

目次

持久性、迁移性和潜在毒性化学品环境健康风险与控制研究现状及趋势分析 张少轩, 陈安娜, 陈成康, 景侨楠, 刘建国 (3017)

我国厨余垃圾资源化技术的多维绩效评价 杨光, 史波芬, 周传斌 (3024)

基于 MSPA 和电路理论的京津冀城市群热环境空间网络 乔治, 陈嘉悦, 王楠, 卢应爽, 贺瞳, 孙宗耀, 徐新良, 杨浩, 李莹, 王方 (3034)

城市空间格局与热环境响应关系:以合肥市为例 陈媛媛, 姚侠妹, 偶春, 张清怡, 姚晓洁 (3043)

天津市“十三五”期间 PM_{2.5} 减排效果评估 肖致美, 徐虹, 蔡子颖, 张裕芬, 刘茂辉, 孙猛, 李鹏, 杨宁, 戴运峰 (3054)

清洁取暖对保定市采暖期 PM_{2.5} 中碳质气溶胶的影响 罗宇睿, 张凯, 赵好希, 任家豪, 段菁春, 李欢欢, 关健, 郭志强, 李博文 (3063)

南京地区细颗粒物污染输送影响及潜在源区 谢放尖, 郑新梅, 窦焱焱, 杨峰, 刘春蕾, 李洁, 谢轶嵩, 王艳, 胡建林, 陈长虹 (3071)

大气环流型对珠三角 2015~2020 年臭氧变化的影响 汪瑶, 刘润, 辛繁 (3080)

热带气旋对海南岛臭氧污染的影响分析 符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文帅 (3089)

基于 CMAQ 和 HYSPLIT 模式的日照市夏季臭氧污染成因和来源分析 林鑫, 全纪龙, 王伊凡, 陈羽翔, 刘永乐, 张鑫, 敖丛杰, 刘浩天 (3098)

2016~2020 年成都市控制 PM_{2.5} 和 O₃ 污染的健康效益评价 张莹, 田琪琪, 魏晓钰, 张少波, 胡文东, 李明刚 (3108)

深圳市 2022 年春季新冠疫情管控期间空气质量分析 刘婵芳, 张傲星, 房庆, 叶毓婧, 杨红龙, 陈炯恺, 吴雯潞, 侯岳, 莫佳佳, 傅宗攻 (3117)

贵州省生物质燃烧源大气污染物排放清单 王艳妮, 杨敬婷, 黄贤峰, 程燕, 陆标, 顾兆林 (3130)

西安市大气降水的主要化学组分及其来源 周东, 黄智浦, 李思敏, 王森, 牛振川, 熊晓虎, 冯雪 (3142)

宜昌市大气微塑料的分布、呼吸暴露及溯源 刘立明, 王超, 巩文雯, 陆安祥, 任东, 涂清, 贾漫珂 (3152)

雅鲁藏布江水化学演变规律 江平, 张全发, 李思悦 (3165)

无定河流域地表水硝酸盐浓度的时空分布特征及来源解析 徐奇峰, 夏云, 李书鉴, 王万洲, 李志 (3174)

太浦河水体与沉积物中重金属的季节变化特征与污染评价 罗鹏程, 涂耀仁, 孙婷婷, 刘生辉, 高佳欣, 寇佳怡, 顾心彤, 段艳平 (3184)

北京市北运河水体中抗生素污染特征及风险评估 蒋宝, 隋珊珊, 孙成一, 王亚玲, 荆降龙, 凌文翠, 李珊珊, 李国傲 (3198)

氮和氧同位素示踪伊洛河河水硝酸盐来源及转化过程 郭文静, 张东, 蒋浩, 吴洋洋, 张郭妙, 段慧真, 许梦军, 麻冰涓, 陈昊, 黄兴宇 (3206)

淮河下游湖泊表层水和沉积物中 PPCPs 分布特征及风险评估 武宇圣, 黄天寅, 张家根, 田永静, 庞燕, 许秋瑾 (3217)

西宁市浅层地下水化学特征及形成机制 刘春燕, 于开宁, 张英, 荆继红, 刘景涛 (3228)

叶尔羌河流域平原区地下水污染风险评价 闫志云, 曾妍妍, 周金龙, 孙英, 马常莲 (3237)

密云水库细菌群落组成结构及影响因素 陈颖, 王佳文, 梁恩航, 陈倩 (3247)

可见光激发下模拟海水中四环素光降解的机制和路径 许恒韬, 付小航, 丰卫华, 王挺 (3260)

纳米零价铁改性生物炭对水中氨氮的吸附特性及机制 陈文静, 石峻岭, 李雪婷, 张李金, 刘富强, 陈正祝, 庞维海, 杨殿海 (3270)

高锰酸钾改性椰壳生物炭对水中 Cd(II) 和 Ni(II) 的去除性能及机制 张凤智, 王敦球, 曹星洋, 刘桥京, 岳甜甜, 刘立恒 (3278)

镧改性净水污泥水热炭对水体中磷的吸附特性及底泥内源磷的固定 何李文泽, 陈钰, 孙飞, 李艳君, 杨顺生, 张志鹏 (3288)

城镇生活污水处理厂出水硝酸盐浓度及同位素组成的影响因素 张东, 葛文彪, 赵爱萍, 高振朋, 陈昊, 张琮, 蒋浩, 吴文阳, 廖琪, 李成杰, 黄兴宇, 麻冰涓 (3301)

基于 Meta 分析的污水处理工艺对微塑料去除效果影响 符立松, 侯磊, 王艳霞, 李晓琳, 王万宾, 梁启斌 (3309)

我国自然生态系统氮沉降临界负荷评估 黄静文, 刘磊, 顾晓元, 凌超普 (3321)

气候变化和人类活动对东部沿海地区 NDVI 变化的影响分析 金岩松, 金凯, 王飞, 刘春霞, 秦鹏, 宗全利, 刘佩茹, 陈明利 (3329)

基于 InVEST 模型和 PLUS 模型的环杭州湾生态系统碳储量 丁岳, 王柳柱, 桂峰, 赵晨, 朱望远 (3343)

河西走廊中段荒漠绿洲土壤生态化学计量特征 孙雪, 龙永丽, 刘乐, 刘继亮, 金丽琼, 杜海峰, 陈凌云 (3353)

乌梁素海东部流域非生长季草地土壤细菌群落结构的垂向差异 李文宝, 张博尧, 史玉娇, 郭鑫, 李兴月 (3364)

芦芽山华北落叶松林土壤剖面细菌群落分布格局 毛晓雅, 刘晋仙, 贾彤, 吴铁航, 柴宝峰 (3376)

植被类型对黄土高原露天采区复垦土壤碳循环功能基因的影响 赵姣, 马静, 朱燕峰, 于昊辰, 张琦, 陈浮 (3386)

施用生物炭对麦田土壤细菌群落多样性和冬小麦生长的影响 姚丽茹, 李伟, 朱良正, 曹布仓, 韩娟 (3396)

甜龙竹不同种植年限对土壤真菌群落的影响 朱书红, 辉朝茂, 赵秀婷, 刘蔚漪, 张仲富, 刘会会, 张文君, 朱礼月, 涂丹丹 (3408)

生物炭对热带地区辣椒种植土壤 N₂O 排放及其功能基因的影响 陈琦琦, 王紫君, 陈云忠, 王誉琴, 朱启林, 胡天怡, 胡煜杰, 伍延正, 孟磊, 汤水荣 (3418)

覆膜和有机无机配施对夏玉米农田温室气体排放及水氮利用的影响 蒋洪雨, 雷琪, 张彪, 吴淑芳 (3426)

不同类型地膜覆盖对土壤质量、根系生长和产量的影响 穆晓国, 高虎, 李梅花, 赵欣茹, 郭宁, 靳磊, 李建设, 叶林 (3439)

基于 PMF 模型的某铅锌冶炼城市降尘重金属污染评价及来源解析 陈明, 王琳玲, 曹柳, 李名闯, 申哲民 (3450)

云南 5 城市道路扬尘 PM_{2.5} 中重金属含量表征及健康风险 韩新宇, 郭晋源, 史建武, 李定霜, 王怡明, 宁平 (3463)

兰州市黄河风情线地表积尘及周边绿地土壤重金属污染特征及风险评价 李军, 李开明, 王晓槐, 焦亮, 臧飞, 毛潇萱, 杨云钦, 台喜生 (3475)

PMF 和 RF 模型联用的土壤重金属污染来源解析与污染评价:以西北某典型工业园区为例 高越, 吕童, 张鑫凯, 张博哈, 毕思琪, 周旭, 张炜, 曹红斌, 韩增玉 (3488)

基于 APCS-MLR 受体模型和地统计法的矿区周边农用地土壤重金属来源解析 张传华, 王钟书, 刘力, 刘燕 (3500)

PCA-APCS-MLR 和地统计学的典型农田土壤重金属来源解析 王美华 (3509)

三峡库区稻田土壤重金属污染特征及风险评价 刘娅君, 李彩霞, 梅楠, 张美平, 张成, 王定勇 (3520)

皖江经济带耕地重金属健康风险评价及环境基准 刘海, 魏伟, 潘海, 宋阳, 潘杨, 黄健敏 (3531)

张家口市万全区某种植区土壤重金属污染评价与来源分析 安永龙, 殷秀兰, 李文娟, 金爱芳, 鲁青原 (3544)

滁州市表层土壤重金属含量特征、源解析及污染评价 汤金来, 赵宽, 胡睿鑫, 徐涛, 王宜萱, 杨扬, 周葆华 (3562)

矿业废弃地重金属形态分布特征与迁移转化影响机制分析 魏洪斌, 罗明, 向奎, 查理思, 杨慧丽 (3573)

基于成土母质的矿产资源基地土壤重金属生态风险评价与来源解析 卫晓峰, 孙紫坚, 陈自然, 魏浩, 孙厚云, 刘卫, 傅大庆 (3585)

不同种类蔬菜重金属富集特征及健康风险 祁浩, 庄坚, 庄重, 王琪, 万亚男, 李花粉 (3600)

山东省典型灌溉区土壤-小麦重金属健康风险评估 王菲, 费敏, 韩冬锐, 李春芳, 曹文涛, 姚磊, 曹见飞, 吴泉源 (3609)

基于机器学习方法的小麦镉富集因子预测 牛硕, 李艳玲, 杨阳, 商艳萍, 王天齐, 陈卫平 (3619)

《环境科学》征订启事(3062) 《环境科学》征稿简则(3116) 信息(3164, 3259, 3572)

纳米零价铁改性生物炭对水中氨氮的吸附特性及机制

陈文静^{1,2}, 石峻岭¹, 李雪婷¹, 张李金¹, 刘富强², 陈正祝², 庞维海³, 杨殿海^{3,4}

(1. 扬州大学环境科学与工程学院, 扬州 225000; 2. 江苏大洋环保工程有限公司, 扬州 225000; 3. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 4. 同济大学污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 传统生物炭材料对水中氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)的吸附效果不佳. 以生物炭为载体负载纳米零价铁制得生物炭基纳米零价铁复合吸附剂 nZVI@BC, 通过吸附实验, 考察 nZVI@BC 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附特性, 并采用 SEM-EDS、BET、XRD 和 FTIR 分析 nZVI@BC 的组成和结构特性, 探讨 nZVI@BC 吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的主要机制. 结果表明, 在 298K 下铁/生物炭质量比为 1:30 时制备的复合吸附剂(nZVI@BC1/30)对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附性能最佳, 比负载前生物炭的吸附量提高了 45.96%, 饱和吸附量可达 16.60 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 伪二级动力学模型和 Langmuir 模型更符合 nZVI@BC1/30 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附过程. 共存阳离子与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 之间存在竞争吸附, 其对 nZVI@BC1/30 吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的影响顺序为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. nZVI@BC1/30 吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的主要机制为氢键结合和离子交换. 综上所述, 采用纳米零价铁对生物炭进行改性能够提高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附效果, 提升生物炭在水体脱氮领域的应用潜力.

关键词: 生物炭; 零价铁; 改性; 吸附; 氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)

中图分类号: X131.2; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)06-3270-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202206287

Adsorption Characteristics and Mechanism of Ammonia Nitrogen in Water by Nano Zero-valent Iron-modified Biochar

CHEN Wen-jing^{1,2}, SHI Jun-ling¹, LI Xue-ting¹, ZHANG Li-jin¹, LIU Fu-qiang², CHEN Zheng-zhu², PANG Wei-hai³, YANG Dian-hai^{3,4}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225000, China; 2. Jiangsu Dayang Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Yangzhou 225000, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 4. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Recovery, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The adsorption performances of ammonia nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) in water by unmodified biochar are ineffective. In this study, nano zero-valent iron-modified biochar (nZVI@BC) was prepared to remove $\text{NH}_4^+\text{-N}$ from water. The $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption characteristics of nZVI@BC were investigated through adsorption batch experiments. The composition and structure characteristics of nZVI@BC were analyzed using scanning electron microscopy, energy spectrum analysis, BET- N_2 surface area (SSA), X-ray diffraction, and FTIR spectra to explore the main adsorption mechanism of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ by nZVI@BC. The results showed that the composite synthesized at the iron to biochar mass ratio of 1:30 (nZVI@BC1/30) performed well in $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption at 298 K. The maximum adsorption amount of nZVI@BC1/30 at 298 K was remarkably increased by 45.96% and reached 16.60 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. The pseudo-second-order model and Langmuir model fitted well with the adsorption process of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ by nZVI@BC1/30. There was competitive adsorption between coexisting cations and $\text{NH}_4^+\text{-N}$, and the sequence of coexisting cations to the adsorption of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ by nZVI@BC1/30 was $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. The adsorption mechanism of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ by nZVI@BC1/30 could be mainly attributed to ion exchange and hydrogen bonding. In conclusion, nano zero-valent iron-modified biochar can improve the adsorption performance of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and enhance the application potential of biochar in the field of nitrogen removal from water.

Key words: biochar; zero-valent iron; modification; adsorption; ammonia nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)

氨氮(ammonia nitrogen, $\text{NH}_4^+\text{-N}$)是引发水体富营养化的主要污染因子之一. 据统计, 2020 年全国废水总氮排放量为 322.3 万 t, 其中氨氮排放量为 98.4 万 t, 占总氮排放量的 30.5%^[1]. 大量氨氮废水排放到自然水体会加速水质的恶化, 引发水体富营养化和水体黑臭等环境问题^[2]. 因此, 污水中氨氮的去除对于防治水体富营养化和改善水生态环境具有重大意义.

相对生物法、离子交换法和膜分离法等常见氨氮废水处理方法, 吸附法具有操作简单、效果稳定和低成本等优点. 常用的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附剂包括沸石、蒙脱石矿物^[3]和生物炭^[4]等. 生物炭(biochar, BC)可由农业秸秆、生活垃圾和动物粪便等废弃生物质制备而来, 用于处理 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 废水, 能够实现资

源的回收利用. 但将 BC 直接用于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 废水的处理存在去除性能较低的问题, 限制了 BC 在废水脱氮领域的推广和应用. 因此, 对 BC 进行改性以提高其 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附性能有重要的研究和应用价值.

纳米金属粒子具有较大的比表面积和较多的吸附位点, 被广泛用于材料改性并可显著提升材料的吸附性能^[5]. 其中, 纳米零价铁(nano zero-valent iron, nZVI)制备简单且来源广泛, 在水污染物治理领域表现出较好的应用前景^[6]. 有研究表明, 纳米

收稿日期: 2022-06-25; 修订日期: 2022-08-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(52070160); 中国博士后科学基金项目(2020M671624); 江苏省产学研合作项目(BY2021504); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题项目(PCRRF20011)

作者简介: 陈文静(1984~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为污水脱氮技术, E-mail: chenwenjing@yzu.edu.cn

零价铁在沸石孔道内的负载可显著提升沸石的 NH_4^+ -N 吸附性能^[7]. 纳米零价铁在 BC 孔道内的负载也可以提升 BC 对水中重金属^[8]、难降解有机物^[9] 和营养物质等^[10] 的去除能力. 然而生物炭负载纳米零价铁对水中 NH_4^+ -N 的去除效果和作用机制尚不明确, 有待进一步研究.

本文采用“Fe(II) 浸润-液相还原法”制备生物炭基纳米零价铁 (nano-zero-valent iron modified biochar, nZVI@BC) 复合材料, 考察其对水中 NH_4^+ -N 的吸附性能. 主要研究目标包括: ① 优化 nZVI@BC 的 nZVI 负载量, 提升复合材料对 NH_4^+ -N 的吸附性能; ② 通过动力学和等温吸附实验考察 nZVI@BC 对 NH_4^+ -N 的吸附特性; ③ 探究污水中常见的共存阳离子对 nZVI@BC 吸附 NH_4^+ -N 性能的影响; ④ 通过扫描电镜-X 射线能谱 (SEM-EDS)、比表面积分析 (BET)、X 射线衍射 (XRD) 和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 等表征手段揭示 nZVI@BC 的物化特性和 NH_4^+ -N 吸附机制.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验中所用 NH_4Cl 、 NaOH 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 NaBH_4 等试剂均为分析纯, 购自国药集团. 碱改性生物炭的制备方法为: 将新鲜竹子洗净后于 80°C 下烘至含水率在 30% 以内, 破碎至 2 cm 大小, 继续在 80°C 下干燥 12 h, 将干燥后的竹子颗粒置于管式炉 (YTGKD406-12, 叶拓, 上海) 中, 在 600°C 的氮气氛围中热解 30 min 后取出, 过 25 目筛后于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液浸泡 4 h, 滤出后使用去离子水洗涤至中性, 再在干燥箱 (DZF-6050-220V, 科晶, 中国) 中于 110°C 条件下烘干 12 h, 制得本实验所用碱改性 BC.

1.2 nZVI@BC 的制备

以上述制得的 BC 为基体, 通过“ FeSO_4 浸润- NaBH_4 液相还原”的技术路线, 将 nZVI 负载于 BC 孔道内制备 nZVI@BC. 为考察 nZVI 负载量对 nZVI@BC 吸附 NH_4^+ -N 性能的影响, 控制 Fe 和 BC 质量比为 1:5、1:10、1:20、1:30、1:40、1:50 和 1:60 制备得到不同 nZVI 负载量的 nZVI@BC, 分别命名为 nZVI@BC1/5、nZVI@BC1/10、nZVI@BC1/20、nZVI@BC1/30、nZVI@BC1/40、nZVI@BC1/50 和 nZVI@BC1/60. 具体方法为: 称取一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 去离子水中, 加入 0.56 g 碱改性 BC, 将氮气通入上述溶液中吹脱溶解氧, 在恒温振荡器 (THZ-82, 精达, 常州) 中于 25°C 条件下反应 24 h; 使用蠕动泵 (BT100-2J, LongerPump, 中国) 缓慢

向上述溶液中滴加 20 mL 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaBH_4 溶液, 持续搅拌 30 min. 将所得样品使用去离子水和无水乙醇清洗 3 次, 冷冻干燥 12 h 制得复合吸附剂 nZVI@BC.

1.3 吸附实验

通过批次吸附实验研究 nZVI 负载量对 nZVI@BC 吸附 NH_4^+ -N 的影响, 在装有 100 mL 含 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4^+ -N 溶液的锥形瓶中, 分别投加 100 mg 的 BC、nZVI@BC1/5、nZVI@BC1/10、nZVI@BC1/20、nZVI@BC1/30、nZVI@BC1/40、nZVI@BC1/50 和 nZVI@BC1/60, 在 25°C 和转速 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下恒温振荡反应 24 h. NH_4^+ -N 浓度采用纳氏试剂分光光度计法 (752, 菁华, 上海) 在 420 nm 下测定. 分别投加 100、150、200、250、300 和 350 mg 优化负载量的 nZVI@BC 于固定体积和浓度的 NH_4^+ -N 溶液中开展批次吸附实验, 考察 nZVI@BC 投加量对 NH_4^+ -N 吸附的影响. 在上述研究基础上, 开展 nZVI@BC 对 NH_4^+ -N 的吸附动力学实验、等温吸附实验和竞争离子影响实验, 其中竞争离子实验中, 选择污水中常见的 4 种阳离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+}) 作为共存离子, 考察不同离子浓度对 nZVI@BC 吸附 NH_4^+ -N 的影响. 实验中以 nZVI@BC 对 NH_4^+ -N 的吸附量为参考指标, 吸附量计算方法见式 (1).

$$q_e = (\rho_0 - \rho_e) \times V/m \quad (1)$$

式中, q_e 为 NH_4^+ -N 吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; ρ_0 为实验初始溶液中 NH_4^+ -N 的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; ρ_e 为吸附结束后滤液中 NH_4^+ -N 的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; m 为 nZVI@BC 的质量, g; V 为实验中溶液的体积, mL.

NH_4^+ -N 去除率 (w) 的计算见式 (2).

$$w = (\rho_0 - \rho_e) / \rho_0 \times 100\% \quad (2)$$

1.4 表征方法

分别采用扫描电子显微镜-X 射线能谱 (SEM-EDS, Vega-3XMU, Tescan, 捷克)、比表面积分析仪 (BET, TRI-STAR3020, Micromeritics, 美国)、X 射线衍射仪 (XRD, 7000LX, Shimadzu, 日本) 和傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, iS5, Thermo Nicolet, 美国) 测定 BC 和 nZVI@BC 的物理化学特性, 并探究 nZVI@BC 吸附 NH_4^+ -N 的主要机制.

2 结果与讨论

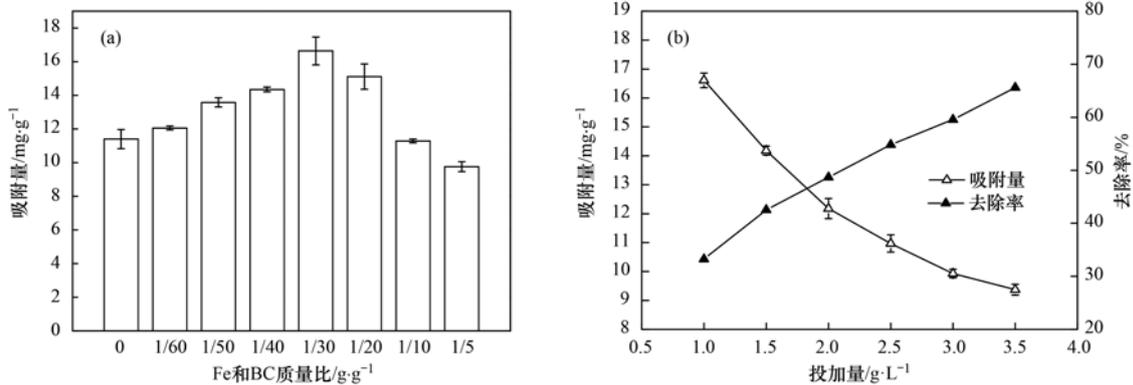
2.1 nZVI@BC 的优化

nZVI 负载量是制备 nZVI@BC 的重要条件, 对 nZVI@BC 的理化特性和吸附性能有重要影响. 本文考察了 7 种不同的 nZVI 负载量对 nZVI@BC 吸附

NH_4^+ -N的影响.由图1(a)可知,nZVI负载量对nZVI@BC吸附 NH_4^+ -N的性能有较明显的影响,负载nZVI前生物炭对 NH_4^+ -N的吸附量为 $11.40 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,而负载nZVI后nZVI@BC1/60、nZVI@BC1/50、nZVI@BC1/40、nZVI@BC1/30和nZVI@BC1/20对 NH_4^+ -N的吸附量均高于BC,其中Fe和BC质量比为1:30时制备的nZVI@BC1/30对 NH_4^+ -N的吸附量最大,达到 $16.64 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.已有研究表明,有氧条件下nZVI会被氧化生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ^[7],而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 具有吸附 NH_4^+ -N的性能^[11].本研究中并未对实验用水进行脱氧处理,具备将ZVI氧化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的反应条件,从而促进nZVI@BC对 NH_4^+ -N的吸附.随着nZVI负载量的增加nZVI@BC对 NH_4^+ -N的吸附量逐渐增加,当nZVI负载量超过1:30时,nZVI@BC对 NH_4^+ -N的吸附量开始逐渐降低,其中nZVI@BC1/10和nZVI@BC1/5对 NH_4^+ -N的吸附量均低于BC.已有研究表明,nZVI

负载量较高时易发生团聚^[12],堵塞BC孔道,导致nZVI@BC比表面积和活性位点减少,从而降低材料的 NH_4^+ -N吸附性能,Xu等^[13]的研究也得到了类似的结果.后续实验中如无特殊说明,均采用nZVI@BC1/30开展研究.

由图1(b)nZVI@BC投加量对 NH_4^+ -N吸附的影响可知, NH_4^+ -N去除率与nZVI@BC投加量呈正相关,而 NH_4^+ -N吸附量与投加量呈负相关.nZVI@BC的投加量越多,吸附体系内的活性位点数也越多, NH_4^+ -N被吸附的概率越大.但吸附体系内 NH_4^+ -N的初始浓度有限,投加nZVI@BC超过一定量后,体系内没有足够的 NH_4^+ -N与吸附位点结合,导致nZVI@BC的吸附量降低^[14].应用中应结合处理工艺和处理要求,选择合适的nZVI@BC投加量,达到节省物料和去除 NH_4^+ -N的目的.本研究综合考虑nZVI@BC的吸附量、去除率和处理成本等因素,将nZVI@BC的最佳投加量设定为 $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.



(a)ZVI负载量对 NH_4^+ -N吸附性能的影响;(b)投加量对 NH_4^+ -N吸附性能的影响

图1 nZVI@BC的优化

Fig. 1 Optimization of nZVI@BC

2.2 吸附动力学

在上述研究基础上,为探究nZVI@BC对 NH_4^+ -N的潜在吸附机制,本研究开展了nZVI@BC对 NH_4^+ -N的吸附动力学实验^[15],并采用伪一级动力学模型、伪二级动力学模型和颗粒内扩散模型对nZVI@BC吸附 NH_4^+ -N的吸附动力学实验数据进行拟合^[16].

伪一级动力学模型:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

伪二级动力学模型:

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

颗粒内扩散模型:

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (5)$$

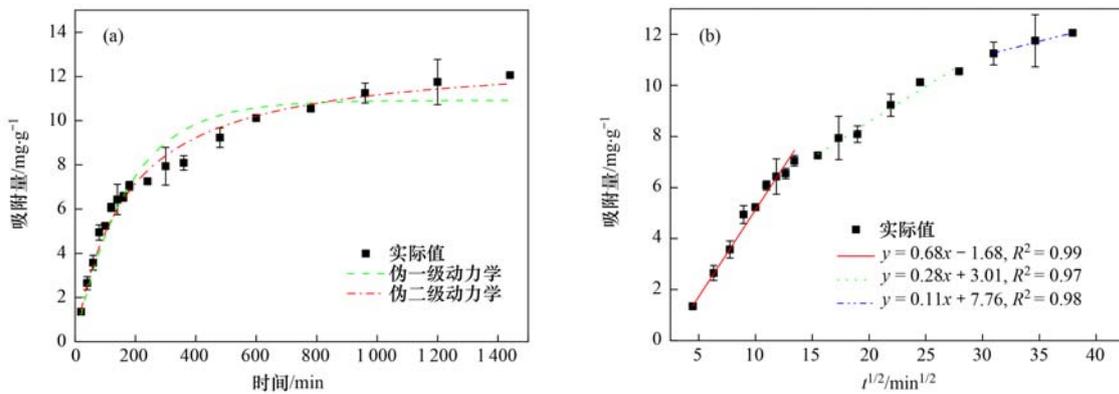
式中, q_t 为 t 时刻nZVI@BC对 NH_4^+ -N的吸附量,

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_e 为nZVI@BC吸附 NH_4^+ -N平衡时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; t 为nZVI@BC吸附 NH_4^+ -N时间,min; k_1 、 k_2 和 k_i 分别为伪一级动力学、伪二级动力学和颗粒内扩散速率常数; C 为涉及到厚度和边界层的常数.

由伪一级动力学模型和伪二级动力学模型的拟合结果可以看出[图2(a)],在nZVI@BC吸附 NH_4^+ -N的初始阶段(前200min内),nZVI@BC对 NH_4^+ -N的吸附速率较快,约占材料对 NH_4^+ -N吸附总量的58.46%,随后吸附速度逐渐变缓;在960min时nZVI@BC对 NH_4^+ -N的吸附达到饱和,进入吸附平衡阶段.从伪一级动力学和伪二级动力学模型常数可知(表1),伪二级动力学相关系数($R^2 = 0.99$)大于伪一级动力学的相关系数($R^2 = 0.98$),说明nZVI@BC吸附 NH_4^+ -N的过程中存在化学反应^[17].

为考察 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 向 nZVI@BC 内的扩散机制, 使用颗粒内扩散模型对其吸附过程进行拟合, 拟合结果如图 2(b) 所示, 呈三段式直线特征. 第一阶段、第二阶段和第三阶段的相关系数 R^2 分别为 0.99、0.97 和 0.98. 起始阶段(200 min 以内)为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 扩散到 nZVI@BC 外表面的过程, 由液膜扩散控制, k 值较大(0.68), 说明 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的液膜扩散过程很快, 吸附量迅速上升. 第二阶段(200 ~ 780 min)为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在 nZVI@BC 颗粒内的渐进吸附阶段, 当 nZVI@BC 颗粒外表面吸附达到饱和时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进入内孔区, 并被 nZVI@BC 的内表面吸附, 由于吸附

位点的减少、扩散阻力的增加以及溶液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的逐渐降低, 导致扩散速率下降, k 值较小(0.28), 此阶段为重要的吸附速率控制阶段. 第三阶段(780 ~ 1440 min)是最终的吸附平衡阶段, 其中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附和解吸的速率保持相等, k 值最小(0.11). 颗粒内扩散模型拟合得到的线性方程截距均不为零, 且第一阶段和第二阶段的吸附量分别约为饱和吸附量的 58.46% 和 28.86%, 说明 nZVI@BC 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附过程除了受表面吸附控制之外, 还受 nZVI@BC 内扩散的控制, 且内扩散阶段为限速阶段^[18].



(a) nZVI@BC1/30 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附随时间变化曲线; (b) 颗粒内扩散模型

图 2 nZVI@BC1/30 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附动力学

Fig. 2 Adsorption kinetics of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ on nZVI@BC1/30

表 1 nZVI@BC1/30 吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附动力学模型参数

Table 1 Kinetic parameters of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal by nZVI@BC1/30

动力学模型	参数	数值
伪一级动力学	$q_e^{(1)}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	12.06
	k_1/min^{-1}	5.80×10^{-3}
	$q_e^{(2)}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	10.92
	R^2	0.98
伪二级动力学	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	4.70×10^{-4}
	$q_e^{(2)}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	12.98
	R^2	0.99

1) 实际值; 2) 理论计算值

2.3 等温吸附曲线

为进一步研究 nZVI@BC 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附作用, 本研究开展了 nZVI@BC 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的等温吸附实验. 等温吸附实验数据使用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型进行拟合^[19].

Langmuir 方程:

$$q_e = K_L q_m \rho_e / (1 + K_L \rho_e) \quad (6)$$

Freundlich 方程:

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (7)$$

式中, q_e 为 nZVI@BC 吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平衡时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_m 为 nZVI@BC 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; ρ_e 为 nZVI@BC 吸附平衡时溶液中剩

余的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 模型参数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 模型参数, $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$; n 为 Freundlich 模型参数.

由图 3 可知, nZVI@BC1/30 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量随着 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 初始浓度的升高而增加, 但当剩余 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度超过 $41.85 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附量便趋于平衡. Langmuir 模型一般用于描述等温条件下均一表面的单层吸附过程, 认为吸附点均匀分布在吸附剂的表面, 这种吸附一般情况下主要为化学吸附^[20]. 由表 2 nZVI@BC1/30 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的等温吸附拟合参数可知, Langmuir 模型的相关系数 R^2 为

表 2 nZVI@BC1/30 吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的等温吸附模型的吸附参数

Table 2 Isothermal parameters for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption by nZVI@BC1/30

等温吸附模型	参数	数值
Langmuir	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	0.32
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	14.84
	R^2	0.99
	R_L	0.03 ~ 0.13
Freundlich	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$	6.46
	n	4.88
	R^2	0.96

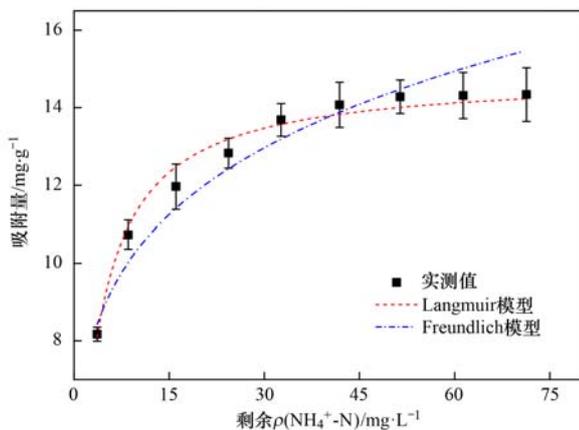


图3 nZVI@BC1/30对NH₄⁺-N的等温吸附曲线

Fig. 3 Isotherm adsorption curves of NH₄⁺-N by nZVI@BC1/30

0.99, Freundlich 模型的相关系数 R^2 为 0.96, Langmuir 模型更适合用来描述 nZVI@BC1/30 对 NH₄⁺-N 的等温吸附过程,表明 nZVI@BC 表面吸附位点分布较为均匀。

通过下式可以求得一个无量纲的平衡常数 R_L :

$$R_L = 1 / (1 + K_L \times \rho_0) \quad (8)$$

当 $R_L = 0$ 时这个过程是不可逆的; R_L 在 0~1 之间时,通常认为该过程是有利且自发进行的;当 $R_L = 1$ 时,该过程是线性吸附过程;当 R_L 大于 1 时,该过程不能自发进行^[21]. 由表 2 可知, R_L 的值为 0.03~0.13,说明 nZVI@BC 对 NH₄⁺-N 的吸附为有利吸附. 且随着初始浓度的增加, R_L 值不断减小,说明污染物浓度越高越有利于吸附. 此外, Freundlich 常数 n 值大于 1,同样说明 nZVI@BC 对 NH₄⁺-N 的吸附是有利吸附^[22],与 Langmuir 中平衡常数 R_L 所推导的结论一致。

2.4 共存离子对吸附的影响

废水中通常存在大量的矿物质和盐类,这些共存离子可能会对 nZVI@BC 吸附 NH₄⁺-N 产生影响. 本研究考察了 4 种污水中常见的阳离子 K⁺、Na⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 对 nZVI@BC 吸附 NH₄⁺-N 的影响. 由图 4 可知,随着共存阳离子浓度的升高 nZVI@BC 对 NH₄⁺-N 的吸附性能逐渐降低,其中 K⁺ 和 Na⁺ 对 NH₄⁺-N 吸附的影响要小于 Mg²⁺ 和 Ca²⁺,说明低价态阳离子的吸附竞争能力更弱,吸附竞争能力由强到弱依次为:Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ > Na⁺. 有研究表明 Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 相较于 K⁺ 和 Na⁺ 具有更大的电荷密度,且对某些官能团有一定的络合能力,因此会占据更多的吸附位点,导致 Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 对 NH₄⁺-N 具有更强的竞争吸附能力^[23]. 此外,也有研究认为共存阳离子对 NH₄⁺-N 吸附产生影响说明吸附机制存在离子交换^[19].

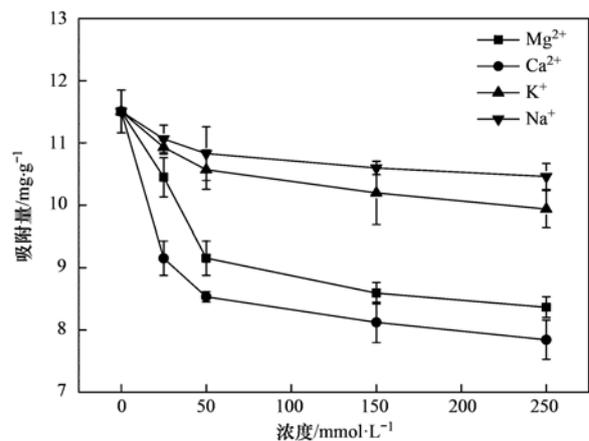


图4 共存离子对NH₄⁺-N吸附的影响

Fig. 4 Influence of coexisting ions on NH₄⁺-N adsorption

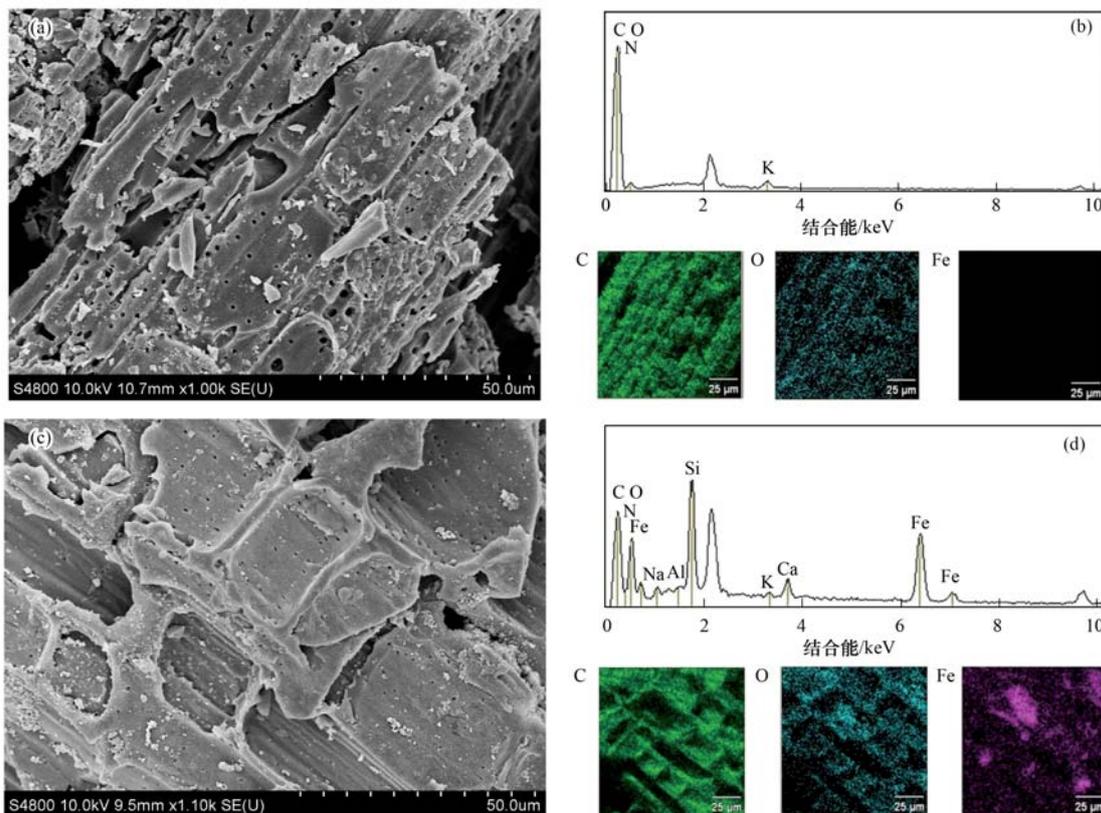
2.5 表征与吸附机制

采用扫描电镜对零价铁改性前后 BC 的组成和微观结构进行表征,由图 5(a)可以看出,BC 表面粗糙,具有孔状结构,孔隙丰富,可提供 NH₄⁺-N 吸附和零价铁负载的位点^[24]. 由图 5(c)可以看出,负载零价铁后 nZVI@BC 表面呈现出“糖霜”样结构. 对比分析图 5(b)和图 5(d)中 BC 和 nZVI@BC 的元素分布,在 nZVI@BC 和 BC 中均含有 C 和 O 元素,BC 中未检测到 Fe 元素,而 nZVI@BC 中存在 Fe 元素,且 Fe 元素能较为均匀地分布于 nZVI@BC 表面,说明材料合成是成功的. EDS 可以定性分析出材料的组成和元素占比,从图 5(b)和图 5(d)可以看出,BC 无铁峰,而负载 ZVI 后 nZVI@BC 出现了明显的 Fe 峰. 由表 3 可知,Fe 元素在 nZVI@BC 中占比为 3.22%,O 元素在零价铁负载后,在材料中的占比也提高了约 3.20 个百分点,说明 nZVI@BC 表面部分零价铁被氧化. BC 和 nZVI@BC 中均含有一定量的 K⁺ 离子,而 K⁺ 可与水中的 NH₄⁺-N 发生离子交换^[23].

表3 BC和nZVI@BC主要元素组成/%

Table 3 Composition of major elements in BC and nZVI@BC/%				
材料	C	O	K	Fe
BC	86.85	11.10	2.06	0.00
nZVI@BC	79.03	14.30	0.72	3.22

BC 和 nZVI@BC 的 BET 分析结果如表 4 所示. 与 BC 相比,nZVI@BC 的比表面积、孔容、微孔比表面积和微孔孔容都有着不同程度的降低;生物炭的平均孔径在微孔范围(<2 nm),而 nZVI@BC 的平均孔径在介孔范围(2~50 nm),说明 nZVI 的负载对 BC 的孔结构产生了明显的影响. 结合 SEM 分析,比表面积减少和平均孔径增大的原因可能是 nZVI 颗粒进入到 BC 的多孔结构中,微孔和部分介孔被填充,导致整体比表面积降低,平均孔径增



(a) 生物炭 SEM 图; (b) 生物炭 EDS 图以及元素分布; (c) nZVI@BC SEM 图; (d) nZVI@BC EDS 图以及元素分布

图 5 扫描电镜图

Fig. 5 Scanning electron microscope

表 4 BC 和 nZVI@BC 的 BET 分析

Table 4 BET analysis of BC and nZVI@BC

材料	BET 比表面积 /m ² ·g ⁻¹	微孔比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔容/cm ³ ·g ⁻¹	微孔体积 /cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径 /nm
BC	76.86	68.31	0.03	0.02	1.83
nZVI@BC	31.19	27.06	0.02	0.01	3.48

加^[25]. 本研究中 nZVI@BC 对 NH₄⁺-N 的吸附性能并未因比表面积和微孔孔容的减少而降低, 反而有显著提升, 说明范德华力和微孔填充并不是 nZVI@BC 吸附 NH₄⁺-N 的主要作用机制.

nZVI@BC 材料中的 XRD 图谱如图 6 所示, 吸

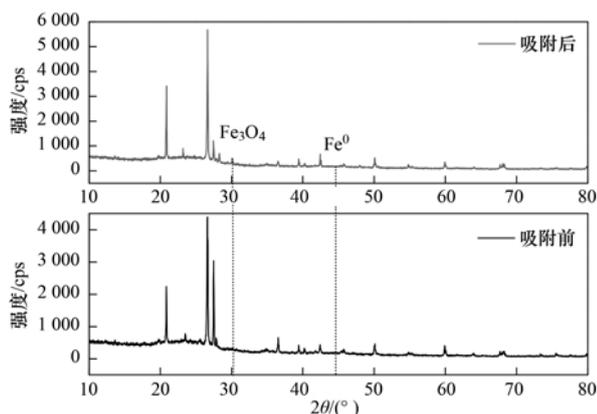
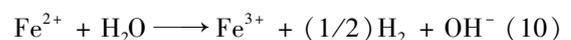
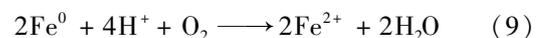


图 6 nZVI@BC XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of nZVI@BC

附 NH₄⁺-N 前的 nZVI@BC 材料中存在零价铁的特征峰 (44.8°)^[7], 吸附 NH₄⁺-N 后的 nZVI@BC 材料出现了 Fe₃O₄ 的特征峰 (30.1°)^[26], 而零价铁的特征峰消失. nZVI 可通过 Fe⁰ → Fe(OH)₂ → Fe₃O₄ → (γ-Fe₂O₃) 的途径被氧化^[27], 并且好氧条件有利于 Fe(OH)₃ 的形成^[28]. 本文氨氮吸附实验中, 并未进行脱氧处理, 水中溶解氧浓度约为 8 mg·L⁻¹, nZVI@BC 中的 nZVI 可被氧化形成 Fe(OH)₃ [见式 (9) ~ 式 (11)]^[7]. Fe(OH)₃ 可通过氢键与 NH₄⁺-N 结合^[11], 提升 nZVI@BC 对 NH₄⁺-N 的吸附性能.



对吸附 NH₄⁺-N 前后的 nZVI@BC 进行 FTIR 检测. 由图 7 可知, nZVI@BC 吸附 NH₄⁺-N 后, 在 1536 cm⁻¹ 处产生了 1 个新峰, 它是 N—H 的伸缩振

动^[29],说明 NH_4^+ -N成功地吸附到了 nZVI@BC 表面.而 $630 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 处有一个宽峰带同时也发生了变化,这处的峰主要是 Fe—O 等金属含氧官能团的吸收峰^[30],它们在吸附 NH_4^+ -N后,峰强有一定减弱,说明 NH_4^+ -N和这些含氧官能团产生了反应,这可能是 N 与 O 元素之间的氢键结合.另外 1 处宽峰带位于 $3300 \sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ 处,它是羟基(—OH)的吸收峰^[19],它的减弱也是由于 N 与 O 元素之间的氢键结合.

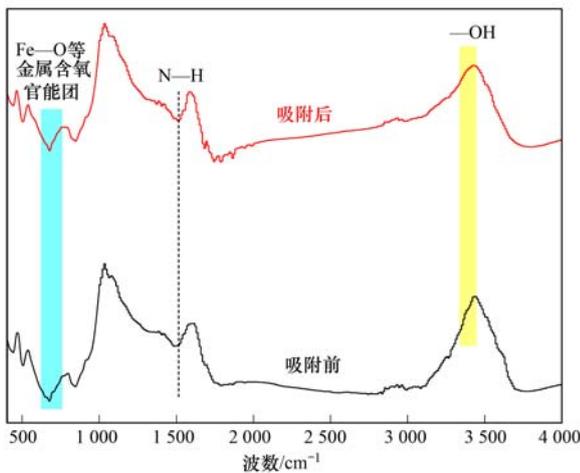


图7 傅里叶变换红外光谱图

Fig. 7 Fourier transform infrared spectra

综合前述内容可知,nZVI@BC 吸附 NH_4^+ -N的机制主要为离子交换和氢键结合(图8),其中离子交换与BC原材料的特性有关,而氢键结合主要源于负载nZVI的氧化.

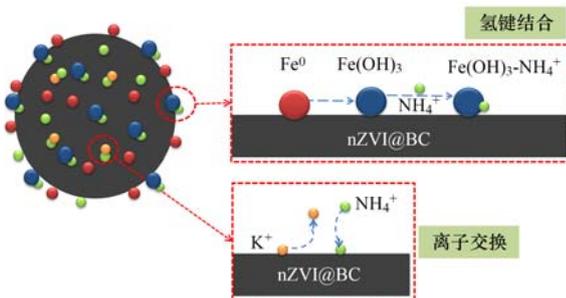


图8 nZVI@BC NH_4^+ -N吸附机制

Fig. 8 Removal pathways of NH_4^+ -N by nZVI/BC

3 结论

(1)nZVI@BC1/30 对 NH_4^+ -N的吸附效果最佳,在 298 K 下其对 NH_4^+ -N的最大吸附量可达 $16.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, NH_4^+ -N吸附性能提高了 45.96%.

(2)污水中 4 种常见的共存阳离子对 nZVI@BC 吸附 NH_4^+ -N的竞争性抑制效果由大到小依次为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$.

(3)nZVI@BC 对 NH_4^+ -N的吸附过程更符合伪

二级动力学和 Langmuir 模型,且 NH_4^+ -N吸附的内扩散阶段是限速阶段.

(4)nZVI@BC 吸附 NH_4^+ -N的主要机制为 BC 与 NH_4^+ -N之间的离子交换和负载 nZVI 后与 NH_4^+ -N之间的氢键结合.

参考文献:

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 2020 年中国生态环境统计年报[M]. 北京: 中国环境出版社, 2022.
- [2] 高寒, 周其胤, 贺振洲, 等. 城市黑臭水体识别监测与治理技术研究现状及进展[J]. 环境工程, 2018, **36**(10): 1-4. Gao H, Zhou Q Y, He Z Z, *et al.* Research status and progress of the identification, monitoring and treatment technology of black and odorous water body in the city [J]. Environmental Engineering, 2018, **36**(10): 1-4.
- [3] 焦巨龙, 杨苏文, 谢宇, 等. 多种材料对水中氨氮的吸附特性[J]. 环境科学, 2019, **40**(8): 3633-3641. Jiao J L, Yang S W, Xie Y, *et al.* Adsorption properties of ammonia nitrogen in aqueous solution by various materials [J]. Environmental Science, 2019, **40**(8): 3633-3641.
- [4] Zhang M, Song G, Gelardi D L, *et al.* Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water [J]. Water Research, 2020, **186**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116303.
- [5] Liu J W, Jiang J G, Meng Y, *et al.* Preparation, environmental application and prospect of biochar-supported metal nanoparticles: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **388**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122026.
- [6] 徐妍, 苑春刚. 纳米零价铁复合材料制备、稳定方法及其水处理应用[J]. 化学进展, 2022, **34**(3): 717-742. Xu Y, Yuan C G. Preparation, stabilization and applications of Nano-zero-valent iron composites in water treatment [J]. Progress in Chemistry, 2022, **34**(3): 717-742.
- [7] Eljamal O, Eljamal R, Maamoun I, *et al.* Efficient treatment of ammonia-nitrogen contaminated waters by nano zero-valent iron/zeolite composite [J]. Chemosphere, 2022, **287**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131990.
- [8] Newsome L, Morris K, Cleary A, *et al.* The impact of iron nanoparticles on technetium-contaminated groundwater and sediment microbial communities [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, **364**: 134-142.
- [9] Song Y, Fang G D, Zhu C Y, *et al.* Zero-valent iron activated persulfate remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soils: an *in situ* pilot-scale study [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **355**: 65-75.
- [10] Ruhl A S, Ünal N, Jekel M. Evaluation of two-component Fe (0) fixed bed filters with porous materials for reductive dechlorination [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **209**: 401-406.
- [11] Liu H B, Chen Z H, Guan Y N, *et al.* Role and application of iron in water treatment for nitrogen removal: a review [J]. Chemosphere, 2018, **204**: 51-62.
- [12] Wang X Y, Du Y, Ma J. Novel synthesis of carbon spheres supported nanoscale zero-valent iron for removal of metronidazole [J]. Applied Surface Science, 2016, **390**: 50-59.
- [13] Xu C H, Zhu L J, Wang X H, *et al.* Fast and highly efficient removal of chromate from aqueous solution using nanoscale zero-valent iron/activated carbon (NZVI/AC) [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2014, **225**(2), doi: 10.1007/s11270-013-1845-1.

- [14] Chen T, Zhang Y X, Wang H T, *et al.* Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **164**: 47-54.
- [15] 魏存, 吕豪豪, 汪玉瑛, 等. 铁改性稻壳生物炭对铵态氮的吸附效果研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 2021, **27**(4): 595-609.
Wei C, Lü H H, Wang Y Y, *et al.* Adsorption effectiveness of ammonium nitrogen by iron-modified rice husk biochars [J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2021, **27**(4): 595-609.
- [16] 赵文金, 张顺, 安晓强, 等. 聚硫代酰胺修饰活性炭对 Au(Ⅲ)的选择性吸附效果与机制[J]. *环境科学*, 2022, **43**(3): 1521-1528.
Zhao W J, Zhang S, An X Q, *et al.* S Selective adsorption of Au(Ⅲ) by activated carbon supported polythioamides and adsorption mechanism [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(3): 1521-1528.
- [17] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, **34**(5): 451-465.
- [18] Arami M, Limaee N Y, Mahmoodi N M. Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, **139**(1): 2-10.
- [19] 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.
- [20] Yao Y, Gao B, Inyang M, *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**(1-3): 501-507.
- [21] Jack J, Huggins T M, Huang Y P, *et al.* Production of magnetic biochar from waste-derived fungal biomass for phosphorus removal and recovery [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **224**: 100-106.
- [22] 陈梅, 王芳, 张德俐, 等. 生物炭结构性质对氨氮的吸附特性影响[J]. *环境科学*, 2019, **40**(12): 5421-5429.
Chen M, Wang F, Zhang D L, *et al.* Effect of biochar structure on adsorption characteristics of ammonia nitrogen [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(12): 5421-5429.
- [23] Yang H I, Lou K Y, Rajapaksha A U, *et al.* Adsorption of ammonium in aqueous solutions by pine sawdust and wheat straw biochars [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(26): 25638-25647.
- [24] Clough T J, Bertram J E, Ray J L, *et al.* Unweathered wood biochar impact on nitrous oxide emissions from a bovine-urine-amended pasture soil [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2010, **74**(3): 852-860.
- [25] Neeli S T, Ramsurn H. Synthesis and formation mechanism of iron nanoparticles in graphitized carbon matrices using biochar from biomass model compounds as a support [J]. *Carbon*, 2018, **134**: 480-490.
- [26] Zhao H X, Lang Y H. Adsorption behaviors and mechanisms of florfenicol by magnetic functionalized biochar and reed biochar [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, **88**: 152-160.
- [27] Kumar N, Auffan M, Gattacceca J, *et al.* Molecular insights of oxidation process of iron nanoparticles: spectroscopic, magnetic, and microscopic evidence [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(23): 13888-13894.
- [28] Peng X, Xi B D, Zhao Y, *et al.* Effect of arsenic on the formation and adsorption property of ferric hydroxide precipitates in ZVI treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(17): 10100-10108.
- [29] Zhu K R, Fu H, Zhang J H, *et al.* Studies on removal of NH_4^+ -N from aqueous solution by using the activated carbons derived from rice husk [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, **43**: 18-25.
- [30] Zhu Z Q, Huang C P, Zhu Y N, *et al.* A hierarchical porous adsorbent of Nano- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ on bamboo biochar (HPA-Fe/C-B) for the removal of phosphate from water [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2018, **25**: 96-104.

CONTENTS

Research Status and Trend Analysis of Environmental and Health Risk and Control of Persistent, Mobile, and Toxic Chemicals	ZHANG Shao-xuan, CHEN An-na, CHEN Cheng-kang, <i>et al.</i> (3017)
Assessment of the Multidimensional Performances of Food Waste Utilization Technologies in China	YANG Guang, SHI Bo-fen, ZHOU Chuan-bin (3024)
Spatial Network of Urban Heat Environment in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration Based on MSPA and Circuit Theory	QIAO Zhi, CHEN Jia-yue, WANG Nan, <i>et al.</i> (3034)
Relationship Between Urban Spatial Pattern and Thermal Environment Response in Summer: A Case Study of Hefei City	CHEN Yuan-yuan, YAO Xia-mei, OU Chun, <i>et al.</i> (3043)
Assessment of Emission Reduction Effect of Major Air Pollution Control Measures on PM _{2.5} Concentrations During 13th Five-Year Period in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, CAI Zi-ying, <i>et al.</i> (3054)
Effect of Clean Heating on Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} During the Heating Period in Baoding	LUO Yu-qian, ZHANG Kai, ZHAO Yu-xi, <i>et al.</i> (3063)
Transport Influence and Potential Sources of PM _{2.5} Pollution for Nanjing	XIE Fang-jian, ZHENG Xin-mei, DOU Tao-tao, <i>et al.</i> (3071)
Impact of Atmospheric Circulation Patterns on Ozone Changes in the Pearl River Delta from 2015 to 2020	WANG Yao, LIU Run, XIN Fan (3080)
Effects of Tropical Cyclones on Ozone Pollution in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i> (3089)
Analysis of Causes and Sources of Summer Ozone Pollution in Rizhao Based on CMAQ and HYSPLIT Models	LIN Xin, TONG Ji-long, WANG Yi-fan, <i>et al.</i> (3098)
Health Benefit Evaluation for PM _{2.5} as Well as O ₃ _{8h} Pollution Control in Chengdu, China from 2016 to 2020	ZHANG Ying, TIAN Qi-qi, WEI Xiao-yu, <i>et al.</i> (3108)
Impacts of COVID-19 Lockdown on Air Quality in Shenzhen in Spring 2022	LIU Chan-fang, ZHANG Ao-xing, FANG Qing, <i>et al.</i> (3117)
Emission Inventory of Airborne Pollutants from Biomass Combustion in Guizhou Province	WANG Yan-ni, YANG Jing-ting, HUANG Xian-feng, <i>et al.</i> (3130)
Main Chemical Components in Atmospheric Precipitation and Their Sources in Xi'an	ZHOU Dong, HUANG Zhi-pu, LI Si-min, <i>et al.</i> (3142)
Distribution, Respiratory Exposure, and Traceability of Atmospheric Microplastics in Yichang City	LIU Li-ming, WANG Chao, GONG Wen-wen, <i>et al.</i> (3152)
Hydrochemical Evolution in the Yarlung Zangbo River Basin	JIANG Ping, ZHANG Quan-fa, LI Si-yue (3165)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Nitrate in Surface Water of Wuding River Basin	XU Qi-feng, XIA Yun, LI Shu-jian, <i>et al.</i> (3174)
Seasonal Variation Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment of Taipu River	LUO Peng-cheng, TU Yao-jen, SUN Ting-ting, <i>et al.</i> (3184)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Beiyun River Basin in Beijing	JIANG Bao, SUI Shan-shan, SUN Cheng-yi, <i>et al.</i> (3198)
Tracking Riverine Nitrate Sources and Transformations in the Yiluo River Basin by Nitrogen and Oxygen Isotopes	GUO Wen-jing, ZHANG Dong, JIANG Hao, <i>et al.</i> (3206)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Sediments of Lakes in the Lower Reaches of the Huaihe River	WU Yu-sheng, HUANG Tian-yin, ZHANG Jia-gen, <i>et al.</i> (3217)
Characteristics and Driving Mechanisms of Shallow Groundwater Chemistry in Xining City	LIU Chun-yan, YU Kai-ning, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3228)
Groundwater Pollution Risk Assessment in Plain Area of the Yarkant River Basin	YAN Zhi-yun, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, <i>et al.</i> (3237)
Composition Structure and Influence Factors of Bacterial Communities in the Miyun Reservoir	CHEN Ying, WANG Jia-wen, LIANG En-hang, <i>et al.</i> (3247)
Photo-Degradation Mechanism and Pathway for Tetracycline in Simulated Seawater Under Irradiation of Visible Light	XU Heng-tao, FU Xiao-hang, FENG Wei-hua, <i>et al.</i> (3260)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Ammonia Nitrogen in Water by Nano Zero-valent Iron-modified Biochar	CHEN Wen-jing, SHI Jun-ling, LI Xue-ting, <i>et al.</i> (3270)
Removal Performance and Mechanism of Potassium Permanganate Modified Coconut Shell Biochar for Cd(II) and Ni(II) in Aquatic Environment	ZHANG Feng-zhi, WANG Dun-qiu, CAO Xing-feng, <i>et al.</i> (3278)
Phosphorus Adsorption in Water and Immobilization in Sediments by Lanthanum-modified Water Treatment Sludge Hydrochar	HE Li-wenze, CHEN Yu, SUN Fei, <i>et al.</i> (3288)
Factors Affecting Nitrate Concentrations and Nitrogen and Oxygen Isotope Values of Effluents from Waste Water Treatment Plant	ZHANG Dong, GE Wen-biao, ZHAO Ai-ping, <i>et al.</i> (3301)
Effects of Wastewater Treatment Processes on the Removal Efficiency of Microplastics Based on Meta-analysis	FU Li-song, HOU Lei, WANG Yan-xia, <i>et al.</i> (3309)
Assessment of Critical Loads of Nitrogen Deposition in Natural Ecosystems of China	HUANG Jing-wen, LIU Lei, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (3321)
Impacts of Climate Change and Human Activities on NDVI Change in Eastern Coastal Areas of China	JIN Yan-song, JIN Kai, WANG Fei, <i>et al.</i> (3329)
Ecosystem Carbon Storage in Hangzhou Bay Area Based on InVEST and PLUS Models	DING Yue, WANG Liu-zhu, GUI Feng, <i>et al.</i> (3343)
Soil Stoichiometry Characterization in the Oasis-desert Transition Zone of Linze, Zhangye	SUN Xue, LONG Yong-li, LIU Le, <i>et al.</i> (3353)
Vertical Differences in Grassland Bacterial Community Structure During Non-Growing Season in Eastern Ulansuhai Basin	LI Wen-bao, ZHANG Bo-yao, SHI Yu-jiao, <i>et al.</i> (3364)
Distribution Pattern of Bacterial Community in Soil Profile of <i>Larix principis-rupprechtii</i> Forest in Luya Mountain	MAO Xiao-ya, LIU Jin-xian, JIA Tong, <i>et al.</i> (3376)
Effects of Vegetation Types on Carbon Cycle Functional Genes in Reclaimed Soil from Open Pit Mines in the Loess Plateau	ZHAO Jiao, MA Jing, ZHU Yan-feng, <i>et al.</i> (3386)
Effects of Biochar Application on Soil Bacterial Community Diversity and Winter Wheat Growth in Wheat Fields	YAO Li-ru, LI Wei, ZHU Yuan-zheng, <i>et al.</i> (3396)
Effects of Different Planting Years of <i>Dendrocalamus brandisii</i> on Soil Fungal Community	ZHU Shu-hong, HUI Chao-mao, ZHAO Xiu-ting, <i>et al.</i> (3408)
Effects of Biochar Amendment on N ₂ O Emission and Its Functional Genes in Pepper Growing Soil in Tropical Areas	CHEN Qi-qi, WANG Zi-jun, CHEN Yun-zhong, <i>et al.</i> (3418)
Effects of Mulching and Application of Organic and Chemical Fertilizer on Greenhouse Gas Emission and Water and Nitrogen Use in Summer Maize Farmland	JIANG Hong-li, LEI Qi, ZHANG Biao, <i>et al.</i> (3426)
Effects of Different Types of Plastic Film Mulching on Soil Quality, Root Growth, and Yield	MU Xiao-guo, GAO Hu, LI Mei-hua, <i>et al.</i> (3439)
Pollution Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in a Lead-zinc Smelting City Based on PMF Model	CHEN Ming, WANG Lin-ling, CAO Liu, <i>et al.</i> (3450)
Characterization and Health Risk of Heavy Metals in PM _{2.5} from Road Fugitive Dust in Five Cities of Yunnan Province	HAN Xin-yu, GUO Jin-yuan, SHI Jian-wu, <i>et al.</i> (3463)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Dusts and Surrounding Green Land Soils from Yellow River Custom Tourist Line in Lanzhou	LI Jun, LI Kai-ming, WANG Xiao-huai, <i>et al.</i> (3475)
Source Apportionment and Pollution Assessment of Soil Heavy Metal Pollution Using PMF and RF Model: A Case Study of a Typical Industrial Park in Northwest China	GAO Yue, LÜ Tong, ZHANG Yun-kai, <i>et al.</i> (3488)
Source Analysis of Soil Heavy Metals in Agricultural Land Around the Mining Area Based on APCS-MLR Receptor Model and Geostatistical Method	ZHANG Chuan-hua, WANG Zhong-shu, LIU Li, <i>et al.</i> (3500)
Source Analysis of Heavy Metals in Typical Farmland Soils Based on PCA-APCS-MLR and Geostatistics	WANG Mei-hua (3509)
Characteristics and Risk Evaluation of Heavy Metal Contamination in Paddy Soils in the Three Gorges Reservoir Area	LIU Ya-jun, LI Cai-xia, MEI Nan, <i>et al.</i> (3520)
Health Risk Assessment and Environmental Benchmark of Heavy Metals in Cultivated Land in Wanjiang Economic Zone	LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, <i>et al.</i> (3531)
Evaluation and Source Analysis of Soil Heavy Metal Pollution in a Planting Area in Wanquan District, Zhangjiakou City	AN Yong-long, YIN Xiu-lan, LI Wen-juan, <i>et al.</i> (3544)
Heavy Metal Concentration, Source, and Pollution Assessment in Topsoil of Chuzhou City	TANG Jin-lai, ZHAO Kuan, HU Rui-xin, <i>et al.</i> (3562)
Analysis on the Distribution Characteristics and Influence Mechanism of Migration and Transformation of Heavy Metals in Mining Wasteland	WEI Hong-bin, LUO Ming, XIANG Lei, <i>et al.</i> (3573)
Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Mineral Resource Base Based on Soil Parent Materials	WEI Xiao-feng, SUN Zi-jian, CHEN Zi-ran, <i>et al.</i> (3585)
Enrichment Characteristics of Heavy Metals and Health Risk in Different Vegetables	QI Hao, ZHUANG Jian, ZHUANG Zhong, <i>et al.</i> (3600)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Wheat Grain in the Typical Sewage Irrigated Area of Shandong Province	WANG Fei, FEI Min, HAN Dong-nui, <i>et al.</i> (3609)
Prediction of Cadmium Uptake Factor in Wheat Based on Machine Learning	NIU Shuo, LI Yan-ling, YANG Yang, <i>et al.</i> (3619)