

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, 段良苏, 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, 张坤峰 (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, 王林科 (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, 史祯琦, 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)

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

(兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070)

摘要: 纳米生物炭的老化行为在自然环境中是不可避免的, 然而老化作用对纳米生物炭吸附污染物的影响机制尚不清楚. 采用模拟光照老化, 通过元素分析、扫描电镜、透射电镜和红外光谱分析老化前后纳米生物炭的组成和结构特性变化, 探究了老化纳米生物炭对环丙沙星(CIP)的吸附机制以及溶液 pH 值和纳米生物炭浓度梯度对吸附的影响. 结果表明, 老化作用使纳米生物炭 C 元素含量降低, O 元素含量增加, 极性增强, 芳香性和粒径降低. 老化前后纳米生物炭对 CIP 的吸附在很大程度上取决于溶液 pH 值, 酸性条件下溶液 pH 值的增加更有利于 CIP 的吸附. 纳米生物炭浓度梯度影响研究表明, 纳米生物炭在低浓度条件下更有利于 CIP 的吸附. 老化前后纳米生物炭对 CIP 的吸附更符合准二级动力学模型, Langmuir 模型能更好地描述 CIP 在老化前后纳米生物炭上的吸附行为, 最大吸附量分别为 $607.69 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $920.73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 老化纳米生物炭对 CIP 的吸附性能优于纳米生物炭, 且主要的吸附机制为孔隙填充、静电作用和氢键作用. 紫外老化作用增强了纳米生物炭对 CIP 的吸附性能.

关键词: 老化作用; 纳米生物炭; 环丙沙星; 吸附机制; 环境行为

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)04-2203-08 DOI: 10.13227/j.hjks.202305236

Mechanism of Ultraviolet Aging Effect on the Adsorption of Ciprofloxacin by Nano-biochar

MA Feng-feng, XUE Zhi-yi, ZHAO Bao-wei

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

Abstract: The aging behavior of nano-biochar is inevitable in the natural environment; however, the mechanism of aging effects on the adsorption of pollutants by nano-biochar is not clear. The changes in composition and structural properties of nano-biochar before and after aging were analyzed using elemental analysis, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and infrared spectroscopy. In this study, the adsorption mechanism of aged nano-biochar on ciprofloxacin (CIP) and the effect of solution pH and nano-biochar concentration gradient on adsorption were investigated. The results showed that the aging effect reduced the content of the C element, increased the content of the O element, enhanced the polarity, and decreased the aromatics and particle size of the nano-biochar. The adsorption of CIP on the nano-biochar before and after aging was largely dependent on the solution pH, and the increase in the solution pH under acidic conditions was more favorable to the adsorption of CIP. The study on the effect of the concentration gradient of nano-biochar showed that nano-biochar was more favorable for CIP adsorption under low-concentration conditions. The adsorption of CIP on nano-biochar before and after aging was more consistent with the pseudo-second order kinetic model, and the Langmuir model could better describe the adsorption behavior of CIP on nano-biochar before and after aging; the maximum adsorption amounts were $607.69 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $920.73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The adsorption performance of aging nano-biochar on CIP was better than that of nano-biochar, and the main adsorption mechanisms were pore filling, electrostatic interaction, and hydrogen bonding. Ultraviolet aging enhanced the adsorption performance of nano-biochar on CIP.

Key words: aging effect; nano-biochar; ciprofloxacin; adsorption mechanism; environmental behavior

生物炭(BC)是厌氧或缺氧条件下高温热解生物质产生的碳质颗粒, 因其众多的农学和环境效益而普遍应用于水体污染物吸附去除、碳封存和土壤改良等领域, 广泛存在于环境中^[1-3]. 通常情况下, 环境生态修复和土壤改良等领域中应用的生物炭为粒径大小在 0.04~20 mm 范围内的大块生物炭^[4]. 据统计, 全球生物炭产量估计为 $(50\sim270) \times 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$, 其中多达 80% 的生物炭以残留物的形式留在土壤中^[5]. 新近研究发现, BC 在环境老化和风化作用下可导致大块生物炭物理分解为尺寸小于 100 nm 的生物炭纳米颗粒(NBC)^[6,7]. 此外, 生物炭被认为是生产碳基材料的主要来源, 其生产和使用过程中, 通常会释放出 NBC^[5,8,9]. 以上生产过程及土壤中的 NBC 可通过地下水/土壤原位修复等多种途径进入水体, 尤其随着大块生物炭在土壤环境中的广泛使用导致水体中

会积累更多的 NBC, 其进入水体后对水中污染物迁移的影响不容忽视.

由于 NBC 独特的尺寸效应、丰富的表面官能团和强吸附性能, 进入水体中的 NBC 容易吸附并影响污染物的迁移行为^[10-12]. 此外, 在长期环境条件下, NBC 受到物理、化学和微生物等老化作用影响, NBC 在环境系统中的老化及在这些动态过程中发生的理化性质改变, 势必会影响水体中污染物在其界面上的吸附行为, 从而进一步影响污染物的迁移转化^[13-15]. 有研究发现, 由于长期暴露在环境中, NBC

收稿日期: 2023-05-26; 修订日期: 2023-07-16

基金项目: 兰州交通大学“天佑青年托举人才计划”基金项目; 兰州交通大学-天津大学联合创新基金项目(2022069); 甘肃省自然科学基金项目(23JRR A874)

作者简介: 马锋锋(1985-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为有机碳的环境行为与效应, E-mail: mayibo1985@126.com

的官能团种类、阳离子交换容量和形态等会发生变化,从而影响其对有机污染物和重金属等的吸附^[16~18]。然而,目前关于水体中老化 NBC 的环境行为和环境效应研究尚处于起步阶段,尤其老化作用对纳米生物炭吸附典型抗生素污染物的影响机制尚缺乏系统研究。

近年来,由于药品和个人护理产品(PPCPs)消费的增加,越来越多的 PPCPs 以共轭聚合物或代谢物的形式通过冲洗、尿液和粪便释放到水体环境中。环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)作为第三代氟喹诺酮类抗生素,因其抗菌效果显著和价格低廉而被广泛应用于人类和家畜细菌传染的预防和治疗^[19,20]。有研究表明,85%以上的 CIP 无法被生物体吸收进行新陈代谢,通过粪便和污水处理等途径进入到环境^[21~23]。由于 CIP 不能被常规污水处理工艺完全去除,且不易被生物降解,长期存在会对人类造成严重的生物毒性,并导致与基因耐药性相关的长期问题^[24,25]。然而, NBC 进入水体后,经过老化作用后对 CIP 吸附行为的影响会进一步影响其环境归趋,因此,阐明老化作用对纳米生物炭吸附 CIP 的影响机制是至关重要的。基于上述研究背景,本文以小麦秸秆生物炭为原料制备纳米生物炭,采用模拟光照老化对纳米生物炭进行老化,分析老化前后纳米生物炭的结构及组成特点,考察溶液 pH 值和纳米生物炭浓度梯度对其吸附 CIP 的影响,结合吸附动力学和等温线探讨老化作用对纳米生物炭吸附 CIP 的影响机制,以期对 NBC 对水体中污染物环境行为的影响提供理论依据。

1 材料与分析

1.1 试剂与仪器

试剂:环丙沙星(纯度 98%)购自上海麦克林生化科技有限公司;HCl、NaOH 和 CH₃CH₂OH 均为分析纯,购于天津大茂化学试剂厂,实验用水为去离子水。

仪器:BL-GHX-V 型光化学反应仪(上海比朗仪器制造有限公司);752N Plus 型紫外可见分光光度计(上海仪电分析仪器有限公司);SHZ-82 气浴恒温振荡器(上海力辰邦西仪器科技有限公司);PHS-3C 型 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司)。

1.2 纳米生物炭的制备及老化

以小麦秸秆为原材料,用去离子水清洗,烘干、粉碎,过 40 目筛后装入坩埚中,置于马弗炉中在 300 °C 条件下限氧热解 2 h,冷却至室温后进一步粉碎,过 200 目筛后装入棕色瓶中待用。称取 49 g 过筛后的小麦秸秆生物炭加入到 3.5 L 去离子水中(固

液比 1:14),在室温下以 150 r·min⁻¹ 转速搅拌 30 min。超声处理 30 min 后取出静置 24 h,将得到的悬浮液以 3 000 r·min⁻¹ 离心 30 min,收集所有上清液过 0.45 μm 滤膜,制得的纳米生物炭悬浮液置于 4 °C 黑暗环境中保存,此为原始纳米生物炭,标记为 WSNB。通过冷冻干燥得到固体粉末存于干燥器中待用。

将制得的原始纳米生物炭悬浮液装入石英试管,置于光化学反应器中,在 360 W 高压汞灯下照射 10 h,并在室温下进行磁力搅拌以确保照射均匀,老化后的纳米生物炭标记为 WSNB-UV。

1.3 纳米生物炭的表征

纳米生物炭原液浓度用总碳总氮分析仪(MULTI N/C 2100,德国)测定;纳米生物炭微观形貌特征采用扫描电子显微镜(S-4800,日本)测试;采用透射电镜(JEOL JEM-F200,日本)测试样品结构形态;C、H 和 N 元素的质量分数采用元素分析仪(vario EL cube,德国)测定,O 元素质量分数用差减法计算求得;比表面积和孔径分布采用快速比表面积及孔径分析仪(BELSORP Max II,日本)测定;采用傅里叶红外光谱仪(VERTEX 70,德国)分析样品的表面官能团。

1.4 吸附实验

动力学实验:将 10 mL 浓度为 10 mg·L⁻¹ 的 CIP 溶液与 10 mL ρ (TOC)为 20 mg·L⁻¹ 的原始/老化纳米生物炭悬浮液等体积混合至离心管中,置于恒温振荡摇床,在 25 °C,180 r·min⁻¹ 下避光振荡 5、10、15、30、60、120、240、360、480、600、960 和 1920 min 后取样,经过滤和离心,用紫外可见分光光度计测定上清液中 CIP 的浓度,确定其吸附动力学曲线。

等温吸附实验:将 10 mL ρ (TOC)为 20 mg·L⁻¹ 的原始/老化纳米生物炭悬浮液至离心管中,加入 8、12、16、20、30、40、60、80、100、120 和 160 mg·L⁻¹ 的 CIP 溶液,在 25 °C,180 r·min⁻¹ 下避光振荡 360 min 后取样,经过滤和离心,用紫外可见分光光度计测定上清液中 CIP 的浓度,确定其吸附等温线。

影响因素实验:用 HCl 和 NaOH 调节背景溶液 pH 值为 2~10,研究溶液 pH 值对吸附的影响;调节溶液初始 pH 值为 7.0,溶液中分别加入 ρ (TOC)为 5、10、15、20 和 25 mg·L⁻¹ 的原始/老化纳米生物炭悬浮液,探究纳米生物炭浓度梯度对 CIP 吸附行为的影响。

1.5 数据处理

WSNB 和 WSNB-UV 对 CIP 的吸附量及吸附效率分别按式(1)和式(2)计算。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, q_e 为吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_0 和 c_e 分别为溶液中 CIP 的初始浓度和平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为 CIP 溶液体积 (L); m 为吸附剂的质量 (g).

(1) 分别采用准一级动力学方程、准二级动力学方程和颗粒内扩散方程[式(3)~(5)]对吸附动力学数据进行拟合.

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

$$q_t = q_e^2 \cdot k_2 \cdot t / (1 + q_e \cdot k_2 \cdot t) \quad (4)$$

$$q_t = K_d \cdot t^{1/2} + C_i \quad (5)$$

式中, q_t 为 t 时刻 CIP 的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_e 为吸附平衡时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); t 为吸附时间 (h); k_1 和 k_2 分别为准一级动力学和准二级动力学方程的吸附速率常数; K_d 为颗粒内扩散速率常数 [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{1/2})^{-1}$]; C_i 为与边界层厚度相关的常数.

(2) 采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等温吸附模型[式(6)~(8)]对等温吸附数据进行拟合.

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

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

$$q_e = A \cdot \ln(k_T \cdot c_e) \quad (8)$$

式中, q_m 为最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_e 为吸附平衡时 CIP 的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_e 为体系吸附平衡时 CIP 的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 方程吸附常数

($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); K_F 为 Freundlich 方程吸附常数 [$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}$]; n 为吸附强度指数; k_T 为 Temkin 吸附平衡常数 ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$); A 表示与吸附热相关的常数.

2 结果与讨论

2.1 WSNB 和 WSNB-UV 的表征

表 1 为 WSNB 和 WSNB-UV 的元素组成、平均粒径、比表面积和总孔体积等表征结果. 通过计算元素的量比来确定 WSNB 和 WSNB-UV 的芳香性 (H/C)、亲水性 (O/C) 和极性 [(O+N)/C]. H/C 值越小, 说明样品的芳香性越强; O/C 值越小, 说明样品的疏水性越强; (O+N)/C 值越大, 则说明样品的极性越强^[26]. 由表 1 可知, WSNB-UV 的芳香性和粒径相较于 WSNB 降低, 而极性增强, 这与 Yang 等^[27]和 Rechberger 等^[28]的研究结果基本一致. 这可能是由于老化后 WSNB 表面不稳定 C 的损失, 同时, 由于水体持久性自由基的氧化作用, WSNB 表面形成了含氧官能团, 导致 H/C、O/C 和 (O+N)/C 的比值都相应增加^[29]. WSNB 老化后, 比表面积由 $302.37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大至 $364.58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总孔体积由 $2.83 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $2.91 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积增大的原因可能是老化使 WSNB 的表面破碎, 从而导致其比表面积增大, 同时水分对 WSNB 的侵蚀可使其内部的挥发性有机化合物和孔隙中的杂质被冲洗出来, 从而使得总孔体积升高.

表 1 WSNB 和 WSNB-UV 的物理化学性质

Table 1 Physico-chemical characteristics of WSNB and WSNB-UV

NBC	$\omega(\text{C})/\%$	$\omega(\text{H})/\%$	$\omega(\text{O})/\%$	$\omega(\text{N})/\%$	H/C	O/C	(O+N)/C	平均粒径 /nm	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总孔体积 / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
WSNB	62.12	1.27	10.47	0.64	0.02	0.17	0.18	100	302.37	2.83
WSNB-UV	54.57	1.48	28.41	0.58	0.03	0.52	0.53	83	364.58	2.91

图 1 为 WSNB 和 WSNB-UV 的 SEM 和 TEM 图谱. 从中可以看出, WSNB 表面结构较为规则, 呈现光滑的片状形态. 与 WSNB 相比, WSNB-UV 表面粗糙, 微观结构有明显变化, 表面发生剥离, 孔道结构破碎成更加细小的碎片, 小颗粒堆砌于大颗粒之上, 出现蜂窝状结构特征.

WSNB 和 WSNB-UV 吸附 CIP 前后的 FTIR 图谱如图 2 所示, 从中可以看出, WSNB 和 WSNB-UV 具有相似的峰形, 3411 cm^{-1} 附近的峰为羟基 (—OH) 的伸缩振动峰, 2922 cm^{-1} 附近的峰为脂肪性 —CH₂— 不对称伸缩振动峰, 1618 cm^{-1} 附近的峰为 —COOH 中 C=O 的伸缩振动峰, 1423 、 1380 、 1056 和 864 cm^{-1} 附近的峰分别为芳香性 —OH 伸缩振动峰、C—H 伸缩振动峰、C—O 伸缩振动峰和 N—H 弯曲

振动峰^[30~32]. 由图 2 可知, WSNB 表面具有丰富的含氧官能团 (—OH、—COOH 和 —CHO 等), 同时老化前后其表面含氧官能团未发生改变. WSNB-UV 吸附 CIP 前后特征峰未出现峰的偏移或消失, 但峰强度发生了一定的变化, 位于 3411 cm^{-1} 的 —OH 伸缩振动峰减弱, 1056 cm^{-1} 的 C—O 峰强度增强, 说明吸附过程中 —OH 的 H 被取代^[33]. 此外, CIP 以 CIP⁺ 的形式存在时, WSNB-UV 表面 —OH 基团与带正电荷的 —NH 之间的静电作用也参与了 CIP 在 WSNB-UV 上的吸附, 消耗了 WSNB-UV 表面的 —OH.

2.2 吸附动力学

由图 3 可以看出, WSNB 和 WSNB-UV 对 CIP 的吸附动力学趋势相似, 在反应前 6 h, WSNB 和 WSNB-UV 对 CIP 的吸附量均迅速上升, 在 6 h 分别

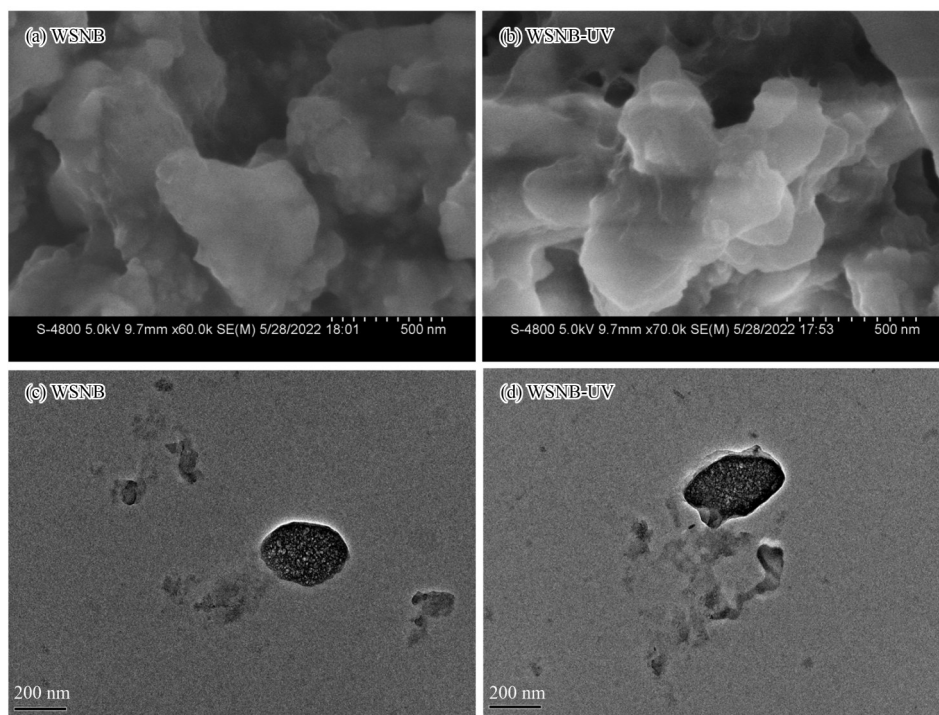


图1 WSNB和WSNB-UV的SEM和TEM图谱
Fig. 1 SEM and TEM images of WSNB and WSNB-UV

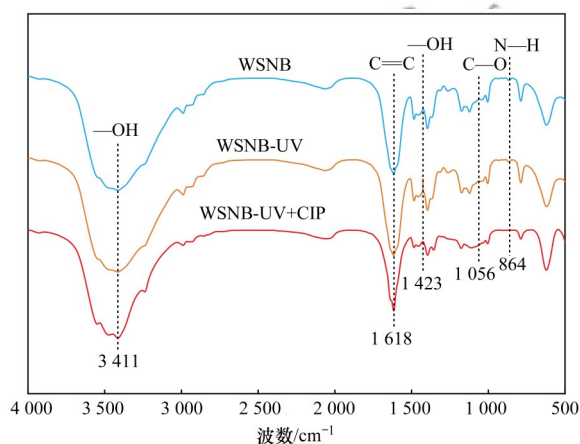


图2 WSNB和WSNB-UV吸附CIP前后的FTIR图谱
Fig. 2 FTIR spectra of WSNB, WSNB-UV, and WSNB-UV with CIP adsorption

达到了其饱和吸附量 $249.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $448.89 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

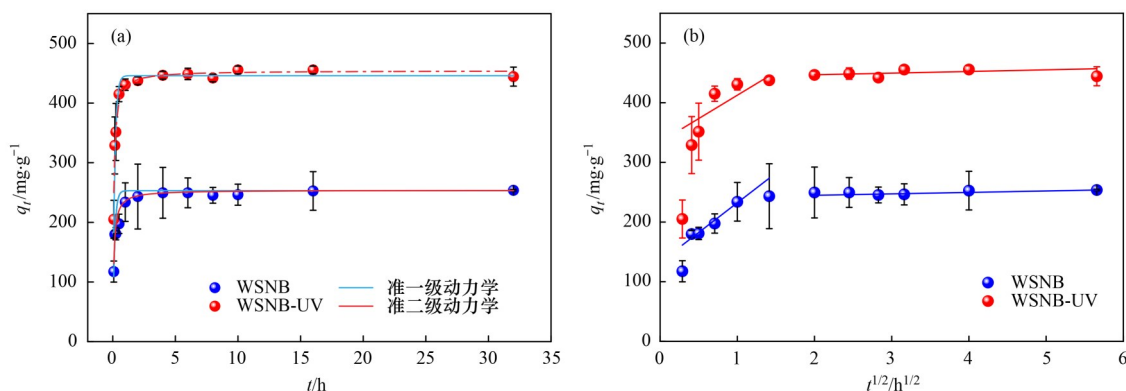


图3 WSNB和WSNB-UV吸附CIP的动力学拟合曲线
Fig. 3 Adsorption kinetics of CIP onto WSNB and WSNB-UV

在相同的吸附时间, WSNB-UV对CIP的吸附量均比WSNB大, 这主要是因为WSNB-UV具有更大的比表面积和总孔体积, 可为CIP提供更多的吸附位点.

由表2可知, 准二级动力学方程拟合得到的 R^2 均大于0.977, 且平衡吸附量 q_m 更接近实验数据. 因此, 相比准一级动力学方程, 准二级动力学方程可以更好地描述WSNB和WSNB-UV对CIP的吸附动力学过程, 表明WSNB和WSNB-UV对CIP的整个吸附过程是以化学吸附为主^[34].

分别以 $t^{1/2}$ 和 q_t 为横纵坐标作图, 以颗粒内扩散方程对WSNB和WSNB-UV吸附CIP动力学数据进行拟合, 拟合结果如图3(b)所示, 拟合参数见表2. 从拟合结果可以看出, WSNB和WSNB-UV对CIP的吸附过程主要分为两个阶段. 第1阶段扩散驱动力增大, CIP穿过液膜扩散到WSNB和WSNB-UV的表面

被其快速吸附^[35]. 第2阶段由于WSNB和WSNB-UV具有高反应活性和丰富的孔隙结构,CIP分子通过孔道继续向材料内部扩散并与WSNB和WSNB-UV的特征基团发生作用^[36]. 由表2中的结果可知,扩散速率常数大小为 $K_{d1} < K_{d2}$,说明CIP在WSNB和WSNB-UV内部的扩散相较于颗粒表层的扩散更快,这主要是因为,在吸附初始阶段,由于WSNB被明显破坏,孔壁变薄,表面发生断裂形成碎片,导致表面的吸附位点被堵塞,不利于对CIP的吸附. 由图3(b)可知,2个阶段的拟合线均未过原点,且边界层常数 C_1 和 C_2 均不为0,说明颗粒内扩散不是吸附过程的唯一控速步骤,WSNB和WSNB-UV对CIP的吸附可能由表面扩散和颗粒内扩散共同控制^[37].

2.3 吸附等温线

图4为WSNB和WSNB-UV吸附CIP的等温吸附拟合曲线. 从中可以看出,当CIP的平衡浓度小于 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,WSNB-UV对CIP的吸附作用更为快速且明显. 当CIP平衡浓度继续升高至 $30\sim80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围时,吸附量增加趋于平缓.

由表3可知,Langmuir模型能较好地拟合WSNB对CIP的吸附过程,这表明WSNB和WSNB-UV对CIP的等温吸附过程可被Langmuir模型很好地描述,说明WSNB和WSNB-UV对CIP的吸附主要以单分子层吸附为主^[38]. Langmuir模型拟合所得的WSNB和WSNB-UV对CIP的最大吸附量分别为 $607.69\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$

和 $920.73\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,由此可见WSNB-UV对CIP的实际吸附性能优于WSNB. 这主要是因为老化作用使纳米生物炭的比表面积增大,吸附位点增加,同时在老化过程中引入了更多的含氧官能团,WSNB-UV表面的羟基等含氧官能团与CIP分子之间产生氢键作用,从而提高了对CIP的吸附量^[39]. WSNB和WSNB-UV对CIP吸附拟合数据通过Freundlich模型拟合所得的 K_F 分别为 $107.17\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $140.27\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, K_F 与吸附能力正相关,表明老化作用增强了生物炭纳米颗粒的吸附能力. 同时,结合拟合数据还发现, Temkin模型也能很好地拟合WSNB-UV的吸附过程,表明静电作用存在于WSNB和WSNB-UV对CIP的吸附过程中.

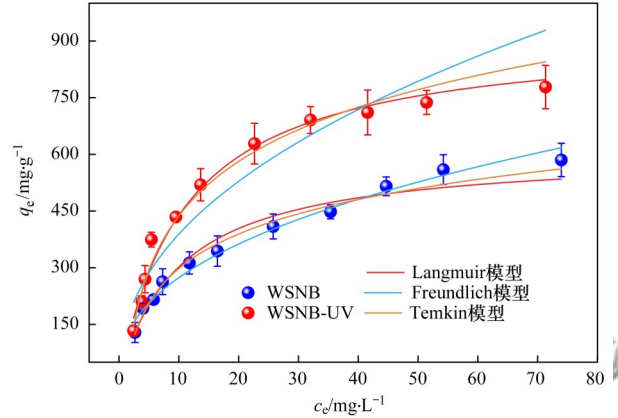


图4 WSNB和WSNB-UV对CIP的吸附等温线拟合
Fig. 4 Adsorption isotherm curves for CIP adsorption on WSNB and WSNB-UV

表2 WSNB和WSNB-UV吸附CIP的动力学模型拟合参数
Table 2 Kinetic parameters for CIP adsorption on WSNB and WSNB-UV

项目	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/h^{-1}	R^2	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$	R^2
WSNB	253.05	6.79	0.929	254.06	0.05	0.977
WSNB-UV	446.01	6.39	0.862	454.40	0.03	0.918

项目	颗粒内扩散方程					
	$K_{d1}/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}^{1/2})^{-1}$	C_1	R_1^2	$K_{d2}/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}^{1/2})^{-1}$	C_2	R_2^2
WSNB	132.70	99.60	0.559	239.93	2.43	0.900
WSNB-UV	334.32	78.26	0.448	441.27	2.78	0.180

表3 WSNB和WSNB-UV吸附CIP的等温线拟合参数
Table 3 Isotherm parameters for CIP adsorption on WSNB and WSNB-UV

项目	Langmuir模型			Freundlich模型			Temkin模型		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n}$	n	R^2	A	$k_T/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
WSNB	607.69	0.098	0.977	107.17	2.457	0.99	131.76	0.958	0.986
WSNB-UV	920.73	0.090	0.969	140.27	2.257	0.99	207.53	0.822	0.976

2.4 溶液pH值对CIP吸附的影响

图5(a)为溶液pH值对WSNB和WSNB-UV吸附CIP的影响. 从中可以看出,在初始溶液pH值为8时,WSNB和WSNB-UV对CIP的最大吸附容量分别

为 $250\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $263.26\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 从图5(b)的Zeta电位可知,WSNB和WSNB-UV的 pH_{PZC} 分别为2.45和2.12,这意味着此时其表面上的净电荷均为零. 当溶液pH值为 $3\sim10$ 时,WSNB和WSNB-UV的表面电荷

为负, 随着溶液 pH 值的增加, H^+ 浓度降低, WSNB-UV 的 Zeta 电位增加, 导致带负电的 WSNB-UV 和带正电的 CIP 之间的静电吸引作用增强, 这可以解释 pH 值在 2~5 时 CIP 吸附量逐渐增加的现象^[40]. 在 pH 值为 8 时, 含有两性离子的 CIP 分子具有最低的溶解度和最高的疏水性, 促进了 CIP 分子快速到达 WSNB 和 WSNB-UV 表面, 并在 pH 值为 8 时出现最高吸附^[41]. 结合 CIP 的 $pK_{a1} = 6.08$, $pK_{a2} = 8.41$, 当

pH > 8.41 时, CIP 主要以阴离子的形式存在, 随着溶液 pH 值的增加, CIP 上的酸性官能团解离逐渐变为带负电荷, 与带有相同电荷的 WSNB 和 WSNB-UV 相互排斥, 抑制 CIP 吸附到其表面, 从而在 pH 值为 8 时表现出吸附量急剧下降^[42]. 此外, 相比 WSNB, WSNB-UV 对 CIP 的吸附受 pH 影响较小, 可能是因为老化造成 WSNB 结构的塌陷与过酸和过碱带来的吸附影响相互制衡.

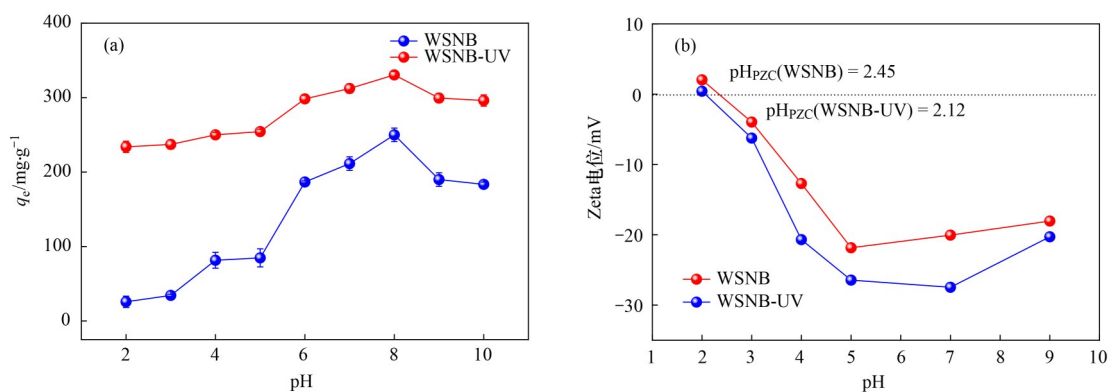


图5 溶液 pH 值对 WSNB 和 WSNB-UV 吸附 CIP 的影响

Fig. 5 Effect of pH values of solution on CIP adsorption by the WSNB and WSNB-UV

2.5 NBC 浓度梯度对 CIP 吸附的影响

WSNB 和 WSNB-UV 浓度梯度对 CIP 吸附量和去除率的影响如图 6 所示. 从中可以看出, 当浓度梯度从 $\rho(\text{TOC})$ 为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, WSNB 和 WSNB-UV 对 CIP 的去除率逐渐增大, 但单位吸附量逐渐减小, 并在浓度 $\rho(\text{TOC})$ 为 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时趋于平衡. 这可能是因为吸附发生过程中, WSNB 和 WSNB-UV 浓度的增加促使吸附位点随之增加, 但部分吸附位点却未能与 CIP 发生结合, 且浓度增大到一定程度会引起 WSNB 和 WSNB-UV 的稳定性下降, 发生自身团聚, 不利于溶液中的 CIP 扩散到其内部的吸附位点, 从而导致单位质量的 WSNB 和 WSNB-UV 对 CIP 的吸附量减小^[43].

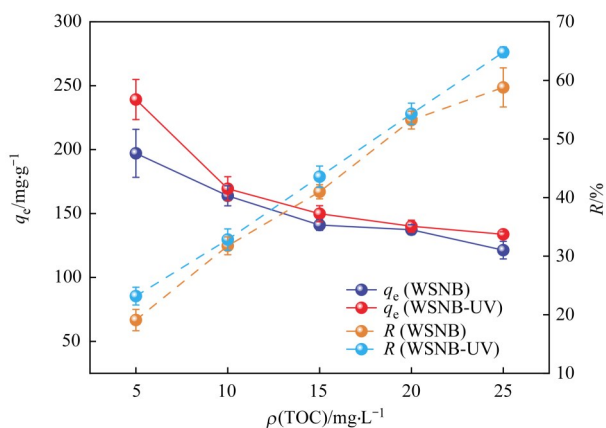


图6 WSNB 和 WSNB-UV 浓度梯度对其吸附 CIP 的影响

Fig. 6 Effect of the concentration gradient of WSNB and WSNB-UV on the CIP adsorption

2.6 吸附机制探讨

WSNB-UV 对 CIP 的吸附机制主要包括孔隙填充、静电引力和氢键作用等(图 7). 根据 SEM 和 TEM 图可知, 相较于 WSNB, WSNB-UV 表面含有大量孔隙, 发达的孔结构和较大的比表面积, 这给 CIP 提供了更多的吸附位点. 从吸附动力学可知, CIP 的吸附过程为孔隙填充作用, 随着吸附时间的增加, 吸附位点被逐渐占据, 扩散驱动力减弱, 吸附能力开始降低, 吸附容量最终趋于平衡. 根据表 1 可知, WSNB-UV 的 O/C 值增大, 亲水性增强, 但本研究结果表明 WSNB-UV 对 CIP 的吸附反而增强, 表明亲疏水作用在 WSNB-UV 吸附 CIP 的过程中不是主要机制. 前述有关溶液 pH 值对 CIP 吸附量的影响实验结果表明, CIP 和 WSNB-UV 表面离子在不同酸碱程度下显现出不同的带电性, 当 CIP 与 WSNB-UV 表面离子产生静电排斥作用时, 吸附量下降, 当 CIP 与 WSNB-UV 表面离子发生静电引力作用时, 吸附量增大, 由此说明静电相互作用在 WSNB-UV 吸附 CIP 的过程中起主导作用. 由 FTIR 图(图 2)可以看出, WSNB-UV 吸附 CIP 后特征峰发生了一定变化, 位于 3411 cm^{-1} 处的 $-OH$ 伸缩振动峰减弱, 1056 cm^{-1} 处的 $C-O$ 伸缩振动峰增强, 说明吸附过程中 $-OH$ 中的 H 被取代. 另外, CIP 以 CIP^+ 的形式存在时, WSNB-UV 表面 $-OH$ 基团与带正电荷的 $-NH$ 之间的静电作用也参与了 CIP 在 WSNB-UV 上的吸附, 消耗了 WSNB-UV 表面的 $-OH$. FTIR 图谱中可看出

WSNB-UV 表面含有一OH、C=C、C—O 和 N—H 等丰富的官能团, 这些官能团可以通过与 CIP 间形成氢键以及产生疏水作用促进 WSNB-UV 对 CIP 的吸附, 进一步证明氢键作用参与吸附过程^[44, 45].

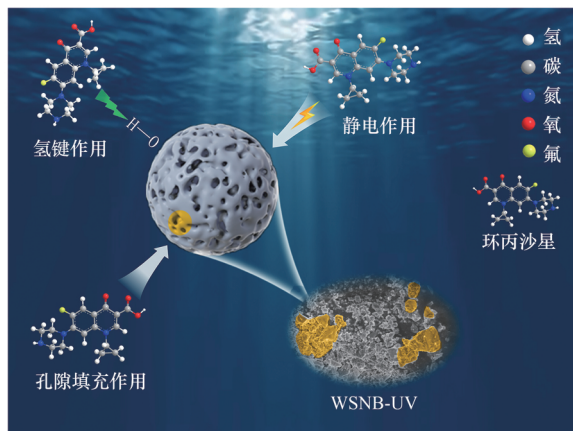


图7 WSNB-UV 对 CIP 吸附机制示意

Fig. 7 Potential mechanisms of CIP adsorption by WSNB-UV

3 结论

(1) 与 WSNB 相比, WSNB-UV 具有更大的比表面积和总孔体积. 老化后 WSNB 表面破损、孔道塌陷, 极性增强, 芳香性降低, 表面的一OH 和 C=C 数量增加.

(2) 吸附动力学实验表明, WSNB 和 WSNB-UV 对 CIP 的吸附行为均与准二级动力学模型相吻合. 吸附等温线结果表明, Langmuir 模型能更好地拟合 WSNB 和 WSNB-UV 对 CIP 的吸附, 说明吸附过程是以单分子层化学吸附为主, 且主要的吸附机制为孔隙填充、静电引力和氢键作用.

(3) 相比 WSNB, WSNB-UV 对 CIP 的吸附量显著增加, 说明老化处理增强了 NBC 对共存污染物的吸附能力. 溶液 pH 值和纳米生物炭浓度梯度是 CIP 在 WSNB 和 WSNB-UV 上吸附的重要因素, 其中, 当溶液 pH 值为中性范围时, 吸附量最大, 在低浓度条件下, 更有利于 WSNB 和 WSNB-UV 对 CIP 的吸附.

参考文献:

- [1] Lian F, Wang Z Y, Xing B S. Nano-black carbon (biochar) released from pyrogenic carbonaceous matter as a super suspending agent in water/soil environments[J]. *Biochar*, 2021, **3**(1): 1-3.
- [2] Chen Y J, Ma R, Pu X C, *et al.* The characterization of a novel magnetic biochar derived from sulfate-reducing sludge and its application for aqueous Cr(VI) removal through synergistic effects of adsorption and chemical reduction[J]. *Chemosphere*, 2022, **308**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.136258.
- [3] Xu L, Fang H Y, Deng X, *et al.* Biochar application increased ecosystem carbon sequestration capacity in a Moso bamboo forest[J]. *Forest Ecology and Management*, 2020, **475**, doi: 10.1016/j.foreco.2020.118447.
- [4] Liu G C, Zheng H, Jiang Z X, *et al.* Formation and

physicochemical characteristics of nano biochar: Insight into chemical and colloidal stability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(18): 10369-10379.

- [5] Jha P, Biswas A K, Lakaria B L, *et al.* Biochar in agriculture – prospects and related implications[J]. *Current Science*, 2010, **99**(9): 1218-1225.
- [6] Spokas K A, Novak J M, Masiello C A, *et al.* Physical disintegration of biochar: An overlooked process[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, **1**(8): 326-332.
- [7] Fang J, Cheng L L, Hameed R, *et al.* Release and stability of water dispersible biochar colloids in aquatic environments: Effects of pyrolysis temperature, particle size, and solution chemistry[J]. *Environmental Pollution*, 2020, **260**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114037.
- [8] Sigmund G, Huber D, Bucheli T D, *et al.* Cytotoxicity of biochar: A workplace safety concern? [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, **4**(9): 362-366.
- [9] Chen X Y, Wu W P, Han L, *et al.* Carbon stability and mobility of ball milled lignin- and cellulose-rich biochar colloids[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **802**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149759.
- [10] 马文艳, 裴鹏刚, 高歌, 等. 微纳米粒径生物炭的结构特征及其对 Cd²⁺ 吸附机制[J]. *环境科学*, 2022, **43**(7): 3682-3691.
- [11] Ma W Y, Pei P G, Gao G, *et al.* Structural characteristics of micro-nano particle size biochar and its adsorption mechanism for Cd²⁺ [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(7): 3682-3691.
- [12] Swaren L, Safari S, Konhauser K O, *et al.* Pyrolyzed biomass-derived nanoparticles: a review of surface chemistry, contaminant mobility, and future research avenues to fill the gaps[J]. *Biochar*, 2022, **4**(1), doi: 10.1007/s42773-022-00152-3.
- [13] Cao Y, Ma C X, Yao J N, *et al.* Impact of biochar colloids on thallium (I) transport in water-saturated porous media: Effects of pH and ionic strength[J]. *Chemosphere*, 2023, **311**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137152.
- [14] Zhao K, Shang J Y. Transport of biochar colloids under unsaturated flow condition: Roles of chemical aging and cation type[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, **859**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.160415.
- [15] Yang W, Shang J Y, Li B G, *et al.* Surface and colloid properties of biochar and implications for transport in porous media[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, **50**(23): 2484-2522.
- [16] Xu D, Zhang G C, Ni X, *et al.* Effect of different aging treatments on the transport of nano-biochar in saturated porous media[J]. *Chemosphere*, 2023, **323**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.138272.
- [17] Mia S, Dijkstra F A, Singh B. Aging induced changes in biochar's functionality and adsorption behavior for phosphate and ammonium[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(15): 8359-8367.
- [18] Ramanayaka S, Tsang D C W, Hou D Y, *et al.* Green synthesis of graphitic nanobiochar for the removal of emerging contaminants in aqueous media[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **706**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135725.
- [19] Liu G C, Pan M Q, Song J Y, *et al.* Investigating the effects of biochar colloids and nanoparticles on cucumber early seedlings[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **804**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.150233.

- [19] Yin Z Z. Distribution and ecological risk assessment of typical antibiotics in the surface waters of seven major rivers, China [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2021, **23** (8): 1088-1100.
- [20] Meng L H, Zhao C, Wang T Y, *et al.* Efficient ciprofloxacin removal over Z-scheme ZIF-67/V-BiOI/O₃ heterojunctions: Insight into synergistic effect between adsorption and photocatalysis [J]. Separation and Purification Technology, 2023, **313**, doi: 10.1016/j.seppur.2023.123511.
- [21] 尉泽佳, 付雨, 赵鑫宇, 等. 喹诺酮类抗生素在城市典型水环境中的分配系数及其主要环境影响因子[J]. 环境科学, 2022, **43**(9): 4543-4555.
Ju Z J, Fu Y, Zhao X Y, *et al.* Distribution coefficient of QNs in urban typical water and its main environmental influencing factors [J]. Environmental Science, 2022, **43**(9): 4543-4555.
- [22] Xu L Y, Zhang H, Xiong P, *et al.* Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review [J]. Science of the Total Environment, 2021, 753, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141975.
- [23] 李玉琪, 赵白航, 张雨晴, 等. 纳米氧化铜颗粒和环丙沙星对好氧颗粒污泥的协同胁迫效应[J]. 中国环境科学, 2023, **43** (1): 61-69.
Li Y Q, Zhao B H, Zhang Y Q, *et al.* Synergistic stress effect of copper oxide nanoparticles and ciprofloxacin on aerobic granular sludge [J]. China Environmental Science, 2023, **43**(1): 61-69.
- [24] 李杨洋, 梅沁源, 刘紫茵, 等. 樱桃萝卜对抗生素的富集作用及对细菌群落耐药性的影响[J]. 中国环境科学, 2023, **43** (1): 351-360.
Li Y Y, Mei Q Y, Liu Z Y, *et al.* Enrichment of antibiotics in cherry radish and its potential risk [J]. China Environmental Science, 2023, **43**(1): 351-360.
- [25] Zhao Q, Zhang S Y, Zhang X J, *et al.* Cation-Pi interaction: A key force for sorption of fluoroquinolone antibiotics on pyrogenic carbonaceous materials [J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(23): 13659-13667.
- [26] Wang H L, Cao X D, Rinklebe J. Biochar effects on environmental qualities in multiple directions [J]. Chemosphere, 2020, **250**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126306.
- [27] Yang K, Wang X L, Cheng H F, *et al.* Enhanced immobilization of cadmium and lead adsorbed on crop straw biochars by simulated aging processes [J]. Environmental Pollution, 2022, **302**, doi: 10.1016/j.envpol.2022.119064.
- [28] Rechberger M V, Kloss S, Rennhofer H, *et al.* Changes in biochar physical and chemical properties: Accelerated biochar aging in an acidic soil [J]. Carbon, 2017, **115**: 209-219.
- [29] Huang X Y, Lyu P, Li L F, *et al.* Effect of three aging processes on physicochemical and As (V) adsorption properties of Ce/Mn-modified biochar [J]. Environmental Research, 2022, **214**, doi: 10.1016/j.envres.2022.113839.
- [30] Peiris C, Gunatilake S R, Mlsna T E, *et al.* Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: A critical review [J]. Bioresource Technology, 2017, **246**: 150-159.
- [31] Zeng Z T, Ye S J, Wu H P, *et al.* Research on the sustainable efficacy of g-MoS₂ decorated biochar nanocomposites for removing tetracycline hydrochloride from antibiotic-polluted aqueous solution [J]. Science of the Total Environment, 2019, **648**: 206-217.
- [32] Hoslett J, Ghazal H, Katsou E, *et al.* The removal of tetracycline from water using biochar produced from agricultural discarded material [J]. Science of the Total Environment, 2021, **751**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141755.
- [33] Li N N, Liu Y F, Du C, *et al.* A novel role of various hydrogen bonds in adsorption, desorption and co-adsorption of PPCPs on corn straw-derived biochars [J]. Science of the Total Environment, 2023, **861**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.160623.
- [34] 陈文静, 石峻岭, 李雪婷, 等. 纳米零价铁改性生物炭对水中氨氮的吸附特性及机制 [J]. 环境科学, 2023, **44**(6): 3270-3277.
Chen W J, Shi J L, Li X T, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of ammonia nitrogen in water by nano zero-valent iron-modified biochar [J]. Environmental Science, 2023, **44**(6): 3270-3277.
- [35] Chen Y C, Liu J T, Zeng Q B, *et al.* Preparation of *Eucommia ulmoides* lignin-based high-performance biochar containing sulfonic group: Synergistic pyrolysis mechanism and tetracycline hydrochloride adsorption [J]. Bioresource Technology, 2021, **329**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.124856.
- [36] Rezaei R, Massinaei M, Moghaddam A Z. Removal of the residual xanthate from flotation plant tailings using modified bentonite [J]. Minerals Engineering, 2018, **119**: 1-10.
- [37] Yao B, Luo Z R, Du S Z, *et al.* Sustainable biochar/MgFe₂O₄ adsorbent for levofloxacin removal: Adsorption performances and mechanisms [J]. Bioresource Technology, 2021, **340**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125698.
- [38] 高惠子, 田伟君, 张子钰, 等. 锰氧化物改性生物炭基材料对典型喹诺酮类抗生素的吸附及其在人工湿地的应用 [J]. 环境科学, 2022, **43**(12): 5627-5634.
Gao H Z, Tian W J, Zhang Z Y, *et al.* Adsorption of typical quinolone antibiotics by manganese oxide-modified biochar substrate and its application in CWs [J]. Environmental Science, 2022, **43**(12): 5627-5634.
- [39] Jang H M, Kan E. Engineered biochar from agricultural waste for removal of tetracycline in water [J]. Bioresource Technology, 2019, **284**: 437-447.
- [40] Lei Y H, Chen W D, Lin Q W, *et al.* Synthesis of Fe(III)-doping Morchella-like porous magnesium hydroxide for the enhanced heterogeneous Fenton degradation of amphoteric antibiotics and anionic dyes [J]. Applied Surface Science, 2022, **606**, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.154970.
- [41] Li H B, Zhang D, Han X Z, *et al.* Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics [J]. Chemosphere, 2014, **95**: 150-155.
- [42] Tang Y, Chen Q M, Li W Q, *et al.* Engineering magnetic N-doped porous carbon with super-high ciprofloxacin adsorption capacity and wide pH adaptability [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **388**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122059.
- [43] Veclani D, Melchior A. Adsorption of ciprofloxacin on carbon nanotubes: Insights from molecular dynamics simulations [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, **298**, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111977.
- [44] Han L F, Ro K S, Sun K, *et al.* New evidence for high sorption capacity of hydrochar for hydrophobic organic pollutants [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50** (24): 13274-13282.
- [45] Cheng N, Wang B, Wu P, *et al.* Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review [J]. Environmental Pollution, 2021, **273**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116448.

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 Xiong, <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)