

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

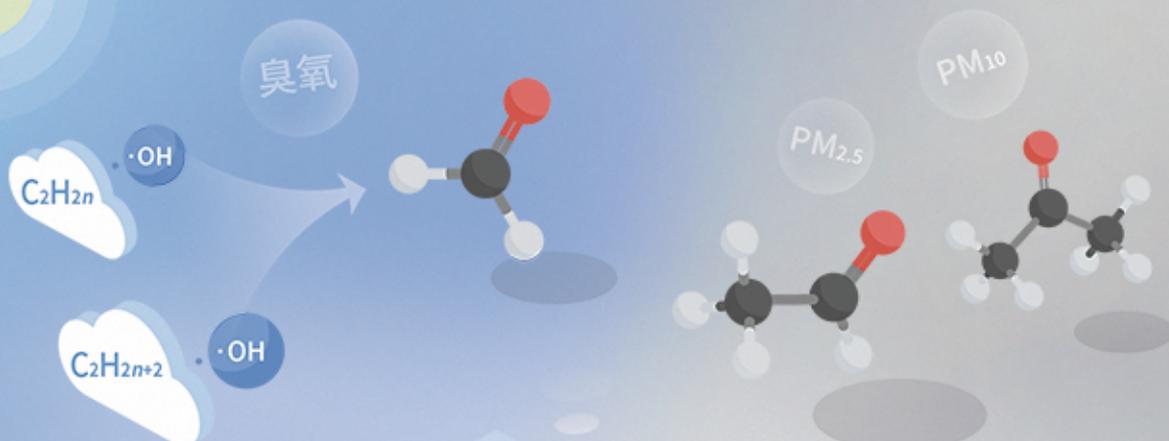
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

基于PMF和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析：以南京市观测为例
胡崑，王鸣，王红丽，景盛翱，陈文泰，卢兴东



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年1月

第42卷 第1期

Vol.42 No.1

目次

2019年国庆节前后北京气态氨和气溶胶铵盐浓度的同步观测 顾梦娜, 潘月鹏, 宋琳琳, 李萍, 田世丽, 武岳洋, 杨婷婷, 李浩洋, 石生伟, 吐莉尼沙, 吕雪梅, 孙倩, 方运霆 (1)

基于无人机探空和数值模拟天津一次重污染过程分析 杨旭, 蔡子颖, 韩素芹, 史静, 唐颖潇, 姜明, 邱晓滨 (9)

中原城市群典型城市秋冬季大气 PM_{2.5} 污染特征及溯源 苗青青, 姜楠, 张瑞芹, 赵孝因, 齐静文 (19)

沈阳市冬季大气 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源解析 王国祯, 任万辉, 于兴娜, 侯思宇, 张毓秀 (30)

保定地区 PM_{2.5} 中重金属元素的污染特征及健康风险评价 雷文凯, 李杏茹, 张兰, 徐静, 赵文吉, 刘子锐 (38)

基于 PMF 和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析: 以南京市观测为例 胡崑, 王鸣, 王红丽, 景盛翔, 陈文泰, 卢兴东 (45)

2019年天津市挥发性有机物污染特征及来源 高璟璇, 肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 唐逸, 杨宁, 李源, 毕温凯, 陈魁 (55)

柳州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析 刘齐, 卢星林, 曾鹏, 于爽 (65)

天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物 VOCs 的来源解析 罗瑞雪, 刘保双, 梁丹妮, 毕晓辉, 张裕芬, 冯银厂 (75)

2017年春夏期间南京地区臭氧污染输送影响及潜在源区 谢放尖, 陆晓波, 杨峰, 李文青, 李浩, 谢轶嵩, 王艳, 刘益和, 王庆九, 胡建林 (88)

2006~2019年珠三角地区臭氧污染趋势 赵伟, 高博, 卢清, 钟志强, 梁小明, 刘明, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳 (97)

大型石化企业邻近区域大气沉降中多环芳烃赋存特征及源解析 李大雁, 齐晓宝, 吴健, 黄沈发, 王敏, 沙晨燕, 沈城 (106)

叶片大气颗粒物滞纳能力评估方法的定量对比 岳晨, 李广德, 席本野, 曹治国 (114)

东江流域敌敌畏的排放量估算及归趋模拟 张冰, 张芊芊, 应光国 (127)

松花江哈尔滨段及阿什河抗生素的分布规律与生态风险评估 杨尚乐, 王旭明, 王伟华, 胡雪莹, 高立伟, 孙兴滨 (136)

东北小兴凯湖沉积物 POPs 污染特征及生态风险评估 李慧, 李捷, 宋鹏, 程云轩, 焦立新, 杨亚铮 (147)

河南省地表水源中 PPCPs 分布及生态风险评估 周颖, 吴东海, 陆光华, 姚晶晶, 魏磊, 韩枫 (159)

无锡-常州地下水水中内分泌干扰物的赋存特征和健康风险评估 王淑婷, 饶竹, 郭峰, 刘成海, 战楠, 王娅南, 彭洁, 杨鸿波 (166)

清江流域地表水重金属季节性分布特征及健康风险评估 刘昭, 周宏, 曹文佳, 刘伟, 兰圣涛 (175)

会仙岩溶湿地丰平枯时期地下水金属元素污染与健康风险 李军, 赵一, 邹胜章, 蓝美宁, 樊连杰, 谢浩, 秦月, 朱丹滢 (184)

三峡库区城镇化影响下河流 DOM 光谱特征季节变化 陈昭宇, 李思悦 (195)

不同植物覆盖下黄河三角洲湿地土壤中微塑料的分布 岳俊杰, 赵爽, 程昊东, 段鑫越, 石洪华, 汪磊, 端正花 (204)

基于宏基因组学探讨东平湖水库的菌群结构、耐药基因谱及其公共健康风险 张红娜, 崔娜, 申红妙 (211)

分层型水库藻类季相演替的细菌种群驱动机制 闫苗苗, 张海涵, 黄廷林, 宗容容, 刘凯文, 苗雨甜, 杨尚业, 黄鑫, 王娜 (221)

丹江口库区浮游真菌组成与功能及其影响因素 郑保海, 王晓宇, 李英军, 陈彦, 李百炼, 李玉英, 陈兆进 (234)

太湖出流河道藻颗粒变化及其水质效应 郭宇龙, 许海, 陈旭清, 郑建中, 詹旭, 朱广伟, 朱梦圆 (242)

石盘丘小流域不同土地利用方式下土壤氮磷流失形态及通量 邓华, 高明, 龙翼, 黎嘉成, 王盛燕, 王子芳 (251)

前期干旱天数对生物滞留系统除氮性能的影响 陈焱, 李欣芮, 郑爽, 刘臻, 余雪花, 程启洪 (263)

浒苔生物炭对雨水径流中氨氮的吸附特性及吸附机制 陈友媛, 李培强, 李闲驰, 孙萍, 赵新月, 李洁, 李晋, 辛至然 (274)

填料对潮汐流人工湿地中 CANON 作用强化的影响 刘冰, 郑煜铭, 秦会安, 古励 (283)

FeMnNi-LDHs 对水中 As(III) 的吸附性能与机制 廖玉梅, 余杰, 魏世强, 蒋珍茂 (293)

硝酸钙添加和铅改性膨润土覆盖联用控制底泥中磷释放的效果及机制 张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 俞阳, 张志斌 (305)

某市污水厂抗生素和抗生素抗性基因的分布特征 颜亚玮, 於驰晟, 李菲菲, 姚鹏城, 刘宏远 (315)

不同污泥在微波预处理-厌氧消化过程中抗性基因分布及菌群结构演替 李慧莉, 武彩云, 唐安平, 佟娟, 魏源送 (323)

天然富硒土地划定的富硒阈值 王惠艳, 曾道明, 郭志娟, 成晓梦, 彭敏, 孙跃 (333)

融合自然-人为因子改进回归克里格对土壤镉空间分布预测 高中原, 肖荣波, 王鹏, 邓一荣, 戴俊杰, 刘楚藩 (343)

南方典型水稻土镉(Cd)累积规律模拟 戴雅婷, 傅开道, 杨阳, 王美娥, 陈卫平 (353)

闽西南土壤-水稻系统重金属生物可给性及健康风险 林承奇, 蔡宇豪, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 黄华斌 (359)

干湿交替灌溉制度下纳米修复材料对杂交水稻籽粒 Cd 累积及产量的影响 杨茹, 陈馨睿, 张颖, 崔俊义, 武立权, 马友华, 廖江, 何海兵 (368)

三元复合调理剂对土壤镉赋存形态和糙米镉累积的调控效应 蒋毅, 刘雅, 辜娇峰, 杨世童, 曾雄, 王轩宇, 周航, 廖柏寒 (378)

风化煤组配改良剂结合水分管理对水稻根际土壤与稻米甲基汞含量的影响 郑顺安, 吴泽赢, 杜兆林, 倪润祥, 姚启星 (386)

不同施肥措施对水稻土壤微生物拮抗性的影响 郑开凯, 马志远, 孙波, 梁玉婷 (394)

氮添加影响下新疆天山雪岭云杉林土壤酶活性及其与环境因子的相关性 张涵, 贡璐, 刘旭, 邵康, 李昕竹, 李蕊希 (403)

黄土丘陵区撂荒农田土壤酶活性及酶化学计量变化特征 钟泽坤, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (411)

生物炭对土壤酶活性和细菌群落的影响及其作用机制 冯慧琳, 徐辰生, 何欢辉, 曾强, 陈楠, 李小龙, 任天宝, 姬小明, 刘国顺 (422)

植被恢复对刺萼龙葵根际土壤细菌群落结构与功能的影响 张瑞海, 宋振, 付卫东, 鄂玲玲, 高金会, 王然, 王忠辉, 张国良 (433)

黄壤稻田土壤微生物量碳氮及水稻品质对生物炭配施氮肥的响应 史登林, 王小利, 刘安凯, 侯再芬, 梁国太 (443)

等碳量添加秸秆和生物炭对土壤呼吸及微生物量碳氮的影响 何甜甜, 王静, 符云鹏, 符新妍, 刘天, 李亚坤, 李建华 (450)

秸秆与氮肥配比对农田土壤内外源碳释放的影响 孙昭安, 张轩, 胡正江, 王开永, 陈清, 孟凡乔 (459)

生物炭与化肥混合对氨挥发和磷固定的影响 杨文娜, 邓正昕, 李娇, 郑杰炳, 王子芳, 高明 (467)

氮肥减投条件下膜材料使用对稻田氨挥发排放的影响 俞映惊, 王梦凡, 杨根, 何世颖, 段婧婧, 杨林章, 薛利红 (477)

微塑料对斑马鱼胚胎孵化影响及其在幼鱼肠道中的积累 赵佳, 饶本强, 郭秀梅, 高进勇 (485)

无人机热红外支持下的城市微尺度热环境模拟 阳少奇, 冯莉, 田慧慧, 刘艳霞 (492)

基于人居尺度的中国城市热岛强度时空变化及其驱动因子解析 孙艳伟, 王润, 郭青海, 高超 (501)

《环境科学》征订启事(8) 《环境科学》征稿简则(220) 信息(233, 352, 421)

浒苔生物炭对雨水径流中氨氮的吸附特性及吸附机制

陈友媛^{1,2,3}, 李培强¹, 李闲驰⁴, 孙萍¹, 赵新月¹, 李洁¹, 李晋¹, 辛至然¹

(1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100; 2. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100; 3. 中国海洋大学山东省海洋环境地质工程重点实验室, 青岛 266100; 4. 山东省青岛第九中学, 青岛 266100)

摘要: 为探究生物滞留池填料(浒苔生物炭)处理雨水径流氨氮(NH_4^+ -N)的去除效果及机制, 进行室内批量吸附实验, 在对浒苔生物炭进行碱改性(1、2 和 3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 改性, 分别标记为 BC1、BC2 和 BC3)基础上, 开展改性前后浒苔生物炭对 NH_4^+ -N 吸附性能研究. 结果表明: ①适宜浓度的碱改性提高了浒苔生物炭的比表面积和表面微观结构, 增加了 O 元素含量, 丰富了表面官能团, 其中 BC2 改性效果最好. ②浒苔生物炭对 NH_4^+ -N 的吸附在 pH 值 9.0 和生物炭投加量 0.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附量最大, BC1 和 BC2 的吸附量比 BC 分别提高 6.4% 和 10.8%, BC3 则降低 13.7%, BC2 吸附效果最好, 饱和吸附量达 16.76 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. ③浒苔生物炭对 NH_4^+ -N 的吸附机制为单分子层的化学吸附, 吸附过程受到生物炭的高 pH 值、孔隙的静电吸引以及表面羟基(—OH)、羧基(—COOH)和碳氧单键(C—O)等官能团的络合氧化等的促进作用. 综上所述, 适量的 NaOH 来改性浒苔生物炭能够提高对 NH_4^+ -N 的吸附效果, 可作生物滞留池的填料来去除 NH_4^+ -N 污染.

关键词: 生物滞留池; 浒苔生物炭; 氨氮; 吸附特性; 吸附机制

中图分类号: X131.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)01-0274-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202004051

Effect of *Enteromorpha prolifera* Biochar on the Adsorption Characteristics and Adsorption Mechanisms of Ammonia Nitrogen in Rainfall Runoff

CHEN You-yuan^{1,2,3}, LI Pei-qiang¹, LI Xian-chi⁴, SUN Ping¹, ZHAO Xin-yue¹, LI Jie¹, LI Jin¹, XIN Zhi-ran¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3. Shandong Provincial Key Laboratory of Marine Environment and Geological Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 4. Qingdao No. 9 High School, Qingdao 266100, China)

Abstract: In order to study the performance and mechanisms of bioretention pond media (*Enteromorpha prolifera* biochar) for NH_4^+ -N removal in rainfall runoff, three kinds of alkali modified biochars (marked as BC1, BC2, and BC3) were prepared with various concentrations of NaOH solution (1, 2, and 3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) to explore their adsorption performance for NH_4^+ -N. The results showed that: ① Appropriate modifications of the NaOH concentration increased the specific surface area and surface microstructure of biochar, with the content of O and the surface functional groups being enriched. In addition, BC2 possessed the best adsorption performance. ② The adsorption capacity reached a maximum when the pH was 9.0 and the dosage of biochar was 0.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Compared with BC, the adsorption capacity of BC1 and BC2 increased by 6.4% and 10.8%, respectively, while BC3 decreased by 13.7%. Moreover, BC2 had an optimal adsorption efficiency with a saturated adsorption capacity of 16.76 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. ③ The adsorption mechanism of biochar belonged to chemical adsorption with a monomolecular layer. The adsorption process was promoted by the high pH of biochar, the electrostatic attraction of biochar pores, the complexation and oxidation of the functional groups of hydroxyl (—OH), carboxyl (—COOH), and carbon-oxygen single bond (C—O). To sum up, the proper amount of NaOH to modify biochar can improve the adsorption performance of NH_4^+ -N, and the modified biochar can be used as media of the bioretention pond to remove NH_4^+ -N.

Key words: bioretention pond; *Enteromorpha prolifera* biochar; NH_4^+ -N; adsorption characteristics; adsorption mechanism

城市中大量不透水路面的使得降雨入渗补给量减少, 大幅增加的雨水径流往往携带较高浓度的氮、磷等污染物^[1], 汇入水体后导致水中耗氧速率大于复氧速率^[2], 进而引起水体黑臭^[3]. 雨水径流中的氮以多种形式存在, 其中氨氮(NH_4^+ -N)约占无机氮总量的 24%~38%^[4], 每转化 1 mg NH_4^+ -N 需耗氧 4.57 mg , 严重威胁水环境安全. 因此, NH_4^+ -N 作为治理黑臭水体的主要控制指标^[5], 研究其去除效果至关重要.

生物滞留池是重要的“海绵”设施, 一般由蓄水池、土层和填料层等构成, 通过过滤、吸附和微生物

降解作用有效且稳定地去除悬浮固体和重金属等污染物^[6,7], 削减初期雨水径流污染^[8]. 但它对于氮的去除效果不稳定(去除率为 -39%~87%)^[9,10], 主要有两个原因: 一是常见填料层的阳离子交换能力弱, 对氮的去除性能受限制^[11], 二是滞留池不一定具备底部淹没区、充足碳源及有利于 NH_4^+ -N 转化的缺氧环境^[12]. 针对上述问题, 本文考虑提高填料层

收稿日期: 2020-04-07; 修订日期: 2020-06-24

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2019MD033)

作者简介: 陈友媛(1966~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为水资源保护与水污染控制, E-mail: youyuan@ouc.edu.cn

对 NH_4^+ -N的吸附效果, 稳定其去除效率, 消除去除率为负值现象。

利用填料介质吸附法去除 NH_4^+ -N具有操作简便、稳定、成本低和应用广等特点^[13]。生物滞留池常用的填料层为砂石层, 用阳离子交换能力强的生物炭替代砂石等填料, 能提高 NH_4^+ -N的吸附潜力^[14]。生物炭是一种富碳产物, 其比表面积大、孔隙和表面电荷丰富^[15], 有研究表明在 25℃ 下添加 3 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 食物垃圾生物炭可去除 92.67% 的 NH_4^+ -N^[16]。但生物炭对 NH_4^+ -N的吸附效果受生物炭原料的影响, 对于 1400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4^+ -N 初始浓度, 木屑与稻壳生物炭的吸附量分别为 3.12 ~ 4.13 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[17] 和 37.6 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[18]。目前, 藻类生物炭对 NH_4^+ -N的吸附研究较少, 浒苔是青岛地区经常暴发的海洋大型藻类, 政府鼓励浒苔资源化利用, 将其作为原料制成浒苔生物炭对 NH_4^+ -N的去除效果还有待研究。此外, 原始生物炭对污染物吸附量较低, 为提高吸附效果, 可对生物炭进行碱改性(如 NaOH), 增加生物炭表面含氧官能团和阳离子交换容量, 提高去除效果^[19]。研究表明碱改性后玉米秸秆生物炭的 NH_4^+ -N 吸附量提高 1.76 倍^[20]。因此, 本研究将原始浒苔生物炭进行碱改性, 以期提高其对 NH_4^+ -N的吸附效果。

生物炭表面通常带负电, 能够增强对 NH_4^+ -N的静电吸引作用^[21], 也有研究认为生物炭对 NH_4^+ -N的吸附更符合准二级动力学模型, 为化学吸附, 表面含氧官能团尤其是羟基(—OH)和羧基(—COOH)参与 NH_4^+ -N吸附过程^[22], 具体吸附机制与研究条件有关。但是浒苔生物炭及其碱改性后对 NH_4^+ -N的去除效果和作用机制尚不明确, 有待进一步研究。

本研究以浒苔为原料制备生物炭, 利用 NaOH 对其进行改性, 吸附模拟雨水径流环境中的 NH_4^+ -N, 主要目的如下: ①探究碱改性对浒苔生物炭理化性质的影响; ②阐明浒苔生物炭对 NH_4^+ -N的吸附特征; ③揭示浒苔生物炭对 NH_4^+ -N的吸附机制。通过分析影响浒苔生物炭吸附 NH_4^+ -N的因素, 实现浒苔的资源化利用。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备

浒苔风干后粉碎, 过 2 mm 筛。取适量浒苔粉于坩埚中, 压实后盖上盖子, 置于精确控温马弗炉中, 以 4℃·min⁻¹ 速率升至 400℃, 恒温 2 h 后自然冷却取出, 过 60 目筛, 得到原始浒苔生物炭(BC)。

取制备的 BC 30.0 g 于 3 个锥型瓶中, 分别加

入 100 mL 浓度为 1、2 和 3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 磁力搅拌器以 125 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌 12 h。将改性后的 BC 反复用去离子水浸泡抽滤清洗, 待 pH 稳定, 在 70℃ 下烘干至恒重, 得到 NaOH 改性浒苔生物炭 BC1、BC2 和 BC3。

1.2 生物炭的表征

生物炭的产率计算公式如下:

$$\mu = m_1/m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_0 为浒苔生物质的质量(g), m_1 为制备的浒苔生物炭的质量(g), μ 为生物炭的产率(%)。

生物炭 pH 值参考木质活性炭 pH 值的测定方法 GB/T 12496.7-1999, 将生物炭与水以 1:20 (质量比) 浸泡后测得。生物炭样品的 C、H 和 N 元素含量用元素分析仪 (Vario ELIII, Elementar, Germany) 测定, O 元素在无灰分基础上利用差减法得到。其表面形态采用扫描电子显微镜 (Hitachi S-4800) 观察, 比表面积采用比表面仪 (Autosorb-iQ3) 测定, 表面官能团由傅里叶红外光谱仪 (BRUKER TENSOR 27) 进行分析。

1.3 生物炭对 NH_4^+ -N吸附实验

1.3.1 溶液吸附实验

将 NH_4^+ -N溶液 pH 分别调至 6、7、8、9 和 10, 测定平行样, 探究 pH 对 NH_4^+ -N吸附的影响。生物炭投加量分别为 0.1、0.2、0.5、1 和 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 探究生物炭投加量对 NH_4^+ -N吸附的影响。

生物炭对 NH_4^+ -N的单位吸附量(q_e)及吸附效率(η^*)^[23]计算方法如下:

$$q_e = (\rho_0 - \rho_e) \times V/m \quad (2)$$

$$\eta^* = \frac{(\rho_0 - \rho_e)}{\rho_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, q_e 为生物炭对 NH_4^+ -N的单位吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), ρ_0 和 ρ_e 分别为初始和吸附平衡时 NH_4^+ -N的浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为溶液体积(L), m 为生物炭质量(g), η^* 为吸附效率(%)。

1.3.2 吸附动力学实验

室温下进行吸附动力学实验; 准确称取 0.05 g 生物炭置于 100 mL 含预实验效果最佳的 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4^+ -N溶液中, 调节溶液 pH 至 9.0 ± 0.01, 以达到生物炭去除 NH_4^+ -N的最佳 pH。置于 25℃ 恒温振荡器中, 以 140 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 240 min, 分别于 10、20、40、60、90、120 和 240 min 时取样, 采用纳氏试剂分光光度法^[24]测定上清液中 NH_4^+ -N浓度, 计算不同时间内生物炭对 NH_4^+ -N的吸附量。进行 3 次平行重复实验。

分别通过准一级动力学方程、准二级动力学方

程和颗粒内扩散方程研究生物炭对 NH_4^+ -N的吸附.

准一级动力学模型(PF-order):

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

准二级动力学模型(PS-order):

$$Q_t = k_2 Q_e^2 t / (1 + k_2 Q_e t) \quad (5)$$

颗粒内扩散模型(IPD):

$$Q_t = k_3 t^{0.5} + b \quad (6)$$

式中, Q_e 和 Q_t 表示平衡时 NH_4^+ -N的吸附量及 t 时刻 NH_4^+ -N的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), k_1 (min^{-1}), k_2 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$]和 k_3 [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$]分别为PF-order、PS-order和IPD的速率常数, b 为内扩散模型方程的常数.

1.3.3 等温吸附实验

根据现场检测雨水径流 NH_4^+ -N的浓度范围为4~6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,分别配制不同初始浓度(2、4、6、8和10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的 NH_4^+ -N溶液,调节溶液pH值为9.00±0.01,吸附平衡后重复3次取平均值.采用Langmuir和Freundlich两种吸附等温模型,如公式(7)和(8)所示.Langmuir模型的主要假定条件为: NH_4^+ -N的吸附是发生在均质表面的单层吸附,表面吸附能是均匀的.Freundlich等温模型认为吸附是发生在异质性表面的多层吸附,吸附量随浓度的增加无限增加.

Langmuir模型:

$$Q_e = q_m K_c c_e / (1 + K_c c_e) \quad (7)$$

Freundlich模型:

$$Q_e = K_f c_e^{1/n} \quad (8)$$

式中, Q_e 为平衡时单位吸附剂的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); c_e 为平衡时溶液浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); q_m 为最大吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)为Langmuir平衡常数; K_f ($\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$)为Freundlich模型参数, n 为与吸附强度有关的常数.

1.4 数据分析方法

采用SPSS 19.0对实验数据进行方差分析及Turkey检验,Origin 8.0进行绘图.

2 结果与讨论

2.1 生物炭与改性生物炭的理化性质

2.1.1 生物炭产率

生物质在不同的温度热解时会产生不同质量的固体残渣,因此不同热解温度气体、液体与固体残渣的比例不同,即生物炭的产率不同.生物炭的基本理化性质见表1.当温度为400℃时,生物炭产率为48%,前期研究表明400℃下制备的生物炭产率等性能较好^[25].这主要是因为浒苔生物质中的纤维素和半纤维素在温度升高时产生分解.

表1 生物炭的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of biochar

生物炭	产率/%	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	pH	元素组成/%					元素比		
				C	O	H	N	S	O/C	H/C	(N+O)/C
BC	48	135.81	8.01	54.86	35.97	4.23	2.29	2.65	0.656	0.077	0.690
BC1	—	136.32	10.42	55.80	37.12	2.91	1.86	2.31	0.665	0.052	0.691
BC2	—	192.51	10.53	56.14	37.24	2.87	1.58	2.17	0.668	0.047	0.697
BC3	—	86.64	10.58	56.16	37.49	2.65	1.51	2.19	0.663	0.051	0.686

2.1.2 生物炭元素分析

改性生物炭具有比原始生物炭更高的C和O含量,H和N含量则相对较低(表1).改性生物炭的O/C均高于原始生物炭,说明NaOH改性过程可以产生更多表面羟基和其它含氧官能团(—OH、C—O和—COOH)^[26].但H/C低于原始生物炭,可能是因为较高的 OH^- 会与羧基中的H和胺反应而被消去,而H/C代表芳香性指数比,比值降低说明改性后生物炭芳香性增强,其中BC2的H/C最低,芳香性最强,生物炭的结构也最稳定^[27].O/C、(O+N)/C分别表示亲水性和极性的水平^[28],BC2的O/C、(O+N)/C最大,说明其具有较强的亲水性和极性.

2.1.3 生物炭pH值

生物炭的pH值随着NaOH浓度的增加而增加(表1),BC1、BC2和BC3之间的pH值无显著差

异,但均显著高于BC组.改性后浒苔生物炭的碱性增强,可能因为NaOH对生物炭进行碱活化后,表明碱性官能团增加,导致表面pH值提高.

2.1.4 生物炭比表面积

改性前后生物炭比表面积有明显差异($P < 0.05$),由表1可知,原始生物炭BC是135.81 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,具有较高的比表面积,经过碱改性后,BC1和BC的比表面积几乎没有变化,但BC2是BC的比表面积1.42倍,增加的原因是NaOH对生物炭进行碱活化,提高了生物炭的氧含量,同时溶解灰分和凝结有机物质(木质素和纤维素)^[29],因此可以产生更多的表面羟基,使比表面积增大.然而BC3比BC的比表面积减少了36.2%,原因可能是过高浓度的NaOH会强烈腐蚀生物炭的骨架结构,使微孔塌陷,出现堵塞现象,使比表面积下降^[30].

2.1.5 生物炭微观结构

生物炭及碱改性生物炭微观结构的扫描电镜 (SEM) 如图 1 所示. 从中可以得出, 生物炭表面多呈致密多孔的蜂窝状结构. 其中原始生物炭 BC 的空隙密集且排列规则, 表面光滑; 而改性生物炭表面

被进一步雕刻, 形成更加丰富的孔洞和细微结构, BC2 的孔洞明显增加, 这也是其比表面积增大的主要原因; 但是 BC3 有所降低, 可能是因为 BC3 的碱改性浓度过高, 腐蚀过度, 使微孔坍塌堵塞, 形成孔径较大的中孔.

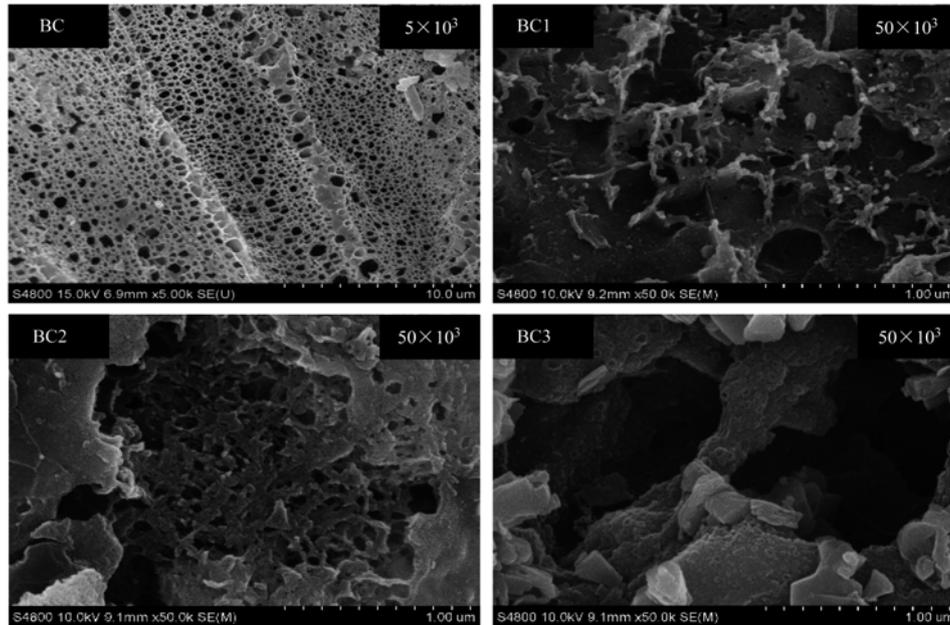


图 1 浒苔生物炭 SEM 照片

Fig. 1 SEM photograph of *Enteromorpha prolifera* biochar

2.1.6 生物炭表面官能团

改性前后生物炭在 3 691、2 358、1 431 和 1 230 处的吸收峰明显不同. 如图 2 所示, FTIR 光谱 (波数 4 000 ~ 500 cm^{-1}) 中改性生物炭在 3 691 cm^{-1} 和 3 361 cm^{-1} 处分别出现的团聚体—OH 伸缩振动、自由—OH 伸缩振动, 都表明生成了更多的—OH; 在 2 358 cm^{-1} 处的羧酸二聚体的—OH 伸缩振动, 表明生成了—COOH; 在 1 230 cm^{-1} 处的 C—O 伸缩振动, 表明生成了 C—O; 在 1 431 cm^{-1} 处的 C—H 振动较强, 表明芳香性增强. 相比较 BC, BC1、BC2 和 BC3 的含氧官能团如—OH、—COOH 及 C—O 均增多, 且提高了生物炭芳香性和稳定性.

2.2 生物炭对 NH_4^+ -N 的吸附特征

2.2.1 溶液 pH 对生物炭吸附 NH_4^+ -N 的影响

溶液初始 pH 值是影响吸附反应的主要因素之一, 在不同 pH 值的条件下改性前后生物炭对 NH_4^+ -N 的吸附量变化结果如图 3 所示. 当溶液 pH 值低于 9 时, 随 pH 值增加, NH_4^+ -N 吸附量逐渐增加. pH = 9 时, 吸附量最大为 17.54 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 随后 NH_4^+ -N 吸附量逐渐减少, 说明在碱性环境下, 生物炭吸附 NH_4^+ -N 效果更好. 但是溶液的 pH 值过高或过低, 均不利于 NH_4^+ -N 的吸附, 因为当 pH 值过低时, 溶液中 NH_4^+ 为主要存在形式, 溶液中存在大量

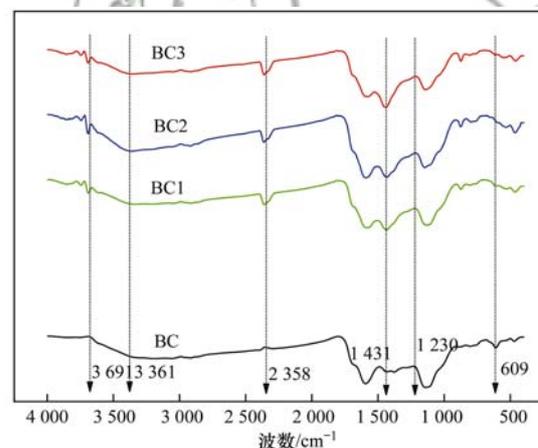
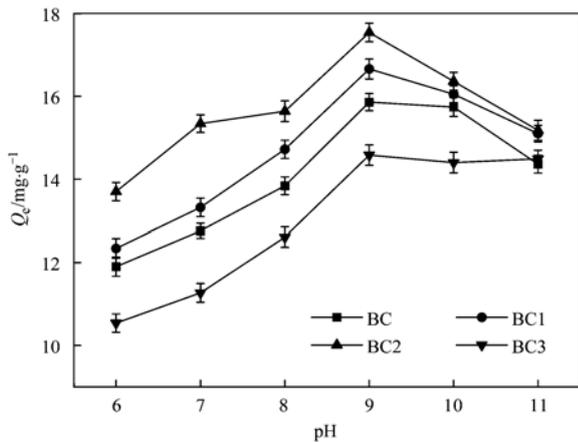


图 2 浒苔生物炭的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectrum of *Enteromorpha prolifera* biochar

的 H^+ , H^+ 会争夺吸附剂表面活性位点, 与 NH_4^+ 产生竞争吸^[31]; 而 pH 值升高时, OH^- 能降低其表面存在的阳离子电荷, 从而促进吸附作用增强, 而 pH 值过高时, OH^- 与 NH_4^+ 生成弱电解质 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 影响 NH_4^+ -N 的吸附效果^[32]. 此外, pH 值对生物炭的表面电荷也会产生影响, 较低 pH 值赋予生物炭表面官能团部分正电荷, 对 NH_4^+ 产生排斥; 伴随 pH 升至 8 ~ 10 时, 浒苔生物炭表面 Zeta 电位约为 -12 ~ -17 mV ^[33], 因此浒苔生物炭表面负电荷较多, 从而更好地吸附溶液中的 NH_4^+ . 故生物炭吸附 NH_4^+ -N 最

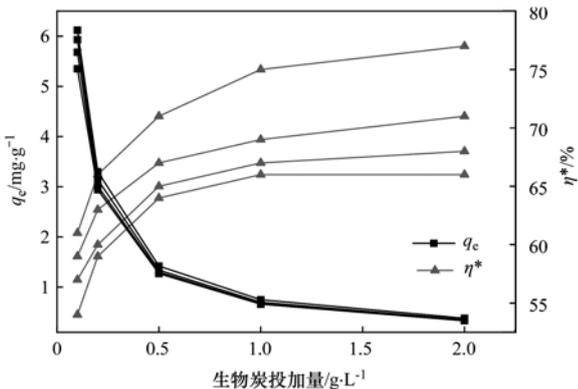
图3 pH对NH₄⁺-N吸附效果的影响Fig. 3 Effect of pH on NH₄⁺-N adsorption

佳的溶液 pH 值为 9.

2.2.2 生物炭投加量对NH₄⁺-N吸附效果的影响

生物炭投加量对NH₄⁺-N吸附效果的影响如图4所示.生物炭投加量与对NH₄⁺-N的吸附量在一定范围内是存在正相关关系.在投加量小于0.5 g·L⁻¹时,NH₄⁺-N吸附率随生物炭投加量的增加而急剧增加,单位吸附量 q_e 则呈减少趋势;当投加量大于0.5 g·L⁻¹时,生物炭对NH₄⁺-N吸附量都呈平稳趋势,单位吸附量 q_e 也趋于稳定.

这可能是因为溶液中NH₄⁺-N浓度一定,生物炭的投加量越多,提供的吸附位点就越多,NH₄⁺-N就越容易与生物炭上活性位点结合而被吸附;但是随着生物炭投加量的不断增加,结合位点就会产生竞争吸附^[34],使得单位面积上的吸附量减少.但当浒苔生物炭的投加量达到0.5 g·L⁻¹后,吸附量趋于稳定,吸附率增大幅度也随之减小,吸附剂表面活性位点数量变化减少.本研究通过对浒苔生物炭的加工生产环节初步估算每增加使用0.5 g·L⁻¹可能需要增加三分之一的成本^[35,36].综合考虑单位吸附量、吸附率及成本等因素,本实验的生物炭最佳投加量

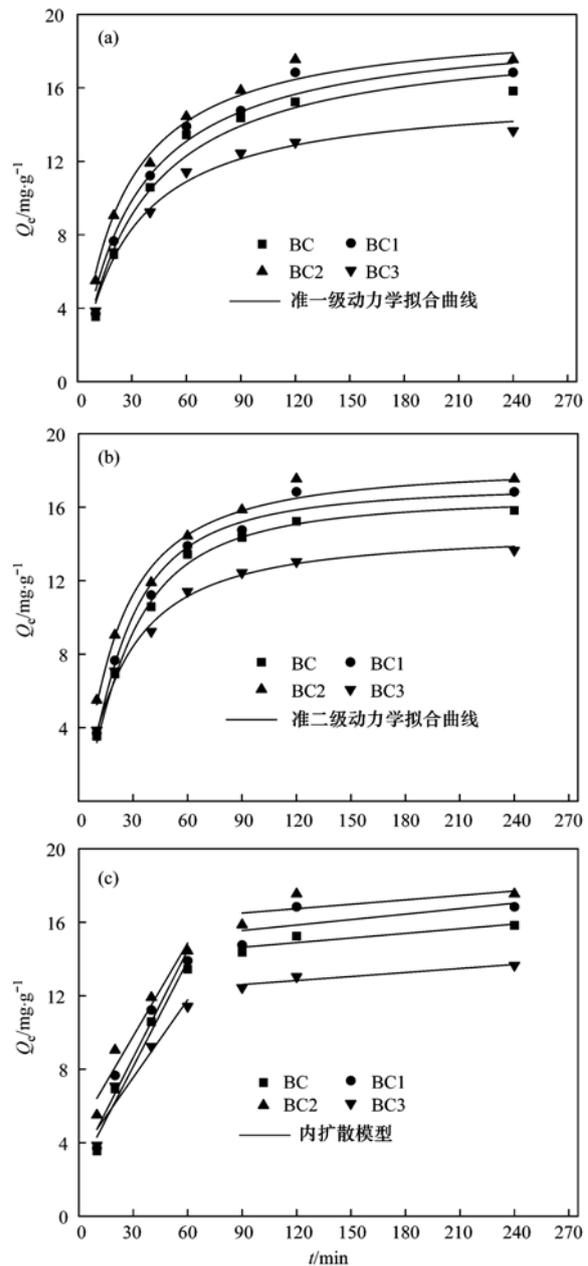
图4 生物炭投加量对NH₄⁺-N吸附效果的影响Fig. 4 Effect of the dosing amount of biochar on NH₄⁺-N adsorption

为0.5 g·L⁻¹.

2.2.3 生物炭对NH₄⁺-N的吸附动力学

吸附动力学拟合曲线如图5所示,在120 min与90 min时,溶液中NH₄⁺-N浓度无显著性差异($P < 0.05$),表明吸附在120 min时已达到平衡.

生物炭对NH₄⁺-N的吸附随着时间的延续先增加后基本保持不变,如图5(a)和5(b)所示.在0~60 min期间,NH₄⁺-N吸附量持续上升,表示快吸附阶段,90 min时约85%的NH₄⁺-N已经被生物炭吸附;120 min时基本达到吸附平衡;BC2的吸附效果最好,饱和吸附量达到16.76 mg·g⁻¹.在120~240 min期间,NH₄⁺-N吸附量略有波动,但基本达到吸附饱

图5 浒苔生物炭对NH₄⁺-N的吸附动力学曲线Fig. 5 Adsorption kinetics curve of *Enteromorpha prolifera* biochar for NH₄⁺-N

和. 说明生物炭吸附 NH_4^+ -N 前期反应速率较快, 即浒苔生物炭可较快且有效吸附 NH_4^+ -N.

为了进一步研究浒苔生物炭吸附 NH_4^+ -N 的作用机制, 3 个方程的拟合参数见表 2. 计算各方程 R^2 平均值, 与内扩散模型 (R^2 为 0.643)、准一级动力学方程 (R^2 为 0.947) 相比, 准二级动力学方程 (R^2 为 0.975) 所得系数更接近于 1. 准二级动力学的平衡吸附量 $Q_{e, \text{cal}}$ 的模型平均计算值为 $16.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 与实验值 $Q_{e, \text{exp}}$ ($16.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 无明显性差异 ($P \geq 0.05$), 因此准二级动力学能够很好地模拟生物炭对 NH_4^+ -N 的吸附过程. 这表明生物炭吸附 NH_4^+ -N 是化学吸附过程.

表 2 浒苔生物炭对 NH_4^+ -N 的吸附动力学参数¹⁾

生物炭	$Q_{e, \text{exp}}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	一级动力学方程			二级动力学方程			颗粒内扩散方程		
		$Q_{e, \text{cal}}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	k_1 / min^{-1}	R^2	$Q_{e, \text{cal}}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	k_2 / $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	R^2	$Q_{e, \text{cal}}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	k_3 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$	R^2
BC	15.20	15.24	0.17	0.937	15.48	0.20	0.971	7.71	0.008	0.813
BC1	16.10	16.46	0.21	0.951	15.97	0.23	0.990	9.35	0.010	0.429
BC2	16.76	16.65	0.22	0.967	16.95	0.25	0.987	6.47	0.008	0.429
BC3	13.00	13.04	0.20	0.934	13.57	0.19	0.952	4.64	0.007	0.899

1) $Q_{e, \text{exp}}$ 为实验测得平衡吸附量, $Q_{e, \text{cal}}$ 为根据动力学模型计算得到的饱和吸附量, R^2 为拟合相关系数.

2.2.4 生物炭对 NH_4^+ -N 的吸附等温线

NH_4^+ -N 溶液平衡浓度为 $2 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Langmuir 和 Freundlich 等温方程对 NH_4^+ -N 吸附的拟合曲线如图 6. 随着 NH_4^+ -N 溶液平衡浓度的增加, 生物炭对 NH_4^+ -N 的吸附量增加, 最终趋于饱和, 且 BC2 的吸附量最大, 表明浓度梯度可以促进吸附反应的进行, 上升趋势逐渐减缓可能是因为一定的吸附剂提供的吸附面积及位点有限, 随

虽然浒苔生物炭对 NH_4^+ -N 的吸附过程符合准二级动力学方程, 但是其速率控制步骤可能是溶液中溶质由颗粒表面向颗粒内部吸附位点扩散过程控制, 或者是由溶液中溶质向颗粒表面扩散过程控制. 由图 5(c) 可知, 整个控制过程分为两个部分, 说明颗粒内扩散过程分为两个阶段, 第一阶段 ($0 \sim 60 \text{ min}$) 为 NH_4^+ -N 扩散到吸附剂表面, k_{31} 较大, 说明边界扩散过程很快; 第二阶段 ($90 \sim 240 \text{ min}$) 为 NH_4^+ -N 在生物炭颗粒内扩散, k_{32} 较小, 趋势较慢, 说明第二阶段为控速过程. 可见浒苔生物炭吸附 NH_4^+ -N 时, 速率是由表面吸附和颗粒内扩散共同控制的^[37].

着反应的进行越来越多的吸附位点被占据, 吸附逐渐达饱和.

浒苔生物炭对 NH_4^+ -N 的吸附等温线拟合数据如表 3 所示, Langmuir 等温方程的拟合平均相关系数 R^2 为 0.993, Freundlich 等温方程的拟合平均相关系数 R^2 仅为 0.879. 因此生物炭对 NH_4^+ -N 的吸附更符合 Langmuir 等温吸附模型, 表明浒苔生物炭对 NH_4^+ -N 的吸附属于单分子层吸附.

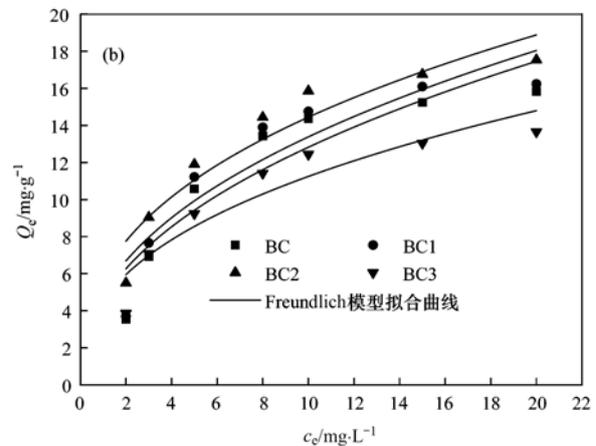
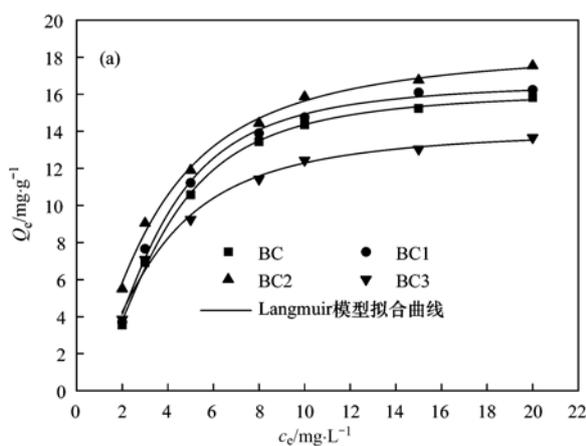


图 6 浒苔生物炭对 NH_4^+ -N 的吸附等温线

Fig. 6 Isotherm of NH_4^+ -N adsorption by *Enteromorpha prolifera* biochar

3 生物炭对 NH_4^+ -N 的吸附机制

浒苔生物炭改性前后对 NH_4^+ -N 的吸附均符合准二级动力学模型, 并且可用 Langmuir 方程描述,

表明浒苔生物炭对 NH_4^+ -N 的吸附为单分子层的化学吸附. 静电吸引、阳离子交换、表面络合等在吸附过程中发挥重要作用. 由此建立了基于生物炭表面官能团的吸附机制 (图 7), 具体分析如下.

表 3 浒苔生物炭对 NH_4^+ -N的吸附等温线拟合数据Table 3 Fitting data of NH_4^+ -N adsorption by *Enteromorpha prolifera* biochar

生物炭	c_0 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Langmuir 模型方程				Freundlich 模型方程			
		$Q_{e,\text{cal}}$ / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	q_m / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K / $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$Q_{e,\text{cal}}$ / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_f / $(\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2
BC	10.00	15.24	16.20	13.16	0.998	12.36	4.60	2.25	0.865
BC1	10.00	16.46	16.69	12.35	0.993	13.37	4.96	2.32	0.859
BC2	10.00	16.65	18.57	6.25	0.993	15.77	5.93	2.59	0.907
BC3	10.00	13.04	14.17	7.58	0.988	11.65	4.52	2.53	0.886

(1) FTIR 图谱表明,浒苔生物炭碱改性后出现了较多的—OH、C—O 和—COOH 等官能团,对 NH_4^+ -N的吸附作用贡献较大. Yang 等^[38]的研究指出,生物炭表面官能团是 NH_4^+ -N吸附的主要原因,O/C 比例较高的官能团可以为 NH_4^+ -N提供更多的化学结合键位,从而提高 NH_4^+ -N吸附效果.有研究表明,C—O 可能是生物炭吸附 NH_4^+ -N的中间产物,改性生物炭提高 NH_4^+ -N吸附量的本质在于增加了C—O 官能团含量^[39].与前人的研究结论一致,本文推断碱改性浒苔生物炭对 NH_4^+ -N吸附量的增加主要因为改性生物炭中形成了较多含氧官能团.

(2) NaOH 改性生物炭表面酸性表面官能团(酚羟基和羧基等)含量增加,伴随体系 pH 值升高,酸性表面官能团发生去质子化导致生物炭表面电负性增强,为 NH_4^+ 吸附提供了更多的结合位点,通过阳离子交换作用吸附 NH_4^+ ^[40].但 pH 过高的碱性环境下 NH_4^+ -N易形成 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$,导致吸附量下降.

(3) 浒苔生物炭改性后 BC1 和 BC2 的比表面积均有提高,其中 BC2 提高最大(比 BC 提高 41.75%),而 BC2 吸附量也均高于其他浓度 NaOH 改性的生物炭,说明比表面积可能会影响浒苔生物炭对 NH_4^+ -N的吸附.而 Zeta 电位测定结果显示,浒苔生物炭改性前后的电位均为负值,表面孔隙电荷呈负电,通过静电作用吸引带正电的 NH_4^+ ,并通过

NH_4^+ 的 H 与表面官能团的 O 之间形成的氢键加速外扩散过程^[41],且 BC2 的电位绝对值最大,说明 BC2 表面具有较多阳离子吸附电位,对 NH_4^+ -N有较强的吸附作用.有研究表明炭基材料如活性炭或生物炭对无机氮(氨氮、硝态氮和亚硝态氮)的吸附作用机制之一,可能是表面丰富的含氧官能团提供交换位点(如羧基)导致生物炭表面和 NH_4^+ -N之间存在部分静电吸引^[42].

4 结论

(1) 浒苔可以有效转化为生物炭并用来吸附雨水径流中 NH_4^+ -N.通过比较原始及改性生物炭,发现随着碱改性程度的增强,生物炭对 NH_4^+ -N的吸附效率随之增强,然而,当 NaOH 的浓度超出一定范围时,改性生物炭的吸附效果反而减弱,表明用适量的 NaOH 进行改性可提高生物炭对 NH_4^+ -N的吸附.

(2) 生物炭吸附 NH_4^+ -N过程在 0~60 min 属于快吸附阶段,在 90~240 min 属于慢吸附阶段,BC2 的饱和吸附量达到 $16.76\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$;吸附过程符合准二级动力学模型及 Langmuir 等温模型,表明其吸附过程为单分子层的化学吸附.生物炭对 NH_4^+ -N的吸附过程受溶液 pH 及生物炭投加量影响,碱性环境更有利于吸附,最佳 pH 值为 9.00,最佳生物炭投加量为 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

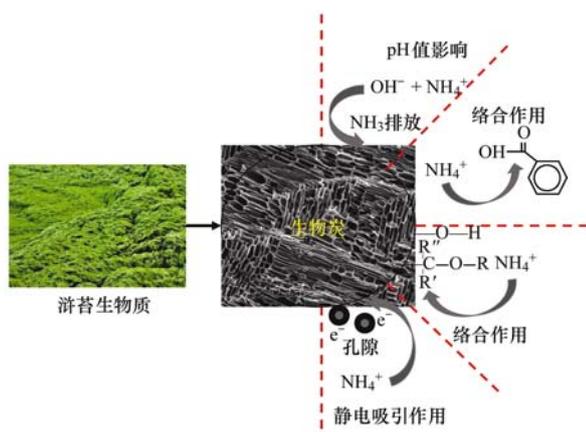
(3) 生物炭对 NH_4^+ -N的吸附主要受溶液酸碱环境影响,孔隙的静电引力以及生物炭表面—OH、C—O 和—COOH 等官能团的络合氧化作用共同主导.

(4) 本研究表明,原始及改性浒苔生物炭对 NH_4^+ -N的吸附效果表现出优于其它生物炭的方面,因此浒苔生物炭作为填料介质在增强生物滞留池去除 NH_4^+ -N效果及缓解城市黑臭水体方面具有很大的潜力和价值.

致谢:感谢刘明和郭嘉梦等同学在采样和实验部分提供帮助!

参考文献:

- [1] Fan G D, Li Z S, Wang S M, et al. Migration and transformation of nitrogen in bioretention system during rainfall runoff [J].

图 7 浒苔生物炭吸附 NH_4^+ -N机制Fig. 7 Mechanism of NH_4^+ -N adsorption by *Enteromorpha prolifera* biochar

- Chemosphere, 2019, **232**: 54-62.
- [2] 于秀玲. 耗氧系数(k_1)几种实验室求法的计算和讨论[J]. 环境科学情报, 1987, (4): 16-26.
- [3] 孙韶玲, 盛彦清, 孙瑞川, 等. 河流水体黑臭演化过程及恶臭硫化物的产生机制[J]. 环境科学与技术, 2018, **41**(3): 15-22.
- Sun S L, Sheng Y Q, Sun R C, *et al.* Study on evolution and mechanism of river water black-odor and malodorous sulfide[J]. Environmental Science & Technology, 2018, **41**(3): 15-22.
- [4] Lucke T, Drapper D, Hornbuckle A. Urban stormwater characterisation and nitrogen composition from lot-scale catchments — New management implications[J]. Science of the Total Environment, 2018, **619-620**: 65-71.
- [5] 胡洪营, 孙艳, 席劲瑛, 等. 城市黑臭水体治理与水质长效改善保持技术分析[J]. 环境保护, 2015, **43**(13): 24-26.
- Hu H Y, Sun Y, Xi J Y, *et al.* Treatment and water quality improvement technology of black-and-malodorous water body in urban area[J]. Environmental Protection, 2015, **43**(13): 24-26.
- [6] 仇保兴. 海绵城市(LID)的内涵、途径与展望[J]. 给水排水, 2015, **51**(3): 1-7.
- Qiu B X. Connotation, path and expectation of eco-sponge city (LID)[J]. Water & Wastewater Engineering, 2015, **51**(3): 1-7.
- [7] Li H, Davis A P. Water quality improvement through reductions of pollutant loads using bioretention [J]. Journal of Environmental Engineering, 2009, **135**(8): 567-576.
- [8] Li J, Davis A P. A unified look at phosphorus treatment using bioretention[J]. Water Research, 2016, **90**: 141-155.
- [9] Jay J G, Tyler-Plog M, Brown S L, *et al.* Nutrient, metal, and organics removal from stormwater using a range of bioretention soil mixtures[J]. Journal of Environmental Quality, 2019, **48**(2): 493-501.
- [10] Zimmerman A R, Gao B, Ahn M Y. Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2011, **43**(6): 1169-1179.
- [11] Line D E, Hunt W F. Performance of a bioretention area and a level spreader-grass filter strip at two highway sites in North Carolina[J]. Journal of Irrigation and Drainage Engineering, 2009, **135**(2): 217-224.
- [12] Zinger Y, Fletcher T D, Deletic A, *et al.* Optimisation of the nitrogen retention capacity of stormwater biofiltration systems [A]. In: Chocat B. Proceedings of the 6th Int. Conf. on Sustainable Techniques and Strategies in Urban Water Management, NOVATECH 2007 [C]. Villeurbanne France: GRAIE (Groupement de Recherche Rhone-Alpes sur les Infrastructures et), 2007. 893-900.
- [13] Cheng H M, Zhu Q, Xing Z P. Adsorption of ammonia nitrogen in low temperature domestic wastewater by modification bentonite [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, **233**: 720-730.
- [14] Rahman M Y A, Nachabe M H, Ergas S J. Biochar amendment of stormwater bioretention systems for nitrogen and *Escherichia coli* removal: effect of hydraulic loading rates and antecedent dry periods[J]. Bioresource Technology, 2020, **310**: 123428.
- [15] Han L F, Sun K, Yang Y, *et al.* Biochar's stability and effect on the content, composition and turnover of soil organic carbon[J]. Geoderma, 2020, **364**: 114184.
- [16] Xue S, Zhang X B, Ngo H H, *et al.* Food waste based biochars for ammonia nitrogen removal from aqueous solutions [J]. Bioresource Technology, 2019, **292**: 121927.
- [17] Wang Z H, Guo H Y, Shen F, *et al.* Biochar produced from oak sawdust by *Lanthanum* (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO_4^{3-}) [J]. Chemosphere, 2015, **119**: 646-653.
- [18] Kizito S, Wu S B, Kipkemoi Kirui W, *et al.* Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry[J]. Science of the Total Environment, 2015, **505**: 102-112.
- [19] Nelissen V, Ruyschaert G, Muller-Stover D, *et al.* Short-term effect of feedstock and pyrolysis temperature on biochar characteristics, soil and crop response in temperate soils [J]. Agronomy, 2014, **4**(1): 52-73.
- [20] 张扬, 李子富, 张琳, 等. 改性玉米芯生物炭对氨氮的吸附特性[J]. 化工学报, 2014, **65**(3): 960-966.
- Zhang Y, Li Z F, Zhang L, *et al.* Adsorption characters of ammonium-nitrogen in aqueous solution by modified corn cob biochars[J]. CIESC Journal, 2014, **65**(3): 960-966.
- [21] 秦帆, 王玥, 黄亚楠, 等. 改性秸秆生物质炭吸附去除水中氨氮的研究[J]. 森林工程, 2018, **34**(3): 19-25, 31.
- Qin F, Wang Y, Huang Y N, *et al.* Study on adsorption removal of ammonia nitrogen in water by modified straw biochar [J]. Forest Engineering, 2018, **34**(3): 19-25, 31.
- [22] 马艳茹, 孟海波, 沈玉君, 等. 改性生物炭对沼液氨氮的吸附效果研究[J]. 中国农业科技导报, 2018, **20**(11): 135-144.
- Ma Y R, Meng H B, Shen Y J, *et al.* Research on adsorption effect of ammonia-nitrogen from biogas slurry by modified biochar [J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2018, **20**(11): 135-144.
- [23] 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.
- [24] HJ 535-2009 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法 [EB/OL]. <https://wenku.baidu.com/view/eb168959a22d7375a417866fb84ae45c3b35c2f7.html>, 2020-06-02.
- [25] 陈友媛, 王翔宇, 吴海霞, 等. 浒苔生物炭对滨海盐碱土 Na^+ 的吸附迁移机制研究[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2019, **49**(S1): 85-92.
- Chen Y Y, Wang X Y, Wu H X, *et al.* Adsorption and migration mechanism of *Enteromorpha prolifera* biochar on Na^+ in coastal saline-alkaline soil[J]. Periodical of Ocean University of China, 2019, **49**(S1): 85-92.
- [26] Qian K, Kumar A, Zhang H L, *et al.* Recent advances in utilization of biochar [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, **42**: 1055-1064.
- [27] 蔡朝卉, 楚沉静, 郑浩, 等. 热解温度和时间对香蒲生物炭性质的影响及生态风险评估[J]. 环境科学, 2020, **41**(6): 2963-2971.
- Cai Z H, Chu C J, Zheng H, *et al.* Effect of pyrolytic temperature and time on characteristics of *Typha angustifolia* derived biochar and preliminary assessment of the ecological risk [J]. Environmental Science, 2020, **41**(6): 2963-2971.
- [28] Chen D Y, Yu X Z, Song C, *et al.* Effect of pyrolysis temperature on the chemical oxidation stability of bamboo biochar [J]. Bioresource Technology, 2016, **218**: 1303-1306.
- [29] Fan Y, Wang B, Yuan S H, *et al.* Adsorptive removal of chloramphenicol from wastewater by NaOH modified bamboo

- charcoal[J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(19): 7661-7664.
- [30] Wang J L, Wang S Z. Preparation, modification and environmental application of biochar; a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **227**: 1002-1022.
- [31] Shi M, Wang Z F, Zheng Z. Effect of Na⁺ impregnated activated carbon on the adsorption of NH₄⁺-N from aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(8): 1501-1510.
- [32] 王旭峰, 郑立安, 刘毛, 等. 改性玉米芯生物炭对废水中铜和氨氮的吸附[J]. *工业水处理*, 2017, **37**(1): 37-41.
Wang X F, Zheng L A, Liu M, *et al.* Adsorption characters of Cu²⁺ and NH₄⁺-N in wastewater by modified corncob biochar [J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, **37**(1): 37-41.
- [33] 陈友媛, 惠红霞, 卢爽, 等. 浒苔生物炭的特征及其对 Cr(VI)的吸附特点和吸附机制[J]. *环境科学*, 2017, **38**(9): 3953-3961.
Chen Y Y, Hui H X, Lu S, *et al.* Characteristics of *Enteromorpha prolifera* biochars and their adsorption performance and mechanisms for Cr(VI) [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(9): 3953-3961.
- [34] 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.
- [35] 吴丹, 孙萍, 路鹏展, 等. 浒苔生物炭对滨海盐碱土壤改良的效果及途径[J]. *环境科学*, 2020, **41**(4): 1941-1949.
Wu D, Sun P, Lu P Z, *et al.* Effect and approach of *Enteromorpha prolifera* biochar to improve coastal saline Soil [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(4): 1941-1949.
- [36] Clare A J. The economic & environmental potential of biochar: A “win-win” solution for China’s straw [D]. Edinburgh: University of Edinburgh, 2015.
- [37] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. *环境科学*, 2015, **36**(5): 1678-1685.
Ma F F, Zhao B W, Diao J R, *et al.* Ammonium adsorption characteristics in aqueous solution by dairy manure biochar [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(5): 1678-1685.
- [38] 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.
- [39] 王思源, 申健, 李盟军, 等. 不同改性生物炭功能结构特征及其对铵氮吸附的影响[J]. *生态环境学报*, 2019, **28**(5): 1037-1045.
Wang S Y, Shen J, Li M J, *et al.* Functional and structural characteristics of different modified biochar and its impacts on ammonium nitrogen adsorption [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, **28**(5): 1037-1045.
- [40] Hu X J, Zhang X B, Ngo H H, *et al.* Comparison study on the ammonium adsorption of the biochars derived from different kinds of fruit peel [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **707**: 135-144.
- [41] Esfandbod M, Phillips I R, Miller B, *et al.* Aged acidic biochar increases nitrogen retention and decreases ammonia volatilization in alkaline bauxite residue sand [J]. *Ecological Engineering*, 2017, **98**: 157-165.
- [42] Sumaraj, Padhye L P. Influence of surface chemistry of carbon materials on their interactions with inorganic nitrogen contaminants in soil and water [J]. *Chemosphere*, 2017, **84**: 532-547.

CONTENTS

Concurrent Collection of Ammonia Gas and Aerosol Ammonium in Urban Beijing During National Celebration Days Utilizing an Acid-Coated Honeycomb Denuder in Combination with a Filter System	GU Meng-na, PAN Yue-peng, SONG Lin-lin, <i>et al.</i> (1)
Heavy Pollution Episode in Tianjin Based on UAV Meteorological Sounding and Numerical Model	YANG Xu, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (9)
Characteristics and Sources of PM _{2.5} Pollution in Typical Cities of the Central Plains Urban Agglomeration in Autumn and Winter	MIAO Qing-qing, JIANG Nan, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i> (19)
Characteristics and Sources of Water-soluble Ion Pollution in PM _{2.5} in Winter in Shenyang	WANG Guo-zhen, REN Wan-hui, YU Xing-na, <i>et al.</i> (30)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Collected in Baoding	LEI Wen-kai, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i> (38)
Source Apportionment of Ambient Carbonyl Compounds Based on a PMF and Source Tracer Ratio Method: A Case Based on Observations in Nanjing	HU Kun, WANG Ming, WANG Hong-li, <i>et al.</i> (45)
Characterization and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Tianjin in 2019	GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, XU Hong, <i>et al.</i> (55)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Liuzhou	LIU Qi, LU Xing-lin, ZENG Peng, <i>et al.</i> (65)
Characteristics of Ozone and Source Apportionment of the Precursor VOCs in Tianjin Suburbs in Summer	LUO Rui-xue, LIU Bao-shuang, LIANG Dan-ni, <i>et al.</i> (75)
Transport Influence and Potential Sources of Ozone Pollution for Nanjing During Spring and Summer in 2017	XIE Fang-jian, LU Xiao-bo, YANG Feng, <i>et al.</i> (88)
Ozone Pollution Trend in the Pearl River Delta Region During 2006-2019	ZHAO Wei, GAO Bo, LU Qing, <i>et al.</i> (97)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Deposition in Areas Adjacent to a Large Petrochemical Enterprise	LI Da-yan, QI Xiao-bao, WU Jian, <i>et al.</i> (106)
Quantitative Comparison of Methods to Assess the Airborne Particulate Matter Retention Capacity of Leaves	YUE Chen, LI Guang-de, XI Ben-ye, <i>et al.</i> (114)
Emission Estimation and Fate Simulation of Dichlorvos in the Dongjiang River Watershed	ZHANG Bing, ZHANG Qian-qian, YING Guang-guo (127)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Songhua River Basin of the Harbin Section and Ashe River	YANG Shang-le, WANG Xu-ming, WANG Wei-hua, <i>et al.</i> (136)
Characteristics and Ecological Risk Assessment of POPs Pollution in Sediments of Xiaoxingkai Lake in the Northeast China	LI Hui, LI Jie, SONG Peng, <i>et al.</i> (147)
Distribution and Ecological Risk Assessment of PPCPs in Drinking Water Sources of Henan Province	ZHOU Ying, WU Dong-hai, LU Guang-hua, <i>et al.</i> (159)
Occurrence Characteristics and Health Risk Assessment of Endocrine Disrupting Chemicals in Groundwater in Wuxi-Changzhou	WANG Shu-ting, RAO Zhu, GUO Feng, <i>et al.</i> (166)
Seasonal Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water of Qingjiang River	LIU Zhao, ZHOU Hong, CAO Wen-jia, <i>et al.</i> (175)
Metal Pollutions and Human Health Risks in Groundwater from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZHAO Yi, ZOU Sheng-zhang, <i>et al.</i> (184)
Seasonal Variation of DOM Spectral Characteristics of Rivers with Different Urbanization Levels in the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Zhao-yu, LI Si-yue (195)
Distribution of Micro-plastics in the Soil Covered by Different Vegetation in Yellow River Delta Wetland	YUE Jun-jie, ZHAO Shuang, CHENG Hao-dong, <i>et al.</i> (204)
Metagenomic Analysis Provides Insights into Bacterial Communities, Antibiotic Resistomes, and Public Health Risks in the Dongping Lake Reservoir	ZHANG Hong-na, CUI Na, SHEN Hong-miao (211)
Mechanism of Algal Community Dynamics Driven by the Seasonal Water Bacterial Community in a Stratified Drinking Water Reservoir	YAN Miao-miao, ZHANG Hai-han, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (221)
Community Structure, Function, and Influencing Factors of Planktonic Fungi in the Danjiangkou Reservoir	ZHENG Bao-hai, WANG Xiao-yu, LI Ying-jun, <i>et al.</i> (234)
Changes in Algal Particles and Their Water Quality Effects in the Outflow River of Taihu Lake	GUO Yu-long, XU Hai, CHEN Xu-qing, <i>et al.</i> (242)
Characteristics of Soil Nitrogen and Phosphorus Losses Under Different Land-use Schemes in the Shipanqiu Watershed	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (251)
Influence of Antecedent Dry Days on Nitrogen Removal in Bioretention Systems	CHEN Yao, LI Xin-rui, ZHENG Shuang, <i>et al.</i> (263)
Effect of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar on the Adsorption Characteristics and Adsorption Mechanisms of Ammonia Nitrogen in Rainfall Runoff	CHEN You-yuan, LI Pei-qiang, LI Xian-chi, <i>et al.</i> (274)
Effect of Filter Medium on the Enhancement of Complete Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite Process in a Tidal Flow Constructed Wetland	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, QIN Hui-an, <i>et al.</i> (283)
Adsorption Effect and Mechanism of Aqueous Arsenic on FeMnNi-LDHs	LIAO Yu-mei, YU Jie, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (293)
Combined Use of Zirconium-Modified Bentonite Capping and Calcium Nitrate Addition to Control the Release of Phosphorus from Sediments	ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (305)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	XIE Ya-wei, YU Chi-sheng, LI Fei-fei, <i>et al.</i> (315)
Occurrence of Antibiotic Resistance Genes and Bacterial Community Structure of Different Sludge Samples During Microwave Pretreatment-Anaerobic Digestion	LI Hui-li, WU Cai-yun, TANG An-ping, <i>et al.</i> (323)
Selenium Threshold for the Delimitation of Natural Selenium-Enriched Land	WANG Hui-yan, ZENG Dao-ming, GUO Zhi-juan, <i>et al.</i> (333)
Improved Regression Kriging Prediction of the Spatial Distribution of the Soil Cadmium by Integrating Natural and Human Factors	GAO Zhong-yuan, XIAO Rong-bo, WANG Peng, <i>et al.</i> (343)
Simulation Cadmium (Cd) Accumulation in Typical Paddy Soils in South China	DAI Ya-ting, FU Kai-dao, YANG Yang, <i>et al.</i> (353)
Bioaccessibility and Health Risks of the Heavy Metals in Soil-Rice System of Southwest Fujian Province	LIN Cheng-qi, CAI Yu-hao, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (359)
Effects of Nano Material on Cadmium Accumulation Capacity and Grain Yield of Indica Hybrid Rice Under Wetting-drying Alternation Irrigation	YANG Ru, CHEN Xin-rui, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (368)
Regulation Control of a Tribasic Amendment on the Chemical Fractions of Cd and As in Paddy Soil and Their Accumulation in Rice	JIANG Yi, LIU Ya, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (378)
Combined Effect of Weathered Coal Based Amendments and Soil Water Management on Methylmercury Accumulation in Paddy Soil and Rice Grains	ZHENG Shun-an, WU Ze-ying, DU Zhao-ling, <i>et al.</i> (386)
Effects of Fertilization Strategies on the Cadmium Resistance of Paddy Soil Microorganisms	ZHENG Kai-kai, MA Zhi-yuan, SUN Bo, <i>et al.</i> (394)
Soil Enzyme Activity in <i>Picea schrenkiana</i> and Its Relationship with Environmental Factors in the Tianshan Mountains, Xinjiang	ZHANG Han, GONG Lu, LIU Xu, <i>et al.</i> (403)
Effects of Farmland Abandonment on Soil Enzymatic Activity and Enzymatic Stoichiometry in the Loess Hilly Region, China	ZHONG Ze-kun, YANG Gai-he, REN Cheng-jie, <i>et al.</i> (411)
Effect of Biochar on Soil Enzyme Activity & the Bacterial Community and Its Mechanism	FENG Hui-lin, XU Chen-sheng, HE Huan-hui, <i>et al.</i> (422)
Effects of Vegetation Restoration on the Structure and Function of the Rhizosphere Soil Bacterial Community of <i>Solanum rostratum</i>	ZHANG Rui-hai, SONG Zhen, FU We-dong, <i>et al.</i> (433)
Response of Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Rice Quality in a Yellow Soil Paddy Field to Biochar Combined with Nitrogen Fertilizer	SHI Deng-lin, WANG Xiao-li, LIU An-kai, <i>et al.</i> (443)
Effects of Adding Straw and Biochar with Equal Carbon Content on Soil Respiration and Microbial Biomass Carbon and Nitrogen	HE Tian-tian, WANG Jing, FU Yun-peng, <i>et al.</i> (450)
How Different Ratios of Straw Incorporation to Nitrogen Fertilization Influence Endogenous and Exogenous Carbon Release from Agricultural Soils	SUN Zhao-an, ZHANG Xuan, HU Zheng-jiang, <i>et al.</i> (459)
Effect of Biochar and Chemical Fertilizer Mixture on Ammonia Volatilization and Phosphorus Fixation	YANG Wen-na, DENG Zhen-xin, LI Jiao, <i>et al.</i> (467)
Effects of Film Materials on Ammonia Volatilization Emissions from a Paddy System After Reducing Nitrogen Fertilizer Application	YU Ying-liang, WANG Meng-fan, YANG Bei, <i>et al.</i> (477)
Effects of Microplastics on Embryo Hatching and Intestinal Accumulation in Larval Zebrafish <i>Danio rerio</i>	ZHAO Jia, RAO Ben-qiang, GUO Xiu-mei, <i>et al.</i> (485)
Urban Micro-Scale Thermal Environment Simulation Supported by UAV Thermal Infrared Data	YANG Shao-qi, FENG Li, TIAN Hui-hui, <i>et al.</i> (492)
Estimation of the Urban Heat Island Intensity Change and Its Relationships with Driving Factors Across China Based on the Human Settlement Scale	SUN Yan-wei, WANG Run, GUO Qing-hai, <i>et al.</i> (501)