

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

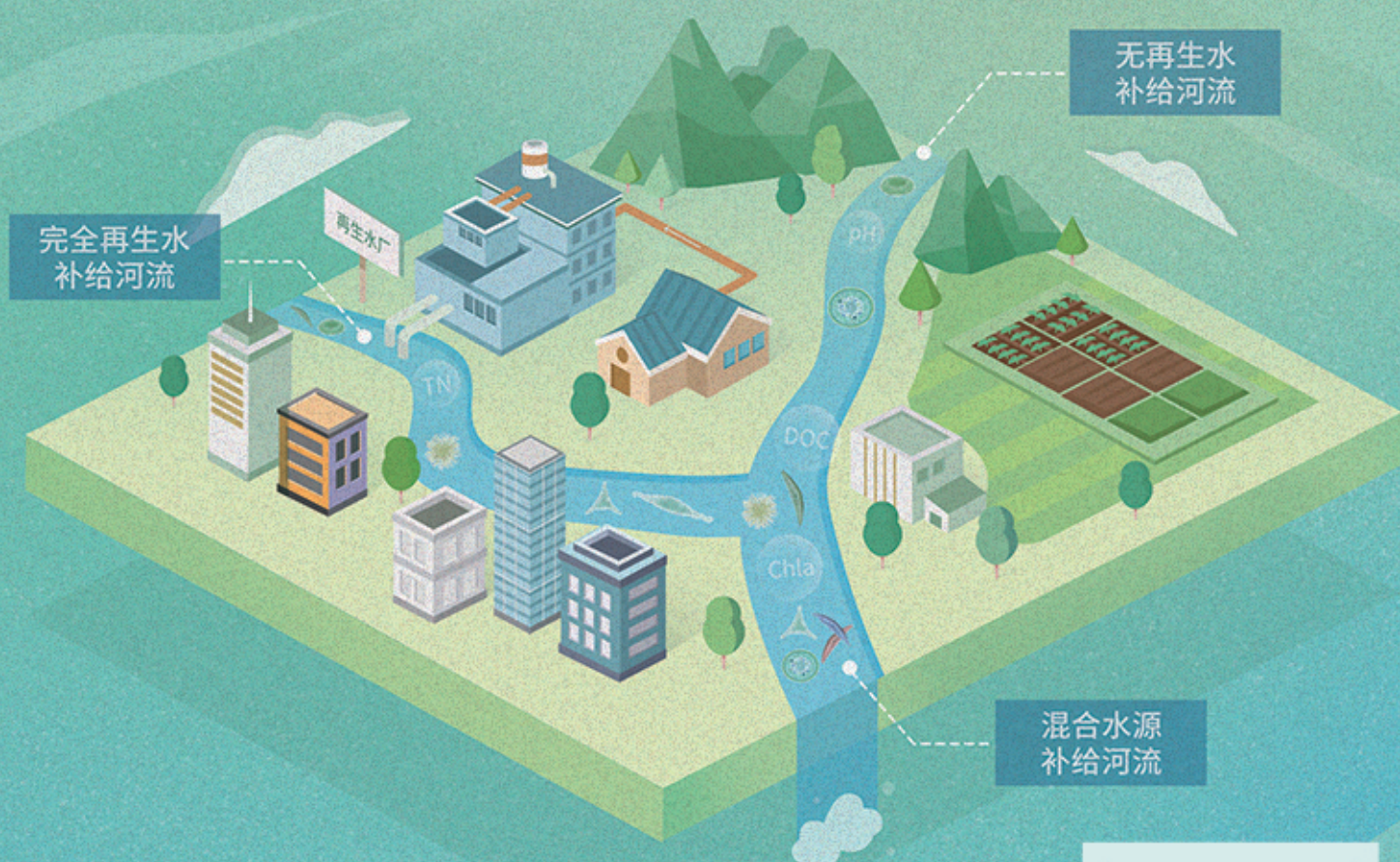
ENVIRONMENTAL SCIENCE

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)	

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*

(安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘要: 活化是提高生物炭吸附性能的重要手段. 以小麦秸秆为研究对象, KOH 为活化剂, 制备 KOH 活化生物炭 (K-BC), 同时制备原状生物炭 (BC) 作为对照. 对生物炭进行比表面积和孔径、元素分析、XPS、FTIR、Raman、XRD 和 pH_{pzc} 等表征, 考察 KOH 活化对生物炭理化性质的影响, 并探究生物炭对水体中四环素的吸附性能和机制. 结果表明, KOH 活化之后生物炭的比表面积和孔体积可达 $996.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. KOH 活化会制造更多的碳结构缺陷, 影响生物炭的官能团和表面电性. 拟二级动力学和 Langmuir 模型可以较好地拟合生物炭吸附四环素的过程. 环境温度升高能提高生物炭对四环素的吸附量. K-BC 吸附四环素是自发、吸热和无序度增加的过程. K-BC 对四环素的最大吸附量理论可达到 $491.19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (实验温度为 45°C). 结合吸附后生物炭的 Raman、FTIR 和 XPS 表征, 发现孔隙填充和 $\pi-\pi$ 作用是 K-BC 吸附四环素的主要机制, 氢键和络合作用也发挥重要作用. 此外, K-BC 还具有好的循环使用性能. 综上所述, KOH 活化小麦秸秆生物炭是有效和可行的, 可用于废水中四环素的去除.

关键词: 小麦秸秆; 生物炭; KOH 活化; 四环素; 吸附行为; 吸附机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)12-5635-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202201253

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, ZHANG Yu-shan, YANG Li-qi, ZHOU Na, FAN Shi-suo*

(College of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: Activation modification is an important pathway to improve the adsorption performance of biochar. In this study, modified biochar (K-BC) was prepared from wheat straw, KOH acted as an activator agent, and pristine biochar (BC) was prepared as a control. The biochars were characterized by nitrogen adsorption and desorption, elemental analysis, XPS, FTIR, Raman, XRD, and pH_{pzc} . The effect of KOH modification on the physical and chemical properties of biochars was investigated systematically, and the adsorption performance and mechanism of tetracycline on biochars were also explored. The results showed that the specific surface area and pore volume of KOH activated biochar reached $996.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. KOH activation produced more carbon structural defects and affected functional groups and surface electrical properties in the biochar. Pseudo-second order kinetics and Langmuir models better fitted the adsorption process of tetracycline on biochar. With the increase in temperature, the adsorption capacity of tetracycline on biochar increased accordingly. The adsorption process of TC by K-BC was spontaneous and endothermic and increased randomness. The theoretical maximum adsorption capacity of K-BC for tetracycline was $491.19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (at a 45°C experimental temperature). Combined with the Raman, FTIR, and XPS characterization of biochars after TC adsorption, it was found that pore filling and $\pi-\pi$ interaction were the main mechanisms for TC removal by K-BC, followed by hydrogen bonding and metal complexation. Further, K-BC presented a good recycling performance. In summary, KOH activation on wheat straw biochar was effective and feasible and could be used to remove tetracycline from wastewater.

Key words: wheat straw; biochar; KOH activation; tetracycline; adsorption behavior; adsorption mechanism

四环素 (tetracycline, TC) 是目前使用最广和用量最大的抗生素之一, 这些抗生素的药物不仅大量用于医疗, 还能用于畜禽, 通过以原药和代谢产物的形式经动物的粪尿排出, 最终通过物质循环进入水体中, 造成环境中抗生素的大量残留, 从而造成水体中的抗生素污染^[1, 2]. 因此, 水体中四环素污染的控制至关重要.

目前, 水体中四环素去除的主要方法包括光降解、化学氧化法、生物修复法、电化学法和吸附法等^[3~7]. 由于具有成本低、操作简单、程序简易和去除效率高等特点, 吸附法引起了更多的关注和研究. 常见的吸附剂主要包括天然矿物质、农林废弃物、聚合物、树脂、微生物絮凝剂和炭质吸附剂. 寻找成本低廉的新型材料作为吸附剂是研究的热点.

近年来, 生物炭作为废水中的吸附剂引起了极大的关注. 但是, 原状生物炭对污染物的吸附性能有限, 需要对其进行改性进一步提升其吸附效果^[8]. KOH 是最常用的生物炭活化剂之一, 因为 KOH 具有良好的插层性能和催化活性, 可以明显增加生物炭的比表面积和制造发达的孔隙结构, 从而有利于污染物的去除^[9]. Zhao 等^[10]研究了 KOH 活化芦苇植物生物炭对四环素的吸附, 发现 KOH 活化之后生物炭 (650°C) 的比表面积从 $39.43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $965.31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 对四环素的吸附量从 $9.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$

收稿日期: 2022-01-25; 修订日期: 2022-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51809001); 安徽省高校优秀青年人才项目 (gxyq2021166); 大学生创新项目 (XJDC2020461)

作者简介: 徐晋 (1997~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为生物炭制备及应用, E-mail: 1138404018@qq.com

* 通信作者, E-mail: fanshisuo@ahau.edu.cn

增加到 $127.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (吸附温度为 25°C)。Zhang 等^[11]研究了 KOH 活化花生壳生物炭对四环素的吸附,发现 KOH 改性之后生物炭(800°C)的比表面积从 $218.53 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $1271.97 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,对四环素的吸附量从 $51.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $272.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (吸附温度为 25°C)。Cheng 等^[12]研究了 KOH 活化柚子皮生物炭对四环素的吸附,发现 KOH 活化之后生物炭(600°C)的比表面积从 $27.501 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $2457.367 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,KOH 活化生物炭对 TC 的最大吸附量为 $401.61 \sim 476.19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。上述研究均显示,KOH 活化可以极大地提升生物炭的比表面积和孔隙结构,并明显提升对废水中四环素的吸附效果,但是对四环素吸附机制的探究缺少直接证实。KOH 活化对小麦秸秆生物炭理化性质影响并用于去除四环素的研究报道还较少,对四环素的吸附机制也有待进一步探究。

因此,本研究以小麦秸秆为原料,以 KOH 为活化剂,通过两步炭化法制得活化生物炭(K-BC),同时制备原状生物炭(BC)作为对照,研究 KOH 活化对生物炭理化性质的影响,再研究生物炭对废水中四环素(TC)的吸附行为,揭示对四环素吸附的微观机制,以期小麦秸秆的资源化利用及废水中四环素的去除提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

小麦秸秆来自安徽北部某农田,将取回的小麦秸秆先用纯水水洗去除表面的灰分和杂质,洗净之后放到烘箱里烘干,然后使用破碎机将秸秆破碎,过 80 目筛备用。

四环素(TC, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$)购自上海源叶生物有限公司,其他化学试剂均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 秸秆生物炭的制备

取适量小麦秸秆放入石英舟中,将石英舟置于管式炉中氮气保护气氛下进行热解,热解温度为 500°C ,升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,达到设定温度下保持 2 h,冷却至室温,得到炭化产物原状生物炭(BC)。取 10 g 原状生物炭 BC 和 30 g 氢氧化钾、200 mL 纯水充分混合,磁力搅拌 24 h 后置于 60°C 烘箱干燥,得到混合固体,再在管式马弗炉中,在氮气保护气氛下将混合固体热解,加热速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 温度升高到 700°C ,保持 2 h 后冷却至室温,得到二次炭化产物 K-BC。将炭化产物(BC 和 K-BC)用去离子水多次洗涤,至洗出液的 pH 值近中性;将固体在烘箱中烘干,烘干温度为 80°C ,时间

24 h,烘干后使用球磨机球磨 2 min 粉碎,得到两种改性生物炭(BC 和 K-BC)。

1.3 秸秆生物炭的表征

采用全自动比表面积及孔隙分析仪(Micromeritics ASAP 2460, America)测定生物炭的比表面积与孔体积。通过傅里叶红外光谱仪(FTIR, Nicolette is 50, Thermo Fourier, USA)测定生物炭的官能团类型。运用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)对生物炭进行物相分析。利用激光共聚焦拉曼光谱仪(Raman, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA)测定生物炭的碳结构缺陷。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo-VG Scientific, Escalab250, USA)测定生物炭的元素种类及含量。生物炭的元素含量采用元素分析仪测定(Vario Micro-Cube, Elementar, Germany)。生物炭的 pH_{pzc} 采用 pH 位移法测定^[13]。

为探究吸附机制,对吸附四环素后的生物炭进行 FTIR、XPS 和 Raman 的表征。

1.4 秸秆生物炭对四环素的吸附研究

吸附动力学:在锥形瓶中加入 200 mL 浓度分别为 10、50 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TC 溶液,再加入 0.1 g 生物炭。在振荡器中以转速 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 恒温振荡,分别在 0、1、5、10、15、20、30、60、120、240、360、480、600 和 1440 min 时取样,过滤后使用紫外分光光度法(UV-5100B, 上海元析仪器有限公司)测定吸光度,波长为 358 nm,以此确定溶液中 TC 的浓度,按公式(1)计算去除率(R)和吸附量(q_t)。

吸附等温线:在棕色玻璃瓶中添加 20 mL 浓度分别为 10、30、50、70、100、150 和 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TC 溶液,分别添加 0.01 g 生物炭(BC 和 K-BC),实验温度分别设定为 298、308 和 318 K ,于恒温振荡器中恒温振荡 24 h,转速为 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,离心过滤后测定 TC 浓度。

pH 影响:在棕色瓶中加入 20 mL 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的四环素溶液,并使用浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 或 NaOH 溶液进行 pH 值调节至 3、5、7、9 和 11,然后加入 0.01 g 生物炭(BC 和 K-BC),于恒温振荡器中以转速 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 恒温振荡 24 h,离心过滤后测定 TC 浓度。

离子浓度影响:在棕色瓶中加入 20 mL 浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TC 溶液,并调整其 5 种盐离子(NaCl、KCl、 CaCl_2 、 MgCl_2 和 CuCl_2)的浓度(每种)分别为 0、10、50 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,然后加入 0.01 g 生物炭(BC 和 K-BC),于恒温振荡器中以转速 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 恒温振荡 24 h,离心过滤后测定 TC 浓度。

1.5 解吸再生实验

首先进行生物炭吸附 TC 的实验,吸附条件是: $\rho(\text{TC}) 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 固液比 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 实验温度设定为 298 K , 振荡 24 h , 转速为 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$. 吸附完成后, 通过离心固液分离得到吸附四环素后的生物炭. 之后将吸附四环素后的生物炭置于烘箱中 80°C 烘干. 通过热解法对烘干的生物炭进行再生: 将烘干的生物炭置于石英舟中, 在管式炉氮气保护气氛下进行热解, 热解温度为 300°C , 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 达到设定温度下保持 0.5 h , 冷却至室温, 取出得到解吸的生物炭, 再开展下一次吸附实验, 共循环 3 次.

1.6 数据处理与分析

1.6.1 吸附效果

生物炭及活化生物炭对溶液中 TC 的去除率和吸附容量可见下列公式:

$$R = [(c_0 - c_e)/c_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = (c_0 - c_t) \times V/m \quad (2)$$

$$q_e = (c_0 - c_e) \times V/m \quad (3)$$

式中, R 为吸附平衡时生物炭对四环素的去除率, %; c_0 为四环素的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_t 和 c_e 为 t 时刻和吸附平衡时溶液中四环素的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_t 和 q_e 为 t 时刻和吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; V 为四环素溶液体积, L ; m 为生物炭的质量, g .

1.6.2 吸附动力学^[14]

拟一级吸附动力学:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (4)$$

拟二级吸附动力学:

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

式中, q_t 为 t 时刻四环素的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_e 为平衡时四环素的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; t 为吸附时间, min ; k_1 为拟一级吸附动力学方程的速率常数, min^{-1} ; k_2 为拟二级吸附动力学方程的速率常数,

$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$;

1.6.3 吸附等温线^[14]

Langmuir 模型:

$$q_e = q_{\max} K_L c_e / (1 + K_L c_e) \quad (6)$$

Freundlich 模型:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (7)$$

式中, c_e 为平衡时溶液中四环素的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 为平衡时四环素的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $q_{\max}$ 为最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 方程的特征常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_F 和 n 为 Freundlich 方程常数^[14].

1.6.4 吸附热力学^[15]

吸附过程的标准自由能 (ΔG^θ)、焓 (ΔH^θ) 和熵 (ΔS^θ) 热力学参数计算见公式 (8) ~ (10):

$$K_0 = q_e / c_e \quad (8)$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln(K_0) \quad (9)$$

$$\ln(K_0) = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{R} \frac{1}{T} \quad (10)$$

式中, K_0 为表观平衡常数; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为热力学温度, K .

根据 Khan 等^[16]推荐的方法, 以 $\ln(q_e/c_e)$ 对 c_e 作图, 当外推 $c_e = 0$ 时, 可得出不同温度的表观平衡常数 K_0 , 再通过 Van't Hoff 方程, 计算得到 ΔG^θ 、 ΔH^θ 和 ΔS^θ .

2 结果与讨论

2.1 KOH 活化对生物炭理化性质的影响

图 1 显示的是生物炭的氮气吸附解吸曲线和孔径分布曲线. 由图 1(a) 可知, BC 和 K-BC 的曲线都呈现 I/IV 型, 即高压处存在回滞环, 说明存在介孔和微孔结构. 由图 1(b) 可知, 生物炭的孔径分布主要在介孔和微孔, 特别是 K-BC.

生物炭的比表面积和孔体积参数见表 1, BC 的平均比表面积仅有 $53.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而活化后生物炭

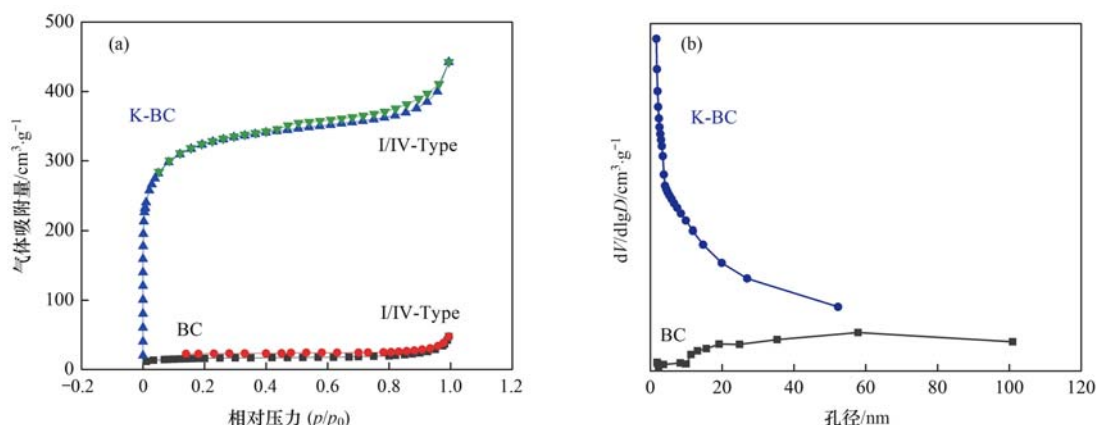


图 1 生物炭的氮气吸附解吸和孔隙分布曲线

Fig. 1 Nitrogen adsorption/desorption and pore distribution curves of biochars

K-BC 的比表面积为 $996.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 是 BC 的约 20 倍, 孔体积增加了约 6 倍, 微孔体积增加了约 6 倍, 微孔体积所占比例略微增加, 孔径平均值从 2.47 nm 降低到 2.19 nm . 活化之后微孔所占比例略微增加, KOH 活化更有利于微孔的形成. 可见, KOH 活化极大地增加了生物炭的比表面积和孔体积, 拥有更加发达的介孔和微孔, 可为污染物的去除提供更多的吸附位点.

表 1 生物炭的孔隙结构参数

Table 1 Pore structure parameters of biochars

项目	单位	BC	K-BC
比表面积 (S_{BET})	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	53.1	996.4
总孔体积 (V_{Total})	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.08	0.45
微孔体积 (V_{Mic})	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.05	0.29
微孔体积占比 (P_{Mic})	%	62.5	64.4
孔径平均值 (L_0)	nm	2.47	2.19

生物炭的元素含量见表 2. 与原状生物炭 BC 相比, KOH 活化后生物炭中的 N 含量降低, C 含量增加, H 含量降低, 因为 KOH 会与生物炭的组分发生热化学反应, 促进了 N 和 H 的释放. H/C 则能反映生物炭芳香性的强弱, 数值越大, 其芳香性越弱^[17],

生物炭中的芳香性结构也可以作为吸附位点^[18]. KOH 活化之后生物炭的 H/C 从 0.051 降低到 0.031, 说明生物炭的芳香性明显增强.

表 2 生物炭元素含量

Table 2 Element content of biochar

生物炭	$\omega/\%$			H/C
	N	C	H	
BC	1.234	54.088	2.770	0.051
K-BC	0.712	58.740	1.799	0.031

生物炭的 XRD 图谱见图 2(a). 从中可以看出, BC 在 23.8° 的衍射峰对应的是无定形碳结构, 在 43° 的衍射峰对应的是石墨碳结构. 大多数生物炭都会存在两个特征峰, 分别对应的是涡轮层碳 (amorphous carbon) 半晶体结构和石墨碳 (graphitized carbon) 晶体结构^[19]. 生物炭在 $2\theta = 29.43^\circ$ 对应的是 CaCO_3 的衍射峰^[20]. 此外, BC 的石墨化程度较弱, 而经过 KOH 活化后的生物炭, 其石墨化程度更为降低.

生物炭的 FTIR 图谱如图 2(b) 所示, 在 3450 cm^{-1} 处的峰为 $-\text{OH}$ 键伸缩振动吸收峰, 2922 cm^{-1} 处产生的峰为 $-\text{CH}_3$, 1636 cm^{-1} 处产生的峰为 $-\text{C}$

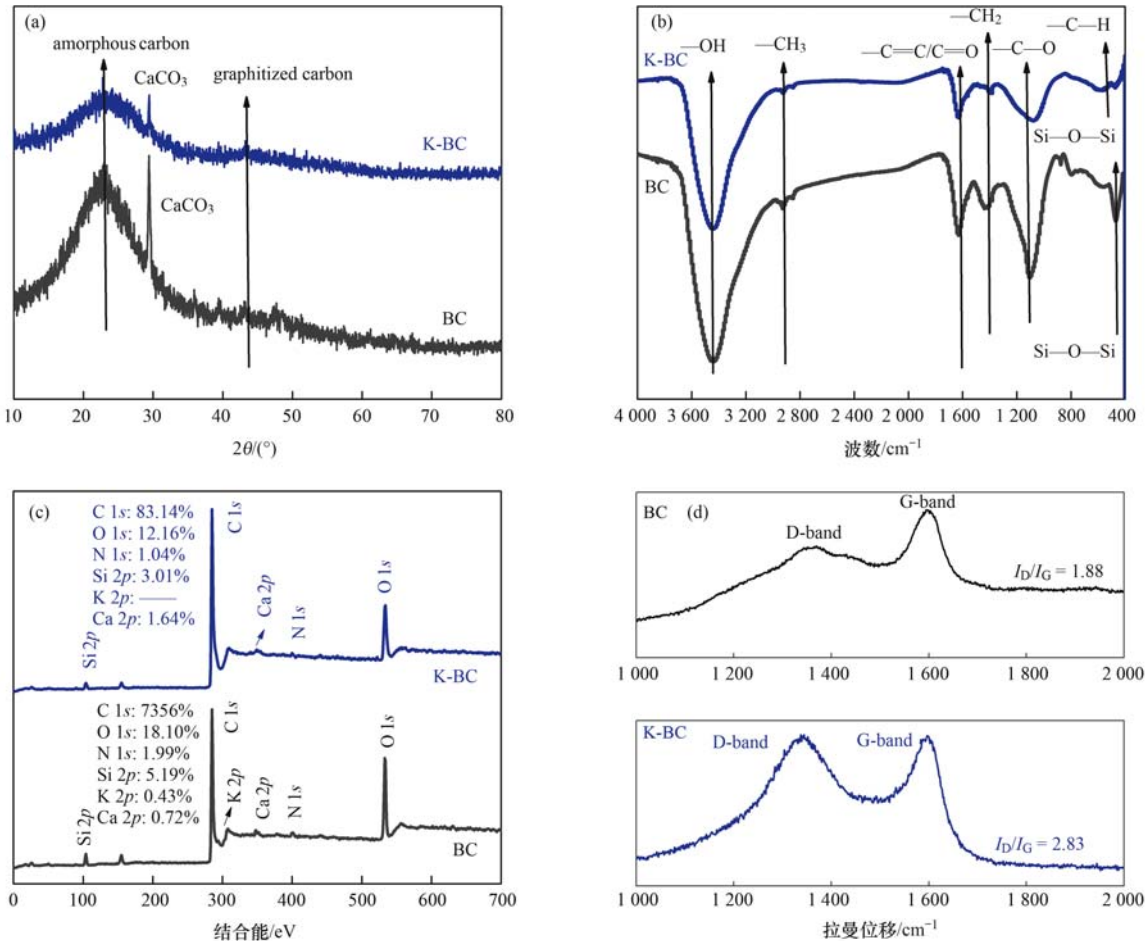


图 2 生物炭的 XRD、FTIR、XPS 和 Raman 表征

Fig. 2 Characterization of biochars by XRD, FTIR, XPS, and Raman

$\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰, $1\,394\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰, $1\,085\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 $-\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 562 cm^{-1} 处的峰为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动吸收峰^[21]. 从图 2(b) 可见, KOH 活化之后, 生物炭的 $-\text{OH}$ 峰、 $-\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 峰和 $-\text{C}-\text{O}$ 峰型和峰位置发生了较大变化, $-\text{OH}$ 作为亲水性官能团, 减少主要是由于 KOH 与生物炭表面发生的化学反应, 而 $-\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 峰和 $-\text{C}-\text{O}$ 峰变化更多的是由碳 sp^3 杂化转换为 sp^2 杂化所致^[22], 证实 KOH 活化会提高生物炭的芳香性.

生物炭的 XPS 图谱如图 2(c) 所示. 从中可知, BC 和 K-BC 的表面都检测到了 C 1s、O 1s、N 1s、Si 2p 和 Ca 2p 的存在. KOH 活化增加了生物炭表面 C 的质量分数, 但是却降低了生物炭表面的 O 和 N 质量分数, 导致这种差异的原因是 KOH 与 BC 之间的热化学反应.

生物炭的 Raman 光谱存在两个明显的特征峰 [图 2(d)], 分别为 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 处的 D 峰和 $1\,600$

cm^{-1} 处的 G 峰, 被称为碳缺陷诱导 Raman 峰和有序石墨结构峰^[23]. 材料的石墨化程度和石墨化结构中的缺陷程度通常用 D 峰和 G 峰的面积比 I_D/I_G 来评估, 碳材料的石墨化程度与 I_D/I_G 成反比^[24]. 在经过 KOH 活化后的生物炭 K-BC, I_D/I_G 值从 1.88 增加到了 2.83, 说明活化处理制造了更多的碳结构缺陷, 因为 KOH 活化会破碎石墨碳结构. 但是同时 K-BC 中有着明显的碳石墨结构(G 峰).

为进一步探究活化对生物炭官能团的影响, 对原状生物炭的 XPS 谱图进行分峰拟合可知(图 3), C 可分解成 3 个峰, 分别是 284.3、284.8 和 285.4 eV, 对应的官能团类型是 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ ^[25]; N 可分解为两个峰, 为 398.7 eV 和 400.6 eV, 对应的是吡啶氮和吡咯氮^[26]; O 可分解为两个峰, 分别是 532.1 eV 和 533.4 eV, 对应的官能团类型是 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ ^[27]. 经 KOH 活化后, $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 官能团显著增加, 这与 FTIR 中变化一致. 氮官能团变化也非常明显, 吡咯氮的比例明显增加, 还出现了石墨氮.

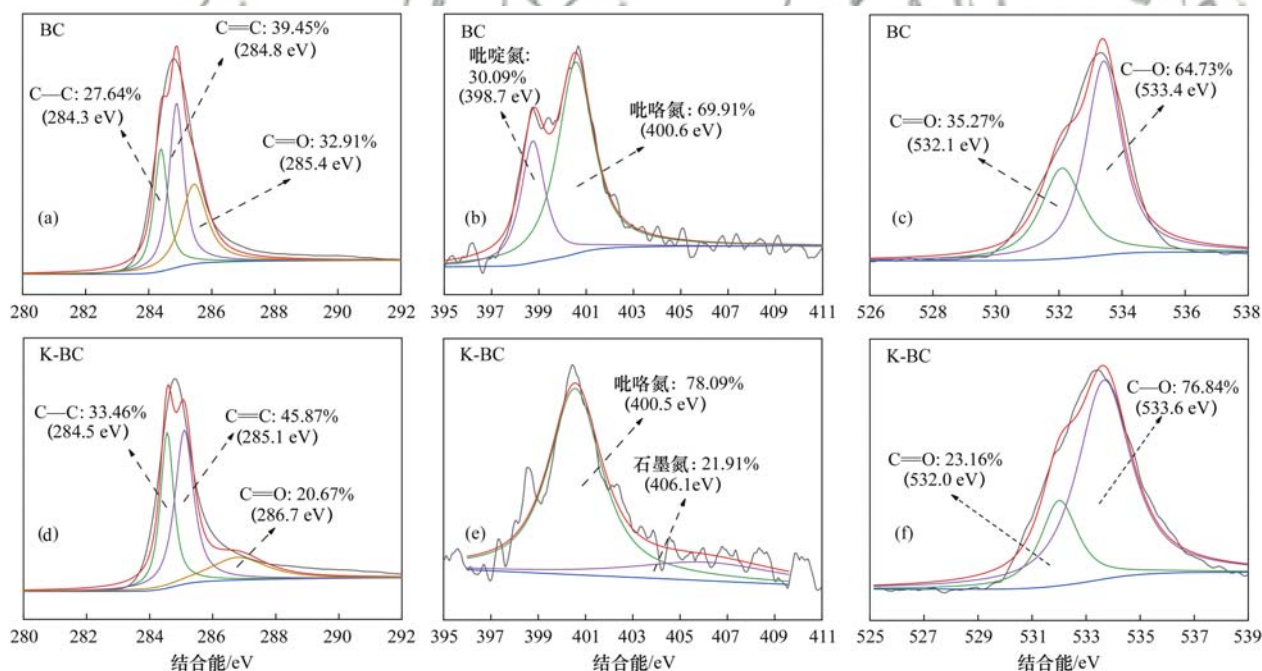


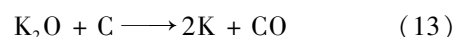
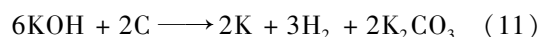
图3 生物炭的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of biochars

2.2 KOH 活化机制

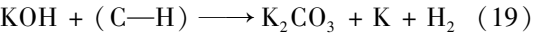
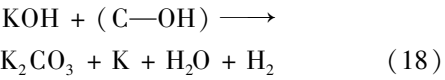
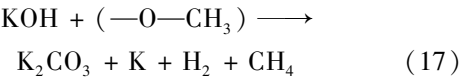
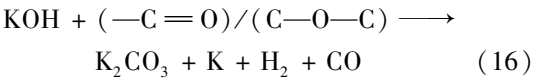
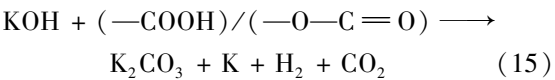
KOH 会与生物炭发生热聚合反应, 当热解温度达到 700°C 时, 熔融态的 KOH 与生物炭会发生热化学反应 [式 (11) ~ (14)], 产生的含钾碱性化合物 (K_2CO_3 、 K_2O 和 K) 则进一步与生物炭反应, 腐蚀生物炭表面, 从而扩大了比表面积, 并产生大量的微孔和介孔^[28,29]. 同时产生的各种气体 (CO 、 CO_2 、 H_2 和 H_2O 等) 通过孔隙向外扩散, 并在生物炭表面产生

更多微孔.



与此同时, KOH 可与原状生物炭官能团上 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 或 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $\text{C}-\text{OH}$ 或 $\text{C}-\text{H}$ 基团反应生成 K_2CO_3 、

K 和各种气体[式(15)~(19)],这也改变了生物炭表面的官能团比例^[30],也促进了孔隙结构的形成.



2.3 秸秆生物炭对 TC 的吸附行为

2.3.1 吸附动力学

生物炭对 TC 的吸附动力学见图 4.可以看出,BC 和 K-BC 对 TC 的吸附曲线趋势大致相同,吸附量 q_t 随着吸附时间延长而缓慢增加.当生物炭表面的吸附点位趋于饱和状态后,达到吸附平衡. K-BC 比 BC 有着更高的吸附量,因为 K-BC 具有较大的比表面积和发达的孔隙结构,可为污染物的去除提供更多结合位点.

生物炭对 TC 的吸附动力学拟合参数见表 3.从中可以看出:相对拟一级动力学拟合的平衡吸附量来说,拟二级动力学拟合的平衡吸附量与实验所得到的平衡吸附量 q_e 更为接近;拟二级动力学拟合方程决定系数 R^2 基本大于 0.95. 综上可知,秸秆生物炭吸附溶液中 TC 的动力学过程符合拟二级动力学方程模型,说明吸附过程以化学吸附为主,包括了液膜扩散、颗粒内扩散和表面吸附等所有步骤^[31].

2.3.2 吸附等温线

图 5 为 Langmuir 和 Freundlich 模型描述的生物炭对 TC 的吸附等温线.生物炭对 TC 吸附等温线的拟合参数见表 4. n 为 Freundlich 方程常数,TC 浓度对吸附量的影响能力强弱用 $1/n$ 表示, $1/n$ 越小则表明吸附性能越好^[29]. 本研究中, $1/n$ 均小于 0.5,意味着秸秆生物炭与 TC 之间的亲和力较强. K_L 是 Langmuir 方程的特征吸附常数,其数值大小与温度高低以及吸附剂、吸附质本身的性质等多种因素有关, K_L 越大,吸附能力越强^[29]. 本研究中,温度升高, K_L 也随之增大,表明升高温度能够促进吸附.生物炭对 TC 的吸附等温线更符合 Langmuir 模型,

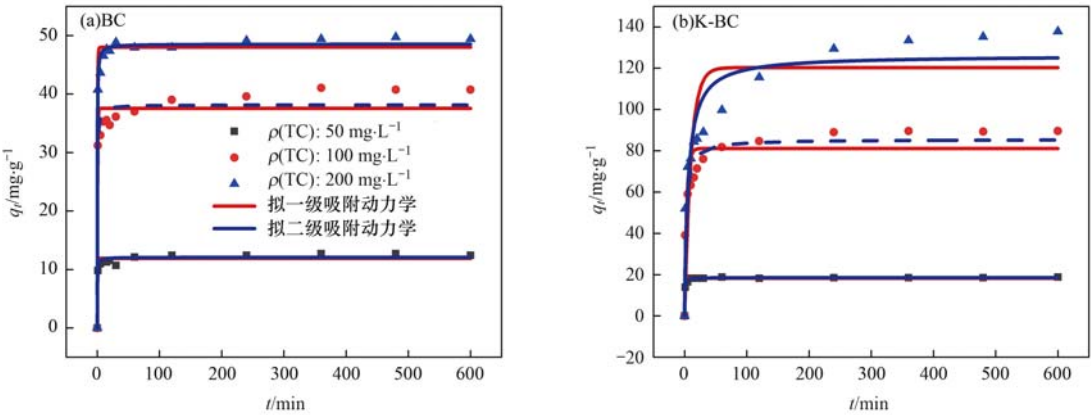


图 4 BC 和 K-BC 对 TC 的吸附动力学

Fig. 4 Adsorption kinetics curve of TC on BC and K-BC

表 3 生物炭对 TC 的吸附动力学拟合参数

Table 3 Fitting parameters of adsorption kinetics of TC by biochars

生物炭	动力学模型	参数	$\rho(\text{TC})/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		
			10	50	100
BC	Pseudo first-order	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	11.902	37.521	47.978
		k_1/min^{-1}	1.744 1	1.780 2	1.891 4
		R^2	0.962	0.942	0.985
	Pseudo second-order	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	12.066	38.143	48.515
		$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	0.310 4	0.089 6	0.094 3
		R^2	0.972	0.958	0.993
K-BC	Pseudo first-order	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	18.237	81.099	120.252
		k_1/min^{-1}	1.423 1	0.288 7	0.097 9
		R^2	0.997	0.860	0.754
	Pseudo second-order	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	18.530	85.499	126.141
		$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	0.152 0	0.005 3	0.001 4
		R^2	0.996	0.952	0.867

表明吸附过程是单分子层化学吸附. K-BC 在 25、35 和 45℃ 时的最大吸附量分别为 307.81、379.46 和 491.19 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,均远高于 BC 对 TC 的最大吸附量.

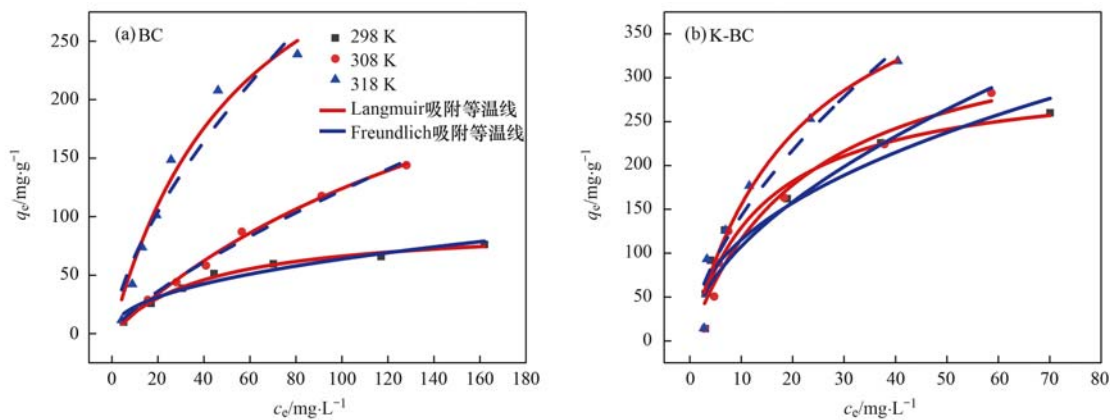


图 5 不同温度下 BC 和 K-BC 对 TC 的吸附等温线
Fig. 5 Adsorption isotherms of TC on BC and K-BC at different temperatures

表 4 秸秆生物炭对 TC 的吸附等温线拟合参数

生物炭		等温线模型	参数	T/K		
				298	308	318
BC	Langmuir	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$		0.024 1	0.005 1	0.017 2
		$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		93.65	166.82	230.67
		R^2		0.991	0.994	0.964
	Freundlich	$K_F/\text{mg}^{(1-n)}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$		8.278	3.731	14.715
		n		2.256	1.319	1.529
		R^2		0.945	0.991	0.918
K-BC	Langmuir	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$		0.072 2	0.044 1	0.046 2
		$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		307.81	379.46	491.19
		R^2		0.935	0.954	0.963
	Freundlich	$K_F/\text{mg}^{(1-n)}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$		40.871	29.833	35.202
		n		2.223	1.794	1.645
		R^2		0.898	0.937	0.940

2.3.3 吸附热力学

根据实验数据,对 $\ln(K_0)$ 和 $1/T$ 的关系进行拟合,结果见图 6. 通过直线的斜率和截距可以计算出 ΔH^θ 与 ΔS^θ ,生物炭吸附 TC 的热力学参数见表 5. 从中可知,随着环境温度的增加,BC 吸附 TC 的 ΔG^θ

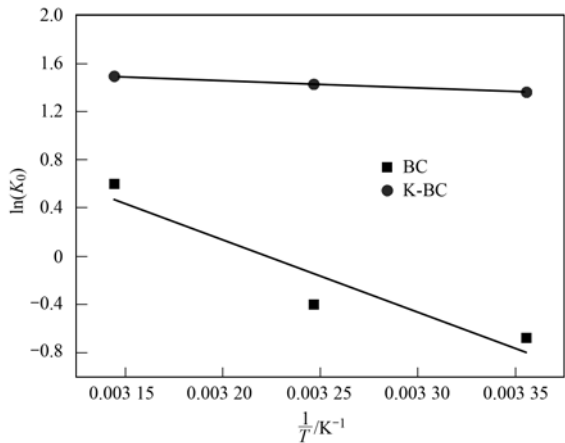


图 6 $\ln(K_0)$ 和 $1/T$ 的线性关系
Fig. 6 Linear relationship between $\ln(K_0)$ and $1/T$

从正值变为负值,说明吸附过程从非自发变成自发过程; K-BC 吸附 TC 的 ΔG^θ 均为负值,说明吸附过程属于自发过程. K-BC 吸附 TC 的 ΔG^θ 比 BC 更低,说明 KOH 活化更有利于生物炭对 TC 的吸附. ΔH^θ 为正值,说明该吸附过程为吸热反应,温度的升高有利于吸附过程的进行. ΔS^θ 为正值说明吸附过程的无序度是增加的^[32,33].

表 5 生物炭吸附 TC 的热力学参数

Table 5 Adsorption thermodynamic parameters of biochar for TC				
吸附剂	T/K	ΔG^θ /kJ·mol ⁻¹	ΔH^θ /kJ·mol ⁻¹	ΔS^θ /J·(K·mol) ⁻¹
BC	298	1.67	49.93	160.89
	208	0.99		
	318	-1.49		
K-BC	298	-3.37	5.16	28.61
	308	-3.53		
	318	-3.69		

2.3.4 pH 影响

pH 对生物炭吸附 TC 的影响见图 7(a). pH 对

BC 吸附 TC 的影响较为明显,随着 pH 的增大,BC 对 TC 的去除率不断增加;而 pH 对 K-BC 去除 TC 的影响较小. 零电荷点 pH_{pzc} 值是指吸附剂表面正负电荷相等时的 pH 值. 图 7(b) 为 BC 和 K-BC 的 pH_{pzc} 曲线. 如图所示,BC 和 K-BC 的 pH_{pzc} 值分别为 5.1 和 7.0, K-BC 的 pH_{pzc} 值大于 BC. 当溶液的 pH 值小于吸附剂 pH_{pzc} 值时,吸附剂表面呈正电性,能够吸附溶液中的阴离子^[34]. TC 有 3 个 pK_{a} , 分别是 3.3、7.7 和 9.7, TC 在 $\text{pH} < 3.3$ 、 $3.3 \leq \text{pH} < 7.7$ 、 $7.7 \leq \text{pH} < 9.7$ 和 $\text{pH} \geq 9.7$ 的主要形态是 TC^+ 、 TC^0 、 TC^- 和

TC^{2-} ^[35]. 对 BC 而言, $\text{pH} < 5.1$ 时存在静电斥力导致 TC 去除率较低;随着 pH 增加,静电斥力弱化,其它吸附机制(如孔隙扩散和 π - π 作用等)逐渐发挥作用导致 TC 去除率增加;当 $\text{pH} > 7.7$ 时,理论上 BC 与 TC 之间存在静电斥力,但是对 TC 的去除率仍然增加了,可能与生物炭表面的官能团和矿物质改变有关. 在 pH 3.0~11.0 范围内, K-BC 对 TC 的去除率都很高,基本不受静电斥力的影响,说明静电作用不是主导机制,而其它机制(如孔隙扩散和 π - π 作用等)则发挥更为关键的作用.

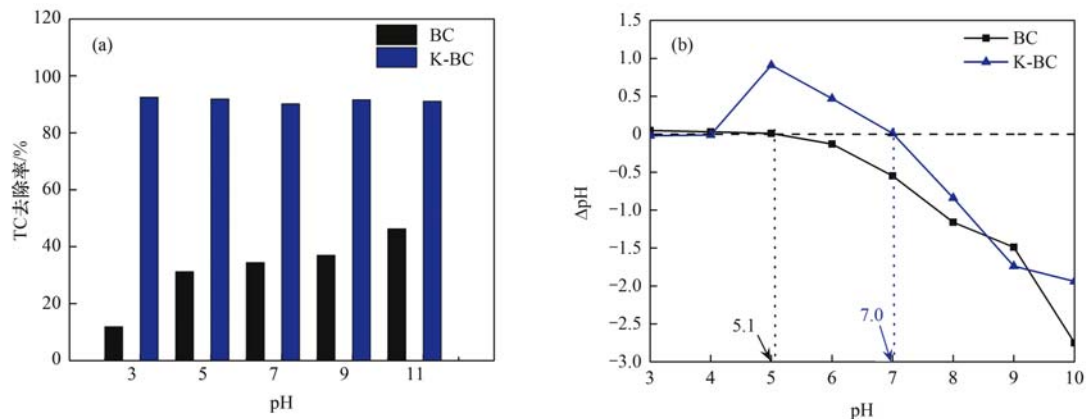


图 7 pH 对生物炭吸附 TC 的影响和生物炭的等电点

Fig. 7 Effect of pH on TC adsorption by biochar and pH_{pzc} of biochars

2.3.5 离子浓度影响

阳离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cu^{2+}) 及其浓度对生物炭吸附四环素的影响见图 8. 可以看出, 在 $\rho(\text{TC})$ 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Na^+ 和 K^+ 离子的类型和浓度对吸附几乎没有影响, 而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子对生物炭影响较大, 可能是由于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 占据生物炭表面的活性吸附位点所造成的^[36]. Cu^{2+} 抑制 BC 的吸附效果, 促进 K-BC 的吸附效果, 并且随着 Cu^{2+} 浓度的增加, Cu^{2+} 被强烈吸附在生物炭表面的官能团上, 如 $-\text{COOH}$, 加上 Cu^{2+} 与 TC 之间极强的配位

能力, 因此 Cu^{2+} 作为键桥加强了生物炭对 TC 的吸附. Cu^{2+} 共存降低了平衡液的 pH, 随着 TC 溶液中共存的 Cu^{2+} 浓度增加, 溶液 pH 随之降低, 而 pH 测定结果表明, pH 越低, BC 的吸附效果也差, 两者结论相同, 并且 Cu^{2+} 对 BC 产生了抑制作用, 有可能是产生的络合物堵塞了生物炭的表面孔径. 从图 8 中也可看出, 阳离子对生物炭吸附 TC 的影响大小为: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$, 这与之前的研究结果一致^[34]. 本实验表明, K-BC 的抗离子干扰能力比 BC 强.

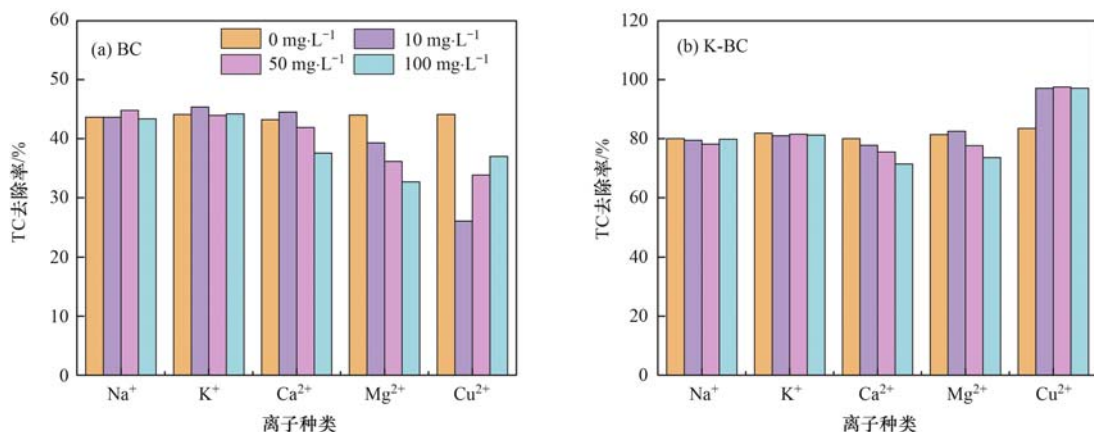


图 8 离子强度对 BC 和 K-BC 吸附 TC 的影响

Fig. 8 Effect of co-existing ions on the TC removal by BC and K-BC

2.4 吸附机制

本研究中, KOH 活化之后生物炭的比表面积和孔体积都极大地增加了, 与此同时, 生物炭对四环素的吸附量也随之显著增加, 可见孔隙填充是生物炭吸附四环素的主要机制之一. 其它研究也发现孔隙扩散是改性生物炭吸附四环素的主要机制之一 [37~39].

对吸附四环素后的生物炭进行 FTIR 光谱和 XPS 表征 [图 9(a) 和图 9(b)]. 比较吸附 TC 前后 FTIR 图谱可以看出, 在 3450 cm^{-1} 和 1636 cm^{-1} 处的特征峰发生偏移, 说明秸秆生物炭上 —OH 和 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 与 TC 发生了某种化学作用, 而 $\text{C}=\text{C}$ 官能团则与生物炭的芳香性有关, 进一步证明了生物炭的芳香性与 TC 吸附有关. 生物炭表面的 —COOH 、 —OH 和 —NH_2 等基团, 也被证明会与四环素之间产生氢键作用 [40]. 可以看出, 吸附过程中有含氧官能团参与了 TC 的去除. 生物炭表面有大量的官能团, 如 $\text{O}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{Si}=\text{O}$ 、 Si 和 —OH 等, 而 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 被证实是吸附的重要官能团之一.

对比吸附前后 XPS 图的元素含量以及 C、O 和 N 官能团类型和峰面积的变化可知 (图 10), 氮含量占比增加, 而 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 官能团面积发生了较大的变化, 证实了 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 参与了 TC 的去除, 这与 FTIR 光谱吸附前后变化所得出的结论一致, 证明在此过程中 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 和含氮官能团能发挥重要作用, 主要涉及 π - π 作用和氢键作用.

生物炭中石墨碳结构的存在意味着 TC 芳香环的 π -电子与石墨烯层的 π -电子之间存在 π - π 相互作用, 而 π - π 相互作用也是去除 TC 的重要方式之一 [41]. 此外, 对比吸附前后生物炭的 Raman 图谱可见 [图 9(c)], 吸附四环素后的生物炭的 I_D/I_G 值不同程度地降低, 证实 π - π 作用是生物炭吸附四环素的重要机制. 其它研究也发现 π - π 作用是生物炭吸附四环素的重要机制 [10~12].

由于溶液 pH 会直接影响生物炭表面的电荷性质, 当溶液 pH 高于生物炭零电荷点 (pH_{pzc}) 时 [42], 生物炭表面的含氧官能团发生去质子化作用带负电荷, 从而促进生物炭与四环素之间的静电作用 [43]. pH 实验结果说明了静电吸附的存在, 特别是对 BC, 但是对 K-BC 的影响不大.

综上所述, KOH 活化生物炭吸附四环素的主要驱动力是巨大的比表面积、发达的孔隙结构, 其次是芳香石墨结构, 其它官能团也会部分参与吸附过程, 主要机制是孔隙扩散和 π - π 作用, 其次是氢键作用和络合作用, 静电作用的影响不大, 吸附机制示

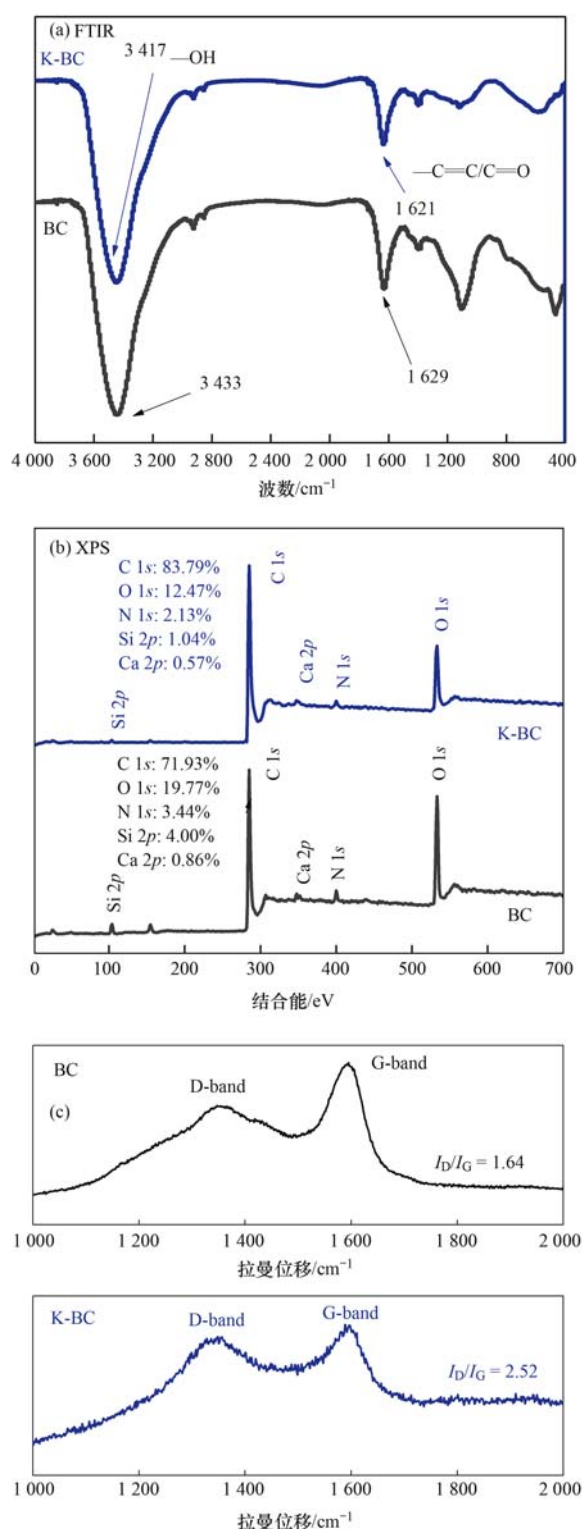


图9 吸附四环素后生物炭的 FTIR、XPS 和 Raman 表征

Fig. 9 Characterization of biochars by FTIR, XPS and Raman after TC adsorption

意见图 11.

2.5 K-BC 的再生性能

再生性能是评价吸附剂应用潜力的一项重要指标. 本研究中, 经过 3 次循环, K-BC 仍能对四环素保持很高的去除率, 前两次去除率高达 95% 以上, 第三次超过 76%, 说明 K-BC 具有良好的循环使用性

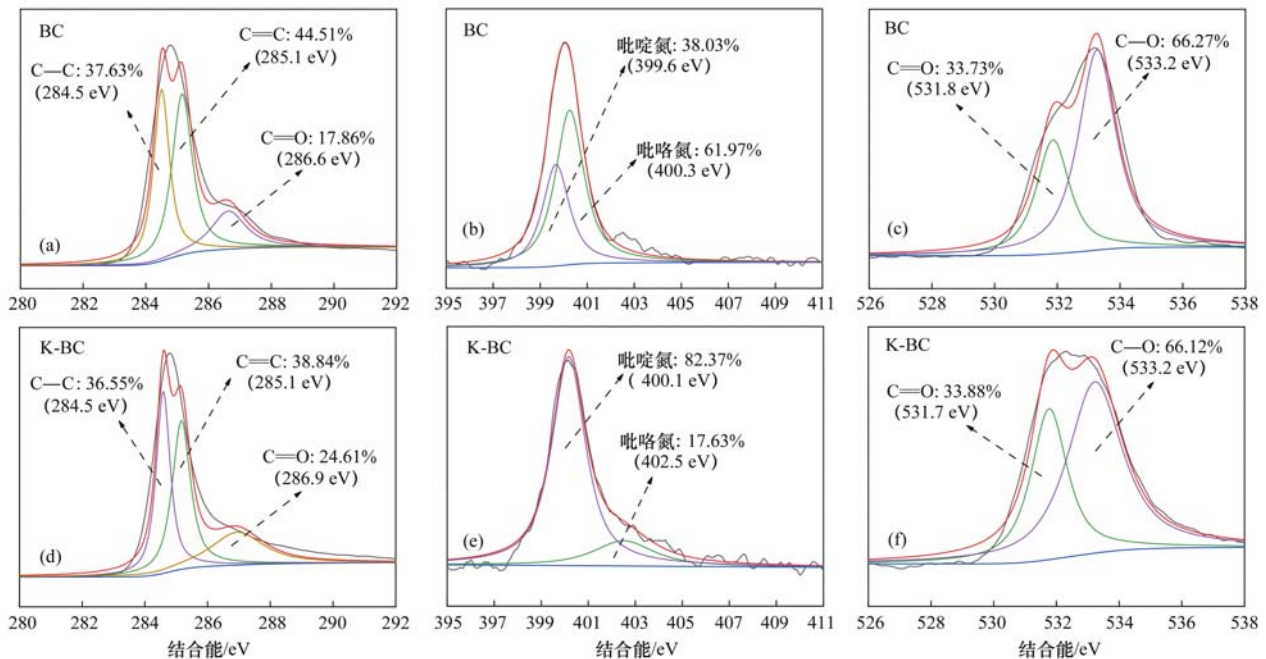


图 10 吸附四环素后生物炭的 XPS 图

Fig. 10 XPS spectra of biochars after TC adsorption

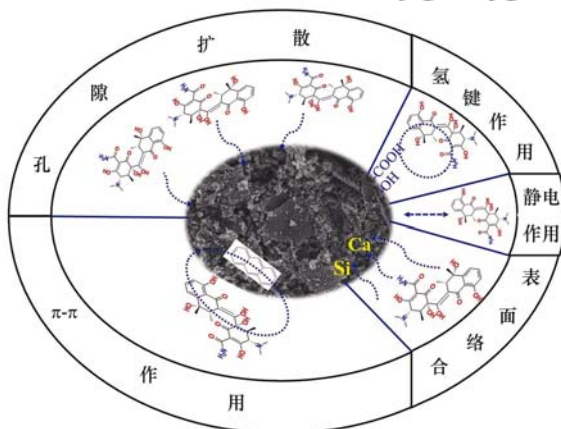


图 11 生物炭吸附四环素的机制示意

Fig. 11 Schematic diagram of tetracycline adsorption on biochar

能. 吸附性能的降低可能与吸附位点被占据、破坏或解吸不完全有关^[44,45].

3 结论

KOH 活化可以极大地增加生物炭的比表面积和孔体积, 制造更多的碳结构缺陷, 影响生物炭的官能团, 改变表面电荷. K-BC 吸附四环素是自吸、吸热和无序度增加的过程. 45℃ 时, K-BC 对 TC 的最大吸附量为 491.19 mg·g⁻¹, 主要的吸附机制是孔隙填充和 π - π 相互作用, 其次是氢键作用和表面络合. 因此, 具有良好循环性能的 KOH 活化生物炭可作为废水中抗生素去除的优异吸附剂.

参考文献:

- [1] 张小红, 陶红, 王亚娟, 等. 银川市农田土壤中四环素类抗生素的污染特征及生态风险评估[J]. 环境科学, 2021, 42

(10): 4933-4941.

Zhang X H, Tao H, Wang Y J, et al. Pollution characteristics and risk assessment of tetracycline antibiotics in farmland soil in Yinchuan[J]. Environmental Science, 2021, 42(10): 4933-4941.

- [2] Li B, Zhang Y, Xu J, et al. Simultaneous carbonization, activation, and magnetization for producing tea waste biochar and its application in tetracycline removal from the aquatic environment[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4), doi: 10.1016/j.jece.2021.105324.
- [3] Chen Z F, He Z P, Zhou M, et al. In-situ synthesis of biochar modified PbMoO₄: an efficient visible light-driven photocatalyst for tetracycline removal[J]. Chemosphere, 2021, 284, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131260.
- [4] Wang W, Gao M, Cao M B, et al. A series of novel carbohydrate-based carbon adsorbents were synthesized by self-propagating combustion for tetracycline removal[J]. Bioresource Technology, 2021, 332, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125059.
- [5] Kirova G, Velkova Z, Stoytcheva M, et al. Tetracycline removal from model aqueous solutions by pretreated waste *Streptomyces fradiae* biomass[J]. Biotechnology & Biotechnological Equipment, 2021, 35(1): 953-963.
- [6] Zdarta J, Jesionowski T, Meyer A S, et al. Removal of tetracycline in enzymatic membrane reactor: enzymatic conversion as the predominant mechanism over adsorption and membrane rejection[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(1), doi: 10.1016/j.jece.2021.106973.
- [7] Ravikumar K V G, Sudakaran S V, Ravichandran K, et al. Green synthesis of NiFe nano particles using *Punica granatum* peel extract for tetracycline removal[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 210: 767-776.
- [8] Zhang W, Yan L G, Wang Q D, et al. Ball milling boosted the activation of peroxydisulfate by biochar for tetracycline removal[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6), doi: 10.1016/j.jece.2021.106870.

- [9] Zheng Y W, Wang J D, Li D H, *et al.* Insight into the KOH/KMnO₄ activation mechanism of oxygen-enriched hierarchical porous biochar derived from biomass waste by *in-situ* pyrolysis for methylene blue enhanced adsorption [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, **158**, doi: 10.1016/j.jaap.2021.105269.
- [10] Zhao C Q, Ma J G, Li Z Y, *et al.* Highly enhanced adsorption performance of tetracycline antibiotics on KOH-activated biochar derived from reed plants [J]. *RSC Advances*, 2020, **10** (9): 5066-5076.
- [11] Zhang Y, Xu J, Li B, *et al.* Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions by KOH-modified peanut shell-derived biochar [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, doi: 10.1007/s13399-021-02083-8.
- [12] Cheng D L, Ngo H H, Guo W S, *et al.* Feasibility study on a new pomelo peel derived biochar for tetracycline antibiotics removal in swine wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **720**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137662.
- [13] Kasera N, Hall S, Kolar P. Effect of surface modification by nitrogen-containing chemicals on morphology and surface characteristics of N-doped pine bark biochars [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, **9** (2), doi: 10.1016/j.jece.2021.105161.
- [14] Alafnan S, Awotunde A, Glatz G, *et al.* Langmuir adsorption isotherm in unconventional resources: applicability and limitations [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, **207**, doi: 10.1016/j.petrol.2021.109172.
- [15] Fan S S, Wang Y, Li Y, *et al.* Facile synthesis of tea waste/Fe₃O₄ nanoparticle composite for hexavalent chromium removal from aqueous solution [J]. *RSC Advances*, 2017, **7** (13): 7576-7590.
- [16] Khan A A, Singh R P. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in H⁺, Na⁺ and Ca²⁺ forms [J]. *Colloids and Surfaces*, 1987, **24** (1): 33-42.
- [17] Patel A K, Singhania R R, Pal A, *et al.* Advances on tailored biochar for bioremediation of antibiotics, pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbon pollutants from aqueous and solid phases [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **817**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.153054.
- [18] Wang C X, Zou R G, Lei H W, *et al.* Biochar-advanced thermocatalytic salvaging of the waste disposable mask with the production of hydrogen and mono-aromatic hydrocarbons [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **426**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.128080.
- [19] Yang F, Sun L L, Xie W L, *et al.* Nitrogen-functionalization biochars derived from wheat straws via molten salt synthesis: an efficient adsorbent for atrazine removal [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **607-608**: 1391-1399.
- [20] Qiu Q Y, Zhou M Y, Cai W Z, *et al.* A comparative investigation on direct carbon solid oxide fuel cells operated with fuels of biochar derived from wheat straw, corncob, and bagasse [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2019, **121**: 56-63.
- [21] Chen C P, Zhou W J, Lin D H. Sorption characteristics of N-nitrosodimethylamine onto biochar from aqueous solution [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **179**: 359-366.
- [22] Tai F C, Lee S C, Wei C H, *et al.* Correlation between I_D/I_G ratio from visible Raman spectra and sp²/sp³ ratio from XPS spectra of annealed hydrogenated DLC film [J]. *Materials Transactions*, 2006, **47** (7): 1847-1852.
- [23] 杨奇亮, 吴平霄. 改性多孔生物炭的制备及其对水中四环素的吸附性能研究 [J]. *环境科学学报*, 2019, **39** (12): 3973-3984.
- [24] Yang Q L, Wu P X. Preparation of modified porous biochar and its adsorption properties for tetracycline in water [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39** (12): 3973-3984.
- [25] Xin S S, Huo S Y, Zhang C L, *et al.* Coupling nitrogen/oxygen self-doped biomass porous carbon cathode catalyst with CuFeO₂/biochar particle catalyst for the heterogeneous visible-light driven photo-electro-Fenton degradation of tetracycline [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **305**, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.121024.
- [26] Liu P, Liu W J, Jiang H, *et al.* Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **121**: 235-240.
- [27] Xu J, Liu J W, Ling P, *et al.* Raman spectroscopy of biochar from the pyrolysis of three typical Chinese biomasses: a novel method for rapidly evaluating the biochar property [J]. *Energy*, 2020, **202**, doi: 10.1016/j.energy.2020.117644.
- [28] Li H Q, Hu J T, Yao L F, *et al.* Ultrahigh adsorbability towards different antibiotic residues on fore-modified self-functionalized biochar: competitive adsorption and mechanism studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **390**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122127.
- [29] Hui T S, Zaini M A A. Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary [J]. *Carbon Letters*, 2015, **16** (4): 275-280.
- [30] 崔志文, 任艳芳, 王伟, 等. 碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制 [J]. *环境科学*, 2020, **41** (7): 3315-3325.
- [31] Cui Z W, Ren Y F, Wang W, *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of cadmium in water by alkali and magnetic composite modified wheat straw biochar [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (7): 3315-3325.
- [32] Qu J H, Wang Y X, Tian X, *et al.* KOH-activated porous biochar with high specific surface area for adsorptive removal of chromium (VI) and naphthalene from water: affecting factors, mechanisms and reusability exploration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **401**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123292.
- [33] 莫贞林, 曾鸿鹄, 林华, 等. 高锰酸钾改性桉木生物炭对 Pb (II) 的吸附特性 [J]. *环境科学*, 2021, **42** (11): 5440-5449.
- [34] MO Z L, Zeng H H, Lin H, *et al.* Adsorption Characteristics of Pb (II) on Eucalyptus Biochar Modified by Potassium Permanganate [J]. *Environmental Science*, 2021, **42** (11): 5440-5449.
- [35] 廖晓峰, 钟静萍, 陈云嫩, 等. 功能化凹凸棒吸附材料的制备及其对重金属废水中 Pb²⁺ 的吸附行为 [J]. *环境科学*, 2022, **43** (1): 387-397.
- [36] Liao X F, Zhong J P, Chen Y N, *et al.* Preparation of functional attapulgite composite and its adsorption behaviors for Congo red [J]. *Environmental Science*, 2022, **43** (1): 387-397.
- [37] 南志江, 蒋煜峰, 毛欢欢, 等. 玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响 [J]. *环境科学*, 2021, **42** (12): 5896-5904.
- [38] Nan Z J, Jiang Y F, Mao H H, *et al.* Effect of corn stalk biochar on the adsorption of aureomycin from sierozem [J]. *Environmental Science*, 2021, **42** (12): 5896-5904.
- [39] Jang H M, Yoo S, Choi Y K, *et al.* Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on *Pinus taeda*-derived activated biochar [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **259**: 24-

- 31.
- [35] 范世锁, 刘文浦, 王锦涛, 等. 茶渣生物炭制备及其对溶液中四环素的去除特性[J]. 环境科学, 2020, **41**(3): 1308-1318.
- Fan S S, Liu W P, Wang J T, *et al.* Preparation of tea waste biochar and its application in tetracycline removal from aqueous solution[J]. Environmental Science, 2020, **41**(3): 1308-1318.
- [36] 程扬, 沈启斌, 刘子丹, 等. 两种生物炭的制备及其对水溶液中四环素去除的影响因素[J]. 环境科学, 2019, **40**(3): 1328-1336.
- Cheng Y, Shen Q B, Liu Z D, *et al.* Preparation of two kinds of biochar and the factors influencing tetracycline removal from aqueous solution[J]. Environmental Science, 2019, **40**(3): 1328-1336.
- [37] Liu Y N, Li F M, Deng J Q, *et al.* Mechanism of sulfamic acid modified biochar for highly efficient removal of tetracycline[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, **158**, doi: 10.1016/j.jaap.2021.105247.
- [38] Li B, Zhang Y, Xu J, *et al.* Facile preparation of magnetic porous biochars from tea waste for the removal of tetracycline from aqueous solutions: effect of pyrolysis temperature [J]. Chemosphere, 2022, **291**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132713.
- [39] Zheng Z H, Zhao B L, Guo Y P, *et al.* Preparation of mesoporous batatas biochar via soft-template method for high efficiency removal of tetracycline [J]. Science of the Total Environment, 2021, **787**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147397.
- [40] Afzal M Z, Yue R Y, Sun X F, *et al.* Enhanced removal of ciprofloxacin using humic acid modified hydrogel beads [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, **543**: 76-83.
- [41] Dai Y J, Li J J, Shan D X. Adsorption of tetracycline in aqueous solution by biochar derived from waste *Auricularia auricula* dregs [J]. Chemosphere, 2020, **238**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124432.
- [42] Zheng H, Wang Z Y, Zhao J, *et al.* Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures[J]. Environmental Pollution, 2013, **181**: 60-67.
- [43] Zhang D W, He Q Q, Hu X L, *et al.* Enhanced adsorption for the removal of tetracycline hydrochloride (TC) using ball-milled biochar derived from crayfish shell[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, **615**, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126254.
- [44] 王芳君, 桑倩倩, 邓颖, 等. 磁性铁基改性生物炭去除水中氨氮[J]. 环境科学, 2021, **42**(4): 1913-1922.
- Wang F J, Sang Q Q, Deng Y, *et al.* Synthesis of magnetic iron modifying biochar for ammonia nitrogen removal from water[J]. Environmental Science, 2021, **42**(4): 1913-1922.
- [45] 王光泽, 曾薇, 李帅帅. 镧改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性[J]. 环境科学, 2021, **42**(10): 4815-4825.
- Wang G Z, Zeng W, Li S S. Adsorption characteristics of phosphate on cerium modified water hyacinth biochar [J]. Environmental Science, 2021, **42**(10): 4815-4825.

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)