

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

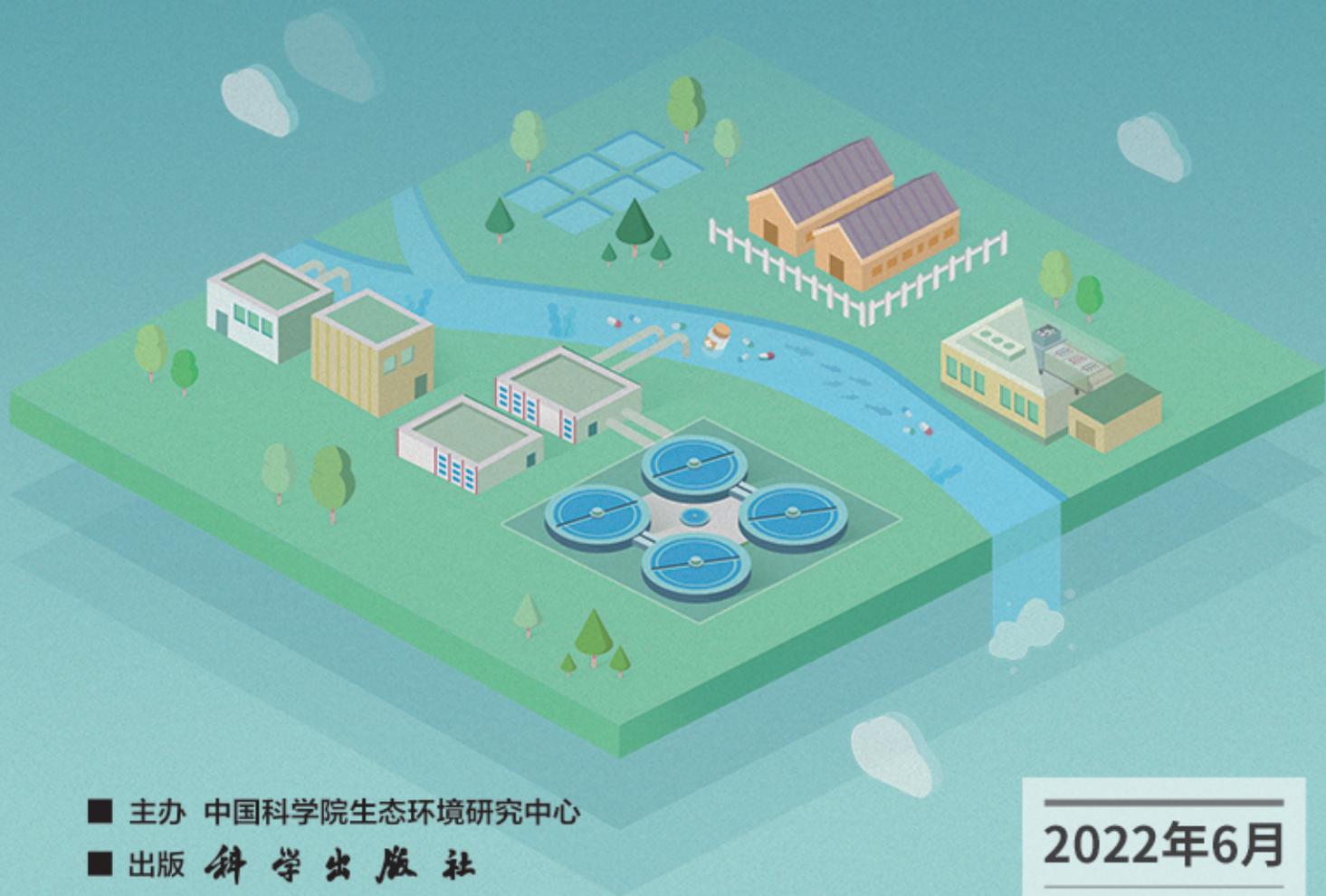
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

长江中游典型饮用水水源中药物的时空分布及风险评价

武俊梅, 魏琳, 彭晶倩, 何鹏, 施鸿媛, 汤冬梅, 吴振斌



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年6月

第43卷 第6期

Vol.43 No.6

目次

COVID-19 管控期间气象条件变化对京津冀 PM_{2.5} 浓度影响 邱雨露, 陈磊, 朱佳, 马志强, 李梓铭, 郭恒, 唐颖潇 (2831)

新冠疫情管控措施对郑州市 PM_{2.5} 浓度、粒径分布、组分和来源的影响 黄兵, 王申博, 和兵, 薛若雨, 高更宇, 张瑞芹 (2840)

COVID-19 管控期间苏州市 PM_{2.5} 中金属元素浓度变化及来源解析 缪青, 杨倩, 吴也正, 魏恒, 周民锋, 张晓华, 邹强 (2851)

2015 ~ 2019 年南京北郊碳质气溶胶组成变化 谢添, 曹芳, 章炎麟, 林煜棋, 范美益, 宋文怀, 鲍孟盈, 项妍琨, 赵祝钰, 杨笑影, 谢锋, 张煜炯, 俞浩然, 张子金, 邢佳莉 (2858)

基于受体和化学传输的综合模型解析重庆 PM_{2.5} 来源 彭超, 李振亮, 曹云攀, 蒲茜, 方维凯, 王晓宸, 汪凌韬 (2867)

保定市冬季 PM_{2.5} 的氧化潜势特征及其影响来源分析 吴继炎, 杨池, 张春燕, 范美益, 吴爱坪, 章炎麟 (2878)

南京江北新区 PM_{2.5} 中水溶性有机氮的污染特征及其来源 关璐, 丁铖, 张毓秀, 胡建林, 于兴娜 (2888)

广西十万大山背景点 PM_{2.5} 中非极性有机气溶胶组成及来源解析 邢佳莉, 曹芳, 王谦, 张煜炯, 章炎麟 (2895)

大气多环芳烃区域迁移转化模型比较与关键影响因素: 以京津冀地区为例 张馨露, 刘世杰, 韩美丽, 苏超, 张志鹏, 马琳琳, 李洋, 程苗苗 (2906)

基于过程分析的京津冀区域典型城市臭氧成因 唐颖潇, 姚青, 蔡子颖, 丁净, 樊文雁, 杨旭, 韩素芹 (2917)

天津市 PM_{2.5}-O₃ 复合污染特征及气象影响分析 肖致美, 李源, 孔君, 李鹏, 蔡子颖, 高璟, 徐虹, 戴运峰, 邓小文 (2928)

2016 ~ 2020 年山东省空气质量时空分布特征及影响因素分析 周梦鸽, 杨依, 孙媛, 张凤英, 李永华 (2937)

河南省臭氧污染趋势特征及敏感性变化 晏洋洋, 尹沙沙, 何秦, 秦凯, 张瑞芹 (2947)

热带气旋对珠三角秋季臭氧污染的影响 赵伟, 吕梦瑶, 卢清, 高博, 梁小明, 刘明, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳 (2957)

武汉市夏季大气挥发性有机物实时组成及来源 苏维峰, 孔少飞, 郑煌, 陈楠, 祝波, 全继宏, 祁士华 (2966)

运城市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 温肖宇, 赵文婷, 罗淑贞, 张强, 王姝涛, 马俊杰, 刘新罡 (2979)

我国地表水新烟碱类杀虫剂对水生生物安全的威胁 范丹丹, 刘红玲, 杨柳燕 (2987)

长江中游典型饮用水水源中药物的时空分布及风险评价 武俊梅, 魏琳, 彭晶倩, 何鹏, 施鸿媛, 汤冬梅, 吴振斌 (2996)

内蒙古东北部地区地下水-地表饮用水源多环芳烃污染特征与风险 张坤峰, 昌盛, 付青, 樊月婷, 王思璐, 孙兴滨, 王山军 (3005)

不同尺度土地利用方式对地表水环境质量的影响及驱动机制 宋静雯, 张学霞, 姜东旸, 赵丞豪, 李鹏飞 (3016)

高原湖泊周边浅层地下水: 氮素时空分布及驱动因素 李桂芳, 杨恒, 叶远行, 陈清飞, 崔景阳, 陈安强, 张丹 (3027)

青海湖沉积物重金属分布及其潜在生态风险分析 张雅然, 车霏霏, 付正辉, 许野, 李薇 (3037)

东江湖表层沉积物重金属污染特征与潜在生态风险评价 赵晓亮, 李响, 卢洪斌, 卢少勇, 王涛, 张森霖, 国晓春, 张静, 弥启欣, 刘晓贺, 宋书峰 (3048)

湖泊沉积物有机磷释放动力学特征及水质风险 刘哲哲, 倪兆奎, 刘思儒, 李晓秀, 王圣瑞 (3058)

长三角一体化示范区青浦区水体表层沉积物有机质分布特征、来源解析及污染评价 张智博, 段艳平, 涂耀仁, 罗鹏程, 高峻 (3066)

香溪河流域微塑料的分布特征及其迁移规律分析 陈圣盛, 李卫明, 张坤, 熊伟唯, 张续同, 刘子健 (3077)

城市水体微塑料垂向分布下附着细菌群落结构和功能响应 陈玉芳, 闫振华, 张燕, 赵海洲 (3088)

2015 ~ 2020 年洪泽湖浮游植物群落结构及其环境影响因子 屈宁, 邓建明, 张祯, 蔡永久, 龚志军, 李明 (3097)

嘉兴南湖不同湖区浮游植物群落结构特征与环境因子关系 王雅雯, 李迎鹤, 张博, 郭云艳, 陈俊伊, 韩松 (3106)

近 20 年来广东省农业面源污染负荷时空变化与来源分析 葛小君, 黄斌, 袁再健, 王栋栋, 王泉泉, 陈佳村, 谢真越 (3118)

长江上游平原丘陵区农业非点源污染输出特征和驱动机制 谭少军, 刘洋, 朱小婕, 刘荷, 邵景安, 邓华 (3128)

高分辨率数据驱动的流域非点源污染输出风险评估方法 顾晶晶, 冶涛涛, 董甲平, 蒋钟钟, 曹引, 赵红莉 (3140)

不同面源强度影响下城市河流溶解性有机质光谱特征变化 陈旭东, 高良敏 (3149)

生态沟渠-生物滞留池组合控制农村径流污染 石雷, 杨小丽, 吴青宇, 王亦铭, 徐佳莹 (3160)

不同水力扰动强度对老化 PSMPs 在泥水两相间迁移的影响 吴香香, 艾萍, 李大鹏 (3168)

北京市中心城区屋面径流污染特征及来源分析 席玥, 郭婧, 陶蕾, 田颖, 陈吉吉, 吴悦, 徐苏士, 荆红卫, 刘保献 (3177)

不同植被绿色屋顶径流水质年际变化特征 章孙逊, 张守红, 葛德, 闫婧, 杨航, 王任重远, 魏良怡, 张成玉 (3187)

可见光促有机物诱导铁还原的多相类芬顿体系强化效能与机制 曹丝雨, 许路, 付权超, 金鑫, 石炬, 金鹏康 (3195)

4 种典型抗生素在反硝化体系中的去除特性 唐佳, 陈茜, 覃牧川, 唐溪, 唐崇俭 (3204)

农业废弃物基生物炭对水溶液中镉的吸附效果与机制 龚沛云, 孙丽娟, 宋科, 孙雅菲, 秦秦, 周斌, 薛永 (3211)

腐殖酸-重金属对 ANAMMOX 菌脱氮性能的影响及其动力学分析 李芸, 崔楠, 熊星星, 黄志远, 李泽兵, 王东亮, 李朝明, 许丹, 李军 (3221)

2000 ~ 2020 年西南地区植被 NDVI 对气候变化和人类活动响应特征 徐勇, 黄雯婷, 窦世卿, 郭振东, 李欣怡, 郑志威, 靖娟利 (3230)

黄河三角洲湿地不同植被类型下土壤营养元素空间分布及其生态化学计量学特征 孙德斌, 栗云召, 于君宝, 杨继松, 杜朝红, 孙丹丹, 凌越, 马元庆, 周迪, 王雪宏, 赵佳怡 (3241)

青藏高原东北部地区表层土壤中全氟化合物的分布特征及来源解析 温祥洁, 陈朝辉, 徐维新, 吴小娟, 郝云庆, 刘伟, 印红玲, 方淑红 (3253)

西南典型“退耕还林”区土地利用/覆被变化对土壤中硒及重金属含量的影响 刘永林, 刘属灵, 吴梅, 田兴鑫, 刘双燕 (3262)

贵州普定喀斯特关键带土壤重金属形态特征及风险评价 张倩, 韩贵琳 (3269)

南丹盆地东部山区土壤锆分布特征及其影响因素分析 董秋瑶, 赖书雅, 宋超, 温皓天, 严明疆, 杨振京 (3278)

神农架川金丝猴栖息地重金属污染特征及风险评价 严佳莉, 于紫玲, 余辉亮, 向明灯, 王传华 (3288)

石灰海泡石钝化后两种轮作模式对重度镉污染农田土壤的利用及修复 许璐, 周春海, 刘梅, 孔辉, 李元, 黄志红 (3299)

水稻磷盈亏对镉吸收转运的影响 谭文韬, 霍洋, 周航, 仇银燕, 曾鹏, 辜娇峰, 廖柏寒 (3308)

改良剂调控下水稻镉累积和土壤溶解性有机质光谱特征的响应 罗会龙, 陈娟, 张云慧, 袁贝, 杨宾, 张昊, 杜平 (3315)

土壤真菌群落对五台山亚高山草甸退化的响应 罗正明, 赫磊, 刘晋仙, 胡砚秋, 周妍英, 郑庆荣, 柴宝峰 (3328)

小麦与不同作物多样化轮作对土壤真菌群落的影响 靳海洋, 岳俊芹, 闫雅倩, 张德奇, 杨程, 张素瑜, 李向东, 邵运辉, 方保停, 王汉芳, 秦峰 (3338)

重庆农田土壤有机碳稳定性同位素空间分布特征 廖宇琴, 龙娟, 木志坚, 文首鑫, 李翠莲, 杨志敏, 赵秀兰 (3348)

长江三角洲 2018 年土壤 NO 排放特征 廖加强, 薛金, 王文锦, 朱永慧, 朱安生, 黄凌, 王杨君, 李莉 (3357)

基于多源数据的城市扩张中热环境演变及响应 梁建设, 白永平, 杨雪菡, 高祖桥, 李玲蔚, 张春悦, 王倩 (3365)

《环境科学》征订启事 (3004) 《环境科学》征稿简则 (3047) 信息 (3252, 3298, 3327)

农业废弃物基生物炭对水溶液中镉的吸附效果与机制

龚沛云^{1,2}, 孙丽娟^{2*}, 宋科², 孙雅菲², 秦秦², 周斌², 薛永^{1,2*}

(1. 上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306; 2. 上海市农业科学院生态环境保护研究所, 上海 201403)

摘要: 以畜禽粪便(牛粪、鸡粪、猪粪)为原料分别在 300℃ 和 700℃ 下制备生物炭, 以作物秸秆(小麦秸秆、水稻秸秆、玉米秸秆)为原料分别在 300℃ 和 500℃ 下制备生物炭, 利用比表面积和孔径分析仪、扫描电镜、傅里叶红外光谱仪、X 射线衍射仪和 CHN 分析仪等对农业废弃物基生物炭的理化性质、表面结构和元素组成进行表征, 研究生物炭理化性质差异和其对镉吸附效果和机制。结果表明, 不同农业废弃物基生物炭对 Cd²⁺ 的等温吸附符合 Langmuir 方程, 拟合结果发现随着热解温度的升高, 牛粪、鸡粪和猪粪基生物炭对 Cd²⁺ 的最大吸附量分别从 83.40、19.65 和 96.74 mg·g⁻¹ 增加至 106.54、268.89 和 164.53 mg·g⁻¹; 而不同热解温度下制备的秸秆基生物炭对 Cd²⁺ 的最大吸附量差异不显著。农业废弃物基生物炭呈碱性, 除牛粪生物炭外, 灰分含量随热解温度上升而增加。随着热解温度的上升, 生物炭孔隙结构变丰富, 含氧官能团增加, 出现芳香结构。通过定量分析, 发现生物炭 Cd²⁺ 总吸附量中离子交换贡献率为 12%~52%, 化学沉淀为 27%~79%, 络合作用为 1%~8%, 阳离子-π 作用为 1%~28%。随着热解温度的升高, 阳离子-π 作用贡献率增大(从 1%~13% 增加到 8%~30%), 但化学沉淀和离子交换贡献率依旧较高(达 70%~93%)。因此, 离子交换和化学沉淀仍是农业废弃物基生物炭吸附 Cd²⁺ 的主要机制。

关键词: 生物炭; 吸附; 镉(Cd); 畜禽粪便; 作物秸秆

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)06-3211-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202109165

Adsorption Capacity and Mechanism of Biochar Derived from Typical Agricultural Wastes for Cadmium in Aqueous Solutions

GONG Pei-yun^{1,2}, SUN Li-juan^{2*}, SONG Ke², SUN Ya-fei², QIN Qin², ZHOU Bin², XUE Yong^{1,2*}

(1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. ECO-Environment Protection Research Institute, Shanghai Academy of Agricultural Sciences, Shanghai 201403, China)

Abstract: Twelve biochar types were derived from animal manure (cow manure, chicken manure, and pig manure) and crop straw (wheat straw, rice straw, and corn straw) at different temperatures (300°C/700°C and 300°C/500°C) for Cd²⁺ in a solution system in the present study. A scanning electron microscope, Fourier infrared spectrometer, X-ray diffraction, and CHN analyzer were applied to analyze the physical and chemical properties, surface structure, and elemental composition of the biochar. The adsorption capacity and related mechanism of biochar for Cd²⁺ in an aqueous solution was studied. The results showed that the maximum adsorption capacity of cow manure, chicken manure, and pig manure biochar for Cd²⁺ increased from 83.40, 19.65, and 96.74 mg·g⁻¹ to 106.54, 268.89, and 164.53 mg·g⁻¹, respectively, with the increase in pyrolysis temperature. With the increase in pyrolysis temperature, the pore structure of biochar became more abundant, oxygen-containing functional groups increased, and the aromatic structure appeared. Quantitative analyses revealed that ion exchange accounted for 12%-52%, chemical precipitation accounted for 27%-79%, complexation accounted for 1%-8%, and cation-π accounted for 1%-28% of the total adsorption capacity of Cd²⁺. With the increase in pyrolysis temperature, the proportion of cation-π interaction increased from 1%-13% to 8%-30%, but the proportion of chemical precipitation and ion exchange were still very high (70%-93%). Therefore, ion exchange and chemical precipitation could be the main mechanisms of agricultural waste biochar adsorption for Cd²⁺.

Key words: biochar; adsorption; cadmium (Cd); livestock and poultry manure; crop straw

重金属污染具有隐蔽性、难迁移和难降解等特征引起人们的关注^[1,2]。镉(Cd)对生物体具有高度毒性,不可生物降解、流动性强且在人体中易积累,即使是极低浓度,也会严重损害肾脏、骨骼和肺等人体器官^[3,4],因而 Cd 污染控制与修复备受重视。已报道且相对成熟的环境 Cd 去除方法主要包括吸附、沉淀、膜分离、电动修复和生物修复等,其中吸附法因其具有经济、高效和易处理的优点应用较广^[5-7],高效吸附材料的选择或制备一直是环境修复领域研究热点与难点之一。

生物炭(biochar, BC)是一种富含碳的多孔材料,通过生物质的热解获得,是一种较有前景的废水重金属吸附材料^[8]。有关生物炭去除水体重金属的研究报道较多,例如 Ahmed 等^[9]的研究通过热解西

瓜籽制备生物炭,获得的西瓜籽生物炭对 Pb(II) 的最大吸附量达到 44.32 mg·g⁻¹。Nzediegwu 等^[10]的研究在 500℃ 下热解油菜秸秆制得生物炭,油菜秸秆生物炭对 Pb(II) 的最大吸附量达到 165 mg·g⁻¹。生物炭吸附重金属的机制可以概括为络合、阳离子-π、化学沉淀和离子交换^[11]。不同原料和方法所制得的生物炭对重金属的主要吸附机制不同。掺氮生物炭对重金属的吸附机制主要是阳离子-π 作用和生物炭表面羟基的络合作用^[12],而鸡粪生物炭对

收稿日期: 2021-09-18; 修订日期: 2021-11-16

基金项目: 上海市科技兴农重点攻关项目(2020-02-08-00-12-F01457); 上海市自然科学基金项目(21ZR1443300)

作者简介: 龚沛云(1996~),女,硕士研究生,主要研究方向为生物炭修复重金属污染物, E-mail: gongpy233@126.com

* 通信作者, E-mail: sunliuliu2012@126.com; exueyong@163.com

重金属的吸附机制主要是其 PO_4^{3-} 或 CO_3^{2-} 与重金属的化学沉淀作用,通过官能团表面络合或阳离子- π 吸附起到的作用相对较少^[13]. 不同的热解条件会导致生物炭性质的巨大差异^[14],热解温度的升高提高了生物炭对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附能力,这是由于 pH、灰分含量和比表面积的增加,从而增加了离子交换能力、化学沉淀和络合作用^[15]. 可见,探究生物炭对重金属吸附机制以确定重金属高效吸附生物炭制备条件和方法具有重要意义.

农业废弃物是制备生物炭的重要原料,我国是人口大国,在满足国民日常生活需要的同时,也产生了大量的农业废弃物. 根据 Wang 等^[16] 的报道,2016 年我国水稻、小麦、玉米、大豆和土豆等农作物秸秆产量约为 7.5 亿 t,这些农业废弃物具有量大易获取和可再生的潜在资源. 利用农业废弃物制备生物炭是实现农业废弃物资源化利用的有效方式之一,也是我国当前“碳中和”趋势下减少农业排放的重要途径.

不同农业废弃物材料及不同热解温度条件下制备的生物炭对重金属的吸附能力和吸附机制不同^[17-21],而前人较少对吸附机制进行定量分析研究^[22-26]. 本研究以典型农作物秸秆和畜禽粪便为原料,在不同热解温度下制备生物炭,在进行理化性质分析和吸附性能的比较的同时,通过定量分析方法解析不同生物炭对 Cd^{2+} 吸附机制,以期为农业废弃物资源化利用和 Cd 污染农田土壤修复提供理论指导.

1 材料与方 法

1.1 生物炭的制备

常见的 6 种农业废弃物收集于北京郊区农田中. 使用抽屉式马弗炉以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率,分别在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的峰值温度下保温 2 h 后冷却至室温,制得两种热解温度的牛粪(CD)、鸡粪(CM)和猪粪(PM)这 3 种畜禽粪便基生物炭. 使用抽屉式马弗炉以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率,分别在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的峰值温度下保温 2 h 后冷却至室温,得到两种热解温度的小麦秸秆(WS)、水稻秸秆(RS)和玉米秸秆(CS)这 3 种秸秆作物秸秆. 以 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的作物秸秆基生物炭,以 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的畜禽粪便基生物炭分别被命名为: CDB300、CDB700、CMB300、CMB700、PMB300、PMB700、WSB300、WSB500、RSB300、RSB500、CSB300 和 CSB500.

1.2 理化性质的测定与表征

生物炭加去离子水振荡 24 h ($1:60, \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 后

用 pH 计 (InLab Expert Pro-ISM, 瑞士 METTLER TOLEDO) 测定 pH 值, CHN 元素分析仪分析 (Vario EL III, 德国 Elementar 公司) C、H 和 N 元素含量,高温灰化法 ($750\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h) 测定灰分含量,并通过质量平衡计算出 O 的含量,火焰原子吸收分光光度计 (3530AA, 中国光谱公司) 测定 Cd^{2+} 浓度,利用场发射扫描电子显微镜观测生物炭形貌,乙酸铵提取法测定阳离子交换量 (CEC), HCl 和 NaOH 去离子水 pH 分别调至 1.5、2.0、3.0、4.0 和 5.0 并振荡平衡 24 h, Zeta 电位分析仪 (90plus PALS, 美国 Brookhaven 公司) 测定 Zeta 电位并得到零电位点,利用 Quadrasorb Si-MP 比表面积分析仪,采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法测定了生物炭在 77 K 时的比表面积和孔隙率,利用离子色谱仪 (DQ501100, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司) 测定碳酸根 (CO_3^{2-}) 的浓度,傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 表征了生物炭的表面官能团. 用 X 射线衍射仪 (XRD) 测定生物炭表面矿组成分.

1.3 吸附实验

等温吸附实验用 $\text{CdCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 配置 $\rho(\text{Cd}^{2+})$ 为 5、10、20、50、100、200、500、800 和 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,准确称取 0.100 g 生物炭于 100 mL 离心管,加入 25 mL 不同浓度 Cd^{2+} 溶液,在恒温振荡器 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下振荡 24 h,取上清液用原子吸收分光光度计测定 Cd^{2+} 浓度,吸附量 Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 的计算公式为:

$$Q_e = (\rho_0 - \rho_e)V/m$$

式中, ρ_e 为吸附后溶液中 Cd^{2+} 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), ρ_0 为吸附前溶液中 Cd^{2+} 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为 Cd^{2+} 溶液的体积 (mL), m 为加入生物炭的质量 (mg). 在该吸附实验中,每组设置 3 次平行实验,求取平均值.

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线方程对吸附数据进行拟合:

$$Q_e = \rho_e K_1 Q_m / (1 + \rho_e K_1)$$

$$Q_e = K_2 \rho_e^{1/n}$$

式中, ρ_e 为污染物的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 污染物以一定浓度 (ρ_e) 存在; Q_m 为污染物的最大吸附量; K_1 为 Langmuir 吸附等温线常数 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K_2 为 Freundlich 吸附等温线常数 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K_1 为表征吸附剂和吸附质之间亲和力的参数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$).

1.4 不同机制对 Cd^{2+} 吸附的贡献

4 种不同吸附机制的确定方法由文献[27]的方法改良获得,4 种吸附机制所得到的对 Cd^{2+} 的吸附量确定为 Q_{cme} 、 Q_{cmp} 、 Q_{co} 和 $Q_{\text{c}\pi}$.

用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 洗脱生物炭的矿质成分, 洗脱后的生物炭, 通过 FTIR 对比洗脱前后生物炭的官能团, 发现没有明显变化. Cd^{2+} 吸附实验平衡后的溶液中也未检测出矿质元素. 矿质元素对 Cd^{2+} 的吸附贡献量 (Q_{cm}) 可以由下式计算得出:

$$Q_{\text{cm}} = Q_{\text{e}} - Q_{\text{R}} \times Y$$

式中, Q_{cm} 为矿质元素对 Cd^{2+} 吸附量, Q_{e} 为生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量, Q_{R} 为脱矿生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量, Y 为脱矿生物炭的得率.

生物炭在对 Cd^{2+} 吸附前后溶液中 K、Ca、Na 和 Mg 的浓度差值为生物炭离子交换部分 (Q_{cme}) 的吸附量:

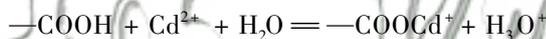
$$Q_{\text{cme}} = Q_{\text{K}} + Q_{\text{Ca}} + Q_{\text{Na}} + Q_{\text{Mg}}$$

式中, Q_{K} 、 Q_{Ca} 、 Q_{Na} 和 Q_{Mg} 为溶液前后 K、Ca、Na 和 Mg 的净释放量, 其单位均已标准化为 Cd 的质量分数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

生物炭无机组分对 Cd^{2+} 的吸附机制分为离子交换与化学沉淀, 因此生物炭对 Cd^{2+} 化学沉淀机制吸附量 (Q_{cmp}) 由生物炭矿质成分 (Q_{cm}) 与离子交换机制吸附量 (Q_{cme}) 差值获得:

$$Q_{\text{cmp}} = Q_{\text{cm}} - Q_{\text{cme}}$$

由于脱矿生物炭表面官能团的络合作用, 吸附后脱矿生物炭 pH 下降, 如下所示:



H^{+} 的释放量可以由 pH 值的减小值获得, 由上述反应式求得脱矿生物炭络合作用对 Cd^{2+} 的吸附量 (Q_{H}), 脱矿生物炭含氧官能团对 Cd^{2+} 络合部分的吸附量 Q_{co} 为:

$$Q_{\text{co}} = Q_{\text{H}} \times Y$$

由于脱去了无机矿组成分, 脱矿生物炭对 Cd^{2+} 的吸附作用分为络合作用 (Q_{co}) 与阳离子- π 作用 ($Q_{\text{c}\pi}$), 阳离子- π 作用可通过下式求得:

$$Q_{\text{c}\pi} = Q_{\text{R}} \times Y - Q_{\text{co}}$$

1.5 数据分析

采用 Windows SPSS 21.0 软件对不同农业废弃物生物炭的主要理化特性进行单因素方差分析. 所有表中的数据都表示为平均值 (3 个处理). 采用 LSD 检验评价 pH 值、灰分和阳离子交换量的差异显著性, 不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$).

2 结果与分析

Langmuir 方程拟合不同农业废弃物基生物炭吸附 Cd^{2+} 等温曲线见图 1, Langmuir 和 Freundlich 拟合参数见表 1 和表 2, 相关系数分别为 0.848 ~ 0.992 和 0.881 ~ 0.996, Freundlich 未能拟合所有供试生物炭. 在相同热解温度下, 不同畜禽粪便基生物炭对 Langmuir 方程拟合的 Cd^{2+} 最大吸附量 (Q_{m}) 存在较大差异, PMB300 对 Cd^{2+} 的最大吸附量达到 $96.74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 约为 CMB300 的 5 倍. 秸秆生物炭对 Cd^{2+} 的最大吸附量差异不大, 为 $61.03 \sim 78.97 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

随着热解温度的上升, 畜禽粪便基生物炭对 Cd^{2+} 的最大吸附量显著增加, CDB、CMB 和 PMB 对 Cd^{2+} 最大吸附量分别由 83.40、19.65 和 $96.74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增大至 106.54、268.89 和 $164.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, CMB 的吸附速率常数 K_1 值从 $0.1177 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大至 $2.4893 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而作物秸秆基生物炭对 Cd^{2+} 最大吸附量与吸附速率受热解温度影响不大 (表 1 和表 2).

表 1 不同农业废弃物基生物炭对 Cd^{2+} 的 Langmuir 吸附方程拟合参数

Table 1 Fitting parameters of Langmuir adsorption isotherms for Cd^{2+} of different agricultural-waste biochars

生物炭	畜禽粪便基生物炭			生物炭	作物秸秆基生物炭		
	$Q_{\text{m}}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_1/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	R^2		$Q_{\text{m}}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_1/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	R^2
CDB300	83.40	0.0029	0.917	RSB300	78.97	0.0030	0.929
CDB700	106.54	0.0014	0.905	RSB500	73.20	0.0664	0.957
CMB300	19.65	0.1177	0.848	WSB300	75.32	0.0022	0.965
CMB700	268.89	2.4893	0.951	WSB500	70.53	0.0056	0.930
PMB300	96.74	0.0011	0.973	CSB300	61.03	0.0054	0.898
PMB700	164.53	0.0009	0.992	CSB500	77.03	0.0027	0.954

表 2 不同农业废弃物基生物炭对 Cd^{2+} 的 Freundlich 吸附方程拟合参数¹⁾

Table 2 Fitting parameters of Freundlich adsorption isotherms for Cd^{2+} of the different agricultural-waste biochars

生物炭	畜禽粪便基生物炭			生物炭	作物秸秆基生物炭		
	$K_2/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2		$K_2/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2
CDB300	0.5687	0.6547	0.989	RSB300	2.3529	0.4777	0.963
CDB700	0.4443	0.7544	0.991	RSB500	11.3154	0.0220	0.950
CMB300	—	—	—	WSB300	4.3566	0.4365	0.961
CMB700	115.05	0.1536	0.881	WSB500	1.3779	0.6202	0.945
PMB300	—	—	—	CSB300	2.8225	0.4559	0.968
PMB700	0.4868	0.7406	0.996	CSB500	0.0331	1.1918	0.924

1) “—”表示 Freundlich 方程未能成功拟合得到参数.

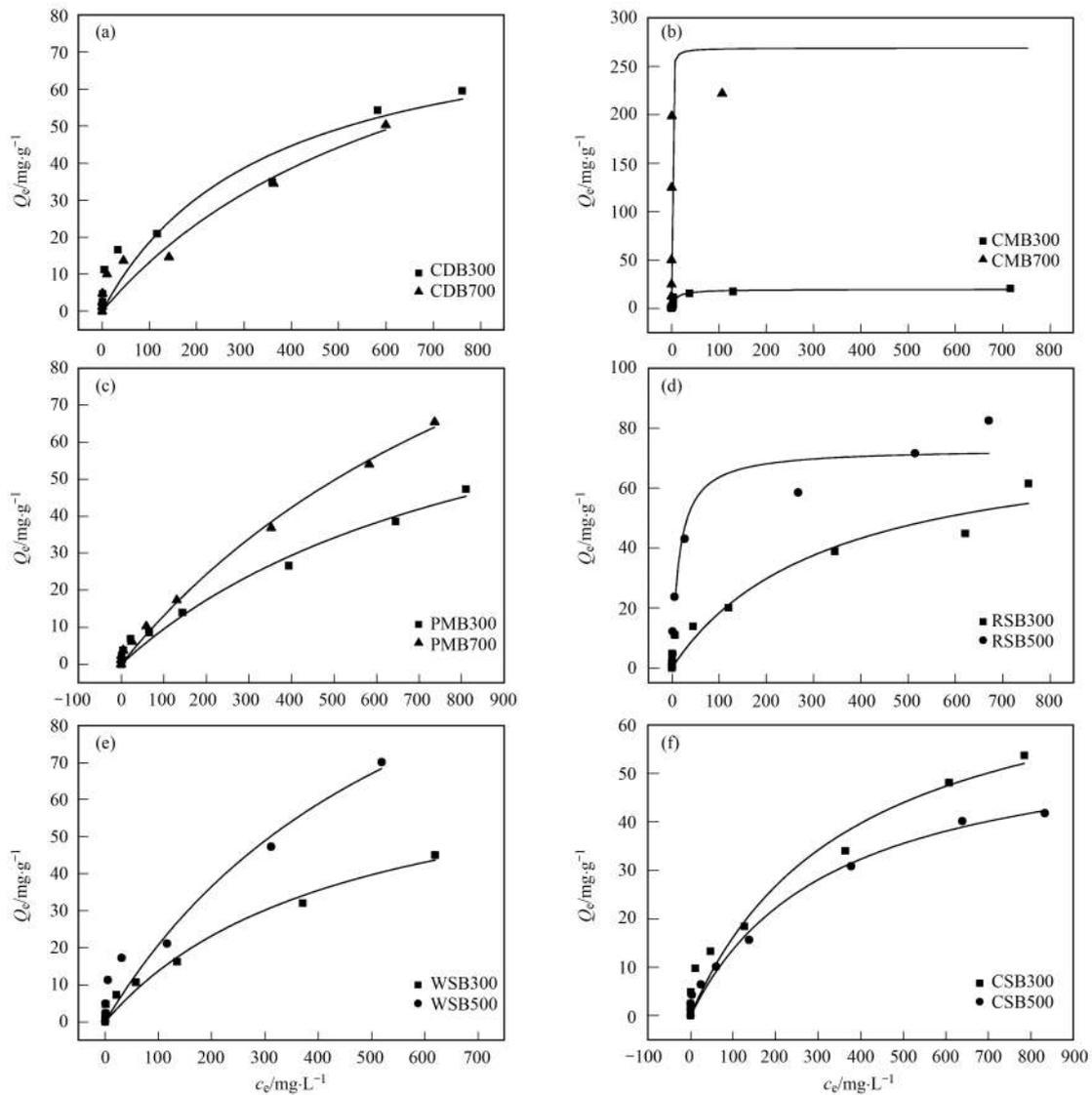


图1 不同温度制备的农业废弃物基生物炭对 Cd^{2+} 在 298 K 的等温吸附拟合曲线

Fig. 1 Adsorption isotherm of Cd^{2+} on agricultural waste-based biochar prepared at different temperatures at 298 K

所有农业废弃物基生物炭呈碱性(表3). 畜禽粪便基生物炭 pH 值为 7.83 ~ 13.00, 作物秸秆基生物炭 pH 为 8.73 ~ 10.25. 随着热解温度的上升, 农业废弃物基生物炭的 pH 值显著增大($P < 0.05$). 除 CDB 外, 随着热解温度上升, 生物炭的灰分含量显著上升($P < 0.05$). 畜禽粪便基生物炭的灰分含量高于作物秸秆基生物炭, CMB700 灰分含量为 57.68%, 在所有农业废弃物基生物炭中最高. 除 WSB 和 RSB 外, 农业废弃物生物炭的 CEC 值随温度上升而下降. 农业废弃物基生物炭 BET 比表面积、孔容随热解温度上升而增加, CDB 的 BET 比表面积由 $1.70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 显著提升至 $110.52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 孔径随热解温度升高而减小, RSB 孔径由 27.20 nm 降至 3.63 nm. 除 WSB、CMB 外, 农业废弃物基生物炭的零电位点随热解温度的上升而上升. CMB、WSB、RSB 和 CSB 的 CO_3^{2-} 含量均随热解温度的升

高而显著增大, 而 CDB 和 CMB 的 CO_3^{2-} 含量随热解温度的升高而降低. 鸡粪基生物炭中 CMB700 的 CO_3^{2-} 含量高达 $22.96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 秸秆基生物炭中 RSB500 的 CO_3^{2-} 含量高达 $13.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 作物秸秆基生物炭含碳量高于畜禽粪便基生物炭, 随热解温度上升, 畜禽粪便基生物炭 CDB、CMB 和 PMB 含碳量分别从 35.18%、35.79% 和 45.98% 减少至 27.22%、29.34% 和 43.85%, 而作物秸秆基生物炭 WSB、CSB 含碳量分别从 55.08% 和 52.26% 增加至 64.92% 和 63.02%; 不同畜禽粪便及秸秆基生物炭的 H/C 比值随热解温度上升均显著降低, 除 CDB 外 O/C 和 (O + N)/C 比值也随热解温度上升而下降(表4).

利用扫描电镜表征生物炭表面结构, 结果见图2所示, 畜禽粪便基生物炭呈现蜂窝状孔隙结构, 而水稻和小麦秸秆基生物炭则呈现明显的长条状纤维

结构,玉米秸秆生物炭为片状结构;随着热解温度的上升,畜禽粪便基生物炭堆叠的块状结构分解,颗粒变小,生物炭表面粗糙程度逐渐增大,孔隙结构更

加明显,而水稻和小麦秸秆生物炭出现明显的炭骨架结构,玉米秸秆生物炭片状结构碎化为小片团簇状结构明显。

表 3 不同农业废弃物基生物炭的理化性质¹⁾

Table 3 Main physicochemical characteristics of the different agricultural-waste biochars

生物炭	pH	灰分 /%	CEC /cmol·kg ⁻¹	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔容 /cm ³ ·g ⁻¹	孔径 /nm	pH _{zeta}	CO ₃ ²⁻ 含量 /mg·g ⁻¹
CDB300	9.48e	52.23b	54.54a	1.70	0.010	23.38	2.45	2.77f
CDB700	9.74d	45.07c	15.78d	110.52	0.091	3.31	2.98	1.44i
CMB300	9.70d	42.76c	18.45d	2.88	0.021	28.86	3.20	7.55d
CMB700	13.00a	57.68a	24.36c	25.89	0.055	8.48	2.45	22.96a
PMB300	7.83i	29.61e	16.86d	1.43	0.006	17.71	2.47	1.08i
PMB700	9.20f	39.13d	8.96e	52.66	0.045	3.44	4.02	0.96j
WSB300	9.77d	17.96g	10.76e	1.58	0.005	11.41	2.58	2.01h
WSB500	9.98c	19.01f	20.08c	21.23	0.019	3.49	2.32	9.23c
RSB300	8.93g	20.04f	30.98b	1.43	0.010	27.20	2.28	2.61g
RSB500	10.25b	30.26e	19.85c	54.69	0.050	3.63	2.30	13.53b
CSB300	8.73h	12.18h	31.97b	3.44	0.012	13.37	2.17	0.85k
CSB500	9.66d	19.09f	9.29e	12.95	0.022	6.72	2.71	4.01e

1) 同列不同小写字母表示不同生物炭间差异显著 ($P < 0.05$)

表 4 不同农业废弃物基生物炭的元素含量和原子比

Table 4 Elemental composition and atomic ratio of the different agricultural-waste biochars

生物炭	ω/%				H/C	O/C	(O+N)/C
	C	H	N	O			
CDB300	35.18	3.19	1.79	7.61	0.091	0.216	0.267
CDB700	27.22	1.20	0.44	26.05	0.045	0.957	0.973
CMB300	35.79	3.19	2.81	15.45	0.089	0.432	0.510
CMB700	29.34	1.31	0.90	10.77	0.045	0.367	0.398
PMB300	45.98	0.04	2.55	17.66	0.091	0.384	0.440
PMB700	43.58	1.27	0.75	15.27	0.029	0.350	0.368
WSB300	55.08	3.74	1.47	21.75	0.068	0.395	0.422
WSB500	64.92	2.78	1.14	12.15	0.043	0.187	0.205
RSB300	51.18	4.30	1.13	23.35	0.084	0.456	0.478
RSB500	50.52	2.40	0.78	16.04	0.048	0.317	0.333
CSB300	52.26	4.25	1.37	29.94	0.081	0.573	0.599
CSB500	63.02	2.83	1.22	13.84	0.045	0.220	0.239

利用傅里叶红外光谱分析生物炭表面官能团结构,结果如图 3 所示,在 3 692、3 447、2 923 ~ 2 921、1 622、1 458 ~ 1 442、1 427、1 381、1 092 ~ 1 000、875 ~ 595 和 476 ~ 430 cm⁻¹ 处出现峰值,随着热解温度的上升,CDB 在 1 622 cm⁻¹ 处的伸缩振动峰消失;CMB 在 3 642 cm⁻¹ 处出现伸缩振动峰,1 622 cm⁻¹ 处出现伸缩振动峰;PMB 在 2 921 cm⁻¹ 处伸缩振动峰消失,1 458 ~ 1 423 cm⁻¹ 和 799 ~ 785 cm⁻¹ 处出现伸缩振动峰;WSB 在 1 442 cm⁻¹ 处伸缩振动峰消失;RSB 在 1 381 cm⁻¹ 处出现伸缩振动峰,2 921 cm⁻¹ 处伸缩振动峰消失;CSB 在 2 923 cm⁻¹ 处出现伸缩振动峰(图 3)。由 XRD 图谱所示,在 2θ 为 18°、22°、28°、29°、31°、34°、36°、39°、40°、42° 和 47° 出现峰值(图 4)。

生物炭对 Cd 吸附的 4 种机制:离子交换、化学沉淀、阳离子-π 作用和络合作用对其 Cd 吸附贡献率由图 5 所示,随着热解温度的升高,畜禽粪便基生物炭 Cd 吸附总量中,CDB、CMB 离子交换的贡献率分别从 25% 和 58% 降低至 12% 和 35%,CMB 和 PMB 化学沉淀贡献率分别从 41% 和 84% 降低至 35% 和 71%,PMB 络合作用贡献率从 12% 降低至 1%,CMB、PMB 阳离子-π 作用贡献率分别从 1% 和 1% 增加至 28% 和 25%;作物秸秆基生物炭 Cd 总吸附量中,WSB、RSB 离子交换的贡献率分别从 74% 和 75% 降低至 27% 和 48%,WSB、RSB 化学沉淀贡献率分别从 1% 和 17% 增加至 66% 和 40%,WSB 和 RSB 络合作用贡献率分别从 13% 和 7% 降低至 6% 和 4%,RSB 和 CSB 阳离子-π 作用贡献率

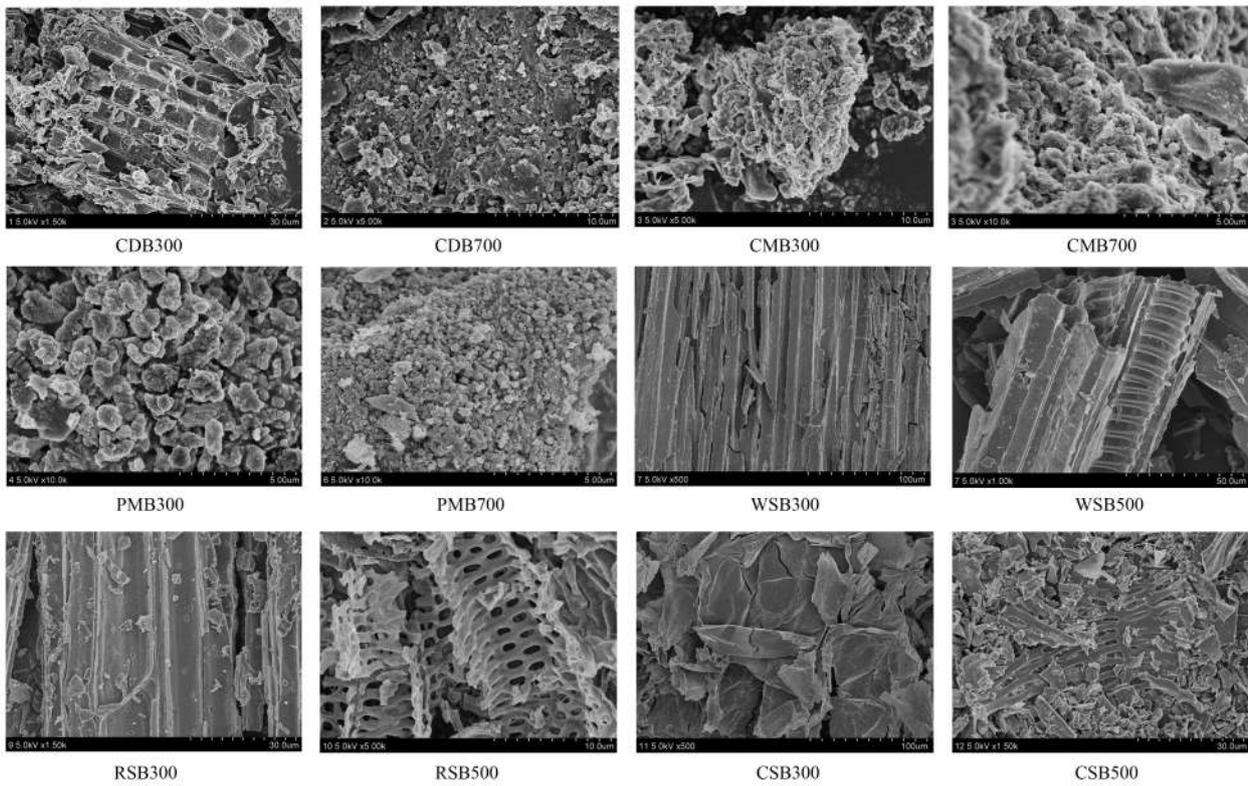


图 2 不同温度制备的农业废弃物基生物炭的扫描电镜图像

Fig. 2 Field emission scanning electron microscope images of the different agricultural-waste biochars

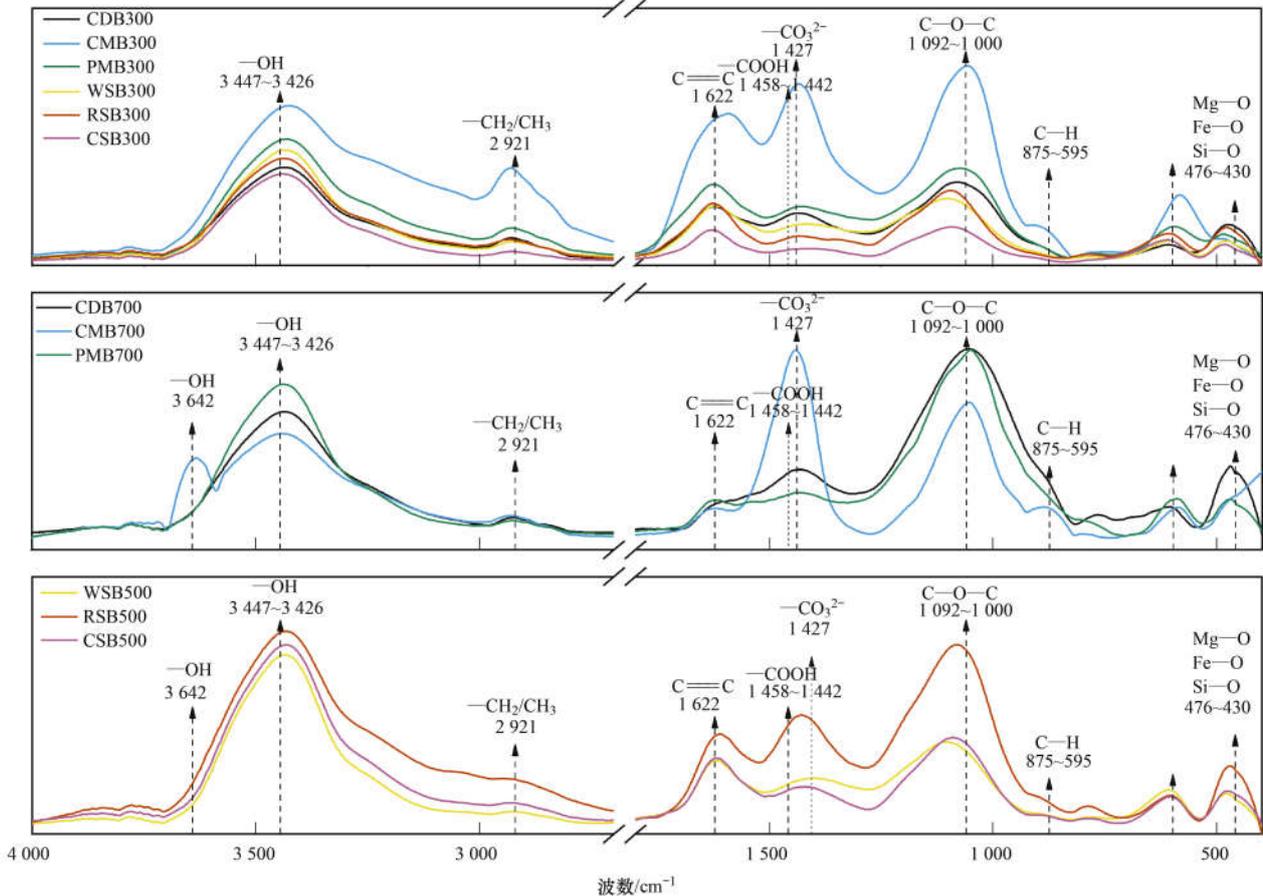


图 3 不同农业废弃物基生物炭的傅里叶红外光谱图

Fig. 3 Fourier infrared spectroscopy of the different agricultural-waste biochars

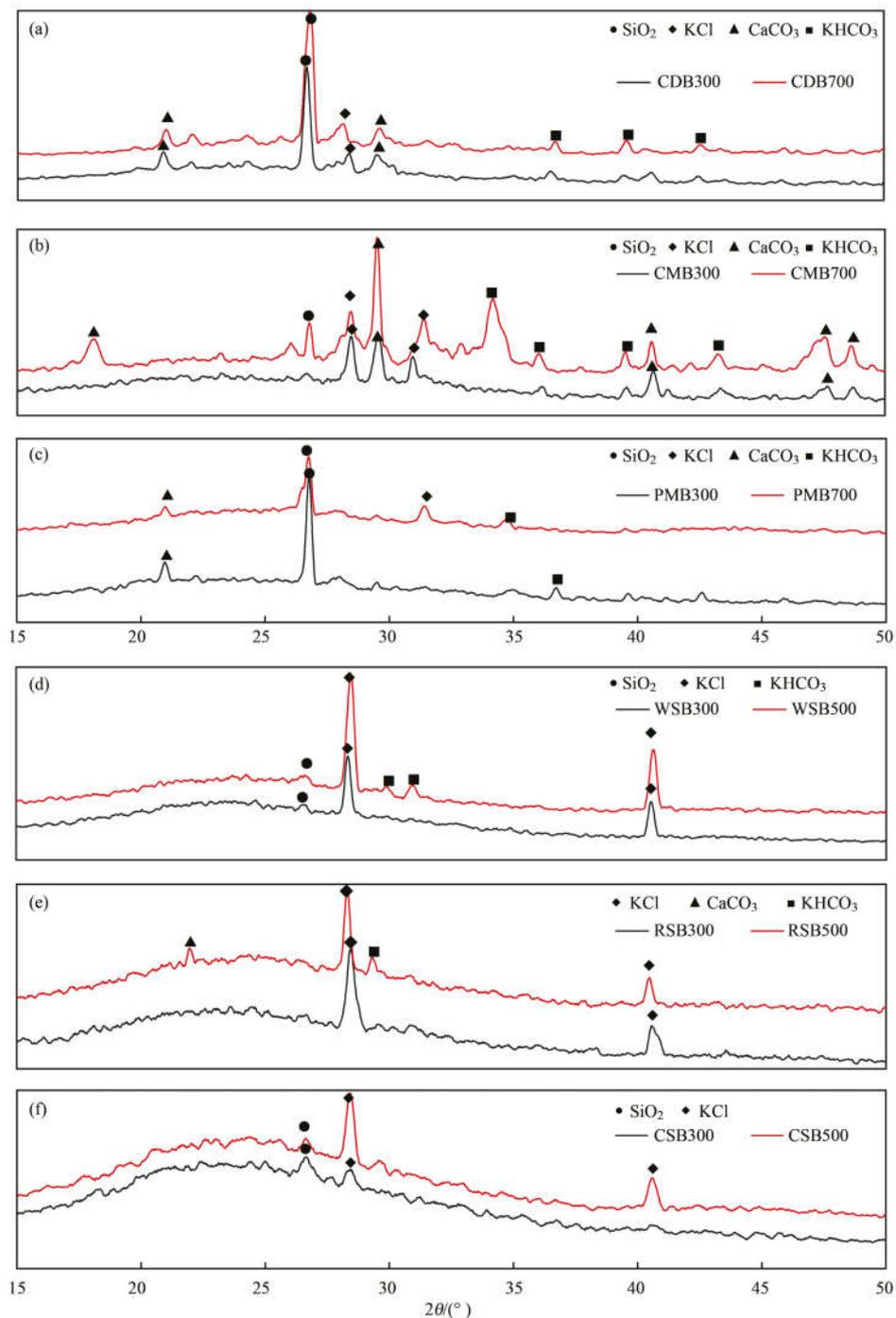


图4 不同农业废弃物基生物炭的X射线衍射图像

Fig. 4 X-ray diffraction spectra for the different agricultural-waste biochars

分别从1%和2%增加至8%和5%。

3 讨论

相比 Freundlich 方程, 供试生物炭对溶液体系 Cd^{2+} 的吸附符合 Langmuir 方程, 表明畜禽粪便和作物秸秆生物炭对 Cd^{2+} 的吸附是发生在吸附剂表面上的单层化学吸附^[27]。

除 WSB 和 CMB 外, 农业废弃物基生物炭 Zeta 零电位点随热解温度上升而增大, 这可能是由于生

物炭表面在高温条件下羧基和羟基的质子化/去质子化^[28]。静电作用力更类似于生物炭吸附重金属离子的基本条件, 提供重金属离子在液膜扩散中的驱动力, 并不能直接决定生物炭的吸附能力, 在吸附实验 pH 值恒定为 5.5, 而所有生物炭的 Zeta 零电位点均低于 5.5, 表明生物炭在吸附实验条件下带负电, 且 Zeta 零电位点随热解温度的上升而增大, 表明负电性随热解温度上升而减弱。随着热解温度的升高, PMB 和 CDB 的 Zeta 零电位点从 2.45 和 2.47

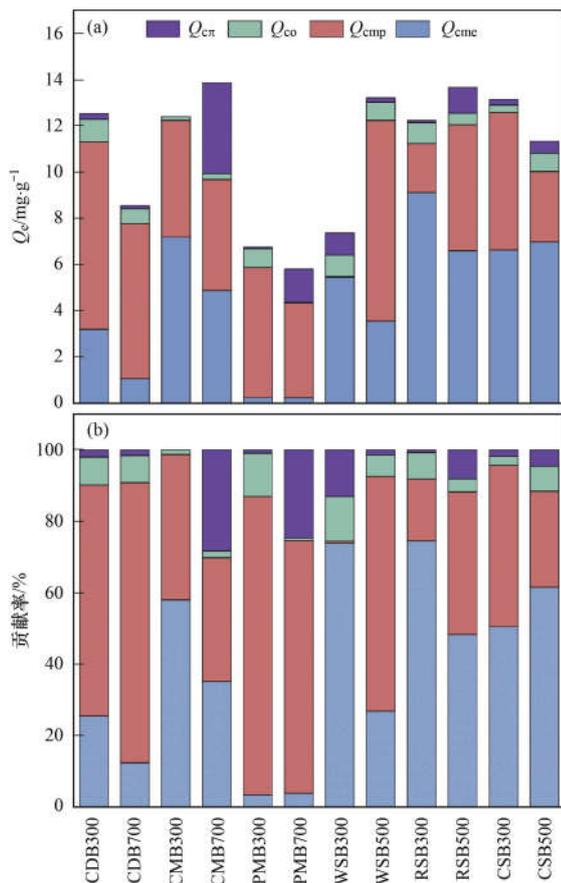


图5 农业废弃物基生物炭的不同机制对 Cd²⁺ 的吸附贡献
Fig. 5 Contribution of different adsorption mechanisms of agricultural waste-based biochar to Cd²⁺ adsorption

分别升至 2.98 和 4.02, 而 PMB700 和 CDB700 对 Cd²⁺ 的最大吸附量为 164.53 mg·g⁻¹ 和 106.54 mg·g⁻¹, 均高于 PMB300 和 CDB300 的 83.40 mg·g⁻¹ 和 96.74 mg·g⁻¹, 由此可知静电吸附并不是农业废弃物基生物炭对 Cd²⁺ 的主要吸附机制。

供试农业废弃物基生物炭均为碱性, 随热解温度的上升, 生物炭 pH 值显著上升。高热解温度下, 生物炭原料大量羧基和酚羟基酯化, 减少质子的离解, 使其碱性加强^[29,30]。相同热解温度下, 畜禽粪便基生物炭的灰分含量高于作物秸秆基生物炭, 这可能是由于畜禽粪便中的挥发性化合物在高温条件下才能热解; 而作物秸秆废弃物的易受热挥发的木质纤维素含量高于畜禽粪便废弃物, 这些碳有机化合物即使在低温下也易热解^[31]。随热解温度上升, 灰分含量增加, 而 CDB 灰分含量却随着热解温度上升而减少, 可能是由于饲料中的木质纤维素在高温中受热挥发, 这与 SEM 的结果 CDB300 中能看见纤维结构而在 CDB700 中没有发现的结果一致(图 2)。RSB 灰分含量高于 CSB/WSB, 可能是由于水稻秸秆中硅、碳酸钙等无机成分含量较高^[32]。pH 值与灰分含量是影响生物炭对 Cd²⁺ 吸附离子交换与沉淀

作用的主要因素, 进而影响其 Cd²⁺ 吸附总量。灰分中的 K⁺、Ca²⁺、Na⁺ 和 Mg²⁺ 可与溶液中的 Cd²⁺ 发生离子交换作用^[33]; SO₄²⁻、PO₄³⁻ 和 CO₃²⁻ 等矿物组分可与 Cd²⁺ 发生沉淀作用^[34]。本研究所有农业废弃物基生物炭中, CMB700 灰分含量最高(57.68%)且 pH 值最大(13.00), 其对 Cd 的最大吸附量也最高(268.89 mg·g⁻¹), 表明灰分与 pH 值可能是影响生物炭吸附 Cd²⁺ 的重要因子, 这与杜文慧等^[35]的研究结论一致。XRD 图谱也证实了这一点(图 4), CMB700 拥有更为丰富的晶体结构, 在 2θ 为 18°、29°、40° 和 47° 代表的 CaCO₃ 提供的 CO₃²⁻, 能与 Cd²⁺ 发生沉淀作用, 2θ 为 28° 和 31° 代表的 KCl 以及 2θ = 34° 代表的 KHCO₃ 提供的 K⁺, 能与 Cd²⁺ 进行离子交换^[30]。同样, 在 FTIR 图谱中(图 3), CMB700 在 3 642 cm⁻¹ 出现的特有的醇羟基(—OH) 与其 pH 值为 13.00 的强碱性特征相符, —OH 与 Cd²⁺ 发生化学沉淀作用进而吸附 Cd²⁺^[36]。定量分析结果表明, 离子交换和化学沉淀作用是农业废弃物基生物炭 Cd²⁺ 吸附的主要吸附机制, 两者贡献率高达 70%~96%, CMB700 两者贡献率为 70%。定量分析中结果也表明 WSB 和 RSB 的 Cd 吸附总量中化学沉淀贡献率也分别从 1% 和 17% 显著上升至 66% 和 40%, 这一现象可能主要是因为高温下, 生物炭中的金属转变为更稳定的结合态, 不易被交换出去^[37], 同时灰分含量增加, 沉淀作用加强, 这与 Wang 等^[16]的研究结论一致。

畜禽粪便基生物炭含碳量低于作物秸秆基生物炭, 可能是因为畜禽粪便原材料中的 C 和 H 更容易与 O 结合形成碳氢化合物、CO₂ 和 H₂O 后挥发; H 和 N 含量随热解温度上升而下降, 这与 Zhang 等^[38]的研究结果相似。(O+N)/C 的比值随热解温度上升而下降, 说明生物炭中的极性官能团的消失, 芳香化程度提升^[39], 与 FTIR 图谱中随着热解温度的上升, 生物炭的木质纤维素成分在脱甲基和脱水过程中被去除^[37], 在 2 923~2 921 cm⁻¹ 处代表 —CH₂/CH₃ 的峰消失结果一致; H/C 比是描述生物炭芳香化程度的重要指标^[40], 芳香环结构可为 Cd²⁺ 的吸附提供 π 电子^[41]。FTIR 图谱所示(图 3), 在 3 692、3 447、2 923~2 921、1 622、1 458~1 442、1 427、1 381、1 092~1 000、875~595 和 476~430 cm⁻¹ 处分别代表矿质 —OH、—OH、—CH₂/CH₃、芳香环 C=C、—COOH、CO₃²⁻、C—O、C—O—C、芳香环 C—H 和 Si—O/Fe—O/Mg—O 的伸缩振动峰^[34,42~46]。农业废弃物基生物炭拥有丰富的官能团结构, 这些官能团可通过络合作用吸附 Cd²⁺。阳离

子- π 作用和络合作用也对农业废弃物基生物炭吸附 Cd^{2+} 具有一定贡献, 两者贡献占比为 4%~30%。随着热解温度的上升, 阳离子- π 作用的加强比络合作用更为显著, 定量分析中畜禽粪便基生物炭 PMB、CMB 的阳离子- π 作用贡献率分别从 1% 和 2% 显著上升至 25% 和 28%。CMB700 在 $1\ 622\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的芳香环 $\text{C}=\text{C}$, PMB700 在 $799\sim 785\ \text{cm}^{-1}$ 处出现芳杂环 $\text{C}-\text{H}$, 芳香结构提高了其对 Cd^{2+} 的最大吸附量。

4 结论

Langmuir 方程能够较好地拟合农业废弃物基生物炭对 Cd^{2+} 的吸附过程。畜禽粪便基生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量随热解温度的升高而增加, 而秸秆基生物炭对 Cd^{2+} 的吸附量受热解温度影响不显著。高温条件下制备的畜禽粪便基生物炭对 Cd^{2+} 的吸附能力高于秸秆基生物炭。吸附效果最优的 CMB700 拥有最高的灰分含量与 pH 值, 在 CMB700 对 Cd^{2+} 吸附过程中离子交换、化学沉淀和阳离子- π 作用强于其他原料制备的生物炭。随着热解温度的升高, 芳香基团通过阳离子- π 作用对生物炭 Cd^{2+} 的吸附贡献显著增加, 但化学沉淀和离子交换仍是农业废弃物基生物炭吸附 Cd^{2+} 的主要机制。

参考文献:

- [1] Chen Y N, Li M L, Li Y P, *et al.* Hydroxyapatite modified sludge-based biochar for the adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} : adsorption behavior and mechanisms [J]. *Bioresource Technology*, 2021, **321**, doi: 10.1016/j.biortech.2020.124413.
- [2] Yin G C, Tao L, Chen X L, *et al.* Quantitative analysis on the mechanism of Cd^{2+} removal by MgCl_2 -modified biochar in aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **420**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126487.
- [3] Fu H C, Ma S L, Xu S J, *et al.* Hierarchically porous magnetic biochar as an efficient amendment for cadmium in water and soil: performance and mechanism [J]. *Chemosphere*, 2021, **281**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130990.
- [4] Li D T, Cui H B, Cheng Y Q, *et al.* Chemical aging of hydrochar improves the Cd^{2+} adsorption capacity from aqueous solution [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **287**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117562.
- [5] Wu P, Cui P X, Zhang Y, *et al.* Unraveling the molecular mechanisms of Cd sorption onto MnO_x -loaded biochar produced from the Mn-hyperaccumulator *Phytolacca americana* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **423**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127157.
- [6] Liu W, Huang J, Weatherley A J, *et al.* Identifying adsorption sites for Cd (II) and organic dyes on modified straw materials [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, **301**, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113862.
- [7] Wang F, Jin L T, Guo C N, *et al.* Enhanced heavy metals sorption by modified biochars derived from pig manure [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **786**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147595.
- [8] Chin-Pampillo J S, Perez-Villanueva M, Masis-Mora M, *et al.* Amendments with pyrolyzed agrowastes change bromacil and diuron's sorption and persistence in a tropical soil without modifying their environmental risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **772**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145515.
- [9] Ahmed W, Mehmood S, Núñez-Delgado A, *et al.* Utilization of *Citrullus lanatus* L. seeds to synthesize a novel MnFe_2O_4 -biochar adsorbent for the removal of U(VI) from wastewater: insights and comparison between modified and raw biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **771**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.144955.
- [10] Nzediegwu C, Naeth M A, Chang S X. Lead(II) adsorption on microwave-pyrolyzed biochars and hydrochars depends on feedstock type and production temperature [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **412**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125255.
- [11] Gao L Y, Deng J H, Huang G F, *et al.* Relative distribution of Cd^{2+} adsorption mechanisms on biochars derived from rice straw and sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2019, **272**: 114-122.
- [12] Yu W C, Lian F, Cui G N, *et al.* N-doping effectively enhances the adsorption capacity of biochar for heavy metal ions from aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2018, **193**: 8-16.
- [13] Wang H, Huang F, Zhao Z L, *et al.* High-efficiency removal capacities and quantitative adsorption mechanisms of Cd^{2+} by thermally modified biochars derived from different feedstocks [J]. *Chemosphere*, 2021, **272**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129594.
- [14] Huang F, Gao L Y, Wu R R, *et al.* Qualitative and quantitative characterization of adsorption mechanisms for Cd^{2+} by silicon-rich biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **731**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139163.
- [15] Kwak J H, Islam M S, Wang S Y, *et al.* Biochar properties and lead(II) adsorption capacity depend on feedstock type, pyrolysis temperature, and steam activation [J]. *Chemosphere*, 2019, **231**: 393-404.
- [16] Wang R Z, Huang D L, Liu Y G, *et al.* Investigating the adsorption behavior and the relative distribution of Cd^{2+} sorption mechanisms on biochars by different feedstock [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **261**: 265-271.
- [17] Pan X Q, Gu Z P, Chen W M, *et al.* Preparation of biochar and biochar composites and their application in a Fenton-like process for wastewater decontamination: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **754**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142104.
- [18] Guo J L, Zheng L, Li Z F, *et al.* Effects of various pyrolysis conditions and feedstock compositions on the physicochemical characteristics of cow manure-derived biochar [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **311**, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.127458.
- [19] Zhang J, Liu J, Liu R L. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **176**: 288-291.
- [20] Fan X B, Wang X H, Cai Y T, *et al.* Functionalized cotton charcoal/chitosan biomass-based hydrogel for capturing Pb^{2+} , Cu^{2+} and MB [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **423**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127191.
- [21] Peng Y R, Azeem M, Li R H, *et al.* Zirconium hydroxide

- nanoparticle encapsulated magnetic biochar composite derived from rice residue: Application for As(III) and As(V) polluted water purification [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **423**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127081.
- [22] Chen F, Guo S H, Wang Y H, *et al.* Concurrent adsorption and reduction of chromium(VI) to chromium(III) using nitrogen-doped porous carbon adsorbent derived from loofah sponge [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2022, **16** (5), doi: 10.1007/s11783-021-1491-6.
- [23] Murad H A, Ahmad M, Bundschuh J, *et al.* A remediation approach to chromium-contaminated water and soil using engineered biochar derived from peanut shell [J]. *Environmental Research*, 2022, **204**, doi: 10.1016/j.envres.2021.112125.
- [24] Zeng B Y, Xu W B, Khan S B, *et al.* Preparation of sludge biochar rich in carboxyl/hydroxyl groups by quenching process and its excellent adsorption performance for Cr(VI) [J]. *Chemosphere*, 2021, **285**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131439.
- [25] Cairns S, Chaudhuri S, Sigmund G, *et al.* Wood ash amended biochar for the removal of lead, copper, zinc and cadmium from aqueous solution [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, **24**, doi: 10.1016/j.eti.2021.101961.
- [26] Quyen V T, Pham T H, Kim J, *et al.* Biosorbent derived from coffee husk for efficient removal of toxic heavy metals from wastewater [J]. *Chemosphere*, 2021, **284**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131312.
- [27] 崔孝强. 水体修复植物基生物炭的环境应用及其机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [28] Wang H Y, Gao B, Wang S S, *et al.* Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **197**: 356-362.
- [29] Cao X D, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(14): 5222-5228.
- [30] Li C X, Xie S Y, Wang Y, *et al.* Multi-functional biochar preparation and heavy metal immobilization by co-pyrolysis of livestock feces and biomass waste [J]. *Waste Management*, 2021, **134**: 241-250.
- [31] 韦思业. 不同生物质原料和制备温度对生物炭物理化学特征的影响 [D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2017.
- [32] Xiao X, Chen B L, Zhu L Z. Transformation, morphology, and dissolution of silicon and carbon in rice straw-derived biochars under different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(6): 3411-3419.
- [33] Yang S, Wen Q X, Chen Z Q. Effect of KH₂PO₄-modified biochar on immobilization of Cr, Cu, Pb, Zn and As during anaerobic digestion of swine manure [J]. *Bioresource Technology*, 2021, **339**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125570.
- [34] Cui X Q, Fang S Y, Yao Y Q, *et al.* Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by *Canna indica* derived biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **562**: 517-525.
- [35] 杜文慧, 朱维琴, 潘晓慧, 等. 牛粪源蚓粪及其生物炭对 Pb²⁺、Cd²⁺ 的吸附特性 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(5): 2172-2181.
- Du W H, Zhu W Q, Pan X H, *et al.* Adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution using vermicompost derived from cow manure and its biochar [J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (5): 2172-2181.
- [36] 王鑫宇, 孟海波, 沈玉君, 等. 改性生物炭特性表征及对冶炼厂周边农田土壤铜镉形态的影响 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(9): 4441-4451.
- Wang X Y, Meng H B, Shen Y J, *et al.* Characteristics of modified biochars and their immobilization effect on Cu and Cd in polluted farmland soil around smelter [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(9): 4441-4451.
- [37] Ahmed W, Mehmood S, Núñez-Delgado A, *et al.* Enhanced adsorption of aqueous Pb(II) by modified biochar produced through pyrolysis of watermelon seeds [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **784**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147136.
- [38] Zhang P Z, Zhang X X, Yuan X R, *et al.* Characteristics, adsorption behaviors, Cu(II) adsorption mechanisms by cow manure biochar derived at various pyrolysis temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 2021, **331**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125013.
- [39] Wang S Q, Zhang H, Huang H Y, *et al.* Influence of temperature and residence time on characteristics of biochars derived from agricultural residues: a comprehensive evaluation [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, **139**: 218-229.
- [40] Luo L, Xu C, Chen Z E, *et al.* Properties of biomass-derived biochars: combined effects of operating conditions and biomass types [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **192**: 83-89.
- [41] Harvey O R, Herbert B E, Rhue R D, *et al.* Metal Interactions at the biochar-water interface: energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(13): 5550-5556.
- [42] 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.
- [43] Yan C X, Xu Y M, Wang L, *et al.* Effect of different pyrolysis temperatures on physico-chemical characteristics and lead(II) removal of biochar derived from chicken manure [J]. *RSC Advances*, 2020, **10**(7): 3667-3674.
- [44] Zhang H C, Wang T, Sui Z F, *et al.* Enhanced mercury removal by transplanting sulfur-containing functional groups to biochar through plasma [J]. *Fuel*, 2019, **253**: 703-712.
- [45] Tao Q, Chen Y X, Zhao J W, *et al.* Enhanced Cd removal from aqueous solution by biologically modified biochar derived from digestion residue of corn straw silage [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **674**: 213-222.
- [46] Li Z, Li M, Wang Z Y, *et al.* Co-adsorption of Cu(II) and tylosin/sulfamethoxazole on biochar stabilized by nano-hydroxyapatite in aqueous environment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **381**, doi: 10.1016/j.cej.2019.122785.

CONTENTS

Impacts of Changes in Meteorological Conditions During COVID-19 Lockdown on PM _{2.5} Concentrations over the Jing-Jin-Ji Region	QIU Yu-lu, CHEN Lei, ZHU Jia, <i>et al.</i> (2831)
Influence of COVID-19 Prevention and Control Measures on PM _{2.5} Concentration, Particle Size Distribution, Chemical Composition, and Source in Zhengzhou, China	HUANG Bing-yi, WANG Shen-bo, HE Bing, <i>et al.</i> (2840)
Concentration Variation and Source Analysis of Metal Elements in PM _{2.5} During COVID-19 Control in Suzhou	MIAO Qing, YANG Qian, WU Ye-zheng, <i>et al.</i> (2851)
Changes in Carbonaceous Aerosol in the Northern Suburbs of Nanjing from 2015 to 2019	XIE Tian, CAO Fang, ZHANG Yan-lin, <i>et al.</i> (2858)
Source Apportionment of PM _{2.5} Based on Hybrid Chemical Transport and Receptor Model in Chongqing	PENG Chao, LI Zhen-liang, CAO Yun-qing, <i>et al.</i> (2867)
Analysis on the Characteristics of Oxidation Potential and Influence Sources of PM _{2.5} in Baoding City in Winter	WU Ji-yan, YANG Chi, ZAHNG Chun-yan, <i>et al.</i> (2878)
Pollution Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Nitrogen in PM _{2.5} in Jiangbei New Area, Nanjing	GUAN Lu, DING Cheng, ZHANG Yu-xiu, <i>et al.</i> (2888)
Organic Aerosols and Source Analysis of Fine Particles in the Background of Shiwanda Mountain, Guangxi	XING Jia-li, CAO Fang, WANG Qian, <i>et al.</i> (2895)
Comparison of Regional Transport and Transformation Models of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Research on Key Influencing Factors: Take the Beijing-Tianjin-Hebei Region as Example	ZHANG Xin-lu, LIU Shi-jie, HAN Mei-li, <i>et al.</i> (2906)
Exploring Formation of Ozone in Typical Cities in Beijing-Tianjin-Hebei Region Using Process Analysis	TANG Ying-xiao, YAO Qing, CAI Zi-ying, <i>et al.</i> (2917)
Characteristics and Meteorological Factors of PM _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Tianjin	XIAO Zhi-mei, LI Yuan, KONG Jun, <i>et al.</i> (2928)
Spatio-temporal Characteristics of Air Quality and Influencing Factors in Shandong Province from 2016 to 2020	ZHOU Meng-ge, YANG Yi, SUN Yuan, <i>et al.</i> (2937)
Trend Changes in Ozone Pollution and Sensitivity Analysis of Ozone in Henan Province	YAN Yang-yang, YIN Sha-sha, HE Qin, <i>et al.</i> (2947)
Effects of Tropical Cyclones on Ozone Pollution in the Pearl River Delta in Autumn	ZHAO Wei, LÜ Meng-yao, LU Qing, <i>et al.</i> (2957)
Real-time Composition and Sources of VOCs in Summer in Wuhan	SU Wei-feng, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i> (2966)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Summer in Yuncheng City	WEN Xiao-yu, ZHAO Wen-ting, LUO Shu-zhen, <i>et al.</i> (2979)
Neonicotinoid Insecticides Threaten Surface Waters at the National Scale in China	FAN Dan-dan, LIU Hong-ling, YANG Liu-yan (2987)
Spatiotemporal Distribution and Risk Assessment of Pharmaceuticals in Typical Drinking Water Sources in the Middle Reaches of the Yangtze River	WU Jun-mei, WEI Lin, PENG Jing-qian, <i>et al.</i> (2996)
Pollution Characteristics and Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Underground and Surface Drinking Water Sources in Northeast Inner Mongolia	ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, FU Qing, <i>et al.</i> (3005)
Impact of Land Use Types at Different Scales on Surface Water Environment Quality and Its Driving Mechanism	SONG Jing-wen, ZHANG Xue-xia, JIANG Dong-yang, <i>et al.</i> (3016)
Shallow Groundwater Around Plateau Lakes: Spatiotemporal Distribution of Nitrogen and Its Driving Factors	LI Gui-fang, YANG Heng, YE Yuan-hang, <i>et al.</i> (3027)
Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Lake Qinghai	ZHANG Ya-ran, CHE Fei-fei, FU Zheng-hui, <i>et al.</i> (3037)
Analysis of Heavy Metal Pollution Characteristics and Potential Ecological Risks of Surface Sediments in Dongjiang Lake	ZHAO Xiao-liang, LI Xiang, LU Hong-bin, <i>et al.</i> (3048)
Kinetic Release Characteristics of Organic Phosphorus of Sediment-water and Water Quality Risks	LIU Zhe-zhe, NI Zhao-kui, LIU Si-ru, <i>et al.</i> (3058)
Distribution Characteristics, Source Analysis, and Pollution Evaluation of Organic Matter in Surface Sediments of Qingpu District, Yangtze River Delta Integration Demonstration Area	ZHANG Zhi-bo, DUAN Yan-ping, TU Yao-ji, <i>et al.</i> (3066)
Distribution Characteristics of Microplastics and Their Migration Patterns in Xiangxi River Basin	CHEN Sheng-sheng, LI Wei-ming, ZHANG Kun, <i>et al.</i> (3077)
Community Structure and Microbial Function Responses of Biofilms Colonizing on Microplastics with Vertical Distribution in Urban Water	CHEN Yu-fang, YAN Zhen-hua, ZHANG Yan, <i>et al.</i> (3088)
Community Structure of Phytoplankton and Environmental Impact Factors in Lake Hongze from 2015 to 2020	QU Ning, DENG Jian-ming, ZHANG Zhen, <i>et al.</i> (3097)
Structural Characteristics of Zooplankton and Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in Different Regions of Nanhu Lake in Jiaxing City	WANG Ya-wen, LI Ying-he, ZHANG Bo, <i>et al.</i> (3106)
Temporal and Spatial Variation Characteristics and Source Analysis of Agricultural Non-point Source Pollution Load in Guangdong During the Past 20 Years	GE Xiao-jun, HUANG Bin, YUAN Zai-jian, <i>et al.</i> (3118)
Output Characteristics and Driving Mechanism of Agricultural Non-point Source (AGNPS) Pollutant in Plain and Valley Region of Upper Yangtze River, China	TAN Shao-jun, LIU Yang, ZHU Xiao-jie, <i>et al.</i> (3128)
Risk Assessment Method of Non-point Source Pollution Output for Watershed Using High Resolution Data	GU Jing-jing, YE Yun-tao, DONG Jia-ping, <i>et al.</i> (3140)
Spectral Characteristics Change in Dissolved Organic Matter in Urban River Under the Influences of Different Intensities of Non-point Source Pollution	CHEN Xu-dong, GAO Liang-min (3149)
Combination of Ecological Ditch and Bioretention Pond to Control Rural Runoff Pollution	SHI Lei, YANG Xiao-li, WU Qing-yu, <i>et al.</i> (3160)
Influence of Different Hydraulic Disturbance Intensities on the Migration of Aged PSMPs Between Sediment and Water	WU Xiang-xiang, AI Ping, LI Da-peng (3168)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of Rainfall Runoff from Roofs in the Central District of Beijing	XI Yue, GUO Jing, TAO Lei, TIAN Ying, <i>et al.</i> (3177)
Inter-annual Changes in Runoff Quality from Green Roofs with Different Vegetation	ZHANG Sun-xun, ZHANG Shou-hong, GE De, <i>et al.</i> (3187)
Effectivity of Multiphase Fenton-like System of Iron Reduction Induced by Bisphenol A Autochthonic Photoelectron	CAO Si-yu, XU Lu, FU Quan-chao, <i>et al.</i> (3195)
Removal Characteristics of Four Typical Antibiotics in Denitrification System	TANG Jia, CHEN Xi, QIN Mu-chuan, <i>et al.</i> (3204)
Adsorption Capacity and Mechanism of Biochar Derived from Typical Agricultural Wastes for Cadmium in Aqueous Solutions	GONG Pei-yun, SUN Li-juan, SONG Ke, <i>et al.</i> (3211)
Effect of Humic Acid-Heavy Metals on the Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Bacteria and Its Kinetic Analysis	LI Yun, CUI Nan, XIONG Xing-xing, <i>et al.</i> (3221)
Responding Mechanism of Vegetation Cover to Climate Change and Human Activities in Southwest China from 2000 to 2020	XU Yong, HUANG Wen-ting, DOU Shi-qing, <i>et al.</i> (3230)
Spatial Distribution and Eco-stoichiometric Characteristics of Soil Nutrient Elements Under Different Vegetation Types in the Yellow River Delta Wetland	SUN De-bin, LI Yun-zhao, YU Jun-bao, <i>et al.</i> (3241)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Perfluoroalkyl Substances in Surface Soils of the Northeast Tibetan Plateau	WEN Xiang-jie, CHEN Zhao-hui, XU Wei-xin, <i>et al.</i> (3253)
Effect of Land Use/Land Cover Change on the Concentration of Se and Heavy Metals in Soils from a "Return Cropland to Forest" Area, Southwest China	LIU Yong-lin, LIU Shu-ling, WU Mei, <i>et al.</i> (3262)
Speciation Characteristics and Risk Assessment of Soil Heavy Metals from Puding Karst Critical Zone, Guizhou Province	ZHANG Qian, HAH Gui-lin (3269)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Germanium in Soil in the Eastern Mountainous Area of the Nanyang Basin	DONG Qiu-yao, LAI Shu-ya, SONG Chao, <i>et al.</i> (3278)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Risk Assessment of Golden Snub-nosed Monkey (<i>Rhinopithecus roxellana</i>) Habitat in Shennongjia Mountains	YAN Jia-li, YU Zi-ling, YU Hui-liang, <i>et al.</i> (3288)
Utilization and Remediation of Heavily Cadmium-Contaminated Agricultural Soils by Two Crop Rotation Patterns After Lime and Sepiolite Passivation	XU Lu, ZHOU Chun-hai, LIU Mei, <i>et al.</i> (3299)
Effects of Phosphorus Sufficiency and Deficiency on Cadmium Uptake and Transportation by Rice	TAN Wen-tao, HUO Yang, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3308)
Responses of Cd Accumulation in Rice and Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter Regulated by Soil Amendments	LUO Hui-long, CHEN Juan, ZHANG Yun-hui, <i>et al.</i> (3315)
Responses of Soil Fungal Communities to Subalpine Meadow Degradation in Mount Wutai	LUO Zheng-ming, HE Lei, LIU Jin-xian, <i>et al.</i> (3328)
Response of Soil Fungal Communities in Diversified Rotations of Wheat and Different Crops	JIN Hai-yang, YUE Jun-qin, YAN Ya-qian, <i>et al.</i> (3338)
Spatial Characterization of Stable Isotope Composition of Organic Carbon from Farmland Soils in Chongqing	LIAO Yu-qin, LONG Juan, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (3348)
Characteristics of Soil NO Emissions in the Yangtze River Delta Region for Year 2018	LIAO Jia-qiang, XUE Jin, WANG Wen-jin, <i>et al.</i> (3357)
Thermal Environment Evolution and Response Mechanism of Urban Sprawl Based on Multi-source Data	LIANG Jian-she, BAI Yong-ping, YANG Xue-di, <i>et al.</i> (3365)