

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

环境DNA宏条形码监测湖泊真核浮游植物的精准性

张丽娟, 徐杉, 赵峥, 周小华, 冯庆, 杨江华, 李飞龙, 王志浩, 张效伟



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年2月

第42卷 第2期
Vol.42 No.2

目次

2013~2017年中国PM _{2.5} 污染防治的健康效益评估	张梦娇, 苏方成, 徐起翔, 张瑞芹, 魏煜, 谢刘震	(513)
区域气象条件和减排对空气质量改善的贡献评估	武文琪, 张凯山	(523)
2016年1月京津冀地区大气污染特征与多尺度传输量化评估	姚森, 张哈宇, 王晓琦, 杨书申	(534)
广州市2020年春节期间烟花爆竹燃放对空气质量的影响	裴成磊, 王宇骏, 毕燕茹, 廉秀峰, 周倩妮, 王在华, 马理, 李梅	(546)
长三角地区一次区域污染过程中细颗粒物的来源解析及其光学特性	夏丽, 朱彬, 王红磊, 康汉青	(556)
南京市不同天气过程下颗粒物中水溶性离子分布特征及其来源解析	张杨, 王红磊, 刘安康, 陈魁, 张艺馨, 刘思晗	(564)
天津市冬季气溶胶吸湿因子的粒径分布特征	丁净, 张裕芬, 郑乃源, 张会涛, 余卓君, 李立伟, 元洁, 唐森, 冯银厂	(574)
输送、滞留叠加海上回流的长时间沙尘天气影响判断及贡献分析	张哲, 乔利平, 周敏, 黄丹丹, 安静宇, 郭会琴, 王红丽, 黄成, 董赵鑫, 王书肖	(584)
洛阳市秋冬季PM _{2.5} 中多环芳烃的污染特征、来源解析及健康风险评价	齐静文, 张瑞芹, 姜楠, 李利萍, 苗青青	(595)
郑州市臭氧污染变化特征、气象影响及输送源分析	王旭东, 尹沙沙, 杨健, 袁明浩, 张瑞芹, 李亚松, 卢轩	(604)
基于正交试验的臭氧及其前体物的非线性响应及控制方案	李光耀, 陈强, 郭文凯, 张瑞欣, 夏佳琦	(616)
汽车工业区大气挥发性有机物(VOCs)变化特征及来源解析	叶露, 邵菁菁, 俞华明	(624)
兰州市高分辨率人为源排放清单建立及在WRF-Chem中应用评估	郭文凯, 李光耀, 陈冰, 夏佳琦, 张瑞欣, 刘晓, 朱玉凡, 陈强	(634)
2010~2017年四川省机动车污染物排放趋势分析	李媛, 石嘉诚, 陈军辉, 潘玉瑾, 周虹辉, 范武波, 叶宏, 钱骏, 刘政	(643)
珠江三角洲海陆交互沉积物中镉生物有效性及生态风险评价	王芳婷, 包科, 陈植华, 黄长生, 张彩香, 赵信文, 刘学浩	(653)
乌梁素海流域地表水中全氟化合物分布、来源及其生态风险	史锐, 毛若愚, 张梦, 吕永龙, 宋帅, 赵纪新	(663)
乌梁素海冰盖中微塑料的分布特征及其与盐度、叶绿素a的响应关系	王志超, 杨建林, 杨帆, 杨文焕, 李卫平, 李兴	(673)
张家口清水河拦沙坝对磷输移、滞留的影响	王维, 李叙勇	(681)
三峡水库典型支流磷素赋存形态特征及其成因	杨凡, 王丽婧, 纪道斌, 李虹, 李莹杰, 李鑫, 许杨, 田盼, 吴雅婷	(688)
巢湖沉积物氮磷分布及污染评价	王艳平, 徐伟伟, 韩超, 胡维平	(699)
巢湖南淝河河口底泥污染特征及疏浚决策	杨盼, 杨春晖, 马鑫雨, 尹洪斌	(712)
氧化强化对氢氧化钙原位固磷效果的影响	徐楚天, 李大鹏, 岳薇, 吴宇涵, 孙培荣, 汤尧禹, 黄勇	(723)
降雨径流事件对三峡水库香溪河库湾甲烷释放的影响	陈敏, 许浩震, 王雪竹, 肖尚斌	(732)
典型喀斯特河流-水-气界面二氧化碳交换特性及其营养调控因素	刘睿, 张静, 陈祖胜, 倪茂飞, 刘文胜	(740)
江苏省代表性水源地抗生素及抗性基因赋存现状	王龙飞, 程逸群, 胡晓东, 朱金鑫, 李轶	(749)
尾矿库水体环境抗生素抗性基因的分布特征	黄福义, 朱永官, 苏建强	(761)
涡河流域中部地区地下水化学特征及其成因分析	郑涛, 焦团理, 胡波, 龚建师, 侯香梦, 王赫生	(766)
天津七里海湿地水化学组成及主要离子来源分析	何明霞, 张兵, 夏文雪, 崔旭, 王中良	(776)
秸秆覆盖与氮减施对土壤氮分布及地下水氮污染影响	张万锋, 杨树青, 孙多强, 靳亚红, 姜帅, 刘鹏	(786)
环境DNA宏条形码监测湖泊真核浮游植物的精准性	张丽娟, 徐杉, 赵峰, 周小华, 冯庆, 杨江华, 李飞龙, 王志浩, 张效伟	(796)
浮游植物群落及粒径结构对光吸收特性的影响	黄新, 施坤, 张运林, 朱广伟, 周永强	(808)
松花江干流2014~2019年夏季着生藻类群落结构特征及其对环境因子的响应	于宗灵, 陈威, 赵然, 李中宇, 董英莉, 张蕊, 王业耀, 金小伟	(819)
汛期前后老鹳河干流人类干扰下浮游细菌多样性及功能预测	韩雪梅, 龚子乐, 杨晓明, 李玉英, 陈兆进, 朱会会, 王凡梅	(831)
两种典型PPCPs在潜流人工湿地中的季节性去除效果及降解产物	李超予, 杨怡潇, 张宁, 谢慧君, 胡振, 张建	(842)
人工生态系统对城市河流中抗生素和ARGs的去除	周海东, 黄丽萍, 陈晓萌, 李丹妍, 李昕, 崔锦裕	(850)
紫外氯胺组消毒供水系统中病毒微生物的分布特征	韩雪, 孙坚伟, 张力, 王哲明, 白晓慧	(860)
高炉水渣负载硫化纳米零价铁对水中土霉素的去除	孙秋楠, 张荣斌, 邓曼君, 李远, 王学江	(867)
胺硫改性生物炭对水溶液中不同重金属离子的吸附特性及吸附稳定性	汪存石, 何敏霞, 周峰, 陈靛, 祝建中	(874)
电凝聚氧化耦合工艺的有机物处理特性及去除机制解析	谢新月, 许建军, 张少华, 刘雨果, 金鑫, 金鹏康	(883)
微米零价铁对剩余活性污泥和餐厨垃圾厌氧联合消化的加强效果及机制	陈圣杰, 姚福兵, 皮洲洁, 侯坤杰, 何丽, 李小明, 王东波, 杨麒	(891)
河南省典型工业区周边农田土壤重金属分布特征及风险评价	孟晓飞, 郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 郑国砥, 乔鹏炜, 卞建林, 陈同斌	(900)
南京市绿地土壤重金属分布特征及其污染评价	陈佳林, 李仁英, 谢晓金, 王红, 徐静, 邵京, 简静, 阿克居里·乌尔曼, 沈嘉, 央宗	(909)
复合改良剂FZB对砷污染土壤的修复效果	丁萍, 贺玉龙, 何欢, 余江	(917)
石灰配施有机物料修复酸性Cd污染稻田	李光辉, 成晴, 陈宏	(925)
叶面喷施纳米MnO ₂ 对水稻富集镉的影响机制	周一敏, 黄雅媛, 刘晓月, 李冰玉, 刘羽翼, 李卓晴, 王薪琪, 雷鸣	(932)
典型喀斯特地区土壤-作物系统镉的富集特征与污染评价	王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周蛟, 董金秀, 王佳彬, 余飞	(941)
辣椒果实高中低镉积型对镉的富集、转运特性及在亚细胞分布特点比较	邵晓庆, 贺章咪, 徐卫红	(952)
4种草本植物对镉的富集特征	陈迪, 李伯群, 杨永平, 和兆荣, 李雄	(960)
不同施肥条件下紫色土旱坡地可溶性有机碳流失特征	熊子怡, 郑杰炳, 王丹, 王富华, 王鑫燕, 王子芳, 高明	(967)
降雨变化对荒漠草原植物群落多样性与土壤C:N:P生态化学计量特征的影响	高江平, 赵锐锋, 张丽华, 王军锋, 谢忠奎	(977)
水分管理对水稻生长与根际激发效应的影响特征	林森, 肖谋良, 江家彬, 魏亮, 李科林, 刘守龙, 祝贞科, 葛体达, 吴金水	(988)
铜胁迫对小麦根系微域微生物群落的影响	葛艺, 徐民氏, 徐绍辉, 徐艳	(996)
臭氧污染、氮沉降和干旱胁迫交互作用对杨树叶和细根非结构性碳水化合物化合物的影响	李品, 周慧敏, 冯兆忠	(1004)
颗粒物有机源示踪物的筛选与应用综述	李源遽, 吴爱华, 童梦雪, 栾胜基, 李鸷	(1013)
《环境科学》征订启事		(522)
《环境科学》征稿简则		(722)
信息		(748, 899, 924)

胺硫改性生物炭对水溶液中不同重金属离子的吸附特性及吸附稳定性

汪存石^{1,2}, 何敏霞³, 周峰⁴, 陈靓⁵, 祝建中^{1,2*}

(1. 河海大学环境学院, 南京 210098; 2. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098; 3. 光大环境科技(中国)有限公司, 南京 211106; 4. 江苏易周生态环境科技有限公司, 南京 211800; 5. 江苏省秦淮河水利工程管理处, 南京 210001)

摘要: 以玉米秸秆为原料热裂解制备生物炭, 利用二乙烯三胺和二硫化碳, 通过酸化氧化, 曼妮希反应胺基改性、二硫化碳硫基取代对生物炭进行胺硫双基团改性, 研究胺硫改性生物炭(BC-SN)对 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 及 Cd^{2+} 在单一和三元体系下的吸附特性和吸附稳定性。表征分析证实了生物炭表面胺硫双基团改性成功, 且具有比表面积大、表面官能团丰富的特点。对吸附过程进行了 pH 值、吸附剂投加量和吸附平衡时间的研究。结果表明, 单一体系下, 吸附平衡时间为 4 h, 最佳投加量为 1、0.8 和 1.2 $g \cdot L^{-1}$, 吸附满足准二级动力学方程; 三元体系下, 吸附平衡时间缩短到 1.5 h, 最佳投加量为 0.4、1.6 和 0.8 $g \cdot L^{-1}$, 选择吸附顺序为 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$, 吸附总量为 0.67 $mmol \cdot g^{-1}$, 均大于单个重金属离子的吸附量, 说明 BC-SN 对 3 种重金属离子共存下的污染水体处理效果更好。 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附以重金属硫化物和螯合氨基形式稳定结合, Ni^{2+} 的为多种官能团的混合吸附; Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 竞争吸附时结合能更高, 吸附稳定性强。

关键词: 秸秆生物炭; 胺硫改性; 重金属; 选择吸附; 吸附稳定

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)02-0874-09 DOI: 10.13227/j.hjks.202006182

Heavy Metal Ion Adsorption Properties and Stability of Amine-sulfur Modified Biochar in Aqueous Solution

WANG Cun-shi^{1,2}, HE Min-xia³, ZHOU Feng⁴, CHEN Liang⁵, ZHU Jian-zhong^{1,2*}

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. Everbright Environmental Technology (China) Co., Ltd., Nanjing 211106, China; 4. Jiangsu Y-Zone Ecology Environment Technology Co., Ltd., Nanjing 211800, China; 5. Water Conservancy Project Management of Qinhuai River, Jiangsu Province, Nanjing 210001, China)

Abstract: A novel biochar was prepared by modification with corn straw, ethylene triamine, and carbon disulfide, and its adsorption properties and stability with respect to heavy metal ions in single and mixed systems (Pb^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) were investigated. Characterization analysis confirmed the successful modification of an amine-sulfur double group on the surface of the biochar, which had abundant functional groups with a large specific surface area. Adsorption experiments under the single system indicated that the adsorption equilibrium time was 4 h and the optimum dosages were 1, 0.8, and 1.2 $g \cdot L^{-1}$. The adsorption met the conditions of the quasi-second-order kinetic equation. Under the ternary system, the adsorption equilibrium time was reduced to 1.5 h, the optimum dosages were 0.4, 1.6, and 0.8 $g \cdot L^{-1}$, and the adsorption sequence was $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$. The total amount of adsorption was 0.67 $mmol \cdot g^{-1}$, which was higher than that of single heavy metal ions, indicating that amine-sulfur modified straw biochar (BC-SN) has an improved treatment effect on polluted water under the coexistence of three heavy metal ions. The Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorbed by the biochar was stably bound in the form of heavy metal sulfide and a chelated amino group. In contrast, the adsorption of Ni^{2+} was via the mixed adsorption of various functional groups. When Pb^{2+} and Cd^{2+} compete for adsorption, the binding energy is higher and adsorption stability is more reliable.

Key words: straw biochar; modified amine sulphur; heavy metal; selective adsorption; adsorption stability

随着工业化的发展,水体重金属污染日益严重。而重金属污染会通过生物链富集,最终危害人体健康^[1]。目前,许多研究人员利用各种物理、化学和生物方法对土壤和水中的重金属进行修复^[2,3]。吸附作为一种有效而廉价的手段颇受关注^[4],常用吸附剂有生物炭、生物聚合物和黏土等,尤其是生物炭被广泛应用于重金属修复^[5]。

为了提高吸附性能,通常利用酸或碱溶液活化、硫化物、氧化剂和表面活化剂等不同的方法改性生

物炭^[6]。通过改变表面特性或形成能与重金属化学结合的官能团来改变生物炭的界面区域^[7]。有研究已证明氨基基团是一种功能强大的络合官能团,可以有效地与重金属络合^[8~10]。Deng 等^[11]用丙烯酸

收稿日期: 2020-06-18; 修订日期: 2020-07-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51979077); 江苏省科技计划项目(BE2019121); 江苏省环保科研课题项目(2016033)

作者简介: 汪存石(1992~),男,博士研究生,主要研究方向为水土环境污染控制, E-mail: cswang1992@163.com

* 通信作者, E-mail: zhuhai2010@hhu.edu.cn

在生物质表面接枝聚合改性了黄青霉,发现表面酰胺基团参与了 Cu 和 Cd 的吸附. Gurgel 等^[12]用三乙基四胺改性纤维素,成功引入氮官能团,提高了对 Cu、Cd 和 Pd 的吸附能力. Arabyarmohammadi 等^[9]的研究发现纳米黏土、壳聚糖和生物炭制备的有机-无机复合材料固定化的金属离子主要与氨基团结合. 以上研究均表明含氮官能团能提供更活跃的吸附位点. 此外,有学者尝试将硫元素加载到生物炭表面(硫磺、硫单质、过氧化硫和二硫化碳等),使重金属以硫化物的形式形成表面络合物以提高重金属去除效率^[13]. 硫改性材料环境友好,与重金属结合能力稳定^[14]. 一般硫化改性生物炭的重金属吸附能力均有所提高^[15]. 因此,联合氨基改性和硫化改性的方法值得研究.

由于污染水体中一般含有多种重金属离子^[16]. Deng 等^[17]通过壳聚糖和焦苯二甲酸二酐(PMDA)改性制备生物炭,用于去除水中重金属离子(Cd、Cu 和 Pb). Wang 等^[18]成功制备了羟基磷灰石-生物炭纳米复合材料,系统研究了其在单一和三元体系中对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附. Park 等^[19]评价了单金属和多金属形态的重金属在芝麻秸秆生物炭上的吸附性能,发现多金属的吸附行为因竞争而不同于单金属的吸附行为. 然而,目前的研究主要集中在生物炭对单一或混合重金属的吸附特性,对多种重金属存在下的吸附稳定性,以及竞争吸附机制的研究鲜见报道^[20,21].

基于此,通过高效重金属捕捉剂原理将秸秆生物炭进行胺硫双基团功能化改性. 目的在于:对比分析生物炭改性前后表面基团及理化性质的变化对重金属离子吸附效果的影响,研究 BC-SN 对多种重金属离子的选择吸附规律和吸附稳定性,以期为其应用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料

供试玉米秸秆取自于河北省唐山玉田县,粉碎后颗粒直径为 1~2 cm. 分别将 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Pb(NO_3)_2$ 溶解于去离子水中,制备成浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Pb^{2+} 溶液. 所有试剂均为分析级,购自阿拉丁试剂(上海)有限公司.

1.2 吸附剂的合成

将秸秆预处理后置于管式炉内,氮气作为保护气体,以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 500°C ,恒温热解 4 h 后,自然降温,水洗至中性烘干备用,记为 BC.

第一步:在 100 g 生物炭(BC)中加入 50 mL 的

$9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液, 70°C 下超声波酸化氧化 2 h,保温 5 h.

第二步:用蒸馏水离心洗涤至中性后于 110°C 下干燥 10 h(记为 BC-O),其中第一次离心后的硝酸进行二次利用.

第三步:在定量干燥过的 BC-O 中加入蒸馏水,用 45% 的 NaOH 调节 pH 为 10~10.5.

第四步:加入甲醛,在 50°C 条件下反应 0.5 h,随后加入二乙烯三胺反应 5 h,得到 BC-N,其中 BC-O、水、甲醛、二乙烯三胺的摩尔比为 1:2:0.9:1.1.

第五步:冷却至室温后,加入 45% 的 NaOH,在 2 h 内滴加二硫化碳进行硫基取代反应,升温至 60°C ,反应 5 h.

其中投料按照步骤四中的二乙烯三胺、氢氧化钠、二硫化碳的摩尔比 1:1.2:0.9.

第六步:乙醇离心洗涤至中性,然后于 60°C 下干燥 6 h,得到成品(BC-SN).

1.3 吸附剂表征

使用自动吸脱附仪(ASAP2010, Micro-meritics, America)进行氮气吸脱附分析,由等温线数据计算出比表面积、孔径大小和孔体积等;采用 Boehm 滴定法测定生物炭表面含氧官能团(酸性基团);采用水滴角测量仪(SDC-200,晟鼎精密仪器有限公司)测量生物炭表面的接触角角度;红外光谱的测试在 Nicolet-210 型红外光谱仪上进行,测试样品和 KBr 混合后进行测试,其分辨率是 4 cm^{-1} ,扫描次数是 32 次;重金属采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Thermo XII series)测定. 使用光电子能谱仪(PHI5000VersaProbe, UIVBC-PHI, Japan)对试样表面进行分析,通过元素结合能位置了解元素的化学价态和键合状态,辐射源: Al $K\alpha$ 源,测试能量 1486.8 eV ,测试光斑面积 $500 \mu\text{m}^2$,测试管电压 15 kV,管电流 10 mA,分析室本底真空 $2 \times 10^{-7} \text{ Pa}$.

1.4 批量吸附实验

生物炭改性前后对单一重金属离子的吸附:将 BC、BC-O 和 BC-SN 按照 10、20、50、100 和 200 mg 的投加量,在 100 mL 离心管中分别加入 50 mL 的 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 3 种重金属溶液,调节 pH 为 5.0,在 25°C 和振速为 $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下恒温振荡 6 h,静置后使用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤测出滤液重金属浓度(以下实验中过滤操作均采用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜).

pH 值的影响:BC-SN 按照 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 投加量依次加入 3 组 50 mL pH 为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 和 8.0 溶液中,每组溶液初始浓度分别为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,于 25°C , $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下恒温振荡 6 h,静置过滤后测出滤液中重金属的浓度.

投加量的影响: BC-SN 按照 0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.6 和 2.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的梯度投加. 单一体系下, 分别加入到浓度为 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的重金属溶液中. 在 25 $^{\circ}\text{C}$, 160 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下, 搅拌振荡 6 h. 静置过滤后, 测定初始浓度和吸附后剩余溶液的重金属含量. 三元体系下, Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Pb^{2+} 的初始浓度均为 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 其质量浓度为 112.4、58.69 和 207.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 按照投加量梯度, 分别加入到 50 mL 的重金属溶液于 25 $^{\circ}\text{C}$ 和振速为 160 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下恒温振荡 6 h, 静置过滤后, 测定重金属的浓度.

吸附平衡时间: BC-SN 按照 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 依次加入 50 mL 选取 (pH 最佳点的) 初始浓度为 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的重金属溶液, 在恒温振荡箱内振荡 10、20、30、40、50、60、80、100、130、180 和 240 min. 静置后过滤上清液, 测出重金属浓度.

吸附稳定性: 将 50 mg 的 BC-SN 加入 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的单一和三元体系重金属污染废水中, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 水浴恒温振荡箱中摇晃 24 h, 离心分离, 抽取 25 mL 上清液测定溶液重金属, 加入 25 mL 的 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液, 再次振荡 24 h, 静置过滤后测定溶液中的重金属含量.

采用公式(1)定量计算吸附量:

$$q = (c_0 - c_t) V / m \quad (1)$$

式中, q 为吸附/去除容量 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), c_0 为吸附前重金属废水离子浓度 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), c_t 为吸附时间 t 溶液中人工重金属离子浓度 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为废水的体积 (L), m 为改性生物质生物炭的质量 (g).

重金属离子在 BC-SN 上的分配系数 K_i 计算公式采用公式(2):

$$K_i = \frac{q_i}{\sum q_i} \quad (2)$$

式中, K_i 表示 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 重金属离子的分配系数, i 表示不同的重金属离子类型; q_i 表示重金属离子的饱和吸附量.

采用公式(3)计算重金属解吸量:

$$q_d = c_{\text{des}} \times V_{\text{des}} - c_e \times V_e \quad (3)$$

式中, q_d 为重金属解吸量 (mg); c_{des} 和 c_e 为解吸后解吸液及吸附后吸附液中重金属离子浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V_{des} 和 V_e 为解吸液体积及吸附后移去上清液的剩余吸附液体积 (L).

1.5 吸附动力学

准一级动力学方程和准二级动力学方程分别为公式(4)和公式(5):

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.303 \quad (4)$$

$$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + (t/q_e) \quad (5)$$

式中, k_1 为准一级动力学方程的吸附速率常数; q_t 为 t 时刻的吸附量 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$); q_e 为平衡吸附量 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$). k_2 为准二级动力学方程的吸附速率常数.

2 结果与讨论

2.1 改性前后对单一重金属吸附的影响

由图 1 可知, 单一体系下, 吸附能力表现为 $\text{BC-SN} > \text{BC-O} > \text{BC}$. 其中 BC-SN 对 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 饱和吸附容量在 0.54 ~ 0.62、0.21 ~ 0.25 和 0.39 ~ 0.42 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内. BC-SN 对 3 种重金属离子的吸附顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, BC-SN 相较于 BC 对 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附量分别提高了 265%、47% 和 740%, 对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附提高明显.

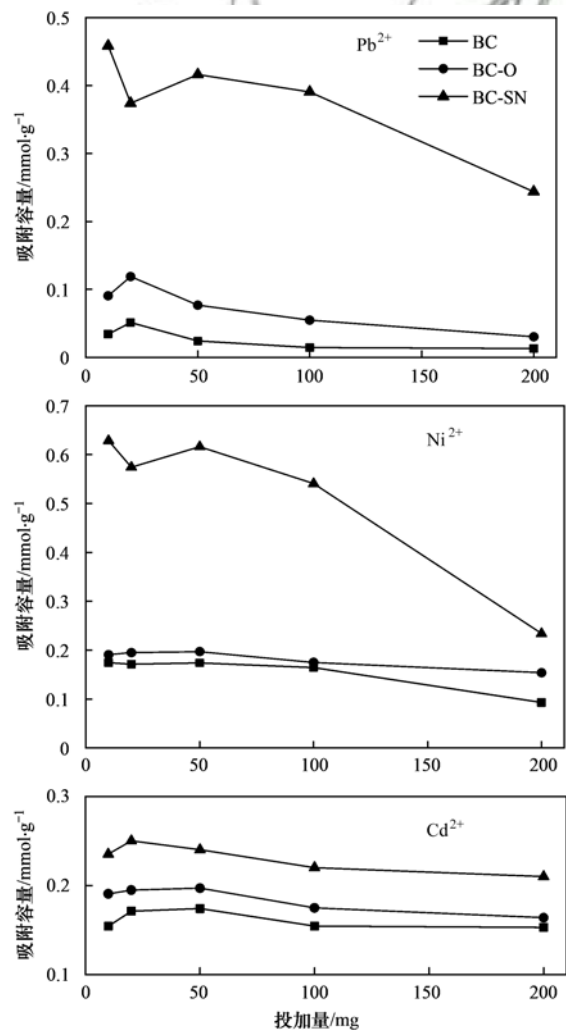


图 1 生物炭改性前后对于 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附

Fig. 1 Adsorption of Pb^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+} by modified and non-modified biochar

胺硫改性后的生物炭具有丰富的微孔结构和较大的比表面积 ($265.79 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 一方面有利于物理吸附, 另一方面增加了化学吸附的接触位点; BC-

SN 表面微孔容积相对 BC 增加了 48.32%, 达到 $83.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (表 1), 这是由于曼妮希甲基化反应使得表面小孔氧化成微孔, 有利于重金属的吸附; BC-SN 表面分布有众多条状的材料, 且表面光滑; EDS 分析表明条状的材料表面 N 和 S 元素分别占 1% 和 4%, 说明含氮含硫官能团丰富, 推测由于曼妮希反应的缩聚过程的强胺化使得炭材料氧化后碎化锐化为条状(图 2). 水滴角测试显示 BC-SN 第 5 s 的接触角仅为 11.8° (图 3), 材料由疏水变成亲水性, 有利于水中重金属溶液的扩散迁移和分散, 使

得重金属离子更容易进入生物炭材料的孔道内, 静电吸附作用增加.

表 1 生物炭比表面积及孔容孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume, and pore diameter of the biochar

生物炭类型	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容 $\times 10^{-3} / \text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$		平均孔径 $/\text{nm}$
		总孔容	微孔孔容	
BC	200.33	97.6	56.5	2.085
BC-O	224.54	115.4	78.2	2.531
BC-SN	265.79	108.3	83.5	2.484

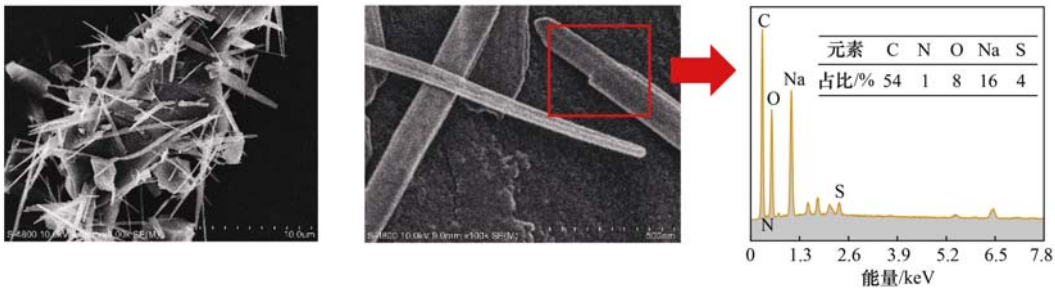


图 2 BC-SN 的 SEM 图像及 EDS 元素表面分布
Fig. 2 SEM image and surface distribution of BC-SN

酸碱性基团测定发现 BC-SN 的表面碱性基团增加了 $0.65 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 内酯基增加了 $1.39 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 等电点增加至为 8.95 (表 2), 随着生物炭 pH 值的增加, 表面的碱性基团或有机基团可以通过沉淀整合重金属并将其固定^[22], 当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ 时, 羧基等含氧官能团的去质子化导致生物炭表面负电荷增多, 静电吸附能力增强^[23]. BC-SN 在 955 cm^{-1} 和 1114 cm^{-1} 处出现振动峰, 两处分别为 $-\text{C}-\text{S}$ 和 $-\text{N}-\text{C}=\text{S}$ (硫代酰胺基) 基团(图 4). 氨基和含硫基团的成功引入使得表面基团的增加和等电点的提高, 使得生物炭对重金属的络合整合作用增加.

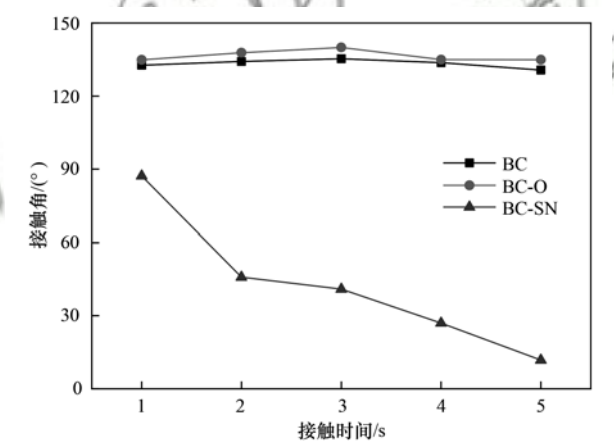


图 3 生物炭的接触水滴角
Fig. 3 Contact angle of biochar

表 2 生物炭的表面酸、碱性基团和等电点

Table 2 Surface acid-base groups and pH_{zpc} of biochar

生物炭类型	表面酸性基团 $/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$			表面碱性基团 $/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	pH_{zpc}
	$-\text{COOH}$	$-\text{COO}-$	$-\text{OH}$		
BC	0.04	0.14	0.23	1.99	8.21
BC-O	0.99	0.10	0.88	1.09	5.64
BC-SN	0.04	1.53	0.21	2.64	8.95

2.2 吸附条件对重金属吸附效果的影响

2.2.1 pH 和吸附剂投加量的影响

溶液的 pH 值会影响表面电荷和金属离子浓度, 进而影响沉淀和离子交换反应^[24]. 如图 5 所示, $\text{pH} = 5$ 时, BC-SN 对 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附容量分别为 0.592 、 0.221 和 $0.418 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. 随着 pH 的改变吸附容量会出现拐点, 从实验现象看拐点

出现的原因: pH 过高时溶液中出现乳白色浑浊, 重金属离子和 OH^- 产生氢氧化物沉淀, 故后续实验 pH 值设置为 5.

生物炭的投加量可以影响其吸附位点, 从而影响重金属离子的吸附过程^[25]. 由图 6 可知, 单一体系中, BC-SN 对于初始浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 的最佳投加量为 1 、 0.8 和 $1.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;

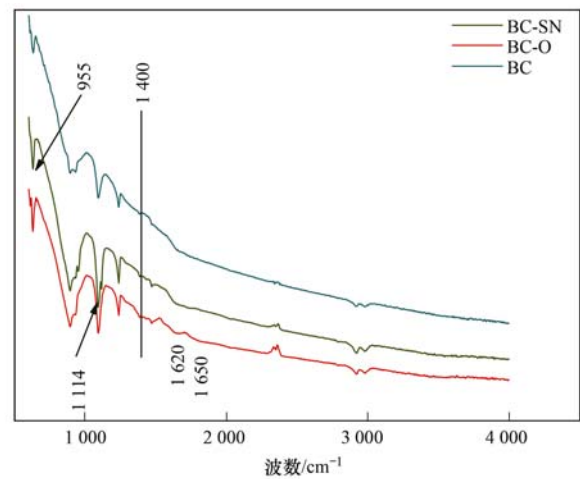


图 4 生物炭的傅里叶红外光谱图
Fig. 4 Fourier transform infrared spectra of biochar

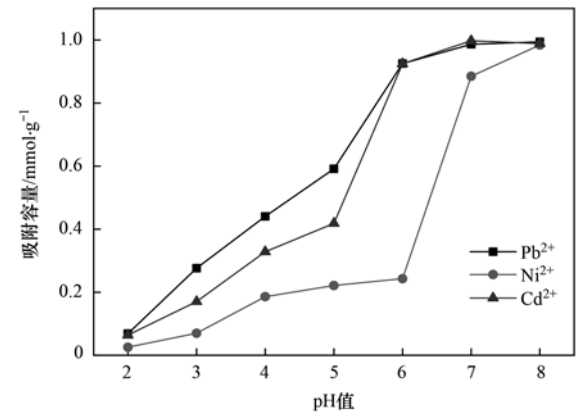


图 5 单一体系下 pH 值对吸附容量的影响
Fig. 5 Effect of pH on adsorption capacity in a single system

表 3 BC-SN 对于重金属离子的吸附稳定性

溶液类型	Pb ²⁺		Ni ²⁺		Cd ²⁺	
	静电	非静电	静电	非静电	静电	非静电
单一体系	0.157 0	0.843 0	0.563 1	0.436 9	0.283 5	0.716 5
三元体系	0.192 6	0.807 4	0.818 2	0.181 8	0.621 8	0.378 2

图 7 和表 4 分别为 BC-SN 在三元体系下平衡吸附量和分配系数,少量投加时平衡吸附总量保持在 0.75~0.77 mmol·g⁻¹之间,过量时其平衡吸附总量开始下降.对 Pb²⁺、Ni²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附量分别为 0.35~0.46、0.09~0.13 和 0.10~0.17 mmol·g⁻¹,吸附能力总体表现为 Pb²⁺ > Cd²⁺ > Ni²⁺,与单一体系吸附实验结果一致.三元体系下吸附总量为 0.67 mmol·g⁻¹,均大于单一体系或三元体系下单个重金属的吸附量,但各重金属较单一体系的吸附容量要小,可能是由于 BC-SN 吸附位点达到饱和^[29].Cd²⁺ 在竞争吸附下吸附量有明显下降,原因是 Pb²⁺ 与 BC-SN 的络合较强,占据了 BC-SN 上的大部分螯合点位,能有效与 Cd²⁺ 形成竞争^[25].随着投加比增加,BC-SN 提供的吸附点位充裕,各离子可进行类似

最佳吸附容量分别为 0.609、0.254 和 0.418 mmol·g⁻¹,均高于商业活性炭及近期其他研究成果^[26,27];随着投加比的增大,吸附量下降,这与活性位点的减少有关^[28].三元体系下,BC-SN 对 Pb²⁺、Ni²⁺ 和 Cd²⁺ 的最佳投加量分别为 0.4、1.6 和 0.8 g·L⁻¹,与单一体系相比,对 Pb²⁺ 和 Ni²⁺ 最佳投加量减小,对 Cd²⁺ 最佳投加量增大.这是由于 Cd²⁺ 的竞争吸附能力不及 Pb²⁺,BC-SN 足量添加后提供了更多的活性吸附点位才使吸附平衡容量有一定的增加,呈现为投加量增大.而 Ni²⁺ 主要占据静电吸附点位(表 3),与 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的非静电吸附冲突不大,且 Pb²⁺ 竞争吸附能力强,因此对 Ni²⁺ 及 Pb²⁺ 最佳投加量减小.

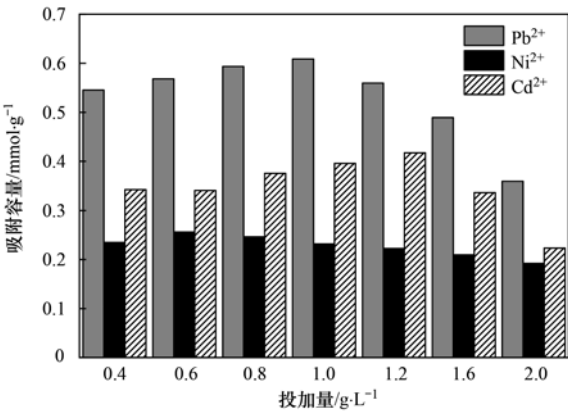


图 6 单一体系下投加量对吸附容量的影响
Fig. 6 Effect of additive amount on the adsorption capacity in a single system

于单组分的自由吸附,使得 Cd²⁺ 的竞争吸附的分配系数不断增加,最高可以达到 25.66%^[30].

表 4 三元体系下重金属离子的分配系数

生物炭投加量/g·L ⁻¹	吸附总量/(mmol·g ⁻¹)	竞争离子的分配系数		
		Pb ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺
0.4	0.722 9	0.616 1	0.242 1	0.141 8
0.6	0.775 1	0.603 9	0.240 5	0.155 6
0.8	0.755 7	0.560 4	0.246 8	0.192 8
1.0	0.776 8	0.564 9	0.234 3	0.200 8
1.2	0.750 0	0.546 3	0.230 3	0.223 5
1.6	0.755 4	0.529 5	0.230 8	0.239 7
2.0	0.675 4	0.532 4	0.211 0	0.256 6

2.2.2 吸附平衡时间

由图 8 和图 9 可知,单一体系中吸附平衡时间

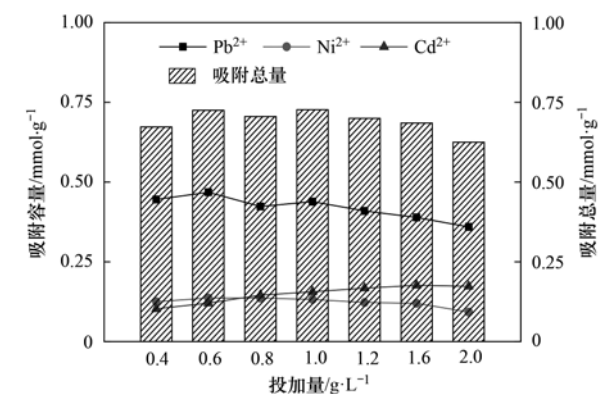


图7 三元体系下投加量对重金属吸附的影响
Fig. 7 Effect of additive amount on the adsorption of heavy metals in a ternary system

在4 h左右,反应开始时的吸附速率较快,但随着时间的增长,材料表面的吸附和化学反应位点越来越少,更多的重金属离子通过孔道向活性吸附位点转移^[31],但速率相对较慢. 三元体系下,吸附平衡时间在1.5 h左右,生物炭表面络合化学反应会优先于物理吸附^[32];同时,由于Ni²⁺摩尔质量以及尺寸较小更容易通过静电和扩散作用进入材料的孔道,占据静电吸附点位,导致Pb²⁺和Cd²⁺的物理吸附能力下降,吸附平衡时间减少.

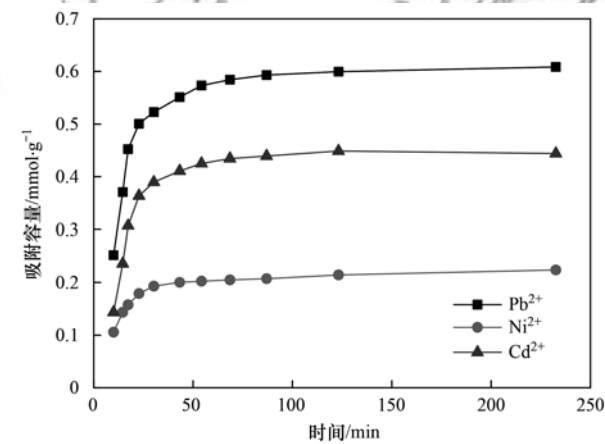


图8 单一体系下吸附容量随时间的变化
Fig. 8 Adsorption changes with time in a single system

2.3 吸附的稳定性能与吸附机制研究

2.3.1 BC-SN 的吸附稳定性

对重金属吸附后的BC-SN进行盐离子洗涤实验,探究其稳定性能,结果如表5. 单一体系中

表5 BC-SN对于重金属离子的吸附量与解吸量/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 5 Adsorption and desorption of heavy metal ions to BC-SN/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$				
体系	类型	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺
单一	解吸量	0.087	0.125	0.112
	吸附量	0.554	0.222	0.395
三元	解吸量	0.083	0.108	0.097
	吸附量	0.431	0.132	0.156

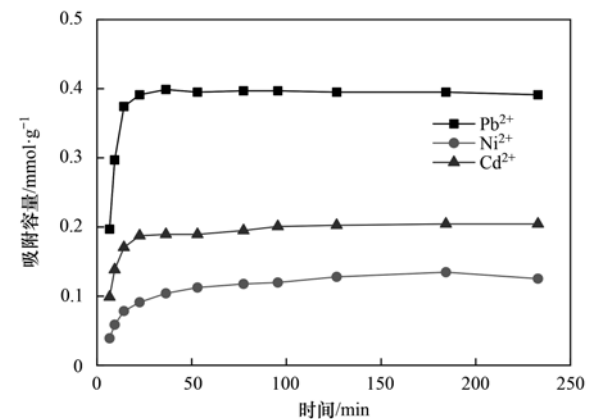


图9 三元体系下吸附容量随时间的变化
Fig. 9 Adsorption changes with time in a ternary system

Pb²⁺、Ni²⁺和Cd²⁺的静电解吸量为0.087、0.125和0.112 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,分别占总吸附量的15.7%、56.31%和28.35%,说明单一体系下Ni²⁺以物理吸附为主,Pb²⁺和Cd²⁺以稳定的化学吸附为主.

三元体系下每种重金属的吸附量都有所下降,静电吸附所占百分比分别增加至19.26%、81.82%和62.18%. Pb²⁺的竞争吸附能力最强,且吸附最为稳定牢固,其次为Cd²⁺,Ni²⁺主要为物理静电吸附. 由于存在结合能力强的Pb²⁺,Cd²⁺在竞争吸附下的化学吸附点位减少,故其以物理静电吸附为主.

吸附动力学模型是评价吸附速率的常用方法,对吸附机制有重要的研究价值^[17]. 由图10和表6可知,单一体系的吸附符合准二级动力学的吸附模型,线性相关系数Pb²⁺ > Ni²⁺ > Cd²⁺ > 98.97%,说明重金属以化学吸附为主,且线性系数反映出BC-SN的化学吸附能力,这与解吸实验结论一致.

2.3.2 BC-SN 的稳定吸附机制

吸附完成后的BC-SN用0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaNO₃解吸,图11为单一重金属和3种重金属体系下的重金属XPS单峰谱图.

由图11可知,单一体系下,结合能138.0 eV和143.0 eV属于Pb²⁺ 4f 7/2和4f 5/2,三元体系中结合能出现在138.7 eV和143.6 eV处,出峰高度和面积均减少,证实了吸附的Pb²⁺含量降低,但与BC-SN表面官能团结合更牢固,这与吸附实验的结果吻合. 单一与三元体系下Ni²⁺的出峰位置中基本无变化,说明BC-SN与Ni²⁺结合的多种官能团没有因为其他离子的存在而变化,但是出峰高度和有序性明显降低、出峰模糊,稳定吸附数量减少. Cd²⁺的3d 5/2和3d 3/2的特征峰的结合能在三元体系下增加,说明竞争吸附下的Cd²⁺的吸附趋于稳定.

结合BC-SN的表面特性综合分析,Pb²⁺的4f 7/2

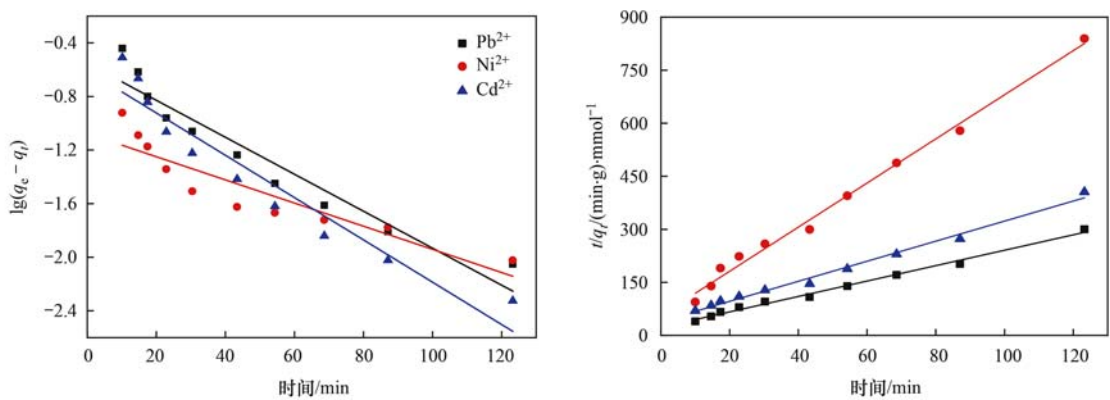


图 10 单一体系中重金属离子在 BC-SN 上的吸附动力学

Fig. 10 Kinetic of adsorption of heavy metal ions on BC-SN in a single system

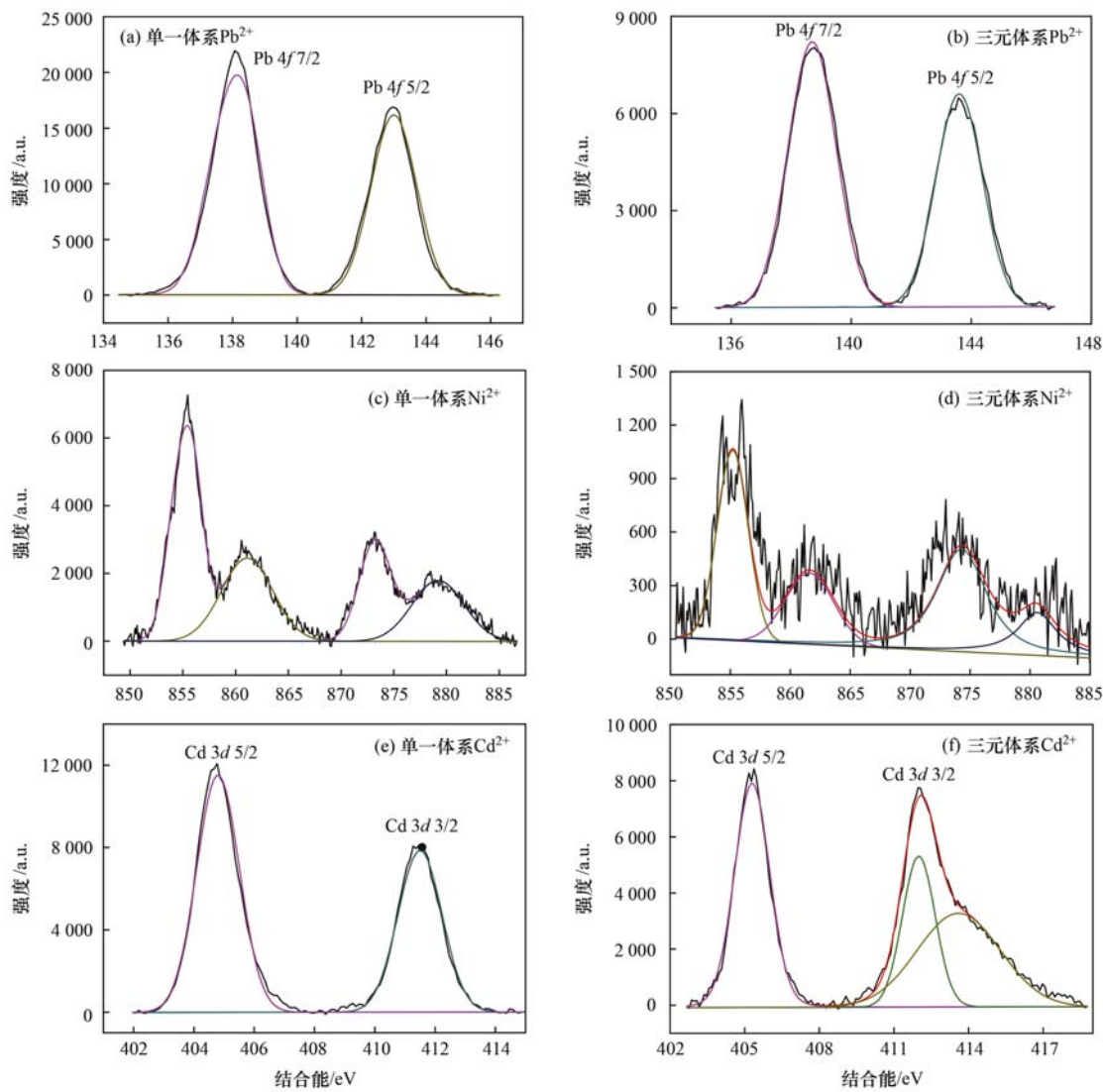


图 11 BC-SN 吸附单一与三元重金属的 XPS 谱图

Fig. 11 XPS spectra of single and ternary heavy metals adsorbed by BC-SN

和 Cd^{2+} 的 $3d\ 5/2$ 为氨基的螯合官能团, Pb^{2+} 的 $4f\ 5/2$ 和 Cd^{2+} 的 $3d\ 3/2$ 为含硫官能团的结合能; 含硫官能团与重金属的结合键能和氨基相比较, 说明含硫官能团与重金属的结合更为牢固, 这也与文献

[15] 的研究结果一致; Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的稳定吸附以重金属硫化络合物和螯合氨基形式结合^[8,15], 对于 Ni^{2+} 的吸附的杂化官能团较多、出峰复杂, 这与其多种官能团的物理吸附和静电吸附有关。

表 6 单一体系中重金属离子在 BC-SN 上吸附的动力学参数

Table 6 Kinetic parameters of adsorption of heavy metal ions on BC-SN in a single system				
动力学方程	参数	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺
准一级动力学模型	$q_e/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.401 5	0.222 5	0.188 6
	k_1/min^{-1}	-0.013 7	-0.008 6	-0.015 7
	截距	-0.561 0	-1.083 4	-0.615 9
	R^2	0.916 6	0.819 7	0.916 1
准二级动力学模型	$q_e/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.401 5	0.222 5	0.188 6
	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	2.416 3	4.788 7	4.328 8
	截距	27.613 5	57.492 7	124.963 9
	R^2	0.991 9	0.991 7	0.989 7

3 结论

(1)胺硫改性可有效改善生物炭的表面特性, 比如表面积和微孔容积的增大, 亲水性好, 引入了氨基和含硫基团等, 从而使单一体系下 Pb²⁺、Ni²⁺ 和 Cd²⁺ 吸附量分别提高了 265%、47% 和 740%, 而三元体系下吸附能力更强, 吸附总量为 0.67 mmol·g⁻¹ 均大于单一或三元体系下单个重金属的吸附量。

(2)BC-SN 在单一体系和三元体系中对 Pb²⁺ 的非静电吸附分别占 84.30% 和 80.74%, 以化学吸附为主, 吸附稳定性好且竞争吸附能力强; 单一和三元体系下对 Cd²⁺ 的静电吸附分别占 28.35% 和 62.18%, 单一体系下化学吸附为主, 竞争吸附时体现为物理吸附; 对 Ni²⁺ 以物理静电吸附为主。

(3)BC-SN 解吸后, 在单一体系下对 Pb²⁺ 及 Cd²⁺ 的稳定吸附以重金属硫化物和螯合氨基形式结合, 对于 Ni²⁺ 的为多种官能团的混合吸附, 在三元体系下 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的稳定吸附量虽然下降但吸附稳定性更佳。

参考文献:

[1] Li J, Wang X X, Zhao G X, *et al.* Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, **47** (7): 2322-2356.

[2] 王彤彤, 马江波, 曲东, 等. 两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制[J]. *环境科学*, 2017, **38**(5): 2161-2171. Wang T T, Ma J B, Qu D, *et al.* Characteristics and mechanism of copper adsorption from aqueous solutions on biochar produced from sawdust and apple branch[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(5): 2161-2171.

[3] 王红, 夏雯, 卢平, 等. 生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性[J]. *环境科学*, 2017, **38**(9): 3944-3952. Wang H, Xia W, Lu P, *et al.* Adsorption characteristics of biochar on heavy metals (Pb and Zn) in soil[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(9): 3944-3952.

[4] Yuan S N, Hong M F, Li H, *et al.* Contributions and mechanisms of components in modified biochar to adsorb cadmium in aqueous solution [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **733**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139320.

[5] 段然, 胡红青, 付庆灵, 等. 生物炭和草酸活化磷矿粉对镉镍复合污染土壤的应用效果[J]. *环境科学*, 2017, **38**(11):

4836-4843.

Duan R, Hu H Q, Fu Q L, *et al.* Remediation of Cd/Ni contaminated soil by biochar and oxalic acid activated phosphate rock[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(11): 4836-4843.

[6] Li H B, Dong X L, Da Silva E B, *et al.* Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications [J]. *Chemosphere*, 2017, **178**: 466-478.

[7] Buttry D A, Peng J C M, Donnet J B, *et al.* Immobilization of amines at carbon fiber surfaces [J]. *Carbon*, 1999, **37** (12): 1929-1940.

[8] Zhang Y P, Yue X P, Xu W W, *et al.* Amino modification of rice straw-derived biochar for enhancing its cadmium (II) ions adsorption from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **379**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120783.

[9] Arabyarmohammadi H, Darban A K, Abdollahy M, *et al.* Utilization of a novel chitosan/clay/biochar Nanobiocomposite for immobilization of heavy metals in acid soil environment [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, **26**(5): 2107-2119.

[10] Shao J G, Zhang J J, Zhang X, *et al.* Enhance SO₂ adsorption performance of biochar modified by CO₂ activation and amine impregnation[J]. *Fuel*, 2018, **224**: 138-146.

[11] Deng S B, Ting Y P. Fungal biomass with grafted poly(acrylic acid) for enhancement of Cu(II) and Cd(II) biosorption[J]. *Langmuir*, 2005, **21**(13): 5940-5948.

[12] Gurgel L V A, Gil L F. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine [J]. *Water Research*, 2009, **43** (18): 4479-4488.

[13] Kubier A, Wilkin R T, Pichler T, *et al.* Cadmium in soils and groundwater: a review[J]. *Applied Geochemistry*, 2019, **108**, doi: 10.1016/j.apgeochem.2019.104388.

[14] Wu C, Huang L, Xue S, *et al.* Arsenic sorption by red mud-modified biochar produced from rice straw [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(22): 18168-18178.

[15] Chen D, Wang X B, Wang X L, *et al.* The mechanism of cadmium sorption by sulphur-modified wheat straw biochar and its application cadmium-contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **714**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136550.

[16] Udayanga W D C, Veksha A, Giannis A, *et al.* Fate and distribution of heavy metals during thermal processing of sewage sludge[J]. *Fuel*, 2018, **226**: 721-744.

[17] Deng J Q, Liu Y G, Liu S B, *et al.* Competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) onto chitosan-pyromellitic dianhydride modified biochar [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **506**: 355-364.

[18] Wang Y Y, Liu Y X, Lu H H, *et al.* Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II), and Zn(II) ions onto hydroxyapatite-biochar nanocomposite in aqueous solutions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, **261**: 53-61.

[19] Park J H, Ok Y S, Kim S H, *et al.* Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2016, **142**: 77-83.

[20] Chen B L, Chen Z M, Lv S F. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(2): 716-723.

[21] 张小玲, 乔玉辉, 李花粉. 玉米秸秆生物炭对溶液体系中不同重金属离子的吸附特性[J]. *中国农业大学学报*, 2018, **23**(5): 15-21.

- Zhang X L, Qiao Y H, Li H F. Adsorption of different heavy metal ions in solution system by corn stalk-based biochar [J]. Journal of China Agricultural University, 2018, **23**(5): 15-21.
- [22] Yang J H, Li Z K, Zhu H J. Adsorption and photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by a novel composite hydrogel with visible light irradiation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, **217**: 603-614.
- [23] Tan Z X, Yuan S N, Hong M F, *et al.* Mechanism of negative surface charge formation on biochar and its effect on the fixation of soil Cd [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **384**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121370.
- [24] Jefferson W A, Hu C Z, Liu H J, *et al.* Reaction of aqueous Cu-Citrate with MnO₂ birnessite: characterization of Mn dissolution, oxidation products and surface interactions [J]. Chemosphere, 2015, **119**: 1-7.
- [25] Shan R, Shi Y Y, Gu J, *et al.* Single and competitive adsorption affinity of heavy metals toward peanut shell-derived biochar and its mechanisms in aqueous systems [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, **28**(5): 1375-1383.
- [26] Komatsuda S, Asakura Y, Vequizo J J M, *et al.* Enhanced photocatalytic NO_x decomposition of visible-light responsive F-TiO₂/(N, C)-TiO₂ by charge transfer between F-TiO₂ and (N, C)-TiO₂ through their doping levels [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, **238**: 358-364.
- [27] Patil C S, Gunjal D B, Naik V M, *et al.* Waste tea residue as a low cost adsorbent for removal of hydralazine hydrochloride pharmaceutical pollutant from aqueous media: an environmental remediation [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, **206**: 407-418.
- [28] Chen T, Zhou Z Y, Xu S, *et al.* Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge [J]. Bioresource Technology, 2015, **190**: 388-394.
- [29] Liu J Y, Hu C W, Huang Q G. Adsorption of Cu²⁺, Pb²⁺, and Cd²⁺ onto oiltea shell from water [J]. Bioresource Technology, 2019, **271**: 487-491.
- [30] Ni B J, Huang Q S, Wang C, *et al.* Competitive adsorption of heavy metals in aqueous solution onto biochar derived from anaerobically digested sludge [J]. Chemosphere, 2019, **219**: 351-357.
- [31] Liu Z G, Zhang F S. Removal of copper (II) and phenol from aqueous solution using porous carbons derived from hydrothermal chars [J]. Desalination, 2011, **267**(1): 101-106.
- [32] Yang D, Wang L, Li Z T, *et al.* Simultaneous adsorption of Cd (II) and As (III) by a novel biochar-supported nanoscale zero-valent iron in aqueous systems [J]. Science of the Total Environment, 2020, **708**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134823.

CONTENTS

Health Impact Attributable to the Control of PM _{2.5} Pollution in China During 2013-2017	ZHANG Meng-jiao, SU Fang-cheng, XU Qi-xiang, <i>et al.</i> (513)
Contributions of Emissions Reduction and Regional Meteorological Conditions to Air Quality Improvement	WU Wen-qi, ZHANG Kai-shan (523)
Air Pollution Characteristics and Quantitative Evaluation of Multi-scale Transport in the Beijing-Tianjin-Hebei Region in January, 2016	YAO Sen, ZHANG Han-yu, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (534)
Influence of Burning Fireworks on the Atmosphere During the Spring Festival in Guangzhou in 2020	PEI Cheng-lei, WANG Yu-jun, BI Yan-ru, <i>et al.</i> (546)
Source Apportionment and Optical Properties of Fine Particles Associated with Regional Pollution in the Yangtze River Delta	XIA Li, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (556)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Water-soluble Ions in Particulate Matter Under Different Weather Processes in Nanjing	ZHANG Yang, WANG Hong-lei, LIU An-kang, <i>et al.</i> (564)
Size Distribution of Aerosol Hygroscopic Growth Factors in Winter in Tianjin	DING Jing, ZHANG Yu-fen, ZHENG Nai-yuan, <i>et al.</i> (574)
Time-Determination and Contribution Analysis of Transport, Retention, and Offshore Backflow to Long-Term Sand-Dust Coupling	ZHANG Zhe, QIAO Li-ping, ZHOU Min, <i>et al.</i> (584)
Characterization, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} -bound PAHs During Autumn and Winter in Luoyang City	QI Jing-wen, ZHANG Rui-qin, JIANG Nan, <i>et al.</i> (595)
Characteristics, Meteorological Influences, and Transport Source of Ozone Pollution in Zhengzhou City	WANG Xu-dong, YIN Sha-sha, YANG Jian, <i>et al.</i> (604)
Nonlinear Response Characteristics and Control Scheme for Ozone and Its Precursors Based on Orthogonal Experimental Methods	LI Guang-yao, CHEN Qiang, GUO Wen-kai, <i>et al.</i> (616)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Automobile Industrial Park of Shanghai	YE Lu, TAI Qing-qing, YU Hua-ming (624)
Establishment of a High-resolution Anthropogenic Emission Inventory and Its Evaluation Using the WRF-Chem Model for Lanzhou	GUO Wen-kai, LI Guang-yao, CHEN Bing, <i>et al.</i> (634)
Trends in Vehicle Emissions in Sichuan Province, 2010-2017	LI Yuan, SHI Jia-cheng, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (643)
Bioavailability and Ecological Risk Assessment of Cadmium in the Sea-Land Interaction Sediments of the Pearl River Delta	WANG Fang-ting, BAO Ke, CHEN Zhi-hua, <i>et al.</i> (653)
Distribution, Sources, and Ecological Risks of Polyfluoroalkyl Substances in the Surface Water of the Wuliangsuhai Watershed	SHI Rui, MAO Ruo-yu, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (663)
Distribution Characteristics of Microplastics in Ice Sheets and Its Response to Salinity and Chlorophyll a in the Lake Wuliangsuhai	WANG Zhi-chao, YANG Jian-lin, YANG Fan, <i>et al.</i> (673)
Effect of Check Dam on Phosphorus Transport and Retention in the Qingshui River, in Zhangjiakou City	WANG Wei, LI Xu-yong (681)
Characteristics of Phosphorus Speciation and Genesis in Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir	YANG Fan, WANG Li-jing, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (688)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in Lake Chaohu Sediments and Pollution Evaluation	WANG Yan-ping, XU Wei-wei, HAN Chao, <i>et al.</i> (699)
Sediment Pollution Characteristics and Dredging in the Nanfei River Estuary, Chaohu Lake	YANG Pan, YANG Chun-hui, MA Xin-yu, <i>et al.</i> (712)
Effect of Oxidation Strengthening on In-situ Phosphorus Immobilization of Calcium Hydroxide	XU Chu-tian, LI Da-peng, YUE Wei, <i>et al.</i> (723)
Impact of Rainfall-Runoff Events on Methane Emission from Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir	CHEN Min, XU Hao-ting, WANG Xue-zhu, <i>et al.</i> (732)
Water-air Carbon Dioxide Exchange and Nutritional Controls in a Typical Karst River	LIU Rui, ZHANG Jin, CHEN Zu-sheng, <i>et al.</i> (740)
Occurrence of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Representative Drinking Water Resources in Jiangsu Province	WANG Long-fei, CHENG Yi-qun, HU Xiao-dong, <i>et al.</i> (749)
Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Tailings Ponds	HUANG Fu-yi, ZHU Yong-guan, SU Jian-qiang (761)
Hydrochemical Characteristics and Origin of Groundwater in the Central Guohe River Basin	ZHENG Tao, JIAO Tuan-li, HU Bo, <i>et al.</i> (766)
Hydrochemical Characteristics and Analysis of the Qilihai Wetland, Tianjin	HE Ming-xia, ZHANG Bing, XIA Wen-xue, <i>et al.</i> (776)
Effects of Straw Mulching and Nitrogen Reduction on the Distribution of Soil Nitrogen and Groundwater Nitrogen Pollution	ZHANG Wan-feng, YANG Shu-qing, SUN Duo-qiang, <i>et al.</i> (786)
Precision of eDNA Metabarcoding Technology for Biodiversity Monitoring of Eukaryotic Phytoplankton in Lakes	ZHANG Li-juan, XU Shan, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (796)
Effect of Phytoplankton Community Composition and Size Structure on Light Absorption Properties	HUANG Xin, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (808)
Periphytic Algae Community Structure and Its Relation to Environment Factors in the Main Stream of the Songhua River from 2014 to 2019	YU Zong-ling, CHEN Wei, ZHAO Ran, <i>et al.</i> (819)
Diversity and Function Prediction of Bacterioplankton Under Human Disturbance in the Main Stream of the Laoguan River Before and After the Flood Season	HAN Xue-mei, GONG Zi-le, YANG Xiao-ming, <i>et al.</i> (831)
Seasonal Removal Efficiency and Degradation Products of Two Typical PPCPs in Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Chao-yu, YANG Yi-xiao, ZHANG Ning, <i>et al.</i> (842)
Removal of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes from Urban Rivers Using Artificial Ecosystems	ZHOU Hai-dong, HUANG Li-ping, CHEN Xiao-meng, <i>et al.</i> (850)
Distribution Characteristics of Viruses Microorganisms in a Water Supply System with Combined Ultraviolet Chloramine Disinfection	HAN Xue, SUN Jian-wei, ZHANG Li, <i>et al.</i> (860)
Removal of Oxytetracycline from Water Using Blast Furnace Slag Loaded Sulfide Nanoscale Zero-valent Iron	SUN Qiu-nan, ZHANG Rong-bin, DENG Man-jun, <i>et al.</i> (867)
Heavy Metal Ion Adsorption Properties and Stability of Amine-sulfur Modified Biochar in Aqueous Solution	WANG Cun-shi, HE Min-xia, ZHOU Feng, <i>et al.</i> (874)
Characteristics and Removal Mechanism of an Electro-Hybrid Ozonation-Coagulation System in the Treatment of Organic Matters	XIE Xin-yue, XU Jian-jun, ZHANG Shao-hua, <i>et al.</i> (883)
Enhancement Effects and Mechanisms of Microscale Zero Valent Iron on the Performance of Anaerobic Co-digestion of Waste Activated Sludge and Food Waste	CHEN Sheng-jie, YAO Fu-bing, PI Zhou-jie, <i>et al.</i> (891)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils Surrounding a Typical Industrial Area of Henan Province	MENG Xiao-fei, GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (900)
Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Greenbelt Soils of Nanjing City	CHEN Jia-lin, LI Ren-ying, XIE Xiao-jin, <i>et al.</i> (909)
Remediation Effect of Compound Modifier FZB on Arsenic and Cadmium Contaminated Soil	DING Ping, HE Yu-long, HE Huan, <i>et al.</i> (917)
Remediation of Cd Contaminated Acidic Rice Fields Using the Combined Application of Lime and Organic Matter	LI Guang-hui, CHENG Qing, CHEN Hong (925)
Effect and Mechanism of Foliar Application Nano-MnO ₂ on Cadmium Enrichment of Rice	ZHOU Yi-min, HUANG Ya-yuan, LIU Xiao-yue, <i>et al.</i> (932)
Characteristics of Cadmium Enrichment and Pollution Evaluation of a Soil-Crop System in a Typical Karst Area	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (941)
Comparison of Enrichment and Transport of Cadmium in the Fruit of High and Low Enrichment Pepper Varieties and Its Distribution in Subcells	SHAO Xiao-qing, HE Zhang-mi, XU Wei-hong (952)
Cadmium Accumulation Characteristics of Four Herbs	CHEN Di, LI Bo-qun, YANG Yong-ping, <i>et al.</i> (960)
Characteristics of Dissolved Organic Carbon Loss in Purple Soil Sloping Fields with Different Fertilization Treatments	XIONG Zi-yi, ZHENG Jie-bing, WANG Dan, <i>et al.</i> (967)
Effects of Precipitation Changes on Plant Community Diversity and Soil C:N:P Ecological Stoichiometric Characteristics in a Desert Steppe of China	GAO Jiang-ping, ZHAO Rui-feng, ZHANG Li-hua, <i>et al.</i> (977)
Effect of Water Management on Rice Growth and Rhizosphere Priming Effect in Paddy Soils	LIN Sen, XIAO Mou-liang, JIANG Jia-bin, <i>et al.</i> (988)
Effects of Copper Pollution on Microbial Communities in Wheat Root Systems	GE Yi, XU Min-min, XU Shao-hui, <i>et al.</i> (996)
Ozone Pollution, Nitrogen Addition, and Drought Stress Interact to Affect Non-structural Carbohydrates in the Leaves and Fine Roots of Poplar	LI Pin, ZHOU Hui-min, FENG Zhao-zhong (1004)
Review of Screening and Applications of Organic Tracers in Fine Particulate Matter	LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i> (1013)