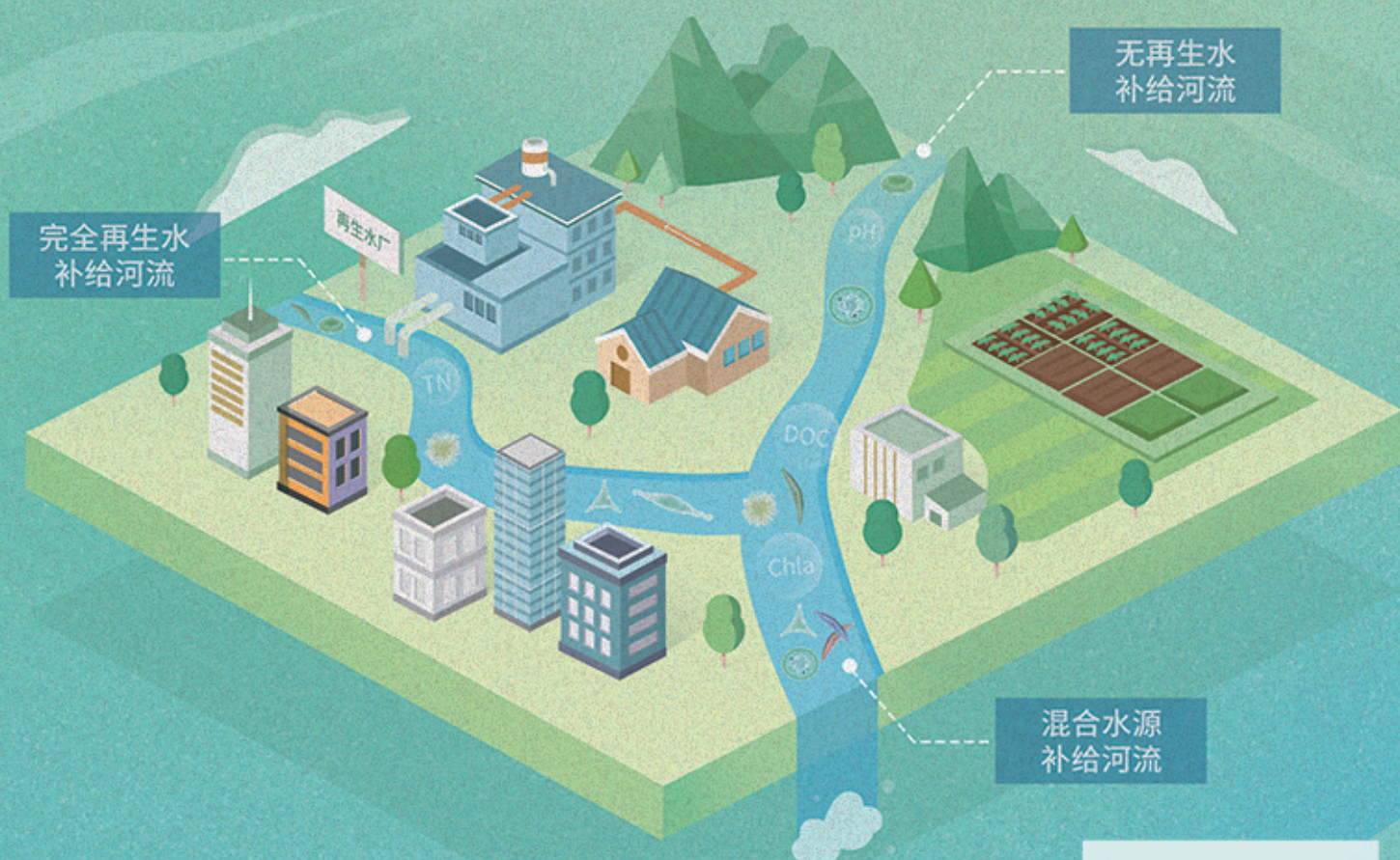


不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系

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, 韩辉 (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)	

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¹, 田伟君^{1,2*}, 张子钰¹, 邹梦圆¹, 杨淑洁¹, 赵婧¹, 储美乐¹, 江俊峰¹

(1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100; 2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室, 青岛 266237)

摘要: 以废弃花生壳为原料, 制备锰氧化物改性生物炭球 (MBCB) 用于去除水中的环丙沙星 (CIP) 和恩诺沙星 (ENR), 探究 MBCB 对 CIP 和 ENR 的吸附特性及在人工湿地中的应用效果。结果表明, 负载锰氧化物的 MBCB 对 CIP 和 ENR 的吸附过程分别符合准一级和准二级动力学模型, 混合吸附过程符合准二级动力学模型, Langmuir 和 Freundlich 等温模型都可以较好地拟合 MBCB 对 CIP 和 ENR 的吸附过程, 在 25℃ 条件下, 通过 Langmuir 模型拟合出的对 CIP 和 ENR 的最大吸附量分别为 3.84 mg·g⁻¹ 和 2.01 mg·g⁻¹。MBCB 对 CIP 和 ENR 的吸附过程主要受到内扩散和边界层扩散的控制, 是自发的吸热过程, 氢键和静电相互作用参与吸附过程当中。添加 MBCB 作为基质的人工湿地对 CIP 和 ENR 的平均去除率达 70.7% 和 62.9%, 分别为对照组的 1.625 倍和 1.719 倍。同时, 添加 MBCB 的湿地微生物丰度和多样性所受影响相对较小, 这说明 MBCB 能缓解人工湿地中 CIP 和 ENR 的毒性, 保证人工湿地对抗生素的去除效果。

关键词: 生物炭; 抗生素; 锰氧化物; 人工湿地; 基质

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2022)12-5627-08 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202203021

Adsorption of Typical Quinolone Antibiotics by Manganese Oxide-Modified Biochar Substrate and Its Application in CWs

GAO Hui-zi¹, TIAN Wei-jun^{1,2*}, ZHANG Zi-yu¹, ZOU Meng-yuan¹, YANG Shu-jie¹, ZHAO Jing¹, CHU Mei-le¹, JIANG Jun-feng¹

(1. Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Pilot (Qingdao) National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China)

Abstract: Manganese oxide-modified biochar (MBCB) was prepared from waste peanut shells to remove ciprofloxacin (CIP) and enrofloxacin (ENR) from wastewater. The adsorption characteristics of CIP and ENR by MBCB and its application effect in constructed wetlands were investigated. The results showed that manganese oxide was successfully loaded on MBCB, and the separate adsorption process of CIP and ENR by MBCB conformed to the quasi first-order and quasi second-order kinetic models, respectively. Additionally, the mixed adsorption process conformed to the quasi second-order kinetic model. Langmuir and Freundlich isothermal models could better fit the adsorption process of MBCB for CIP and ENR. At 25℃, the maximum adsorption capacities of CIP and ENR fitted by the Langmuir model were 3.84 mg·g⁻¹ and 2.01 mg·g⁻¹, respectively. The adsorption process of CIP and ENR by MBCB was mainly controlled by internal diffusion and boundary layer diffusion, which is a spontaneous endothermic process. Hydrogen bonding and electrostatic interaction were involved in the adsorption process. The average removal rates of CIP and ENR in the constructed wetland with MBCB as the substrate were 70.7% and 62.9%, which were 1.625 and 1.719 times higher than those in the control group, respectively. At the same time, compared with those of C-CWs, the microbial abundance and diversity of M-CWs supplemented with MBCB were relatively less affected, indicating that MBCB could alleviate the toxicity of CIP and ENR in constructed wetlands and ensure the removal effect of antibiotics in constructed wetlands.

Key words: biochar; antibiotics; manganese oxides; constructed wetlands; substrate

抗生素作为一类广谱抗菌药物在预防和治疗人畜疾病方面被大量应用^[1]。进入人体或动物体的抗生素只有小部分被吸收, 其余的抗生素及代谢产物将通过粪便或尿液排出^[2], 最终进入环境。传统的污水处理工艺主要针对常规污染物, 对抗生素等新型有机污染物的去除能力有限^[3]。未完全去除的抗生素则通过污水处理厂出水或活性污泥的还田再利用最终进入受纳环境中, 对生态环境造成了极大威胁^[4-6]。对于抗生素的常见处理方法有物理法、化学法和生物法, 例如砂滤法^[7]、膜过滤法^[8,9]、高级氧化法^[10,11]和活性污泥法^[12]等, 但普遍存在成本高、易产生消毒副产物和运行管理复杂等缺点。其中, 人工湿地系统是一种低投资、低能耗、低运行

成本的绿色处理工艺, 已成为越来越受欢迎的污水处理技术^[13]。

生物炭作为天然环保材料, 因其成本低、高效和环境友好等优点, 近年来被广泛应用于水体中的多种有机污染物的去除研究^[14], 越来越多的研究将生物炭应用于对抗生素的吸附。Liu 等^[15]以花生壳为原料, 制备 Cu(NO₃)₂ 改性生物炭, 其对盐酸多西环素的去除率是原始生物炭的两倍。Foo 等^[16]研

收稿日期: 2022-03-02; 修订日期: 2022-04-10

基金项目: 青岛海洋科学与技术试点国家实验室山东省专项 (2022QNL040002)

作者简介: 高惠子 (1997~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制与修复, E-mail: gaohuizi97@163.com

* 通信作者, E-mail: weijunas@ouc.edu.cn

究了由氯化铁在碱性介质中氧化水解合成的松木屑生物炭(MPSB),发现 MPSB 对磺胺甲噁唑具有更好的吸附效果. 锰氧化物广泛存在于自然环境中,在地球元素循环中参与氧化还原反应^[17]. 同时锰氧化物也可作为吸附剂去除有机污染物,如磺胺类抗生素、四环素和内分泌干扰物等^[18]. 但锰氧化物单独存在时具有易于团聚的特性,不利于直接利用,因此常将生物炭作为锰氧化物的载体,提高其稳定性和分散性^[19].

本文以花生壳为原材料制备生物炭,利用生物炭的高吸附性和锰氧化物的强氧化性,制备锰氧化物改性生物炭球(MBCB),并研究其对水中环丙沙星(CIP)和恩诺沙星(ENR)的吸附性能以及在人工湿地中的应用,以期获得一种净化水体的填充基质,强化水中抗生素的去除效果.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

花生壳(江苏连云港);砾石、沸石、石英砂(巩义市汇智供水材料有限公司);聚乙烯醇(AR型);海藻酸钠(AR型);高锰酸钾(AR型);环丙沙星(Macklin,98%);恩诺沙星(Macklin,98%).

1.2 MBCB 的制备

将花生壳生物质置于管式炉中,在 500℃ 条件下通入 N₂ 隔绝氧气热解 2 h,冷却、研磨并过 100 目筛网,去离子水清洗至洗涤溶液 pH 至中性,60℃ 烘干至恒重,得到原始生物炭 BC. 将 BC 以 1:20 (g:mL) 加入 0.2 mol·L⁻¹ 的 KMnO₄ 溶液中,用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液调节 pH 至 10,转速 300 r·min⁻¹,加热搅拌 8 h. 将固体产物洗涤至滤液接近无色中性,60℃ 烘干至恒重,得到锰氧化物改性生物炭(MBC).

以聚乙烯醇(PVA)、海藻酸钠(SA)、MBC 和去离子水为原材料,按配比 2:2:5:100(g:g:g:mL),即将 10 g PVA 和 10 g SA 混合,溶解于 500 mL 去离子水中,在 90℃ 下水浴溶解后加入 25 g MBC 搅拌均匀,得到水凝胶. 用蠕动泵以 4 mL·min⁻¹ 速度将水凝胶滴入 3% CaCl₂ 溶液中,在室温下交联 12 h,用蒸馏水冲洗保存,制得 MBCB.

1.3 MBCB 的表征

利用扫描电镜(ZEISS Sigma 300,德国)观察样品的表面形貌特征;利用比表面积分析仪(Quantachrome Autosorb IQ3,美国)测定样品比表面积;利用 X 射线衍射仪(Rigaku SmartLab SE,日本)测定样品的晶体结构;利用傅里叶红外光谱仪(Thermo Scientific Nicolet iS50,美国)测定样品表面

的官能基团.

1.4 吸附动力学实验

溶液浓度为 10 mg·L⁻¹,溶液体积为 30 mL,吸附剂添加量为 500 g 即 11 枚 MBCB,于恒温振荡培养箱中以 25℃ 转速 150 r·min⁻¹ 振荡培养,按时间梯度取样测定 CIP 和 ENR 浓度.

MBCB 对 CIP、ENR 的吸附效果由公式(1)计算得出:

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

式中, q_e 为吸附平衡时吸附剂上的吸附量, mg·g⁻¹; c_0 为溶液初始浓度, mg·L⁻¹; c_t 为 t 时刻溶液浓度, mg·L⁻¹; V 为溶液的体积, mL; m 为 MBCB 的质量, g.

利用准一级动力学方程、准二级动力学方程和颗粒内扩散模型对所得实验数据进行拟合分析. 动力学方程如下:

准一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

准二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (3)$$

颗粒内扩散方程:

$$q_t = k_3 t^{0.5} + c \quad (4)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, mg·g⁻¹; q_t 为吸附 t 时间时的吸附量, mg·g⁻¹; t 为吸附时间; k_1 、 k_2 和 k_3 为吸附速率常数,单位分别为 min⁻¹、g·(mg·min)⁻¹ 和 g·(mg·min^{0.5})⁻¹.

1.5 吸附等温和热力学实验

用 CIP、ENR 分别配制 0.5、1、2、3、5、10 和 15 mg·L⁻¹ 的溶液,取 30 mL 溶液,吸附剂添加量为 150 g 即 3 枚 MBCB,于恒温振荡培养箱中分别以 15、25 和 35℃、转速 150 r·min⁻¹ 振荡培养 24 h,取样测定 CIP 和 ENR 浓度,计算吸附量. 用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对实验数据进行拟合.

Langmuir 方程:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (5)$$

Freundlich 方程:

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln c_e \quad (6)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, mg·g⁻¹; q_m 为饱和吸附量, mg·g⁻¹; c_e 为平衡浓度, mg·L⁻¹; K_F 和 n 为 Freundlich 方程的常数,由吸附等温线的截距和斜率分别计算得到, K_F 表示吸附程度, (mg·g⁻¹)·(mg·L⁻¹)^{- $\frac{1}{n}$} , n 表示溶液浓度和吸附作用的非线性关系; K_L 为 Langmuir 方程的特征常数,

表示吸附能力, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$.

热力学分析方程:

$$\Delta G^{\theta} = -RT \ln K_c \quad (7)$$

$$\Delta G^{\theta} = \Delta H^{\theta} - T\Delta S^{\theta} \quad (8)$$

式中, ΔG^{θ} 为吉布斯自由能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔH^{θ} 为焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS^{θ} 为熵变, $\text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为绝对温度, K ; R 为气体常数, $8.314 \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; K_c 为吸附常数, 由 q_e/c_e 得出.

1.6 分析指标及测定方法

LC-MS 测定: Thermo Ultimate 3000 液相串联 AB SCIEX Qtrap 4500 质谱用于抗生素浓度测定, 使用 Xterra MS C18 3.5 μm (2.1 mm $\times$ 100 mm) 色谱柱 (Waters, USA), 过 0.22 μm 膜后上机检测.

PCR 扩增及高通量测序: 对人工湿地基质取样后进行超声、离心预处理, 委托生工生物工程 (上海) 股份有限公司进行 DNA 提取和 DNA 测序, 采用 E. Z. N. A. Soil DNA Kit (Omega, 美国) 提取样品中 DNA, Illumina MiSeq 高通量测序技术进行测序.

1.7 人工湿地装置运行与采样方法

本实验装置为有机玻璃圆柱 ($D = 20 \text{ cm}$, $H = 70 \text{ cm}$, 图 1), 两个湿地系统都为下流式垂直潜流人工湿地. 湿地基质层采用分级配置, 由底部向上依次填充粒径 2~3 cm 的砾石 (0~10 cm)、粒径 8~16 mm 的沸石 (10~30 cm)、粒径 4~8 mm 的沸石 (30~50 cm) 和粒径 2~4 mm 的石英砂 (50~60 cm). 空白对照组在 30~50 cm 的高度处填充 20 cm 的沸石 (ϕ 为 4~8 mm), 称为 C-CWs, 实验组在相同位置分别以 2:1 (沸石:MBCB) 填充 MBCB, 称为 M-CWs. 为抑制藻类的生长, 湿地装置外部覆盖锡箔纸遮光.

湿地系统采用连续进水方式, 水力负荷为 $15 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$, $\text{HRT} = 2 \text{ d}$, 在模拟进水中分别投加 CIP 和 ENR, 待出水稳定后, 每 2 d 分别从湿地装置出水口

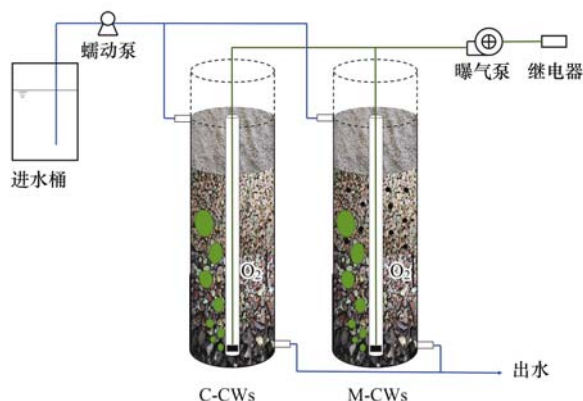


图 1 人工湿地系统装置示意

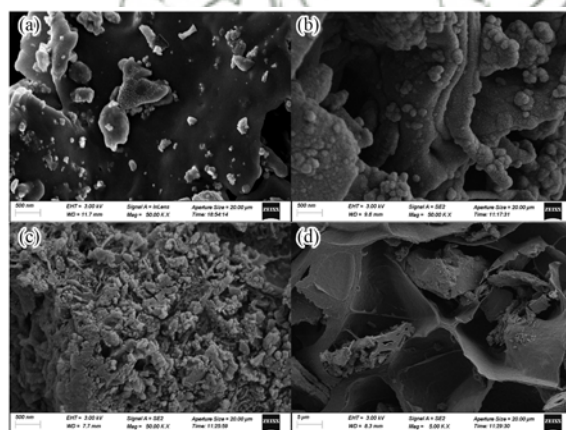
Fig. 1 Installation diagram of C-CWs and M-CWs

取样进行分析, 水样均放置于棕色玻璃瓶中于 4°C 保存, 在 24 h 内完成分析测定.

2 结果与讨论

2.1 MBCB 表征分析

由 BET 分析可知, 生物炭改性过后, 比表面积显著增大, 由改性前的 $7.8930 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $42.1352 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 这主要是因为 KMnO_4 可以洗涤生物炭表面的灰分, 形成新的孔状结构并扩大原有孔状结构的孔径, 较大的比表面积和孔容积为抗生素的吸附提供了更多的吸附位点^[20]. 生物炭改性前后的形态和结构变化如图 2 所示, MBC 和 BC 表面形貌存在明显不同, BC 表面相对光滑, MBC 表面较为粗糙, 附着大量微粒, 为经过锰氧化物改性后成功附着在生物炭表面的锰氧化物颗粒, MBCB 材料表面相互堆叠, 形成了大量的孔道结构, 材料截面结构也显示出了较为丰富的孔隙, 较大的孔隙结构对水中有机物等起到良好的捕集作用.



(a) BC 表面, (b) MBC 表面, (c) MBCB 表面, (d) MBCB 截面

图 2 BC、MBC、MBCB 和 MBCB 截面的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of BC, MBC, MBCB, and MBCB section

改性过程使材料表面官能团发生变化, 如图 3 (a) 所示, 在 795 、 1042 和 3300 cm^{-1} 处有振动峰, 分别属于 C—H、C—O 和 $\text{C} \equiv \text{C}$ 的特征峰. MBC 在 $500 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的峰属于金属氧峰, 为改性后负载到 BC 表面的锰氧化物. 对比图谱可知, C—O 峰随着锰氧化物的引入减弱, C=O 峰随着锰氧化物的引入增强, 这表明 C—O 和 C=O 可能参与了生物炭和锰氧化物的结合. 相比 BC, 锰氧化物的引入会使 MBC 材料表面官能团峰位发生略微偏移, C=C 峰从 1417 cm^{-1} 偏移至 1395 cm^{-1} , C=O 峰从 1539 cm^{-1} 偏移至 1607 cm^{-1} , 生物炭的含氧官能团可能与金属离子反应生成络合物^[21].

材料表面晶体结构分析显示生物炭改性成功 [见图 3 (b)], BC 分别在 21.6° 、 26.4° 、 29.3° 、

39.5°和42.6°出现明显的特征峰,都属于C元素的特征峰(JCPDS50-0926),位于21.6°的特征峰表示生物炭材料碳化热解过程中形成的无定形碳,26.4°和42.6°的特征峰对应石墨结构的特征峰(JCPDS01-0640)^[22,23].经改性后,MBC表面的C元

素特征峰明显减弱,改性过程中BC与KMnO₄存在一定的化学反应,MBC在12.7°、28.9°、36.6°、39.5°和66.5°出现明显特征峰,表明其表面形成了MnO₂形态的锰氧化物(JCPD 42-1316)^[24],说明锰氧化物成功负载到生物炭上.

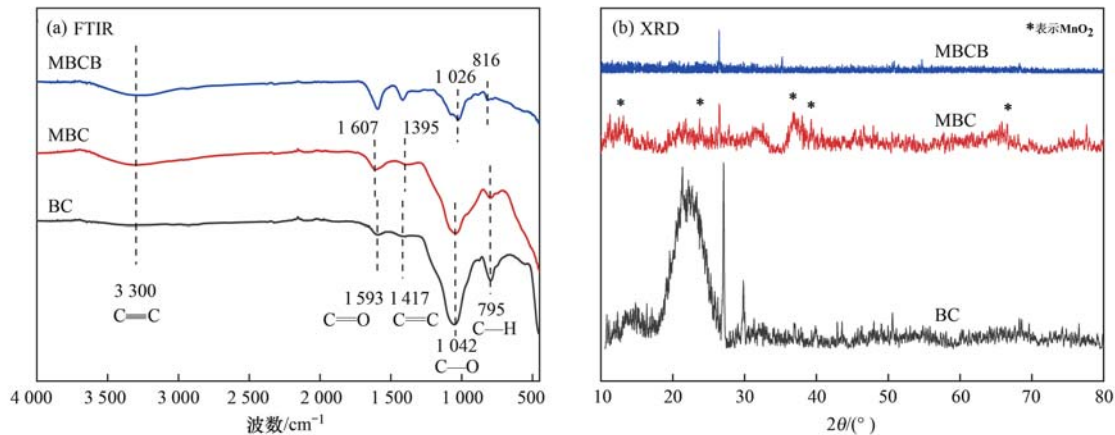


图3 BC、MBC和MBCB的FTIR和XRD图

Fig. 3 FTIR and XRD spectra of BC, MBC, and MBCB

2.2 吸附动力学分析

改性后,MBC对CIP和ENR的去除效果得到明显提高,对CIP的去除效率从改性前的58.01%提高到了98.24%,对ENR的去除效率从改性前50.12%提高到了93.24%,这主要是由于MBC具有更大的比表面积和丰富的孔隙结构,同时具有高氧化还原电位以及强吸附性能^[18]的锰氧化物也加强了对抗生素的去除.

为进一步研究MBCB对CIP和ENR的吸附性能,对吸附过程进行动力学分析.如图4(a)所示,在25℃条件下,前420 min,由于MBCB表面存在充足的吸附位点,对CIP和ENR的吸附速率较快,600 min后吸附速率逐渐减缓,这可能是由于溶液中的CIP和ENR浓度降低,溶液与MBCB表面的浓度差下降,吸附逐渐趋于平衡.

利用准一级、准二级动力学方程对实验数据进行拟合,具体参数见表1.准一级动力学模型主要应用于物理吸附^[25],准二级动力学模型主要应用于化学吸附,解释了液体外膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散过程^[26].由表1可知,当CIP和ENR单独作为污染物时,MBCB对CIP的吸附更符合准一级动力学模型,主要受吸附质浓度的影响,但对ENR的吸附更符合准二级动力学模型,主要受其表面吸附点位的影响.CIP和ENR混合作为污染物时,MBCB对CIP和ENR的吸附都更符合准二级动力学模型,以化学吸附为主,同时,CIP和ENR存在竞争吸附现象,在混合污染物进行吸附情况下,CIP更具吸附优势.

根据内扩散模型的模拟结果,内扩散曲线并未通过坐标原点,说明扩散过程不是唯一的速率控制

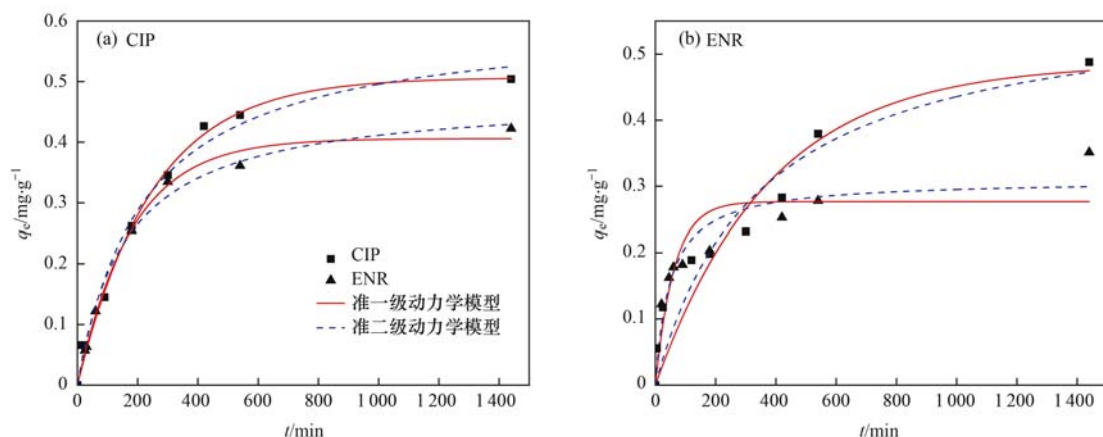


图4 MBCB对CIP和ENR的单独吸附的动力学拟合曲线和混合吸附的动力学拟合曲线

Fig. 4 Kinetic fitting curve of MBCB for single adsorption and mixed adsorption of CIP and ENR

步骤^[27]. 如图 5 所示, 拟合曲线中有两段线段组成, 表面吸附过程基本分为两个步骤, CIP 和 ENR 的颗粒内扩散模型常数都显示为第一阶段大于第二阶段, 这表明在接触开始时, 边界层扩散首先发生, 即所有污染物从溶液转移到小球外表面, 速率较快. 第

二阶段时吸附在表面的颗粒被转移到内部, 由于阻力较大, 扩散速率减慢^[28], 最后逐渐达到平衡, 为内扩散过程. 与第一阶段的边界扩散速率相比, 内扩散速率减缓明显, 是吸附速率的主要控制步骤, 同时受边界层扩散的影响^[29].

表 1 吸附动力学拟合参数

污染物	准一级动力学			准二级动力学		
	k_1/min^{-1}	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
CIP	0.004 0	0.51	0.992	0.007 5	0.61	0.984
ENR	0.005 5	0.41	0.991	0.013 1	0.48	0.992
混合 CIP	0.002 6	0.49	0.899	0.005 0	0.59	0.917
混合 ENR	0.016 2	0.28	0.814	0.066 3	0.31	0.905

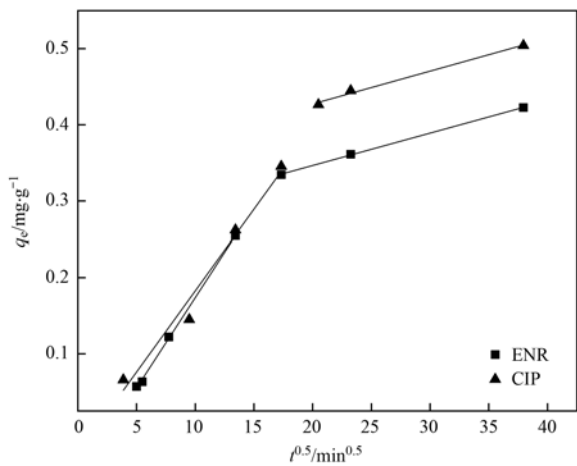


图 5 MBCB 对 CIP 和 ENR 吸附的内扩散拟合曲线
Fig. 5 Fitting curves of MBCB for CIP and ENR adsorption by intra-particle diffusion

2.3 等温吸附和热力学分析

为进一步探究 MBCB 对 CIP 和 ENR 的吸附机制, 利用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型拟合吸附等温曲线. Langmuir 模型为均匀吸附位点上发生的单层吸附^[30], Freundlich 模型为基于能量分布不均匀表面上的多层吸附, 如图 6 和表 2 所示, Langmuir 和 Freundlich 等温模型都可以较好地拟合 MBCB 对 CIP 和 ENR 的吸附过程, 因此 MBCB 对 CIP 和 ENR 的吸附既存在单层吸附, 也存在不均匀表面的多层吸附. n 值均大于 1 (即 $0 < 1/n < 1$) 说明材料有利于吸附. 在 25℃ 条件下, Langmuir 模型拟合出的对 CIP 和 ENR 的最大吸附量为 $3.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2.01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

热力学参数如表 3 所示, 吉布斯自由能 (ΔG^θ)

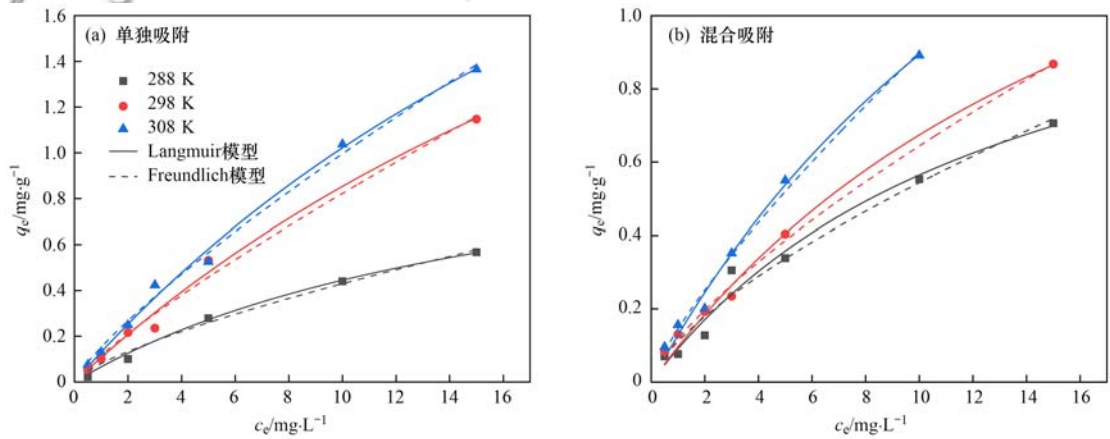


图 6 MBCB 对 CIP 和 ENR 的等温吸附曲线
Fig. 6 Adsorption thermodynamics of MBCB for CIP and ENR

表 2 吸附等温线拟合参数

污染物	T/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n}$	$1/n$	R^2
CIP	288	0.057 2	1.22	0.986	0.080 5	0.727 8	0.983
	298	0.028 6	3.84	0.989	0.117 8	0.844 1	0.989
	308	0.031 7	4.25	0.995	0.152 1	0.816 1	0.994
ENR	288	0.073 3	1.33	0.976	0.111 2	0.689 1	0.971
	298	0.050 6	2.01	0.990	0.117 9	0.7372	0.995
	308	0.05 11	2.64	0.990	0.145 0	0.793 0	0.989

在 3 个温度下均为负值,说明吸附是自发进行的. MBCB 对 CIP 和 ENR 的吸附中 ΔH^θ 均为正值,并且随着温度从 288 K 升至 308 K,Langmuir 方程的吸附容量(q_m)增加,表明该吸附反应是吸热过程. ΔS^θ 均

为正值,说明在吸附过程中,固液界面的随机性增加. CIP 和 ENR 吸附的 ΔH^θ 分别计算为32. 802 0和 22. 773 0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明氢键和静电相互作用参与到吸附过程当中^[31,32].

表 3 吸附热力学参数
Table 3 Adsorption thermodynamic parameters

污染物	<i>T</i> /K	$\Delta G^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\theta/\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
CIP	288	-22.515 3	32.802 0	0.192 8
	298	-25.077 9		
	308	-26.371 5		
ENR	288	-23.252 0	22.773 0	0.159 3
	298	-24.429 7		
	308	-26.438 6		

2.4 MBCB 在人工湿地中的应用研究

在运行 31 d 后,C-CWs 与 M-CWs 对 CIP 和 ENR 的去除效果如图 7 所示. 与未投加 MBCB 的 C-CWs 相比,M-CWs 对 CIP 的平均去除效率达 70. 7%,显著高于 C-CWs 的 43. 5%,同时,M-CWs 对 ENR 的平均去除率也达 62. 9%,而 C-CWs 的平均去除率仅为 36. 6%. 这主要是由于人工湿地中的基质可以通过

影响物理和微生物结构^[33],进而影响人工湿地中的污染物去除性能^[34]. M-CWs 中添加的 MBCB 因为其自身的高吸附性及高氧化还原电位,可以更有效地先吸附 CIP 和 ENR,再进一步通过氧化作用去除污染物,同时对污染物进行生物降解. 另外,M-CWs 对 CIP 和 ENR 更好的去除效果,也缓解抗生素对微生物的抑制作用,实现 CIP 和 ENR 的更好去除.

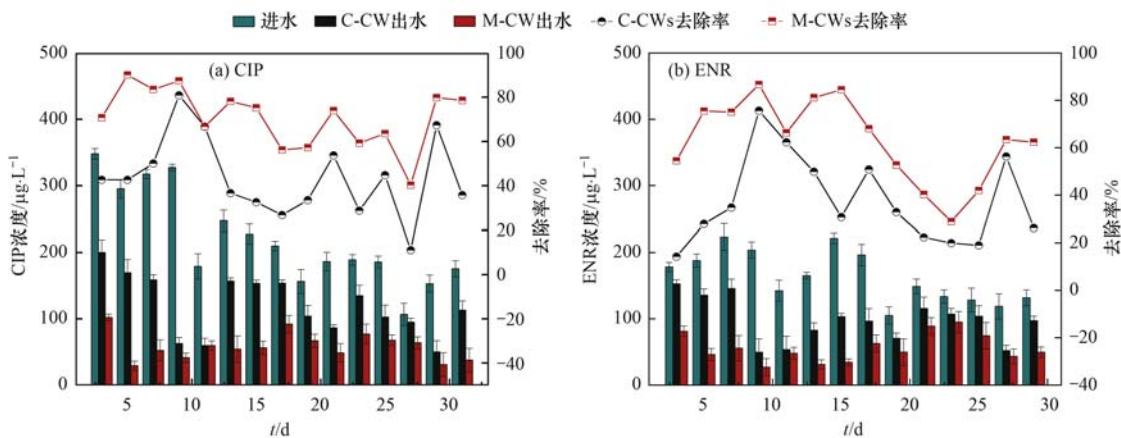


图 7 CIP 和 ENR 在 C-CWs 和 M-CWs 中的去除性能

Fig. 7 Removal performance of CIP and ENR in C-CWs and M-CWs

通过对 C-CWs 和 M-CWs 投加抗生素前后的基质样品进行高通量测序,分析人工湿地系统微生物的丰度与多样性变化. 高通量测序结果如表 4 所示,物种覆盖率均大于 99%,检测具有较强的合理性. 投加抗生素前 C-CWs 和 M-CWs 的 OTUs 数为 1416 和 1224,而投加抗生素后 C-CWs 和 M-CWs 的 OTUs 数

为 559 和 896,结果表明,投加 CIP 和 ENR,对 C-CWs 和 M-CWs 中的微生物生长都起到抑制作用,导致微生物丰度和多样性下降,但与 C-CWs 相比,添加 MBCB 的 M-CWs 微生物丰度和多样性所受影响相对较小,这说明 MBCB 能缓解人工湿地中 CIP 和 ENR 的毒性,保证人工湿地对抗生素的去除效果.

表 4 C-CWs 和 M-CWs 的微生物群落丰度与多样性

Table 4 Abundance and diversity of microbial communities in C-CWs and M-CWs

时间	样品	OTUs	Ace 指数	Chao 指数	Shannon 指数	Coverage 指数
投加抗生素前	C-CWs	1 416	1 552. 12	1 608. 10	5. 98	0. 99
	M-CWs	1 224	1 342. 29	1 409. 00	5. 26	1. 00
投加抗生素后	C-CWs	559	636. 89	655. 49	3. 59	1. 00
	M-CWs	896	940. 64	950. 60	5. 23	1. 00

3 结论

(1) 表征分析证实 MBCB 表面具有粗糙的锰氧化物颗粒, 比表面积增大, 存在大量孔道结构, 具有较多的活性位点, 是一种对 CIP 和 ENR 具有较好吸附性能的材料。

(2) MBCB 对 CIP 和 ENR 的单独吸附过程分别可用准一级动力学模型和准二级动力学模型描述, 但对 CIP 和 ENR 的混合吸附过程更符合准二级动力学模型, 且对 CIP 更具吸附优势。Langmuir 和 Freundlich 等温模型都可以较好地拟合 MBCB 对 CIP 和 ENR 的吸附过程, Langmuir 模型拟合出的对 CIP 和 ENR 的最大吸附量为 $3.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。MBCB 对 CIP 和 ENR 的吸附过程主要受到内扩散和边界层扩散的控制, 是自发的吸热过程, 氢键和静电相互作用参与到吸附过程当中。

(3) 添加 MBCB 的 M-CWs 对抗生素具有更好的去除效果, 对 CIP 和 ENR 的平均去除率达 70.7% 和 62.9%, 是对照组 C-CWs 的 1.625 倍和 1.719 倍。CIP 和 ENR 对 C-CWs 和 M-CWs 中的微生物生长有抑制作用, 但 MBCB 能缓解人工湿地中 CIP 和 ENR 的毒性, 保证人工湿地对抗生素的去除效果。

参考文献:

- [1] 高立红, 史亚利, 厉文辉, 等. 抗生素环境行为及其环境效应研究进展[J]. 环境化学, 2013, **32**(9): 1619-1633.
- [2] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment [J]. Chemosphere, 2006, **65**(5): 725-759.
- [3] Verlicchi P, Al Aukidy M, Zambello E. What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? — An overview and a discussion on perspectives[J]. Science of the Total Environment, 2015, **514**: 467-491.
- [4] Marx C, Günther N, Schubert S, et al. Mass flow of antibiotics in a wastewater treatment plant focusing on removal variations due to operational parameters[J]. Science of the Total Environment, 2015, **538**: 779-788.
- [5] Stoll C, Sidhu J P S, Tiehm A, et al. Prevalence of clinically relevant antibiotic resistance genes in surface water samples collected from Germany and Australia [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(17): 9716-9726.
- [6] Guo M T, Yuan Q B, Yang J. Ultraviolet reduction of erythromycin and tetracycline resistant heterotrophic bacteria and their resistance genes in municipal wastewater [J]. Chemosphere, 2013, **93**(11): 2864-2868.
- [7] Nakada N, Shinohara H, Murata A, et al. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant[J]. Water Research, 2007, **41**(19): 4373-4382.
- [8] Sharma V, Vinod Kumar R, Pakshirajan K, et al. Integrated adsorption-membrane filtration process for antibiotic removal from aqueous solution[J]. Powder Technology, 2017, **321**: 259-269.
- [9] Koyuncu I, Arian O A, Wiesner M R, et al. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2008, **309**(1-2): 94-101.
- [10] Xu M J, Zhou H Y, Wu Z L, et al. Efficient degradation of sulfamethoxazole by NiCo_2O_4 modified expanded graphite activated peroxymonosulfate: characterization, mechanism and degradation intermediates [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **399**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123103.
- [11] Xu M J, Li J, Yan Y, et al. Catalytic degradation of sulfamethoxazole through peroxymonosulfate activated with expanded graphite loaded CoFe_2O_4 particles [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **369**: 403-413.
- [12] Carballa M, Omil F, Ternes T, et al. Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge [J]. Water Research, 2007, **41**(10): 2139-2150.
- [13] Vymazal J. Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: a review [J]. Ecological Engineering, 2014, **73**: 724-751.
- [14] Oliveira F R, Patel A K, Jaisi D P, et al. Environmental application of biochar: current status and perspectives [J]. Bioresource Technology, 2017, **246**: 110-122.
- [15] Liu S, Xu W H, Liu Y G, et al. Facile synthesis of $\text{Cu}(\text{II})$ impregnated biochar with enhanced adsorption activity for the removal of doxycycline hydrochloride from water [J]. Science of the Total Environment, 2017, **592**: 546-553.
- [16] Foo K Y, Hameed B H. Microwave-assisted regeneration of activated carbon [J]. Bioresource Technology, 2012, **119**: 234-240.
- [17] Tebo B M, Bargar J R, Clement B G, et al. BIOGENIC MANGANESE OXIDES: properties and mechanisms of formation [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2004, **32**: 287-328.
- [18] Bernard S, Chazal P, Mazet M. Removal of organic compounds by adsorption on pyrolusite ($\beta\text{-MnO}_2$) [J]. Water Research, 1997, **31**(5): 1216-1222.
- [19] Wang H Y, Gao B, Wang S S, et al. Removal of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, and $\text{Cd}(\text{II})$ from aqueous solutions by biochar derived from KMnO_4 treated hickory wood [J]. Bioresource Technology, 2015, **197**: 356-362.
- [20] Liang J, Li X M, Yu Z G, et al. Amorphous MnO_2 modified biochar derived from aerobically composted swine manure for adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, **5**(6): 5049-5058.
- [21] Li L, Lai C, Huang F L, et al. Degradation of naphthalene with magnetic bio-char activate hydrogen peroxide: synergism of bio-char and Fe-Mn binary oxides [J]. Water Research, 2019, **160**: 238-248.
- [22] He R Z, Peng Z Y, Lyu H H, et al. Synthesis and characterization of an iron-impregnated biochar for aqueous arsenic removal [J]. Science of the Total Environment, 2018, **612**: 1177-1186.
- [23] Fu H C, Ma S L, Zhao P, et al. Activation of peroxymonosulfate by graphitized hierarchical porous biochar and MnFe_2O_4 magnetic nanoarchitecture for organic pollutants degradation: structure dependence and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **360**: 157-170.

- [24] Ma S B, Ahn K Y, Lee E S, *et al.* Synthesis and characterization of manganese dioxide spontaneously coated on carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2007, **45**(2): 375-382.
- [25] Shawabkeh R A, Tutunji M F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay[J]. *Applied Clay Science*, 2003, **24**(1-2): 111-120.
- [26] Sun Y B, Ding C C, Cheng W C, *et al.* Simultaneous adsorption and reduction of U(VI) on reduced graphene oxide-supported nanoscale zerovalent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **280**: 399-408.
- [27] Ghaedi M, Hajjati S, Mahmudi Z, *et al.* Modeling of competitive ultrasonic assisted removal of the dyes-methylene blue and safranin-O using Fe₃O₄ nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **268**: 28-37.
- [28] Gupta V K, Nayak A, Agarwal S, *et al.* Potential of activated carbon from waste rubber tire for the adsorption of phenolics: effect of pre-treatment conditions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **417**: 420-430.
- [29] Liu Q, Guo H M, Shan Y. Adsorption of fluoride on synthetic siderite from aqueous solution[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2010, **131**(5): 635-641.
- [30] Tian W J, Qiao K L, Yu H B, *et al.* Remediation of aquaculture water in the estuarine wetlands using coal cinder-zeolite balls/reed wetland combination strategy[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, **181**: 261-268.
- [31] 张涵瑜, 王兆炜, 高俊红, 等. 芦苇基和污泥基生物炭对水体中诺氟沙星的吸附性能[J]. *环境科学*, 2016, **37**(2): 689-696.
- Zhang H Y, Wang Z W, Gao J H, *et al.* Adsorption characteristics of norfloxacin by biochars derived from reed straw and municipal sludge[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(2): 689-696.
- [32] Machado F M, Bergmann C P, Lima E C, *et al.* Adsorption of reactive blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**(31): 11139-11153.
- [33] Stottmeister U, Wießner A, Kusch P, *et al.* Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment[J]. *Biotechnology Advances*, 2003, **22**(1-2): 93-117.
- [34] Li J B, Wen Y, Zhou Q, *et al.* Influence of vegetation and substrate on the removal and transformation of dissolved organic matter in horizontal subsurface-flow constructed wetlands[J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(11): 4990-4996.

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)