

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

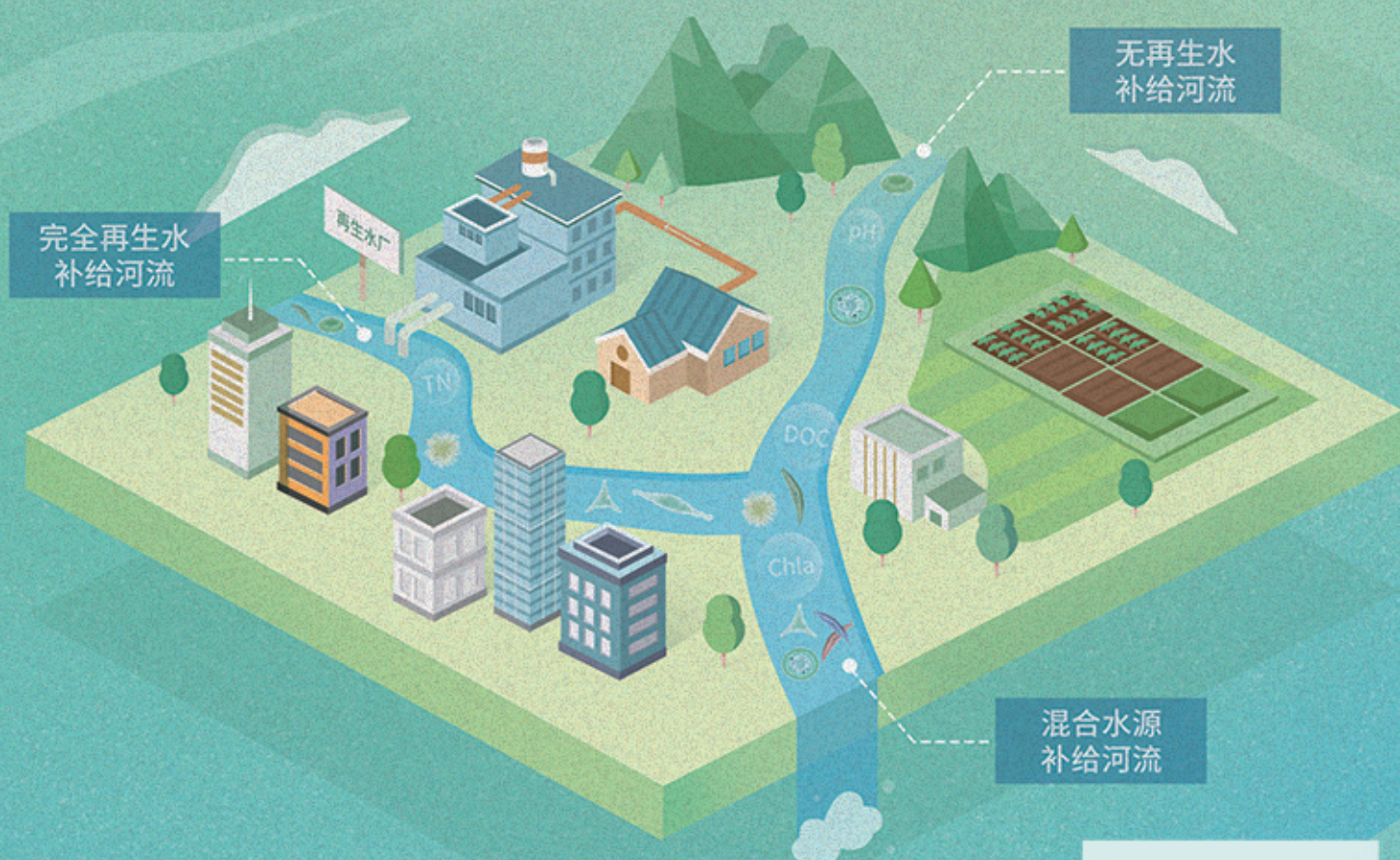
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系

侯颖, 李信, 白灵, 白乙娟, 张淑荣, 王圣瑞, 郑蕾, 丁爱中



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年12月

第43卷 第12期

Vol.43 No.12

目次(卷终)

关中平原城市群 PM _{2.5} 时空演变格局及其影响因素	张军, 金梓函, 王玥, 李旭, 戴恩华 (5333)
中原城市群 PM _{2.5} 浓度驱动因子联动效应及非线性影响	周志衡, 周廷刚, 秦宁 (5344)
长株潭城市群 PM _{2.5} 和 O ₃ 浓度时空分布特征及影响因素分析	刘贤赵, 张国桥, 杨文涛, 吴业荣, 李朝奎, 任毅 (5354)
张掖市城区大气细颗粒物 PM _{2.5} 的化学组成及来源解析	潘成珂, 黄韬, 高宏, 常莉敏, 宋世杰, 毛潇萱, 王佳欣, 赵渊, 马建民 (5367)
2018~2019年冬季天津和青岛 PM _{2.5} 中重金属污染特征与健康风险评估	赵明升, 任丽红, 李刚, 刘亚妮, 赵刚, 张佳浩, 高元官, 杨小阳 (5376)
青岛大气降水中金属浓度、溶解度及其来源解析	孔令冬, 祁建华, 张旭 (5387)
2015~2021年陕西关中城市群臭氧污染变化趋势	赵伟, 王硕, 庞晓蝶, 高博, 卢清, 刘明, 陈来国, 范绍佳 (5399)
海南省背景区域臭氧及其前体物污染特征	谢文晶, 邢巧, 谢东海, 吴晓晨, 胡珊珊, 徐文帅 (5407)
基于双维度校验的珠三角区域臭氧生成机制长期时空演化特征识别	杨雷峰, 谢丹平, 杨俊, 韩静磊, 刘丽君, 袁自冰 (5421)
郑州市夏季大气 VOCs 污染特征及来源解析	齐一谨, 王玲玲, 倪经纬, 何海洋, 赵东旭, 龚山陵 (5429)
兰州市夏季挥发性有机物污染特征及来源解析	杨燕萍, 陈强, 孟宪红, 孙健, 王莉娜, 陶会杰, 杨丽丽 (5442)
地下停车场 VOCs 污染特征与健康风险评估	刘妍, 杨宁, 孙露娜, 吴亚君, 宋鹏飞, 赵耀, 姜昆, 毛洪钧 (5453)
缸内直喷汽油车颗粒物化学组分特征	李家琛, 葛蕴珊, 王浩浩, 王欣, 郝利君, 谭建伟 (5464)
废弃物焚烧处理温室气体排放情景模拟与预测	严薇, 刘舒乐, 吴正方, 高庆先, 杜海波, 马占云, 冯鹏 (5470)
长江颗粒(类)金属元素分布、来源和向海输送	刘珈铭, 吴文涛, 刘笑天, 刘军, 王昊, 臧家业, 张爱周, 冉祥滨 (5478)
澜沧江水系氮磷污染及硝酸盐来源解析	郭树芳, 陈安强, 刁斌, 居学海, 黄宏坤, 刘建香, 毛妍婷, 郭云周, 雷宝坤 (5491)
小浪底水库水沙调控期滨河湿地地下水与河水转化关系	肖春艳, 刘怡凡, 赵同谦, 郭晓明, 陈飞宏, 杨晨 (5499)
磨刀门水道输水水库群饮用水水源水质的时空变化	张坤峰, 昌盛, 张琦, 王思瑞, 谢琼, 张茉莉, 樊月婷, 杨光, 付青 (5509)
疫情背景下长江中游地区典型饮用水源中 PPCPs 分布特征与风险评估	樊月婷, 昌盛, 张坤峰, 涂响, 杨光, 王山军, 张茉莉, 谢琼, 付青 (5522)
北江中上游地表水和沉积物中 PAHs 和 PCBs 污染特征和风险评估	昌盛, 白云松, 涂响, 付青, 张坤峰, 潘杨, 王山军, 杨光, 汪星 (5534)
平朔矿区不同水体水化学特征及氟分布成因	孙龙, 刘廷玺, 段利民, 张文瑞, 郑国峰 (5547)
三峡水库典型消落带土壤 DOM 组分特征及其对有效态镉释放影响	张宝豪, 武亚遵, 徐东昱, 高丽, 李艳艳, 王启文, 高博 (5560)
不同溶解氧条件下沉积物-水体系磷循环	刘笑天, 刘军, 王以斌, 刘珈铭, 吴文涛, 冯耀, 臧家业, 冉祥滨 (5571)
2011~2019年鄱阳湖水质演化特征及主要污染因子解析	谢慧钰, 胡梅, 嵇晓燕, 曹炳伟, 贾世琪, 徐建, 金小伟 (5585)
乌梁素海表层沉积物中营养盐和重金属分布特征以及风险评价	杜彩丽, 黎佳茜, 李国文, 李晓光, 赵琛, 张列宇 (5598)
生物炭吸附雨水径流难生物降解有机氮效能及机制	苏增辉, 孙萍, 陈友媛, 罗冠杨, 王秀海, 郑天元 (5608)
不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系	侯颖, 李信, 白灵, 白乙娟, 张淑荣, 王圣瑞, 郑蕾, 丁爱中 (5616)
锰氧化物改性生物炭基质材料对典型喹诺酮类抗生素的吸附及其在人工湿地的应用	高惠子, 田伟君, 张子钰, 邹梦圆, 杨淑洁, 赵婧, 储美乐, 江俊峰 (5627)
KOH 活化小麦秸秆生物炭对废水中四环素的高效去除	徐晋, 马一凡, 姚国庆, 张宇珊, 杨李琪, 周娜, 范世锁 (5635)
改性凹凸棒负载硫化亚铁的制备及其对水中 Mo(VI)的吸附机制	练建军, 郭洪艳, 叶天然, 孔巧平, 徐晴, 吴朝阳, 陈波, 牛司平 (5647)
桉树生物炭负载绿色合成纳米零价铁去除水中 Cr(VI)	刘沁文, 丁爱中, 梁信, 谢领辉, 鄢俊彬, 李娜 (5657)
镁改性硅藻土回收废水氮磷产物对水中 Pb ²⁺ 和 Zn ²⁺ 的去除	吴盈秋, 夏鹏, 李远, 王学江 (5667)
钠化改性河南南部膨润土吸附亚甲基蓝性能分析	程飞鹏, 杨冬亮, 常乐, 吴登峰 (5676)
上海市典型工业用地土壤和地下水重金属复合污染特征及生态风险评价	李晓曼, 李青青, 杨洁, 黄沈发, 张施阳, 吉敏 (5687)
重庆市煤矸山周边农用地土壤重金属污染评价和定量溯源解析	马杰, 刘萍, 刘今朝, 郭春会, 张秀, 王玲灵 (5698)
典型石油场地周边土壤重金属形态特征及源解析	官健, 何连生, 李强, 王耀锋, 曹莹, 刘晓雪, 高存富 (5710)
基于 PMF 模型的垃圾焚烧厂周边农田土壤重金属源解析	张恬雨, 胡恭任, 于瑞莲, 林承奇, 黄华斌 (5718)
香河县农田土壤重金属污染生态与健康风险评估	陈瑜佳, 屈星辰, 张斌, 李现涛, 朱国平, 查同刚 (5728)
地质构造单元交接带表土中重金属污染特征对比及源解析:以重庆城口地区为例	刘永林, 吴梅, 刘睿, 李军, 倪润祥, 刘双燕, 田兴磊, 赵家宇, 刘怡, 夏传波 (5742)
新疆典型地区植物和土壤多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评估	杨北辰, 解启来, 郑芊, 郑晓波, 叶金明, 唐成金, 梁晓晖 (5751)
肥料调控强化象草对重度 Cd 污染农田修复效果	伍港繁, 周航, 唐棋, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (5761)
微碱性土壤施用烟秆生物炭与磷酸盐降低小麦籽粒镉积累	杨艳征, 张银鸽, 李畅, 扶海超, 秦世玉, 王龙, 刘亥扬, 刘红恩, 睢福庆, 赵鹏 (5769)
产多胺细菌提高小麦 Cd 抗性和消减 Cd 吸收机制	姬明飞, 吴雪姣, 李晓哲, 陈兆进, 姚伦广, 张君, 庞发虎, 韩群 (5778)
硫酸盐还原菌对碱性和酸性农田土壤中重金属的钝化效果及其作用机制	高羽, 刘雨辰, 郭晓方, 吉莉, 张桂香, 张哲海, 夏红丽, 何文峰, 张博远 (5789)
巨大芽孢杆菌对土壤理化性质及植物富集镉的影响	王萍, 李一曼, 王雪佳, 许亚琼, 张书强, 李倩, 徐凯莉, 李荣华, 张增强 (5798)
嘉陵江滨岸带不同土地利用类型土壤真菌群落结构与功能多样性	竹兰萍, 徐飞, 王佳颖, 朱智豪, 张拓, 张富斌 (5808)
添加生物炭对琼北地区双季稻田生物固氮的影响	赵炎, 袁新生, 唐瑞杰, 邵晓辉, 李凯凯, 文昌丽, 陈琦琦, 伍延正, 孟磊, 汤水荣 (5819)
基于 g-C ₃ N ₄ 研究环境中甲氧苄啶的光降解行为及其毒性	朱娜, 王星阳, 焦俊恒, 王磊, 梁栋, 李广科, 桑楠 (5832)
“双碳”目标下中国省域碳排放核算分析	杨柏, 秦广鹏, 郭钦 (5840)
长株潭城市群地类转移的碳传导效应与预测	杨旭, 刘贤赵 (5850)
基于分类的张家港市生活垃圾典型处置情景环境效益分析	张涛, 郑钧文, 孙煜豪, 白冬锐, 杨婷, 张冰, 郭含文, 陈坦, 王洪涛 (5861)
《环境科学》第43卷(2022年)总目录	(5873)
《环境科学》征订启事(5386) 《环境科学》征稿简则(5521) 信息(5607,5741,5768)	

生物炭吸附雨水径流难生物降解有机氮效能及机制

苏增辉¹, 孙萍¹, 陈友媛^{1,2,3*}, 罗冠杨¹, 王秀海^{1,2,3}, 郑天元^{1,2,3}

(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 266100)

摘要: 有机氮(ON)在雨水径流氮素污染中起关键作用,但多数研究只关注可生物降解有机氮的生物转化去除,忽略了占比较高的难生物降解有机氮。以生物炭作为吸附剂,探究其对雨水径流典型难生物降解有机氮(吲哚)的吸附效能及机制。结果表明,原始生物炭对吲哚有较高的单位吸附量($45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),生物炭投加浓度为 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时其表面平均吸附位点利用度最高。 H_2O_2 和 NaOH 改性生物炭对吲哚的吸附量是原始生物炭的 1.3 倍和 1.6 倍,吸附机制包括疏水相互作用、氢键和 π - π 电子供体-受体(π - π EDA)作用,以疏水相互作用为主,其中 H_2O_2 改性通过增加生物炭表面含氧官能团来加强氢键和 π - π EDA 作用,而 NaOH 改性生物炭通过大幅提高生物炭比表面积来加强疏水相互作用,故 NaOH 改性吸附效果更优。综上,生物炭对难生物降解有机氮具有较强去除作用,通过 NaOH 改性还能大幅提高效率,故在雨水径流氮素污染较高的地区把 NaOH 改性生物炭作为生物滞留池中的填料有着极大的应用潜力。

关键词: 生物炭; 吲哚; 改性; 疏水相互作用; 氢键; π - π 电子供体-受体

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)12-5608-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202202163

Effect and Mechanism of Biochar Adsorption on Unbiodegradable Organic Nitrogen in Stormwater Runoff

SU Zeng-hui¹, SUN Ping¹, CHEN You-yuan^{1,2,3*}, LUO Guan-yang¹, WANG Xiu-hai^{1,2,3}, ZHENG Tian-yuan^{1,2,3}

(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)

Abstract: Organic nitrogen (ON) plays a key role in the nitrogen pollution of stormwater runoff; however, most studies only focus on the biotransformation removal of biodegradable ON, ignoring the unbiodegradable ON that occupies a high proportion of ON. In this study, biochar was used as adsorbent to investigate the mechanism and effect on the adsorption of typical unbiodegradable organic nitrogen (indole) in stormwater runoff. The results revealed that biochar had high unit adsorption on indole ($45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), and the dosage concentration of $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ had the highest utilization of average adsorption sites. The indole adsorption after H_2O_2 - and NaOH-modified biochar were 1.3 and 1.6 times that of the original biochar; the adsorption mechanism included hydrophobic interactions, hydrogen bonds, and π - π electron-donor-acceptor (π - π EDA) interactions; and hydrophobic interactions were the most important. H_2O_2 -modified biochar strengthened the role of hydrogen bonds and π - π EDA by increasing the oxygen-containing functional groups of biochar, whereas NaOH-modified biochar strengthened the hydrophobic interactions by greatly increasing the specific surface area of biochar; thus, the adsorption of indole by NaOH-modified biochar was better. Therefore, biochar had a high removal on unbiodegradable ON, and the effect could be greatly improved by NaOH-modified biochar, which has considerable application potential in areas with high nitrogen pollution in stormwater runoff.

Key words: biochar; indole; modification; hydrophobic interaction; hydrogen bond; π - π electron-donor-acceptor

雨水径流会携带大量城市污染物进入受纳水体,其中氮素作为分布最广泛的污染物之一,过量输入到水体会造成水体富营养化和黑臭现象^[1,2]。各种氮素污染物在雨水径流中所占比例有较大差异, Taylor 等^[3]和 Lucke 等^[4]分别收集了墨尔本市和昆士兰东南部城市的雨水径流样品,发现有机氮分别占总氮的 52% 和 75%。而在雨水径流的所有有机氮种类中,有 41% 是难以生物降解的^[5],无法通过微生物转化离开水体。目前研究大多关注可生物降解有机氮例如蛋白质和氨基糖的转化去除来解决过量氮素输入水体引起的环境危害^[6],忽略了占比较高的难生物降解有机氮,因此有必要关注雨水径流中的难生物降解有机氮的去除。

雨水径流中难生物降解有机氮主要指带苯环结

构的氮化合物,例如木质素、单宁、吡咯和吲哚等^[7,8]。吲哚作为自然界中常见的难生物降解有机氮,主要来源于人和动物的排泄物和植物根际^[9],其衍生物也广泛分布于动植物生长系统,例如动物生长必需的色氨酸和植物生长素,因此土壤中存在较高浓度的吲哚^[10],会随着降雨径流进入并危害水体。吲哚作为典型雨水径流难生物降解有机氮污染物,难以被微生物转化,通常采用物理手段去除,如吸附作用。

生物炭是一种表面含氧官能团丰富、比表面积

收稿日期: 2022-02-22; 修订日期: 2022-04-09

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2019MD033)

作者简介: 苏增辉(1997~),男,硕士研究生,主要研究方向为雨水径流污染控制技术, E-mail: 1062686660@qq.com

* 通信作者, E-mail: youyuan@ouc.edu.cn

大和高芳香性的碳吸附剂,能够吸附环境中的有机化合物,吸附机制包括范德华力、疏水相互作用、静电吸引作用、氢键和 π - π 电子供体-受体(π - π EDA)作用等^[11~13].有研究发现,对于含苯环的有机化合物通常具有较强芳香性,会与生物炭产生强烈的 π - π EDA 作用而被吸附^[14];对于疏水性强的有机化合物,容易通过疏水相互作用和孔隙填充被生物炭吸附^[15].此外,依据生物炭的吸附机制,Phinyothanmakorn 等^[16]和 Wu 等^[17]对生物炭进行 KOH 和 H₂O₂ 改性来增加生物炭表面芳香结构和含氧官能团数量,提高了对有机化合物的吸附效果.吡啶作为带苯环的有机含氮化合物,同时具有疏水性,理论上具有被吸附的条件,但目前尚无研究证实生物炭是否能有效吸附雨水径流的吡啶污染物及吸附机制.

本研究选择浒苔生物炭作为吸附剂,通过批量吸附实验,分析其对吡啶的吸附效果及机制,以期为实际工程中氮素超标雨水径流中其他难生物降解有机氮的去除提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验试剂与材料

浒苔购买自中国海洋大学生物技术有限公司(中国青岛),置于 60℃ 烘箱中干燥 24 h 后,磨碎过 100 目筛备用.试剂主要包括:吡啶、过氧化氢(30%)和氢氧化钠等.

1.2 生物炭制备与改性

将浒苔置于气氛炉中,在 400℃ 下通 N₂ 热解 2 h,得到原始生物炭样品,记为 BC.

为了提高生物炭对吡啶的吸附效果和进一步验证吸附机制,根据先前研究生物炭吸附部分有机污染物起主要作用的特性,对生物炭进行氧化改性

(增加生物炭含氧官能团数量)^[17]和碱改性(增加生物炭比表面积)^[18].

氧化改性:称取 18 g BC 分别加入 120 mL 20% H₂O₂ 溶液中,于 25℃ 搅拌 4 h,用去离子水反复清洗至 pH 接近中性,在 60℃ 烘箱中烘 24 h 直至恒重,记为 HBC.

碱改性:称取 15 g BC 加入 150 mL 20% NaOH 溶液中,于 60℃ 搅拌 6 h,用去离子水反复清洗至洗出液 pH 接近中性,在 60℃ 烘箱中烘 24 h 直至恒重,记为 NBC.

1.3 生物炭表征

通过扫描电子显微镜(SEM)观察生物炭的表面形态,并用比表面积分析仪测定其比表面积;通过元素分析仪测定生物炭中的 C、H、O 和 N 的含量,并用差减法测定 O 的含量;通过傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)表征生物炭的官能团,包括吸附吡啶前的生物炭(BC、HBC 和 NBC)及吸附吡啶后的生物炭(BC-ID、HBC-ID 和 NBC-ID, ID 表示吡啶);通过酸度计测定以 1:20 固水质量比混合的生物炭悬浮液 pH 值.

1.4 吸附实验

吸附实验包括不同生物炭投加浓度、吸附动力学、吸附等温线、pH 影响吸附和温度影响吸附实验,控制条件如表 1 所示,其中取样时间和生物炭投加浓度取值范围根据预实验结果决定,吡啶初始浓度(以 N 计)参考先前研究发现的雨水径流溶解氮浓度(约 4~17 mg·L⁻¹)^[19],溶液 pH 和温度取值范围参考实际环境可能出现的情况.所有吸附实验均在恒温振荡器中以 150 r·min⁻¹ 进行,实验结束后取上清液过 0.45 μm 滤膜再测定溶液吡啶浓度(269 nm 波长测吡啶吸光度).

表 1 吸附实验及控制条件

Table 1 Adsorption experiment and control conditions					
吸附实验	控制条件				
	取样时间 /min	生物炭投加浓度 /g·L ⁻¹	吡啶初始浓度 (以 N 计) /mg·L ⁻¹	溶液 pH	溶液温度/℃
不同生物炭投加浓度	1 440	0.1、0.2、0.4、 0.6、1、2 和 4	10	7	30
吸附动力学	3、6、10、20、30、 60、120、240、 480、960 和 1 440	0.4	10	7	30
吸附等温线	1 440	0.4	4、7、10、13、16 和 19	7	30
pH 影响吸附实验	1 440	0.4	10	4、5、6、7、8 和 9	30
温度影响吸附实验	1 440	0.4	10	7	10、15、20、25、30 和 35

1.5 数据分析

使用准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散模型对吸附动力学数据进行拟合.

准一级动力学方程如下:

$$Q_t = Q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \tag{1}$$

准二级动力学方程如下:

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

颗粒内扩散方程如下:

$$Q_t = k_3 \cdot t^{1/2} + C \quad (3)$$

式中, Q_e 表示生物炭在平衡状态下的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_t 表示 t 时间吸附在生物炭上的吡啶质量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 表示准一级动力学吸附速率常数, h^{-1} ; k_2 表示准二级动力学吸附速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$; k_3 表示颗粒内扩散速率常数, $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{0.5})^{-1}$; C 表示与边界层厚度相关的常数。

使用 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附等温线数据进行拟合。

Langmuir 方程如下:

$$Q_e = (K_L \cdot c_e \cdot Q_m)/(1 + K_L \cdot c_e) \quad (4)$$

Freundlich 方程如下:

$$Q_e = K_F \cdot c_e^{1/n} \quad (5)$$

式中, Q_m 表示平衡时吸附剂的最大单层吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 表示 Langmuir 吸附能常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; c_e 表示平衡时的吸附质浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_F 表示 Freundlich 亲和系数, $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-n}$; n 表示 Freundlich 模型的无量纲指数。

使用 SPSS 20.0 和 Origin 8.0 对实验数据进行分析 and 绘图。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的理化性质

生物炭的理化性质结果如表 2 所示,相较于 BC, HBC 的 pH 值明显下降, NBC 略微上升; 比表面积排序分别为: NBC > HBC > BC, 其中 HBC 比表面

积比 BC 增加 1 倍, 而 NBC 比表面积比 BC 增加约 3 倍。氧化改性后生物炭的 pH 显著降低主要源于 H_2O_2 将表面的大多含氧官能团氧化成 $-\text{COOH}$ ^[20], 而碱改性后生物炭表面产生 $-\text{OH}$, 因此 pH 得到提升。改性后 BC 比表面积的增加是由于 H_2O_2 和 NaOH 可以腐蚀生物炭表面的杂质或堵塞孔隙的物质^[21,22], 根据生物炭的扫描电镜图可以看出(图 1), NBC 大孔和中孔数量比 BC 明显增加, 而 HBC 受腐蚀最严重, 微孔基本都消失了, 因此比表面积增大效果要远低于 NBC。

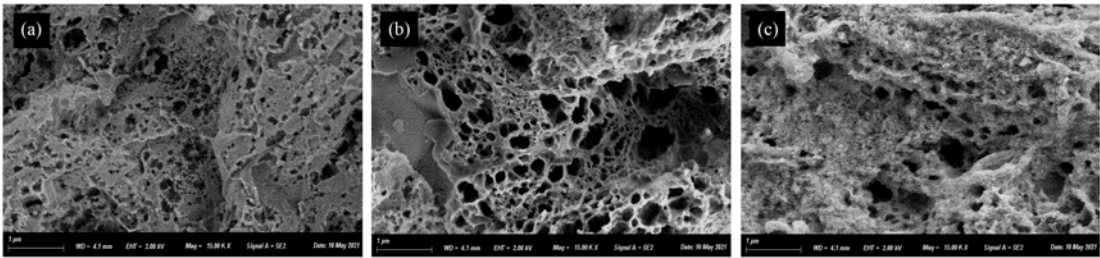
改性之后 BC 的 C、H 和 N 元素含量均降低, O 元素提高, 其中 HBC 的 C 和 O 元素含量变化要高于 NBC, 因此 3 种生物炭的 O/C 和 (O + N)/C 排序为: HBC > NBC > BC。NaOH 的强碱性和 H_2O_2 的强氧化性腐蚀了生物炭的碳骨架^[23,24], 导致了 C 含量降低, 并向生物炭表面引入丰富的含氧官能团, 从而显著提高 O 含量。O/C 和 (O + N)/C 的增加表明碱改性和氧化改性增强了生物炭的亲水性和极性^[25,26], 即在表面负载了更多的带电基团, 而 HBC 的带电基团(酸性官能团 $-\text{COOH}$ 等)数量要多于 NBC。

2.2 生物炭投加浓度对吸附的影响

3 种生物炭对吡啶的去除率都随着生物炭投加浓度的增加而提高[图 2(a)], 当投加浓度达到 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时基本能完全去除吡啶; 但单位吸附量随着投加浓度的增加而降低, 在 $0 \sim 0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 投加浓度之间吡啶单位吸附量缓慢降低, 当超过 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吡啶单位吸附量急剧下降[图 2(b)]。这主要因为生物炭投加浓度低时, 在溶液中分散较为均匀, 生物炭与吡啶分子充分接触, 表面吸附位点能有效被

表 2 生物炭的理化性质
Table 2 Physicochemical properties of biochar

项目	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	pH	元素组成/%					元素比		
			C	H	O	N	S	O/C	H/C	(N + O)/C
BC	35.81	8.11	57.9	5.2	31.5	2.3	0.7	0.54	0.090	0.67
HBC	83.36	5.18	47.5	4.8	43.2	1.9	2.6	0.91	0.101	0.95
NBC	153.76	9.04	54.8	3.7	38.2	1.4	1.9	0.70	0.068	0.73



(a) 原始生物炭 (BC), (b) H_2O_2 改性生物炭 (HBC), (c) NaOH 改性生物炭 (NBC)

图 1 生物炭的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of biochar

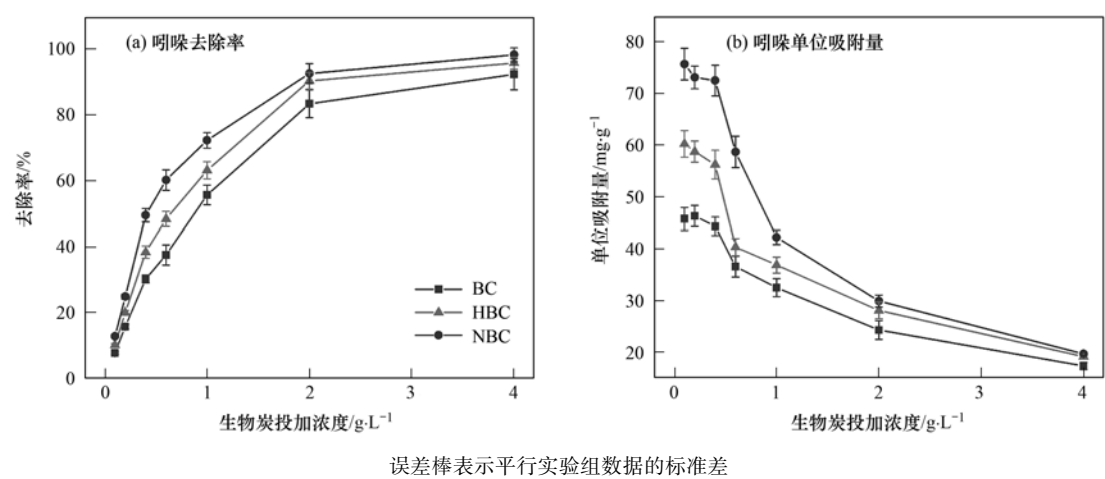


图 2 不同生物炭投加浓度对吲哚去除效果的影响

Fig. 2 Effect of different biochar concentration on indole removal

利用；当超过 $0.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 投加浓度时,溶液中生物炭会产生团聚现象^[27],导致整体比表面积降低,平均吸附位点大幅减少,导致吲哚单位吸附量减少,因此 $0.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的投加浓度能使生物炭的吸附性能得到充分发挥.

2.3 吸附行为及性能

2.3.1 吸附动力学

生物炭对吲哚的吸附在 1 h 内处于快速吸附阶段,然后缓慢达到平衡(图 3),NBC 和 HBC 的平衡吸附量分别为 BC 的 1.6 倍和 1.3 倍.采用准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散模型来拟合吲哚在 3 种生物炭上的吸附动力学(表 3 和表 4),其中准一级动力学和准二级动力学模型拟合度(R^2)较

高,颗粒内扩散模型第一阶段的 R^2 较高,而第二阶段基本无法拟合,这些结果表明,碱改性和氧化改性可以显著提高生物炭对吲哚的吸附效果,且生物炭对吲哚的吸附存在着物理和化学 2 种吸附方式^[28,29],其中物理吸附可能包括疏水相互作用(吲哚水溶性差,疏水性强)、范德华力^[30]和静电相互作用(吲哚在水中带弱碱性,生物炭表面含有酸性官能团),化学吸附可能包括氢键^[31]和 π - π EDA 作用[吲哚带苯环,生物炭表面带大量含苯环物质,例如醌基官能团(—C=O)].颗粒内扩散的两个阶段分别表示污染物的表面吸附和污染物从生物炭表面到内部孔隙的缓慢扩散^[32],因此吲哚的吸附基本发生在生物炭表面,颗粒内扩散不是吸附速率的限制步骤^[33].

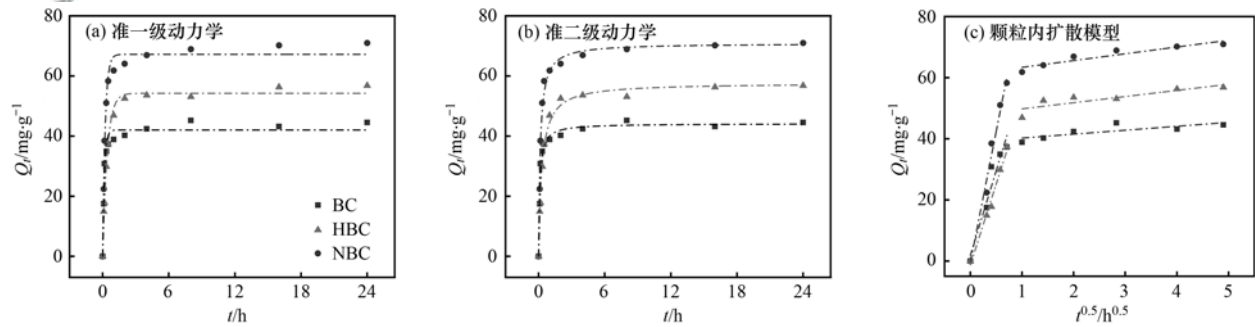


图 3 吲哚在生物炭上的吸附动力学

Fig. 3 Adsorption kinetics model of indole on biochar

表 3 准一级和准二级动力学模型拟合参数

项目	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/h^{-1}	R^2	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$	R^2
BC	42.03	6.12	0.965	44.17	0.027	0.976
HBC	54.23	2.38	0.990	57.68	0.059	0.991
NBC	67.19	4.40	0.984	70.86	0.093	0.987

2.3.2 吸附等温线

在相同的溶液吲哚平衡浓度(约 $130\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)下,NBC 和 HBC 对吲哚的吸附量是 BC 的 1.4 倍和

1.2 倍(图 4).采用 Langmuir 和 Freundlich 模型来拟合吲哚在 3 种生物炭上的吸附动力学(表 5),其中 Freundlich 模型(R^2 为 $0.987\sim 0.996$)比 Langmuir

模型(R^2 为 0.920 ~ 0.968)更适合等温吸附过程, 意味着生物炭吸附吲哚为多层吸附^[34]. 此外 Freundlich 模型的无量纲指数 n 值均大于 1, 即吸附过程以物理吸附为主^[35], 具有高度的异质性^[36].

表 4 颗粒内扩散模型拟合参数¹⁾
Table 4 Fitting parameters of Weber-Morris model

项目	颗粒内扩散模型					
	第一阶段			第二阶段		
	C	$k_3/\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{0.5})^{-1}$	R^2	C	$k_3/\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{0.5})^{-1}$	R^2
BC	1.85	55.40	0.913	38.94	1.29	0.538
HBC	1.27	52.90	0.983	47.77	2.02	0.682
NBC	0.39	85.66	0.975	61.16	2.22	0.854

1) C 表示与边界层厚度相关的常数

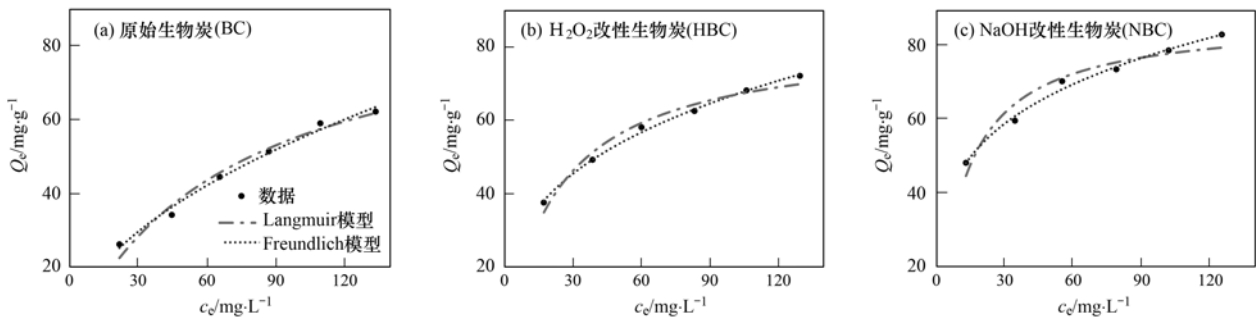


图 4 吲哚在不同生物炭上的吸附等温线
Fig. 4 Adsorption isotherm of indole on different biochar

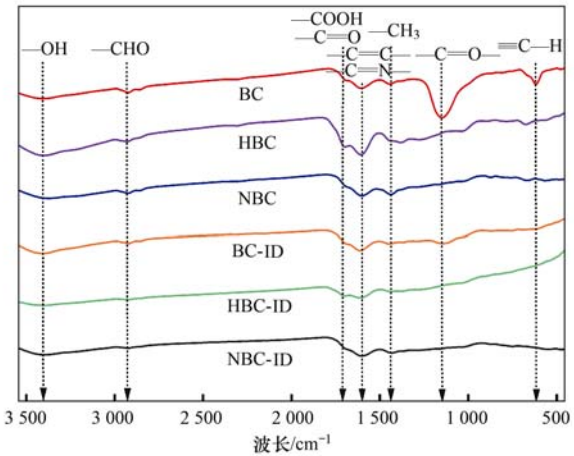
表 5 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数
Table 5 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich

项目	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-n}$	n	R^2
BC	93.92	0.014	0.968	5.22	1.96	0.987
HBC	82.59	0.042	0.923	15.34	3.13	0.996
NBC	87.64	0.080	0.920	26.07	4.16	0.990

2.3.3 吸附前后官能团变化

吲哚吸附前后生物炭表面官能团变化如图 5 所示. 相比于 BC, 氧化改性后 HBC 在 1 610、1 700 和 3 400 cm^{-1} 处峰强度增加, 在 617 cm^{-1} 和 1 146 cm^{-1} 处峰减弱, 碱改性后 NBC 在 1 440 cm^{-1} 处峰强度略微增加, 在 617 cm^{-1} 和 1 146 cm^{-1} 处峰减弱. 因此氧化改性后 HBC 表面引入了羟基(—OH)和羧基(—COOH)^[37,38], 还能通过 H_2O_2 的强氧化性进一步引入醌基官能团(—C=O)以及表面带苯环的其他官能团(—C=C), 而碱改性后 NBC 表面含氧官能团变化较为微弱. 生物炭吸附吲哚后, HBC-ID 比 HBC 在 1 610 cm^{-1} 和 1 700 cm^{-1} 处峰强度减弱, 表明吸附吲哚过程中发生了 π - π EDA 作用, 主要通过吲哚的苯环和生物炭表面含苯环官能团及 —C=O 电子相互作用实现^[37], 且在 1 700 cm^{-1} 和 3 400 cm^{-1} 处峰强度减弱还意味着生物炭表面 —OH 和 —COOH 和吲哚分子

发生了氢键作用^[40].



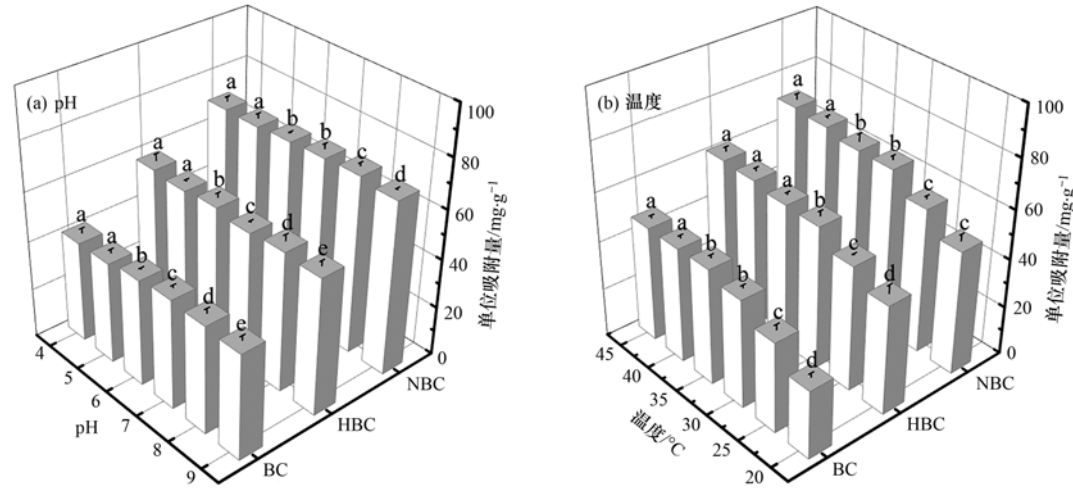
BC-ID、HBC-ID 和 NBC-ID 表示吸附吲哚后的生物炭
图 5 吲哚吸附前后原始和改性生物炭的傅里叶红外光谱图 (FTIR)

Fig. 5 FTIR of original and modified biochar before and after indole adsorption

2.4 不同环境因素对吸附影响

不同环境因素下生物炭对吲哚的吸附效果如图 6 所示. 随着环境 pH 的增大(4~9), 3 种生物炭对吲哚的吸附量基本无变化[图 6(a)]; 而随着环境温度的升高(20~45℃), 3 种生物炭对吲哚的吸附量先上升后趋于平稳[图 6(b)]. 环境 pH 对生物炭吸附吲哚无影响, 意味着吸附基本不受吸附质和吸

附剂的表面电荷变化影响^[41], 即吸附过程基本无静电吸引作用. 环境温度对吸附过程有显著影响, 先前研究发现有机化合物溶解度会随温度升高而增加^[42], 导致吸附量下降, 而生物炭对吲哚吸附量随温度升高明显增加, 通常温度越高, 吸附剂和吸附质之间疏水相互作用越强^[43~45], 因此生物炭和吲哚之间可能存在强烈的疏水相互作用.



不同小写字母表示不同处理组间差异显著 ($P < 0.05$)

图 6 不同环境因素下生物炭对吲哚吸附效果

Fig. 6 Adsorption of biochar on indole under different environment

2.5 吸附机制

根据吸附动力学和等温线拟合结果可知, 生物炭对吲哚的吸附存在物理和化学吸附 2 种方式, 以物理吸附为主(表 3 和表 4). 有研究发现, 生物炭对有机物的吸附主要包括物理吸附的范德华力、疏水相互作用和静电吸引作用, 以及化学吸附的氢键和 π - π EDA 作用^[11]. 根据 FTIR 结果可知(图 5), 生物

炭对吲哚吸附存在 π - π EDA 和氢键作用. 根据不同 pH 和温度下吲哚吸附量差异可知(图 6), 生物炭对吲哚吸附存在疏水相互作用, 但基本无静电吸引作用. 根据生物炭理化性质和 3 种生物炭对吲哚吸附量差异可知(表 2 和图 2), 比表面积大小(与疏水相互作用成正比): NBC > HBC > BC, 含氧官能团数量(与氢键和 π - π EDA 作用成正比): HBC > NBC > BC, 而吸附效能: NBC > HBC > BC, 因此疏水相互作用强于氢键和 π - π EDA 作用.

综上, 吸附机制如图 7 所示, 生物炭吸附吲哚包括疏水相互作用、氢键和 π - π EDA 作用, 其中以疏水相互作用为主要吸附方式.

3 结论

(1) 浒苔生物炭对吲哚有较好的吸附效果, 当吲哚初始浓度(以 N 计)为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 生物炭投加浓度为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时能将吲哚基本去除完全, 但生物炭投加浓度为 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时其表面平均吸附位点利用率最高.

(2) 氧化改性和碱改性能提高生物炭对吲哚的吸附效果, 氧化改性通过显著提高生物炭含氧官能团含量来增强对吲哚吸附效果, 碱改性通过大幅增加生物炭比表面积来增强对吲哚的吸附效果, 且碱改性要优于氧化改性.

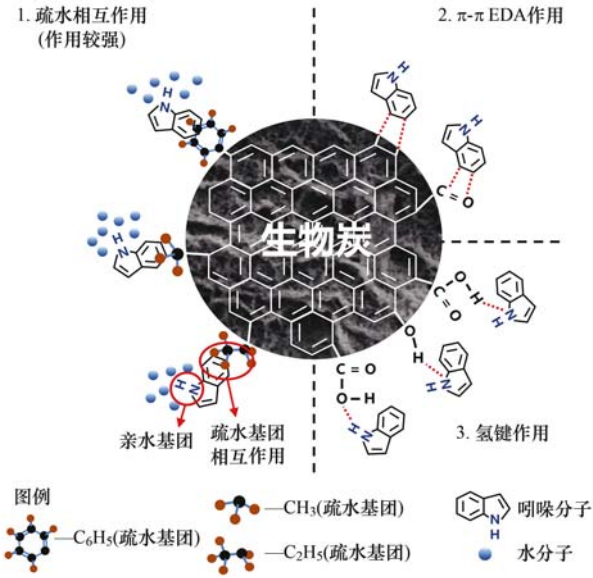


图 7 生物炭吸附吲哚机制

Fig. 7 Mechanism of indole adsorption on biochar

(3)生物炭吸附吡啶机制主要包括疏水相互作用、氢键作用和 π - π EDA 作用,以疏水相互作用为主。

参考文献:

- [1] McCabe K M, Smith E M, Lang S Q, *et al.* Particulate and dissolved organic matter in stormwater runoff influences oxygen demand in urbanized headwater catchments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, **55**(2): 952-961.
- [2] 陈友媛, 李培强, 李闲驰, 等. 浒苔生物炭对雨水径流中氮氮的吸附特性及吸附机制[J]. *环境科学*, 2021, **42**(1): 274-282.
- Chen Y Y, Li P Q, Li X C, *et al.* Effect of *Enteromorpha prolifera* biochar on the adsorption characteristics and adsorption mechanisms of ammonia nitrogen in rainfall runoff [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(1): 274-282.
- [3] Taylor G D, Fletcher T D, Wong T H F, *et al.* Nitrogen composition in urban runoff—implications for stormwater management[J]. *Water Research*, 2005, **39**(10): 1982-1989.
- [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] Seitzinger S P, Sanders R W, Renée S. Bioavailability of DON from natural and anthropogenic sources to estuarine plankton[J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, **47**(2): 353-366.
- [6] Valencia A, Ordonez D, Wen D, *et al.* The interaction of dissolved organic nitrogen removal and microbial abundance in iron-filings based green environmental media for stormwater treatment[J]. *Environmental Research*, 2020, **188**, doi: 10.1016/j.envres.2020.109815.
- [7] Lusk M G, Toor G S. Biodegradability and molecular composition of dissolved organic nitrogen in urban stormwater runoff and outflow water from a stormwater retention pond [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(7): 3391-3398.
- [8] Mohtadi M, James B R, Davis A P. Adsorption of compounds that mimic urban stormwater dissolved organic nitrogen [J]. *Water Environment Research*, 2017, **89**(2): 105-116.
- [9] Lee J H, Wood T K, Lee J. Roles of indole as an interspecies and interkingdom signaling molecule [J]. *Trends in Microbiology*, 2015, **23**(11): 707-718.
- [10] Fukuoka K, Tanaka K, Ozeki Y, *et al.* Biotransformation of indole by *Cupriavidus* sp. strain KK10 proceeds through *N*-heterocyclic- and carbocyclic-aromatic ring cleavage and production of indigoids [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2015, **97**: 13-24.
- [11] Luo Z R, Yao B, Yang X, *et al.* Novel insights into the adsorption of organic contaminants by biochar: a review [J]. *Chemosphere*, 2022, **287**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132113.
- [12] Barquilha C E R, Braga M C B. Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: challenges, operating conditions, and mechanisms [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2021, **15**, doi: 10.1016/j.biteb.2021.100728.
- [13] Mrozik W, Minofar B, Thongsamer T, *et al.* Valorisation of agricultural waste derived biochars in aquaculture to remove organic micropollutants from water-experimental study and molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, **300**, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113717.
- [14] Dai Y J, Zhang N X, Xing C M, *et al.* The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: a review[J]. *Chemosphere*, 2019, **223**: 12-27.
- [15] Tong Y R, McNamara P J, Mayer B K. Adsorption of organic micropollutants onto biochar: a review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2019, **5**(5): 821-838.
- [16] Phinyothanmakorn N, Prasert T, Ngernyen Y, *et al.* Characterization of molecular dissolved organic matter removed by modified eucalyptus-based biochar and disinfection by-product formation potential using Orbitrap mass spectrometric analysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **820**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.153299.
- [17] Wu D P, Chen Q, Wu M, *et al.* Heterogeneous compositions of oxygen-containing functional groups on biochars and their different roles in rhodamine B degradation [J]. *Chemosphere*, 2022, **292**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133518.
- [18] Mu Y K, Ma H Z. NaOH-modified mesoporous biochar derived from tea residue for methylene blue and orange II removal[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2021, **167**: 129-140.
- [19] Ma Y K, Wang S H, Zhang X Y, *et al.* Transport process and source contribution of nitrogen in stormwater runoff from urban catchments[J]. *Environmental Pollution*, 2021, **289**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117824.
- [20] Cibati A, Foerid B, Bissessur A, *et al.* Assessment of *Miscanthus × giganteus* derived biochar as copper and zinc adsorbent: study of the effect of pyrolysis temperature, pH and hydrogen peroxide modification [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **162**: 1285-1296.
- [21] Yang W, Liu X X, Pan J F. Experimental and kinetic study on Hg⁰ removal by microwave/hydrogen peroxide modified seaweed-based porous biochars [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, **22**, doi: 10.1016/j.eti.2021.101411.
- [22] An Q, Miao Y, Zhao B, *et al.* An alkali modified biochar for enhancing Mn²⁺ adsorption: performance and chemical mechanism[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, **248**, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.122895.
- [23] Chen H Y, Yang X J, Liu Y L, *et al.* KOH modification effectively enhances the Cd and Pb adsorption performance of N-enriched biochar derived from waste chicken feathers[J]. *Waste Management*, 2021, **130**: 82-92.
- [24] Alves B S Q, Fernandes L A, Southard R J. Biochar-cadmium retention and its effects after aging with hydrogen peroxide (H₂O₂) [J]. *Heliyon*, 2021, **12**(7), doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e08476.
- [25] 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.
- [26] Guo Y, Liu X Y, Xie S B, *et al.* 3D ZnO modified biochar-based hydrogels for removing U(VI) in aqueous solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, **642**, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.128606.
- [27] Cao L Y, Zhang X Y, Xu Y, *et al.* Straw and wood based biochar for CO₂ capture: adsorption performance and governing mechanisms[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, **287**, doi: 10.1016/j.seppur.2022.120592.
- [28] 张哲源, 陈韬, 李业伟. 两种生物质炭对水中多环芳烃类的吸附研究[J]. *应用化工*, 2022, **51**(3): 653-657.
- Zhang Z Y, Chen T, Li Y W. Adsorption of polycyclic aromatic

- hydrocarbon naphthalene in water by two kinds of biochar[J]. Applied Chemical Industry, 2022, **51**(3): 653-657.
- [29] Chen Y Y, Wang B Y, Xin J, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of Cr(VI) by modified biochar derived from *Enteromorpha prolifera* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, **164**: 440-447.
- [30] Ahmed I, Jhung S H. Remarkable adsorptive removal of nitrogen-containing compounds from a model fuel by a graphene oxide/MIL-101 composite through a combined effect of improved porosity and hydrogen bonding [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **314**: 318-325.
- [31] Sarker M, Song J Y, Jeong A R, *et al.* Adsorptive removal of indole and quinoline from model fuel using adenine-grafted metal-organic frameworks[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **344**: 593-601.
- [32] Nath H, Saikia A, Goutam P J, *et al.* Removal of methylene blue from water using okra (*Abelmoschus esculentus* L.) mucilage modified biochar [J]. Bioresource Technology Reports, 2021, **14**, doi: 10.1016/j.biteb.2021.100689.
- [33] Sultana S, Islam K, Hasan A, *et al.* Adsorption of crystal violet dye by coconut husk powder: isotherm, kinetics and thermodynamics perspectives [J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2022, **17**, doi: 10.1016/j.enmm.2022.100651.
- [34] Yao B, Luo Z R, Du S Z, *et al.* Sustainable biochar/MgFe₂O₄ adsorbent for levofloxacin removal: adsorption performances and mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2021, **340**, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125698.
- [35] Prasannamedha G, Kumar P S, Mehala R, *et al.* Enhanced adsorptive removal of sulfamethoxazole from water using biochar derived from hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **407**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124825.
- [36] 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.
- [37] Yang Z Y, Yang X L, Wang T H, *et al.* Oxygen-functionalized *Typha angustifolia* biochars derived from various pyrolysis temperatures: physicochemical properties, heavy metal capture behaviors and mechanism [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, **628**, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127259.
- [38] Guo X J, Peng Y Y, Li N X, *et al.* Effect of biochar-derived DOM on the interaction between Cu(II) and biochar prepared at different pyrolysis temperatures [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **421**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126739.
- [39] Xu L, Wu C X, Chai C, *et al.* Adsorption of micropollutants from wastewater using iron and nitrogen co-doped biochar: performance, kinetics and mechanism studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **424**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127606.
- [40] Liao Q, Rong H W, Zhao M H, *et al.* Strong adsorption properties and mechanism of action with regard to tetracycline adsorption of double-network polyvinyl alcohol-copper alginate gel beads[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **422**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126863.
- [41] Zhao Z M, Sun W J, Ray M B. Adsorption isotherms and kinetics for the removal of algal organic matter by granular activated carbon[J]. Science of the Total Environment, 2022, **806**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.150885.
- [42] Aumeier B M, Augustin A, Thönes M, *et al.* Linking the effect of temperature on adsorption from aqueous solution with solute dissociation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **429**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.128291.
- [43] Cho E J, Kang J K, Moon J K, *et al.* Removal of triclosan from aqueous solution via adsorption by kenaf-derived biochar: its adsorption mechanism study via spectroscopic and experimental approaches[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, **9**(6), doi: 10.1016/j.jece.2021.106343.
- [44] Nam S W, Choi D J, Kim S K, *et al.* Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **270**: 144-152.
- [45] Bao Z Z, Chen Z F, Zhong Y H, *et al.* Adsorption of phenanthrene and its monohydroxy derivatives on polyvinyl chloride microplastics in aqueous solution: model fitting and mechanism analysis [J]. Science of the Total Environment, 2021, **764**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142889.

CONTENTS

Temporal and Spatial Evolution Pattern of PM _{2.5} and Its Influencing Factors in Guanzhong Plain Urban Agglomeration	ZHANG Jun, JIN Zi-han, WANG Yue, <i>et al.</i>	(5333)
Linkage Effect and Nonlinear Impact of PM _{2.5} Concentration Driving Factors in Central Plains Urban Agglomeration	ZHOU Zhi-heng, ZHOU Ting-gang, QIN Ning	(5344)
Analysis of Spatiotemporal Distribution Characteristics and Influencing Factors of PM _{2.5} and O ₃ in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan Urban Agglomeration, China	LIU Xian-zhao, ZHANG Guo-qiao, YANG Wen-tao, <i>et al.</i>	(5354)
Chemical Composition and Source Apportionment of PM _{2.5} in Zhangye City	PAN Cheng-ke, HUANG Tao, GAO Hong, <i>et al.</i>	(5367)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of PM _{2.5} Heavy Metals in Tianjin and Qingdao in Winter of 2018-2019	ZHAO Ming-sheng, REN Li-hong, LI Gang, <i>et al.</i>	(5376)
Concentration, Solubility, and Sources of Metal Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao	KONG Ling-dong, QI Jian-hua, ZHANG Xu	(5387)
Trends of Ozone Pollution in Guanzhong Urban Agglomeration from 2015 to 2021	ZHAO Wei, WANG Shuo, PANG Xiao-die, <i>et al.</i>	(5399)
Pollution Characteristics of Ozone and Its Precursors in Background Region of Hainan Province	XIE Wen-jing, XING Qiao, XIE Dong-hai, <i>et al.</i>	(5407)
Identification of Ozone Formation Mechanism Long-term Spatio-temporal Evolutions in PRD Based on Two-dimensional Mutual Verification	YANG Lei-feng, XIE Dan-ping, YANG Jun, <i>et al.</i>	(5421)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Summer Volatile Organic Compounds in Zhengzhou, China	QI Yi-jin, WANG Ling-ling, NI Jing-wei, <i>et al.</i>	(5429)
Summer Pollution Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Lanzhou	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, MENG Xian-hong, <i>et al.</i>	(5442)
Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in an Underground Parking Garage	LIU Yan, YANG Ning, SUN Lu-na, <i>et al.</i>	(5453)
Chemical Characterizations of Particles from Direct-injection Gasoline Vehicles	LI Jia-chen, GE Yun-shan, WANG Hao-hao, <i>et al.</i>	(5464)
Scenario Simulation and Prediction of Greenhouse Gas Emissions from Incineration of Solid Waste	YAN Wei, LIU Shu-le, WU Zheng-fang, <i>et al.</i>	(5470)
Distribution, Sources, and Export of the (Sub-) Metal Elements in the Changjiang River	LIU Jia-ming, WU Wen-tao, LIU Xiao-tian, <i>et al.</i>	(5478)
Analysis of Nitrogen and Phosphorus Pollution and Nitrogen Sources in the Lancang River	GUO Shu-fang, CHEN An-qiang, XI Bin, <i>et al.</i>	(5491)
Transformation Relationship of Groundwater and River Water in Riparian Wetland During Water and Sediment Regulation of Xiaolangdi Reservoir in Yellow River	XIAO Chun-yan, LIU Yi-fan, ZHAO Tong-qian, <i>et al.</i>	(5499)
Spatiotemporal Variation in Water Quality of Modaomen Waterway Conveyance Reservoir Drinking Water Sources	ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, ZHANG Qi, <i>et al.</i>	(5509)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Typical Drinking Water Sources in the Middle Reaches of the Yangtze River During the COVID-19 Pandemic	FAN Yue-ting, CHANG Sheng, ZHANG Kun-feng, <i>et al.</i>	(5522)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs and PCBs in Surface Water and Sediments in Middle and Upper Reaches of Beiji River	CHANG Sheng, BAI Yun-song, TU Xiang, <i>et al.</i>	(5534)
Hydrochemical Characteristics and Fluorine Distribution and Causes of Different Water Bodies in Pingshuo Mining Area	SUN Long, LIU Ting-xi, DUAN Li-min, <i>et al.</i>	(5547)
Characteristics of Dissolved Organic Matters and Their Influence on Labile Cadmium Release from Soils of Typical Water Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir	ZHANG Bao-hao, WU Ya-zun, XU Dong-yu, <i>et al.</i>	(5560)
Phosphorus Cycling in a Sediment-water System Controlled by Different Dissolved Oxygen Levels of Overlying Water	LIU Xiao-tian, LIU Jun, WANG Yi-bin, <i>et al.</i>	(5571)
Water Quality Evolution Characteristics and Pollution Factor Analysis in Poyang Lake from 2011 to 2019	XIE Hui-yu, HU Mei, JI Xiao-yan, <i>et al.</i>	(5585)
Distribution and Risk Assessment on the Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments of Wuliangsu Lake	DU Cai-li, LI Jia-xi, LI Guo-wen, <i>et al.</i>	(5598)
Effect and Mechanism of Biochar Adsorption on Unbiodegradable Organic Nitrogen in Stormwater Runoff	SU Zeng-hui, SUN Ping, CHEN You-yuan, <i>et al.</i>	(5608)
Phytoplankton Community Structures and Their Relationship with Environmental Factors in Rivers Supplied with Different Water Sources	HOU Ying, LI Xin, BAI Ling, <i>et al.</i>	(5616)
Adsorption of Typical Quinolone Antibiotics by Manganese Oxide-Modified Biochar Substrate and Its Application in CWs	GAO Hui-zi, TIAN Wei-jun, ZHANG Zi-yu, <i>et al.</i>	(5627)
Effect of KOH Activation on the Properties of Biochar and Its Adsorption Behavior on Tetracycline Removal from an Aqueous Solution	XU Jin, MA Yi-fan, YAO Guo-qing, <i>et al.</i>	(5635)
Preparation of Modified Attapulgite-supported Iron Sulfide and Its Adsorption Mechanism for Mo(VI)	LIAN Jian-jun, WU Hong-yan, YE Tian-ran, <i>et al.</i>	(5647)
Removal of Cr(VI) from Water Using Green Synthesis Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on <i>Eucalyptus</i> Biochar	LIU Qin-wen, DING Ai-zhong, LIANG Xin, <i>et al.</i>	(5657)
Removal of Pb(II) and Zn(II) from Wastewater via Magnesium-Modified Diatomite Product Recovering Nitrogen and Phosphorus	WU Ying-qiu, XIA Peng, LI Yuan, <i>et al.</i>	(5667)
Adsorption of Methylene Blue on Sodium-Modified Bentonite from Southern Part of Henan	CHENG Fei-peng, YANG Dong-liang, CHANG Le, <i>et al.</i>	(5676)
Compound Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Groundwater of Typical Industrial Lands in Shanghai	LI Xiao-man, LI Qing-qing, YANG Jie, <i>et al.</i>	(5687)
Pollution Evaluation and Quantitative Traceability Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of a Coal Mine in Chongqing	MA Jie, LIU Ping, LIU Jin-zhao, <i>et al.</i>	(5698)
Species Distribution and Source Analysis of Heavy Metals in Surrounding Soil Around Typical Petroleum Sites	GONG Jian, HE Lian-sheng, LI Qiang, <i>et al.</i>	(5710)
Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soil Around a Waste Incineration Plant Based on PMF Model	ZHANG Tian-yu, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i>	(5718)
Ecological and Health Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of Xianghe County	CHEN Yu-jia, QU Xing-chen, ZHANG Bin, <i>et al.</i>	(5728)
Comparison of the Concentrations, Sources, and Distributions of Heavy Metals in Topsoils of the Junction Zone of Geological Tectonic Units: A Case Study in Chengkou County, China	LIU Yong-lin, WU Mei, LIU Rui, <i>et al.</i>	(5742)
Occurrence, Source Analysis, and Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Plants and Soils from Typical Areas of Xinjiang, China	YANG Bei-chen, XIE Qi-lai, ZHENG Qian, <i>et al.</i>	(5751)
Effects of Strengthening <i>Pennisetum purpureum</i> Schumacher with Fertilizer Application Strategy on Remediation of Severely Cadmium-polluted Farmland	WU Gang-fan, ZHOU Hang, TANG Qi, <i>et al.</i>	(5761)
Tobacco Stem Biochar and Phosphate Application Decrease Wheat Grain Cadmium Accumulation in Alkaline Soils	YANG Yan-zheng, ZHANG Yin-ge, LI Chang, <i>et al.</i>	(5769)
Polyamine-producing Bacteria Improve Cd Resistance and Reduce Uptake of Cd in Wheat	JI Ming-fei, WU Xue-jiao, LI Xiao-zhe, <i>et al.</i>	(5778)
Effect and Mechanism of Sulfate-Reducing Bacteria on the Passivation of Heavy Metals in Alkaline and Acidic Agricultural Soils	GAO Yu, LIU Yu-chen, GUO Xiao-fang, <i>et al.</i>	(5789)
Effects of <i>Bacillus megaterium</i> on Soil Physicochemical Properties and Its Effects on the Accumulation of Cd and Zn in Plant	WANG Ping, LI Yi-man, WANG Xue-jia, <i>et al.</i>	(5798)
Soil Fungal Community Structure and Function Diversity of Different Land Use Types in the Waterfront Area Along the Jialing River	ZHU Lan-ping, XU Fei, WANG Jia-ying, <i>et al.</i>	(5808)
Effect of Biochar Application on Biological Nitrogen Fixation in Double Cropping Paddy Field in Northern Hainan	ZHAO Yan, YUAN Xin-sheng, TANG Rui-jie, <i>et al.</i>	(5819)
Photodegradation Behaviors and Toxicity Characteristics of Trimethoprim into Different Environmental Media with the Presence of g-C ₃ N ₄	ZHU Na, WANG Xing-yang, JIAO Jun-heng, <i>et al.</i>	(5832)
Analysis of Provincial CO ₂ Emission Accounting in China Under the Carbon Peaking and Carbon Neutrality Goals	YANG Bai, QIN Guang-peng, WU Qin	(5840)
Temporal and Spatial Differences in Carbon Conduction and Prediction Effect of Land Type Transfer in Chang-Zhu-Tan Urban Agglomeration	YANG Xu, LIU Xian-zhao	(5850)
Environmental Benefit Analysis of Municipal Solid Waste Typical Disposal Scenarios in Zhangjiagang City Based on Classification	ZHANG Tao, ZHENG Jun-wen, SUN Yu-can, <i>et al.</i>	(5861)