形式存在, 从而不利于沸石的吸附. 当微塑料为吸附剂时, 其在低 pH 时 Zeta 电位为正, 静电斥力较大, 且酸性环境中的 H^+ 浓度较高, 会与 NH_4^+ 竞争微塑料表面的活性位点, 导致去除率较低; 随着 pH 增大, 微塑料 Zeta 电位逐渐变为负值, 且 H^+ 的竞争作用有所减弱, 微塑料对氨氮吸附能力也逐渐提高^[19]. 微塑料和沸石复合体系氨氮吸附量随 pH 的变化规律同单一沸石体系相类似, 这主要是由于复合体系中沸石对氨氮的吸附起主要作用.

2.4.2 腐殖酸的影响

近年来, 地表水体富营养化的不断加剧导致水

生植物大量生长, 水体腐殖酸的含量也不断提高. 相关研究表明, 微塑料可通过疏水作用、静电作用、氢键、孔隙填充和范德华力等作用与有机污染物进行反应^[20,21]. 因此, 腐殖酸对微塑料和沸石的吸附位点均会产生一定影响. 由图 3(b) 可知, 腐殖酸的加入抑制了沸石对氨氮的吸附, 这主要是由于腐殖酸能够通过范德华力和氢键等作用被沸石吸附, 覆盖在其表面或堵塞其部分孔道, 因此占据了沸石的一部分吸附点位^[17]. 腐殖酸对微塑料吸附氨氮影响不明显, 这与微塑料自身对氨氮吸附容量低有关, 也可能与腐殖酸具有一定的表面活性作用有关^[22]. 虽然腐殖酸可在一定程度上促进石英砂对氨氮的吸附^[23], 但较低的吸附量并不足以影响本研究中沸石和微塑料对氨氮的吸附过程.

2.4.3 投加量的影响

如图 4 所示, 单一沸石吸附体系中, 随着沸石投加量的增加, 氨氮去除率也会随之增加, 而吸附量却逐步下降. 这是因为加大沸石投加量会增加吸附位点, 使更多的氨氮被吸附; 但沸石用量的增加, 导致沸石实际利用率下降, 从而降低了其吸附容量. 在微塑料和沸石复合吸附体系中, 随着微塑料投加量的增加, 复合体系吸附剂对氨氮的去除率逐步增加直至吸附平衡, 这主要与微塑料对氨氮吸附量十分有限有关. 在该复合吸附体系中, 随着沸石投加量的增加, 氨氮去除率也随之提高, 而氨氮吸附量却呈现先增加后下降的趋势, 这是因为适当加大沸石投加量增加的吸附位点会显著提高氨氮吸附量, 而当沸石投加量大于 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之后, 吸附材料部分堆积, 导致吸附容量降低.

2.5 吸附机制

2.5.1 SEM 分析

原沸石表面有丰富的孔隙结构[图 5(a)], 而吸附氨氮后的沸石表面孔隙明显减少, 且表面更为粗糙[图 5(b)], 可能是氨氮吸附在沸石表面所致; 微塑料共存体系下沸石吸附氨氮后其表面出现大量细片状结构, 且包裹现象十分明显[图 5(c)], 表明该复合体系中微塑料和氨氮均吸附在沸石表面上; 结合 pH 影响实验和溶液吸附的反应模型推测, 复合体系中沸石、微塑料和氨氮之间的吸附作用可能与材料表面官能团和静电作用有关.

2.5.2 FTIR 分析

由图 6(a) 可知, 464 cm^{-1} 和 734 cm^{-1} 为沸石表面 $\text{Si}/\text{Al}-\text{O}$ 的伸缩振动峰^[24,25], 1070 cm^{-1} 处是 SiO_4 四面体的非对称 $\text{O}-\text{T}-\text{O}$ (T 可能为硅或铝) 的弯曲振动峰^[26]. 1638 cm^{-1} 和 3429 cm^{-1} 处出现的峰为沸石

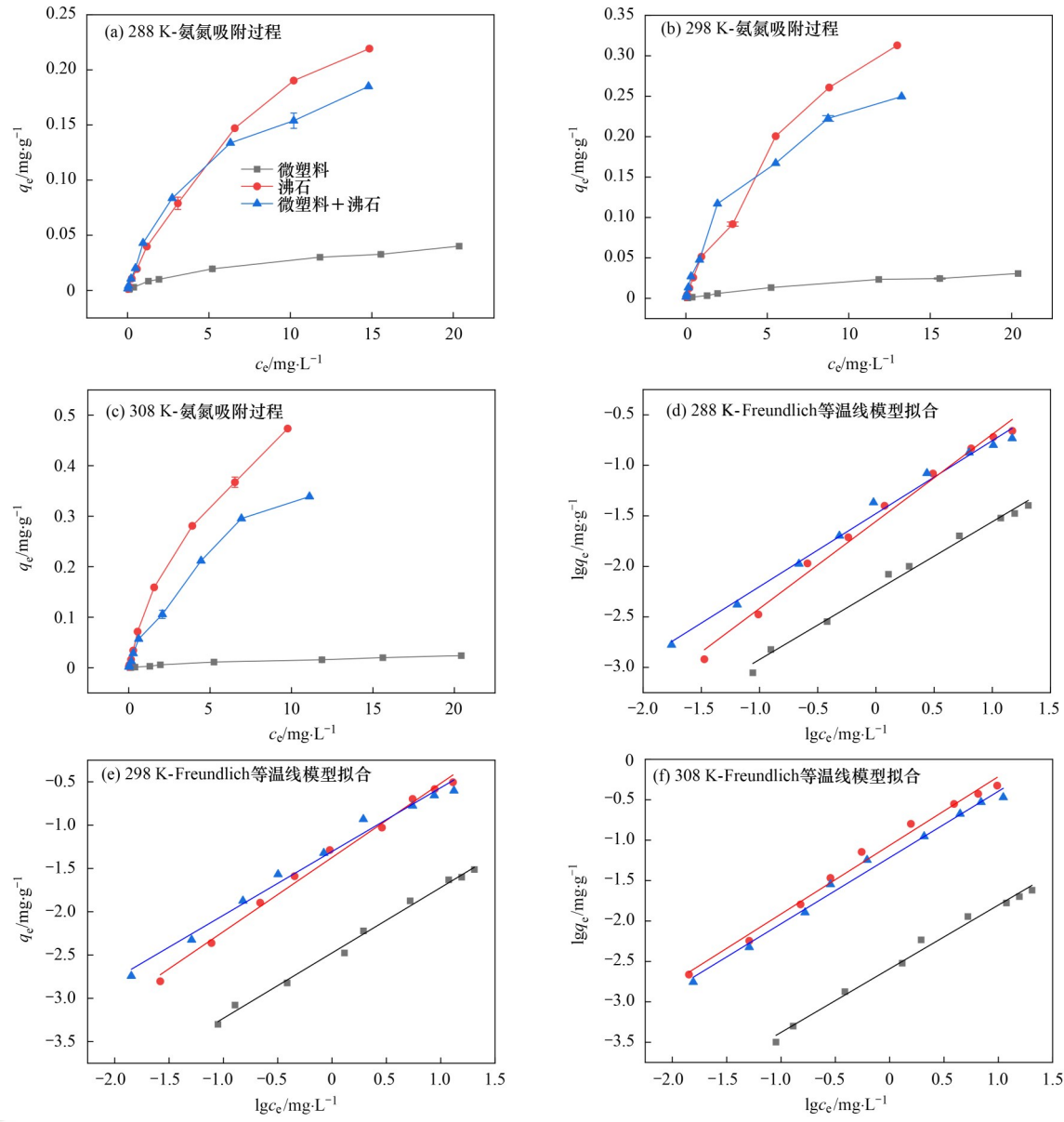


图2 3种体系中氨氮的吸附等温线和Freundlich等温线模型拟合

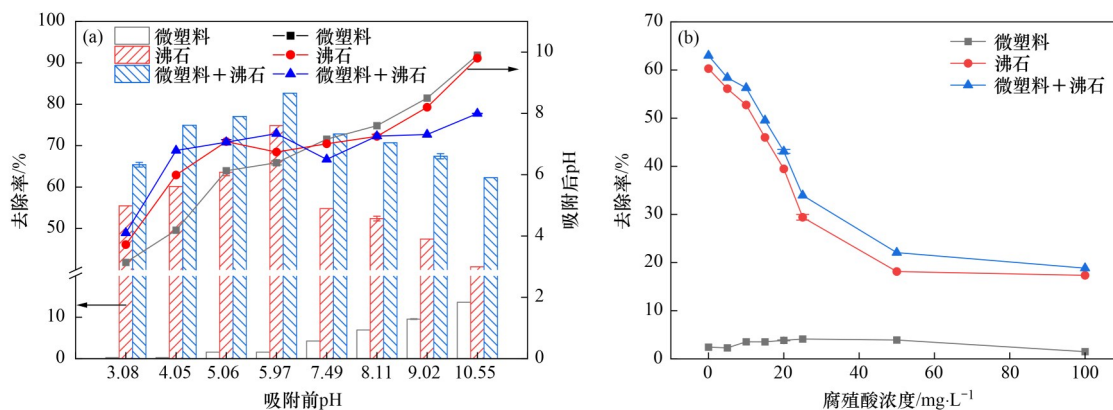
Fig. 2 Adsorption isotherm of ammonia nitrogen and Freundlich isotherm model fitting diagram in three systems

表3 3种体系氨氮吸附的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of ammonia nitrogen adsorption in three systems		热力学参数			R^2
样品	温度/K	$\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	
沸石	288	-14.90	41.58	195.57	0.951 4
	298	-16.45			
	308	-18.83			
微塑料	288	-11.14	-29.73	-64.89	0.994 1
	298	-10.15			
	308	-9.95			
沸石+微塑料	288	-15.32	22.41	131.19	0.977 6
	298	-16.84			
	308	-17.94			

表面 O—H 伸缩振动峰^[26]. 750 ~ 700 cm^{-1} 之间的吸收带对应于 SiO_4 四面体的对称拉伸振动带. 沸石吸附氨氮后其表面非对称 O—T—O 的弯曲振动峰由

1 070 cm^{-1} 偏移至 1 069 cm^{-1} , 表明内部可能形成了 Si—O…HO—Si 键^[27]; 沸石表面的 Si/Al—O 的伸缩振动峰由 734 cm^{-1} 偏移至 730 cm^{-1} , O—H 伸缩振动



(a)不同pH下氨氮吸附结果,(b)不同腐殖酸浓度下氨氮吸附结果

图3 pH和腐殖酸对氨氮吸附行为的影响

Fig. 3 Effect of pH and humic acid on ammonia nitrogen adsorption behavior

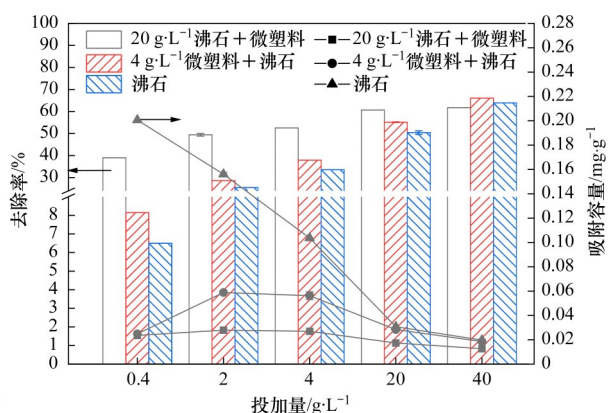


图4 按加量对氨氮吸附行为的影响

Fig. 4 Effect of dosage on ammonia nitrogen adsorption behavior

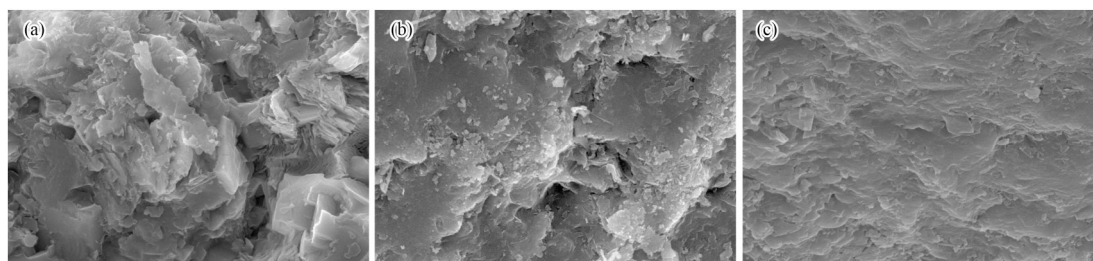
峰由 1638 cm^{-1} 和 3429 cm^{-1} 分别偏移至 1641 cm^{-1} 和 3427 cm^{-1} ,说明氨氮与沸石之间存在氢键作用和静电引力。

在沸石、聚苯乙烯微塑料和氨氮的复合体系中,沸石表面上的O—H振动峰移动至 3426 cm^{-1} ,进一步表明微塑料改变了沸石表面官能团,从而对

氨氮的吸附产生了影响。 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处的 —CH_2 伸缩振动峰有所加强, 1458 cm^{-1} 出现了新的 —CH_2 不对称变形振动峰,表明聚苯乙烯微塑料已吸附在沸石表面^[28]; 1640 cm^{-1} 处的峰值与单一沸石相比偏移减弱,表明复合体系中对氨氮吸附的静电引力有所减弱; 709 cm^{-1} 处与单一体系相比偏移幅度增大,表明带正电的微塑料增强了氨氮与Si/Al—O基团之间的作用。

2.5.3 XRD分析

如图6(b)所示, 2θ 为 13.46° 、 22.30° 、 25.67° 、 26.32° 、 27.69° 和 30.94° 是沸石的特征峰。吸附氨氮后沸石特征峰无明显变化,说明吸附氨氮后基本未改变其晶体结构^[29,30]。当聚苯乙烯微塑料共存时,在 22.30° 、 25.67° 、 26.32° 和 27.69° 处的峰强度与单一沸石吸附氨氮相比有所减弱;同时 28.42° 处出现了糠酸的特征峰,糠酸在塑料工业中可用作增塑剂,表明聚苯乙烯微塑料已部分吸附于沸石表面,这与SEM和FTIR的结论是相吻合的。



(a)沸石,(b)沸石吸附氨氮后,(c)复合体系沸石吸附氨氮后

图5 单一和复合体系沸石吸附氨氮前后的SEM

Fig. 5 SEM of zeolite before and after adsorption of ammonia nitrogen in single and composite systems

3 结论

(1)氨氮在3种体系吸附剂的吸附动力学均符合准二级动力学模型,吸附等温线均符合Freundlich等温吸附模型。在 25°C 及低氨氮浓度($<5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)条件

下,吸附剂对氨氮的吸附量由大到小依次为微塑料+沸石>沸石>微塑料;而高氨氮浓度($>10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)情形下,吸附剂对氨氮的吸附量由大到小依次为沸石>微塑料+沸石>微塑料。

(2)单一沸石和微塑料复合体系对氨氮的吸附

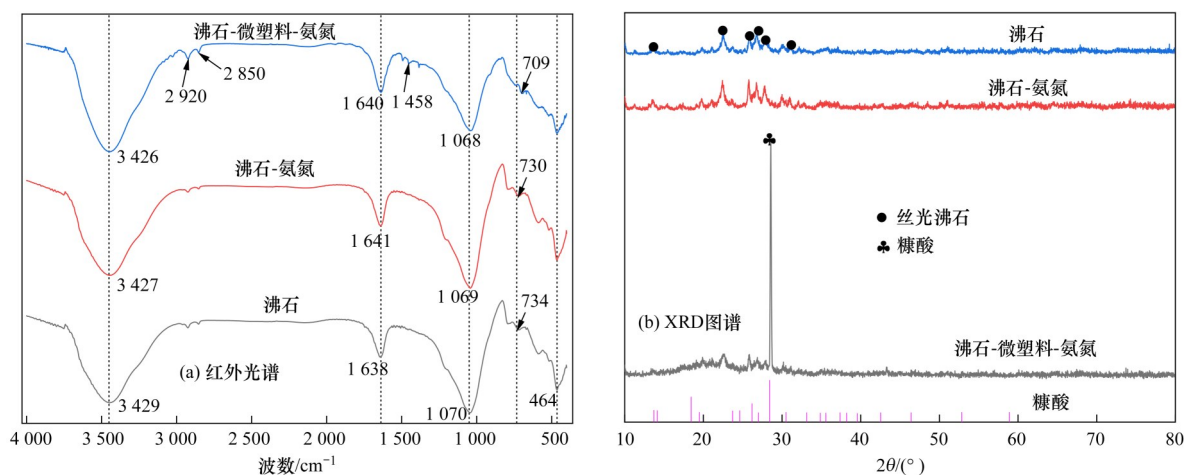


图6 单一和复合体系沸石吸附氨氮前后的红外光谱和XRD图谱

Fig. 6 Infrared spectrum and XRD spectrum of zeolite before and after adsorption of ammonia nitrogen in single and composite systems

均为吸热和熵增的反应，而聚苯乙烯微塑料吸附氨氮为放热和熵减的过程；溶液pH和腐殖酸对3种体系氨氮的吸附均产生一定影响，这主要与吸附剂表面电荷和活性位点数量有密切关系。

(3)微塑料通过影响沸石表面官能团如O—H和Si/Al—O改变了其对氨氮的吸附性能，这对揭示水环境中微塑料共存体系下天然黏土矿物对污染物迁移转化行为的影响机制研究提供了理论参考。

参考文献：

- [1] Shi W, Gao F, Li X S, *et al.* High zeolite loading mixed matrix membrane for effective removal of ammonia from surface water[J]. *Water Research*, 2022, **221**, doi: 10.1016/j.watres.2022.118849.
- [2] Kameda T, Kikuchi H, Kitagawa F, *et al.* Ammonia adsorption by L-type zeolite and Prussian blue from aqueous and culture solutions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, **622**, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126595.
- [3] Gigault J, Halle A T, Baudrimont M, *et al.* Current opinion: what is a nanoplastic?[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **235**: 1030-1034.
- [4] 张瑾, 李丹. 环境中微/纳米塑料的污染现状、分析方法、毒性评价及健康效应研究进展[J]. *环境化学*, 2021, **40**(1): 28-40.
- [5] Zhang J, Li D. Review on the occurrence, analysis methods, toxicity and health effects of micro-and nano-plastics in the environment[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, **40**(1): 28-40.
- [6] Halle A T, Jeanneau L, Martignac M, *et al.* Nanoplastic in the North Atlantic subtropical gyre[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(23): 13689-13697.
- [7] Simon M, Van Alst N, Vollertsen J. Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying Focal Plane Array (FPA)-based Fourier Transform Infrared (FT-IR) imaging[J]. *Water Research*, 2018, **142**: 1-9.
- [8] Shen M C, Zhu Y, Zhang Y X, *et al.* Micro (nano) plastics: unignorable vectors for organisms[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, **139**: 328-331.
- [9] Zhang H B, Wang J Q, Zhou B Y, *et al.* Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: kinetics, isotherms and influencing factors[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **243**: 1550-1557.
- [10] 李旺, 祖波, 冉典容, 等. 水环境中微塑料对磷的吸附行为

[J]. *农业环境科学学报*, 2021, **40**(8): 1758-1764.

Li W, Zu B, Ran D R, *et al.* The adsorption behavior of phosphorus in microplastics in water and soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, **40**(8): 1758-1764.

- [10] 王俊杰, 陈晓晨, 李权达, 等. 老化作用对微塑料吸附铅的影响及其机制[J]. *环境科学*, 2022, **43**(4): 2030-2038.

Wang J J, Chen X C, Li Q D, *et al.* Effects of aging on the Cd adsorption by microplastics and the relevant mechanisms[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(4): 2030-2038.

- [11] 宋亚丽, 赵健淇, 朱文芳, 等. 老化前后聚苯乙烯微塑料对天然有机物的吸附[J]. *环境科学学报*, 2023, **43**(2): 181-191.

Song Y L, Zhao J Q, Zhu W F, *et al.* Adsorption of natural organic matter on original and aged polystyrene microplastics[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, **43**(2): 181-191.

- [12] 刘姜艳, 郑密密, 胡嘉梧, 等. 典型雌激素在微塑料上的吸附特征及位点能量分布[J]. *环境科学*, 2023, **44**(4): 2158-2167.

Liu J Y, Zheng M M, Hu J W, *et al.* Sorption characteristics and site energy distribution theory of typical estrogens on microplastics[J]. *Environmental Science*, 2023, **44**(4): 2158-2167.

- [13] 邓月华, 王文姬, 左鑫, 等. 微塑料对普萘洛尔在针铁矿上吸附的影响[J]. *环境化学*, 2022, **41**(5): 1718-1725.

Deng Y H, Wang W J, Zuo X, *et al.* Effect of microplastics on the adsorption of propranolol on goethite[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, **41**(5): 1718-1725.

- [14] Mozafarjalali M, Hamidian A H, Sayadi M H. Microplastics as carriers of iron and copper nanoparticles in aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2023, **324**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.138332.

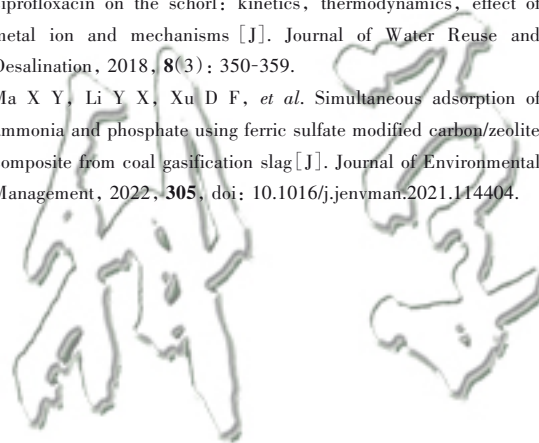
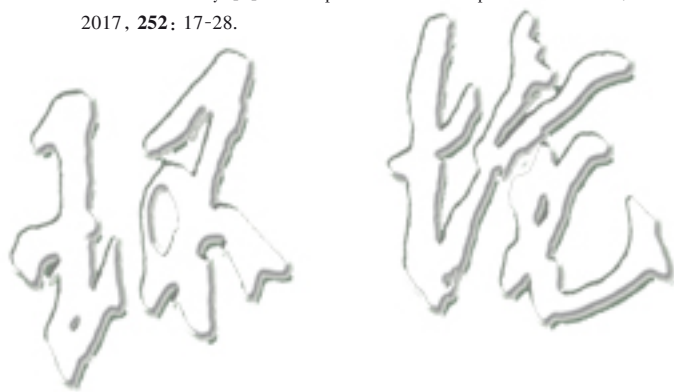
- [15] Dong Y M, Gao M L, Qiu W W, *et al.* Adsorption of arsenite to polystyrene microplastics in the presence of humus[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2020, **22**(12): 2388-2397.

- [16] Yuan F, Yue L Z, Zhao H, *et al.* Study on the adsorption of polystyrene microplastics by three-dimensional reduced graphene oxide[J]. *Water Science & Technology*, 2020, **81**(10): 2163-2175.

- [17] Jaman H, Chakraborty D, Saha P. A study of the thermodynamics and kinetics of copper adsorption using chemically modified rice husk[J]. *Clean-Soil, Air, water*, 2009, **37**(9): 704-711.

- [18] Wang M Q, Xu D F, Ma H, *et al.* Synthesis of NaA zeolite from foundry dust and its adsorption capacity of ammonia[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, **331**, doi: 10.1016/j.jenvman.

- 2023.117297.
- [19] Zhou Y F, Yang Y Y, Liu G H, *et al.* Adsorption mechanism of cadmium on microplastics and their desorption behavior in sediment and gut environments: the roles of water pH, lead ions, natural organic matter and phenanthrene [J]. *Water Research*, 2020, **184**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116209.
- [20] Lu J, Wu J, Wu J, *et al.* Adsorption of nonylphenol on coastal saline soil: will microplastics play a great role? [J]. *Chemosphere*, 2023, **311**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137032.
- [21] 宋亚丽, 俞娅, 郑磊, 等. 老化前后微塑料对富里酸的吸附 [J]. *环境科学*, 2022, **43**(3): 1472-1480.
- Song Y L, Yu Y, Zheng L, *et al.* Adsorption of fulvic acid on virgin and aging microplastics [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(3): 1472-1480.
- [22] Wang Y N, Huang Z B, Sheng L L, *et al.* Effect of modified humic acid residue on the adsorption and passivation of $\text{Hg}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ in solution and soil [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, **337**, doi: 10.1016/j.molliq.2023.121581.
- [23] 孟庆俊, 张彦, 冯启言, 等. 腐殖酸对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在饱和含水层中迁移的影响 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(11): 3357-3364.
- Meng Q J, Zhang Y, Feng Q Y, *et al.* Effect of humic acids on migration and transformation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in saturated aquifer [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(11): 3357-3364.
- [24] Gomes G J, Zalazar M F, Lindino C A, *et al.* Adsorption of acetic acid and methanol on H-Beta zeolite: an experimental and theoretical study [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, **252**: 17-28.
- [25] Zhang H G, Lyu T, Liu L X, *et al.* Exploring a multifunctional geoengineering material for eutrophication remediation: simultaneously control internal nutrient load and tackle hypoxia [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **406**, doi: 10.1016/j.cej.2020.127206.
- [26] Kang J, Liu H J, Zheng Y M, *et al.* Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, UV-Visible spectroscopy and kinetic modeling for elucidation of adsorption chemistry in uptake of tetracycline by zeolite beta [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **354**(1): 261-267.
- [27] Byrappa K, Kumar B V S. Characterization of zeolites by infrared spectroscopy [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2007, **19**(6): 4933-4935.
- [28] 王林, 王姝歆, 曾祥英, 等. 老化作用对微塑料吸附四环素的影响及其机制 [J]. *环境科学*, 2022, **43**(10): 4511-4521.
- Wang L, Wang S X, Zeng X Y, *et al.* Effect of aging on adsorption of tetracycline by microplastics and the mechanisms [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(10): 4511-4521.
- [29] Yin D Y, Xu Z W, Shi J, *et al.* Adsorption characteristics of ciprofloxacin on the schorl: kinetics, thermodynamics, effect of metal ion and mechanisms [J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2018, **8**(3): 350-359.
- [30] Ma X Y, Li Y X, Xu D F, *et al.* Simultaneous adsorption of ammonia and phosphate using ferric sulfate modified carbon/zeolite composite from coal gasification slag [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, **305**, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.114404.



CONTENTS

Spatio-temporal Evolution, Dynamic Transition, and Convergence Trend of Urban Carbon Emission Intensity in China	YANG Qing-ke, WANG Lei, ZHU Gao-li, <i>et al.</i> (1869)
Spatio-temporal Evolution and Trend Prediction of Transport Carbon Emission Efficiency	ZHENG Yan, JIANG Xue-mei, XIAO Yu-jie (1879)
Research on Carbon Emission Decoupling Factors Based on STIRPAT Model and LMDI Decomposition	ZHANG Jiang-yan (1888)
Carbon Peak Pathways of Industrial Parks Based on the LEAP Model: A Case Study of a National Development Zone in Nanjing	LI Hui-peng, LI Li, YIN Yin, <i>et al.</i> (1898)
Accounting and Analysis of Carbon Emissions in Universities: A Case Study of Beijing A University	CAO Rui, FENG Li, ZHANG Li-qiu (1907)
Synergy Effects and Driving Factors of Pollution and Carbon Emission Reduction in Manufacturing Industry in Beijing	YU Shan, HAN Yu-hua, MU Jie, <i>et al.</i> (1917)
Carbon Emissions Trading Prices and Total Factor Productivity: Evidence from China	WU Xue-ping (1926)
Analysis of Spatio-temporal Distribution Characteristics and Influencing Factors of PM _{2.5} and PM ₁₀ in Chinese Cities	LI Jiang-su, DUAN Liang-rong, ZHANG Tian-jiao (1938)
Spatial-temporal Characteristics and Influencing Factors of PM _{2.5} and Ozone in the Border Area of Jiangsu, Anhui, Shangdong, and Henan from 2017 to 2021	CHEN Wei, XU Xue-zhe, LIU Wen-qing (1950)
Analysis of the Characteristics and Causes of PM _{2.5} and O ₃ Pollution in Xi'an During the Epidemic Lockdown Period	YUAN Xiao-hong, ZHANG Qiang, LI Qi, <i>et al.</i> (1963)
PM _{2.5} Chemical Composition and Spatial Variability in the Five Cities of Southern Jiangsu During Fall and Winter	FENG Wei, DING Feng, SHANG Yue, <i>et al.</i> (1975)
Source Apportionment of Fine Particles in Xianning, Hubei	LUO Yi, ZHU Kuan-guang, CHEN Pu-long, <i>et al.</i> (1983)
Spillover Benefits of Ammonia Emission Reduction in Xingtai Area to the Improvement of Atmospheric PM _{2.5} Concentration in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	BIAN Ze-jun, WEN Chao-yu, LANG Jian-lei, <i>et al.</i> (1994)
Characteristics, Risk Assessment, and Sources of the Polluted Metallic Elements in PM _{2.5} During Winter in Liaocheng City	ZHANG Jing-qiao, ZHU Yao, CAO Ting, <i>et al.</i> (2003)
Composition Characteristics of Typical VOCs Sources in the Highland City of Lhasa	GUO Shu-zheng, YE Chun-xiang, LIN Wei-li, <i>et al.</i> (2011)
VOCs Pollution Characteristics and Health Risk Assessment in Typical Industrial Parks in Beijing: Environmental Impact of High and New Technology Industries	WANG Jie, YAO Zhen, WANG Min-yan, <i>et al.</i> (2019)
Analysis of a Typical Ozone Pollution Process in the Chengdu Plain Under the Influence of High Temperature Extremes	LEI Li-juan, ZHANG Yi, LUO Yi-na, <i>et al.</i> (2028)
Presence, Behavior, and Risk of Antiviral Drugs in the Aqueous Environment	GE Lin-ke, LI Xuan-yan, CAO Sheng-kai, <i>et al.</i> (2039)
Spatio-temporal Variation and Probability Health Risk of Heavy Metals in Surface Water of Xiaolangdi Reservoir in the Yellow River	WANG Liang, DENG Xue-jiao, WANG Xiao-lei, <i>et al.</i> (2054)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Strontium Enrichment of the Duoqu River Basin in Eastern Xizang	LI Jing-jie, LIAN Sheng, WANG Ming-guo, <i>et al.</i> (2067)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Its Moisture Sources in the Inland Regions of Northwest China	ZHANG Yan-yan, XIN Cun-lin, GUO Xiao-yan, <i>et al.</i> (2080)
Recharge Source and Evolution Process of Karst Groundwater in Tai'an Urban Area Based on Hydrochemistry and Hydrogen and Oxygen Isotopes	MENG Ling-hua (2096)
Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors of Surface Water and Groundwater in the Mountainous Area of Danjiang River Basin	ZHANG Zi-yan, FU Yong-peng, WANG Ning-tao, <i>et al.</i> (2107)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in Yuanyangchi Irrigation Area, Jinta Basin	WANG Xiao-yan, HAN Shuang-bao, ZHANG Meng-nan, <i>et al.</i> (2118)
Hydrochemical Characteristics and Health Risk Assessment of Shallow Groundwater in the Plain Zone of Deyang City	LIU Nan, CHEN Meng, GAO Dong-dong, <i>et al.</i> (2129)
Spatial and Temporal Distribution of Microplastics in the Sediments of Typical Urban River Network	XU Wan-lu, FAN Yi-fan, QIAN Xin (2142)
Construction of Nitrogen Emission Inventory at Sub-basin Scale and Analysis of Key Sources in Fuxian Lake Watershed	WANG Yan-jie, LIANG Qi-bin, WANG Yan-xia, <i>et al.</i> (2150)
Preparation of Lanthanum Crosslinked Calcium Peroxide/Sepiolite/Sodium Alginate Composite Hydrogels and Their Elimination Performance for Endogenous Phosphorus	QU Si-tong, SHAN Su-jie, WANG Chong-ming, <i>et al.</i> (2160)
Formation Mechanism, Structural Characteristics of Ultrafine Mineral Particles, and Their Environmental Effects	LIU Zhen-hai, ZHANG Zhan-hua, YUAN Yu-xin, <i>et al.</i> (2171)
Research Progress in Application of Biochar-immobilized Bacteria Composites in Environmental Remediation	SUN Shu-yu, HUANG Meng-xin, KONG Qiang, <i>et al.</i> (2185)
Effect of Microplastics on Ammonia Nitrogen Adsorption by Zeolite in Water and Its Mechanism	LIAN Jian-jun, XIE Shi-ting, WU Pei, <i>et al.</i> (2195)
Mechanism of Ultraviolet Aging Effect on the Adsorption of Ciprofloxacin by Nano-biochar	MA Feng-feng, XUE Zhi-yi, ZHAO Bao-wei (2203)
Response of Phytoplankton Communities and Environmental Factors Under the Influence of Land Use in the Wuding River Basin	GUO Shan-song, HU En, DING Yi-tong, <i>et al.</i> (2211)
Bacterial Community Diversity and Functional Gene Abundance of Culturable Bacteria in the Wetland of Poyang Lake	YU Jiang, WANG Chun, LONG Yong, <i>et al.</i> (2223)
Bacterial Community Structure and Its Relationship with Heavy Metals in Sediments of Diannong River	LIU Shuang-yu, MENG Jun-jie, QIU Xiao-cong, <i>et al.</i> (2233)
Impacts of Treated Wastewater on Bacterial and Fungal Microbial Communities in Receiving Rivers	GUO You-shun, YU Zhong, HAO Wen-bin, <i>et al.</i> (2246)
Metagenomics Reveals the Characteristics and Functions of Bacterial Community in the Advanced Wastewater Treatment Process	HU Jian-shuang, WANG Yan, ZHOU Zheng, <i>et al.</i> (2259)
Spatio-temporal Characteristics of Habitat Quality and Natural-human Driven Mechanism in Dabie Mountain Area	ZHENG Ya-ping, ZHANG Jun-hua, TIAN Hui-wen, <i>et al.</i> (2268)
Hyperspectral Inversion of Soil Organic Matter Content Based on Continuous Wavelet Transform, SHAP, and XGBoost	YE Miao, ZHU Lin, LIU Xu-dong, <i>et al.</i> (2280)
Effects of Straw Retention, Film Mulching, and Nitrogen Input on Soil Quality in Dryland Wheat Field	YE Zi-zhuang, WANG Song-yan, LU Xiao, <i>et al.</i> (2292)
Effects of Long-term Application of Organic Fertilizer on the Occurrence and Migration Characteristics of Soil Microplastics	WANG Chang-yuan, MA Xiao-chi, GUO De-jie, <i>et al.</i> (2304)
Effect of Different Soil Salinities on N ₂ O Emission: A Meta-analysis	HUANG Yi-hua, SHE Dong-li, SHI Zhen-qi, <i>et al.</i> (2313)
Assessment and Prediction of Carbon Storage Based on Land Use/Land Cover Dynamics in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	ZHENG Hui-ling, ZHENG Hui-feng (2321)
Simulation of Temporal and Spatial Changes in Ecosystem Carbon Storage in Funiu Mountains Based on InVEST Model	ZHANG Zhe, SHI Zhen-qin, ZHU Wen-bo, <i>et al.</i> (2332)
Relationship Between Microbial Nutrient Limitation and Soil Organic Carbon Fraction During Shelterbelts Construction	XU Feng-jing, HUANG Yi-mei, HUANG Qian, <i>et al.</i> (2342)
Characteristics and Driving Forces of Organic Carbon Mineralization in Brown Soil with Long-term Straw Returning	ZHAO Yu-hang, YIN Hao-kai, HU Xue-chun, <i>et al.</i> (2353)
Effects of Winter Green Manure Mulching on Soil Aggregates, Organic Carbon, and AMF Diversity	LU Ze-rang, CHEN Jia-yu, LI Zhi-xian, <i>et al.</i> (2363)
Spatial and Temporal Distribution of Nitrogen in the Liaohe River Basin and Its Responses to Land Use and Rainfall	ZHOU Bo, LI Xiao-guang, TONG Si-chen, <i>et al.</i> (2373)
Nitrous Oxide Emissions from Ponds in Typical Agricultural Catchment with Intensive Agricultural Activity	ZHANG Xin-yue, XIAO Qi-tao, XIE Hui, <i>et al.</i> (2385)
Effects of Biochar Combined with Different Types of Nitrogen Fertilizers on Denitrification Bacteria Community in Vegetable Soil	LIU Xiao-wan, LIU Xing-ren, GAO Shang-jie, <i>et al.</i> (2394)
Investigation of Soil Microbial Characteristics During Stand Development in <i>Pinus tabulaeformis</i> Forest in Taiyue Mountain	MA Yi-shu, CAO Ya-xin, NIU Min, <i>et al.</i> (2406)
Simulation of Heavy Metal Content in Soil Based on Sparse Sample Sites	ZHANG Jia-qi, PAN Yu-chun, GAO Shi-chen, <i>et al.</i> (2417)
Identification Priority Source of Heavy Metal Pollution in Greenspace Soils Based on Source-specific Ecological and Human Health Risk Analysis in the Yellow River Custom Tourist Line of Lanzhou	LI Jun, LI Xu, LI Kai-ming, <i>et al.</i> (2428)
Heavy Metal Accumulation and Assessment of Potential Ecological Risk Caused by Soil pH Changes in Different Types of Purple Soils in Southwest China	ZHANG Hai-lin, ZHANG Yu, WANG Ding, <i>et al.</i> (2440)
Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Arable Land Around an Iron Ore Mining Area in Chongqing	LIAO Ze-yuan, LI Jie-qin, SHEN Zhi-jie, <i>et al.</i> (2450)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils and Crops Around Metal Mines	WEI Hong-bin, LUO Ming, XIANG Lei, <i>et al.</i> (2461)
Effect of Red Mud-based Nano Zero-valent Iron on Remediation of Polymetallic Contaminated Soil	LIU Long-yu, YANG Shi-li, ZHAO Huang-shi-yu, <i>et al.</i> (2474)
Effects of Zinc Application on Cadmium Accumulation in Alkaline Soil-Wheat Seeding Systems	ZHANG Yao, WANG Tian-qi, NIU Shuo, <i>et al.</i> (2480)